Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Excitaciones magnéticas en superconductores de alta temperatura crítica y otros sistemas fuertemente correlacionados

Jorge, Guillermo Antonio

2004 12

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Jorge, Guillermo Antonio. (2004 12). Excitaciones magnéticas en superconductores de alta temperatura crítica y otros sistemas fuertemente correlacionados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3780_Jorge

Cita tipo Chicago:
Jorge, Guillermo Antonio. "Excitaciones magnéticas en superconductores de alta temperatura crítica y otros sistemas fuertemente correlacionados". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2004 12.
http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3780_Jorge

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

FCE y N BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

EXCITACIONES MAGNÉTICAS EN SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA Y OTROS SISTEMAS FUERTEMENTE CORRELACIONADOS

TESIS PRESENTADA POR

Guillermo Jorge

TRABAJO DE TESIS PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

780.7

Buenos Aires. Argentina. Diciembre de 2004

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

EXCITACIONES MAGNÉTICAS EN SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA Y OTROS SISTEMAS FUERTEMENTE CORRELACIONADOS

TESIS PRESENTADA POR

Guillermo Jorge

DIRECTOR

Marcelo Jaime

DIRECTORA ASISTENTE

Victoria Bekeris

LUGAR DE TRABAJO

Los Alamos National Laboratory, Nuevo México. EEUU y Departamento de Física, FCEyN, UBA.

TRABAJO DE TESIS PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Buenos Aires, Argentina. Diciembre de 2004

Resumen

Palabras clave: Electrones fuertemente correlacionados, calor específico, superconductividad, conductores orgánicos, magnetismo cuántico.

En este trabajo se estudiaron tres sistemas de electrones fuertemente correlacionados mediante mediciones de calor específico y magnetización en altos campos magnéticos. Las mediciones de calor específico se realizaron utilizando calorímetros de membrana delgada de nitruro de silicio amorfo que permiten la medición de dicha propiedad en cristales pequeños (con masas menores al miligramo). También se utilizaron calorímetros de plataforma de silicio en el caso de muestras de mayor masa. La técnica utilizada para la medición del calor específico fue la de relajación térmica.

Se estudió el calor específico y la magnetización en campos de hasta 15 T en la transición simultánea de superconductividad y orden magnético inconmensurado ($T_c = T_M = 42$ K) en el superconductor de alta temperatura crítica, $La_2CuO_{4.11}$. Aparte de observarse el pico de calor específico debido a la transición superconductora, se observó una anomalía ancha centrada en 50 K cuando se substrae el calor específico de una muestra desoxigenada, que atribuimos a las fluctuaciones del sistema de espines realzadas por la interacción entre los grados de libertad de carga y espín. En las mediciones de magnetización encontramos evidencia de fuertes fluctuaciones de vórtices.

También estudiamos el calor específico en campos de hasta 15 T en la transición de dimerización de conductores orgánicos de radicales neutros basados en butilo y etilo, cuyas temperaturas de transición son 350 K y 150 K respectivamente. Para el primero de los materiales la temperatura de transición se desplaza levemente con un campo aplicado de 15 T y muestra histéresis, mientras que en el segundo material las temperaturas no varían y no se observa histéresis. Las entropías asociadas en los dos casos son diferentes. Se propone

que la presencia de modos vibracionales moleculares inducidos térmicamente en presencia de una fuerte interacción electrón-fonón puede explicar estas diferencias.

Finalmente, hemos investigado el sistema $SrCu_2(BO_3)_2$, un sistema bidimensional de espines que posee una red de dímeros ortogonales. Realizamos mediciones de calor específico en campos de hasta 33 T, de susceptibilidad magnética hasta 4 T y magnetización en campos pulsados de 45 T. Se compararon los resultados de las mediciones con simulaciones numéricas, obteniéndose un buen ajuste de los datos experimentales cuando se introduce un término anisotrópico en el Hamiltoniano que sugiere una ruptura de simetría a bajas temperaturas inducida por una fuerte distorsión de la red cristalina.

Abstract

Title: Magnetic excitations in high temperature superconductors and other strongly correlated systems.

Keywords: Strongly correlated electrons, specific heat, superconductivity, organic conductors, quantum magnets.

In this work, we studied three strongly correlated systems by means of specific heat and magnetization measurements at high magnetic fields. The specific heat measurements were performed using thin amorphous silicon nitride membrane calorimeters, allowing the determination of the heat capacity of small crystals (less than one milligram of mass). We used also a silicon platform calorimeter for larger samples. The method used to measure the specific heat was the thermal relaxation time technique.

We studied the specific heat and magnetization in fields up to 15 T at the simultaneous onset of superconductivity and incommensurate magnetic order ($T_c = T_M = 42$ K) in a high temperature superconductor, $La_2CuO_{4.11}$. The peak in the specific heat due to the superconducting transition was observed, and another broad anomaly centered at 50 K was seen after the subtraction of the specific heat of a deoxygenated sample. We attributed this to the fluctuations of the spin system enhanced by the interplay between charge and spin degrees of freedom. In the magnetization measurement we found evidence of strong vortex fluctuations.

We also investigated the specific heat in fields up to 15 T at the dimerization transition of butyl and ethyl neutral radical organic conductors. The transition temperatures were 350 K and 150 K respectively. For the first compound the transition temperature shifted slightly to lower temperatures in applied fields and had hysteresis, whereas for the second compound the transition temperature did not move with applied field and hysteresis was

not observed. The associated entropies were different in both cases. A thermally induced molecular flopping mechanism was proposed to explain those differences.

Finally, we studied the compound $SrCu_2(BO_3)_2$, a two-dimensional spin system with a orthogonal dimer network. We performed specific heat measurements in fields up to 33 T, magnetic susceptibility measurements at 4 T, and magnetization measurements in pulsed fields of 45 T. We compare our data with numerical simulations, obtaining a good fitting with the insert of an anysotropic term in the Hamiltonian, which suggests a broken symmetry at low temperatures induced by a strong lattice distortion.

Agradecimientos

Con la esperanza de no hacer esto muy largo, agradezco profundamente:

A mi director en Los Alamos, Marcelo Jaime, y a los demás colaboradores del NHMFL: Víctor Correa, Alex Lacerda, Scott Crooker, Kee-Hoon Kim, Greg Boebinger, Dongkyun Kim, Charles Mielke, Dwight Rickel, Pat Ruminer, Mike Pacheco y los demás miembros del laboratorio, y a todo el personal técnico y administrativo (especialmente a Julie Gallegos y a Kathleen Paul). A mis colaboradores de otros grupos de Los Alamos, en especial a Cristian Batista y Leo Civale. A todos los (muchos) amigos que hice en Los Alamos y Santa Fe, durante mi estadía en los Estados Unidos, que hicieron que fuera una experiencia muy enriquecedora, especialmente a Marcelo, Rolando y Vero.

A los que me acompañaron durante mi estadía en Berkeley: Barry Zink, Daniel Queen y Richard Pietri.

A mis colaboradores de otras universidades: F. Hellmann, R. Stern, M. Itkis, R. Birgeneau, M. Kastner, B. Khaykovich, y a todos los demás aunque no los conozca personalmente.

A la gente del Laboratorio de Bajas Temperaturas de la UBA: mi directora Vicky Bekeris, Charly Acha, Gaby Pasquini, Hernán Ferrari, Ale Moreno, Miguel Monteverde, Gastón Garbarino, Claudio Chiliotte, Víctor Bettachini, Diego Melgarejo, Dante Giménez y Eduardo Pérez Wodtke.

A mis amigos de toda la vida y a Quark, a todos los quarkos y amigos.

A mis viejos y mi familia.

Por la Universidad Pública Nacional libre y gratuita, fuente de nuestra grandeza cultural y científica.

Índice general

Resumen III

Abstract V

Agradecimientos VII

1. Introducción 1

1.1. Sistemas fuertemente correlacionados 1

1.2. Superconductores de alta temperatura crítica 2

1.3. Conductores orgánicos 3

1.4. Sistemas de espines correlacionados 5

1.5. Calor específico: Origen y relevancia 6

1.6. Campos magnéticos 8

1.7. Objetivos del trabajo 9

1.8. Organización de la tesis 11

2. Técnica experimental 13

2.1. Calor específico: Su medición 13

2.2. Método de relajación térmica 14

2.3. Pulsos largos vs. pulsos cortos 18

2.4. Calorímetros de plataforma de silicio 19

2.5. Calorímetros de membrana delgada de SiN 20

2.6. Caracterización de los calorímetros 22

2.7. Experimento 26

2.8. Campos magnéticos utilizados 28

3. Calor específico y propiedades termodinámicas en la transición simultánea superconductora y de orden magnético en $La_2CuO_{4.11}$ **31**

3.1. Antecedentes del problema 31

3.2. Estructura del La_2CuO_4 y dopaje con oxígeno 36

3.3. Detalles experimentales 37

3.3.1. Técnicas experimentales 37

3.3.2. Preparación y caracterización de la muestra 39

3.4. Resultados 41

3.4.1. Experimentos de calor específico 41

3.4.2. Experimentos de magnetización 44

3.5. Discusión 46

3.5.1. Fluctuaciones de espín 2D . . 46

3.5.2. Transición superconductora 49

3.6. Sumario 53

4. Transición de dimerización en conductores moleculares basados en radicales neutros **55**

4.1. antecedentes del problema 55

4.2. detalles experimentales . . 58

4.3. Resultados 59

4.4. Discusión 62

4.5. Sumario 63

5. Calor específico del sistema cuántico bidimensional de espines $SrCu_2(BO_3)_2$ en altos campos magnéticos **65**

5.1. Antecedentes del problema 65

5.2. Detalles experimentales 72

5.3. Modelo teórico 73

5.4. Resultados 73

5.5. Discusión 78

5.6. Sumario 81

6. Conclusión general **83**

APÉNDICES **85**

A. Corrección en el calor específico debido a efectos de conductancia térmica finita entre la muestra y el calorímetro **87**

A.1. Descripción del problema 87

A.2. Modelo matemático 89

A.3. Aproximación para ajuste lineal 91

A.4. Método de ajuste directo con cuatro parámetros 92

B. Método autoconsistente para la determinación de la conductancia térmica **95**

C. Corrección en los valores del calor específico debido a diferencias de calibración del termómetro **101**

D. Corrección para termómetros *Cernox* por campo magnético **103**

E. Procedimiento para la fabricación de microcalorímetros **105**

F. Detalles de los programas y subrutinas de computación **113**

G. Diseño, detalles y planos del equipo de medición **119**

BIBLIOGRAFÍA **131**

Capítulo 1

Introducción

1.1. Sistemas fuertemente correlacionados

En el campo de la física de la materia condensada, el principal objetivo es el entendimiento de las propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales de los materiales, tarea no trivial si se tiene en cuenta que en 1 cm^3 de material hay alrededor de 10^{23} átomos. En el desarrollo de esta rama de la física se popularizó ampliamente la teoría de Landau-Fermi sobre el comportamiento de los electrones en un material. Esta teoría simplifica mucho el problema considerando a los electrones de conducción libres de moverse y despreciando la interacción de Coulomb entre ellos (aproximación de electrones independientes). Las propiedades de transporte se pueden explicar eficazmente y se pueden incluir interacciones débiles entre partículas independientes. Esto funciona muy bien para la mayoría de los metales y semiconductores, y es por eso que la teoría se estableció como modelo estándar para los metales. Sin embargo, las propiedades de una variedad grande de materiales no se pueden explicar mediante la teoría de Landau-Fermi. En estos materiales la interacción entre electrones vecinos es tan fuerte que no se pueden tratar como independientes. El comportamiento colectivo de estos sistemas tiene que ser explicado mediante una teoría que contemple un ensamble fuertemente interactuante, bien diferente de la aproximación de electrones independientes del modelo de líquido de Fermi.[1] A raíz del rol dominante de las interacciones entre electrones, a estos sistemas se los denomina sistemas de electrones fuertemente (o altamente) correlacionados. Algunos ejemplos de dichos sistemas son los óxidos de metales de transición, entre los cuales sobresalen los cupratos superconductores de alta temperatura crítica, los sistemas metálicos de fermiones pesados, compuestos orgánicos, y

gases de electrones en una y dos dimensiones.[2]

Estos sistemas se caracterizan por la coexistencia de diferentes tipos de orden, incluyendo ondas de densidad de carga, espín u orbitales, orden magnético y superconductividad. Estos órdenes, que usualmente se piensa que compiten entre sí, en estos materiales parecen ser cooperativos en algunos casos. También poseen características inusitadas como transiciones cuánticas de orden-desorden a temperatura cero.[2] Otra de las características principales de los sistemas fuertemente correlacionados es que las fluctuaciones cuánticas son fuertes y esto hace que la región crítica δT alrededor de la temperatura de transición T_c sea ancha.

Por todos estos desafíos nuevos e inusuales es que los sistemas fuertemente correlacionados presentan tanto interés en la física de la materia condensada moderna. En esta tesis tratamos de ahondar en algunos aspectos de dicha problemática, tomando algunos sistemas que presenten características atractivas para el estudio de sus propiedades termodinámicas, y que detallaremos a continuación. Nos concentraremos particularmente en la medición del calor específico de dichos sistemas, aunque también complementamos nuestra investigación con mediciones de magnetización, entre otras propiedades. Esperamos que el trabajo resultante ayude a dilucidar los distintos aspectos de la física involucrada en cada uno de ellos.

El primer sistema elegido es un cuprato superconductor de alta temperatura crítica, el material $La_2CuO_{4,11}$. El segundo sistema es una serie de compuestos conductores orgánicos basados en radicales neutros. Finalmente, trabajaremos sobre un sistema cuántico bidimensional de espines, el material $SrCu_2(BO_3)_2$. En las próximas tres secciones se brindará una pequeña introducción a cada uno de estos sistemas, que luego serán discutidos con profundidad en los capítulos 3, 4 y 5 respectivamente.

1.2. Superconductores de alta temperatura crítica

Una de las propiedades que llama la atención respecto a los cupratos superconductores de alta temperatura crítica es que se consiguen dopando electrónicamente compuestos que en su estado natural son aislantes de Mott, cuyo comportamiento aislante (y antiferromagnético) resulta de una fuerte interacción electrón-electrón. Las correlaciones magnéticas están presentes incluso en los compuestos dopados metálicos, es por eso que se modela a

estos materiales como antiferromagnetos dopados. El magnetismo reside en los iones Cu^{2+} de los planos de CuO_2 que conforman el material, que están ordenados en una red cuadrada, e interactúan por medio de interacciones de superintercambio mediada por los átomos de oxígeno. El concepto de antiferromagnetos dopados se aplica también a otros compuestos relacionados, tales como niquelatos laminados y manganitas.[3]

Estos materiales han sido extensamente estudiados y su fenomenología es muy interesante. Entre los fenómenos investigados en los últimos años se encuentra el de la fase de *stripes*. En esta fase los portadores de carga se concentran en paredes de dominio unidimensionales (*stripes* de carga) que separan regiones aislantes antiferromagnéticas. Estas stripes resultan de un compromiso entre las interacciones antiferromagnéticas de los iones magnéticos y la interacción de Coulomb entre los portadores por un lado (ambos favorecen la localización de la carga), y la energía cinética de punto cero de los portadores, que tiende a deslocalizarlos, por otro.[3] Este orden de stripes ha sido detectado en muchos superconductores, en donde en algunos casos resulta ser dinámico y en otros estático. Las stripes dinámicas han sido relacionadas con la superconductividad, y pueden dar una clave para el entendimiento del mecanismo intrínseco de la superconductividad en estos materiales.

El compuesto La_2CuO_4 es uno de los elementos matrices más simples que se utilizan para la construcción de superconductores de alta temperatura crítica. La superconductividad se logra dopando con huecos ya sea mediante el reemplazo de una proporción del La por Sr, o por el agregado de oxígeno. En esta tesis hemos investigado el material dopado con oxígeno, $La_2CuO_{4.11}$. En él se han observado mediante experimentos de difracción de neutrones un estado magnético ordenado inconmensurado con la red cristalina, compatible con una fase de stripes de espín. Este orden resulta estático, y se establece a la misma temperatura que la superconductividad. Esto hace que resulte interesante su estudio para dilucidar la relación entre superconductividad y magnetismo. Con ese objetivo se realizó un estudio del calor específico y la magnetización en el material mencionado, y en el capítulo 3 presentamos y discutimos los resultados obtenidos.

1.3. Conductores orgánicos

En general, los materiales eléctricos y magnéticos se solían fabricar de substancias que eran esencialmente productos inorgánicos. Pero recientemente el interés por buscar mate-

riales con propiedades magnéticas construidos en base a moléculas orgánicas creció enormemente. La versatilidad de estos materiales, producto de las ricas estructuras de carbono que permiten pequeños ajustes en cada molécula, los convierten en elementos que en principio pueden ser modificados para conseguir determinadas propiedades deseadas de interés científico-tecnológico. Por supuesto, esto es en principio, ya que luego las propiedades de las estructuras obtenidas pueden ser muy complicadas. El interés por el estudio de estos compuestos orgánicos creció a raíz de tres tipos de materiales orgánicos: los polímeros conductores, que alcanzan una conductividad tan alta como algunos metales; los superconductores de sales de transferencia de carga, que pueden tener temperaturas de transición de hasta 15 K, y finalmente las estructuras de C_{60}, que pueden exhibir cuando están dopadas propiedades magnéticas y superconductoras.[4]

Para obtener momentos magnéticos y cargas en materiales orgánicos en general se suele recurrir a radicales libres que posean electrones (espines) desapareados. Si bien existen muchos radicales orgánicos, pocos son lo suficientemente estables como para obtener estructuras cristalinas. Las moléculas de radicales neutros poseen un electrón desapareado, al igual que los metales monoatómicos, y se espera que sean los componentes básicos para la construcción de metales y superconductores moleculares.[5] Las moléculas basadas en radicales neutros estudiadas en este trabajo están construidas por dos anillos de fenalenilo espiro-conjugadas alrededor de un átomo de boro. A estos anillos se pueden adherir diversas unidades de alquilo que estabilizan la estructura cristalina y modifican el empaquetado de las moléculas, formando dímeros π. Estos materiales poseen una transición estructural y electrónica cuya temperatura característica depende del tipo de alquilo utilizado. En esta transición se observan cambios en diversas magnitudes físicas como la magnetización, la conductividad eléctrica y la transmitancia infrarroja.[5]

Usualmente se utilizan cambios en propiedades físicas para el control y procesamiento de la información. En estos casos se denominan *canales* a estas propiedades, y pueden ser magnéticos, ópticos o eléctricos. A nivel básico se utiliza un solo canal. Pero cuando existen dos o más canales físicos involucrados en un cierto proceso se abren nuevas posibilidades de aplicaciones como la optoelectrónica, la espintrónica y la magneto-óptica. Los conductores orgánicos estudiados poseen un cambio en tres canales físicos simultáneamente a una misma temperatura, con lo cual despiertan mucho interés desde el punto de vista tecnológico. Es por

eso que decidimos estudiar la transición en dos compuestos diferentes mediante mediciones de calor específico y magnetización y tratar de ahondar en la física involucrada en ella. En el capítulo 4 se presenta una introducción más profunda al tema y se discuten los resultados obtenidos.

1.4. Sistemas de espines correlacionados

Como ya hemos visto en la sección 1.2, en el estudio de los cupratos superconductores de alta temperatura se observa que la estructura básica que los conforman son planos muy débilmente acoplados formados por CuO_2. Estos planos poseen en el material estequiométrico un orden de Néel (antiferromagnético) de largo alcance de los iones magnéticos Cu^{2+}, y pueden considerarse en general como sistemas bidimensionales de espines localizados. Este hecho a estimulado la búsqueda de otros sistemas magnéticos de baja dimensionalidad que posean un gap en el espectro de excitaciones de espín. Entre los sistemas estudiados que poseen estructuras bidimensionales se encuentran los sistemas de escaleras de espín acoplados (*spin ladder*), p. ej.: $SrCu_2O_3$ y CaV_2O_5, y los sistemas de uniones de valencia resonante (*resonanting-valence-bond*), p. ej.: CaV_4O_9.[6]

En general estos sistemas bidimensionales no son fáciles de encontrar experimentalmente debido a la tendencia a exhibir orden tridimensional de largo alcance en la mayoría de los materiales accesibles. Una forma eficaz de evitar la aparición de dicho orden es la introducción de frustración geométrica en el sistema. El material que hemos estudiado, el compuesto $SrCu_2(BO_3)_2$, es uno de los ejemplos más claros de sistemas bidimensionales de dímeros de espín con alto grado de frustración.[7] La estructura de este material hace que se formen planos desacoplados que contienen dímeros ortogonales formados por los iones de espín 1/2 Cu^{2+}. En este sistema se alcanza un estado fundamental exacto de singlete de dímeros.

Las características y propiedades de este material lo hacen muy atractivo para su estudio: Posee un estado fundamental exacto con gap de espín; posee una rica variedad de estados excitados que incluye estados cuasi-localizados de excitaciones de un triplete, que pueden cristalizar en superestructuras dando lugar a mesetas en las curvas de magnetización vs. campo magnético; también el sistema se encuentra muy cerca de un punto crítico cuántico, debido a la relación entre las constantes de intercambio a primeros y segundos

vecinos (intra e inter-dímero). Por todo esto decidimos estudiar este material en altos campos magnéticos mediante mediciones de magnetización, susceptibilidad magnética y calor específico. También se comparan los resultados obtenidos con simulaciones numéricas, ya que en este tipo de sistemas puros de espines resulta posible dicho estudio numérico, en contraste con los otros dos sistemas estudiados en los cuales hay una fuerte correlación entre grados de libertad de carga y de espín. Esto nos permite estudiar el efecto de la frustración y la dimensionalidad para este tipo de sistemas. El capítulo 5 está dedicado al estudio de este material en profundidad, donde se encontrará una amplia introducción donde se revisan las características de este material, y se discuten y analizan los resultados obtenidos.

Hasta aquí presentamos una breve introducción acerca de la motivación para el estudio de los materiales investigados en este trabajo, y ya hemos visto que profundizaremos el estudio de una magnitud física muy particular: el calor específico. En las próximas secciones veremos por qué es importante el estudio de esa propiedad y cuál es la importancia de la utilización de campos magnéticos altos.

1.5. Calor específico: Origen y relevancia

El estudio del calor específico de una sustancia es una herramienta muy poderosa para el conocimiento de sus propiedades intrínsecas, ya que éste refleja la manera en que la energía interna se distribuye entre sus constituyentes. Por lo tanto nos dará información sobre las vibraciones de la red atómica, distribuciones electrónicas, niveles de energía en materiales magnéticos, fenómenos de orden-desorden en moléculas, transiciones de fase (estructurales, magnéticas, superconductoras) etc. Un claro ejemplo de esta importancia es la presencia de la temperatura característica de Debye como magnitud de interés en muchas ramas de la física de la materia condensada. La importancia del estudio de esta propiedad a bajas temperaturas comienza con la formulación por parte de Nernst de la tercera ley de la termodinámica, que dice que la entropía (y por lo tanto el calor específico) de una substancia tiene que anularse en el cero absoluto de temperatura. El resultado de Einstein mostrando que los efectos cuánticos eran fundamentales para el entendimiento del calor específico a bajas temperaturas aumentó la avidez por tratar de descubrir los estados de energía de los materiales y de probar nuevas teorías por intermedio de mediciones calorimétricas.

Las capacidades caloríficas a presión constante C_p y a volumen constante C_v se definen

mediante las relaciones

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$
$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{1.1}$$

en donde T es la temperatura, S la entropía y Q el calor entregado o absorbido por el material.[8, 9] Los subíndices reflejan qué variable se mantuvo constante en la variación de temperatura. Para materiales sólidos, la magnitud de interés es el calor específico a presión constante C_p (que es la que generalmente se mide en un experimento), por lo tanto en todas las determinaciones realizadas en este trabajo se simplifica la notación y se utiliza C para designarla. De todos modos, se demuestra que la relación entre ellas es

$$C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{k_T}\,. \tag{1.2}$$

en donde β es el coeficiente de expansión cúbica y k_T la compresibilidad isotérmica del material. En materiales sólidos a temperaturas bajas se ve que esta diferencia es despreciable, siendo $C_p/C_v \approx 1$.

En general se suele denominar, como ya se ha visto, *capacidad calorífica* a la magnitud definida por la ecuación (1.1) para una muestra determinada, reservándose el término *calor específico* para la capacidad calorífica por mol de substancia (o por unidad de masa). En esta tesis utilizaremos el sistema internacional de unidades para las dimensiones termodinámicas, W/K para la conductancia térmica, J/K para la capacidad calorífica y J/mol K para el calor específico. Se utilizará indistintamente la letra C tanto para representar a la capacidad calorífica a presión constante de una muestra como su calor específico, quedando evidente la magnitud a la que nos referimos por las unidades utilizadas, ya sea J/K para capacidad calorífica, o J/mol K para calor específico.

Para tener un panorama un poco más cuantitativo de la importancia del estudio del calor específico en materia condensada, mencionaremos algunas variables que se pueden extraer de él. A bajas temperaturas, por ejemplo, el calor específico proveniente de los grados de libertad de carga libre y de vibraciones térmicas viene dado por

$$C = \gamma T + \beta T^3\,. \tag{1.3}$$

La constante γ se determina únicamente por la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi, de modo que nos dará información sobre esta propiedad. La constante β nos

brinda información sobre la red cristalina ya que se asocia con la temperatura característica de Debye θ_D por la relación $\beta = 1944/\theta_D^3$. [8]

En cuanto al calor específico asociado a las transiciones de fase en un material, su conocimiento permite dilucidar muchos aspectos de la física involucrada en ella. Es de notar que, utilizando la ecuación (1.1) y la tercera ley de la termodinámica, y sabiendo el comportamiento de $C(T)$ para un material, la entropía a una dada temperatura T_0 se puede calcular como

$$S(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C(T)}{T} dT . \tag{1.4}$$

En una transición de orden magnético, por ejemplo, la entropía a la temperatura de transición T_{mag} revela el estado de espín s del momento ordenado por la relación

$$S = R \ln(2s + 1) . \tag{1.5}$$

en donde $R = 8.314$ J/mol K.[10] En el caso de un superconductor, de acuerdo a la teoría de Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS) aplicada a materiales con acoplamiento débil electrón-fonón, la discontinuidad en el calor específico ΔC en la transición superconductora T_c es (ver ref. [9])

$$\Delta C = 1.43 \gamma T_c . \tag{1.6}$$

Estos fueron sólo algunos ejemplos de la información que nos puede dar el calor específico de un material. Muchas otras propiedades pueden ser estudiadas, tales como densidad de estados de fonones o electrones, comportamiento y exponentes críticos en transiciones, sólo para mencionar algunas.

1.6. Campos magnéticos

El magnetismo es una característica fundamental de todos los materiales, incluidos aquellos que son considerados no magnéticos en términos convencionales. La energía magnética en los materiales en campos magnticos de 1 T es comparable con la energía de vibración de los átomos (agitación térmica) a 1 K de temperatura. En ese sentido, el campo magnético es uno de los parámetros termodinámicos fundamentales, junto con la temperatura y la presión. Esto también se aplica a los llamados materiales no magnéticos tales como semiconductores o sistemas biológicos.

El magnetismo ha nutrido a la ciencia y la tecnología por más de 2000 años y hoy por hoy es un componente crítico en los descubrimientos científicos y en casi todas las tecnologías modernas. La fuerza magnética se utiliza para investigar la naturaleza de los materiales, y actualmente los altos campos magnéticos tienen un gran impacto en el entendimiento de las estructuras electrónicas y propiedades estructurales de los materiales en el campo de la materia condensada. En los últimos tiempos este estudio se ha extendido a la química y la biología para entender mejor a las moléculas complejas y tejidos biológicos.

En el caso particular de los sistemas que fueron investigados en esta tesis (y otros sistemas fuertemente correlacionados), el campo magnético se utiliza como variable termodinámica fundamental, para *sintonizar* distintos estados fundamentales de la materia, en el sentido que pequeños cambios en ese parámetro (así como en otros tales como temperatura, presión y dopaje químico) llevan a cambios cualitativos en el estado cuántico fundamental de menor energía en un sistema fuertemente correlacionado.[11] La combinación de técnicas de producción de campos magnéticos altos con técnicas específicas de medición de propiedades termodinámicas resulta entonces de gran impacto en la física de la materia condensada.[4]

En este trabajo se utiliza la notación habitual para las magnitudes magnéticas: **H** para la intensidad de campo magnético, **B** para la inducción magnética o densidad de flujo magnético, **M** para la magnetización del material. Debido a la popularidad del sistema CGS en la expresión de unidades magnéticas se utilizarán indistintamente las unidades del sistema internacional (A/m y T para H y B respectivamente) y del CGS (G y Oe respectivamente). Cuando se exprese un campo **H** en Tesla se sobreentiende que la magnitud expresada es $\mu_o\mathbf{H}$, en donde μ_o es la permeabilidad magnética del vacío. Para la conversión de unidades de un sistema a otro se puede consultar las referencias [4], [12] y [13].

1.7. Objetivos del trabajo

Resumiendo lo expresado en las secciones 1.5 y 1.6, las mediciones de calor específico en campos magnéticos prueban directamente la evolución del espectro de excitación y la intensidad de las correlaciones magnéticas en los materiales estudiados, y pueden proveer la clave para el entendimiento de las propiedades básicas de diferentes sistemas físicos. El calor específico medido a altos campos magnéticos es una herramienta fundamental para el estudio de la física de la materia condensada, y en particular para los sistemas de electrones

fuertemente correlacionados, en donde el campo magnético puede ser usado, como hemos visto, para sintonizar diferentes estados fundamentales de la materia.

En lo que respecta a la medición del calor específico, en trabajos recientes se han utilizado membranas delgadas de nitruro de silicio amorfo (SiN) para realizar mediciones de calor específico en muestras de microgramos. Con este calorímetro se han utilizado técnicas calorimétricas de relajación, aunque también es posible utilizar otros métodos, por ejemplo el método *ac*. La capacidad calorífica agregada por las membranas es tan baja que permite la medición de muestras con masas del orden de los microgramos (ver capítulo 2).

El trabajo realizado incluye la adaptación de estos microcalorímetros de membrana de SiN para mediciones de cristales pequeños en campos magnéticos continuos y el rango de temperatura entre 1.5 K y temperatura ambiente, en el National High Magnetic Field Laboratory, Los Alamos National Laboratory, ubicado en Los Alamos, estado de Nuevo México, EEUU. El diseño y la construcción de éstos se realizaron en la Universidad de California en Berkeley (EEUU), usando su laboratorio de microfabricación. También se realizó el diseño y armado de un crióstato multipropósito apto para la medición en imanes de hasta 20 T.

El objetivo principal de este trabajo es la medición del calor específico, utilizando estos microcalorímetros (o, dependiendo del tamaño de la muestra, calorímetros de plataforma de silicio), en los diferentes sistemas detallados en las secciones anteriores: superconductores de alta temperatura crítica (sección 1.2), conductores orgánicos radicales neutros (sección 1.3) y sistemas de espines bidimensionales (sección 1.4). El trabajo incluye el desarrollo de diversas técnicas de medición del calor específico y de corrección de los datos obtenidos.

Los resultados obtenidos han sido publicados o enviados a publicar a revistas con referato y en actas de conferencias. Los resultados referentes a superconductores de alta temperatura crítica se publicaron en el *Physical Review B* [14] y en un acta de conferencia.[15] La investigación en conductores radicales neutros fue enviada a *Physical Review B*.[16] Los resultados en el compuesto $SrCu_2(BO_3)_2$ se publicaron en un acta de conferencia [17] y fueron enviados al *Physical Review B*.[18]

Aquí tenemos que destacar que si bien en esta tesis se presentan resultados sobre los tres materiales mencionados más arriba, también se ha colaborado en muy diversos trabajos (ya publicados o enviados a publicar) que incluyen mediciones de calor específico y resistividad

en el material URu_2Si_2,[19, 20, 21, 22, 23] mediciones de calor específico en $BaCuSi_2O_6$,[24] $RbFe(MoO_4)_2$,[25] $Sr_2Cu(BO_3)_2$,[26] y $Ni_3V_2O_8$.[27]

1.8. Organización de la tesis

La tesis se organiza de la siguiente manera: el presente capítulo (cap. 1) introduce al lector en los temas tratados. El capítulo 2 sintetiza los conceptos generales de las técnicas de medición utilizadas y diversos detalles experimentales. En los capítulos 3, 4 y 5 se presentan los diferentes resultados obtenidos en los distintos sistemas estudiados, se discute estos resultados y se presentan breves sumarios. En el capítulo 6 se presentan las conclusiones finales de esta tesis. Como suplemento se ofrecen una serie de apéndices (apéndices A-G) que complementan al capítulo 2 ampliando los detalles de la técnica de medición, construcción de los microcalorímetros, correcciones en las mediciones y detalles del equipamiento y programas de medición utilizados.

Capítulo 2

Técnica experimental

2.1. Calor específico: Su medición

Ya hemos visto en la sección 1.5 la importancia que tiene el estudio del calor específico en el campo de la física de los materiales. En este capítulo discutimos paso a paso los procedimientos involucrados en su medición, tales como técnicas específicas utilizadas, dispositivos de medición, electrónica involucrada, termometría y otros detalles de interés experimental.

Muchas son las técnicas utilizadas para la medición del calor específico en materiales sólidos. En especial, para muestras relativamente grandes (del orden de los gramos) se utiliza en general técnicas calorimétricas adiabáticas, que poseen la mayor sensibilidad en este tipo de muestras. El método consiste en aplicar un pulso de calor ΔQ a una muestra aislada de su entorno, y de su cambio en temperatura ΔT se calcula la capacidad calorífica como

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \tag{2.1}$$

Este método fue utilizado en muestras de hasta 100 mg con éxito.[28] Pero para muestras más pequeñas que 10 mg es muy difícil obtener la suficiente aislación térmica de la muestra, debido a que las pérdidas de calor por conducción y radiación son comparables a ΔQ. Para masas pequeñas, entonces, es crucial el desarrollo de técnicas no adiabáticas . Este es el caso de muchos materiales, en los cuales es muy difícil crecer monocristales de calidad de gran tamaño (como en los superconductores de alta temperatura crítica). En consecuencia, para ese tipo de muestras se utilizan técnicas no adiabáticas, como las de difusión, técnica a.c. o técnica de relajación térmica.[29, 30]

En el método a.c. de Sullivan y Seidel (ref. [31]) el calor se aplica de manera oscilatoria

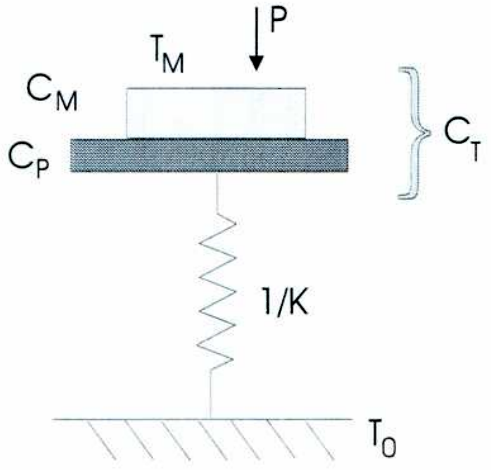

Figura 2.1: Diagrama esquemático para la técnica de relajación térmica. C_M, C_P y C_T son las capacidades caloríficas de la muestra, la plataforma y total respectivamente. P es la potencia aplicada, y K la conductancia térmica entre la plataforma y la membrana.

a una frecuencia ω y la respectiva componente en el cambio de temperatura es

$$\Delta T_{ac} = \frac{P_{ac}}{\omega C}\,, \tag{2.2}$$

en donde P_{ac} es la componente en la frecuencia ω de la potencia aplicada. Este método posee la ventaja de originar una lectura continua de la capacidad calorífica. El problema resulta cuando se tienen muestras de conductancia térmica baja, lo cual genera efectos de relajación interna de la temperatura, que son muy difíciles de corregir y de detectar con este método.

En nuestras mediciones hemos utilizado el método de relajación térmica introducido por Bachmann y colaboradores.[32] Con este método es mucho más fácil detectar y corregir los efectos de conductancia térmica interna (ver apéndice A), y su sensibilidad es similar. Con este método no se puede lograr una lectura continua de la capacidad calorífica sino punto por punto. En la siguiente sección daremos los detalles de esta técnica.

2.2. Método de relajación térmica

La figura 2.1 muestra el diagrama esquemático para el flujo de calor para la técnica de relajación térmica.[32] Una muestra de capacidad calorífica C_M está perfectamente adherida (con un material de conductancia térmica infinita) a una base de capacidad calorífica C_P de manera que la capacidad calorífica total es $C_T = C_M + C_P$. La muestra con la pla-

taforma están conectados a un baño térmico que está a una temperatura T_0 por intermedio de una resistencia térmica $1/K$ (conductancia térmica K). En principio, el sistema está en equilibrio térmico con el baño, entonces su temperatura es T_0. En ese estado se aplica una potencia constante P sobre la plataforma mediante un calefactor perfectamente adherido a la plataforma. La temperatura de la plataforma T_P y de la muestra T_M cambiarán respetando el vínculo de conductancia térmica infinita entre ellas ($T_M = T_P$), y el sistema evolucionará en el tiempo de acuerdo a la ecuación diferencial

$$C_T \frac{dT_M(t)}{dt} = P - K\,(T_M(t) - T_0)\,. \tag{2.3}$$

La solución de esta ecuación viene dada por una expresión del tipo

$$T_M(t) = Ae^{-t/\tau} + D\,. \tag{2.4}$$

En este caso, la temperatura inicial es $T_M(t = 0) = T_0 = A + D$. Por otro lado, cuando el tiempo tiende a infinito tenemos que el sistema llega a una temperatura final dada por $T_f = D = T_0 + \Delta T$. La figura 2.2A resume la definición de estas constantes. Por lo tanto, la solución se puede expresar en términos de las temperaturas así definidas como

$$T_M(t) = \Delta T(1 - e^{-t/\tau}) + T_0\,. \tag{2.5}$$

La constante τ se puede hallar reemplazando la solución (2.5) en la ecuación diferencial (2.3) (utilizando también la definición de la conductancia térmica $K = P/\Delta T$), dando como resultado

$$C_T = \frac{P}{\Delta T}\tau = K\tau\,. \tag{2.6}$$

La constante τ es el tiempo característico de relajación térmica del sistema, y se puede calcular en base a la pendiente de un ajuste lineal de la curva de relajación en un gráfico semilogarítmico. De esta manera, sabiendo τ, la potencia aplicada P y la diferencia de temperaturas en la saturación ΔT, y con la expresión (2.6) se puede calcular la capacidad calorífica total del sistema. Conociendo la capacidad calorífica agregada por el calorímetro C_P (medida con el mismo procedimiento pero sin muestra), se puede calcular la capacidad calorífica de la muestra mediante

$$C_M = C_T - C_P\,. \tag{2.7}$$

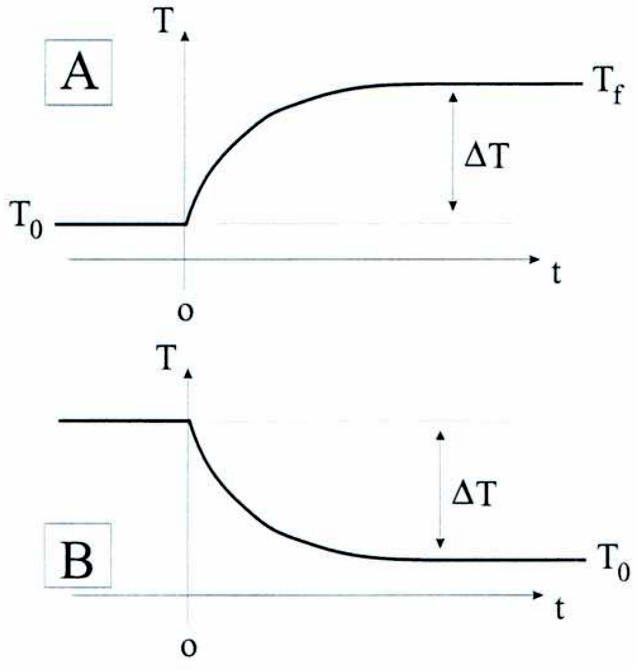

Figura 2.2: Esquemas representativos de la relajación de la temperatura en función del tiempo para el método experimental empleado. El esquema A muestra una curva con temperatura ascendiente, y el esquema B, una con temperatura descendiente. Las temperaturas características están marcadas.

