TESIS CARRERA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS FÍSICA

PROPIEDADES MAGNETO-ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS $CeCo_{1-x}Fe_xSi$ Y $CeTi_{1-x}Sc_xGe$

William Gabriel Carreras Oropesa
Maestrando

Dr. Pablo S Cornaglia
Director

Miembros del Jurado
Dr. Armando Aligia (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche, CONICET, CNEA)
Dr. Sebastian Bustingorry (Centro Atómico Bariloche, CONICET, CNEA)
Dra. Gabriela Alejandro (Centro Atómico Bariloche, CONICET, CNEA)

23 de noviembre de 2018

Teoría de la Materia Condensada.

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

Dedicado a la educación pública y,
en especial, a José Luis y Marcos.

Índice de contenidos

Índice de contenidos ii

Índice de figuras iv

1. Introducción 1

2. Funcional de Landau y Acoplamiento magneto-elástico 8
- 2.1. Transición antiferromagnética . . . 8
  - 2.1.1. Interacción con un campo magnético . . . 10
- 2.2. Transición estructural . . . 12
  - 2.2.1. Ruptura de Simetría. . . . 12
- 2.3. Acoplamiento magneto-elástico . . . 14
  - 2.3.1. Carácter del acoplamiento . . . 14
  - 2.3.2. Acoplamiento magneto-elástico en ausencia de campo . . . 15
  - 2.3.3. Acoplamiento magneto-elástico a campo no nulo. . . . 17

3. Métodos Numéricos 20
- 3.1. Estimación de los coeficientes de la funcional de Landau . . . 20
- 3.2. Resultados Numéricos . . . 23

4. Efectos de Dopaje 28
- 4.1. Modelo simplificado de interacción . . . 28
- 4.2. Modelo de espines interactuantes . . . 32
  - 4.2.1. Modelo de Ising . . . 32
  - 4.2.2. Desorden . . . 32
  - 4.2.3. Teoría de campo medio . . . 33

5. Solucíon computacional del modelo de espines desordenados. 37
- 5.1. Algoritmo de Metrópolis . . . 37
  - 5.1.1. Implementación en Cuda-C . . . 38

6. Resultados 42

6.1. Calor Específico 42
6.1.1. Región desordenada y campo magnético no nulo. 45
6.2. Magnetización 46
6.2.1. Comparación FC y ZFC 49
6.3. Diagrama de Fases 49

7. Resumen **52**

8. Summary **54**

A. Teoría de Landau y transiciones de fases de segundo orden **56**

B. Solución del Hamiltoniano de Ising en campo medio **61**
B.0.1. Ferromagnetismo cásico 62
B.0.2. Antiferromagnetismo tipo-A 63

C. Histeresis en la región desordenada. **66**

D. Implementación de la solución del modelo desordenado de espines en Cuda-c. **68**

Bibliografía **81**

Agradecimientos **84**

Índice de figuras

1.1. Contribución magnética al calor específico dividida por la temperatura para diferentes concentraciones de Fe. La contribución de la red fue sustraída. (Gentileza Victor Correa [1].) 2

1.2. El gráfico (a) muestra la dependencia de la magnetostricción del compuesto $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$ al variar el campo externo H aplicado, para diferentes temperaturas. El (b) muestra cómo es la dependencia con la temperatura, de la magnetostricción, si fijamos el campo. (Gentileza Victor Correa [1]) 2

1.3. Coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos, para el compuesto $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$. (Gentileza Victor Correa [1].) 3

1.4. Contribución magnética al calor específico dividida por la temperatura para diferentes concentraciones de Sc. La contribución de la red fue sustraída. (Adaptado de Ref. [2].) 4

1.5. Magnetización en función de la temperatura para algunos compuestos de la familia $CeTi_{1-x}Sc_xGe$. El sistema se encuentra en un campo magnético de $B = 100$Oe. (Gentileza Sergio Encina.) 5

1.6. En (a) se muestran los ciclos de histéresis de algunas de las aleaciones $CeTi_{1-x}Sc_xGe$ para una temperatura de $T = 2$K y en (b) tenemos los mismos ciclos para una temperatura $T = 10$K. (Gentileza Sergio Encina.) 6

2.1. Figura ilustrativa. Estabilidad del sistema, a campo $H = 0$, para los siguientes parámetros: $a_m = 0{,}4$, $b_m = 0{,}025$. (a) situación $T > T_N$, (b) situación $T < T_N$. 9

2.2. Figura ilustrativa. (a) funcional de Landau igual a la mostrada en la ecuación 2.13 con parámetros: $a_x = 10$, $b_x = 1000$. Podemos ver como el término c_x, rompe la simetría entre valores positivos y negativos de δ. (b) parámetro de orden para transición de orden uno, $a_x/b_x = 0{,}001$. . . 13

3.1. Magnetización *staggered* del sistema en función de la temperatura T, manteniendo fijo el campo magnético H. Resultados obtenidos a partir de una solución numérica de las leyes de estado. 23
3.2. Distorsión δ obtenida mediante una simulación numérica. (a) dependencia con la temperatura T manteniendo fijo el campo magnético. (b) dependencia con el campo magnético H, manteniendo fija la temperatura. 24
3.3. Resultados obtenidos mediante una simulación numérica. (a) dependencia de la entropía S del sistema con la temperatura T manteniendo fijo el campo magnético. (b) dependencia del calor específico C del sistema con la temperatura T, manteniendo fijo el campo magnético externo. . 25
3.4. Calor específico C en función de la temperatura T, región de transición estructural. 25
3.5. Coeficiente de expansión lineal del sistema en función de la temperatura. Se pueden ver los dos picos correspondientes a las transiciones magnética y estructural. Resultados obtenidos a partir de una solución numérica de las leyes de estado del sistema. 26
3.6. Distorsión δ obtenida mediante una simulación numérica. (a) dependencia con la temperatura T manteniendo fijo el campo magnético. (b) dependencia con el campo magnético H, manteniendo fija la temperatura. Datos convolucionados con una gaussiana de $\sigma = 1{,}7$ K 26
3.7. Coeficiente de expansión lineal del sistema en función de la temperatura, (a). Resultados obtenidos a partir de una solución numérica de las leyes de estado del sistema. Los datos fueron convolucionados con una gaussiana de $\sigma = 1{,}7$ K. Dependencia de la magnetización uniforme del sistema en función del campo magnético, (b). Se puede ver como $M < \mu_B$. 27

4.1. En (a) se muestra la estructura CeFeSi-*type*, en esta se encuentran los principales distancias interatómicas. (Adaptado de Ref. [3]). En (b) se muestra un esquema simplificado de interacción entre dos átomos de Ce que se encuentran en planos paralelos y primeros vecinos. Las flechas indican los momentos magnéticos que presentan los orbitales $4f$-Ce y J_H representa el acoplamiento de Hund entre el momento magnético $4f$ y el orbital $5d$-Ce. M representa un átomo que tiene una probabilidad Λ_{Fe} de ser Fe y una probabilidad Λ_{Co} de ser Co. Los orbitales d deben enumerarse de izquierda a derecha en el orden $1 \to 0 \to 2$ 29

4.2. En (a) se muestra el esquema de interacción donde los momentos magnéticos efectivos de los átomos de Ce son paralelos y (b) muestra la situación en que estos momentos son antiparalelos. El estado fundamental de cada una de estas situaciones, para un número de electrones fijo, determina el valor de J_{RKKY}. Aquí t representa el grado de solapamiento de los orbitales $3d$-M y $5d$-Ce 30
4.3. Interacción efectiva entre átomos de Ce en planos paralelos y primeros vecinos. En la figura (a) se puede ver el caso con llenado de $n_e = 1$ electrón, para diferentes valores de J_H. En (b) se muestra la situación de llenado $n_e = 2$, para diferentes valores de J_H. Se ha considerado que $\epsilon = 1$ eV. 31

5.1. Descomposición en tablero de ajedrez de una red de espines 8×8 en dos conjuntos de espines no interactuantes (*black* and *white*). Los números denotan el estado de espín (Adaptado de Ref. [4]) 39
5.2. Descomposición en tablero de ajedrez y asignación de los sitios a bloques e hilos. En este ejemplo, el algoritmo de Metrópolis para una red de 16×16 sitios se lleva a cabo en dos partes. Al principio, se llama a una función *kernel* para manejar los sitios negros. Una vez finalizada la llamada, otro *kernel* realiza el algoritmo de Metrópolis para todos los sitios blancos. (Adaptado de Ref. [4]) 39
5.3. Diagrama de flujo simplificado del programa implementado, son separadas las tareas que se realizan en la CPU y GPU. El hilo temporal del programa es mostrado por las flechas. (Adaptado de Ref. [4]). 40

6.1. Calor específico en función de la temperatura para un rango de concentraciones $0{,}00 \leq x \leq 0{,}20$. Se muestra cómo se debilita el orden magnético a medida que aumentamos el *dopaje*. La subfigura muestra cómo depende el salto en el calor específico de la concentración, dicho salto fué definido cómo el mayor *gap* entre dos puntos consecutivos. Los datos son obtenidos mediante una simulación tipo Ising de una red cúbica de $N = 32^3$ sitios, los acoplamientos son $J_{\parallel} = 0{,}25$ en el plano y entre planos $J_1 = -12J_{\parallel}$ con probabilidad x y $J_2 = 4J_{\parallel}$ con probabilidad $1-x$. Los datos fueron promediados sobre cuatro configuraciones diferentes de desorden. 43

6.2. Calor específico en función de la temperatura para un rango de concentraciones $0{,}70 \leq x \leq 1{,}00$. Se muestra cómo se debilita el orden magnético a medida que disminuye el *dopaje*. La subfigura muestra cómo depende el salto en el calor específico de la concentración, dicho salto fué definido cómo el mayor *gap* entre dos puntos consecutivos. Los datos son obtenidos mediante una simulación tipo Ising de una red cúbica de $N = 32^3$ sitios, los acoplamientos son $J_{\parallel} = 0{,}25$ en el plano y entre planos $J_1 = -12J_{\parallel}$ con probabilidad x y $J_2 = 4J$ con probabilidad $1 - x$. Los datos fueron promediados sobre cuatro configuraciones diferentes de desorden. 44

6.3. Calor específico en función de la temperatura para un rango de concentraciones $0{,}35 \leq x \leq 0{,}70$. Los datos son obtenidos mediante una simulación tipo Ising de una red cúbica de $N = 32^3$ sitios, los acoplamientos son $J_{\parallel} = 0{,}25$ en el plano y entre planos $J_1 = -12J_{\parallel}$ con probabilidad x y $J_2 = 4J_{\parallel}$ con probabilidad $1 - x$. Los datos fueron promediados sobre cuatro configuraciones diferentes de desorden. 45

6.4. Dependencia del calor específico con la temperatura para diferentes campos magnéticos (unidades de campo $J_{\parallel}/\mu_B$). Los gráficos (a) y (b) se corresponden con las concentraciones $x = 0{,}25$ y $0{,}65$ respectivamente. Los datos son obtenidos mediante una simulación tipo Ising de una red cúbica de $N = 32^3$ sitios, los acoplamientos son $J_{\parallel} = 0{,}25$ en el plano y entre planos $J_1 = -12J_{\parallel}$ con probabilidad x y $J_2 = 4J_{\parallel}$ con probabilidad $1 - x$. Los datos fueron promediados sobre cuatro configuraciones diferentes de desorden. 46

6.5. Figura ilustrativa. Protocolos de medición de la magnetización, (a) *field cooling* (FC): partiendo de un estado inicial en la fase paramagnética bajamos la temperatura con un campo magnético no nulo y (b) *zero field cooling* (ZFC): partiendo de un estado en la fase paramagnética a campo nulo bajamos la temperatura, luego prendemos el campo magnético y aumentamos la temperatura a campo no nulo. 47

6.6. Dependencia de la magnetización por sitio con la temperatura para diferentes campos magnéticos. Los diferentes gráficos (a), (b), (c), (d), (e) y (f) se corresponden con distintas concentraciones $x = 0{,}00$, $0{,}25$, $0{,}45$, $0{,}55$, $0{,}80$, $1{,}00$ respectivamente. 48

6.7. Dependencia de la magnetización, determinada mediante los protocolos FC y ZFC, con la temperatura para un campo magnético externo de $B = 0{,}02 J_{\parallel}/\mu_B$. Los diferentes valores de concentración son mostrados al comienzo de cada curva. En (a) se muestran los resultados obtenidos de la simulación numérica y en (b) los resultados experimentales (Gentileza Sergio Encina). Por cuestiones de notación propia de los autores la concentración x utilizada en las simulaciones debe entenderse como $1 - y$ en el gráfico experimental. 50

6.8. Diagramas de fases: (a) fue obtenido mediante la simulación numérica realizada en el modelo de espines, además con una línea continua se muestra el diagrama de fases obtenido mediante la técnica de campo medio, y (b) representa el diagrama de fases experimental (Adaptado de Ref. [2].). 51

C.1. Ciclos de histéresis obtenidos mediante la simulación numérica para diferentes concentraciones. En ambos gráficos, (a) y (b), la temperatura utilizada está por encima de la temperatura que se corresponde con el máximo del calor específico. 66

C.2. Ciclos de histéresis obtenidos mediante la simulación numérica. En (a) se muestran las concentraciones 0,40 y 0,50, se puede ver como tenemos una histéresis a bajos campos, en (b) se muestra una ampliación de la zona de histéresis. En (c) y (d) la situación es similar pero a concentraciones 0,60 y 0,70. La temperatura utilizada en todos los casos está por debajo de la temperatura que se corresponde al máximo en el calor específico. . 67

Capítulo 1

Introducción

Hace algunos años que existe gran interés en el estudio de compuestos intermetálicos creados a base de Ce [5–7]. La gran diversidad de estados base observados en estos compuestos radica en el carácter dual de los electrones en los orbitales $4f$ parcialmente ocupados del Ce. Dependiendo de la intensidad del acoplamiento entre los electrones en orbitales $4f$ y los electrones de conducción, de otros orbitales, pueden observarse comportamientos diferentes. Por un lado puede aparecer un orden magnético (estado magnético ordenado con momentos magnéticos bien localizados). Este se produce cuando la interacción RKKY[1] es dominante. En contraste a lo anterior podemos tener un estado *singlete* no magnético, esto surge por hibridación con los electrones de conducción.

Los compuestos de tipo $CeCo_{1-x}Fe_xSi$ representan un buen ejemplo de los dos comportamientos mencionados en el párrafo anterior. Si pensamos en $x = 0$ tendremos al CeCoSi, el cual presenta una transición antiferromagnética de fases de segundo orden (tipo Néel) a una temperatura $T_N = 8{,}8\text{K}$ con electrones bien localizados en orbitales $4f$ de iones Ce^{3+}. En cambio si $x = 1$ tendremos al CeFeSi, el cual es un compuesto no magnético. Esto nos hace pensar en una *pérdida* del orden magnético de estos compuestos al aumentar la concentración relativa de Fe y Co. En la figura 1.1 podemos ver el comportamiento del calor específico magnético por unidad de temperatura C_m/T. Cada una de las curvas corresponde con un determinado valor de x.

Podemos ver como cuando $x = 0$ tenemos un pico en una temperatura $T \approx 8{,}8\text{K}$, lo cual nos indica la existencia de una transición de fases. Sin embargo, con pequeñas concentraciones x de Fe en $CeCo_{1-x}Fe_xSi$ se comienza a suprimir el orden magnético. Para concentraciones de $x = 0{,}15$ se puede ver como disminuye considerablemente el

[1] Interacción RKKY o Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida es un mecanismo de acoplamiento de momento angular entre momentos magnéticos fijos a través de electrones deslocalizados.

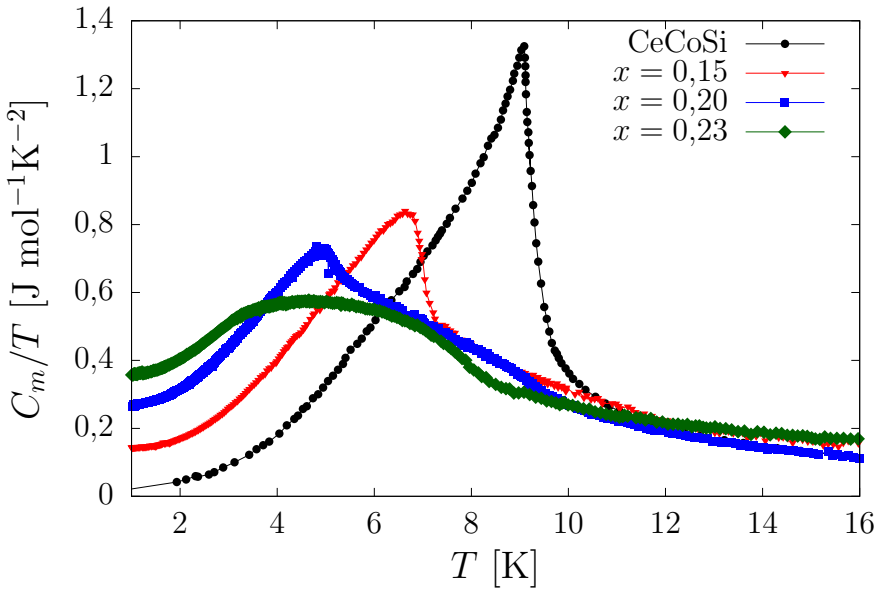


Figura 1.1: Contribución magnética al calor específico dividida por la temperatura para diferentes concentraciones de Fe. La contribución de la red fue sustraída. (Gentileza Victor Correa [1].)

pico del calor específico, esto junto a una disminución de la temperatura de transición. Si se sigue dopando con Fe el material ($x = 0{,}23$) prácticamente queda suprimido el orden magnético, apareciendo una especie de protuberancia seguida de la una *cola*[2]. Es conocido que para concentraciones de $x = 0{,}35$ desaparece la protuberancia y hay un comportamiento de *non-Fermi liquid* [3].

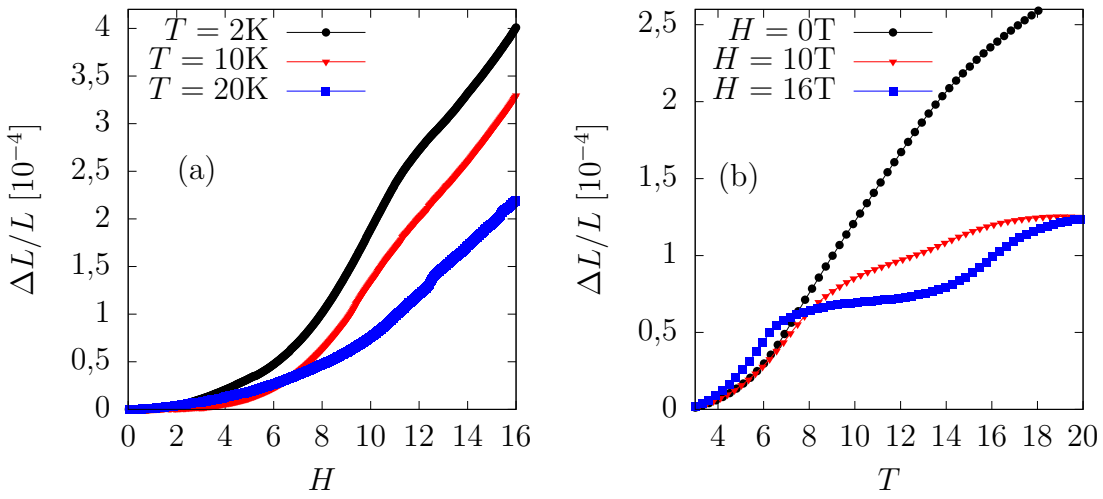


Figura 1.2: El gráfico (a) muestra la dependencia de la magnetostricción del compuesto $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$ al variar el campo externo H aplicado, para diferentes temperaturas. El (b) muestra cómo es la dependencia con la temperatura, de la magnetostricción, si fijamos el campo. (Gentileza Victor Correa [1])

[2]Llamaremos *cola* a la región de las curvas de calor específico que se encuentra sobre la temperatura que se corresponde al valor máximo.

Una situación muy interesante ocurre si se aplica campo magnético al compuesto [8]. Sorpresivamente aparecen comportamientos diferentes en la transición magnética y la *cola* que la sigue a más alta temperatura. La figura 1.2 muestra el comportamiento de la magnetostricción del compuesto $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$ al variar la temperatura o el campo magnético. Si nos fijamos en el gráfico (b), podemos ver que algo fuera de lo común ocurre en la región donde se encuentra la *cola* al aumentar el campo magnético. Comienza a aparecer un cambio en la concavidad de la curva, lo cual nos puede estar alertando de la existencia de una transición de fases.

Finalmente presentamos en la figura 1.3 el coeficiente de expansión lineal α_L en función de la temperatura, para diferentes campos magnéticos.

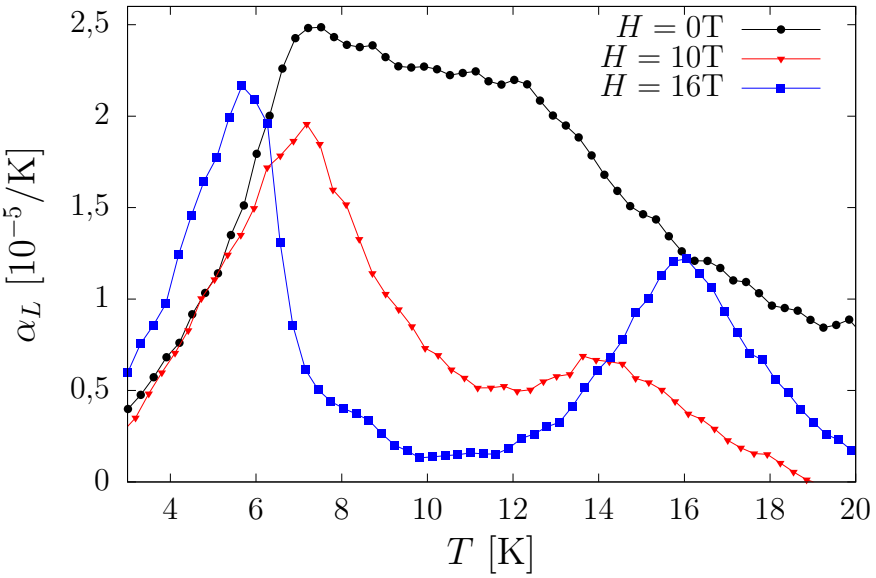


Figura 1.3: Coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos, para el compuesto $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$. (Gentileza Victor Correa [1].)

Esta figura hace que no descartemos la posibilidad de una transición de fases (estructural) en la región donde $T \approx 13$K. Algo que también llama la atención son los corrimientos[3] observados en la transición magnética y la posible transición estructural, al variar el campo magnético externo.

Otra familia de compuestos que presenta un comportamiento interesante es $CeTi_{1-x}Sc_xGe$. En el caso $x = 1$, o sea CeScGe, ha sido reportada una temperatura de orden antiferromagnético $T_N = 47{,}0$K [2, 9]. Si bien es conocido el orden de este compuesto, aún está en discusión la naturaleza local o itinerante de este estado magnético. Lo anterior se conoce como *dilema local-itinerante* de los electrones Ce$-4f$ [10].

En los sistemas Ce$-4f$ el carácter itinerante está relacionado con cierto grado de hi-

[3] Un corrimiento de una transición debe entenderse como un corrimiento de su temperatura crítica.

bridación con las bandas de conducción, lo que implica un debilitamiento del momento magnético efectivo de los orbitales $4f$ [11].

Para la completa comprensión de esta fase ordenada también deben tenerse en cuenta los efectos del campo cristalino. Por lo general a valores relativamente bajos de la temperatura de orden T_{ord} solo un doblete con carácter local-$4f$ contribuye al estado fundamental magnético, pero a valores altos es muy probable la excitación de niveles por efectos del campo cristalino. La familia $CeTi_{1-x}Sc_xGe$ no es la excepción, esta cumple la condición anterior en un rango de temperaturas de transición de $T_{ord} \approx 7$K en $CeTi_{0,75}Sc_{0,25}Ge$ hasta $T_{ord} \approx 47$K en el límite estequiométrico CeScGe. El valor más bajo de temperatura de orden es reportado en el límite de estabilidad de la estructura CeScSi-*type* para $x = 0{,}15$. Para concentraciones más bajas la estructura estable es CeFeSi-*type*.

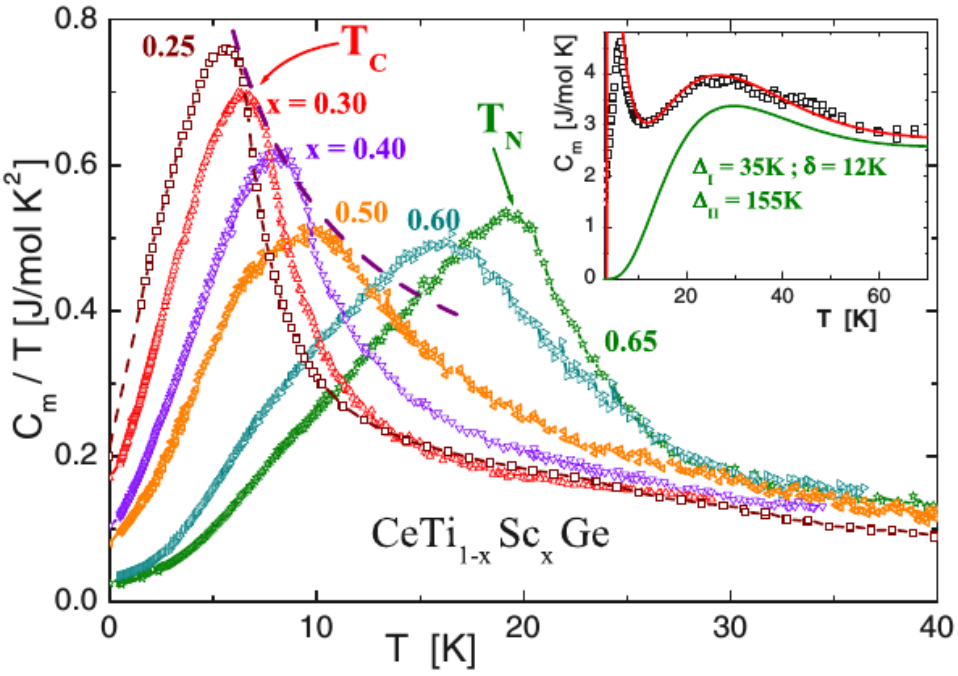


Figura 1.4: Contribución magnética al calor específico dividida por la temperatura para diferentes concentraciones de Sc. La contribución de la red fue sustraída. (Adaptado de Ref. [2].)

