

01.83.01

PROPIEDADES NORMALES Y SUPERCONDUCTORAS DE  
SISTEMAS AMORFOS METALICOS

Pablo D. Esquinazi

Tesis presentada al Instituto Balseiro , Universidad  
Nacional de Cuyo , para optar al título de Doctor en  
Física .



Dr. Francisco de la Cruz  
Asesor Científico



Lic. Pablo Esquinazi  
Doctorando

San Carlos de Bariloche  
Febrero , 1983

## RESUMEN

En este trabajo hemos estudiado las propiedades superconductoras y de transporte (temperatura crítica superconductoras, corrientes críticas superconductoras, resistividad eléctrica y conductividad térmica) en los amorfos metálicos superconductores  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ . Hemos investigado como evolucionan estas propiedades cuando se relajan los metales amorfos iniciales, por medio de tratamientos térmicos a temperaturas por debajo de la de cristalización, hacia otros estados metaestables.

Resultados de calorimetría diferencial y resistividad eléctrica permiten caracterizar parcialmente la evolución estructural del  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , diferenciando cuatro regímenes. En las primeras etapas de la evolución estructural se obtienen grandes variaciones de la temperatura crítica, en sentido contrario a lo esperado si el sistema evoluciona al cristalino estable. Hemos interpretado las cinéticas diferenciando la zona de relajación estructural y la de nucleación y crecimiento. Interpretamos los resultados de la dependencia de la resistividad eléctrica con temperatura y su evolución durante la relajación estructural, de los amorfos  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , usando el modelo generalizado de Ziman-Faber.

Hemos investigado la conductividad térmica a bajas temperaturas del amorfo  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ . Obtuvimos la conductividad térmica por fonones limitada por electrones a temperaturas cercanas a la crítica superconductoras. Esto permitió por primera vez la verificación de la dependencia con temperatura de la conductividad por fonones predicha por Bardeen, Rickayzen y Tewordt.

Obtuvimos la conductividad térmica del  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , mostrando que es típica de los amorfos metálicos, contrariamente a información ya publicada.

Hemos estudiado los cambios producidos en la conductividad térmica de las aleaciones amorfas  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , con recocidos. En particular en la primera etapa del recocido en el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , se producen cambios sistemáticos en la conductividad

térmica y temperatura crítica superconductoras, mientras que la resistividad eléctrica se mantiene constante.

Analizando los datos de conductividad térmica del  $Zr_{70}Cu_{30}$  sin recocer, parecería adecuado el uso de la regla de Matthiessen para separar las diferentes contribuciones de los procesos de scattering. Sin embargo mostramos que no hay una correlación simple entre los procesos de conducción térmica a bajas temperaturas y altas temperaturas (región del "plateau"), en la relajación estructural del material amorfo. En particular el aumento de la conductividad térmica a temperaturas por arriba de la crítica, implica un aumento de la contribución de los fonones interactuando con los electrones.

Hemos estudiado las corrientes críticas superconductoras en el amorfo  $La_{70}Cu_{30}$ , posibilitando la caracterización de inhomogeneidades presentes en el material amorfo inicial. Usando un modelo de resistencias en serie ajustamos la dependencia de las fuerzas de anclaje de vórtices, en función de campo magnético. Obtuvimos la evolución de las fuerzas de anclaje, las cuales disminuyen fuertemente con los recocidos.

## ABSTRACT

The superconducting and transport properties of the amorphous alloys  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  and  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  prepared by melt spinning have been investigated. The ~~study of the~~ modification of these properties when the amorphous metal relaxes to other metastable state have also been studied.

Measurements of electrical resistivity and differential scanning calorimetry, partially allowed the characterization of the structural evolution of  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , distinguishing four different regimes. In the first stage of the structure evolution there are great variation of the critical temperature in the opposite direction that could have been expected if the system evolved to the crystalline state. The kinetics of the process have been interpreted paying attention to the structural relaxation and the nucleation and growth regions.

Ziman-Faber model have been used to explain the electrical resistivity temperature dependence and its evolution during structural relaxation in  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  and  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  amorphous metals.

Thermal conductivity measurement at low temperatures have been performed in both systems. The thermal conductivity of  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  "as quenched" showed the typical behavior of an amorphous metal contrary to information previously reported. For  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  "as quenched" the lattice thermal conductivity as limited by electrons in the superconducting state has been obtained at temperatures close to  $T_c$ . This has allowed for the first time the verification of the temperature dependence of the phonon conductivity as predicted by Bardeen, Rickayzen and Tewordt.

Heat treatment below crystallization temperature induced changes in the thermal conductivity of the amorphous metals  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  and  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ . In particular, in the first stage of the annealing of  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , there are systematic changes in the thermal conductivity and the critical temperature,

while the electrical resistivity remains constant .

The analysis of the thermal conductivity data in " as quenched "  $Zr_{70}Cu_{30}$  shows that the Matthiessen's rule would be appropriate to separate the different scattering processes. Nevertheless , we also show that there is no simple correlation between the thermal conductivity processes in the low temperature and plateau regions , during the structural relaxation of the amorphous material . In particular the increase in the normal region of the thermal conductivity , involves an enhancement of the phonon contribution limited by electron scattering .

The superconductive critical currents in  $La_{70}Cu_{30}$  amorphous system has been studied , allowing the characterization of inhomogeneities present in the initial amorphous matrix . Using a simple series resistance model , we fitted the magnetic field dependence of the pinning forces . We have obtained their evolution , which strongly decrease with annealing .

A tres inolvidables amigas

*Sonia Cecilia y Esther*

y a mis tres queridos hermanos

*Susy Carlos y Ricardo*

AGRADECIMIENTOS :

Quiero agradecer todo el apoyo y la colaboración del "Grupo de Amorfos" , no llamado así por sus integrantes ; por supuesto ; , sino por el tema en el cual durante tres años , gran parte del Laboratorio de Bajas Temperaturas estuvo entretenido .

Ellos fueron :  
*María Elena Porta de de la Cruz*  
*Alberto Ridner*  
*Roberto Arce*  
*Benoit Guil'et*  
*Julio Guimpel*  
*Ricardo Steinmann*

y el jefe del grupo *Paco de la Cruz* quien con talento y paciencia supo dirigirme . Para ellos mi mas profundo reconocimiento.

Mención especial para los técnicos del Laboratorio : *Sergio Trochine , Ricardo Scotti y Heriberto Tutzauer* por la buena voluntad y paciencia .

Agradezco también a : el grupo de Teoría por su siempre bienvenida colaboración ; a H. Dussell y M. Benyacar ; a Carlos Lovey ; a mis amigos Carmen y Victor Frank , y a todo el personal administrativo, del Instituto Balseiro y de la Biblioteca del Centro Atómico Bariloche .-

Parte de esta Tesis fué publicada en los siguientes trabajos :

- " Phase diagram and superconductive properties of Splat cooled  $\text{Cu}_x\text{La}_{1-x}$  " . J. Favaron , M.E. de la Cruz , P. Esquinazi and F. de la Cruz . Phys.Rev. B 21 , 2804(1980).
  
- " Production of ribbon quenched samples using an arc furnace " . H.Tutzauer , P.Esquinazi , M.E. de la Cruz and F. de la Cruz . Rev. Sci. Instrum. 51 (4) , 546 (1980).
  
- "Superconducting penetration depth in amorphous metals". R. Arce , F. de la Cruz and P. Esquinazi . Solid State Commun. 38 , 1253 (1981).
  
- " Heat treatment effects in  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  amorphous system". P. Esquinazi , M.E. de la Cruz and F. de la Cruz . Physica 108B , 1215 (1981).
  
- " Superconducting penetration depth in amorphous  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ ". R. Arce , F. de la Cruz and P. Esquinazi , Physica 108 B , 1253 ( 1981) .
  
- " Heat treatments effects in amorphous metals:  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  and  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  " . P. Esquinazi , M.E. de la Cruz , A. Ridner and F. de la Cruz. Sol. State Commun. (1982)(in press)
  
- " Phonon Thermal conductivity limited by electron scattering in amorphous  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  " . P. Esquinazi and F. de la Cruz . Phys. Rev. B 26 ( 1982 ) .
  
- " Flux Pinning in disordered  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  . Its evolution with heat treatment " . P. Esquinazi , F. de la Cruz and R. Steinmann . To be published .

INDICE :

1. - <u>Introducción</u> . . . . .	1
2. - <u>Fabricación y caracterización de cintas amorfas de</u> <u>Zr<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> y La<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub></u> . . . . .	5
1. Fabricación . . . . .	6
2. Caracterización . . . . .	8
- Referencias . . . . .	9
3. - <u>Caracterización parcial de la evolución estructural</u> <u>del sistema amorfo La<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub></u> . . . . .	10
1. Aspectos generales de la evolución estructural en los sistemas amorfos metálicos . . . . .	11
2. Resultados	
2.1 - Calorimetría diferencial y resistividad eléc- trica ( calentamiento dinámico ) . . . . .	13
2.2 - Evolución de la resistividad eléctrica ( tratamiento isotérmico ) . . . . .	17
2.3 - Evolución de la temperatura crítica . . . . .	24
2.4 - Rayos X y microscopía electrónica . . . . .	27
3. Discusión . . . . .	28
4. Conclusiones . . . . .	31
- Referencias . . . . .	32
4. - <u>Dependencia de la resistividad eléctrica con tem- peratura . Evolución del sistema Zr<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub></u> . . . . .	34
1. Generalidades . . . . .	35
2. Teoría de Ziman - Faber . . . . .	36
3. Resultados	
3.1 - Dependencia de la resistividad con tempera- tura y su evolución con recocidos en La <sub>70</sub> Cu <sub>30</sub> . . . . .	45

3.2 - Discusión	56
3.3 - Evolución del $Zr_{70}Cu_{30}$	
3.3.1 - Cambios en la resistividad eléctrica	57
3.3.2 - Evolución de la temperatura crítica	60
4. Conclusiones	64
- Referencias	66
5. <u>-Conductividad térmica de los sistemas amorfos</u>	
<u><math>La_{70}Cu_{30}</math> y <math>Zr_{70}Cu_{30}</math> . Su evolución con recocidos</u>	69
1. Introducción	70
2. Introducción teórica y generalidades	
2.1 - Conductividad térmica a bajas temperaturas en amorfos metálicos superconductores	73
2.2 - Conductividad térmica por fonones : Interac- ción fonón-defecto . Modelo de dos Niveles	76
2.3 - Interacción fonón-electrón	85
3. Arreglo Experimental	93
4. Conductividad térmica de los sistemas amorfos	
$La_{70}Cu_{30}$ y $Zr_{70}Cu_{30}$	
4.1 - $Zr_{70}Cu_{30}$	95
4.2 - $La_{70}Cu_{30}$	103
5. Evolución con tratamientos térmicos	
5.1 - $Zr_{70}Cu_{30}$	110
5.2 - $La_{70}Cu_{30}$	123
6. Conclusiones	125
- Apéndice I	129
- Apéndice II	135
- Apéndice III	140
- Referencias	146

6. - <u>Corrientes Críticas superconductoras y Fuerzas de anclaje en el sistema amorfo <math>\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}</math> . Su evolución con tratamientos térmicos</u>	149
- Introducción	150
1. Corrientes críticas en superconductores tipo II	150
2. Detalles experimentales	
2.1 - Geometría usada	157
2.2 - Sistema de medición	157
3. Resultados	158
3.1 - Muestras sin tratamiento térmico	159
3.2 - Evolución con recocidos	164
4. Discusión	174
- Conclusiones	192
- Apéndice I	193
- Apéndice II	200
- Apéndice III	204
- Referencias	206
7. - <u>Conclusiones</u>	207

= = = = =

## 1

## I N T R O D U C C I O N

' Los vidrios metálicos poseen propiedades únicas debido a la original característica de su estado desordenado , a saber , la ausencia de periodicidad traslacional y homogeneidad composicional . . . . Por lo tanto ellos constituyen materiales ideales para los estudios de transporte a bajas temperaturas y comportamientos críticos , y son los más adecuados para el estudio de los electrones en el estado no cristalino . "

H.S.Chen , "Glassy Metals" , Rep.  
Prog. Phys. 43 , 353 ( 1980 )  
( traducción )

Los sistemas amorfos han sido objeto de intensos estudios en los últimos diez años. Se puede decir que esta curiosidad está bien fundada, con sólo preguntarnos lo siguiente:

¿Qué es lo que se espera de un sólido cuando, por medio de un enfriamiento suficientemente rápido, congelamos la estructura del líquido?

Dicho en otras palabras, ¿Cuál será el comportamiento de un líquido cuya viscosidad es tan elevada que, para todos los fines prácticos, lo podemos considerar como un sólido?

Desde el punto de vista de la física básica y en particular de la física del sólido, el hecho de haber perdido el orden de largo alcance y "a priori" todo un formalismo que con éxito explicó un sinnúmero de propiedades, presenta todo un desafío. Hoy se sabe que la transferencia de formalismos usados para explicar diversas propiedades en los materiales cristalinos, las describen mejor de lo esperado en los materiales amorfos. Desde el punto de vista de la ciencia aplicada, estos materiales presentan características muy interesantes, algunas de las cuales podrían llegar a ser revolucionarias.

Desde el punto de vista estructural, el desorden está caracterizado por un factor de estructura atómico tipo líquido. Existen ciertas propiedades termodinámicas y de transporte que poseen dependencias universales atribuídas al desorden. En propiedades tales como el calor específico y conductividad térmica a bajas temperaturas se observa que el desorden atómico, independiente de los elementos que lo componen, posee ciertos grados de libertad que determinan el valor y la dependencia con temperatura de estas propiedades. El esclarecimiento de este comportamiento universal llevó a un estudio sistemático teórico y experimental, acrecentándose en los últimos años.

¿Qué sucede si tratamos térmicamente el material amorfo inicial? En una primera etapa y dependiendo de la temperatura elegida, podemos hacer evolucionar el amorfo relajándolo a otro estado amorfo más "ideal", en el sentido de haber destruído parte del "desorden del desorden". Estas inhomogeneidades del desorden

estarían compuestas por imperfecciones tipo pseudovacancias, volumen libre, diferente ordenamiento de corto alcance en sitios localizados, etc. El relajar el amorfo en otro amorfo, transforma el desorden primitivo en otro desorden levemente mas "ordenado".

Producir esto que llamamos relajación estructural, se traduce en cambios notables en varias propiedades: Calor específico, conductividad térmica, temperatura crítica superconductor (en los amorfos metálicos superconductores por supuesto), resistividad eléctrica y en toda propiedad sensible a la distribución atómica.

En una segunda etapa, existen casos en que la matriz evoluciona por estados cristalinos metaestables, inexistentes en el diagrama de fases en equilibrio. En otros la matriz evoluciona directamente hacia las fases cristalinas estables. Los dos casos son interesantes. En el primer caso tenemos acceso a una gama de nuevas estructuras y propiedades; en el otro la mezcla amorfa cristalina da lugar a sistemas inhomogéneos.

En este trabajo nos dedicamos al estudio de propiedades superconductoras y de transporte en los materiales amorfos superconductores  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ .

En particular hemos medido la resistividad eléctrica, conductividad térmica, temperatura crítica y corrientes críticas superconductoras en los materiales sin tratamiento. Hemos estudiado como evolucionan estas propiedades cuando se trata termicamente el material amorfo, pasando por las etapas de relajación estructural y nucleación y crecimiento de cristales en la matriz amorfa.

En el capítulo 2 describimos brevemente el método usado para fabricar las cintas amorfas de  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , y cual es la caracterización inicial usada.

En el capítulo 3 presentamos los resultados de calorimetría diferencial, resistividad eléctrica y temperatura crítica superconductor para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ . Usando estos resultados hemos podido diferenciar cuatro etapas en la evolución de la matriz amorfa hacia la mezcla cristalina estable.

En el capítulo 4 se discuten los resultados de la dependencia de la resistividad eléctrica con temperatura, y su evolución en la relajación estructural, para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , usando el modelo generalizado de Ziman-Faber de resistividad para metales amorfos. Al final de este capítulo describimos las diferentes etapas de la evolución estructural del  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  con tratamientos térmicos.

En el capítulo 5 se encuentran los resultados de las mediciones de conductividad térmica para los dos amorfos, se discuten las diferentes contribuciones a la conducción en los materiales sin tratamientos térmicos y su evolución con recocidos.

Por último, en el capítulo 6 discutimos los resultados de las corrientes críticas superconductoras y fuerzas de "Pinning" en el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , que como veremos, son propiedades muy sensibles a las inhomogeneidades ya presentes en el material amorfo inicial.

## 2

## FABRICACION Y CARACTERIZACION DE CINTAS AMORFAS DE

$$\text{La}_{70} \text{Cu}_{30} \quad \text{Y} \quad \text{Zr}_{70} \text{Cu}_{30}$$

*Un sólido amorfo es " un producto inorgánico de fusión ,  
que ha sido enfriado a una condición rígida sin cris-  
talización "*

American Society for Testing Materials  
( traducción )

## 1. Fabricación.

Para la fabricación de las cintas amorfas usamos un aparato (1) que combina las ventajas de un arco eléctrico para fundir la aleación (2), más la técnica de un cilindro girando (3) a gran velocidad, sobre el cual el líquido se enfriará lo suficientemente rápido, de manera de congelar la estructura desordenada.

En la figura 1 mostramos las características esenciales del aparato; 1. Anodo de Cu refrigerado; 2. Cátodo; 3. Orificio donde se asienta la bolita del material a fundir; 4. Cilindro de Cu; 5. Turbina o cilindro, este último conectado a un motor eléctrico. En la fig.1, el esquema corresponde a aproximadamente 2/3 del tamaño original.

Una vez hecha la aleación, se corta pedazos de aproximadamente 15mg., se los vuelve a fundir y la bolita resultante se la coloca tapando el orificio del ánodo.

El funcionamiento general es el siguiente: una vez purgado el sistema con Ar, se independizan las dos cámaras y se produce una diferencia de presión  $\Delta P$  entre ellas. Al fundirse la bolita, el líquido se deposita sobre el cilindro de Cu que está girando. El disparo del arco eléctrico para fundir la bolita es rápido ( $\sim 1$ seg.), usando corrientes entre 130 y 200 A. En general se usa una velocidad de 6700 rpm, un diámetro de 0.4mm para el agujero (n°3 de fig. 1), y una diferencia de presión de  $\sim 50$  cm Hg.

Conviene, en general, que el cilindro no esté bien pulido para que el líquido se quede pegado a él, de esa manera se tendrá un mejor contacto térmico. Particularmente en la aleación  $Zr_{70}Cu_{30}$ , se necesita un pulido pobre del cilindro. Generalmente la aleación de  $La_{70}Cu_{30}$  por sus características mecánicas, se queda adherida al cilindro.

Los tamaños característicos de las cintas son: 10 a 20 cm. de largo, 0.7 mm. de ancho y  $11\mu m$  de espesor.

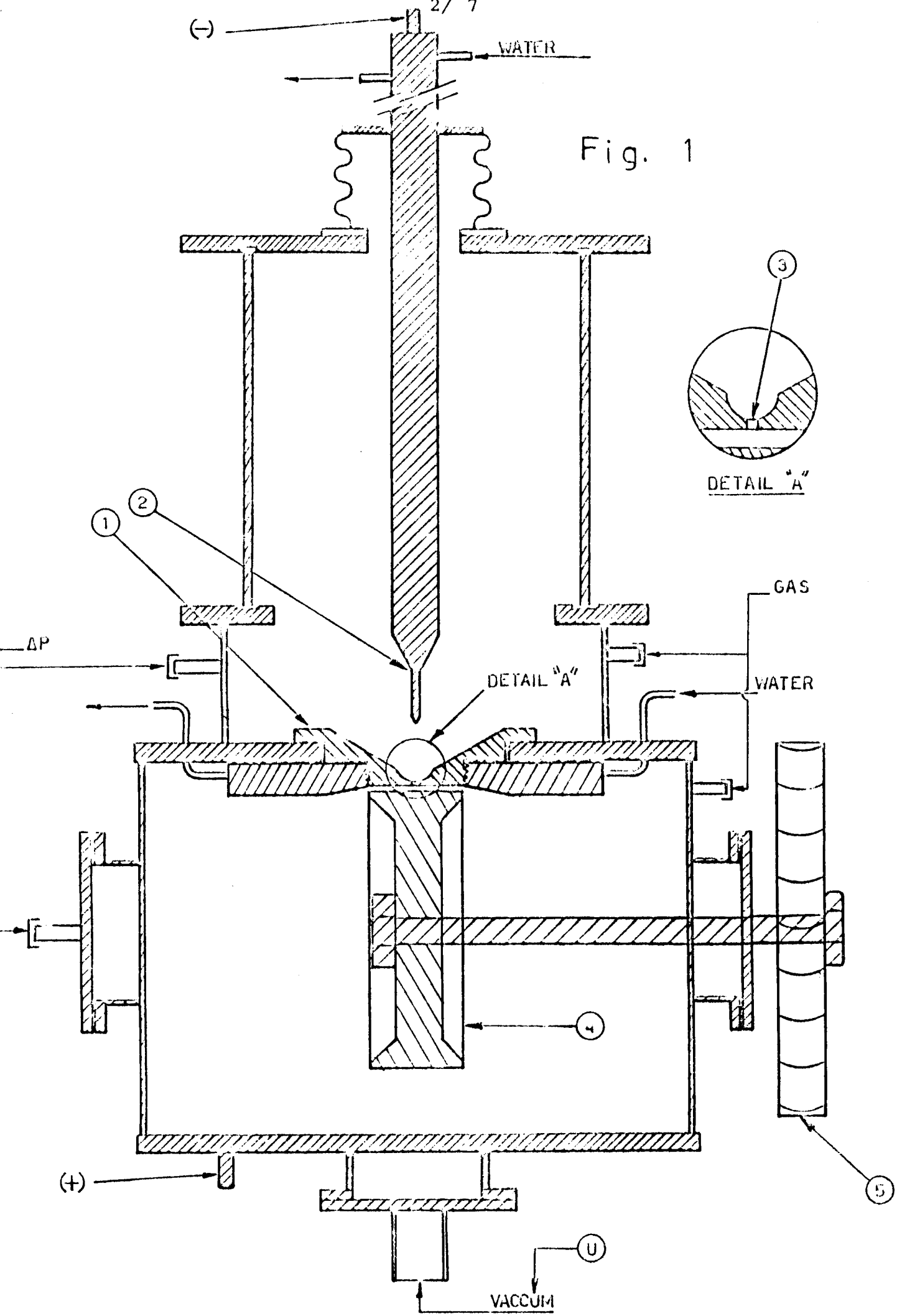
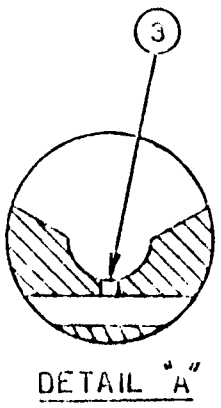


Fig. 1



DETAIL "A"

## 2. Caracterización.

La caracterización inicial con R-X y temperatura crítica superconductora para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  la realizaron J. Favarón et al (4); para el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , J. Guimpel (5). Las temperaturas críticas obtenidas para ambas aleaciones coinciden dentro de los 200 mK, con datos publicados (6,7).

Las temperaturas críticas de referencia son:

$$\text{La}_{70}\text{Cu}_{30} \text{ ————— } 3.55 - 3.65 \text{ K}$$

$$\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30} \text{ ————— } 2.6 - 2.7 \text{ K}$$

Una propiedad que es sensible a la homogeneidad del material es el ancho de la transición superconductora.(4).

En general hemos usado muestras cuyo ancho de transición no supere: para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$   $\Delta T_c \lesssim 50\text{mK}$ , y para el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$   $\Delta T_c \sim 100\text{mK}$ .

Otra propiedad sensible a microcristales ya presentes en la matriz amorfa inicial, es el coeficiente de resistividad con temperatura (8,9). Los cocientes de resistividad entre 4 y 300K standars en nuestras muestras son:

$$\text{La}_{70}\text{Cu}_{30} : \frac{\rho(4)}{\rho(300)} \approx 1.025$$

$$\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30} : \frac{\rho(4)}{\rho(300)} \approx 1.045$$

los cuales coinciden con datos publicados por otros autores(Cap.4).

Por lo tanto, las tres medidas usadas para la caracterización inicial de las cintas son:  $T_c$ ,  $\Delta T_c$  y el cociente  $\rho(4)/\rho(300)$ .

REFERENCIAS

- (1) H.Tutzauer, P.Esquinazi, M.E. de la Cruz y F.de la Cruz;  
Rev.Sci. Inst. 51, 545 (1980)
- (2) B.T.Mathias, T.Geballe, R.Willem, E.Corenzwit y G.Hull,  
Jr.Phys.Rev. 139A, 1501 (1965).
- (3) H.Liebermann y C.Graham, IEEE Trans. on Magn.,MAG-12,  
921 (1976).
- (4) J.Favaron, M.E. de la Cruz, P.Esquinazi y F. de la Cruz;  
Phys. Rev. B, 21(7), 2804 (1980).
- (5) J.Guimpel; Trabajo especial Licenciatura en Física (1981)  
Inst. Balseiro. S.C.Bariloche. Argentina.
- (6) W.L.Johnson, S.Poon y P.Duwez, Phys Rev. B 11, 150 (1975).
- (7) H.Löhneysen, D. Herlach y E. Wassermann y K. Samwer; Sol.  
State Comun 39, 591 (1981).
- (8) A. Magro-Campero y J. Walter, J. de Physique, C8 41, C8  
497 (1980).
- (9) K. Buschow, J. of Less - Common Mat. 79, 9 (1981).

## 3

CARACTERIZACIÓN PARCIAL DE LA EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL  
DEL SISTEMA AMORFO  $\text{La}_{70} \text{Cu}_{30}$ 

*" Un vidrio es un material que evidencia una estructura amorfa con R-X y que exhibe la transición " vitreosa " , definida como el fenómeno en el cual la fase sólida amorfa presenta , cambiando la temperatura , un cambio mas o menos rápido en las derivadas de las propiedades termodinámicas , como ser la capacidad calorífica y el coeficiente de expansión , de valores tipo cristalino a tipo líquido "*

U.S. National Research Council  
( traducción )

1. Aspectos Generales de la evolución estructural en los sistemas amorfos metálicos.

En general los sistemas amorfos se encuentran en un estado de no equilibrio. En la actualidad se discute si ese estado de no equilibrio es metaestable o inestable; de cualquier manera se piensa (1,2) que los primeros pasos en la evolución del sistema amorfo llevan a un nuevo estado amorfo "ideal". Este amorfo "ideal" sería un amorfo que, mediante un tratamiento adecuado, se le ha eliminado "defectos" (como ser "volumen libre") relajándolo con un orden de corto alcance diferente. Esta primera evolución de los sistemas amorfos, llamada "relajación estructural", ha sido estudiada en el sistema  $\text{Fe}_{40} \text{Ni}_{40} \text{P}_{14} \text{B}_6$  usando EDXD (Energy dispersive X-ray diffraction) (3), resultando un proceso que involucra muchos átomos, redistribuyendo los vecinos próximos, pero sin un cambio radical en la distancia media (se incrementa en  $10^{-3}$  Å con un cambio del 0.5% en el volumen específico). Apartándonos un poco de los amorfos metálicos, esta relajación estructural fue estudiada en el amorfo Ge (4) mediante los cambios producidos en la conductividad. Esta conductividad decae con una dependencia que indica una energía de activación proporcional a la cantidad de material relajado, dependencia propuesta por Egami (3). Resultados de difusión en el amorfo Pd Cu Si (5) indican una fuerte relación entre la difusión y el estado estructural del amorfo, obteniendo una disminución de dos órdenes de magnitud en la difusividad al relajar el material, más un incremento de la energía de activación. Esta disminución está estrictamente relacionada con una relajación estructural ya que la presencia de cristales produce un aumento de la difusividad (5). En síntesis la relajación estructural involucraría un proceso de reordenamiento topológico y composicional con, posiblemente (3), una difusión.

Si bien aún hoy se desconocen cuales son los defectos que via la redistribución atómica, desaparecen en la relajación estructural, muchos autores coinciden en relacionarlos con volumen libre (6,7).

En general es difícil llegar a una estructura completamente relajada ya que interfieren los procesos de cristalización hacia estados estables o metaestables.

Los diferentes procesos posibles en la transición del amorfo al cristalino estable (o no), se resumen en tres tipos de evolución (1):

- a) Cristalización polimórfica: esta cristalización se produce sin cambio en la concentración, es decir que la matriz se transforma en una solución sólida supersaturada. Este tipo de reacción es más fácil que ocurra en el rango de composición cerca de elementos puros o compuestos estequiométricos. Algunos ejemplos se presentan en Fe-B(8), Cu-Ag (9), Co-Au (9), Co-P (10), Si-Al (11), etc. Mader y Nowick (9) puntualizaron que la cristalización a una sola fase simple requería movimientos atómicos en distancias del orden del diámetro atómico mientras que la formación de mezclas requieren una difusión en distancias de 10 a 30 distancias interatómicas.
- b) Cristalización primaria: El material amorfo puede descomponerse en un fase cristalina (generalmente solución sólida) más una fase amorfa de composición diferente a la inicial. Los centros cristalinos servirían como sitios preferenciales para la nucleación de la matriz amorfa adicional. Algunos ejemplos de este tipo de cristalización se encuentran en: ZrBe y TiBe (12), Fe-B (8), Cu-Zr (13), Y-Fe (14), etc.
- c) Cristalización eutéctica: Esta consiste en el pasaje simultáneo de la matriz amorfa a dos fases cristalinas. Para que exista una cristalización eutéctica es necesario una difusión de largo alcance, de tal manera que la redistribución de los componentes de lugar a dos fases diferentes. Este tipo de cristalización se la consigue en un rango determinado de composición para el Fe-B (8), también se observa en el  $Zr_{75}Cu_{25}$  (15).

En general la cinética de la cristalización ha sido medida usando calorimetría diferencial (16), resistividad eléctrica (9) y diversas propiedades físicas aparte de una observación directa de la microestructura durante el tratamiento (17).

En la gran mayoría las cinéticas observadas son del tipo Avrami (18), de nucleación y crecimiento de centros cristalinos.

## 2. Resultados

### 2.1. Calorimétrica diferencial y resistividad eléctrica (calentamiento dinámico).

En la fig. 1(a) mostramos los resultados de calorimetría diferencial con una velocidad de barrido de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Se pueden observar diferentes picos en la evolución del material amorfo inicial, para  $T < 60^{\circ}\text{C}$  tenemos un pico exotérmico debido a la relajación estructural, a  $T \approx 76^{\circ}\text{C}$  comienza un pico endotérmico que determina la transición vítrea,  $T_g$ .

Para  $T > 80^{\circ}\text{C}$  observamos tres picos exotérmicos a temperaturas  $T_{x_1} \approx 82^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{x_2} \approx 98^{\circ}\text{C}$  y  $T_{x_3} \approx 110^{\circ}\text{C}$ . Por último la cristalización al equilibrio a una temperatura de  $\sim 205^{\circ}\text{C}$ .

En la fig. 1(b) mostramos el diagrama obtenido para una muestra calentado hasta  $80^{\circ}\text{C}$  (a una velocidad de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) y enfriada rápidamente hasta temperatura ambiente. Se observa que el doble pico de la muestra sin tratamiento (para  $T > 100^{\circ}\text{C}$ ) se va unificando.

En la fig. 2(a) mostramos la evolución de la resistividad para una muestra virgen, calentándola a una velocidad entre  $5$  y  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Se midieron los coeficientes de resistividad y la variación de la temperatura crítica superconductor (Tc). Estos últimos resultados indican que la sistemática observada de la Tc y resistividad (9) es la misma independientemente del tratamiento térmico (Ver ref. 19, en ella se estudia la evolución de Tc y  $\rho$  con tratamientos isotérmicos a  $T < 60^{\circ}\text{C}$ ).

En la fig. 2(b) mostramos la evolución de la resistividad hasta temperaturas mayores que  $300^{\circ}\text{C}$  y comparamos con lo obtenido en calorimetría diferencial. Notar que las transformaciones resistivas no son exactamente iguales para las muestras de la fig. 2(a) y 2(b). Existe una superposición de las dos primeras transformaciones; este hecho, asociado a

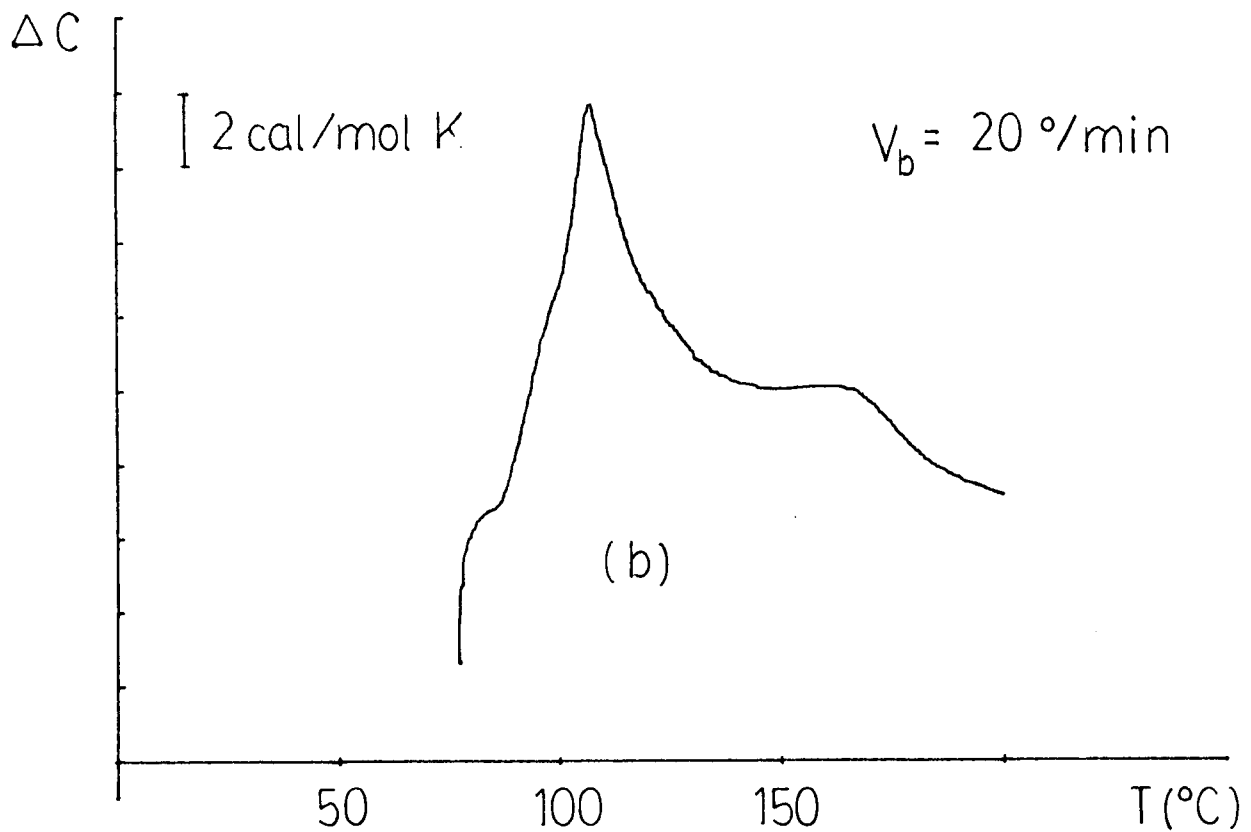
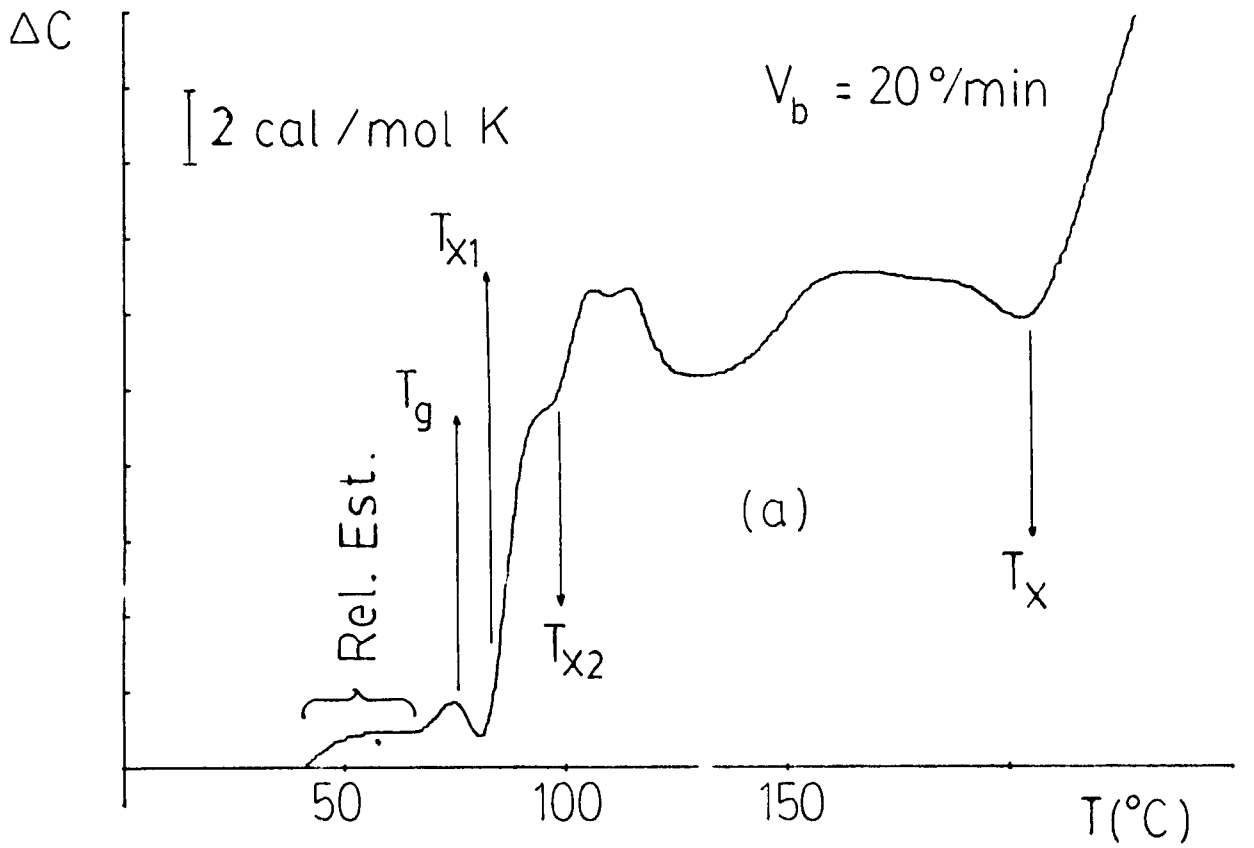


Fig. 1 : Termogramas obtenidos con C.D. , (a) muestra sin tratamiento , (b) calentada hasta 70 °C y enfriada

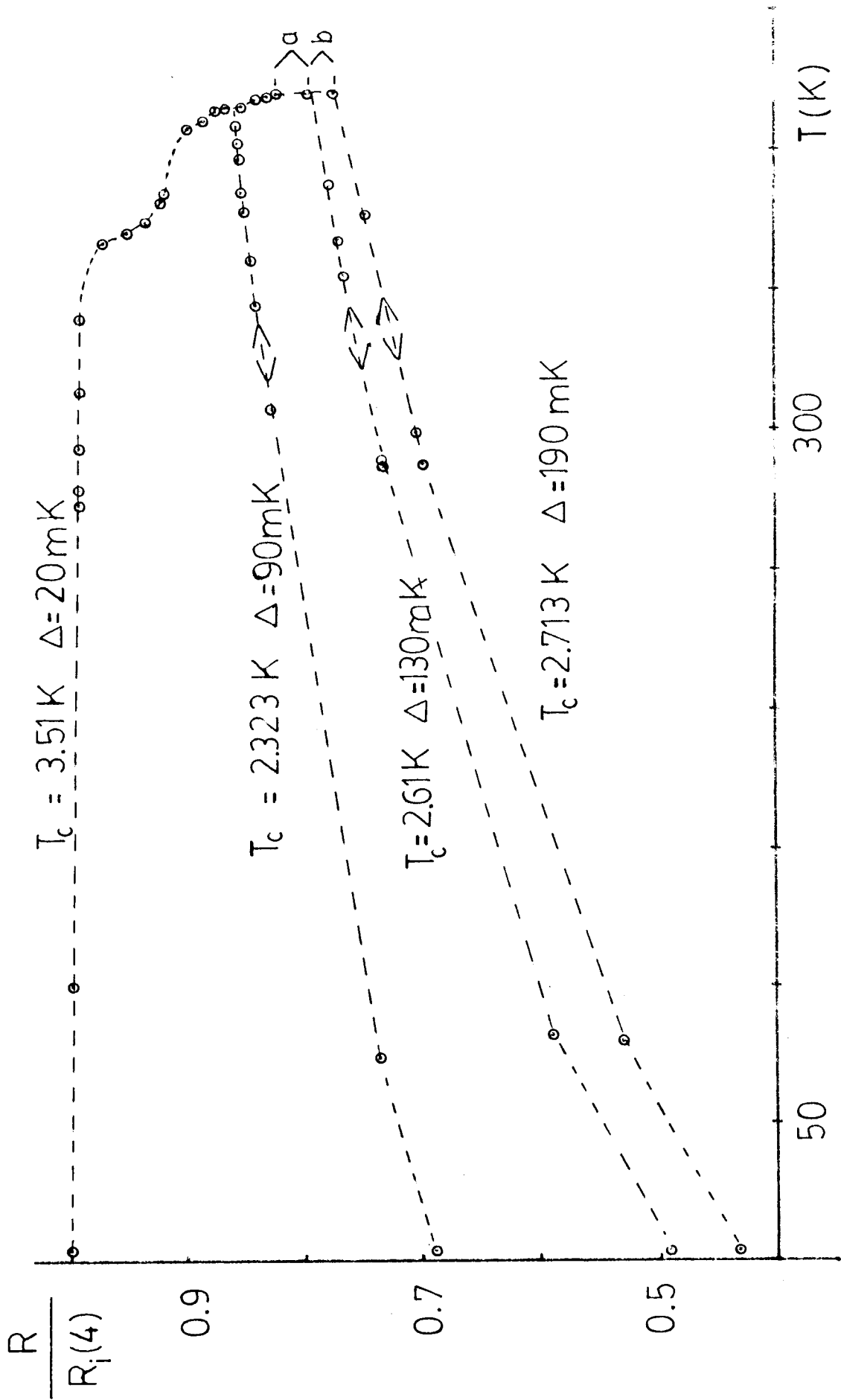


Fig. 2 (a) : Variación de la resistencia eléctrica con temperatura . Se indica la variación de  $T_c$  y el ancho de la transición . (a): 40 min (b): 360 min a 160 °C

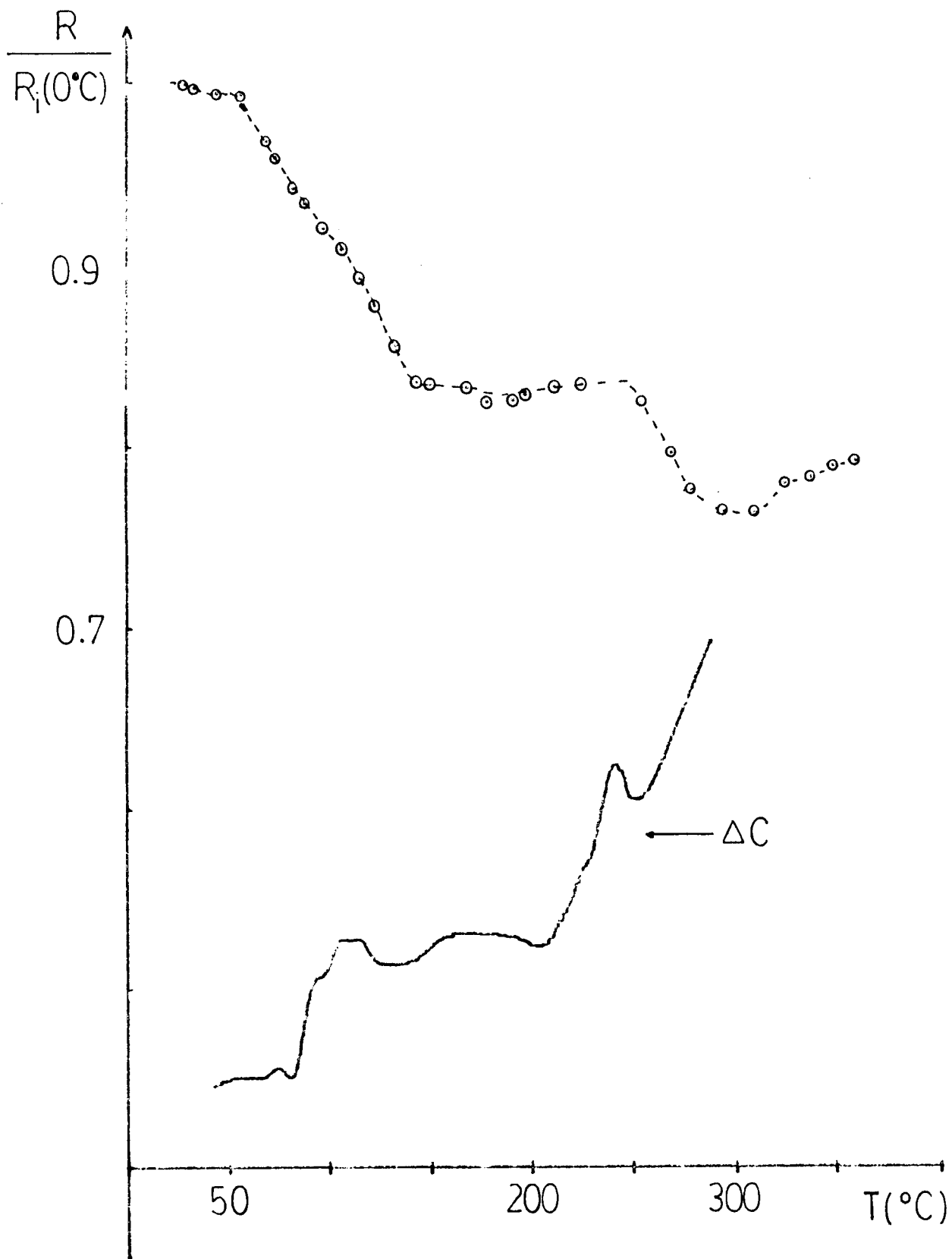


Fig. 2 (b) ; Variación de la resistencia eléctrica , velocidad de calentamiento ; 15  $^{\circ}$ /min . Se grafica además el termograma de fig. 1 (a)

un estado diferente de la matriz amorfa inicial, influye también en la  $T_c$  inicial, el coeficiente de resistividad y la energía de activación (Ver discusión).

## 2.2. Evolución de la resistividad eléctrica (tratamiento isotérmico)

### A. Relajación Estructural

Presentamos los resultados obtenidos de la evolución de la resistividad con tratamientos isotérmicos a temperaturas menores que  $T_g$ .

En la fig. 3(a) se muestra el decaimiento de la resistividad normalizada por el valor inicial a  $t=0$ , en función del tiempo. La temperatura de recocido es  $50^\circ\text{C}$ . Como comentamos anteriormente Egami (3) propuso una ley logarítmica en tiempo para la relajación estructural. Esto lo obtiene al suponer que la velocidad de cambio de una cantidad  $x$  es descrita por un proceso térmicamente activado, con una energía de activación que es proporcional a  $x$ . Considera además la posibilidad de una relajación previa de la muestra en el estado inicial,  $x_0$ . De esta manera el "parámetro de relajación" medido será:

$$R(T_A, t) = x - x_0 = \frac{kT_A}{\alpha} \ln(t+t_0) - \frac{kT_A}{\alpha} \ln \frac{kT_A}{c\alpha} \quad (1)$$

donde la energía de activación aparente (a  $t=0$ ) viene dada por  $\frac{\alpha x_0}{k}$ , y  $c$  es una constante del orden de  $10^{14} - 10^{15}$   $\text{seg.}^{-1}$ , relacionada con la frecuencia de Debye. El tiempo  $t_0$  es el tiempo equivalente de la historia térmica del material inicial, a la temperatura del tratamiento  $T_A$ . En la fig. 3(b) graficamos un "parámetro de relajación" definido "ad-hoc"

$$R = [1 - \rho/\rho_i]$$

en función de  $\ln(t+4.5)$ , usando los datos de la fig. 3 (a).