Ahora bien, si habiendo aplicado potencia elevamos la temperatura de la plataforma, podemos luego apagar el calefactor y medir la relajación hacia la temperatura del baño. Dicha relajación obedecerá la misma ecuación diferencial (2.3), esta vez con $P = 0$. La solución se expresará en términos de la ecuación (2.4), con las condiciones de contorno $T_M(t = 0) = T_0 + \Delta T$ y $T_M(\infty) = T_0$. Estas temperaturas se esquematizan en la figura 2.2B. La solución en este caso nos queda

$$T_M(t) = \Delta T e^{-t/\tau} + T_0 \,. \tag{2.8}$$

Reemplazando esta solución en la ecuación diferencial (2.3) llegamos a las mismas expresiones para la capacidad calorífica (2.6), como era de esperarse. Se debe aclarar en este punto que en todas estas expresiones estamos suponiendo que la capacidad calorífica y la conductancia térmica son independientes de la temperatura entre T_0 y $T_0 + \Delta T$. Esto evidentemente no tiene porqué ser cierto, y en general se maneja el criterio de mantener $\Delta T/T_0 \leq$ 2-3 %, de manera de minimizar el error cometido en esta suposición. Es por eso que a este método se lo suele denominar de ΔT pequeño. La suposición es incorrecta aún si se cumple la condición antedicha en cercanías de una transición de fase de primer orden,

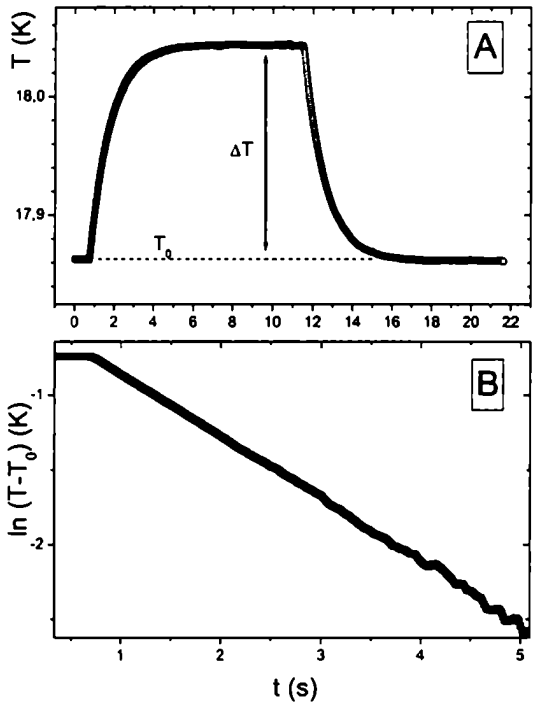

Figura 2.3: Relajación de temperatura típica medida en un experimento. En el gráfico A se aprecia una curva completa ascendiente (círculos llenos) y descendiente (círculos vacíos). El gráfico B es la representación semilogarítmica de la zona descendiente, de donde se obtiene el tiempo característico τ. Las temperaturas características están marcadas. El eje de las abscisas en (B) posee otro orígen temporal.

donde el calor específico diverge y aún en intervalos de temperatura pequeños hay un gran cambio en la capacidad calorífica de la muestra.

A manera de ejemplo, mostramos en la figura 2.3A un pulso experimental medido. Al comienzo del pulso se aplica una potencia sobre el calefactor y la temperatura aumenta siguiendo la ecuación (2.5) (círculos llenos en la figura). Cuando se llega a la saturación, se apaga la potencia y se mide la relajación hacia la temperatura del baño (círculos vacíos). En la figura 2.3B se muestra el gráfico semilogarítmico de la región descendente, en donde un ajuste lineal nos brinda la constante de tiempo τ. Realizando el mismo tipo de gráfico en la región de subida se logran dos valores de la capacidad calorífica a esa temperatura.

En esta sección supusimos al comienzo que la muestra estaba adherida a la plataforma por un material de conductancia térmica infinita. Cuando esta condición no se cumple, aparecen efectos denominados de τ_2, ya que se aprecia el tiempo característico de relajación

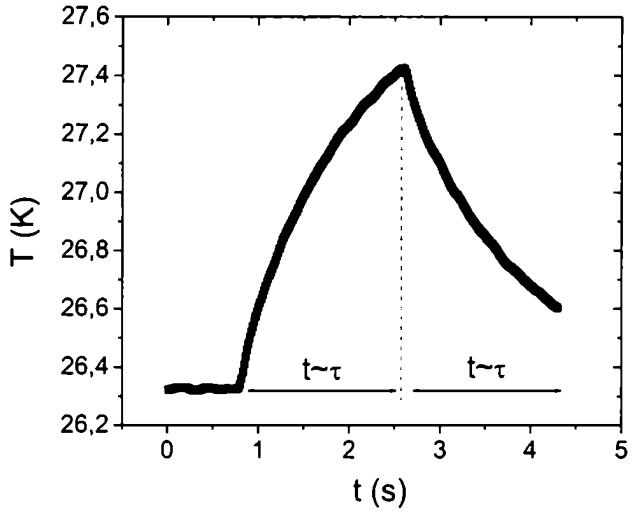

Figura 2.4: Relajación de temperatura típica medida en un experimento de pulso corto. El tiempo de adquisición es aproximadamente igual a τ en cada sección.

entre la muestra y la plataforma. El tratamiento de este efecto y su corrección se tratan en profundidad en el apéndice A.

2.3. Pulsos largos vs. pulsos cortos

En el pulso de la figura 2.3A se observa que en cada relajación se espera a que la temperatura se estabilice (llegue a la saturación). Esto se logra empíricamente esperando un tiempo equivalente a aproximadamente unas 10 constantes de tiempo τ, con lo cual el tiempo de adquisición para el pulso completo de subida y bajada es $t_{adquisicion} \approx 20\tau$. Esto resulta, para muestras de gran capacidad calorífica, en tiempos de experimentos bastante largos. Muchas veces el tiempo de experimento resulta limitado, especialmente en mediciones en altos campos donde el tiempo disponible de imán es muy reducido. Esto nos llevó a diseñar otra forma de medición y adquisición del pulso.

Para reducir el tiempo de adquisición se aplica potencia en el calefactor de la muestra y se toma datos sólo por un tiempo equivalente de aprox. el tiempo τ, y sin esperar la saturación se apaga el calefactor y se toma otra cantidad de datos equivalentes. En este caso $t_{adquisicion} \approx 2\tau$, unas 10 veces menor que en el caso anterior. La figura 2.4 muestra un pulso típico tomado por esta técnica. Se debe aclarar que tomar los pulsos de esta manera

tiene también sus desventajas, por lo que sólo se utiliza cuando se requieren tiempos de medición limitados o para muestras muy grandes.

Cuando se toma un pulso completo se puede calcular de él independientemente la conductancia térmica K y el tiempo de relajación τ, ya que se conoce la temperatura final. En el caso del método de pulso corto, al no conocerse esta temperatura final no se puede calcular K, sólo el tiempo de relajación (para ser más específicos, esta afirmación vale para el pulso de calentamiento, no para el de enfriamiento). Por lo tanto es necesaria una determinación previa de K, que puede ser la obtenida al medir la capacidad calorífica de la plataforma sin la muestra. Existe sin embargo siempre una pequeña diferencia entre la conductancia medida en el experimento anterior y la que el sistema presenta en ese momento, por lo que la capacidad calorífica medida de esta manera necesita ser corregida. Hemos desarrollado un método autoconsistente para la corrección de la conductancia térmica K que se detalla en el apéndice B. Con dicho método se obtiene el valor correcto de K que junto con el tiempo de relajación hallado de las curvas nos arrojarán el valor de la capacidad calorífica total.

Luego de esta presentación de la técnica experimental utilizada, en las próximas secciones daremos los detalles de los dispositivos utilizados en las mediciones y su caracterización.

2.4. Calorímetros de plataforma de silicio

El calorímetro de plataforma fue diseñado y construido por Marcelo Jaime en el laboratorio de altos campos magnéticos (NHMFL) de Los Alamos National Laboratory, Nuevo México, EEUU.[33] La figura 2.5 muestra una fotografía del mismo. Posee un marco plástico construido en epoxy G10 de donde se fijan cuatro hilos de Nylon en donde apoya la plataforma de Si cristalino de 6,3×6,3 mm^2 y un espesor de aproximadamente 150 μm. Sobre esta plataforma se adhieren con barniz *General Electric* GE7031 un calefactor y un termómetro. El calefactor es una resistencia microfabricada de 10 kΩ, y el termómetro es un sensor *Cernox* microfabricado calibrado de fábrica a campo cero y luego recalibrado en campos de hasta 20 T. Estos elementos se conectan eléctricamente al bloque por intermedio de alambres de Ni-Cu de 25 μm de diámetro, con un largo de 125 mm para minimizar el contacto térmico. Dicho contacto térmico puede variarse adosando un alambre corto extra entre plataforma y bloque (no mostrado en la figura), para el caso en donde se requiera

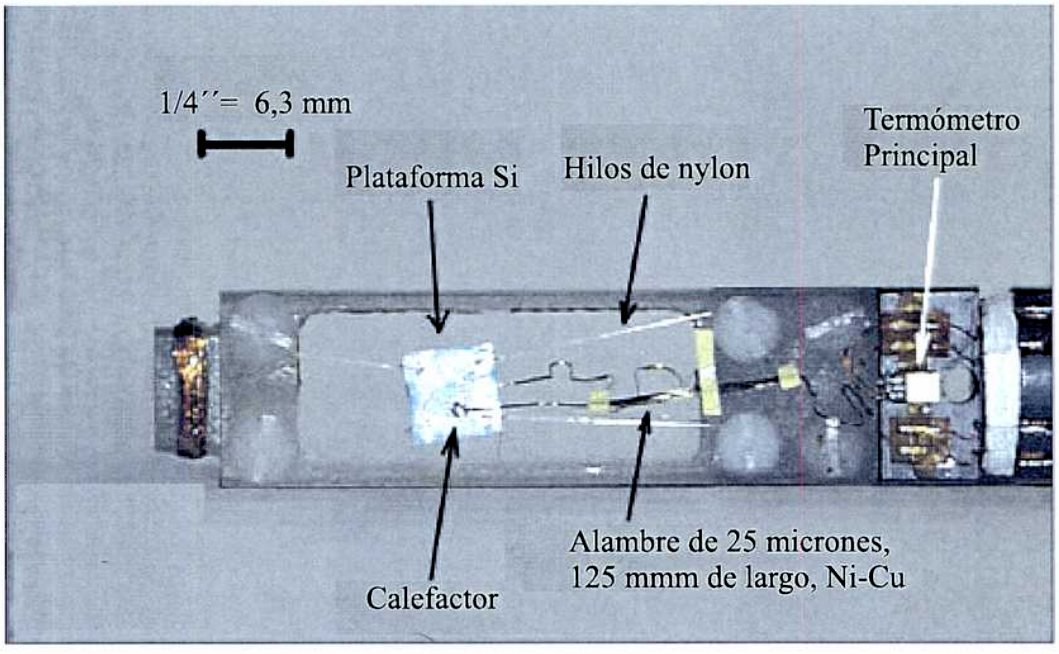

Figura 2.5: Fotografía del equipo para altos campos y calorímetro de plataforma de silicio.[33] Se detallan sus componentes.

acortar el tiempo de medición reduciendo la conductancia térmica K.

El bloque de G10 se encuentra fijado a un bloque de Si que posee los contactos eléctricos para el cableado principal, y un termómetro principal de control de temperatura. Este equipo fue diseñado para ser utilizado en campos mayores que 20 T, es por eso que no posee elementos metálicos en su construcción.

2.5. Calorímetros de membrana delgada de SiN

Estos calorímetros fueron diseñados por el grupo de F. Hellmann en la universidad de California, San Diego, California, EEUU.[34] El proceso de fabricación de los mismo fue realizado durante dos estadías de dos meses en el laboratorio de microfabricación de la Universidad de California en Berkeley, California, EEUU.

La figura 2.6 muestra algunas fotografías de estos calorímetros. Constan de una membrana fina de nitruro de silicio (SiN) amorfo de baja tensión con espesores que pueden ir desde los 0.2 μm hasta los 1.5 μm, y dimensiones laterales 5×5 mm^2. Esta membrana está suspendida de un marco de silicio de 11×11 mm^2 (ver figura 2.6A). En la parte

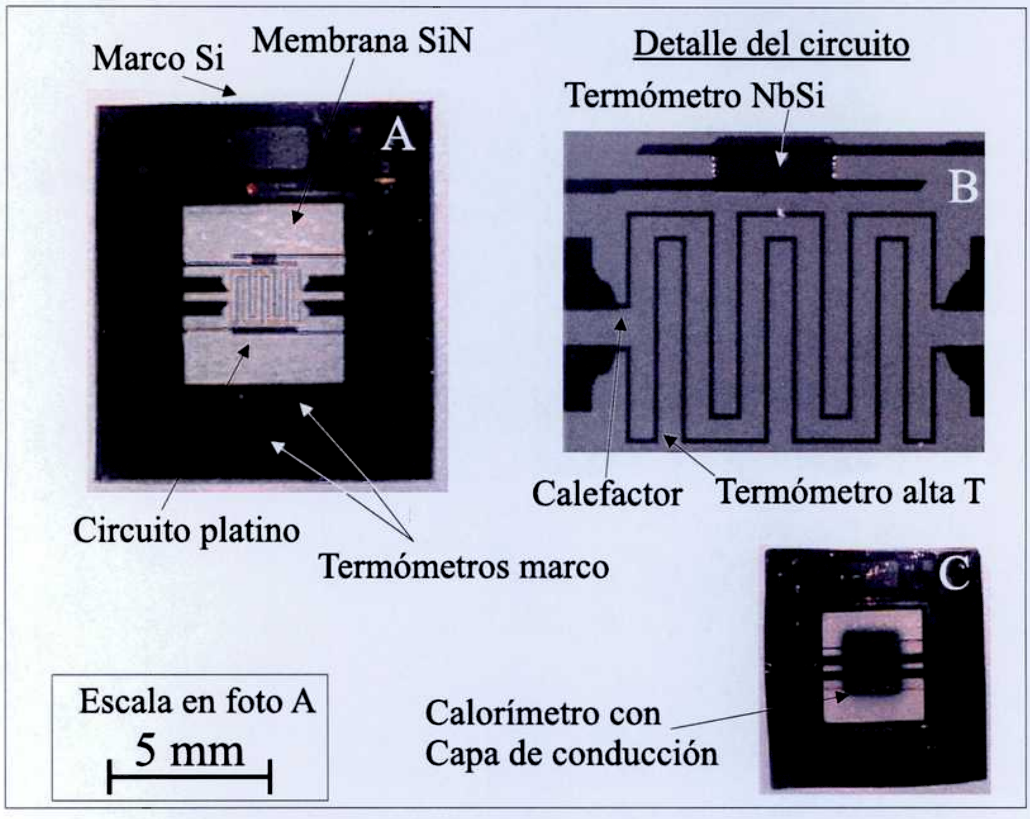

Figura 2.6: Fotografías de un calorímetro de membrana de SiN en donde se detallan sus partes. La fotografía A muestra un dispositivo terminado, la B es una ampliación del circuito de platino, y la C una fotografía de un calorímetro con la capa de conducción depositada.

superior de esta membrana se construye un circuito de platino que posee un calefactor, una resistencia de platino que se utiliza como termómetro para altas temperaturas, y dos resistencias de una composición de Nb y Si (aprox. 8 % Nb, 92 % Si) que se utilizan como termómetro de bajas temperaturas (ver figura 2.6B). Sobre el marco también se disponen de los mismos termómetros con el objeto de que funcionen como ramas de un puente resistivo, pero en nuestro experimento no se hizo uso de éstos (sección 2.7). El termómetro de alta temperatura se utiliza por encima de los 40 K, mientras los otros dos cubren el rango 1-40 K, aunque esto puede variar mucho entre diferentes tandas de fabricación.

En el lado posterior de la membrana se deposita una fina capa de oro o platino (figura 2.6C), con el objeto de termalizar todos los componentes de la membrana, y sobre esta capa se adhiere la muestra con un compuesto conductor térmico. En la figura 2.7 se observa un diagrama esquemático de estos calorímetros, donde se indican los elementos antes

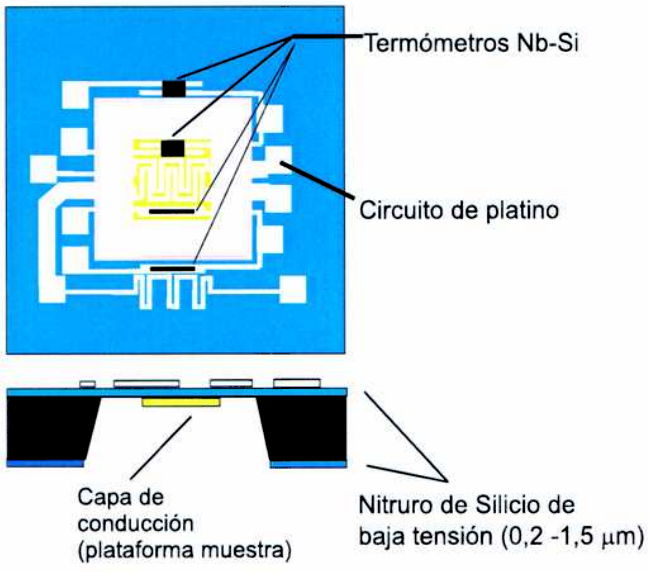

Figura 2.7: Esquema de un microcalorímetro terminado. Se detallan sus partes.

mencionados.

Aunque el proceso de fabricación se detalla ampliamente en el apéndice E, daremos una breve reseña del mismo. La figura 2.8 muestra el proceso (simplificado) de fabricación. Se comienza depositando sobre una oblea de Si una fina capa de SiN del espesor que se quiere la membrana (paso 1 de la figura). Sobre la cara delantera se deposita Pt y se realiza mediante un proceso fotolitográfico el circuito del calefactor y los contactos para los termómetros (paso 2). Para la construcción de la membrana, se abre en la película trasera de SiN una ventana cuadrada y se realiza el ataque químico del Si en hidróxido de potasio (ataque anisotrópico), con lo cual queda formada la membrana de SiN en la parte delantera de la oblea (paso 3). El último paso consiste en la deposición de los termómetros de NbSi sobre el circuito realizado, y la deposición en la cara posterior de las membranas de la capa de conducción ya mencionada (paso 4 de la figura 2.8). El dispositivo terminado se esquematiza en la figura 2.7.

2.6. Caracterización de los calorímetros

En el trabajo de caracterización de los calorímetros de membrana de SiN se prestó especial atención a la calibración de los termómetros y comparación de valores de capacidad calorífica medidos con otros métodos tanto en el calorímetro vacío como en mediciones con

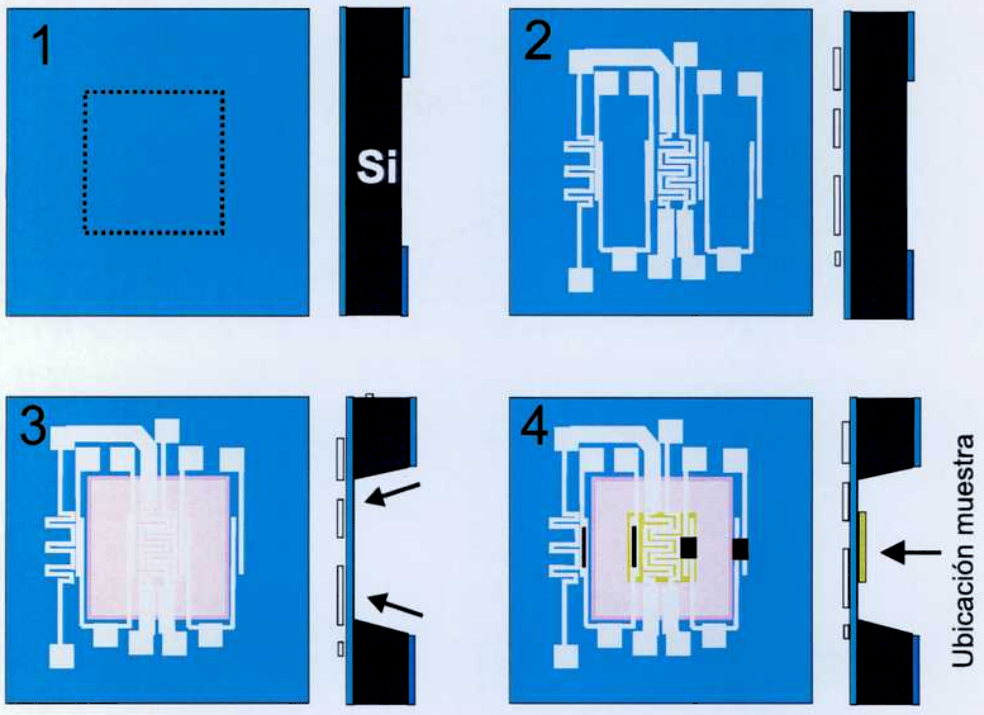

Figura 2.8: Diagrama de los pasos de fabricación de los microcalorímetros. Los pasos se comentan en el texto. Para más detalles ver apéndice E.

muestras conocidas.

La calibración de los termómetros de la membrana se realiza en atmósfera de helio gaseoso para asegurar la termalización con el termómetro principal. Éste es un termómetro calibrado en fábrica del tipo *Cernox*. Su resistencia se lee con un puente de resistencias *LakeShore* modelo 370. La figura 2.9A muestra el resultado de una calibración típica en donde se aprecia la resistencia de uno de los termómetros de NbSi (ver sección 2.5) en función de la temperatura, entre 10 y 80 K. Se probaron muchas formas de lograr una curva característica que pueda ser usada como calibración para luego obtener, de la medición de la resistencia, la temperatura de la muestra. La manera en que mejor se ajusta dicha curva es mediante un gráfico $\ln(T^{-1/2})$ vs. $\ln R$. En la figura 2.9B se muestra esta curva junto con un polinomio interpolador $P(\ln R)$. Este polinomio se utiliza luego para calcular $T = (P(\ln R))^{-2}$. El grado del polinomio varió entre 4 y 6, dependiendo del calorímetro utilizado. El cuadro interno de la figura 2.9A muestra la diferencia entre la temperatura medida y el polinomio de calibración, en donde se aprecian diferencias que oscilan en los 5 mK a temperaturas bajas y aumentan hasta 10 mK a temperaturas mayores. Se destaca

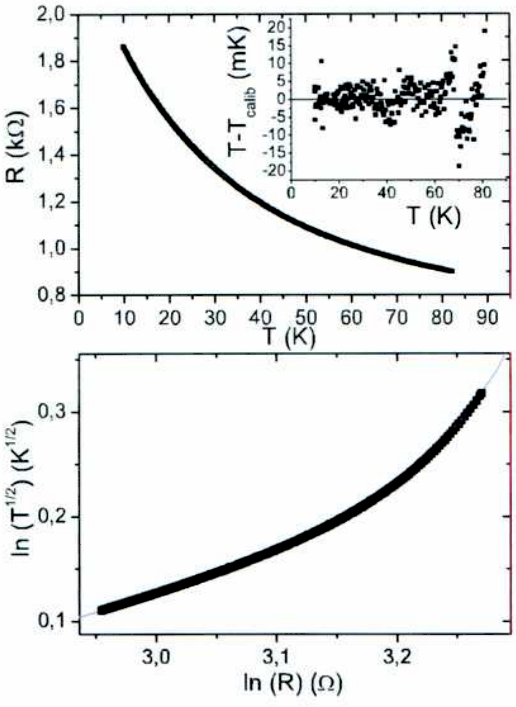

Figura 2.9: A) Curva de resistencia en función de la temperatura para un termómetro de NbSi. Cuadro interno: Diferencias entre la temperatura medida y el polinomio de calibración. B) Ajuste del polinomio de calibración (en línea gris en la figura).

que este procedimiento de calibración debe realizarse todas las veces que se cambie el calorímetro, hecho frecuente dada la fragilidad de los mismos.

También interesante resulta comparar las capacidades caloríficas de los calorímetros vacíos (usualmente llamada *addenda* y que llamamos C_P en la sección 2.2). La figura 2.10 muestra C_P medida en un calorímetro de plataforma (símbolos vacíos) y C_P para un calorímetro de membrana de NbSi. Cabe aclarar que estas son capacidades caloríficas típicas, medidas con el elemento adherente para la muestra ya colocado sobre la plataforma o membrana, y varía de experimento en experimento acorde a la cantidad de adherente que el experimentador considera necesario. Es de notar la diferencia entre estas dos capacidades, estando el eje vertical en escala logarítmica. Esta diferencia se aprecia haciendo C_P del calorímetro de plataforma dividido C_P del calorímetro de membrana (cuadro de la figura 2.10). Las diferencias entre ambas a bajas temperaturas es de un factor 20, y sube hasta un factor 150 a 40 K. Cabe aclarar que para los calorímetros de membrana esta capacidad

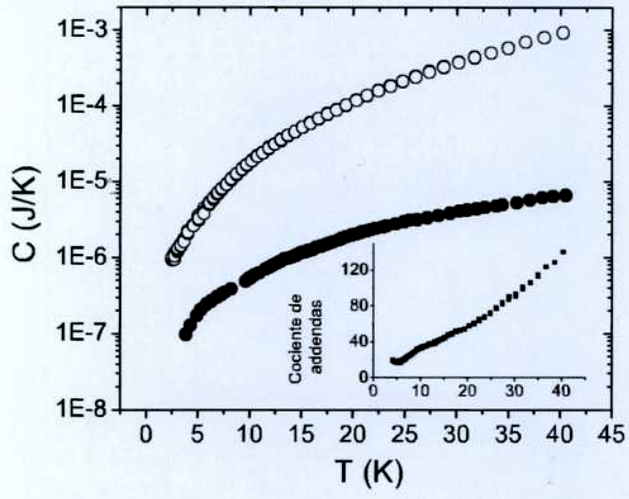

Figura 2.10: Capacidades caloríficas C_P de los calorímetros de plataforma (círculos vacíos) y de membrana fina (círculos llenos). El gráfico interno muestra el cociente entre ellos en función de la temperatura.

agregada proviene mayormente del elemento adherente, pudiendo reducirse todavía más que la medida en este experimento. La capacidad calorífica de un calorímetro de membrana sin adherente (sólo con su capa metálica de conducción) resulta imposible de medir con la electrónica disponible en este momento dado su tiempo de relajación extremadamente corto (ver sección 2.7).

Consideremos ahora comparaciones entre mediciones sobre una muestra conocida. En este caso utilizamos una muestra de URu_2Si_2, que posee una transición de orden escondido a 17 K a campo cero. En la figura 2.11 se compara el resultado de calor específico de nuestra medición (diamantes celestes) con otras mediciones halladas en la literatura. Las técnicas (y masas) de cristales utilizados fueron: adiabático (6 g) para Palstra *et al.*, [35] adiabático (1 g) para de Visser *et al.*,[36] relajación (9 mg) para Lashley *et al.* [37] y Jaime *et al.*,[19] y en nuestro caso utilizamos el método de relajación con una muestra de 780 μg. Se nota alguna dispersión en los valores de C y en las temperaturas de transición en las diferentes mediciones, pero en general se puede decir que los distintos métodos resultan consistentes.

En las secciones siguientes daremos más detalles sobre el experimento propiamente dicho, como la electrónica utilizada y los imanes generadores de campo magnético que han sido empleados.

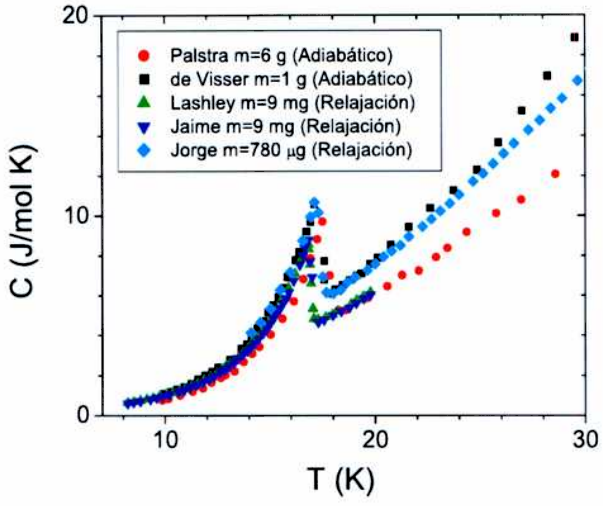

Figura 2.11: Comparación entre el calor específico del URu_2Si_2 medido por diferentes autores: Palstra *et al.*, [35] de Visser *et al.*.[36] Lashley *et al.*.[37] y Jaime *et al.*.[19] Se detallan método y masa de la muestra en cada caso.

2.7. Experimento

El diagrama esquemático del experimento se muestra en la figura 2.12. El bloque del portamuestras cuenta con un termómetro tipo *Cernox* (de la marca *LakeShore*) calibrado por la fábrica en el rango 1.5-400 K. También posee un calefactor de 100 Ω realizado en cable de manganina. Estos dos elementos proveen el control de temperatura para el bloque, que se automatiza mediante un controlador electrónico *LakeShore* modelo 340.

El calorímetro está conectado al bloque, como ya vimos, por una resistencia térmica, que representaremos por hilos que lo sujetan al bloque. Éste posee un calefactor y un termómetro, que dependen del tipo de calorímetro utilizado (ver secciones 2.4 y 2.5). El control del pulso de calor aplicado a la muestra se realiza a través de una fuente de corriente *Keithley* modelo 224 y un voltímetro *Keithley* modelo 182. Con la fuente se inyecta corriente al calefactor y se mide la caída de tensión en el mismo para determinar la potencia aplicada. El termómetro de la plataforma del calorímetro se lee con un amplificador sincrónico (*Lock-in*) *Stanford Research Systems* SR830. La excitación que provee el *Lock-in* controla una fuente de corriente alterna controlada por tensión (calibrador de corriente *Valhalla* 2500), la cual inyecta la corriente alterna en el termómetro. En lugar de ésta se puede utilizar también

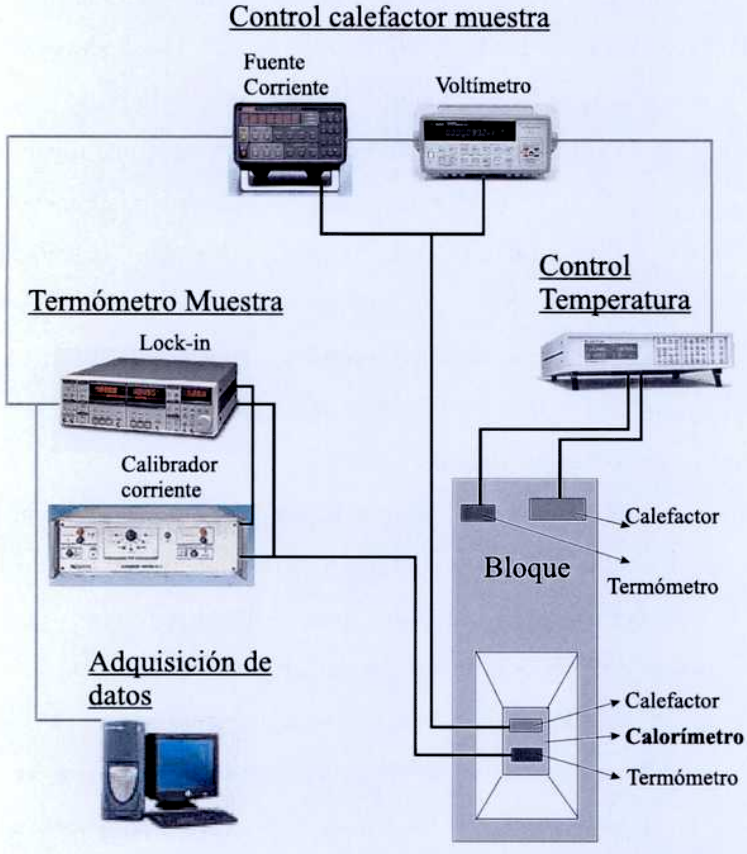

Figura 2.12: Esquema del experimento de calor específico. Se especifica la electrónica utilizada.

un circuito con un transformador pasivo. La caída de tensión en el termómetro se lee en la entrada del *Lockin*. Con esto se determina la resistencia del termómetro, que luego se convierte a temperatura mediante la calibración correspondiente.

Finalmente, los datos de los diferentes instrumentos se adquieren con una computadora con interfase IEEE con programas de adquisición especialmente programados. Las correcciones en C por ajuste de calibración y correcciones para el termómetro $Cernox$ por campo magnético se pueden encontrar en los apéndices C y D respectivamente. En el apéndice F se detallan brevemente los programas utilizados en las mediciones y el análisis de los datos. En el apéndice G se presentan los detalles del equipo de medición.

En este punto es conveniente dedicar un párrafo al rango de parámetros accesibles con este experimento, y por lo tanto sus limitaciones y posibles mejoras. Las constantes de tiempo que son posibles medir están en el rango de las decenas de milisegundos a las decenas

de segundos. La limitación a tiempos largos está dada básicamente por el tiempo disponible de medición y la estabilidad de la medición durante la adquisición de datos. Hay que tener en cuenta que con una constante de, por ejemplo, 20 segundos, cada pulso de medición dura alrededor de 7 minutos con el método de pulso largo. Por lo tanto, una medición típica con cuatro determinaciones de C por temperatura nos arroja aproximadamente media hora de medición por punto de temperatura, y una curva típica de temperatura dura unas 40 horas. Ya hablamos en la sección 2.3 de la modificación introducida por el método de pulso corto que reduce en un factor diez el tiempo de medición, con lo cual la curva mencionada anteriormente duraría unas 4 horas, permitiendo la toma de varias curvas C vs. T para distintos campos magnéticos en un solo día.

La limitación a tiempos cortos está dada por la frecuencia de adquisición y constantes de tiempo de los instrumentos utilizados y la ausencia de señales espurias durante el pulso de calor. En el caso del *Lock-in* conectado al calibrador de corriente la frecuencia máxima alcanzada por problemas de señales espurias fue de 128 Hz (eventualmente 256 Hz), con lo cual el límite inferior de medición estaba en las decenas de milisegundos. Recientemente se utilizó un circuito transformador pasivo en reemplazo del calibrador y se logró utilizar la frecuencia máxima de adquisición para el modelo de *Lock-in*, de 512 Hz, con una reducción significativa del ruido.[38]

El rango de temperaturas accesible con estos tiempos de relajación es, para muestras típicas, de entre 2 y 350 K. Este rango podría ampliarse con el empleo de instrumentos de adquisición con frecuencias mayores a los empleados, lo cual permitiría el acceso a la región de temperaturas del ^{3}He.

2.8. Campos magnéticos utilizados

Finalizaremos este capítulo presentando brevemente los diferentes dispositivos generadores de campo magnético utilizados en este trabajo. La figura 2.13 presenta algunas fotos de ellos, en escala creciente de dimensiones físicas. La foto A muestra un diseño del imán pulsado de 60 T, 25 ms de ancho de pulso, en el laboratorio de altos campos (NHMFL, *National High Magnetic Field Laboratory*) en *Los Alamos National Laboratory* (LANL), Nuevo México, EEUU. Este imán se maneja con un pulso de corriente provisto por un banco de capacitores alimentado por la red eléctrica del laboratorio. La foto B muestra el imán

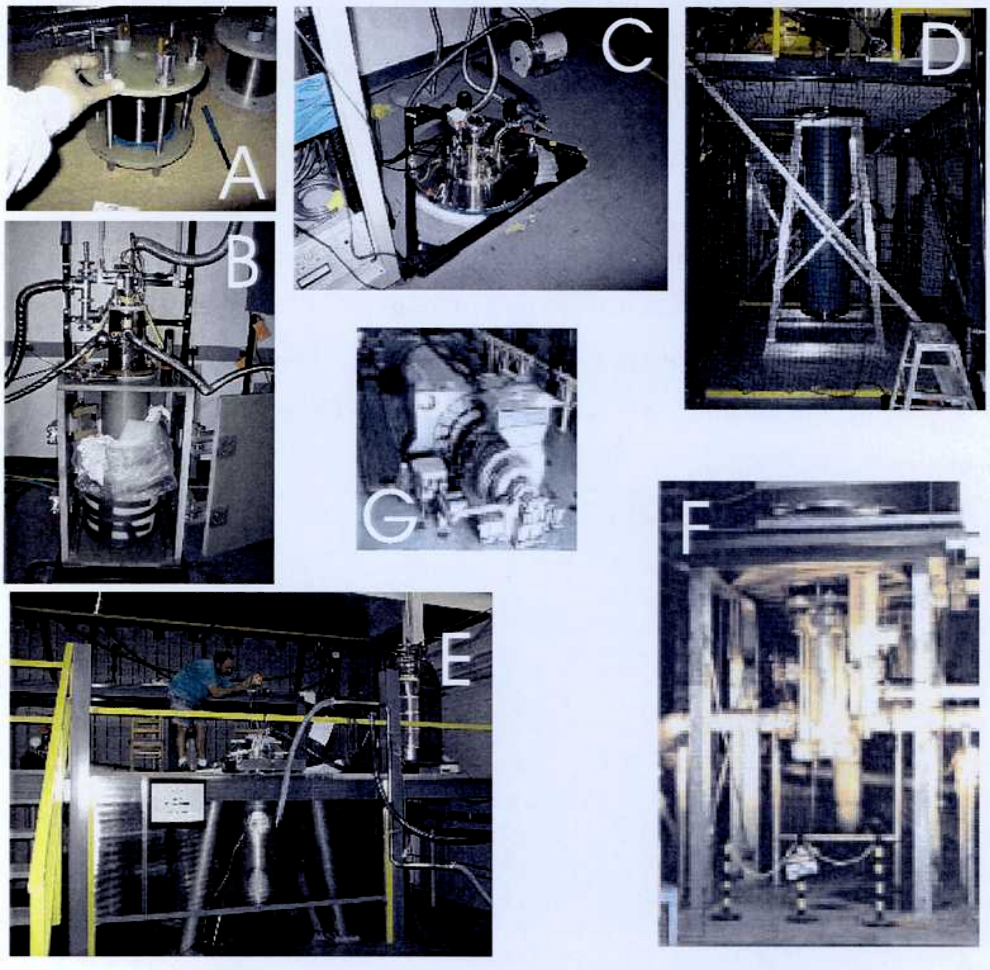

Figura 2.13: Fotografías de diferentes imanes proveedores de altos campos magnéticos en el NHMFL de EEUU. A) y B) 60 T pulsado, C) 15 T superconductor, D) 18 T superconductor, E) 33 T resistivo, F) 45 T híbrido, G) Generador de corriente del imán de 60 T pulso largo.

en su cubículo protector, preparado para una medición (se aprecia el Dewar por encima del cubículo). Éste se utiliza como protección en caso de destrucción del imán durante el pulso.

La foto C de la figura 2.13 muestra el imán superconductor de 15-17 T del NHMFL-LANL. Se observa sólo su parte superior ya que se encuentra bajo el nivel del piso. La foto D muestra el imán superconductor de 18-20 T de dicho laboratorio. Ambos imanes proveen un campo continuo. Para obtener campos continuos más altos se utilizan imanes resistivos, que pueden llegar hasta los 33 T de campo. La foto E muestra dicho imán en el NHMFL de la Universidad del estado de Florida (FSU), Tallahassee, Florida, EEUU. Estos imanes son refrigerados con flujo de agua. Siguiendo en la escala ascendente de tamaño tenemos el imán

híbrido continuo de 45 T (foto F). Éste se compone de un imán exterior superconductor de 12 T con gran tamaño de núcleo central (*bore*), en cuyo interior se coloca un imán resistivo de 33 T, produciendo en total los 45 T de campo continuo.

Para finalizar, y si bien no fue utilizado durante el transcurso de este trabajo por encontrarse fuera de operación, la foto G muestra el generador de corriente del imán pulsado de 60 T, 100 ms de pulso plano, del NHMFL-LANL, que poseerá la posibilidad de llegar hasta los 100 T. El generador y su entorno ocupan todo un edificio de dicho laboratorio.

Con esto finalizamos el capítulo de técnicas experimentales, y en los próximos tres capítulos se detallarán los resultados obtenidos en las mediciones de los sistemas descriptos en el capítulo 1.

Capítulo 3

Calor específico y propiedades termodinámicas en la transición simultánea superconductora y de orden magnético en $La_2CuO_{4,11}$

3.1. Antecedentes del problema

Los metales superconductores simples normales poseen un diagrama de fase simple, sin fases ordenadas que compitan con el estado superconductor. En contraste, los superconductores de alta temperatura crítica (SATCs) pueden poseer fases de bajas temperatura y que usualmente compiten entre sí.[39] Mientras que en algunos compuestos metálicos las únicas dos fases encontradas son la normal (líquido de Fermi) y la superconductora, en los cupratos SATC, y otros sistemas de electrones fuertemente correlacionados, existen diversas fases ordenadas que parecen competir y hasta a veces coexistir. Hay evidencia de que, aparte del estado superconductor con parámetro de orden de simetría tipo d (*d-wave*), existen otros estados tales como antiferromagnéticos (AFM, o de Néel), ondas de densidad de carga (*charge density waves* CDW) unidireccionales (o *stripes* de carga), ondas de densidad de espín (*spin density waves* SDW) incommensuradas (o *stripes* de espín), y aquellas con coexistencia de superconductividad y orden de stripes.[40] tal como hemos visto en la sección 1.2.

La única evidencia directa de orden magnético de stripes en antiferromagnetos dopados proviene de experimentos de difracción de neutrones. Las primeras indicaciones de *stripes* incommensuradas dinámicas de espines se encontraron en el compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [41]

en difracción inelástica de neutrones, y se comprobó luego su conexión con distribuciones similares de carga (stripes de carga).[42] Las SDW estáticas fueron observadas por primera vez cuando Tranquada y colaboradores produjeron en aquel sistema una substitución parcial de La por Nd, lo que induce una distorsión anisotrópica de la estructura cristalina, con lo cual se pensaba anclar las SDW dinámicas.[43]

El experimento de Tranquada y colaboradores parecía evidenciar la idea de que las stripes fluctuantes favorecen el estado superconductor. Cuando añadieron Neodimio para anclar las stripes, la temperatura de transición superconductora cayó abruptamente.[43] El grupo especuló que el orden de stripes estáticas y la superconductividad competían, y que la fase tetragonal de baja temperatura inducida por la sustitución atómica era esencial para el orden magnético estático en estos superconductores. Esta idea se demuestra en el diagrama de fase esquemático presentado en la figura 3.1 en función de la temperatura T, el dopaje de Sr x, y la presión química (mediante dopaje con Nd) y, para $La_{2-x-y}Sr_xNd_yCuO_4$.[44] Se ve que cuando se desarrolla la fase cuyo estado fundamental posee ondas de densidad de espín estáticas inconmensuradas (pico marrón en la figura), la fase superconductora (en color azul) se deprime considerablemente. Al introducir huecos mediante el dopaje con Sr se pasa inicialmente de una fase antiferromagnética de Néel hacia un estado de vidrio de espines (región verde), e incrementando el dopaje (y consecuentemente la densidad de portadores) esa fase desaparece y aparece la fase superconductora. Aquí el orden magnético está inconmensurado con la red cristalográfica y es dinámico, pudiéndose observar mediante difracción inelástica de neutrones. Si en esa fase se dopa al material con Nd, se produciría un anclaje de esas stripes dinámicas con un aumento en la temperatura de orden magnético, y a su vez un decaimiento de la temperatura de transición superconductora (fase marrón en la figura).