En la figura 1.4 podemos observar en el rango de concentraciones $0{,}25 < x < 0{,}65$ diferentes comportamientos. Para $x = 0{,}65$ podemos observar un pico el cual está relacionado con un orden antiferromagnético, podemos llegar a esta conclusión si pensamos que en la situación $x = 1$ tenemos al CeScGe y al comenzar a dopar con Ti el orden antiferromagnético se debilita un poco, similar a lo ocurrido con las aleaciones $CeCo_{1-x}Fe_xSi$. Otra conclusión que se puede extraer de la figura es que si vamos disminuyendo x las curvas comienzan nuevamente a crecer, en lo que respecta a la altura del pico, por lo que se pudiera pensar que en un momento el sistema entra en una fase

que especulativamente[4] llamaremos fase desordenada. Luego si seguimos disminuyendo el valor de x esta nueva fase se hará cada vez más intensa. Otra característica de este rango de concentraciones es la ausencia de un salto en el calor específico $\Delta C_m \approx 0$ en la temperatura de orden. Para $x > 0{,}65$ [2] el pico observado se divide en dos máximos. El primer pico es asociado a una anomalía dada por un cambio de estructura, mientras que el segundo se asocia a la transición antiferromagnética, la cual está acompañada de un salto en el calor específico.

Las curvas de magnetización para alguna de las aleaciones de la familia $CeTi_{1-x}Sc_xGe$ en función de la temperatura para un campo magnético externo no nulo son mostradas en la figura 1.5.

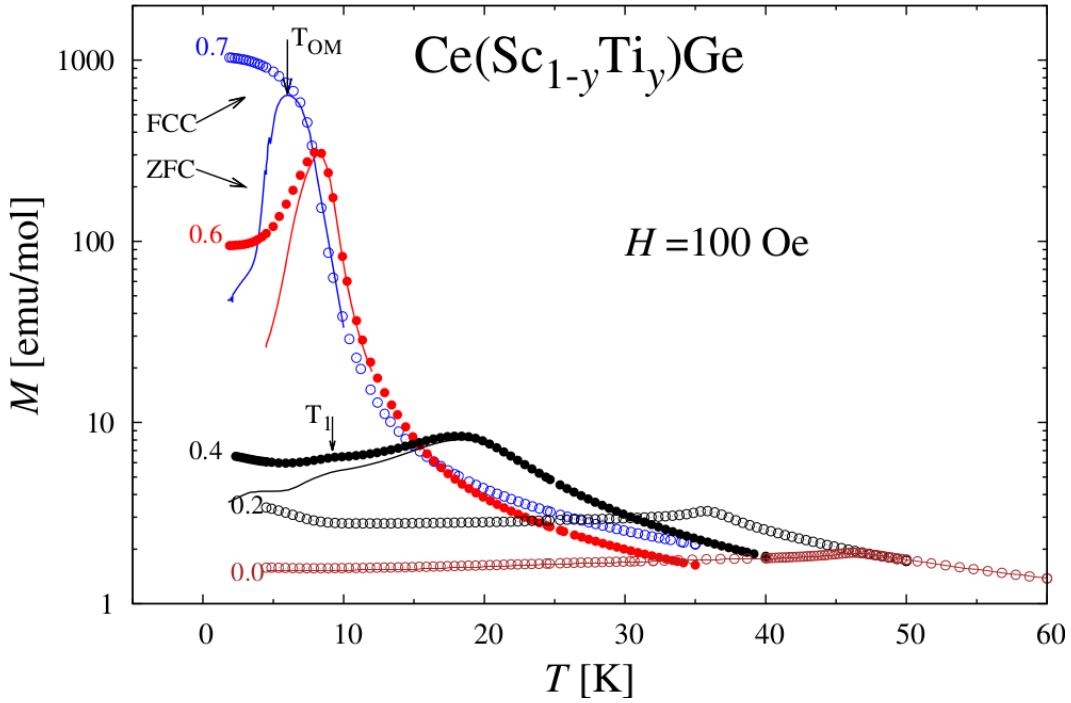


Figura 1.5: Magnetización en función de la temperatura para algunos compuestos de la familia $CeTi_{1-x}Sc_xGe$. El sistema se encuentra en un campo magnético de $B = 100$Oe. (Gentileza Sergio Encina.)

Se puede ver como la magnetización medida de dos modos distintos[5] nos brinda diferencias a bajas temperaturas. Considerando que tanto en materiales con órdenes ferromagnéticos como antiferromagnéticos no existe diferencia alguna entre estos dos protocolos de medición, estas curvas nos indican que algo ocurre con el orden magnético a medida que cambiamos la concentración relativa de Sc y Ti. Finalmente mostramos las curvas de histéresis, figura 6.8 para dos temperaturas diferentes.

A la temperatura $T = 2$K, ver (a), como a concentraciones 0,40 y 0,50 tenemos ciclos

[4] Algunos de los estudios mostrados en [2] concluyen en que dicha fase es ferromagnética, basándose en loop de histéresis que aparecen a estas concentraciones.

[5] Los dos protocolos usados para medir la magnetización serán explicados en el capítulo 6.

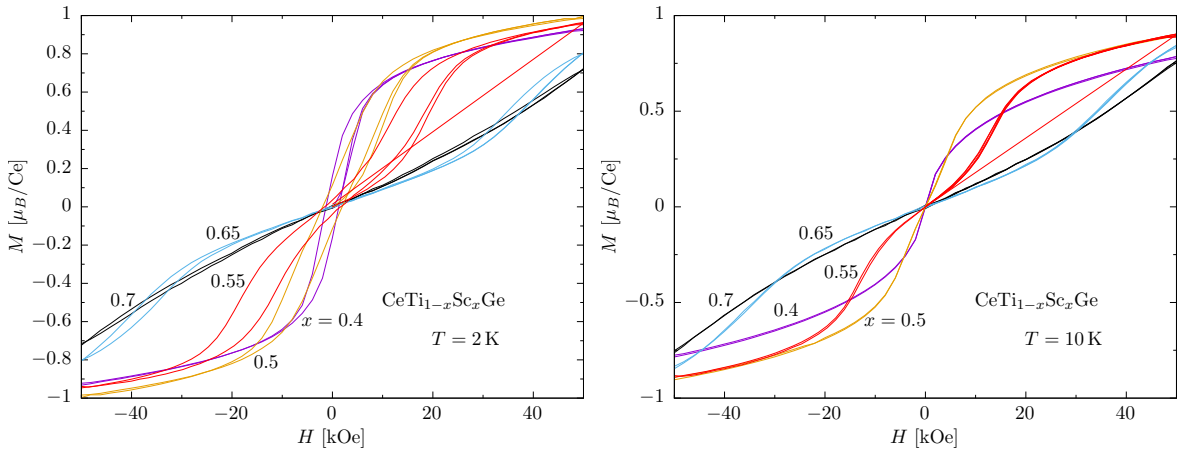


Figura 1.6: En (a) se muestran los ciclos de histéresis de algunas de las aleaciones $CeTi_{1-x}Sc_xGe$ para una temperatura de $T = 2K$ y en (b) tenemos los mismos ciclos para una temperatura $T = 10K$. (Gentileza Sergio Encina.)

de histéresis típicos de materiales ferromagnéticos, luego a concentración de 0,55 comenzamos a ver como la magnetización remanente tiende a cero pero no desaparece la histéresis. Luego tenemos que en una concentración de 0,65 comienza a aparecer una histéresis de alto campo, simétrica respecto la bisectriz del tercer cuadrante. Este tipo de histéresis es típica de materiales que pasan de órden ferromagnéticos (FM) a ordenarse de modo antiferromagnético de tipo A (AFM-A) [12]. En (b) podemos ver como al aumentar la temperatura estos ciclos se debilitan considerablemente.

El presente trabajo consta de dos partes fundamentales. Primeramente exploramos la posibilidad de que exista[6] una transición estructural justo en la región donde es observado el pico de mayor temperatura en la figura 1.3, y todos los modelos que se usen en posteriores capítulos serán desarrollados sobre la base de esta hipótesis. Nuestro objetivo fundamental será construir un modelo simple, basado en la teoría de Landau, que permita reproducir los resultados mostrados en [1]. En el presente texto solo se expondrán los cálculos que se consideren importantes en la comprensión de los fenómenos físicos en cuestión.

Más específicamente, En el capitulo 2 serán discutidos aspectos fundamentales de los cambios de fase observados desde un punto de vista fenomenológico, usando la teoría de Landau[7]. En este nos enfocaremos en como influyen cada uno de los términos, del desarrollo en serie de potencias de la funcional de Landau, en los fenómenos de cambios de fases. Finalmente presentaremos y discutiremos un modelo (funcional de

[6]Sin embargo, no será estudiado el problema de *existencia* de tal transición. Es conocido que para el desarrollo de una transición estructural, ya sea de primer o segundo orden, existe todo un formalismo matemático basado en principios termodinámicos que impone severas restricciones. Tales restricciones son conocidas como reglas de simetrías de Landau-Lifshitz [13–16].

[7]Es recomendable, en caso de no tener frescas las ideas, antes de continuar revisar el apéndice [A]

Landau del sistema) que consideramos adecuado para la descripción de las propiedades magnetoelásticas del $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$.

Finalmente en el capítulo 3 serán presentados los principales resultados numéricos obtenidos, y estos serán comparados con los resultados experimentales. De esta manera tendremos una idea de cuan efectiva es la teoría desarrollada.

Todos los resultados que serán mostrados en este trabajo para la aleación $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$ en los capítulos 2 y 3 fueron publicados en *Journal of Physics:Condensed Matter* [17].

En segundo lugar, pero no menos importante, propondremos un modelo muy simplificado para estudiar los efectos del dopaje en las propiedades magnéticas de las aleaciones de tipo $CeCo_{1-x}Fe_xSi$ y $CeTi_{1-x}Sc_xGe$, dicho modelo fundamentalmente se basa en la distribución electrónica de los compuestos que forman estas aleaciones, además de las estructuras cristalinas de las mismas. Este modelo será presentado y discutido en el capítulo 4. En el capítulo 5 serán expuestas las bases para la solución computacional de nuestro modelo y finalmente en el capítulo 6 tendremos los resultados obtenidos, así como la comparación con las aleaciones de estudio.

Capítulo 2

Funcional de Landau y Acoplamiento magneto-elástico

En este capítulo se presentará el modelo utilizado para el estudio de la posible transición magneto-elástica observada en las mediciones del compuesto $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$ [1]. Primeramente se estudiará por separado la transición antiferromagnética (transición de Néel), así como las consecuencias de prender un campo magnético externo H, y la transición estructural. Por último se analizará el acoplamiento magnetoelástico y se discutirán sus similitudes y diferencias con los resultados experimentales.

2.1. Transición antiferromagnética

Consideraremos un material antiferromagnético como un sistema formado por dos subredes, A y B ferromagnéticas, con magnetizaciones opuestas. Estos materiales pueden ser modelados con una funcional de Landau [18, 19] en términos de los parámetros de orden $M = m_A + m_B$ (*average magnetization*) y $m = m_A - m_B$ (*staggered magnetization*), donde m_A y m_B representan las magnetizaciones de las redes ferromagnéticas que conforman el antiferromagneto,

$$\mathcal{L}_m = \mathcal{L}_0 - a_m \left(1 - \frac{T}{T_N}\right) m^2 + b_m m^4 + c_1 (mM)^2 + \frac{1}{2\chi_0} M^2, \tag{2.1}$$

donde en la ecuación (2.1) no pueden aparecer términos con potencias impares. Esto se debe a que el Hamiltoniano del sistema (del cual se deriva la funcional de Landau) debe ser invariante ante la transformación $m_B \to m_A$. Es conocido también que $a_m, b_m > 0$, estos términos corresponden a una transición de segundo orden de campo medio. El

coeficiente c_1 lo consideraremos positivo y el término que este acompaña representa una competencia entre las magnetizaciones m y M. Finalmente el último término describe la energía asociada a una magnetización uniforme del sistema.

Las ecuaciones que describen el estado del sistema son dadas por:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}_m}{\partial m}\right)_M = -2a_m\left(1-\frac{T}{T_N}\right)m + 4b_m m^3 + 2c_1 m M^2 = 0 \tag{2.2}$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}_m}{\partial M}\right)_m = 2c_1 M m^2 + \frac{1}{\chi_0}M = 0 \tag{2.3}$$

Podemos ver de la ecuación (2.3) que la magnetización M en ausencia de campo magnético resulta ser nula, puesto que la solución $m^2 = -\dfrac{1}{2\chi_0 c_1}$ carece de sentido físico. Entonces la ecuación (2.2) adopta la forma

$$-a_m\left(1-\frac{T}{T_N}\right)m + 2b_m m^3 = 0 \tag{2.4}$$

Si analizamos la estabilidad de estas soluciones, ver figura 6.5 tendremos que

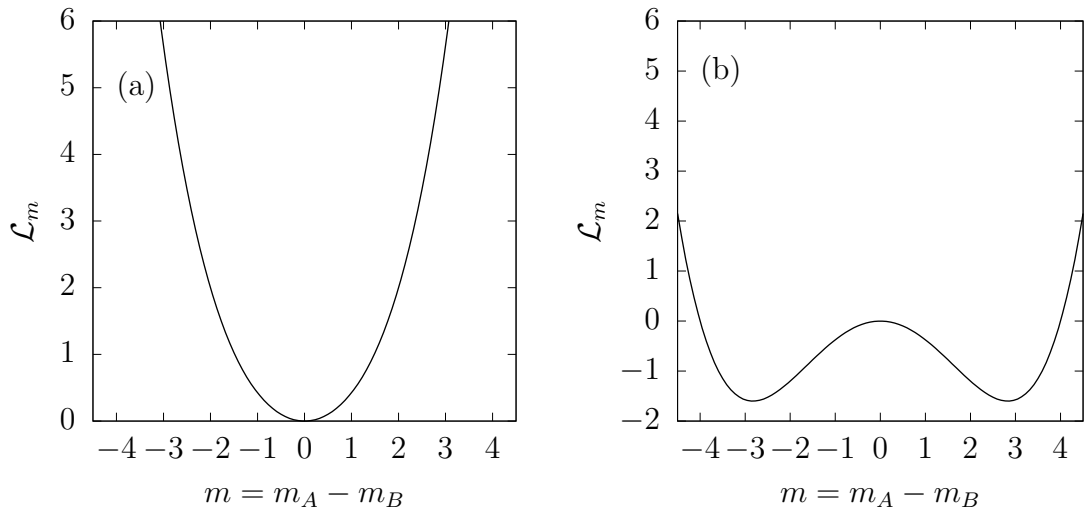


Figura 2.1: Figura ilustrativa. Estabilidad del sistema, a campo $H = 0$, para los siguientes parámetros: $a_m = 0{,}4$, $b_m = 0{,}025$. (a) situación $T > T_N$, (b) situación $T < T_N$.

$$m(T) = \begin{cases} 0 & ; T > T_N \\ \pm\sqrt{\dfrac{a_m}{2b_m}\left(1-\dfrac{T}{T_N}\right)} & ; T < T_N \end{cases} \tag{2.5}$$

Se puede ver como T_N representa precisamente la temperatura de transición de una

fase ordenada (*no-simétrica*) con $m \neq 0$ a una fase desordenada (*simétrica*) $m = 0$. Se puede ver en la ecuación (2.5) que el parámetro de orden m es continuo, además, la derivada del potencial termodinámico del sistema respecto de la temperatura también es continua. Esto nos indica que nos encontramos en presencia de una transición de fases de segundo orden.

La entropía del sistema queda determinada por

$$\mathcal{S} = -\left(\frac{\partial \mathcal{L}_m}{\partial T}\right)_{m,M} = \mathcal{S}_0 + \frac{a_m^2}{2b_m}(T_N - T) \tag{2.6}$$

para la fase antiferromagnética, donde $\mathcal{S}_0 = \partial \mathcal{L}_0 / \partial T$. En la fase paramagnética $m = 0$ tendremos $\mathcal{S} = \mathcal{S}_0$. También podemos ver como depende el calor específico de la temperatura.

$$C_P(T) = \begin{cases} C_{P_0} & ; T > T_N \\ C_{P_0} + \dfrac{a_m^2}{2b_m} T & ; T < T_N \end{cases} \tag{2.7}$$

Podemos notar en la ecuación (2.7) como el calor específico experimenta un salto. Dado que $b_m > 0$, entonces en el punto de transición $C_P > C_{P_0}$ es decir el calor específico crece al pasar de la fase paramagnética a la antiferromagnética. En la figura 1.1 ($x = 0{,}15$) para $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$ podemos ver como el calor específico presenta un pico muy agudo.

2.1.1. Interacción con un campo magnético

Una situación no muy diferente se genera si incorporamos un campo magnético en esta descripción. En este caso la funcional descrita por la ecuación (2.1) debe contemplar una parte de interacción con el campo H, o sea, tendremos que $\mathcal{L} \to \mathcal{L}_m + \mathcal{L}_H$. Nuestra propuesta para $\mathcal{L}_H$ es la siguiente:

$$\mathcal{L}_H = k_1 m^2 H^2 - MH \tag{2.8}$$

donde $k_1 > 0$. El término de menor orden permitido por simetría, para el acoplamiento entre m y H, presenta la forma $(\mathbf{m} \cdot \mathbf{H})^2$. En nuestro caso como queremos describir una muestra policristalina podemos pensar el coeficiente k_1 como el resultado de un promedio sobre ángulos, o sea, $k_1 = \langle \cos^2(\widehat{\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}}) \rangle$. El segundo término es un viejo conocido, que representa el acoplamiento del campo a la magnetización ferromagnética. Las ecuaciones de estado que nos provee la nueva funcional tienen la forma:

$$-a_m\left(1-\frac{T}{T_N}\right)m+2b_m m^3+c_1 mM^2+2k_1 mH^2=0 \tag{2.9}$$

$$2c_1 Mm^2+\frac{1}{\chi_0}M-H=0 \tag{2.10}$$

Basta mirar un instante la ecuación (2.10) y nos percataremos que la existencia del campo H imposibilita que $M=0$, en algún rango de temperaturas. Concentrémonos en una situación de campo débil, donde claro esta, $M\approx 0$ y además consideremos valores pequeños de magnetización *staggered*. Entonces:

$$M=\frac{H\chi_0}{1+2c_1 m^2\chi_0}=H\chi_0(1-2c_1 m^2\chi_0)+\mathcal{O}(m^2) \tag{2.11}$$

donde hemos usado un desarrollo en serie de Taylor. Esto implica que en algún régimen de temperaturas recuperemos una solución similar a la obtenida en la ecuación (2.5), claro está, con una temperatura crítica redefinida por la presencia del campo magnético. Para determinar cómo cambia la temperatura de transición basta verificar dónde se anula la magnetización *staggered*. Con algunos pasos algebraicos simples tenemos que:

$$T_C=T_N\left(1-\frac{c_1H^2\chi_0^2}{a_m}-\frac{2k_1H^2}{a_m}\right) \tag{2.12}$$

Podemos ver como aparecen dos correcciones de segundo orden en H para la temperatura de transición. La primera corrección es consecuencia del acoplamiento lineal del campo magnético con la magnetización ferro, y la segunda corrección surge producto del acoplamiento del campo con la magnetización *staggered*. El signo negativo en las correcciones indican que la temperatura de transición disminuye respecto a la temperatura de Néel. Este hecho es algo que también se puede observar experimentalmente, por ejemplo, en la figura 1.1 y el primer pico del gráfico mostrado en la figura 1.3. Hasta el momento hemos logrado una descripción, al parecer, bastante completa de la parte magnética. Pero nada hemos dicho de la parte estructural[1]. Es claro que nuestro modelo requiere que le sea incorporada una parte estructural, este es el tema del cual nos ocuparemos en la siguiente sección.

[1]Recuérdese que nuestra teoría se basa en la existencia de una transición estructural, pero, no se conoce si en realidad existe tal transición.

2.2. Transición estructural

En un principio, cuando pensamos en una transición estructural, nos imaginamos algún cambio en la estructura cristalina. En nuestro caso haremos una descripción sencilla de tal fenómeno. Pensaremos en un parámetro de orden δ que representara la distorsión total de la red. La funcional de Landau que proponemos para describir dicha transición tendrá la siguiente forma:

$$\mathcal{L}_x = -a_x \left(1 - \frac{T}{T_X}\right) \delta^2 + c_x \delta^3 + b_x \delta^4 \tag{2.13}$$

donde $a_x, b_x > 0$ y c_x establece el signo del parámetro de orden, a temperaturas menores a la de transición. En la siguiente subsección analizaremos las consecuencias de que el coeficiente $c_x \neq 0$ en la ecuación (2.13).

2.2.1. Ruptura de Simetría.

Un sistema descrito por la funcional (2.13), donde además, $c_x = 0$ presentará una clásica transición de segundo orden, con parámetro de orden δ. En este caso tendremos que la temperatura de transición del sistema será T_X. La funcional de Landau tendrá dos mínimos exactamente iguales en $\delta = \pm\sqrt{\frac{a_x}{2b_x}\left(1 - \frac{T}{T_X}\right)}$, claro está, si $T < T_X$. Sin embargo, una situación muy diferente ocurriría si $c_x \neq 0$. Analicemos este problema.

La ley de estado que surge como consecuencia de la funcional descrita por la ecuación (2.13) es:

$$-2a_x \left(1 - \frac{T}{T_X}\right) \delta + 3c_x \delta^2 + 4b_x \delta^3 = 0 \tag{2.14}$$

Podemos ver como $\delta = 0$ siempre será solución de la ecuación (2.14), pero nada nos dice que esta solución produce la minimización de $\mathcal{L}_x$. La primera consecuencia que encontramos es una redefinición de la temperatura crítica del sistema. Puesto que la ley de estado del sistema, desde el punto de vista matemático, es una ecuación cubica en δ y sus coeficientes son constantes, a excepción del que acompaña al término lineal, el cual es una función de la temperatura T. Esta ecuación, si aumentamos la temperatura, pasará de tener tres soluciones reales, una de las cuales ($\delta = 0$) representa un máximo local, a una sola solución real. Este cambio en el número de soluciones de (2.14) es el reflejo de una transición de fases. Claramente para que ocurra tal cambio en el número de soluciones es necesario que en algún valor de temperatura el discriminante

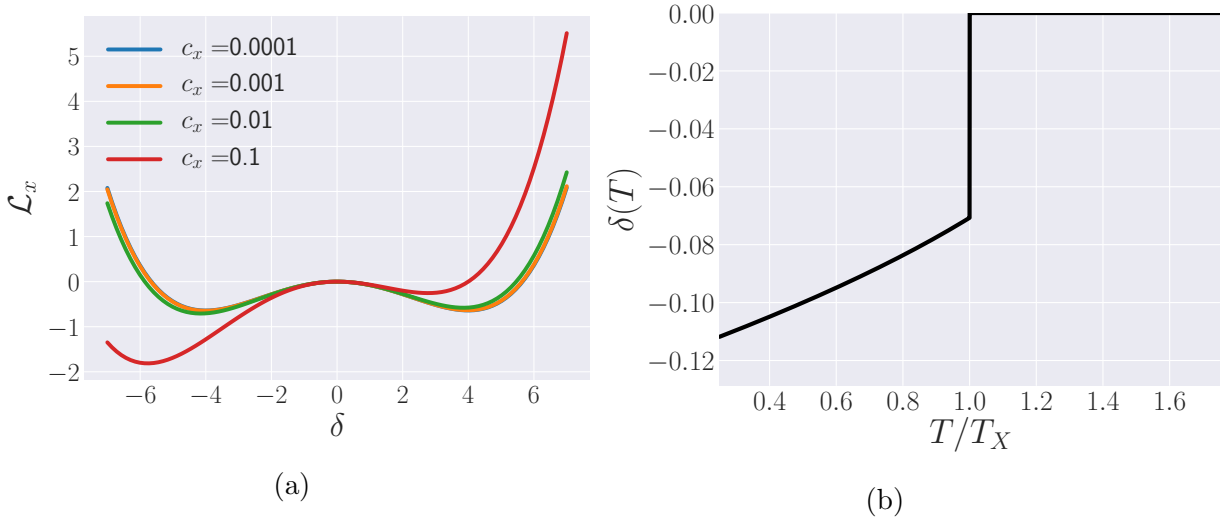
de la ecuación cúbica tenga un cambio de signo, justo en este valor de temperatura tendremos la transición y se determina por la igualdad:

$$\frac{9c_x^2}{16b_x^2} + \frac{2a_x}{b_x}\left(1 - \frac{T_C}{T_X}\right) = 0 \Rightarrow T_C = T_X\left(1 + \frac{9c_x^2}{32a_x b_x}\right) \tag{2.15}$$

Podemos ver como sin importar el signo que toma c_x la transición ocurre en un valor de temperatura mayor a T_X. Pero este corrimiento no es la única consecuencia de tal acoplamiento. Si miramos las soluciones no nulas, para $T < T_C$, tenemos que:

$$\delta^{(\pm)} = -\frac{3c_x}{8b_x}\left(1 \mp \sqrt{\frac{T - T_C}{T_X - T_C}}\right) \tag{2.16}$$

Es claro que $\mathcal{L}_x(\delta = \delta^{(+)}) \neq \mathcal{L}_x(\delta = \delta^{(-)})$. Además, el signo de δ queda determinado a partir del signo de c_x, si $c_x > 0$ $(< 0) \Rightarrow \delta < 0$ (> 0). Esto quiere decir que el parámetro de orden δ tendrá una compresión o dilatación, dependiendo del signo de c_x. De la ecuación (2.16) podemos ver que si $T = T_C$ tendremos que $\delta \neq 0$ lo cual nos indica que estamos en presencia de un cambio de fases de primer orden, el comportamiento del parámetro de orden δ lo podemos ver en la figura 2.2, (b). Algo que podemos notar es que si $0 < c_x \ll b_x$ estaremos en presencia de una transición débil de primer orden [19] y el salto en el parámetro de orden será $\delta \approx -3c_x/4b_x$. Se puede ver en la figura 2.2, (a), como para valores pequeños de c_x el sistema se aleja poco de un cambio de fases de segundo orden.



(a) (b)

Figura 2.2: Figura ilustrativa. (a) funcional de Landau igual a la mostrada en la ecuación 2.13 con parámetros: $a_x = 10$, $b_x = 1000$. Podemos ver como el término c_x, rompe la simetría entre valores positivos y negativos de δ. (b) parámetro de orden para transición de orden uno, $a_x/b_x = 0{,}001$.

2.3. Acoplamiento magneto-elástico

En este punto ya nos encontramos en condiciones de realizar un modelo más completo para la descripción del comportamiento de las magnitudes medidas en el compuesto $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$. En principio podemos proponer una funcional que sea del tipo $\mathcal{L} = \mathcal{L}_m + \mathcal{L}_H + \mathcal{L}_x$ donde las funcionales $\mathcal{L}_m$, $\mathcal{L}_H$ y $\mathcal{L}_x$ son dadas por las ecuaciones (2.1), (2.8) y (2.13) respectivamente. Pero recordemos que según nuestra hipótesis existe una transición estructural a $T \approx 13K$, esto puede intuirse al observar la dependencia entre el coeficiente de dilatación y la temperatura, figura 1.3. Sin embargo, tal y como escribimos la funcional $\mathcal{L}$, una parte magnética y otra estructural, ambas independientes, nunca tendremos corrimientos en la temperatura de transición estructural. Esto no resulta grato, pues tales corrimientos son observados claramente en la figura 1.3. Algo que tampoco podremos reproducir es la influencia de la transición magnética en la distorsión de la red, ver figura 1.3 (primer pico). Por estas razones tendremos que agregar un término de interacción entre ambas *partes* del sistema, magnética y estructural.