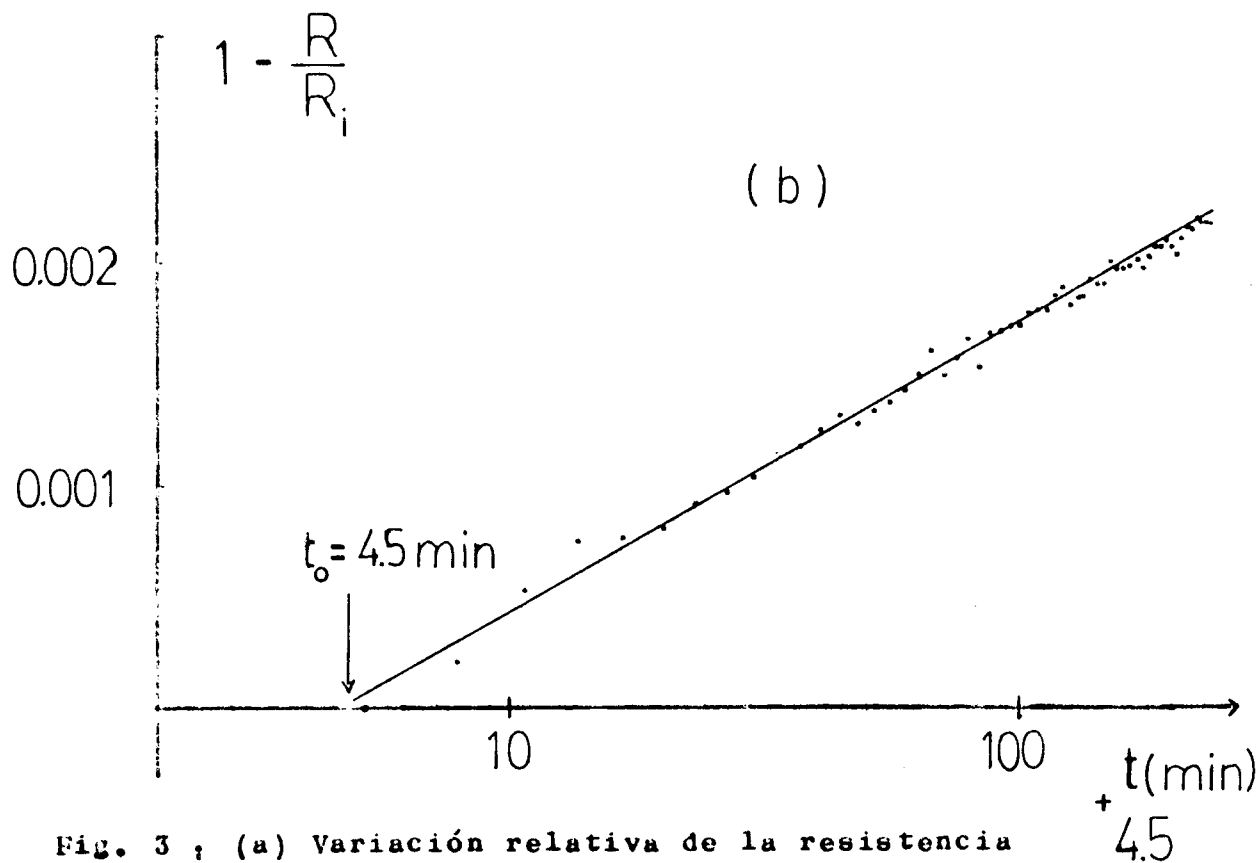
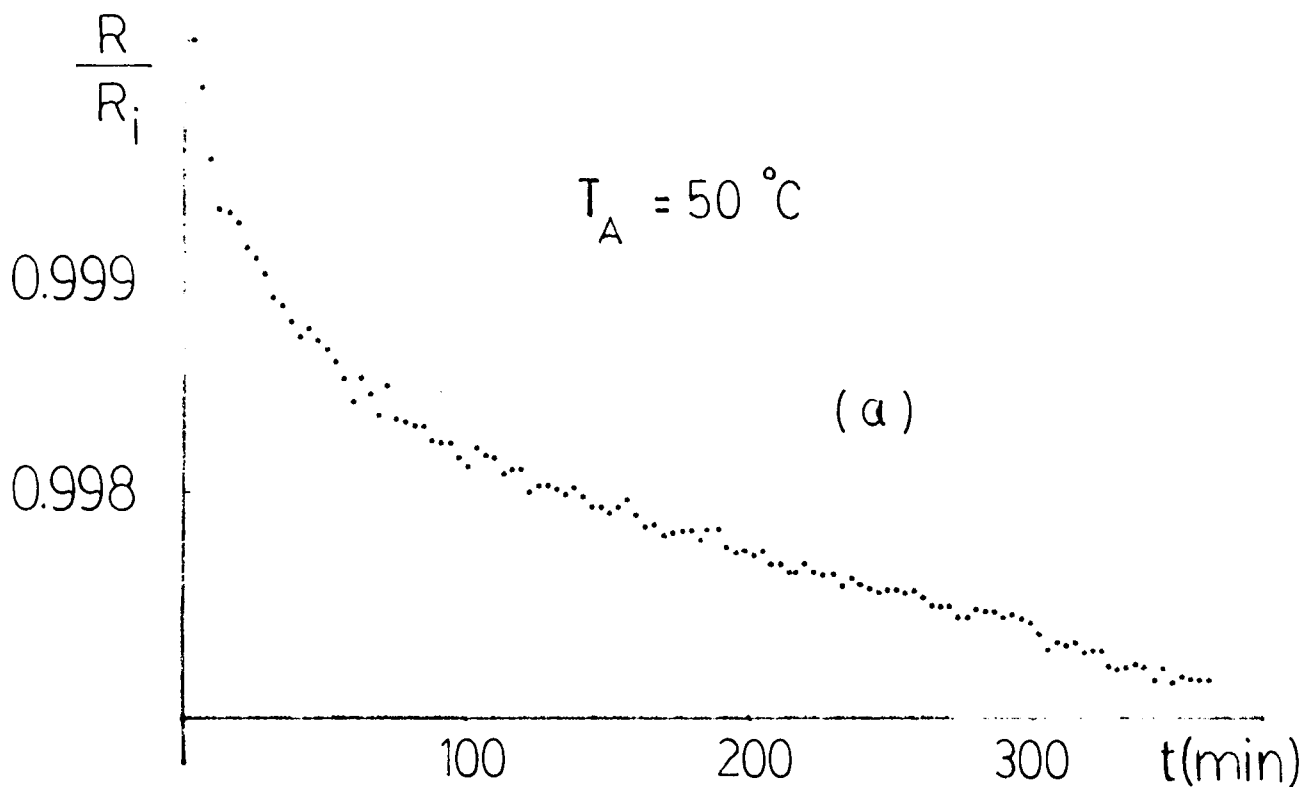


Fig. 3 ; (a) Variación relativa de la resistencia con  $t$  , (b) parámetro de relajación vs.  $\ln(t+t_0)$

Observamos una evolución lineal con el  $\ln t$  y obtenemos un  $t_0 = 4.5$  min.

Puesto que no disponemos de mediciones a otras temperaturas, debemos suponer que el valor de  $c$  es del orden del obtenido en ref. (3) para poder obtener una energía de activación aparente. Usando el  $t_0$  obtenido y la pendiente de la recta  $\frac{k}{\alpha} = 5.9 \times 10^{-4} \text{ k}^{-1}$  obtenemos  $E_A = \alpha x_0/k \sim 1.3$  eV. Esta energía se encuentra en el rango de energías de activación para los procesos de relajación estructural (20).

#### B. Transformaciones de fase

Si se trata el material vírgen a una  $T_A = 60^\circ\text{C}$ , los cambios producidos por la relajación estructural son diez veces menores que los correspondientes a una primera transformación, relacionada con el primer pico exotérmico en  $T_{x_1}$  (fig. 1(a)). O sea que a partir de una disminución del  $3\%$  en la resistividad comienza otro proceso con una cinética diferente. En la fig. 4(a) se encuentran los resultados de la evolución de la resistividad con el tiempo para una  $T_A = 60^\circ\text{C}$ . Notamos que esta transformación continúa en una segunda para variaciones de resistividad mayor que el  $\sim 3\%$  como se observa en la fig. 4(b).

En general, las transformaciones en amorfos metálicos siguen una cinética del tipo Avrami (18):

$$x = 1 - \exp^{-(t/\tau)^n} \quad (2)$$

donde  $x$  es la fracción transformada a tiempo  $t$ ,  $n$  es una constante relacionada con el mecanismo de la transformación y  $\tau$  está relacionado con la energía de activación mediante una ecuación del tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_c/k_{T_A}) \quad (3)$$

$E_c$  es la energía de activación total.

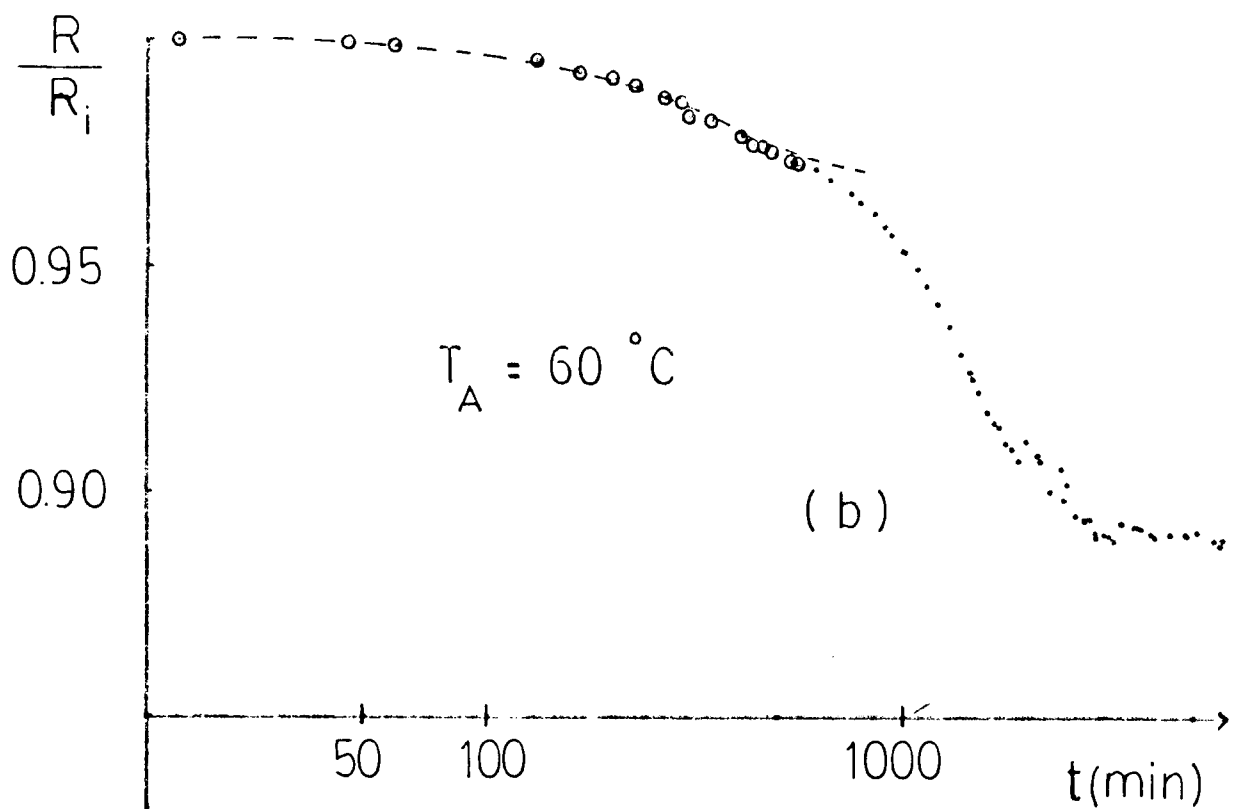
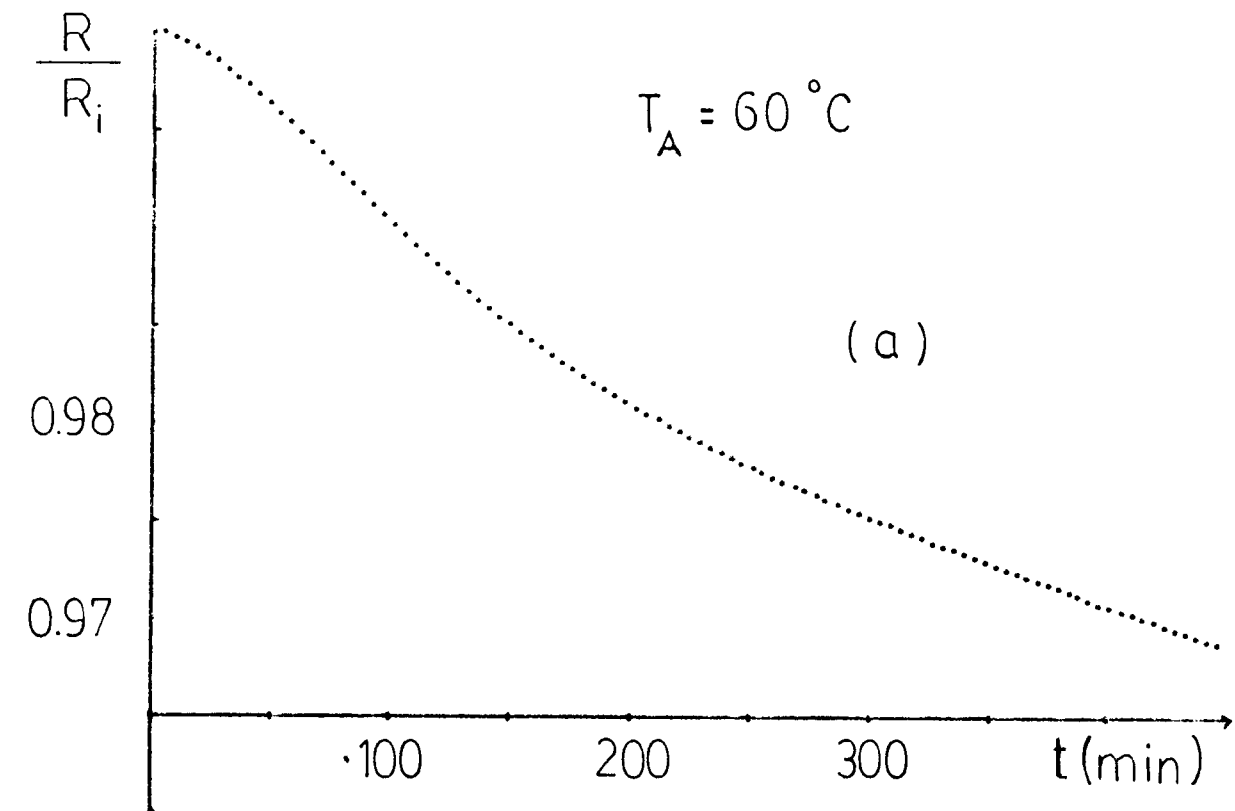


Fig. 4 : (a) Variación relativa de  $R$  con  $t$  ( primera transformación )  
 (b) Variación relativa de  $R$  con  $t$  , se indica con línea de trazos la región de la primera transformación.

Para obtener la fracción en volumen del material transformado, vía los datos de resistividad, necesitamos un modelo que nos relacione  $x$  con  $\rho$ . Existen en la literatura diversos modelos, uno de los más usados, en determinados casos es (21):

$$x = \frac{\rho(0) - \rho(t)}{\rho(0) - \rho(\infty)}$$

En nuestro caso se puede suponer que, dada la variación homogénea de las propiedades superconductoras, y que los nuevos centros poseen menor resistividad que la matriz, el transporte de electrones se verá afectado por éstos de manera proporcional a su cantidad. O dicho de otra manera, la resistividad vendrá determinada por  $\rho = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2$ , donde 1 y 2 son subíndices correspondientes a cada una de las fases. Queremos notar que se usó otros modelos más elaborados para calcular  $x$  (ver fig. 6(a)), siendo los resultados esencialmente iguales. En la fig. 5 se grafica  $\ln \ln (1/(1-x))$  vs.  $\ln t$ ; se verifica la ecuación de Avrami para esta primera transformación. Usando  $\rho(\infty) = 0.97 \rho(0)$  se obtiene  $n = 1.4$  y  $\tau = 200$  min. No es posible calcular una energía de activación debido a que no tenemos mediciones a otras temperaturas. En general es difícil la separación de estas dos transformaciones debido a la superposición que en muchas muestras se presenta.

Para tiempos mayores que  $\sim 500$  min, o sea para cambios superiores al 3% de resistividad (del orden de 6% en la resistividad residual) con  $T_A = 60^\circ\text{C}$ , se obtiene otra cinética de Avrami pero con exponente diferente.

En la fig. 6(a) se grafica  $\ln \ln (1/(1-x))$  vs.  $\ln (t-467)$  para esta segunda transformación.  $x$  en este caso se lo obtiene con un modelo de esferas de resistividad diferente al de la matriz, propuesto por Maxwell (22). Usamos los valores de la resistividad residual para calcular  $x$ , rectas similares se obtienen si se usa los datos a  $60^\circ\text{C}$ . Los parámetros obtenidos de la fig. 6(a) son  $n = 1.25 \pm 0.03$  y  $\tau = 1400$  min. Si en cambio definimos a  $x$  usando la pendiente de la resistividad con temperatura:

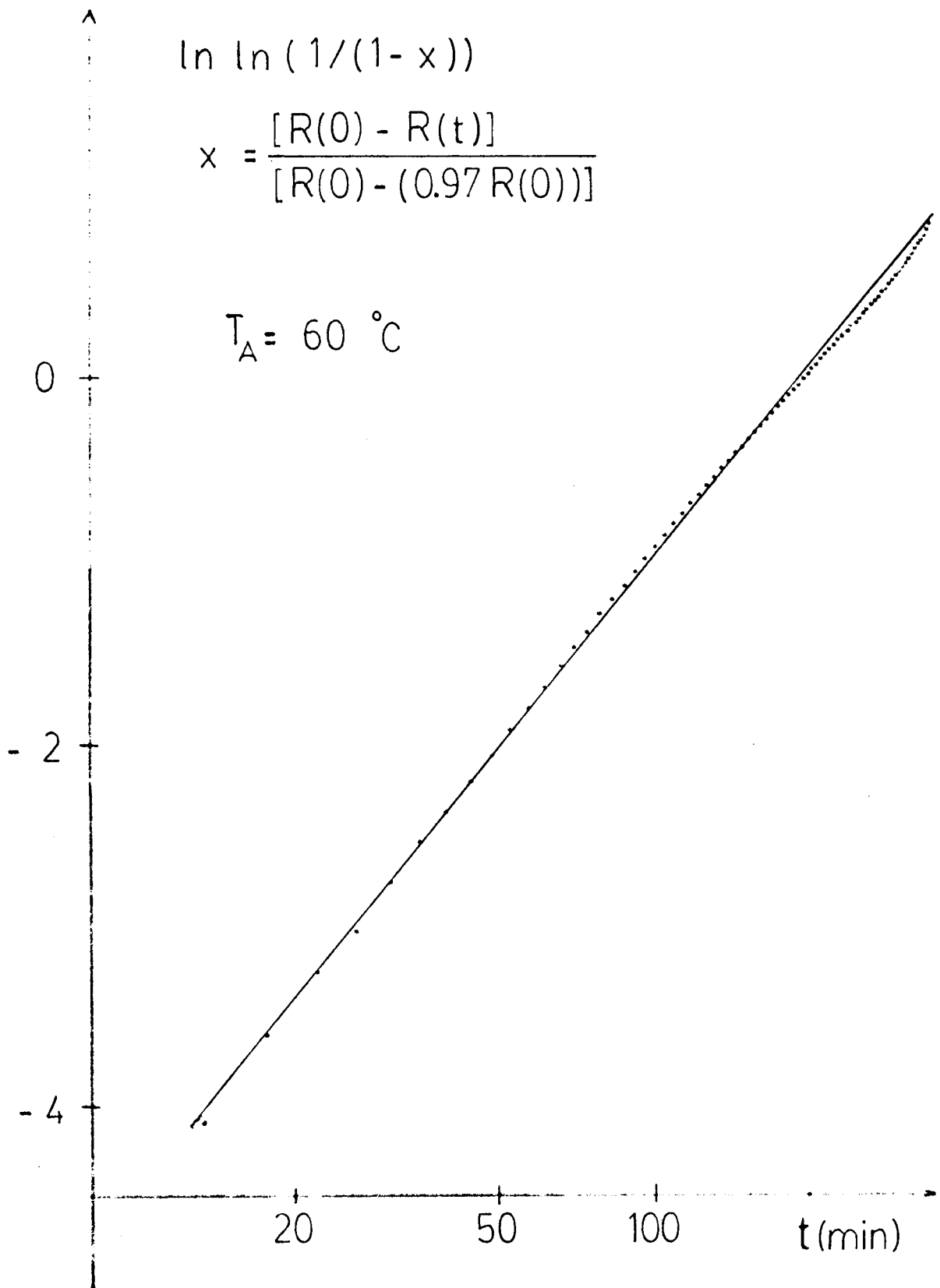


Fig. 5 ;  $x$  es la fracción de la nueva fase en la primera transf.  
 Con la pendiente se obtiene un exponente de Avrami  $n = 1.4$ .-

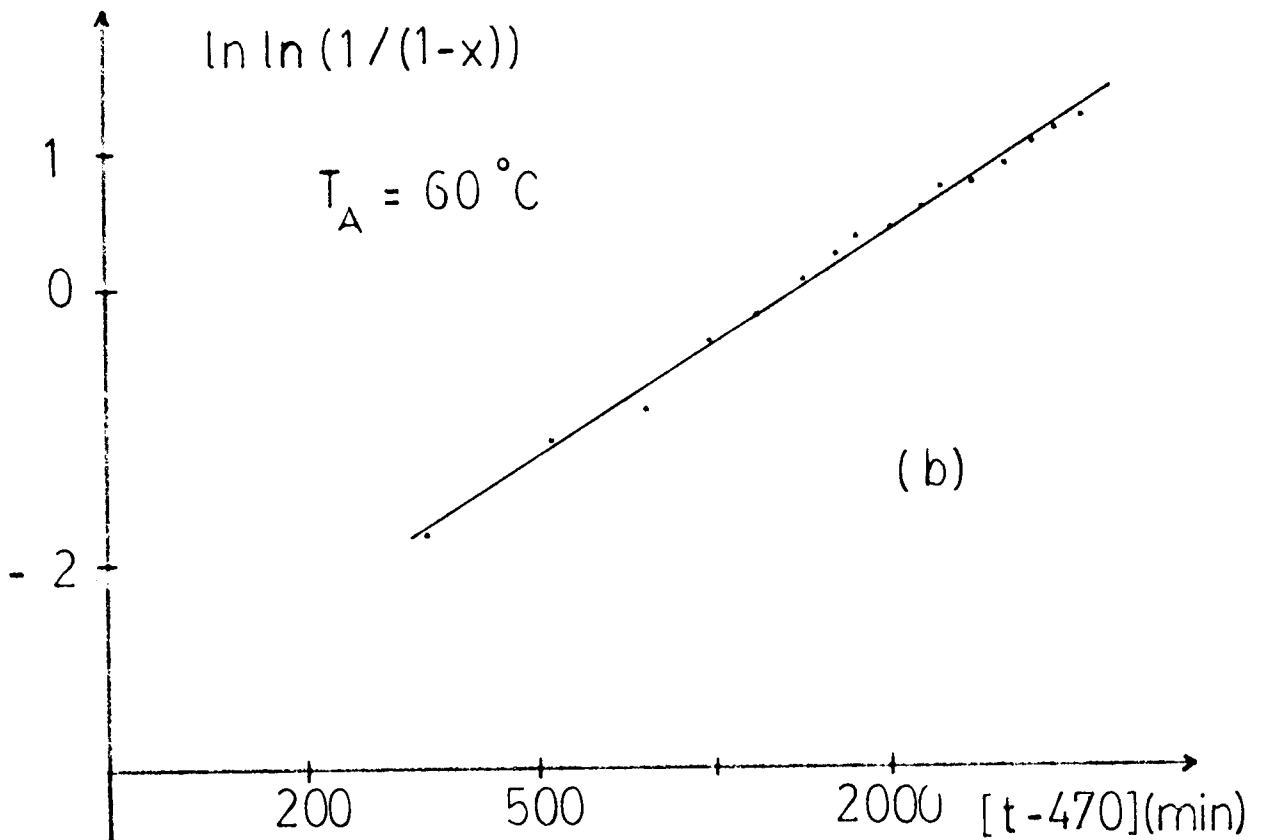
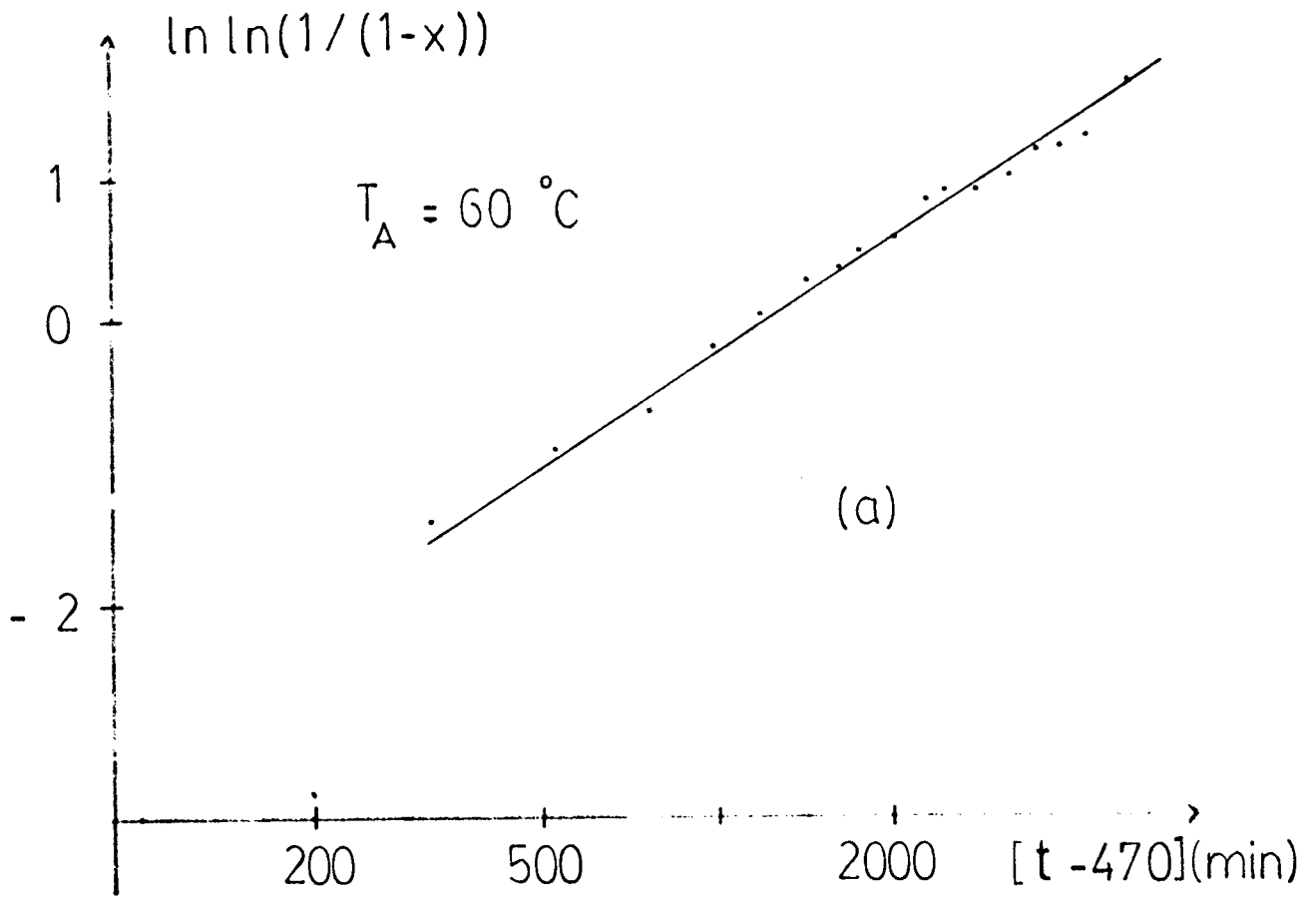


Fig. 6 : Segunda transformación (  $t > 500$  min ), (a)  $x$  se lo obtiene con el modelo de esferas de Maxwell ,  $n=1.25$  y (b) usando el coeficiente con  $T$  de la resistividad ,  $n= 1$

$$X = \frac{\frac{\Delta\rho}{\rho(4)}(t=0) - \frac{\Delta\rho}{\rho(4)}(t)}{\frac{\Delta\rho}{\rho(4)}(t=0) - \frac{\Delta\rho}{\rho(4)}(\infty)}$$

donde  $\Delta\rho = \rho(300) - \rho(4)$ , obtenemos la recta de la fig. 6(b) con  $n = 1.03 \pm 0.02$  y  $\tau = 1270$  min.

C. Diferencias en energías de activación según el estado inicial de las muestras.

Diferentes muestras pueden presentar cinéticas notablemente distintas. Una propiedad sensible al estado de la muestra y que es capaz de detectar centros cristalinos en la muestra virgen (22) es el coeficiente de resistividad con temperatura. En la fig. 7 graficamos la evolución de la resistividad a  $T_A = 60^\circ\text{C}$ , para una muestra con coeficiente de resistividad cero, a diferencias de las anteriores que poseían un coeficiente negativo ( $\frac{\Delta\rho}{\rho(4)} \sim -0.04$ ).

Se observa en fig. 7 que el decaimiento de la resistividad es varias veces más rápido que en las muestras anteriores, superponiéndose en parte las dos transformaciones iniciales.

### 2.3. Evolución de la temperatura crítica superconductora

La temperatura crítica también es sensible a la doble transformación observada en la resistividad después de la relajación estructural.

En la fig. 8(a) graficamos la variación relativa de  $T_c$  vs  $\rho(4)/\rho_i(4)$ , y en 8(b) vs.  $\ln t$  para un tratamiento a  $T_A = 60^\circ\text{C}$ . Podemos observar claramente una doble "S", donde la segunda transformación se encuentra a partir de una variación de  $\rho$  correspondiente a  $t \geq 467$  min. En la fig. 2 se encuentran los valores de  $T_c$ , tratando el material de acuerdo a lo indicado en la figura. Observamos que con el recocido a  $T_A = 160^\circ\text{C}$ , aumenta  $T_c$  y el ancho de la transición. Recordar que la temperatura crítica de la fase cristalina estable (La+ La Cu) es de  $\sim 5.3$  K.

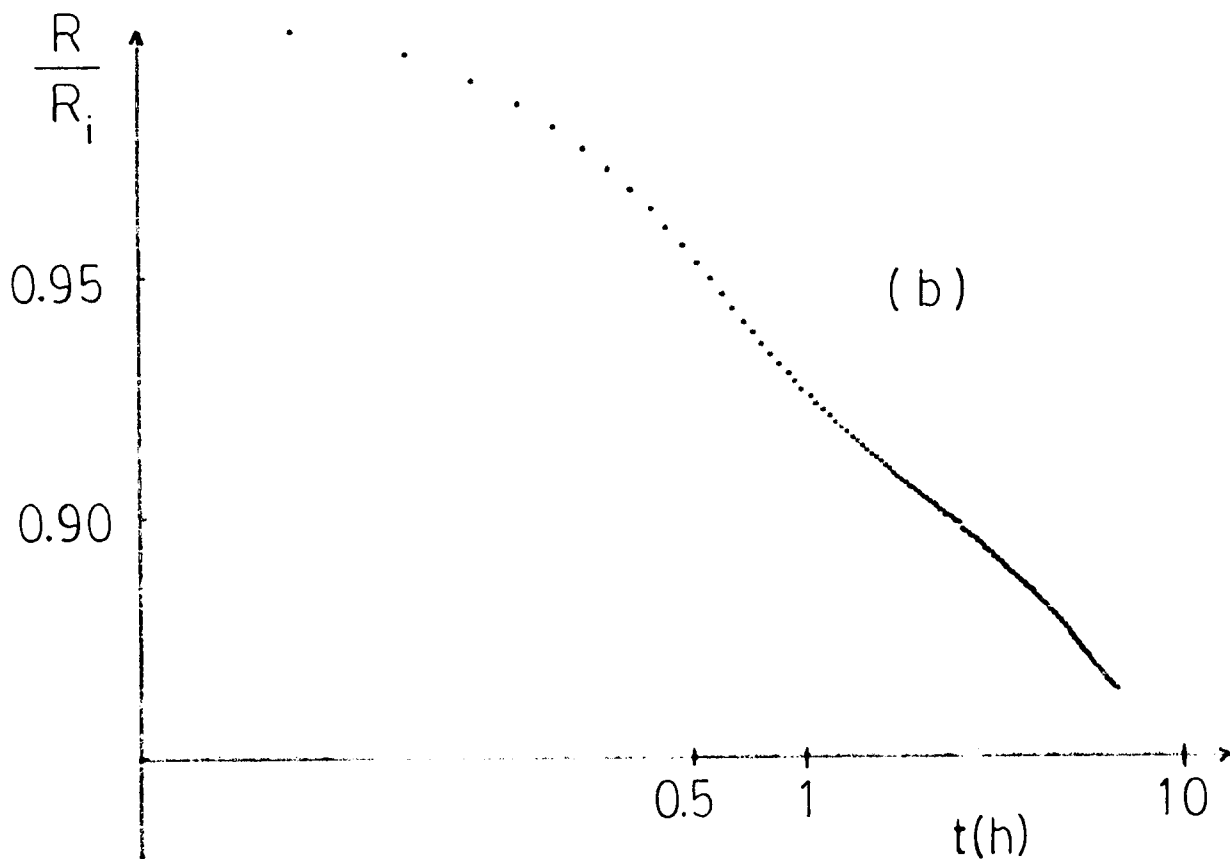
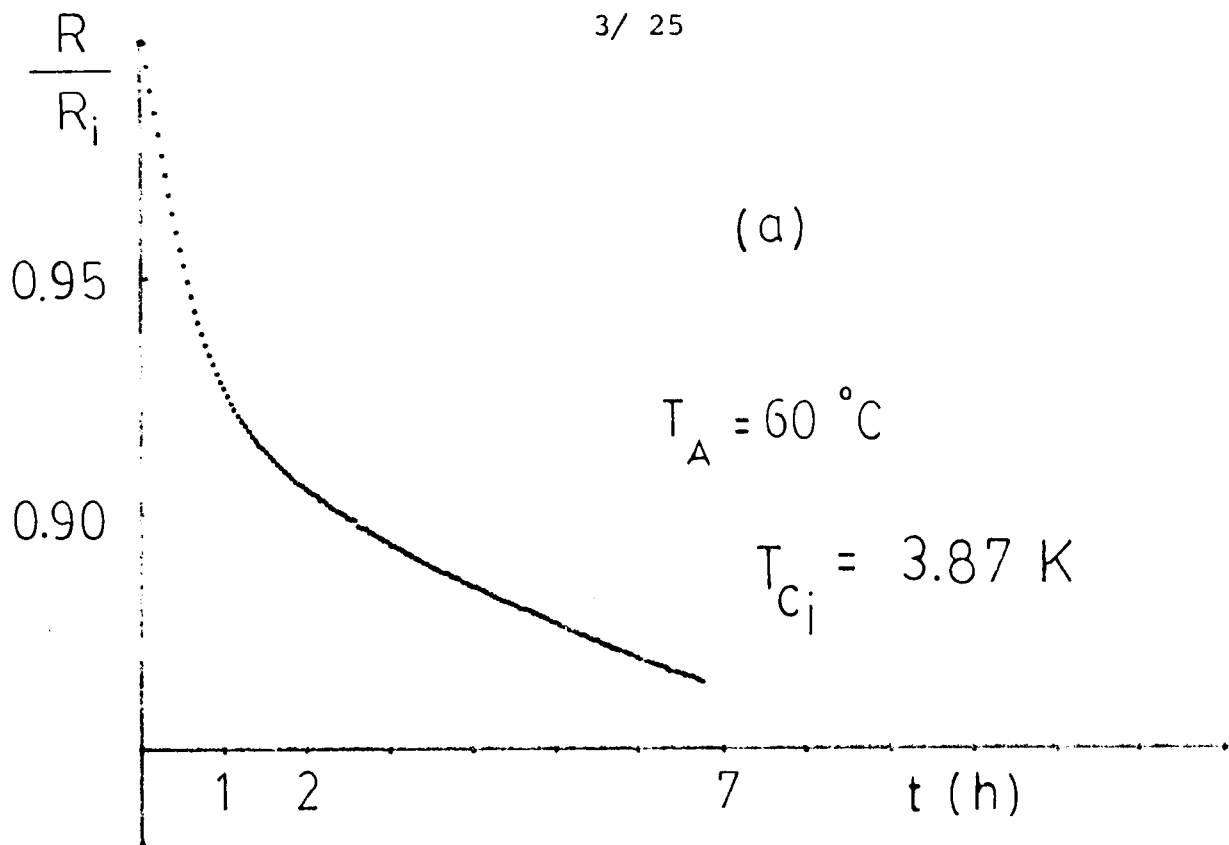


Fig. 7 : (a) Variación de la resistencia vs.  $t$  para una muestra con coeficiente cero (de resistividad) (b) lo mismo vs.  $\ln t$ . Notar que la  $T_C$  inicial es mayor que las típicas obtenidas para muestras con coeficiente negativo.

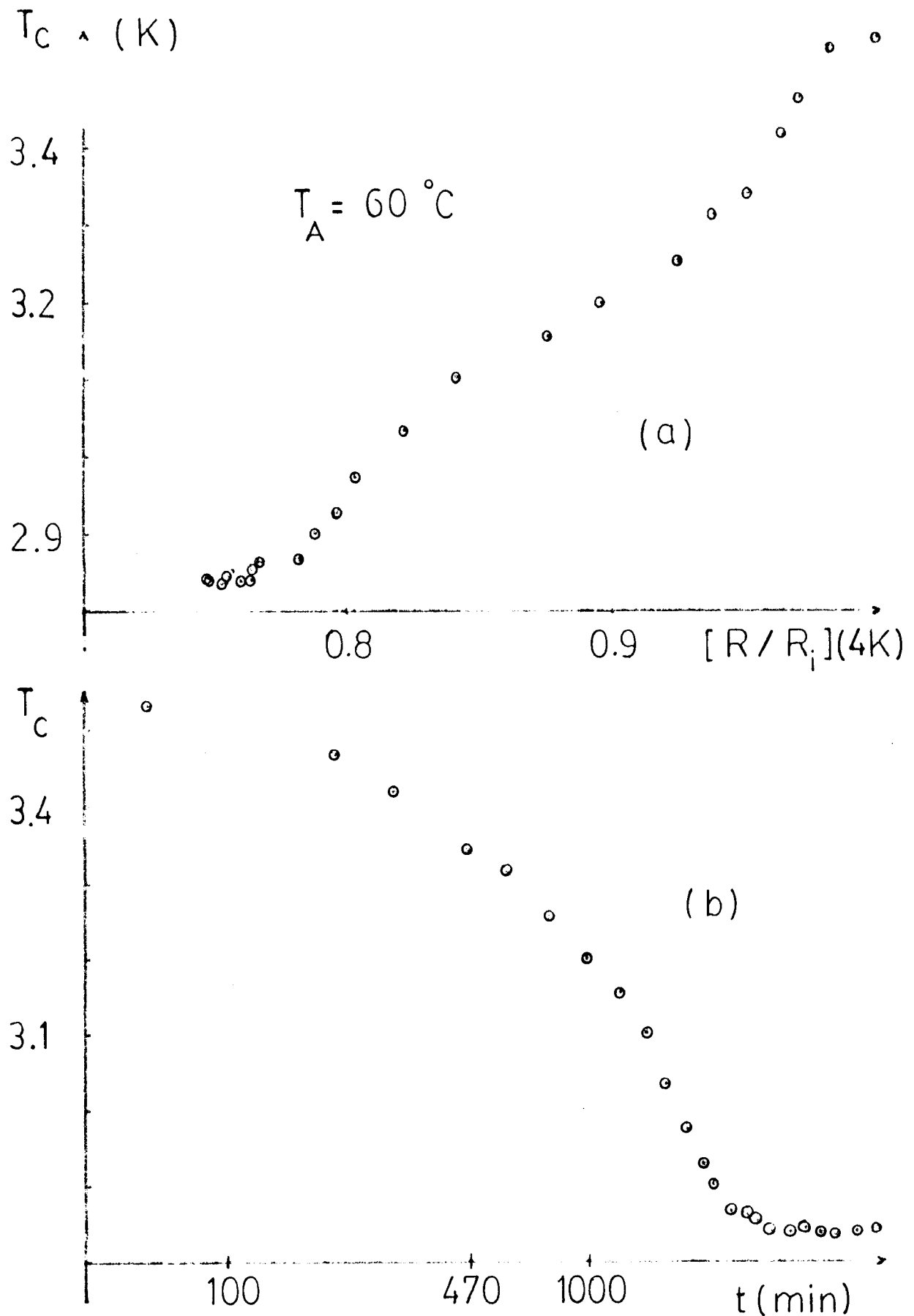


Fig. 8 : (a) Variación de  $T_c$  vs. variación relativa de la resistividad residual.  
 (b) Variación de  $T_c$  vs.  $\ln t$  con el mismo tratamiento que en (a).

#### 2.4. Rayos X y microscopía electrónica

Con Rayos-X usamos dos métodos: Cámara de Debye-Scherrer y difracción. Los resultados con la Cámara de D-S presentan un gran scattering difuso en adición a pequeñas evidencias de anillos, aún después de 20 horas a 60°C.

Dentro del ruido experimental (~ 10%) en los resultados de difracción no se observan picos importantes con recocidos a 60°C por varias horas.

En cambio sí se observan si se trata la muestra a temperaturas mayores que 100°C (23). La ubicación de algunos de éstos es cercana a la del LaCu (ortorrómbico) fase estable del eutéctico. Este resultado es difícil de entender por lo siguiente: a) Si el material se encuentra en la fase metaestable (ver fig. 2 y 3) con el tratamiento a  $T > 100^\circ\text{C}$ , por la temperatura crítica no es posible tener el compuesto LaCu estable ya que este posee  $T_c$  entre 5 y 6K; b) si el material se cristaliza en parte, porque no hay evidencias de la fase fcc o dhcp del La? Tampoco fué posible relacionar los picos con mezclas de óxidos del  $\text{La}(\text{La}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{CuO}_4)$ , ni con la fase  $\text{LaCu}_2$ .

La microscopía electrónica por transmisión es un método útil y muy usado en el estudio de la evolución de sistemas amorfos (2). Sin embargo se debe tener mucho cuidado en elegir zonas de observación representativas del "bulk" del material. En nuestras muestras usamos diferentes tratamientos para adelgazar: bombardeo iónico, electroquímico y químico. Ninguno de éstos dió un resultado satisfactorio. En general se observó que en zonas delgadas, tanto producidas por el pulido como ya existentes en la muestra recién fabricada, existen cristales de tamaño no mayor que 300 Å. La fase preponderante (70%) en estos microcristales era similar a la fcc del La puro. Con tratamientos por más de 20 horas a 60°C estos microcristales no evolucionan. Se debe tener en cuenta que: a) en particular la baja temperatura de transformación del  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , puede ser alcanzada en la observación debido a un calentamiento local producido por el haz;

b) en general se observan en cintas fabricadas por "splat-cooling", zonas (2) que poseen una gran cantidad de cristales, producidos por un enfriamiento demasiado lento (burbujas de gas entre el metal y la gota líquida, por ejemplo). Rigurosamente no podemos tomar como representativo del material estos resultados con microscopía electrónica. Debemos tener en cuenta, sin embargo, dos posibilidades: 1) Los cristales observados en las zonas delgadas podrían modificar drásticamente la evolución de la matriz amorfa, sirviendo como centros de nucleación y crecimiento, 2) El hecho que la estructura observada corresponde a la del La puro podría indicar una segregación de éste, produciendo una solución sólida Cu en La.

### 3. Discusión

A) Sobre la relajación estructural: varios autores sostienen la idea que una relajación estructural lleva a la desaparición de agujeros en el material amorfo (6,7). Recientemente (6), Harris y Lewis relajan un cluster de 1000 átomos usando un modelo realista de esferas rígidas. La relajación se produce destruyendo agujeros y en dirección del gradiente de fuerzas producido por los vecinos. Este cluster se relaja hasta que los cambios relativos de energía son suficientemente pequeños, llegando aunque no a un mínimo absoluto sino a un estado estacionario. Podemos relacionar esta relajación obtenida teóricamente con la cinética cuya energía de activación va aumentando a medida que la cantidad de material relajado es mayor. Si pensamos en el hecho que una cantidad  $x$  del material se relajó debido a un reacomodamiento de los átomos a posiciones de mínima energía, para producir cambios comparables nuevamente, la energía necesariamente debe aumentar. La relajación, destruyendo espacios vacíos, permitió a una parte del material llegar a ese "mínimo" de energía, manteniendo la estructura amorfa. Experimentalmente la cinética se traduce en el hecho que cada vez necesitamos mas tiempo para que una redistribución global de los átomos produzca

efectos comparables al producido en los instantes iniciales (i.e. cuando existe poca cantidad de material relajado).

B) En la literatura (2) se encuentra una gran cantidad de diagramas de calorimetría diferencial que evidencian la descomposición o devitrificación del amorfo inicial, en fases metaestables. En general las estructuras amorfas se descomponen entre 0.3 y 0.45  $T_m$  ( $T_m$ : punto de fundición en equilibrio) (24); en nuestro caso (Ver fig. 1)  $T_{x_1} \approx 0.47 T_m$ . Diagramas similares al obtenido con calorimetría se encuentran en los siguientes amorfos metálicos:

- 1)  $Zr_{44} Cu_{56}$  (25), aunque este amorfo se descompone directamente en sus componentes estables.
- 2) Una doble descomposición es observada en el amorfo  $(Ni_5Pd_5)_{82} P_{18}$  (26). Este presenta características similares a la observada en el  $La_{70}Cu_{30}$ . Mediante una cinética de nucleación y crecimiento, éste se descompone primero en una fase metaestable I (considerado como fcc PdNi); luego continúa a una nueva fase metaestable II, con un doble pico exotérmico como en nuestro caso.
- 3) En el amorfo  $Y_{66}Fe_{34}$  (14), el tratamiento térmico produce una cristalización primaria de una fase hcp Y, que por difusión deja enriquecida a la matriz amorfa en Fe, la cual a su vez se transforma luego en Y fcc.

Otros ejemplos son:  $Pd_{82}Si_{18}$  (27),  $Pd_{78.1}Cu_{5.5}Si_{16.4}$  (28), Metglass 2826 A (29).

Nuestros resultados con calorimetría y la cinética obtenida para la primera transformación podría identificar una cristalización primaria de una fase  $\alpha$ -La. El exponente 1.4 obtenido esta cerca del teórico 1.5, correspondiente a una nucleación y crecimiento controlada por difusión, con una velocidad nula de nucleación (18,26). El hecho que tenga nucleación cero implica ya que esta fase puede haberse congelado inicialmente en la fabricación, o bien después del tratamiento térmico que provoca la relajación estructural.

Es más difícil de imaginar cuáles son las fases que se presentan en la segunda transformación. La cinética obtenida nos da un exponente de Avrami entre 1 y 1.2. Esto podría significar una nucleación y crecimiento controlado por difusión, en tres dimensiones, según una modificación realizada por Ilshner (30) en la cinética de Avrami por medio de un tratamiento más riguroso a las constantes de difusión. O bien podría ser un cambio de dimensionalidad en el crecimiento de la nueva fase, por ejemplo en dos dimensiones (18). Otra posibilidad, aunque extrema, es la de una decomposición Spinodal, Mader y Nowick observaron una decomposición spinodal después de una cristalización polimórfica en el  $\alpha$ -CuAg (9); la cinética obtenida corresponde a una ley exponencial simple en  $t$ , como lo obtenido en fig. 6(b). Esto sería interesante de comprobar, puesto que podría estar relacionado con la continua evolución de  $T_c$ , con anchos de transición mas o menos constantes. En cuanto a la diferente estabilidad de las muestras (fig. 7), puede relacionarse con la presencia de centros de nucleación o microcristales existentes en la muestra virgen. Esto afecta además al coeficiente de resistividad\* (22,31). Estos microcristales podrían actuar como centros de crecimiento influyendo en la evolución (2). (\* en nuestro caso también la  $T_c$  inicial es  $\sim 200$  mK mayor )

Lo observado en microscopía electrónica, la baja temperatura de transformación  $T_{x_1}$  y los diferentes coeficientes de resistividad, podrían estar relacionados con los resultados generales obtenidos por Buschow (31), Buschow y Dirks (32) y Buschow y Beekmans (33). Estos autores muestran que la facilidad en la formación de amorfos metálicos aumenta a medida que la entalpía de mezcla ( $\Delta H_m$ ) se hace más negativa. La temperatura de cristalización (a una fase estable o metaestable)  $T_x$  está asociada con  $\Delta H_m$  (33) y ésta con la entalpía de formación de agujeros del tamaño del átomo más chico ( $\Delta H_h$ ). A medida que aumenta  $\Delta H_h$ , más grande es la temperatura de cristalización y más negativa es  $\Delta H_m$ . En la serie de tierras raras y átomos 3d (31,32), la entalpía de mezcla y la de formación de un agujero del tamaño del átomo 3d, aumentan ( $\Delta H_m$  en sentido negativo) a medida que más pesada es la tierra rara. En nuestro caso el

sistema  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  posee una temperatura de transformación  $T_{x_1} \sim 80^\circ\text{C}$ , lo cual es baja si se compara con las aleaciones con tierras raras más pesadas. Además la entalpía de formación de agujeros para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  es una de las más bajas ( $\Delta H_h \sim 50\text{Kj/mol}$ ) (34). Con toda esta evidencia es posible pensar que  $\Delta H_m$  para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  es más bien grande (poco negativa, o aún positiva?). Si esto es así, la precipitación de la tierra rara es probable, ya que el clustering entre átomos iguales es favorecido (un ejemplo típico es el  $\alpha\text{-Gd}_{69}\text{Fe}_{31} \rightarrow \alpha\text{-Gd} + \alpha\text{-Fe}$ ) (31). Esto contribuiría a la segregación del La, influyendo en las transformaciones de fase que observamos.

#### 4. Conclusiones

a) El sistema amorfo  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  presenta cuatro transformaciones que se identifican con la resistividad y calorimetría diferencial: relajación estructural ( $T < 70^\circ\text{C}$ ), fase metaestable I ( $T_{x_1} \approx 80^\circ\text{C}$ ), fase metaestable II ( $T_{x_2} \sim 100^\circ\text{C}$ ) y transformación a las fases de equilibrio ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ).

b) Observamos la temperatura de transición vítrea  $T_g \sim 75^\circ\text{C}$ , por primera vez en un compuesto amorfo con  $\text{La}$ .

c) Las transformaciones observadas con calorimetría, las cinéticas obtenidas con resistividad, más el análisis de datos obtenidos en compuestos amorfos con tierras raras, nos lleva a pensar en una cristalización primaria debido a una posible segregación del La. La segunda transformación podría ser debida a una nucleación y crecimiento de un compuesto intermetálico  $\text{La}_x\text{Cu}_{1-x}$ .

d) El hecho que los Rayos-X no evidencian estructura para recocidos intermedios (más de 20 h. a  $60^\circ\text{C}$ ) nos indica la pequeña dimensión de los microcristales. Un estudio con microscopía electrónica sería lo adecuado aunque por ahora problemas experimentales hacen difícil obtener resultados representativos.

Referencias

1. P. Chaudhari and D. Turnbull, *Science* 199, 11 (1978).
2. U. Koster and U. Herold, "Glassy Metals" ed. by H. Guntherodt and H. Beck, *Topics in App.Phys.* 46, 225 (1981).
3. T. Egami, *J. of Mat. Science* 13, 2587 (1978).
4. M. Theye et al, *J. of Non. Cryst. Solids*, 37 301 (1980).
5. H. Chen et al, *Appl. Phys. Lett.* 32 (8), 461 (1978).
6. R. Harris and L. Lewis, *Phys.Rev. B*, 25, 4997 (1982).
7. M. Cohen and G. Grest, *Phys.Rev.Lett.*, 45, 1271 (1980).
8. U. Herold and U. Koster, "Rap. Quench. Metals" Vol. III, Ed. by B. Cantor, 281 (1978).
9. S. Mader and A. Nowick, *Acta Met.* 15, 215 (1967).
10. R. Iskhakov et al, *Phys.Met.Metall.* 50, 41 (1980).
11. U. Koster and P. Weiss, *J. of Non Cryst. Sol.* 17, 359 (1975)
12. L. Tanner and R. Ray, *Scr. Metall.* 11, 783 (1977); *Acta Metall.* 27, 1727 (1979).
13. R. Freed and J. Sande, *Acta Metall.* 28, 103 (1980).
14. M. Tenhover, *J. Phys. F: Metal Phys.* 11, 2697 (1981).
15. K. Buschow, *J. Appl. Phys.* 52, 3319 (1981).
16. Ver por ejemplo E. Coleman, *Mat. Sc. and Eng.* 23, 161 (1976).
17. Ver por ejemplo: M.von Heimendahl and G. Kuglstettes, *J.of Mat. Science* 16, 2405 (1981).
18. S. Ranganathan and M. von Heimendahl, *J. of Mat.Sci* 16, 2401 (1981).
19. P. Esquinazi, M.E. de la Cruz y F. de la Cruz, *Physica* 108B, 1215 (1981).
20. H. Chen, *Rep. Prog. Phys.* 52, 3319 (1981).
21. R. Landauer, *J. of Appl. Phys.* 23, 779 (1952).
22. J. Maxwell, "A treatise on Electricity and Magnetism", Vol.1, 3rd. ed., Oxford, 441 (1904). Ver también A. Magro-Campero y J. Walter, *J. de Physique*, C8, 41, C8-497 (1980).
23. Agradecemos a la Dra. María Benyacar por habernos proporcionado sus resultados y su colaboración en la interpretación de los mismos.
24. S. Mader, *J. Vacuum. Sci. Technolog.* 2, 35 (1965).
25. R. Freed et al, *Acta Met.* 28, 103 (1980).