Sin embargo, nuevos resultados hicieron desdibujar esta imagen, ya que se ha visto que en ciertos casos hay coexistencia de stripes estáticas y superconductividad.[45] Cuando se toma al material La_2CuO_4 y se lo dopa con oxígeno se obtiene un compuesto que posee la temperatura de transición más alta de la familia, y en experimentos de difracción elástica de neutrones se pueden observar indicios de stripes estáticas en la fase superconductora.[46] Incluso se han observado stripes estáticas en $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, para un x cercano a 1/8.[47] Este material posee a bajas temperaturas una estructura cristalina ortorrómbica, con lo cual

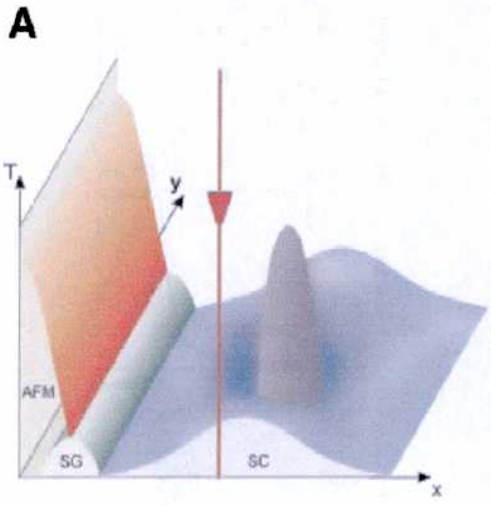

Figura 3.1: Diagrama de fase esquemático para $La_{2-x-y}Sr_xNd_yCuO_4$. Se muestra la evolución con el dopaje con Sr (eje x) desde un estado de Néel antiferromagnético (AFM, rojo) hacia un vidrio de espín (SG, verde), y luego hacia el estado superconductor (SC, azul). El dopaje con Nd (eje y) resulta en la aparición de la fase de stripes estáticos (pico gris). Figura tomada de la ref. [44].

se comprobó que el orden magnético puede existir incluso en ausencia de la fase tetragonal propuesta por Tranquada.

En este contexto, el material dopado con oxígeno La_2CuO_{4+y} es más interesante no sólo porque tiene la T_c más alta de la familia de superconductores de La_2CuO_4 dopados (T_c = 43 K), sino también porque coincide la transición al estado superconductor con la transición al estado de orden magnético de SDW, en contraste con el material co-dopado con Nd en el cual las dos temperaturas estaban bien separadas. De acuerdo con los experimentos de difracción de neutrones y de rotación de espín de muones, hay una transición bien definida al estado magnéticamente ordenado en $T_m = T_c$.[46, 49] Este orden magnético es bidimensional, con la longitud de correlación perpendicular al plano de CuO_2 del orden de 3 veces la distancia entre planos. En la figura 3.2 se puede ver en el panel (a) la intensidad del pico de Bragg (proporcional al cuadrado del parámetro de orden magnético) en función de la temperatura.[48] A campo cero, la aparición del orden magnético coincide con la T_c, como se observa teniendo en cuenta la curva de magnetización del panel (b). Aplicando un campo magnético, el cual suprime el parámetro de orden superconductor, el parámetro de orden magnético crece, como se puede observar en el panel (a) de la figura, en donde la curva para H = 7.5 T supera a la de campo cero, indicando un parámetro de orden

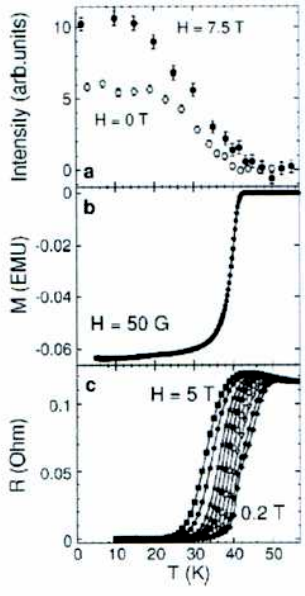

Figura 3.2: (A): Dependencia en temperatura de la intensidad del pico de Bragg en experimentos de difracción elástica de neutrones a distintos campos aplicados para $La_2CuO_{4,11}$. Se nota el aumento de la intensidad del pico con campo magnético. (B) y (C) Magnetización y resistencia vs. temperatura para la misma muestra. Figura extraída de la ref. [48].

magnético aumentado con campo magnético. Esto indica que hay una competencia entre el orden magnético y la superconductividad, a pesar de la proximidad entre T_m y T_c. Se observa el mismo efecto en muestras de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.[50, 51] La figura 3.3 muestra la dependencia con temperatura del cuadrado del momento magnético ordenado a distintos campos. Se puede ver que las curvas a campos crecientes producen un parámetro de orden creciente con campo. También se han observado por encima de T_m, en la fase paramagnética, fluctuaciones de espín dinámicas de larga longitud de coherencia y baja energía.[46]

Se ha visto que la temperatura a la que ese orden magnético estático inconmensurado de desarrolla coincide con T_c. Se han postulado algunas propuestas explicando este comportamiento; algunos autores plantean que las stripes estáticas y la superconductividad están en fases físicamente segregadas o separadas,[39] otros plantean la posibilidad de que estas stripes "estáticas" en realidad estén moviéndose levemente alrededor de un valor medio, dando lugar a la aparente estaticidad de las mismas.[52] Esta coexistencia que se da en algunos cupratos de orden estático inconmensurado de SDW y superconductividad resulta particularmente interesante (pueden encontrarse muy buenas reseñas sobre el tema en las

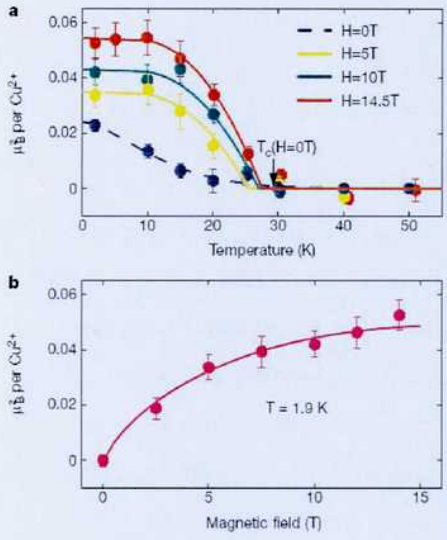

Figura 3.3: (A) Dependencia en temperatura y campo del momento magnético ordenado al cuadrado para $La_{1,9}Sr_{0,1}CuO_4$. La señal a campo cero, en azul, se incrementa por debajo de T_c. También se grafican las señales inducidas por campo a 5 T (amarillo), 10 T (verde) y 14,5 T (rojo). Las líneas son un ajuste de los datos por teoría de campo medio. (B) La señal inducida por campo en función del campo a $T = 2$ K. La figura fue extraída de la ref. [51].

refs. [53] y [54]). En un trabajo reciente de Lee y colaboradores se encontró que el dopaje con oxígeno realza el orden de SDW de una manera análoga al efecto producido por un campo magnético aplicado.[55]

Por lo visto hasta aquí, la mutua interacción entre los grados de libertad de espín y la superconductividad es una parte importante en la investigación actual en superconductores de alta T_c. Con el objeto de llevar algo de luz a la correlación entre superconductividad y magnetismo, hemos realizado mediciones de calor específico con campos magnéticos aplicados de hasta 15 T, y magnetización (hasta 7 T), en monocristales de $La_2CuO_{4,11}$. Además, removimos el oxígeno de una de las muestras disponibles y utilizamos su calor específico para estimar la contribución fonónica al calor específico del material en cuestión. Cuando se substrae dicha contribución, aparece un pico ancho en el calor específico cerca de 50 K, que es independiente de la aplicación de campo magnético y que asociamos a las fluctuaciones de espín (SDW), realzadas por la intervención de grados de libertad de carga. Además, encontramos un pico angosto cerca de la transición superconductora, cuyo ancho, alto, y supresión con campo magnético son consistentes con los resultados para el material superconductor dopado con Sr ($La_{2-x}Sr_xCuO_4$) con similar densidad de huecos. Los resul-

tados en las mediciones de magnetización revelan fuertes fluctuaciones de vórtices cuando aplicamos el campo en la dirección paralela al eje cristalográfico c de la muestra.

3.2. Estructura del La_2CuO_4 y dopaje con oxígeno

Los superconductores de alta temperatura crítica se fabrican mediante el dopado de materiales aislantes de Mott, como el La_2CuO_4, el cual presenta un orden antiferromagnético cuasi-bidimensional (2D) de espines 1/2. Los aislantes de Mott son materiales en donde la teoría de bandas de un electrón predice bandas parcialmente llenas (metálicas), pero sin embargo el material es aislante. El elemento que previene la conducción en estos casos es la correlación fuerte en el movimiento de electrones inducida por la interacción Coulombiana, y puede ser entendida fácilmente usando una aproximación clásica de electrones moviéndose en presencia de interacciones de Coulomb.[54]

Los experimentos de difracción de neutrones en La_2CuO_4 muestran correlaciones de espín instantáneas en los planos de cobre-oxígeno (CuO_2) que persisten hasta muy alta temperatura, a causa de una constante de intercambio en el plano muy fuerte J.[56] A pesar de que el orden AFM tridimensional (3D) que resulta de un acoplamiento débil entre planos se destruye con el dopaje, las correlaciones dinámicas en los planos sobreviven en toda la porción superconductora y subdopada del diagrama de fase.

La estructura del La_2CuO_4 se muestra en la figura 3.4. Los iones de Cu^{2+} de espín 1/2 se ordenan antiferromagnéticamente en los planos CuO_2, como muestra el diagrama para el material no dopado. El eje c está ubicado perpendicular a los planos. En el compuesto con exceso de oxígeno, La_2CuO_{4+y}, éste se intercala entre los planos de CuO_2 formando una onda de densidad sinusoidal periódica a lo largo del eje c. A este comportamiento se lo denomina *staging*, o estratificación periódica. *Stage-n* corresponde a un período de n planos de CuO_2. La muestra estudiada en este trabajo está predominantemente en la fase de *stage-4*, la cual tiene la transición superconductora en $T_c \simeq 43$ K. Por este motivo, el material no admite una variación continua del dopaje de oxígeno, sino que posee bandas prohibidas de miscibilidad. La figura 3.5 muestra el diagrama de fase propuesto de temperatura vs. dopaje (panel B) en contraste con el obtenido para $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.[57] Las regiones blancas del diagrama no son accesibles experimentalmente. Acompañando la estratificación periódica existe también un cambio periódico del ángulo que forma el octaedro de oxígeno interplanar

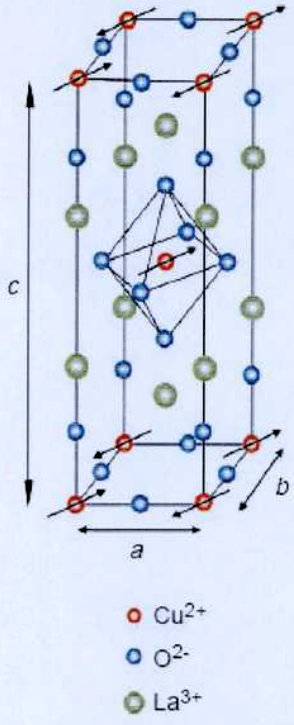

Figura 3.4: Estructura esquemática de la celda unidad tetragonal del La_2CuO_4. Las flechas de los átomos de cobre representan a sus espines. La figura fue extraída de la ref. [57].

con el eje c, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.6 para el material en la fase de *stage*-6.[57]

Como ya se vio en la sección anterior, el comienzo de la fase de ordenamiento magnético de largo alcance coincide con el comienzo de la superconductividad. Es de destacar que la temperatura de transición superconductora $T_c = 43$ K es mayor que la del compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ óptimamente dopado, lo que probablemente se deba a la ausencia de desorden provenientes de una distribución aleatoria de dopantes Sr^{2+} en este último. Los experimentos de difracción de neutrones realizados anteriormente no muestran ningún gap en las excitaciones de espín para esta muestra.[46]

3.3. Detalles experimentales

3.3.1. Técnicas experimentales

Las mediciones de calor específico se realizaron con un calorímetro de membrana fina de nitruro de silicio (SiN), en campos magnéticos aplicados paralela y perpendicularmente al

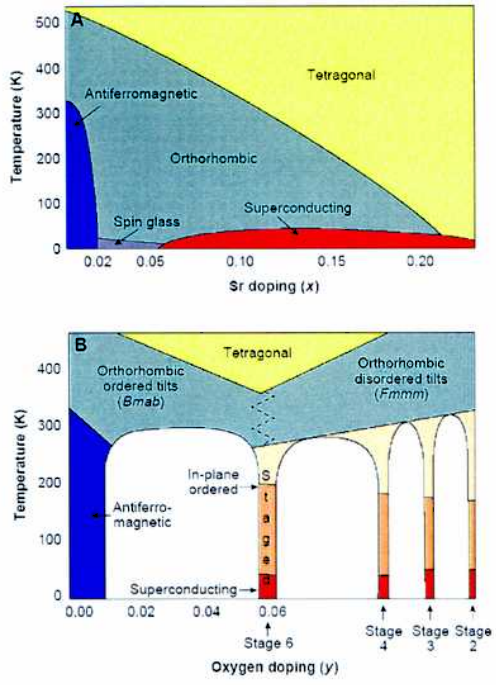

Figura 3.5: Comparación entre el diagrama de fase esquemático para $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (panel A) y el diagrama propuesto para La_2CuO_{4+y} (panel B). La figura fue extraída de la ref. [57].

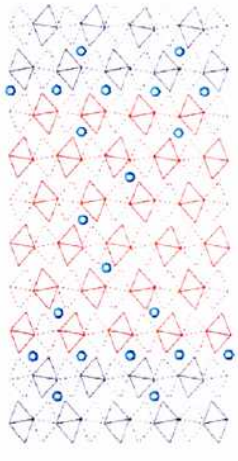

Figura 3.6: Figura esquemática de la inclinación de la estructura de los octaedros de CuO_6 para el La_2CuO_{4+y} en la fase de *stage*-6. Las diferentes sombras de los octaedros corresponden a diferentes dominios de inclinación. Los círculos azules corresponden al oxígeno intersticial, y los octaedros en líneas de puntos están en un plano inferior al del papel. La figura fue extraída de la ref. [57].

eje c de la muestra, mediante un imán superconductor de 15 T. El funcionamiento, así como la construcción de estos microcalorímetros se ha estudiado en el capítulo 2. A efectos de que este capítulo sea autocontenido describiremos brevemente el dispositivo utilizado. Los microcalorímetros consisten en un marco de silicio de 11 × 11 mm^2 que posee una membrana de 5 × 5 mm^2 de 1 μm de espesor.[34] Del lado frontal de la membrana hay un resistor de platino (calefactor) y tres termómetros diferentes (uno de platino para altas temperaturas y dos de una composición de Nb y Si para bajas temperaturas). En el reverso de la membrana se deposita una capa conductora de oro cuya función es termalizar los termómetros y el calefactor, y sobre ésta se adhiere la muestra con un compuesto conductor térmico. Estos microcalorímetros poseen una muy baja capacidad calorífica agregada (*addenda*), lo cual permite la medición de muestras muy pequeñas (por debajo del miligramo), películas delgadas o cambios pequeños en el calor específico de muestras masivas, en donde se necesita una baja capacidad calorífica agregada.[34] En trabajos recientes se vio que en estos dispositivos ni la conductancia térmica de la membrana ni la capacidad calorífica agregada cambia significativamente con campos magnéticos de hasta 8 T,[58] mientras que nuestras mediciones no muestran cambios significativos hasta 15 T. Los termómetros en las membranas se calibraron contra un termómetro Cernox (de la marca *LakeShore*) con calibración de fábrica. El método que se utilizó para la medición del calor específico fue la técnica del tiempo de relajación térmica, descripta en el capítulo 2.[32] Las mediciones de magnetización se realizaron en un magnetómetro comercial SQUID (de la marca *Quantum Desing*) de 7 T, usando una longitud de escaneo de 4 cm (magnetización longitudinal), con campos aplicados paralelos y perpendiculares al eje c.

3.3.2. Preparación y caracterización de la muestra

Los cristales de $La_2CuO_{4.11}$ se crecieron utilizando la técnica de zona de flotación de solvente ambulante (*traveling solvent floating zone*), y luego oxidados en una celda electroquímica, como se explica en ref. [46]. Los resultados de los análisis termogravimétricos arrojan un exceso de oxígeno $y = 0.11$. En el presente trabajo se estudió un monocristal de $La_2CuO_{4.11}$ de 3.06 mg y con dimensiones 0.6 × 0.6 × 1.4 mm^3, en donde el eje c se halla a lo largo de la dimensión más extensa. Esta muestra es un trozo pequeño de la muestra utilizada en experimentos anteriores de difracción de neutrones.[46, 48]

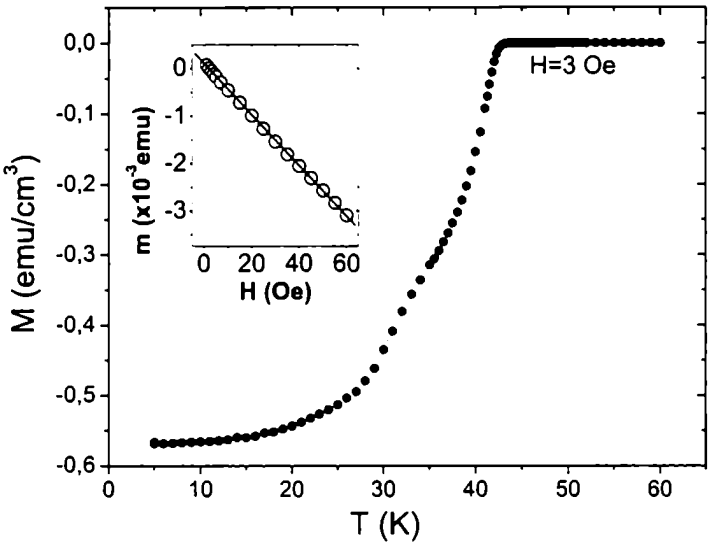

Figura 3.7: Curva de magnetización vs. temperatura para un campo aplicado de 3 Oe. El comienzo de la señal diamagnética está a 43 K. La estructura de la curva a temperaturas bajas indica la probable presencia de una pequeña cantidad de material en la fase de *stage*-6. Cuadro interno: Momento magnético vs. campo magnético para bajos campos (para $T = 5$ K): la recta es un ajuste lineal de los datos. Ambas curvas fueron tomadas enfriando sin campo magnético (ZFC).

La muestra presenta el comienzo de una señal diamagnética a 43 K en mediciones de magnetización con un campo aplicado de 0.3 mT (panel principal de la figura 3.7). La estructura que se observa alrededor de 32 K puede provenir de inclusiones de la fase de *stage*-6 (menos del 10 % del volumen), con una T_c de 32 K.

Estimamos el volumen superconductor a 5 K de la pendiente de la curva de momento magnético vs. campo para campos bajos (cuadro interno de figura 3.7), corregido por un factor demagnetizante de 1/3 correspondiente a una esfera. El volumen calculado de esta manera resultó ser de 0.45 mm^3, muy cercano al volumen de la muestra calculado en base a su masa, de 0.43 mm^3. A pesar de que el volumen superconductor calculado de esta manera puede estar afectado por efectos de apantallamiento, la altura de la anomalía en el calor específico en la transición (ver sección 3.4.1) indica que en la muestra la superconductividad es un efecto extensivo que se desarrolla en todo el volumen.

Para crear la muestra desoxigenada, se tomó un trozo de 0.5 mg de una muestra dopada con oxígeno, y se lo sometió a una atmósfera de Ar a 500 °C por 2 horas. Este procedimiento elimina el exceso de oxígeno y resulta en el material no dopado La_2CuO_4. Usamos esa

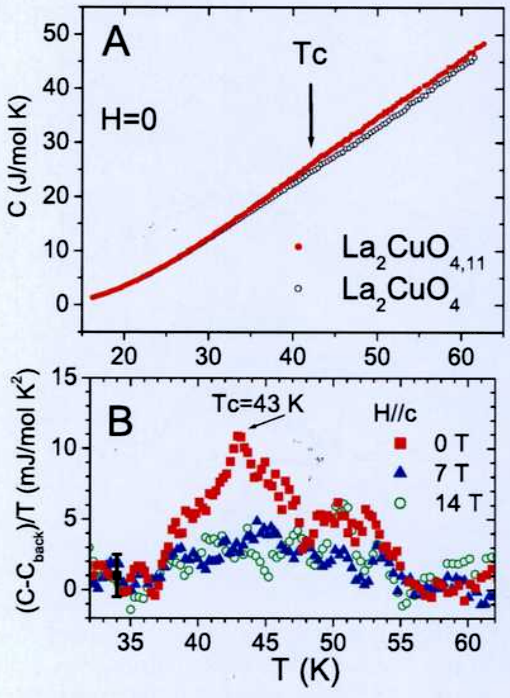

Figura 3.8: A) Calor específico vs. temperatura a campo cero para $La_2CuO_{4,11}$ (superconductor) y La_2CuO_4 (aislante). Para calcular el calor específico de ambos compuestos se consideraron sus respectivas masas moleculares. La flecha indica la posición de la transición superconductora para la primera curva. B) Calor específico dividido por la temperatura por sobre el fondo a campos magnéticos de 0, 7 y 14 T paralelos al eje c. Se restó el mismo fondo lineal en T en las tres curvas. Las barras de error muestran la dispersión típica de los puntos, ± 2 mJ/mol K^2.

muestra para obtener la contribución fonónica en el calor específico, como se discute en la próxima sección. Hacemos notar aquí que el calor específico de las dos muestras concuerdan muy bien a bajas temperaturas sin necesidad de ningún ajuste.

3.4. Resultados

3.4.1. Experimentos de calor específico

La figura 3.8A muestra los datos de calor específico para el cristal de $La_2CuO_{4,11}$ junto con los datos del cristal desoxigenado de La_2CuO_4 a campo cero. La flecha indica la anomalía en la transición superconductora de la primer curva. Para tener una idea más clara de la contribución proveniente de la superconductividad, a dicha curva le restamos un fondo lineal en temperatura (C_{back}) entre 30 y 60 K. Realizamos estas mediciones en campos

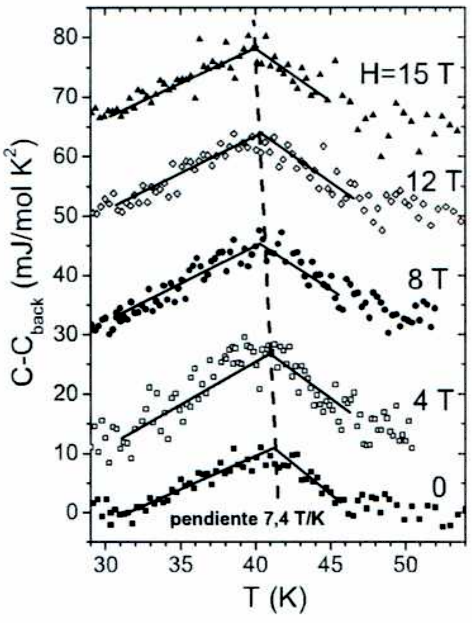

Figura 3.9: Gráfico similar al de la figura 3.8B, con campos de hasta 15 T aplicados en el plano. Las curvas han sido desplazadas por claridad, y las líneas dibujadas son guías para el ojo. La línea de trazos muestra el corrimiento de la transición superconductora con campo.

de 0, 7 y 14 T aplicados paralelos al eje c, mostrándose los resultados en la figura 3.8B, donde se grafica $(C\text{-}C_{back})/T$ en función de la temperatura. Este método ya fue utilizado por otros grupos para dilucidar la anomalía en la transición.[59, 60, 61] Se puede observar un pico a 43 K, con un semiancho de 5 K, que asociamos con la transición superconductora. La altura del pico, de 10 mJ mol^{-1} K^{-1}, que es de sólo un 2 % del calor específico total a 43 K, es consistente con otras mediciones del calor específico en $La_2CuO_{4,093}$,[61] y $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$.[60, 62] Esta anomalía desaparece en campos de 7 y 14 T paralelos al eje c, como se observa en la figura. Para estas últimas curvas, la transición se borronea y no hay rastros de una anomalía en todo el rango medido.

En la figura 3.9 mostramos el calor específico medido en campos aplicados perpendiculares al eje c (en el plano). Como antes, hemos sustraído un fondo lineal y graficamos $(C\text{-}C_{back})/T$ vs. T. Las curvas han sido desplazadas por claridad. En esta configuración el pico se observa para todos los campos, notándose sólo un desplazamiento hacia temperaturas menores al aumentar H (el cual se marca en el gráfico con una línea de trazos). Este

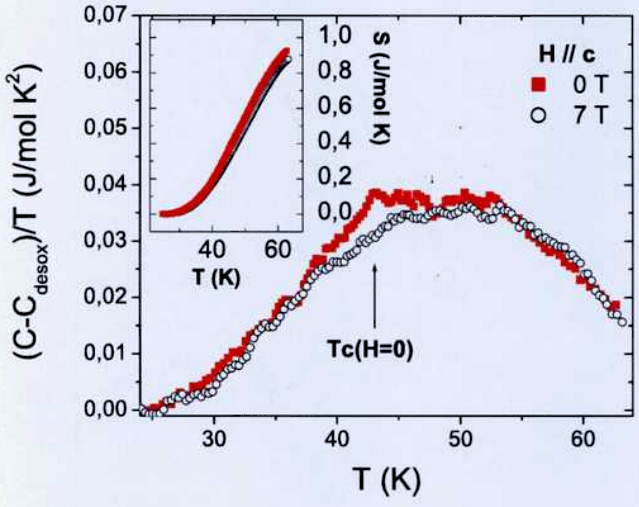

Figura 3.10: Calor específico en $La_2CuO_{4,11}$ con el de la muestra desoxigenada restado, a campo cero y con un campo de 7 T aplicado paralelo al eje c. La transición superconductora está indicada con una flecha. El cuadro interno muestra la entropía asociada con el exceso de calor específico.

desplazamiento tiene una pendiente de 0,13 K/T.

Hasta aquí, tenemos un pico claramente asociado a la transición superconductora, observado en la figura 3.8B. Sin embargo, de la observación de las dos curvas en la figura 3.8A se encuentra que existe una contribución extra al calor específico para la curva del material dopado con oxígeno, ya que las mismas se van apartando al aumentar la temperatura a partir de los 30 K. Si restamos esas dos curvas obtenemos un gráfico del exceso de calor específico que mostramos en la figura 3.10 (donde se observa esta resta para $H = 0$ y 7 T). Las dos curvas se superponen en todo el rango dentro de la incerteza experimental, excepto por la transición superconductora presente en la curva a campo cero (indicada con una flecha). El cuadro de la figura 3.10 muestra la entropía asociada a este exceso de calor específico, que fue obtenida por integración numérica de la curva principal. La entropía a 65 K es de 0,93 J mol^{-1} K^{-1}, aproximadamente un 20 % de la esperada para un sistema de espín 1/2 ($R \ln(2S+1) = 5{,}76$ J mol^{-1} K^{-1}).

Quiero destacar aquí una vez más la diferencia entre las figuras 3.8B y 3.10. La primera destaca la transición superconductora, permitiendo determinar la altura de la anomalía y compararla con otras determinaciones de ésta. La segunda, destaca el exceso de calor

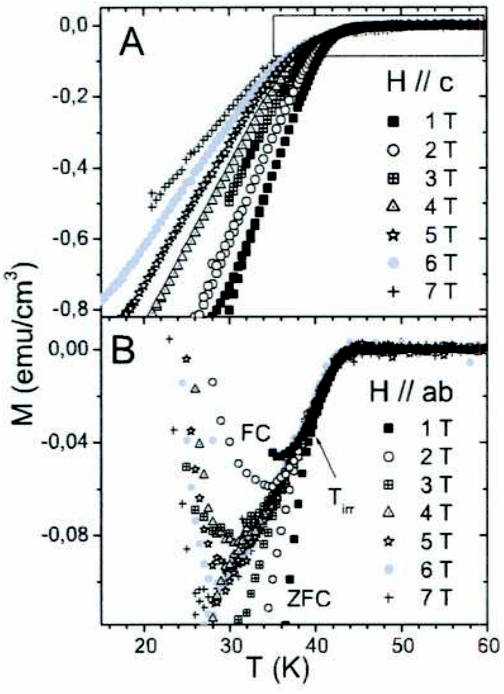

Figura 3.11: Curvas de magnetización vs. temperatura para campos paralelos (A) y perpendiculares (B) al eje c. FC y ZFC indican respectivamente *field cooled* y *zero field cooled*. T_{irr} es la temperatura de irreversibilidad (mostrada para el caso de $H = 1$ T). El rectángulo se expande en la figura 3.12.

específico presente en la muestra dopada con oxígeno tomando como referencia a la muestra estequiométrica (que referimos como desoxigenada). La discusión del origen de este exceso de calor específico y su relevancia se puede encontrar en la sección 3.5.1.

3.4.2. Experimentos de magnetización

También hemos realizado mediciones de magnetización en el mismo cristal que se utilizó en las mediciones de calor específico para las dos orientaciones de campo magnético. La figura 3.11 muestra los resultados para campo aplicado paralelo (panel A) y perpendicular (panel B) al eje c. En esta última orientación se observó un comportamiento irreversible, y las curvas tomadas enfriando sin campo (ZFC por sus siglas en inglés *zero field cooled*) y con campo (FC, *field cooled*) se juntan en lo que se conoce como temperatura de irreversibilidad T_{irr} (indicada en el gráfico para $H = 1$ T). En la región reversible ($T > T_{irr}$) las curvas para distintos campos son indistinguibles dentro de la incerteza experimental. Este

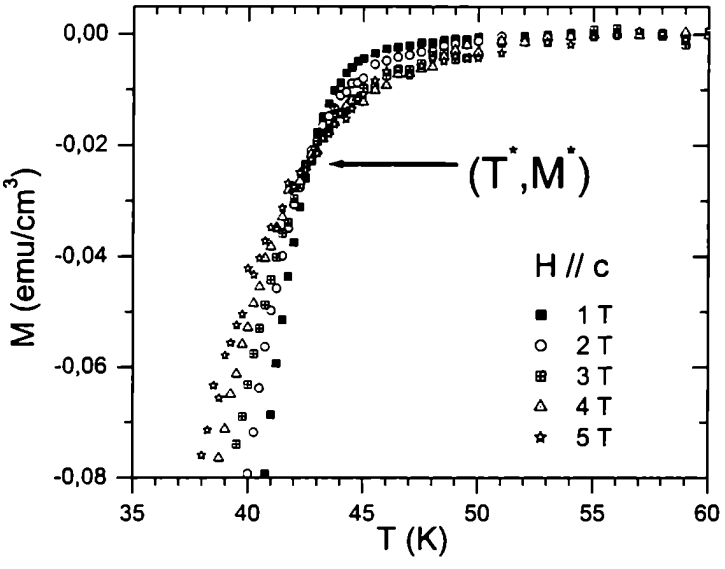

Figura 3.12: Expansión de la región rectangular marcada en la figura 3.11 ($H \| c$). El punto de cruce de estas curvas es una característica distintiva del efecto de fluctuaciones de vórtices. Se indican la temperatura y magnetización características T^* y M^*.

comportamiento es consistente con las mediciones de calor específico, que muestran sólo un desplazamiento muy pequeño de la temperatura de transición con campo.

Para campos aplicados paralelos al eje c, el panel A de la figura 3.11 nos muestra la región reversible de la magnetización para campos de hasta 7 T. Nótese en este caso que la escala en el eje de las ordenadas es diez veces mayor que la que se utilizó en el panel **B**. Para mayor claridad, expandimos el rectángulo marcado en otra figura (fig. 3.12). Se observa en esta expansión un claro punto de cruce en todas las curvas hasta 5 T (no se graficaron las de 6 y 7 T, ver sección 3.5.2), en donde marcamos la temperatura característica de cruce, que llamaremos $T^* = 42.5$ K, y la magnetización característica $M^* = -0.023$ emu/cm^3. Este punto de cruce es una característica distintiva de sistemas con fluctuaciones de vórtices.[63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71] La discusión pertinente a estas fluctuaciones de vórtices se pueden encontrar en la sección 3.5.2.

3.5. Discusión

3.5.1. Fluctuaciones de espín 2D

Discutiremos primero las mediciones de calor específico. Una de las características de la muestra superconductora de $La_2CuO_{4.11}$ es la ausencia de una contribución magnética evidente a la temperatura de orden simultáneo de 43 K. Se ha visto ya que identificamos una pequeña anomalía debida a la superconductividad. Sin embargo, no observamos ninguna anomalía asociada al comienzo simultáneo de orden magnético estático incommensurado ni en ausencia ni en presencia de campo magnético hasta 15 T. Esto puede deberse a las siguientes razones: (a) la entropía recuperada en la transición magnética es muy pequeña, como en el compuesto matriz,[72] o (b) la entropía es significativa pero distribuida en un rango de temperaturas amplio. Para dilucidar este dilema es que medimos la muestra desoxigenada para obtener la contribución de fonones al calor específico y obtuvimos el gráfico presentado en la figura 3.10.

La muestra aislante tiene dos contribuciones al calor específico a bajas temperaturas: fonones y magnones. La contribución de magnones (C_m) para el La_2CuO_4 no dopado se puede estimar usando la teoría lineal de ondas de espín para una red antiferromagnética cuadrada 2D de espines, resultando (ver ref. [72])

$$C_m = 2.385 \text{ J mol K} \left(\frac{k_B}{J}\right)^2 T^2 \tag{3.1}$$

En donde k_B es la constante de Boltzmann. Tomando $J/k_B \sim 1500$ K, la ecuación 3.1 lleva a $C_m = 1.8$ mJ mol^{-1} K^{-1} a 40 K, valor que es cuatro órdenes de magnitud menor que la contribución de fonones a esa temperatura (20 J mol^{-1} K^{-1}), y muy por debajo de la resolución experimental. Podemos utilizar entonces el calor específico de la muestra no dopada como un fondo de origen fonónico, dando lugar al gráfico de exceso de calor específico debido al doping de la figura 3.10.

El resultado de dopar al compuesto con oxígeno puede dar lugar a tres efectos que podrían contribuir al calor específico: (1) cambios en el espectro vibracional a causa del exceso de oxígeno, (2) excitaciones de portadores libres, y (3) cambios en el espectro de excitaciones magnéticas. La estratificación modulada del oxígeno (ver sección 3.2) se encuentra acompañada por un cambio periódico de la dirección del ángulo de inclinación del octaedro de CuO_6 con respecto al eje c. Esto causará un cambio pequeño en el espectro de

fonones. Se han visto estos cambios en algunos trabajos en el material $YBa_2Cu_3O_{6+y}$,[73] y aunque la magnitud de ese cambio es similar a la hallada por nosotros, el signo de ese cambio es contrario al nuestro. De todas maneras resulta difícil realizar una comparación directa de los dos sistemas ya que los átomos de oxígeno ocupan distintos sitios en sus redes cristalinas: intersticiales en La_2CuO_{4+y}, y sitios de cadena en $YBa_2Cu_3O_{6+y}$. El pico ancho es una reminiscencia de una anomalía de Schottky para un sistema con un número finito de estados excitados, como un momento de espín 1/2 en un campo magnético. De la temperatura del pico podemos deducir que, de existir un sistema de dos niveles responsable del exceso de calor específico, la separación entre los dos niveles sería de aprox. 7 meV. Si bien no podemos descartar que el oxígeno intersticial tenga un sistema de dos niveles asociado, creemos que es más probable que ese exceso de calor específico esté asociado con una componente desordenada del sistema de espines, como se discute más abajo.

La contribución al calor específico de los portadores libres es muy pequeña. Una estimación utilizando la teoría BCS nos arroja $\gamma = \Delta\ C\ /\ 1.43\ T_c \approx 6$ mJ mol^{-1} K^{-1}, mucho menos que el valor observado.[74] Tampoco se espera que la contribución de portadores libres dé como resultado un pico en el calor específico.

Lo que sugerimos, entonces, es que el exceso de calor específico mostrado en la figura 3.10 proviene de un cambio en el espectro de excitaciones de espín que resulta del dopado con oxígeno. Una posibilidad interesante sería, por ejemplo, la reducción de la interacción de intercambio J entre iones de Cu^{2+} ($s = 1/2$) inducida por la presencia de oxígeno intersticial. La contribución de los espines al calor específico en un sistema 2D antiferromagnético de red cuadrada (QHA, del inglés *quantum Heisemberg Antiferromagnet*) se vuelve importante a temperaturas del orden de la constante de intercambio en el plano, J. En simulaciones realizadas por el método de Monte Carlo se puede ver que el calor específico en estos casos tiene un pico a $k_BT \simeq 0.6\ J$.[75, 71, 76] Ya que el pico de la figura 3.10 esta a 50 K, si atribuimos este pico a un sistema QHA eso implicaría que el J se suprime de un valor de $\approx$135 meV a $\approx$ 7 meV con el dopado. Esto contradice resultados de experimentos de difracción de neutrones. La longitud de correlación magnética instantánea, medida integrando sobre todas las energías hasta 100 meV, es casi constante como función de la temperatura en el compuesto levemente u óptimamente dopado $La_{2-x}S_xrCuO_4$.[56] Si J fuera reducido por el dopado hasta 7 meV, esa longitud de correlación debería aumentar al bajar la tem-

peratura. Aunque la longitud de correlación magnética instantánea no ha sido medida en el La_2CuO_{4-y}, su dinámica magnética es muy similar al $La_{2-x}S_xrCuO_4$ levemente dopado.[46] Además, se han medido los anchos en el espacio q de los picos de fluctuaciones magnéticas asociados con el orden de SDW y no se encontró ningún incremento hasta 9 meV. Esto nos permite poner un límite inferior para J en el superconductor de 60 meV ($\sim$ 600 K).[77] Se puede concluir entonces que ese exceso de calor específico no se puede explicar mediante un modelo QHA con J reducido.

Los resultados de difracción de neutrones nos muestran que el orden magnético por debajo de la temperatura de transición de SDW se incrementa cuando se aplica campo magnético (ver sección 3.1).[48] Sin embargo, el exceso de calor específico que encontramos no depende del campo magnético aplicado, salvo por la pequeña anomalía superconductora. Este hecho nos lleva a concluir que la anomalía observada no puede ser atribuida *solamente* a las fluctuaciones del momento magnético ordenado cerca de la transición de fase de SDW. No esperaríamos una contribución de este tipo ya que las correlaciones de espín se establecen a una temperatura mucho mayor (de al menos 600 K, como vimos más arriba), y no habría suficiente entropía a 50 K para observar un pico experimentalmente. Esto nos revela que debe haber una interrelación entre el magnetismo y otros grados de libertad, en particular los que provienen de la carga semilocalizada que se activan a la temperatura de transición superconductora.

Hay una conexión entre este exceso de calor específico y la susceptibilidad magnética (función de la frecuencia) $\chi''(\omega)$ medida por difracción de neutrones alrededor del punto (π, π) en el $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ levemente dopado. Las curvas muestran un máximo cuando la energía transferida se reduce, alrededor de 7 meV, antes de descender a cero a energías bajas. Este máximo es más pronunciado cerca de la temperatura de transición superconductora.[44] Este comportamiento nos muestra que hay un incremento de las fluctuaciones de espín en (π, π) a $\sim$ 7 meV en $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ de densidad de huecos similar a la del $La_2CuO_{4.11}$ estudiado en este trabajo. La susceptibilidad alrededor de (π, π) para el $La_2CuO_{4.11}$ no muestra este máximo, siendo más bien constante a bajas energías. Para este material $\chi''(\omega)$ se ve realzada con respecto a la del $La_2CuO_{4.11}$ debido a los magnones asociados al orden estático inconmensurado de SDW. Sin embargo, los experimentos de muones muestran que el orden magnético local se desarrolla completamente sólo en un

40 % de los sitios de muones.[49, 48] El restante 60 % de la muestra, que tiene un momento ordenado pequeño, es probable que tenga excitaciones de espín similares a las del $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ con x= 0.14, y deberían exhibir fluctuaciones de espín aumentadas a aprox. 7 meV. Especulamos, entonces, que la anomalía ancha en el calor específico refleja estas fluctuaciones magnéticas que provienen del sistema de espín 1/2 desordenado.

Por lo antedicho, el gran aumento de fluctuaciones de espín observado en los experimentos debe ser necesariamente el resultado de una interacción cooperativa entre grados de libertad de la carga (semilocalizada en las stripes) y de espín (fluctuaciones dinámicas). Esta correlación intrínseca podría dar claves para el entendimiento del mecanismo de la superconductividad en estos materiales.[3] La escala de energía relevante para los grados de libertad de carga está dada por la transición superconductora a T_c= 43 K, cercana a la temperatura en donde se observa el exceso de calor específico. El ancho de este máximo está relacionado con el muy débil acoplamiento entre planos, que produce una reducción de la dimensionalidad del sistema magnético y el aumento de las fluctuaciones que esto conlleva.