En una primera aproximación podemos proponer una funcional de interacción del tipo:

$$\mathcal{L}_{m-x} = \sum_n \gamma_n^{(+)} \left(M^2 + m^2\right) \delta^n + \sum_n \gamma_n^{(-)} \left(M^2 - m^2\right) \delta^n \tag{2.17}$$

donde los $\gamma_n^{(\sigma)}$, $\sigma \in \{+, -\}$, son coeficientes constantes, además $n \in \mathbb{N}$.

2.3.1. Carácter del acoplamiento

Antes de discutir como se ven afectadas las magnitudes tales como calor específico, coeficiente de dilatación, magnetostricción, etc; analicemos el carácter de los acoplamientos involucrados en la funcional de interacción descrita por la ecuación (2.17).

Esencialmente tendremos dos tipos de acoplamientos involucrados. El primero está representado por términos del tipo $\Gamma_n^{(+)} = \gamma_n^{(+)} \left(M^2 + m^2\right) \delta^n$, el cual tiene carácter local. Podemos ver que $\Gamma_n^{(+)} \propto (m_A^2 + m_B^2)$, o sea la distorción de la red se acopla a cada una de las subredes ferromagnéticas que la conforman. Sin embargo, el acoplamiento restante es del tipo $\Gamma_n^{(-)} = \gamma_n^{(-)} \left(M^2 - m^2\right) \delta^n$, donde es claro que $\Gamma_n^{(-)} \propto m_A m_B$. En este último caso diremos que tenemos un acoplamiento no-local, donde las subredes ferromagnéticas pueden interactuar entre ellas mediante la distorsión de la red.

En nuestro modelo usaremos en el desarrollo (2.17) sólo términos con $n = 2, 4$[2]. Supondremos, con el objetivo de que la transición estructural se corra a mayores temperaturas al aumentar el campo magnético, tal como se observa en la figura 1.3, que $\gamma_2^{(+)} + \gamma_2^{(-)} < 0$, además supondremos que $\gamma_4^{(+)} \approx \gamma_4^{(-)}$ y $\gamma_2^{(-)} = 0$. La justificación de estas elecciones quedará clara en la siguiente subsección. Finalmente tendremos que:

$$\mathcal{L}_{x-m} = \gamma_2^{(+)} \left(m^2 + M^2\right) \delta^2 + \left(\gamma_4^{(+)} + \gamma_4^{(-)}\right) M^2 \delta^4 + \left(\gamma_4^{(+)} - \gamma_4^{(-)}\right) m^2 \delta^4 \tag{2.18}$$

si redefinimos los coeficientes como $\gamma_2 = \gamma_2^{(+)}$, $\gamma_{4M} = \gamma_4^{(+)} + \gamma_4^{(-)}$ y $\gamma_{4m} = \gamma_4^{(+)} - \gamma_4^{(-)}$, podemos reescribir la ecuación de la forma:

$$\mathcal{L}_{x-m} = \gamma_2 \left(m^2 + M^2\right) \delta^2 + \gamma_{4M} M^2 \delta^4 + \gamma_{4m} m^2 \delta^4 \tag{2.19}$$

nótese que por la forma en que fueron escogidos los coeficientes tenemos que $\gamma_{4M} \gg \gamma_{4m}$.

2.3.2. Acoplamiento magneto-elástico en ausencia de campo

En este punto tenemos que la funcional de Landau que describe el sistema es dada por $\mathcal{L} = \mathcal{L}_m + \mathcal{L}_x + \mathcal{L}_H + \mathcal{L}_{m-x}$. En una situación de $H = 0$ tenemos que $\mathcal{L}_H = 0$ y por lo tanto tendremos que el sistema será descrito por las leyes:

$$-a_m \left(1 - \frac{T}{T_N}\right) m + 2b_m m^3 + \gamma_2 m \delta^2 + \gamma_{4m} m \delta^4 = 0 \tag{2.20}$$

$$-2a_x \left(1 - \frac{T}{T_X}\right) \delta + 3c_x \delta^2 + 4b_x \delta^3 + 2\gamma_2 m^2 \delta + 4\gamma_{4m} m^2 \delta^3 = 0 \tag{2.21}$$

Donde, como antes, hemos supuesto que $M \xrightarrow[H \to 0]{} 0$, además pensemos que primero ocurre la transición magnética y luego la estructural tal y como se puede ver en la figura 1.3. La solución del sistema de ecuaciones (2.20) y (2.21) puede ser determinado mediante el método de Cardano-Descartes[3]. Tal como muestran los resultados experimentales, supongamos que δ es muy chico. Además supongamos esto también para m. Considerando las hipótesis anteriores podemos despreciar los términos que contie-

[2]Los aportes a la física que aquí tratamos son descritos a primer orden por estos términos. Potencias $n > 4$ son de orden superior en cuanto a las contribuciones al calor específico, coeficiente de dilatación, etc.

[3]Método de solución de ecuaciones del tipo $ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e = 0$ donde $a \neq 0$, basado en la solución de R. Descartes a las ecuaciones del tipo $ax^3 + bx^2 + cx + dx = 0$ donde $a \neq 0$.

nen a γ_{4m}, a no muy bajas temperaturas, por ser de orden superior. El sistema podrá entonces reescribirse como:

$$-a_m\left(1-\frac{T}{T_N}\right)m+2b_m m^3+\gamma_2 m\delta^2\approx 0 \tag{2.22}$$

$$-a_x\left(1-\frac{T}{T_X}\right)\delta+\frac{3c_x}{2}\delta^2+2b_x\delta^3+\gamma_2 m^2\delta\approx 0 \tag{2.23}$$

El sistema de ecuaciones (2.22) y (2.23) no indica que justo cuando ocurre la transición magnética ($m=0$), el sistema se encuentra a una temperatura

$$T_M^{(1)}\approx T_N\left(1-\frac{\gamma_2}{a_m}\delta_c^2\right) \tag{2.24}$$

donde $\delta(T_M^{(1)})=\delta_c$, y viene dado por:

$$\delta_c=-\frac{3c_x}{8b_x}\left[1+\sqrt{1+\frac{32a_xb_x}{9c_x^2}\left(1-\frac{T_N}{T_X}\right)\left(1-\frac{a_x\gamma_2}{2b_xa_m}\right)}\right] \tag{2.25}$$

de la ecuación (2.24) tenemos que si $\gamma_2=0$, entonces la transición magnética es dada por la temperatura de Néel, $T=T_N$. Sin embargo, se puede ver que la presencia del acoplamiento magneto-elástico ($\gamma_2\neq 0$), incluso a orden más bajo redefine la temperatura de transición magnética. Sin embargo, los coeficientes son tales que $T_M^{(1)}\approx T_N$.

Algo que se puede notar es que a temperaturas más alta que $T_M^{(1)}$, el estado del sistema queda descrito por la funcional (2.15) y su comportamiento al aumentar la temperatura es similar al descrito en la sección 2.2.1. Además si nos acercamos a la temperatura de transición $T_M^{(1)}$ por las curvas $\delta(T<T_M^{(1)})$ y $\delta(T>T_M^{(1)})$ tendremos que

$$\lim_{\epsilon\to 1^+}\delta=\lim_{\epsilon\to 1^-}\delta=\delta_c \tag{2.26}$$

$$\frac{d\delta}{d\epsilon}(\epsilon=1^+)\neq\frac{d\delta}{d\epsilon}(\epsilon=1^-) \tag{2.27}$$

Donde $\epsilon=\dfrac{T}{T_M^{(1)}}$. La ecuación (2.26) nos indica la continuidad de δ en la transición, mientras que la segunda de las ecuaciones nos indica la existencia de una discontinuidad de su derivada en dicho punto. Ambos resultados son observados experimentalmente.

Si nos fijamos en la figura 1.2,(b), podemos ver como a campo magnético nulo, más aún, a campos no nulos, siempre es continua la magnetostricción. Si ahora nos fijamos en la figura 1.3, la ecuación (2.27) obtenida justifica la existencia de pico ocurrido justo en el punto de transición de fase magnética, claro está que el otro pico también queda justificado a partir de nuestro modelo.

2.3.3. Acoplamiento magneto-elástico a campo no nulo.

Finalmente trataremos de explicar algunos de los fenómenos observados en nuestro modelo cuando tenemos un campo magnético externo. Las ecuaciones que rigen la estabilidad del sistema serán:

$$-a_m\left(1-\frac{T}{T_N}\right)m+2b_m m^3+c_1 mM^2+k_1 mH^2+\gamma_2 m\delta^2+\gamma_{4m}m\delta^4=0 \tag{2.28}$$

$$2c_1 Mm^2+\frac{1}{\chi_0}M-H+2\gamma_2 M\delta^2+2\gamma_{4M}M\delta^4=0 \tag{2.29}$$

$$-a_x\left(1-\frac{T}{T_X}\right)\delta+\frac{3c_x}{2}\delta^2+2b_x\delta^3+\gamma_2\left(m^2+M^2\right)\delta+2\left(\gamma_{4M}M^2+\gamma_{4m}m^2\right)\delta^3=0 \tag{2.30}$$

Las soluciones del sistema anterior requieren técnicas no triviales para ser determinadas. Este problema será resuelto en detalle (numéricamente) en el capítulo siguiente. En el resto de este capítulo trataremos de sacar información de estas ecuaciones.

La ecuación (2.29) nos indica que si $H\neq 0 \Rightarrow M(T)\neq 0$, esto $\forall T$. Como sabemos además que M toma valores pequeños (al igual que δ y m) y considerando que el término $\gamma_{4M}M\delta^4$ en (2.29) es mucho más pequeño que los demás, podemos desarrollar esta ecuación en serie de Taylor como sigue:

$$M\approx H\chi_0\left[1-2\chi_0\left(c_1m^2+\gamma_2\delta^2\right)\right] \tag{2.31}$$

esto nos indica que $M \xrightarrow[(m,\delta)\to(0,0)]{} H\chi_0$, o sea, en la fase de alta temperatura $T>T_X$, la magnetización M tiende a una constante. Veamos primero el regimen donde los tres parámetros de orden son distintos de cero. En este caso junto con (2.31) el estado del sistema se describe por:

$$-a_m\left(1-\frac{T}{T_N}\right)+2b_m m^2+c_1M^2+k_1H^2+\gamma_2\delta^2=0 \tag{2.32}$$

$$-a_x\left(1-\frac{T}{T_X}\right)+\frac{3c_x}{2}\delta+2b_x\delta^2+\gamma_2\left(m^2+M^2\right)=0 \tag{2.33}$$

estas ecuaciones nos indican que la transición magnética ocurre a temperatura:

$$T_M^{(2)}\approx T_M^{(1)}-\left(\frac{k_1H^2}{a_m}+\frac{M_\infty^2c_1}{a_m}\right)T_N \tag{2.34}$$

donde $M_\infty\equiv\chi_0 H$, en esta ecuación podemos ver como el campo magnético *corre* la transición de fase magnética a temperatura menores a $T_M^{(1)}\sim T_N$. El término de $\mathcal{L}$ que contiene el acoplamiento global de la distorsión de la red con las magnetizaciones, $\gamma_2\left(m^2+M^2\right)\delta^2$, nos da el orden siguiente en las correcciones a la temperatura de transición, este término también es responsable de la corrección proporcional a M_∞ en la ecuación (2.34). Las ecuaciones (2.26) y (2.27) serán válidas también en esta situación, lo que nos indica que la transición magnética inducirá un salto en la derivada de la distorsión δ de la red, justo en el punto de transición $T=T_M^{(2)}$. Además el parámetro de orden M tiene que haber crecido mientras la temperatura no llegaba al punto de transición.

Luego de que ocurra la transición magnética, entonces el sistema quedará descrito por las ecuaciones (2.31) y (2.33), que ahora son escritas del modo.

$$M\approx H\chi_0\left(1-2\chi_0\gamma_2\delta^2\right) \tag{2.35}$$

$$-a_x\left(1-\frac{T}{T_X}\right)+\frac{3c_x}{2}\delta+2b_x\delta^2+\gamma_2M^2=0 \tag{2.36}$$

según estas ecuaciones tendremos que la transición estructural ocurre a una temperatura T_S dada por la condición de que

$$\frac{9c_x^2}{32}=\left(b_x-2\gamma_2^2H^2\chi_0^3\right)\left[\gamma_2H^2\chi_0^2-a_x\left(1-\frac{T_S}{T_X}\right)\right] \tag{2.37}$$

Lo que implica que:

$$T_S=T_X\left(1-\frac{\gamma_2H^2\chi_0^2}{a_x}\right)+\frac{9c_x^2}{32b_xa_x}\left(1+\frac{2\gamma_2^2H^2\chi_0^3}{b_x}\right) \tag{2.38}$$

esta ecuación nos indica de un corrimiento hacia temperaturas más altas ($\gamma_2 < 0$) de la transición estructural, si aumentamos el campo magnético. Tal corrimiento es observado en la figura 1.3.

Capítulo 3

Métodos Numéricos

En el presente capítulo se resolverá numéricamente el sistema formado por las ecuaciones (2.28), (2.29) y (2.30). Primeramente será mostrado como se realizaron las estimaciones de los coeficientes que aparecen en dichas ecuaciones a partir de los resultados experimentales. Luego serán presentados y discutidos los resultados numéricos.

3.1. Estimación de los coeficientes de la funcional de Landau

En ausencia de campo magnético externo el pico en la dilatación térmica, que asociamos a una transición estructural, está en $T \sim 12{,}5K$, además, es un hecho experimental que, si $H \to 0$ a una temperatura $T > T_S > T_M^{(2)}$, entonces tendremos que $M \approx \chi_0 H \to 0$. Los resultados experimentales muestran un comportamiento aproximadamente lineal de M para campos magnéticos bajos y, además, prácticamente constante en un rango de temperaturas donde ocurre la transición. Considerar $\chi_0 = (1/80)\mathrm{T}^{-1}$, unido a las mediciones de magnetización M por átomo, en términos de $g_J \mu_B J$ (valor de saturación), es consistente con el valor de campo de saturación obtenido al extrapolar los resultados experimentales[1].

Si consideramos débil el efecto del coeficiente c_x, que acompaña el término en la funcional (2.13). O sea, $c_x^2 \ll a_x b_x$, podemos despreciar el último término de la ecuación (2.38). Entonces tendremos que

[1]Si aplicamos las reglas de Hund a los electrones en un orbital $4f$ de Ce se puede mostrar que $J = 5/2$, además, el factor giromagnético es $g_J = 6/7$.

$$T_S \approx T_X \left(1 - \frac{\gamma_2 H^2 \chi_0^2}{a_x}\right) \tag{3.1}$$

donde $\gamma_2 < 0$ indica un incremento de la temperatura de transición estructural al aumentar el campo magnético H. Se puede ver en la figura 1.3 un corrimiento en la temperatura de la transición estructural $\Delta T_S \sim 3\text{K}$, al pasar de $H_1 = 0\text{T}$ a $H_2 = 16\text{T}$. Entonces tenemos que

$$\Delta T_S = -\frac{\gamma_2 \chi_0^2}{a_x}(H_2^2 - H_1^2) \tag{3.2}$$

la ecuación (3.2) nos indica que $\gamma_2 \sim -9a_x$. Esto tiene sentido para temperaturas mayores que la temperatura de transición magnética. Sabemos que en un rango de temperaturas $T_M^{(2)} < T < T_S$ tendremos que el parámetro de orden δ es descrito por una funcional.

$$\mathcal{L}_X = -\tilde{a}_x \left(1 - \frac{T}{T_S}\right) \delta^2 + c_x \delta^3 + \tilde{b}_x \delta^4 \tag{3.3}$$

donde se tiene que

$$\tilde{a}_x = a_x - \gamma_2 \chi_0^2 H^2 \tag{3.4}$$

$$\tilde{b}_x = b_x + \gamma_{4M} \chi_0^2 H^2 \tag{3.5}$$

y además la solución de campo medio para el parámetro de orden δ es dada por

$$\delta(T_M^{(2)} < T < T_S) = -\frac{3c_x}{8\tilde{b}_x} - \sqrt{\frac{\tilde{a}_x}{2\tilde{b}_x}\left(1 - \frac{T}{T_S}\right)}. \tag{3.6}$$

En este mismo rango de temperaturas tenemos que $M \simeq \chi H$ donde $\chi = \chi_0 - 2\gamma_2 \delta^2 - 2\gamma_{4M}\delta^4$ es la susceptibilidad magnética efectiva. De la ecuación (3.6) se puede ver que si $T \to T_S$, entonces el término radical es prácticamente nulo, además por la pequeñez de c_x podemos concluir que $\delta \ll 1$.

Por las discusiones del capítulo anterior, sabemos que tanto un campo magnético externo como la presencia de un valor no nulo de la distorsión δ del sistema implican una disminución de la temperatura de transición magnética. Si recordamos la ecuación

Tabla 3.1: Parámetros de la Funcional

Parámetro	símbolo	valor
Escala global de energía	E_0	$250\,J\mathrm{mol}^{-1}$
Susceptibilidad uniforme	χ_0	$1/80\ \mathrm{T}^{-1}$
Escala de temperatura (magnética)	T_N	$7.5\ K$
Escala de temperatura (estructural)	T_X	$12.5\ K$
Funcional (términos)		valor
$-m^2(1-T/T_N)$	a_m	0.5
m^4	b_m	0.35
m^2M^2	c_1	0,625
m^2h^2	k_1	$2{,}93\times10^{-4}$
$-\delta^2(1-T/T_X)$	a_x	3000
δ^3	c_x	10000
δ^4	b_x	$7{,}5\times10^{9}$
$(m^2+M^2)\delta^2$	γ_2	-27000
$M^2\delta^4$	γ_{4M}	$1{,}875\times10^{12}$
$m^2\delta^4$	γ_{4m}	$3{,}75\times10^{10}$

(2.34) esto queda claro. Si reescribimos esta ecuación podemos ver que

$$T_M^{(2)} \sim \left(1 - \frac{H^2(c_1\chi^2 + k_1) + \gamma_2\delta^2(T_N)}{a_m}\right) T_N \tag{3.7}$$

Los resultados experimentales muestran que $\Delta T_N \sim 1{,}5\mathrm{K}$ para $H = 16\mathrm{T}$, esto nos impone una condición de ligadura entre los coeficientes $a_m \sim c_1/5 + 1280k_1$. En la transición de Néel se puede observar un salto en δ, debido al acoplamiento magneto-elástico. Para valores de $T \lesssim T_N$ y campo nulo tenemos que

$$\delta(T \lesssim T_N) \sim -\sqrt{\frac{a_m b_x\left(1-\dfrac{T}{T_N}\right)}{2b_m b_x - 2\gamma_2^2} + \frac{\gamma_2 a_x\left(1-\dfrac{T}{T_X}\right)}{2\gamma_2^2 - 2b_m b_x}} \tag{3.8}$$

donde hemos considerado el orden más bajo en al acoplamiento magnetoelástico y despreciado los términos de orden c_x/b_x. En la tabla 3.1 se muestran los parámetros utilizados para resolver numéricamente las ecuaciones que determinan el estado del sistema.

3.2. Resultados Numéricos

A continuación serán mostrados los principales resultados obtenidos (numéricamente) a partir de la funcional propuesta para la descripción del sistema. La figura 3.1 muestra el comportamiento de la magnetización *staggered* del sistema en función de la temperatura, para diferentes campos magnéticos. Esta curva representa una clásica transición de fases de segundo orden. Podemos ver como la temperatura de transición se corre a valores menores al aumentar el campo magnético. Este resultado para T_N, obtenido numéricamente, es consistente con los resultados experimentales.

En la figura 3.2 podemos ver la dependencia de la distorsión de la red al aumentar la temperatura (a), y el campo magnético (b). Primeramente podemos ver en (a) como existe un cambio discontinuo de la derivada de δ en el lugar donde ocurre la transición de fases magnética. Esto es una muestra clara de que la distorsión de la red está *sintiendo* el cambio en el orden magnético. Además podemos ver otra nueva discontinuidad a temperaturas más altas que la transición magnética, dependiendo del campo H, las cuales indican la presencia de la transición estructural. Dicha transición es una transición débil de primer orden, puesto que consideramos que en la funcional (2.13) $c_x \ll a_x b_x$.

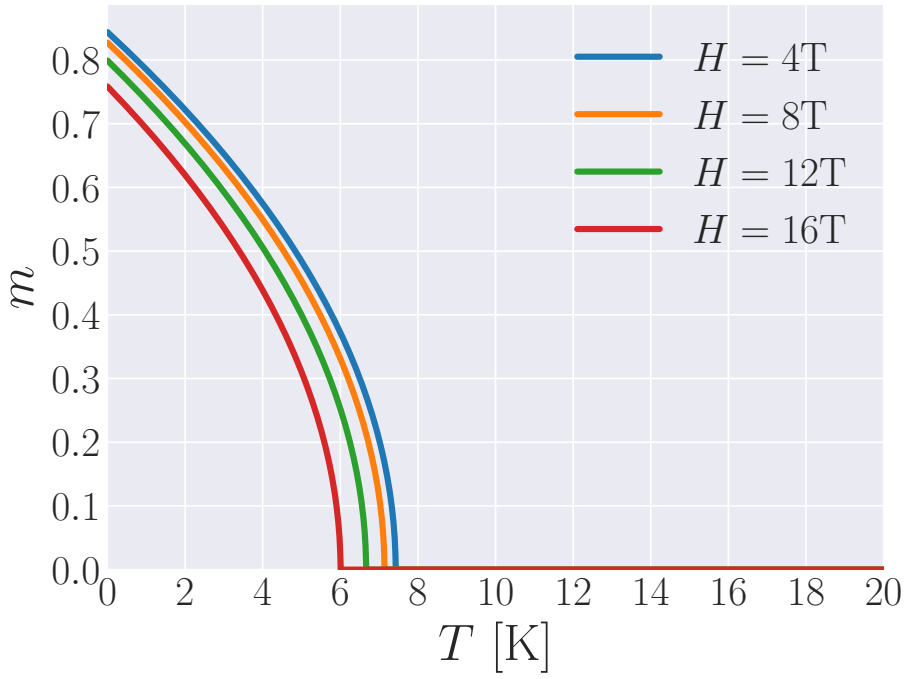
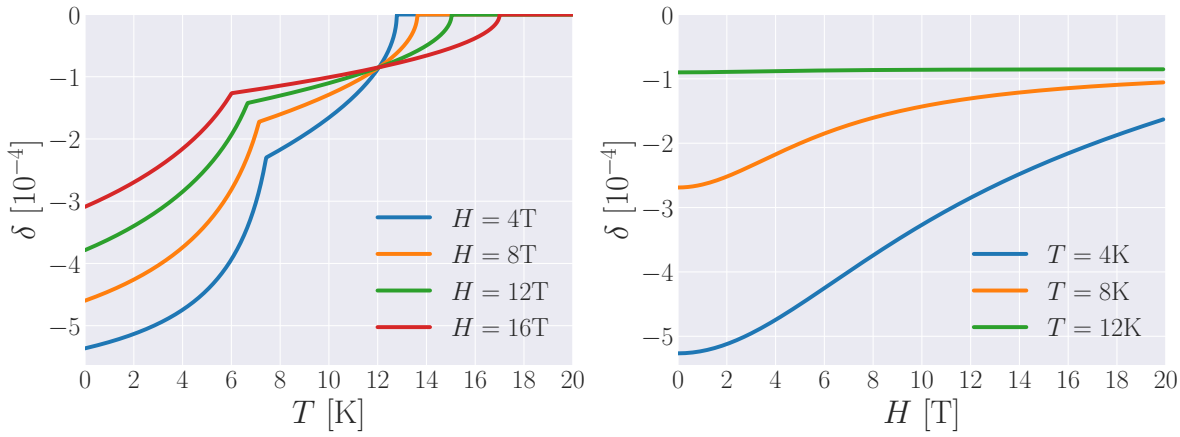


Figura 3.1: Magnetización *staggered* del sistema en función de la temperatura T, manteniendo fijo el campo magnético H. Resultados obtenidos a partir de una solución numérica de las leyes de estado.

Otra consecuencia de la funcional propuesta para describir el compuesto $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$

es que al aumentar el campo magnético la transición estructural se corre a valores mayores de temperaturas. Este resultado también es un hecho experimental. Por otro lado podemos ver, (b), un aumento de la distorsión δ del sistema al aumentar la temperatura, manteniendo fijo el valor de H.



(a) (b)

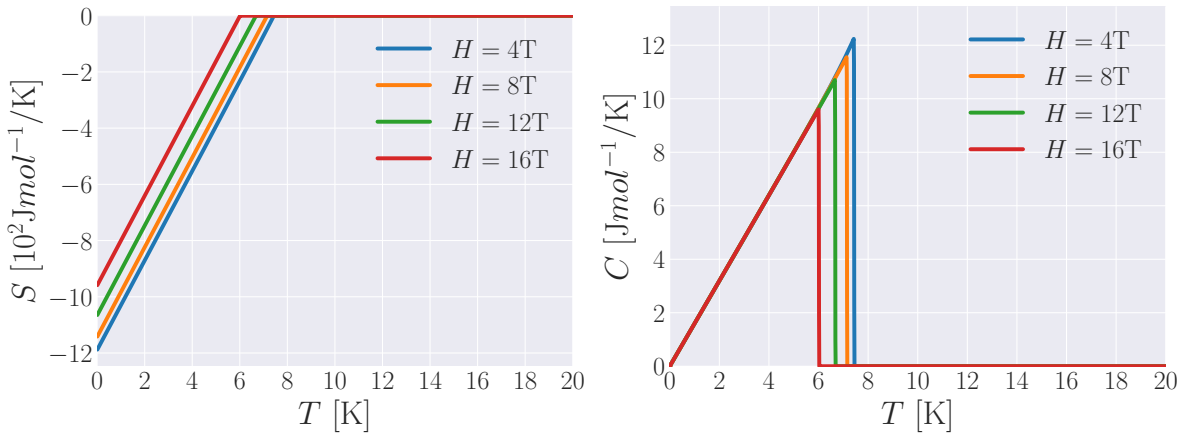
Figura 3.2: Distorsión δ obtenida mediante una simulación numérica. (a) dependencia con la temperatura T manteniendo fijo el campo magnético. (b) dependencia con el campo magnético H, manteniendo fija la temperatura.

En la figura 3.3 podemos ver, en (a), la dependencia de la entropía $\mathcal{S}$ del sistema en función de la temperatura T, manteniendo fijo el campo magnético H. Se puede ver claramente en este gráfico la presencia de la transición magnética, pero no es así con la transición estructural. El motivo que justifica lo anterior es precisamente el pequeño valor que toma la relación de coeficientes $a_x/b_x \sim 10^{-7}$.

El hecho que sea poco visible la transición estructural es algo que también sabemos de la experimentación. Si nos fijamos en la figura 1.1 notamos débilmente la transición estructural. Este resultado es de cierto modo reproducido en la figura 3.3, (b), el cual muestra el calor específico del sistema en función de la temperatura.