26. P. Boswell, Scripta Metall. 11, 701 (1977).
27. C. Chou et al, J. Non Cryst. Sol. 17, 169 (1975).
28. P. Boswell et al, Scripta Metall. 10, 509 (1976).
29. M. von Heimendahl et al, Scripta Metall. 12, 1087 (1978).
30. B. Ilschner, Archiv. f.d. Eissenhüttenwesen 26, 59 (1955).
31. K. Buschow, J. of Less-Common Met. 79, 9 (1981).
32. K. Buschow and A. Dirks, J. Phys. D: Appl. Phys. 13, 251 (1980).
33. K. Buschow and N. Beekmans, Sol. St. Commun. 35, 233 (1980).
34. K. Buschow, J. Appl. Phys. 52, 3319 (1981).

## 4

DEPENDENCIA DE LA RESISTIVIDAD ELECTRICA CON TEMPERATURA .  
EVOLUCION DEL SISTEMA  $Zr_{70} Cu_{30}$

" Se debe recordar , no obstante , que el modelo elemental de electrones cuasi libres para sistemas desordenados , ya sea usando pseudopotenciales o la matriz  $t$  , es un poco mejor que un cuento fenomenológico "

J.M.Ziman , " Models of Disorder " ,  
Cambridge Univ. Press , 404 ( 1979 )  
( traducción )

## 1. Generalidades

Una de las características principales de los amorfos metálicos es la dependencia de la resistividad eléctrica ( $\rho$ ) con temperatura.

Mooij (1) descubrió una sistemática del coeficiente de resistividad con temperatura (CRT) para una gran variedad de aleaciones y films delgados cristalinos y materiales amorfos. Lo que observo es que para resistividades del orden de  $150 \mu\Omega$  cm el CRT era aproximadamente cero, haciéndose negativo para resistividades mayores y positivo para menores que  $150 \mu\Omega$  cm.

En general se observa que no solamente el CRT cambia de signo para valores absolutos determinados de  $\rho$ , también la dependencia con temperatura de  $\rho$  posee características que, exceptuando pocos casos, indican un comportamiento universal (2):

- a) para CRT positivos se observa una dependencia  $+T^2$  a baja T, mientras que para CRT negativos esta dependencia es  $1-BT^2$ .
- b) las dependencias son en general levemente curvadas en forma de S, tendiendo a una dependencia lineal en T a altas temperaturas.

Diferentes modelos han sido propuestos (2,3,4) para explicar este comportamiento universal, principalmente el curioso CRT negativo de los materiales amorfos metálicos que superan los  $150 \mu\Omega$  cm.

Uno de los modelos propuestos está basado en la interacción de los electrones de conducción con las excitaciones características del desorden (sistemas de dos niveles o cualquier grado interno de libertad que posea dos autoestados degenerados en escala de  $k_B T (T > \theta_D)$ ) (3). En este modelo la interacción responsable de un CRT negativo se describe mediante un Hamiltoniano tipo Kondo obteniéndose una ley  $\ln T$ . Existen evidencias a favor (3,7) y en contra (2,5) de este modelo. Varios autores coinciden (2,3,4) que una localización incipiente de electrones sería la responsable

de la resistividad y su dependencia en  $T$  para aleaciones de muy alta resistividad ( $\gg 200 \mu\Omega \text{ cm}$ ). Este modelo basado en la localización de electrones (4) ha sido propuesto recientemente y no ha sido probado y generalizado lo suficiente.

Dada la similitud en el factor de estructura atómico, el valor y su dependencia con  $T$ , entre los amorfos metálicos y los líquidos metálicos, diferentes autores (2) han generalizado la teoría de la resistividad eléctrica para líquidos de Ziman-Faber, basada en un modelo de electrones cuasi libres.

Aunque existen serias dudas sobre la validez de aplicar estos modelos generalizados de electrones cuasi libres a metales cuyo camino libre medio no supera tres distancias interatómicas, y debido que hasta el presente parece ser el modelo que mejor se ajuste, en muchos casos cuantitativamente, a la sistemática observada por Mooij, nos detendremos a analizarlo brevemente en la próxima sección, para luego compararlo con los resultados obtenidos en los amorfos  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ .

## 2. Teoría Ziman-Faber

De la ecuación de Boltzman de la teoría elemental de transporte se obtiene que,

$$\rho^{-1} \approx \tau v_F^2 N(\epsilon_F)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación de electrones,  $v_F$  la velocidad de Fermi y  $N(\epsilon_F)$  la densidad de estados electrónica en el nivel de Fermi. En esta aproximación  $\tau$  es independiente de energía; este tiempo de relajación electrónico viene determinado por la probabilidad de scattering entre un estado  $k$  y  $k'$ , la cual está dada por la regla de "oro", y la dependencia con el ángulo de scattering. Con desarrollos similares (8) a los usados para el cálculo de difracción de  $R$ -X o neutrones se obtiene la fórmula básica para  $\rho$

$$\rho \approx \int_0^{2k_F} C(2k_F) S(k) |v(k)|^2 k^3 dk \quad 1$$

donde  $K$  es el vector de scattering:  $k-k'$ ,  $v(K)$  es el factor de forma atómico,  $k_F$  es el vector de onda de Fermi y  $S(K)$  es el factor de estructura definido en términos del factor de estructura dinámico (introducido por Van Hove (9)):

$$S(K) = \int_{-\infty}^{\infty} S(K, \omega) \times n(x) d\omega \quad 2$$

donde:

$$n(x) = (e^x - 1)^{-1} \quad \text{y} \quad x = \omega \hbar / k_B T$$

En la teoría original para líquidos el factor de estructura apropiado es (2)  $S(K) = S^X(K)$ , obtenido por R-X o scattering con neutrones. Observemos que en este caso,  $T \gg 1$  y por lo tanto  $n(x) \approx 1/x$  Y

$$S^X(K) = \int_{-\infty}^{\infty} S(K, \omega) d\omega$$

El factor de forma  $|v(K)|^2$  se lo calcula vía un pseudo potencial  $u(r)$ , diferente del potencial atómico. En este pseudopotencial se tiene en cuenta el apantallamiento de las fuerzas electrostáticas electrón-ión, producido por la interacción electrón-electrón. Usando el método de una respuesta lineal, este apantallamiento está contenido en una función dieléctrica  $\epsilon(q)$ . Este pseudopotencial debe ser una función suave, construída de tal manera que una pseudo función de onda electrónica (de los electrones de conducción) no posea nodos para  $r$  menor que una distancia crítica, o lo que es lo mismo no permitir estados ligados de los electrones de conducción. De esta manera el formalismo de electrones cuasi libres con la aproximación de Born usada para calcular el tiempo de relajación, siguen siendo una buena aproximación dentro de un scattering débil apropiado para los elementos metálicos simples.

Este tratamiento es inadecuado en el caso de tener bandas de conducción d, donde sus electrones se encuentran altamente ligados.

En este caso el tratamiento apropiado se basa en potenciales atómicos esféricamente simétricos y aislados  $V_{MT}(r)$ , de rango finito inmersos en un medio uniforme de potencial constante (8). El concepto de pseudopotencial es reemplazado ahora por los corrimientos de fase  $n_1(\epsilon)$  de una onda esférica de momento angular  $l$  y energía  $\epsilon$  producido por el potencial  $V_{MT}(r)$ .

Las transiciones electrónicas para este modelo de potenciales atómicos están dadas por la matriz  $t(q)$  en lugar del pseudopotencial  $v(q)$  (12).

La característica en los elementos de transición, los cuales poseen una banda  $d$  angosta en medio de una banda  $s$  ancha, es la resonancia de los electrones de conducción en la banda  $d$  (casi un estado ligado), localizada en energías cercanas a la de los estados  $d$  de los átomos originales.

Para aleaciones binarias el factor  $S(K) |v(K)|^2$  o  $S(K) |t(K)|^2$  se subdivide (2) en términos que tienen los factores de estructura parciales y las matrices  $t$  de cada una de los átomos constituyentes:

$$S |t|^2 = \sum_{i=1}^2 C_i |t_i|^2 (1 - C_i + C_i S_{ii}) + C_1 C_2 (t_1^* t_2 + t_1 t_2^*) (S_{12}^{-1})$$

La existencia de CRT negativo en el modelo de Ziman-Faber, está basada en el valor de  $2k_F$  frente a  $k_p$  (la posición del primer máximo en el factor de estructura), si  $2k_F \approx k_p$ , debido a que  $S^x(k_p)$  disminuye con  $T$  y que la principal contribución proviene de  $k - k' \approx 2k_F$ , disminuye al aumentar  $T$ . Los cambios de  $S^x(K)$  con temperatura han sido medido en diferentes aleaciones líquidas y amorfas (10). Este efecto sumado a cambios en la densidad de estados inducidos también por el factor de estructura, fueron recientemente (6) obtenidos vía un análisis no perturbativo, apoyando los efectos principales que se obtienen con la teoría de Ziman-Faber.

Diferentes autores (2,13) han generalizado el modelo de Ziman-Faber para amorfos metálicos. En el modelo original para líquidos, el factor de estructura  $S(K)$  adecuado es  $S^x(K)$ , pero

para temperaturas bajas ( $T < \theta_D$ : temperatura de Debye), este factor de estructura no determina completamente la dependencia en temperatura de la resistividad. Cote y Meisel (2) derivaron expresiones para  $S(K)$  usando la relación general 2, para metales amorfos.

Cote y Meisel (2) obtuvieron expresiones generales para  $S(K)$  teniendo en cuenta los procesos elásticos, e inelásticos en los cuales las transiciones electrónicas se hacen vía el intercambio de uno o más fonones:

$$S(K) = S_0(K) + S_1(K) + \sum_{l=2}^{\infty} S_l(K)$$

$S_0(K)$  es el factor de estructura correspondiente al scattering elástico y  $S_i(K)$  al inelástico con intercambio de  $i$  fonones (en términos de energía este scattering se lo aproxima a uno elástico puesto que las energías involucradas por los fonones se la pueden despreciar frente a la de los electrones, y tomar su energía de Fermi en los estados iniciales  $k$  y finales  $k'$ ). Del modelo se obtiene (2):

$$S_0(K) = a(K) e^{-2W(K)}$$

donde  $a(K)$  es el factor de estructura estático y  $2W(K)$  es el factor de Debye-Waller, el cual produce la disminución de la amplitud de  $a(K)$  al aumentar la temperatura. *diffraction*

Introduciendo  $S(K)$  en la fórmula general 1, la resistividad se descompone en los siguientes términos:

$$\rho = \rho_0(T, k_F, \theta_D) + \rho_1(T, k_F, \theta_D) + \text{term. de 2 o mas fonones}$$

La dependencia de  $\rho_0$  con  $T$ , a través del factor de Debye Waller es lo que produce una disminución de  $\rho$  al aumentar  $T$ , dependiendo del valor de  $2k_F$  y la competencia con la dependencia positiva de los términos inelásticos.

Cote y Meisel (2) tuvieron en cuenta, además, efectos de saturación en la resistividad, sugiriendo que éstos debían estar contenidos en la contribución inelástica, antes de poder ser observados en el término elástico. Usando el argumento de Pippard-Ziman: "fonones cuya longitud de onda  $2\pi|q$ , es mayor que el camino libre medio electrónico  $l$ , son inefectivos como centros de scattering". Dentro del análisis de Pippard (11) el scattering fonón-electrón se ve reducido cuando el camino libre medio electrónico disminuye. Dentro del modelo de Cote y Meisel esta ineficiencia en el scattering la introducen cambiando el límite inferior en las integrales en los vectores de onda de fonones cuyos límites eran  $(0, q_D)$ .

De manera simplificada y teniendo en cuenta procesos de un solo fonón, llegan a (para  $T > \theta/2$ ):

$$\rho \approx (1 - \gamma) \rho_i + \rho_o(T, k_F, \theta)$$

donde  $\gamma$  es el factor que tiene en cuenta los efectos de saturación:

$$\gamma = \rho / \rho^*$$

$\rho_i$  es la parte inelástica ideal (se tiene en cuenta todos los fonones) y  $\rho^*$  es una resistividad de saturación. Esta resistividad de saturación es:

$$\rho^* = 2.15 \cdot 10^{-8} \cdot q_D / k_F^2 \quad (\text{cgs}) = l \cdot \rho / \lambda_D$$

donde  $\lambda_D$  es la longitud de onda de Debye y  $l$  es el camino libre medio teniendo en cuenta todos los procesos de scattering (para pasar a  $\mu\Omega$  cm multiplicar por  $9 \times 10^{17}$ ).

Aclaremos el resultado de esta resistividad de saturación; si  $l = \lambda_D$  (camino libre medio chico), la resistividad será del orden de la de saturación, con lo cual existirán pocos fonones efectivos para el scattering con los electrones. De acuerdo al modelo de Cote y Meisel y la condición de Pippard-Ziman, esto reduce la contribución inelástica.

Si  $\gamma \approx 1$  ( $l = \lambda_D$ ), la dependencia a baja temperatura

de  $\rho$  será  $(1-BT^2)$ , producida por el término elástico, el cual a su vez determina la dependencia negativa de CRT en casi todo el rango de T para  $\gamma \approx 0.5$ .

Un cálculo riguroso usando este modelo generalizado, requiere el conocimiento de los factores de estructura y las matrices  $t$  parciales, en el caso de aleaciones binarias. Además existe otro parámetro, la valencia efectiva, que determina tanto el valor absoluto como la dependencia con T.

Para el amorfo  $Zr_{40}Cu_{60}$ , Waseda y Chen (14) calcularon la resistividad y su coeficiente con temperatura, usando un modelo simplificado y sin tener en cuenta los efectos de saturación. Para el cálculo usaron los factores de estructura y matrices  $t$  parciales, obteniendo un valor absoluto de  $\rho$  razonable mientras que el CRT difiere en un factor 2 con el experimental.

En nuestro caso, no disponemos de estos datos parciales para las aleaciones amorfas estudiadas. Por lo tanto es nuestro propósito analizar cualitativamente que parámetros influyen en la evolución de  $\rho$  con T y su variación en la relajación estructural, provocada con tratamientos térmicos.

Para calcular la parte inelástica ideal  $\rho_i$ , usamos un modelo propuesto por Froböse y Jäckle (13), basado en un desorden vibracional completo; es decir que las vibraciones entre átomos no están correlacionadas. Según estos autores, esta aproximación es apropiada para los amorfos metálicos, puesto que por arriba de 10K, la longitud de onda de los fonones térmicos es comparable con su camino libre medio, por lo que se espera poca coherencia espacial entre los átomos.

Las fórmulas finales para la parte elástica e inelástica de  $\rho$  viene dada por:

$$\rho = \rho_0 + \rho_i$$

$$\rho = \frac{m^2}{12 \pi^3 z^2 n_i^3 e^2 \hbar^3} \left\{ \int_0^{2k_F} dK K^3 |t(K)|^2 a(K) \right\} e^{-2W^*}$$

$$\rho_i = \frac{432 m^2 \pi^3 z}{\hbar^2 e^2 M k_B \theta_D k_F^3} \left( \frac{2 J D(\theta/T)}{(\theta/T)^2} - \frac{J}{e^{(\theta/T)} - 1} \right)$$

donde el factor de Debye-Waller  $W^*$ , calculado en  $K = 2k_F$  es:

$$W = \frac{3 \hbar^2 K^2 T^2}{2 M k_B \theta^3} \left( \int_0^{\theta/T} \frac{z}{e^{z+1}} dz + (\theta/T)^2 1/4 \right)$$

y las integrales  $J$  y  $D(\theta/T)$  de  $\rho_i$  son:

$$J = \int_0^1 dt t^5 |t(k_F 2t)|^2 \quad \text{y} \quad D(\theta/T) = \int_0^{\theta/T} \frac{z}{e^z - 1} dz$$

$n_i$  es la densidad de iones,  $z$  la valencia efectiva,  $m$  la masa electrónica y  $M$  la masa promedio iónica.

Debido a que el "back-scattering" dominará el valor de una buena aproximación (12) es tomar las integrales en su valor  $2k_F$ .

Como ya mencionamos, la competencia entre los términos elásticos e inelásticos determinará el signo de CRT. El valor de  $k_F$ , calculado en base a una valencia efectiva  $z$ , en la relación de electrón libre:

$$k_F = (3 \pi^2 n_i z)^{1/3}$$

jugará un rol importante en el cálculo de los términos mencionados.

Para estimar la valencia efectiva calculamos:

1) la densidad de estados total en el nivel de Fermi a partir de los campos críticos y resistividad:

$$N(0) = \frac{\pi \left( \frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_C}}{4 k_B e \rho} \quad 3$$

2) debido a que esta densidad de estados tiene en cuenta la renormalización por la interacción electrón-fonón, la densidad de estados de la banda de conducción será,

$$N_b(0) = N(0) / (1 + \lambda)$$

donde  $\lambda$  es la constante de acoplamiento e-f, la cual se la estima usando la fórmula de Mc Millan (15):

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

donde  $\mu^*$  es el potencial coulombiano renormalizado ( $\sim 0.13$ ).

3) una vez obtenida  $N_b(0)$ , se calcula la densidad de estados de electrón libre:

$$N_F(0) = 3n / m v_F^2$$

donde  $n$  es la densidad de electrones libres.

Si queremos seguir usando esta relación de electrón libre con la densidad de estados experimental, se tiene entonces que,

$$N_b(0) = 3 n / m^* v_F^2 \quad 4$$

donde  $m^*$  es una masa efectiva y  $v_F$  la velocidad de Fermi efectiva. Como necesitamos el  $k_F$  efectivo, parámetro importante dentro de la teoría de Ziman-Faber, pasamos la efectividad de  $m^*$  a  $n^*$ , de tal manera que,

$$m / m^* = n^* / n = \alpha \quad 5$$

La constante vendrá determinada aproximadamente por el cociente de las densidades de estado, es decir:

$$\alpha \approx \frac{N_f(0)}{N_b(0)} \approx \frac{m}{m^*}$$

Debido a que usamos 4 para obtener  $n^*$  y la relación de electrón libre para obtener  $k_F$ , no es posible calcular  $v_F$  ("experimental" o efectiva) usando la relación  $\hbar k_F^*/m^*$ , se debe usar la misma relación 4 al conocerse  $N_b(0)$  y  $m^*$  ( $\circ n^*$ ).

Lo desarrollado anteriormente de ninguna manera es una demostración de la relación 5 conjuntamente con el cálculo de  $k_F(\text{efectivo}) = (3/\pi^2 n^*)^{1/3}$ ; del punto de vista conceptual no es claro que el cociente de la densidad de estados aumentada por bandas d, con la de electrón libre, resulta exactamente la proporción de electrones efectivos de conducción dentro del marco de electrón libre.

El cálculo de  $2k_F$  con el cociente de las densidades de estados resulta sorprendentemente bien al comparar con los valores experimentales de  $k_p$  y la evolución experimental de la resistividad, como veremos mas adelante. Es necesario seguir investigando y probar si es general el hecho de que el cocién

te de las densidades de estados nos da un número de electrones efectivos en metales amorfos con elementos de transición.

En general la valencia efectiva, que determinará  $k_F$ , es menor que la valencia aceptada para los elementos de transición; este hecho está relacionado con el número efectivo de electrones que se hibridizan entre la banda d y s. Si se tiene en cuenta los fonones, la masa efectiva total será aproximadamente:

$$m_t^* = m (1/\alpha) (1+\lambda)$$

### 3. Resultados

#### 3.1. Dependencia de la resistividad con temperatura y su evolución con recocidos en $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ .

En la figura 1 mostramos la dependencia en temperatura de para una muestra sin tratamiento y su evolución con un recocido de 360 min. a 50°C. La resistividad a T=0 para la muestra sin tratamiento es  $175 \mu\Omega \text{ cm}$  ( $\pm 15$ ), mientras que la misma aleación en el estado líquido (17) y a 900°C posee una resistividad de  $160 \mu\Omega \text{ cm}$ .

La dependencia de  $\rho$  con T, al poseer un CRT negativo, es típica de las aleaciones con alta resistividad, haciéndose casi-independiente de T a altas temperaturas. El tratamiento térmico que se muestra en fig. 1(a) corresponde a relajar la muestra variando su  $\rho$  (50°C) un 3%, lo que corresponde al final de la relajación estructural (ver fig. 3, cap. 3).

Notemos que el tratamiento térmico produce una disminución de  $\rho$  mas un cambio en la dependencia en T. Si suponemos que el material es suficientemente homogéneo al término de la relajación estructural, es decir, que no existen efectos adicionales por microcristalización, de tal manera que podamos seguir aplicando el modelo generalizado de Ziman-Faber, es posible interpretar la disminución de  $\rho$  (T=4K) debida a una reducción del

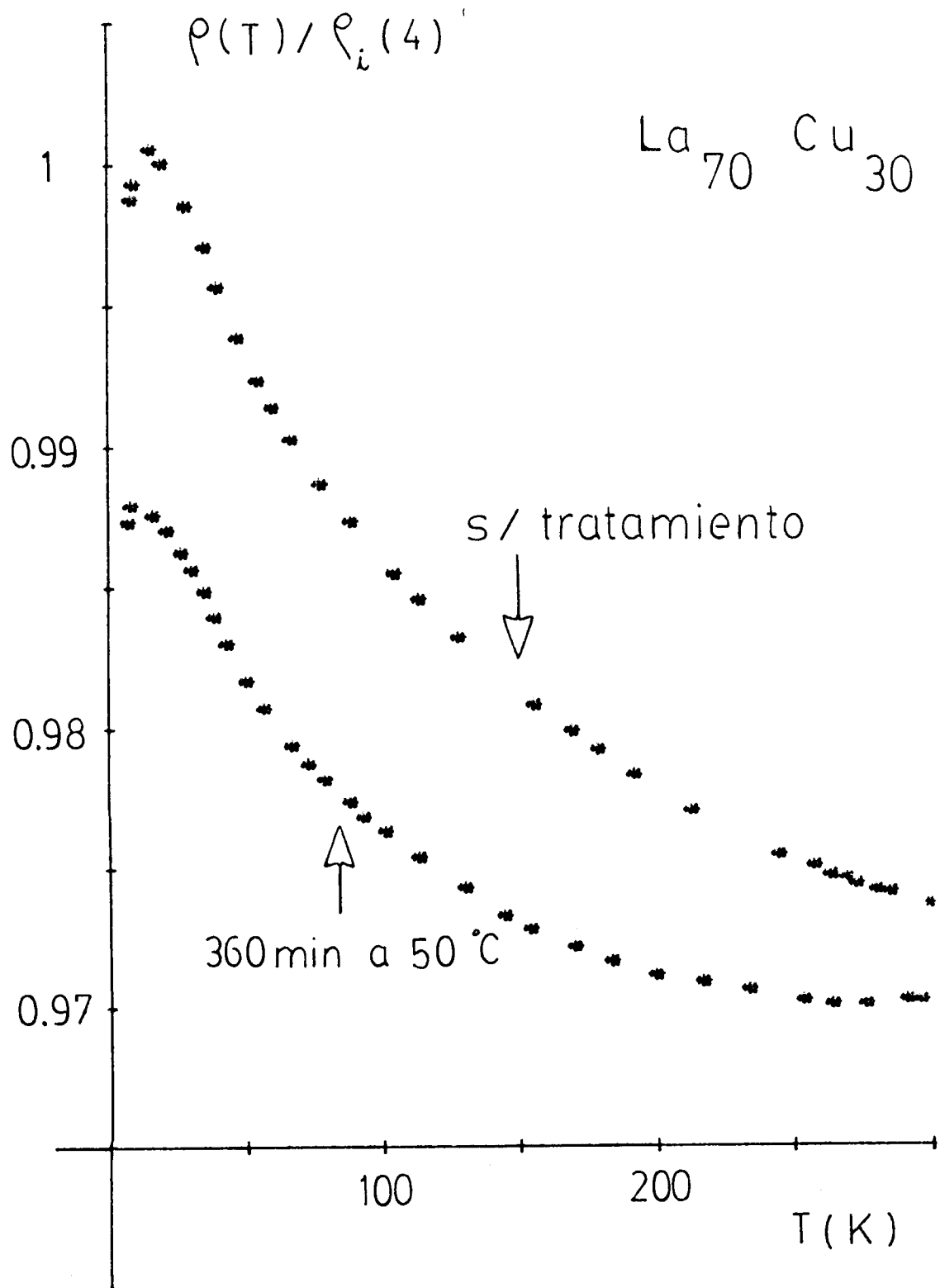


fig. 1(a)

Variación de la resistividad eléctrica y su dependencia con  $T$ , con el tratamiento térmico indicado.

valor de  $a(2k_F)$ . El valor calculado, para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , de  $2k_F$  indicaría que no se encuentra justo en  $k_p$ , el pico de factor de estructura obtenido por R-X (ver mas adelante).

Cambios en el factor de estructura con recocidos, y dentro de la relajación estructural, han sido medidos (18,19) para otros metales amorfos; estos cambios indican una disminución del ancho de  $a(K)$  con un aumento de  $a(k_p)$  y una disminución para valores de  $K$  alejados de  $k_p$ . En la fig. 1(b) graficamos el factor de estructura posible para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , manteniendo la forma general del obtenido para el  $\text{La}$  líquido (27). También graficamos el posible corrimiento de  $a(K)$  (un poco exagerado para poder observar mejor la sistemática) con la relajación estructural, teniendo en cuenta las posiciones relativas observadas experimentalmente para otro amorfo metálico (18). En la misma figura se encuentra  $a(K)$  para el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , al cual se hará mención mas adelante.

Cambios del orden del 5% en  $a(2k_F)$  no afectan sensiblemente la dependencia de  $\rho$  con  $T$ , produciendo cambios casi paralelos en todo el rango de  $T$ . El cambio en la dependencia en  $T$  observado experimentalmente (ver fig. 1(a)) podría venir de un aumento de la temperatura de Debye como se observa también en el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , ver fig. 5.

En la fig. 2 se muestra la evolución de la dependencia con  $T$  de  $\rho$  para una muestra de CRT inicial igual a cero. Notar que el valor absoluto obtenido coincide con la sistemática observada por Mooij. Para valores de  $\rho$  menores, producidos con el tratamiento térmico indicado en la figura se obtiene la dependencia general: lineal en  $T$  a altas temperaturas y cuadrática a bajas temperaturas.

En la fig. 3 mostramos la dependencia experimental de con  $T$  y el ajuste con diferentes modelos teóricos. Se grafican los puntos experimentales obtenidos para la aleación amorfa  $\text{La}_{73}\text{Ag}_{27}$  (20), cuyo valor absoluto coincide con el medido para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ .

La curva continua de la fig.3 corresponde a la teoría ge-

Fig. 1 (b) :

Posibles factores de estructura atómicos para las aleaciones amorfas  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ . Se tomaron como guía para los anchos medios ( en  $q$  ) los resultados experimentales del La líquido según ref. 27. El pico  $k_p$  para cada una de las aleaciones se lo ubicó de acuerdo al resultado experimental obtenido por R-X .

Las curvas de trazos representan los cambios típicos ( exagerados en magnitud ) que produce la relajación estructural. Los puntos de cruce en  $q$  son los observados experimentalmente para una aleación amorfa metálica (ref. 18 ).

Los valores de  $k_F$  son los calculados usando valencias efectivas estimadas como se explica en el texto .

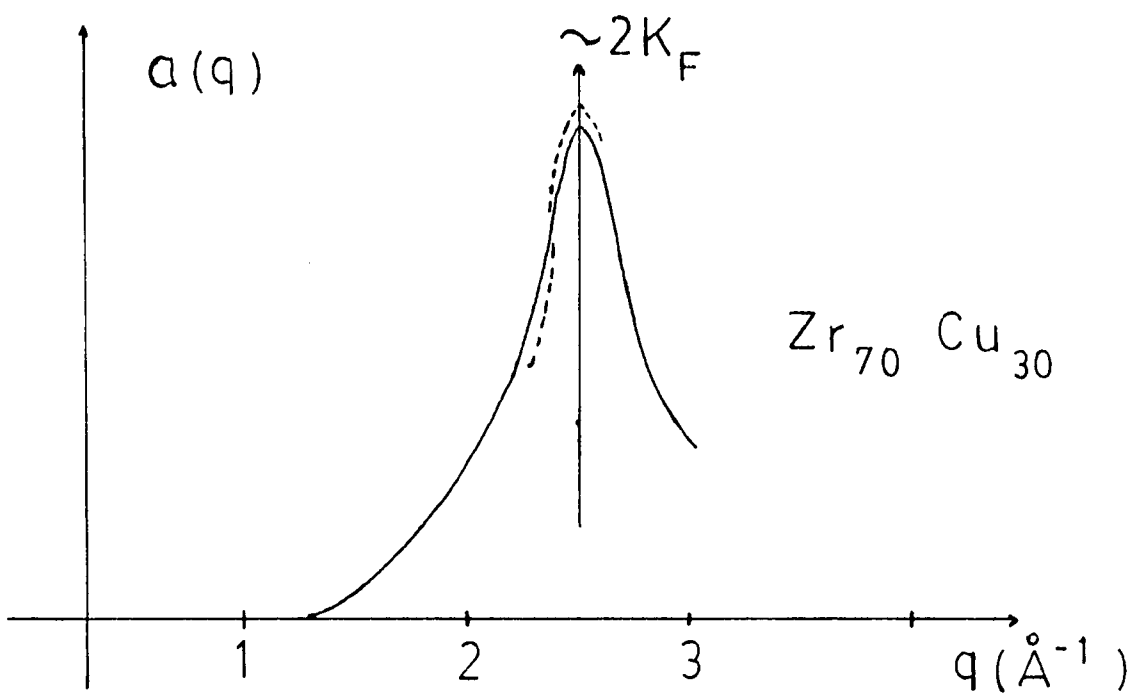
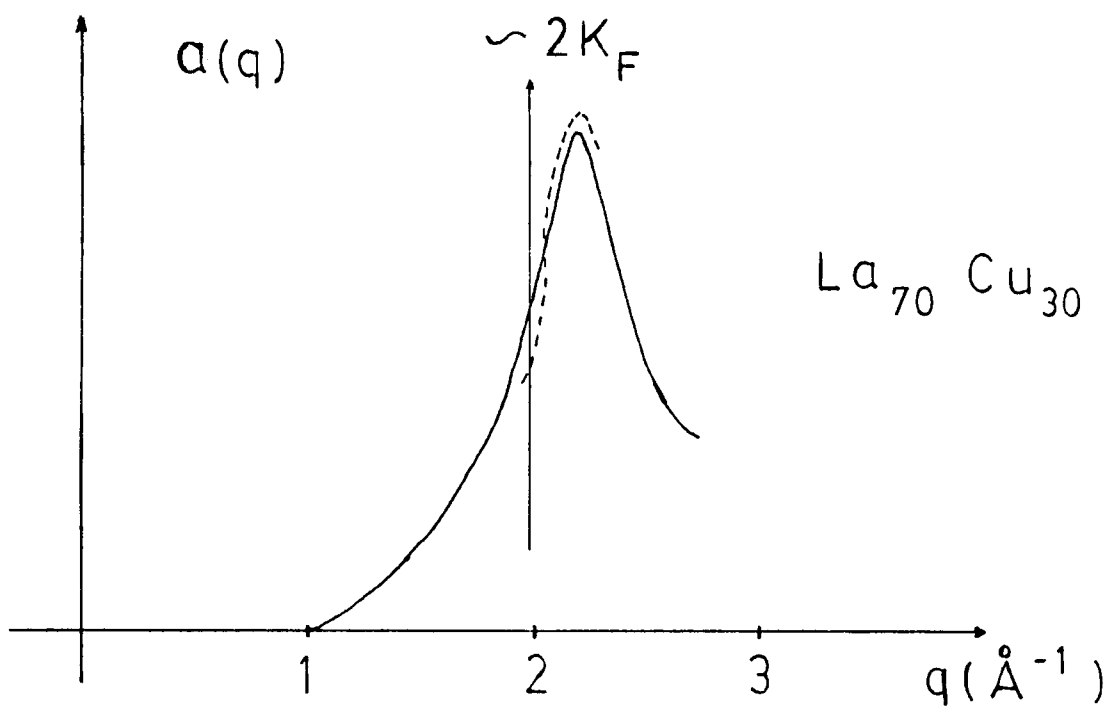


Fig. 1(b)

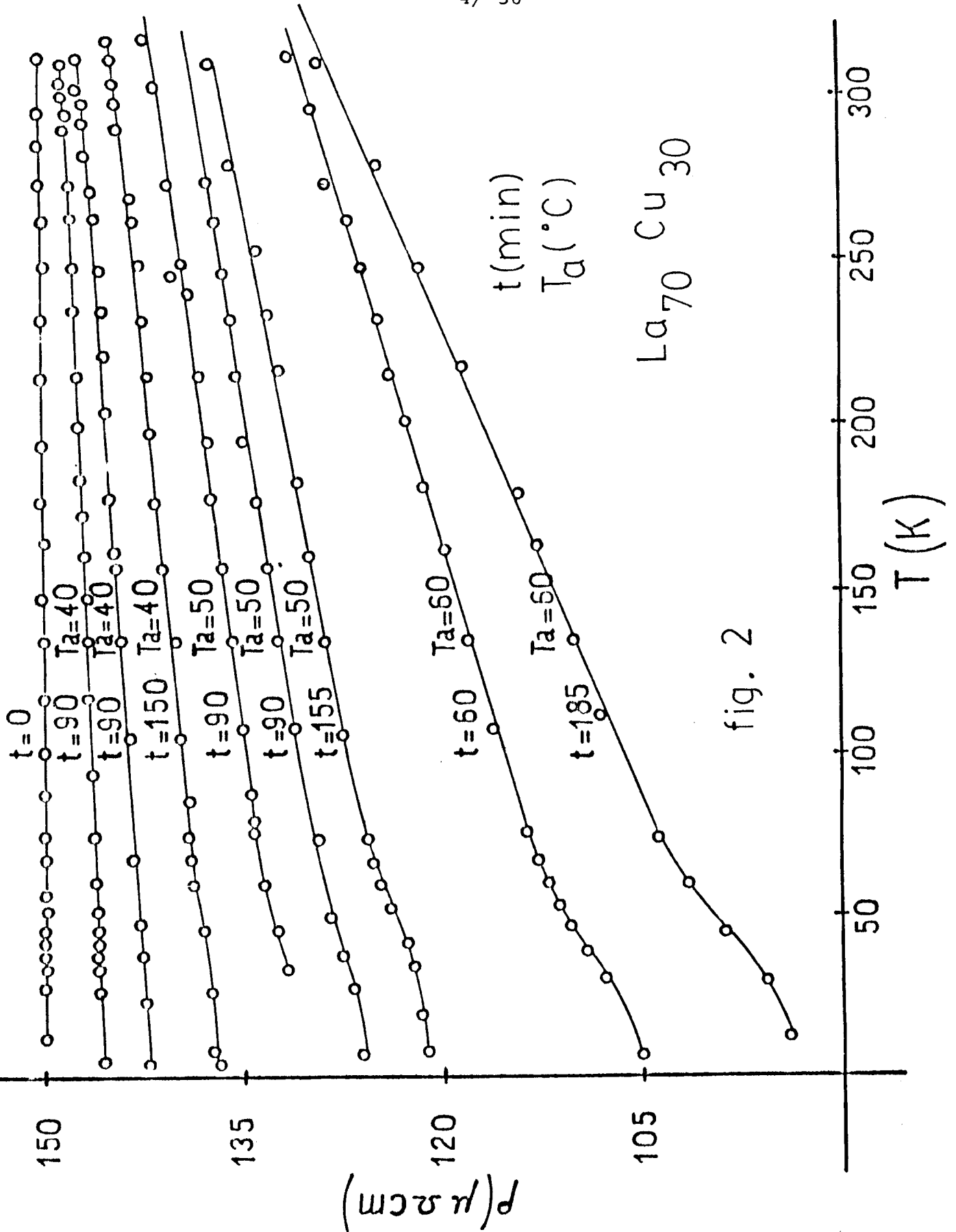
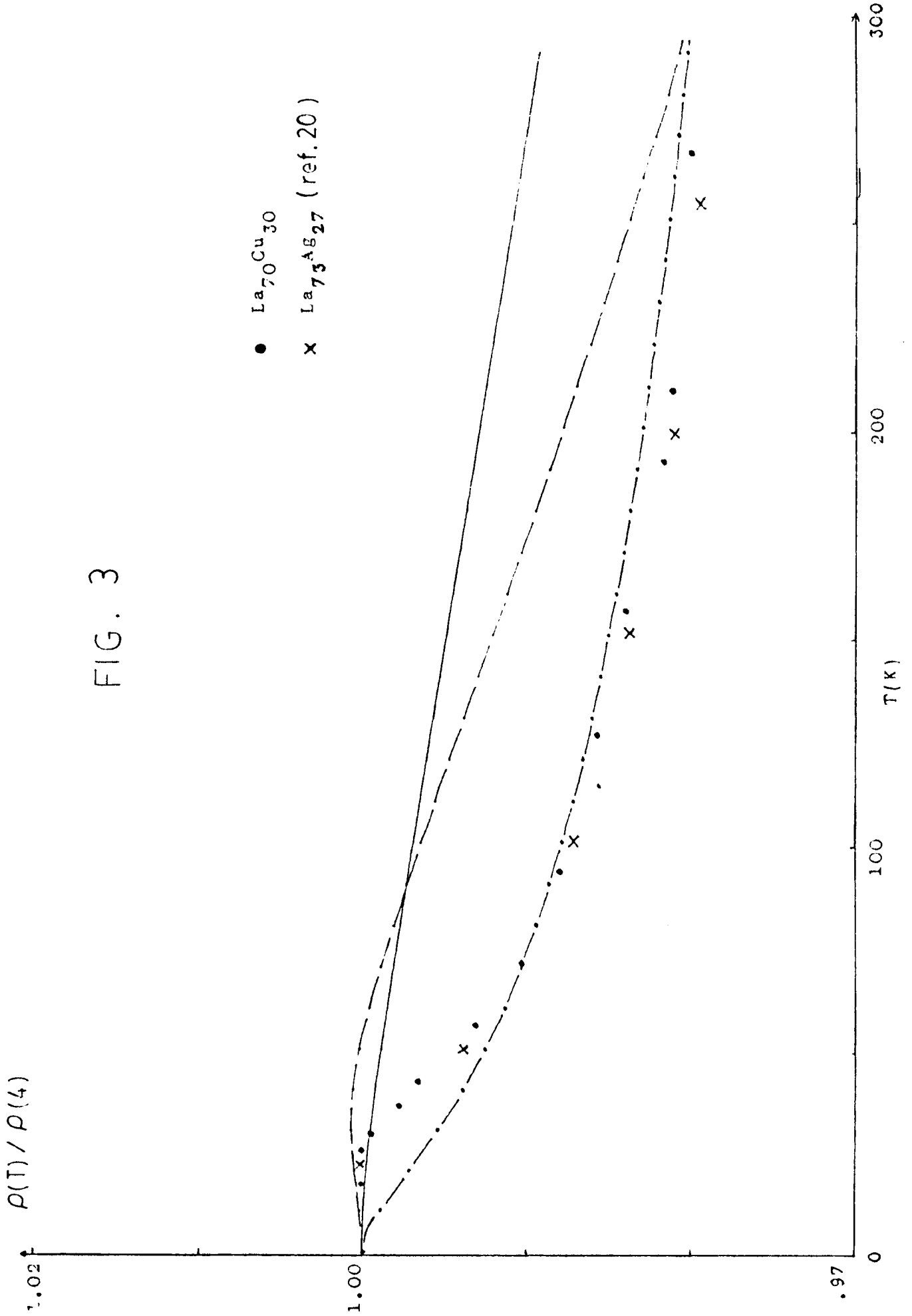


fig. 2

Resistividad eléctrica en función de la temperatura para diferentes tratamientos térmicos.



FIG. 3



neralizada de Ziman-Faber por Nagel (sin efectos de saturación) (21).

La curva  $\rho(T) = a + c \ln(T^2 + T_{\Delta}^2)$  corresponde a la expresión  $\rho(T) = a + c \ln(T^2 + T_{\Delta}^2)$  del modelo tipo Kondo (3) propuesto por otros autores (7) para aleaciones amorfas con La. La temperatura  $T_{\Delta}$  estaría relacionada con las energías características de los sistemas de dos niveles. Tanto en nuestro caso como en los amorfos  $\text{La}_{66}\text{Al}_{34}$  (7) y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  (29), los valores de  $T_{\Delta}$  se encuentran alrededor de 50K, valores mucho mayores que las energías de excitación típicas obtenidas por calor específico. El significado de los parámetros  $a$ ,  $c$  y  $T_{\Delta}$  no está claro y hasta la fecha no han sido relacionados con parámetros del modelo de dos niveles obtenidos experimentalmente. Recientemente se publicaron evidencias en contra de este modelo usando datos del amorfo  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  (5) y su evolución con recocidos (ver cap.5).

Discutiremos a continuación el ajuste con el modelo generalizado, descrito en la introducción, por Cote y Meisel. En la fig. 3 la curva  $\rho(T)$  se obtuvo con este modelo usando los siguientes valores para los parámetros:  $z^* = 1$ ,  $\theta_D = 120$  y  $a(2k_F) \approx 0.6$ . Este valor de  $a(2k_F)$  no es necesariamente el que correspondería al valor experimental ( $\approx 1$ ), ya que es de alguna manera un valor efectivo producto de la simplificación de la integral en  $K$ . El valor de  $\theta_D$  es el obtenido para el  $\text{LaGa}$  (22) puesto que no disponemos de mediciones de calor específico para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ . El parámetro  $|t|^2$  se ajusta de acuerdo al valor absoluto y pendiente de la resistividad. Del mismo modo que  $a(2k_F)$ , vendría a ser un parámetro efectivo, los valores obtenidos ( $\approx 0.5$ ) son del orden de lo que se puede calcular con las fórmulas simplificadas (12).

Para estimar la valencia efectiva seguimos los pasos antes mencionados; usando  $N(0) \approx 4.6 \times 10^{34} \text{cm}^{-3} \text{erg}^{-1}$ ,  $n_i = 3.2 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$  y  $\lambda = 0.8$ , obtenemos  $\alpha^{-1} = 2.3$  y por lo tanto  $z \approx 1$ . Este valor es razonable, según diferentes autores (23, 24, 25), ya que parte de los dos electrones  $s$  del La se transfieren a la banda  $d$ , de poca movilidad.

La masa electrónica efectiva total es  $m_t^* \approx 4.2 m$ , resulta-

do que coincide con la del La puro usando datos de densidad de estados obtenida con calor específico (26). Con este valor de  $z$  calculamos  $2k_F = 1.97 \text{ \AA}^{-1}$ , comparemos éste con el obtenido experimentalmente para  $k_P$  del La líquido  $2.1 \text{ \AA}^{-1}$ ; el  $k_P$  calculado usando los datos de difracción de R-X para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  (ver fig. 1(b)):

$$k_P = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) = 2.25 \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1} \quad (\lambda = \lambda_{\text{Cu } k\alpha})$$

( $\theta$  es el ángulo de difracción).

La resistividad de saturación calculada es  $250 \mu\Omega \text{ cm}$ . Este valor nos indica que la contribución inelástica se ve reducida en un 70%, o sea que el camino libre medio electrónico es del orden de  $6 \text{ \AA}$ .

En la curva teórica de la fig. 3 (-----) observamos un pequeño máximo en  $\rho$  a bajas temperaturas. Esto se debe a la competencia entre la dependencia elástica  $(1-BT^2)$  debida al factor de Debye-Waller y el término  $B'T^2$  correspondiente a la parte inelástica (ver ref. 2 pag. 158). Con los parámetros usados en el caso del  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , este efecto es notable (en el ajuste teórico) debido parcialmente al peso de la contribución inelástica, ya que  $\rho^* > \rho(0)$  y  $\gamma \approx 0.7$ . Como veremos mas adelante esto no sucede en el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  ya que  $\rho^* \approx \rho(0)$  y el término  $(1-BT^2)$  domina. Experimentalmente se ha observado este máximo en otras aleaciones amorfas (2). En nuestro caso el máximo que se observa a baja  $T$  creemos que es debido a efectos de fluctuaciones de la superconductividad, efectos que comenzarían a tener peso a  $T \approx 3T_c$  (en el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  también se observa este efecto, ver fig. 5(a)).

En la tabla I presentamos los datos de  $\rho$ ,  $T_c$  y ancho de la transición superconductor para los diferentes tratamientos térmicos de fig.1(a) y 2. Notemos la constancia de los anchos

TABLA I

Cambios en la resistividad residual , temperatura crítica superconductora y ancho de la transición para diferentes tratamientos térmicos ( muestra 1 de fig. 1(a), muestra 2 de fig. 2 ).-

Muestra	$\rho(\mu\Omega\text{cm})$	$T_c(\text{K})$	$\Delta T_c(\text{mK})$	$\tau(\text{min})$	$T_u(^{\circ}\text{C})$
1	175	3.585	20	0	-
	172.7	3.531	11	360	50
	158.5	3.312	23	515	60
2	150	3.832	40	0	-
	145.5	3.743	24	90	40
	142.2	3.698	16	90	40
	136.9	3.663	20	150	40
	130.5	3.560	21	90	50
	125.4	3.464	43	155	50
	121.5	3.157	36	60	60
	93.6	3.176	45	185	60

de la transición en la evolución por los diferentes estados metaestables.(cap.3)

### 3.2. Discusión.

El ajuste utilizando la teoría generalizada por Cote y Meisel (fig. 3, curva -----), es posible mejorarlo si se aumenta la parte inelástica de la resistividad. Este hecho, que también lo observamos en el caso del  $Zr_{70}Cu_{30}$  (ver mas adelante), no es fácil explicarlo ya que se necesitan del orden de 3 veces la  $\rho_i$  calculada. Es posible que dentro del modelo simplificado de saturación de Cote y Meisel se sobrevalúe la ineficiencia de los fonones, excluyendo gran parte de la resistividad inelástica, por ejemplo en el caso del  $La_{70}Cu_{30}$  el cálculo estima que un 70% de los fonones no contribuye ( $\gamma = 0.7$ ), mientras que, se verá mas adelante, en el  $Zr_{70}Cu_{30}$  este factor es aún mayor. Tener en cuenta que es probable, además de haber hecho las aproximaciones mencionadas, se esté calculando mal no solamente  $\rho_i$  sino también sobrevalorando la dependencia en T de la parte elástica..

Aunque nuestro propósito no es lograr un ajuste perfecto, teniendo en cuenta las simplificaciones usadas y la débil estimación de algunos parámetros, queremos al menos cualitativamente entender la evolución de  $\rho$  con T y su cambio con los diferentes recocidos.

Dentro de un panorama general podemos afirmar que el comportamiento observado para el  $La_{70}Cu_{30}$  (y como se verá mas adelante también para el  $Zr_{70}Cu_{30}$ ) se encuentran dentro del modelo generalizado de Ziman-Faber. Sin embargo debemos hacer hincapié en una de las mayores incógnitas del modelo. Notemos que el camino libre medio electrónico calculado es del orden de distancias interatómicas, lo que en principio indetermina el vector de onda usado en este modelo de electrones cuasi-libres. Es también notable el hecho de tener, por arriba de 10 K, longitudes de onda de fonones del orden de su camino libre medio, con lo cual uno se debería preguntar si es posible seguir

hablando de "fonones". Recordemos que aún así, modelos basados en una densidad de estados tipo Debye, conjuntamente con una completa incoherencia espacial entre los átomos, fueron usados para obtener la contribución inelástica ideal(13).

### 3.3. Evolución del $Zr_{70}Cu_{30}$

#### 3.3.1. Cambios en la resistividad

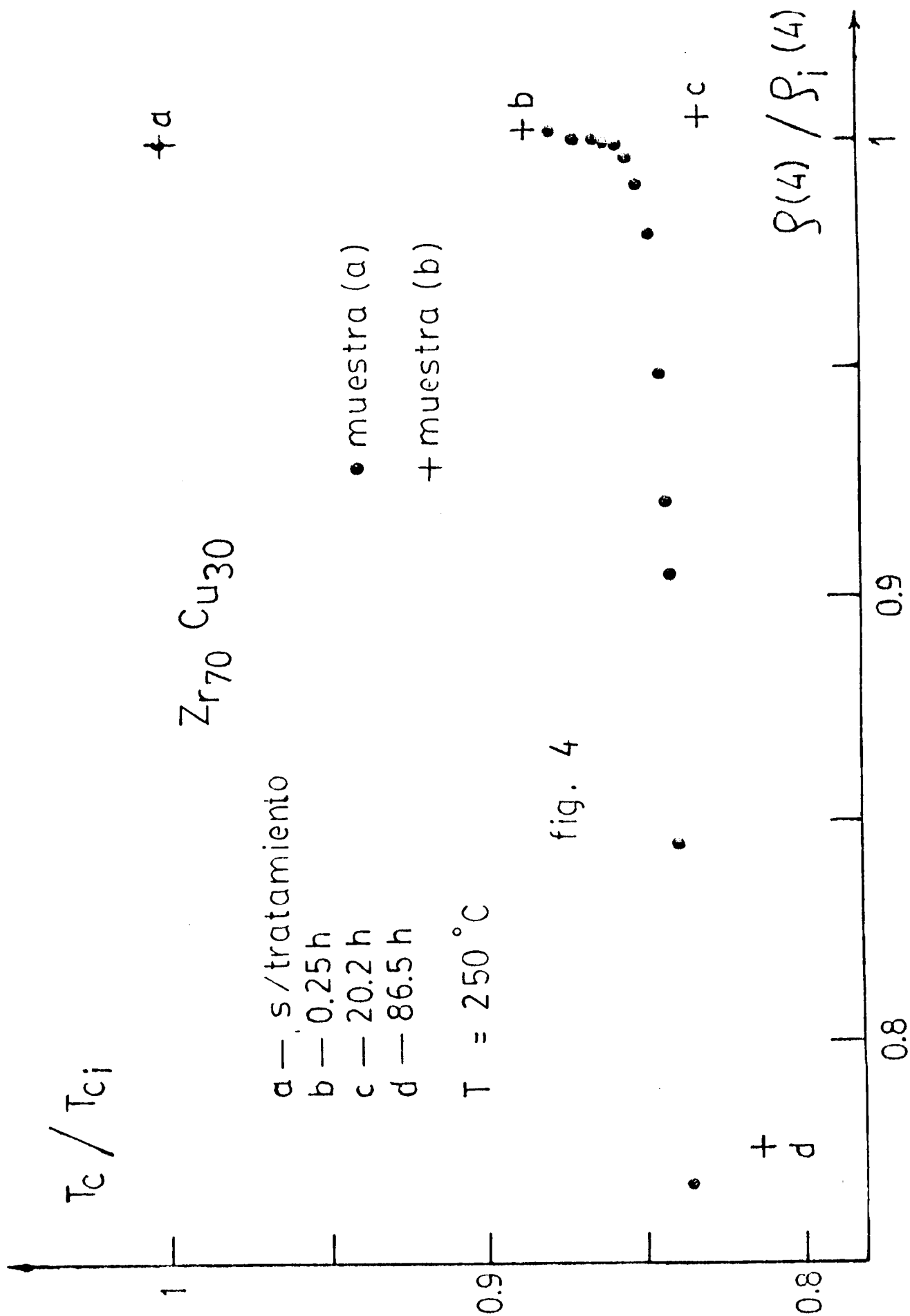
Esta aleación amorfa presenta características diferentes a las del  $La_{70}Cu_{30}$ , en cuanto a su evolución con tratamientos térmicos.