En cuanto a la desaparición del pico de calor específico en T_c con campos aplicados paralelos al eje c, ésta ha sido observada casi universalmente en los cupratos SATC.[78, 79, 80, 81, 62] Se han propuesto muchos mecanismos para explicar este efecto, incluyendo la posible bidimensionalidad de la transición superconductora en cupratos laminares SATC y posibles efectos de tamaño finito (ver, por ejemplo, ref. [65]). Todos estos efectos son anisotrópicos y resultan en la supresión de la anomalía del calor específico en la transición superconductora en campos paralelos al eje c.

3.5.2. Transición superconductora

En esta sección discutiremos el comportamiento de la magnetización y el calor específico cerca de la transición superconductora. Las fluctuaciones de vórtices en los SATCs se observaron en $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$,[63, 64] $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [65, 68] y $La_{2-x}Sr_xCuO_4$,[69, 70] entre otros. En el contexto de esta sección usaremos el término *fluctuaciones de vórtices* para referirnos a fluctuaciones en la *posición espacial* de las líneas de flujo magnético. Existen algunos estudios teóricos, basados en la energía libre de Ginzburg-Landau (GL), en donde se explica la aparición del punto de cruce T^* en donde la magnetización M^* es indepen-

diente del campo magnético.[66, 67] De los valores empíricos de T^* y M^* se puede estimar la longitud de correlación en el eje c de estas fluctuaciones en la posición de los vórtices, usando la expresión de las refs. [66] y [67]:

$$-M^* = -M(T^*) = \frac{k_B T^*}{\Phi_o l_c} A \tag{3.2}$$

en donde k_B es la constante de Boltzmann, Φ_o el cuanto de flujo, l_c la longitud de correlación para las fluctuaciones, y la constante A se aproxima a 1. En nuestro caso encontramos una longitud de correlación $l_c \approx 125$ Å, aproximadamente 20 veces la separación entre planos (~ 7 Å), lo que sugiere que las fluctuaciones en nuestro sistema poseen un carácter tridimensional. Para comparar, esa longitud en $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ con un contenido de Sr $x = 0.14$ es $l_c \approx 60$ Å, si tomamos los datos publicados en ref. [70]. Este valor es la mitad del obtenido por nosotros. También estimamos la longitud de penetración $\lambda_0 = \lambda_{ab}(T=0)$, encontrando que para nuestro material ($\lambda_0 \approx$ 3800-4000 Å) es mayor que para el compuesto dopado con Sr ($\lambda_0 \approx$ 2000-2500 Å).[82, 83] El valor hallado de lambda coincide con valores reportados en trabajos anteriores para La_2CuO_{4+y} pulverizado ($y \leq 0.13$ y $\lambda_0 \approx 4200$ Å).[84] Para el compuesto dopado con Sr ($x = 0.15$), $\lambda_0 \approx$ 2000-2500 Å.[82, 83] La estimación de lambda fue hecha en base a curvas de magnetización vs. campo magnético, que medimos separadamente pero no se incluyen en esta tesis.[66]

Algunas propiedades físicas muestran un comportamiento de escaleo (*scaling*) cuando las fluctuaciones dominan el sistema.[85] En particular, se espera que las curvas de magnetización vs. temperatura tomadas a varios campos colapsen en una sola función cuando se grafican las variables (ver refs. [65, 68, 70])

$$\frac{M}{(TH)^s} \; vs. \frac{[T - T_c(H)]}{(TH)^s} \, . \tag{3.3}$$

Aquí, el exponente s es 1/2 para fluctuaciones 2D, y 2/3 para comportamiento 3D. La función $T_c(H)$, la temperatura de transición en función del campo, se elige adecuadamente para optimizar el escaleo.

La figura 3.13 muestra el escaleo de las variables en la ecuación (3.3) para comportamiento 3D (panel A) y 2D (panel B), en campos de hasta 5 T. Las diferencias entre las distintas curvas en el caso 2D son apreciables, y no es posible encontrar una $T_c(H)$ que haga que las curvas colapsen. En contraste, el panel A muestra el escaleo 3D, para el cual todas

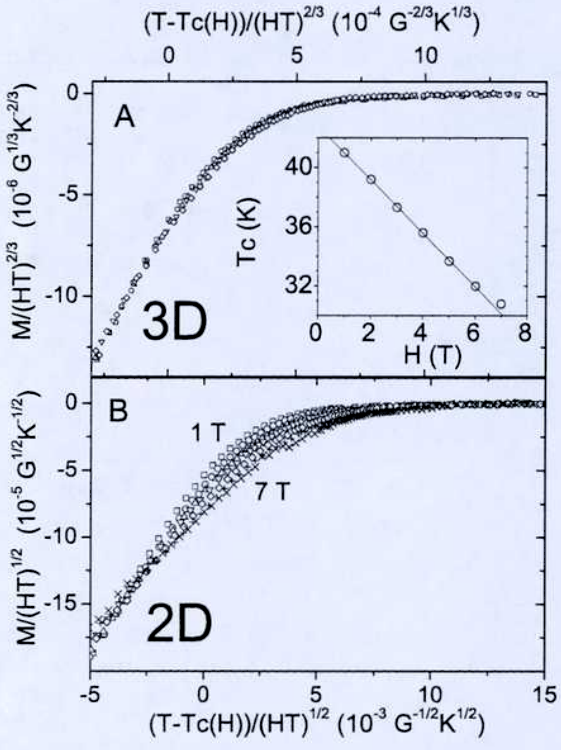

Figura 3.13: Escaleo de las variables de la ecuación (3.3) para fluctuaciones de vórtices 3D (A) y 2D (B). El escaleo funciona bien en el gráfico 3D hasta 5 T. El cuadro interno muestra la función $T_c(H)$ utilizada en el escaleo 3D. Todas las curvas fueron tomadas en ZFC.

las curvas hasta 5 T colapsan dentro del error experimental. El cuadro de la figura 3.13 muestra la función $T_c(H)$ utilizada en el escaleo. Las curvas de 6 y 7 T no se muestran ya que se nota una desviación del comportamiento 3D a esos campos, probablemente debido a un apartamiento del comportamiento de escaleo.

La figura 3.13 nos indica que nuestro sistema presenta fluctuaciones 3D de vórtices en campos aplicados de hasta 5 T. El parámetro fundamental que gobierna la intensidad de las fluctuaciones térmicas es el número de Ginzburg, $G_i = \left[T_c/H_c^2(0)\varepsilon\xi^3(0)\right]^2/2$, en donde H_c es el campo crítico termodinámico, ε el parámetro de anisotropía y ξ la longitud de coherencia de GL.[86] En base a los parámetros hallados en el material en estudio podemos estimar un número de Ginzburg $G_i \approx 0{,}07$, que junto con la temperatura de transición $T_c = 42$ K nos dan una región crítica de ancho $\Delta T = G_i T_c \approx 3$ K. Esto esta reflejado en los gráficos de la figura 3.13, en donde se grafica una región de temperatura alrededor de T_c de tamaño comparable a la región crítica. En campos más altos las fluctuaciones siguen presentes pero su dimensionalidad se obscurece, probablemente debido a un cambio de comportamiento

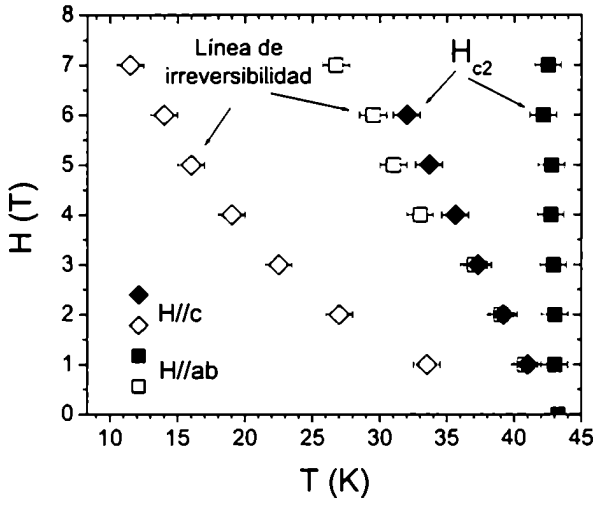

Figura 3.14: Diagrama de fase del experimento de magnetización. Los símbolos vacíos representan la línea de irreversibilidad. Los símbolos llenos, H_{c2}. Los cuadrados son para $H \perp c$ y los diamantes para $H \parallel c$.

de 3D a 2D.[69, 86] aunque clarificar este punto requeriría más investigación.

Como hemos mencionado anteriormente, este comportamiento de escaleo es común a diferentes SATC, incluyendo al $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y el $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. También queremos remarcar que la naturaleza 3D de las líneas de flujo sirve como una confirmación extra de la homogeneidad del dopaje en la muestra. A pesar de la estratificación de la densidad de oxígeno asociada al *staging* (ver sección 3.2), sabemos por experimentos de neutrones y de resonancia nuclear que el grado de dopaje de los planos Cu-O es tan homogéneo como en la mejor de las muestras de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.[46, 48] La existencia de líneas de flujo con una longitud de correlación de 20 capas de Cu-O sirve como una confirmación adicional de esta conclusión.

Por completitud, en la figura 3.14 presentamos el diagrama de fase construido con los datos de magnetización. La línea de irreversibilidad se tomó de la unión de las curvas tomadas para ZFC y FC, la línea de H_{c2} para $H \parallel c$ se tomó del escaleo 3D (panel interno de la figura 3.13), y la línea de H_{c2} para $H \perp c$ de la extrapolación de la magnetización reversible a cero. Notamos aquí que se obtuvieron valores muy similares para $H_{c2}(T)(H \parallel c)$ en mediciones de transporte en la misma muestra.[48]

3.6. Sumario

En este capítulo hemos presentado mediciones de magnetización y calor específico en un monocristal de $La_2CuO_{4.11}$ en campos magnéticos de hasta 15 T. Se ha observado un pico ancho centrado en 50 K en el calor específico cuando se le substrae el calor específico de una muestra desoxigenada. Atribuimos este pico a las fluctuaciones en el sistema desordenado de espines asociado con el superconductor sub-dopado u óptimamente dopado. El efecto de estas fluctuaciones posiblemente se ve realzado por la interacción entre los grados de libertad de carga y espín. En la transición superconductora encontramos que el pico de calor específico asociado con el comienzo del estado superconductor se ensancha en campos aplicados paralelos al eje c. Los datos de magnetización muestran evidencias de fluctuaciones en la posición de los vórtices con una longitud de correlación de 20 capas de Cu-O. El escaleo 3D ajusta los datos con una función lineal H_{c2} hasta 5 T.

Capítulo 4

Transición de dimerización en conductores moleculares basados en radicales neutros

4.1. antecedentes del problema

Como hemos visto en la sección 1.3, en los últimos tiempos se ha prestado mucha atención a una nueva clase de conductor orgánico debido a su potencial aplicación como base para nuevos tipos de dispositivos electrónicos.[5] Estos conductores orgánicos se basan en radicales neutros espiro-bifenalenilos. Las moléculas orgánicas radicales neutras poseen un electrón no apareado, y se han propuesto como las unidades básicas para la construcción de conductores orgánicos que se comporten como metales monoatómicos.[87, 88] El primer radical neutro sintetizado de bifenalenilo, formado con unidades del grupo hexilo, posee la mayor conductividad eléctrica para una molécula orgánica neutra.[89] Los formados en base a etilo y butilo presentan una transición de dimerización estructural acompañada de cambios abruptos en tres propiedades físicas, con una fase de bajas temperaturas donde el material es conductor, opaco en el infrarrojo y posee una baja susceptibilidad magnética (estado de bajo paramagnetismo, EBP), y una fase de altas temperaturas en donde el material es aislante, transparente al infrarrojo y paramagnético (estado de alto paramagnetismo, EAP).[5] La figura 4.1 muestra estas propiedades: el gráfico A es la transmitancia infrarroja en función de la temperatura, el gráfico B la conductividad eléctrica, y el gráfico C la susceptibilidad magnética (todos para el radical neutral formado con butilo). Se nota el cambio en estas tres propiedades en la transición de dimerización a 350 K aprox., y una histéresis con un

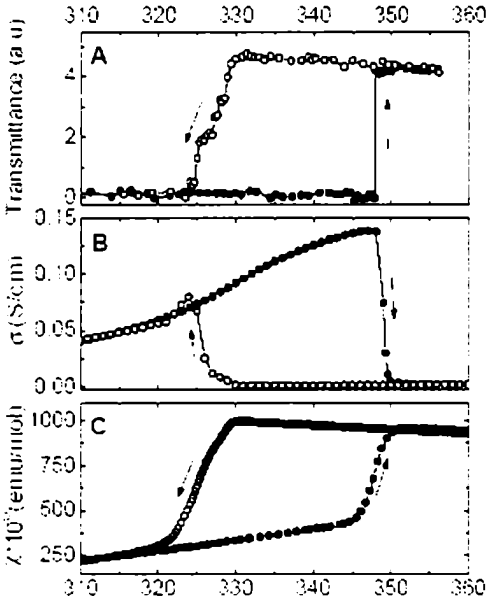

Figura 4.1: Cambio en las propiedades físicas del radical neutral butilo en A) transmitancia infrarroja, B) conductividad eléctrica y C) susceptibilidad magnética. Los puntos abiertos representan las curvas en enfriamiento y los puntos abiertos las curvas en calentamiento. Las flechas indican la dirección del barrido de temperatura. (Tomado de la ref. [5]).

ancho apreciable, de unos 20 K.

Cada unidad de fenalenilo está formada por tres anillos bencénicos que comparten dos lados ($C_{13}H_9$). En dos vértices de carbono se unen un átomo de oxígeno y uno de nitrógeno respectivamente, formando la estructura de bifenalenilo mostrada en la figura 4.2A.[5] Dos unidades iguales se unen mediante un átomo de boro, de manera de que el plano determinado por una unidad forma un ángulo de 90° con el de la otra (se suele denominar espiro-conjugación a esta disposición). *R* representa la unidad de alquilo que puede ser ligada a los átomos de nitrógeno. Para las muestras utilizadas en este trabajo fueron unidades de butilo (C_4H_9) y etilo (C_2H_5). La figura 4.2B muestra esquemáticamente la estructura de los dímeros π, que están formados por dos moléculas de bifenalenilo que poseen dos unidades de fenalenilo enfrentadas mutuamente a una distancia *d* (la distancia intra-dímero), que en el esquema aparecen dibujadas fuera del plano del papel. A altas temperaturas, los electrones desapareados (representados por los círculos negros en la figura 4.2B) se localizan en las unidades de fenalenilo externas. Por debajo de la temperatura de dimerización electrónica, la distancia *d* se reduce (aproximadamente de 3.3 A a 3.2 A para etilo) y los electrones

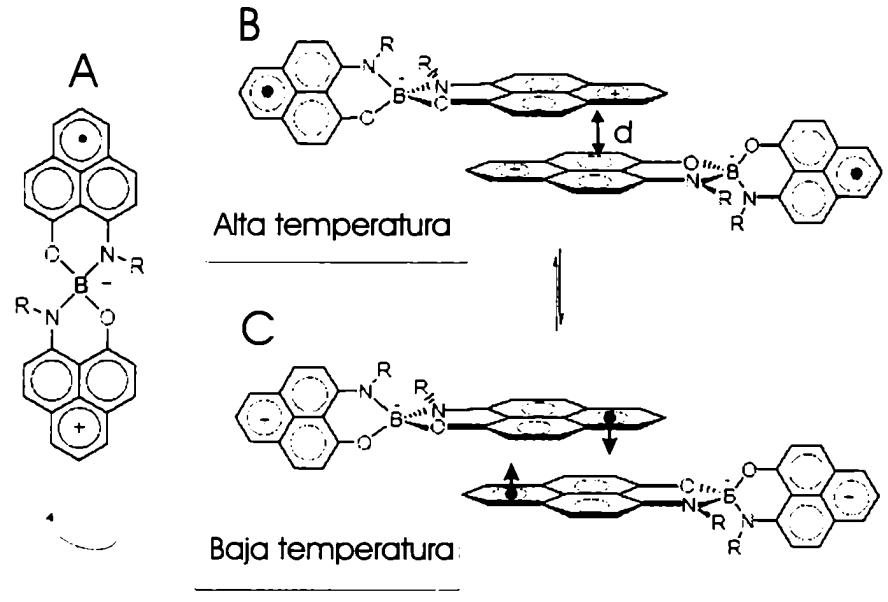

Figura 4.2: A) Estructura esquemática de los radicales neutrales de fenalenilo: R representa la unidad de alquilo ligada al átomo de nitrógeno. Butilo (C_4H_9) o etilo (C_2H_5). La dos unidades de fenalenilo están rotadas 90° alrededor del átomo de boro. B) Diagrama de los dímeros en el estado de alta temperatura y alto paramagnetismo (EAP, ver texto): las unidades de fenalenilo internas están dibujadas fuera del plano del papel. Se muestra la distancia intra-dímero d. Los electrones desapareados se encuentran en las unidades externas (círculos cerrados). C) Diagrama de los dímeros en el estado de baja temperatura y bajo paramagnetismo (EBP). Los electrones se ubican en las unidades internas y se acoplan anti-paralelamente (Adaptado de la ref. [5]).

se mueven hacia las unidades internas enfrentadas y se acoplan anti-paralelamente (figura 4.2C).[5] La transición estructural produce una fuerte interacción antiferromagnética [90] y como consecuencia, la transición del estado de alta temperatura EAP al de baja temperatura EBP. Este último estado se ve acompañado de un incremento en la conductividad eléctrica (como se observa en la figura 4.1B). Este hecho contrasta con la teoría de Peierls de transiciones de fase en sistemas de baja dimensionalidad, en donde la dimerización produce un gap de energía en el nivel de Fermi y un estado fundamental aislante.[91] De esta manera, las transiciones estructurales y electrónicas están fuertemente acopladas. La estructura sólida para el radical con etilo se muestra en la figura 4.3, en donde se indica la distancia intra-dímero d. Este empaquetado de dímeros se modifica para cada unidad de alquilo que forma la molécula.

Con el objeto de estudiar la naturaleza del proceso de dimerización y las transiciones estructurales y electrónicas, hemos medido el calor específico en muestras de radicales neutrales formados con butilo (RNB) y etilo (RNE) en altos campos magnéticos. Encontramos

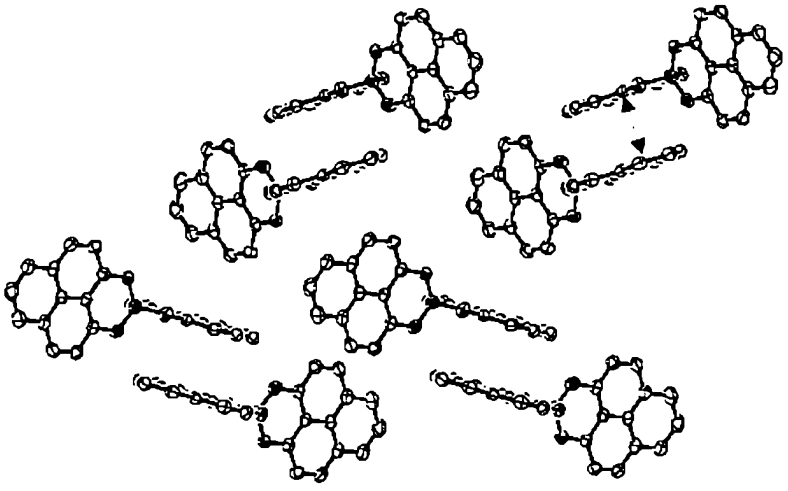

Figura 4.3: Vista esquemática de la estructura sólida del radical neutral basado en etilo. Se muestra la distancia intra-dímero d con una flecha. Esta estructura varía según la unidad de alquilo unida al átomo de nitrógeno (Adaptado de la ref. [5]).

que las anomalías en la transición de los dos materiales difieren entre sí, ya sea en lo que refiere a la dependencia en campo como por la entropía asociada con la transición en cada uno de ellos.

4.2. detalles experimentales

Describiré brevemente aquí el método utilizado para la medición de calor específico, más detalles se pueden ver en el capítulo 2. Se utilizó un microcalorímetro de membrana de nitruro de silicio amorfo (SiN) de 1 μm de espesor y 5x5 mm de lado. La membrana posee un calefactor de platino y tres diferentes termómetros para diferentes rangos de temperatura.[34] Del lado opuesto de la membrana se deposita una capa de oro a efectos de termalizar los componentes y adherir la muestra con un compuesto conductor térmico (ver sección 2.5). El campo magnético fue provisto por un imán superconductor de 15 T. El método utilizado para medir calor específico fue el de tiempo de relajación térmica descripta en la sección 2.2.[32] Las mediciones complementarias de magnetización se realizaron en un magnetómetro comercial SQUID de 5 T de la marca Quantum Design (*Magnetic Properties Measurement System*). Los detalles acerca de la preparación y caracterización de la muestra se pueden encontrar en las referencias [89] y [92].

4.3. Resultados

La figura 4.4A muestra los resultados de calor específico para una muestra de RNB (butilo) de 338 μg en campo cero y con campos aplicados de 7 y 15 T. Las diferentes curvas se desplazaron por motivos de claridad. Se tomaron curvas calentando (símbolos llenos rojos) y enfriando (símbolos vacíos azules). Las flechas indican en cada caso la dirección del barrido de temperatura. En la transición de dimerización T_D^B se observa una histéresis apreciable de la curva. El salto en el calor específico de la muestra a campo cero está a 354 K en los barridos de incremento de temperatura, mientras en los de descenso el salto se encuentra a 329 K. La incerteza en la asignación de la temperatura en cada punto es de alrededor de 1,5 K, debido al hecho de que para cada temperatura se tomó un pequeño ascenso y descenso de temperatura de esa magnitud para obtener el tiempo característico de relajación térmica, y la temperatura asignada a ese punto es el valor promedio de ese ΔT. La dispersión típica en los valores del calor específico es de aproximadamente un 1 % a 300 K, incrementándose hasta un 2,5 % a 380 K. Cuando se aplica campo magnético la transición en enfriamiento (que no está mostrada para la curva de 7 T) se corre levemente a temperaturas más bajas (349 K a 15 T) mientras que la transición en calentamiento no se mueve dentro de la resolución en temperatura del experimento. En consecuencia, el ancho de histéresis total de 25 K a campo cero se reduce a 20 K con un campo aplicado de 15 T. La altura de la transición también decrece con campo, pasando de 88 J/mol K a campo cero a 77 J/mol K a 15 T.

Para contrastar nuestros datos con mediciones de la transición por otros métodos, también hemos medido la magnetización de una muestra de RNB del mismo lote que la medida en calor específico, en campos de 0,1 T y 5 T.[1] Los resultados se muestran en la figura 4.4B. La transición en calentamiento (en rojo en la figura) a 5 T (352 K) también muestra un leve corrimiento con respecto a la curva de 0,1 T (356 K), mientras que la transición en enfriamiento se observa a la misma temperatura (329 K). Las temperaturas de transición en los diferentes regímenes y el ancho de la histéresis son consistentes con nuestros datos de calor específico.

La figura 4.5 muestra el calor específico en función de la temperatura para el RNE (etilo)

[1] Mediciones realizadas en la división de materia condensada (MST10) de *Los Alamos National Laboratory*. Gentileza de G. Lawes.

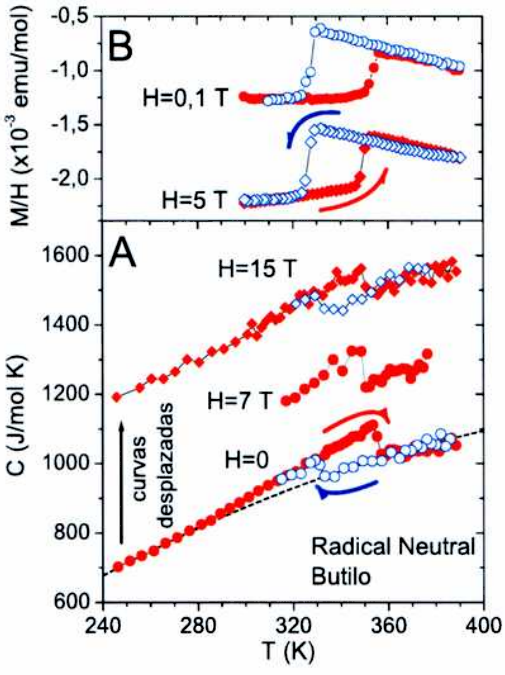

Figura 4.4: A) Calor específico vs. temperatura para el radical neutral basado en butilo RNB (m= 338 μg) a campo cero, 7 T y 15 T. Las curvas en rojo (símbolos cerrados) corresponden a barridos en calentamiento y las curvas en azul (símbolos abiertos) a barridos en enfriamiento. Las flechas indican la dirección del barrido. Las curvas fueron desplazadas por claridad. La línea de trazos indica el fondo empírico utilizado para obtener el exceso de calor específico debido a la dimerización. B) Magnetización dividida por la temperatura vs. temperatura para el RNB a 0.1 y 5 T. Por motivos de claridad las curvas están desplazadas en el eje vertical.

medido simultáneamente en once muestras con una masa total de 200 μg, a campo cero y con un campo aplicado de 12 T. Se puede observar en la curva a campo cero la transición de dimerización T_D^E a aproximadamente 140 K. La altura de la transición es en este caso de 8 J/mol K. No se observó en esta muestra signos de histéresis por lo cual sólo se grafican las curvas en barridos de calentamiento. Cuando aplicamos un campo de 12 T no detectamos ninguna variación en la temperatura de transición o alto de la anomalía dentro de nuestra resolución experimental.

Para poder visualizar el salto en el calor específico propiamente dicho utilizamos un fondo empírico (C_{back}, un polinomio función de la temperatura) que ajusta los datos lejos de la transición, y que fue sustraído de nuestros datos. Estos fondos empíricos están graficados con líneas de trazos en las figuras 4.4 y 4.5. La figura 4.6 muestra el salto producido por

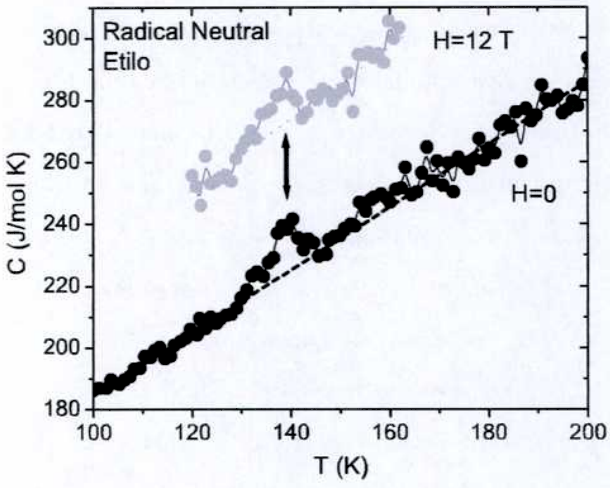

Figura 4.5: Calor específico vs. temperatura en el radical neutral basado en etilo RNE (11 muestras con una masa total de 200 μg) a campo cero y a 12 T. Las curvas fueron desplazadas por claridad. La línea de trazos indica el fondo empírico utilizado para obtener el exceso de calor específico debido a la dimerización. Las flechas indican la posición de la transición.

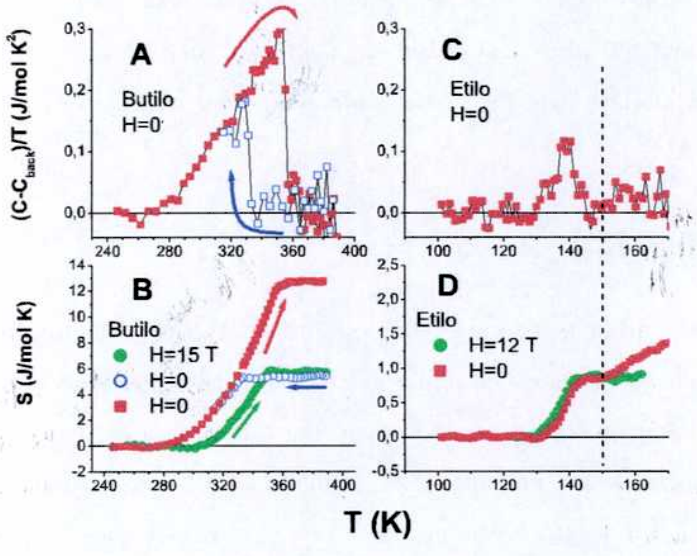

Figura 4.6: Calor específico (con un fondo empírico sustraído) dividido por la temperatura vs. temperatura para el RNB (panel A) y RNE (panel C). Las flechas indican la dirección del barrido de temperatura. Los paneles B y D muestran la entropía S obtenida por integración numérica de las curvas anteriores respectivamente, en campo cero y en campo aplicado (por simplicidad se muestra solamente curvas en calentamiento para este último caso). La línea de puntos en los paneles C y D marca el final de la anomalía (ver texto).

la transición dividido por la temperatura $[(C\text{-}C_{back})/T]$ en función de T para RNB (panel A) y RNE (panel C). Por claridad sólo mostramos las curvas obtenidas a campo cero. Es de notar la diferencia en la altura de las curvas, siendo que ambos gráficos tienen la misma escala vertical. Se puede obtener la entropía asociada con la transición de la integración numérica de estas curvas, que graficamos en los paneles B y D respectivamente. En estos gráficos también incluimos las curvas obtenidas de la misma manera para 15 T en el primer caso (RNB) y 12 T en el segundo (RNE), con símbolos en verde. En el panel B se puede observar la diferencia entre las curvas de calentamiento (en rojo) y de enfriamiento (en azul), para campo cero. El valor de saturación para la entropía en este último caso es de 13 y 5 J/mol K respectivamente. La curva a 15 T (calentamiento), en cambio, satura a 6 J/mol K, comparada con los 13 J/mol K de la curva a campo cero. Esto representa una reducción de la entropía por un factor dos cuando el campo magnético se incrementa desde cero hasta 15 T. En el panel D (RNE) la escala vertical está expandida con respecto al panel B, y la entropía de saturación es de 0,7 J/mol K, unas 20 veces menor que en RNB. No detectamos ninguna diferencia en este caso con campo aplicado dentro de la resolución experimental. La desviación del valor de saturación a temperaturas altas en la curva a campo cero es un artefacto numérico debido a la mayor dispersión de los datos a la derecha de la línea de rayas (que indica el fin de la anomalía en el calor específico) en el panel C de la figura 4.6.

4.4. Discusión

El incremento de la resistividad eléctrica en el estado EAP de alta temperatura se puede explicar en un escenario en donde la transición estructural se induce por un rápido incremento en los modos vibracionales moleculares (aleteo o en inglés *flapping*) inducido por la temperatura de las unidades de alquilo (etilo o butilo) con eje en los átomos de nitrógeno (ver figura 4.2) por encima de la temperatura de transición. Este movimiento favorece la difusión de impurezas que pueden atrapar portadores e incrementan su *scattering* efectivo. Un mecanismo similar de grados de libertad de vibración/rotación ya se propuso para explicar las propiedades de transporte de otros conductores moleculares.[93, 94] Como mencionamos anteriormente (ver sección 4.1) los dos compuestos estudiados en este trabajo se conforman ligando diferentes unidades de alquilo al átomo de nitrógeno, butilo (C_4H_9)

o etilo (C_2H_5). El primero posee una molécula casi dos veces más pesada que el segundo. Esta diferencia se ve reflejada en las distintas temperaturas de transición (T_D^B = 350 K y T_D^E = 140 K respectivamente). En el escenario de aleteo mencionado, esta diferencia se explica por la diferente energía térmica necesaria para comenzar este movimiento de aleteo de las unidades de alquilo. Esto se refleja también en la entropía asociada con las transiciones, como muestra la figura 4.6. Como la distancia intra-dímero es casi la misma en los dos compuestos, es de esperar que la interacción de intercambio electrónica J sea similar en los dos compuestos. Si J no cambiara, una reducción en la temperatura de transición significaría una reducción en la entropía recuperada en la transición, como se observa en nuestros experimentos en el RNB comparado con el RNE. También en este escenario el campo magnético favorece el estado de alta temperatura paramagnético EAP incrementando la energía del estado de bajo paramagnetismo EBP. De esta manera se puede explicar cualitativamente la reducción (muy leve) de la temperatura de transición con campo magnético, y la reducción de la entropía con campo aplicado, que serían consecuencias directas de aquel efecto. Para el caso del RNE, los valores más pequeños del salto en el calor específico y de entropía, y la mayor dispersión de los puntos experimentales afectan adversamente la determinación de cualquier cambio producido por el campo magnético.

En un trabajo reciente [95] se atribuye el cambio abrupto de resistividad eléctrica en la transición a la separación de niveles de energía de las moléculas de fenalenilo cuando formar el dímero, y a los estados de espín por encima y por debajo de la transición. Este modelo, sin embargo, no tiene en cuenta a la unidad de alquilo que se liga para formar cada material, y en consecuencia no explica las muy diferentes temperaturas de transición encontradas en los dos compuestos.

4.5. Sumario

En conclusión, hemos medido el calor específico en la transición de dimerización en conductores orgánicos radicales neutrales basados en butilo (RNB) y etilo (RNE). Utilizamos una técnica que emplea microcalorímetros para la medición de muestras de masa muy pequeña. Encontramos que la transición en el RNE no se mueve apreciablemente con campo magnético, mientras que en RNB sí lo hace muy levemente y posee histéresis. Las entropías asociadas en ambos casos son bastante diferentes. Se propuso que el movimiento de aleteo

inducido térmicamente es el mecanismo responsable por estas diferencias. En ese escenario, la conductividad eléctrica se reduce en la fase de alta temperatura debido al incremento en el *scattering* de portadores. Esto necesita obviamente más investigación, incluyendo la medición de efecto Hall y resistividad en función del campo magnético, para determinar la naturaleza de los portadores y el mecanismo de conducción específico involucrado, que se desconoce hasta el momento. Experimentos de espectroscopía Raman e infrarroja ayudarían también a conformar el estado vibracional en función de la temperatura.

Capítulo 5

Calor específico del sistema cuántico bidimensional de espines $SrCu_2(BO_3)_2$ en altos campos magnéticos

5.1. Antecedentes del problema

Un tema de creciente interés en la física de la materia condensada son los sistemas cuánticos de espines de baja dimensionalidad, en los cuales los efectos de las fluctuaciones cuánticas y/o frustración son importantes, como ya hemos visto en la sección 1.4. Algunos de estos sistemas presentan un estado fundamental de singlete de espines con un gap en el espectro de excitaciones magnéticas, y dependiendo de la geometría del sistema, también pueden presentar frustración geométrica. En estos casos se espera una competencia entre ese estado fundamental (no magnético) y el estado fundamental magnético que habría en ausencia de la frustración. Entonces habrá una transición orden-desorden, que se la puede sintonizar cambiando algún parámetro del sistema de espines, y es uno de los ejemplos más simples del fenómeno de transiciones de fase cuánticas.

El compuesto $SrCu_2(BO_3)_2$ fue sintetizado y estudiado por primera vez en 1991.[96] pero sus propiedades magnéticas sumamente interesantes fueron reportadas por primera vez en 1999 por Kageyama y colaboradores.[97] El material es un sistema bidimensional de espines con una red de dímeros ortogonales. Los iones Cu^{2+} se pueden representar por espines 1/2 localizados, y la red resultante es tal que se espera que haya efectos importantes

de frustración geométrica. Algunas propiedades de este compuesto son las siguientes:[98]
(a) Gap de espín: Cuando se realizan experimentos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura se observa que ésta tiene un máximo en aproximadamente 20 K y luego se va rápidamente a cero a medida que bajamos la temperatura. En la figura 5.1 se observa este comportamiento.[97] Las líneas representan curvas teóricas para un dímero aislado calculadas con los parámetros que se indican en la figura. Se observa la notable disminución de la susceptibilidad medida respecto de la teórica, lo cual es consecuencia de la frustración geométrica del sistema. Un ajuste de la zona de bajas temperaturas de esta curva arroja un gap de energía $\Delta \approx 35$ K, que es similar al hallado por otros métodos, incluidos magnetización y resonancia magnética. Con esto se confirma de que el estado fundamental de este material es no magnético.
(b) Excitaciones localizadas: Las excitaciones magnéticas de baja energía tienen un carácter cuasi-localizado. Esto se puede ver en experimentos de difracción inelástica de neutrones, en donde se observa una dispersión casi plana de estas excitaciones. A energías altas se observan excitaciones dispersivas mediante resonancia de espín de electrón (ESR).[98]
(c) Mesetas (o *plateaux*) de magnetización: Se han hallado mesetas de magnetización en experimentos a altos campos magnéticos, que coinciden con 1/8, 1/4 y 1/3 de la magnetización de saturación.[97] Estas mesetas se observan en la figura 5.2, donde se muestra la curva de magnetización en función de campo a 1.3 K, con el campo magnético aplicado a lo largo del eje cristalográfico c de la muestra.[99] En experimentos de resonancia magnética nuclear hasta 27 T se hallaron varios sitios de espín no equivalentes en la meseta de 1/8.[100]

El material $SrCu_2(BO_3)_2$ tiene una estructura cristalina tetragonal con las constantes de red $a = 8.99$ Å y $c = 6.66$ Å a temperatura ambiente. Posee una estructura laminada formada por planos de $CuBO_3$ y Sr alternados. La figura 5.3A esquematiza la estructura atómica.[100] Los átomos de Sr forman planos no magnéticos, y en el esquema están en un plano inferior o superior (marcados con un rectángulo). En los planos magnéticos de $CuBO_3$ los iones Cu^{2+} están conectados a través de moléculas de BO_3 con estructura triangular. La estructura bidimensional de los iones Cu^{2+}, responsables de las propiedades magnéticas de este material, se muestra en la figura 5.3B, en donde los pares a primeros vecinos se vinculan a través de un átomo de oxígeno (vértice de las moléculas BO_3) y forman un dímero con una constante de intercambio intra-dímero J. Estos dímeros se conectan diagonalmente a través

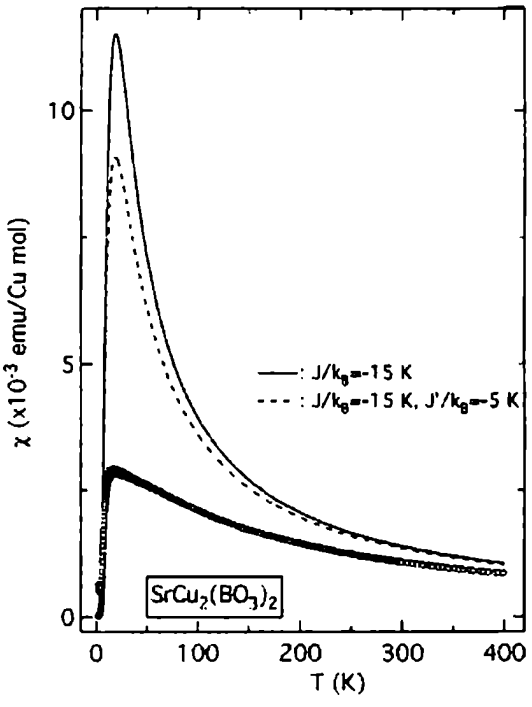

Figura 5.1: Dependencia en temperatura de la susceptibilidad magnética en $SrCu_2(BO_3)_2$ pulverizado. Las líneas (continua y de trazos) son curvas teóricas para dímeros aislados calculadas con los parámetros que se indican (para más detalles, ver referencia [97]).

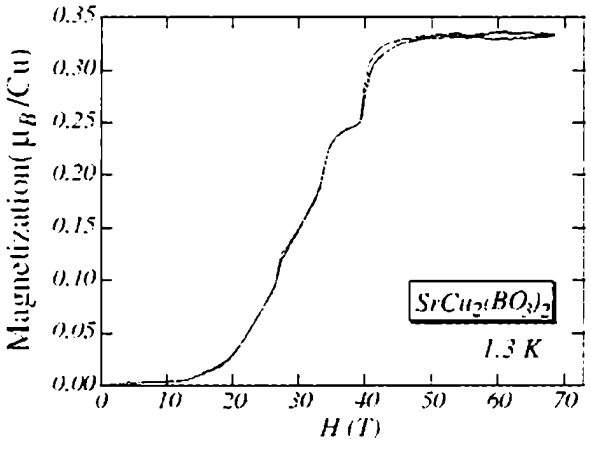

Figura 5.2: Curva de magnetización a 1.3 K para $SrCu_2(BO_3)_2$ con el campo magnético aplicado paralelo al eje c. Se observan las mesetas de magnetización (ver texto). Reproducida de la referencia [99].

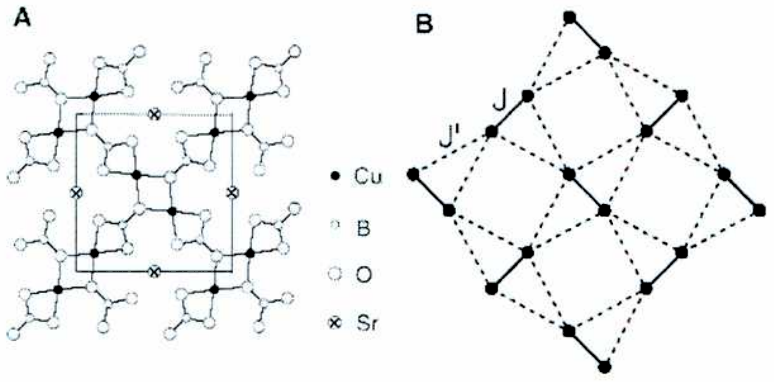

Figura 5.3: (A) Estructura esquemática del $SrCu_2(BO_3)_2$ vista a lo largo del eje c. El cuadrado muestra una celda unidad proyectada en el plano ab. La estructura consta de capas magnéticas de Cu-O-B alternadas con capas no magnéticas de Sr (en los lados del cuadrado). (B) Se muestra la estructura de los iones magnéticos de Cu con las constantes de intercambio J a primeros vecinos y J' a segundos vecinos. Las líneas continuas marcan la estructura de dímeros ortogonales formada. Extraída de la referencia [100].