Si consideramos una ampliación del gráfico mostrado en la figura 3.3, (b), en las cercanías del punto de transición estructural del sistema podemos ver, aunque es débil, tal transición. Los resultados se muestran en la figura 3.4

Finalmente mostramos en la figura 3.5 cómo se comporta el coeficiente de expansión del sistema $\alpha_L = d\delta/dT$ respecto de la temperatura. Este resultado es similar al mostrado a la figura 1.3 en que ambos presentan picos en las mismas regiones de temperatura, además los corrimientos de dichos picos al aumentar el campo magnético son semejantes. Sin embargo tanto esta como las restantes figuras obtenidas como resultado de la simulación numérica son algo *irregulares* con respecto a los resultados mostrados en el capítulo 1.



(a) (b)

Figura 3.3: Resultados obtenidos mediante una simulación numérica. (a) dependencia de la entropía S del sistema con la temperatura T manteniendo fijo el campo magnético. (b) dependencia del calor específico C del sistema con la temperatura T, manteniendo fijo el campo magnético externo.

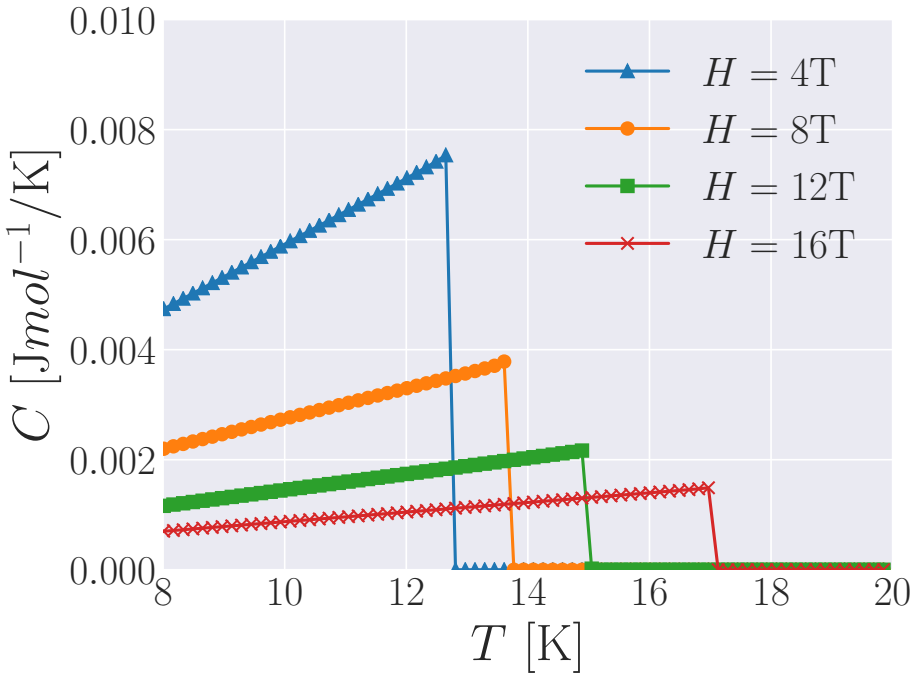


Figura 3.4: Calor específico C en función de la temperatura T, región de transición estructural.

Con el objetivo de presentar resultados que tengan en cuenta una distribución de temperaturas de transición para la muestra policristalina, fueron convolucionados los datos obtenidos numéricamente. Para la convolución se utilizó una gaussiana de $\sigma =$ 1,7 K. En las siguientes figuras se mostrarán los resultados luego de la convolución.

Finalmente se puede ver (figuras 3.6 y 3.7)como los resultados numéricos obtenidos nos brindan una descripción de las principales propiedades del sistema. Además, estos están de acuerdo con los resultados experimentales mostrados en el artículo [1]. Final-

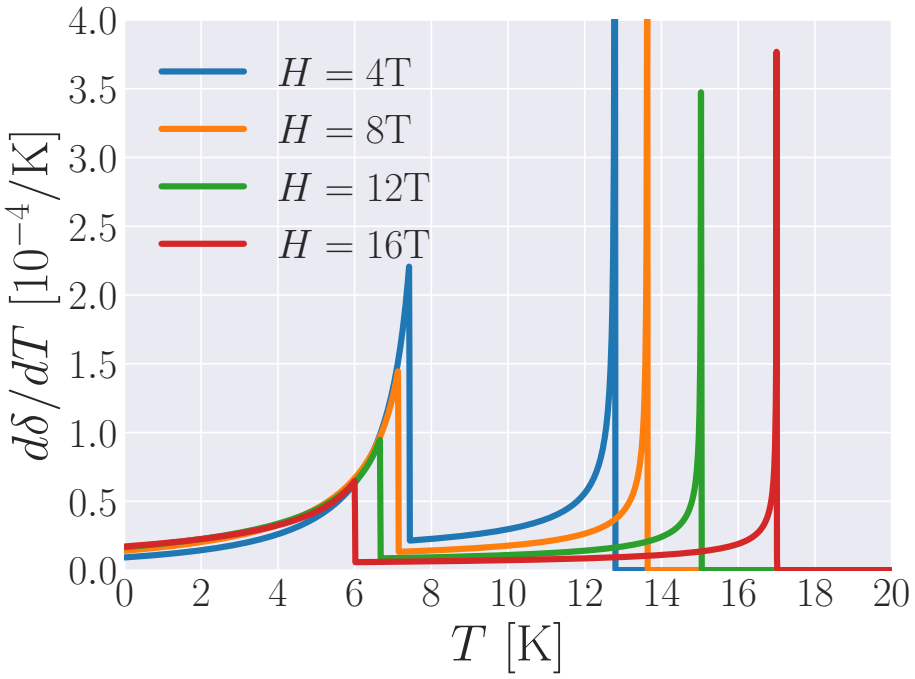
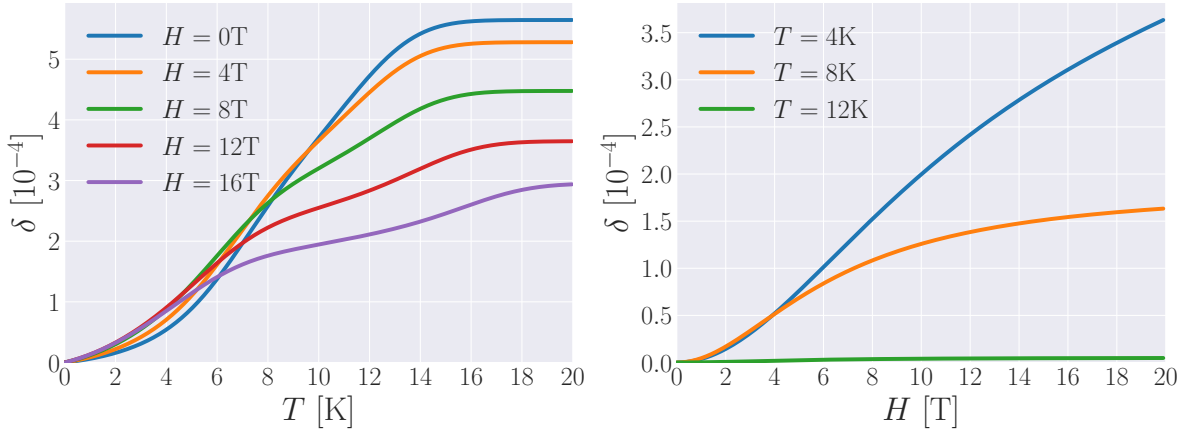


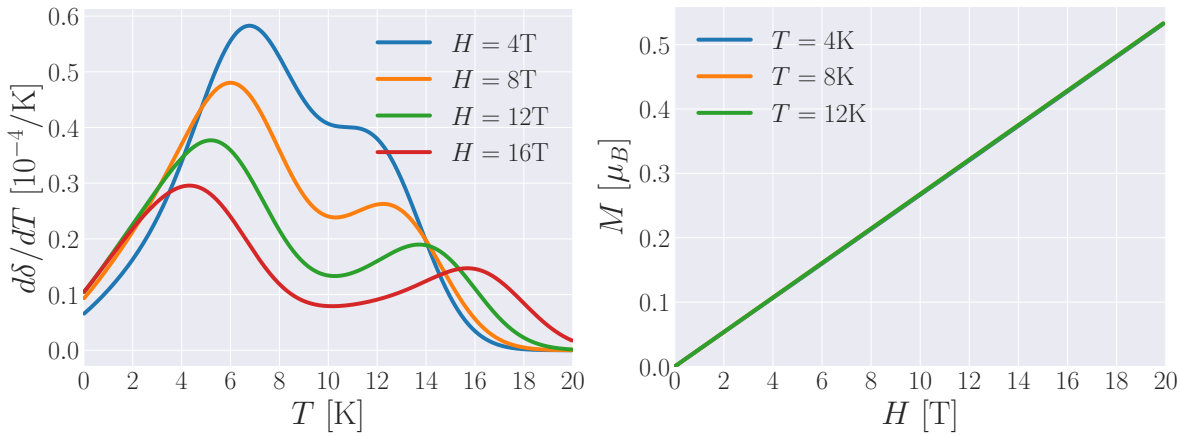
Figura 3.5: Coeficiente de expansión lineal del sistema en función de la temperatura. Se pueden ver los dos picos correspondientes a las transiciones magnética y estructural. Resultados obtenidos a partir de una solución numérica de las leyes de estado del sistema.



(a) (b)

Figura 3.6: Distorsión δ obtenida mediante una simulación numérica. (a) dependencia con la temperatura T manteniendo fijo el campo magnético. (b) dependencia con el campo magnético H, manteniendo fija la temperatura. Datos convolucionados con una gaussiana de $\sigma = 1{,}7$ K

mente podemos decir que nuestra teoría fenomenológica es capaz, sin argumentos muy complicados, de explicar gran parte de las propiedades magnetoelásticas del compuesto $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$.



(a) (b)

Figura 3.7: Coeficiente de expansión lineal del sistema en función de la temperatura, (a). Resultados obtenidos a partir de una solución numérica de las leyes de estado del sistema. Los datos fueron convolucionados con una gaussiana de $\sigma = 1{,}7$ K. Dependencia de la magnetización uniforme del sistema en función del campo magnético, (b). Se puede ver como $M < \mu_B$.

Capítulo 4

Efectos de Dopaje

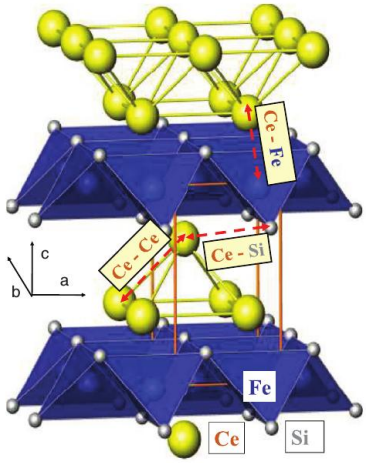
En el presente capítulo se estudiarán los efectos del dopaje en las familias de compuestos $CeCo_{1-x}Fe_xSi$ y $CeTi_{1-x}Sc_xGe$. Partiendo de la estructura cristalina de dichos compuestos propondremos un modelo simplificado[1] capaz de responder cualitativamente a la siguiente pregunta: ¿Cuál es el efecto de dopar con Fe(Sc) en el compuesto CeCoSi(CeTiGe)? Los resultados obtenidos en este capítulo servirán para la construcción de un modelo de espínes interactuantes (tipo Ising) el cual será resuelto computacionalmente en el capítulo 5, además, como veremos dicho modelo contiene los fenómenos físicos fundamentales que acontecen en las dos familias de aleaciones estudiadas.

4.1. Modelo simplificado de interacción

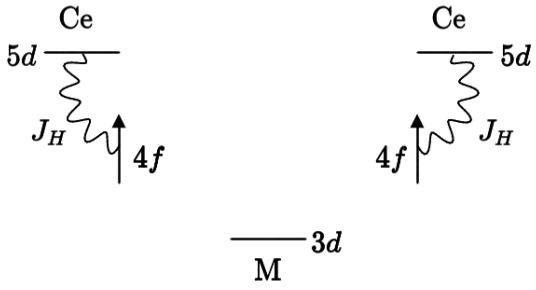
En la figura 4.1 (a) se muestra la estructura CeFeSi-*type* la cual está presente en la familia de aleaciones $CeCo_{1-x}Fe_xSi$. Podemos ver como *cuasi-planos* de Ce (regiones de color amarillo en la figura) son separados por arreglos de Fe y Si, aunque debemos recordar que en las posiciones de los átomos de Fe puede haber átomos de Co con una probabilidad $\Lambda_{Co} = 1 - x$ donde x es la concentración relativa de estos metales. La distribución electrónica del átomo de Ce es $[Xe]4f^15d^16s^2$ lo cual nos está indicando que los orbitales incompletos f y d intervendrán en los fenómenos físicos relevantes. Tenemos también los átomos de Fe y Co los cuales presentan las distribuciones electrónicas $[Ar]5d^64s^2$ y $[Ar]5d^74s^2$ respectivamente. La similitud en las distribuciones electrónicas de los átomos de Fe y Co están relacionadas con su posición en la tabla periódica.

[1] La lógica que se sigue en este capítulo es indiferente a cual de las estructuras sea considerada, se tomo la estructura CeFeSi-*type* para hacer los razonamientos pero si cambiamos Fe por Sc y Si por Ge nada cambiaría. Como nos percataremos en lo que sigue, a nuestro modelo le es invisible las diferencias geométricas que puedan existir entre ambas estructuras.

Supongamos el siguiente modelo de interacción: En cada átomo de Ce el momento magnético localizado S_{4f} presenta una interacción de Hund con el momento magnético S_{5d}. Consideremos además que los átomos de Ce en un *cuasi-plano* presentan una interacción de tipo ferromagnética, esto implica que sus momentos magnéticos efectivos tiendan a orientarse paralelamente en cada uno de estos *cuasi-planos*, en aras de disminuir la energía. La interacción entre dos átomos de Ce, primeros vecinos, que se encuentran en *cuasi-planos* paralelos, es algo más complicada. En la figura 4.1 (b) podemos ver un esquema de tal situación.



(a)



(b)

Figura 4.1: En (a) se muestra la estructura CeFeSi-*type*, en esta se encuentran los principales distancias interatómicas. (Adaptado de Ref. [3]). En (b) se muestra un esquema simplificado de interacción entre dos átomos de Ce que se encuentran en planos paralelos y primeros vecinos. Las flechas indican los momentos magnéticos que presentan los orbitales $4f$-Ce y J_H representa el acoplamiento de Hund entre el momento magnético $4f$ y el orbital $5d$-Ce. M representa un átomo que tiene una probabilidad Λ_{Fe} de ser Fe y una probabilidad Λ_{Co} de ser Co. Los orbitales d deben enumerarse de izquierda a derecha en el orden $1 \to 0 \to 2$

Entre los *cuasi-planos* tenemos un átomo M el cual puede ser Fe con probabilidad $\Lambda_{\text{Fe}} = x$ o un Co con probabilidad $\Lambda_{\text{Co}} = 1 - x$. Supongamos que tal átomo M presenta una energía propia $\epsilon_0 = -|\epsilon_0| < 0$, la cual es del orden de $\sim eV$. Los orbitales $5d$ de los dos átomos de Ce presentan cierto grado de hibridación, t, con el orbital $3d$ del átomo M, de esta manera de modo indirecto pueden interactuar los átomos de Ce.

El Hamiltoniano que describe tal interacción, teniendo en cuenta la numeración de los orbitales d de la figura 4.1, (b) de izquierda a derecha en el orden $1 \to 0 \to 2$, es:

$$\mathcal{H} = -\Delta_1 \hat{n}_{1\uparrow} + \Delta_1 \hat{n}_{1\downarrow} - \Delta_2 \hat{n}_{2\uparrow} + \Delta_2 \hat{n}_{2\downarrow} + t \sum_{\sigma} \left(\hat{c}^{\dagger}_{0\sigma} \hat{c}_{1\sigma} + \hat{c}^{\dagger}_{0\sigma} \hat{c}_{2\sigma} + h.c \right) \tag{4.1}$$

donde tenemos que $\Delta_{1,2} = J_H S_{f1,2}$, con $S_{f1,2} = \pm 1/2$ es una especie de campo efectivo creado por la interacción de Hund entre los momentos magnéticos *5d* y *4f* de los átomos

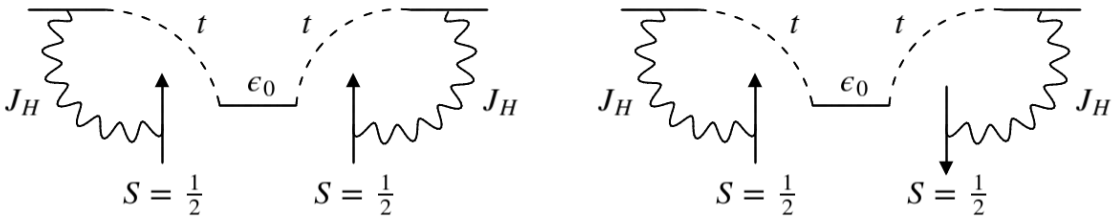
de Ce. Los $\hat{n}_{i\sigma}$ representan la ocupación en los orbitales $5d$ de los dos átomos de Ce en los sitios 1, 2 y el último término se refiere a la posibilidad de que un electrón pase de un orbital d de Ce a uno de M o vice versa.

Podemos definir la interacción efectiva entre átomos de Ce en planos vecinos, J_{rkky}, de la siguiente forma:

$$J_{RKKY} = E_F^{\uparrow,\downarrow} - E_F^{\uparrow,\uparrow} \tag{4.2}$$

donde $E_F^{\uparrow,\uparrow}$ representa el nivel de Fermi del sistema con los momentos magnéticos $4f$ de los átomos de Ce paralelos y $E_F^{\uparrow,\downarrow}$ es lo mismo pero con los momentos magnéticos $4f$ antiparalelos. Se puede notar entonces que si $J_{RKKY} > 0$ los momentos magnéticos $4f$ de los Ce serán energéticamente favorecidos al orientarse ferromagnéticamente entre si, en caso que $J_{RKKY} < 0$ el sistema será favorecido energéticamente al orientarse de modo antiferromagnético.

La solución analítica de este problema (4.1) no es complicada desde el punto de vista conceptual, pero contiene complicaciones algebraicas. En la figuras 4.2 se muestra las dos situaciones a resolver para encontrar el valor J_{RKKY} para un valor determinado del número de electrones del sistema, n_e. Cada uno de estos problemas es similar a un problema de *tight-binding* de tres sitios, para estar de acuerdo con la notación usada en (4.1) los sitios deben enumerarse de izquierda a derecha en el orden $1 \to 0 \to 2$.



(a) (b)

Figura 4.2: En (a) se muestra el esquema de interacción donde los momentos magnéticos efectivos de los átomos de Ce son paralelos y (b) muestra la situación en que estos momentos son antiparalelos. El estado fundamental de cada una de estas situaciones, para un número de electrones fijo, determina el valor de J_{RKKY}. Aquí t representa el grado de solapamiento de los orbitales $3d$-M y $5d$-Ce

Particularmente nos interesa la situación donde $|\epsilon| \ll t \ll |J_H|$ ($J_H < 0$). La solución de este problema se reduce a la diagonalización de una matriz cuadrada de rango 3, dicha solución será omitida y se mostrarán directamente los resultados obtenidos para los acoplamientos J_{RKKY}. Se puede ver que para llenado de un electrón, $n_e = 1$ tenemos:

$$J_{RKKY} \approx -J_H \frac{t^2}{\epsilon_0^2} > 0 \tag{4.3}$$

y en el caso de $n_e = 2$:

$$J_{RKKY} \approx 8 J_H^2 \frac{t^4}{\epsilon_0^5} < 0 \tag{4.4}$$

En la figura 6.6 se muestran los valores de J_{RKKY} cuando tenemos $n_e = 1, 2$ electrones en el sistema.

Si bien nuestro modelo solo nos permite tener una idea cualitativa de lo que realmente ocurre en el compuesto real, lo más llamativo es el cambio de signo de J_{RKKYS} al cambiar el número de electrones del sistema, o sea, si pensamos en el dopaje como el cambio del número de electrones entonces al dopar estaremos cambiando la interacción efectiva entre planos de Cerios.

Pensar en el dopaje como el cambio en el número de electrones es lógico si recordamos las distribuciones electrónicas, estas solo diferían en un electrón en los orbitales *d*. Esto, grosso modo, puede hacernos pensar en el aumento en uno del número de electrones en el orbital $3d$ de M al cambiar un átomo de Fe por Co.

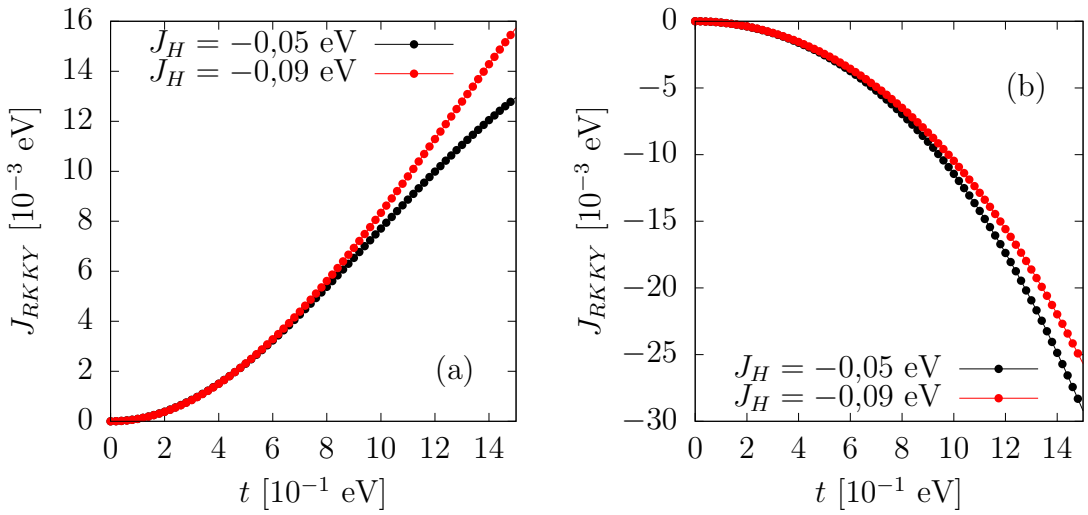


Figura 4.3: Interacción efectiva entre átomos de Ce en planos paralelos y primeros vecinos. En la figura (a) se puede ver el caso con llenado de $n_e = 1$ electrón, para diferentes valores de J_H. En (b) se muestra la situación de llenado $n_e = 2$, para diferentes valores de J_H. Se ha considerado que $\epsilon = 1$ eV.

4.2. Modelo de espines interactuantes

A continuación usaremos la información obtenida en la sección anterior para describir los efectos del dopaje. Partiremos de un sistema de espines interactuantes conocido y simularemos el dopaje con algún tipo de desorden. Nosotros usaremos en cambio un modelo clásico de espines tipo Ising.

4.2.1. Modelo de Ising

Consideremos una red cúbica de lado L, la cual contiene $N = L^3$ sitios. En cada uno de estos sitios hay un espín que puede estar en uno de dos estados posibles. Asignemos un valor del conjunto $\mathbb{Q} = \{-1, 1\}$ a cada estado de espín S_i. El Hamiltoniano de este sistema se escribe de la forma:

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j - g\mu_B B \sum_i S_i \tag{4.5}$$

donde g es el factor giromagnético efectivo de nuestros espines, μ_B es el magnetón de Bhor, J_{ij} representa los acoplamientos de los espines en las diferentes direcciones del espacio y la suma $\langle i, j \rangle$ está hecha sobre los primeros vecinos. Sabemos que sistemas de este tipo presentan una transición de fases la cual estará situada en una temperatura que depende del valor de los acoplamientos J_{ij}.

4.2.2. Desorden

Si colocamos la red de espines en un espacio cartesiano, tendremos un conjunto de planos paralelos que son cortados por el eje $\hat{z}$ los cuales, si recordamos la figura 4.1 (a) que muestra la estructura CeFeSi-*type*, podemos pensarlos como planos de átomos de Ce. Claro está, hay más que átomos de Ce en la estructura cristalina, están los átomos de Fe y Co que son mediadores de la interacción entre planos de Ce. Supondremos que en los planos de Ce los primeros vecinos tienen acoplamientos homogéneos, $J_{ij} = J_{\parallel} > 0$. Por otro lado, entre planos diremos que $J_{ij} = J_1 < 0$ con probabilidad x o $J_{ij} = J_2 > 0$ con probabilidad $1 - x$. Recordemos que el cambio en el signo de J_{ij} es equivalente al cambio del número de electrones del sistema, lo cual a su vez es similar al dopaje según el modelo simplificado de interacción analizado en la sección anterior. En resumen la información de los átomos Fe y Co está contenida en los acoplamientos J_{ij} entre planos.

Si hacemos un promedio sobre realizaciones de desorden tendremos que el acoplamiento efectivo entre planos toma la forma:

$$J_\perp \equiv xJ_1 + (1-x)J_2 \tag{4.6}$$

podemos ver que el signo del acoplamiento efectivo entre planos, entonces, dependerá de la concentración. En los experimentos tenemos algo similar, al dopar las aleaciones el orden magnético del sistema presenta cambios. Podemos ver que este acoplamiento efectivo cambia de signo justo cuando:

$$J_\perp(x_c) = 0 \Rightarrow x_c = \frac{1}{1-\frac{J_1}{J_2}} \tag{4.7}$$

Nosotros escojeremos los acoplamientos de forma tal que $x_c \approx 0{,}25$[2] lo que implica que $J_1 \approx -3J_2$.

4.2.3. Teoría de campo medio

Una técnica bien conocida es la aproximación de campo medio [20–22]. Muchos problemas son solubles en esta aproximación y nuestro sistema de espines interactuantes no es la excepción. En esta sección tratemos de extraer información sobre nuestro modelo usando esta aproximación.

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle i,j\rangle} J_{ij} S_i S_j - g\mu_B B \sum_i S_i \tag{4.8}$$

en nuestro caso tratamos con una red cúbica, entonces el número de primeros vecinos en cualquiera de las direcciones del espacio es $z = 2$, además consideraremos, como ya se mencionó en secciones anteriores, que $J_{ij} = J_\parallel > 0$ para pares de espines S_i y S_j en un mismo plano. En la dirección $\hat{z}$ tendremos un acoplamiento que será antiferromagnético de intensidad J_1 o ferromagnético de intensidad J_2 con probabilidades x y, claro está, $1-x$ respectivamente. Estos acoplamientos son responsables de una interacción efectiva $J_\perp$.

[2] La razón fundamental de esta elección es que en la familia de aleaciones $CeCo_{1-x}Fe_xSi$ se pierde el orden magnético aproximadamente a esta concentración, esto fué discutido en el capítulo 1.

