

ALGUNAS MANIFESTACIONES DEL DESORDEN
EN VIDRIOS METALICOS

FRANCISCO DE LA CRUZ

CENTRO ATOMICO BARILOCHE
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
8400- S.C. DE BARILOCHE, ARGENTINA

I N D I C E

I. ASPECTOS GENERALES

I.1	Introducción	1
I.2	Temperatura y desorden	2

II. EXCITACIONES EN AMORFOS A BAJAS TEMPERATURAS

II.1	Calor específico y conductividad térmica	11
II.2	Modelo de dos niveles	16

III. TRANSPORTE DE CALOR EN SUPERCONDUCTORES

AMORFOS	21
---------------	----

IV. RESISTENCIA ELECTRICA EN METALES AMORFOS

IV.1	Características fundamentales	33
IV.2	Modelos teóricos	35

V. REVISION DE LA TEORIA DE LANDAU-GINZBURG

APLICADA A LA SUPERCONDUCTIVIDAD	47
--	----

I. ASPECTOS GENERALES

I.1. Introducción

En el transcurso de estas charlas discutiré algunos aspectos que caracterizan el comportamiento de metales desordenados. Orientaré la discusión hacia las ideas en que se basa el plan de investigación que se lleva adelante en el laboratorio de Bajas Temperaturas del CAR.

Tomaremos como punto de comparación el estado cristalino ideal, entendiendo por tal aquel que posee simetría de traslación perfecta cuando se anula la temperatura.

El desorden que nos interesa es el que destruye esa simetría y, en particular, el que inhibe el orden de largo alcance. Esto equivale a decir que nos interesan los sistemas en los que no puede definirse una red cristalográfica.

Es conveniente recordar algunas de las propiedades que hacen que los materiales desordenados sean estimulantes de la curiosidad del investigador básico y de interés tecnológico simultáneamente:

- a) Desde el punto de vista mecánico los metales amorfos son muy duros y, a pesar de ello, maleables.
- b) Los sistemas metálicos magnéticos (Fe, Co, Ni) tienen temperaturas de Curie muy por encima de temperatura ambiente. Magnéticamente son blandos con muy bajas pérdidas de potencia cuando son comparados con los mejores materiales cristalinos de uso comercial.
- c) La resistencia eléctrica es independiente de temperatura. Este aspecto es de importancia fundamental y será discutido en las próximas charlas. Por otra parte la independen-

cia en temperatura sugiere su aplicación en la construcción de resistencias patrones.

- d) Las propiedades superconductoras serán discutidas en estas charlas pero adelantemos aquí que los superconductores amorfos son los materiales con mayores campos críticos. No son afectados por la radiación, convirtiéndolos en materiales atractivos para programas en donde se requiera la producción de campos magnéticos en presencia de reacciones nucleares. Sin embargo no todo es positivo: las temperaturas críticas altas de los materiales disponibles están muy relacionadas a su estructura cristalina (compuestos A-15) y al amorfizarlos, la temperatura crítica baja notoriamente.
- e) Los metales amorfos mejoran órdenes de magnitud su resistencia a la corrosión si se los compara con sus equivalentes cristalinos.
- f) La posibilidad de obtención de sistemas amorfos, no sólo nos permite estudiar este grado metaestable de la materia sino también su evolución por efectos de tratamientos térmicos. El paso del estado amorfo al cristalino es de sumo interés tanto tecnológico como básico. En el proceso pueden obtenerse otros estados amorfos o nuevos estados cristalinos metaestables. Es, por lo tanto, un método ideal para la obtención y estudio de nuevos materiales.

Para terminar esta introducción quisiera hacer notar que el área es de interés interdisciplinario. En ella contribuyen metalurgistas, físicos del sólido, químicos e ingenieros.

I.2. Temperatura y desorden

Vamos a discutir cómo se origina el desorden a partir de una variable fácil de controlar: la temperatura.

Decimos que un material ha alcanzado su estado de equilibrio cuando algún potencial termodinámico toma su valor mínimo, compatible con los vínculos establecidos por las

variables exteriores. Esas variables, que controlamos en un experimento, son las que determinan el potencial adecuado. Suponiendo que sean temperatura, T , y volumen, V , el potencial que debe minimizarse es la energía libre de Hemholtz

$$F(T, V) = E - TS \quad (I.1)$$

Supongamos estar a $T=0$: en este caso el mínimo termodinámico corresponde al mínimo de energía interna E . El mínimo en E se obtiene aprovechando la energía de interacción entre los átomos constituyentes del sólido. Para ello los átomos se "ordenan" configuracionalmente en un estado de máximo orden, entropía $S=0$. Al aumentar la temperatura el potencial que debe minimizarse es F , para lo cual S alcanzará los valores mayores, compatibles con los vínculos exteriores.

En un sólido, el estado descrito, de entropía nula y mínimo en la energía interna, corresponde a la colocación de los átomos en los lugares geométricos de una red. El aumento de S con T proviene del hecho de que los átomos no están unidos rígidamente a sus sitios geométricos y la energía térmica disponible se distribuye entre los grados de libertad, dando energía cinética a los átomos. Como la energía interna debe mantenerse lo menor posible los átomos no se alejan de su posición de equilibrio para poder aprovechar al máximo la energía potencial proveniente de la interacción interatómica. Los átomos oscilan, organizadamente, alrededor de sus posiciones de equilibrio dando lugar a modos de vibración colectivos e independientes, los fonones. La relación de dispersión de estos modos está representada por $\omega=vq$, donde q es el módulo del vector de onda y v la velocidad de propagación del modo. La relación de dispersión mencionada sólo es válida cuando el sólido puede representarse por un continuo. O sea cuando $\lambda = (2\pi/q) \gg a$, donde a es la distancia media entre átomos. Si bien estos grados de libertad son inducidos térmicamente el número de modos distintos está limitado por el hecho de tener un número finito de átomos por unidad de volumen y,

por lo tanto, un valor de $\underline{a}$ distinto de cero. Es aceptable pensar que no tendrá sentido tratar de propagar fonones con longitud de onda menor que $\underline{a}$. Esto implica que habrá una frecuencia de corte $\omega_D = vq_D$, denominada frecuencia de Debye, que caracterizará a cada sólido y que podrá determinarse con mediciones de velocidad del sonido y de distancias interatómicas. Si la frecuencia la medimos en grados Kelvin tendremos una temperatura de Debye θ_D , asociada a la correspondiente frecuencia. Cerca de esta temperatura la relación de dispersión no puede ser $\omega = vq$ y cada sólido mostrará cierto tipo de estructura, propia de la simetría que caracteriza la posición del átomo y sus vecinos.

A temperaturas $T \ll \theta_D$ la aproximación de fonón independiente es buena, y las propiedades del gas de fonones equivale al de un gas de fotones con velocidad igual a la del sonido. Esto nos permite utilizar la aproximación de fonón dominante, con lo cual tenemos una relación entre la frecuencia y la temperatura del sólido. Para $T \approx 1$ K, $\lambda \approx 200$ Å en la mayoría de los sólidos. Esto dice que si trabajamos en el rango de temperaturas del He líquido (1-4 K) podremos describir el conjunto de vibraciones mediante la aproximación que hemos discutido. Como la aproximación se basa en la comparación de la temperatura con la temperatura de Debye correspondiente, nos preguntamos si el significado de θ_D puede extenderse a un sistema amorfo. Debemos tener presente que la existencia del fonón está basada en las propiedades de simetría translacional del sistema y θ_D se introduce para representar que la red atómica es discreta. Continuando con el argumento anterior vemos que a temperaturas bajas la longitud de onda del fonón es larga con respecto a la distancia media entre átomos y, por lo tanto, independiente de los detalles de correlación de corto alcance entre el átomo y sus vecinos. El sólido puede aproximarse por un continuo. En este caso la velocidad de los fonones está bien definida y lo que necesitamos es que la densidad del material sea uniforme. En un amorfo las desviaciones locales de densidad perturbarán

la propagación de los fonones al igual que los "defectos" de una red cristalina introducen interacciones en su sistema de fonones.

Por lo tanto la temperatura introduce desorden, aunque el desorden inducido, los fonones, es de un cierto tipo. Una forma sencilla de saber si las suposiciones son correctas es enfriar una sustancia a temperaturas $T \approx 1$ K y medir su calor específico, C . Si se obtiene $C \approx T^3$, tal como predice la teoría de radiación diremos que las excitaciones del sistema son fonones. El coeficiente de la dependencia en temperatura nos determina Θ_D , característica del sólido, sea cristalino o amorfo.

Veremos en las próximas clases que el calor específico de amorfos indica que la aproximación del fonón independiente es correcta, resultando entonces que el calor específico no es una técnica adecuada para distinguir cualitativamente un amorfo de un cristalino.

Hay otras propiedades que son capaces de distinguir, cualitativa y cuantitativamente el grado de desorden. Dos buenos ejemplos son la resistencia eléctrica y la difracción de rayos X. En ambos casos se trata de la interacción de ondas con los potenciales atómicos. La resistividad eléctrica, ρ , es muy sensible al desorden en cristales. En un cristal perfecto a $T=0$, $\rho=0$; ésto no es más que una consecuencia del teorema de Bloch. Cuando se excita térmicamente al sólido, los electrones interaccionan con el potencial de aquellos átomos que no están en su posición de equilibrio. Esta interacción conecta el sistema de electrones con el de fonones. A temperatura ambiente la mayoría de los metales tienen resistencias del orden de $10^{-6} \Omega \text{ cm}$, mientras que a bajas temperaturas los valores pueden ser tan bajos como $10^{-10} \Omega \text{ cm}$. Este valor residual está determinado por los defectos o impurezas del sistema cristalino. La variación de la resistividad con la temperatura indica, con alta sensibilidad, el desorden causado por los fonones. Un efecto similar es observado con difracción de rayos X. La intensidad de los

picos de Bragg disminuye al aumentar la temperatura, debido a que las excitaciones térmicas provienen de que los átomos no cumplen con la condición geométrica para scattering elástico. Si bien ambos efectos tienen el mismo origen la resistividad es más sensible al desorden que los rayos X. La razón es de fácil comprensión: un electrón en un potencial periódico se propaga sin resistencia salvo en aquellas direcciones en que sufre reflexiones de Bragg. Esto sólo ocurre en el borde de la zona de Brillouin y, por lo tanto, en ciertas direcciones cristalinicas. Sin embargo, en un experimento de transporte eléctrico se mide la contribución de los electrones que siguen, no la de los que se reflejan. Bastaría un sólo electrón que se propague sin interacción para tener resistencia nula. En el experimento de rayos X, por el contrario, se mide la intensidad reflejada, no la transmitida; el desplazamiento de los átomos de su posición de equilibrio por efecto de temperatura es pequeño, y así el efecto en la intensidad reflejada.

En el caso de los metales amorfos ocurre lo contrario. Si consideramos que un amorfo es un conjunto de átomos sin ninguna correlación no habría ninguna estructura en el scattering elástico pero en cuanto apareciera algún ordenamiento cristalino veríamos un cambio cualitativo, picos en el diagrama de difracción. Sin embargo, la variación en la resistividad eléctrica será un porcentaje pequeño sobre la producida por el desorden.

Hemos visto cómo la temperatura, a través de los fonones, aumenta el desorden del sistema. Obviamente no es posible aumentar la temperatura indefinidamente incrementando, con ella, la amplitud de los modos vibracionales excitados. De hecho el material se fundirá y aún antes de fundirse, el sólido se ve afectado por otro tipo de desorden: la aparición de defectos en la red cristalina. Estos defectos son inducidos cuando la energía térmica sobrepasa una cierta barrera de potencial Δ . El proceso ocurrirá con probabilidad $P \approx \hbar \omega_0 e^{-\Delta/kT}$, donde ω_0 es una frecuencia característica del material.

Otra fuente de desorden que hay que tener en cuenta es la entropía de mezcla. Esta se debe a que la totalidad de los materiales amorfos, estables a temperatura ambiente, están formados por más de una especie atómica. Eso hace que en la fase cristalina haya que tener en cuenta la concentración de los componentes. En un sistema binario de átomos A y B la energía libre será función de T , V , C_A , C_B y N donde C_A y C_B son las respectivas concentraciones. Lo cual implica que pueden aparecer diversas energías de unión E_{AA} , E_{AB} y E_{BB} y las respectivas entropías S_{AA} , S_{AB} , S_{BB} , dando origen a las llamadas transformaciones de orden-desorden. En este caso se hace referencia al desorden químico o de especie, aunque se mantiene el orden geométrico (cada átomo está en un sitio de la red). Cuando nosotros nos referimos a desorden para construir sistemas amorfos no solamente pensamos en la destrucción del orden químico sino que debemos pensar que se ha perdido el orden geométrico. Dicho de otra forma, se ha destruido toda correlación de largo alcance. En nuestro lenguaje, desorden significará que los átomos no están en sus sitios geométricos. Sin embargo el desorden ideal, con densidades típicas de sólidos, no es alcanzable. El máximo desorden alcanzado hasta ahora es el típico de líquidos, lo cual implica que el orden de corto alcance se mantiene.

Hemos visto cómo producir desorden en tres formas diferentes: fonones, defectos y de especies químicas. Lo que nos preguntamos es cómo mantenerlo. Nuestro deseo es crear el desorden a temperaturas altas y mantenerlo a temperaturas bajas.

Es obvio que el desorden que hemos discutido corresponde a un estado termodinámicamente en equilibrio, pues se sube la temperatura y se espera todo el tiempo necesario para que se establezca el mínimo en la energía libre. El problema ahora es pasar rápidamente a una temperatura menor tratando de conservar el desorden configuracional, característico de la temperatura de partida. El estado final, si tenemos éxito, será, a lo sumo, un estado de equilibrio metaestable.

Lo dicho indica cuáles deben ser las características de los mecanismos de producción de desorden: resultará conveniente fundir el material y pasar rápidamente al estado sólido.

Voy a mencionar primero las dos técnicas que se están usando en la Argentina. En la facultad de Ingeniería de Buenos Aires se funde una gota de metal y se la deja caer; cuando pasa entre dos bloques metálicos es aplastada por estos. De esta forma se obtienen medallones de algunas centésimas de milímetro de espesor y, dependiendo del material que se utilice, se consiguen muestras que cuando se observan con rayos X presentan diagramas característicos de amorfos. En Bariloche el método de producción consiste en dejar caer un chorro de metal líquido sobre una rueda de cobre que gira a unas 6000 RPM. El metal se solidifica al entrar en contacto con la rueda, obteniéndose como producto cintas metálicas de 10 a 50 μm de espesor. Los diagramas de rayos-X de las cintas indican estructura de líquido, tal como se mencionó en el método anterior. En ambas técnicas las velocidades de enfriamiento son del orden de 10^6 K/seg.

Otras técnicas usuales son: deposición de metal evaporado sobre sustratos enfriados a temperaturas de He líquido, amorfización inducida por daño por radiación, deposición por bombardeo iónico, etc.

Las familias de metales amorfos estables a temperatura ambiente, constituidos por aleaciones binarias, son obtenidas a partir de aleaciones líquidas de Metales de Transición con Polivalentes, Polivalentes con Polivalentes, Metal de Transición con Metal de Transición y Tierras raras con Polivalentes.

Es interesante preguntarse qué tipo de transición es la que ocurre cuando se pasa del estado líquido al sólido amorfo. Debemos recordar que la transición del líquido al sólido cristalino está acompañada por un calor latente. La transición es de primer orden termodinámico. Esto permite sobreenfriar el estado líquido, condición esencial para poder obtener sistemas amorfos. El paso al sistema amorfo consiste

en sobreenfriar el líquido hasta convertirlo en un sólido con el desorden configuracional del líquido. Esto quiere decir que el límite de sobreenfriamiento no está determinado por las propiedades del estado de mínima energía (sólido cristalino) sino por propiedades relacionadas al estado amorfo. La pregunta es si el estado amorfo corresponde a un mínimo local de energía libre o es un estado en evolución constante, con tiempos característicos demasiado largos para ser determinados experimentalmente. Estimo que éste es un problema interesante y fundamental para alcanzar una comprensión de este estado de la materia. Lamentablemente mi conocimiento sobre el tema es muy limitado pero no creo equivocarme si digo que estamos lejos de tener una respuesta.