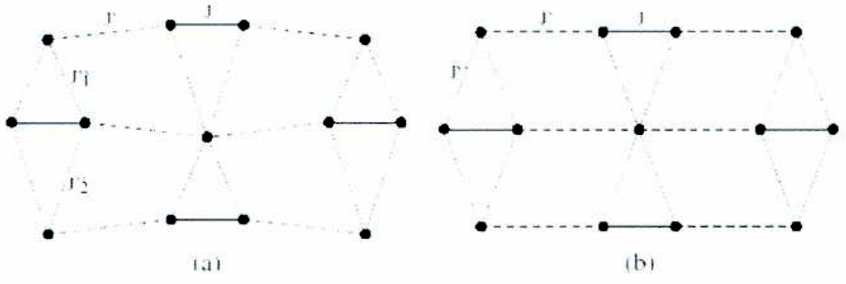

Figura 5.4: (a) Esquema de las uniones de dímeros a lo largo del [110] a 100 K. Existe a esta temperatura un corrugado de los planos de $CuBO_3$. (b) Esquema a 433 K, en donde el plano de $CuBO_3$ es un plano de reflexión (no hay corrugado). Reproducida de la referencia [98].

de las moléculas BO_3 con una constante de intercambio J' a segundos vecinos, y están en posiciones ortogonales entre sí, como lo muestra la figura. La separación entre espines a primeros vecinos es de 2.9 Å, y a segundos vecinos de 5.1 Å. Las constantes de intercambio J y J' se estimaron en 80 y 50 K respectivamente, de manera que $J'/J \approx 0.625$.[6]

Por debajo de los 395 K se observa un corrugado de los planos magnéticos. Cada uno de los dos tipos de dímeros ortogonales (o subredes) forman dos planos que están ligeramente desplazados en el eje c. Por lo tanto la proyección de los dímeros a lo largo de la dirección [110] se vería como lo muestra la figura 5.4a. Por encima de dicha temperatura las dos subredes caen en el mismo plano y el corrugado desaparece (figura 5.4b).[98]

Un modelo que describe bien las propiedades magnéticas de este compuesto es el de dímeros ortogonales. Este modelo se describe con el Hamiltoniano de espín del modelo bidimensional de Heisenberg, con un acoplamiento a primeros vecinos J y a segundos vecinos J'

$$H_s = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S_i} \cdot \mathbf{S_j} + J' \sum_{\langle i,j \rangle'} \mathbf{S_i} \cdot \mathbf{S_j} , \tag{5.1}$$

en donde la ortogonalidad entre los dímeros juega un rol importante. Aquí, $\langle i,j \rangle$ y $\langle i,j \rangle'$ indican que i y j son primeros o segundos vecinos respectivamente. El modelo es topológicamente equivalente al modelo de Shastry-Sutherland,[101] en donde se puede encontrar un estado fundamental exacto. Los autoestados de la ecuación (5.1) están representados por el producto directo de los estados singletes en las uniones J, y cuando $J' \ll J$ este producto representa el estado fundamental. Cuando se introduce en el modelo un acoplamiento inter-planar J'', los autoestados continúan siendo los mismos, y ésta es la razón por la cual las propiedades magnéticas del material se pueden explicar muy bien con el modelo bidimensional de dímeros. Este estado singlete posee un gap de espín y no tiene orden de largo alcance. Por otro lado, cuando $J = 0$ y $J' \neq 0$ el modelo equivale a un modelo bidimensional cuadrado de Heisenberg, en donde se sabe que el estado fundamental es antiferromagnético y tiene orden de largo alcance.[102] Se puede calcular por distintos métodos que una transición de fase ocurre en el punto en donde $J'/J = 0{,}68$ (asumiendo $J'' = 0$).[98] en donde por encima de este valor tenemos un estado fundamental antiferromagnético y por debajo un estado de singlete de espines con gap (ver figura 5.5). Para el material $SrCu_2(BO_3)_2$, se ha encontrado como ya se ha visto que $J'/J \approx 0.625$ y $J''/J \approx 0{,}09$, lo que lo posiciona dentro de la fase de singlete de dímero pero muy cerca de la transición hacia el estado antiferromagnético.[98]

Con respecto a las excitaciones presentes en el sistema, se sabe que las excitaciones de tripletes están altamente localizadas. Se puede demostrar que hasta el quinto orden en teoría perturbativa las excitaciones de triplete están completamente localizadas, y el proceso de *hopping* a más bajo orden comienza a partir del orden sexto. Esta cuasi-localización de las excitaciones magnéticas produce la aparición de las mesetas de magnetización que vemos en la figura 5.2, ya que para una intensidad de campo en la cual la red de tripletes se conmensura con la red cristalográfica se produce un endurecimiento de la red magnética.

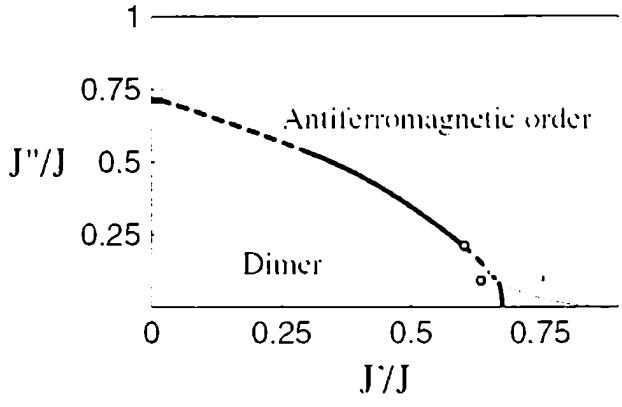

Figura 5.5: Diagrama de fase del modelo de dímeros ortogonales tridimensional. El círculo inferior demuestra la posición del compuesto $SrCu_2(BO_3)_2$ acorde a las constantes J, J' y J'' halladas. Reproducida de la referencia [98].

con un umbral de energía de interacción que es necesario vencer para poder introducir más excitaciones en el sistema. En estas mesetas se observan superestructuras de espines con concentraciones de tripletes de 1/8, 1/4 y 1/3. También se sabe que los estados ligados de dos tripletes se pueden mover mucho más fácilmente que un triplete aislado, lo que da lugar a bandas dispersivas de alta energía.[98]

Una interacción adicional que modifica el modelo descripto por la ecuación (5.1) es la interacción de intercambio anisotrópica, o interacción de Dzyaloshinsky-Moriya (DM). Ésta se genera mediante la producción de un estado excitado en uno de los iones por la interacción espín-órbita, y la interacción de este estado excitado con el fundamental de otro ión. Esto introduce términos en el Hamiltoniano de la forma $\mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$, en donde el vector $\mathbf{D}$ se anula cuando el cristal posee una simetría de inversión respecto del centro de los dos iones magnéticos.[4] Para el $SrCu_2(BO_3)_2$, si consideramos que los planos de $CuBO_3$ son planos de reflexión, el centro de una ligadura J es un centro de inversión (ver figura 5.3B), con lo cual no existiría una interacción de DM a primeros vecinos. Sí a segundos vecinos, en donde se ve claramente que el centro de una ligadura J' no es un centro de inversión del cristal (figura 5.3B), y el vector $\mathbf{D}'$ queda en este caso perpendicular al plano, y su magnitud se estima en $D' \approx 2$ K. Ya que se ha visto anteriormente que en realidad dichos planos poseen un corrugado por debajo de los 395 K, por lo tanto éstos dejan de ser planos de reflexión para el cristal y una pequeña interacción de DM aparece a primeros vecinos.[98]

Como consecuencia de esta interacción el primer estado excitado posee una separación

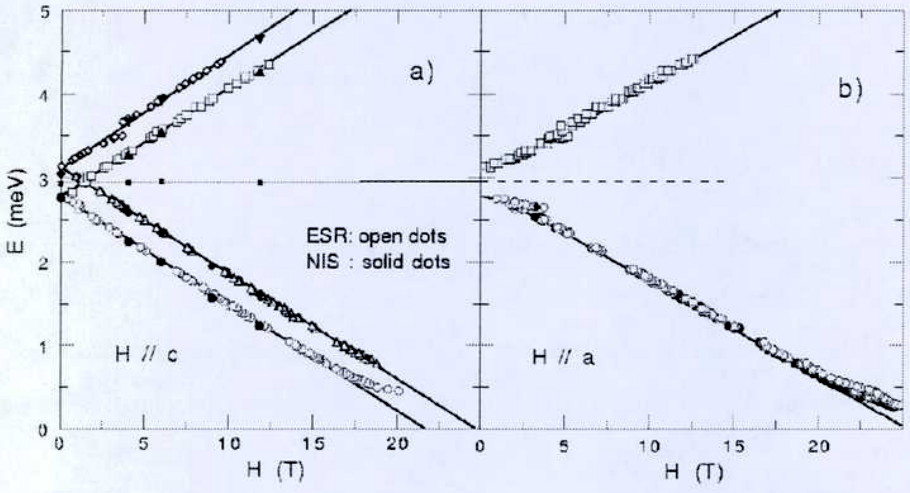

Figura 5.6: Dependencia en campo magnético de las energías de triplete con campo paralelo (panel A) y perpendicular (panel B) al eje c. Reproducida de la referencia [103].

en energía con dos modos superiores con $S_z = \pm 1$, dos modos inferiores con $S_z = \pm 1$, y dos modos con $S_z = 0$. La figura 5.6 muestra la dependencia en campo magnético de la energía del triplete con campo paralelo y perpendicular al eje c, medida mediante resonancia de espín electrónico (ESR).[103] En ausencia de campo se observa la separación de modos. Al aplicar campo magnético paralelo al eje c se observa una separación de las bandas superior e inferior en cuatro bandas que se van separando a medida que aumenta el campo (figura 5.6A). La rama inferior decrece linealmente y extrapola a cero a un campo de 22 T, pero a medida que se va acercando a ese campo se desvía de la dependencia lineal y tiende a achatarse, lo cual indica un anti-cruce del primer nivel excitado de triplete con el estado fundamental.

Sabiendo de las propiedades tan interesantes descriptas en los párrafos anteriores, decidimos medir el calor específico en un monocristal de $SrCu_2(BO_3)_2$ en campos altos continuos de hasta 33 T en un calorímetro de plataforma de silicio. Los resultados nos muestran a campos bajos un pico o anomalía en el calor específico que puede ser asociada con la excitación de tripletes con $S_z = 0$. A campos más altos aparece otro pico a temperaturas bajas que se desarrolla gradualmente y que está asociado con las excitaciones de triplete con $S_z = 1$. Se muestra también que se necesita una interacción extra que rompa la simetría cristalina conocida para explicar el calor específico medido a campos altos y los datos de ESR. Esta interacción sería la componente z de la interacción de DM a primeros vecinos,

D_z. Esta componente mezcla los estados singlete con los tripletes de $S_z = 0$ y permite las transiciones entre el estado fundamental y las excitaciones de tripletes con $S_z = \pm 1$.

5.2. Detalles experimentales

La muestra utilizada en este trabajo se creció por la técnica de zona de flotación (*floating zone technique*). Se mezclaron cantidades estequiométricas de CuO, $SrCO_3$ y B_2O_3 para luego proceder a su templado o *annealing* a 850 °C. Finalmente se pulveriza, se reprocesa en pequeñas esferas y se templa varias veces en una atmósfera de O_2. En esta etapa se forman barras de material mediante la aplicación de presión hidrostática y se realiza el crecimiento en un horno óptico a una velocidad de 0.25 mm/h, también en atmósfera de oxígeno. Más detalles acerca del proceso de crecimiento de la muestra se pueden encontrar en la referencia [104]. Se utilizaron dos monocristales con masas de 12.34 mg y 13.92 mg. El campo magnético se aplicó paralelo y perpendicular al eje cristalográfico c.

Realizamos las mediciones de calor específico en función de temperatura y campo magnético en un imán resistivo continuo en el *National High Magnetic Field Laboratory* de Tallahassee, Florida, EEUU. Para ello se utilizó un calorímetro de plataforma de silicio, cuyo funcionamiento se detalla en la sección 2.4. La técnica de medición fue la de tiempo de relajación térmica (sección 2.2) optimizado para la rápida adquisición de datos por el método de pulso corto (sección 2.3) [33]. Para la caracterización de las muestras se utilizó un magnetómetro SQUID comercial de la marca *Quantum Design* (MPMS). Algunas mediciones previas de magnetización a campos altos se realizaron en una muestra de dimensiones aproximadas $1.5 \times 0.9 \times 0.5$ mm^3 en un magnetómetro de extracción en un imán pulsado de 45 T en el *National High Magnetic Field Laboratory* en Los Alamos, New Mexico, EEUU.[1][17] La muestra se colocó en buen contacto térmico con ^{3}He y ^{4}He. Ésto y la velocidad relativamente baja de la rampa de campo (45 T en 400 ms) ayudaron a minimizar los efectos magnetocalóricos y alcanzar un experimento isotérmico.[19] Las simulaciones numéricas complementarias del modelo de la ecuación (5.2) se realizaron en una red cuadrada de 20 sitios con el método de temperatura finita de Lanczos, FTL (ver, por ejemplo, ref. [105]).[2]

[1] Mediciones realizadas por Neil Harrison y publicadas en la referencia [17].

[2] Las simulaciones fueron realizadas por J. Bonča y S. El Shawish, del *J. Stefan Institute*, Lituania, y C. Batista de *Los Alamos National Laboratory*, EEUU.

5.3. Modelo teórico

El modelo utilizado para describir el sistema se basa en el Hamiltoniano de espín descripto por la ecuación (5.1), con el agregado de las interacciones de DM a primeros y segundos vecinos:

$$H_s = J \sum_{\langle \mathbf{i},\mathbf{j} \rangle} \mathbf{S_i} \cdot \mathbf{S_j} + J' \sum_{\langle \mathbf{i},\mathbf{j} \rangle'} \mathbf{S_i} \cdot \mathbf{S_j} + \sum_{\langle \mathbf{i},\mathbf{j} \rangle} \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S_i} \times \mathbf{S_j}) + \sum_{\langle \mathbf{i},\mathbf{j} \rangle'} \mathbf{D'} \cdot (\mathbf{S_i} \times \mathbf{S_j}) \,. \tag{5.2}$$

en donde $\langle i,j \rangle$ y $\langle i,j \rangle'$ indican que **i** y **j** son primeros o segundos vecinos respectivamente. **D** y **D'** son los vectores de DM a primeros y segundos vecinos.[106, 107] El eje de cuantización z se ubica paralelo al eje cristalográfico c. Si tomamos en cuenta la simetría del cristal (grupo $I\bar{4}2m$),[98] la componente xy de **D** debe ser perpendicular al dímero correspondiente y $D_z = 0$. Sin embargo, como se verá más adelante, los cálculos numéricos pueden ajustar los datos experimentales de calor específico y ESR simultáneamente introduciendo una componente finita D_z, no permitida por el grupo de simetría. Como se vio en la sección 5.1, la interacción a segundos vecinos **D'** es necesaria para explicar la separación entre las dos excitaciones de triplete (ver figura 5.6A) cuando el campo es paralelo al eje c, y se estima que su magnitud es de $D \approx 2$ K. Para campos perpendiculares, la menor separación entre las bandas (figura 5.6B) indican que D'_x y D'_y pueden ser despreciados.

5.4. Resultados

La figura 5.7 muestra la magnetización M_z en un monocristal de $SrCu_2(BO_3)_2$ como función del campo magnético a diferentes temperaturas medida en campos pulsados paralelos al eje c hasta 45 T. En el experimento en campos pulsados no es posible determinar la magnitud absoluta de la magnetización sino sólo su magnitud relativa, por lo tanto utilizamos una determinación de la magnetización en un magnetómetro SQUID a $H = 4$ T para calibrar la escala (el punto de calibración es el cuadrado gris en la figura). Las unidades se expresan, como es usual en estos casos, en magnetones de Bohr por átomo de cobre (μ_B/Cu). En la curva de 0.6 K se observan las mesetas de magnetización de las cuales hemos hablado en la sección 5.1 para valores de magnetización de 1/8, 1/4 y 1/3 del valor de la magnetización de saturación. A medida que aumentamos la temperatura estas mesetas se desdibujan hasta que finalmente se obtiene una magnetización lineal con campo en la

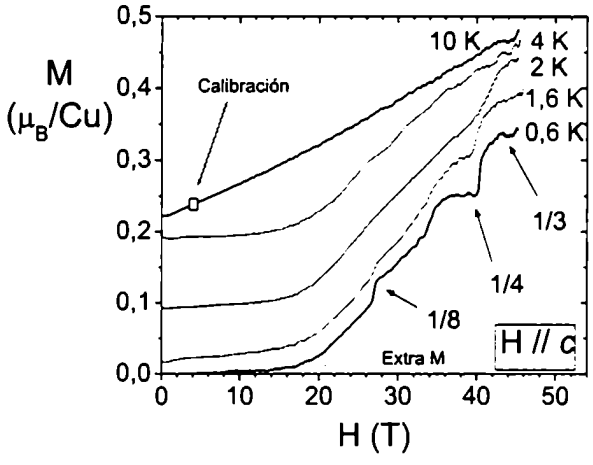

Figura 5.7: Magnetización vs. campo para $SrCu_2(BO_3)_2$ a diferentes temperaturas entre 0.6 K y 10 K. Las curvas fueron desplazadas verticalmente por claridad. Se observa la evolución gradual de las mesetas de magnetización. El punto cuadrado en la curva de 10 K se utilizó para la comparación con mediciones en un magnetómetro SQUID para obtener las unidades de magnetización.[17]

curva de 10 K. También se observa una pequeña contribución en exceso en todo el rango de campo, señalada con una flecha en el gráfico, ésta ya fue observada con anterioridad en mediciones con magnetómetro SQUID a campos bajos.[97] En nuestros experimentos hemos observado esta componente tanto en las mediciones en campos pulsados como en las mediciones con SQUID, y estimamos un exceso de susceptibilidad de 0.115×10^{-3} emu/mol Cu, que probablemente tenga como origen defectos cristalinos. Se obtienen valores muy cercanos a los esperados para las mesetas cuando se resta dicha contribución a las mediciones de magnetización. Sin embargo, luego de restar esa contribución aún queda un valor finito de la magnetización M_z a bajas temperaturas que crece linealmente con H.

En la figura 5.8 se presenta el resultado de las mediciones de susceptibilidad magnética $\chi(T)$ en el SQUID, en donde hemos restado también un valor constante de 0.14×10^{-3} emu/mol Cu. Como se vio anteriormente (sección 5.1), la caída de la susceptibilidad a cero es una evidencia del gap de espín que posee este material. En el cuadro de la figura 5.8 se puede observar el gráfico de Arrhenius para estos datos de donde el ajuste de la zona lineal de baja temperatura (alto $1/T$) arroja un gap $\Delta \sim 34$ K, dentro del rango de los valores hallados en la literatura (de entre 22 y 36 K).[98] La línea en el gráfico principal muestra el ajuste de los datos mediante el método FTL para resolver el Hamiltoniano de la ecuación

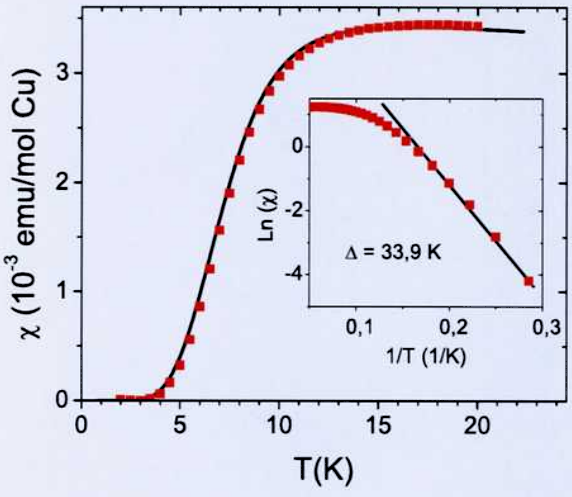

Figura 5.8: Susceptibilidad magnética medida a $H = 4$ T en un magnetómetro SQUID (cuadrados). La línea sólida es la susceptibilidad calculada con el método FTL. Cuadro interno: Gráfico de Arrhenius de la susceptibilidad. El ajuste lineal de la zona de baja temperatura arroja un gap de espín de aprox. 34 K.

(5.2), como se explica más adelante. El ajuste se realizó con los siguientes parámetros: $J = 74$ K, $J' = 0{,}62\ J$, $\mathbf{D} = (2{,}2$ K; 2,2 K; 5,2 K), $\mathbf{D'} = (0;\ 0;\ 2{,}2$ K).[108]

En las figuras 5.9 y 5.10 se presentan todos los resultados de calor específico en función de la temperatura para campos magnéticos paralelos y perpendiculares al eje c respectivamente. Para facilitar la lectura de las figuras se las dividió en dos grupos: en el panel A de ambas figuras se grafican las curvas con $0 \leq H \leq 18$ T, y en el panel B las curvas con $20\ \text{T} \leq H \leq 33$ T. La escala de temperaturas se representa en forma logarítmica para facilitar la visualización de las propiedades a bajas temperaturas. Ambas figuras, 5.9 ($H \parallel c$) y 5.10 ($H \perp c$) poseen básicamente las mismas características (se detallan los valores para las curvas de la figura 5.9). Se observa un pico o anomalía en el calor específico centrada en 8,5 K a campo cero, que luego va deprimiéndose a medida que se aumenta el campo. Marcamos en las figuras con flechas rectas del color de la curva el centro de esta anomalía, T_0. Se ha relacionado la aparición de este pico con las excitaciones de triplete con $S_z = 0$ (rama plana de la figura 5.6). Sin embargo, en las figuras se observa un leve corrimiento hacia temperaturas más bajas al aumentar el campo, lo que indica que también están involucrados estados con $S_z \neq 0$. En campos mayores a 12 T se observa un segundo pico que

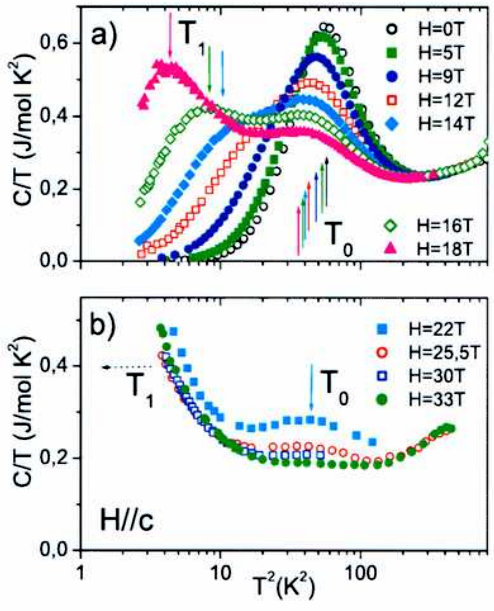

Figura 5.9: Calor específico medido dividido por la temperatura en función de la temperatura con el campo paralelo al eje c para: A) $0 \leq H \leq 18$ T y B) $20 \leq H \leq 33$ T. Se señalan las temperaturas T_0 y T_1 indicadas en el texto.

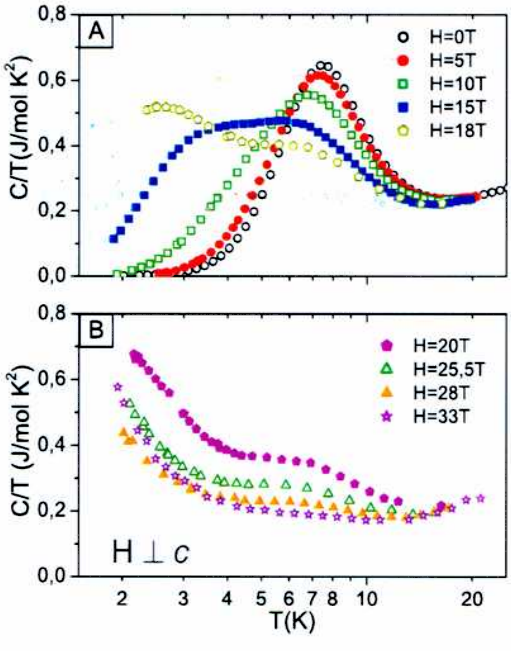

Figura 5.10: Calor específico medido dividido por la temperatura en función de la temperatura con el campo perpendicular al eje c para: A) $0 \leq H \leq 18$ T y B) $22 \leq H \leq 33$ T.

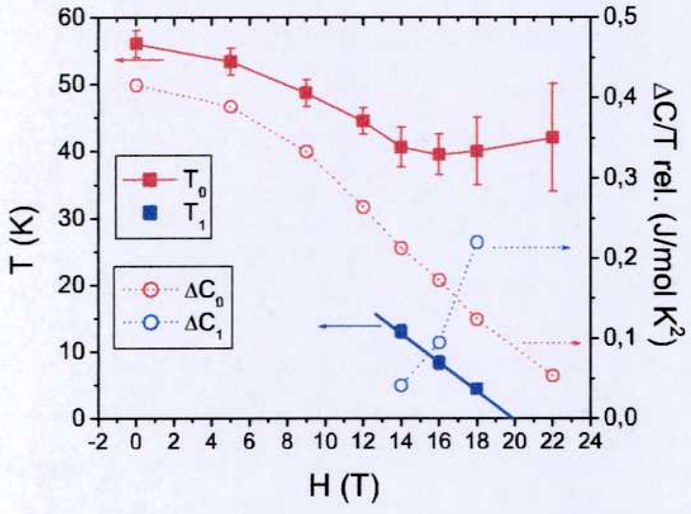

Figura 5.11: Dependencia en campo magnético de las temperaturas T_0 y T_1 de los picos de la figura 5.9 y sus alturas relativas ΔC. En el caso de T_1, se observa una extrapolación a temperatura cero para un campo de 20 T.

empieza a aparecer a temperaturas más bajas, que asociamos con la rama de excitaciones con $S_z = 1$ que a campo cero se sitúan 3 meV por encima del estado fundamental (ramas inferiores de la figura 5.6). Indicamos con rectas punteadas las posiciones de este pico, que denominamos T_1. Como hemos visto en la sección 5.1 estos estados bajan su energía linealmente debido a la interacción Zeeman, y podemos ver de la diferencia entre la separación en ambas direcciones de campo (figura 5.6) que existe una anisotropía que viene determinada por la diferencia entre el factor giromagnético paralelo y perpendicular a c ($g_\parallel$ y $g_\perp$). El pico en C/T también sigue este comportamiento, pero empieza a caer por debajo de nuestra mínima temperatura de medición (aprox. 2 K) en las curvas del panel B.

En la figura 5.11 hemos graficado las temperaturas características T_0 y T_1 y la altura relativa del pico en el calor específico correspondiente ΔC_0 y ΔC_1 en función del campo aplicado, para el caso $H \parallel c$, extraídos de la figura 5.9. El comportamiento en el caso $H \perp c$ es muy similar. Vemos las características antes mencionadas, T_0 posee un leve corrimiento en temperatura y el calor específico asociado disminuye a medida que aumenta el campo. Para T_1, vemos que recién se vislumbra en campos mayores a 12 T y su calor específico aumenta al aumentar el campo, mientras que dicha temperatura extrapola a cero en un

campo de 20 T, como lo indica la línea de extrapolación en la figura. Esto indicaría un posible cruce entre la rama de excitaciones con S_z 1 y el estado fundamental. Como veremos en la próxima sección, este cruce no se corresponde con el modelo teórico, en el cual se produce un anti-cruce de estos dos niveles, y las simulaciones numéricas ajustan bien los datos teniendo esto en consideración.

5.5. Discusión

Lamentablemente, utilizando sólo las mediciones de calor específico no se puede determinar la existencia o no del cruce de niveles, ya que para eso habría que determinar si el pico llega a temperatura cero o no, y nuestro experimento en este caso posee un límite inferior en temperatura de 2 K aproximadamente. Sin embargo, el comportamiento del calor específico incluso a temperaturas mayores que 2 K puede diferir bastante dependiendo de la posición del pico a temperaturas menores. Mediante el ajuste de los datos con simulaciones numéricas[3] sobre el modelo de la ecuación (5.2) realizadas con el modelo de Lanczos de temperatura finita (FTL),[105] un procedimiento de diagonalización exacta que utiliza un muestreo aleatorio sobre funciones de onda iniciales especialmente adaptadas para el cálculo de propiedades termodinámicas, es posible ajustar los datos de calor específico utilizando parámetros del material obtenidos de la literatura y sólo un parámetro independiente: D_z.

En la figura 5.12 presentamos el resultado de dichas simulaciones para los mismos campos que las figuras 5.9 y 5.10 e incluimos también dichos datos para compararlos (las simulaciones se representan por líneas continuas). El panel subtitulado $H \parallel c$ corresponde a la figura 5.9 y el subtitulado $H \perp c$ a la figura 5.10. Para campos menores a 18 T el ajuste es muy bueno, por más que no se incluya el parámetro D_z. Se observa sin embargo que cuando el campo se acerca a los 22 T para $H \parallel c$ (o 25 T para $H \perp c$) la inclusión de esta componente es fundamental para explicar el calor específico medido. Para $H \parallel c$ esto se explica por el hecho que D_x y D_y son las únicas interacciones que violan la conservación de M_z, mezclando el estado fundamental del Hamiltoniano (con $\mathbf{D}$ 0) con las excitaciones de triplete con $M_z = \pm 1$. Esta mezcla resulta observable sólo cuando la diferencia de energía entre los dos estados es del orden de $|\mathbf{D}|$. Para $H \perp c$, la misma mezcla es producida por D_z. Así, el cruce de niveles que ocurriría si D_z 0 se ve reemplazado por un anti-cruce de

[3]Gentileza de J. Bonča, S. El Shawish, y C. Batista.

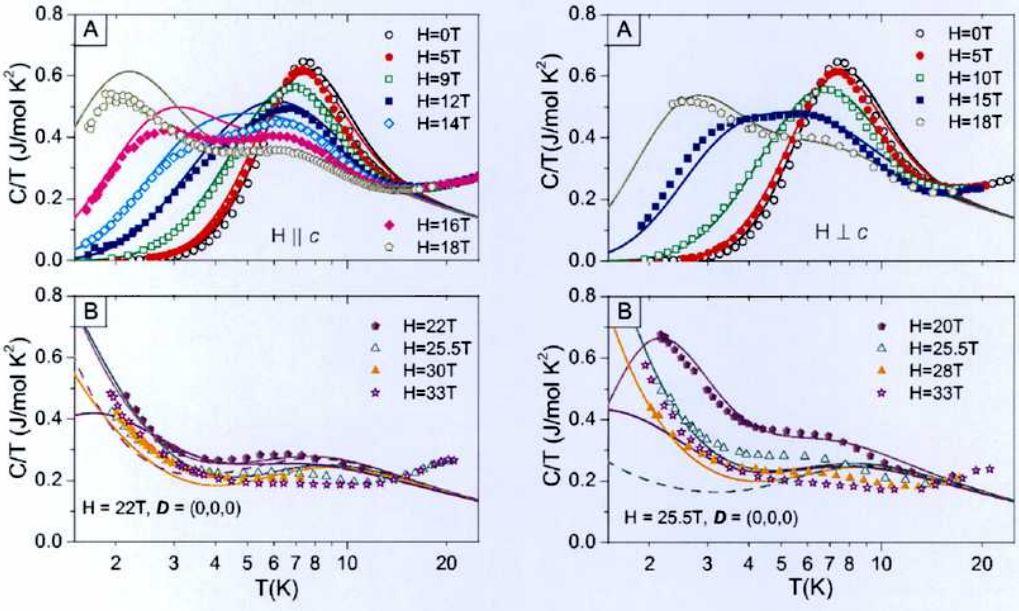

Figura 5.12: Comparación de las simulaciones numéricas con los resultados de las mediciones de las figuras 5.9 (paneles a la izquierda) y 5.10 (paneles a la derecha). Las líneas punteadas son los cálculos utilizando $\mathbf{D} = 0$ y $H = 22$ T (25.5 T para $H \perp c$).

dichos niveles. Esto se ve claramente en los paneles B de la figura 5.12, en donde también se muestran las simulaciones realizadas con $\mathbf{D} = 0$ y $H = 22$ T para $H \parallel c$ ($H = 25{,}5$ T para $H \perp c$) en líneas punteadas. En estos últimos casos el cruce de niveles genera un pico a temperatura cero, y el resultado de las simulaciones muestran un desvío apreciable respecto de los datos experimentales. Cuando se agrega un D_z finito, el pico se mueve a temperaturas más altas en concordancia con el experimento. El anti-cruce ocurre en diferentes valores de H en las dos diferentes orientaciones de campo debido a la anisotropía del factor g. A temperaturas mayores que 20 K los datos se desvían de la teoría debido a una contribución fonónica apreciable. Para temperaturas $T \sim 10$ K y campos $H > 20$ T hay pequeñas desviaciones de las curvas experimentales y los cálculos, que probablemente puedan ser atribuidas a la constante de intercambio inter-planar $J'' \sim 0{,}21\ J$, que no fue incluida en el modelo y es relevante cuando la concentración de tripletes aumenta.

Hay más evidencia que apunta hacia la necesidad de incluir la componente D_z en el

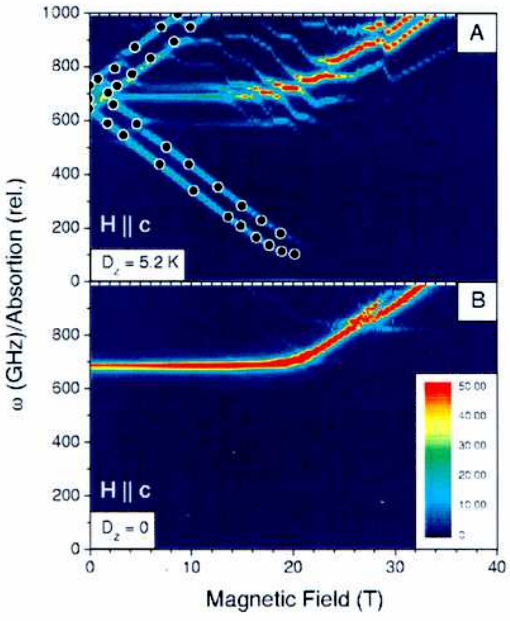

Figura 5.13: Gráfico de contorno del espectro de ESR para $H \parallel c$ calculado con el método de Lanczos en un sistema de 20 sitios para: a) $D_z = 5.2$ K y b) $D_z = 0$. Los otros parámetros son los mismos utilizados para computar la susceptibilidad. Los puntos experimentales en a) se tomaron de la figura 5.6.[103] Para más detalles ver referencia [108].

modelo. La figura 5.13 muestra el cálculo por el método de FTL del espectro de ESR para $H \parallel c$ (para más detalles, ver la referencia [108]). También se incluyen los datos experimentales de la figura 5.6.[103] El cálculo fue realizado para $D_z = 5.2$ K (figura 5.13A) y $D_z = 0$ (figura 5.13B). Se observa en esta última figura que las transiciones a los estados con $S_Z = \pm 1$ y el fundamental desaparecen cuando $D_z = 0$. Como ya ha sido indicado en la referencia [98], la transición observada entre las excitaciones de triplete y el estado fundamental no están permitidas por la simetría conocida del cristal, entonces concluimos que la única posibilidad es que la simetría del cristal cambie a bajas temperaturas. La

ruptura de simetría trae aparejado la aparición de la componente D_z y la mezcla de estados que produce el anti-cruce. Ninguna de las otras componentes de **D** o **D'** pueden explicar las líneas de ESR medidas. Por eso proponemos que la simetría del cristal se ve reducida a bajas temperaturas debido a un fuerte acoplamiento espín-fonón. Esta propuesta se ve reforzada por observaciones ultrasónicas que indican que en esa región de temperatura la red se ve fuertemente distorsionada frente la aplicación de un campo magnético.[109]

Con respecto a las simulaciones, vale aclarar que con excepción de D_z todos los demás parámetros fueron tomados de experimentos anteriores. Los valores de $g_{\|}$ y $g_{\perp}$ se obtuvieron del espectro de ESR, y los de J, J' y vectores **D** de la literatura sobre el tema. Incluyendo la componente D_z podemos explicar simultáneamente las mediciones de calor específico (figura 5.12), el espectro de ESR (figura 5.13) y la dependencia en temperatura de la susceptibilidad magnética (figura 5.8).

5.6. Sumario

En este capítulo hemos presentado mediciones de calor específico para $SrCu_2(BO_3)_2$ en función de la temperatura para campos magnéticos de hasta 33 T. Un ajuste muy bueno de los datos en ambas orientaciones de campo se logró utilizando los parámetros $J = 74$ K, $J' = 0.62\ J$, constante de DM a primeros vecinos $|\mathbf{D}| = 6.1$ K y a segundos vecinos $|\mathbf{D}'| = 2.2$ K. Introdujimos un valor finito de D_z, que no está permitido por la simetría del cristal, que es necesario para explicar los datos de calor específico para campos mayores que 18 T y el espectro de ESR observado para $H \| c$. Todo esto nos sugiere que a temperaturas bajas se debe inducir una ruptura de simetría inducida por una fuerte distorsión cristalina.

Merece un párrafo final el hecho de que en este trabajo hayamos hecho uso de simulaciones numéricas comparadas con los datos experimentales, a diferencia de los demás materiales estudiados. La relativa facilidad para realizar estos cálculos en sistemas puros de espines nos permite su uso para estudiar el efecto de frustración y dimensionalidad en los grados de libertad de espín (independientemente de la carga) en este tipo de materiales y otros emparentados (p. ej. $BaCuSi_2O_6$, ver ref. [24]). Para los sistemas con fuerte acoplamiento entre grados de libertad de carga y espín (como son los superconductores de alta temperatura crítica y los materiales orgánicos estudiados) estas simulaciones resul-

tan altamente complicadas, y no es posible hacer una comparación directa con los datos experimentales obtenidos.

Capítulo 6

Conclusión general

Durante el transcurso del trabajo hemos investigado diversos aspectos de la física involucrada en tres sistemas de electrones fuertemente correlacionado investigados, especialmente en lo referente a las propiedades termodinámicas involucradas como el calor específico o la magnetización. Para este estudio fue necesario el desarrollo de las técnicas de bajas temperaturas y control de campo magnético. Se diseñó y construyó un crióstato multipropósito para su uso en imanes superconductores. Asimismo, se adquirió experiencia en el uso y control de imanes superconductores de campo alto, imanes resistivos y pulsados. También se dedicó un tiempo substancial a la construcción en sala limpia de los calorímetros de membrana delgada de nitruro de silicio, para lo cual se requirió el aprendizaje y manejo de técnicas de microfabricación, como ser construcción de máscaras, fotolitografía, *sputtering*, evaporación, deposición en hornos químicos de baja presión de vapor, técnicas de ultra-limpieza, etc. En cuanto al manejo del experimento, se ha desarrollado el *software* de medición de la capacidad calorífica con el método de relajación térmica y se han implementado diversas técnicas para el tratamiento de los datos y correcciones por conductancia finita, calibraciones, etc. También se desarrolló un método de medición de pulso corto y técnicas para la determinación indirecta de la conductancia térmica.

Mas allá de este trabajo experimental de desarrollo previo, se obtuvieron valiosos resultados en los tres materiales investigados. En el superconductor $La_2CuO_{4.11}$ se pudieron observar efectos de fluctuaciones de vórtices en las mediciones de magnetización, y se obtuvo una ley de escaleo que sugiere un comportamiento 3D de esas fluctuaciones. Se observó también una anomalía en el calor específico de la muestra cuando se le substrae el de una muestra desoxigenada, quedando en evidencia la componente magnética del mismo.

Esta anomalía podría asociarse con la transición hacia un orden magnético inconmensurado que coincide con la transición al estado superconductor. Las fluctuaciones del sistema de espines y la interacción entre los grados de libertad de carga y espín podrían dar lugar a este pico ancho en temperatura.

Para los conductores orgánicos radicales neutrales se observó la transición estructural y electrónica que ocurre a una temperatura diferente en cada uno de los compuestos estudiados, butilo y etilo. Hallamos diferencias en cuanto a comportamiento en campo magnético, histéresis de las transiciones y entropía asociada con ellas. Un modelo de grados de libertad vibracionales moleculares inducidos térmicamente podría dar lugar a esta diferencia. Proponemos también algunos experimentos, como por ejemplo el espectroscopía Raman, para determinar el estado vibracional de las moléculas y probar la validez de nuestro modelo.

En el último material estudiado, el $SrCu_2(BO_3)_2$, se han observado resultados de calor específico vs. temperatura en campos magnéticos intensos que pueden explicarse con una ruptura de simetría inducida por una fuerte distorsión cristalina. Esta conclusión original proviene de comparar las mediciones de calor específico en campos altos con un modelo teórico resuelto con simulaciones numéricas el cual incluía un término anisotrópico en el Hamiltoniano, proveniente de esta ruptura de simetría. El comportamiento de las anomalías en el calor específico halladas está en concordancia con los niveles de energía de las excitaciones de tripletes medidos en este material en experimentos de resonancia de espín.

Como párrafo final, sintetizando lo expresado anteriormente, en esta tesis se ha realizado un intenso trabajo tanto desde el punto de vista de la técnica experimental en sí, como de investigación en física de la materia condensada, que como hemos visto en la introducción, no se limitó a los sistemas descriptos en esta tesis sino que se ha extendido con varias colaboraciones con otros investigadores. El desafío final incluye la implementación de las técnicas desarrolladas y explicadas en esta tesis en el Departamento de Física de la Universidad de Buenos Aires, para formar una línea nueva de investigación complementaria de las varias que existen actualmente en la universidad para la investigación en física básica de la materia a bajas temperaturas.