Ferromagnetismo clásico

En el caso en que $J_\perp > 0$ sabemos que el parámetro de orden del sistema es la magnetización, o sea:

$$M = \sum_i S_i \tag{4.9}$$

usando el desacople de campo medio podemos considerar cada espín $S_i = \langle S_i \rangle + \Delta S_i$, o sea, como una variable que se desvía en un pequeño valor ΔS_i de $\langle S_i \rangle$, el cual es el mismo para todos los espines de la red. Entonces podemos escribir:

$$\mathcal{H} \approx -H_0 \sum_i S_i + E_0 \tag{4.10}$$

donde tenemos que H_0 es el campo efectivo, el cual es definido por:

$$H_0 = \left(z_\parallel J_\parallel + z_\perp J_\perp\right)\langle S_i \rangle - g\mu_B B$$

además $E_0 \equiv E_0\left[\langle S \rangle\right]$ es un término energético extra y $z_\parallel$ y $z_\perp$ son los números de primeros vecinos en el plano y fuera de este respectivamente. El término E_0 como veremos a continuación, es irrelevante a la hora de determinar la temperatura crítica. La función de partición de este sistema puede ser determinada como:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}} = 2^N e^{\beta E_0} \cosh^N\left(\beta H_0\right) \tag{4.12}$$

y el valor medio de la magnetización es dado por:

$$\langle M \rangle = \frac{\mu_B}{\mathcal{Z}} \sum_{\{Si\}} \left(\sum_i S_i \right) e^{-\beta\mathcal{H}} = N\mu_B \tanh\left(\beta H_0\right) \tag{4.13}$$

Las ecuaciones 4.12 y 4.13 son resueltas en detalles en el apéndice [B]. Usando la relación $\langle M \rangle = N\mu_B \langle S \rangle$ tenemos que la ecuación de autoconsistencia de nuestro sistema es del tipo:

$$\langle S \rangle = \tanh\left(\beta H_0\right) \tag{4.14}$$

Supongamos una situación a campo magnético nulo, $B = 0$, y tratemos de encontrar la temperatura de transición de este sistema. La ecuación de autoconsistencia la podemos

escribir entonces como:

$$\langle S\rangle = \tanh\left[\frac{\langle S\rangle}{k_B T}\left(z_{\parallel}J_{\parallel} + z_{\perp}J_{\perp}\right)\right] \tag{4.15}$$

esta ecuación trascendente puede presentar una o tres soluciones reales, dependiendo del valor de T. El valor crítico de la temperatura, T_C se encuentra justo donde cambia el número de soluciones.

$$T_C = \frac{1}{k_B}\left(z_{\parallel}J_{\parallel} + z_{\perp}J_{\perp}\right) \tag{4.16}$$

entonces podemos reescribir (4.16) en la forma siguiente:

$$T_C = \frac{2}{k_B}\left[2J_{\parallel} - x|J_1| + (1-x)J_2\right] \tag{4.17}$$

lo cual nos dice que la función $T_C(x)$ es monótona decreciente en el intervalo de $0 < x < x_c$.

Antiferromagnetismo tipo-A

Consideremos el Hamiltoniano con la interacción de intercambio entre planos negativa, $J_{\perp} < 0$. En este caso la configuración ferromagnética con todos los espines alineados no resulta ser la de menor energía. El mínimo absoluto corresponde a una configuración en la cual todos los espines de un plano se alinean de modo paralelo y los de sus planos vecinos también lo hacen, pero en sentido contrario a los primeros. Los sistemas con tal configuración se conocen como antiferromagnéticos de tipo A. Si identificamos los planos con índice z *par* o *impar* podemos dividir la red antiferro en dos subredes ferromagnéticas, las cuales identificaremos con los subíndices (A) y (B). A fin de cuantificar el orden antiferromagnético se define como parámetro de orden la magnetización *staggered*:

$$m = M_A - M_B \tag{4.18}$$

entonces podemos reescribir el Hamiltoniano en la aproximación de campo medio como:

$$\mathcal{H} = -H_A\sum_{i\in A} S_i - H_B\sum_{i\in B} S_i + E_0 \tag{4.19}$$

donde H_A y H_B son los campos efectivos en cada subred, estos toman la forma:

$$H_{A,B} = z_{\parallel} J_{\parallel} \langle S_{A,B} \rangle + z_{\perp} J_{\perp} \langle S_{B,A} \rangle + g\mu_B B. \tag{4.20}$$

La función de partición de este sistema se puede calcular de modo sencillo, ver apéndice [B], el resultado es:

$$\mathcal{Z} = 2^N e^{-\beta E_0} \cosh^{N/2}(\beta H_A) \cosh^{N/2}(\beta H_B) \tag{4.21}$$

de donde salen las ecuaciones de autoconsistencia

$$\langle M_{A,B} \rangle = \frac{N}{2} \mu_B \tanh(\beta H_{B,A})$$

consideremos el caso donde $B = 0$, y que $\langle M_{A,B} \rangle = \frac{N}{2} \mu_B \langle S_{A,B} \rangle$. Luego podemos escribir:

$$\langle S_{A,B} \rangle = \tanh\left(\frac{z_{\parallel} J_{\parallel}}{k_B T} \langle S_{A,B} \rangle + \frac{z_{\perp} J_{\perp}}{k_B T} \langle S_{B,A} \rangle \right)$$

como en este caso, además, se cumple que $\langle S_A \rangle = -\langle S_B \rangle = \langle S \rangle$, entonces tenemos que:

$$\langle S \rangle = \tanh\left(\frac{z_{\parallel} J_{\parallel} - z_{\perp} J_{\perp}}{k_B T} \langle S \rangle \right)$$

La temperatura crítica se denomina del mismo modo que en el caso ferromagnético y es dada por la expresión:

$$T_N = \frac{1}{k_B} \left[z_{\parallel} J_{\parallel} - z_{\perp} J_{\perp} \right] = \frac{1}{k_B} \left[z_{\parallel} J_{\parallel} + z_{\perp} |J_{\perp}| \right] \tag{4.25}$$

lo cual nos indica que la temperatura de transición es una función monótona creciente de x en $x_c < x < 1$. Podemos ver como a medida que disminuimos el valor de x, a partir del límite estequiométrico $x = 1$ la temperatura crítica se corre a valores menores. Algo similar puede ser visto en las curvas de calor específico en función de temperatura para el compuesto $CeCo_{1-x}Fe_xSi$, esto en un rango de concentraciones $0 < x < 0{,}23$, ver figura 1.1 y en los compuestos $CeTi_{1-x}Sc_xGe$ en la región $x > 0{,}65$ [2].

Capítulo 5

Solucíon computacional del modelo de espines desordenados.

En el capítulo anterior pudimos extraer información sobre el comportamiento de nuestro modelo desordenado de espines mediante la aplicación de la teoría de campo medio. Claro está, los compuestos que queremos describir con este modelo, se adaptaran mejor al mismo en los límites estequiométricos $x = 0$ y $x = 1$. En el presente capítulo usaremos técnicas computacionales que nos permitirán obtener cómo se comportan las diferentes magnitudes físicas en nuestro modelo.

5.1. Algoritmo de Metrópolis

El algoritmo de Metrópolis [23] puede ser usado para aproximar el estado de equilibrio de un sistema y también para muestrear gradualmente su espacio de fases para obtener observables como la energía, la magnetización o una aproximación para la función de partición.

La probabilidad de encontrar una configuración de espín $\{S\}$ a una dada temperatura $k_B T = 1/\beta$ obedece la distribución de Boltzmann (eligiendo unidades tales que $k_B = 1$)

$$P_{eq}\left[\{S\}\right] = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}[\{S\}]}}{\mathcal{Z}(T)} = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}[\{S\}]}}{\sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}} \tag{5.1}$$

donde $\mathcal{Z}(T)$ denota la función de partición y $\Omega(E)$ la densidad de estados.

El algoritmo de Metrópolis realiza un recorrido aleatorio a través del espacio de fases del sistema a lo largo de una cadena reversible de Markov [23]. Esto significa que a

partir de una configuración de espín dada $\{S\}$, se sugiere una nueva configuración $\{S'\}$ y el algoritmo acepta esta nueva configuración con una cierta probabilidad de transición W:

$$\cdots \xrightarrow{W} \{S\} \xrightarrow{W} \{S'\} \xrightarrow{W} \{S''\} \xrightarrow{W} \{S'''\} \xrightarrow{W} \cdots$$

El algoritmo debe asegurarse de *visitar* cada configuración de espín con una probabilidad que cumpla la distribución de Boltzman. Además, debe obedecer a un balance detallado, lo que significa que se deba dar reversibilidad microscópica:

$$W\left(\{S\} \to \{S'\}\right) P_{eq}\left[\{S\}\right] = W\left(\{S'\} \to \{S\}\right) P_{eq}\left[\{S'\}\right] \tag{5.3}$$

El algoritmo de Metrópolis logra este comportamiento eligiendo al azar un espín de la red y proponiendo una inversión del mismo. El cambio se acepta con la probabilidad:

$$W = \text{mín}\left[e^{-\beta(\mathcal{H}'-\mathcal{H})}, 1\right] \tag{5.4}$$

la cual depende de la energía $\mathcal{H} = \mathcal{H}\left[\{S\}\right]$ de la configuración corriente y la energía $\mathcal{H}' = \mathcal{H}\left[\{S'\}\right]$ de la configuración sugerida.

5.1.1. Implementación en Cuda-C

Si bien una implementación común en una CPU solo consideraría un espín a la vez, la ventaja de una arquitectura *multi-core* es su capacidad para proponer varios giros de espines simultáneamente. Sin embargo, dado que la energía en el modelo de Ising depende del estado de los espines adyacentes, no podemos proponer simultáneamente giros de espines adyacentes.

Una solución es descomponer la red en dos conjuntos de espines no interactuantes. Para interacciones de primeros vecinos podemos tomar una configuración de tablero de ajedrez, ver figura 5.1. Tenga en cuenta que el *color* no dice nada sobre el estado de espín. Es solo otra propiedad para distinguir los espines que no interactúan.

Para ver el código completo usted puede ir a code o ver apéndice D. Un diagrama de flujo simplificado del programa es mostrado en la figura 5.3. Esta implementación realiza un seguimiento de los espines manteniendo dos listas de índices de espín: una para los espines blancos y otra para los negros. Los estados de espín se almacenan en un tercer *array*. Los espines son inicializados en la CPU con un estado desordenado (líneas

1	3	3	2	1	1	2	2
3	1	1	1	1	3	0	3
2	2	3	1	2	3	3	0
1	3	3	3	2	2	1	2
0	2	3	3	2	2	1	0
3	3	1	3	2	2	3	2
2	2	1	1	1	3	3	1
1	2	2	1	2	3	3	1

Figura 5.1: Descomposición en tablero de ajedrez de una red de espines 8×8 en dos conjuntos de espines no interactuantes (*black* and *white*). Los números denotan el estado de espín (Adaptado de Ref. [4])

228 $\cdots$ 270). Para la simulación, la función *kernel* de Cuda donde está implementado el algoritmo de Metrópolis es llamada dos veces durante cada barrido (líneas 408 $\cdots$ 417). Una vez para todos los sitios negros y una vez para todos los sitios blancos, ver figura 5.2.

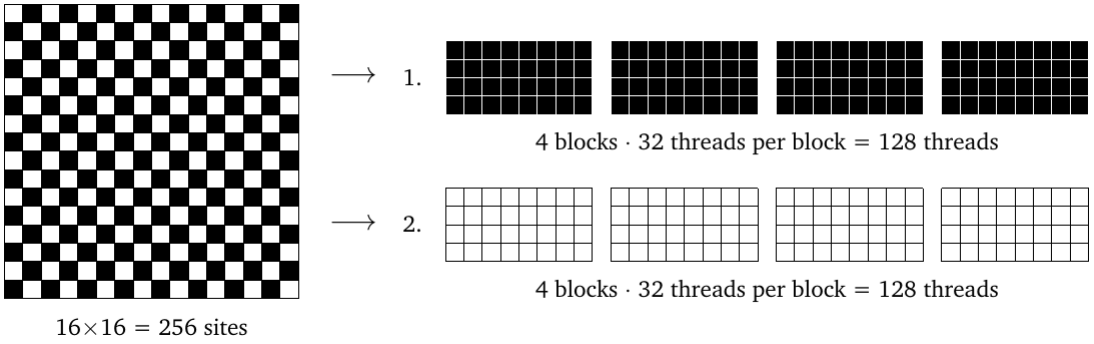


Figura 5.2: Descomposición en tablero de ajedrez y asignación de los sitios a bloques e hilos. En este ejemplo, el algoritmo de Metrópolis para una red de 16×16 sitios se lleva a cabo en dos partes. Al principio, se llama a una función *kernel* para manejar los sitios negros. Una vez finalizada la llamada, otro *kernel* realiza el algoritmo de Metrópolis para todos los sitios blancos. (Adaptado de Ref. [4])

Esto asegura que solo los espines que no interactúan sean girados simultáneamente. Dado que los valores de los espines se almacenan en una lista de espines unidimensional y sus vecinos se administran en una tabla de vecindad simple, no es necesario representar la geometría de la red real en la GPU. Cada espín se asigna a un hilo; se distribuyen de manera tal que cada bloque se encarga de un número de espines que es un múltiplo de 32.

Antes de que comience el algoritmo real de Metrópolis, la energía de la red de la muestra se calcula una vez en la CPU (líneas 322 $\cdots$ 348). Para calcular la energía después de que se hayan realizado giros de espín a lo largo del algoritmo de Metrópolis, se introduce

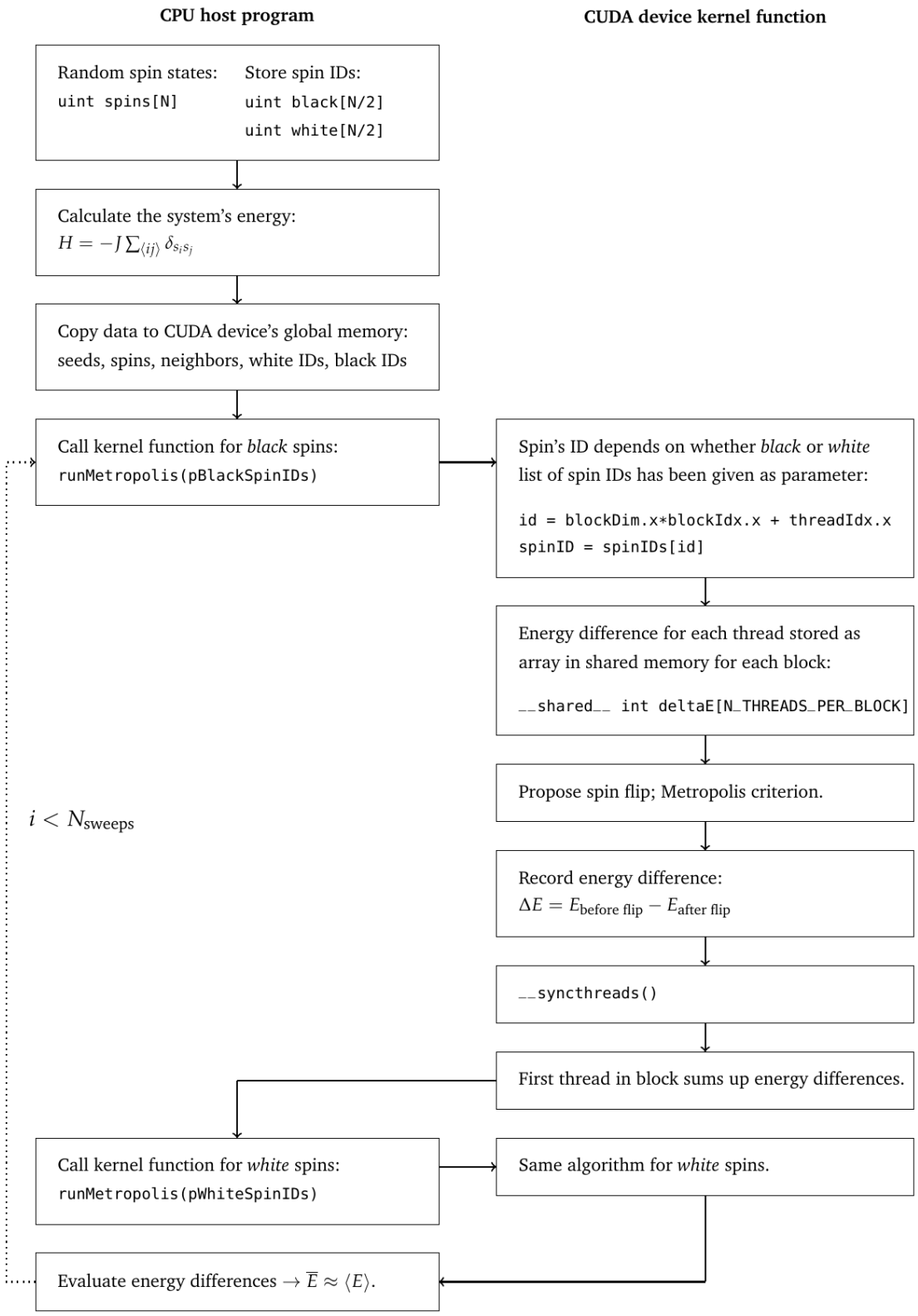


Figura 5.3: Diagrama de flujo simplificado del programa implementado, son separadas las tareas que se realizan en la CPU y GPU. El hilo temporal del programa es mostrado por las flechas. (Adaptado de Ref. [4]).

un tipo de contabilidad que considera las diferencias de la energía a la configuración inicial. Cuando se gira un espín, el cambio resultante en la energía se registra en una lista. Esto minimiza la transferencia de datos de *host* al *device*, ya que después de cada barrido solo es necesario transferir una diferencia de energía por bloque (líneas $118 \cdots 170$).

Capítulo 6

Resultados

En el presente capítulo serán mostrados los resultados obtenidos a partir de nuestro modelo de espines interactuantes. Estos resultados serán discutidos y comparados con resultados experimentales, de modo cualitativo. El objetivo de este análisis será mostrar cómo, con un modelo simplificado, podemos recuperar la mayoría de los fenómenos físicos que ocurren en los compuestos $CeCo_{1-y}Fe_ySi$ y $CeTi_{1-y}Sc_yGe$. En este capítulo y representa la concentración en las aleaciones y x representa una probabilidad.

6.1. Calor Específico

En la figura 6.1 se puede ver cómo depende el calor específico de la temperatura. En el caso $x = 0$ tenemos un notable salto en el calor específico, lo cual nos indica la presencia de una transición de fases. Sabemos que en este límite estequiométrico el sistema presenta un estado ferromagnético como configuración de menor energía. Mientras aumentamos el valor de x podemos observar como la temperatura de transición se corre a valores menores comparado con el valor que presenta en $x = 0$. Además del corrimiento de la temperatura podemos ver como decrece el salto en el calor específico, para $x = 0{,}20$ tenemos que $\Delta C \approx 0$, lo cual nos indica un debilitamiento del orden magnético. En este rango de concentraciones el sistema se comporta cómo un material ferromagnético, claro está para temperaturas $T < T_c(x)$. Los corrimientos en la temperatura de transición en este rango de concentraciones son correctamente predichos, de modo cualitativo, por la ecuación (4.17) la cual nos da la temperatura de Curie en función de la concentración en el rango $0 \leq x < x_c$.

Si nos trasladamos al otro límite estequiométrico, $x = 1$, tendremos un sistema antiferromagnético de tipo A (AFM-A). Podemos ver la figura 6.2 donde mostramos el calor

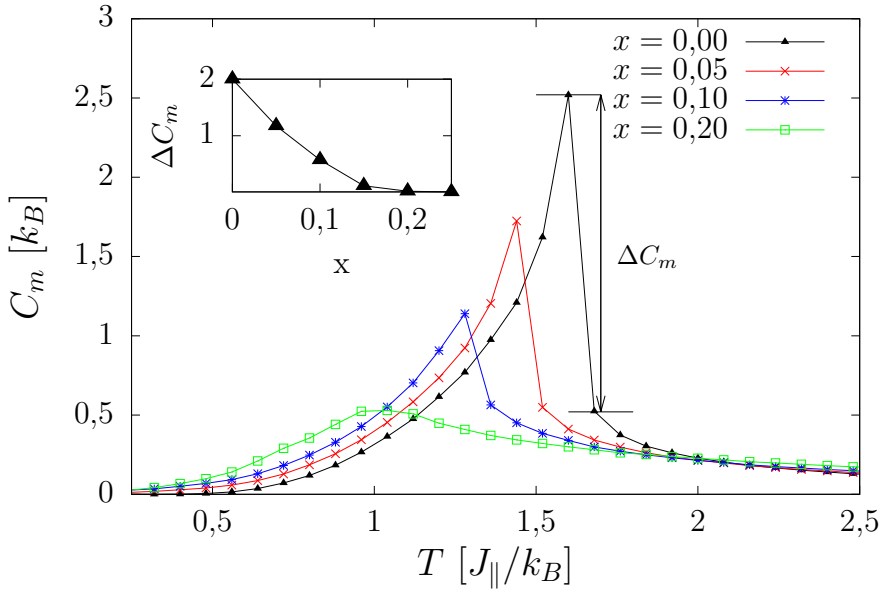


Figura 6.1: Calor específico en función de la temperatura para un rango de concentraciones $0{,}00 \leq x \leq 0{,}20$. Se muestra cómo se debilita el orden magnético a medida que aumentamos el *dopaje*. La subfigura muestra cómo depende el salto en el calor específico de la concentración, dicho salto fué definido cómo el mayor *gap* entre dos puntos consecutivos. Los datos son obtenidos mediante una simulación tipo Ising de una red cúbica de $N = 32^3$ sitios, los acoplamientos son $J_\parallel = 0{,}25$ en el plano y entre planos $J_1 = -12J_\parallel$ con probabilidad x y $J_2 = 4J_\parallel$ con probabilidad $1 - x$. Los datos fueron promediados sobre cuatro configuraciones diferentes de desorden.

específico en función de temperatura para este rango de concentraciones $0{,}70 < x \leq 1{,}00$. Podemos ver como en $x = 1{,}00$ tenemos un salto en el calor específico, este salto indica la presencia de la transición antiferro-paramagnética. Podemos ver como este orden antiferromagnético se debilita a medida que disminuye x, de tal forma que para $x = 0{,}70$ parece haber desaparecido por completo el orden antiferromagnético.

El comportamiento descrito en el párrafo anterior es muy similar a lo ocurrido en los compuestos $CeCo_{1-y}Fe_ySi$[1] en las regiones ricas en Co. En estos casos tenemos en el límite estequiométrico $y = 0$ al compuesto CeCoSi el cual presenta una transición de fases tipo Néel a una temperatura $T_N \approx 8{,}8K$, en nuestro sistema tenemos que en este límite la temperatura de transición es del orden $\sim 3J_\parallel/k_B$, lo cual nos permite estimar un valor de los acoplamientos:

$$J_\parallel \sim \frac{k_B T_N}{3} \sim \frac{8{,}617 \cdot 8{,}8}{3} 10^{-5} eV \sim 0{,}25\ m\text{eV}$$

lo que implica además que $J_1 \sim -3{,}0\ m$eV y $J_2 \sim 1{,}0\ m$eV. También, al igual que en el experimento se puede observar una pérdida del orden magnético al disminuir el

[1]Para comparar lo ocurrido en el calor específico de este compuesto, ver figura 1.1, con el gráfico mostrado en la figura 6.2 obtenido de modo numérico debemos pensar en los dopajes experimentales $y = 1 - x$.

valor de x. Algo que podemos notar es que los corrimientos de la transición, desde el punto de vista cualitativo, son bien descritos por la ecuación (4.25) obtenida usando la aproximación de campo medio.

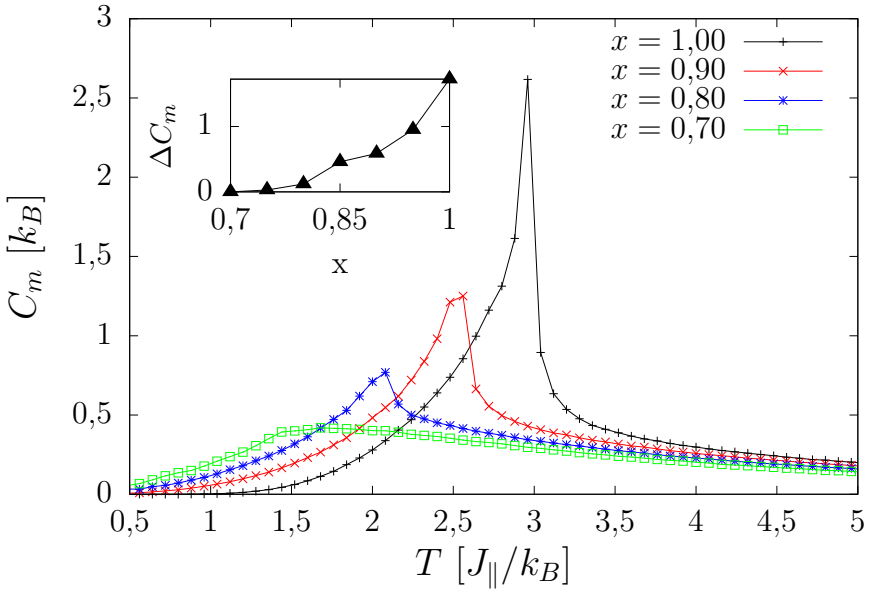


Figura 6.2: Calor específico en función de la temperatura para un rango de concentraciones $0{,}70 \leq x \leq 1{,}00$. Se muestra cómo se debilita el orden magnético a medida que disminuye el *dopaje*. La subfigura muestra cómo depende el salto en el calor específico de la concentración, dicho salto fué definido cómo el mayor *gap* entre dos puntos consecutivos. Los datos son obtenidos mediante una simulación tipo Ising de una red cúbica de $N = 32^3$ sitios, los acoplamientos son $J_\parallel = 0{,}25$ en el plano y entre planos $J_1 = -12J_\parallel$ con probabilidad x y $J_2 = 4J$ con probabilidad $1 - x$. Los datos fueron promediados sobre cuatro configuraciones diferentes de desorden.

Cerca de los límites estequiométricos se tiene una idea del comportamiento del sistema gracias a la solución que nos brinda la aproximación de campo medio. Pero, la situación no es tan favorable al alejarnos de estos límites. Cuando nos encontramos en la región $0{,}25 < x < 0{,}70$ los efectos de desorden llegan a jugar un papel importante en el sistema. Primeramente no queda claro que tipo de orden magnético tenemos, o si el sistema se vuelve un *spin-glass* [21, 22, 24]. En la figura 6.3 se muestra la dependencia del calor específico con la temperatura en este rango de concentraciones. Por otro lado podemos ver como los corrimientos del valor máximo del calor específico siempre son a mayores temperaturas si aumentamos el valor de x, hasta llegar a la zona donde parece haber un orden antiferromagnético bien definido.