Es conveniente para finalizar hacer una caracterización empírica de la transformación al amorfo. El volumen específico de los amorfos es menor que el del líquido pero mayor que el del cristalino. Aquí puede establecerse una diferencia entre los amorfos aisladores y metálicos. Los aisladores tienen una densidad que es del orden del 20% menor que la de la fase cristalina. En los metales la diferencia no sobrepasa los pocos por ciento. Otra característica de la transición al estado amorfo es que la viscosidad del líquido sobreenfriado aumenta en muchos órdenes de magnitud. Si se mide la capacidad calorífica del amorfo en función de temperatura creciente se observa un brusco cambio reversible en el calor específico. La temperatura en donde esto ocurre se la denomina T_g , que coincide con aquella a la que la viscosidad se hace tan grande que es difícil de determinar experimentalmente. Otra temperatura que caracteriza el material amorfo es la temperatura de cristalización, la cual puede ser mayor o menor que T_g ; en el último caso T_g es una temperatura inalcanzable experimentalmente.

II. EXCITACIONES EN AMORFOS A BAJAS TEMPERATURAS

II.1. Calor específico y conductividad térmica.

Vamos a ocuparnos del calor específico y conductividad térmica de los sistemas desordenados a temperaturas bajas, $T \ll 10$ K. Veremos que estos experimentos muestran características peculiares al desorden, que motivaron la atención e interés de los investigadores.

Veamos primero, lo que ocurre con un sistema cristalino a bajas temperaturas, $T < \theta_D$. En este caso el modelo de fonones independientes con la relación de dispersión $\omega = vq$ es adecuado y el sólido se comporta, desde el punto de vista de la dinámica de los átomos, como un cuerpo que contiene un gas equivalente al de fotones. En el caso de un gas de radiación sabemos que el calor específico resulta proporcional a T^3 , que es lo que se mide en un sólido cristalino, donde el coeficiente de la dependencia en T está determinado por su temperatura de Debye. La conductividad térmica, κ , tiene una dependencia en temperatura que es fácil de comprender. En una teoría de un gas no interactuante podemos escribir $\kappa = 1/3 C v \lambda$ donde C es la capacidad calorífica, v la velocidad de las partículas, y λ el camino libre medio de los portadores de calor. En los materiales cristalinos, para $T \ll 10$ K, suele encontrarse que $\kappa \sim T^3$; dado que $C \sim T^3$ resulta que λ debe ser constante. Esto no es difícil de entender cuando $T \rightarrow 0$ pues el fonón es cada vez más ideal y los choques son tan raros que, en general, se deben a colisiones con el contorno de la muestra. El efecto de tamaño determina λ , haciéndolo independiente de T y como $v = \text{constante}$, es razonable que la dependencia de κ en temperatura esté determinada por la del calor específico.

En un sólido amorfo, a priori, no esperaríamos grandes cambios. Vimos en la primera clase que la longitud de onda del fonón a bajas temperaturas es grande comparada con la distancia interatómica. Como las variaciones de densidad entre

el sólido y el amorfo no es grande no pensamos que haya cambios cualitativos en cuanto a la dependencia en temperatura.

Es cierto que no nos hemos preocupado de los fonones transversales, cuya contribución es importante en un sólido cristalino. Como un amorfo pierde simetría cristalina, la cual es determinante de la densidad de modos transversales, es razonable pensar que la temperatura de Debye del amorfo disminuirá para tener en cuenta ese ablandamiento de los fonones. Dicho de otra forma, un amorfo recuerda las propiedades del líquido y un líquido es muy blando ante fuerzas de corte. De esto se deduce que la determinación del calor específico del amorfo nos debiera mostrar la misma dependencia en T , que la del cristalino, con un aumento en el coeficiente, reflejando la disminución de θ_D .

Los primeros que llamaron la atención sobre las anomalías que presentaban al calor específico y la conductividad térmica de amorfos, a bajas temperaturas, fueron Zeller y Pohl. Midieron esas propiedades en una variedad de amorfos y mostraron que el comportamiento era característico del estado amorfo. Esta universalidad observada en aisladores estimuló la búsqueda de una explicación general para describir cómo y cuáles son los grados de libertad del sistema desordenado.

Los resultados experimentales para $T < 1K$ pueden resumirse por:

(II 1)

	CALOR ESPECIFICO	CONDUCTIVIDAD TERMICA
Cristalino	$C = \alpha T^3$	$\kappa = AT^3$
Amorfo	$C = \alpha' T^3 + \beta T$	$\kappa = BT^2$

Por encima de 1K el efecto más sobresaliente en el amorfo, es el que muestra la conductividad térmica, con un notorio plateau entre 1K y 10K. El comportamiento se muestra cualitativamente en la Fig. (2.1), es característico de los aisladores y, recientemente, se ha mostrado que el comportamiento descrito es, también, típico de metales amorfos.

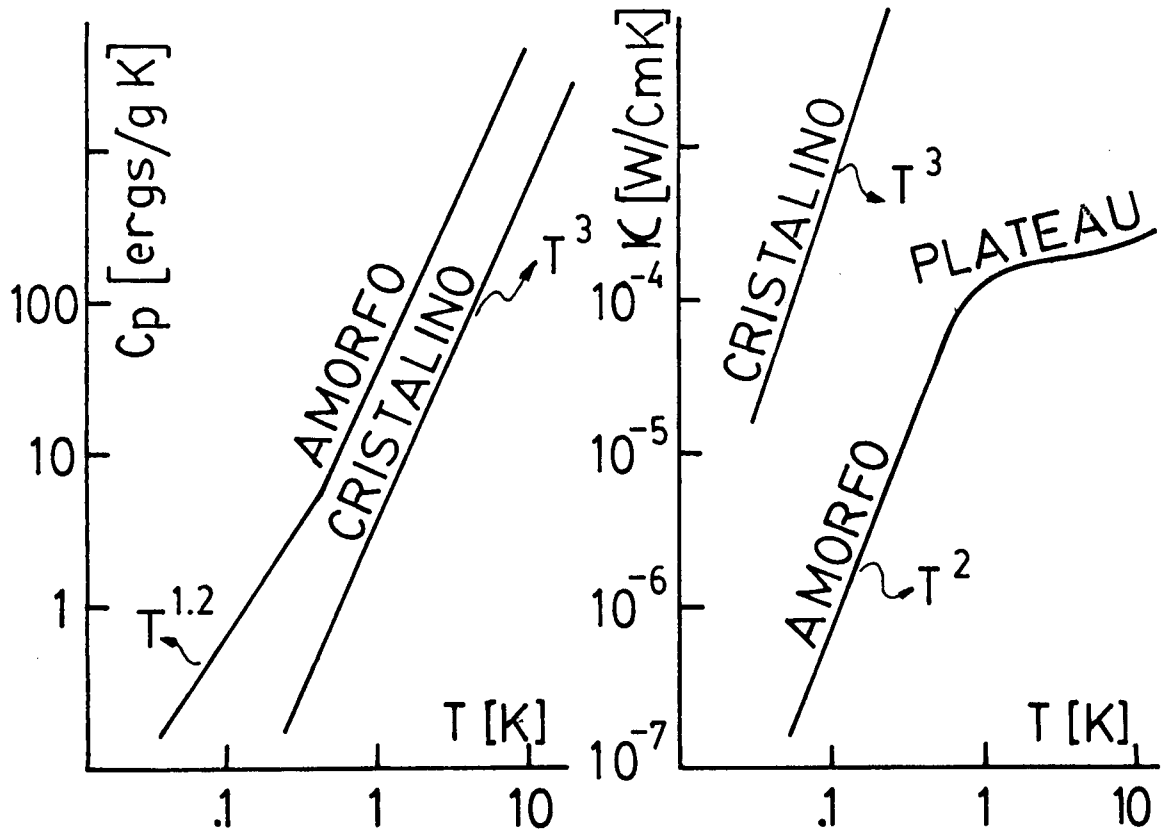


Fig. 2.1

Para facilitar la discusión vamos a expresar el calor específico y la conductividad térmica poniendo en evidencia la contribución de los fonones de distintas frecuencias.

$$C = \int_0^{\omega_D} C(\omega) d\omega ; \quad \kappa = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} C(\omega) v \ell(\omega) d\omega \quad (\text{II } 2)$$

donde $C(\omega) = \partial E(\omega) / \partial T$ y $E(\omega)$ es la correspondiente contribución a la energía interna. Como nos interesa el rango $T \ll \theta_D$ es lícito tomar $\omega_D = \infty$ en los límites de las integrales. Así se obtiene

$$\kappa = \frac{1}{3} C v \ell \approx \frac{k^4}{h^3} \frac{T^3 \ell}{v^2} \quad (\text{II } 3)$$

Vemos que si medimos v (que en el modelo de Debye determina C) y λ en forma independiente los resultados obtenidos para κ nos dirán si los únicos portadores de calor son los fonones, o si otras excitaciones hacen su contribución al transporte de calor. La pregunta se la hicieron Zeller y Pohl y mostraron que el exceso de calor específico medido en amorfos, no contribuye a la conductividad térmica. Es más, fueron capaces de mostrar que los nuevos grados de libertad son localizados y que actúan como centros dispersores de fonones, determinando su camino libre medio.

Si bien es numerosa la literatura sobre este tema vamos a elegir el trabajo y método de análisis hecho por A.C. Anderson en su investigación de las propiedades de amorfos.

Anderson midió la velocidad del sonido de los fonones en el amorfo, con ello fue capaz de calcular C . Su interés era medir λ para mostrar si el transporte de calor era realizado por fonones. En una forma que no discutiremos aquí, introdujo agujeros en sus muestras de tal manera que, para alguna densidad de los mismos, λ estuviese determinado por la distancia entre agujeros. Si al conseguirlo $\kappa \approx T^3$ entonces quedaría demostrado que el término lineal en T en (II 1) no contribuye a κ y que $\lambda \approx 1/T$, o, recordando que en la teoría de fonón dominante $\omega = vq \sim (10^{11}T) \text{ Hz}$, diríamos que $\lambda \approx 1/\omega$.

De esta manera quedó claramente mostrado que los portadores de calor son los fonones y que existen grados de libertad asociados al desorden que contribuyen a la capacidad calorífica y al scattering de fonones. Podríamos ahora describir el experimento de Anderson diciendo que el amorfo, en su experimento, tiene como centros de scattering las excitaciones localizadas propias y/o los agujeros introducidos en la muestra. De esta manera la conductividad para $T < 1K$ queda expresada por

$$\kappa = \left(\frac{1}{\kappa_d} + \frac{1}{\kappa_h} \right)^{-1} \quad (\text{II } 4)$$

donde κ^d tiene en cuenta la interacción de fonones con los grados de libertad localizados y κ^h la interacción con los agujeros.

Si bien (II 4) describe bien los resultados de Anderson para $T < 1K$ de ninguna forma puede describir el plateau que ocurre para $1K < T < 10K$, indicando que es probable que $\ell(\omega)$ sea una función complicada de ω . Anderson propuso una descripción, aunque no una explicación, de la siguiente manera. En la Fig. (2.2) representamos cómo depende el calor específico de Debye en función de ω cuando $\omega < \omega_D$. Basta recordar el calor específico de un gas de fotones para entender la figura. En la misma figura se representa la dependencia de $\ell(\omega)$ sugerida por Anderson. En la zona A para $\omega < \omega_0$ supone $\ell \approx 1/\omega$, en la B una variación muy fuerte de ℓ , $\ell \approx 1/\omega^n$ y en C supone que $\ell = \text{cte}$. Vemos que ω_0 divide el comportamiento de $\ell(\omega)$ en forma drástica. Es conveniente, entonces, escribir:

$$\kappa = \int_0^{\omega_0} C(\omega) \ell(\omega) v \, d\omega + \int_{\omega_0}^{\omega_D} C(\omega) \ell(\omega) d\omega \quad (\text{II } 5)$$

Supongamos por un momento que $\ell(\omega)$ de la zona C sea nulo. En este caso ω_0 actúa como si fuese una frecuencia efectiva de corte y para $\omega > \omega_0$ el sólido se comportará como clásico, con una conductividad independiente de ω ó T . Vemos así que una dependencia como la propuesta para $\ell(\omega)$ describe la zona de bajas temperaturas $T < 1K$ y la zona del plateau. Basta mantener un $\ell = \text{cte}$ en la zona C para obtener un aumento de la conductividad con T después del plateau.

El problema es encontrar qué mecanismos físicos pueden proveer la dependencia $\ell(\omega)$ propuesta. Veremos que existe un modelo para la zona A que explica convenientemente el comportamiento del calor específico, conductividad térmica, atenuación de sonido, etc. Sin embargo el problema del plateau es un tema abierto. No hay seguridad sobre ningún proceso físico que pueda conducir cuantitativamente a una descripción de los datos experimentales. Dejamos esto como algo interesante

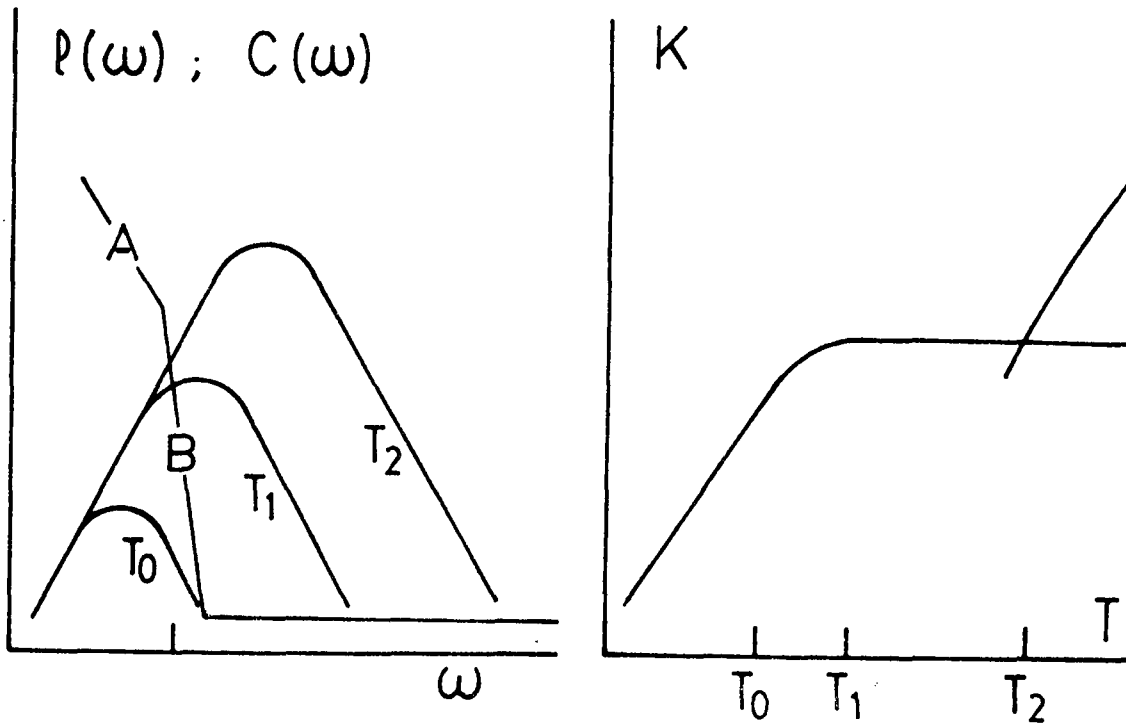


Fig. 2.2

e importante para resolver. Ahora vamos a describir un modelo que es capaz de explicar el comportamiento universal de los amorfos para $T < 1K$.