APÉNDICES

Apéndice A

Corrección en el calor específico debido a efectos de conductancia térmica finita entre la muestra y el calorímetro

A.1. Descripción del problema

En la sección 2.2 hemos descripto la técnica de tiempo de relajación térmica para la medición del calor específico de una muestra. Esta técnica se basa en la medición de la relajación de la temperatura de la muestra y la obtención del tiempo característico τ. Sin embargo, se asume en esos casos que la conductancia térmica entre la muestra y la plataforma donde están colocados el termómetro y el calefactor es infinita. En muchos casos esto no sucede ya que la muestra se adhiere a la plataforma con algún adhesivo (grasa, barniz, epoxy, etc.) que posee una conductancia finita. En estos casos, no tendremos un comportamiento de relajación descripto por un solo tiempo característico, y su descripción resulta mucho más complicada. En este apéndice detallaremos este efecto y la manera en que puede ser corregido.

En la figura A.1 (paneles A y B) podemos observar dos curvas típicas de relajación medidas en diferentes circunstancias. En el panel A observamos una curva típica en donde la conductancia térmica entre la muestra y la plataforma es suficientemente grande, mientras que en el panel B el efecto de la conductancia finita se observa claramente en la pendiente de la curva cuando, en los primeros instantes del pulso, la muestra se desacopla de la plataforma y ésta (junto con el termómetro) se enfría a una velocidad mayor. Después de cierto tiempo

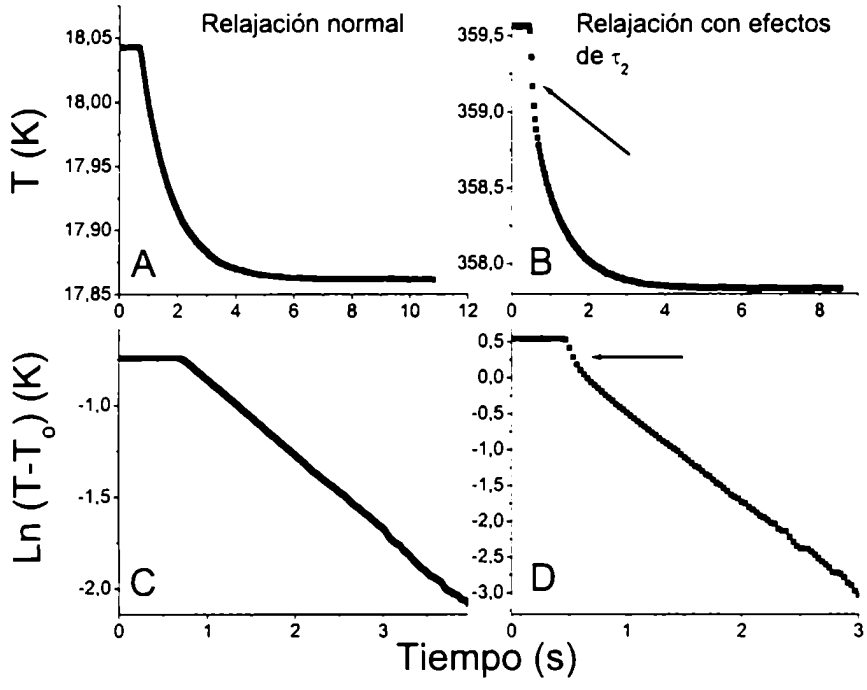

Figura A.1: Ejemplo de dos pulsos medidos en diferentes circunstancias. En el panel A se muestra un pulso que no presenta efectos de conductancia finita. En el panel B se aprecian los efectos de conductancia finita (flecha). Los paneles C y D muestran el gráfico semilogarítmico de los pulsos anteriores. Se observa en D el cambio de pendiente característico de este efecto (flecha).

la muestra comienza a seguir a la plataforma y se reduce la velocidad de enfriamiento. Este efecto es mucho más marcado cuando se realiza el gráfico semilogarítmico de las relajaciones (paneles C y D). En el primer caso se puede ajustar la relajación con una línea recta mientras que en el segundo caso parece haber dos regiones con distintas pendientes. Ésta es la señal más clara de que existe este problema de contacto térmico entre la muestra y la plataforma, y la dificultad práctica es que ninguna de las dos pendientes que se pueden diferenciar en el gráfico corresponden al tiempo de relajación de la muestra.

Ahora bien, sabemos que cualquier valor que se calcule en el caso de la figura A.1D estará errado. Sabiendo esto, debemos determinar una manera de conseguir el valor correcto del calor específico o de corregir los valores hallados, por ejemplo, cuando se desprecia la primera parte de la relajación y se ajusta una línea recta a la segunda parte. Comenzaremos con una descripción matemática del problema.

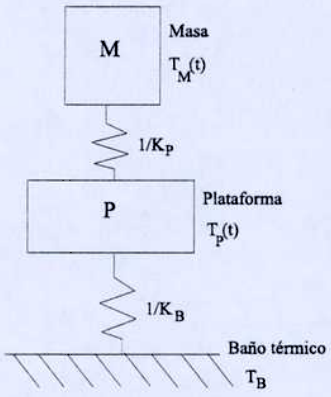

Figura A.2: Esquema del modelo matemático. La muestra (plataforma) posee una capacidad calorífica C_M (C_P) y una temperatura $T_M(t)$ ($T_P(t)$), mientras que el baño térmico está a una temperatura fija T_B. La conductancia entre muestra y plataforma es K_P, y entre plataforma y baño K_B. Una potencia P se aplica en la plataforma.

A.2. Modelo matemático

Consideremos el modelo representado por la figura A.2, en donde hay una conductancia K_P entre muestra y plataforma y una conductancia K_B entre plataforma y baño térmico. La temperatura de la muestra es $T_M(t)$ y la de la plataforma $T_P(t)$, y sus capacidades caloríficas C_M y C_P respectivamente. La temperatura del baño T_B es fija, y se aplica una potencia P en la plataforma. Las ecuaciones diferenciales que gobiernan el sistema son (ver, p. ej. refs. [110] y [111])

$$C_p \frac{dT_P}{dt} = P(t) - K_B\left(T_P(t) - T_B\right) + K_P\left(T_M(t) - T_P(t)\right)$$

$$C_M \frac{dT_M}{dt} = -K_P\left(T_M(t) - T_P(t)\right). \tag{A.1}$$

Estas ecuaciones arrojan una solución para $T_M(t)$ de la forma

$$T_M(t) = T_B + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \tag{A.2}$$

en donde

$$A_1 + A_2 = \Delta T = \frac{P}{K_B}. \tag{A.3}$$

Cuando se reemplaza esta solución en la ecuación (A.1) se obtiene para los tiempos de relajación

$$\tau_1 = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

$$\tau_2 = \frac{1}{\alpha - \beta}. \tag{A.4}$$

en donde α y β se calculan de las constantes del problema

$$\alpha = \frac{K_B}{2C_P} + \frac{K_P}{2C_P} + \frac{K_P}{2C_M}$$

$$\beta = \frac{\sqrt{K_P^2 C_M^2 + 2K_P^2 C_M C_P + K_P^2 C_P^2 + K_B^2 C_M^2 + 2K_B C_M^2 K_P - 2K_B C_M C_P K_P}}{2C_P C_M}. \tag{A.5}$$

Hay que notar que ninguna de las dos constantes de tiempo τ_1 o τ_2 son las relevantes para calcular la capacidad calorífica total, sino que ésta sale de una constante de tiempo equivalente τ_{eq}

$$\tau_{eq} = \frac{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}{A_1 + A_2}. \tag{A.6}$$

De esta manera, para hallar el valor correcto de la capacidad calorífica de la muestra hay que conocer A_1, A_2, τ_1 y τ_2, y luego aplicar

$$C_M + C_P = K_B\tau_{eq}. \tag{A.7}$$

Para determinar los parámetros de la curva experimental hay que ajustarla con una ecuación del tipo (A.2), en donde hay cuatro parámetros libres. Esto trae mucha dispersión en los valores así hallados de la capacidad calorífica, ya que de pulso a pulso una pequeña variación en los datos traerá una variación apreciable de los parámetros del ajuste. Lo que complica también el análisis es que en general hay muy pocos puntos experimentales en la primera parte de las curvas (ver figura A.1D) en donde es más fuerte el efecto, lo que contribuye a la dispersión de los puntos.

Se consideraron entonces dos posibles métodos para solucionar este problema y poder hallar los valores de la capacidad calorífica cuando hay efectos de conductancia finita. La primera es una aproximación de la ecuación (A.6) para poder utilizar un ajuste lineal del gráfico semilogarítmico de temperatura vs. tiempo. La segunda es un ajuste directo de las curvas, pero hallando un factor de corrección medio que pueda ser luego aplicado a toda la curva de C vs. T.

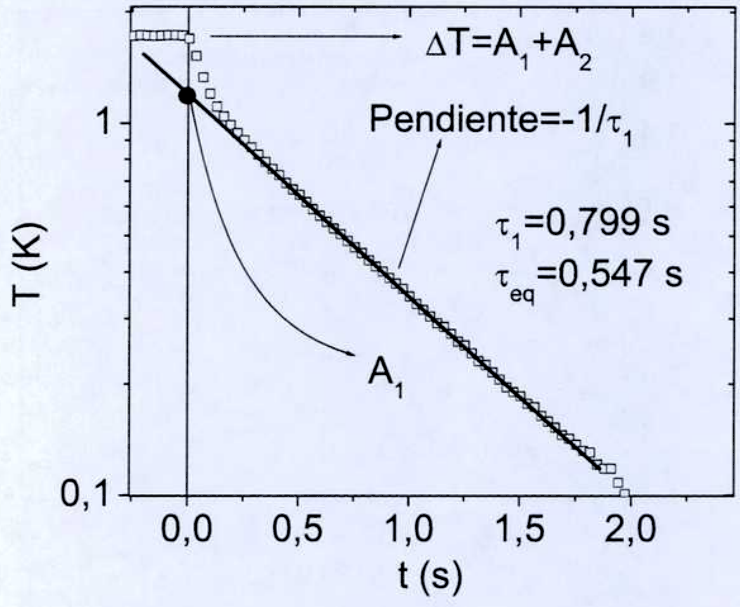

Figura A.3: Pulso de la figura A.1B analizado mediante la aproximación lineal. El ajuste lineal corresponde a la zona en donde se desprecia la exponencial correspondiente a τ_2.

A.3. Aproximación para ajuste lineal

El método se basa en la aproximación de la ecuación (A.6) cuando el efecto de la conductancia finita es pequeño. En dicho caso, uno puede despreciar τ_2 y obtener

$$\tau_{eq} = \frac{A_1}{A_1 + A_2}\tau_1, \tag{A.8}$$

en donde τ_1 es el obtenido con un ajuste de la zona lineal de la curva.[111] En la figura A.3 se muestra el ajuste de la zona lineal del pulso de la figura A.1B en escala semilogarítmica. Se puede ver de la ecuación (A.2) que para tiempos grandes y $\tau_1 > \tau_2$ se puede despreciar la segunda exponencial, por lo tanto el ajuste lineal de esa zona dará el valor de τ_1 y la intersección de la recta con el eje y ($t = 0$) arrojará el valor de A_1. Por otro lado, el punto en donde la curva experimental cruza al eje y es $\Delta T = A_1 + A_2$ (ecuación A.3). Así se obtienen los parámetros relevantes con un ajuste lineal y a través de la ecuación (A.7) y (A.8) se calcula la capacidad calorífica de la muestra. En el caso de la figura A.3, $\tau_1 = 0{,}799$ s y $\tau_{eq} = 0{,}547$ s.

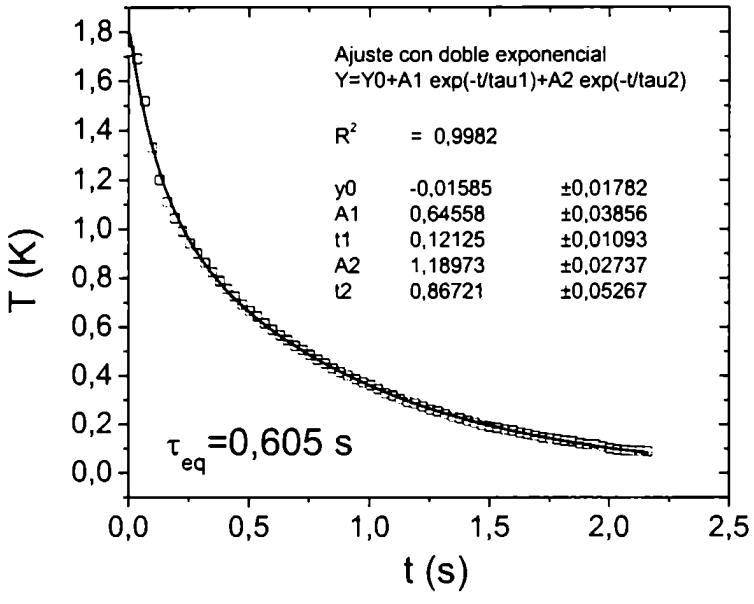

Figura A.4: Pulso de la figura A.1B ajustado con una doble exponencial. Se muestran los parámetros hallados en el ajuste.

A.4. Método de ajuste directo con cuatro parámetros

Una segunda opción más cercana al valor real de la capacidad calorífica es ajustar directamente los datos por una curva de la forma de la ecuación (A.2). De esta manera se obtienen los cuatro parámetros que determinan C_M mediante las ecuaciones (A.6) y (A.7). En la figura A.4 se observa el pulso analizado anteriormente esta vez ajustado por este método. Se obtiene un $\tau_{eq} = 0{,}605$ s. Acá es conveniente resaltar las grandes diferencias que se producen con los distintos métodos. Si uno toma sólo el τ_1 como parámetro para calcular la capacidad calorífica (lo que es lo mismo, desprecia todo efecto de conductancia finita), obtiene valores 30 % mayores que en este último método. Si se aplica la aproximación vista en la sección anterior, se obtienen valores 10 % menores. Estas diferencias se sintetizan en la tabla A.1. Vemos entonces que hay que tener especial cuidado con el manejo de esta corrección ya que puede haber variaciones apreciables de los resultados finales dependiendo del método elegido.

Ya mencionamos que si se tienen muchos pulsos para diferentes temperaturas, este método arroja mucha dispersión en el valor de la capacidad calorífica en función de la

Método aplicado	τ_{eq} (s)	Diferencia en C
Sin corrección	0,799	+30 %
Aproximación lineal	0,547	-10 %
Ajuste por doble exponencial	0,605	–

Cuadro A.1: Resultados para el tiempo de relajación en el pulso de la figura A.1B con diferentes métodos. La diferencia en C se calcula tomando como referencia el valor hallado en el método de doble exponencial.

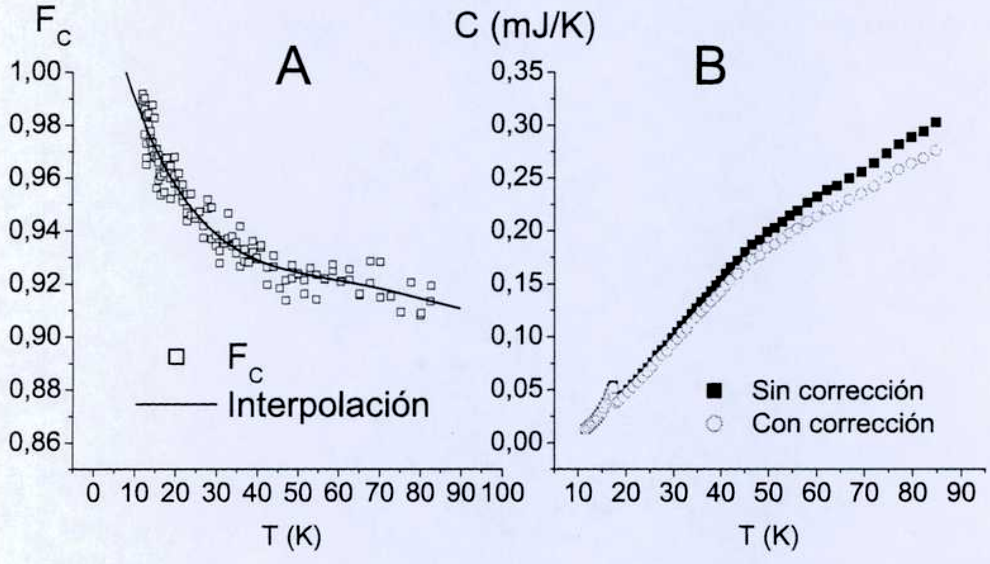

Figura A.5: Factor de corrección (A) y capacidad calorífica (B) en mediciones sobre una muestra de URu_2Si_2. La curva en (A) representa la interpolación utilizada para corregir los datos en (B).

temperatura, mucho mayor que la dispersión obtenida del experimento. En este caso proponemos una solución intermedia, que es el cálculo de un factor de corrección en función de la temperatura $F_C(T)$ definido por

$$F_C = \frac{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}{\tau_1(A_1 + A_2)} \tag{A.9}$$

de manera que el tiempo τ_{eq} se calcule mediante

$$\tau_{eq}(T) = F_C(T)\tau_1(T). \tag{A.10}$$

De esta manera, τ_1 se calcula mediante el ajuste lineal como en la sección anterior, y como función $F_C(T)$ se utiliza una interpolación suave de los valores obtenidos por el ajuste para

cada pulso de manera de reducir la dispersión de los puntos. En algunos casos esta función es independiente de temperatura, por lo que los datos pueden ser corregidos sólo por un factor multiplicativo constante. En otros casos es una función suave de la temperatura, como se observa en la figura A.5A. La curva se midió para una muestra de URu_2Si_2 (ver capítulo 2). Aquí tenemos un factor F_C que cae entre 0,9 y 1 para el rango de temperaturas medido. La curva suave de la figura es la interpolación utilizada para corregir los datos en el panel B. Allí se muestra la diferencia entre la curva sin corregir y la curva corregida con el método descripto en esta sección, donde se observa una diferencia apreciable entre ellas.

Apéndice B

Método autoconsistente para la determinación de la conductancia térmica

En el capítulo 2 hemos visto que se puede reducir el tiempo de medición en la técnica de tiempo de relajación con un método que consiste en medir sólo una parte de la relajación sin llegar a la temperatura de equilibrio. Mientras que cuando se mide una relajación completa tienen que medirse un equivalente a 10τ o más (donde τ es el tiempo característico), utilizando esta técnica de pulso corto (sección 2.3) se logra bajar el tiempo de medición a 2τ o menos. Esto es extremadamente importante a la hora de realizar un experimento en donde el tiempo total está acotado (p. ej., tiempo de imán limitado en experimentos en altos campos magnéticos). El problema que se presenta es que uno debe obtener la termoconductancia entre plataforma y baño térmico de un experimento anterior (que podría ser la medición de la capacidad calorífica agregada o *addenda*). Esta conductancia térmica no siempre es la correcta e introduce un desvío en los datos de calor específico. En este apéndice detallamos un método autoconsistente para determinar la conductancia térmica K correcta sin necesidad de medirla, basándose solamente en los pulsos adquiridos.

El problema se representa en la figura B.1. La muestra medida fue un monocristal de $SrCu_2(BO_3)_2$ en un calorímetro de plataforma de silicio. Se tomaron para cada temperatura un total de 8 puntos correspondientes a cuatro pulsos aumentando la temperatura (aplicando potencia de calefactor) y cuatro disminuyéndola (apagando el calefactor). Se muestra en símbolos llenos negros el resultado de calcular el calor específico con la conductancia K medida en un experimento anterior. Una peculiaridad se nota claramente y es que los

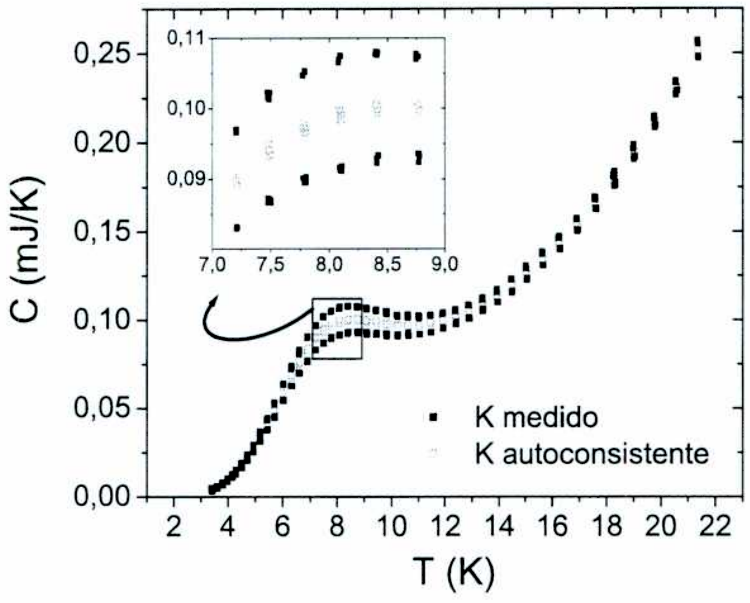

Figura B.1: Capacidad calorífica en función de la temperatura para una muestra de $SrCu_2(BO_3)_2$. En negro se muestran los resultados considerando el valor de K medido en un experimento previo. En rojo se muestra el resultado del proceso autoconsistente. El cuadro es una ampliación de la zona marcada en la curva.

datos están separados en dos ramas, una superior, que corresponde a los datos medidos en ascenso de temperatura, y otra inferior, correspondientes a los datos con temperatura descendiente. Esta separación nos está indicando que hay un problema con el K empleado, ya que los ajustes de cálculo del tiempo de relajación están dando claras diferencias entre los dos tipos de pulsos. En el cuadro interno se muestra una ampliación de la región marcada en la curva, donde se observa claramente la separación mencionada.

La técnica desarrollada para solucionar este problema consiste en calcular, para cada temperatura, qué conductancia K es consistente con los datos experimentales, en el sentido de que cambiando su valor levemente podamos conseguir que las dos ramas de la figura B.1 colapsen en una sola. Utilizando este criterio se logra un valor de K que si bien no es experimental (en el sentido que no fue nunca medido por un experimento), hace que la dispersión en los puntos experimentales sea mínima. A este valor lo llamamos $K_{autoconsistente}$.

Para empezar veamos el efecto del cambio en K en el cálculo del tiempo de relajación τ en los ocho pulsos a una temperatura de 15 K en la figura B.1. La figura B.2 muestra

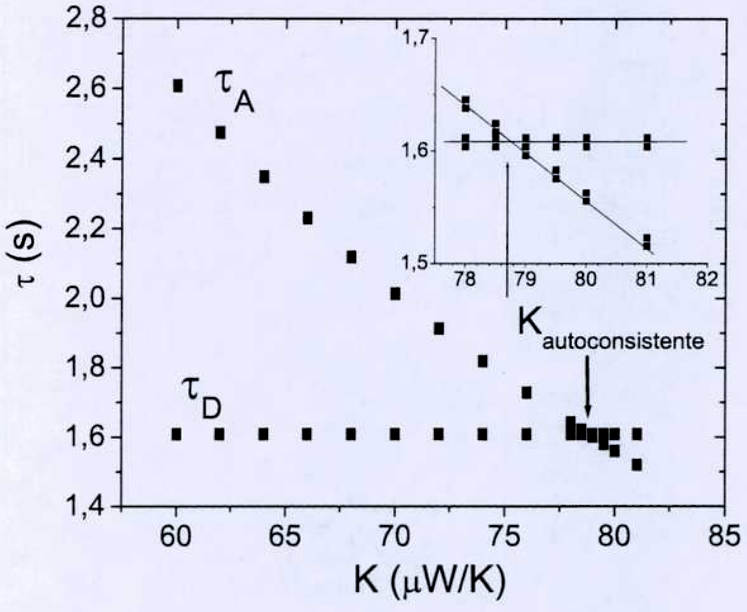

Figura B.2: Tiempo de relajación en función de la conductancia K. Las dos ramas corresponden a temperaturas en ascenso (τ_A) y en descenso (τ_D). El gráfico interno es una ampliación de la región de cruce de estas dos ramas. El punto de cruce determina $K_{autoconsistente}$.

los resultados para τ_A (medido en ascenso de temperatura) y τ_D (medido en descenso de temperatura). La región de cruce entre estas dos ramas se expande en el gráfico interno. Vemos que la rama de τ_A desciende al aumentar el K utilizado para el ajuste del pulso, mientras que la rama de τ_D no cambia. Esto se debe a que para calcular τ en los pulsos descendientes no se utiliza el valor de K ya que las temperaturas iniciales y finales están bien definidas (la final es la temperatura de base, ver sección 2.2). En cambio, en los pulsos ascendientes, la temperatura final se calcula en base al valor de K (como $T_{final} = T_{inicial} + P/K$), por lo tanto el ajuste será diferente para cada valor de K. Haciendo una interpolación lineal de las ramas podemos determinar el punto de cruce que nos arroja el valor más apropiado de la conductancia K para esta temperatura.

Para determinar la capacidad calorífica total se utiliza $C = \tau K$, por lo tanto ambas ramas sufrirán variaciones al cambiar el valor de K. En la figura B.3 se muestra el valor calculado de C que se separa en dos ramas: C_A (T ascendente) y C_D (T descendente). También se muestra el valor promedio entre estos $C_{Promedio}$. Otra vez observamos un punto

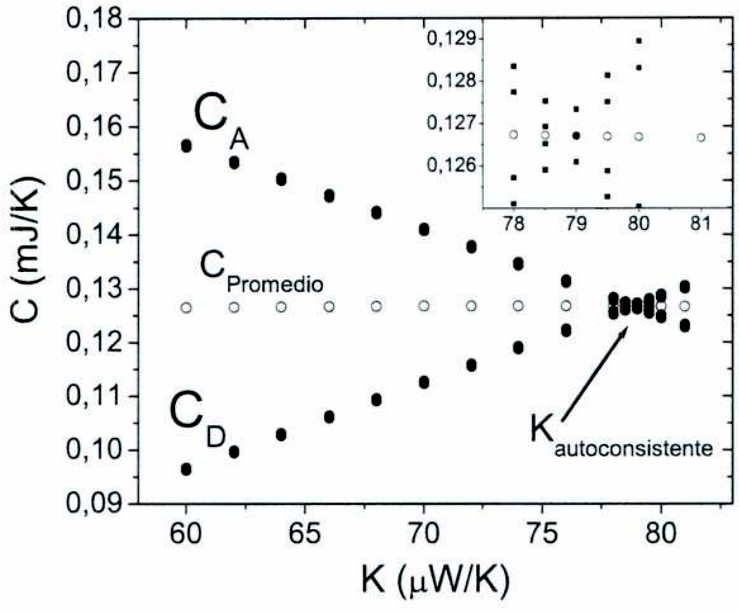

Figura B.3: Capacidad calorífica en función de K, en donde se observan las dos ramas correspondientes a temperaturas en ascenso (C_A) y en descenso (C_D). Los símbolos vacíos representan un promedio de las dos ramas. El gráfico interno es una ampliación de la región de cruce de estas dos ramas. El punto de cruce determina $K_{autoconsistente}$.

de cruce entre ellas que determinan el valor de K autoconsistente. En el gráfico interno se muestra una ampliación de la región de cruce. Se observa que el promedio casi no varía con K, lo que resulta muy útil en cualquier caso para estimar el valor de C sin realizar este proceso de variación de K.

Este proceso se repite para cada temperatura, obteniéndose la curva mostrada con símbolos vacíos en la figura B.1. Vemos en el detalle que las dos curvas han colapsado, hallándose los 8 puntos por temperatura muy próximos entre sí, con la dispersión natural de la medición. De esta manera se garantiza que el valor hallado de la capacidad calorífica y la conductancia resultan consistentes con el experimento.

Para terminar, representamos en la figura B.4 los resultados para el K resultante de la medición previa y el K hallado con el proceso autoconsistente. En el cuadro se representa su diferencia porcentual en función de la temperatura, en donde vemos que esta es máxima en aprox. 7 K (7 % de diferencia) y luego se reduce a valores menores al aumentar o disminuir la temperatura.

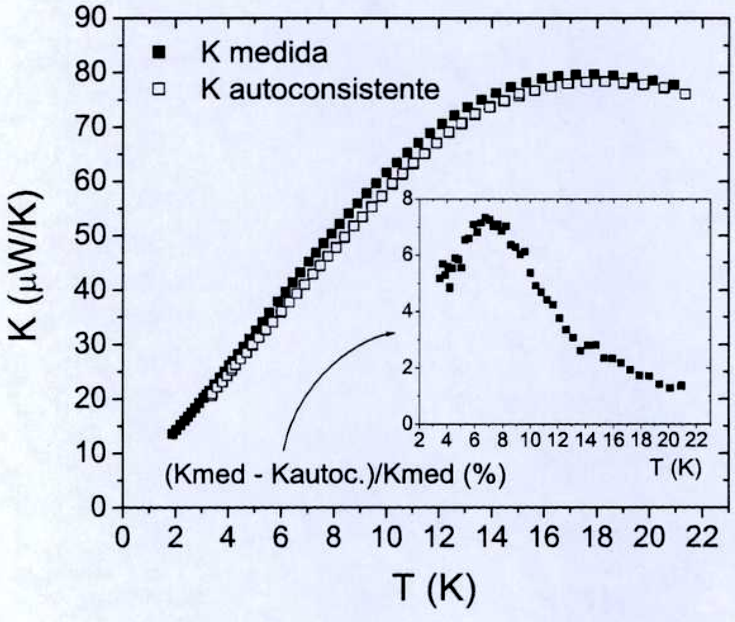

Figura B.4: Conductancia térmica en función de la temperatura resultante de la medición previa (K_{medida}) y del método descripto ($K_{autoconsistente}$). El recuadro muestra la diferencia porcentual en función de la temperatura.

Apéndice C

Corrección en los valores del calor específico debido a diferencias de calibración del termómetro

Cuando ocurren errores de calibración en mediciones de temperatura, la medición del calor específico puede verse afectada también. En este apéndice detallaremos un procedimiento para la corrección de los datos de calor específico sabiendo la corrección en temperatura cuando se utiliza el método de relajación térmica (ver sección 2.2).

Sea T_M la temperatura medida correspondiente a una temperatura real T_R, de manera que $T_R = F(T_M)$, en donde $F(T)$ es la corrección que hay que aplicar para conseguir la temperatura real en base a la medida. Definimos también las diferencias $\Delta_M = T_{Mf} - T_{Mi}$ y $\Delta_R = T_{Rf} - T_{Ri}$, en donde los subíndices i y f refieren a las temperaturas medidas al iniciar la relajación y al finalizar la misma (ver figura C.1).

El calor específico aparente será $C_R = P\tau/\Delta_M$, mientras el real sería $C_R = P\tau/\Delta_R$, en donde P es la potencia aplicada y τ el tiempo de relajación térmica. La idea es ver cómo se relacionan C_M y C_R para saber el factor de corrección a utilizar en las mediciones una vez conocido el factor de corrección en la temperatura, $F(T)$. Acá suponemos que el tiempo de relajación no cambia.

Si $\Delta_R = T_{Rf} - T_{Ri}$, utilizando la corrección $F(T)$ se puede escribir $\Delta_R = F(T_{Mf}) - F(T_{Mi})$. Como $T_{Mf} = T_{Mi} + \Delta_M$, y Δ_M es pequeño comparado con T_{Mi}, podemos aproximar $\Delta_R \approx F(T_{Mi}) + F'(T_{Mi})\Delta_M$, en donde F' es la derivada en temperatura de F. Utilizando esta aproximación y las expresiones para el calor específico nos queda (desha-

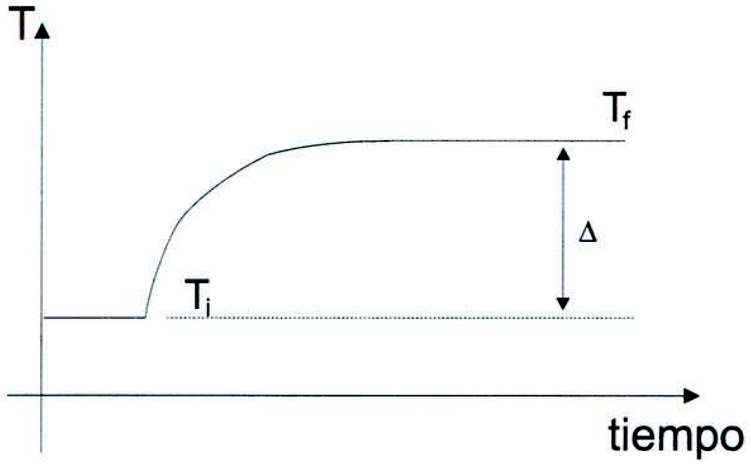

Figura C.1: Definición de las temperaturas inicial T_i y final T_m para el método de relajación térmica.

ciéndonos de los subíndices)

$$C_R = \frac{P\tau}{\Delta_R} = \frac{P\tau}{\Delta_M F'(T)} = C_M[F'(T)]^{-1}. \tag{C.1}$$

Esta expresión nos dice que tenemos que usar la inversa de la derivada de la corrección en temperatura para corregir los valores del calor específico en el caso de tener que corregir la temperatura medida por diferencias de calibración de termómetros.

Apéndice D

Corrección para termómetros *Cernox* por campo magnético

El termómetro principal utilizado en el equipo en un termómetro de película delgada de oxinitruro de zirconio, denominado comercialmente *Cernox* y comercializado por la marca *LakeShore*. Estos termómetros tienen la ventaja de poseer un amplio rango de temperaturas útiles (1.5-300 K) y baja magnetorresistencia. Para aplicaciones en altos campos magnéticos, también se ha caracterizado su magnetorresistencia hasta 32 T y se obtuvo una tabla universal para la corrección de la temperatura medida en función del campo magnético (ver referencia [112]).

La corrección consiste en, dado un termómetro, determinar mediante una calibración la sensibilidad adimensional en temperatura a campo cero, definida por

$$s_T = \frac{T}{R}\frac{dR}{dT} = \frac{d(\ln R)}{d(\ln T)}. \tag{D.1}$$

en donde R es la resistencia eléctrica del termómetro. Luego se utilizan las tablas II y III de la referencia [112], que tabulan los valores de $\Delta R/R$ (siendo $\Delta R = R(H) - R(H=0)$ la variación en resistencia cuando se aplica un campo magnético) en función de la temperatura y el campo magnético aplicado. La variación en temperatura para un termómetro particular será entonces (utilizando la ecuación (D.1))

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta R}{s_T R}$$

$$\Delta T = T_{medida} - T_{real}. \tag{D.2}$$

Con las ecuaciones (D.2) se puede corregir la temperatura, calculando $T_{real} = T_{medida} - \Delta T$. En la figura D.1 se grafica esta corrección para el caso particular del termómetro

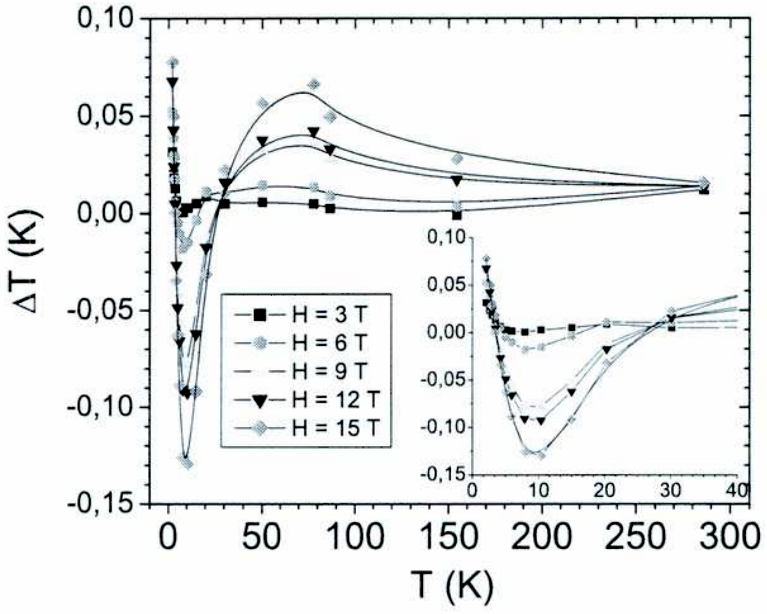

Figura D.1: Corrección para el termómetro utilizado en el equipo para distintos campos magnéticos teniendo en cuenta el método descripto en el texto. El cuadro interno muestra una ampliación para temperaturas bajas.

utilizado, para campos de hasta 15 T. El cuadro interno muestra una ampliación para temperaturas bajas. Vemos que la corrección es máxima (100 mK) para 15 T a una temperatura de 10 K aprox. Para otros campos y temperaturas las correcciones son menores que 100 mK Estas correcciones fueron calculadas para el caso en que el campo magnético resulta perpendicular a la superficie del termómetro. Ese no es el caso de nuestra disposición, y para el caso de campo aplicado paralelo a la superficie del termómetro no hay datos tabulados en la literatura pero se muestra en la referencia [112] que la corrección resulta menor en este caso.

Apéndice E

Procedimiento para la fabricación de microcalorímetros

En este apéndice se detalla paso a paso el proceso de fabricación de los microcalorímetros empleados en este trabajo. La fabricación se realizó principalmente en el laboratorio de microfabricación de la Universidad de California en Berkeley, EEUU. Algunos procesos finales se realizaron en la sala limpia de la división de ciencia de materiales en Los Alamos National Laboratory, EEUU. Los dispositivos terminados y sus características se presentan en la sección 2.5.

Elección y preparación de las obleas de silicio: El proceso de fabricación se comienza con obleas de silicio de 100 mm (4") de diámetro con orientación cristalina $< 100 >$ con frentes rectos semi-estándar pulida en ambas caras (DSP, por sus siglas en inglés: *double sided polished*). El espesor de estas obleas es de (525±25) μm. El objetivo de usar obleas pulidas en ambas caras es para hacer posible la alineación en la cara de atrás, como se verá más adelante. Estas obleas se limpian en un baño de *Piraña*. Éste es una mezcla de 5 partes de ácido sulfúrico (H_2SO_4), activado con 1 parte de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Es un excelente oxidante, capaz de remover la mayoría de los contaminantes orgánicos. Por esta propiedad se le dio el nombre del pez sudamericano. En general se utiliza el baño a 90°C, y se activa con el peróxido antes de sumergir las obleas.

Luego de unos 15 minutos, se extraen las obleas y se las enjuagan en tres baños consecutivos de agua deionizada, que es el agente de enjuague generalmente utilizado en las salas limpias (no se utiliza agua común). El último tanque de enjuague posee un medidor de resistividad para sensar el grado de contaminación del agua. Idealmente el agua deionizada

pura tiene una resistividad de 18.2 MΩ cm a 20°C. En general, en los tanques de enjuague se considera un buen enjuague si la resistividad es mayor que 10 MΩ cm. Luego de esto, las obleas se pasan a una máquina centrífuga automática enjuagadora-secadora (*Spindryer*), que posee un ciclo de enjuague hasta 16 MΩ cm y un ciclo de secado con flujo de nitrógeno caliente. El propósito de esta limpieza es que las obleas no contaminen los hornos de deposición, los cuales necesitan un grado de limpieza muy alto. Las obleas se manipulan en esta etapa por varillas especiales que sujetan a la oblea mediante vacío por la parte de atrás.

Proceso de oxidación previa: Este proceso es importante cuando se fabrican membranas muy finas ya que la capa de óxido es la que aumentará la distancia entre contactos eléctricos y la base de silicio, reduciendo los efectos capacitivos asociados. Cuando se fabrican membranas gruesas (de más de 1 μm) no es necesario este paso. El proceso de oxidación se realiza en un horno de deposición de vapor químico a baja presión (LPCVD), en este caso no apto para uso en procesos MOS (ya que éstos necesitan un grado de limpieza todavía superior). Se deposita dióxido de silicio (SiO_2) no dopado de baja temperatura. La temperatura típica del proceso es de 450°C, y las presiones son de alrededor de 350 mTorr. Los gases utilizados son silano (SiH_4) y oxígeno (O_2). Con un tiempo de deposición de 1 hora y 30 minutos se obtienen espesores de 1.6 μm de óxido, con desviaciones estándar de 0.04 μm. La reacción química es la siguiente

$$SiH_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2.$$

Luego se realiza el proceso de recocido del óxido. Se somete a las obleas a una temperatura de 1000°C en atmósfera inerte de N_2 por una hora. El objetivo de este proceso es el de acomodar las moléculas de óxido de manera que éste sea lo más compacto posible y reducir las tensiones internas.

Luego del recocido, se procede a extraer el óxido depositado en la cara posterior. Para esto se cubre la cara frontal con un material fotosensible (OCG10i) con el objeto de protegerla del ataque químico. Para recubrir la cara frontal se utiliza una máquina automatizada que esparce el fotosensible centrífugamente a una velocidad de 4.100 rpm por 30 segundos, luego realiza un horneado suave a 90°C por 1 minuto, para evaporar el solvente que contiene el material, y luego se enfría la oblea por 6 segundos. El fotosensible así esparcido se endurece horneándolo por 20 minutos a 120°C. Esta capa protectora tiene un espesor de

1,1 μm aproximadamente. El ataque químico del óxido en la cara posterior se realiza en un baño de ácido hidrofluórico (HF) diluido con fluoruro de amonio (NH_4F) para controlar mejor el ataque sobre el óxido. Esta mezcla se conoce como *Buffered* HF (BHF). El baño contiene 1 parte de agua y 5 de BHF. La velocidad del ataque es de 120 nm/min. Para este tipo de óxido, con lo cual se consigue eliminarlo de la cara posterior en unos 16 ó 18 minutos. Luego del ataque se realiza un enjuague para eliminar el ácido de las obleas.