En los compuestos $CeTi_{1-y}Sc_yGe$ tenemos un comportamiento similar en algún rango de concentraciones. Por ejemplo, experimentalmente, en $y = 0{,}50$ el valor de temperatura donde el calor específico alcanza el máximo es $T_{máx} \sim 10$K. Nuevamente podemos estimar el orden de los acoplamientos, puesto que de los cálculos computacionales tenemos que la temperatura del máximo es del orden $\sim 3J_\parallel/2k_B$. Entonces:

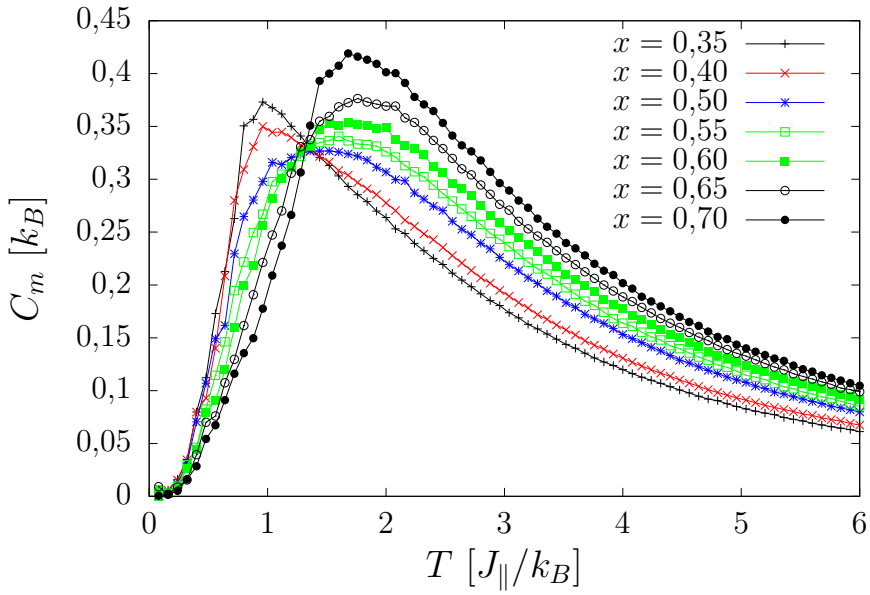


Figura 6.3: Calor específico en función de la temperatura para un rango de concentraciones $0{,}35 \leq x \leq 0{,}70$. Los datos son obtenidos mediante una simulación tipo Ising de una red cúbica de $N = 32^3$ sitios, los acoplamientos son $J_\parallel = 0{,}25$ en el plano y entre planos $J_1 = -12J_\parallel$ con probabilidad x y $J_2 = 4J_\parallel$ con probabilidad $1 - x$. Los datos fueron promediados sobre cuatro configuraciones diferentes de desorden.

$$J_\parallel \sim \frac{2 \cdot 8{,}61}{3} 10^{-4}\text{eV} \sim 0{,}57m \text{ eV} \tag{6.2}$$

de donde además podemos estimar $J_1 \sim -6{,}84$ meV y $J_2 \sim 2{,}28{,}0$ meV.

6.1.1. Región desordenada y campo magnético no nulo.

También podemos extraer información del sistema mediante un análisis de su comportamiento ante un campo magnético externo, B. En la figura 6.4 podemos ver el calor específico dividido la temperatura para $x = 0{,}25$ y $x = 0{,}65$ las cuales representan valores muy cercanos a los límites de la zona desordenada[2]. En (a) podemos ver como al aumentar el campo magnético el máximo del calor específico se corre a valores mayores de temperatura, este comportamiento es típico de un sistema ferromagnético. En cambio mientras mas nos adentremos en la zona desordenada menos notorio se harán dichos desplazamientos. En (b) podemos ver como el sistema resulta ser muy poco sensible al campo externo, aunque se alcanza a notar un pequeño corrimiento del máximo del calor específico a valores menores de temperatura.

Antes de continuar encontremos cuanto es el equivalente en Tesla (T) de la unidad de campo magnético usado en la simulación. Sabemos que si pensamos tanto en los

[2]La zona desordenada está en el rango $0{,}25 \leq x \leq 0{,}70$, donde $\Delta C_m \approx 0$

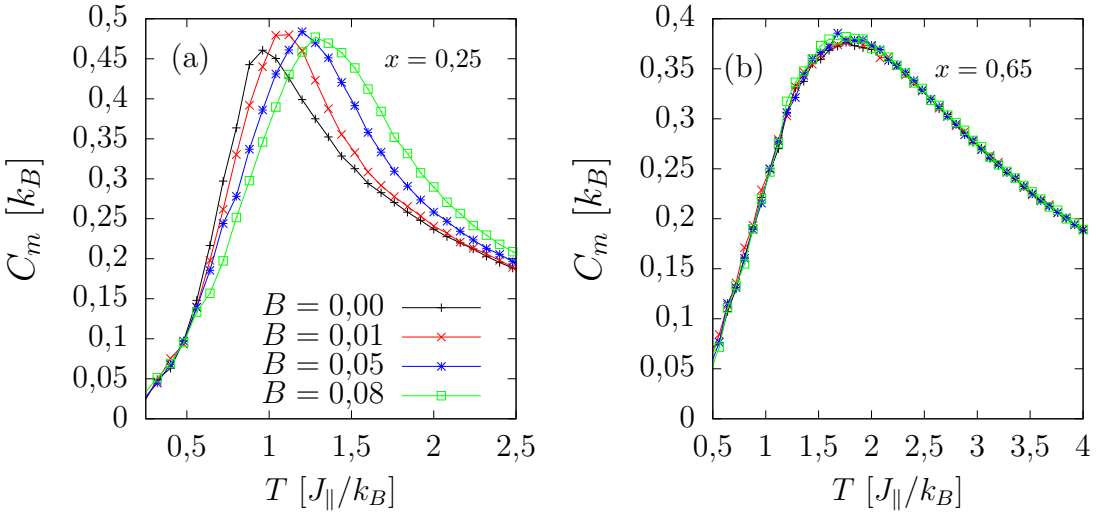


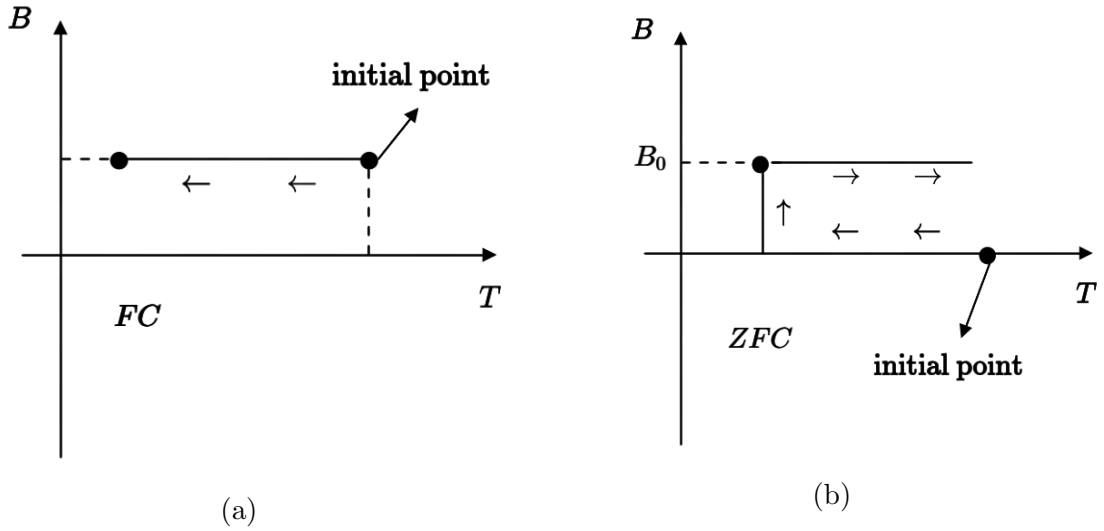
Figura 6.4: Dependencia del calor específico con la temperatura para diferentes campos magnéticos (unidades de campo $J_\parallel/\mu_B$). Los gráficos (a) y (b) se corresponden con las concentraciones $x = 0{,}25$ y $0{,}65$ respectivamente. Los datos son obtenidos mediante una simulación tipo Ising de una red cúbica de $N = 32^3$ sitios, los acoplamientos son $J_\parallel = 0{,}25$ en el plano y entre planos $J_1 = -12J_\parallel$ con probabilidad x y $J_2 = 4J_\parallel$ con probabilidad $1 - x$. Los datos fueron promediados sobre cuatro configuraciones diferentes de desorden.

compuestos $CeTi_{1-x}Sc_xGe$ y $CeCo_{1-x}Fe_xSi$, en este último donde aún no predomina el efecto Kondo [3], tendremos acoplamientos del orden de $J_\parallel \sim 0{,}57m\text{eV}$ o $J_\parallel \sim 0{,}25m\text{eV}$ respectivamente. Los cuales representan la unidad de campo magnético en la simulación, o sea, el campo magnético para los dos experimentos es $B \sim J_\parallel$. Luego sabemos que el campo magnético de la simulación empaqueta varias constantes, $B \to g\mu_B B$ con $g \sim 1$, lo que implica que en orden de magnitud el campo usado en las simulaciones es ~ 1 T.

6.2. Magnetización

Otra propiedad que puede dar información sobre el orden magnético del sistema en los diferentes rangos de concentración es la magnetización. Para determinar la magnetización se utilizaron dos protocolos. El primero de estos se conoce como *field cooling* (FC) y consiste en partir de un estado en la fase paramagnética y bajar la temperatura a campo dado B. El segundo se conoce como *zero field cooling*, partiendo de un estado en la fase paramagnética bajamos la temperatura a campo cero y *prendemos* un campo B y aumentamos la temperatura hasta el estado inicial. Los esquemas de tales protocolos son mostrados en las figuras 6.5

En la figura 6.6 se muestra la dependencia de la magnetización con la temperatura usando el protocolo FC en diferentes rangos de concentración. En (a) no cabe duda que



(a) (b)

Figura 6.5: Figura ilustrativa. Protocolos de medición de la magnetización, (a) *field cooling* (FC): partiendo de un estado inicial en la fase paramagnética bajamos la temperatura con un campo magnético no nulo y (b) *zero field cooling* (ZFC): partiendo de un estado en la fase paramagnética a campo nulo bajamos la temperatura, luego prendemos el campo magnético y aumentamos la temperatura a campo no nulo.

estamos en presencia de una transición de fases ferro-paramagnética, además podemos ver como el campo magnético corre la transición a valores de temperatura mayores. En (b), $x = 0{,}25$ tenemos que a campo nulo la magnetización es muy pequeña, pero con un campo relativamente chico $B = 0{,}01 J_{\parallel}/\mu_B$ tenemos que la magnetización aumenta considerablemente en la zona de bajas temperaturas. Lo anterior es característico de materiales con orden ferromagnético.

En (c), $x = 0{,}45$ podemos ver como a bajas temperaturas el campo magnético ya no produce un cambio tan importante en la magnetización, pero aún es apreciable. Tanto (c) como (d), $x = 0{,}55$, se encuentran en una región donde los efectos del desorden son importantes, los comportamientos que muestran no son suficientes para definir un orden en el sistema, o no definir ningún orden magnético. Podemos ver como existen comportamientos tales como aumento de la magnetización a campos chicos, en las bajas temperaturas, los cuales son típicos de sistemas ferromagnéticos. Sin embargo el hecho de que la magnetización no sea monótona es un comportamiento que presentan los materiales con orden antiferromagnético.

Finalmente tenemos que en las figuras (e), $x = 0{,}80$ y (f), $x = 1{,}00$, el sistema a campo nulo presenta una magnetización que prácticamente se anula a bajas temperaturas, sin embargo, la presencia de un campo magnético chico implica que por encima de la temperatura de transición la magnetización crezca y luego caiga a cero. Algo curioso es que en nuestro sistema para concentraciones donde hay orden antiferromagnético, pero no en el límite estequiométrico, presenta una magnetización no nula a tempera-

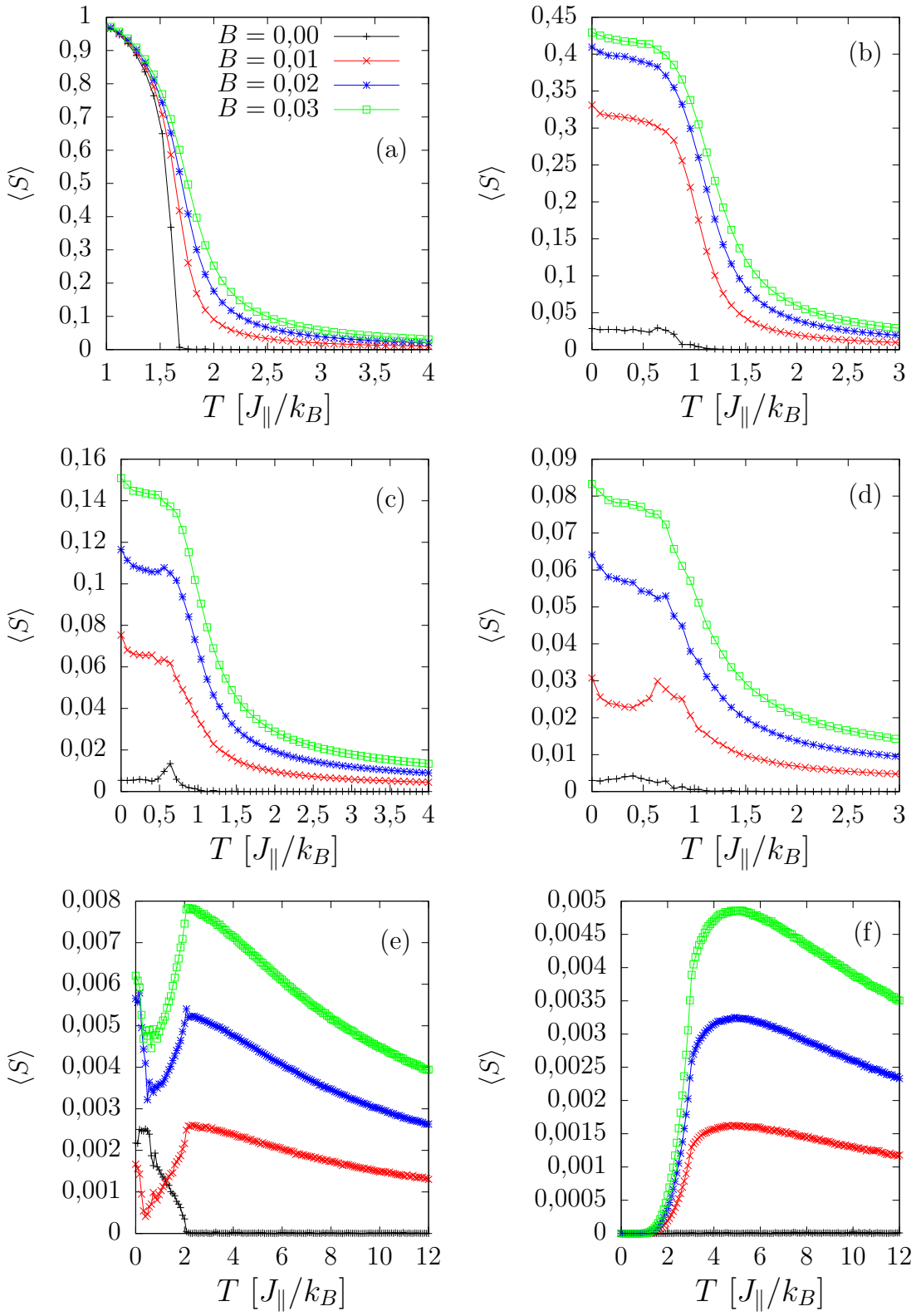


Figura 6.6: Dependencia de la magnetización por sitio con la temperatura para diferentes campos magnéticos. Los diferentes gráficos (a), (b), (c), (d), (e) y (f) se corresponden con distintas concentraciones $x = 0{,}00,\ 0{,}25,\ 0{,}45,\ 0{,}55,\ 0{,}80,\ 1{,}00$ respectivamente.

tura muy baja. Lo anterior es también observado en los compuestos $CeTi_{1-y}Sc_yGe$ de modo experimental, ver figura 1.5. Este comportamiento puede deberse a la presencia

de dominios ferromagnéticos, también pudiera ser que el sistema no se encuentre en equilibrio aún.

6.2.1. Comparación FC y ZFC

En los límites estequiométricos no debería haber ningún tipo de diferencia entre estos protocolos, sin embargo esto no se respeta a medida que nos alejamos de dichos límites. En la figura 6.7 podemos ver la magnetización calculada mediante los dos protocolos, en (a) mediante la solución numérica de nuestro modelo de espines interactuantes y en (b) el resultado experimental[3]. Podemos ver como a medida que nos adentramos en la región desordenada la desviación mutua de las curvas es más acentuada. En concentraciones $x = 0{,}90$ y $x = 0{,}80$ podemos ver como el sistema presenta características típicas de un orden antiferromagnético, la magnetización por sitio aumenta a medida que decrece la temperatura y luego de pasar por la región crítica tiende a disminuir. Algo que nuevamente tenemos es que fuera del límite estequiométrico, pero aún donde el sistema se considera antiferromagnético la magnetización tiende a un valor finito, el cual aumenta a medida que nos alejamos de $x = 1$. Cuando $x = 0{,}75$ podemos ver como existe un cambio de comportamiento en la magnetización FC pues esta nunca decrece, sino que comienza a separarse de la magnetización ZFC, para concentraciones más bajas podemos ver como este comportamiento se intensifica, incluso para $x = 0{,}25$ que el sistema muestra un fuerte comportamiento ferromagético aún existen diferencias entre ambas curvas, lo cuál no es lo esperado para este tipo de orden.

6.3. Diagrama de Fases

Los análisis realizados indican que nuestro sistema presenta un carácter ferromagnético para valores en $0{,}00 \leq x \lesssim 0{,}25$ y por otro lado para $0{,}75 \lesssim x \leq 1{,}0$ el sistema se comporta de modo antiferromagnético. La zona de concentraciones $0{,}25 \lesssim x \lesssim 0{,}75$ presenta, debido a la gran influencia del desorden, un mayor grado de complejidad. En estudios realizados a las diferentes funciones termodinámicas del sistema pudimos extraer información sobre esta región. Primeramente pudimos determinar que el salto en el calor específico en esta región es nulo, $\Delta C_m \approx 0$. Se pudo determinar la existencia de un punto de cruce en las curvas de calor especifico, lo cual es algo llamativo

[3]El lector debe saber que existe una diferencia entre los gráficos presentados en (a) y (b), en la solución numérica pensamos en el compuesto $CeTi_{1-x}Sc_xGe$, el experimentador utilizó la notación $CeSc_{1-y}Ti_yGe$. En este trabajo siempre haremos referencia a la concentración o dopaje pensando en la variable x, en situaciones debemos entender a $y = 1 - x$.

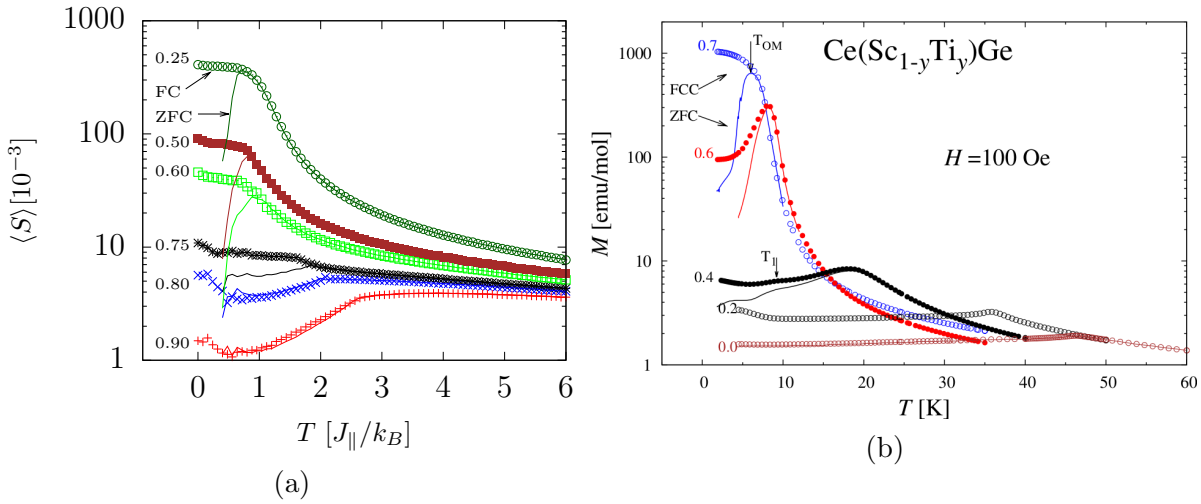


Figura 6.7: Dependencia de la magnetización, determinada mediante los protocolos FC y ZFC, con la temperatura para un campo magnético externo de $B = 0{,}02 J_{\parallel}/\mu_B$. Los diferentes valores de concentración son mostrados al comienzo de cada curva. En (a) se muestran los resultados obtenidos de la simulación numérica y en (b) los resultados experimentales (Gentileza Sergio Encina). Por cuestiones de notación propia de los autores la concentración x utilizada en las simulaciones debe entenderse como $1 - y$ en el gráfico experimental.

Vimos como para concentraciones menores a $x_c \approx 0{,}5$[4] el sistema presenta fuertes rasgos ferromagnéticos: al colocarlo en un campo externo su magnetización aumenta considerablemente, ver figura 6.6, sin embargo podemos ver como la magnetización medida usando los protocolos FC y ZFC presentan grandes diferencias por debajo de la temperatura que se corresponde con el máximo del calor específico, ver figura 6.7.

Cuando estamos por encima de x_c algo que se pudo notar es que el máximo del calor específico, al aplicar un campo magnético, se traslada a valores menores de temperatura, aunque la dependencia con el campo es débil. Si pensaramos este valor de temperatura como una temperatura de orden, tal orden pudiera ser de tipo antiferromagnético. Si embargo la magnetización FC en tales concentraciones nunca decrece al bajar la temperatura lo cual, nuevamente, es contradictorio con la existencia de un orden antiferromagnético ideal pues sabemos que al pasar la temperatura de orden la magnetización del sistema debe caer a cero.

En la figura 6.8, (a), podemos ver el diagrama de fases obtenido mediante la simulación numérica para nuestro sistema, en este se agrupan los aspectos fundamentales discutidos en los párrafos anteriores. En (b) presentamos el diagrama experimental [2]. Podemos ver como ambos diagramas presentan un comportamiento antiferromagnético en una región rica en Sc, o lo que es igual en nuestra simulación de altos valores de x. Luego el diagrama experimental presenta una región donde se define una temperatura

[4]Este valor marca el punto donde la temperatura que se corresponde al máximo del calor específico deja de decrecer y comienza a crecer

de Curie, basándose en histéresis observada [2]. En nuestro caso se observaron ciclos de histéresis en esta región, ver apéndice C, sin embargo como ya se discutió, también fueron observados diferentes comportamientos contradictorios los cuales pusieron en duda la definición de un orden magnético. Por esta razón simplemente llamaremos a la región sombreada en (a) desordenada. Luego, en (a), podemos ver una región donde se definió una temperatura de Curie, la cual aumenta a medida que nos acercamos a $x = 0{,}00$.

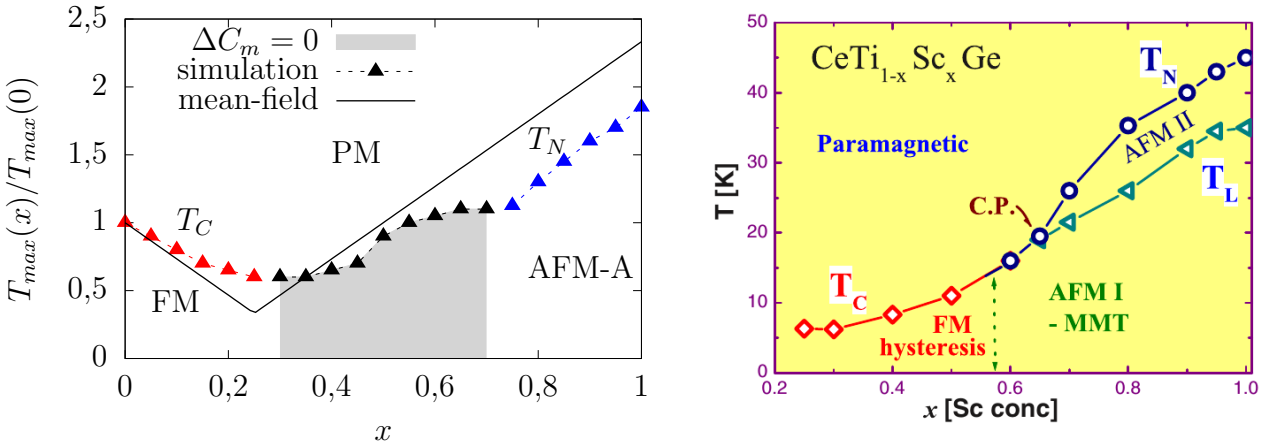


Figura 6.8: Diagramas de fases: (a) fue obtenido mediante la simulación numérica realizada en el modelo de espines, además con una línea continua se muestra el diagrama de fases obtenido mediante la técnica de campo medio, y (b) representa el diagrama de fases experimental (Adaptado de Ref. [2].).

Capítulo 7

Resumen

Vimos una teoría fenomenológica, tipo Landau, capaz de describir propiedades tales como calor específico, magnetostricción, expansión térmica y magnetización de una muestra policristalina de $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$. Se pudo verificar que los resultados experimentales son compatibles con la existencia de una transición de fases estructural a una temperatura $T_S \sim 12{,}5$ K, a campo magnético externo nulo, y una transición magnética de tipo antiferro-paramagnética a una temperatura menor, $T_N \sim 7{,}5$ K a campo nulo. Se verificó como el sistema presenta un fuerte acoplamiento magnetoelástico, además nuestro modelo fue capaz de predecir correctamente los corrimientos en temperatura de ambas transiciones de fases al colocar la muestra en un campo magnético externo en el sistema.

Si bien la funcional de energía libre propuesta en este trabajo para la descripción del compuesto $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$, recupera gran parte de los resultados experimentales mostrados en el artículo [1], nada pudimos decir sobre la naturaleza de la transición estructural. Además, sería importante determinar el tipo de orden magnético y si la distorsión de la red rompe la simetría tetragonal [17].

En aras de modelar toda la familia de compuestos $CeCo_{1-x}Fe_xSi$, basándonos en la distribución electrónica de los elementos que conforman esta familia de aleaciones, además de su estructura cristalina, elaboramos un modelo magnético simplificado. Mediante este modelo se pudieron simular los efectos del dopaje mediante desorden en los acoplamientos, capítulo 4. Dicho modelo nos permitió describir los corrimientos en el pico del calor especifico para los compuestos $CeCo_{1-x}Fe_xSi$, ver figura 1.1, pero no más que esto pues es conocido que en estos compuestos aparecen fuertes comportamientos tipo Kondo luego de determinada concentración [3].

Por otro lado pudimos, mediante nuestro modelo de espines interactuantes reproducir

cualitativamente algunos de los resultados mostrados en el artículo [2] para la familia de aleaciones $CeTi_{1-x}Sc_xGe$. Por ejemplo: el comportamiento del calor específico a medida que incorporamos desorden al mismo es similar al comportamiento reportado para las aleaciones $CeCo_{1-x}Fe_xSi$. Pudimos comparar el diagrama de fases obtenido de nuestro modelo con el reportado experimentalmente, ver figura 6.8 y ambos presentan comportamientos muy similares, sin tener en cuenta aspectos como cambios de estructuras pues estos no pueden ser reproducidos con un modelo tan simple como el nuestro. También pudieron ser reproducidos algunos resultados experimentales, de magnetización FC y ZFC, realizados para los compuestos $CeTi_{1-x}Sc_xGe$, ver figura 6.7, donde nuevamente podemos ver comportamientos muy similares entre los experimentos y nuestro modelo de espines.