II. 2. Modelo de dos niveles

Vamos a discutir un modelo desarrollado por P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma por un lado y N. Phillips por otro, en forma simultánea e independiente. El modelo está dirigido a explicar los grados de libertad relacionados con el desorden, que se manifiesta a bajas temperaturas tal como acabamos de discutir. Desde el punto de vista del objetivo del modelo, lo que hay que explicar es por qué el desorden introduce estados localizados y por qué esos estados interaccionan con los fonones. Obviamente este modelo no está

destinado a representar el estado desordenado en sus aspectos generales; al especificar cuál de sus manifestaciones se trata de explicar (por ej. calor específico y conductividad térmica) se induce a simplificar el problema matemático.

El modelo se basa en suponer que existen objetos de masa m y origen desconocido que se colocan en pozos de potencial tal como los indicados en la figura.

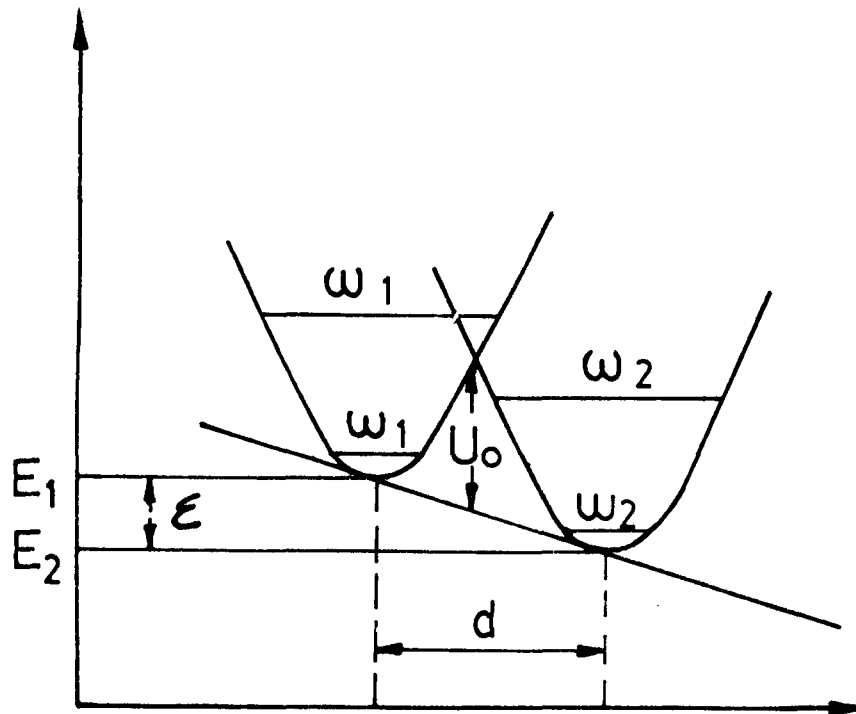


Fig. 2.3

Si los pozos estuviesen infinitamente separados cada uno tendría niveles de energía $\omega_1, \omega'_1, \omega''_1 \dots$ con autofunciones $|1\rangle, |1'\rangle, |1''\rangle \dots$ para el pozo 1 y lo equivalente para el pozo 2. Hasta aquí estaríamos describiendo un sólido cristalino dónde la partícula sería el átomo colocado en un sitio geométrico. La novedad del modelo consiste en que la "cercanía" de los pozos permite la superposición de las funciones de onda correspondientes, con lo cual la partícula gasta un

tiempo finito en cada pozo, dependiendo del peso que tenga cada autofunción en la descripción del par de pozos en particular. Desde ahora podemos adelantar que la simulación del desorden no sólo se realiza al permitir este tipo de estados sino al proponer una amplia distribución de probabilidades de mezclas entre los pozos. Deseo aclarar aquí que el origen de la partícula que ocupa el pozo es desconocido, tanto al tiempo de hacer el modelo como en la actualidad y tal vez sea distinto para distintos tipos de materiales (metales, aisladores, semiconductores). Las otras suposiciones son que en el rango de temperaturas de interés la probabilidad de que se ocupen los estados excitados, ω' , ω'' , es nula y que la distribución de energías $\epsilon = E_1 - E_2 \approx \omega_1 - \omega_2$ se extiende desde cero hasta 300 K o 400 K, energía típica asociada a la temperatura T_g . El hamiltoniano del sistema puede representarse como

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \epsilon & \Delta \\ \Delta & -\epsilon \end{pmatrix} \quad (\text{II } 7)$$

donde $\Delta = \hbar\omega_0 e^{-\lambda}$ con $\lambda \approx \frac{1}{2} \left(\frac{2mV_0 d}{\hbar^2} \right)^{1/2}$, y $\hbar\omega_0$ es una frecuencia típica del problema.

Podemos diagonalizar H_0 y se obtendrá

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} \quad (\text{II } 8)$$

en una nueva base $|a\rangle$, $|b\rangle$, combinación lineal de las originales, con $E = (\epsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}$. En esta representación el sistema consiste de dos niveles separados por una energía E . Esto es parecido, no igual, a un sistema de un spin $1/2$ en un campo magnético. La diferencia está en que el spin está localizado en el sitio de la partícula y aquí la partícula está distribuida entre dos sitios posibles. Formalmente, sin embargo, el problema es idéntico y hablar de dos niveles o de un pseudospín es equivalente.

Evidentemente estamos describiendo un estado localizado, primer objetivo del modelo. Una vez que hemos definido el modelo es trivial el cálculo termodinámico. Es bien conocido el calor específico de un sistema de spines $1/2$ en un campo magnético. Es también cierto que si busco el resultado en cualquier libro de estadística veré que el calor específico tiende a cero más rápido que T , por lo tanto, no describe el resultado experimental que hemos discutido. Lo que ocurre es que la solución se refiere a un sistema de spines en un campo uniforme. Pero recordemos que dijimos que una suposición del modelo es la gran variación posible de ϵ , debido al desorden. Esto es equivalente a suponer que el campo magnético es muy poco uniforme, pudiendo ser nulo en alguna parte de la muestra y muy grande en otra. Será posible de calcular el calor específico de un sistema así si conocemos la probabilidad $P(E)$ de tener estados con energía E . Es fácil mostrar que si tomamos $P(E) = P_0 = \text{cte}$ se obtiene un calor específico lineal en T .

$$C \approx P_0 k^2 T \quad (\text{II } 8)$$

La justificación para tomar $P(E) = P_0$ se basa en que el rango de energías de interés, $1K$, es muy pequeño con respecto a la distribución total de energías posibles, E .

Es interesante detenernos a pensar en lo que estamos diciendo. Vemos que para calcular el calor específico solamente necesito conocer la separación entre niveles y la densidad de estados correspondiente. Sin embargo si pensamos en los orígenes del modelo y nos preguntásemos en los tiempos característicos del sistema cuando lo sacamos de equilibrio (cambiando temperatura por ej.) nos damos cuenta que eso dependerá del detalle de los pozos, separación de niveles y superposición de la función de onda. Comprenderemos que habrá estados que van rápidamente al equilibrio y otros que no, pero cuando medimos calor específico debemos esperar

tanto tiempo como haga falta para que el estado inicial y final correspondan al equilibrio, o sea, todos los estados accesibles contribuyen al calor específico.

Vamos a discutir cualitativamente otras virtudes del modelo. Entre las propiedades a explicar figuraba la posibilidad de interacción de los fonones con los dos niveles. Es natural que esto se manifiesta en el modelo pues un fonón perturba la posición relativa de los pozos de potencial, cambiando la distribución de energía y, eventualmente, el grado de superposición de las funciones de onda. Además, los fonones con energías $\hbar\omega = E$ tendrán la posibilidad de ser absorbidos o emitidos por el sistema de dos niveles, en un proceso resonante. Terminemos esta clase diciendo que ha sido calculada la conductividad térmica, la atenuación de sonido, constantes dieléctricas, etc. Los resultados indican excelente acuerdo cualitativo y cuantitativo con los experimentos.

Seguramente el interés teórico y experimental en este aspecto se centrará, en el próximo futuro, en la identificación de los entes responsables de los estados de dos niveles.

III. TRANSPORTE DE CALOR EN SUPERCONDUCTORES AMORFOS.

En esta charla vamos a discutir los mecanismos que permiten la transmisión de calor en un sistema metálico amorfo. Vamos a elegir el estudio de materiales superconductores porque podremos analizar los procesos típicos en metales cuando la temperatura es mayor que la crítica, T_c , y comprobar que muy por debajo de T_c , un superconductor amorfo se comporta como un aislador cuando nos referimos a sus excitaciones térmicas. Haremos, por lo tanto, un análisis cualitativo de qué es lo que esperaríamos obtener de la conducción térmica, κ , en los dos regímenes $T > T_c$ y $T < T_c$. Antes de encarar ese aspecto debemos darnos cuenta de por qué este tipo de experimentos es de especial interés para una comprensión del alcance de la generalidad del modelo de los dos niveles, TLS. Creo que la demostración de la existencia de TLS en metales es el primer paso importante en la búsqueda del origen microscópico de esos objetos. Hace unos 6 años, la mayoría de los investigadores pensaban que el desorden en metales no estaría vinculado a las características típicas de los aisladores. Creían que la descripción mediante TLS correspondería únicamente al aislador. Si ésto fuese cierto los sistemas de dos niveles estarían conectados a la estructura electrónica que caracteriza la unión covalente. Veremos a continuación que el desorden en metales también induce TLS y que los experimentos de conductividad térmica son adecuados para demostrarlo. En mi opinión esto no excluye que el origen de los TLS esté asociado a la unión covalente en el caso de aisladores o semiconductores. Seguramente el modelo de TLS es suficientemente general como para describir efectos similares producidos por grados de libertad de distinto origen microscópico.

Reveamos muy rápidamente las características del proceso de conducción de calor en los aisladores amorfos. Vimos que los portadores de calor son los fonones y que los procesos de interacción que limitan la conducción térmica son los determi

nados por los TLS, cuando $T < 1$ K. Vimos en (§II.1) que la conductividad $\kappa = BT^2$. El coeficiente B será proporcional a la cantidad de dos niveles efectivos en el proceso de interacción, y por lo tanto proporcional a P_0 , ver (II 8) y proporcional a una constante de acoplamiento M^2 que determina la sección eficaz de scattering del fonón por el sistema de dos niveles. La dependencia en temperatura en un experimento de conductividad térmica nos indica el tipo de interacción de los fonones. Si la dependencia es cuadrática decimos que la interacción es con TLS y el valor del coeficiente nos indicará la efectividad del proceso. Es claro, entonces, que si lo que deseamos es saber si los metales amorfos poseen sistemas de dos niveles bastaría medir la conductividad térmica o el calor específico, en el rango $T < 1$. El inconveniente serio es que al estudiar esas propiedades en un metal no puedo olvidarme de la existencia de otras excitaciones, no localizadas, que contribuyen a esas propiedades, los electrones de conducción.

En un metal amorfo los electrones y fonones transportan el calor, actuando en paralelo.

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_g \quad (\text{III } 1)$$

donde κ_e y κ_g indican las conductividades térmicas debidas a la contribución de electrones y fonones, respectivamente. En (III 1) $\kappa_e \approx C_e v_F \ell$, donde $C_e \approx \gamma T$, calor específico electrónico, v_F es la velocidad de Fermi y ℓ el camino libre medio electrónico, correspondiente al proceso de transporte de calor. Vemos que esta contribución dificultará la interpretación de los resultados, salvo que pueda conseguir que $\kappa_e \ll \kappa_g$, en cuyo caso debería obtener una dependencia T^3 , según (II 1), si el material no tiene TLS y T^2 en caso contrario. Vamos a iniciar la discusión utilizando los resultados de conducción térmica de dos metales amorfos, $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ y $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$. En esta oportunidad muestro los resultados obtenidos en nuestro laboratorio.

En la Fig. (3.1) tenemos la conductividad térmica en función de T para esos metales. En ella vemos los resultados

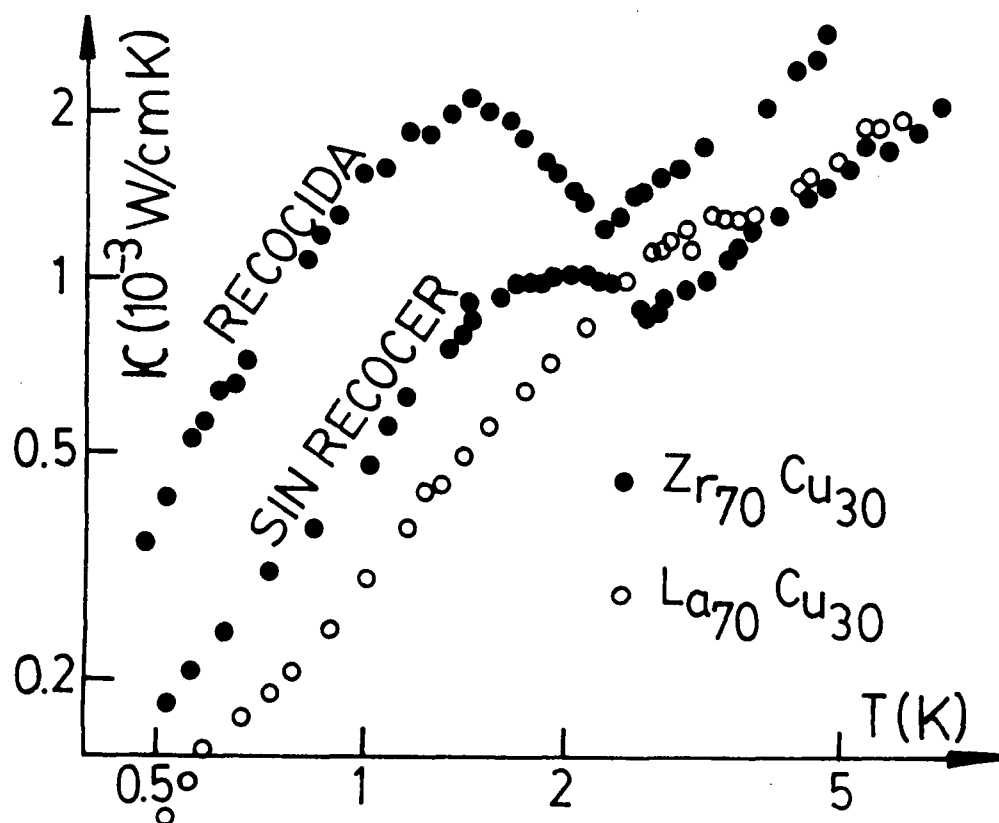


Fig. 3.1

para $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ representados por los puntos sin llenar y todas las otras curvas corresponden al sistema $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$. La conductividad más baja es la de la muestra tal como se obtiene después del enfriado ultrarápido y la otra muestra los efectos causados por tratamientos térmicos a temperaturas menores que la temperatura de cristalización. En todos los casos los diagramas de rayos X de todas las muestras indican que no existe orden de largo alcance. La línea llena representa una dependencia cuadrática en temperatura. Vemos así que la conductividad térmica de estos metales para $T < 1 \text{ K}$ queda bien representada por la expresión (III 1) si $\kappa_e = 0$ y $\kappa_g = BT^2$. Veremos enseguida que este resultado es consistente con el hecho de medir κ cuando $T < T_c$. También podemos observar estructura cerca de la temperatura crítica en $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ y con menos

nitidez en el $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$. Esto indica que la transición superconductora puede ser detectada en estos experimentos, lo cual nos dice que el sistema de electrones participa de las propiedades termodinámicas del material en $T=T_C$. De estos resultados concluimos que si $T \ll T_C$ la conducción es fonónica y que, debido al estado desordenado del metal la interacción es con el sistema de dos niveles; vale decir, un metal superconductor para $T \ll T_C$ se comporta como un dieléctrico. Como este resultado es bien conocido para metales cristalinos podemos concluir que un sistema desordenado superconductor a bajas temperaturas se comporta como un dieléctrico amorfo, poniendo de manifiesto la existencia de excitaciones localizadas, similares a las encontradas en materiales aisladores.