Finalmente, el fotosensible que sirvió de protección para la cara frontal se extrae en un baño de un líquido especial (PRS3000) a 90°C por 15 minutos. Luego se enjuagan y se secan las obleas. A esta altura ya tenemos las obleas cubiertas en su parte frontal por una capa de dióxido de silicio recocido, a la cual le podemos medir el espesor con un dispositivo que utiliza una técnica de interferometría para determinar espesores de capas finas (*Nanometrics*). Esta técnica se basa en la interferencia constructiva de luz que resulta en la amplificación de ciertas longitudes de onda. También podemos medir el espesor total de las obleas con un micrómetro de mesa, y marcar las obleas con una identificación en su parte posterior. Como ya dijimos, la capa de óxido sirve básicamente para disminuir la capacitancia entre los contactos sobre la membrana y la base (semi)conductora de silicio aumentando la distancia entre ambos desde 0,2 μm hasta unos 1,8 μm. En membranas gruesas no es necesaria esta capa.

En este paso conseguimos una oblea de silicio con una capa de óxido en su parte frontal. La figura E.1 muestra esquemáticamente los pasos de fabricación detallados en este apéndice, en donde el esquema A representa el paso aquí descripto.

Deposición de la membrana de SiN: Antes de depositar la capa de nitruro de silicio hay que limpiar muy bien las obleas, con un ciclo previo de limpieza en *Piraña* y luego realizando la limpieza descripta en el paso previo al de deposición del óxido, con *Piraña* y *Spindryer*. La deposición del nitruro de silicio (Si_3N_4, que abreviaremos SiN) se realiza en un horno LPVCD a 825°C y 140 mTorr de presión. Los gases utilizados son DSC (SiH_2Cl_2) y amoniaco (NH_3), y la reacción es

$$3SiH_2Cl_2 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 6HCl + 6H_2 \,.$$

El horno deposita nitruro de silicio con bajo nivel de tensiones, indispensable para que no se rompan las membranas. La tensión se controla con el flujo de los gases, que generalmente

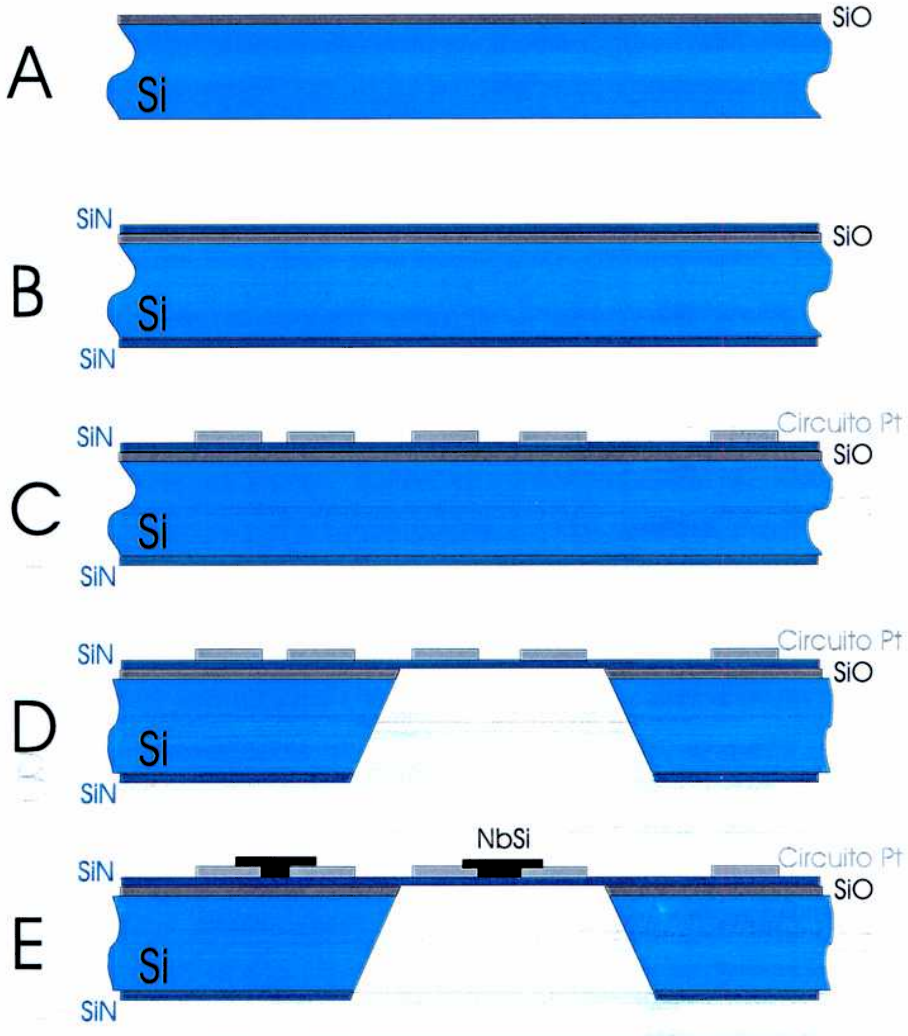

Figura E.1: Esquematización (no en escala) de los pasos de fabricación detallados en el texto.

se relacionan en la proporción 5:1 o 6:1 (100 cm^3/s de DSC y 20 ó 16,6 de amoníaco). El tiempo de deposición depende del espesor que se desee para la capa de nitruro. Típicamente, una corrida de 25 minutos de la receta 5:1 deposita 1,10 μm de nitruro con un índice de refracción de 2,1 y una tensión del orden de 300 MPa.

Una vez depositado, el espesor de la capa de nitruro se puede medir en la cara posterior (que no tiene óxido), con el método de *Nanometrics* descripto anteriormente. En este paso ya tenemos la capa de nitruro en la cara frontal sobre una capa de óxido, y en la cara posterior directamente sobre el silicio (figura E.1B).

Deposición de la película de platino: El siguiente paso consiste en la deposición

de una capa de platino en la cara frontal, la cual se realiza con el método de *sputtering*. El sistema utiliza un plasma de argón a 6 mTorr (flujo de argón de 97 cm^3/s) con una potencia de 150 W en los blancos. El potencial aplicado acelera los iones hacia el blanco, del cual se desprenden las partículas que se depositan en la oblea isotrópicamente. Primero se deposita una fina capa de cromo (algunas decenas de Å, 20 segundos de deposición), con el objeto de mejorar la adherencia del platino con el nitruro de silicio amorfo; luego se depositan alrededor de 500 Å de platino (2 minutos de deposición).

Realización del circuito de platino: Luego de la deposición se puede preparar la superficie del platino para esparcirle el material fotosensible, aunque esto no es muy necesario ya que la técnica es más útil para superficies de silicio. El preparado consiste en un tratamiento con vapor de HDMS (*Hexamethyldisilizane*), que promueve la adhesión entre la superficie y el fotosensible. A continuación se esparce el fotosensible sobre la superficie de platino, una capa de fotosensible gruesa con el sistema automatizado. Utiliza el compuesto STR1075 (*G line*) y lo esparce por 15 segundos a velocidades variables de hasta 5500 rpm, logrando un espesor de 9 μm aprox. Luego se hornea a 90°C por 180 segundos y se enfría 6 segundos. El fotosensible se expone con la máscara del circuito de platino bajo luz ultravioleta (lámpara de 13.5 mW/cm2) por 25 segundos y luego se revela en un baño de revelador *Microposit* 462 puro por 6 minutos agitando constantemente. El horneado duro del fotosensible así revelado se realiza por una hora y media en horno de 120°C y luego una hora en 150°C, pero esto puede variar, obteniéndose buenos resultados con sólo una hora y media en 150°C. De esta manera se obtiene una capa bien gruesa y resistente al ataque químico del platino.

El ataque químico del platino se realiza en *aqua regia* (llamado así por su propiedad de disolver el oro), que es una solución de 3 partes de ácido hidroclórico (HCl) y una de ácido nítrico (HNO_3). Utilizamos aproximadamente 400 ml de esta solución a 80°C. El ataque es muy rápido, se tiene que sumergir la oblea por sólo unos 10 segundos, por esto este paso es el más complicado en la fabricación de los microcalorímetros, donde uno puede perder el circuito por sobre exposición en ácido. Luego se enjuaga la oblea en agua y se la sumerge también por unos 6 segundos en *Chrome Etchant* a temperatura ambiente, el cual ataca y quita la fina capa de cromo que está bajo el platino. Se enjuaga todo en abundante agua.

El fotosensible se retira en baño de PRS3000 a 90°C por una hora, enjuagándose y

secándose las obleas posteriormente. A esta altura ya tenemos el circuito de platino sobre el nitruro en la cara frontal de las obleas (figura E.1C). Se puede medir el ancho de la capa de platino con el perfilómetro, instrumento que mide perfiles mecánicamente mediante el movimiento de una pequeña punta. Tiene una resolución de unos 50 Å.

Construcción de las membranas: Para la construcción de las membranas se utiliza el nitruro del lado de atrás como máscara para el ataque del silicio, con lo cual se necesita abrir ventanas en el nitruro en donde quede expuesto el silicio de la oblea. Para esto primero se protege la cara frontal con 1 μm de fotosensible 10i, como se explicó anteriormente, y se lo hornea por 45 minutos a 120°C. Luego se cubre la cara posterior con el mismo fotosensible, esta vez sin el horneado fuerte ya que esta cara se expondrá con la máscara con las ventanas.

La exposición de la cara posterior se realiza alineando las marcas de alineación de la máscara con las marcas en la cara frontal de la oblea. La máquina que realiza la exposición posee la capacidad de realizar esta alineación por intermedio de luz infrarroja, que puede atravesar la oblea y proyectar la sombra de las marcas de alineación en la cara posterior, y una cámara infrarroja para su visualización. El tiempo de exposición para este fotosensible es de 15 segundos. Luego de la exposición puede realizarse un horneado pos-exposición (60 segundos a 120°C) para mejorar la performance del fotosensible, y luego el revelado consiste en 60 segundos en revelador OPD4262 (este proceso está automatizado). El horneado duro es a 120°C (30-60 minutos).

Ahora, ya teniendo el patrón fotolitografiado en la cara posterior, se procede a atacar la película de nitruro para dejar expuesto el silicio. El ataque se realiza con plasma (ataque químico seco) de SF_6 y He (13:21 cm^3/s), a una presión de 140 mTorr y con una potencia de 100 W. La velocidad del ataque es de 500-600 Å/min, y conviene rotar las obleas en la mitad o en los cuartos del tiempo total para homogeneizar el ataque. El color del silicio natural es celeste, casi grisáceo, así se determina la finalización del ataque. Luego se retira el fotosensible, como siempre, en PRS3000 (15 minutos).

A esta altura ya estamos preparados para hacer las membranas. El ataque químico del silicio se hace con un baño de hidróxido de potasio (KOH) diluido en agua (1 Kg KOH, 2 l. agua) a 80°C. El KOH disuelve el silicio (no así el nitruro de silicio, por lo cual se utiliza como máscara) a una velocidad de 1 μm/min aproximadamente (con lo cual el tiempo total es de más o menos 8 horas para las obleas utilizadas). Es un solvente anisotrópico, con lo

cual el ataque prefiere una de las direcciones cristalinas, formando perfiles con un ángulo de 57° respecto al plano *ab*. Al terminar el ataque quedan formadas las membranas de nitruro (figura E.1D), pero todavía con una capa de óxido debajo, con lo cual es indispensable enjuagar las obleas y sumergirlas en BHF 5:1 por unos 15 minutos para retirar todo el óxido. Luego se enjuagan nuevamente y se secan bien (con cuidado, ya que ahora las membranas son muy delicadas).

Deposición de los termómetros de NbSi: Lo único que resta ahora es colocar los termómetros de Niobio-Silicio. Como este material es muy difícil de atacar con productos químicos, lo que se hace es hacer una máscara de cobre en donde se hacen agujeros en los lugares donde irán los termómetros, luego se deposita el Nb-Si, y finalmente se levanta la capa de cobre, con lo cual queda el Nb-Si en donde estaban los agujeros del cobre. Para esto se deposita una capa de cobre de 1000 Å en la cara de las membranas mediante evaporación. En una cámara de vacío se coloca un recipiente de tungsteno que contiene el material a evaporar y al cual se le hacen circular corrientes del orden de los 150-200 A. La velocidad de deposición resulta de 3-6 Å/s, la cual se controla por medio de un cristal calibrado. Luego se cubre el cobre con fotosensible, esta vez utilizando un sistema manual en vez del automatizado ya que las membranas son extremadamente sensibles. Se cubren dos tercios de la oblea con fotosensible S1818 y se lo esparce a una velocidad de 4.500 rpm por 30 segundos, con un horneado suave de 60 segundos a 70°C. Se lo expone en luz ultravioleta con la máscara correspondiente por 15 segundos, y se revela en una solución de revelador *Microposit Concentrate* y agua (1:1) por un minuto (procedimiento manual). El horneado duro se realiza por 45 minutos a 120°C.

Ya teniendo la máscara sobre el cobre, se realiza el ataque químico con cloruro férrico ($FeCl_3$) diluido en agua a temperatura ambiente (unos 5-10 gramos de cloruro férrico en 200 ml de agua). No es tan importante la concentración, sólo se busca un color claro en la solución. Unos 20 o 30 segundos de ataque es suficiente. Se busca que el cobre quede un poco sobreexpuesto, para facilitar la adhesión del Nb-Si en las pistas de platino. Luego de enjuagar se retira el fotosensible como es habitual.

Ya están listas las obleas para la deposición del Nb-Si, que se realiza en un sistema de *sputtering* que permite la deposición separadamente de Nb y de Si, y posee una plataforma giratoria que posibilita la realización de la composición. Las potencias típicas son 200 W

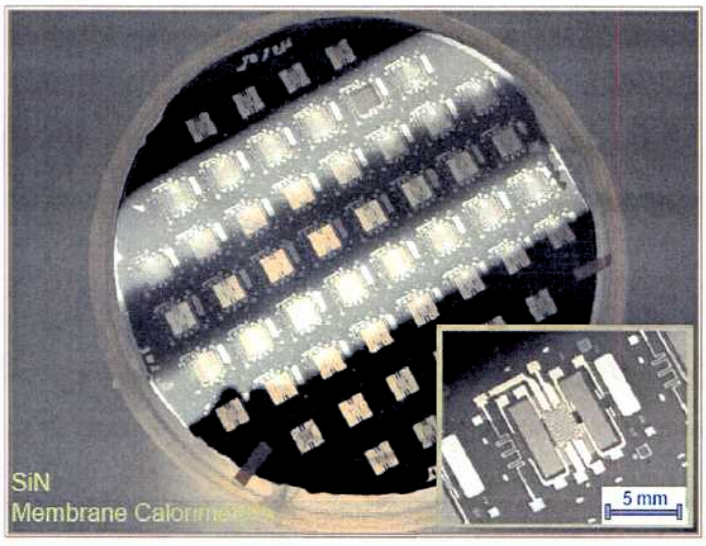

Figura E.2: oblea terminada y detalle de uno de los dispositivos.

para Si y 120 W para Nb, este último blanco con mucha menor área, ya que se lo cubre con una máscara con una ranura. La presión de argón es de 5 mTorr (12 cm^3/s). El tiempo de exposición es de 18 minutos, lográndose espesores de 600 Å aproximadamente. La composición lograda es de 8 % Nb, 92 % Si aproximadamente, lo cual pone a la composición cerca de la transición metal-aislante, donde es más útil como material sensible a la temperatura. El levantamiento de la capa de cobre se realiza exponiendo la oblea en cloruro férrico por algunos minutos, enjuagando frecuentemente para sacar bien todo el cobre y el Nb-Si espurio, con lo cual quedan realizados los termómetros (figura E.1D)

Pasos finales: Los dispositivos así terminados se pueden medir con el perfilómetro (espesor de los termómetros de Nb-Si), y con un óhmetro se puede controlar la resistencia de los termómetros a temperatura ambiente y a 77 K (utilizando un poco de nitrógeno líquido). Finalmente, se enjuagan bien las obleas (R >12 MΩ cm), se secan en horno y se empacan para el traslado en cajas especiales. La figura E.2 muestra una oblea terminada con el detalle de uno de los dispositivos.

Apéndice F

Detalles de los programas y subrutinas de computación

La adquisición de datos se realizó con una computadora con interfase *IEEE-GPIB*, que es capaz de conectar todos los instrumentos electrónicos en paralelo y proceder a su lectura a través de programas especialmente diseñados. Se utilizó como base el programa *LabView* en el cual se escribieron todas las subrutinas de medición. Este programa permite construir un panel de control de donde se manejan los parámetros del programa e instrumental y se registran los resultados que se van obteniendo. Las subrutinas escritas usualmente se denominan VI's, por *Virtual Instrument*. En este apéndice comentaremos brevemente las VI's usualmente utilizadas, presentando en algunos casos una figura que representa el panel de control de dichas subrutinas, a sólo efecto de que el lector se dé idea del tipo de programas utilizados. La parte funcional del programa (denominada diagrama) no se presenta por problemas de espacio (cada uno de los programas lleva varias páginas de diagramas y sub-VI's).

Calibración de termómetros: Para la calibración de los termómetros de los calorímetros se utilizó un VI que lee un puente de resistencias AC para determinar la resistencia del termómetro a calibrar en función de la temperatura leída en el termómetro principal mediante un controlador de temperatura. Se utiliza el modo rampa del controlador, que produce una rampa controlada de temperatura, y mediante el programa se pueden variar los parámetros de dicha rampa. Permite también cambiar el tiempo entre mediciones y puede calibrar hasta dos termómetros al mismo tiempo. Los datos se visualizan a través de un gráfico y se graban en un archivo en el disco rígido. La figura F.1 muestra el panel de

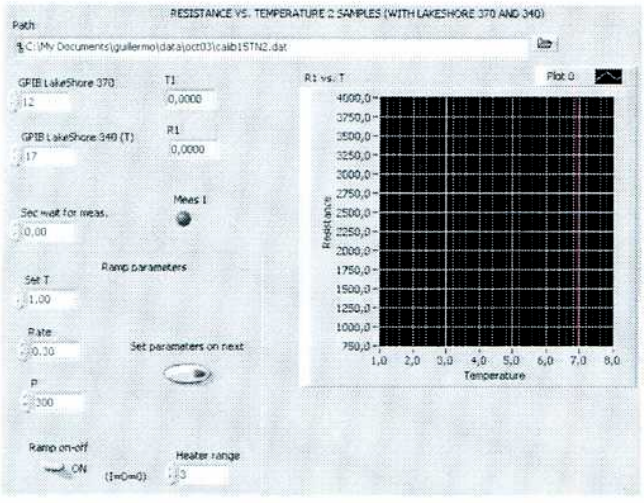

Figura F.1: Panel de control de la rutina de calibración de termómetros.

control de este VI.

Medición de calor específico: Esta rutina es la principal utilizada durante este trabajo, basada en el método de relajación (pulso largo) para la medición de calor específico (ver sección 2.2). Su funcionamiento es bastante complicado por lo que sólo presentaremos una descripción somera. La figura F.2 muestra el panel de control. Consta de varias secciones que controlan diferentes aspectos del experimento. Una sección controla la entrada y salida de datos (direcciones del instrumental, tablas y formulas de calibración de termómetros, archivo de salida, etc.). Luego hay una sección dedicada al control de temperatura, en donde se controla la temperatura de base, el paso en el cual el programa va variando la temperatura automáticamente, la temperatura final, el campo magnético, etc. También se controla la manera en que el programa dispara cada medición (automática o manual). Al dispararse la medición (el pulso de calor y la medición de la relajación) una sección controla la corriente en el calefactor de la muestra para que la diferencia de temperatura se mantenga en un porcentaje de la temperatura especificado por el experimentador (usualmente 2 ó 3 %). El control principal puede variarse entre automático o manual, el número de puntos por temperatura, y el ajuste del tiempo de adquisición de datos para cada pulso y la frecuencia de muestreo. En el modo automático el programa determina un tiempo de adquisición para la relajación de aprox. 10 veces la constante de tiempo hallada en el punto anterior. Una vez tomados los pulsos de relajación, el programa determina mediante

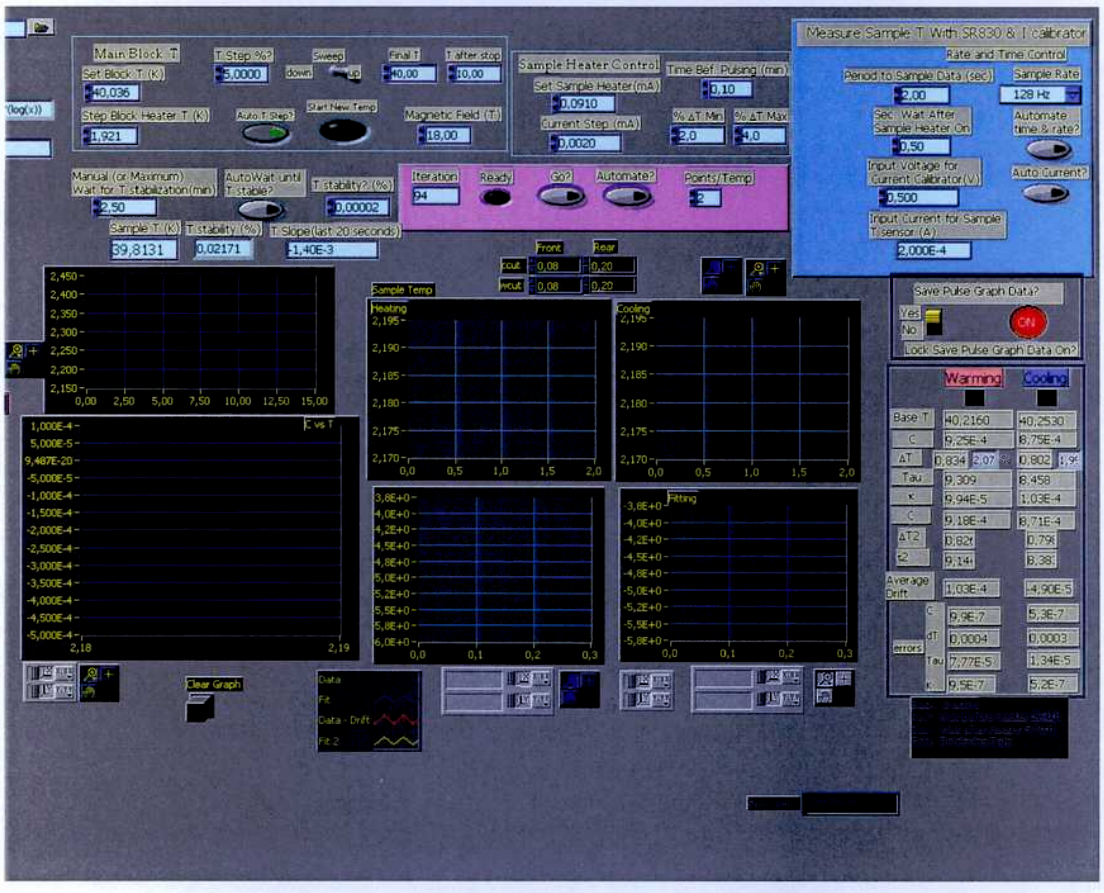

Figura F.2: Panel de control de la rutina de medición del calor específico (pulso largo).

un ajuste en un gráfico semilogarítmico la constante de tiempo, la termoconductancia, la capacidad calorífica y otras constantes a esa temperatura. Luego el programa va a la otra temperatura y el ciclo continúa.

Para la medición con el método de pulso corto (ver capítulo 2) se utilizó el mismo programa con algunas variaciones, en especial se utilizaron tiempos de adquisición para los pulsos de entre dos y tres constantes de tiempo, bastante menor que el utilizado en el de pulso largo, lo cual acorta bastante los tiempos totales de corrida del experimento.

Análisis de datos: Se han escrito varias rutinas de análisis de datos, presentamos aquí las principales utilizadas. Para la determinación de la conductancia térmica por el método autoconsistente (ver apéndice B) se utilizó una rutina que analiza separadamente cada pulso grabado con el programa de medición del calor específico y se lo analiza separadamente. El programa calcula la conductancia correcta y con los datos del pulso calcula la

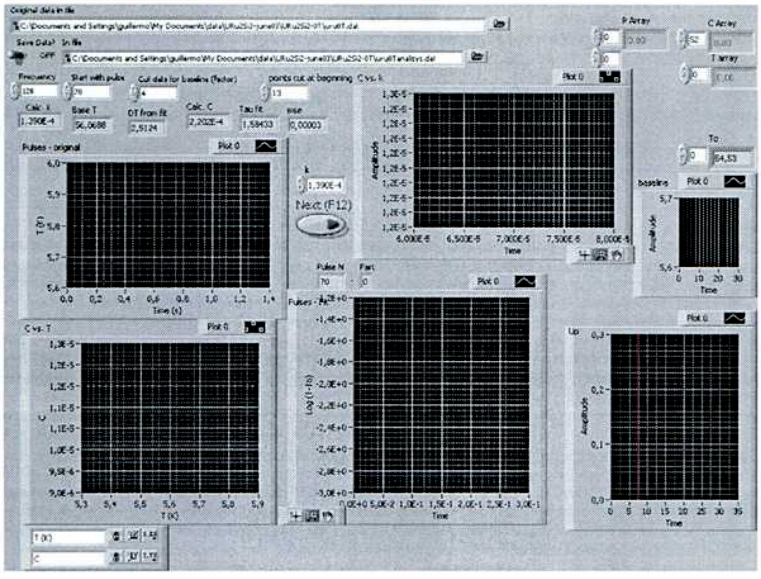

Figura F.3: Panel de control de la rutina de análisis de pulsos (determinación de la conductancia térmica).

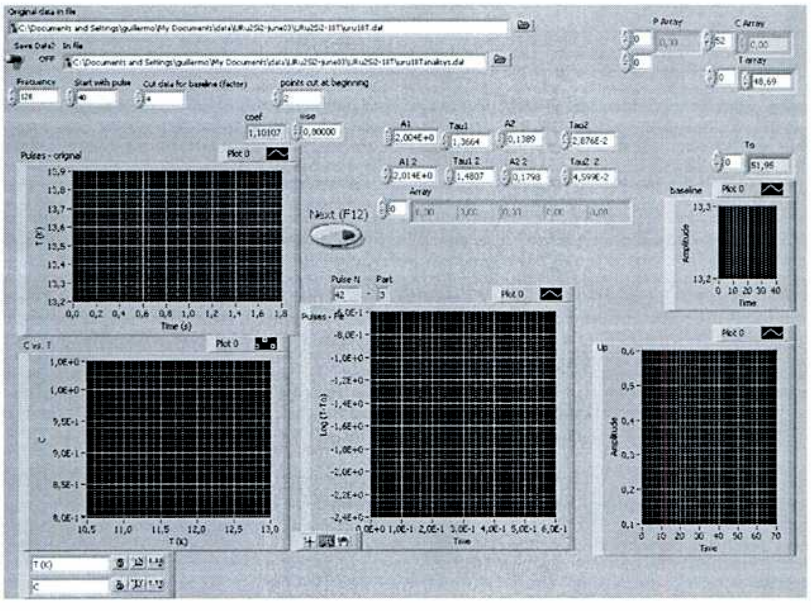

Figura F.4: Panel de control de la rutina de análisis de pulsos (corrección por conductancia térmica finita entre muestra y plataforma).

capacidad calorífica correcta que finalmente se toma como resultado del experimento. La figura F.3 muestra el panel de control de esta subrutina. El control de la determinación de K puede ser automático o manual (para aquellos casos en que el automático no converja).

La última rutina que vamos a detallar es la de cálculo de la corrección por efectos

de conductancia finita entre muestra y plataforma (ver apéndice A). Ésta es similar a la anterior, con la diferencia que los pulsos se ajustan a una doble exponencial, lo cual arroja un factor de corrección para el valor de capacidad calorífica hallado. Es un proceso iterativo, por lo tanto el experimentador tiene el control de los parámetros iniciales del ajuste y así se logra mayor control sobre los datos de salida. El panel se muestra en la figura F.4.

Si bien se detallaron algunas de las rutinas utilizadas en este trabajo, es conveniente aclarar que se programaron muchas más rutinas que no se pueden incluir aquí por motivos de espacio, tales como rutinas de ajuste por el modelo de Debye-Einstein para el calor específico, medición por el método de ΔT grande, medición de resistencia vs. temperatura, medición directa de la conductancia térmica y otras rutinas para el análisis de los pulsos obtenidos.

Apéndice G

Diseño, detalles y planos del equipo de medición

En este apéndice detallaremos el diseño del equipo de medición y portamuestras especiales. Se presentan algunos planos y diagramas relevantes para el maquinado de las distintas partes, y algunos detalles de la filosofía de diseño. Las unidades de los planos (recordemos que el equipo fue construido en los Estados Unidos) se expresan en el sistema americano: pulgadas y decimales para medidas lineales, fracciones de pulgadas para diámetros de tornillos y tuercas, grados sexagesimales para medidas angulares.

En la figura G.1 se muestra el plano general del equipo. Se diseñó especialmente para ser utilizado en un crióstato de flujo de helio gaseoso de un imán superconductor de 20 T, pero es versátil de manera que puede ser utilizado en varios crióstatos. La conexión al crióstato se realiza a través de un sello estándar KF40 que posee un acople rápido con la caña, de manera de poder variar la distancia entre el acople y la posición de la muestra. Por encima de dicha conexión se sitúan un acople KF25 en el cual se conecta la válvula para la realización de vacío, y una válvula de sobrepresión. En la parte superior se encuentra el cabezal de conectores. En la bajada de la caña se colocan pantallas de radiación para evitar la entrada de calor hacia el interior del crióstato. Por el mismo motivo la caña posee paredes finas en su parte inferior. En el extremo inferior se puede observar la camisa de vacío en cuyo interior se encuentra el bloque termalizador y la región del portamuestras, que se detallan en los planos subsiguientes.

La vista general de la zona de la camisa se esquematiza en la figura G.2. Se observa el final de la caña soldada al bloque térmico. En él se ajusta la brida que sostendrá la camisa.

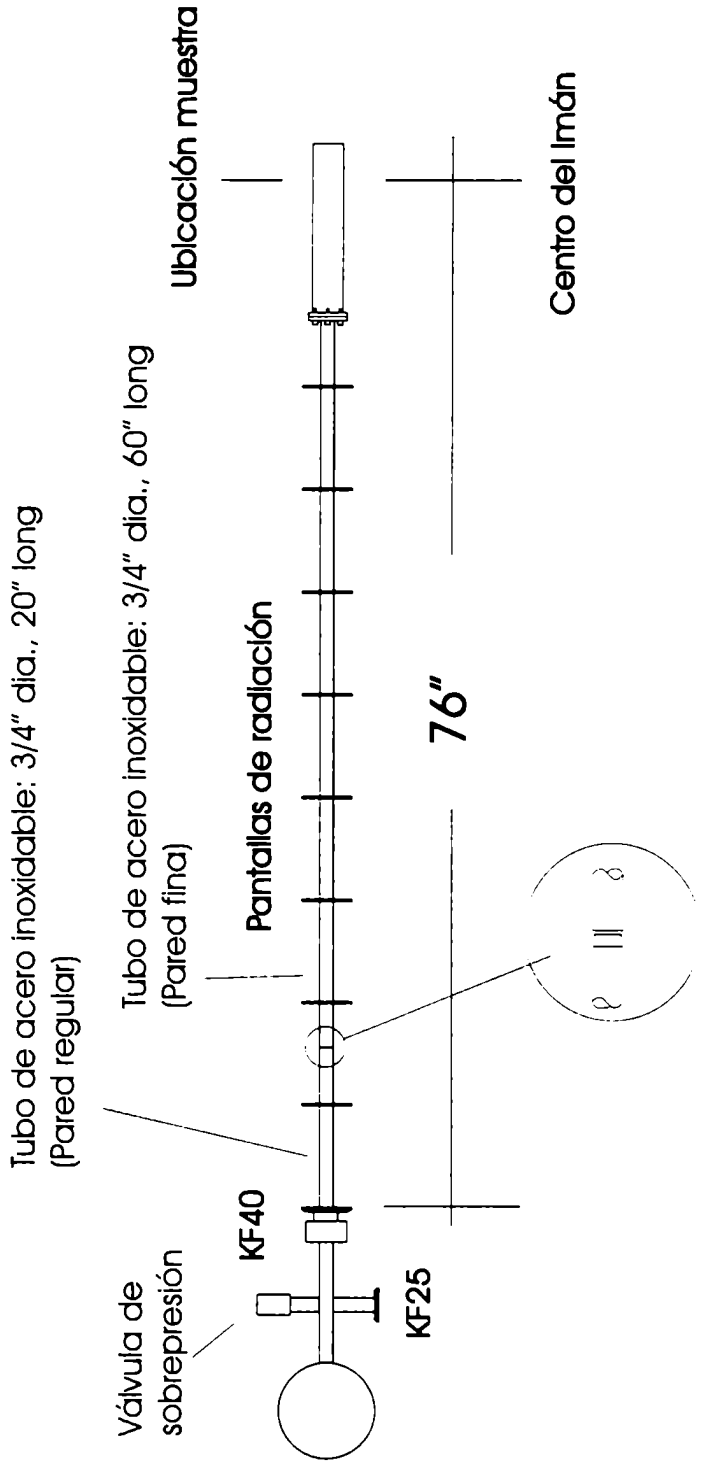

Figura G.1: Plano general del equipo de medición.

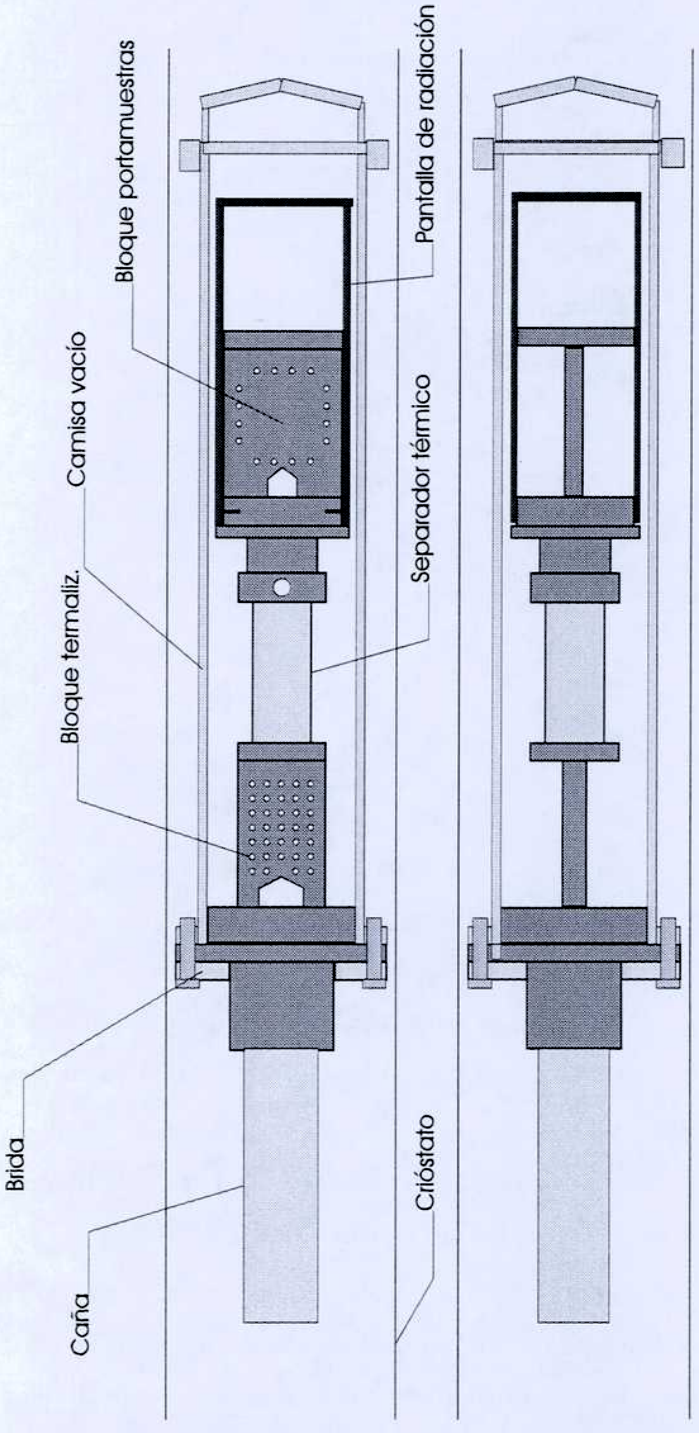

Figura G.2: Vista general de la zona inferior del equipo, detallando sus partes. Las líneas exteriores representan el diámetro interno del imán superconductor.

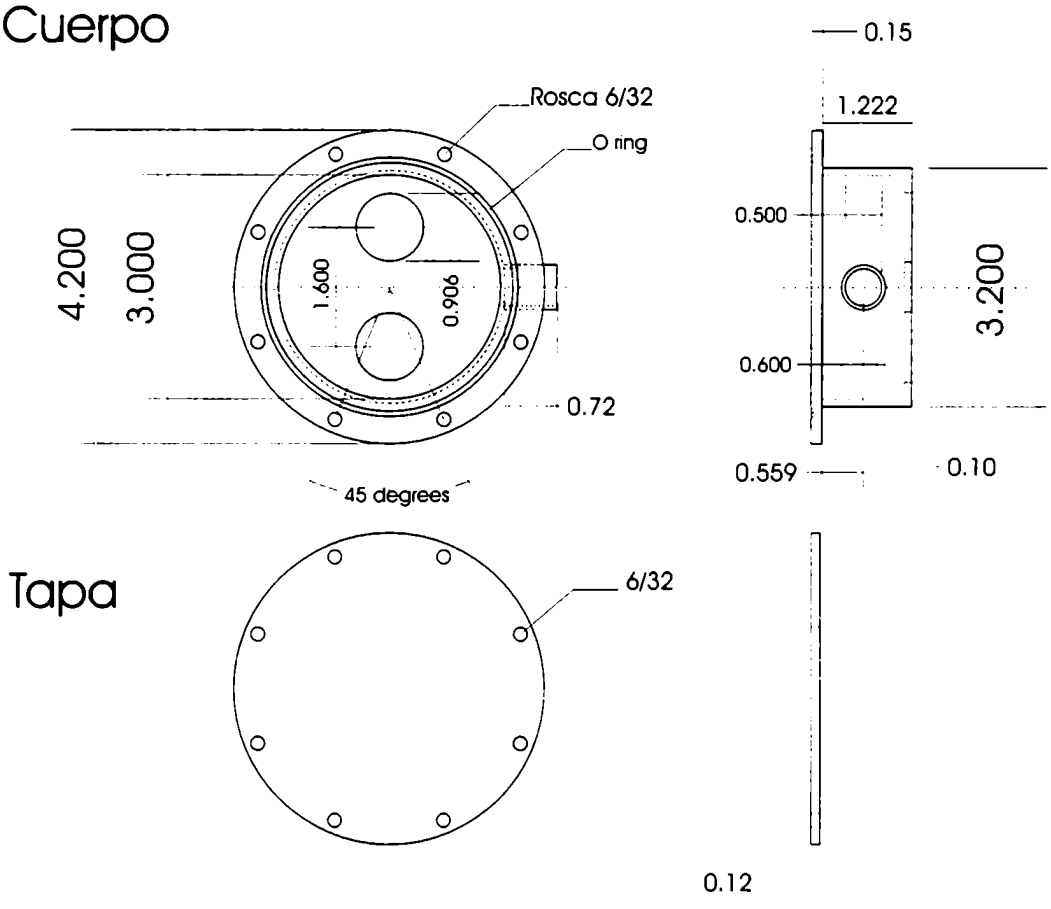

Figura G.3: Plano del cabezal de conectores.realizado en bronce.

En la parte inferior del bloque de termalización se suelda un separador o aislante térmico y luego el bloque de portamuestras que posee su respectiva pantalla de radiación.

El plano del cabezal de conectores se muestra en la figura G.3. Se construyó en bronce, y se le realizaron orificios para soldar dos conectores *Amphenol* de 19 pines para el cableado eléctrico. La tapa cierra con un *O-ring* y ocho tornillos de ajuste.

La figura G.4 representa el plano del bloque de termalización de cobre en donde se anclan térmicamente a la temperatura de base a los cables que bajan por el interior de la caña provenientes del cabezal de conectores. Posee 34 agujeros para sendos pines de conexión pasantes. También en este bloque se ajusta la camisa de vacío por intermedio de una brida de acero inoxidable cuyo plano se detalla en la figura G.5.