La estabilidad térmica de la serie de aleaciones amorfas  $Zr_{1-x}Cu_x$  fue estudiada por Buschow (28). En particular el compuesto  $Zr_{72}Cu_{28}$  presenta una cristalización eutéctica ( $T_x \approx 660K$ ) directamente a las fases estables  $\alpha - Zr + Zr_2Cu$ , usando los datos de calorimetría diferenciada y R-X. Es de esperar que en el caso de  $Zr_{70}Cu_{30}$  la cristalización lleve a la precipitación simultánea de las fases  $\alpha' - Zr + Zr_2Cu$ , donde  $\alpha' - Zr$  será una solución sólida con concentración de Cu en Zr un poco diferente de  $\alpha - Zr$  (29).

En cuanto a la relajación estructural, producida con tratamientos térmicos adecuados, la sistemática es diferente de la del  $La_{70}Cu_{30}$ ; la resistividad residual aumenta muy poco ( $\sim 6\%$ ) pero con cambios notables ( $\sim 15\%$ ) en Tc.

En la fig.4 mostramos la variación relativa de Tc vs. la variación relativa de  $\rho$  (4K), para diferentes recocidos. Se grafican los resultados de dos muestras, la sistemática obtenida para éstas es parecida, con excepción del tiempo necesario para producir cambios similares en cada una de ellas. Esta evolución es diferente de la obtenida para el  $La_{70}Cu_{30}$  (ver fig. 8, cap. 3).

En la fig. 5(a) se encuentra graficada la evolución con T de la resistividad para una muestra sin tratamiento y con 120 min. a  $250^\circ C$  (datos de ref.29); en 5(b) se encuentra la evolución de  $\rho$  según el modelo usado anteriormente, para



Variación relativa de la temperatura crítica en fc. de la variación relativa de la resistividad residual para diferentes tratamientos térmicos .

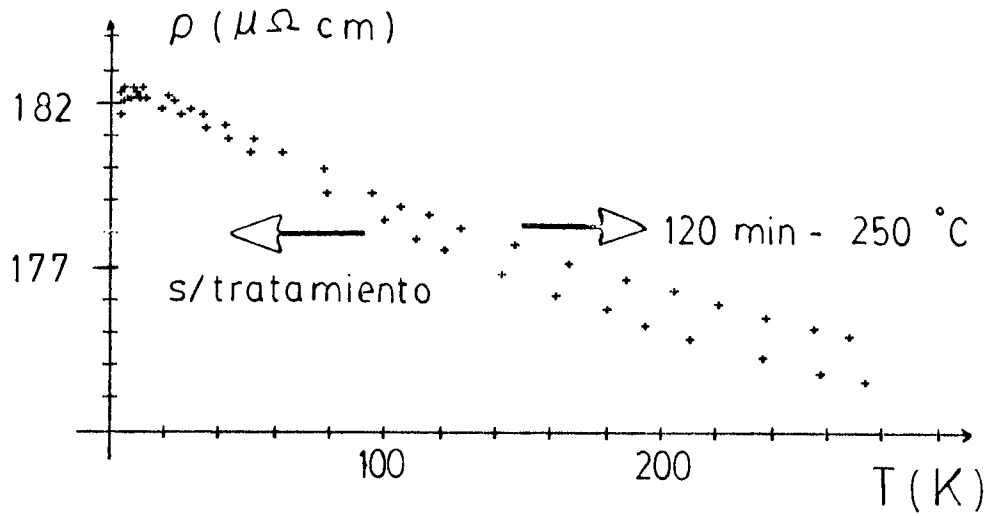
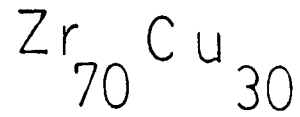


fig. 5(a) - datos de ref. 29

Evolución experimental de la resistividad con el tratamiento indicado en la figura.

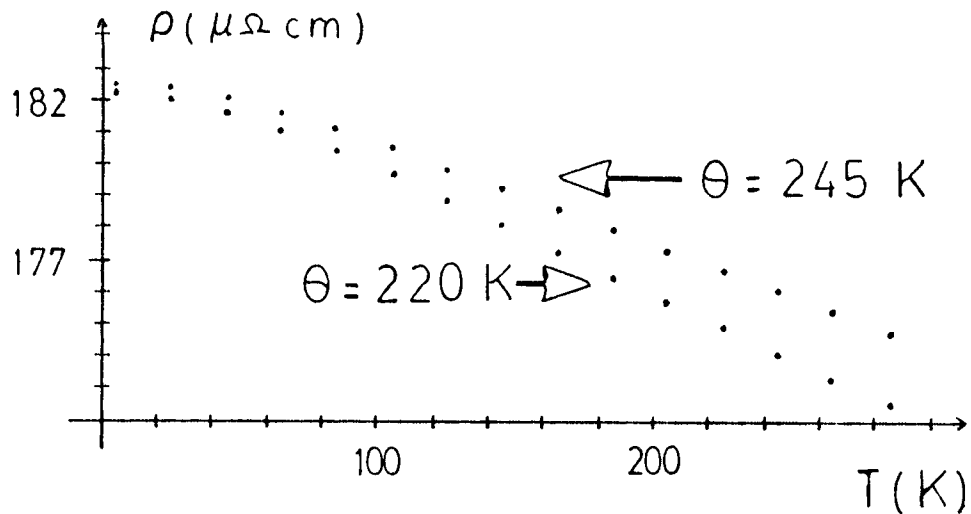


fig. 5(b)

Evolución de la resistividad según el modelo generalizado de Z-F para dos valores de la temperatura de Debye.

las temperaturas de Debye. Si bien el ajuste posee las mismas desviaciones que en el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , notemos que un cambio de  $\theta$  del orden del 10% aumenta  $\rho(4\text{K})$  en un 1%. y cambia la dependencia con T de manera similar a la observada experimentalmente. El aumento de  $\rho(4\text{K})$  medido, dentro de la relajación estructural, es de un 6%, parte de este aumento es posible explicarlo con el aumento de  $a(2k_F)$ , que a diferencia del  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , el  $2k_F$  calculado coincide con el  $k_F$  experimental (ver fig. 1(b)).

Los parámetros usados para el ajuste son:  $a(2k_F) \approx 1$ ,  $z^* = 1.3$  y  $2k_F = 2.5$ . La figura 5(b) indica que en el caso de la muestra sin tratamiento, la temperatura de Debye usada es 220 K de acuerdo a la usada en ref.(36). Mediciones recientes (37) obtienen una  $\theta = 184\text{K}$  para esta aleación amorfa. En nuestro caso las curvas cambian, aumenta la pendiente de la resistividad (CRT negativo) respecto de las gráficas en fig.5(b), manteniendo los demás parámetros iguales ( $|t|^2$  se deja variable para ajustar el valor absoluto). De cualquier manera los cambios del 10% en  $\theta$  producen la misma sistemática observada.

Como mencionamos anteriormente para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , el ajuste mejora si se aumenta la contribución inelástica. La resistividad de saturación calculada es  $\sim 190\mu\Omega \text{ cm}$ , muy cercana al valor experimental de  $\rho(4)$ , y menor que la calculada para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ . Este hecho sumado a que  $2k_F$  coincide con el pico del factor de estructura producen un mayor peso de la contribución elástica respecto del  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ . Experimentalmente obtenemos  $\rho(4)/\rho(300) \approx 1.025$  { $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ } frente a  $\approx 1.045$  { $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ }.

### 3.3.2. Evolución de la temperatura crítica superconductor

La temperatura crítica superconductor está relacionada con el parámetro de interacción electrón-fonón  $\lambda$ , (ver, por ejemplo, la fórmula de Mc. Millan(15)). Recientemente Jäckle y Froböse (30) extendiendo su modelo (13) para el transporte de

electrones en sistemas desordenados, obtienen una relación entre  $\lambda$  y la pendiente de la resistividad con  $T$ , para  $T > \theta_D$ . Este resultado es comprobado por Rapp et al (31) para una serie de amorfos superconductores con Zr, obteniendo que

$\lambda \approx -25 (d\rho/dt)_{250K}$ , con  $\lambda$  calculado con la fórmula de Mc. Millan.

Usando los resultados de resistividad de ref. 29y calculando  $\lambda$  con la fórmula de Mc. Millan (dejando fija la temperatura de Debye) graficamos en fig. 6(a),  $\lambda$  en función de  $d\rho/dt$  a 250K, para cambios de  $T_c$  producidos con recocidos (fig. 4). Con excepción del primer cambio de  $\lambda$  ( $\circ T_c$ ), se observa una proporcionalidad entre  $\lambda$  y  $d\rho/dt$ , aunque la pendiente es un orden de magnitud menor que la obtenida en ref. 31, y con una  $\lambda = 0.5$  para  $d\rho/dt = 0$ . Si en cambio se calcula  $\lambda$  suponiendo variaciones del 20% en  $\theta$ , en la zona donde  $\lambda$  es proporcional a  $d\rho/dt$ , la pendiente ( $\lambda/(d\rho/dt)$ ) es del orden de lo obtenido en ref. 31, pero con un  $\lambda$  a  $d\rho/dt = 0$  igual a  $\approx 0.2$  ( $\pm 0.1$ ). Esto podría estar indicando que los cambios de  $T_c$  en la relajación estructural tienen diferente origen que el inducido por cambios en la composición de Zr.

Actualmente, con los resultados de diferentes autores, no está nada claro cual o cuales son los parámetros que varían y producen esta disminución de  $T_c$  en las aleaciones amorfas con Zr.

Discutiremos a continuación algunos de estos resultados para poder tener una idea de hasta que punto un aumento de temperatura de Debye sería compatible con los resultados de relajación estructural publicados.

Z. Altounian et al., por ejemplo (32), encontraron que para variaciones de concentración en aleaciones de Zr-Cu amorfas  $T_c$  es controlada unicamente por la densidad de estados electrónica  $N(0)$ , mientras que la disminución de  $T_c$  en la relajación estructural vendría provocada por cambios en  $\lambda$  (a través de cambios en el elemento de interacción electrón-fonón,  $\langle I^2 \rangle$  o  $Nb(0)$ . Resultados de campo crítico (34) y resistividad en

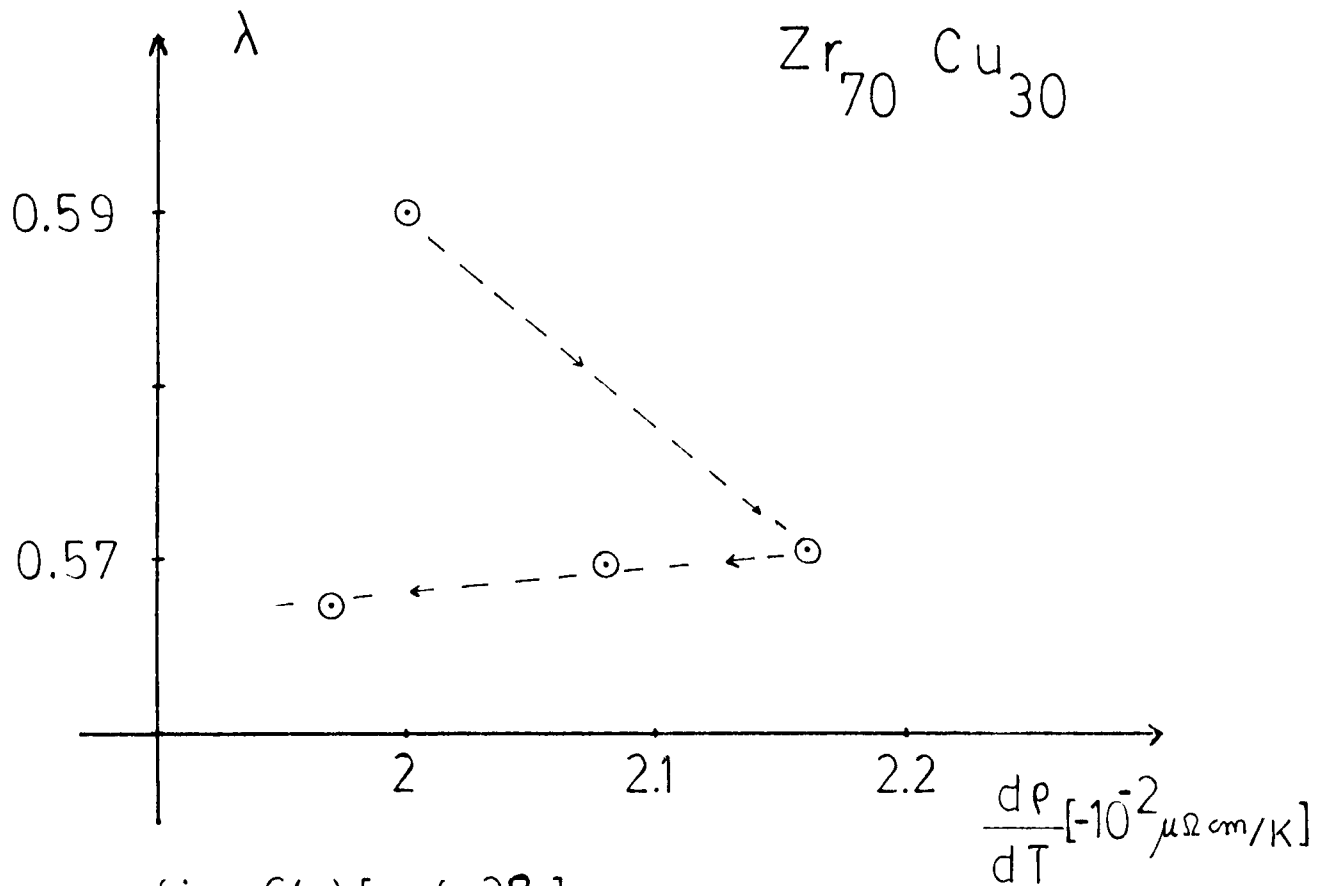


fig. 6(a) [ref. 29]

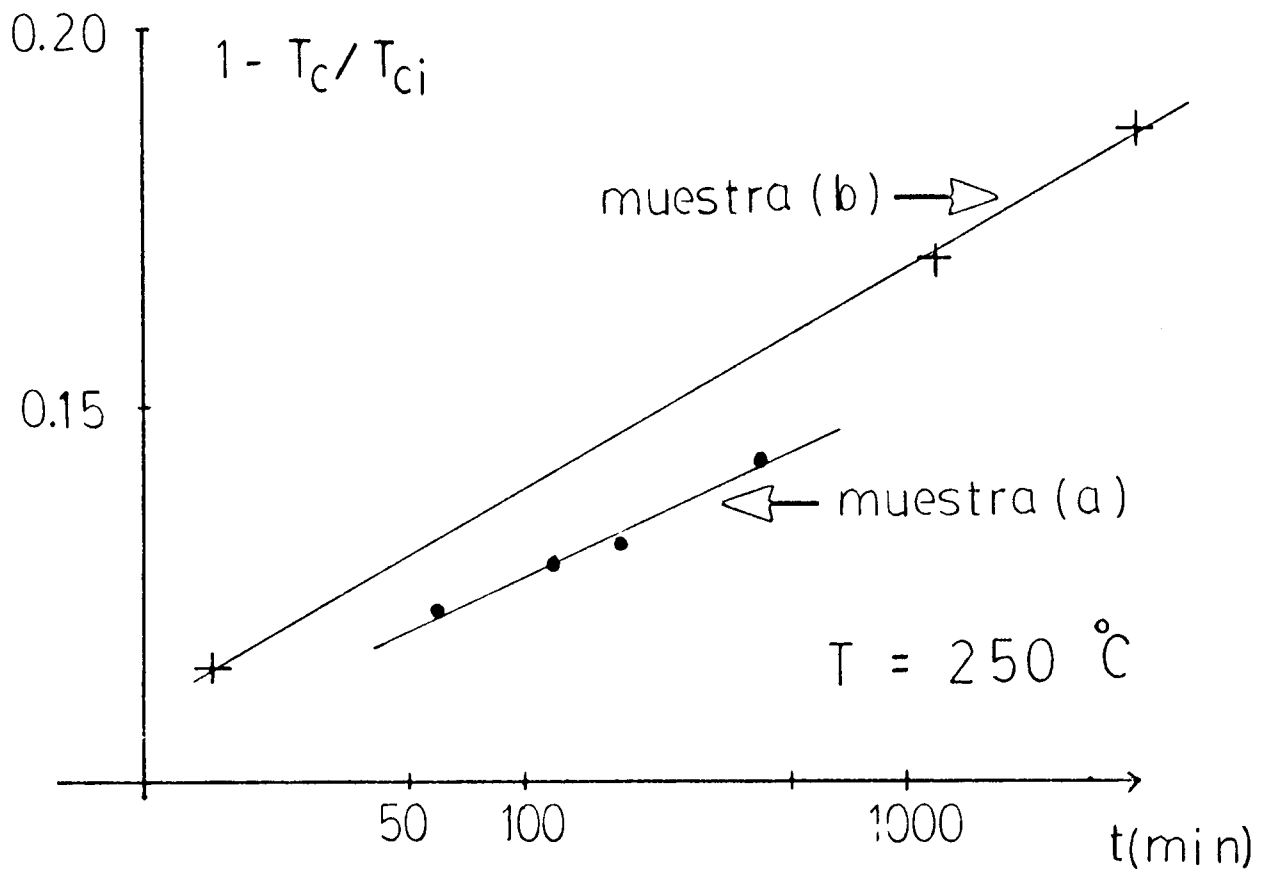


fig. 6(b)

(a): Evolución de la cte. de acoplamiento e-f vs. la pendiente de la resistividad experimental a  $T = 250 \text{ K}$ . (b): Dependencia logarítmica con el tiempo de recocido de  $(1 - T_c/T_{ci})$ .

$Zr_{70}Cu_{30}$  en la zona de relajación estructural, indican que no hay cambios en  $N(O)$  (dentro del 2%), haciendo uso de la fórmula 3.

La importancia del endurecimiento del material en la evolución de  $T_c$  dentro de la relajación estructural es analizada usando la evolución de  $T_c$  con un modelo fenomenológico, por Elmquist y Poon (33). Ellos obtienen experimentalmente una dependencia logarítmica con  $t$  para  $T_c$  y concluyen que la disminución de  $T_c$  producida por tratamientos térmicos se debería a un endurecimiento de los modos de fonones a causa de la disminución de tensiones.

Veamos si en nuestro caso, la evolución de  $T_c$  sigue esta ley logarítmica antes mencionada. En fig. 6(b) graficamos un parámetro de relajación definido "ad hoc":  $1 - T_c/T_{c1}$  en función de  $\ln(t + t_0)$ , de acuerdo a la cinética de relajación usada con la resistividad (ver fig. 3, cap.3), se observa que la evolución de  $T_c$  con el tiempo de recocido sigue la ley logarítmica, característica de un proceso de relajación.

Para la muestra b, usada para medir la evolución de la conductividad térmica (ver cap. 5), obtenemos  $t_0 = 2.4 \times 10^{-3}$  min. que con la pendiente y suponiendo  $c \approx 10^{15}$  (ver cap. 3) obtenemos una energía de activación aparente de 1.5 eV, la cual se encuentra dentro del rango de energías de activación para los procesos de relajación estructural (35).

Resumiendo, pareciera que nuestros resultados y comparando con las sistemáticas observadas por otros autores, la evolución de la  $T_c$  y  $\rho$  en la relajación vendrían determinados por cambios en  $a(2k_F)$  y  $\theta$ . Sin embargo existen ciertos hechos no claros como ser: el primer cambio de  $T_c$  no se encuentra en la sistemática  $\lambda$  y  $d\rho/dt$ ; posiblemente como varios autores indican, se deba relajar y destruir ciertas "inhomogeneidades" antes de producir cambios sistemáticos en la relajación estructural. Recientemente (19) se midió la evolución del calor específico en la relajación estructural del compuesto amorfo  $Zr_{54}Cu_{46}$ , estos resultados indican que la cantidad mas afectada es el elemento de matriz electrónico  $\langle I^2 \rangle$ ,

mientras que  $\theta$  se mantiene aproximadamente constante.

Si de nuestros resultados se supone un aumento del 10% en  $\theta$ , usando la variación de Tc experimental y la fórmula de Mc. Millan, obtenemos dentro de la relajación estructural del  $Zr_{70}Cu_{30}$  una disminución de  $\lambda$  del 6%. Dado que es,

$$\lambda = \frac{N_b(0) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}$$

y  $\langle \omega^2 \rangle$  se la considera proporcional a  $\theta^2$ , necesariamente tenemos que aumentar en un 12%  $\langle I^2 \rangle$ . Este aumento de  $\langle I^2 \rangle$  es contrario a lo deducido en ref. 19, cuyos autores necesitan una disminución del 15% para explicar sus resultados.

Hay que destacar la diferencia que existe con la sistemática observada cambiando composición en aleaciones amorfas y aún en compuestos cristalinos. En estos casos todo indica que Tc viene determinada por un solo parámetro  $N(0)$ , lo que está de acuerdo con los resultados de Varma y Dynes para metales de transición cristalinos (38). Con lo mencionado anteriormente parecería que la relajación estructural cambia Tc pero no cambiando  $N(0)$  (por lo menos no únicamente) sino  $\theta$ , y/o  $\langle I^2 \rangle$  (39).

Es necesario medir la evolución del calor específico y poder determinar las posibles variaciones de  $\theta$  y  $N(\epsilon_F)$  en la relajación estructural del  $Zr_{70}Cu_{30}$ .

#### 4. Conclusiones

Las dependencias de  $\rho$  vs. T medidas para el  $La_{70}Cu_{30}$  y  $Zr_{70}Cu_{30}$  son similares a las observadas en aleaciones de alta resistividad. Estas dependencias en términos generales son compatible con lo predicho por la teoría generalizada de Ziman-Faber.

Si se usa valores razonables de la valencia efectiva, de acuerdo a cálculos de banda, o bien la "receta" mencionada,  $2k_F$  se ubica cerca del pico del factor de estructura.

Cualitativamente, las variaciones en la dependencia de  $\rho$  con T en la relajación estructural podrían explicarse con variaciones de la temperatura de Debye.

La constancia de la densidad de estados electrónica con recocidos, en el  $Zr_{70}Cu_{30}$ , y las variaciones de Tc indicarían que en la relajación el parámetro  $\lambda$  cambia por variaciones de  $\langle I^2 \rangle$  y/o  $\theta$ , no existiendo suficientes datos para determinar cual y cuanto es la variación de estos parámetros.

REFERENCIAS

- (1) J.Mooij, phys.status solidi A17, 521 (1973).
- (2) P.Cote y L. Meisel, "Glassy Metals I", Topics in Applied Physics. Vol. 46, pag. 141 (1981) y ref. en él
- (3) J.L.Black, "Glassy Metals I", 167 (1981) y ref.en él
- (4) Ver por ej., Y.Imry, Phys.Rev. Lett. 44, 469 (1980)
- (5) J. Guimpel y F. de la Cruz, Sol.State Commun.(1982)
- (6) D.Nicholson y L.Schwartz; Phys. Rev. Lett. 49,1050 (1982)
- (7) R.Mueller, K.Agyeman y C.C. Tsue; Phys. Rev. B,22, 2665 (1980)
- (8) Ver por ej. "Models of disorder", J.Ziman, Cambridge Univ. Press, pag. 387 (1979)
- (9) L. Van Hove , Phys. Rev. 95, 249 (1954)
- (10) Ver por ej. W.Knoll, "The structure factor for liquid Zinc at different temperatures",Proc. 3rd. Int. Conf. on Liquid Metals, ed. D. Greenwood y R.Evans (1977)
- (11) A.B.Pippard, Phil. Mag. 46, 1104 (1955)
- (12) R.Evans, D.Greenwood y P.Lloyd, Phys. Lett. 35 A, 57 (1971)
- (13) K.Frobose y J. Jackle, J.Phys.F: Met.Phys. 7, 233(1977)
- (14) Y.Waseda y H. Chen. phis.stat.sol.(b) 87, 777 (1978)

- (15) W.McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968)
- (16) N.Mott y H. Jones, "Metals and Alloys", Dover Publications Inc., 96 (1958)
- (17) H. Guntherodt, E.Hauser y H.Künzi, Inst.Phys. Conf. Ser.No. 30, cap. 2, 324 (1977)
- (18) T.Egami, J.of Mat. Science 13, 2587 (1978)
- (19) P.Garoche, Y.Calvayrac, W. Cheng y J. Veissié, J. Phys. F: Met. Phys. 12, 2783 (1982)
- (20) P.M. Nast et al, Z. Pnysik 38, 89 (1980)
- (21) S.Nagel, Phys. Rev. B, 16, 1694 (1977)
- (22) W.Shull, D. Naugle, S.Poon y W. L. Johnson, Phys. Rev. B 18, 3263 (1978)
- (23) J. Duthie y D. Pettifor, Phys.Rev. Lett. 38, 564 (1977)
- (24) B.Delley y H. Beck, J.Phys. F: Metal Phys. 9, 517 (1979)
- (25) L.Ballentine. Phys. Rev. B 25, 6089 (1982)
- (26) J.M.Ziman, "Electrons and Phonons", Oxford 1963, pag. 117.
- (27) Y.Waseda y S.Tamaki, Phil. Mag. 36, 1 (1977)
- (28) K.Buschow, J.Appl. Phys. 52, 3319 (1981)
- (29) J. Guimpel, Trabajo especial de la Licenciatura en Física. Inst. Balseiro, S.C.Bariloche (1981)

- (30) J.Jäckle y K.Froböse, J.Phys. F: Metal Phys. 10, 471 (1980)
- (31) Ö. Rapp, J.Jäckle y K.Froböse, J.Phys. F: Metal Phys. 11, 2359 (1981)
- (32) Z.Altonian, Tu Guo-Kua y J.Strom-Olsen, Sol.State Commun. 40, 221 (1981)
- (33) R. Elmquist y S.Poon, Sol.State Commun. 41, 221 (1982)
- (34) J. Luzuriaga y L.Civalle, Reunión Nac. de Física-La Plata (1982)
- (35) H.Chen, Rep. prog. Phys. 43, 360 (1980)
- (36) H.v. Lohneysen, D. Herlach, E. Wasserman y K.Samwer, Sol.State Commun 39, 591 (1982)
- (37) K.Samwer, H.v.Lohneysen, Phys. Rev. B, 26, 107 (1982)
- (38) C.Varma y R. Dynes, "Superconductivity in d-and f-band Metals", ed. por D. Douglass (Plenum, N.Y.,1976)
- (39) L.Civalle, Trabajo especial de la Licenciatura en Física. (1983, UBA)

## 5

CONDUCTIVIDAD TERMICA DE LOS SISTEMAS AMORFOS  
 $\text{La}_{70} \text{Cu}_{30}$  Y  $\text{Zr}_{70} \text{Cu}_{30}$  . SU EVOLUCIÓN CON  
 TRATAMIENTOS TERMICOS

" El modelo de tunneling , este correcto o no , a provisto de una estructura teórica básica para la interpretación de los resultados experimentales ; los experimentos son reclamados ya sea para sostener o desaprobado este modelo. La idea básica detrás del modelo es que en un sólido desordenado a diferencia de un cristalino , ciertos átomos o grupos de átomos tienen disponibles dos ( o posiblemente más ) mínimos de potencial mutuamente accesibles "

W.A.Phillips , "Amorphous Solids" ,  
 ( ed. por W.A. Phillips ) , Springer  
 Verlag 24 , 2 ( 1981 ) .  
 ( traducción )

## 1. Introducción

Una de las propiedades más destacadas de los amorfos aisladores y metálicos es la conductividad térmica  $\kappa$ . En particular para amorfos aisladores, no fue hasta el trabajo de Zeller y Pohl (1), en el cual se destaca la universalidad del comportamiento de  $\kappa$  por debajo de 1K en varios amorfos, que la atención del mundo científico se dirigió a esta propiedad de transporte. En el trabajo de Zeller y Pohl se destacan: la dependencia universal de  $\kappa$  con T, particularmente a  $T < 1K$ ,  $\kappa \sim T^{1.8}$ , y su valor absoluto, que dentro de un factor 5 coincidía en todos el rango de temperatura estudiado (.05K - 100 K) para los diferentes compuestos amorfos medidos. Esta independencia de  $\kappa$  respecto de los componentes de la aleación amorfa, fue verificado en los últimos diez años, en una gran variedad de amorfos. Mas aún, con la diferencia de tener una conducción extra en paralelo debida a los electrones, los amorfos metálicos superconductores han extendido esta universalidad, incrementándose el interés por saber: cuáles son los "entes" que transportan el calor y cuáles son los procesos de scattering que dan lugar a la universalidad mencionada.

A bajas temperaturas, no solamente la conductividad térmica posee un comportamiento universal, también otras propiedades como el calor específico, atenuación de ultrasonido, variación de la velocidad del sonido, etc., presentan características particulares en los sistemas amorfos (2,3,4).

Zaitlin y Anderson (5), cambiando el camino libre medio entre agujeros producidos artificialmente en un amorfo aislador, probaron que: a) el calor es transportado por fonones y, b) el camino libre medio es esencialmente igual para fonones longitudinales como transversales.

Esta prueba experimental fue realizada tres años después que P.W.Anderson et al (6) y W. Phillips (7), independientemente, desarrollaron un modelo basado en los sistemas de dos niveles (S2N), con el cual y vía la interacción de fonones con estos sistemas, podían explicar el comportamiento obtenido de las diferen

tes propiedades antes mencionadas a bajas temperaturas, en los amorfos aisladores.

La situación en los amorfos metálicos se complica un poco más, en cuanto a la conductividad térmica se refiere. Los electrones no solamente pueden actuar transportando calor sino también cambiando el camino libre medio de los fonones, en principio vía la interacción fonón-electrón y posiblemente (ref.3,pag. 167) interactuando con los S2N.

Como está mencionado en el artículo de Black (ref.3 pag. 175), entre 1977 y 1978 se publicaron diferentes resultados , las primeras mediciones de  $\kappa$  en amorfos metálicos, a bajas temperaturas; brevemente los aspectos destacables de estos trabajos fueron: Matey - Anderson (3) midieron  $\kappa$  entre 0.1K y 30K en PdSi amorfo, encontrando la primera evidencia de un término  $\sim T^2$  a bajas temperaturas descontando mediante la ley de Wiedemann-Franz (W-F) la contribución electrónica y teniendo en cuenta también la interacción fonón-electrón.

v.Lohneysen y Steglich (9), y Graebner et al (10) midieron  $\kappa$  en films amorfos de PbCu y cintas amorfas de ZrPd, respectivamente; los dos superconductores, verificaron la interacción de los fonones con los S2N para  $T < T_c$ , obteniendo valores de los parámetros del modelo de los S2N similares a los obtenidos en aisladores.

Actualmente se podría decir que no existen dudas en cuanto a la interacción de los fonones y sistemas de dos niveles, a bajas temperaturas ( $T < 1K$ ), en los amorfos metálicos. Sin embargo no todo está claro, principalmente el regimen a altas temperaturas ( $T > 3K$ ), donde la conductividad debido a fonones interactuando con defectos (S2N?) presenta un "plateau" (ver Introducción teórica y generalidades).

Hasta el momento, aún cuando el sistema de dos niveles ha sido probado, en gran parte, como una buena descripción de diferentes propiedades, no se conoce con exactitud de donde provienen estas excitaciones localizadas de baja energía.

En los capítulos anteriores vimos que tratamientos térmicos adecuados relajaban al amorfo a estados también desordenados que poseen en general temperatura crítica y resistividad eléctrica diferentes respecto del estado inicial. Cómo afecta estos tratamientos a la conductividad térmica? El primer experimento de este tipo lo realizó también Matey y Anderson en PdSi (8), donde un tratamiento térmico adecuado, sin cristalización, incrementó en un 50% el valor de  $\kappa$  en todo el rango de temperatura medido. Posteriormente Ravex et al (11) produjeron con recocidos cambios en el calor específico y conductividad térmica, estos últimos similares a los de ref.8. Tanto Matey-Anderson como Ravex et al coinciden en afirmar que un tratamiento térmico por debajo de la temperatura de cristalización, reduce la densidad de estados de los S2N.

En este capítulo presentamos los resultados de la medición de  $\kappa$  para las aleaciones amorfas  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , en sus estados vírgenes.

En particular al conocerse la conductividad de fonones interactuando con defectos en el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , hemos obtenido la conductividad de fonones interactuando con electrones tanto en el estado normal como superconductor, posibilitando por primera vez la verificación de la dependencia con temperatura en el estado superconductor. Como se indicó anteriormente es interesante la posibilidad que, mediante tratamientos térmicos adecuados, se pueda controlar la densidad de estados de los S2N y poder correlacionarlos con alguna otra propiedad del material. Esto podría ayudar para aclarar el origen de estas

excitaciones de baja energía que caracterizan el desorden de la red. Por estos motivos hemos estudiado la evolución de  $\kappa$  con recocidos en las dos aleaciones amorfas.

A continuación presentamos una introducción teórica, en donde tratamos de dar los conceptos fundamentales de los modelos de interacción entre fonones, electrones y S2N.

## 2. Introducción teórica y generalidades

### 2.1. Conductividad térmica a bajas temperaturas en amorfos metálicos superconductores.

La conducción de calor en metales es debido a la contribución en paralelo de los electrones y fonones. En general, para metales cristalinos la contribución electrónica supera a la de fonones, por lo que la medición de la conductividad de la red es difícil. Como vimos en el capítulo anterior, los materiales amorfos son sistemas homogéneos con un camino libre medio electrónico,  $l_e$ , notablemente pequeño, del orden de distancias interatómicas. Por ese motivo la contribución electrónica se ve reducida, hasta el punto de llegar a ser un porcentaje de la de fonones. Como se ha observado en otras aleaciones amorfas (9,10,11, 12) la conductividad térmica presenta una estructura en la transición superconductor, indicando que las excitaciones electrónicas ( $T < T_c$ ), contribuyen a la conductividad, tanto como conductores o centros de scattering de fonones.

En general tenemos, por lo tanto:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_f \quad 1$$

$\kappa_e$  : conductividad térmica debida a electrones y  $\kappa_f$ : debida a fonones. La conductividad térmica se puede expresar, mediante la ecuación de transporte de Boltzmann, en derivaciones análogas para electrones y fonones como:

$$\kappa_e = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 (kT)^2}{T} \left( \frac{1}{4\pi^3} \frac{\tau}{\hbar} \int \frac{\vec{v} \cdot \vec{v}}{v} dS_F \right)$$

que en el caso de electrón libre se simplifica a:

$$\kappa_e = (1/3) C_e v_F^2 \tau = (1/3) C_e v_F l_e$$

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación de electrones,  $C_e$  el calor específico y  $v_F$  la velocidad de Fermi. Para los fonones tenemos:

$$\kappa_f = (1/3) \sum_i \int_0^{\omega_{i\max}} d\omega C_i(\omega) v_i l_i(\omega) \quad 2$$

donde  $C_i(\omega)$  es la contribución de frecuencia  $\omega$  y polarización  $i$  al calor específico de fonones;  $v_i$  y  $l_i(\omega)$  son la velocidad y el camino libre medio, respectivamente.

Como es fácil ver de las ecuaciones anteriores, calcular  $\kappa$  significa saber calcular  $\tau$  o  $l_i(\omega)$ , apropiados para cada mecanismo de scattering  $j$ , de tal manera que si existe independencia entre procesos, tenemos (regla de Matthiessen (1862)):

$$\tau^{-1} = \sum_j \tau_j^{-1} \quad \text{o} \quad l_i^{-1}(\omega) = \sum_j l_{ij}^{-1}(\omega)$$

En lo que sigue de esta sección, nos dedicaremos exclusivamente a la contribución electrónica, dejando los diferentes procesos de interacción de fonones para las secciones 2.2 y 2.3.

Como se ha visto en el capítulo anterior, el scattering preponderante de los electrones es con la estructura, un sca-

attering elástico y de gran ángulo, en todo el rango de temperatura. Lo que en metales cristalino valía solo a bajas temperaturas, donde el scattering electrónico es con impurezas, o a altas temperaturas ( $T > \theta_D$ ) donde el scattering con fonones se realiza con un  $q_D \sim k_F$ , en los metales amorfos vale en todo el rango de temperatura. Nos estamos refiriendo a la igualdad entre los tiempos de relajación (o caminos libres medios) de los procesos de conducción eléctrica y térmica.

Cuando esta condición es válida se obtiene:

$$\kappa / \rho = \frac{1}{3} \frac{c_e n_e \tau_\kappa v_F^2}{n_e e^2 \tau_\rho m_e} = (1/3) C_e v_F^2 m_e (1/n_e)$$

$\tau_\kappa$  = tiempo de relajación en el proceso de conducción térmica y  $\tau_\rho$  de conducción eléctrica..

Reemplazando el calor específico por electrón ( $n_e c_e = C_e$ ) por  $\frac{\pi^2 k^2 T}{2 E_F}$  y  $v_F^2 = 2E_F/m$  obtenemos la ley de Wiedemann-Franz:

$$\frac{\kappa / \rho}{T} = \frac{\pi}{3} (k/e)^2 = 2.45 \cdot 10^{-8} \Omega W K^{-2} \quad 3$$

Por lo tanto con el conocimiento de la resistividad, podemos calcular la conductividad térmica debido a electrones. El valor del cociente  $\kappa / \rho / T$  fue verificado experimentalmente en diferentes metales amorfos (9,14), encontrándose un muy buen acuerdo con el valor de la constante de Lorenz 3 .

Por debajo de la temperatura crítica superconductor, los electrones que contribuyen a la conducción son los llamados cuasi partículas, los estados excitados del sistema superconductor. Bardeen, Rickayzen y Tewordt (BRT) (15) calcularon la contribución electrónica a la conductividad térmica cuando el scattering dominante es por impurezas (o estructural en nuestro caso) en el límite de acoplamiento débil (i.e  $2 \Delta(0) / k_B T_C \sim 3.5$ ). Esta teoría ha sido verificada (9,16) en metales cristalinos y policristalinos, obteniendo experimentalmente el valor del cociente  $K_{es} / K_{en}$  (conductividad térmica

ca por electrones en el estado superconductor dividida por la misma en el estado normal).

BRT consideran un sistema de cuasi partículas (excitaciones) no interactuantes, que decaen en número casi exponencialmente a medida que baja T. Estas cuasi partículas juegan el papel de los electrones normales en un modelo de dos fluidos. Usando la ecuación de transporte de Boltzmann obtienen:

$$\frac{\kappa_{es}}{\kappa_{en}} = \frac{\int_{\Delta(T)}^{\infty} dE E^2 \operatorname{sech}^2 (E/2kT)}{\int_0^{\infty} dE E^2 \operatorname{sech}^2 (E/2kT)} \quad 4$$

donde  $\Delta(T)$  es el gap superconductor. Mrstik y Ginsberg (17) generalizaron este resultado, cuando el scattering elástico domina, para superconductores de acoplamiento fuerte; obtienen la misma expresión 4, con el valor del gap  $\Delta(T)$  adecuado.

Nosotros usaremos la expresión 4 conjuntamente con la ley de W-F para calcular ( $T < T_c$ ), la contribución electrónica a la conducción térmica.

## 2.2. Conductividad por fonones: Interacción fonón-defecto.

### Modelo de dos niveles.

Como mencionamos en la sección 2.1 y de acuerdo a la regla de Matthiessen tenemos que:

$$\kappa_f^{-1} = \kappa_f^d^{-1} + \kappa_f^e^{-1}$$

donde  $\kappa_f^d$  es la conductividad por fonones interactuando con defectos y  $\kappa_f^e$  con electrones. En esta sección nos detendremos en el término  $\kappa_f^d$ .

Mediciones de conductividad térmica en el superconductor amorfo  $Zr_{70}Cu_{30}$  (12) a bajas temperaturas prueban que el término  $\kappa_f^d$  es similar a los obtenidos en aisladores. Por esta razón nos referiremos a mediciones, y los modelos que tratan de explicar la dependencia de  $\kappa$  en amorfos aislantes, tratando de usar luego estos conceptos en la interpretación de nuestros resultados.

En fig. 1(a) se encuentra graficado la conductividad térmica de cuarzo cristalino (curva A) y cuarzo amorfo (curva B) (ref. 1)

Es evidente la diferencia en la dependencia con  $T$  y el valor absoluto. Mientras que a bajas  $T$ , la dependencia en  $T^3$  del cristalino es interpretada como la disminución del calor específico con un camino libre medio constante, en el amorfo esta dependencia es  $\sim T^{1.8}$  presentado un "plateau" a temperaturas más elevadas.

El camino libre medio, dependiente de la frecuencia, de los fonones, compatible (1) (usando la ecuación 2 con una distribución de Debye) con lo observado en curva B, está graficado en fig. 1(b). Esta dependencia de  $l(\omega)$ , al menos cualitativamente, está probada en diferentes experimentos de conductividad térmica (ref. 2 pag. 68).

Las tres zonas características de  $l(\omega)$  son: la zona I, donde  $l(\omega)$  posee una dependencia  $\sim \omega^{-1}$ , con lo cual usando la aproximación de 2 en el caso de fonón dominante ( $\omega \sim 4.3K_B T$ )

$$\kappa_f \propto C(T) l(T)$$

donde, en este caso  $l(T) \sim T^{-1}$  y  $C(T) \sim T^3$  (en el modelo de Debye), por lo que  $\kappa \sim T^2$ . En la zona II existe una brusca disminución de  $l(\omega)$ , necesaria para explicar la casi independencia de  $\kappa(T)$  en esta región,  $l(\omega) \sim \omega^{-3}$  o  $\omega^{-4}$ .

Es interesante mencionar que: todo  $l(\omega)$  que disminuye bruscamente a cero producirá un "plateau" en la evolución de  $\kappa$  con  $T$  (a partir de una  $T_0$ ). Esto se puede ver en la integral 2 ,

Fig. 1 (a) : Curva A : Conductividad térmica para cuarzo cristalino ( paralelo al eje c ).

Curva B : Conductividad térmica para silica amorfa.

( R.Zeller y R.Pohl , Phys. Rev. B4, 2029 ( 1971 ) )

Fig. 2 (b) : Curva A : Camino libre medio de fonones en cuarzo cristalino.

Curva B : Camino libre medio de fonones en silica amorfa. Las zonas I,II,III corresponden a la dependencia de  $\kappa$  graficada en 1 (a). En la región I  $l(\omega) \sim \omega^{-1}$  ( scattering resonante con los S2N ); región II  $l(\omega) \sim \omega^{-3}, \omega^{-4}$  (zona del "plateau" en  $\kappa$  ); región III  $l(\omega) \approx \text{cte.}$  y del orden de distancias interatómicas.  
( Curvas obtenidas de ref. anterior )

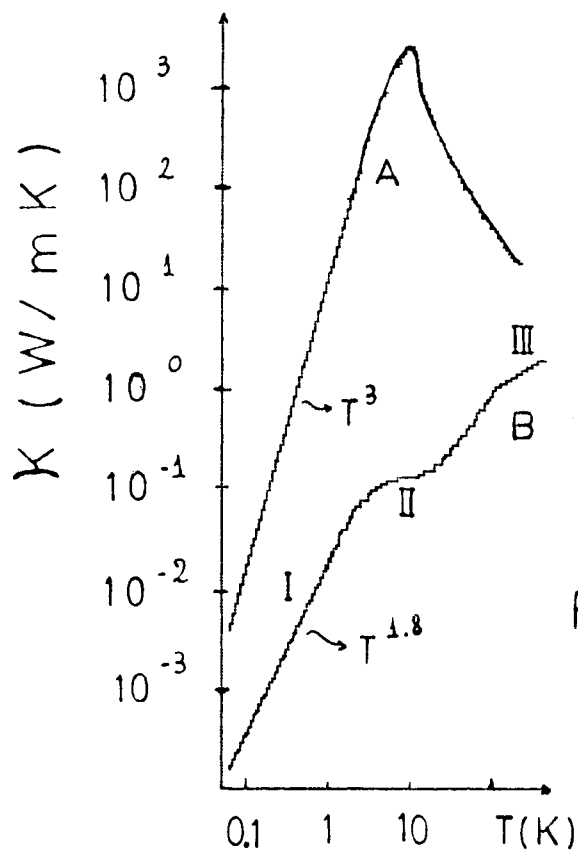


Fig. 1(a)

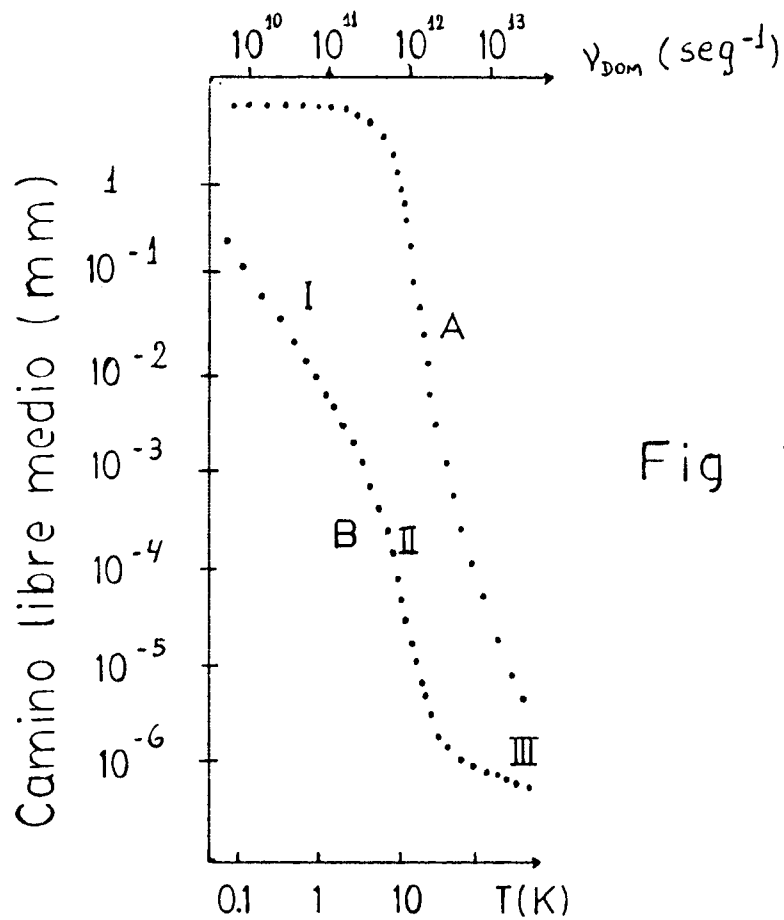


Fig 1(b)

donde el  $\omega$  máx. será un nuevo  $\omega_0$  ( $< \omega_{\text{Debye}}$ ) que a partir de este valor crítico,  $l(\omega) = 0$ .

En la zona III por arriba de un cierto  $\omega$ , el camino libre medio es independiente de frecuencia, y produce el aumento con T de  $\kappa$  como se observa en fig. 1(a) (curva B). Notar que por arriba de  $\omega \sim 10^{-12} - 10^{-13}$  ( $\text{S}^{-1}$ ), aproximadamente 20K, el camino libre medio es del orden de las distancias interatómicas.

De la dependencia de  $l(\omega)$  solamente la zona I se encuentra clara en cuanto a la interacción fonón-defecto que lleva a esa dependencia de  $l(\omega)$  (ver mas adelante). En la región de altas temperaturas (o altos  $\omega$ ), la zona del plateau y la zona III, varios autores (18,19,20,21) tratan de explicar la evolución de  $l(\omega)$ ; Kittel (18) fue el primero que usando un camino libre medio del orden de las distancias interatómicas para el fonón, podía explicar la zona III, al bajar T la longitud de onda del fonón aumenta y al ser mas grande que alguna unidad del orden de corto alcance atómico,  $l(\omega)$  aumenta. Finalmente Zaitlin y Anderson (21) usando un término de relajación de los S2N (ver mas adelante) obtienen una evolución de  $\kappa$  de acuerdo a los resultados experimentales, en todo el rango de temperatura medido (hasta T del orden de 100K). Este modelo fue usado por Dutta y Jackson (22) en sílice amorfo obteniendo un acuerdo excelente con los resultados experimentales, usando parámetros razonables.

Sin embargo existen dudas acerca del modelo, en cuanto al uso de una descripción por fonones en un regimen donde  $\lambda$  (long. de onda del fonón)  $\approx$  camino libre medio, "aunque fue continuamente usada en los últimos 30 años" (ref. 2, pag. 74). Mencionemos que la parte de relajación de los S2N tampoco está del todo clara; esta nueva contribución a la atenuación de ultrasonido propuesta por Jackle (23) (y probada cualitativamente en varios experimentos (4)), cuya dependencia es usada luego por Zaitlin y Anderson (21) para explicar la evolución de  $\kappa$ , recientemente es considerada (24) insatisfactoria y los autores usan otro mecanismo dentro del modelo de S2N para explicar la evolu-

ción experimental de la atenuación.

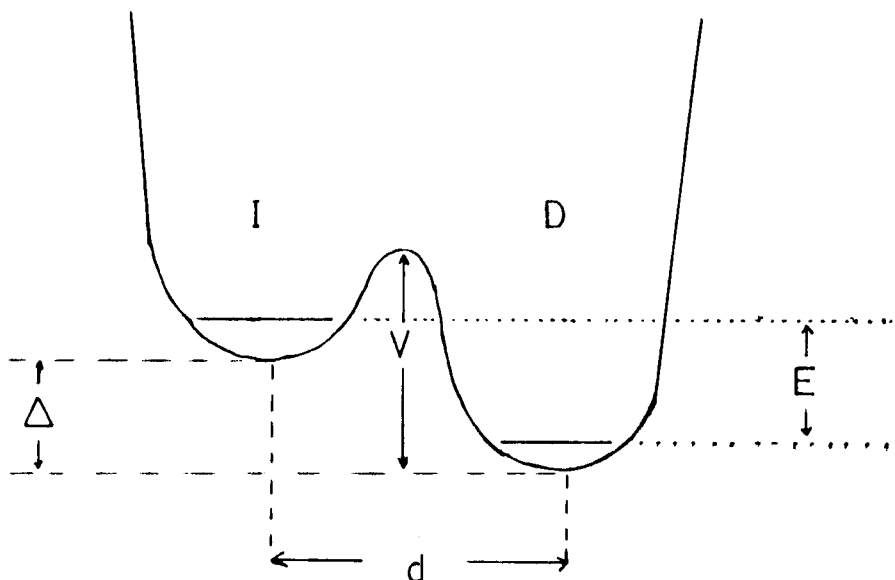
De cualquier manera, y debido a que es una prolongación del modelo de S2N que explica la evolución de  $\kappa$  a bajas temperaturas, trataremos de usar las expresiones dadas por la relajación de los S2N para interpretar los resultados experimentales, teniendo en cuenta que esto último no se encuentra en la actualidad suficientemente probado.