Antes de analizar por qué se comportan así los superconductores notemos un hecho importante. Hemos dicho que las diversas curvas en (3.1) corresponden a tratamientos térmicos realizados a temperaturas menores que la temperatura de cristalización. Es interesante notar que la dependencia de κ sigue siendo T^2 pero el valor absoluto crece con el recocido. Las mediciones se complementan con mediciones de difracción de rayos X que muestran que el sistema permanece en estado amorfo, resultado consistente con la dependencia $\kappa = BT^2$. Vemos que el tratamiento térmico produce una relajación en el sistema que es capaz de modificar el número de centros de scattering (TLS). Si suponemos que la matriz de interacción no se modifica con el tratamiento térmico resulta que la densidad de TLS cambia, en forma controlada, en un factor cuatro. Veremos más adelante que de esta manera podremos relacionar la variación de la densidad de los sistemas de dos niveles con otras propiedades características del material.

Vamos a detenernos brevemente en la descripción del montaje experimental que permite la obtención de estos resultados. El rango de temperaturas se consigue mediante un crióstato de He^3 , con una temperatura mínima de 0.4 K. La dificultad experimental más seria reside en que las muestras con un área aproximada de 10^{-4} cm^2 y un largo de pocos milímetros

tiene una conductancia similar a la de un hilo de coser. El método que utilizamos es el tradicional: un extremo de la muestra está unido a un baño térmico mantenido a temperatura constante y por el otro se introduce el calor con un calefactor eléctrico. El gradiente de temperatura se determina mediante dos termómetros, de resistencia de carbón, colocados convenientemente. Resulta obvio que una de las mayores precauciones que debemos tomar es minimizar la conductancia de los cables eléctricos de medición, en paralelo con la muestra. Como la potencia utilizada para medir κ es del orden de 10^{-9} watts el instrumental electrónico debe utilizarse con potencias disipadas en los termómetros que no superen 10^{-11} watts. El experimento se controla con una computadora. La dispersión por punto es de 2% y el valor absoluto se mide con un 10% de error, proveniente del error en la determinación del factor geométrico.

Vamos a analizar una de las curvas ya que el tratamiento de los datos es equivalente para todas. Tenemos por ejemplo la de $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ antes de recocer. En general la conductividad deberá expresarse por (III 1). Sin embargo recordemos que el material se hace superconductor, $T_c \approx 2.7$ K. La pregunta es, qué ocurre por encima y por debajo de T_c ? Recordemos que el objetivo es determinar κ_g para saber si en un metal desordenado existen o no excitaciones descriptas por sistemas de dos niveles. Para ello debemos medir o conocer κ_e para descontarla del dato experimental, κ . La propia naturaleza del sistema desordenado metálico nos provee de un medio que, aunque no está verificado, parece adecuado para determinar κ_e , en forma indirecta. Sabemos que si el camino libre medio electrónico que interviene en el proceso de conducción térmica es el mismo que el que caracteriza el transporte de electricidad vale la relación de Wiedemann-Franz $\kappa_e/\sigma T = L$, donde $L=2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ es el número de Lorenz y σ la conductividad eléctrica. Esta relación se cumple en los metales cristalinos a temperaturas tales que los procesos de scattering de electrones sean elásticos (choques con defectos o impurezas).

Nosotros supondremos que el choque con el desorden es elástico y que, por lo tanto, la medición de σ puede ser utilizada para obtener κ_e . Hecho esto y medido κ obtenemos nuestro objetivo $\kappa_g = \kappa - \kappa_e$. Si bien la suposición realizada no está verificada debemos recordar que pese a que parece altamente probable que el scattering electrónico sea elástico no debemos olvidar que será necesario una revisión de los conceptos fundamentales que rigen el transporte eléctrico cuando el camino libre medio resulta ser del orden de la distancia interatómica. Es probable que esa revisión conduzca a predecir desviaciones de la relación que estamos usando. Sin embargo la contribución de κ_e en un amorfo no es determinante de la total, tal como lo es en el cristalino y errores en la determinación de κ_e no debieran modificar fundamentalmente el comportamiento cualitativo de κ_g .

Obtenido κ_g nos preguntamos si con ello finalizó nuestro objetivo. De hecho no, porque nos damos cuenta de que los fonones, portadores de calor que determinan κ_g , no sólo tienen el desorden como centros de scattering sino que los electrones del metal, a través de la interacción fonón-electrón, pueden competir con el desorden en la dispersión de fonones. Veremos ahora que la utilización de materiales superconductores no sólo nos permite determinar la contribución del desorden a la conductividad térmica sino que nos provee de útil información referente a los procesos de interacción fonón-electrón en sistemas amorfos. Para describir ambos procesos de scattering (desorden/electrón-fonón) colocados en serie utilizamos

$$\frac{1}{\kappa_g} = \frac{1}{\kappa_d} + \frac{1}{\kappa_e} \quad (\text{III.2})$$

donde κ_g^d y κ_g^e son las contribuciones por interacción de los fonones con el desorden y los electrones respectivamente.

Esto nos dice que necesitamos medir κ_g^e para obtener, finalmente κ_g^d . Para conseguir esto vamos a analizar qué pasa por debajo de T_c . Lo primero que debemos tener en cuenta es que la transición superconductora afecta al sistema electrónico y que lo que observamos es la conductividad térmica total según expresión (III 1). Vemos que habrá dos términos en κ afectados por la modificación de las propiedades electrónicas κ^e y κ_g^e .

Como la transición superconductora afecta sólo al conjunto de electrones, tratemos de describir qué ocurre en esta transición de fase para comprender lo que pasa con la conducción térmica. En la transición superconductora los electrones se condensan en un estado de entropía nula que está separado de los estados excitados por un "gap" en la densidad de estados. Todas las propiedades termodinámicas quedan determinadas por las excitaciones del sistema, las propiedades de conducción eléctrica (por lo menos a frecuencia muy baja) están caracterizadas por la respuesta de la parte condensada. A temperatura nula todos los electrones están en la fase condensada; a medida que se levanta la temperatura parte del condensado se "evapora" pasando a estados excitados con energía mayores que el gap. El hecho de la existencia de un gap, Δ , da características peculiares a la dependencia en temperatura de las propiedades termodinámicas. Como la transición en T_c es de segundo orden la entropía del estado superconductor y del normal deben ser iguales, para lo cual el gap se hace cero en T_c y toma el valor máximo en $T=0$. Los electrones que conforman el estado condensado no pueden conducir calor pues para hacerlo deberían interactuar con el baño de fonones a través de un proceso disipativo, el cual está inhibido por la presencia del gap, dando como resultado el transporte de corriente eléctrica sin disipación. La teoría microscópica, BCS, nos provee de expresiones matemáticas adecuadas para describir cómo cambia κ_s^e por debajo de T_c . Evidentemente esperaremos una dependencia fuerte en T debido a

la presencia de $\Delta(T)$. Es usual expresar κ_s^e en función de la conducción en el estado normal κ_n^e

$$\kappa_s^e = \kappa_n^e f(T/T_c, \Delta(T)/kT) \quad (\text{III } 3)$$

la función f es la que provee la teoría y es obvio que para $T \rightarrow 0$, $f \rightarrow 0$ pues $kT \ll \Delta(T)$ y todos los electrones van exponencialmente con T al estado fundamental. Esto nos dice que para $T \rightarrow 0$, $\kappa_s^e \rightarrow 0$ y $\kappa \approx \kappa_g$ en (III 1). Este resultado se verifica en los materiales cristalinos, donde para $T > T_c$, $\kappa^e \gg \kappa_g$ y para $T \rightarrow 0$, $\kappa \approx \kappa_g$, mostrando la dependencia típica indicada en (II 1). Vemos entonces que para $T \rightarrow 0$ tendremos κ_g . Como la función f en (III 3) es continua y decreciente la transición superconductor debería caracterizarse por una disminución de κ en T_c . Nuestros datos, sin embargo, indican un aumento en κ . Lo que ocurre es que no hemos analizado el término que corresponde a κ_g^e en (III 2). El término κ_g^e es la contribución a la conducción por fonones debida al scattering con electrones. Pero para $T < T_c$ el número de electrones que contribuyen al estado excitado disminuye y dijimos que esos son los únicos que pueden interactuar con los fonones, por lo cual para $T \rightarrow 0$ la interacción debe tender a cero. En general se puede escribir

$$\kappa_{gs}^e = \kappa_{gn}^e g(T/T_c, \Delta(T)/kT_c) \quad (\text{III } 4)$$

y como la interacción se anula para $T \rightarrow 0$ resulta $g \rightarrow \infty$, con lo cual, de (III 2) vemos que en un superconductor para $T \rightarrow 0$ tendremos $\kappa_g = \kappa_g^d$ (si es el desorden el scattering dominante) una vez congelados los electrones. Pero eso es lo que buscamos y lo que nos permite entender porqué nuestro material para $T \rightarrow 0$ tiene $\kappa = BT^2$, mostrando que el TLS caracteriza también el desorden en metales.

En la Fig. (3.2) tenemos resumido lo que hemos dicho. La línea llena indica κ_e , obtenida a partir de la ley de

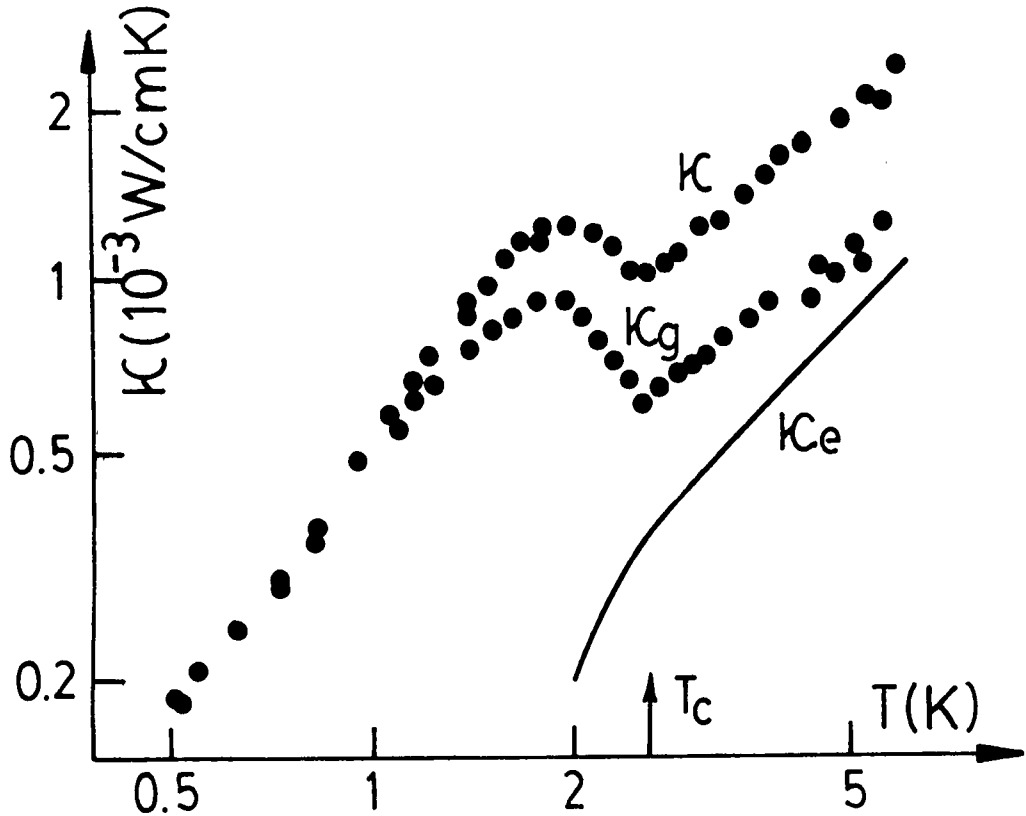


Fig. 3.2

Wiedeman-Franz, utilizando la conductividad eléctrica. Para $T < T_c$ se muestra la disminución de κ_e dada por la expresión teórica de BCS para f en (III 3). Esta expresión ha sido verificada en muchos experimentos con materiales cristalinos. En nuestro caso la debemos aceptar como válida para calcular κ_g a partir de (III 1). El resultado queda demostrado en la misma figura. Vemos que κ_g aumenta por debajo de T_c , indicando el aumento de g , en la expresión (III 4).

Los resultados muestran que la unión covalente no es condición indispensable para la existencia de sistemas de dos niveles. Resultados similares a estos que hemos mostrado fueron también obtenidos en Estados Unidos de Norteamérica, Francia y Alemania.

Vamos a tratar ahora de entender qué ocurre en $T > T_c$. Es curioso ver que, a diferencia de lo que ocurre en aisladores no se observa el plateau que mencionamos en la clase anterior.

Recordemos que el plateau era característico de la conducción por fonones en aisladores κ_g , para $T > 1$ K. La pregunta que nos hacemos es si existe también un plateau en κ_g para los metales. Lamentablemente Lonheysen se hizo la misma pregunta que nosotros y obtuvo antes la respuesta. Su objetivo era obtener κ_g^d en todo el rango de temperaturas. Para ello no solamente midió κ en estado superconductor sino que, en el mismo rango de T , midió κ en estado normal, mediante la aplicación de un campo magnético suficientemente grande. Con estas mediciones y utilizando (III 2), en el límite $T \ll T_c$ donde $\kappa_g = \kappa_g^d$ en el estado superconductor, pudo determinar κ_g^e en función de T . Estos resultados mostraron que $\kappa_g^e \propto T$, de acuerdo a predicciones de Pippard, aplicables al caso en el que el camino libre medio electrónico es menor que la longitud de onda del fonón, adecuado al caso que estamos tratando. El paso siguiente fue suponer que la dependencia en temperatura se mantiene hasta $T \approx 10$ K. Con esta suposición y usando (III 1) y (III 2) pudo calcular κ_g^d en todo el rango de T , encontrando que también el plateau caracteriza la conducción térmica por fonones en metales amorfos. Resultados obtenidos en forma similar en nuestras muestras están indicados en la Fig. (3.3).