En el artículo [2] los autores definen una región ferromagnética, basándose en la existencia de histéresis. Esta región se logra reproducir mediante nuestro modelo, incluso los ciclos de histéresis (apéndice C). Si bien, adoptando el mismo criterio de histéresis, pudiéramos haber definido tal región como ferromagnética, existían varios comportamientos contradictorios con un orden ferromagnético los cuales fueron discutidos en el capítulo anterior. Por esta razón tal región, la cual llamamos indistintamente desordenada a lo largo de este trabajo, continúa siendo objeto de estudio.

Algo que cabe destacar es como con modelos tan simples se pudo reproducir cualitativamente gran cantidad de física presente en compuestos que forman las familias $CeTi_{1-x}Sc_xGe$ y $CeCo_{1-x}Fe_xSi$. Además, esta investigación deja una serie de interrogantes para futuros trabajos como por ejemplo poder determinar la naturaleza de la transición estructural en $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$, en caso de que tal transición exista o la determinación del orden magnético en la región desordenada para los compuestos $CeTi_{1-x}Sc_xGe$. Respecto a la segunda de estas cuestiones se puede agregar, solo a modo de comentario, que existen indicadores de que tal región presenta un comportamiento tipo *spin-glass*, esto se está investigando actualmente.

Capítulo 8

Summary

We saw a phenomenological theory, Landau type, that describes properties such as specific heat, thermal expansion and magnetization of a polycrystalline sample of $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$. It was verified that the experimental results are compatible with the existence of a structural phase transition at a temperature $T_S \sim 12{,}5$ K, at a null external magnetic field, and a magnetic transition of the antiferro-paramagnetic type at a lower temperature, $T_N \sim 7{,}5$ K to null field. It was verified how the system presents a strong magnetoelastic coupling, in addition our model was able to correctly predict the temperature changes of both phase transitions when placing the sample in an external magnetic field in the system.

Although the free energy functional proposed in this paper for the description of the $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$ compound recovers a large part of the experimental results shown in the article [1], we could not say anything about the nature of the transition structural. In addition, it would be important to determine the type of magnetic order and if the distortion of the network breaks the tetragonal symmetry [17].

In order to model the entire family of $CeCo_{1-x}Fe_xSi$ compounds, based on the electronic distribution of the elements that make up this family of alloys, in addition to its crystalline structure, we developed a simplified magnetic model. Using this model, the effects of doping could be simulated by clutter disorder, Chapter 4. This model allowed us to describe the shifts in the specific heat peak for the compounds $CeCo_{1-x}Fe_xSi$, see figure 1.1, but no more that this is well known that in these compounds strong Kondo-like behaviors appear after a certain concentration [3].

On the other hand, we were able to reproduce qualitatively some of the results shown in the article [2] for the $CeTi_{1-x}Sc_xGe$ alloy family using our interactive spin model. For example: the behavior of the specific heat as we incorporate disorder into it is

similar to the behavior reported for the $CeCo_{1-x}Fe_xSi$ alloys. We were able to compare the phase diagram obtained from our model with the one reported experimentally, see figure 6.8 and both present very similar behaviors, without taking into account aspects such as changes in structures, as these can not be reproduced with such a model. simple as ours. Also, some experimental results, of FC and ZFC magnetization, made for the compounds $CeTi_{1-x}Sc_xGe$, see figure 6.7, where we can see again very similar behaviors between the experiments and our spin model.

In the article [2] the authors define a ferromagnetic region, based on the existence of hysteresis. This region can be reproduced by our model, including the hysteresis cycles (Appendix C). Although, adopting the same hysteresis criterion, we could have defined such a region as ferromagnetic, there were several contradictory behaviors with a ferromagnetic order which were discussed in the previous chapter. For this reason, this region, which we call indiscriminately disordered throughout this work, continues to be the subject of study.

Something that stands out is how with such simple models qualitatively large amount of physics could be reproduced in compounds that form the families $CeTi_{1-x}Sc_xGe$ and $CeCo_{1-x}Fe_xSi$. In addition, this research leaves a series of questions for future work such as being able to determine the nature of the structural transition in $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$, in case such transition exists or the determination of the magnetic order in the disordered region for the compounds $CeTi_{1-x}Sc_xGe$. Regarding the second of these issues, it can be added, only by way of comment, that there are indicators that such a region has a behavior type *spin-glass*, this is currently being investigated.

Apéndice A

Teoría de Landau y transiciones de fases de segundo orden

Luego de ver similitudes entre diferentes modelos (Van der Waal, Curie-Weis, etc), Landau propuso que una vez determinado el parámetro de orden[1] del sistema, el estado del mismo cerca del punto crítico, donde η puede tomar valores arbitrariamente pequeños, puede ser descrito a base de un principio variacional. Dicho principio consiste en proponer un en serie de potencias de η. Donde el valor de η se determina mediante la condición de equilibrio del sistema. Dicho desarrollo es conocido como funcional de Landau del sistema y podemos escribirlo del siguiente modo.

$$\mathcal{L}(\eta, \{\alpha_i\}) = \sum_n a_n(\{\alpha_i\})\eta^n \tag{A.1}$$

En la ecuación (A.1) los parámetros $\{\alpha_i\}$ representan el conjunto de variables de estado del sistema en cuestión. Debemos tener en cuenta que la existencia del desarrollo no es para nada trivial, además producto a que los puntos de cambios de fases de segunda especie representan singularidades del potencial termodinámico del sistema, es de esperar que dicho desarrollo en algún momento deba ser truncado y que los coeficientes del desarrollo presenten singularidades como función de las variables de estado del sistema $\{\alpha_i\}$.

Por lo general la física importante en los cambios de fases de segundo orden está contenida en los términos del desarrollo (A.1) hasta orden $\mathcal{O}(\eta^4)$. Los restantes términos del desarrollo nos dan información de segundo orden con respecto a los fenómenos físicos

[1] Muchos sistemas presentan más de un parámetro de orden.

ocurridos. Consideraremos que los coeficientes de interés no son singulares respecto a las variables de estado. Entonces tendremos que la funcional de Landau puede escribirse

$$\mathcal{L}(\eta) = \mathcal{L}_0 + a_1\eta + a_2\eta^2 + a_3\eta^3 + a_4\eta^4 \tag{A.2}$$

donde en la ecuación (A.2) $\mathcal{L}_0 = a_0$, además es claro que $a_j \equiv a_j(\{\alpha_i\})$ donde $j = \overline{1,4}$. Se puede demostrar que si los estados con $\eta = 0$ y $\eta \neq 0$ presentan diferentes grupos de simetrías (como suponemos), entonces el coeficiente $a_1 \equiv 0$.

Por otro lado el coeficiente a_2 debe anularse en el punto crítico. Demostremos que esto ocurre: Definamos a $\{\alpha_i^c\}$ como a las variables críticas de estado. Sabemos que en la fase simétrica debe pasar que

$$\mathcal{L}(\{\alpha_i\}, \eta = 0) = \min_{\eta} \mathcal{L}(\eta, \{\alpha_i\}) \tag{A.3}$$

para ello es necesario que en dicha fase $a_2 > 0$. Si embargo, en la fase no simétrica, el estado estable corresponde a

$$\mathcal{L}(\{\alpha_i\}, \eta \neq 0) = \min_{\eta} \mathcal{L}(\eta, \{\alpha_i\}) \tag{A.4}$$

lo cual sólo es posible si $a_2 < 0$. Luego siendo a_2 positivo de un lado del punto de transición y negativo del otro, debe ocurrir que $a_2(\{\alpha_i^c\}) \equiv 0$.

Para que $\mathcal{L}$ como función de η tenga un mínimo en $\eta = 0$ es necesario que $a_3(\{\alpha_i^c\}) \equiv 0$ [2] y $a_4(\{\alpha_i^c\}) > 0$. El hecho de que $a_4(\{\alpha_i^c\}) > 0$ es claro puesto que en caso contrario la ecuación (A.2) podría ser minimizada si $\eta \to \infty$, y sabemos en la fase simétrica el sistema logra equilibrarse para $\eta = 0$, en cambio en la fase no simétrica el equilibrio corresponde a un valor de η finito. Además como este coeficiente es positivo en el punto de transición, también lo será en una vecindad de este.

Luego tendremos dos casos posibles, el coeficiente del término de tercer orden puede resultar nulo en virtud de las simetrías del sistema, entonces para determinar el punto de transición queda la condición $a_1(\{\alpha_i\}) \equiv 0$ la cual representa una linea, en el hiperplano de variables de estado. El otro caso posible es que el coeficiente del término

[2] La condición de que en la equación (A.2) falte el término η^3 es, en realidad, una condición necesaria, pero no suficiente, para que sea posible la existencia de cambios de fase de segunda especie[13].

de tercer orden no se anule, el punto de transición quedaría determinado entonces por las ecuaciones $a_2(\{\alpha_i\}) = a_1(\{\alpha_i\}) \equiv 0$. En este caso tendremos puntos de cambios de fases *aislados*.

Para una mejor comprensión de lo mencionado en el párrafo anterior, supongamos que las variables de estado del sistema son la presión P y la temperatura T. La primera de las condiciones ($a_2 = 0$) nos permite obtener la dependencia $P = P(T)$ y viceversa, esto corresponde a una linea de cambios de fases de segunda especie en el plano termodinámico (P, T). Mientras que la segunda condición ($a_2 \neq 0$) nos dejará solo con algunos puntos en dicho plano.

En adelante consideraremos $a_3 \equiv 0$[3], a menos que se indique lo contrario. Por lo tanto de ahora en lo adelante consideraremos que esto siempre ocurre. Entonces podremos reescribir la funcional de Landau del modo

$$\mathcal{L}(\eta) = \mathcal{L}_0 + a_2\eta^2 + a_4\eta^4 \tag{A.5}$$

donde sabemos que $a_2 > 0$ en la fase simétrica, $a_2 < 0$ en la fase no simétrica y $a_4 > 0$. Si fijamos todas las variables de estado y variamos solamente la temperatura T, podemos hacer un desarrollo para los coeficientes $a_{i=2,4}$ en serie de potencias de T, en un entorno de la temperatura de transición. Los aportes de primer orden se ven si truncamos el desarrollo con $i = 4$ a primer orden en $T - T_c$ y para $i = 3$ consideramos simplemente una constante positiva. Esto nos deja

$$\mathcal{L}(\eta) = \mathcal{L}_0 + a(T - T_c)\eta^2 + c\eta^4 \tag{A.6}$$

donde es claro que $a_4(\{\alpha_i^c\}) = c$, además

$$a = \left(\frac{\partial a_2}{\partial T}\right)_{T=T_c} \tag{A.7}$$

es una constante. La dependencia del parámetro de orden en las cercanías del punto crítico, en la fase no simétrica, se determina por la condición de mínimo de la ecuación (A.6). En este caso obtenemos que

[3]Lo que ocurre en caso contrario puede consultarse en [13, 25].

$$\eta^2 = -\frac{a}{2c}(T - T_c) \tag{A.8}$$

La entropía del sistema queda determinada por

$$\mathcal{S} = -\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T}\right)_\eta = \mathcal{S}_0 + \frac{a^2}{2c}(T_c - T) \tag{A.9}$$

donde $\mathcal{S}_0 = \partial \mathcal{L}_0 / \partial T$. En la fase simétrica tendremos $\eta = 0$ y $\mathcal{S} = \mathcal{S}_0$. Podemos ver en la ecuación (A.9) como si $T = T_c$, entonces $\mathcal{S} = \mathcal{S}_0$. Lo que es de esperar en un cambio de fases de segunda especie. Por otro lado el calor específico a presión constante podemos determinarlo como

$$C_P = T\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T}\right)_P \tag{A.10}$$

En la fase ordenada tendremos que

$$C_P = C_{P_0} + \frac{a^2}{2c}T \tag{A.11}$$

mientras que en la fase simétrica tendremos que $C_P = C_{P_0}$. De este modo podemos ver como la capacidad calorífica experimenta un salto. Dado que $c > 0$, entonces en el punto de transición $C_P > C_{P_0}$ es decir la capacidad calorífica crece al pasar de la fase simétrica a la no simétrica.

Junto con la capacidad calorífica a presión constante, experimentan saltos otras magnitudes termodinámicas, ejemplo de estas son: capacidad calorífica a volumen constante C_V, coeficiente de dilatación térmica específico α_T, compresibilidad específica α_X, entre otras. Veamos como se relacionan los saltos de dichas cantidades. Primeramente sabemos que para cambios de fases de segundo orden $\Delta V = 0$ y $\Delta \mathcal{S} = 0$. Derivando respecto a la temperatura, las relaciones anteriores, obtenemos que

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0 \tag{A.12}$$

$$\frac{\Delta C_P}{T} - \frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \tag{A.13}$$

donde en la segunda ecuación se utilizó que

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial P}\right)_T \tag{A.14}$$

Por otro lado tendremos que, como es claro, $\Delta P = 0$ si nuevamente consideramos la invarianza de la entropía en el punto crítico y derivamos respecto a la temperatura tendremos que:

$$\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \frac{dV}{dT}\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{A.15}$$

$$\frac{\Delta C_V}{T} + \frac{dV}{dT}\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 \tag{A.16}$$

Usando las ecuaciones (A.13), (A.14), (A.15) y (A.16) podemos determinar los saltos en las magnitudes C_P, C_V, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ y $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ expresado en función del cambio de magnitud de $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.

$$\Delta C_P = -T\left(\frac{dP}{dT}\right)^2 \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{A.17}$$

$$\Delta C_V = \left(\frac{dV}{dT}\right)^2 \Delta\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \tag{A.18}$$

$$\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{dV}{dT}\Delta\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \tag{A.19}$$

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{dV}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{A.20}$$

Finalmente en la ecuación (A.17) podemos ver como los saltos en C_P y la compresibilidad $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ tienen el mismo signo, o sea, la compresibilidad disminuye bruscamente al pasar de la fase no simétrica a la no simétrica.

Apéndice B

Solución del Hamiltoniano de Ising en campo medio

Consideremos un hamiltoniano del tipo:

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j - g\mu_B B \sum_{i=1}^{N} S_i \tag{B.1}$$

donde los J_{ij} representan los acoplamientos en las diferentes direcciones espaciales, además $S_i \in \{-1, 1\}\ \forall i = \overline{1, N}$, g es el factor giromagnético efectivo del sistema y μ_B el magnetón de Bhor. Supongamos que las variable S_i son distribuidas de tal modo que $S_i = \langle S_i \rangle + \Delta S_i$, donde ΔS_i puede considerarse una pequeña perturbación. Entonces tenemos que:

$$\begin{aligned} S_i S_j &= (\langle S_i \rangle + \Delta S_i)\,(\langle S_j \rangle + \Delta S_j) = \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle + \langle S_i \rangle \Delta S_j + \langle S_j \rangle \Delta S_i + \Delta S_i \Delta S_j \\ &\approx \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle + \langle S_i \rangle \Delta S_j + \langle S_j \rangle \Delta S_i = \langle S_i \rangle S_j + \langle S_j \rangle S_i - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \end{aligned} \tag{B.2}$$

El desarrollo dado por (B.2) es conocido como desacople de campo medio. Luego de esto el hamiltoniano tomará la forma:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \langle S_i \rangle S_j + \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle - g\mu_B B \sum_{i=1}^{N} S_i \tag{B.3}$$

En lo que sigue veremos algunos casos particulares de ordenes magnéticos para la solución de (B.3).

B.0.1. Ferromagnetismo cásico

Consideremos un caso donde todos los acoplamientos $J_{ij} > 0$ y están distribuidos de modo que en todos los planos paralelos al xy toman un valor $J_{\parallel}$ y entre planos toman un valor $J_{\perp}$, además $\langle S_i \rangle = \langle S \rangle \ \forall i$. En este caso la energia del estado fundamental del sistema a campo nulo, $B = 0$, y temperatura cero es dada por:

$$E_{\text{mín}} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} = -\frac{N}{2}\left(z_{\parallel} J_{\parallel} + z_{\perp} J_{\perp}\right) \tag{B.4}$$

dadas estas condiciones podemos escribir la ecuación (B.3) del modo:

$$\mathcal{H} = -\underbrace{\left[\langle S \rangle \left(z_{\parallel} J_{\parallel} + z_{\perp} J_{\perp} + g\mu_B B\right]\right.}_{H_0} \sum_{i=1}^{N} S_i + \underbrace{\langle S \rangle^2 \frac{N}{2}\left(z_{\parallel} J_{\parallel} + z_{\perp} J_{\perp}\right)}_{E_0} \tag{B.5}$$

donde H_0 es el campo efectivo que actúa sobre un espín S_i por parte de sus primeros vecinos y el campo externo B. Entonces tenemos que:

$$\mathcal{H} = -H_0 \sum_{i=1}^{N} S_i + E_0 \tag{B.6}$$

La función de partición del sistema es dada por:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}} = e^{-\beta E_0} \sum_{\{S_i\}} \prod_{i=1}^{N} e^{-\beta H_0 S_i} = e^{-\beta E_0} \prod_{i=1}^{N} \sum_{S_i = \pm 1} e^{-\beta H_0 S_i} \tag{B.7}$$

en la última igualdad de (B.7) hemos usado que:

$$\sum_{\{S_i\}} f\left(S_i\right) \equiv \prod_{i=1}^{N} \sum_{S_i = \pm 1} f\left(S_i\right) \tag{B.8}$$

luego tendremos:

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta E_0}\left(e^{\beta H_0} + e^{-\beta H_0}\right)^N = 2^N e^{-\beta E_0} \cosh^N\left(\beta H_0\right) \tag{B.9}$$

Dada la función de partición del sistema nosotros podemos calcular la energía libre del

sistema, la cual es dada por:

$$\mathcal{F} = -\frac{1}{\beta}\ln\left(\mathcal{Z}\right) = \mathcal{F}_0 + \frac{N}{\beta}\ln\left[\cosh\left(\beta H_0\right)\right] \tag{B.10}$$

La ecuación autoconsistente de nuestro sistema se puede determinar si minimizamos $\mathcal{F}$. Esto es:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial\langle S\rangle} = \frac{\partial \mathcal{F}_0}{\partial\langle S\rangle} - \frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial\langle S\rangle}\ln\left[\cosh\left(\beta H_0\right)\right] = 0 \tag{B.11}$$

o lo que es igual:

$$\langle S\rangle N\left(z_\parallel J_\parallel + z_\perp J_\perp\right) - N\tanh\left(\beta H_0\right)\frac{\partial H_0}{\partial\langle S\rangle} = 0 \tag{B.12}$$

finalmente tendremos que:

$$\langle S\rangle = \tanh\left(\beta H_0\right) = \tanh\left\{\frac{1}{k_B T}\left[\langle S\rangle\left(z_\parallel J_\parallel + z_\perp J_\perp\right) + g\mu_B B\right]\right\} \tag{B.13}$$

En el caso de campo nulo $B = 0$, esta ecuación presenta una o dos soluciones reales, la cantidad de soluciones depende del valor de T. Justo en el punto donde cambia el número de soluciones del sistema decimos que nos encontramos en el *punto crítico*, T_C. Tal punto queda determinado por la expresión:

$$T_C = \frac{1}{k_B}\left(z_\parallel J_\parallel + z_\perp J_\perp\right) \tag{B.14}$$

la cual es exactamente igual a (4.17).

B.0.2. Antiferromagnetismo tipo-A

Consideremos un caso donde $J_{ij} = J_\parallel > 0$ en los planos paralelos al xy y $J_{ij} = J_\perp < 0$ entre estos planos, entonces la energía del estado fundamental corresponde a:

$$E_{\text{mín}} = -\frac{N}{2}\left(z_\parallel J_\parallel + z_\perp |J_\perp|\right) \tag{B.15}$$

donde $z_\parallel$ y $z_\perp$ representan el número de primeros vecinos en el plano y fuera de este respectivamente. En este caso el autoestado al cual corresponde el autovalor de energía

dado por la ecuación (B.15) es representado por un conjunto de planos perpendiculares a z, cada uno de los cuales presenta espines orientados paralelamente los unos con los otros. Además dos planos consecutivos presentaran sus espines en direcciones opuestas. Este tipo de orden es conocido como antiferromagnético de tipo-A. Es natural que en este tipo de orden el campo magnético externo no tenga ninguna influencia sobre la energía del estado fundamental.

Para poder resolver este problema separemos la red cúbica en dos subredes antiferromagnéticas las cuales se conforman por los planos con índices pares e impares, si consideramos que la frontera del sistema se encuentra en el plano $z = 0$, el siguiente en $z = 1$ y asi sucesivamente. Llamaremos a estas redes A y B. Donde definiremos los parámetros de orden $\langle S_A \rangle$ y $\langle S_B \rangle$ como las magnetizaciones por sitios asociadas a cada red. Usando la descomposición (B.2) nosotros podemos reescribir el hamiltoniano de Ising en la forma:

$$\mathcal{H} = -H_A \sum_{i \in A} S_i - H_B \sum_{i \in B} S_i + E_0 \tag{B.16}$$

donde tenemos que:

$$H_{A,B} = z_{\parallel} J_{\parallel} \langle S_{A,B} \rangle + z_{\perp} J_{\perp} \langle S_{B,A} \rangle + g \mu_B B \tag{B.17}$$

Luego podemos determinar la función de partición del sistema.

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z} &= \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}} = e^{-\beta E_0} \sum_{\{S_i\}} \left(\prod_{i \in A} e^{\beta H_A S_i} \right) \left(\prod_{i \in B} e^{\beta H_B S_i} \right) = \\
&= e^{-\beta E_0} \sum_{\{S_i\}_A} \left(\prod_{i \in A} e^{\beta H_A S_i} \right) \sum_{\{S_i\}_B} \left(\prod_{i \in B} e^{\beta H_B S_i} \right) = e^{-\beta E_0} \prod_{i=1}^{N/2} \sum_{S_i = \pm 1} e^{\beta H_A S_i} \prod_{j=1}^{N/2} \sum_{S_j = \pm 1} e^{\beta H_A S_j} \\
&= e^{-\beta E_0} \prod_{k=1}^{N/2} \sum_{S_i = \pm 1} e^{\beta H_A S_i} \sum_{S_j = \pm 1} e^{\beta H_A S_j} = e^{-\beta E_0} \prod_{k=1}^{N/2} \left(e^{\beta H_A} + e^{-\beta H_A} \right) \left(e^{\beta H_B} + e^{-\beta H_B} \right) \\
&= 2^N e^{-\beta E_0} \cosh^{N/2} (\beta H_A) \cosh^{N/2} (\beta H_B)
\end{aligned} \tag{B.18}$$

De este modo podemos ver como en el límite en que $\langle S_A \rangle = -\langle S_B \rangle = \langle S \rangle$ recuperamos la ecuación (B.13) la cual es dada para un sistema ferromagnético.

Encontrar la ecuación de autoconsistencia de este sistema no es trivial como en el caso anterior, nosotros debemos calcular el valor medio de la magnetización por sitio de la

subred, por ejemplo, A. Esto es:

$$\begin{aligned}\langle S_A\rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_{\{S_i\}}\left(\sum_{i\in A}S_i\right)e^{-\beta\mathcal{H}} = \frac{e^{-\beta E_0}}{\mathcal{Z}}\sum_{\{S_i\}}\left(\sum_{i\in A}S_i\right)e^{\beta H_A\sum_{i\in A}S_i}e^{\beta H_B\sum_{i\in B}S_i} = \\ &= \frac{e^{-\beta E_0}}{\beta\mathcal{Z}}\sum_{\{S_i\}}\frac{\partial}{\partial H_A}\left(e^{\beta H_A\sum_{i\in A}S_i}\right)e^{\beta H_B\sum_{i\in B}S_i} = \\ &= \frac{1}{\beta\mathcal{Z}}\frac{\partial}{\partial H_A}\sum_{\{S_i\}}e^{\beta H_A\sum_{i\in A}S_i}e^{\beta H_B\sum_{i\in B}S_i}e^{-\beta E_0} = \frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\partial\mathcal{Z}}{\partial(\beta H_A)} = \\ &= \frac{\partial\ln(\mathcal{Z})}{\partial(\beta H_A)} = \tanh(\beta H_A)\end{aligned} \tag{B.19}$$

El cálculo para $\langle S_B\rangle$ es idéntico, basta hacer $A\to B$. Entonces tenemos que:

$$\langle S_{A,B}\rangle = \tanh\left[\frac{1}{k_BT}\left(z_\parallel J_\parallel\langle S_{A,B}\rangle + z_\perp J_\perp\langle S_{B,A}\rangle + g\mu_B B\right)\right] \tag{B.20}$$

Para determinar la temperatura de transición del sistema podemos pensar en un caso en que $B=0$ y las dos subredes presentan la misma magnetización por sitio en valor absoluto. Entonces la ecuación (B.20) adopta la forma:

$$\langle S\rangle = \tanh\left[\frac{\langle S\rangle}{k_BT}\left(z_\parallel J_\parallel + z_\perp|J_\perp|\right)\right] \tag{B.21}$$

Entonces la temperatura crítica es dada por:

$$T_N = \frac{1}{k_B}\left(z_\parallel J_\parallel + z_\perp|J_\perp|\right) \tag{B.22}$$

Apéndice C

Histeresis en la región desordenada.

A continuación serán mostrados algunos resultados donde se calculó la magnetización media por sitio en una red de $N = 32^3$ espines.

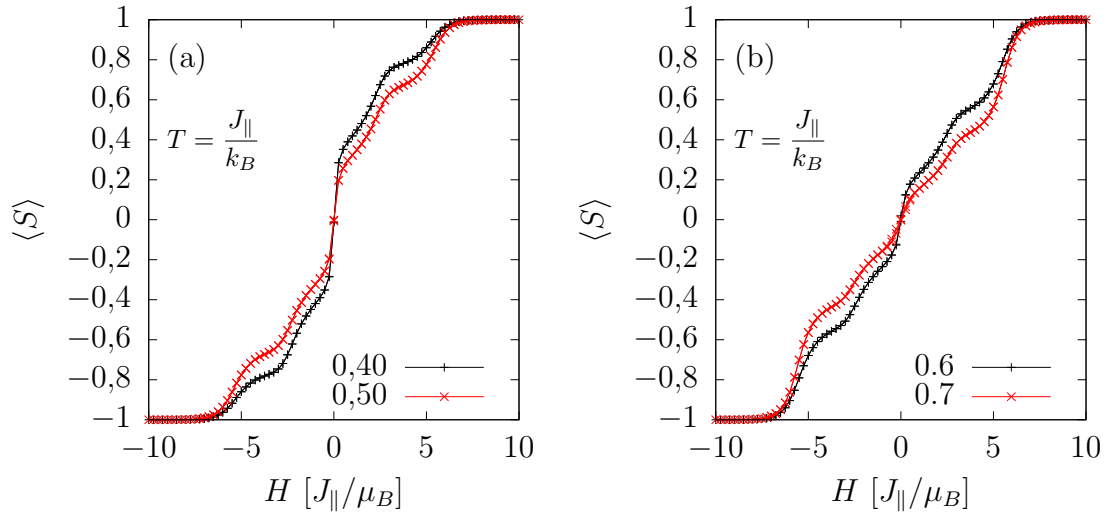


Figura C.1: Ciclos de histéresis obtenidos mediante la simulación numérica para diferentes concentraciones. En ambos gráficos, (a) y (b), la temperatura utilizada está por encima de la temperatura que se corresponde con el máximo del calor específico.