### Modelo de sistemas de dos niveles.

Existen numerosas referencias donde el desarrollo del modelo se encuentra bastante extendido (2,3,4) y aplicado a diversas propiedades.

En lo que sigue trataremos de mencionar brevemente los conceptos y describir la fórmula final que aplicamos para la conductividad térmica.

Consideremos un doble pozo de potencial de la siguiente forma:



Cada mínimo del doble pozo si se lo consideran aislados tendrán un estado de mínima energía con sus funciones de onda  $\Psi_I$  y  $\Psi_D$  (izquierda y derecha). Estos estados, casi degenerados, al aproximarse los dos pozos como indican la figura, cambian por el hecho de permitir transiciones cuánticas, a través de la barrera, entre los dos mínimos. Al permitir el pasaje entre los mínimos y también perturbar el doble pozo con una deformación en el sitio de los dos niveles, tenemos el siguiente Hamiltoniano (ref.3, pag. 169):

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \gamma & 0 \\ 0 & \gamma \end{pmatrix}$$

donde  $\Delta$  es la asimetría del doble pozo;  $\Delta_0 = \hbar \omega_0 e^{-\lambda}$  con  $\lambda = d \hbar^{-1} \sqrt{2mV}$  es la energía adicional de tunnelling donde  $m$  es una masa efectiva. El parámetro  $\gamma = \frac{1}{2} d \Delta / de$  es el que indica la variación de la energía  $\Delta$  (término asimétrico) debido a un campo de tensiones  $e$  ( $\sim \text{div. } R$ , donde  $R$  es el vector desplazamiento (operador) en un sólido). Se desprecia la variación de  $\Delta_0$  con  $e$ . Si se diagonaliza este Hamiltoniano usando una combinación lineal adecuada de  $\Psi_I$  y  $\Psi_D$  obtenemos:

$$H = \frac{1}{2} \sigma_z E + \left( M \sigma_x + \frac{D}{2} \sigma_z \right) e$$

donde  $\sigma_i$  son las matrices de Pauli,  $M = (\Delta_0/E) \gamma$ ,  $D = 2(\Delta/E) \gamma$  y la energía  $E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}$

Debido al término  $M e \sigma_x$  no diagonal se permiten transiciones entre las nuevas funciones de onda, transición de un estado a otro vía la emisión o absorción de un fonón (por ej. usando la regla de oro de Fermi), esta constante de acoplamiento  $M$  entrará en forma cuadrática. Esta transición es la que determinará a bajas temperaturas (debido a que  $E < 1K$ ) el scattering fonón-S2N resonante, en el sentido de que el fonón deberá tener una energía del orden  $\omega$  para ser absorbido (o emitido)

por el S2N.

Al calcular este término de absorción y emisión resonante se obtiene un camino libre medio fonón - S2N igual a (4),

$$l_{\text{res}}^{-1}(\omega) = \frac{\pi n(\omega) M^2}{\rho v^3} \operatorname{tgh}(\hbar \omega / 2kT)$$

donde  $n(\omega)$  : densidad de estados de los S2N ( $\text{erg}^{-1}\text{cm}^{-3}$ ),  $\rho$  : densidad del material y  $v$ : la velocidad del sonido. En esta relación se tuvo en cuenta que para la conductividad térmica, la intensidad de fonones acústicos es pequeña frente a la que se necesita para saturar el pasaje entre los dos estados. Observemos que a bajas  $T$  y para fonones térmicos  $\operatorname{tgh}(\hbar \omega / 2kT) \approx 1$  de tal manera que  $l_{\text{res}}^{-1}(\omega) \sim \omega$ , lo que está de acuerdo con los resultados experimentales antes mencionados.

Los términos diagonales e  $\frac{D}{2} \sigma_z$  poseen el potencial de deformación  $D$ ; éstos describen el corrimiento de energía debido a la perturbación causada por el movimiento de los átomos. La modulación debida a los fonones sobre las energía de los S2N, produce una nueva atenuación puesto que estos S2N, estarán con una "población" de estados diferente de la de equilibrio; la relajación vía un tiempo de relajación  $T_1$  producirá el ajuste correspondiente del campo de tensiones local, produciendo una absorción (o emisión) de fonones. Todos los S2N termicamente activados toman parte en este proceso, y la contribución principal estará determinada por los S2N que posean energías del orden de  $\omega$  (dominante).

La contribución relativa de la relajación a la atenuación dependerá de la frecuencia y de la temperatura. Se obtienen dos límites aproximados para altas y bajas temperaturas (4,21,23)

$$l_{\text{rel}}(\omega) = \begin{cases} 4 A / \beta T^3 & \text{si } \hbar \omega > k T^3_{\beta} \\ 4 A k / \hbar \omega & \text{si } \hbar \omega < k T^3_{\beta} \end{cases}$$

donde  $A = \rho v^3 \hbar / k \pi M^2 m(\omega)$  y  $\beta = \frac{7.21}{\pi^2 \rho \hbar^3} \left( \frac{1}{v_1^5} + \frac{2}{v_t^5} \right) k^2 D^2$

$v_1$  y  $v_t$  son las velocidades de fonón longitudinal y transversal ; el parámetro  $M^2$  es un parámetro de acoplamiento medio definido como:

$$M^2 = \left( \frac{M_1^2}{v_1^5} + \frac{2M_t^2}{v_t^5} \right) / \left( (1/v_1^5) + (2/v_t^5) \right)$$

Notemos que en el caso de bajas temperaturas, obtenemos un término de relajación que va como  $T^{-3}$  ( $\sim \omega^{-3}$ ), dependencia del  $l(\omega)$  necesaria para obtener el plateau observado.

La expresión final para la conductividad térmica, usando el modelo de Debye teniendo en cuenta los tres modos de vibración, es:

$$\kappa = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} C(\omega) l(\omega) v d\omega \quad 5$$

donde

$$C(\omega) = \frac{3\hbar^2 \omega^4 e^{-\hbar\omega/kT}}{\pi^2 v^3 k T^2 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}$$

y

$$l^{-1}(\omega) = \begin{cases} l_{res}^{-1} + l_{rel}^{-1} & \text{si } l(\omega) > l_c \\ l_c^{-1} & \text{si } l(\omega) < l_c \end{cases}$$

el límite inferior  $l_c$  ( 4 - 6 Å) se lo introduce para no usar caminos libres medios menores que distancias interatómicas. Los parámetros que se utilizan en  $C(\omega)$  y  $l(\omega)$  son valores medios adecuados que tienen en cuenta las tres polarizaciones posibles.

En el caso de los metales amorfos, los electrones juegan un papel importante (3) interactuando con los S2N y produciendo cambios en el tiempo de relajación  $T_1$ , y por lo tanto en el camino libre medio de los fonones, debido a la relajación.

La idea del acoplamiento entre electrones y S2N está basada en (ref.3, pag. 181) el diferente potencial iónico observado por el electrón si el S2N se encuentra en un estado  $\psi_I$  o  $\psi_D$ ; esta interacción, electrón-ión, produce las transiciones necesarias en el S2N y en el electrón ( $k \rightarrow k+q$ ) para producir una desexcitación de los S2N. Este nuevo tiempo de relajación  $T_1$  debido a esta interacción, hay que tenerlo en cuenta en la dependencia de  $l_{rel}(\omega)$ . Resultados experimentales de absorción de ultrasonido en  $Zr_{70}Pd_{30}$  (25), confirmaron este cambio en  $T_1$  y la dependencia en  $\omega$  y  $T$  del tiempo de relajación electrón-S2N calculado.

La influencia de los electrones en  $T_1$  y por lo tanto en la conductividad térmica dependerá de la temperatura. Hasta el presente no hay un cálculo de la variación de  $\kappa$  con la interacción electrón-S2N, pero se estima que dependerá de la competencia entre los términos de relajación y resonante, y  $T_{1f}$  frente a  $T_{1e}$  ( $T_1$  debido a interacción solo f-S2N o e-S2N).

### 2.3. Interacción fonón-electrón

En los metales existe otro mecanismo de scattering determinado por la interacción entre electrones y fonones. El tratamiento de la interacción fonón-electrón es complicado y usualmente se hacen diversas aproximaciones (20). En metales cristalinos en general, el camino libre medio es suficientemente grande comparado con la longitud de onda del fonón, de tal manera que la aproximación adiabática es válida. Esta aproximación indica que los electrones

libres o de conducción se mantienen coherentemente con el movimiento iónico, siendo los responsables de la absorción de energía del fonón. Con un cálculo sencillo se puede mostrar que a la velocidad del electrón se le suma una nueva componente del orden de la velocidad del fonón. Por la conservación de energía en el proceso de transición electrónico  $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{q}$  (donde  $\vec{k}$  es el vector de onda del electrón y  $\vec{q}$  el del fonón) se tiene:

$$E(\vec{k}) + E_f(\vec{q}) = E(\vec{k} + \vec{q})$$

donde  $E(\vec{k}) \propto k^2$  y  $E_f(\vec{q}) \propto |\vec{q}|$ . Si despreciamos el término en  $q^2$  obtenemos que,

$$E_f(\vec{q}) = \hbar \omega_{\vec{q}} = \hbar \vec{v}_{\vec{q}} \cdot \vec{q} \approx (1/m) \hbar \vec{k} \cdot \vec{q} = c_{\vec{q}} q$$

donde  $v_{\vec{q}}$  es la velocidad del fonón y  $c_{\vec{q}}$  es la componente en la dirección de  $\vec{q}$  del electrón.

Cuanticamente la atenuación de fonones longitudinales debido al scattering con electrones, se puede calcular, en el caso que valga la aproximación adiabática (es decir  $q \cdot l_e > 1$ ), obteniendo las probabilidades de absorción y emisión de un fonón, usando el modelo de electrón libre (26). En el caso de  $q \cdot l_e < 1$ , la atenuación de fonones se calcula suponiendo un medio viscoso dado por el "gas" de electrones (26).

Clasicamente, Pippard (27) obtuvo la atenuación de fonones longitudinales y transversales.

Como mencionamos anteriormente, hay una fuerte tendencia de los electrones a seguir las vibraciones de la red (fonones longitudinales y  $q \cdot l_e > 1$ ), y de esa manera apantallar en parte las fluctuaciones de la densidad de carga positiva de los iones. Esto crea una concentración de electrones que dependerá de la posición y el tiempo:

$$n = n_0 + n_1(\vec{x}, t)$$

donde  $n$  es la densidad de electrones.

La densidad de corriente total vendrá determinada por:

$$\vec{J} = \vec{J}_e - N z e \vec{v}_q$$

El segundo término indica la corriente iónica ( $N$  densidad de iones) y  $\vec{J}_e$  es la corriente eléctrica determinada por la nueva densidad electrónica  $n_1(x,t)$ . Usando las ecuaciones de Maxwell se puede relacionar la densidad de corriente total con un campo eléctrico  $\vec{E}$ , debido a que la carga no se encuentra perfectamente neutralizada. La disipación de energía vendrá determinada en gran parte por un término óhmico  $\vec{J}_e \cdot \vec{E}$ . Para el límite de  $q l_e > 1$  se obtiene:

$$\tau_q^{-1} \quad (\text{tiempo de relajación del fonón } q) \sim \omega_q$$

donde, usando la aproximación de fonón dominante,  $\kappa_f^e \sim T^2$ . En el límite  $q l_e < 1$  se muestra que (27)

$$\tau_q^{-1} \sim \omega_q^2$$

donde en este caso,  $\kappa_f^e \sim T$ .

En el caso de fonones transversales, de las ecuaciones de Maxwell usadas anteriormente, se obtiene una relación de  $\vec{J}_\perp$  en la dirección transversal a la de propagación de la onda longitudinal anterior. La nueva corriente electrónica  $\vec{J}_e$  vendrá determinada por el campo eléctrico en la dirección del movimiento iónico transversal, el cual a su vez viene por inducción del campo magnético variable, producido por el movimiento relativo entre el fonón y el ión (es decir  $(\vec{v} \times \vec{H}) = \vec{J}_\perp$ , por lo que II se encuentra en la otra dirección perpendicular a la de propagación de la onda, luego  $(\vec{v} \times \vec{E}) = -\frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$ ).

Notemos que en el caso de fonones transversales no existen

cambios de densidad y por lo tanto  $n_1 = 0$ .

Usando los resultados de Pippard, Lindenfeld y Pennebacker (28) calcularon el camino libre medio de fonones longitudinales y transversales; su resultado puede verse en figura 2(a), para el límite  $\omega \tau_e < 1$  apropiado para el rango de medición usual (en conductividad térmica).

En el caso de los amorfos y por debajo de  $\sim 10K$ , estamos en el límite de  $q \cdot l_e < 1$ , donde la interacción fonón-electrón se hace poco eficiente.

Dentro del modelo de Pippard hacer  $l_e$  menor que la longitud de onda del fonón disminuye los campos eléctricos asociados a la carga espacial y al movimiento relativo, debido a la facilidad con que los electrones siguen al ión.

En la fig. 2(b) se encuentra graficada una curva universal calculada por Anderson y O'Hara (29) usando los resultados del análisis de Pippard. Observamos que a T bajas o  $q \cdot l_e$  chico la conductividad será proporcional a la temperatura. En este límite del camino libre medio electrónico menor que la longitud de onda del fonón se tiene:

$$\kappa_f^e = 1.8 \times 10^{-3} \rho \theta_D A Z^{-2/3} T \quad (q \cdot l_e < 1) \quad 6$$

donde  $\rho$  es la resistividad residual ( $\Omega \text{ cm}$ ), A es la masa atómica y Z la valencia.

A temperaturas del orden de 10K  $q \cdot l_e \approx 1$ , y la desviación de la relación lineal en T,  $\kappa$ , respecto de la dependencia teórica correcta, no supera el 10%.

Hasta ahora hemos tratado el caso donde los electrones se encuentran en el estado normal (no superconductor). BRT (15) calcularon el cociente  $\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$ , o sea la conductividad de fonones interactuando con electrones en el estado superconductor respecto del normal, para electrones con camino libre medio limitado por impurezas (la estructura amorfa en nuestro caso).

Fig. 2 (a) : Caminos libres medios de fonones para los modos longitudinales ( $\lambda_q^L$ ) y para los transversales ( $\lambda_q^T$ ) de acuerdo a la teoría de Pippard.  $\lambda_{qp}^L$  es el camino libre medio de fonones longitudinales en el metal puro ( $l_e \rightarrow \infty$ ).  
( P.Lindenfeld y W.Pennebaker, Phys. Rev. 127 ,1881 (1962))

Fig. 2 (b) : Conductividad térmica por fonones en metales, donde la interacción electrón-fonón es el mecanismo de scattering dominante. La curva graficada fué obtenida por A.Anderson y S.O'Hara ( J.Low Temp. Phys. 3/4, 323(1974)) usando el modelo de Pippard de la interacción e-f , válido para cualquier metal en la aproximación de electrón libre.

$\kappa_f$  : conductividad térmica por fonones  
( W/cm K )

$\rho_o$  : resistividad eléctrica residual (  $\Omega$  - cm )

A : peso atómico

z : valencia

$\theta_D$  : temperatura de Debye

n : densidad molar (  $\text{cm}^{-3}$  )

Fig. 2(a)

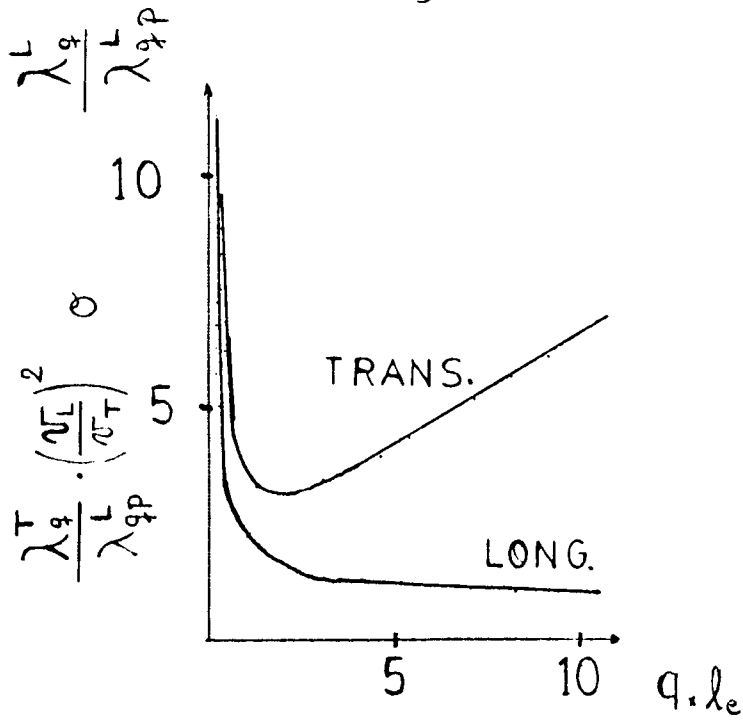
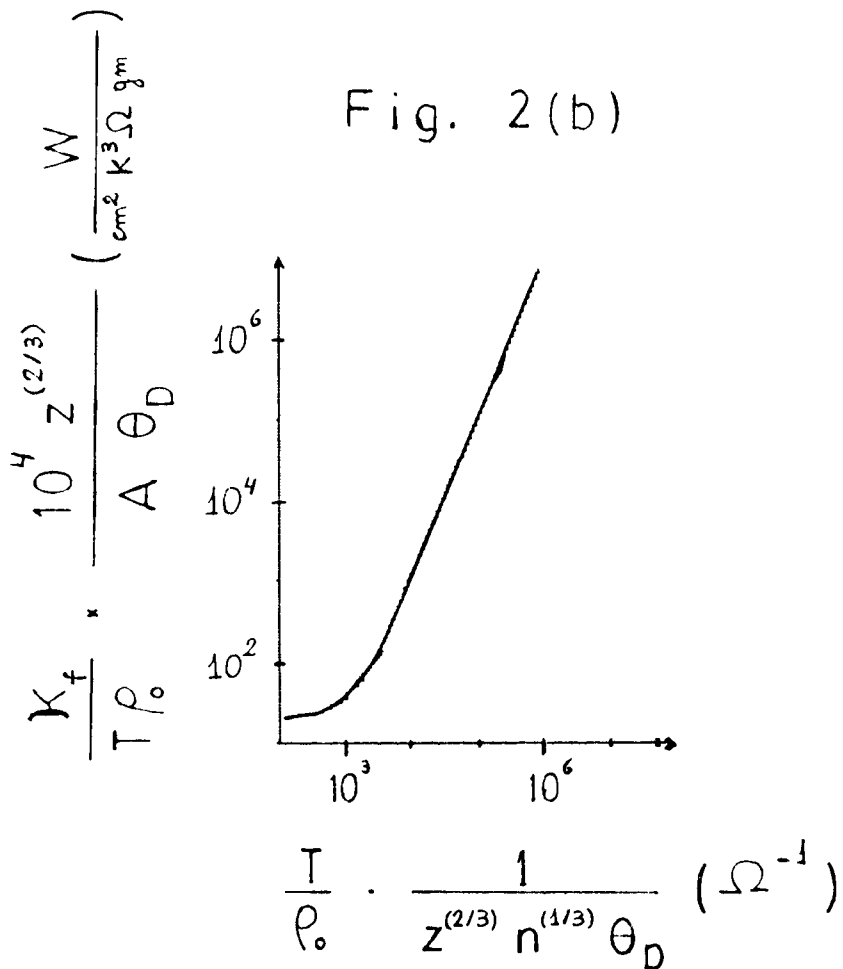


Fig. 2(b)



Debido a que no se dispone de cálculos numéricos de la dependencia teórica de  $\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$  para temperaturas mayores que  $0.7 T_c$  (29), calculamos el cociente teórico (15) para diferentes valores de  $\Delta(T) / kT$ , donde  $\Delta(T)$  es el gap superconductor. Con el conocimiento de  $2 \Delta(0) / kT_c$  y la dependencia en temperatura de  $\Delta(T) / \Delta(0)$  es posible interpolar con el fin de obtener  $\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$  vs.  $T$ .

Los valores calculados se presentan en la Tabla I y en el Apéndice I se encuentran los detalles de la función calculada y el programa de cálculo usado.

Como mencionamos en la sección 2.1., se ha comprobado la dependencia en  $T$  de  $\kappa_{es} / \kappa_{en}$ , predicha por la teoría de BRT para los límites de scattering con impurezas o con fonones. Pero debido a dificultades experimentales en determinar cada uno de los términos que contribuyen a la conducción térmica, principalmente en los metales cristalinos estudiados, no se ha probado correctamente la dependencia teórica de  $\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$ . En la sección 4.1, mostramos que, dadas las condiciones particulares de conducción térmica en los amorfos y con el conocimiento de  $\kappa_f^d$ , la dependencia de  $\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$  con  $T$  experimental, coincide con la teórica de BRT.

T A B L A I

$\Delta(T)/kT$	$\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$	$\Delta(T)/kT$	$\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$
0	1.000	2.2	6.446
0.2	1.000	2.4	8.495
0.4	1.003	2.6	11.26
0.6	1.033	2.8	14.56
0.8	1.114	3.0	18.66
1.0	1.281	3.2	23.73
1.2	1.570	3.4	30.02
1.4	2.024	3.6	37.75
1.6	2.687	3.8	47.39
1.8	3.508	4.0	59.29
2.0	4.841	4.2	74.21

Cociente teórico  $\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$  en función de  $\Delta(T) / kT$  según BRT .

### 3. Arreglo experimental.

El método utilizado para medir la conductividad térmica de las cintas de  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , es el estacionario. Este método, uno de los más sencillos, consiste en introducir calor en una punta de la muestra y absorberlo en la punta fría. Los termómetros se ubican en cada extremo de la cinta. Si la cinta posee un área transversal  $A$  y una longitudinal  $l$  entre termómetros, la conductividad térmica se calcula como:

$$\kappa ( T_m ) = \frac{\dot{Q} l}{\Delta T A} \quad ; \quad T_m = ( T_f + T_c ) / 2$$

donde  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura entre los termómetros de los extremos, producida por el flujo de calor  $\dot{Q}$ .

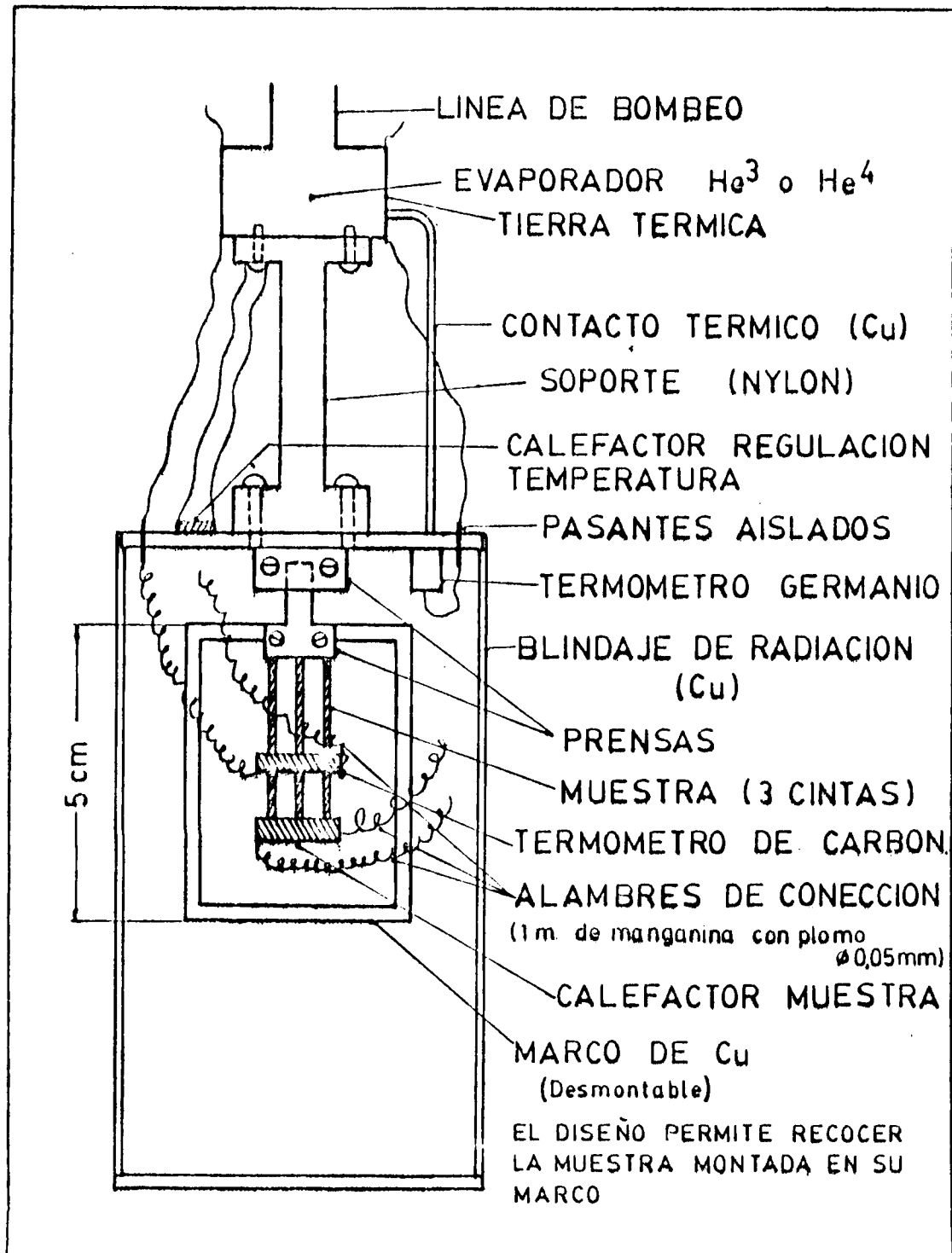
En la fig.3 podemos ver los detalles del montaje experimental usado. Para obtener la adiabaticidad necesaria, este arreglo se encierra en un camisa, en la cual se hace un vacío del orden de  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  tor.

Debido a la muy baja conductividad de las muestras tuvimos que usar, como se muestra en fig.3, tres cintas en paralelo, conectadas térmicamente al extremo frío (marco de Cu), con barniz 7031. Aún así la conductancia de las muestras era muy baja:  $\sim 3 \times 10^{-6}$  W/K a  $T = 7\text{K}$ , por lo cual era necesario poner especial atención en el diseño de las conexiones eléctricas, que actúan como conductancias térmicas en paralelo. Para poder descontar la conductividad en paralelo se midió (ver apéndice II) la conductancia del montaje, alcanzando como máximo un 20% de la de las muestras.

El soporte de las muestras fue diseñado para permitir el tratamiento térmico sin cambio en el factor geométrico ( $\sim 1/3$  ( $2.3 \times 10^3$ )  $\text{cm}^{-1}$ ) (ver fig.3 y apéndice II).

Si bien aumentar el número de cintas en paralelo facilita el diseño del montaje experimental, se optó por usar una canti-

Fig. 3



Montaje experimental usado para las mediciones de conductividad térmica .

dad pequeña del material (no mas de 3 cm. de cinta total) debido a que diferentes cintas y aún diferentes regiones de una misma cinta (29) pueden evolucionar de diferente manera (ver cap.1).

Los termómetros fueron calibrados contra un termómetro de Ge en contacto con el baño de He<sup>3</sup> (ver apéndice II).

Parte de la medición es controlada por una computadora H-P 9825; detalles del sistema electrónico usado y el programa de adquisición de datos se encuentran en el apéndice III.

El error que se introduce al definir la temperatura media como  $(T_f + T_c)/2$  es menor que el 1% para diferencias entre los extremos frío y caliente de una décima parte de  $T_m$ . Los errores en el valor absoluto de la conductividad térmica, debido en gran parte a errores en la determinación del factor geométrico, fueron del 15%; la reproducibilidad de las mediciones fue del 3%.

#### 4. Conductividad térmica de los amorfos superconductores Zr<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> y La<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub>.

##### 4.1. Zr<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub>

Recientemente Lohneysen et al (12) midieron la conductividad térmica del amorfo Zr<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> entre 0.3K y 10K. Ellos obtienen que, a temperaturas por debajo de la temperatura crítica  $T_c \sim 2.7K$ , la conductividad térmica está determinada por el término de interacción fonón-defecto  $\kappa_f^d$ . Aplicando un campo magnético (12), pudieron determinar la conductividad total en el estado normal, en el rango de 0.3K a  $T_c$ . Como mencionamos en la sección 2.1., la conductividad por electrones se la determina utilizando la ley de W-F. Con la regla de Matthiessen (sección 2.1, 2.2) y usando  $\kappa_e$  y  $\kappa_f^d$  medidas, pudieron obtener  $\kappa_{fn}^e$  en la zona de bajas temperaturas ( $T < 1K$ ). De esta manera Lohneysen et al (12) mostraron que  $\kappa_{fn}^e$  es proporcional a la temperatura tal como predice el modelo de Pippard (fórmula 6, sección 2.3.), cuando  $q \cdot l_e < 1$ . Extrapolando este resultado para  $T > 1K$  obtienen (12)  $\kappa_f^d$  en el rango de 0.3K a 10K.

Nosotros utilizamos un procedimiento similar al de Lohney sen et al (12), para analizar nuestros resultados a temperaturas cercanas a  $T_c$  y obtener así  $\kappa_f^e$ , tal como se mencionó en la sección 2.3.

Los datos de conductividad térmica obtenidos entre 0.5K y 7K se muestran en fig.4. Estos resultados coinciden dentro del 5% con el obtenido en referencia 12. La resistividad residual es de  $182 \mu\Omega\text{cm}$ , 20% menor que la de Lohneysen et al (12). Considerando el origen diferente de la aleación y un 15% de error en la determinación del factor geométrico, el acuerdo entre los dos resultados es bueno.

El primer paso en nuestro análisis es obtener  $\kappa_f$ . Esto se hace usando la ley de W-F y la dependencia de  $\kappa_{es}/\kappa_{en}$  según la expresión de BRT (sección 2.1), en el límite de scattering por impurezas, y tomando la dependencia BCS para el gap superconductor  $\Delta(T)$ .

Debido a que mediciones de calor específico (33), y longitud de penetración superconductor (36), en el mismo sistema, mostraron que el estado superconductor está caracterizado por el cociente  $2\Delta(0)/kT_c = 3.8$ , usamos este valor en la expresión de BRT. Los resultados de  $\kappa_e$  y  $\kappa_f$  se muestran en fig.4. A temperaturas menores que 1K, tenemos que  $\kappa = \kappa_f^d$  en acuerdo con ref.12 (puesto que  $\kappa_e \rightarrow 0$ ,  $\kappa_f^e \rightarrow \infty$ ). Para obtener  $\kappa_f^d$  a temperaturas mayores que  $T_c$ , usamos el dato de  $\kappa_{fn}^e$  de ref. 12, asumiendo la validez de la regla de Matthiessen.

Debido a que en el límite  $q_1 < 1$ ,  $\kappa_{fn}^e$  es proporcional a la resistividad ( fórmula 6 ), usamos nuestro dato de resistividad residual, disminuyendo en un 20% el valor usado en ref. 12, de  $\kappa_{fn}^e$ .

Los resultados para  $\kappa_f^d$  se muestran en fig.5, donde la curva continua es un ajuste por mínimos cuadrados de los puntos "experimentales", utilizada para interpolar  $\kappa_f^d$  entre  $T < 1K$  y  $T > T_c$ . Este ajuste coincide dentro de la dispersión de los puntos experimentales, con el obtenido usando el modelo de dos niveles (ver más adelante). Una vez que  $\kappa_f$  y  $\kappa_f^d$  están deter-

Fig. 4 : Conductividad térmica del  $Zr_{70} Cu_{30}$  ( $\kappa$ ).

Dado que

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_f$$

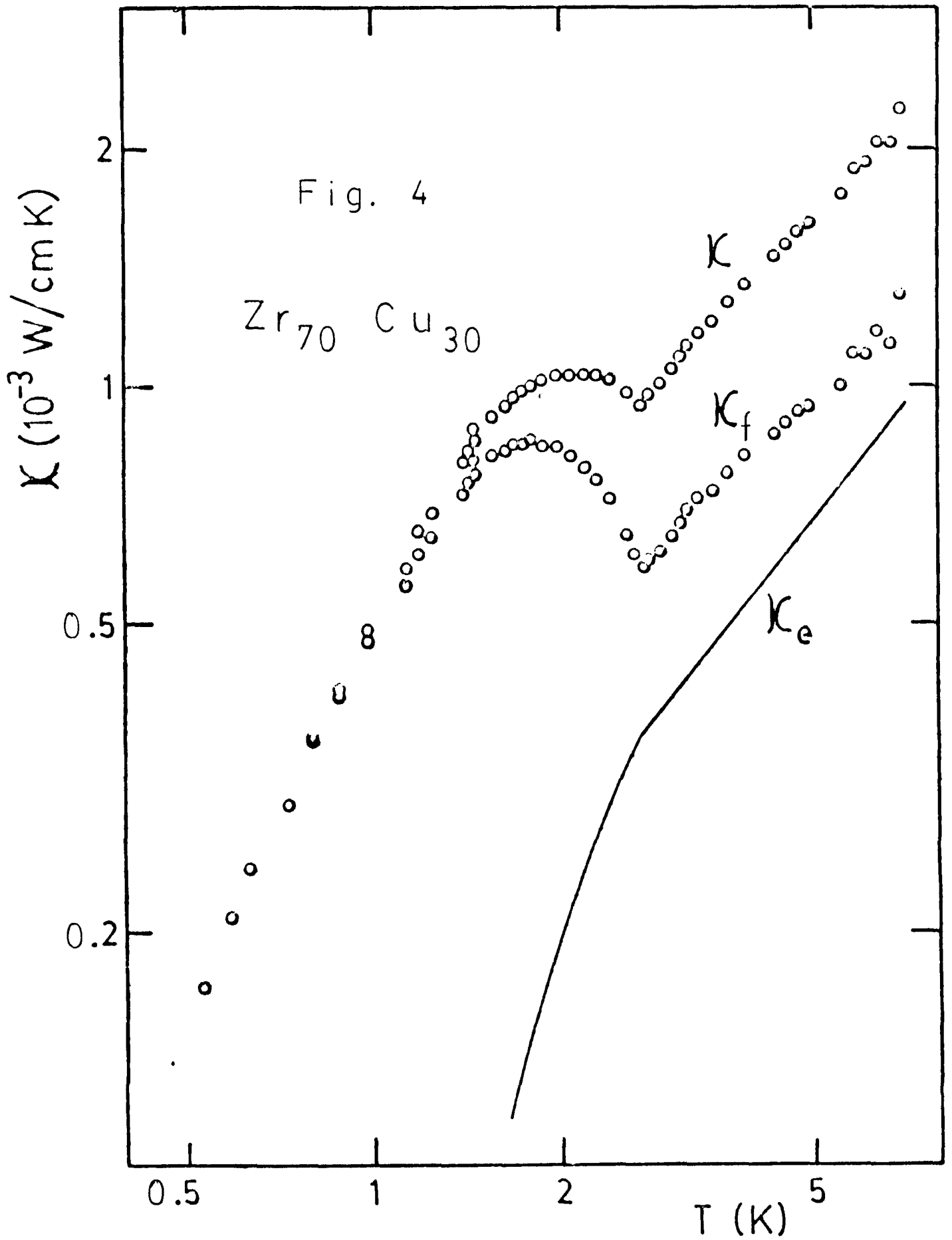
obtenemos  $\kappa_f$  restando  $\kappa_e$  a la conductividad total.

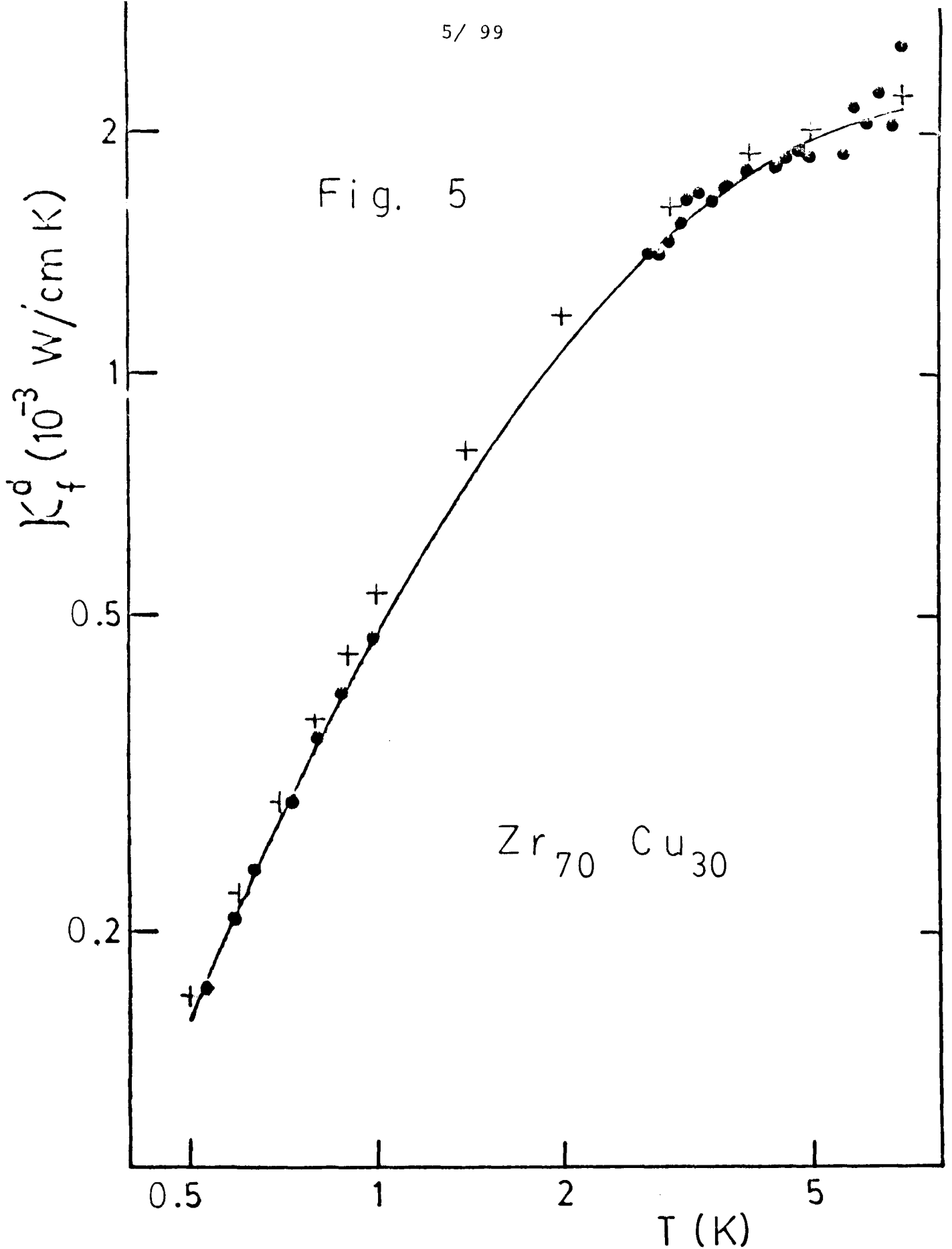
$\kappa_e$  se calcula usando la ley de W-F :

$$\kappa_e = TL_o / \rho_o$$

donde  $L_o = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W-}\Omega \text{ K}^{-2}$  y  $\rho_o$  es la resistividad residual.

Para  $T \leq T_c$  usamos la dependencia teórica de  $\kappa_{es} / \kappa_{en}$  según BRT con  $2 \Delta(0) / kT_c = 3.8$  y la dependencia BCS para  $\Delta(T) / \Delta(0)$ .





Conductividad térmica de fonones limitados por "desorden" en función de la temperatura T. • puntos calculados como se indica en el texto, + puntos de ref. 12. La línea continua es un ajuste suave.

minados obtenemos  $\kappa_f^e$ , como se muestra en fig.6.

Una vez obtenida  $\kappa_f^d$  estamos en condiciones de compararla con los resultados típicos de amorfos aisladores. Para ello ( ver sección 2.2.), usamos el modelo de los dos niveles donde el camino libre medio de los fonones está determinado por dos procesos de interacción, el scattering resonante y el de relajación (21)

$$l(\omega, T) = \left( l_{\text{res}}^{-1}(\omega, T) + l_{\text{rel}}^{-1}(\omega, T) \right)^{-1}$$

Para el ajuste a bajas temperaturas se necesitan determinar dos coeficientes del término resonante, el cual por debajo de 1K domina frente al de relajación. Uno de ellos (A) (ver sección 2.2.) está relacionado con la densidad de estados de los S2N y la velocidad del sonido. El otro ( $\gamma$ ) viene de usar una dependencia cuadrática en  $\omega$  para  $n(\omega)$ , es decir (21):

$$n(\omega) = n_0 \left( 1 + \gamma \frac{\hbar^2 \omega^2}{k^2} \right)$$

Se necesita un valor no nulo de  $\gamma$  para obtener la pendiente experimental ( $\sim 1.65$ ) en la región de bajas temperaturas.

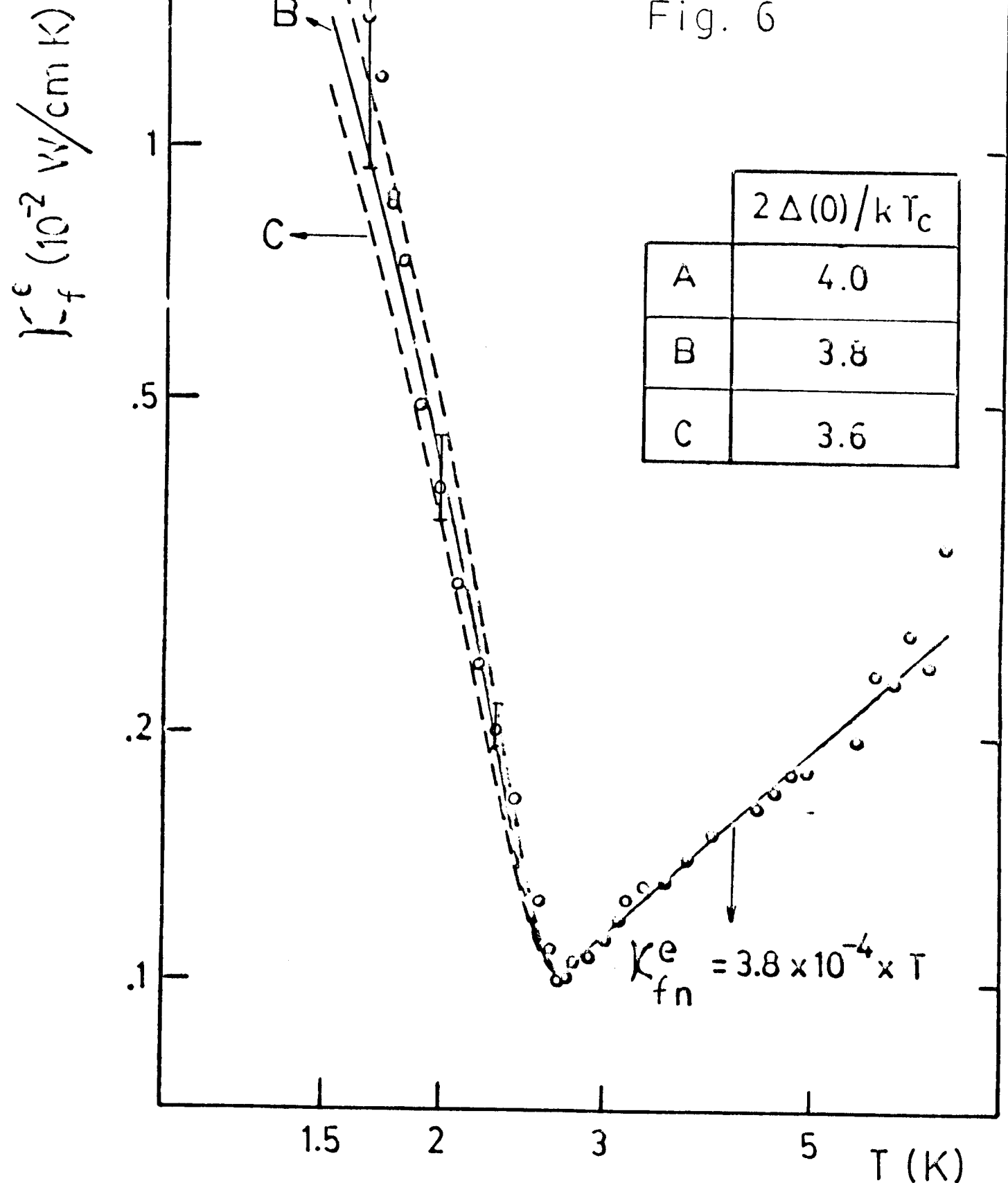
Usando una temperatura de Debye igual a 184K (34) ( $v=1.69 \times 10^5$  cm/seg) obtenemos  $A = 1.38 \times 10^{-3}$  cmK, y puesto que:

$$A = \frac{\rho v^3 \hbar}{\pi n_0 M^2} \quad \left( \rho = 6.8 \text{ g/cm}^3, v = \frac{k \theta}{(6 \pi^2 n_i)^{1/3} \hbar} \right)$$

$n_i$  = densidad iónica.

obtenemos  $n_0 M^2 \sim 5.8 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>. Si usamos en cambio una temperatura de Debye de 220K (12) obtenemos  $A = 1.95 \times 10^{-3}$  cmK y  $n_0 M^2 \sim 7 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>; observar que  $\theta$  no solamente entra en  $v$ ,

Fig. 6



Conductividad térmica de fonones limitada por electrones en fc. de  $T$ . Las líneas llenas y en trazos ( $T < T_c$ ) fueron calculadas usando la fórmula de BRT y la dependencia de BCS para  $\Delta(T)$ . Las barras indican el máximo error estimado de los puntos "experimentales".

también en el límite superior de la integral en  $\omega$ , (fórmula 2). Los valores de  $n_0 M^2$  se encuentran en el orden de los obtenidos para otros amorfos metálicos ( $Zr_{70}Ni_{24}$  (11),  $Zr_{70}Pd_{30}$  (10)), y en general menores que los de los amorfos aisladores (4) (dentro de factores 3).

El valor de  $\gamma$  necesario para ajustar la pendiente a bajas temperaturas es  $0.08K^{-2}$ , similar a los usados en amorfos aisladores (21). Para  $T > 2.5K$ , el término de relajación de los S2N tiene un rol importante. Como se observa en la fig.5, aproximadamente a  $T > 4K$ ,  $\kappa_f^d$  comienza a tener el "plateau" típico de los amorfos aisladores. Para ajustar con el modelo necesitamos un coeficiente  $\beta$  (ver sección 2.2.)  $\sim 2 \times 10^{-2} K^{-2}$ . Este valor es 20 veces mayor que los típicos usados para dieléctricos (21). Si usamos  $\beta < 1 \times 10^{-2} K^{-2}$ , el aumento en el valor absoluto y en la pendiente de  $\kappa_f^d$  es suficiente para observar desviaciones claras respecto de los valores experimentales.

Como mencionamos en la sección 2.2., el significado del plateau no está claro. Si se piensa que el proceso de relajación de los dos niveles es el que induce el "plateau" en la conductividad térmica de amorfos, un aumento de  $\beta$  significa un aumento de  $l_{rel}^{-1}(\omega)$ ; esto se puede interpretar como: 1) la disminución de la velocidad transversal en los amorfos metálicos comparado con los aisladores, produciría un aumento de la relajación (25) ya que en este proceso la velocidad entra a la 5 potencia (sección 2.2); 2) puede ser que el tiempo de relajación  $T_1$  se vea modificado por los electrones y al reducirse aumentaría la contribución de la relajación. Sin embargo y dadas la dependencia en  $T$  y  $E$  ( $= \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}$ ) de  $T_1^{-1}$ , debería ser importante a bajas  $T$  (ref. 2, pag.117). Es posible que debido a la dependencia de  $l_{rel}(\omega, T)$  (fonón-S2N), de manera que para  $T < 3K$ , el proceso resonante comienza a ser importante, la contribución de los electrones a  $T_1$  podría ser observada para  $T > 3K$  (y  $T > T_c$ ), aunque la contribución a esas temperaturas es pequeña frente a la de los fonones. Debería seguirse investigando y determinar en que rango de  $T$  y de que manera la influencia de los electrones en  $\kappa_f^d$  podría ser observada; 3) otra razón menos profunda puede ser que el  $\beta$  que hemos elegido es apropiado para ajustar los datos experimentales en el rango de  $T$  medido, pero

no es el correcto para un rango mas extendido en temperatura.

El ajuste teórico de los datos de  $\kappa_{fs}^e$  en fig. 6 se realizó calculando la función  $\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$ , dejando como parámetro libre el gap a temperatura cero. Se ve claramente que el mejor ajuste es para el valor  $2 \Delta(0) / kT_c = 3.8$ . el mismo que el usado para calcular la contribución electrónica  $\kappa_{es}$ .

Debemos mencionar que si cambiamos  $2 \Delta(0) / kT_c$  a 4.0 ó 3.6 para obtener  $\kappa_{es}$ , los puntos se desplazan unicamente un tercio de las barras de error indicadas en la fig. 6.

Este resultado muestra que la expresión de BRT para  $\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$  se verifica cuando el camino libre medio electrónico es menor que la longitud de onda del fonón; además asegura el uso de la regla de Matthiessen para representar las diferentes contribuciones a la conductividad térmica en materiales amorfos.

#### 4.2. $La_{70}Cu_{30}$

En la sección anterior describimos las diferentes contribuciones a la conducción térmica en la aleación amorfa  $Zr_{70}Cu_{30}$ , obteniéndose resultados similares a los de otros amorfos superconductores:  $\kappa_f^d$  predomina por debajo de  $T_c$ , y por arriba de  $T_c$  se obtiene una contribución del "plateau" en  $\kappa_f^d$  y una ley lineal en T para  $\kappa_f^e$ . En tal sentido el amorfo  $La_{70}Cu_{30}$  parecería tener un comportamiento anómalo, puesto que una publicación reciente(35) indica que por arriba de  $T_c$ , la interacción que predomina es la fonón-electrón y en el límite  $q.l_e > 1$  ( $\kappa_f^e \sim T^2$ ).