Tal vez la contribución más importante hecha por nosotros en este tema es haber mostrado que las diversas suposiciones que se han hecho para obtener la curva de la Fig.(3.3) son consistentes con un nuevo resultado que redondea la explicación de todo el proceso de cálculo. Para ello recordemos que en todo el proceso de datos la expresión (III 4) no ha sido utilizada. Nuestra intención es utilizar los valores

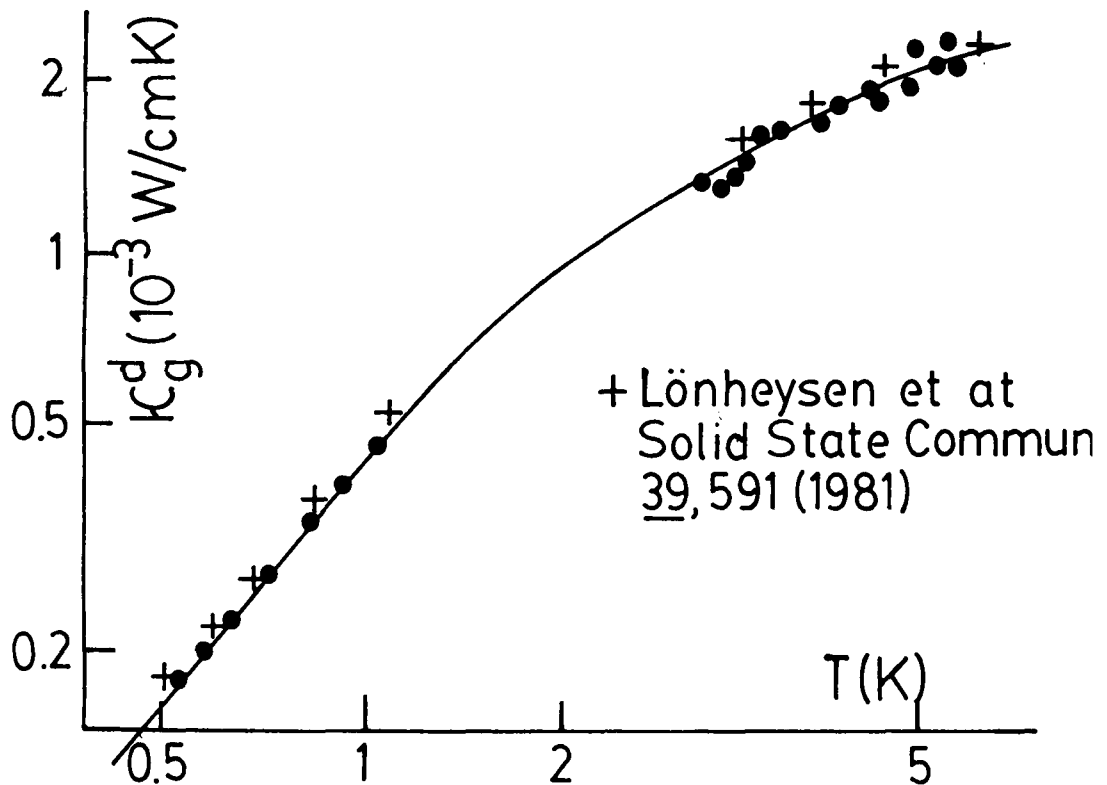


Fig. 3.3

los valores de κ_g^d , de la Fig.(3.3), junto con los valores de κ_g para obtener κ_g^e por debajo y por encima de T_c . La Fig. (3.4) muestra el resultado obtenido donde se pone de manifiesto el rápido incremento de κ_g^e por debajo de T_c . Pero la curva por debajo de T_c no es más que la que debería representar la expresión (III 4). Como la teoría BCS calcula la función g lo podemos representar en la misma figura, donde el único parámetro es $2\Delta(0)/kT_c$ y vemos que el mejor acuerdo se obtiene para $2\Delta(0)/kT_c = 3.8$, lo cual está en perfecto acuerdo con resultados de calor específico para este material. En realidad el acuerdo es asombroso, en particular porque, en base a mi conocimiento, es la primera vez que se hace una verificación de la teoría de BCS en este límite. Es

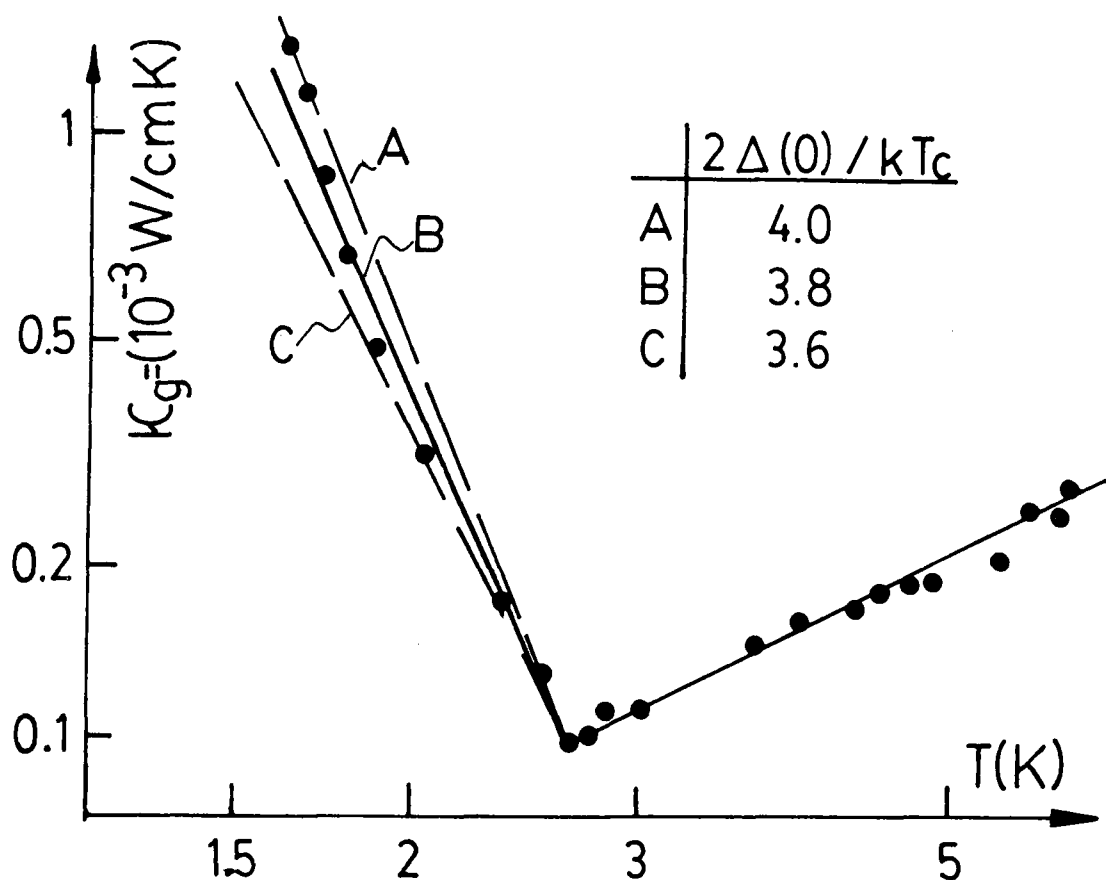


Fig.3.4

necesario recordar que para obtener κ_g^e experimental hemos usado la aditividad de los procesos de scattering, expresión (III 1); la ley de Wiedemann-Franz y la teoría de BCS para la función f en (III 3). Tal vez la pregunta sea porqué el acuerdo es tan bueno? ¿Qué es lo que justifica la utilización de tantas aproximaciones que nunca se pensaron como válidas en los límites de caminos libres medios tan pequeños?

IV. RESISTENCIA ELECTRICA EN METALES AMORFOS

IV.1. Características fundamentales

El comportamiento de la resistividad eléctrica de un metal amorfo es una de las características más importantes de estos materiales. A diferencia de lo discutido para la conductividad térmica, donde nos referimos a un reducido rango en temperaturas, el interés en la resistividad eléctrica lo extenderemos a todo el rango de temperaturas donde puede conservarse el estado desordenado.

Una característica común a los metales desordenados es su alta resistividad eléctrica y suave dependencia en temperatura. En algunos casos la dependencia es anómala (una disminución en temperatura induce un aumento de la resistencia). En la Fig. (4.1) mostramos un ejemplo típico, en este caso es la resistividad, ρ , de $Zr_{70}Cu_{30}$.

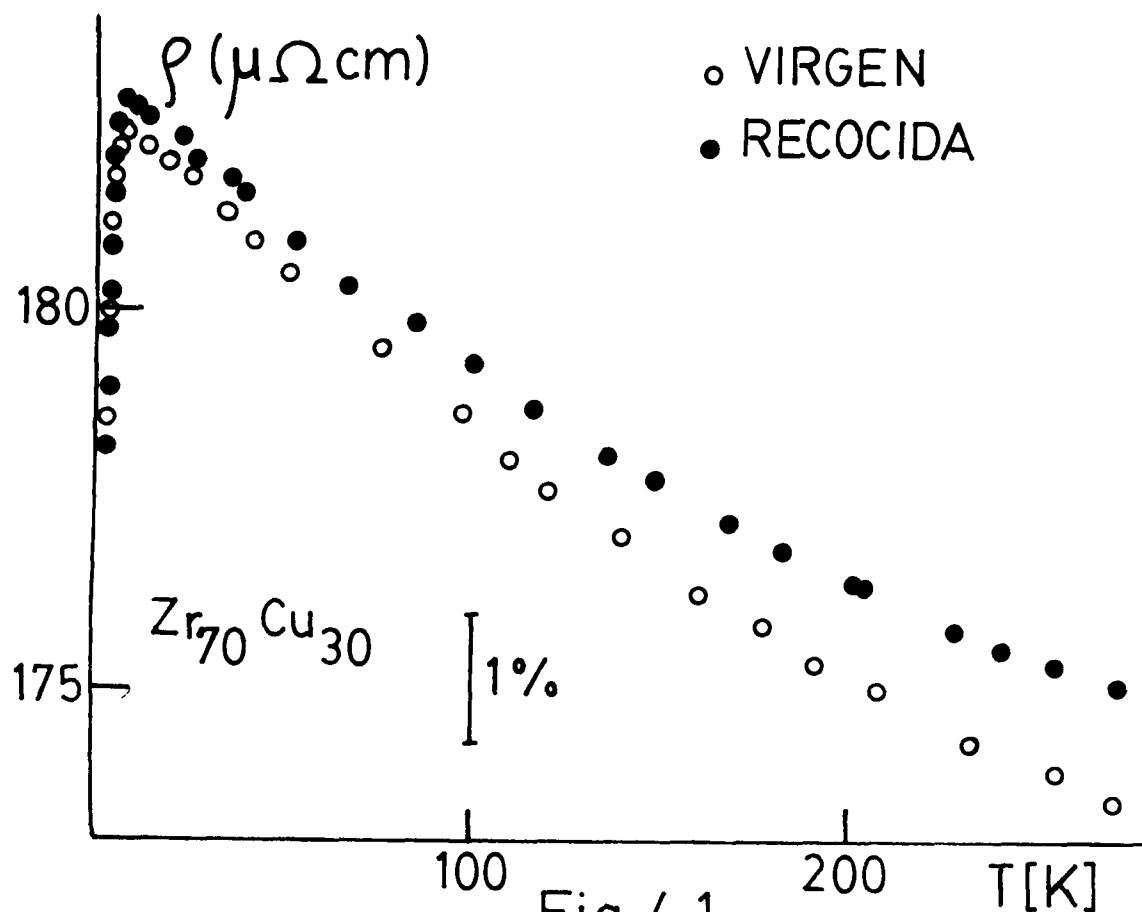


Fig. 4.1

La disminución de ρ a bajas temperaturas está asociada a la transición superconductora.

En un metal cristalino, razonablemente ordenado, la resistencia disminuye rápidamente con T y la variación puede ser de varios órdenes de magnitud. Esto difiere marcadamente con lo que ocurre en los amorfos, donde la variación total no excede los pocos por ciento.

Vamos ahora a detenernos en una característica que fuera señalada por Mooij hace algunos años y que ha recibido, recientemente, considerable atención. En general la resistividad puede expresarse por

$$\rho(T) = \rho(0) + \alpha f(T) \quad (\text{IV } 1)$$

de esta forma se destaca una contribución a $T=0$, resistencia residual, y otra parte que representa la variación con temperatura.

En un metal ordenado $\rho(0)$ se relaciona con la existencia de impurezas y/o defectos y $\alpha f(T)$ representa el scattering de los electrones con los fonones. Estamos expresando la resistividad como la contribución de dos términos independientes. Esta aproximación es la denominada regla de Mathiessen y es válida cuando la interacción del electrón con cada centro de scattering es independiente de la existencia de otro tipo de centros. Bajo esta aproximación α es independiente de $\rho(0)$. En los metales ordenados las desviaciones experimentales de la regla de Mathiessen son pequeñas y la independencia de las secciones eficaces de scattering puede tomarse como una buena aproximación.

En los materiales amorfos se observa que α es una función de $\rho(0)$. Lo que resulta más interesante e importante es que α cambia de signo según que $\rho(0)$ sea mayor o menor que $150 \mu\Omega\text{cm}$. Esto es, $\alpha < 0$ si $\rho(0) > 150 \mu\Omega\text{cm}$ y $\alpha > 0$ si $\rho(0) < 150 \mu\Omega\text{cm}$.

Notemos aquí que un material cristalino como Cu tiene una resistividad a temperatura ambiente que es casi dos órdenes de magnitud menor que el valor límite $\rho(0) = 150 \mu\Omega\text{cm}$. Esta acotación es fundamental pues el valor negativo de α parece estar relacionado al valor absoluto de ρ y no al hecho de que el material sea amorfo o no. Ocurre que en amorfos la resistividad es alta. De hecho, el trabajo de Mooij mostró que la anomalía presentada por α cuando $\rho(0) = 150 \mu\Omega\text{cm}$ es independiente del tipo de material. Se ha comprobado en compuestos A-15, en óxidos metálicos y en amorfos. Vemos así que los materiales de alta resistividad violan la regla de Mathiessen. La correlación entre α y $\rho(0)$ ha dado lugar a la denominada regla de Mooij. Pese a que se han realizado esfuerzos teóricos tratando de explicar esta regla empírica no hay una teoría satisfactoria que contemple los distintos aspectos asociados al transporte eléctrico.

IV.2. Modelos Teóricos

En primer término vamos a mencionar, sin entrar en detalle, una teoría asociada al caso específico de los sistemas desordenados. Esta teoría recuerda (ver § II.2) que el sistema amorfo presenta nuevos grados de libertad que denominamos sistemas de dos niveles. Estos estados, semejantes a los descritos por un spin $s = 1/2$, pueden interactuar con el spin del electrón a través de una interacción tipo Kondo. En esta teoría hay suficientes parámetros como para ajustar los datos experimentales en forma aceptable. Sin embargo, la interpretación física de esos parámetros es muy dudosa. En particular la teoría solamente explica la dependencia negativa de α y no predice ni explica porqué α puede hacerse positivo, aunque el material siga siendo amorfo o altamente desordenado. Los resultados obtenidos en nuestro laboratorio, creo que son los primeros que muestran en forma concluyente

que $\alpha < 0$, en $Zr_{70} Cu_{30}$, no está relacionado con la densidad de estados de dos niveles. Ya vimos que mediante tratamientos térmicos podemos cambiar esa densidad (medida con la conductividad térmica) en un factor mayor a tres. El efecto Kondo predice que la resistividad eléctrica cambia en proporción directa a la variación de esa concentración; los resultados de Fig. (4.1), indican que la variación es menor que el 1%.

Otro modelo que, en mi opinión, es más atractivo pero que no conozco con la profundidad necesaria para discutirlo está basado en los efectos de localización producidos por el desorden. Es evidente que estamos en el régimen metálico y que el nivel de Fermi no está en la zona de localización pero será interesante observar el desarrollo de teorías que consideren los efectos precursores de la localización. Estas serán teorías que contemplarán los dos regímenes, metálico y aislador, en forma natural. Un dato experimental importante que apoya este tipo de teorías es que, si se utilizan expresiones standard para la conductividad, se obtiene un camino libre medio electrónico del orden de la distancia interatómica. Esa es la menor distancia que puede recorrer un electrón sin chocar y, como veremos, muestra la necesidad de fundamentar cuidadosamente cualquier teoría que quiera tener en cuenta interacciones tan fuertes.

La tercera teoría, que discutiré con mayor detalle, es la teoría de transporte de Ziman para líquidos, adaptada para los sistemas amorfos. Se supone que los electrones son libres, ondas planas caracterizadas por un vector de onda $\vec{k}$. Para analizar la contribución de cada estado $\vec{k}$ al proceso de conducción es necesario definir una función $f_{\vec{k}}(x, t)$ que indica la probabilidad ó peso con que contribuye el estado. Dicho de otra forma, nos da la probabilidad de ocupación del estado. Si no pensamos con cuidado diríamos que $f_{\vec{k}}$ es la distribución de Fermi, sin embargo no es así pues estamos considerando un proceso de no equilibrio. De hecho la función de Fermi es simétrica en $|k|$ y por lo tanto describe un estado

de corriente nula, tal como corresponde al equilibrio termodinámico. Como nos va a interesar solamente el proceso eléctrico supondremos que la densidad de electrones es uniforme y por lo tanto $f_{\vec{k}}$ no dependerá de x .