Podemos ver como en la figura C.2 los ciclos de histéresis presentados en (b) son típicos de materiales ferromagnéticos, sin embargo los mostrados en (d) tienden a deformarse un poco recordando las formas de las histéresis en los materiales antiferromagnéticos de tipo-A.

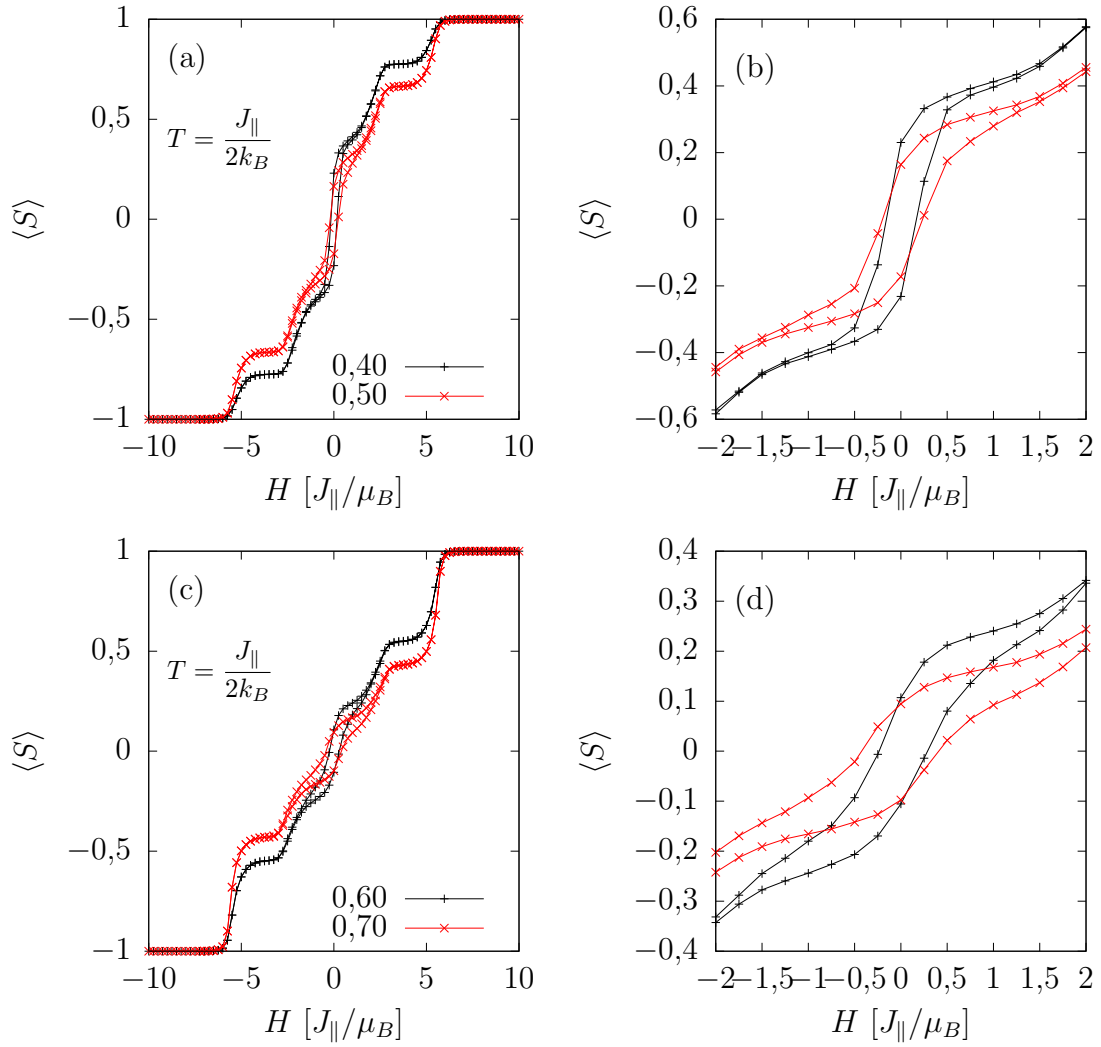


Figura C.2: Ciclos de histéresis obtenidos mediante la simulación numérica. En (a) se muestran las concentraciones 0,40 y 0,50, se puede ver como tenemos una histéresis a bajos campos, en (b) se muestra una ampliación de la zona de histéresis. En (c) y (d) la situación es similar pero a concentraciones 0,60 y 0,70. La temperatura utilizada en todos los casos está por debajo de la temperatura que se corresponde al máximo en el calor específico.

Apéndice D

Implementación de la solución del modelo desordenado de espines en Cuda-c.

A continuación se muestra una implementación en Cuda-c de la solución del modelo de espines desordenados usando Monte Carlo Clásico. El código mostrado es una adaptación a nuestro problema particular del algoritmo expuesto por David Plotzki [4].

'Solución Numérica:'

```
#include <iostream>
#include <cstdlib>
#include <fstream>
#include <ctime>
#include <cmath>

#define L 32 // lattice length; must be even number!
#define D 3 // dimensions
#define N 32768 // number of spins on square lattice (N=L^D)
#define Q 2 // number of Potts states
#define J_IN 10
#define J_OU 40
#define N_SWEEPS 100000


/*
```

```
17 Distribute N/2 spins over threads and blocks:
18 since we do "black" and "white" spins seperately,
19 we only need half the threads:
20 N_BLOCKS * N_THREADS_PER_BLOCK = N/2
21 */
22 #define N_BLOCKS 128 // number of blocks
23 #define N_THREADS_PER_BLOCK 128 // number of threads per block
24
25
26 /*
27 Generator of random numbers Tausworthe in the device:
28 Three-step generator with period 2^88.
29
30 Keyword Arguments:
31 z1: unsigned (first step storage, is a random numbert)
32 z2: unsigned (second step storage, is a random numbert)
33 z3: unsigned (third step storage, is a random numbert)
34 */
35 __device__ unsigned Tausworthe88(unsigned &z1, unsigned &z2, unsigned &z3){
36
37   unsigned b = (((z1 << 13) ^ z1) >> 19);
38   z1 = (((z1 & 4294967294) << 12) ^ b);
39
40   b = (((z2 << 2) ^ z2) >> 25);
41   z2 = (((z2 & 4294967288) << 4)  ^ b);
42
43   b = (((z3 << 3) ^ z3) >> 11);
44   z3 = (((z3 & 4294967280) << 17) ^ b);
45
46   return z1 ^ z2 ^ z3;
47 }
48
49
50 /*
51 Generator of random numbers LCRNG in the device:
52 Linear congruential random number generators with period 2^32.
53
54 Keyword Arguments:
55 z: unsigned (is a random numbert)
```

```
56 */
57 __device__ unsigned LCRNG(unsigned &z){
58
59   const unsigned a = 1664525, c = 1013904223;
60   return z = a * z + c;
61 }
62
63
64 /*
65 Combination of a Tausworthe generator with a LCRNG, esulting in a
66 generator with a period of about 2^120.
67
68 Keyword Arguments:
69 z1: unsigned (is a random numbert)
70 z2: unsigned (is a random numbert)
71 z3: unsigned (is a random numbert)
72 z: unsigned (is a random numbert)
73 */
74 __device__ float TausworthеLCRNG(unsigned &z1, unsigned &z2,
75                                  unsigned &z3, unsigned &z)
76 {
77   // combine both generators and normalize 0...2^32 to 0...1
78   return (Tausworthe88(z1, z2, z3) ^ LCRNG(z)) * 2.3283064365e-10;
79 }
80
81
82
83 __global__ void runMetropolis(int *seeds, unsigned short* spins,
84   unsigned* neighbors, unsigned* spinIdList, int* energyDifferences,
85   bool* contrt, int* magnetization, float beta, int H)
86 {
87   const unsigned id = blockDim.x*blockIdx.x + threadIdx.x;
88
89   // spin id from list of black or white spins:
90   const unsigned spinId = spinIdList[id];
91
92   // get seed values:
93   unsigned z1 = seeds[4*id    ]; // Tausworthe seeds
94   unsigned z2 = seeds[4*id + 1];
```

```
95  unsigned z3 = seeds[4*id + 2];
96  unsigned z  = seeds[4*id + 3]; // LCRNG seed
97
98  // energy differences for this block:
99  __shared__ int deltaE[N_THREADS_PER_BLOCK];
100 __shared__ int blockSpins[N_THREADS_PER_BLOCK];
101 deltaE[threadIdx.x] = 0;
102
103 unsigned short spinstate = spins[spinId]; // get spin state from DRAM
104 unsigned short nb[2*D]; // neighbor states
105
106 bool conex = contrt[spinId];
107 bool nl[2 * D];
108
109 // get neighbor states:
110 for(unsigned n=0; n<2*D; n++){
111   nb[n] = spins[neighbors[2*D*spinId + n]];
112   nl[n] = contrt[neighbors[2 * D * spinId + n]];
113 }
114
115 // propose random new spin state:
116 unsigned short newstate = floor(TausworthetheLCRNG(z1, z2, z3, z) * Q);
117
118 // energy difference: E'-E
119 int E_before = 0;
120 int E_after  = 0;
121
122 for(unsigned short n=0; n<2*D; n++){
123
124   if((spinstate == nb[n])){
125
126     if(n == 4 || n == 5){
127       E_before += J_OUT;
128
129       if (conex && n == 4)
130         E_before += -120 - J_OUT;
131
132       if(n == 5 && nl[5])
133         E_before += -120 - J_OUT;
```

```
134       }
135       else{
136         E_before += J_IN;
137       }
138     }
139
140     if(newstate == nb[n]){
141
142       if(n == 4 || n == 5){
143         E_after += J_OUT;
144
145         if (conex && n == 4)
146           E_after += -120 - J_OUT;
147
148         if(n == 5 && nl[5])
149           E_after += -120 - J_OUT;
150       }
151       else{
152         E_after += J_IN;
153       }
154     }
155   }
156
157   E_before -= H * spinstate;
158   E_after -= H * newstate;
159
160   // acceptance probability:
161   float dE = __int2float_rn(E_before - E_after);
162   float pAccept = __expf(-beta*dE);
163
164   if(TauswortheLCRNG(z1, z2, z3, z) <= pAccept){
165
166     spins[spinId] = newstate; // flip spin
167     spinstate = newstate;
168
169     deltaE[threadIdx.x] = E_before - E_after; // note energy difference
170   }
171
172   // remember locally in block for calculation of magnetization:
```

```
173   blockSpins[threadIdx.x] = spinstate;
174
175   // store new seed values in DRAM:
176   seeds[4*id    ] = z1; // Tausworthe seeds
177   seeds[4*id + 1] = z2;
178   seeds[4*id + 2] = z3;
179   seeds[4*id + 3] = z; // LCRNG seed
180
181   __syncthreads();
182
183   // sum up this block's energy delta and magnetization:
184   if(threadIdx.x == 0){
185
186     int blockEnergyDiff = 0;
187     int M = 0;
188
189     for(unsigned i=0; i<blockDim.x; i++){
190       blockEnergyDiff += deltaE[i];
191       M += 2*blockSpins[i]-1;
192     }
193
194     energyDifferences[blockIdx.x] += blockEnergyDiff;
195     magnetization[blockIdx.x] = M;
196   }
197 }
198
199
200 int main(int argc, char const **argv){
201
202   int args = 1;
203
204   // variable responsible for storing concentration
205   float x = (argc > args)?(atof(argv[args])):(0.23);
206   args++;
207
208   int H = (argc > args)?(atoi(argv[args])):(0);
209   args++;
210
211   char name[30];
```

```
212   sprintf(name, "FCx%0.2fH%0.2f.dat", x,H*0.01);
213   std::ofstream lg("log_file");
214   std::ofstream dt(name);
215
216
217   lg << "L = " << L << std::endl;
218   lg << "D = " << D << std::endl;
219   lg << "N = " << N << std::endl;
220   lg << "Q = " << Q << std::endl;
221   lg << "J_in = " << J_IN << std::endl;
222   lg << "J_out = " << J_OUT << std::endl;
223   lg << "x = " << x << std::endl;
224
225   srand48(time(NULL));
226
227   // each spin has value 0,..,Q-1
228   unsigned short spins[N];
229   bool contrt[N];
230
231   // calculate lattice volume elements:
232   unsigned volume[D];
233   for(unsigned i=0; i<=D; i++){
234
235     if(i == 0)
236       volume[i] = 1;
237     else
238       volume[i] = volume[i-1] * L;
239   }
240
241
242   /*
243   Determine the "checkerboard color" (black or white) for each site and
244   initialise lattice with random spin states:
245   */
246   unsigned w=0, b=0;
247   unsigned white[N/2], black[N/2];  // store ids of white/black sites
248
249   for(unsigned i=0; i<N; i++){
250
```

```
251     // Sum of all coordinates even or odd? -> gives checkerboard color
252     int csum = 0;
253     for(int k=D-1; k>=0; k--)
254       csum += ceil((i+1.0)/volume[k]) - 1;
255 
256       if((csum%2) == 0){ // white
257 
258         white[w] = i;
259         w++;
260       }
261       else{ // black
262 
263         black[b] = i;
264         b++;
265       }
266 
267       // random spin state:
268       spins[i] = floor(drand48() * Q);
269       contrt[i] = false;
270   }
271 
272   int n_ele = int(N * x);
273   int n = 0;
274 
275   while(n < n_ele){
276 
277     unsigned index = static_cast<unsigned>(floor(N * drand48()));
278 
279     if(!contrt[index]){
280       contrt[index] = true;
281       n++;
282     }
283   }
284 
285   bool* devPtrContrt;
286   cudaMalloc((void**)&devPtrContrt, sizeof(contrt));
287   cudaMemcpy(devPtrContrt, &contrt, sizeof(contrt), cudaMemcpyHostToDevice);
288 
289 
```

```
290  // neighborhood table:
291  unsigned neighbors[2*D*N];
292
293  // calculate neighborhood table:
294  for(unsigned i=0; i<N; i++){
295
296    unsigned short c=0;
297    for(unsigned short dim=0; dim<D; dim++){ // dimension loop
298      for(short dir=-1; dir<=1; dir+=2){ // two directions in each dimension
299        // neighbor's id in spin list:
300        int npos = i + dir * volume[dim];
301
302        // periodic boundary conditions:
303        int test = (i % volume[dim+1]) + dir*volume[dim];
304
305        if(test < 0)
306          npos += volume[dim+1];
307        else if(test >= volume[dim+1])
308          npos -= volume[dim+1];
309
310        neighbors[2*D*i + c] = npos;
311        c++;
312      }
313    }
314  }
315
316
317  // create 4 seed values for each thread:
318  unsigned seeds[4*N/2];
319  for(unsigned i=0; i<4*N/2; i++)
320    seeds[i] = static_cast<unsigned>(4294967295 * drand48());
321
322  // calculate energy (Potts model)
323  int E = 0;
324  for(unsigned i=0; i<N; i++){
325    for(unsigned j=0; j<2*D; j++){
326
327      if(spins[i] == spins[neighbors[2*D*i + j]]){
328
```

```
329         if(j == 4 || j == 5){
330           E-= J_OUT;
331
332           if(j == 4 && contrt[i])
333             E -= -120 - J_OUT;
334           if(j== 5 && contrt[neighbors[2*D*i + j]])
335             E -= -120 - J_OUT;
336         }
337         else{
338           E -= J_IN;
339         }
340       }
341     }
342   }
343
344   E /= 2; // count each interaction only once
345
346
347   for(int i=0; i<N;i++)
348     E -= H*spins[i];
349
350   // copy seeds to GPU:
351   int *devPtrSeeds;
352   cudaMalloc((void**)&devPtrSeeds, sizeof(seeds));
353   cudaMemcpy(devPtrSeeds, &seeds, sizeof(seeds), cudaMemcpyHostToDevice);
354
355   // copy spins to GPU:
356   unsigned short *devPtrSpins;
357   cudaMalloc((void**)&devPtrSpins, sizeof(spins));
358   cudaMemcpy(devPtrSpins, &spins, sizeof(spins), cudaMemcpyHostToDevice);
359
360   // copy neighborhood table to GPU:
361   unsigned *devPtrNeighbors;
362   cudaMalloc((void**)&devPtrNeighbors, sizeof(neighbors));
363   cudaMemcpy(devPtrNeighbors, &neighbors, sizeof(neighbors),
364   cudaMemcpyHostToDevice);
365
366   // copy white ids to GPU:
367   unsigned *devPtrWhite;
```

```
368  cudaMalloc((void**)&devPtrWhite, sizeof(white));
369  cudaMemcpy(devPtrWhite, &white, sizeof(white), cudaMemcpyHostToDevice);
370
371  // copy black ids to GPU:
372  unsigned *devPtrBlack;
373  cudaMalloc((void**)&devPtrBlack, sizeof(black));
374  cudaMemcpy(devPtrBlack, &black, sizeof(black), cudaMemcpyHostToDevice);
375
376  // each block calculates energy difference to initial state:
377  int energyDifferences[N_BLOCKS];
378  for(unsigned i=0; i<N_BLOCKS; i++)
379    energyDifferences[i] = 0;
380
381  int *devPtrEnergyDifferences;
382  cudaMalloc((void**)&devPtrEnergyDifferences, sizeof(energyDifferences));
383  cudaMemcpy(devPtrEnergyDifferences, &energyDifferences, sizeof(energyDifferences),
384  cudaMemcpyHostToDevice);
385
386  // each block calculates block's magnetization:
387  int magnetization_black[N_BLOCKS];
388  int *devPtrMagnetization_black;
389  cudaMalloc((void**)&devPtrMagnetization_black, sizeof(magnetization_black));
390
391  // each block calculates block's magnetization:
392  int magnetization_white[N_BLOCKS];
393  int *devPtrMagnetization_white;
394  cudaMalloc((void**)&devPtrMagnetization_white, sizeof(magnetization_white));
395
396  int E_before_simulation = E;
397  long long M = 0;
398
399  for(float T = 300.0; T >= 0.0; T -= 2){
400
401    double sum_e = 0;
402    double sum_ee = 0;
403    double sum_m = 0.0;
404    double sum_mm = 0.0;
405    double sum_mmmm = 0.0;
406
```

```
407     for(unsigned i=0; i<N_SWEEPS; i++){
408       // White spins:
409       runMetropolis<<<N_BLOCKS, N_THREADS_PER_BLOCK>>>(devPtrSeeds, devPtrSpins,
410       devPtrNeighbors, devPtrWhite, devPtrEnergyDifferences, devPtrContrt,
411       devPtrMagnetization_white, 1.0f/T, H);
412
413       // Black spins:
414       runMetropolis<<<N_BLOCKS, N_THREADS_PER_BLOCK>>>(devPtrSeeds, devPtrSpins,
415       devPtrNeighbors, devPtrBlack, devPtrEnergyDifferences, devPtrContrt,
416       devPtrMagnetization_black, 1.0f/T, H);
417
418       // Sum up energy after a thermalization time for mean energy value:
419       if(i >= 0.2*N_SWEEPS){
420         // get energy changes from the GPU:
421         cudaMemcpy(&energyDifferences, devPtrEnergyDifferences,
422         sizeof(energyDifferences), cudaMemcpyDeviceToHost);
423
424         // get magnetization from the GPU:
425         cudaMemcpy(&magnetization_white, devPtrMagnetization_white,
426         sizeof(magnetization_white), cudaMemcpyDeviceToHost);
427
428         cudaMemcpy(&magnetization_black, devPtrMagnetization_black,
429         sizeof(magnetization_black), cudaMemcpyDeviceToHost);
430
431         E = E_before_simulation;
432         M = 0;
433
434         for(unsigned t=0; t<N_BLOCKS; t++){ // take energy changes into account
435           E += energyDifferences[t];
436           M += magnetization_white[t] + magnetization_black[t];
437         }
438
439         double m = static_cast<double>(M) / static_cast<double>(N);
440         double e = static_cast<double>(E) / static_cast<double>(N);
441
442         sum_e += e;
443         sum_ee += e*e;
444         sum_m += m;
445         sum_mm += m*m;
```

```
446             sum_mmmm += m*m*m*m;
447           }
448         }
449
450         double beta = 1.0f / T;
451         double mE_Potts  = sum_e / (0.8*N_SWEEPS);
452         double mEE_Potts = sum_ee / (0.8*N_SWEEPS);
453         double C_Potts = beta*beta*(mEE_Potts - mE_Potts*mE_Potts);
454
455         C_Potts *= static_cast<double>(N);
456
457         double mM  = static_cast<double>(sum_m) / (0.8 * N_SWEEPS);
458         double mMM  = static_cast<double>(sum_mm) / (0.8 * N_SWEEPS);
459         double mMMMM = static_cast<double>(sum_mmmm) / (0.8 * N_SWEEPS);
460
461         //Binder Parameter:
462         double U4 = 1.0 - mMMMM / (3.0 * mMM*mMM);
463
464         dt << 2*T << "\t" << mE_Potts*0.1 << "\t" << C_Potts
465                     << "\t" << mM << "\t" <<U4 << std::endl;
466       }
467
468       cudaFree(devPtrSeeds);
469       cudaFree(devPtrSpins);
470       cudaFree(devPtrNeighbors);
471       cudaFree(devPtrWhite);
472       cudaFree(devPtrBlack);
473       cudaFree(devPtrEnergyDifferences);
474       cudaFree(devPtrContrt);
475       cudaFree(devPtrMagnetization_white);
476       cudaFree(devPtrMagnetization_black);
477
478       lg.close();
479       dt.close();
480
481       return 0;
482     }
```

Bibliografía

[1] Correa, V., Betancourth, D., Sereni, J., Canales, N. C., Geibel, C. Remarkable magnetostructural coupling around the magnetic transition in $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **28** (34), 346003, 2016. iv, iv, iv, 2, 3, 6, 8, 25, 52, 54

[2] Sereni, J., Pedrazzini, P., Berisso, M. G., Chacoma, A., Encina, S., Gruner, T., *et al.* Local character of the highest antiferromagnetic temperature of Ce systems in Sc-rich $CeTi_{1-x}Sc_xGe$. *Physical Review B*, **91** (17), 174408, 2015. iv, viii, 3, 4, 5, 36, 50, 51, 53, 54, 55

[3] Sereni, J., Berisso, M. G., Betancourth, D., Correa, V., Canales, N. C., Geibel, C. Evidence for a dimensionality crossover at the disappearance of magnetism in the kondo lattice alloy $CeCo_{1-x}Fe_xSi$. *Physical Review B*, **89** (3), 035107, 2014. v, 2, 29, 46, 52, 54

[4] Plotzki, D. A short guide to cuda c: For physicists with multi-core graphics cards, 2012. vi, vi, vi, 39, 40, 68

[5] Fuggle, J. C., Hillebrecht, F. U., Zołnierek, Z., Lässer, R., Freiburg, C., Gunnarsson, O., *et al.* Electronic structure of Ce and its intermetallic compounds. *Phys. Rev. B*, **27**, 7330–7341, Jun 1983. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.7330. 1

[6] Buschow, K. Intermetallic compounds of rare earths and non-magnetic metals. *Reports on Progress in Physics*, **42** (8), 1373, 1979.

[7] Storm, A., Benson, K. Lanthanide–copper intermetallic compounds having the $CeCu_2$ and AlB_2 structure. *Acta Crystallographica*, **16** (7), 701–702, 1963. 1

[8] Chevalier, B., Matar, S. F. Effect of H insertion on the magnetic, electronic, and structural properties of CeCoSi. *Physical Review B*, **70** (17), 174408, 2004. 3

[9] Canfield, P. C., Thompson, J., Fisk, Z. Novel Ce magnetism in Di-Ce pnictide and Di-Ce pnictide structures. *Journal of applied physics*, **70** (10), 5992–5994, 1991. 3

[10] Mackintosh, A. Cerium and cerium intermetallics: 4f-band metals? *Physica B+ C*, **130** (1-3), 112–116, 1985. 3

[11] Doniach, S. The kondo lattice and weak antiferromagnetism. *Physica B+ C*, **91**, 231–234, 1977. 4

[12] Zhang, S., Luan, L., Tan, S., Zhang, Y. Transition of magnetic state from a-type antiferromagnetic to ferromagnetic in electron-doped $Nd_{1-x}Ce_xMnO_3$. *Applied physics letters*, **84** (16), 3100–3102, 2004. 6

[13] Boccara, N. Second-order phase transitions characterized by a deformation of the unit cell. *Annals of Physics*, **47** (1), 40–64, 1968. 6, 57, 58

[14] Bak, P., Krinsky, S., Mukamel, D. First-order transitions, symmetry, and the ε expansion. *Physical Review Letters*, **36** (1), 52, 1976.

[15] De Fontaine, D. k-space symmetry rules for order-disorder reactions. *Acta Metallurgica*, **23** (5), 553–571, 1975.

[16] Stokes, H. T., Hatch, D. M., Nelson, H. M. Landau, lifshitz, and weak lifshitz conditions in the landau theory of phase transitions in solids. *Physical Review B*, **47** (14), 9080, 1993. 6

[17] Oropesa, W. G. C., Correa, V. F., Sereni, J. G., García, D. J., Cornaglia, P. S. Landau theory for magnetic and structural transitions in $CeCo_{0,85}Fe_{0,15}Si$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **30** (29), 295803, 2018. 7, 52, 54

[18] Landau, L. D., Lifshitz, E. M. Statistical physics. *American Journal of Physics*, 2005. 8

[19] Coey, J. M. Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press, 2010. 8, 13

[20] Dimo, U., *et al.* Introduction to the theory of critical phenomena: mean field, fluctuations and renormalization. World Scientific, 1993. 33

[21] Talagrand, M. Mean field models for spin glasses: Volume I: Basic examples, tomo 54. Springer Science & Business Media, 2010. 44

[22] Talagrand, M. Mean field models for spin glasses: Volume ii: Advanced replica-symmetry and low temperature, vol. 55, 2011. 33, 44

[23] Gilks, W. R., Richardson, S., Spiegelhalter, D. Markov chain Monte Carlo in practice. Chapman and Hall/CRC, 1995. 37

[24] Nishimori, H. Statistical physics of spin glasses and information processing: an introduction, tomo 111. Clarendon Press, 2001. 44

[25] Binder, K. Theory of first-order phase transitions. *Reports on progress in physics*, **50** (7), 783, 1987. 58

Agradecimientos

El desarrollo de este trabajo se debe en gran medida al apoyo de Pablo S. Cornaglia y Daniel J. García, a ellos mis respetos y agradecimientos más sinceros. Un agradecimiento especial también a Malén Narambuena estar siempre batallando a mi lado; a Rimel Alberto, Miguel Carvajal y Daniel Domínguez por los mejores momentos compartidos a lo largo de esta odisea.