Por otra parte, se observa (35) que la transición superconductora escasamente afecta la conducción térmica. Por otra parte en ref. 35, según el valor de la resistividad residual (175  $\mu\Omega$ .cm) y usando la ley de W-F, la conducción de electrones sería despreciable frente al valor de  $\kappa$  medido. Este hecho también es difícil de reconciliar con la explicación dada de un dominio de la interacción fonón-electrón en  $T_c$ .

Frente a estos hechos, hemos medido nuevamente la conductividad térmica del  $La_{70}Cu_{30}$ .

En fig.7 se encuentran superpuestos los resultados de la conductividad térmica para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ . Como se observa en la figura las pendientes a  $T < T_c$  ( $\sim 1.63$ ) y  $T > T_c$  ( $\sim 0.90$ ) obtenidos para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  son similares a la del  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ . El valor absoluto de  $\kappa$  en la zona de bajas temperaturas es seis veces menor que el publicado en ref. 35 y lo que es más importante la dependencia a  $T > T_c$  no es cuadrática con  $T$ . Debido a que usamos el mismo diseño experimental que con las muestras de  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , las cuales coinciden con los resultados publicados por otros autores, y además las dependencias obtenidas para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  son similares a la de los otros amorfos superconductores, podemos tomar como verdaderos estos resultados.

La contribución electrónica a  $\kappa$  calculada con la ley de W-F no la podemos despreciar, puesto que es del orden del 40% de la conductividad total a  $T \sim T_c$ . En la fig.8 graficamos la conductividad por fonones calculada descontando  $\kappa_e$  y usando un coeficiente  $2\Delta(0)/kT_c \approx 3.7$  para obtener el cociente  $\kappa_{es}/\kappa_{en}$ , de acuerdo a ref. 36.

Para obtener  $\kappa_f^d$  necesitamos  $\kappa_{fn}^e$  y usar la regla de Matthiessen. Necesitamos hacer un experimento similar al realizado por Löhn-eyen et al (12), es decir, con un campo magnético obtener  $\kappa$  en el estado normal hasta  $0.5\text{K}$ . Por ahora no disponemos de campos magnéticos elevados ( $\sim 50\text{Kg}$ ) en el laboratorio. Por lo tanto una manera aproximada de estimar  $\kappa_{fn}^e$  para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , es haciendo uso de la dependencia de  $\kappa_{fn}^e$  según el modelo de Pip-pard (ver sección 2.3)

$$\kappa_{fn}^e \propto \rho_0^{-1} z^{-(2/3)} A \cdot T$$

Usando como dato lo obtenido para el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ :  $\kappa_{fn}^e = 3.8 \times 10^{-4} \times T \text{ W/cm K}$  y los valores de los coeficientes del  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  obtenemos  $\kappa_{fn}^e \approx 3.94 \times 10^{-4} \times T \text{ W/cm K}$  (el uso de la valencia efectiva o la total para las aleaciones no cambia

Fig. 7 :

Conductividad térmica total en función de  
T para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  .  
Las propiedades de la muestra de  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$   
usada son :

$$T_c = 3.583 \text{ K}$$

$$\Delta T_c = 28 \text{ mK}$$

$$\rho = 175 \mu\Omega \text{ cm}$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\Delta\rho}{\Delta T} = - 6.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

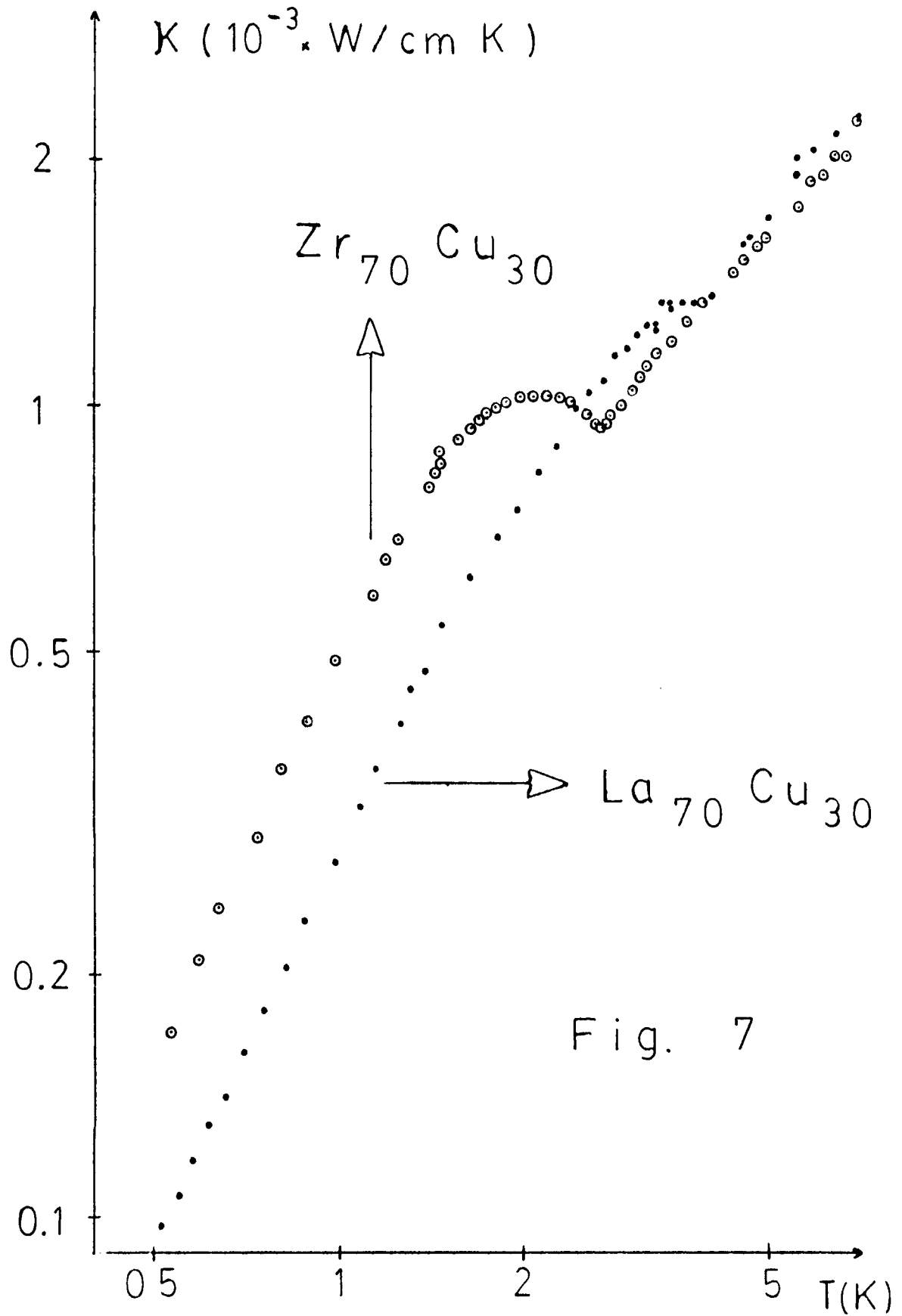
$$n_0 M^2 \cong 7 \cdot x 10^7 \text{ erg / cm}^3$$

Para  $T < 1 \text{ K}$  la conductividad es

$$\kappa \approx 2.84 \times 10^{-4} T^{1.62}$$

Para  $T > T_c$  :

$$\kappa \approx 4.05 \times 10^{-4} T^{0.90}$$



el resultado). Con esta estimación y haciendo uso de la función BRT para  $\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$  obtenemos  $\kappa_f^d$  para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ .

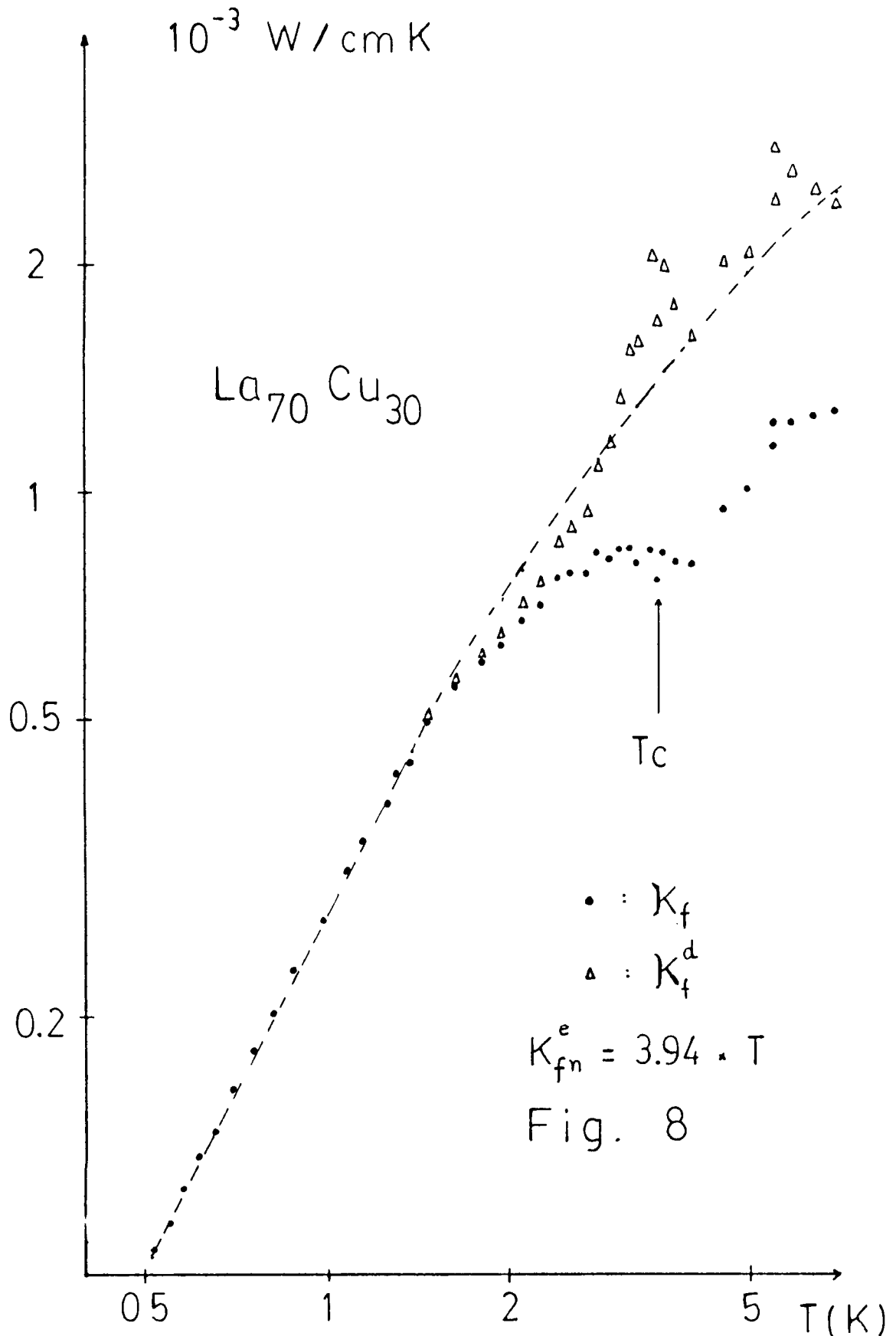
En fig.8 se pueden ver los puntos así obtenidos. Aunque la dispersión es elevada, el comportamiento obtenido de  $\kappa_f^d$  es suficientemente suave. Sin embargo este resultado hay que tomarlo con cuidado debido a la cruda estimación de  $\kappa_{fn}^e$ . Cambios de este valor afectan sensiblemente la curva, es posible por lo tanto obtener un comportamiento más suave, entre la región de  $T < T_c$  y  $T > T_c$  aumentando (>20%) el valor obtenido de  $\kappa_{fn}^e$ .

De cualquier manera hemos tratado de ajustar con el modelo de dos niveles antes usado, los valores de  $\kappa_f^d$  así obtenidos y poder comparar, aunque mas no sea en la zona confiable ( $T < T_c$ ), los parámetros obtenidos con los del  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ .

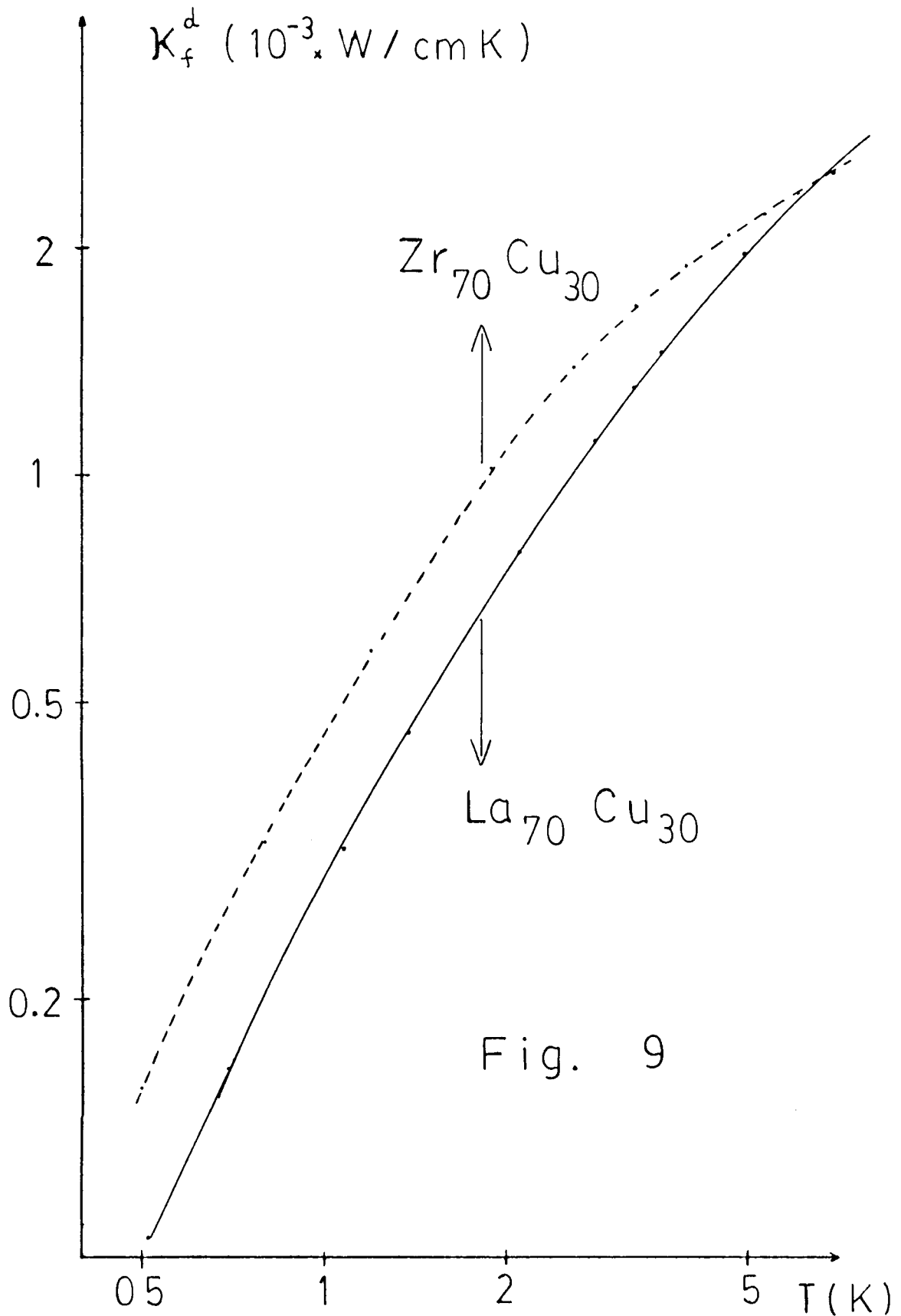
En fig.9 se encuentran graficadas dos curvas teóricas correspondientes al ajuste de los datos del  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ . Notemos dos resultados:

a) Para  $T < 2\text{K}$  donde el comportamiento de  $\kappa$  se debe a la interacción resonante de los fonones con los S2N, obtenemos un coeficiente  $A = 4.5 \times 10^{-4} \text{ cm K}$  para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , que usando  $\theta_D = 120\text{K}$  ( $v = 1.27 \times 10^5 \text{ cm/seg}$ ) nos da para el producto  $n_0 M^2$  un valor de  $6.9 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ , un 18% mayor que para el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  y un 30% menor que para el  $\text{Zr}_{76}\text{Ni}_{24}$  (11). Es interesante notar que en esta zona la diferencia de conductividades,  $\kappa_{\text{LaCu}} / \kappa_{\text{ZrCu}} \approx 1.7$  a  $T = 0.5\text{K}$ , se debe en gran medida a la diferencia de temperaturas de Debye, puesto que la diferencia de  $n_0 M^2$  no es suficiente para explicar el factor 1.7 (observar que  $\kappa_f^d \sim \frac{v}{n_0 M^2} \int C(\omega) 1'(\omega) d\omega$ ).

b) Para  $T > 3\text{K}$  se observa diferencia en cuanto al "plateau". Aunque, repetimos, en esta zona la curva obtenida para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  hay que tomarla con cuidado, se hace notar el efecto del coeficiente  $\beta$ . Para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  el coeficiente  $\beta$  es igual a  $1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-2}$ , del mismo orden que los obtenidos para amorfos aisladores (21), pero un orden de magnitud por debajo del  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ . En la figura se observa que a menor  $\beta$ , menor contribución del proceso de relajación y por lo tanto el "plateau" desaparece. Si este es un resultado real para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  no lo sabemos y no es posible inferir mucho más sin datos más precisos de  $\kappa_{fn}^e$ .



• : Conductividad térmica por fonones ( $\kappa_f$ );  $\Delta$  : fonón-defecto ( $\kappa_f^d$ ), obtenida restando la contribución f-e indicada. La curva - - - fué calculada con el modelo de los S2N (ver texto).



Curvas teóricas para la conducción térmica por fonones limitada por los S2N . La diferencia entre las curvas se debe principalmente a la temp. de Debye ( bajas  $T$  ) y al coef. del término de relajación  $\beta$  ( para  $T > 3 \text{ K}$  ) .

Es posible, además, que debido a la baja temperatura de cristalización ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ), la muestra se encuentre parcialmente relajada a temperatura ambiente, con lo cual podría haber diferencias tanto en la zona de bajas temperaturas como en la zona del "plateau" (ver evolución de  $\kappa$  en el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , sección 5.1).

Por último el coeficiente que pesa la contribución cuadrática en energías para  $n(\omega)$ ,  $\gamma$ , es  $0.07 \text{ K}^{-2}$  para el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  frente a  $0.08 \text{ K}^{-2}$  obtenido para el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , ambos del orden que los obtenidos para amorfos aisladores (21).

## 5. Evolución con tratamientos térmicos.

### 5.1. $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$

En la sección 1 mencionamos la posibilidad de utilizar tratamientos térmicos controlados, a  $T < T_{\text{cristalización}}$ , para determinar la correlación entre la densidad de estados de dos niveles y otras propiedades del material. De esta manera es posible que estos estudios ayuden a entender el origen de estas excitaciones de baja energía, características del desorden.

En el cap.4 hemos descrito los efectos del recocido en  $T_{\text{c}}$  y  $\rho(4\text{K})$  para el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ . En la fig.4 del cap.4 se observa la variación de  $T_{\text{c}}$  con la resistividad residual para diferentes tratamientos térmicos. En la fig. 6(b) del mismo capítulo obtenemos la dependencia característica de una relajación estructural, relajación que se encuentra aproximadamente en la zona donde  $T_{\text{c}}$  disminuye y la resistividad se mantiene constante.

En esta sección discutiremos los resultados del tratamiento térmico en la conductividad térmica del  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ .

En la fig.10 se encuentra la evolución de la conductividad total con los tratamientos térmicos que se indican. De A a D el tratamiento térmico se incrementa y la conductividad aumenta, aunque como se puede apreciar en la figura, de una manera particular, principalmente en la región de  $T > T_{\text{c}}$ . La zona de A a D corresponde a tratamientos térmicos que cambian  $T_{\text{c}}$  pero  $\rho(4\text{K})$

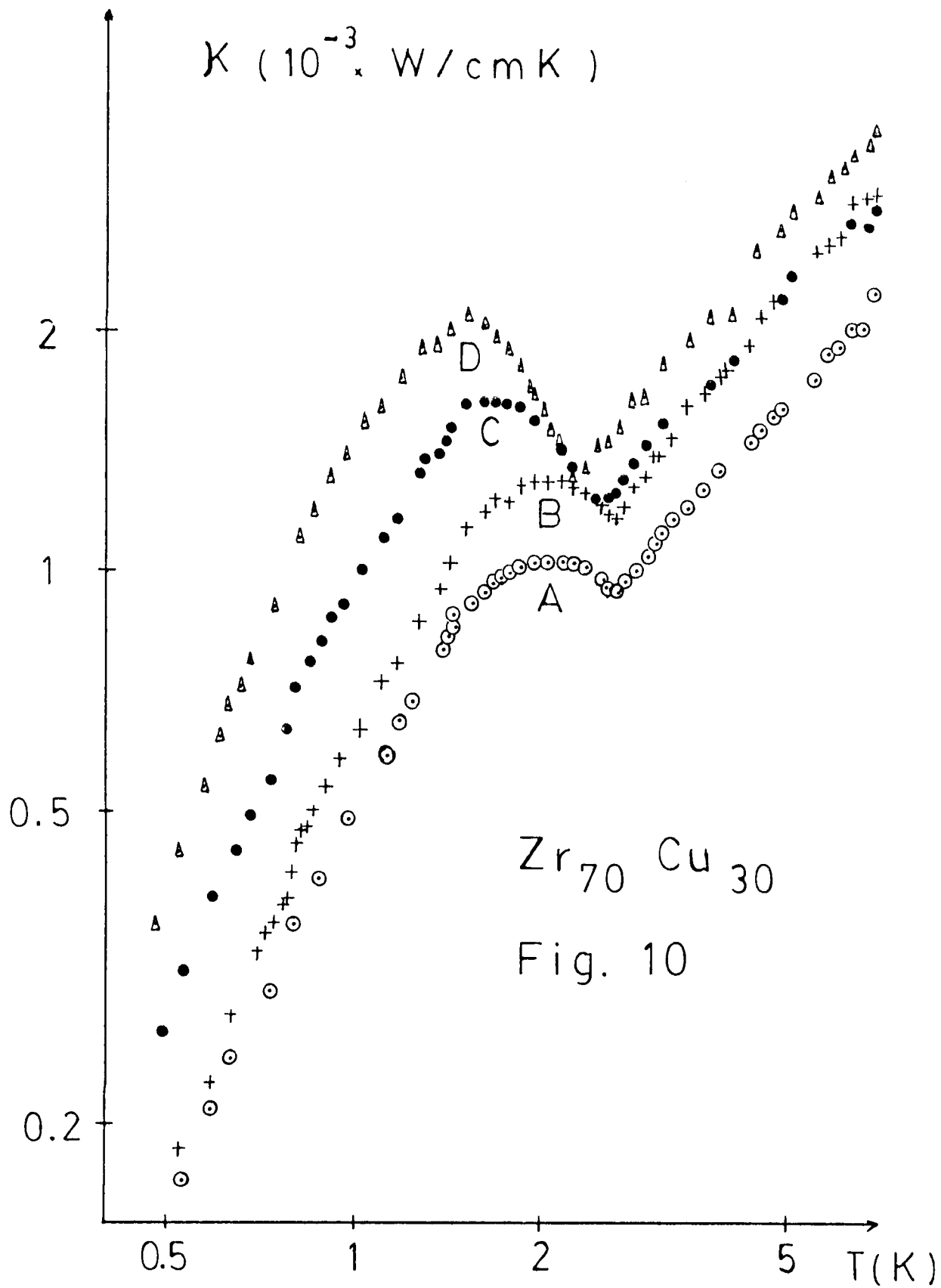
Fig. 10 :

Conductividad térmica total en función de temperatura para diferentes recocidos . Estos tratamientos térmicos provocan grandes cambios en  $T_C$  y el ancho de la transición superconductoras mientras que la resistividad residual se mantiene aproximadamente constante. Se detalla a continuación los tratamientos indicados en la figura :

Tratamiento	$T_C$	$\Delta T_C$	$T_C/T_{Ci}$	$\rho_o \div \rho_{oi}$
(A) -	2.728	100	1	1
(B) 28d.a T amb.	2.72	?	1	?
(C) 15min.250°C	2.416	45	0.885	1.003
(D) 1200min."	2.265	5	0.830	1.006
(E) 4000min."	2.220	6	0.813	0.776
	( K )	( mK )		

El tratamiento E produce una disminución de  $\kappa$  , los resultados se encuentran en fig. 14 .

El tratamiento total en cada paso se obtiene acumulando los anteriores más el indicado .



se mantiene aproximadamente constante, o sea la zona de relajación estructural. Las temperaturas críticas obtenidas con coinciden con las obtenidas midiendo la transición resistiva.

Notemos que la curva B la obtenemos con un tratamiento a temperatura ambiente durante cuatro semanas. Esta relajación no cambia, dentro del error,  $T_c$  ni  $\rho$ .

Como se mencionó anteriormente a  $T < 1K$ ,  $\kappa \approx \kappa_f^d$ , el hecho que  $\kappa$  aumente con tratamientos térmicos estaría asociado con la disminución de los S2N en la relajación estructural del material. Este resultado, predicho en los modelos de Cohen y Grest (37) y Harris y Lewis (38) podría estar vinculado con la relación entre volumen libre y los S2N.

Dentro de los modelos mencionados, y en particular el de ref. 37, los S2N, en una proporción de 1 por  $10^4 - 10^5$  átomos, se encontrarían en los sitios donde existe un volumen libre determinado para producir transiciones de él o los átomos involucrados entre dos estados energéticos casi degenerados.

Si nos basamos en el resultado de la fig.6(b) (cap.4), la evolución de  $T_c$  en los tratamientos realizados, A a D, indican una cinética de relajación estructural. Esta es la primera evidencia sistemática, de la correlación que existe entre la relajación estructural y la disminución del término  $n_0 M^2$ , por el cual aumenta la conductividad térmica a bajas temperaturas.

Si se supone una variación máxima del 15% en  $\theta_D$  entre el punto A y D, la disminución del producto  $n_0 M^2$  es  $\sim 2.2$  veces el valor inicial en A. Este cambio es notable puesto que resultados anteriores (8,11) obtuvieron una disminución menor que el 50% en  $n_0 M^2$ .

Usando la función  $\kappa_{es}/\kappa_{en}$  de BRT y la ley de W-F, descontamos la parte electrónica y obtenemos  $\kappa_f$ , como se puede ver en fig.11.

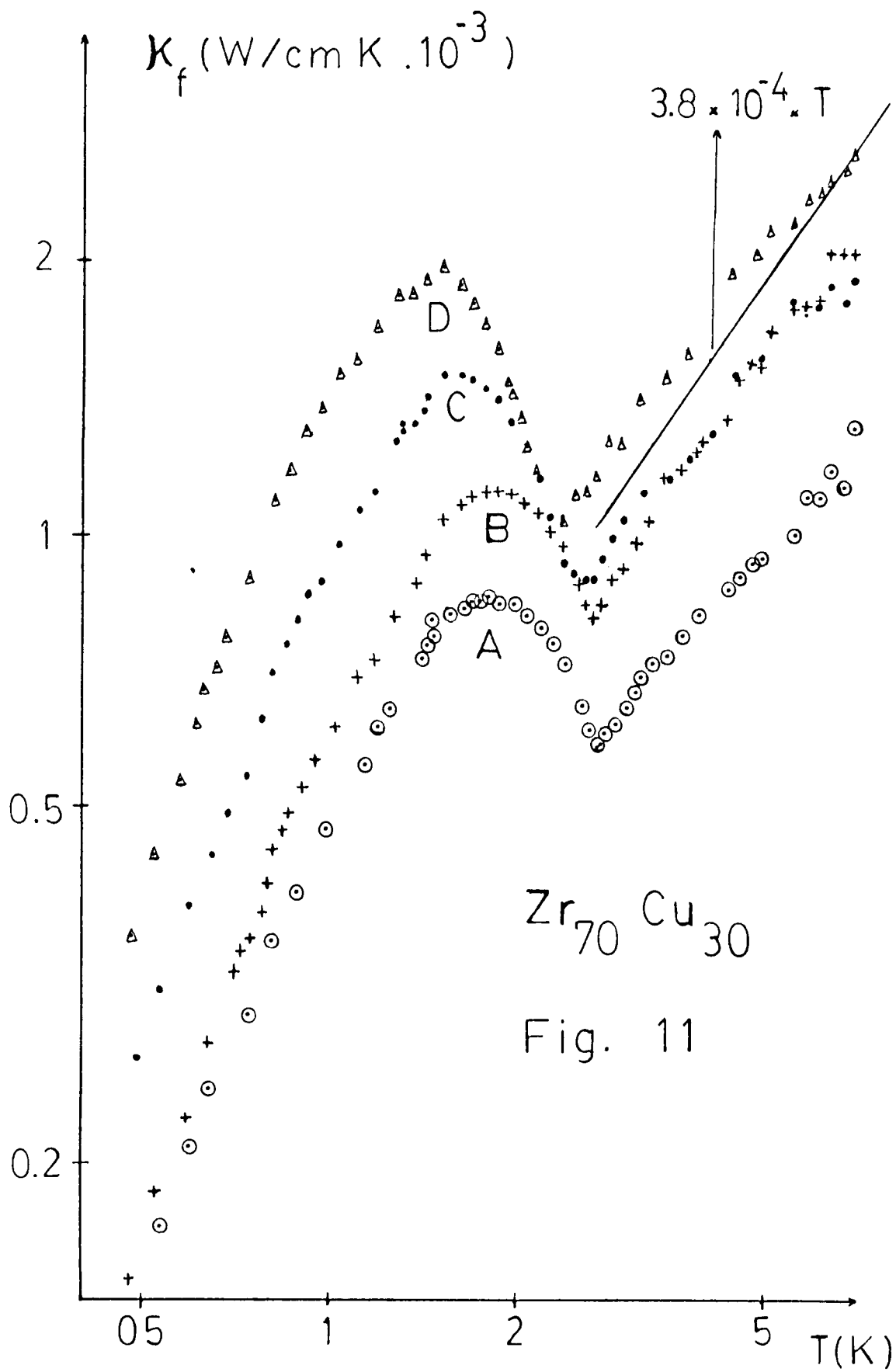
Si bien puede parecer claro el aumento de  $\kappa$  a  $T < 1K$ , debido a la disminución de  $n_0 M^2$ , no es nada obvia la sistemática observada, en particular el notable cambio de pendiente entre

Fig. 11 :

Conductividad térmica por fonones en función de temperatura. Las diferentes curvas corresponden a los tratamientos indicados en fig. 10. Las conductividades se pueden expresar como  $a \cdot T^n$ , los ajustes por mínimos cuadrados obtenidos son ( en W / cm K ) :

Curva	$T < 1K$	$T > T_c$
A	$4.91 \cdot 10^{-4} T^{1.65}$	$2.94 \cdot 10^{-4} T^{0.73}$
B	$6.72 \cdot 10^{-4} T^{2.02}$	$3.52 \cdot 10^{-4} T^{0.93}$
C	$1.02 \cdot 10^{-3} T^{1.88}$	$4.6 \cdot 10^{-4} T^{0.76}$
D	$1.8 \cdot 10^{-3} T^{2.18}$	$5.27 \cdot 10^{-4} T^{0.84}$
E	$1.19 \cdot 10^{-3} T^{2.15}$	$4.48 \cdot 10^{-4} T^{0.91}$

La curva E se encuentra graficada en fig. 14 . Se indica con una línea recta el valor de  $\kappa_{fn}^e$  correspondiente a la muestra en el estado virgen ( curva A ).

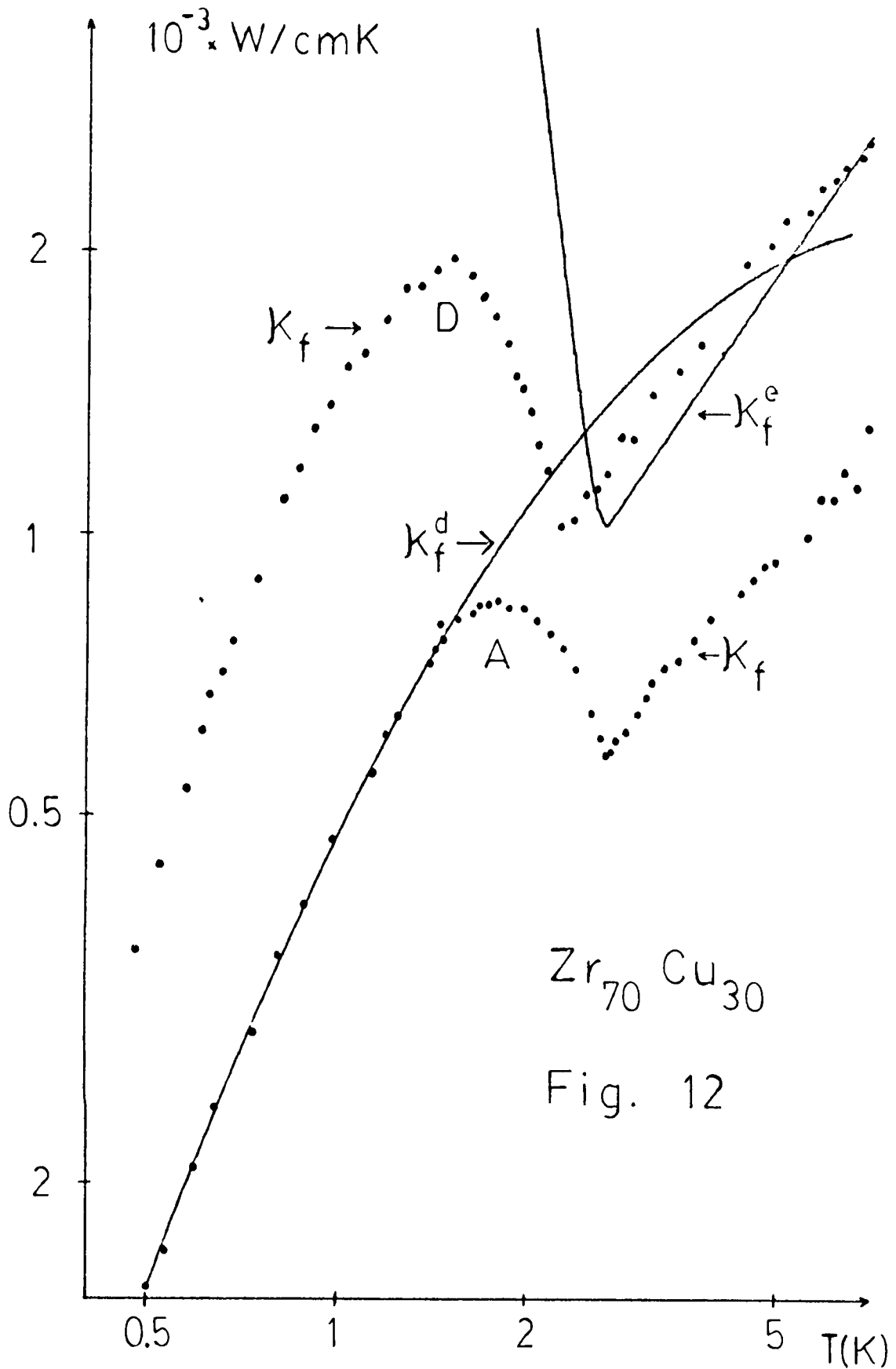


A y B, para luego volver con una pendiente similar a la de A en las curvas C y D. Mencionemos que en el trabajo de Ravex et al (11), al recocer, la conductividad aumenta en forma paralela como en las curvas A y C, las cuales se diferencian por su  $T_c$  como en el trabajo referido. El análisis de  $\kappa$  por arriba de  $T_c$  es más complejo e impone, como veremos, una disminución de la contribución electrónica en los procesos de interacción de los fonones, resultado que de ninguna forma podía preverse.

Como se probó en la sección 4.1, el uso de la regla de Matthiessen con el conocimiento de  $\kappa_{fn}^e$  y/o  $\kappa_f^d$  parece adecuada para aplicarla en los amorfos. La pregunta ahora sería: Cómo obtenemos  $\kappa_f^d$ , de tal manera que podamos cuantitativa y cualitativamente obtener los cambios que produce el tratamiento en todo el rango de  $T$  medido? A priori entre la curva A y B, parecería obvio, puesto que no hay cambio de  $\rho(4K)$  y  $T_c$ , pensar que  $\kappa_{fn}^e$  se mantiene con el valor usado en A.

En la fig.11 se puede ver ya, que no es posible usar  $\kappa_{fn}^e \approx 3.8 \times 10^{-4} \times T$  W/cm K, puesto que tanto las curvas B y C para  $T > T_c$  están demasiado cerca de este valor por lo que la evolución de  $\kappa_f^d$ , aumentando suavemente para  $T < 2K$ , debería subir abruptamente hasta valores más elevados. Observemos la fig.12, un aumento de  $\kappa_{fn}^e$  es definitivo puesto que, la curva D posee  $\kappa_f$  mayor,  $T > T_c$ , que el valor usado en A, lo cual es imposible puesto que significa  $\kappa_f^d$  negativo. En la misma gráfica se superpone  $\kappa_f^d$  de A.

Debido a la proporcionalidad de  $\kappa_{fn}^e$  con  $\theta_D$  dentro del modelo de Pippard, se puede pensar que un aumento de  $\theta_D$  es suficiente para explicar el aumento de  $\kappa_{fn}^e$  (observar que las demás variables, ver sección 2,3, se mantienen constantes). El aumento necesario para que  $\kappa_{fn}^e \approx \kappa_f$  en la curva D es de un 20% ( $\kappa_f^d \rightarrow \infty$ ), aumento que va más allá del límite superior de la variación esperada para  $\theta_D$ . Si suponemos que  $\kappa_f^d$  continúa para  $T > 1K$  con igual pendiente ( $\sim T^{2.18}$ ), estimamos un límite inferior para  $\kappa_{fn}^e$ ; usando  $\kappa_f$  y  $\kappa_f^d$  calculado para  $T = 2.5K$ , obtenemos que  $\kappa_{fn}^e \approx 1.30 \kappa_{fn}^e$  inicial.



$\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$

Fig. 12

Conductividades térmicas por fonones  $\kappa_f$ , f- defecto :  $\kappa_f^d$ , y f-e :  $\kappa_f^e$  para una muestra en estado virgen ( curva A ) y  $\kappa_f$  con el tratamiento D ( curva D ).

No solamente el hecho de un necesario aumento de  $\kappa_{fn}^e$  es importante, también la evolución de  $\kappa_f^d$  para  $T > T_c$  no es obvia. Tomemos por ejemplo las curvas B y C. Para  $T > T_c$  podemos suponer que si  $\kappa_f^d$  es una curva suave, extrapolando de la región de bajas temperaturas, tenemos  $\kappa_f^d)_C > \kappa_f^d)_B$ , pero  $\kappa_{fB} \approx \kappa_{fC}$  ( $T > T_c$ ) por lo tanto  $\kappa_{fnC}^e < \kappa_{fnB}^e$ . Esto último tampoco se puede comprender en base a las dependencias del modelo de Pippard, ya que entre B y C existe un cambio apreciable de  $T_c$ , un pequeño aumento de  $\rho(4K)$  ( $\sim 6\%$ ) y posiblemente un aumento de  $O_D$  con lo cual  $\kappa_{fn}^e$  debería subir. Por otro lado tenemos entonces que si  $\kappa_{fn}^e$  aumenta o se mantiene, las curvas B y C poseen muy diferentes  $\kappa_f^d(T)$  para  $T > T_c$ .

Hay que tener presente que esto último es independiente del valor que pueda tomar  $\kappa_{fn}^e$ ; aparentemente la evolución de los términos fonón-defectos y fonón-electrón no son del todo independientes.

Con lo descripto se puede llegar a pensar que la medición de la evolución de  $\kappa$  posee errores de medición. Al respecto los argumentos a favor de los datos obtenidos son:

- a) El valor absoluto y la dependencia de  $\kappa$  con  $T$  en A, es similar a la obtenida por Löhneysen et al (12) dentro del 5%;
- b) No se cambió la disposición de las muestras, de forma tal que los factores geométricos (en principio) no fueron modificados con los recocidos;
- c) La evolución de  $T_c$  medida con  $\kappa$  coincide con la obtenida usando el método resistivo para determinar la transición;
- d) La reproducibilidad era del 3% aún en experimentos espaciados varios días;
- e) Si bien la evolución de los valores de  $\kappa$  es "curiosa" pensar en un error sistemático que aumente  $\kappa$  aleatoriamente (por conducción en paralelo) pero que no cambie las pendientes tanto para  $T < 2K$  como para  $T > T_c$ , es difícil de reconciliar.

Según Riess y Maynard (39) y Vujicic et al (40), existiría la posibilidad de una contribución a las propiedades supercon-

ductoras, en particular  $T_c$ , debido a la interacción de los electrones con los dos niveles. Según los cálculos teóricos (39) en base a valores no muy confiables de los parámetros, el aumento sería pequeño. Hasta el momento no existe ninguna evidencia experimental a favor o en contra de estas predicciones.

En la fig.13 graficamos el cociente de las conductividades por fonones respecto del valor inicial, a  $T = 0.5K$ , en función de la variación relativa de  $T_c$ . Observemos que de A a C estos tres puntos caen sobre una línea recta y si suponemos una variación continua de  $\theta_D$  hasta llegar a un  $\sim 15\%$  en D, lo que fija el valor (calculado) de  $v$ , podemos obtener el cociente  $(n_0 M^2)_i / (n_0 M^2)$ . Si graficamos este cociente vs.  $T_c/T_{ci}$  obtenemos los cuatro puntos sobre una misma línea.

Si esta sistemática está relacionada con la interacción S2N-electrón, no lo sabemos; las variaciones de  $T_c$  son mucho mas grandes que las estimadas teóricamente (39).

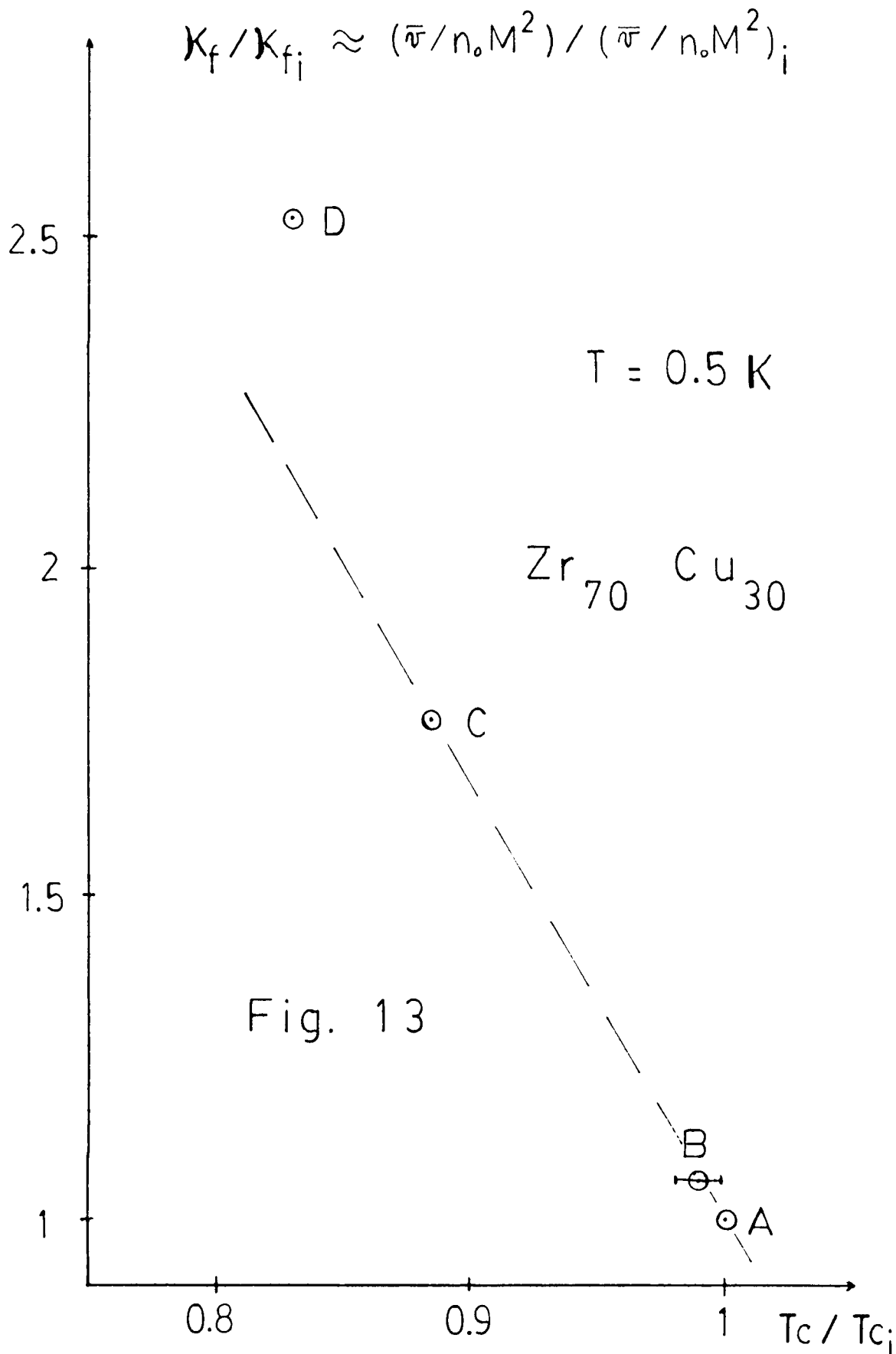
Por último y para terminar con la sistemática del  $Zr_{70}Cu_{30}$  cabe la siguiente pregunta: Qué es lo que sucede si con un tratamiento térmico adecuado, nos movemos a la zona donde existe una gran variación de  $\rho(4K)$  y muy poca de  $T_c$ ? (fig.4,pto.d cap.4).

En la fig.14 se encuentra la conductividad térmica por fonones para la misma muestra que en las curvas anteriores, pero con una resistividad residual  $\sim 20\%$  menor, y en la zona donde con R-X se observan evidencias de cristalización (41).

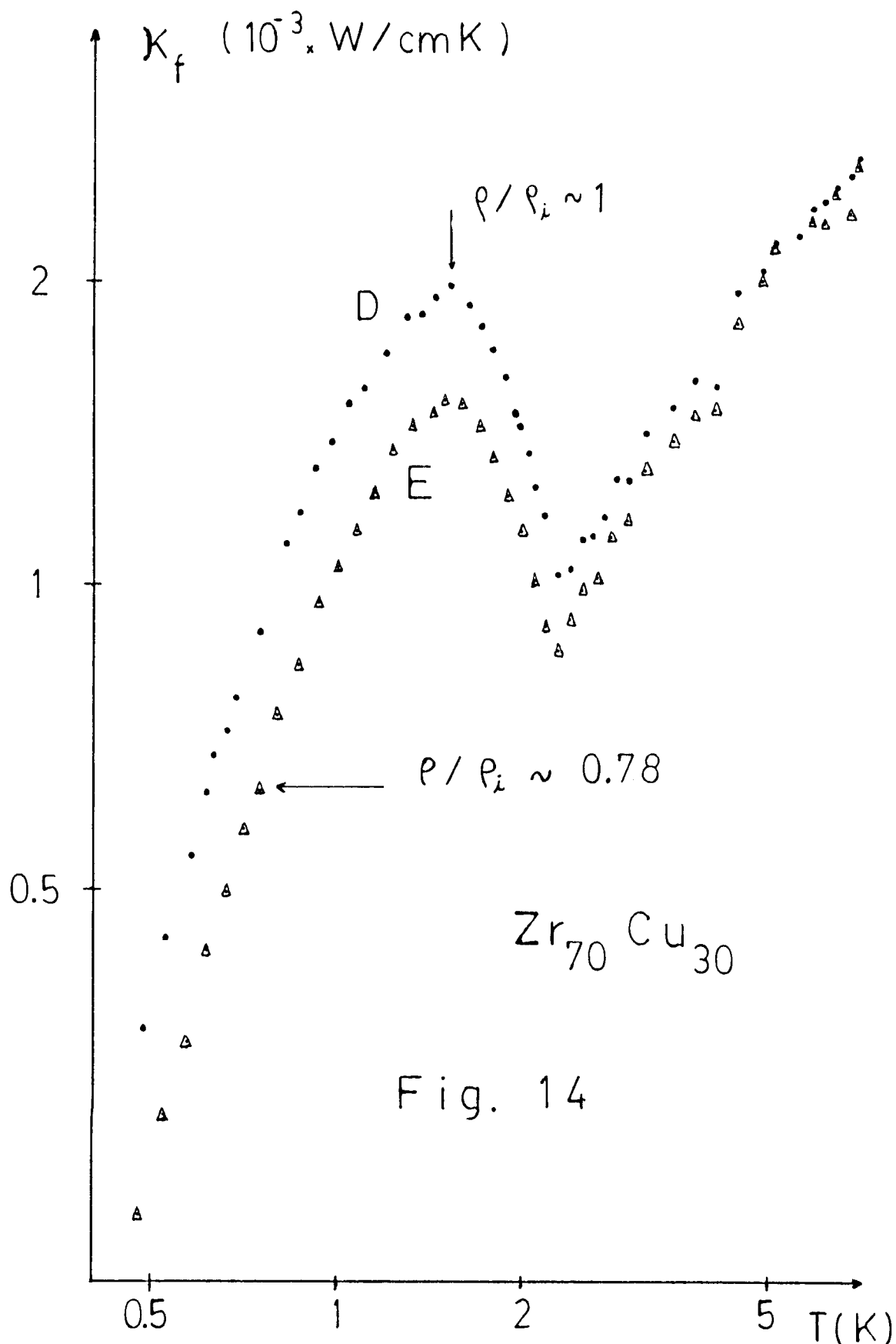
Podemos hacer dos observaciones importantes:

- a) Para  $T < T_c$ ,  $\kappa_f$  disminuyó un 40%, sin cambiar la pendiente; y
- b) Para  $T > T_c$ , también disminuyó pero menos ( $\sim 10\%$  para  $T > T_c$ ), con un incremento de la pendiente (0.84 a 0.91).

Es posible interpretar esta disminución de  $\kappa_f$  (y  $\kappa$  ya que  $\kappa_e$  contribuye muy poco) en base a un modelo usado por Choy y Greig (42) para explicar las variaciones de  $\kappa$  en un amorfo dieléctrico, al cual y por tratamientos térmicos, lo cristalizaban parcialmente. Si nos fijamos en sus resultados observaremos



Variación relativa de la conductividad térmica por fonones a  $T = 0.5$  K en función de la var. rel. de la temp. crítica correspondiente. Las letras indican los tratamientos térmicos ( ver fig. 10 )



Conductividad térmica por fonones en fc. de  $T$  para la muestra tratada D y E ( 5200 min. a  $250^\circ C$  ). Notar que este último tratamiento disminuye  $\kappa$  a bajas temp. y  $\rho$  , mientras que  $T_c$  se mantiene ( dentro del 2 % ).

ciertas similitudes con las muestras de fig.14. A bajas T ( $T < 3K$ ) y con un 10% de fracción en volumen de cristalino en la matriz amorfa, observan (42) una disminución de  $\kappa$  del mismo orden que la nuestra pero sin cambio de pendiente. Para  $T > 3K$ , con la muestra parcialmente cristalizada (42),  $\kappa$  cambia su pendiente, aumentándola respecto de la obtenida inicialmente.