Vemos así que la función f está definida en el espacio de los impulsos y puede depender del tiempo t . Para describir el transporte eléctrico necesitamos de algún instrumento matemático que nos describe como varía f con $\vec{k}$ y con t cuando hay una fuerza que actúa sobre los electrones. Esta es la ecuación de Boltzmann que expresa

$$\frac{df_{\vec{k}}}{dt} = \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} + \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} \quad (\text{IV } 2)$$

como $\hbar \vec{k} = \vec{p}$ (impulso), las fuerzas son $\vec{F} \sim d\vec{k}/dt$. Las fuerzas son exteriores, en nuestro caso será un campo eléctrico tal que $\vec{F} = -e\vec{E}$. Si los electrones no sufren colisiones la mecánica nos fija las trayectorias y si conocemos el estado de los electrones en un tiempo t_0 podremos predecir su trayectoria en el tiempo. Sin embargo eso no es cierto, cada electrón puede ser sacado o metido en una trayectoria por colisiones. Lo que llamamos colisiones son aquellas fuerzas, interiores al sistema, que actúan sobre las partículas pero que no sabemos describir formalmente. Esas interacciones son las mismas que permiten definir el estado de equilibrio cuando $F=0$. El término que describe el efecto de las colisiones se introduce en la ecuación (IV 2) y tiene la siguiente forma

$$\left. \frac{df_{\vec{k}}}{dt} = \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{\text{col}} = \int f_{\vec{k}'} P_{\vec{k}\vec{k}'} d\vec{k}' - \int f_{\vec{k}} P_{\vec{k}\vec{k}'} d\vec{k}' \quad (\text{IV } 3)$$

donde $P_{\vec{k}\vec{k}'} = P_{\vec{k}',\vec{k}}$ mide la probabilidad de transición de un electrón caracterizado por $\vec{k}$ a $\vec{k}'$ y viceversa. El segundo

miembro de (IV 3) nos indica cuantos electrones entran o salen del estado $\vec{k}$. Cuando entran los mismos que salen no puede haber corriente, decimos que la solución es la de equilibrio $f_{\vec{k}} = f_{\vec{k}}^0$, para lo cual $F=0$ necesariamente, implicando que $\partial f_{\vec{k}}^0 / \partial t = 0$. En general escribiremos

$$f_{\vec{k}} = f_{\vec{k}}^0 + g_{\vec{k}} \quad (\text{IV } 4)$$

donde $g_{\vec{k}}$ mide la separación de equilibrio del sistema. Entre las posibles soluciones de (IV 3) habrá una que cumple que $\partial f_{\vec{k}} / \partial t = 0$ para $f_{\vec{k}} \neq f_{\vec{k}}^0$. En este caso $F \neq 0$ pero implica que hemos esperado suficiente tiempo como para que el sistema sea estacionario, aunque esté fuera de equilibrio. Vamos a proponer una solución sencilla, no siempre válida, para la ecuación (IV 3). Supondremos que si en $t = t_0$ hacemos $F = 0$, $f_{\vec{k}} \rightarrow f_{\vec{k}}^0$ en forma exponencial, esto es

$$\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} = \frac{\partial f_{\vec{k}}^0}{\partial t} + \frac{\partial g_{\vec{k}}}{\partial t} = -\frac{g_{\vec{k}}}{\tau} \quad (\text{IV } 5)$$

donde τ es un tiempo de relajación. Como $\partial f_{\vec{k}}^0 / \partial t = 0$ por definición de equilibrio (IV 5) indica que la variación temporal es proporcional a la separación de equilibrio con una constante característica del sistema en estudio.

En el caso de electrones sometidos a una fuerza, $-e\vec{E}$, es conveniente reescribir (IV 5) en la forma

$$\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} - \frac{\partial f_{\vec{k}}^0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} e \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{E} = -\frac{g_{\vec{k}}}{\tau} \quad (\text{IV } 6)$$

En (IV 6) se ha utilizado que $\vec{v} = \partial \epsilon_{\vec{k}} / \partial \vec{k}$ y como buscamos una respuesta lineal se ha reemplazado $f_{\vec{k}}$ por $f_{\vec{k}}^0$ en el segundo término de la izquierda. En el estado estacionario la (IV 6)

muestra que $f_{\vec{k}}$ es asimétrica y que asociada al estado $\vec{k}$ hay una corriente tal que

$$\vec{J} = \sum_{\vec{k}} \vec{J}_{\vec{k}}, \quad \vec{J}_{\vec{k}} = f_{\vec{k}} \text{ e } \vec{v}_{\vec{k}} \quad (\text{IV } 7)$$

donde $\vec{J}$ es la densidad de corriente. La solución de (IV 6) muestra que $J_{\vec{k}}$ es proporcional a la perturbación $\vec{E}$ y al tiempo de relajación y que los estados importantes son aquellos que se encuentran sobre la superficie de Fermi.

El parámetro que deberá determinarse experimentalmente es el tiempo entre "colisiones", τ . Este tiempo es inversamente proporcional a la probabilidad de que exista un choque. Esta probabilidad se compone de dos partes, una relacionada exclusivamente a la mecánica del problema. Será la probabilidad cuántica de que dado un electrón en un estado $\vec{k}$ sea transferido a un estado $\vec{k}'$. Esta probabilidad estará dada por la regla de oro $Q^2(\theta) \approx \langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle^2$. Lo que nos falta es saber si tenemos la posibilidad de tener ocupado el estado $\vec{k}$ y desocupado el $\vec{k}'$; eso es lo que nos da la estadística a través de la función de probabilidad. En la aproximación tiempo de relajación, scattering débil y elástico, se encuentra

$$\frac{1}{\tau} = \int_{\Omega} (1 - \cos\theta) Q^2(\theta) d\Omega' \quad (\text{IV } 8)$$

donde la importancia de cada uno de los términos puede deducirse de la figura (4.2).

En el caso de electrones libres

$$Q_{\vec{k}\vec{k}'}(\theta) = \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} V(r) d^3r \quad (\text{IV } 9)$$

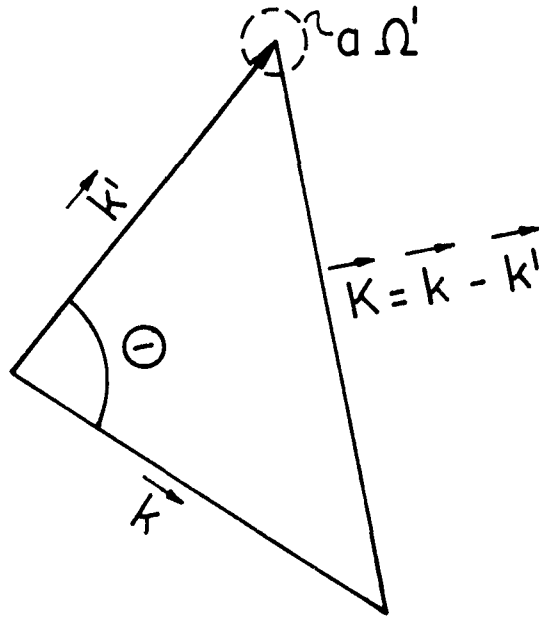


Fig. 4.2

$V(r)$ es el potencial efectivo de interacción o pseudopotencial y en él se reflejarán las propiedades de simetría del material que se estudie

$$V(\vec{r}) = \sum_{\ell} V(\vec{r} - \vec{r}_{\ell}) \quad (\text{IV } 10)$$

La interpretación geométrica de (IV 10), donde se ha supuesto que el potencial proviene de la suma de potenciales que responden a un orden de largo alcance, solamente afectado por los desplazamientos, $\vec{u}_{\ell} = \vec{r}_{\ell} - \vec{r}$, causados por la excitación térmica, queda clara en la Fig. (4.3). Es evidente que $C_{\vec{k}\vec{k}'}$ contendrá la información que distingue un amorfo de un cristalino, como así también la influencia causada por el

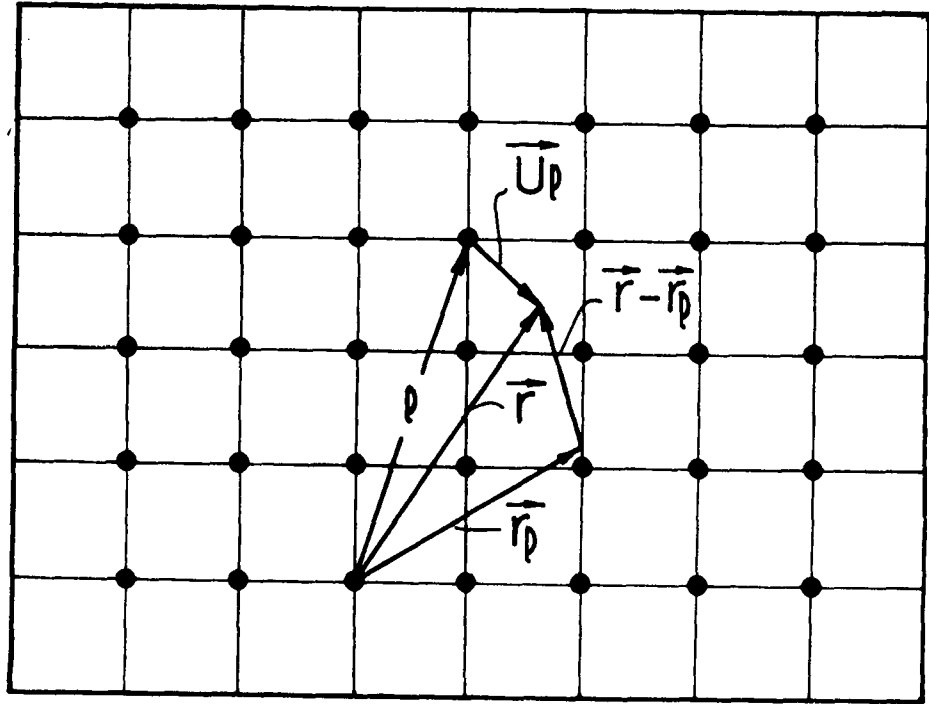


Fig. 4.3

desorden inducido térmicamente ($u_\ell \neq 0$). Reemplazando $V(r)$ en (IV 9) encontramos

$$Q_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{V(\vec{k})}{N} \sum_{\ell} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell}} \quad (\text{IV } 11)$$

donde $V(\vec{k}) = N \int V(\vec{r} - \vec{r}_{\ell}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_{\ell})} d\vec{r}$ y N es el número de electrones por unidad de volumen. Las propiedades de simetría se manifiestan a través del factor $\sum_{\ell} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell}}$.

En consecuencia

$$\rho \sim Q^2_{\vec{k}\vec{k}'} \sim \left| \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\vec{l}}} \right|^2 = S(\vec{k}) \quad (\text{IV } 12)$$

queda así definido el factor de estructura del material, $S(\vec{k})$, cantidad con la que están familiarizados todos los que se interesan en las propiedades de simetría del material. Vemos también que no todos los $\vec{k}$ tendrán igual peso. Como el scattering es elástico solamente interesarán los procesos para ($|K|/2$) cerca del valor de Fermi y el ángulo θ deberá ser lo mayor posible, según (IV 8), para que la contribución sea importante, o sea interesa el scattering de ángulo grande.

Es importante recalcar que $S(\vec{k})$ cambiará con temperatura pues, si tenemos un material ordenado, en $T=0$, $\vec{r}_{\vec{l}} = \vec{l}$ y si $T \neq 0$ $\vec{r}_{\vec{l}} = \vec{l} + \vec{u}_{\vec{l}}$. En el primer caso $\frac{1}{N} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} = \delta_{\vec{k}\vec{G}}$, donde $\vec{G}$ es un vector de la red recíproca. El caso $\vec{G}=0$ no es de interés pues corresponde a un desplazamiento del sólido. Si $\vec{G} \neq 0$ tendremos lo que se denomina un proceso Umklapp, que en la terminología de la interacción de una red con una onda equivale a la reflexión de Bragg. Vemos así que a $T=0$ existe una resistencia infinita en algunas direcciones fijadas por $\vec{G}$. O sea, en esa dirección el τ asociado será nulo. En realidad $\tau=0$ significa una interacción muy fuerte y no es correcto usar la expresión (IV 6). Sin embargo el aspecto cualitativo no cambia, en esas direcciones no hay propagación. En la teoría de bandas decimos que en esa dirección aparece un "gap" en la densidad de estados, y que $\vec{v}_{\vec{k}} = 0$. Lo que ocurre es que en esa dirección los electrones sobre el nivel de Fermi tienen una longitud de onda que coincide con la separación interatómica. Pero a $T=0$ y en todas las otras direcciones tendré $\rho=0$ si el sistema está ordenado en forma perfecta.

Como los estados $\vec{k}$ contribuyen en paralelo no podré ver la reflexión de Bragg con un experimento que mida resistividad a $T=0$, pues lo que observaría es un cortocircuito. Vemos cómo se aclara la discusión hecha al comienzo de la clase diferenciando lo que se observa con rayos X cuando se compara con experimentos como los que nos ocupan ahora.

Veamos ahora como extender los conceptos que hemos discutido a los sistemas desordenados o amorfos. Por lo pronto es comprensible que no haya direcciones preferenciales, el sistema debe ser isotrópico. Si el desorden fuese perfecto tendríamos un "gas" formado por la disposición al azar de los átomos. En este caso la resistividad sería isotrópica, proporcional a la densidad de átomos y a la sección eficaz de scattering, pero el factor de estructura deberá convertirse en una constante. Sin embargo, dijimos que los sólidos amorfos tienen densidades parecidas a las de los sólidos y mantienen correlaciones de corto alcance parecida a la del correspondiente estado líquido. Resumiendo, en un amorfo la posición de un átomo está correlacionada con sus próximos vecinos solamente y esa correlación tiene simetría radial. Esto da origen a una función que se denomina Función de Correlación Radial, $g(r)$, cuya transformación de Fourier equivale al factor de estructura del amorfo, donde ahora S es solamente función de $|K|$. Figs. (4.4) y (4.5) representan, esquemáticamente, el comportamiento de $g(r)$ y $S(K)$ para un gas y un amorfo. Vemos que no existen los picos de intensidad infinita típicos de los materiales cristalinos. Siguiendo (IV 12) la resistividad no se hace infinita en ninguna dirección pero tampoco puede anularse para ningún $\vec{k}$, esto es, aún a $T=0$ existirá una $\rho(0)$, como cabía esperarse.