La camisa de vacío se representa en la figura G.6. Consta de dos partes de acero in-

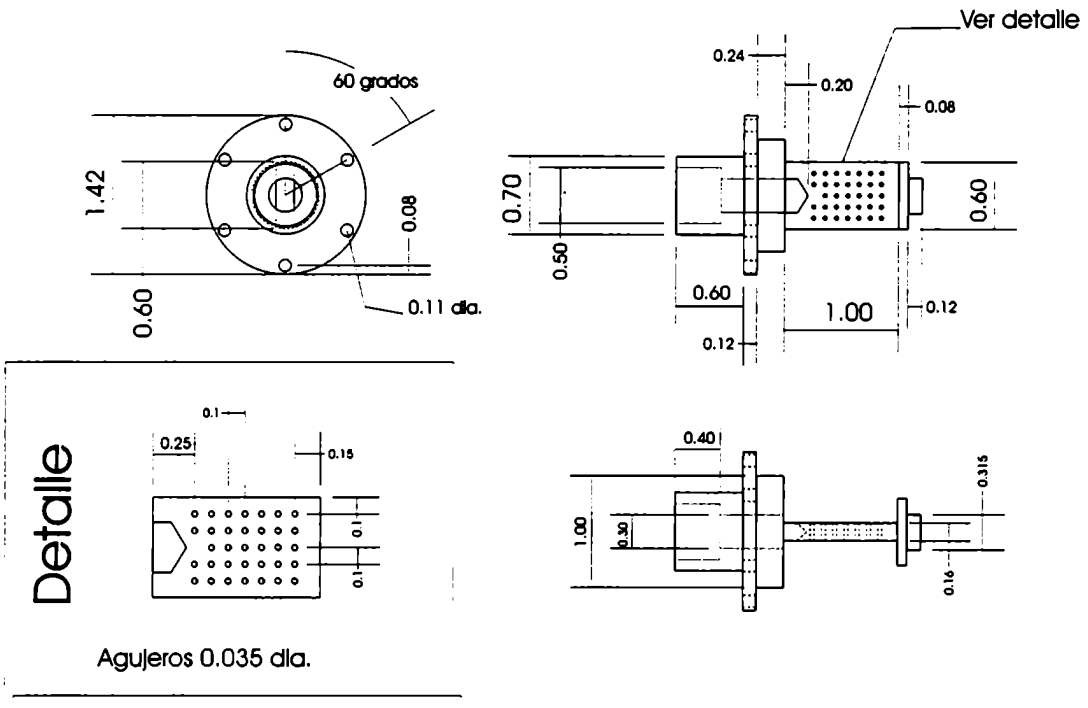

Figura G.4: Plano del bloque de termalización de cobre. Los agujeros permiten la inserción de pines pasantes para el anclado térmico de los alambres de conexión.

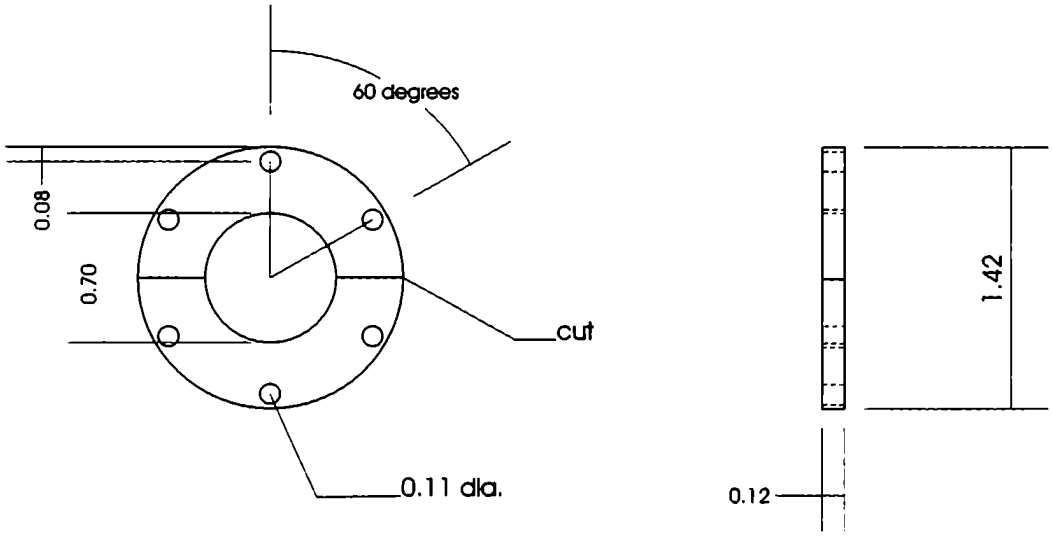

Figura G.5: Plano de la brida de ajuste para la camisa de vacío (acero inoxidable).

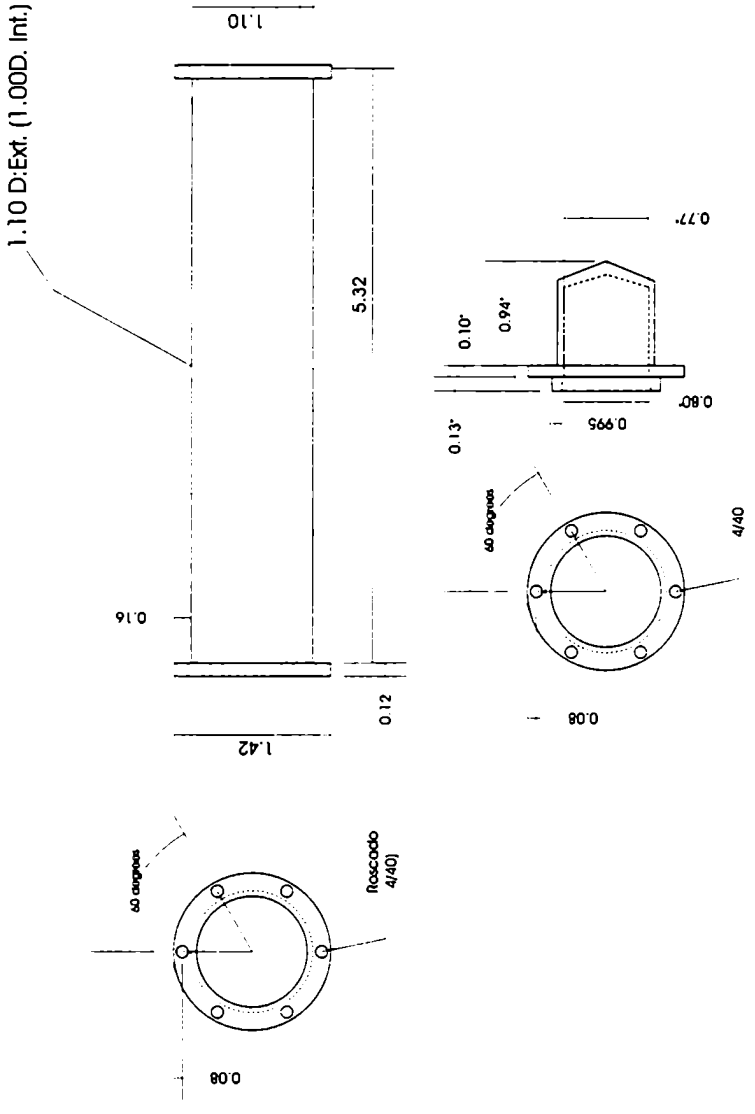

Figura G.6: Plano de la camisa de vacío, realizada en acero inoxidable. Se detalla el recipiente para carbón activado que se acopla al final de la camisa.

oxidable: la camisa (pieza superior del plano) y el cierre inferior contenedor de carbón activado (pieza inferior del plano). El carbón activado se utiliza para mejorar el vacío a bajas temperaturas). Se une al equipo a través del bloque termalizador y la brida.

El bloque del portamuestras se separa del bloque termalizador a través de una pequeña pieza térmicamente resistiva realizada en acero inoxidable y diseñada para permitir el control de temperatura del bloque del portamuestras (figura G.7). Téngase en cuenta que el control debe funcionar con una temperatura de aprox. 1.5 K para el bloque termalizador y

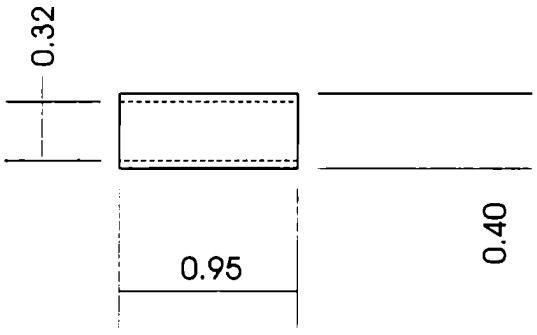

Figura G.7: Plano del separador térmico entre bloque de termalización y bloque de portamuestras (acero inoxidable).

temperaturas en el rango 1.5-300 K para el portamuestras.

El plano de la figura G.8 muestra el detalle del bloque del portamuestras, realizado en cobre. Posee una muesca en donde se bobina un calefactor de cable de manganina y se le adosa un termómetro *Cernox* para el control de la temperatura de bloque. Posee dos plataformas en donde se puede colocar el portamuestras de manera de que éste quede paralelo o perpendicular al campo magnético (vertical u horizontal). Rodeando el portamuestras se coloca la pantalla de radiación de cobre que impide el contacto térmico a través de radiación entre la camisa de vacío y la muestra (ver figura G.9).

En la figura G.10 se muestra el plano de algunas variaciones que se le realizaron al equipo para adaptarlo a distintas circunstancias. La pieza 1 corresponde a una camisa de vacío, de longitud más corta que la original, que no posee el recipiente para carbón activado, y se utiliza para mediciones con gas de intercambio en la cámara de vacío para mejoras en el contacto térmico entre la muestra y el bloque de portamuestra (se utiliza, por ejemplo, para calibraciones de termómetros). La pieza 2 es la pantalla de radiación adaptada a la camisa de vacío más corta, y la pieza 3 es otro diseño más reducido del recipiente de carbón activado.

Durante el trabajo también se diseñó un portamuestras de uso general que va acoplado en el bloque de portamuestras y es extraíble. En la figura G.11 se muestra el plano de las diferentes piezas diseñadas. La pieza 1 es el cuerpo del portamuestras, realizado en resina epoxy *G*10, al cual se le colocan 16 pines de oro machos. En su interior se adhiere con epoxy *Stycast* la pieza 2, de cobre, sobre la cual se monta la muestra o el calorímetro, y realiza el contacto térmico con el bloque de portamuestras. En la pieza 3, realizada en *G*10, se

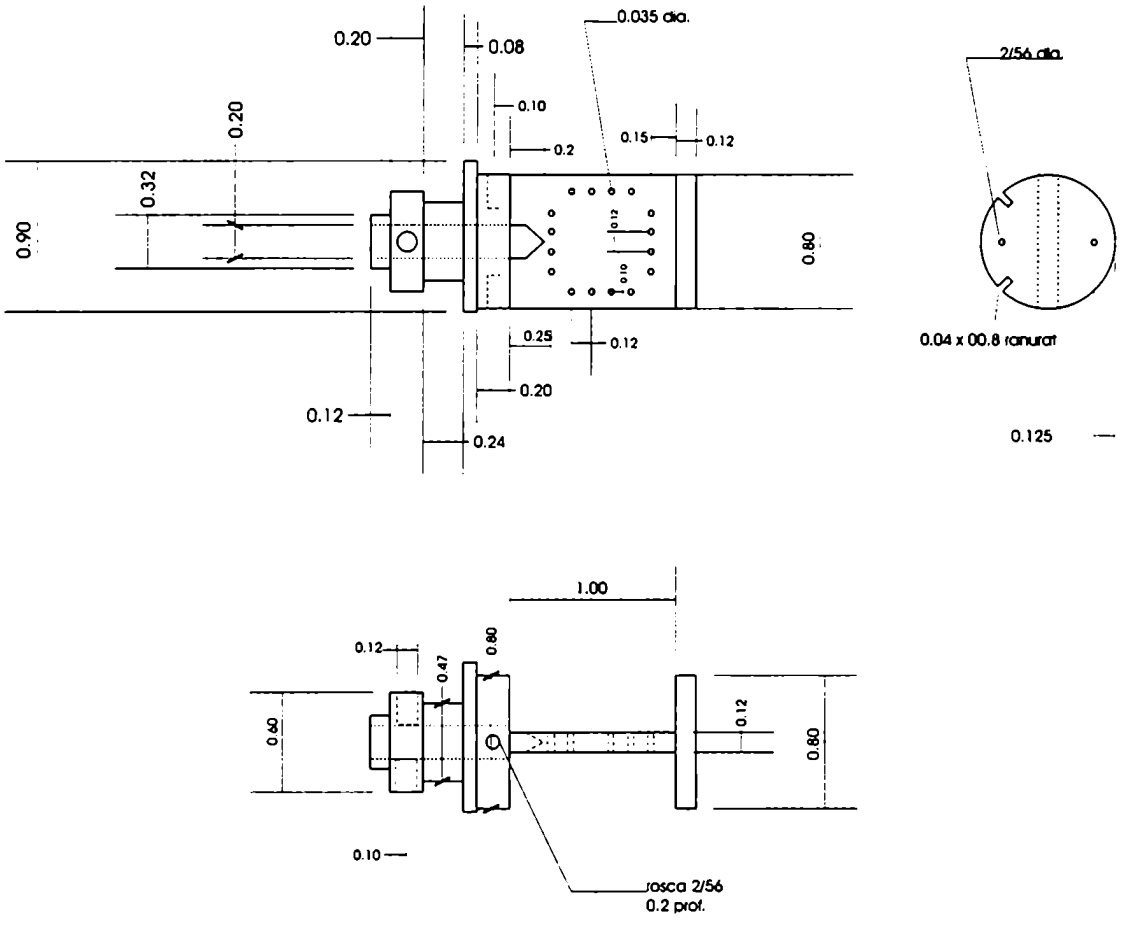

Figura G.8: Plano del bloque de portamuestras (cobre).

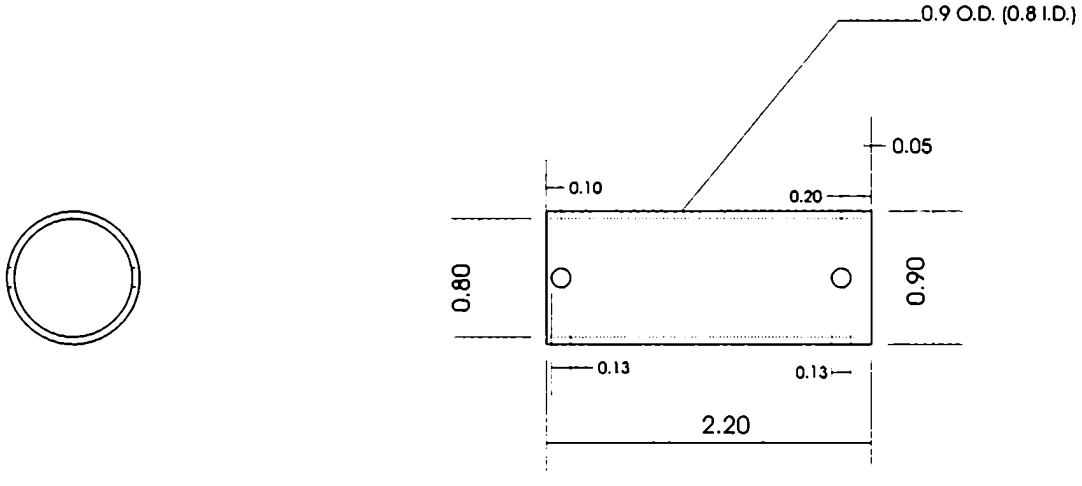

Figura G.9: Plano de la pantalla de radiación del bloque de portamuestras (cobre).

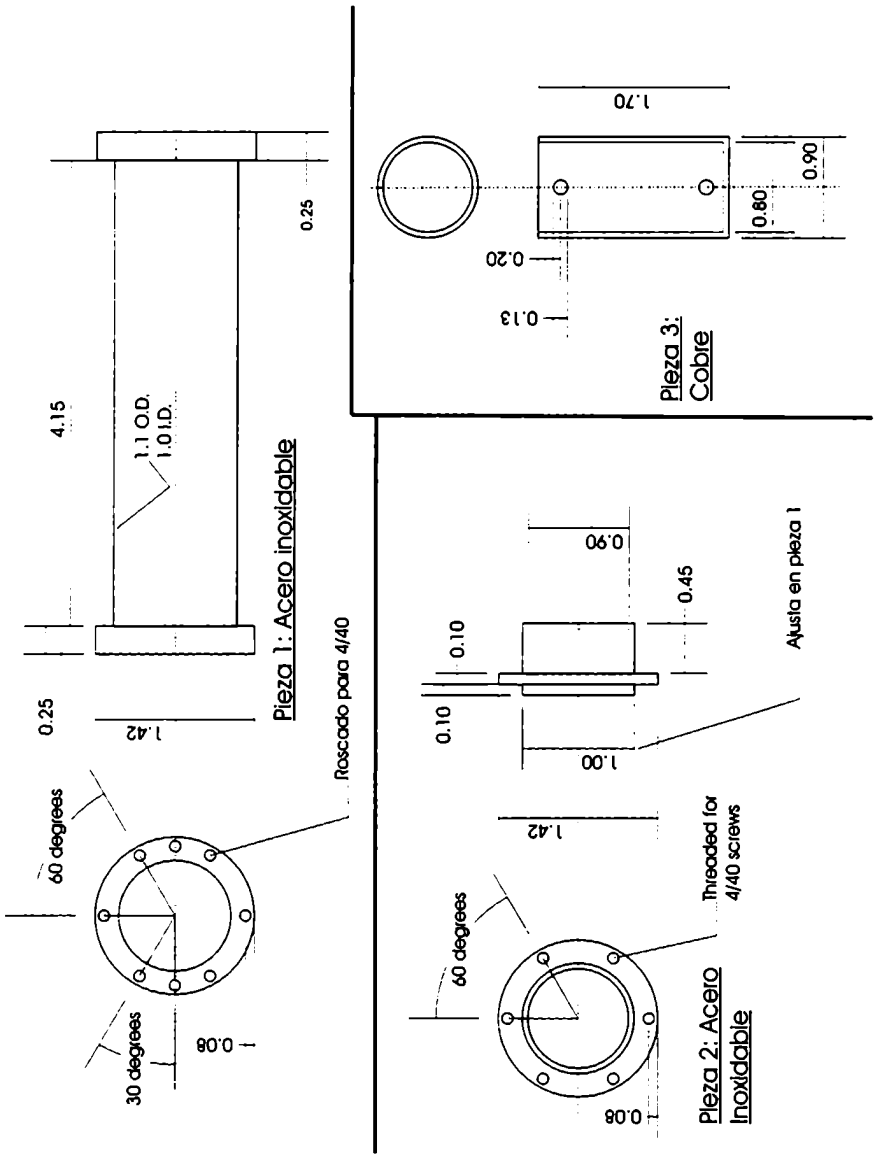

Figura G.10: Plano detallando nuevas piezas modificadas del equipo. Pieza 1: Camisa de vacío. Pieza 2: Pantalla de radiación. Pieza 3: Contenedor de carbón activado.

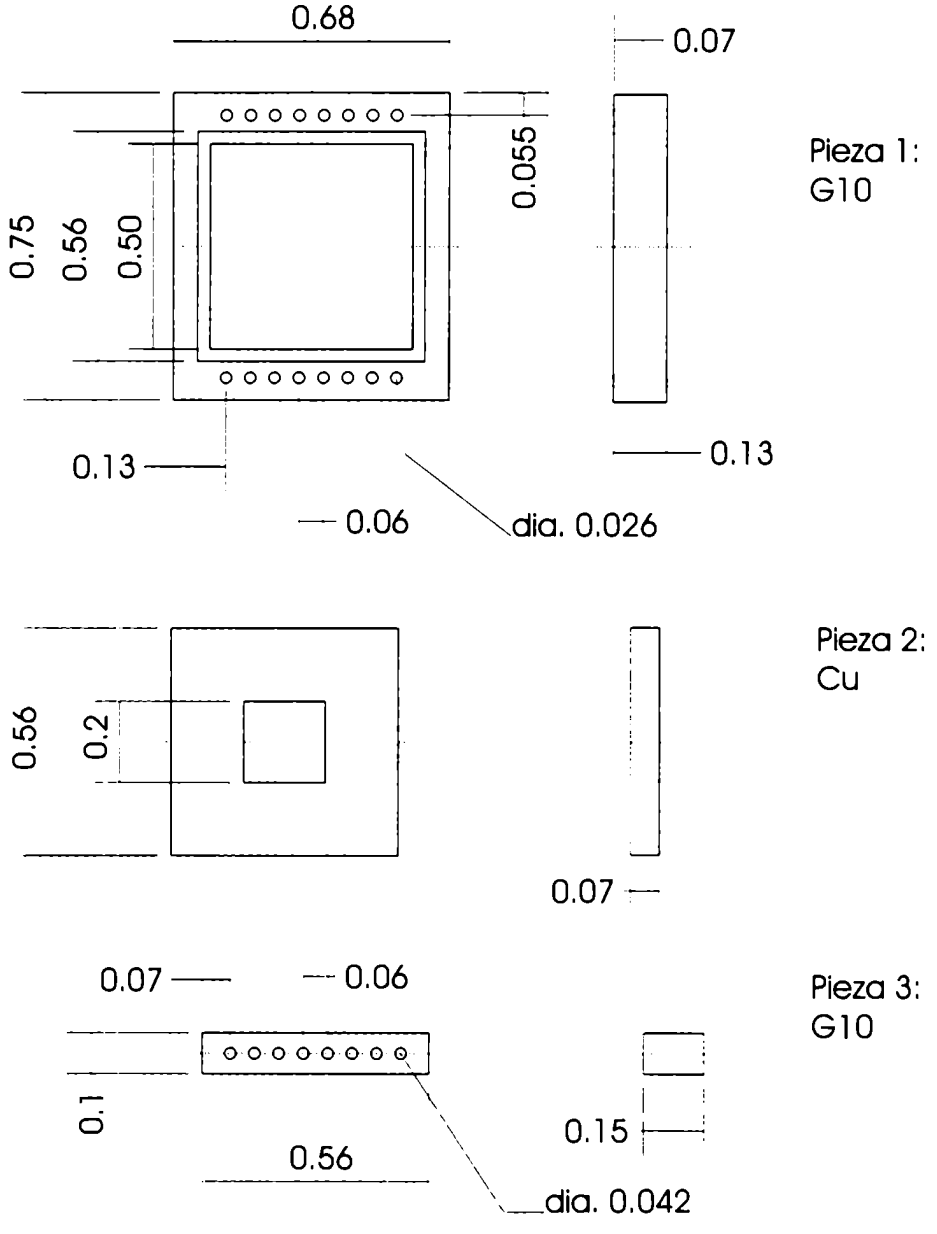

Figura G.11: Plano del portamuestras. Pieza 1: Cuerpo de G10. Los agujeros alojan los pines de oro machos. Pieza 2: Base de Cu. Pieza 3: Base para pines hembra.

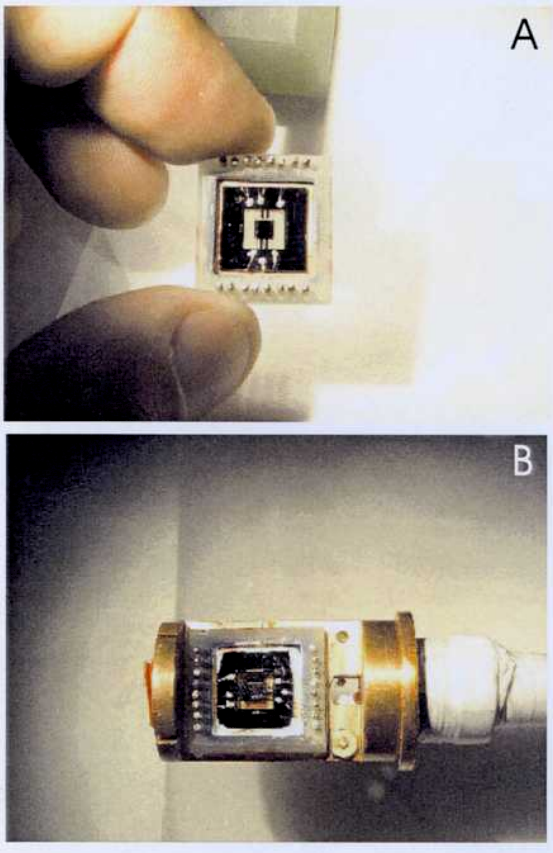

Figura G.12: Algunas fotos del portamuestras con un calorímetro montado. A) Se muestra en escala tomado por el experimentador. B) Montado en el equipo.

colocan las hembras de los pines y de a pares van adherida al bloque. En la figura G.12 podemos ver dos fotografías del portamuestras con un calorímetro montado sobre él. En la foto A vemos el portamuestras terminado y listo para montar. En la foto B, se muestra el portamuestras montado en el equipo (se observa el bloque del portamuestras de cobre) y listo para la medición

Finalmente, el cableado principal del equipo se realizó con alambres esmaltados de cobre de 70 micrones de diámetro, cobre de 110 micrones, fósforo-bronce y pares mallados, dependiendo del uso al que estaban destinados. El cableado del portamuestras se realizó con alambres de fósforo-bronce, manganina y cobre de 70 micrones.

Bibliografía

[1] I. S. Osborne. *Science*, 288:461, 2000.

[2] R. J. Birgeneau and M. A. Kastner. *Science*, 288:437, 2000.

[3] V. J. Emery, S. A. Kivelson, and J. M. Tranquada. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96:8814, 1999.

[4] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. Oxford University Press, New York, 2001.

[5] M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes, and R. C. Haddon. *Science*, 296:1443, 2002.

[6] S. Miyahara and K. Ueda. *Phys. Rev. Lett.*, 82:3701, 1999.

[7] H. Nojiri, H. Kageyama, Y. Ueda, and M. Motokawa. Cond-mat/0212479, 2003.

[8] E. S. R. Gopal. *Specific Heats at Low Temperatures*. Plenum Press, New York, 1966.

[9] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976.

[10] G. R. Stewart. *Rev. Sci. Instrum.*, 51:1, 1983.

[11] S. Sachdev. *Science*, 288:475, 2000.

[12] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Jhon Wiley and Sons, New York, second edition, 1975.

[13] L. A. Senna. *Unidades de las magnitudes físicas y sus dimensiones*. Editorial Mir, Moscú, 1979.

[14] G. A. Jorge, M. Jaime, L. Civale, C. D. Batista, B. L. Zink, F. Hellman, B. Khaykovich, M. A. Kastner, Y. S. Lee, and R. J. Birgeneau. *Phys. Rev. B*, 69:174506, 2004.

[15] G. A. Jorge and M. Jaime. *Journal of Low Temperature Physics*, 135(1-2):123, 2004.

[16] G. A. Jorge, M. Jaime, K. H. Kim, X. Chi, G. Lawes, B. L. Zink, F. Hellman, M. E. Itkis, S. Mandal, and R. C. Haddon. Enviado a *Phys. Rev. B*, 2004.

[17] G. A. Jorge, M. Jaime, N. Harrison, R. Stern, H. Dabkowska, and B. D. Gaulin. *J. Alloys and Compounds*, 369:90, 2004.

[18] G. A. Jorge, R. Stern, M. Jaime, N. Harrison, J. Bonca, S. El Shawish, C. D. Batista, H. A. Dabkowska, and B. D. Gaulin. Enviado a *Phys. Rev. B*, Cond-mat/0309534, 2003.

[19] M. Jaime, K.H. Kim, G. A. Jorge, S. McCall, and J.A. Mydosh. *Phys. Rev. Lett.*, 89:287201, 2002.

[20] M. Jaime, K.H. Kim, G. A. Jorge, S. McCall, A. Suslov, B. Sarma, J.B. Ketterson, and J. Mydosh. *Acta Physica Polonica B*, 34:1165–1167, 2003.

[21] M. Jaime, K. H. Kim, N. Harrison, G. Jorge, G. S. Boebinger, and J. A. Mydosh. *Journal of Alloys and Compounds*, 369(1-2):33–35, 2004.

[22] K. H. Kim, N. Harrison, H. Amitsuka, G. A. Jorge, M. Jaime, and J. A. Mydosh. *Phys. Rev. Lett.*, 93:206402, 2004.

[23] K. H. Kim, N. Harrison, H. Amitsuka, G. A. Jorge, M. Jaime, and J. A. Mydosh. Aceptado en *Physica B*, 2004.

[24] M. Jaime, V. F. Correa, N. Harrison, C. D. Batista, N. Kawashima, Y. Kazuma, G. A. Jorge, R. Stern, I. Heinmaa, S. A. Zvyagin, Y. Sasago, and K. Uchinokura. *Phys. Rev. Lett.*, 93:087203, 2004.

[25] G. A. Jorge, C. Capan, F. Ronning, M. Jaime, M. Kenzelmann, G. Gasparovic, C. Brohohn, A. Ya. Shapiro, and L. A. Demianets. Aceptado en *Physica B*, 2004.

[26] S. E. Sebastian, D. Yin, P. Tanedo, G. A. Jorge, N. Harrison, M. Jaime, Y. Mozharivskyj, G. Miller, J. Krzystek, S. A. Zvyagin, and I. R. Fisher. Cond-mat/0403334, 2004.

[27] G. Lawes, M. Kenzelmann, N. Rogado, K. H. Kim, G. A. Jorge, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, A. B. Harris, T. Yildirim, Q. Z. Huang, S. Park, C. Broholm, and A. P. Ramirez. Cond-mat/0407016, 2004.

[28] F. J. Morin and J. P. Maita. *Phys. Rev.*, 129:1115, 1963.

[29] E. M. Forgan and S. Nedjat. *Rev. Sci. Instrum.*, 5:411, 1980.

[30] S. G. Doettinger-Zech, M. Uhl, D. L. Sisson, and A. Kapitulnik. *Rev. Sci. Instrum.*, 72:2398, 2001.

[31] P. F. Sullivan and G. Seidel. *Phys. Rev.*, 173:679, 1968.

[32] R. Bachmann, F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H.-U. Thomas, and R. B. Zubeck. *Rev. Sci. Inst.*, 43:205, 1972.

[33] M. Jaime, R. Movshovich, G. Stewart, W. P. Beyermannand M. Gómez Berisso, M. F. Hundley, P. C. Canfield, and J. L. Sarrao. *Nature*, 405:160, 2000.

[34] D. W. Denlinger, E. N. Abarra, K. Allen, P. W. Rooney, M. T. Messer, S. K. Watson, and F. Hellman. *Rev. Sci. Inst.*, 65:946, 1994.

[35] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. van der Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2727, 1985.

[36] A. de Visser, F. E. Kayzel, A. A. Menovsky, J. J. M. Franse, J. van der Berg, and J. G. Nieuwenhuys. *Phys. Rev. B*, 34:8168, 1986.

[37] J.C. Lashley, M.F. Hundley, A. Migliori, J.L. Sarrao, P.G. Pagliuso, T.W. Darling, M. Jaime, J.C. Cooley, W.L. Hults, L. Morales, D.J. Thoma, J.L. Smith, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, G.R. Stewart, R.A. Fisher, and N.E. Phillips. *Cryogenics*, 43:369, 2003.

[38] M. Jaime. Comunicación personal.

[39] S. A. Kilveson, G. Aeppli, and V. J. Emery. *PNAS*, 98:11903, 2001.

[40] S. A. Kilveson, D.-H. Lee, E. Fradkin, and V. Oganesyan. *Phys. Rev. B*, 66:144516, 2002.

[41] S. W. Cheong, G. Aeppli, T. E. Mason, H. A. Mook, S. M. Hayden, P. C. Canfield, Z. Fisk, K. N. Clausen, and J. L. Martínez. *Phys. Rev. Lett.*, 67:1791, 1991.

[42] C. H. Chen, S. W. Cheong, and A. S. Cooper. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2461, 1993.

[43] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida. *Nature*, 375:561, 1995.

[44] G. Aeppli, T. E. Mason, S. M. Hayden, H. A. Mook, and J. Kulda. *Science*, 278:1432, 1997.

[45] R. F. Service. *Science*, 283:5405, 1999.

[46] Y. S. Lee, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Endoh, S. Wakimoto, K. Yamada, R. W. Erwin, S.-H. Lee, and G. Shirane. *Phys. Rev. B*, 60:3643, 1999.

[47] H. Kimura, K. Hirota, H. Matsushita, K. Yamada, Y. Endoh, S.-H. Lee, C. F. Majkrzak, R. Erwin, G. Shirane, M. Greven, Y. S. Lee, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau. *Phys. Rev. B*, 59:6517, 1999.

[48] B. Khaykovich, Y. S. Lee, R. W. Erwin, S. H. Lee, S. Wakimoto, K. J. Thomas, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau. *Phys. Rev. B*, 66:014528, 2002.

[49] A. T. Savici, Y. Fudamoto, I. M. Gat, T. Ito, M. I. Larkin, Y. J. Uemura, G. M. Luke, K. M. Kojima, Y. S. Lee, M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, and K. Yamada. *Phys. Rev. B*, 66:014524, 2002.

[50] S. Katano, M. Sato, K. Yamada, T. Suzuki, and T. Fukase. *Phys. Rev. B*, 62:R14677, 2000.

[51] B. Lake, H. M. Ronnow, N. B. Christensen, G. Aeppli, K. Lefmann, D. F. McMorrow, P. Vorderwisch, P. Smeibidl, N. Mangkorntong, T. Sasagawa, M. Nohara, H. Takagi, and T. E. Mason. *Nature*, 415:299, 2002.

[52] A. W. Hunt, P. M. Singer, K. R. Thurber, and T. Imai. *Phys. Rev. Lett.*, 82:4302, 1999.

[53] S. A. Kivelson, I. P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J. M. Tranquada, A. Kapitulnik, and C. Howald. *Rev. Mod. Phys.*, 75:1201, 2003.

[54] S. Sachdev. *Rev. Mod. Phys.*, 75:913, 2003.

[55] Y. S. Lee, F. C. Chou, A. Tewary, M. A. Kastner, S. H. Lee, and R. J. Birgeneau. *Phys. Rev. B*, 69:020502, 2004.

[56] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane, and Y. Endoh. *Rev. Mod. Phys.*, 70:897, 1998.

[57] B. O. Wells, Y. S. Lee, M. A. Kastner, R. J. Christianson, R. J. Birjeneau, K. Yamada, Y. Endoh, and G. Shirane. *Science*, 277:1067, 1997.

[58] B. L. Zink, B. Revaz, R. Sappey, and F. Hellman. *Rev. Sci. Inst.*, 73:1841, 2002.

[59] A. Migliori, W. Visscher, S. E. Brown, Z. Fisk, S. W. Cheong, B. Alten, E. T. Ahrens, K. A. Kubat-Martin, J. D. Maynard, Y. Huang, D. R. Kirk, K. A. Gillis, H. K. Kim, and M. H. W. Chan. *Phys. Rev. B*, 41:2098, 1990.

[60] A. M. Balbashev, D. A. Shulyatev, G. Kh. Panova, M. N. Khlopkin, N. A. Chernoplekov, A. A. Shikov, and A. V. Suetin. *Physica C*, 256:371, 1996.

[61] T. Hirayama, M. Nakagawa, and Y. Oda. *Solid State Comm.*, 113:121, 2000.

[62] R. A Fisher, N. E. Phillips, A. Schilling, B. Buffeteau, R. Calemczuk, T. E. Hargreaves, C. Marcenat, K. W. Dennis, R. W. McCallum, and A. S. O'Connor. *Phys. Rev. B*, 61:1473, 2000.

[63] K. Kadowaki. *Physica C*, 185-189:2249, 1991.

[64] P. H. Kes, C. J. van der Beek, M. P. Maley, M. E. McHenry, D. A. Huse, M. J. V. Menken, and A. A. Menovsky. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2383, 1991.

[65] U. Welp, S. Fleshler, W. K. Kwok, R. A. Klemm, V. M. Vinokur, J. Downey, B. Veal, and G. W. Crabtree. *Phys. Rev. Lett.*, 67:3180, 1991.

[66] L. N. Bulaevskii, M. Ledvij, and V. G. Kogan. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3773, 1992.

[67] Z. Tesanovic, L. Xing, L. Bulaevskii, Q. Li, and M. Suenaga. *Phys. Rev. Lett.*, 69:3563, 1992.

[68] A. Wahl, V. Hardy, F. Warmont, A. Maignan, M. P. Delamare, and Ch. Simon. *Phys. Rev. B*, 55:3929, 1997.

[69] J. Mosqueira, J. A. Campá, A. Maignan, I. Rasines, A. Revcolevschi, C. Torrón, J. A. Veira, and F. Vidal. *Europhysics Letters*, 42:461, 1998.

[70] Yung M. Huh and D. K. Finnemore. *Phys. Rev. B*, 65:092506, 2002.

[71] I. M. Sutjahja, A. A. Nugroho, M. O. Tjia, A. A. Menovsky, and J. J. M. Franse. *Phys. Rev. B*, 65:214528, 2002.

[72] K. Sun, J. H. Cho, F. C. Chou, W. C. Lee, L. L. Miller, D. C. Johnston, Y. Hidaka, and T. Murakami. *Phys. Rev. B*, 43:239, 1991.

[73] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, and W. Y. Liang. *Phys. Rev. Lett.*, 71:1740, 1993.

[74] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. R. Krieger Publishing Company, Florida, 1980.

[75] G. Gómez-Santos, J. D. Joannopoulos, and J. W. Negele. *Phys. Rev. B*, 39:4435, 1989.

[76] P. Sengupta, A. W. Sandvik, and R. R. P. Singh. *Phys. Rev. B*, 68:094423, 2003.

[77] Y. S. Lee, S. Wakimoto, and R. J. Birgeneau. No publicado.

[78] S. E. Inderhees, M. B. Salamon, J. P. Rice, and D. M. Ginsberg. *Phys. Rev. Lett.*, 66:232, 1991.

[79] O. Jeandupeux, A. Schilling, H. R. Ott, and A. van Otterlo. *Phys. Rev. B*, 53:12475, 1996.

[80] A. Carrington, A. P. Mackenzie, and A. Tyler. *Phys. Rev. B*, 54:R3788, 1996.

[81] A. Junod, A. Erb, and C. Renner. *Physica C*, 317-318:333, 1999.

[82] W. J. Kossler, J. R. Kempton, X. H. Yu, H. E. Schone, Y. J. Uemura, A. R. Moodenbaugh, M. Suenaga, and C. E. Stronach. *Phys. Rev. B*, 35:7133, 1987.

[83] G. Aeppli, R. J. Cava, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, S. R. Kreitzman, G. M. Luke, D. R. Noakes, and R. F. Kiefl. *Phys. Rev. B*, 35:7129, 1987.

[84] E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, T. M. Riseman, J. E. Schirber, E. L. Venturini, B. Morosin, D. S. Ginley, and B Sternlieb. *Phys. Rev. B*, 40:2555, 1989.

[85] S. Ullah and A. T. Dorsey. *Phys. Rev. B*, 44:262, 1991.

[86] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur. *Rev. Mod. Phys.*, 66:1125, 1994.

[87] R. C. Haddon. *Nature*, 256:394, 1975.

[88] X. Chi, M. E. Itkis, K. Kirschbaum, A. A. Pinkerton, R. T. Oakley, A. W. Cordes, and R. C. Haddon. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:4041, 2001.

[89] X. Chi, M. E. Itkis, B. O. Patrick, T. M. Barclay, R. W. Reed, R. T. Oakley, A. W. Cordes, and R. C. Haddon. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:10395, 1999.

[90] K. Goto, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Kubota, T. Kobayashi, K. Yakusi, and J. Ouyang. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:1619, 1999.

[91] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Claredon Press, Oxford, 1955.

[92] T. M. Barclay, A. W. Cordes, R. C. Haddon, M. E. Itkis, R. T. Oacley, R. W. Reed, and H. Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:969, 1999.

[93] M. Jaime and M. Núñez Regueiro. *Appl. Phys. A*, 60:289, 1995.

[94] K.-C. Chiu, Y.-C. Su, R.-S. Chen, Y.-J. Lin, W.-R. Cheng, and S.-J. Tang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41:6028, 2002.

[95] J. Huang and M. Kertesz. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:13334, 2003.

[96] R. W. Smith and D. A. Keszler. *J. Solid State Chem.*, 93:430, 1991.

[97] H. Kageyama, H. Onikuza, R. Stern, N. Mushkinov, K. Onikuza, M. Kato, K. Kosuge, C. Slichter, T. Goto, and Y. Ueda. *Phys. Rev. Lett.*, 82:3168, 1999.

[98] S. Miyahara and K. Ueda. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:R327 R366, 2003.

[99] H. Kageyama, Y. Ueda, Y. Namuri, K. Kindo, M. Osaka, and Y. Uwakoto. *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, 145, 2002.

[100] K. Kodama, M. Takigawa, M. Horvatić, C. Berthier, H. Kageyama, Y. Ueda, S. Miyahara, F. Becca, and F. Mila. *Science*, 298:395, 2002.

[101] B. S. Shastry and B. Sutherland. *Physica B*, 108:1069, 1981.

[102] E. Manousakis. *Rev. Mod. Phys.*, 63:1, 1991.

[103] O. Cépas, K. Kakurai, L. P. Regnault, T. Ziman, J. P. Boucher, N. Aso, M. Nishi, H. Kageyama, and Y. Ueda. *Phys. Rev. Lett.*, 87:167205, 2001.

[104] H. Dabkowska *et al.* No publicado a la fecha.

[105] J. Jaklič and P. Prelovšev. *Phys. Rev. Lett.*, 77:892, 1996.

[106] I. Dzyaloshinski. *J. Phys. Chem. Solids*, 4:241, 1958.

[107] T. Moriya. *Phys. Rev.*, 120:91, 1960.

[108] S. El Shawish, J. Bonča, C. D. Batista, and I. Sega. Cond-mat/0407632, 2004.

[109] S. Zherlitsyn, S. Schmidt, B. Wolf, H. Schwenk, B. Luthi, H. Kageyama, K. Onizauka, Y. Ueda, and K. Ueda. *Phys. Rev. B*, 62:R6097, 2000.

[110] Quantum Design. PPMS heat capacity option user's manual. Pág. 4-3.

[111] J. P. Shepherd. *Rev. Sci. Instrum.*, 56:273, 1985.

[112] B. L. Brandt, D. W. Liu, and L. G. Rubin. *Rev. Sci. Instrum.*, 70:104, 1999.