Esta evolución la explican con el siguiente modelo: existen dos regiones en la muestra, una en la cual la conducción térmica se realiza enteramente por la matriz amorfa y otra donde existe una mezcla de amorfo y cristales dispuestos de manera perpendicular al flujo de calor.

Si la conductividad de las partes amorfas se mantiene con los recocidos y la conductividad de los cristales es grande, en la zona de mezcla amorfa cristalina, la influencia de una resistencia térmica en la interface de los dos niveles (43) deberá tenerse en cuenta. Esta resistencia térmica (tipo Kapitza) es importante a bajas temperaturas ya que su dependencia es  $T^{-3}$ , por lo que se espera una disminución de  $\kappa$  a bajas temperaturas pero un aumento a altas T debido a la conducción de los cristales, supuestamente más alta que la de la matriz amorfa.

Para un análisis cuantitativo suponen un promedio de los coeficientes de transmisión en el pasaje de fonones del amorfo al cristalino y viceversa. También suponen un tamaño característico de  $150 \text{ \AA}$  para las láminas cristalinas, según evidencias experimentales. El único parámetro libre usado para ajustar las curvas experimentales es la fracción  $f$  de área transversal de la región cristalina-amorfa, respecto de la totalmente amorfa. Los resultados que obtienen son razonables en cuanto a los valores de  $f$  y el ajuste a las curvas es muy bueno.

En base a este modelo, nosotros podemos pensar en algo similar, puesto que existen evidencias de cristales en esta zona. Un cálculo grosero en base a la variación de la resistividad nos da un porcentaje de 20% de cristalino; debido al ancho de la transición superconductor  $\sim 6mK$ , es de esperar que el tamaño de estos cristales se encuentre en el orden de  $2\xi(0) \sim 150 \text{ \AA}$ .

Es preciso mencionar que en esta zona de la evolución con recocidos, la longitud de penetración superconductor (36) también presenta anomalías, las que en parte se pueden interpretar como una mezcla de la matriz amorfa superconductor y zonas con una  $T_c$  reducida. Estos resultados estarían de acuerdo con lo dicho anteriormente.

## 5.2. $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ .

Como hemos visto en el cap.3 el comportamiento del  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  en cuanto a su evolución con recocidos es diferente del obtenido para el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ .

La evolución de  $\kappa$  es también diferente puesto que disminuye, aún con tratamientos térmicos que producen variaciones relativas de  $T_c$  y  $\rho$  del 2%.

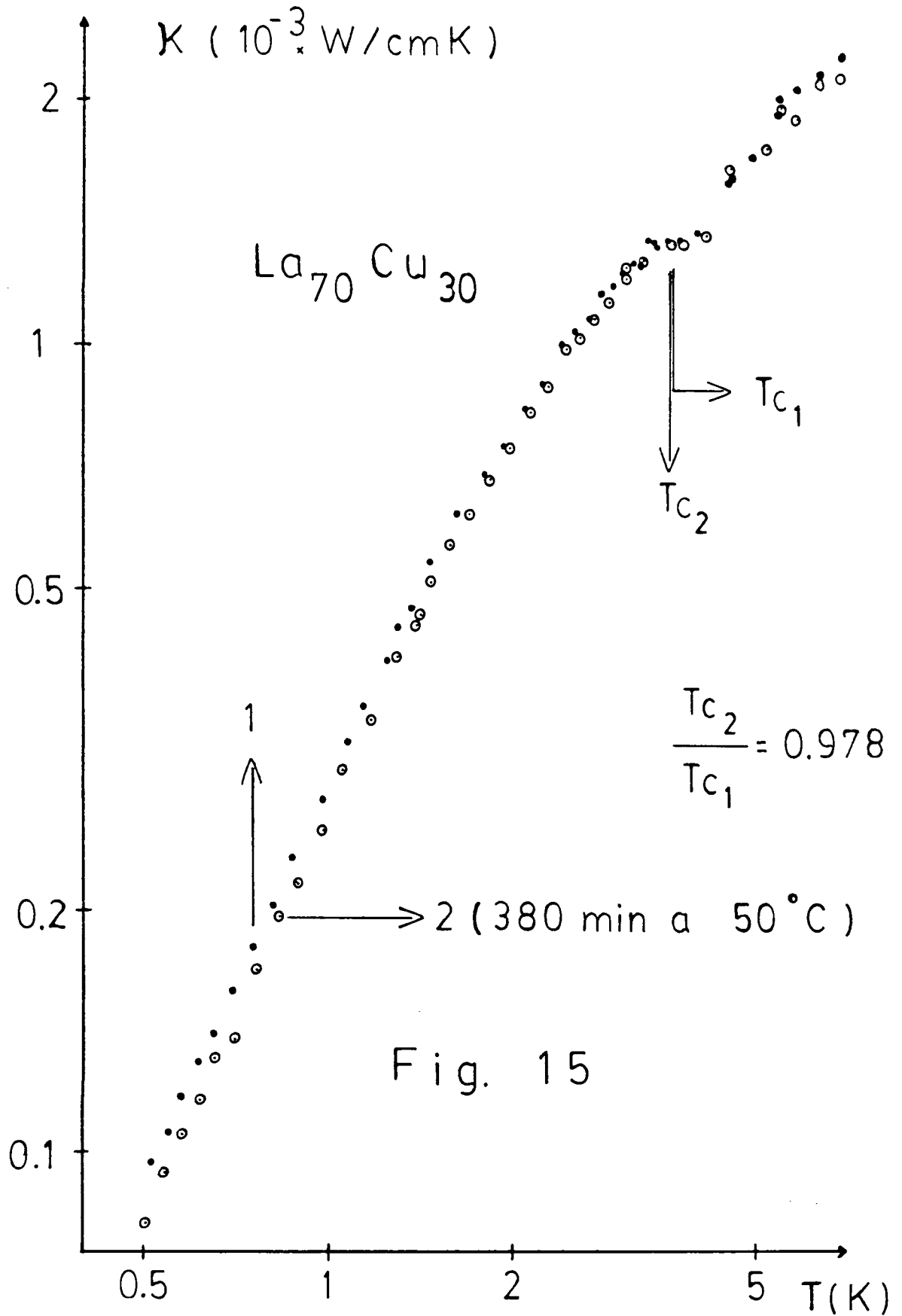
En la fig.15 graficamos las conductividades obtenidas para la muestra sin tratamiento (curva 1) y con un leve recocido, disminuyendo  $T_c$  un 2% (curva 2). La disminución de  $\kappa$  es del 10% y en casi todo el rango de  $T$  medido. Recordemos que, la zona de relajación estructural para esta aleación amorfa (ver cap.3) se encuentra cuando los cambios relativos de  $\rho$  (4K) y  $T_c$  son menores que el  $\sim 1.5\%$ .

Es posible que en esta aleación recocidos leves como el antes dicho, produzcan la evolución de las fases metaestables mencionadas en el cap.3, y que este crecimiento sea suficiente para disminuir la conductividad, de acuerdo al modelo usado anteriormente para el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ .

Aunque marginal, se debería poder ver un aumento de  $\kappa$  para tratamientos térmicos suaves, posiblemente a temperatura ambiente.

Con recocidos superiores el  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  evoluciona por una mezcla de fases, lo suficientemente homogénea de tal manera de tener una  $T_c$  bien determinada y una longitud de penetración (36) sin anomalías en su dependencia con  $T$ .

En la conductividad térmica observamos, para variaciones



Conductividad térmica total en función de  $T$  para la muestra sin tratamiento (1) y la misma recocida (2). Observar el pequeño corrimiento de  $T_C$  y la disminución de  $\kappa$  a bajas  $T$ .

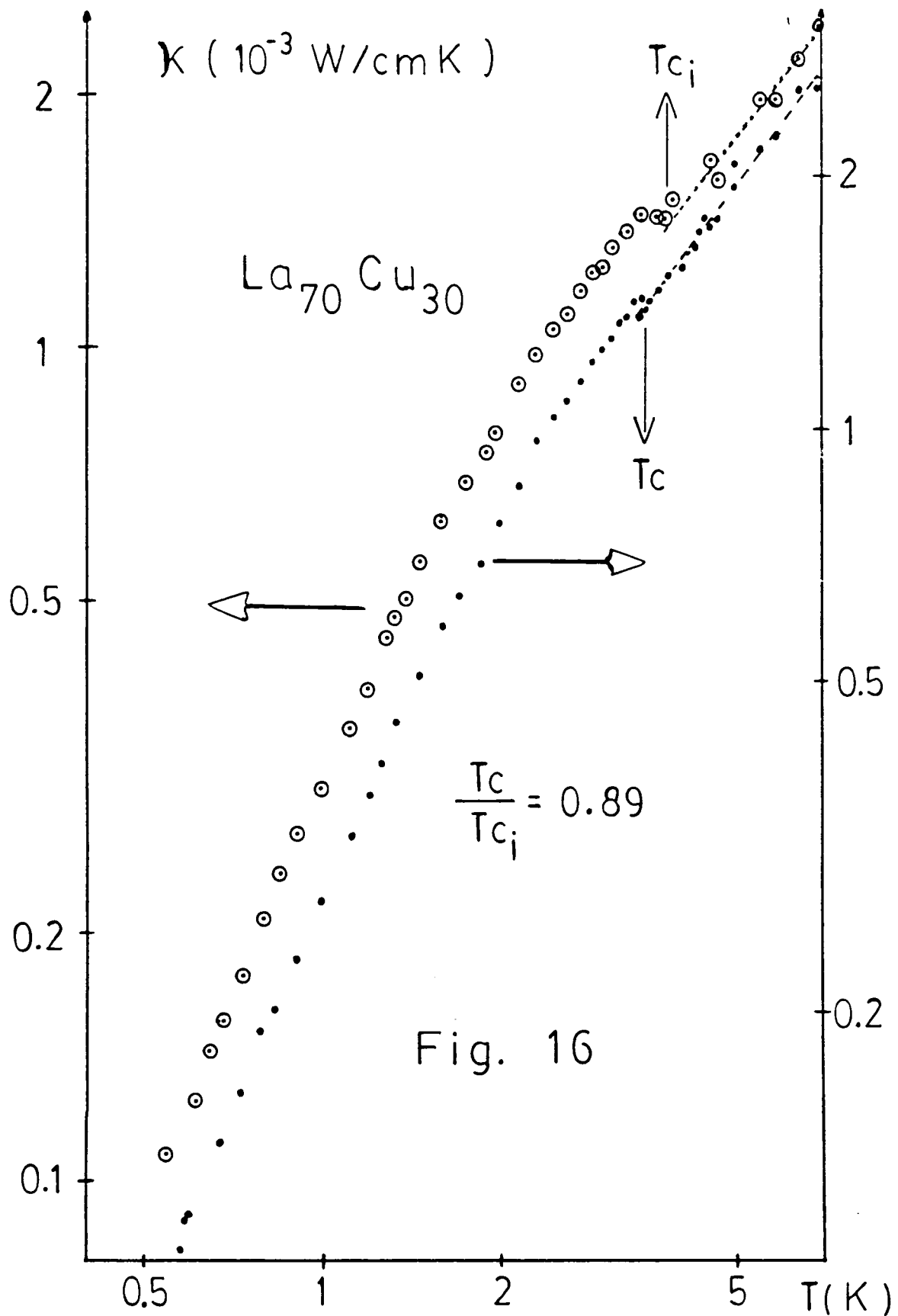
del 11% en  $T_c$ , una disminución mayor en forma casi paralela, fig.16. En esta figura, observamos una disminución del ya pequeño salto en  $T_c$  de la muestra origen. Aunque parte de esta disminución puede ser explicada por un aumento de la contribución electrónica, para recocidos más largos toda evidencia de  $T_c$  se pierde, con lo cual las contribuciones  $\kappa_f^e$  y  $\kappa_e$  deberían compensarse. El cálculo de  $\kappa_e$  no es del todo obvio, ya que sabemos que existe una mezcla de fases, con posiblemente, propiedades superconductoras diferentes (36).

Si se trata el material hasta cristalizarlo parcialmente se tiene la curva de la fig. 17, en donde se indica la  $T_c$  de la mezcla cristalina estable (La + LaCu). Tampoco acá se observa nitidamente la temperatura crítica superconductoras. La conductividad total aumenta y su evolución con T es diferente, principalmente a bajas T, donde suponemos que la contribución electrónica es despreciable. Si los cristales que se forman fueran suficientemente grandes y sin defectos (despreciando también la resistencia de interface) deberíamos tener una dependencia  $\sim T^3$  en esta zona, sin embargo experimentalmente obtenemos  $\sim 2.3$ .

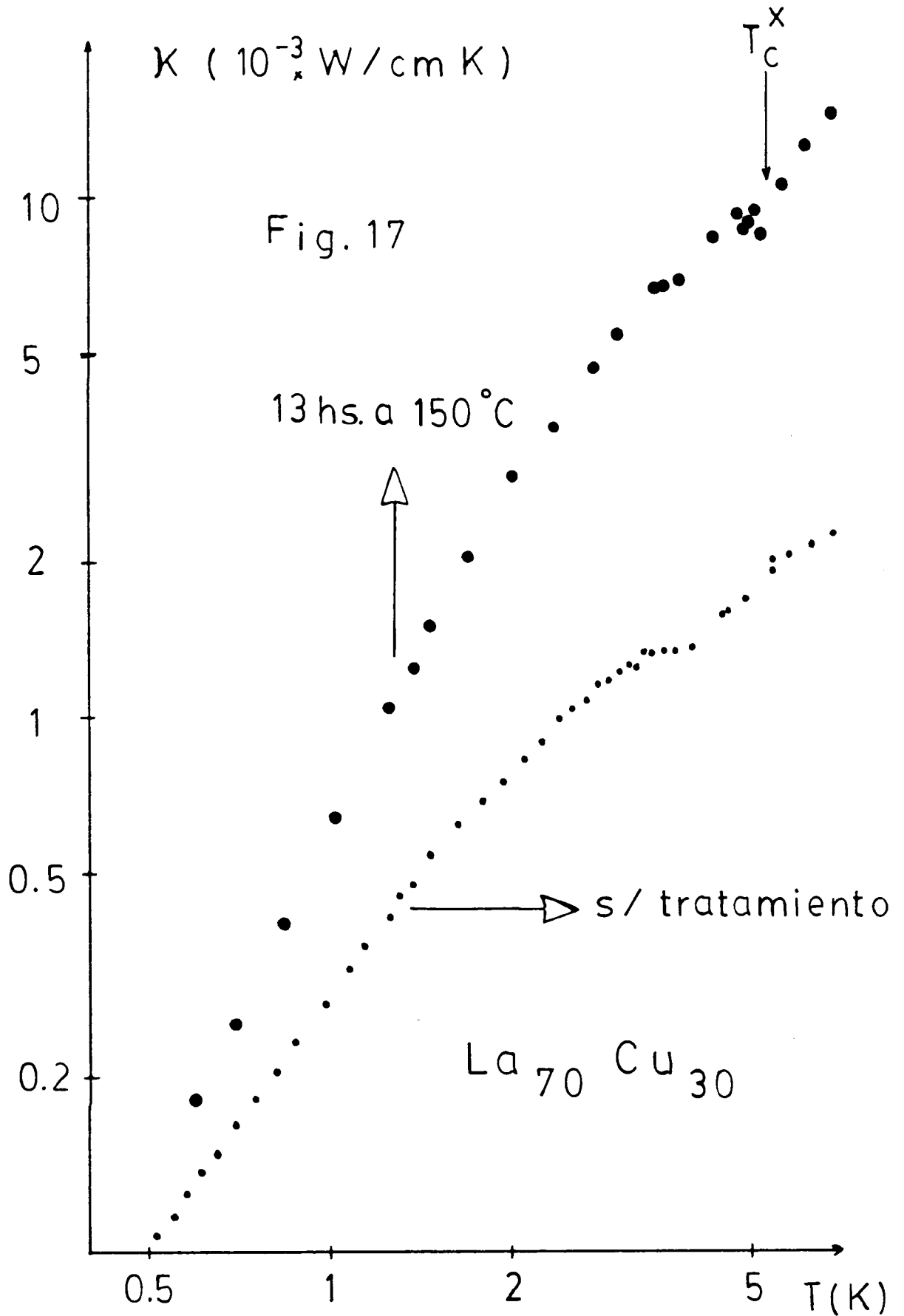
Debido a la falta de detalles estructurales es difícil inferir algo más con estos resultados; de cualquier manera la evolución de  $\kappa$ , la poca evidencia de  $T_c$  (en  $\kappa$ ) con las muestras recocidas, hacen de este superconductor inhomogéneo un material interesante para continuar su estudio.

## 6. Conclusiones.

Hemos probado que la regla de Matthiessen es apropiada para describir las contribuciones a la conductividad térmica en amorfos metálicos, usando mediciones de  $\kappa$  en el  $Zr_{70}Cu_{30}$ , la ley de W-F para calcular  $\kappa_e$  y la función de BRT para  $\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$  y  $\kappa_{es} / \kappa_{en}$ . Usando la conductividad  $\kappa_{fn}^e$  (renormalizada) obtenida por Löhneysen et al, hemos verificado la dependencia con temperatura de la función predicha por BRT para  $\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$ .



Conductividad térmica total en función de  $T$  para una muestra s/tratamiento (i) y recocida . Se indica la disminución de  $T_c$ .  
 Notar que las abcisas están desplazadas .



Conductividad térmica total en función de T para una muestra parcialmente cristalizada. Se superpone la curva de la muestra sin tratamiento.

A diferencia de lo anteriormente publicado, la evolución de  $\kappa$  en el amorfo  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  es típica de los amorfos metálicos superconductores.

A bajas temperaturas la diferencia en la conductividad térmica entre esta aleación y la de  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , se atribuye mayormente a las diferentes temperaturas de Debye. Para  $T > T_c$ , las dos conductividades son similares, y se debe a que tanto  $\kappa_{fn}^e$ ,  $\kappa_f^d$  como  $\kappa_e$  son del mismo orden, según la ley de W-F y la dependencia dada para  $\kappa_{fn}^e$  por el modelo de Pippard.

La evolución de  $\kappa$  a bajas temperaturas con recocidos, en el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ , indica una disminución del producto  $n_0 M^2$ , y probablemente la disminución de la densidad de estados  $n_0$  de los S2N. La evolución de  $\kappa$  a altas temperaturas no evidencia ninguna correlación simple con los cambios producidos a bajas temperaturas. El aumento de la conducción térmica de fonones limitada por electrones, respecto del valor inicial usado para la muestra virgen, es inequívoca, no encontrándose ninguna razón obvia para tal efecto dentro de las dependencias del modelo de Pippard.

Es posible que la evolución de  $\kappa$  no se describa adecuadamente con una total independencia de los procesos de scattering pudiendo existir una correlación entre la interacción fonón-defecto y fonón-electrón que invalide el uso de la regla de Matthiessen.

Recordemos que los únicos parámetros que varían en la evolución estructural del  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  son  $T_c$  y el producto  $n_0 M^2$  (y un posible aumento de  $\theta_D$ , ver capítulo anterior), manteniéndose la densidad de estados electrónica y la resistividad eléctrica prácticamente constantes. Sería interesante investigar, por lo tanto, la correlación entre la temperatura crítica y la densidad de los S2N (o el producto  $n_0 M^2$ ), ya que de los datos obtenidos todo indicaría una relación lineal entre ambas.

Por último, la disminución de  $\kappa$  en el  $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  y  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ , podrían estar relacionadas, si el efecto proviene de haber pasado la zona de la relajación estructural a las zonas de nucleación y crecimiento de las fases microcristalinas.

APENDICE ICálculo de la conductividad térmica de fonones limitada por electrones.

El transporte de calor debido a un modo  $q$  de vibración, está dado por el producto de la energía térmica de ese modo y la velocidad de propagación:

$$\dot{Q} = \sum_q N(q) \hbar \omega(q) \vec{v}(q)$$

donde  $N(q)$  es la distribución de fonones.

Si no existe equilibrio térmico (por un gradiente de temperatura) la distribución  $N(q)$  no es la de equilibrio, es decir:

$$N(q) = N^{\circ}(q) - \delta N(q)$$

donde  $N^{\circ}(q)$  es la distribución en equilibrio.

La densidad de corriente calórica vendrá dada por:

$$\dot{Q} = - \sum_q \delta N(q) \hbar \omega(q) \vec{v}(q) \quad \text{I.1}$$

Teniendo una expresión para  $\delta N(q)$  es posible calcular la conductividad térmica mediante la relación:

$$\kappa = - \dot{Q} / \vec{v} T \quad \text{I.2}$$

B.R.T. (15) calculan la conductividad térmica debida a fonones limitados por electrones (y estos últimos limitados por scattering con la estructura) usando la ecuación de Boltzman:

$$- \left. \frac{\partial N(q)}{\partial t} \right|_{\text{col}} \sim \vec{v} \cdot \vec{v} T \cdot \frac{\partial N^{\circ}(q)}{\partial T}$$

Calculando las probabilidades de absorción y emisión de fonones por electrones (cuasi partículas) excitados, del estado superconductor, obtienen  $\partial N(q) / \partial t$  <sub>col</sub> sumando todos los posibles estados excitados  $k$  y  $k'$  para un dado  $q$  del fonón.

Con esto último obtienen una expresión para  $\partial N(q)$  que al reemplazar en I.1 y I.2 llegan a:

$$\frac{\kappa_{fs}^e}{\kappa_{fn}^e} = \frac{1}{7.212} \int_0^{\infty} dx F(x) = \frac{1}{7.212} \int_0^{\infty} dx \frac{x^3 e^x}{g(x) (e^x - 1)^2} \quad \text{I.3}$$

donde,

$$g(x) = \frac{1 - e^{-x}}{x} (2 J_1 + J_2)$$

$$J_1 = \int_0^{\infty} dy \left( \frac{y^2 + yx - D^2}{\sqrt{(y^2 - D^2)((y+x)^2 - D^2)}} \right) \left( \frac{1}{(1+e^y)(1+e^{-(y+x)})} \right)$$

y si  $x > 2D$

$$J_2 = \int_{-x+D}^{-D} dy \operatorname{abs} \left( \frac{y(y+x)}{\sqrt{(y^2 - D^2)((y+x)^2 - D^2)}} \right) \left( 1 - \frac{D^2}{y(y+x)} \right) \left( \frac{1}{e^y + 1} \right) \cdot \left( \frac{1}{1+e^{-(y+x)}} \right)$$

Para  $x < 2D$ ,  $J_2 = 0$ , y  $D = \Delta(T) / kT$ .

Para un dado valor de  $\Delta(0)$  y  $T$  la relación I.3 se la

calcula numericamente. El método de integración numérica usado se basa en (30) la fórmula de Gauss(31) usada en determinados intervalos de integración (subrutinas Intany y Jntany (30)).

Estos intervalos de integración se subdividen hasta que una nueva integración en cada uno de ellos, y sumados, difiera menos que un dado error absoluto. De esa manera se calculan las integrales en las variables  $x$  e  $y$ , cada una con subrutinas independientes. (32).

Las subrutinas con el método de Gauss que se usaron son las llamadas D Q G8 y DQ G 12 (sistema IBM).

En la página siguiente se encuentra el programa usado en idioma FORTRAN.

En la fig. I.1 y I.2 se encuentran los histogramas obtenidos en base a las áreas calculadas en diferentes intervalos de la función  $F(x)$ . Observemos lo accidentada que es la función  $F(x)$  para valores no nulos de  $D$ , lo que hace que la subdivisión y por lo tanto el tiempo de cálculo aumente.

El error relativo máximo estimado en los valores de I.3 es del 3% .

Listado del programa de cálculo de la función  $\kappa_{fs}^e / \kappa_{fn}^e$

---

```

1 REM IMPLICIT REAL *8(A-H,O-Z):IMPLICIT REAL *8(L):REAL *8M:INTEGER Z,R5,RB
2 REM DIMENSION A(150):EXTERNAL DI:COMMON/PEPE/S,F(501),H(501),G(501),L(501)
3 REM COMMON D,X:COMMON R8:NAUX=150:EPS=1D-3:XMIN=1D-6:XMAX=50.:DO 18 I=1,26
4 REM D=0.2D0*(I-1):CALL JNTANY(XMIN,XMAX,DI,S,EPS,N,A,NAUX):18 CONTINUE
5 REM STOP:END
6 REM FUNCTION DI(X):IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z):IMPLICIT REAL *8(L):REAL *8M
7 REM INTEGER Z,R5,RB:COMMON/PEPE/S,F(501),H(501),G(501),L(501)
8 REM COMMON D,X:COMMON R8:X=XX:NAUX=150:EXTERNAL FUNC:REAL *8FUNC:Z=1:R5=1:O=1D-4
9 REM B=50:M=D:RB=1:CALL INTANY(M,B,FUNC,R,D,N,A,NAUX):F(Z)=R:Z=Z+1:M=D-X:B=-D
10 REM RB=2:9 IF(B.GT.M)GOTO 10:R5=0:GOTO 12:10 CALL INTANY(M,B,FUNC,R,O,N,A,NAUX)
11 REM 12 H(Z-1)=R*R5:CALL GX:DI=L(1):RETURN:END
12 REM SUBROUTINE JNTANY(XL,XU,G,RES,EPS,N,A,NAUX):IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
13 REM DIMENSION A(1):M=0.5D0*(XU-XL):N=0:K=1:A(1)=XL:A(2)=XU:RES=0D0
14 REM CALL DQ612(XL,XU,G,A(3)):100 IF(K+5.GT.NAUX) GOTO 900:200 N=N+1
15 REM R=A(K+2):A(K+4)=A(K+1):A(K+1)=0.5D0*(A(K)+A(K+1)):A(K+3)=A(K+1)
16 REM CALL DQ612(A(K),A(K+1),G,A(K+2)):K=K+3:CALL DQ612(A(K),A(K+1),G,A(K+2))
17 REM RR=A(K-1)+A(K+2):IF (DABS(R-RR).GT.EPS) GOTO 100:RES=RES+RR:K=K-6
18 REM IF(K.GT.0) GOTO 200:RETURN:900 KK=K+2:WRITE(6,910) (A(I),I=1,KK):910 FORMAT(I
19 REM STOP:END
20 REM SUBROUTINE INTANY(XL,XU,G,RES,EPS,N,A,NAUX)
21 REM LO MISMO QUE LA SUBROUTINE JNTANY CAMBIANDO DQ612 POR DQ68
22 REM STOP:END
23 REM FUNCTION FUNC(P1):IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z):INTEGER RB:REAL*8 FUNC:COMMON,X
24 REM COMMON R8:IF(R8.EQ.1)GOTO 76:IF (R8.EQ.2)GOTO 78
25 REM 76 R4=((P1**2+P1*X-D**2)/DSQRT((P1**2-D**2)*((P1+X)**2-D**2)))*(1/(1+DEXP(P1)))
26 REM FUNC=R4/(1+DEXP(-(P1+X))):RETURN
27 REM 78 P2=DABS(P1*(P1X)/DSQRT((P1**2-D**2)*((P1+X)**2-D**2)))*(1-(D**2/(P1*(P1+X))))
28 REM FUNC=P2*(1/((DEXP(P1)+1)*(DEXP(-(P1+X))+1))):RETURN:END
29 REM SUBROUTINE GX:IMPLICIT REAL *8(A-H,O-Z):IMPLICIT REAL *8(L):INTEGER R9
30 REM COMMON D,X:COMMON/PEPE/S,F(501),H(501),G(501),L(501):R9=1:Y=2*X
31 REM G(R9)=(X**4)*(DEXP(Y)/(DEXP(X)-1)**3)
32 REM N=1:L(N)=G(N)/(2*F(N)+H(N)):RETURN:END
33 REM
34 REM
35 REM LA DIMENSION DE LOS VECTORES DEL COMMON/PEPE/NO ES NECESARIA,BASTARIA CON DIM 2

```

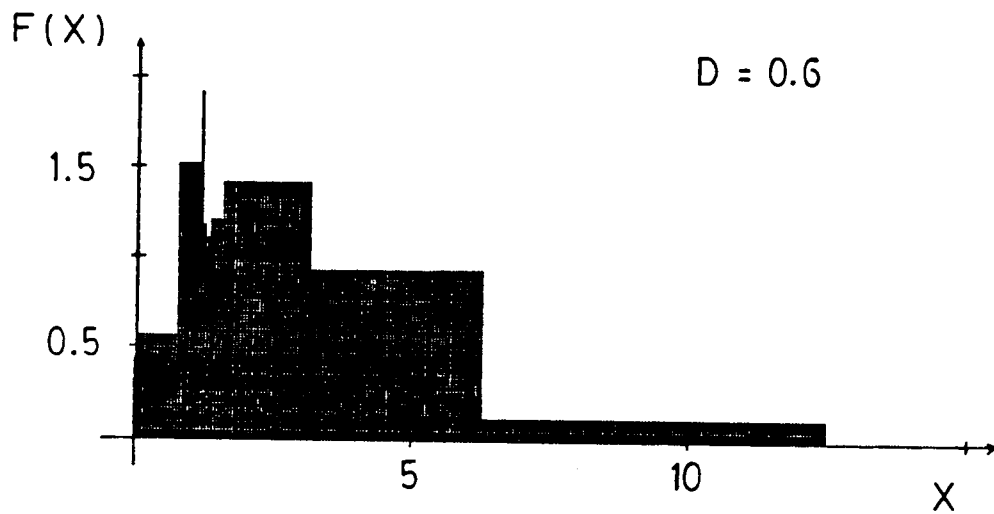
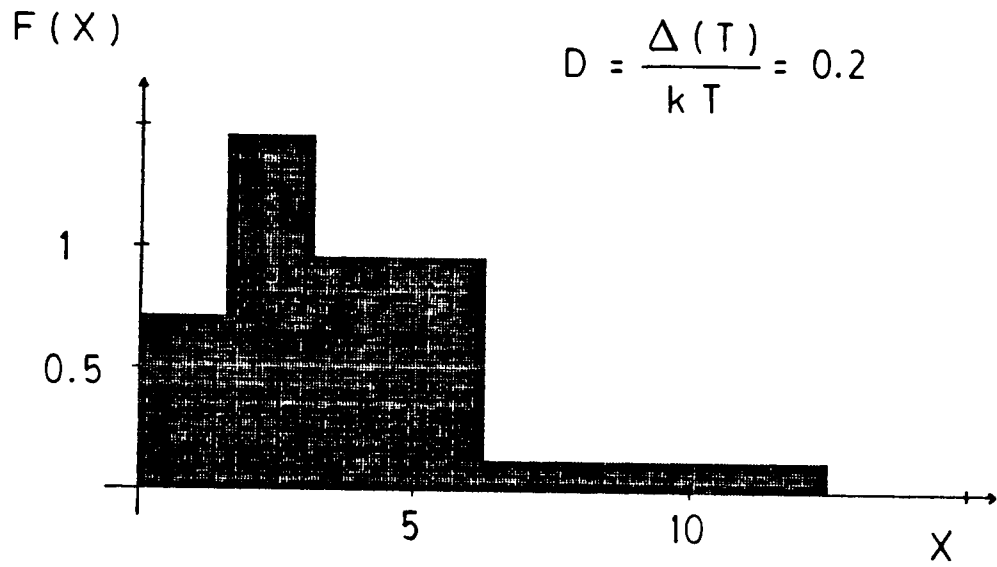


Fig. I 1 : Histogramas obtenidos de la integración numérica de  $F(x)$  ( fórmula I.3 )

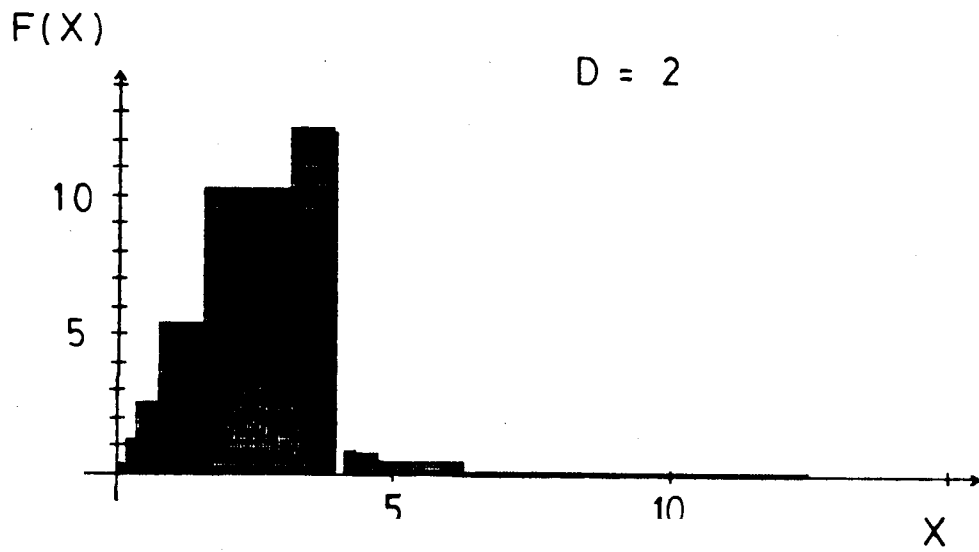
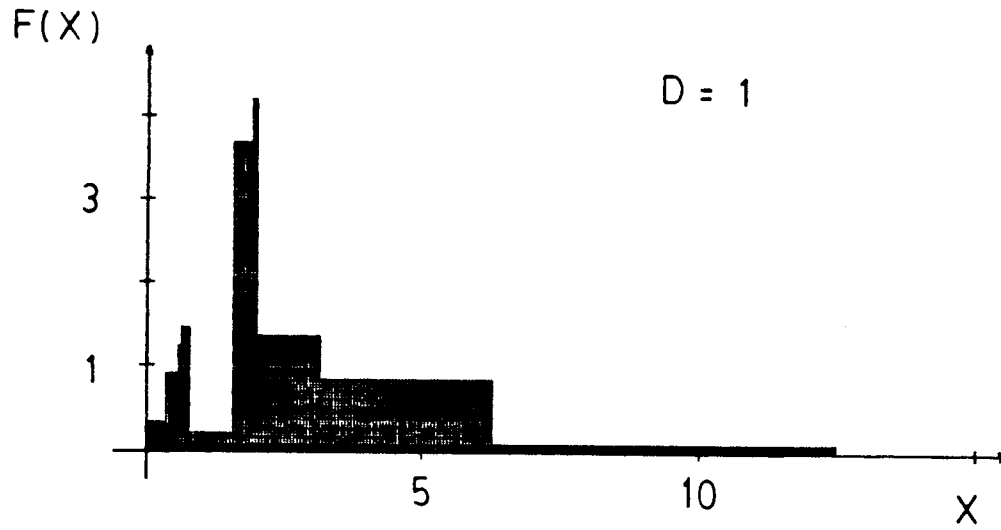
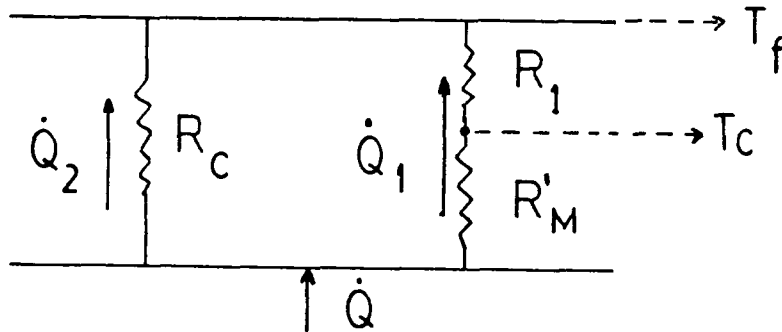


Fig. I 2 : Idem que la anterior para otros valores de D

APENDICE IICircuito térmico

El circuito térmico dado por el montaje experimental de las muestras (fig. 3) es el siguiente:



donde  $T_f$  es la temperatura (fría) del baño,  $\dot{Q}$  el flujo de calor introducido por el calefactor,  $R'_M$  es la resistencia térmica de las muestras que se encuentran entre el calefactor (  $\approx 70 \Omega$  ) y el termómetro de carbón.  $R_1$  es la suma de dos resistencias térmicas en paralelo ya que del termómetro salen dos cables que se conectan en el baño y las cintas amorfas.

$$R_1 = \frac{R_M \cdot R_C}{R_M + R_C}$$

$R_M$  es la resistencia térmica de las muestras entre los dos termómetros y  $R_C$  la resistencia de los cables (es aproximadamente igual al par que sale del calefactor, ver fig. 3).

Debido a que  $R'_M \lesssim \frac{1}{5} R_M$ , no es posible despreciarla, por lo tanto para obtener la conductividad en paralelo verdadera ( $1/R_C$ ) tuvimos que hacer dos experimentos. Uno midiendo con el montaje indicado en fig. 3, donde  $R_1$  está dada por la fórmula anterior. En otro experimento cortamos las cintas de tal manera que  $R_1 = R_C$ .

La resolución del circuito térmico nos da la siguiente relación:

$$\frac{\dot{Q}}{\Delta T} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_C} + \frac{R'_M}{R_1 R_C} \quad \{\text{II.1}\}$$

Necesitamos conocer  $R_C$  en función de  $T$ ; con este dato, en cada medición al conocer  $\dot{Q} / \Delta T$  y usando { II.1 } obtenemos  $R'_M$  en función de  $T$ .

Con los dos experimentos anteriores resolvemos un sistema de dos ecuaciones con las incógnitas  $R_C$  y  $R'_M$ , y con los datos  $\dot{Q} / \Delta T$  de cada medición despejamos  $R_C$ .

En la fig. II.1 graficamos  $1/R_C$ , la conductancia en paralelo debido al par de cables de manganina plomeada ( $\varnothing \approx 0.05\text{mm}$ ) La pendiente por debajo de  $\sim 6\text{K}$  es próxima a 3, lo que indica la pérdida de conducción térmica por el plomo y un camino libre medio de fonones constante, para la manganina (debido posiblemente a scattering con las paredes).

El calefactor conectado a las muestras era de manganina ( $\varnothing \approx 0.05 \text{ mm.}$ ) con una masa total  $\approx 14 \text{ mg.}$ , pegado sobre Mylar plateado. Este, conjuntamente con el termómetro de Carbón, se despegaban (se usaba grasa Apiezon N) del Mylar en el cual estaban pegadas con 7031 las cintas, para los tratamientos térmicos.

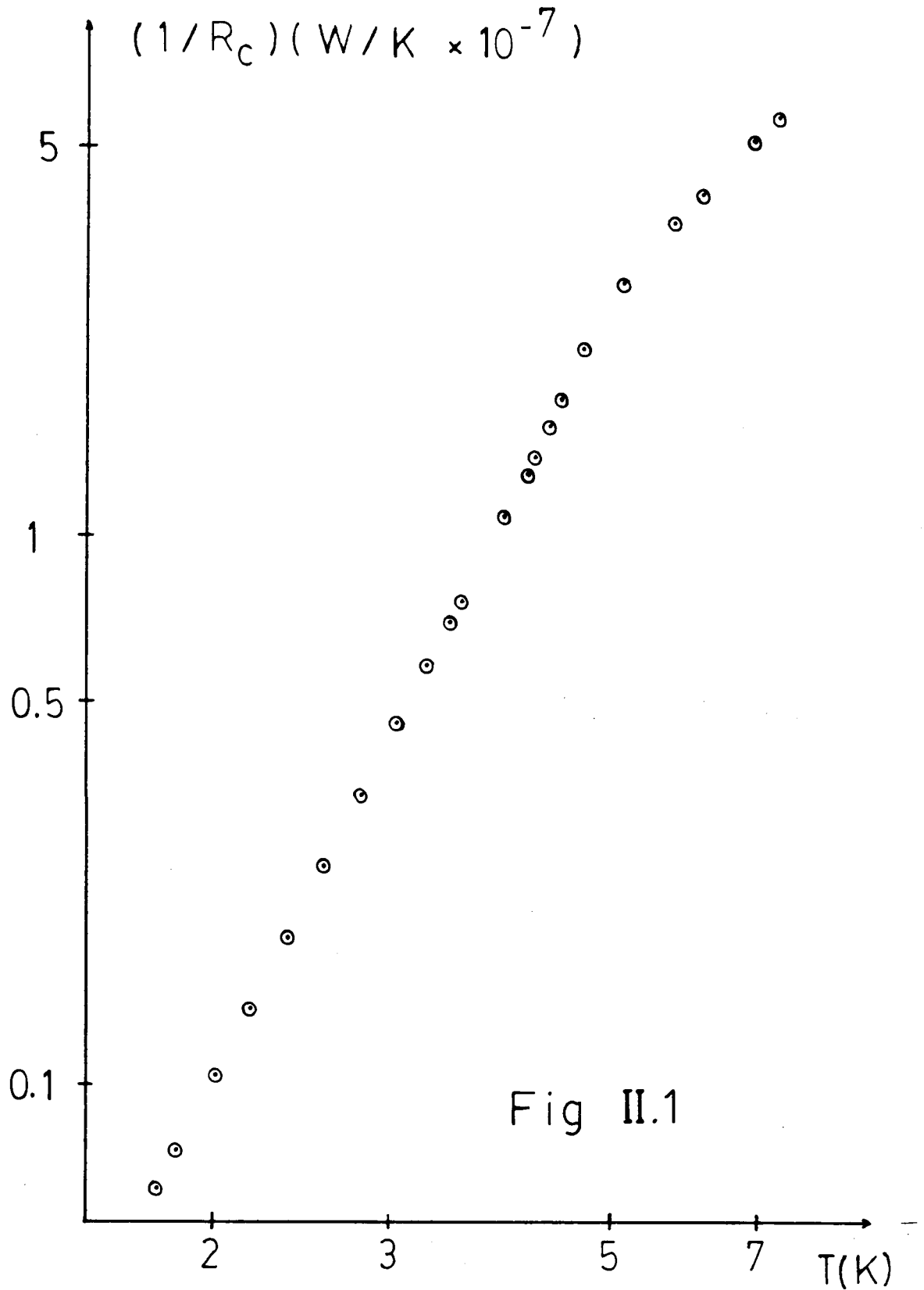
El tiempo necesario para que el sistema llegue a equilibrio al entregarle calor,  $T_c$  fija, era de 10 a 20 minutos, según la temperatura.

### Termometría:

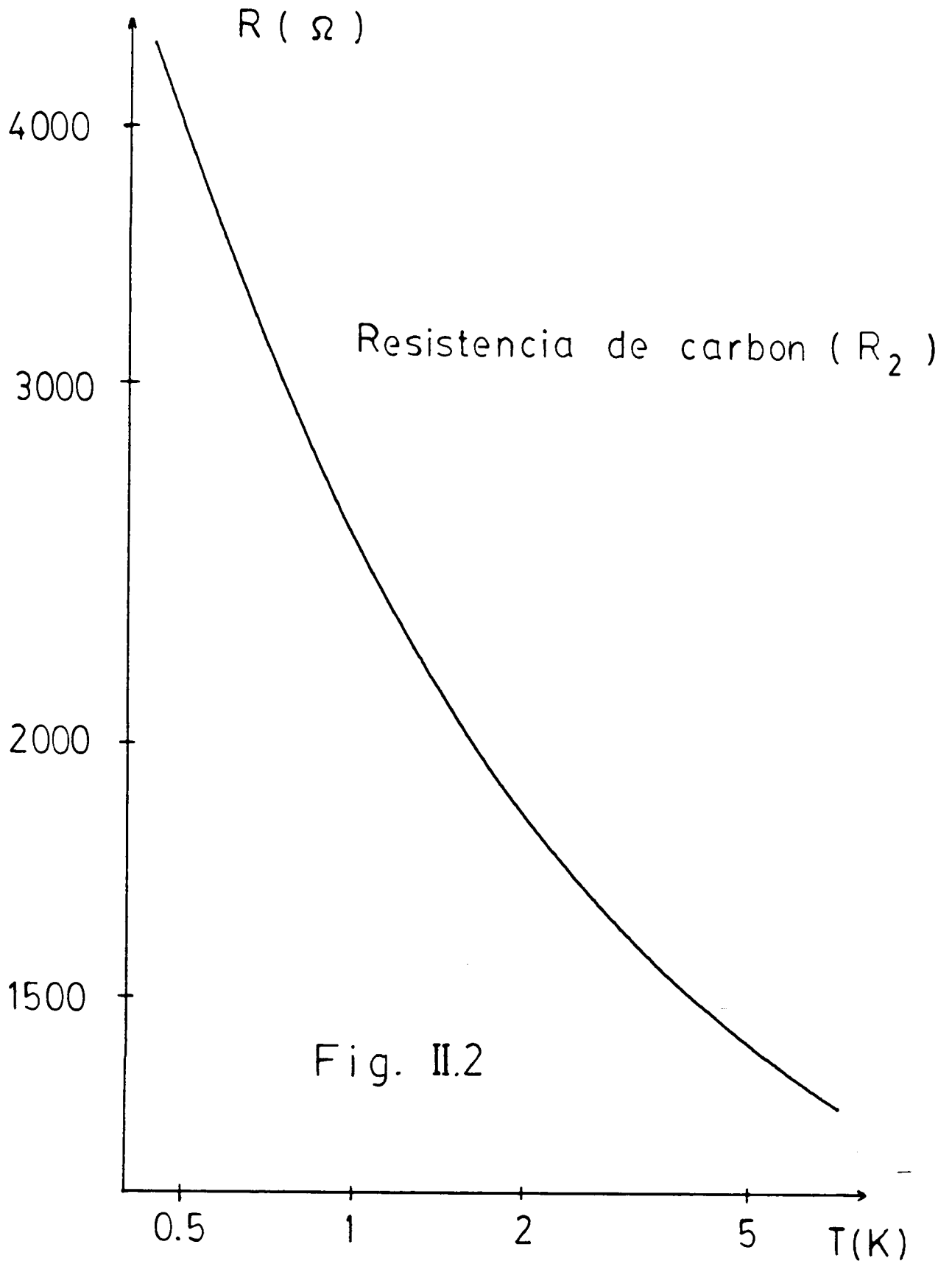
Los termómetros usados fueron: para el baño uno de Ge CR 100 de Cryocal con una resistencia de  $\sim 70 \Omega$  a  $10\text{K}$ . En general a este termómetro se lo usaba como referencia para calibrar en cada experimento la resistencia de carbón conectada térmicamente con las muestras.

Se utilizó como termómetro de Carbón una lámina de 200  $\mu\text{m}$  obtenida a partir de una resistencia de Carbón Sp eer de 230  $\Omega$  nominales y 1/4 watt , cuyo peso era de 14 mg .

En la fig. II.2 se encuentra la curva de calibración de la resistencia de carbón . Esta curva se la usaba como referencia ya que en cada experimento , la resistencia presentaba corrimientos paralelos del ordne de 5 a 10  $\Omega$  como máximo .



Conductancia térmica en paralelo de un par de alambres de manganina plomeada (ver montaje fig. 3).



Curva de la calibración del termómetro de Carbón usado en el montaje diagramado en fig. 3 .

APENDICE IIICircuito eléctrico y programa de adquisición de datos.

En la fig. III.1 se encuentra el diagrama del circuito eléctrico usado. El programa, listado en las siguientes páginas, comanda vía una interfase IEEE488 dos voltímetros digitales. Uno de ellos (H-P) usado para obtener I y V del calefactor de la muestra y el otro (Keitley) mide la salida del Lock-In conectado al puente de resistencias. Una vez interpolado el valor de las resistencias  $R_b$  (resistencia de Ge) y  $R_2$  (resistencia de carbón) entre dos valores cercanos al cero del puente, usamos dos subrutinas: "Derint 1" y "Derint 2" para interpolar el valor de T correspondiente. Estas subrutinas usan el método de "splines" cúbicos, para lo cual se introducen puntos fijos de la calibración original. Especial cuidado hay que tener con el uso de este tipo de interpolación, ya que la curva continua así obtenida pasa por los puntos originales. Se debe evitar puntos fijos que no se mantengan dentro de una curva suave. Desviaciones del orden de 5 mk producen "lomos" y "depresiones" en la curva de conductividad térmica. Esta sensibilidad se debe a que en el cálculo de  $\kappa$  se está usando la pendiente de la curva de calibración R vs. T.

A continuación se darán algunos detalles del programa usado. Desde la línea 3 hasta 20 y 21 a 38 se encuentran los cálculos preliminares para usar las subrutinas "Derint 1" y "Derint 2" (programa base obtenido del "General Utility Routines H-P 9825"). En estas partes se usan los vectores  $X [ ]$ ,  $Y [ ]$  ( $R_b, T$ )(\*). Una vez obtenido el valor de T, se calcula la  $R_c$  para llegar a una temperatura un 5% mayor y poder fijar la potencia necesaria para el salto  $\Delta T$  requerido. Desde la línea 44 hasta 67 se encuentra el "loop" principal de medición. Las subrutinas "init", "dvm", "rdvm" son para inicializar la interfase y medir con el voltímetro H-P. La subrutina "ampl AC"

obtiene el promedio y la desviación standar de una serie de valores dispuestos en el vector  $V [ ]$ .

Las demás subrutinas se usan para interpolación, medición y grabación de los datos obtenidos.

(\*) y  $K [ ]$  ,  $L [ ]$  ( $R_2$  ,  $T$ ) .

Fig III.1.