En este esquema es posible comprender el efecto de temperatura. Es sabido que el factor de estructura es modificado por el desorden causado por las excitaciones térmicas. Un aumento de T causará una disminución de la altura del máximo

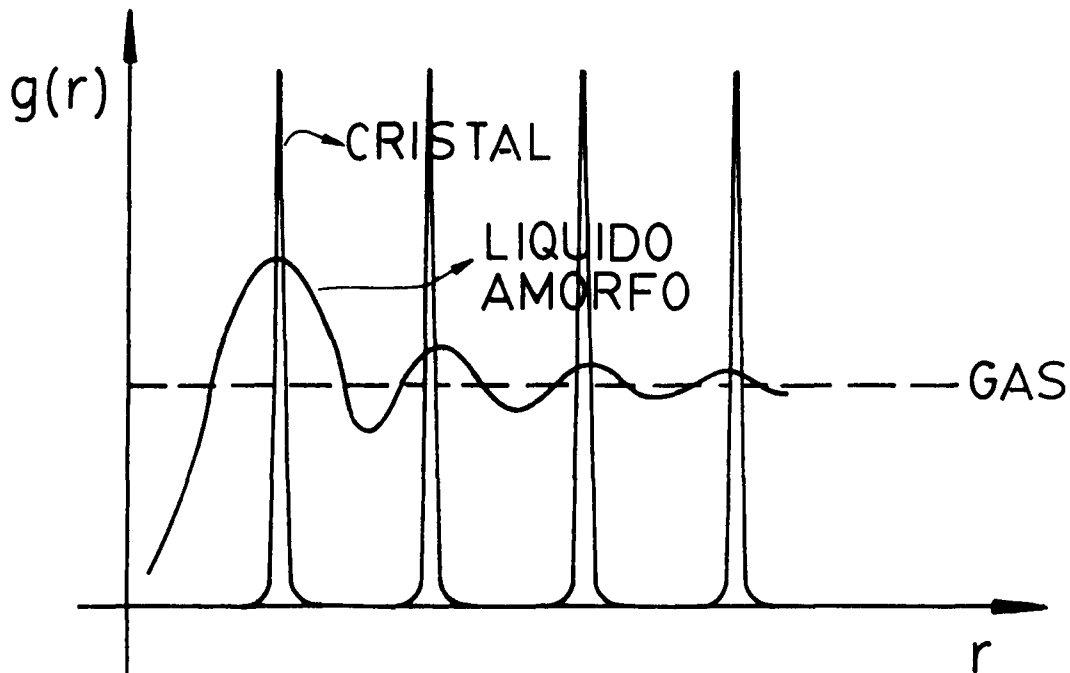


Fig. 4.4

de $S(K)$, junto con un aumento en el valor de $S(K)$ para K suficientemente bajos. Si recordamos (IV 9) y (IV 12) vemos que la resistividad aumentará o disminuirá dependiendo de la posición relativa entre el nivel de Fermi al correspondiente K_p en el pico de $S(K)$. Si el nivel de Fermi coincide con el pico en $S(K)$ al bajar la temperatura aumentará $S(K_p)$ en el pico y con él aumentará ρ , lo que equivale a $\alpha < 0$ en (IV 1). Es fácil pensar que $\alpha > 0$ ocurre cuando el nivel de Fermi corresponde a K alejados de K_p .

Esta teoría ha sido desarrollada en profundidad. Nosotros solamente hemos discutido los aspectos fundamentales de la misma. Es atractiva porque es fácil de entender y describe cualitativamente el comportamiento físico. Sin embargo no podemos finalizar sin hacer una crítica de lo que entendemos son sus fallas fundamentales.

En esta teoría se ha supuesto que el electrón es libre y, para usar la ecuación de Boltzmann, que el scattering es débil. Los resultados experimentales muestran que el camino libre medio de los electrones, $v_F \tau$, es del orden de la distancia interatómica. Esta localización en el espacio real conduce a una indeterminación muy grande en el espacio k , haciendo muy dudosa cualquier teoría que se base en tomar a $\vec{k}$ como buen número cuántico. Por la misma razón la utilización de la eq. de Boltzmann es sujeta a serias críticas. Desde el punto de vista experimental sólo se puede decir que hay un número suficiente de parámetros libres para ajustar los datos en forma razonable.

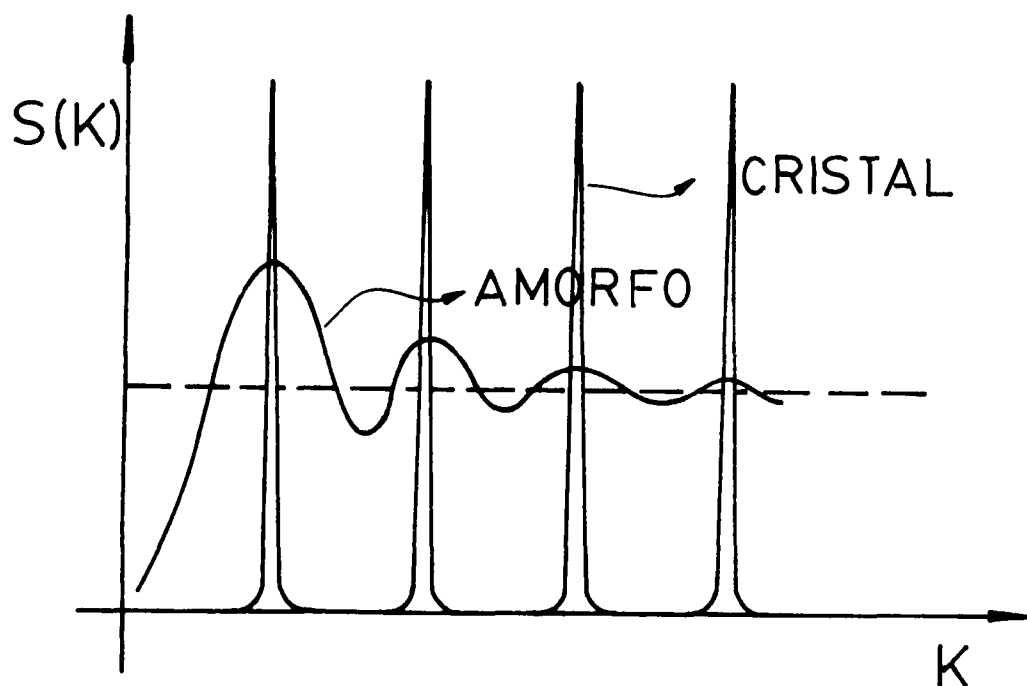


Fig. 4. 5

V. REVISION DE LA TEORIA DE LANDAU-GINSBURG APLICADA A SUPER-CONDUCTIVIDAD

En esta charla vamos a discutir algunos conceptos básicos de esta teoría fenomenológica aplicados al estudio de materiales superconductores. En parte nos servirá para compararlos con las discusiones hechas por el Prof. Lederer y ver que los fenómenos que discutimos se describen dentro de un mismo marco. Por otra parte es la teoría que usamos, fundamentalmente, para describir las propiedades superconductoras de amorfos en los experimentos que se hacen en el laboratorio.

La teoría de Landau-Ginsburg (L-G) está basada en la posibilidad de describir la energía libre de un sistema en función de un parámetro de orden ψ .

$$F = F_n + \alpha(T)|\psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\psi|^4 + \dots \quad (V 1)$$

Aceptada esa posibilidad la teoría será válida a cualquier temperatura, si tomamos un número suficiente de términos, pero para determinar los coeficientes hay que relacionarlos con cantidades accesibles experimentalmente, lo que implica tomar un número pequeño de términos: usualmente dos.

Para considerar sólo dos términos $|\psi|$ debe ser suficientemente pequeño lo cual se verifica cerca de una temperatura de transición, T_c , por encima de la cual $|\psi|=0$. Decimos entonces que $0 < |\psi| < 1$ para $T < T_c$, lo que implica la existencia de un cierto orden en el estado superconductor y $|\psi|=0$ para $T > T_c$ en el estado normal[@].

~~~~~  
<sup>@</sup> Sin embargo esta teoría es una teoría de campo medio, por tanto describe mal todo lo que ocurra cerca del punto de transición; todas las fluctuaciones estarán mal descriptas o estrictamente, tal como se formuló la teoría de L-G, no

El parámetro de orden  $\psi$  está definido entre 0 y 1, el coeficiente  $\alpha(T)$  tiene que hacerse positivo si quiero describir el estado normal ( $T > T_c$ ) y  $\beta > 0$ , independientemente de  $T$ . En este caso la expresión (V 1) describe la energía libre referida a la fase normal, estable a temperatura alta. Entonces

$$F - F_n = \alpha(T) |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 \quad (V 2)$$

y la única solución con un mínimo  $\partial F / \partial \psi = 0$  corresponde a  $|\psi| = 0$ .

Para  $T < T_c$ ,  $\alpha(T) < 0$  y la función  $F - F_n$  tiene un mínimo para  $\psi(T) \neq 0$ .

Hay que recordar que la teoría de L-G es válida sólo cerca de  $T_c$  y por tanto  $\alpha(T)$  se puede representar por una aproximación lineal en  $T$  o sea  $\alpha(T) = \partial \alpha / \partial T \cdot \Delta T = \alpha_0 (T - T_c)$  que cumple las condiciones exigidas del signo de acuerdo al valor de  $T$  con respecto a  $T_c$ .

Si estamos en el estado superconductor puedo hallar el valor del parámetro de orden en el mínimo

$$\frac{\partial F}{\partial \psi} = 0 \quad |\psi|_{\min}^2 = - \frac{\alpha(T)}{\beta} = - \frac{\alpha_0 (T - T_c)}{\beta}$$

y

$$F_{\min} = F_n - \frac{\alpha^2}{2\beta}$$

Para conocer los dos únicos parámetros que provee la teoría hay que pensar en experimentos que permitan determinarlos.

-----  
 @ (Cont) estarán descriptas porque es una teoría termodinámica y la expresión matemática (V 1) expresa la energía libre sólo cuando el parámetro de orden toma ciertos valores que minimizan  $F$ , y discutir una teoría cuando la energía libre está en un mínimo es hacer termodinámica y la termodinámica no considera fluctuaciones.

La superconductividad es tal vez el único fenómeno en que la teoría funciona: la razón para ello es que las interacciones son de muy largo alcance, las interacciones para formar el par de Cooper se extienden a distancias macroscópicas (pueden llegar a ser micrones) y por tanto las fluctuaciones cuestan mucha energía, puesto que cada fluctuación implicaría tener volúmenes del orden del (micrón)<sup>3</sup> en la otra fase. Por tanto, para poder detectar fluctuaciones habrá que trabajar muy cerca de  $T_c$  con instrumentos cada vez más sensibles y si no dispongo de esta posibilidad no observaré fluctuaciones y diré que la teoría de campo medio funciona bien en todo el rango. Esto es ciertamente curioso dado que la teoría de L-G fue formulada estrictamente para  $T > T_c$  y ese es justamente el rango en el que no funciona porque el fenómeno está dominado por fluctuaciones. En esta teoría el parámetro de orden al cuadrado tiene un significado: representa el número de electrones en el estado superconductor  $|\psi|^2 = n_s$ . Es una característica de estas transiciones que el parámetro de orden esté descrito salvo por alguna cantidad, es decir, lo que se representa como cantidad física es el cuadrado de  $\psi$ , que es un número complejo y por lo tanto con una fase y un módulo. El módulo al cuadrado es  $n_s$  y la fase determina la correlación en el sistema (ver seminario A. López).

Cuando a un superconductor se le aplica un campo magnético suficientemente alto, la superconductividad se destruye, conociéndose también que para ciertos valores de campo lo que le gusta al superconductor es expulsar el campo magnético, o sea anular el campo magnético en su interior. La pregunta es: ¿tiene que ser cero adentro?, ¿puede dividirse en dominios?, ¿dividirse en zonas por las que el campo puede pasar en tanto que por otras no puede hacerlo? Experimentalmente se sabe que esto es así, lo que implica que las zonas por las que el campo pasa son zonas donde se ha destruido la superconductividad o sea  $n_s=0$ . En las zonas por las que el campo no pasa, la concentración de electrones superconductores

debe ser distinta de cero. Eso permite ver que en un sistema superconductor con un campo magnético aplicado, el parámetro de orden puede estar modulado, puede cambiar en el espacio. Por lo tanto hay que sumar a la energía libre un término con un gradiente, que nos dice que producir esas modulaciones cuesta energía puesto que donde destruí la superconductividad he perdido energía. Aquí la genialidad de L-G consiste en de cir que no aplicarán el operador gradiente al parámetro de or den sino que, en presencia de un campo van a agregar a (V 1) el término

$$\frac{1}{2m^*} \left| (-i\hbar \nabla - \frac{e^*}{c} A) \psi \right|^2 \quad (V 3)$$

donde  $\mathbf{h} = \text{rot } \mathbf{\hat{A}}$ . Además se suma  $h^2/8\pi$  para tener en cuenta la energía magnética en el sistema. Si el campo es totalmente excluido del material  $h^2/8\pi = 0$ , o sea tendremos efecto Meissner.

La expresión de la energía libre resulta entonces

$$F = F_n + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| (-i\hbar \nabla - \frac{e^*}{c} A) \psi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \quad (V 4)$$

Hay que minimizar  $F$  teniendo en cuenta variaciones de  $\psi$  y de  $A$  obteniéndose dos ecuaciones:

$$\frac{1}{2m^*} \left( -i\hbar \nabla - \frac{e^*}{c} A \right)^2 \psi + \alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi = 0 \quad (V 5)$$

$$\frac{\text{rot } \mathbf{\hat{h}}}{4\pi} = \frac{\mathbf{\hat{J}}}{c} = \frac{e^* \hbar}{2im^* c} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^*}{m^* c^2} \psi^* \psi \mathbf{A} \quad (V 6)$$

La ecuación (V 5) es la ecuación para determinar  $\psi$  y la ecuación (V 6) para obtener la corriente  $\mathbf{\hat{J}}$ . El efecto Meissner corresponde a  $A=0$ ,  $\psi^2 = -\alpha/\beta = \psi_0^2$ ,  $\mathbf{\hat{J}}=0$  despreciando efectos superficiales. En general  $\psi = f(r)$ .

La ecuación (V 5) es muy parecida a la ecuación de Schrödinger de una partícula cargada en presencia de un campo magnético, porque en la energía libre introducimos un término que tiene la forma del impulso canónico de la partícula en un campo magnético. La teoría de London que dice que el movimiento de los electrones en un superconductor es altamente correlacionado y las corrientes deben obedecer ecuaciones parecidas a las de la cuántica es la predecesora directa de la teoría de campo medio de L-G.

Lo interesante es que cuando se minimiza la ecuación con respecto al vector potencial se obtiene una ecuación para las corrientes en el superconductor y el término que aparece en ecuación (V 6) para las verdaderas corrientes en el material es igual, formalmente, a la expresión para la corriente de probabilidad cuántica.

Cuando el material presenta efecto Meissner el campo es nulo dentro del superconductor, no tengo corriente y la ecuación que resulta a partir de la ec.(V 5) es

$$\frac{\hbar^2}{2m^*\alpha} \nabla^2 f + f - f^3 = 0 \quad \text{con } f = \frac{\psi}{\psi_0} \quad (\text{V } 7)$$

Supongamos que el campo magnético no sea estrictamente cero sino un campo muy débil de tal manera que el parámetro de orden queda definido independientemente del campo. En esas condiciones la ecuación (V 7) es válida.

La solución de la ecuación (V 7) nos permite determinar el rango espacial de recuperación del parámetro de orden, cuando produzcamos variaciones en él. Esa distancia característica queda definida por la cantidad  $\hbar^2/2m^*\alpha(T) = \xi^2(T)$ , donde  $m^*$  es la masa efectiva de la partícula que lleva la carga.

El efecto causado por la depresión del parámetro de orden es la pérdida de la energía asociada con la formación del estado superconductor; esta energía se denomina energía de condensación y se la mide en unidades magnéticas. Esto quiere decir que hemos perdido

$$\frac{H_c^2(T)}{8\pi} L_x L_y \xi(T) \quad (V 8)$$

donde  $L_x L_y$  es el área de la muestra sobre la cual se ha deformado el parámetro de orden,  $H_c$  es el campo crítico y  $\xi(T)$  es la distancia característica, ya definida, que llamamos longitud de coherencia, inversamente proporcional a  $\alpha(T)$ . Tal como hemos oído en otras clases esta distancia diverge en  $T_c$ . Sin embargo recordemos las clases de Pascal donde nos hablaba de una distancia relacionada a la formación de solitones que no divergía en el momento de la transición. Vamos a ver que la situación en superconductividad puede ser muy similar. De hecho para  $T=T_c$ ,  $\xi=\infty$  pero el problema que estaba estudiando, la coexistencia de superconductividad con una fase normal no puede ocurrir a  $T_c$  con  $n_s=0$  en todo punto.

Veamos el diagrama de fases de un superconductor en Fig. (5.1).

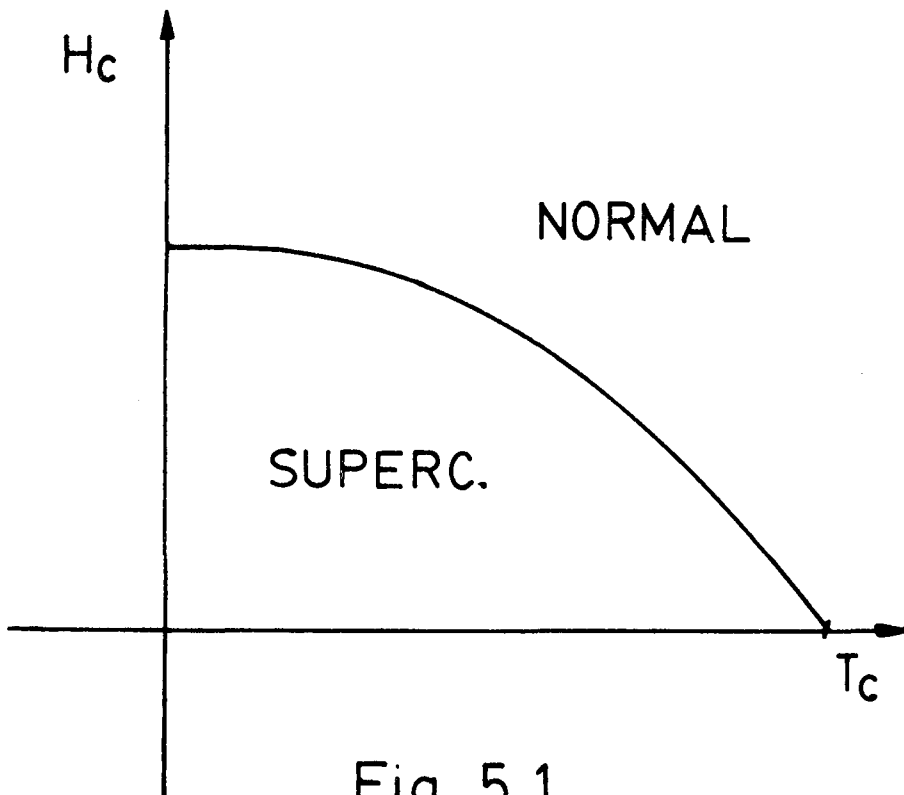


Fig. 5.1

Supongamos trabajar a un  $H$  tan pequeño que la Eq.(V 7) sea aún válida, la transición ocurre a  $T(H) < T_c$  y en ese caso tenemos una transición con  $\xi$  finito e independiente de  $H$ . Si se resuelve el problema correctamente se encontrará que salvo en  $T=T_c$ ,  $\xi$  no diverge sobre la curva de fases.

La longitud de coherencia es la distancia típica en superconductividad en la que se transmite información, en el sentido siguiente: si en un punto anulamos el parámetro de orden la información llega a una distancia  $\xi$  de dicho punto donde el parámetro de orden se recupera a su valor más favorable. La información se propaga a distancias  $\xi$ , mayores cuando menos fuerte sea la superconductividad o sea al aproximarse a  $T_c$ .

En este problema tenemos un caso muy parecido al del solitón discutido por Pascal en sus clases. En una configuración como la descrita tenemos una pérdida de energía de condensación o energía del superconductor. El paso siguiente es considerar cómo se logra esta situación experimentalmente y vemos que se consigue de la siguiente manera: se aplica un campo magnético perpendicular a la superficie de una lámina de dimensión infinita en el plano ( $xy$ ) y de espesor  $e$  en la dirección  $z$  del campo aplicado (ver Fig.5.2).

Como sabemos que  $\text{div } \vec{H}=0$ , se deduce que el campo debe atravesar la lámina y por lo tanto no puede haber efecto Meissner completo. Si el campo es menor que el crítico no puede hacer normal todo el material y el resultado es que se forman dominios (ver Fig.5.2).

En los dominios superconductores  $n_s \neq 0$  y en los normales  $n_s=0$ . La distribución es periódica con un período que depende del espesor de la muestra. Esta dependencia es evidente puesto que si hacemos tender  $e \rightarrow \infty$  el factor demagnetizante es nulo y el estado estable de la muestra es el efecto Meissner.

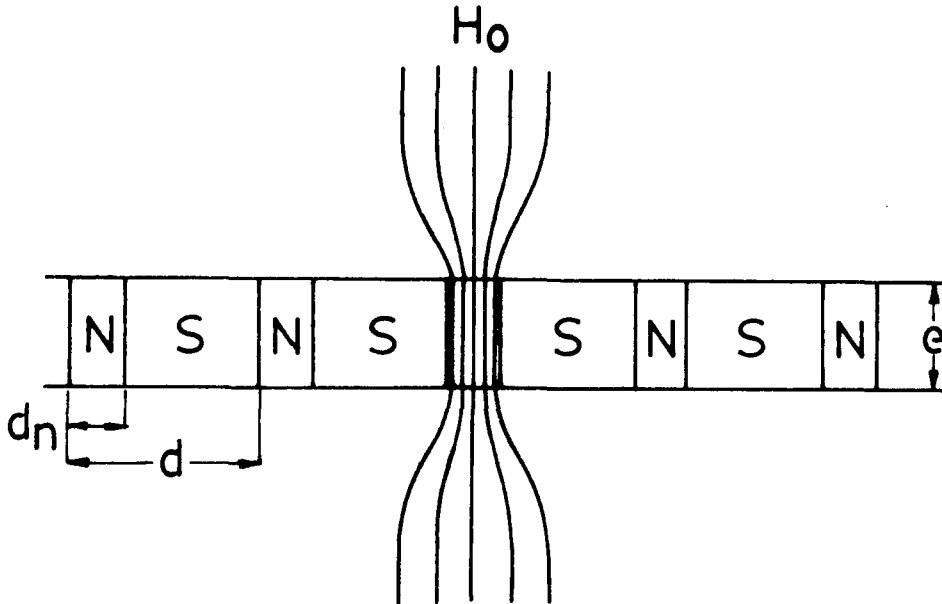


Fig. 5.2

Mediante las ecuaciones de L-G es posible, resolver este problema. En el sistema dividido en dominios macroscópicos, estado intermedio, puedo definir un período característico  $d = d_s + d_n$ . Tenemos también una fuerza exterior que será proporcional al campo magnético  $H = H_0 e^{iqx}$ . Usualmente el campo es uniforme,  $q=0$ , pero si lo modulásemos tendríamos la posibilidad de observar los fenómenos de conmensurabilidad discutidos en el curso del Prof. Lederer.

Veamos ahora el comportamiento de la corriente según (V 6). En esta ecuación aparece otra dimensión más que caracteriza al material. Resolviendo la ecuación para un medio seminfinito con el campo paralelo a la superficie del material (ver Fig.(5.3)) se verifica que el campo decae dentro del material en una longitud  $\lambda$  conocida como "longitud de penetración"  $h(z) = h(0)e^{-z/\lambda}$ .



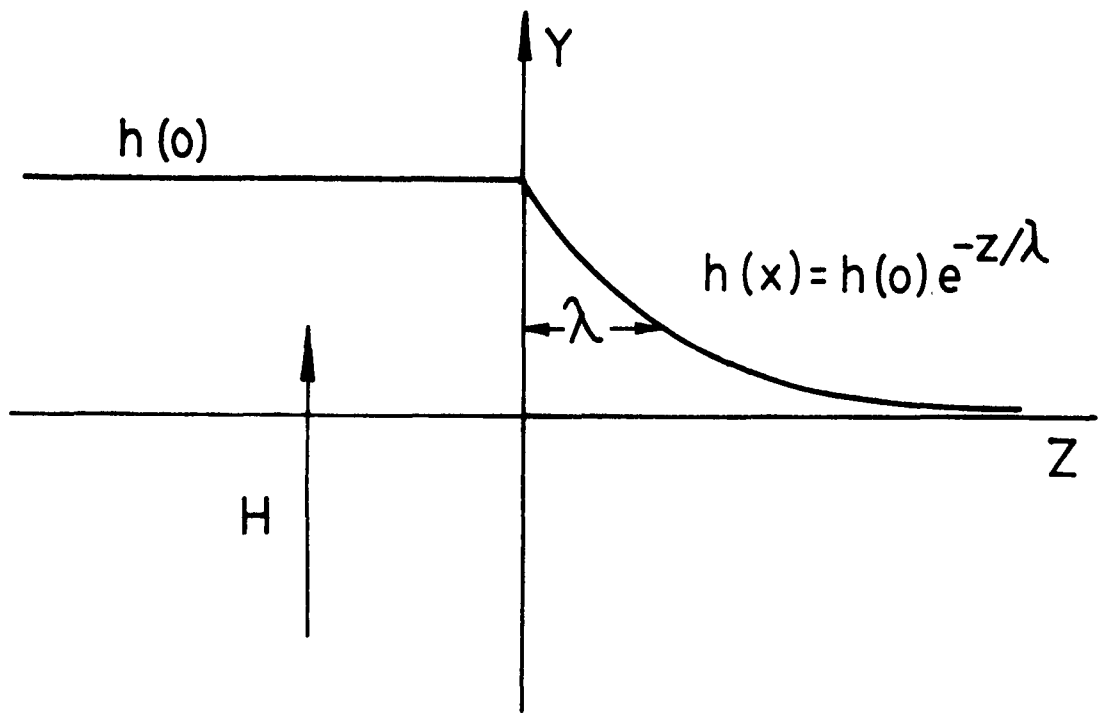


Fig. 5.3

Con esto se completa el cálculo de la energía asociada con la presencia de un solitón. Así como la energía asociada con  $\xi$ , expresión (V 8), es una energía que se pierde, la energía asociada con  $\lambda$  es una energía que se gana

$$= \frac{H^2}{8\pi} L_x L_y \lambda. \quad (V 9)$$

Por tanto el balance total de energía depende de la diferencia  $(\xi - \lambda)$ . Si  $\lambda > \xi$ ,  $(\xi - \lambda) < 0$ , y en este caso sería conveniente crear "solitones", puesto que tienen asociada una energía negativa: en la vida real estos se llaman vórtices y en lugar de corresponder a paredes tienen la forma de cilindros.

Si  $\lambda < \xi$  la formación de solitones es desfavorable pero como el campo debe atravesar la lámina la subdivisión se hará

con el número mínimo de dominios, compatible con la geometría del problema.

En superconductividad las dos longitudes  $\xi$  y  $\lambda$ , son los únicos parámetros que deben determinarse. Estas cantidades se pueden calcular con la teoría microscópica, que los relacionan con propiedades fundamentales del sistema electrónico. El cálculo indica que  $\xi=f(T,\ell)$  donde  $\ell$  es el camino libre medio de los electrones en el material.

$$\xi(T,\ell) = 0.85 (\xi_0 \ell)^{1/2} \left( \frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2} \quad (V 10)$$

con  $\xi_0$  longitud de coherencia del material puro cristalino ( $\ell=\infty$ ).

En un metal amorfo  $\ell \sim 10$  Å, con lo cual  $\xi \sim 50$  Å. Esto indica que cuando se perturba la superconductividad en un lugar en un amorfo, el parámetro de orden recupera su valor de equilibrio en una distancia no mayor que unas pocas decenas de Amstrongs. Sin embargo  $\lambda$  varía como  $(1/\ell^{1/2}) \cdot f(T)$ , y por tanto los amorfos exhiben las mayores longitudes de penetración observadas,  $\lambda \sim 10^4$  Å. En resumen en los amorfos  $\lambda \gg \xi$ , con lo cual la energía libre asociada al solitón del que hablábamos anteriormente sería lo más negativa posible o sea la formación de vórtices en el superconductor amorfo será muy favorable.

Vamos a discutir brevemente el significado de la longitud de penetración, tema de investigación actual en nuestro laboratorio. Si se recurre al modelo de electrón libre, como el más simple que describe el comportamiento del conjunto de electrones en un metal, encontramos que  $\lambda = m^*/n_s e^2$ . Como  $m^*$  y  $e^*$  son características de las partículas cargadas, e independientes de la transición superconductora, la propiedad que refleja las características superconductoras es  $n_s$ , a través de su dependencia en temperatura. Podemos tomar  $n_s = n_n$  a  $T=0$  y vemos que  $\lambda(T=0)$  representa una propiedad del estado normal. La verificación de las propiedades superconductoras

predichas teóricamente quedarán a determinar a través de la medición de la dependencia en temperatura. Si el modelo que describe el metal es más complicado es fácil deducir que  $\lambda(T=0)$  quedará expresado en función de la densidad de estados del material (masa efectiva y número efectivo de portadores).

Lo dicho hasta aquí podría resultar extraño, ya que la medición de una cantidad en apariencia estrictamente relacionada con el efecto Meissner,  $\lambda(T=0)$ , da información exclusiva sobre las propiedades del material normal. Ayuda a comprender el resultado pensar que  $\lambda$  es una medida de la respuesta lineal que relaciona corriente y vector potencial. Desde este punto de vista entendemos su similitud y estrecha relación a la expresión de la conductividad estática o a la longitud de penetración (skin depth) en conductores normales sometidos a campos dependientes del tiempo. En nuestro laboratorio realizamos mediciones de longitud de penetración tanto para extraer información con respecto a parámetros microscópicos relacionados con el estado normal a través de la medición de  $\lambda(T=0)$ , como para determinar la validez de las expresiones usuales de la superconductividad, cuando son aplicadas a materiales desordenados. También estamos utilizando otras propiedades superconductoras como herramientas para el estudio de este nuevo estado de la materia condensada. La medición del campo crítico  $H_{c2}$ , determina la otra longitud crítica  $\xi$ . Esto no sólo permite verificar la teoría con mediciones independientes sino que, además, nos provee de un método para estudiar el grado de homogeneidad del material. Este aspecto es de particular importancia al considerar la evolución de un sistema amorfo cuando se lo somete a tratamientos térmicos. Recordemos que  $\xi \approx 50 \text{ \AA}$  y  $\lambda \approx 10.000 \text{ \AA}$ , con lo cual tenemos la oportunidad de detectar inhomogeneidades, ya sean de densidad o nucleación cristalina, cuando las distancias características son las mencionadas anteriormente. Obviamente esta técnica no reemplaza a las usuales, rayos X, calorimetría diferencial, microscopía electrónica, etc, más bien es complementaria y obviamente sólo aplicable a aquellos materiales que son superconductores.

NOTA: Las figuras en este trabajo han sido confeccionadas con la intención de ilustrar, cualitativamente, las discusiones del texto. Los interesados en aspectos cuantitativos deberán recurrir a los trabajos originales.

#### BIBLIOGRAFIA:

Solamente mencionaré dos trabajos de revisión, recientes, donde podrán encontrarse una bibliografía adecuada y unas pocas citas que se refieren a temas específicos discutidos en las clases.

Glassy Metals I, TOPICS IN APPLIED PHYSICS, Vol.46,  
Ed.H.J. Güntherodt and H. Beck. Springer Verlag N.Y.  
(1981).

Amorphous Solids, TOPICS IN CURRENT PHYSICS, Vol.24.  
Ed.W.A. Phillips. Springer Verlag N.Y. (1981).

P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma; Phil. Mag. 25, 1  
(1972).

W.A. Phillips, J. Low Temp. Phys. 7, 351 (1972).

M.P. Zaitlin, A.C. Anderson: Phys.Rev. B12, 4475 (1975).

P. Esquinazi, M.E. de la Cruz, A. Ridner y F. de la Cruz.  
Aceptado en Solid State Commun.

J. Guimpel y F. de la Cruz, enviado a Solid State Commun.

R. Arce, F. de la Cruz y H. Fink. Solid State Commun. 42,  
575 (1982).

P. Esquinazi y F. de la Cruz, enviado a Phys. Rev. B.