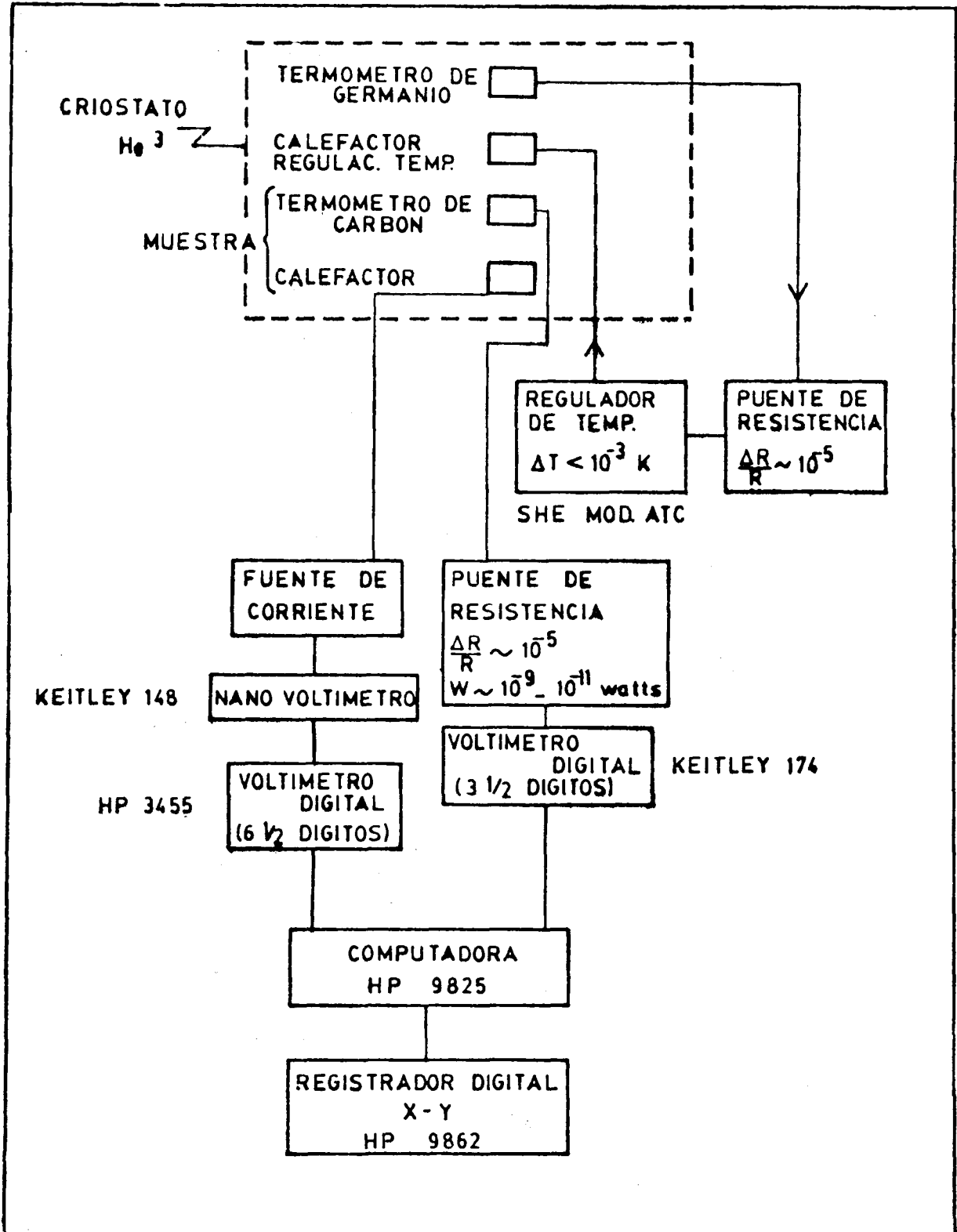


Diagrama del circuito electrónico usado para la adquisición de los datos de conductividad térmica .

```

0: dim X[106];
  Y[106],R[10];
  C[10],H[10];
  I[10],T[2],V[50];
  K[85],L[85]
1: dim U[2]
2: trk 1;ldf 37;
  X[*],Y[*];ldf
  41,K[*],L[*]
3: 1+M;1e-6+E;
  106+N;dim D[M];
  1+r19;1e-6+r20;
  dim W[r19];85+r
  18
4: cfa 3;if M>N;
  dim B[M];ato +2
5: dim B[N]
6: dim S[N],G[N-
  1];1+I
7: if (I+1+I)>N-
  1;ato +3
8: .5(X[I]-X[I-
  1]+X)/(X[I+1]-
  X[I-1]+H)+B[I]
9: 2(((Y[I+1]-
  Y[I])/(X[I+1]-
  X[I])-(Y[I]-
  Y[I-1])/X)/H+T)
  +S[I];3T+G[I];
  ato -2
10: 0+S[I]+S[N];
  8-4r3+W
11: 0+U;2+I
12: W(-S[I]-B[I]
  S[I-1]-(.5-B[I]
  )S[I+1]+G[I])+T
13: if (abs(T)+H
  )>U;H+U
14: S[I]+T+S[I]
15: if I#N-1;1+
  1+I;ato -3
16: if U>=E;ato
  -5
17: 0+I
18: if (I+1+I)>N
  -1;ato +2
19: (S[I+1]-S[I]
  )/(X[I+1]-X[I]
  )+G[I];ato -1
20: if M=0;sto
21: cfa 3;if
  r19>r18;dim
  Z[r19];ato +2
22: dim Z[r18]
23: dim A[r18];
  E[r18-1];1+I
24: if (I+1+I)>r
  18-1;ato +4
25: .5(K[I]-K[I-
  1]+r23)/(K[I+
  1]-K[I-1]+r22)+
  Z[I]
26: 2(((L[I+1]-
  L[I])/(K[I+1]-
  K[I])-(L[I]-
  L[I-1])/r23)/
  r22+r24)+A[I]
27: 3r24+E[I];
  ato -3
28: 0+A[I]+A[r18
  ];8-4r3+r26
29: 0+r25;2+I
30: r26(-A[I]-
  Z[I])A[I-1]-(.5-
  Z[I])A[I+1]+
  E[I];r24
31: if (abs(r24)
  +r22)>r25;r22+r
  25
32: A[I]+r24+A[I
  ]
33: if I#r18-1;
  1+1+I;ato -3
34: if r25>=r20;
  ato -5
35: 0+I
36: if (I+1+I)>r
  18-1;ato +2
37: (A[I+1]-A[I]
  )/(K[I+1]-K[I]
  )+E[I];ato -1
38: if r19=0;
  sto
39: cll 'init'
40: cll 'dvm'(1,
  7,0,1)
41: wrt 730,"T1M
  6"
42: cll 'sc1'
43: 1+0;.5+r15;
  ent "Resis Cole
  f",r14,"ave
  resta aR2",r50
44: dsp "se pued
  e comenzar?";
  sto ifxd 2
45: fxd 2;asb
  "Erreuno"
46: beepient
  "Rb",R[0];B+C10
  ];prt "Rb=";
  R[0],R2",C[0];
  R[0]+T[1]+r17
47: C[0]-r50+U[1
  ];asb "Derint1"
48: asb "Derint2
  "
49: fxd 4;prt
  "Tb=",B[1],"Tf=
  ",Z[1];B[1]+r11
  +r5;Z[1]+r16;
  asb "In"
50: dsp "pon
  R2c=",0+r50,
  "T2c=",Z[1];
  sto
51: wrt 722,"T1"
  ;ent "ajustar
  0;ranço en mv
  para I",r44
52: wrt 722,"T3"
  ;sto
53: asb "Pot"
54: 0+H[0];flt
  3;prt "POTEN=",
  H[0],"VOLTS=";
  r10;fxd 3
55: asb "Erreuno
  "
56: 0+I[0];prt
  "R2c=",I[0];
  I[0]-r50+U[1]
57: asb "Derint2
  "
58: plt ln((Z[1]
  +r16)/2),ln(H[0
  ]/(Z[1]-r16));
  pen;pac iflt 3
59: prt "K=";
  H[0]/(Z[1]-r16)
60: fxd 3;prt
  "Tn=",Z[1]+
  r16)/2,"Del",
  (Z[1]-r16)*1000
61: 0+1+0;r5+2+L
62: if 0>10;asb
  "Gro"
63: L+r15+L;rL+r
  3
64: beepiwait
  250;beep;prt "*"
  *****"ifxd
  0;prt 0
65: trk 0;rcw 7
66: ato 45
67: end
68: "init":
69: if p0=0;rem
  7;clr 7
70: fwt 9;fidev
  "clk",708+p8,
  "ctr",725+p9,
  "dvm",722+p10,
  "ptr",715+p11
71: dev "scn";
  709+p12,"scn1",
  710+p13,"scn2",
  711+p14,"scn3",
  712+p15
72: dev "Keit";
  730+p16;8+p7
73: wtb p07;rds(
  7;p3,p4,p5)+p6;
  r0+2+(p7-8)bit(
  2;p5)+r0;1+p7+
  7

```

```

74: if p7<17;
   ato -1
75: wtb "ptr.9",
   27,69
76: ret
77: "dvm":
78: 0+p5;fmt 9,
   f;clr "dvm";
   wrt "dvm.9",
   "T3"
79: if p1<1 or
   p1>5;1+p5;1+p1
80: if p2<1 or
   p2>7;p5+2+p5;
   7+p2
81: if p3<0 or
   p3>1;p5+4+p5;
   0+p3
82: if p4<0 or
   p4>1;p5+8+p5;
   0+p4
83: if fmt 9,"F",
   f1.0,"R",f1.0,
   "H",f1.0,"D",
   f1.0
84: wrt "dvm.9",
   int(p1),int(p2)
   ,int(p3),int(p4
   )
85: ret
86: "rdvm":
87: tra "dvm";
   fmt 9,f;red
   "dvm.9",p1
88: ret p1
89: "amp1AC":
90: -(1e10+p5)+p
   4;1+p6;0+p2+p3
91: p2+V[p6]V[p6
   ]+p2
92: p3+V[p6]+p3
93: if V[p6]>p4;
   V[p6]+p4
94: if V[p6]<p5;
   V[p6]+p5
95: if (1+p6+p6)
   <=p1;ato -4
96: r(p2/p1)+p2;
   p3/p1+p3;ret
97: "scl":
98: dsp "PLOTTER
   READY?";stp
99: .693+r28;
   1.946+r29;1.253
   +r30
100: -16.81+r31;
   -12.21+r32;4.6+
   r33
101: 0+D
102: 1+K
103: fxd D;r29-
   r28+r34;r32-
   r31+r35
104: scl r28-
   .4r34,r29+.1r34
   ,r31-.4r35,r32+
   .1r35
105: axe r28,
   r31,r30,r33;
   r28+r30+Z
106: ltr Z,r31-
   .25r35,222;lbl
   Z;Z+r30+Z;if
   Z<=r29;ato +0
107: ltr r28+
   r30,r31-.4r35,
   331
108: r31+r33+Z;
   fxd K
109: ltr r28-
   .25r34,Z,221;
   lbl Z;Z+r33+Z;
   if Z<=r32;ato +
   0
110: ltr r28-
   .3r34,r31+r33,
   332
111: ltr r28,r31
112: ret
113: "Derint1":i
   f M=0;ato +13
114: 0+J
115: if (J+1+J)>
   M;ato +11
116: 1+I;if (T[U
   ]+T)>=X[I];ato
   +2
117: sfa 3;dsp
   "ARG OUT OF
   BOUND";ret
118: if (I+1+I)>
   N;ato -1
119: if T>X[I];
   ato -1
120: I-1+I
121: T[U]-X[I]+H
   ;T[U]-X[I+1]+T;
   HT+X
122: S[I]+HG[I]+
   S
123: (1/6+Z)(S[I
   ]+S[I+1]+S)+U
124: ((Y[I+1]-
   Y[I])/(X[I+1]-
   X[I])+W)H+Y[I]+
   XU+B[U]
125: W+(H+T)U+
   ZXG[I]+D[U];
   ato -10
126: 0+I+G
127: if (I+1+I)>
   N-1;ret
128: A+(.5(X[I+
   1]-X[I]+H)(Y[I]
   +Y[I+1])-(1/
   24)H+3(S[I]+
   S[I+1]))+A;ato
   -1
129: "Derint2":i
   f r19=0;ato +13
130: 0+J
131: if (J+1+J)>
   r19;ato +11
132: 1+I;if (U[U
   ]+r24)>=K[I];
   ato +2
133: sfa 3;dsp
   "ARG OUT OF
   BOUND";ret
134: if (I+1+I)>
   r18;ato -1
135: if r24>K[I]
   ;ato -1
136: I-1+I
137: U[U]-K[I]+r
   22;U[U]-K[I+
   1]+r24;r22+r24+
   r23
138: A[I]+r22E[I
   ]+r36
139: (1/6+r27)(A
   [I]+A[I+1]+r36)
   +r25
140: ((L[I+1]-
   L[I])/(K[I+1]-
   K[I])+r26)r22+
   L[I]+r23r25+Z[U
   ]
141: r26+(r22+
   r24)r25+r27r23E
   [I]+W[U];ato -
   10
142: 0+I+r21
143: if (I+1+1)>
   r18-1;ret
144: r21+(.5(K[I
   +1]-K[I]+r22)(L
   [I+1]+L[I])-(1/
   24)r22+3(A[I]+
   A[I+1]))+r21
145: ato -2
146: "Inter":U[U
   ]+r7
147: for 0=r7
   to (1/2)r7 by
   .002r7
148: 0+U[U];sfb
   "Derint2"
149: if Z[U]>=U[

```

```

21: jmp 2
150: next 0
151: ret
152: "Pot":for
    I=1 to 50
153: cll 'rdow'(
    V)
154: V+V[I]
155: next I
156: cll 'amplAC
    '150,S,Q)
157: 1e-3*r440+r
    10:(r440/1000)†
    2*r14*1e-6+0
158: ret
159: "Erreuna":e
    nt "R2",r1
160: for I=1 to
    20
161: red 730,V;
    V+V[I]
162: wait 250
163: next I
164: cll 'amplAC
    '(20,S,B)
165: beep;beep;
    ent "cambiarR2,
    ent R2",r2
166: for I=1 to
    20
167: red 730,V;
    V+V[I]
168: wait 250
169: next I
170: cll 'amplAC
    '(20,S,r4)
171: r1-(r2-r1)/
    (r4-B)*B+E
172: ret
173: "Ext":for
    0=r17 to (1/
    2)r17 by -.004r
    17
174: 0+T[1];asb
    "Derint1"
175: if B[1]>=r3
    ;jmp 2
176: next 0
177: 0+R;ret
178: "In":.0452[
    1]+U[2]
179: if U[2]>.1;
    .09+U[2]
180: Z[1]+U[2]+U
    [2];asb "Inter"
181: ret
182: "Gra":
183: ent "Fila
    para grabar en
    track 0",r13;
    trk 0
184: rcf r13,R[*
    ],C[*],H[*],I[*
    ];prt "*****",
    "fyle=",r13,"**
    *****"
185: for I=1 to
    10
186: 0+R[I]+C[I]
    +H[I]+I[I]
187: next I
188: 1+0
189: ret
*3518

```

REFERENCIAS

- (1) R.Zeller, R. Pohl, *Pyhs.Rev.* B4, 2029 (1971).
- (2) "Amorphous Solids, Low Temperature Properties ", Ed. by W.Phillips, *Topics in Current Physics* vol.24, Springer-Verlag (1981).
- (3) "Glassy Metals I", Ed. by H.Guntherodt y H.Beck, *Topics in Applied Physics*, vol.46, Springer-Verlag (1981).
- (4) S.Hunklinger y W. Arnold, "Physical Acustics" ed. by W. Mason y R. Thurston, vol.12, 155 (1976).
- (5) M.Zaitlin y A.Anderson, *Phys.Rev.* B12, 4475 (1975).
- (6) P.W.Anderson, B.Halperin, C.Varma, *Philos.Mag*, 25, 1 (1972).
- (7) W.Phillips, *J.Low Temp. Phys.* 7, 351 (1972).
- (8) J.Matey y A.Anderson, *J. of Non Crystall.Sol.* 23, 129 (1977).
- (9) H.v. Löhneysen, F.Steglich, *Phys.Rev.Lett* 39, 1205 (1977); *Z.Physik* B29, 89 (1978).
- (10) J.Grabner, B.Golding, R. Schutz, F.Hsu, H.Chen, *Phys.Rev. Lett.* 39, 1480 (1977)
- (11) A.Ravex, J.Lasjounias y O.Béthoux, *Solid State Commun.* 40 853 (1981).
- (12) H.v.Löhneysen, D.M. Herljch, E. Wassermann y K.Samwer, *Solid State Commun* 39, 591 (1981).
- (13) Ver por ej. "Principles of the Theory of Solids", J.M.Zimman, (Cambridge) 194, (1964).

- (14) T.Mizoguchi, T.Kudo y S.Tokayama, J. de Physique, C8-501 (1980).
- (15) J.Bardeen, G.Rickayzen y L.Tewordt, 113, 982 (1959).
- (16) Ver por ej. G. Rickayzen, "Theory of Superconductivity", Ed. R.Morshak, Interscience Monographs 14, 276 (1965) y ref. en él.
- (17) B.Mrstik y D. Gingsberg, Phys. Rev.B, 5, 1817 (1972)
- (18) C.Kittel, Phys.Rev. 75, 972 (1949).
- (19) P.Klemens, Proc.R.Soc. A208, 108 (1951), "Physics of non crystalline solids", ed. by J.Prins, 162 (1965).
- (20) J.Ziman, "Electrons and Phonons" Clarendon Press, Oxford (1960).
- (21) M.Zaitlin y A.Anderson, Phys.Rev. B 12, 4475 (1975); Phys. stat.sol. (b) 71, 323 (1974).
- (22) M.Dutta y H. Jackson, Phys. Rev. B 24, 2139 (1981).
- (23) J.Jäckle, Z. Physik 257, 212 (1972).
- (24) V.Fleurov y L. Trakhtenberg, Sol.State Commun 44, 187 (1982).
- (25) W.Arnold, P.Doussineau, Ch.Frénois y A.Levelut, J.Physique Lettres 42, L-289 (1981).
- (26) C.Kittel, "Quantum Theory of Solids" (John Wiley & Sons, 1963).
- (27) A.Pippard, Phil.Mag.46, 1104 (1955).
- (28) P.Lindenfeld y W. Pennebaker, Phys.Rev. 127, 1881 (1962) -
- (29) P.Esquinazi, M.E. de la Cruz y F. de la Cruz, Physica 108 B, 1215 (1981); R.Arce, F. de la Cruz y P. Esquinazi, Physica 108B, 1253 (1981).

- (30) Neil Callwood, publicación interna. Centro de Cómputos - CAB - BARILOCHE
- (31) Ver por ejemplo M.Sadosky, "Cálculo numérico y gráfico", ed. Librería del Colegio, 257 (1973).
- (32) Agradecemos a Neil Callwood por su colaboración en el programa de cálculo.
- (33) J.Kästner, H.v.Löhneysen, M.Platte y K. Samwer, en Proceedings of the Conference on Metallic Glasses: Science and Technology, Budapest, 1980 (no publicado).
- (34) K.Samwer y H.v.Löhneysen, Phys.Rev. B26,107 (1982).
- (35) B.Daudin, Solid State Commun. 37, 149 (1981).
- (36) R.Arce , Tesis de Doctorado, Instituto Baseiro, S.C.Bari-loche (1982).
- (37) M.Cohen y G.Grest, Phys.Rev. Lett. 45, 1271 (1980).
- (38) R.Harris y L.Lewis, Phys.Rev. B 25, 4997 (1982).
- (39) J.Riess y R. Maynard, Phys.Lett. 79A, 334 (1980).
- (40) G.Vujicic, V.Aksenov, N.Plakida y S. Stamenkovic, Phys. Lett. 73A, 439 (1979).
- (41) J.Guimpell, Trabajo especial de Licenciatura, Inst. Baseiro. S.C.Bari-loche (1981) (publicación interna).
- (42) C.Choy y D. Greig, J.Phys. C., Sol. State Phys. 8, 3121 (1975).
- (43) W.Little, Can.J. Phys. 37, 334 (1959).

# 6

CORRIENTES CRITICAS SUPERCONDUCTORAS Y FUERZAS DE ANCLAJE EN EL SISTEMA AMORFO  $\text{La}_{70} \text{Cu}_{30}$  . SU EVOLUCION CON TRATAMIENTOS TERMICOS .

*" Es de esperar que estos nuevos resultados contribuyan a fijar ideas para una descripción que englobe las variaciones de todas las demás propiedades "*

P.E. , " El optimista inocente " unpublished .

## INTRODUCCION

El sistema amorfo  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  tiene características particulares en cuanto a su evolución estructural con recocidos. Esta evolución estructural trae aparejados cambios en la temperatura crítica superconductor, campo crítico, longitud de penetración y resistividad eléctrica. Existen evidencias de nucleación y crecimiento de centros posiblemente microcristalinos en la evolución del material amorfo inicial. Por otra parte se sabe que las corrientes críticas son sensibles a inhomogeneidades dentro de una matriz superconductor. Este hecho, sumado a la incompleta descripción que poseemos sobre la evolución, hace que nos interese en la medición de las corrientes críticas y fuerzas de "pinning". Como veremos, estas dos propiedades son sensibles a inhomogeneidades ya presentes en el material amorfo inicial, siendo además las propiedades superconductoras con mayor variación en la evolución estructural. Es de esperar que estos nuevos resultados contribuyan a fijar ideas para una descripción que englobe las variaciones de todas las demás propiedades.

### 1. CORRIENTES CRITICAS EN SUPERCONDUCTORES TIPO II

Un superconductor tipo II está caracterizado por tener una longitud de coherencia  $\xi$  menor que la longitud de penetración de campo magnético  $\lambda$ . Este hecho hace que la energía de superficie normal-superconductor sea negativa. Para bajar la energía libre el superconductor prefiere dividirse en zonas normales y superconductoras ( $H > H_{c1}$ ). La geometría de estas zonas, llamadas vórtices, de manera simplificada, consiste en un nucleo normal de radio  $\sim \xi$ , rodeado de una zona superconductor de radio  $\sim \lambda$ . En la figura 1 se muestra la dependencia del parámetro de orden ( $f$ ) y el campo magnético ( $h$ ) en el vórtice, en función de la distancia.

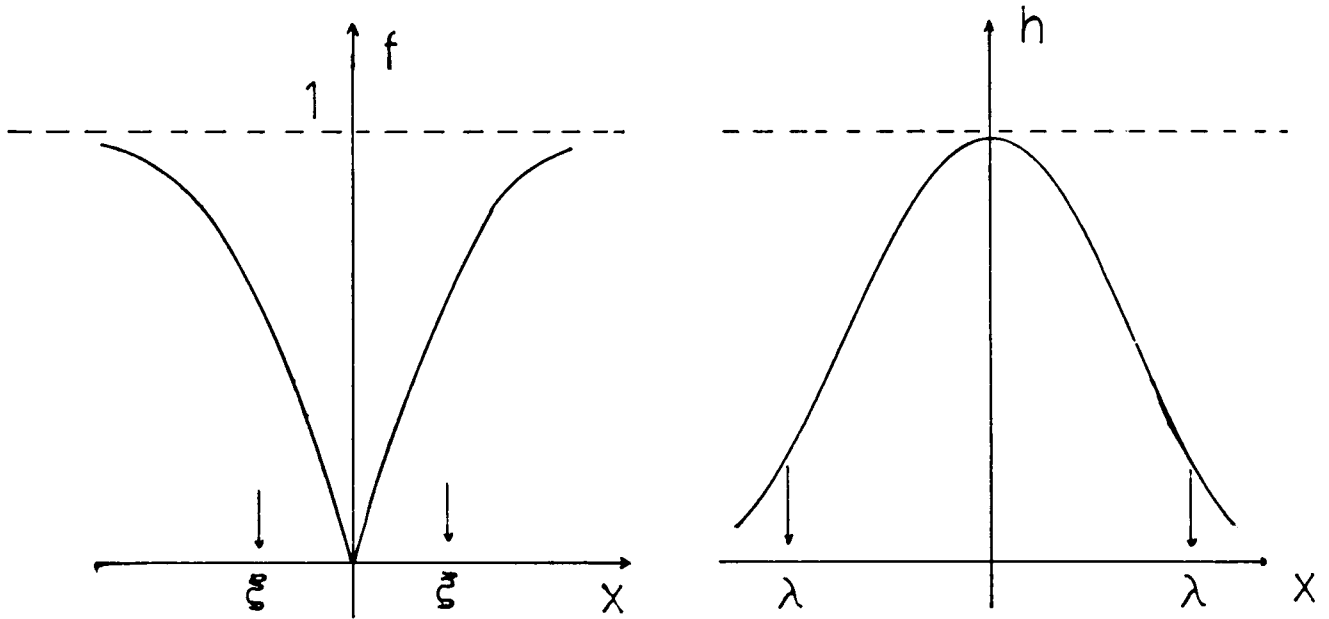


Figura 1

Cada línea de flujo magnético contiene exactamente un cuanto de flujo  $\phi_0$ . Considerando una red triangular de vórtices tenemos:  $B = n \phi_0$ , donde  $n$  es la densidad de vórtices; además  $B = 2\phi_0/\sqrt{3} a_0^2$ , donde  $a_0$  es la distancia entre vórtices.

Macroscópicamente el valor de  $B$  en el material cuando se encuentra en el estado de vórtices, es el valor medio aproximado de la variación de  $h$  dentro de éste, como se representa en la Fig. 2.

Como veremos más adelante, se necesita el valor de  $B$  en el material, dado un campo exterior aplicado  $H$  (la curva reversible  $B$  vs.  $H$  de Fig. 2). La diferencia entre el  $H$  aplicado y  $B$  para materiales con un parámetro de Landau-Ginsburg  $\kappa$  ( $= \lambda/\xi$ ) muy grande, es despreciable si  $H \gg H_{c1}$ . Esta última condición

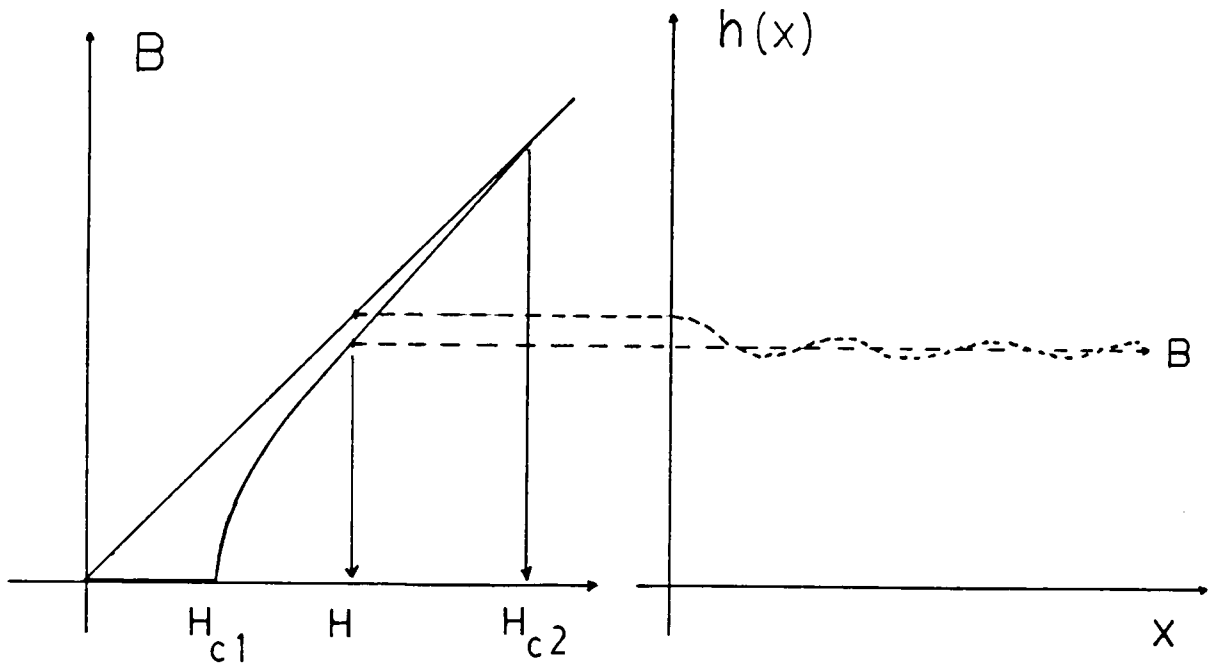


Figura 2

se satisface plenamente en nuestro caso, el campo mínimo usado es del orden de  $10 H_{c_1}$  ( $H_{c_1}^{(0)} \sim 20-40$  Gs). Basándonos en un modelo tipo London, apropiado para densidades de flujo intermedias, podremos estimar la diferencia máxima, en nuestro caso, entre B y H (Ref.1, pág. 144):

$$H = B + \frac{H_{c_1} \ln (H_{c_2} / B)}{\ln \kappa}$$

Tenemos  $t(=T/T_c)=0.84$ ,  $H = 408$  Oe,  $H_{c_2} = 3.2$  KOe,  $\kappa = 70$  y  $H_{c_1} = 2$  Oe, aplicando la fórmula anterior obtenemos  $B = 400$  Oe, o sea una diferencia del 2%.

### Movimiento de vórtices

Resumiremos lo que se observa al hacer pasar una corriente eléctrica por un material superconductor en el estado de vórtices ( $H_{c_1} < H < H_{c_2}$ ). La geometría usada es la siguiente (Fig. 3):

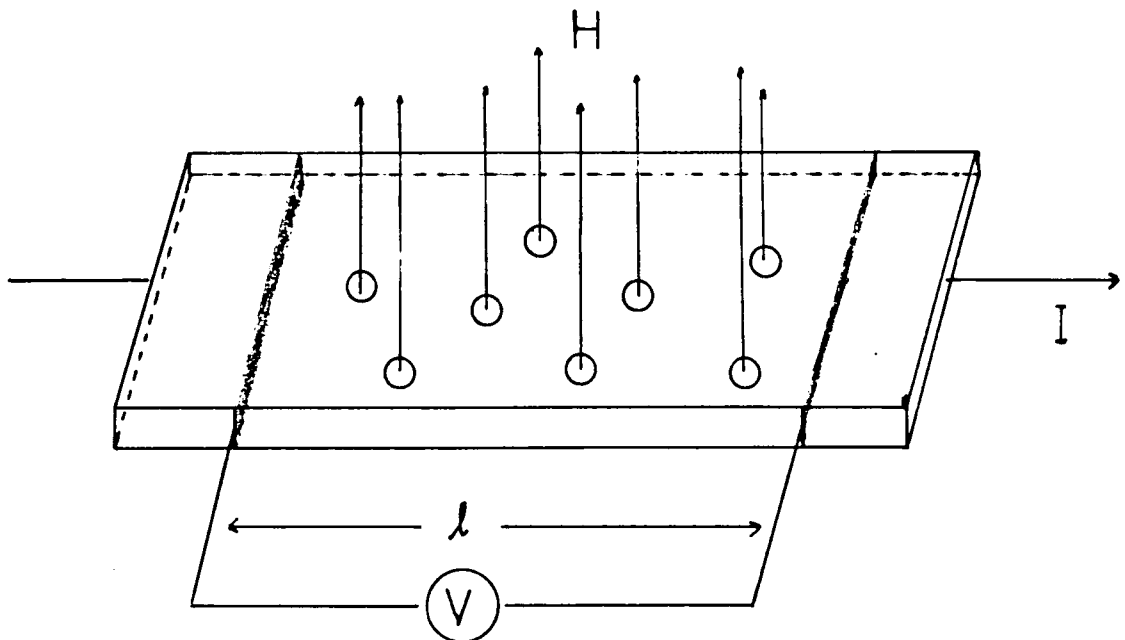


Figura 3

El campo  $H$  externo es perpendicular a la dirección de la corriente. En general existen tres zonas en la curva característica voltaje ( $V$ ) vs. corriente ( $I$ ) en un superconductor con vórtices, como se muestra en la Fig. 4:

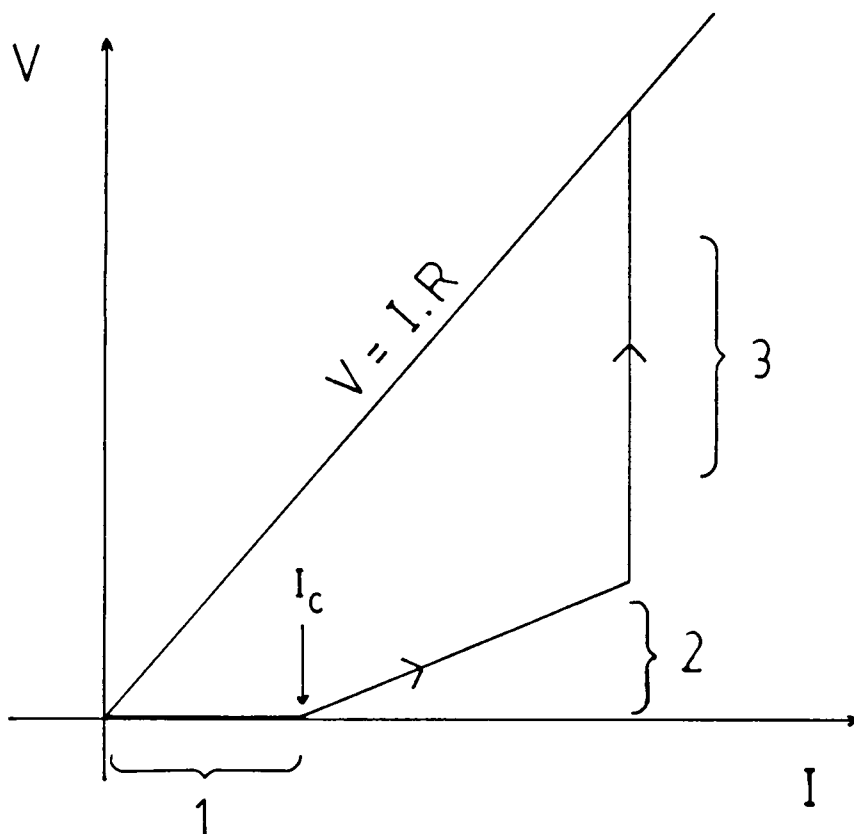


Figura 4

La primera zona corresponde al denominado "Flux Creep": movimiento de vórtices debido a saltos térmicamente activados (Ref.1, pág.99). Para corrientes mayores que una dada  $I_c$ , los vórtices se mueven debido a una fuerza de Lorentz  $\vec{B} \times \vec{J}$  ( $\vec{J}$ : densidad de corriente). Lo que se observa es un campo eléctrico derivado del movimiento de vórtices. Este campo eléctrico macroscópico viene dado por  $\vec{E} = -\vec{v} \times \vec{B}$ , donde  $\vec{v}$  es la velocidad promedio de los vórtices. Este movimiento permite medir un voltaje  $V = E \times \ell$ . El 3º régimen corresponde a un salto brusco al estado normal del material producido por un exceso de disipación de energía, producido por el movimiento de vórtices.

Nosotros nos limitaremos al estudio del 2º régimen de la curva característica, denominado "Flux Flow".

### Fuerzas de Anclaje ("Pinning")

Las fuerzas que regulan el movimiento de vórtices son:

$$\frac{\vec{J} \times \vec{B}}{c} = \vec{F}_m + \vec{F}_\eta + \vec{F}_p \quad (\text{fuerzas por unidad de volumen})$$

$\vec{F}_m = f n_s e \frac{\vec{V} \times \vec{B}}{c}$ , esta se denomina fuerza de Magnus, donde  $n_s$  es la densidad de electrones superconductores y  $f$  es un factor que en el caso de superconductores "sucios" es mucho menor que 1, este término se puede despreciar en nuestro caso (ref.2, pág. 122).

$\vec{F}_\eta = \eta(B, T) \vec{v}$ , se denomina fuerza de fricción viscosa, donde  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad.

$\vec{F}_p$  = fuerza de "pinning".

Mientras  $\vec{F}_\eta$  contiene todos los procesos disipativos, la fuerza de "pinning" resulta de una depresión local de la energía libre en la línea de flujo. Esta depresión en la energía puede venir de defectos o inhomogeneidades en el material superconductor (dislocaciones, granos normales o con diferente  $T_c$ , etc.)

Por ejemplo, si se tiene una esfera de material normal, dentro de una matriz superconductora, de diámetro  $a$  ( $< \xi$ ), la energía que gana el vórtice al estar dentro del material normal viene dada por:  $U \approx \frac{H_c^2}{8\pi} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3$ , puesto que el vórtice se encuentra en una zona donde el parámetro de orden superconductor está deprimido, y se necesita  $\frac{H_c^2}{8\pi}$  en energía (por unidad de volumen) para mantenerlo en la matriz superconductora. Si la distancia característica donde el parámetro cambia es del orden de  $\xi$ , la fuerza máxima de "pinning" será aproximadamente (no se

tiene en cuenta el efecto de proximidad)  $f_p = U/\xi$ . Este tipo de interacción se denomina de núcleo ("core") y se encuentra siempre que  $a \ll \lambda$ .

En general existen tres tipos de interacción, dependiendo de la geometría de la inhomogeneidad, parámetros superconductores y la distancia entre vórtices (Ref.1, pág.41; Ref.2, pág. 179). Estas son: interacción de núcleo, magnética y elástica. En general se observa que las fuerzas de "pinning" siguen la siguiente ley:

$$F_p(b) = C \frac{H_{c_2}^n(T) f(b)}{\kappa^m} \quad (1)$$

$F_p$  es la fuerza de "pinning" macroscópica total (suma estadística de todas las fuerzas elementales de "pinning");  $b$  es el campo magnético reducido ( $= B/B_{c_2}$ );  $C$  es una constante que dependerá del tipo de inhomogeneidad, su densidad y geometría;  $n$  y  $m$  son exponentes que están determinadas por el tipo de interacción (1,2,3).

En la literatura se encuentran desviaciones en la dependencia descrita en la fórmula 1, algunos casos son explicados mediante el efecto de proximidad entre la matriz superconductora y las inhomogeneidades (4,5,6).

Fuerzas de "pinning" pueden aparecer debido a defectos en la red de vórtices; la interacción entre vórtices es importante por lo que, bajo la influencia de una fuerza local, en el desplazamiento de una línea de flujo se deberá tener en cuenta las constantes elásticas de la red de vórtices. Sobre modelos recientes de "pinning" en superconductores, incluido amorfos, el lector deberá recurrir a las referencias 1 a 10.

## 2. DETALLES EXPERIMENTALES

### 2.1. Geometría usada

La geometría usada es la representada en figura 3, o sea que el campo externo está aplicado perpendicular a la corriente y a la superficie del material. El material es una cinta de ~ 3cm de largo, ~ 1mm de ancho y ~ 11 $\mu$ m de espesor. La longitud entre los puntos de voltaje se encuentra entre 2 a 3 cm. Los contactos se hacen con soldadura de punto usando cable de Cu # 42.

Esta disposición permite la medición directa de la fuerza de "pinning"  $F_p$ , puesto que en este caso  $\vec{F}_p = \vec{J}_c \times \vec{B}$  (MKS).

### 2.2. Sistema de medición

Para obtener  $J_c$  ( $=I_c/A$ ; A: área transversal de la cinta) es necesario medir la intensidad de corriente por el circuito de la muestra, incrementarlo paulatinamente hasta que se observe un voltaje. La rampa de corriente se hace manteniendo el campo magnético y temperatura fijos. La medición tiene las siguientes etapas:

- a) medición de  $T_c$  a  $H = I = 0$ .
- b) medición de  $H_{c2}$  ( $T^* < T_c$ ) y  $I=0$ .
- c) con  $H$  ( $< H_{c2}$  ( $T^*$ )) y  $T^*$  fijos, se incrementa la corriente hasta obtener la curva característica  $V$  vs.  $I$ . El voltaje máximo en el régimen de "flux flow" medido es de 30 $\mu$ V.
- d) se cambia el campo magnético externo y se mide la curva  $V$  vs.  $I$ .
- e) se cambia la temperatura y se repite el ciclo a partir de (b).

La medición de  $T_c$  y  $H_{c_2}(T^*)$  se hace circulando una corriente alterna ( $\sim 200$  Hz) de  $\sim 5 \mu\text{A}$ . Para la curva característica se usa corriente continua, la detección del voltaje con un nanovoltímetro. Toda la medición se realiza usando una computadora HP 9825 A, que, mediante un "scanner", permite el control de la fuente de continua, cambios del circuito (continua-alterna) y obtiene la curva característica. La medición de la corriente continua y el voltaje derivado del movimiento de vórtices se hace con dos voltímetros digitales conectados a la computadora.

Para el circuito de corriente continua se usan dos fuentes: una fuente (HP 6115 AS) controlada por una fuente programable (HP 59501 A) para corrientes que superen  $\sim 1.3$  mA. Para corrientes bajas el circuito cambia automáticamente suministrando la misma fuente programable la corriente necesaria para obtener la curva característica. Detalles del programa usado se pueden ver en el Apéndice I. Las únicas variables no controladas por la computadora son la temperatura y el campo magnético.

En la detección del voltaje en la muestra, la computadora corrige automáticamente el "offset", proveniente tanto del instrumental como por efectos termoeléctricos.

En el Apéndice II presentamos los diferentes circuitos usados.

### 3. RESULTADOS

Presentaremos parte de los resultados obtenidos de varias muestras. Con el objeto de ver la reproducibilidad entre muestras sin tratamiento térmico, mostramos los resultados obtenidos para dos muestras, A y B. En cuanto a la sistemática observada con recocidos presentamos los resultados de las muestras B y C.

### 3.1. Muestras sin tratamiento térmico

La característica interesante de las corrientes críticas es su sensibilidad a inhomogeneidades dentro de una matriz superconductora. Por lo tanto, la homogeneidad de una matriz amorfa superconductora permite tener fuerzas de "pinning" muy bajas (7). Todo nuevo material introducido en la matriz amorfa puede llegar a tener una influencia preponderante en el "pinning" de los vórtices.

Notando esto último, veremos en las proximas figuras que, mientras las propiedades superconductoras medidas resistivamente como la  $T_c$  y  $H_{c2}$ , y la resistividad eléctrica evidencian homogeneidad, las fuerzas de "pinning" tienen características particulares. Estas características particulares muestran, como veremos más adelante, dos centros de pinning diferentes.

En la Fig. 5(a) tenemos la transición superconductora ( $H=I=0$ ). El ancho de la transición, definido entre el 10 y 90% es de tan solo 10 mK. En (b) están graficadas las transiciones en  $H_{c2}$  a diferentes temperaturas. Es de notar que no se observa estructura en ninguna de estas transiciones. Por razones que quedarán claras más adelante la  $T_c$  y  $H_{c2}(T^*)$  los definimos al 1% de la transición resistiva.

En Fig. 6 mostramos las curvas características  $V$  vs.  $I$  para  $t(=T/T_c) = 0.885$  a diferentes campos magnéticos. Usando estas curvas se obtiene la corriente crítica. En la literatura existen diferentes definiciones de  $I_c$ ; la más común es definida a  $V=1\mu V$ , o bien extrapolando la parte lineal del "flux flow" a  $V=0$ . En nuestro caso las dos definiciones dan lo mismo, a fines prácticos. Los resultados de  $F_p$  no cambian esencialmente si se define  $I_c$  aún a  $V=6\mu V$ . En la Fig. 7 se grafican los valores de  $I_c$  (mA) vs. el campo magnético aplicado  $H$  (K Gs) para diferentes temperaturas.

La definición de  $H_{c2}$  es importante puesto que diferencias notables (mayor que el 5%) del verdadero pueden cambiar la forma de  $F_p$  vs.  $b$ , dependencia fundamental para poder comparar con los modelos teóricos existentes.

TABLA I

Datos de la muestra A ( sin tratamiento térmico )

$$T_c = 3.673 \text{ K}$$

$$\Delta T_c = 9.6 \text{ mK}$$

$$\frac{\Delta H_{c2}}{\Delta T} = - 23.1 \text{ KGs/K}$$

$$\frac{R(4)}{R(300)} = 1.022$$

Longitud entre los contactos de voltaje ; 2.6 cm

T(K)	t	H <sub>c2</sub> (KGs)	F <sub>p</sub> (b=0.5) (N/m <sup>3</sup> )
3.539	0.964	3.0	2.5 x 10 <sup>4</sup>
3.39	0.923	6.34	1.23 x 10 <sup>5</sup>
3.252	0.885	9.59	2.88 x 10 <sup>5</sup>
3.085	0.84	13.7	6.24 x 10 <sup>5</sup>

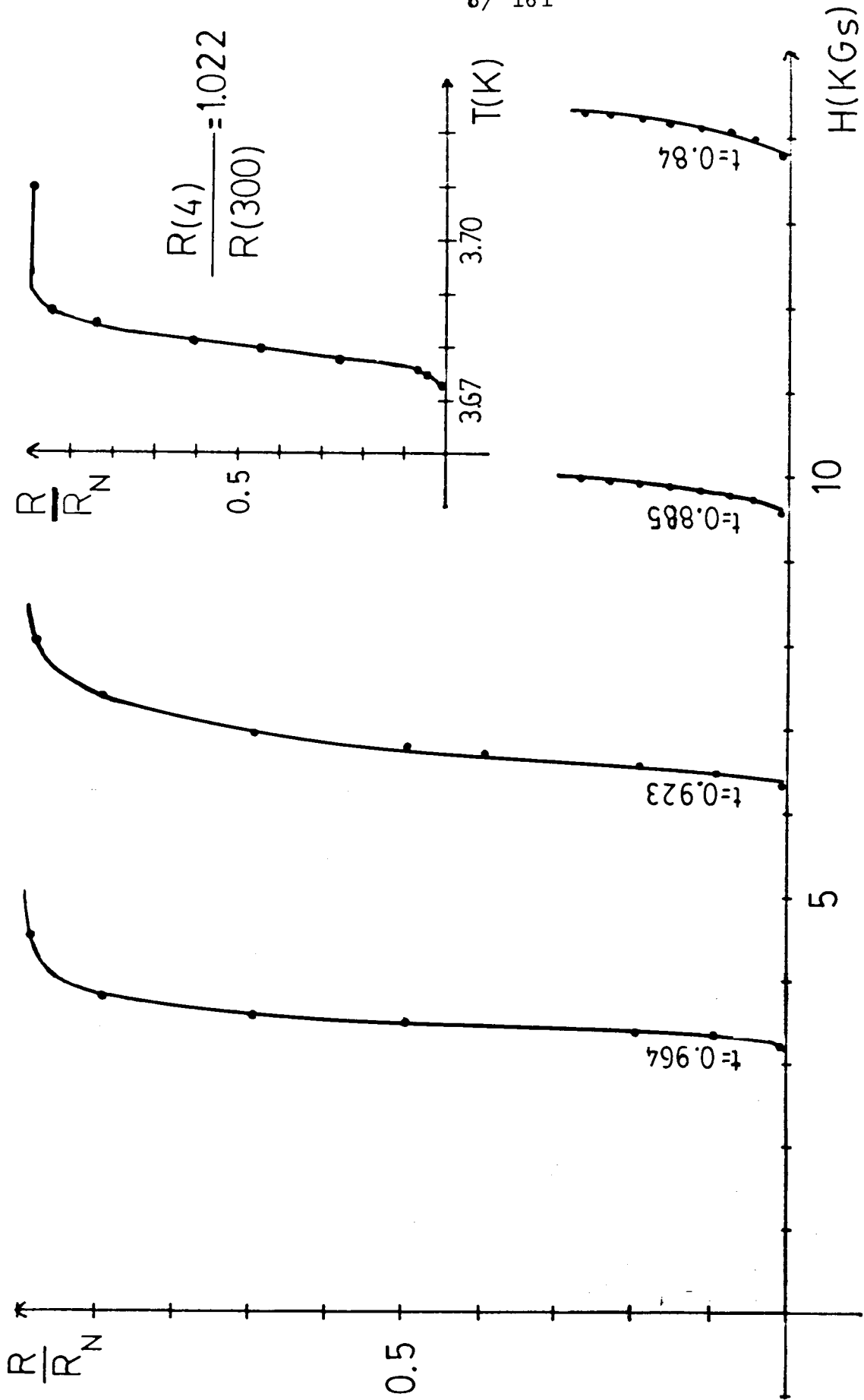


Fig. 5 : transiciones resistivas en  $H_{c2}$  y  $T_c$  para la muestra A ( sin tratamiento )

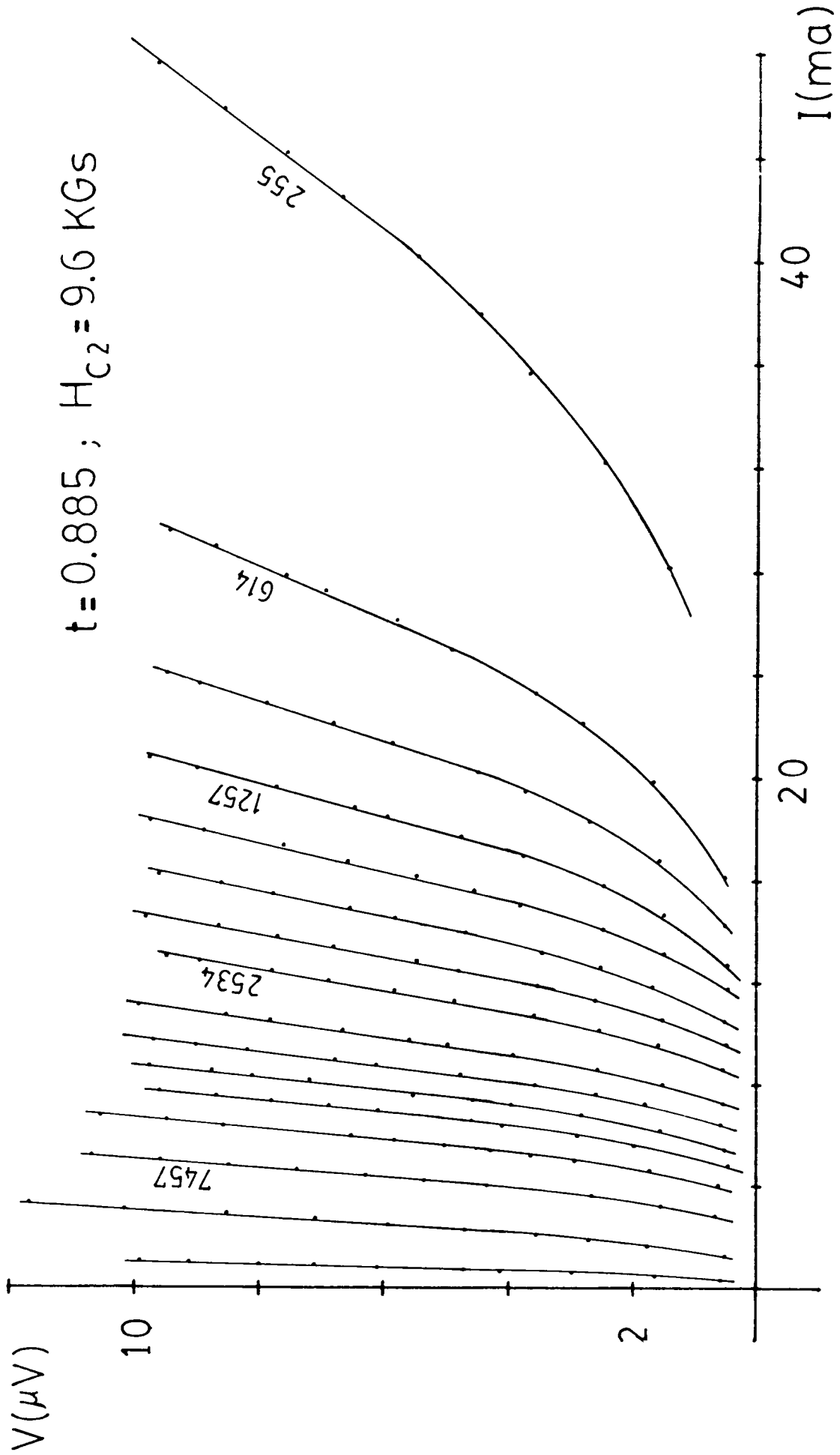


Fig. 6 : Curvas características . En algunas se encuentra el campo magnético aplicado en Gs. ( muestra A )

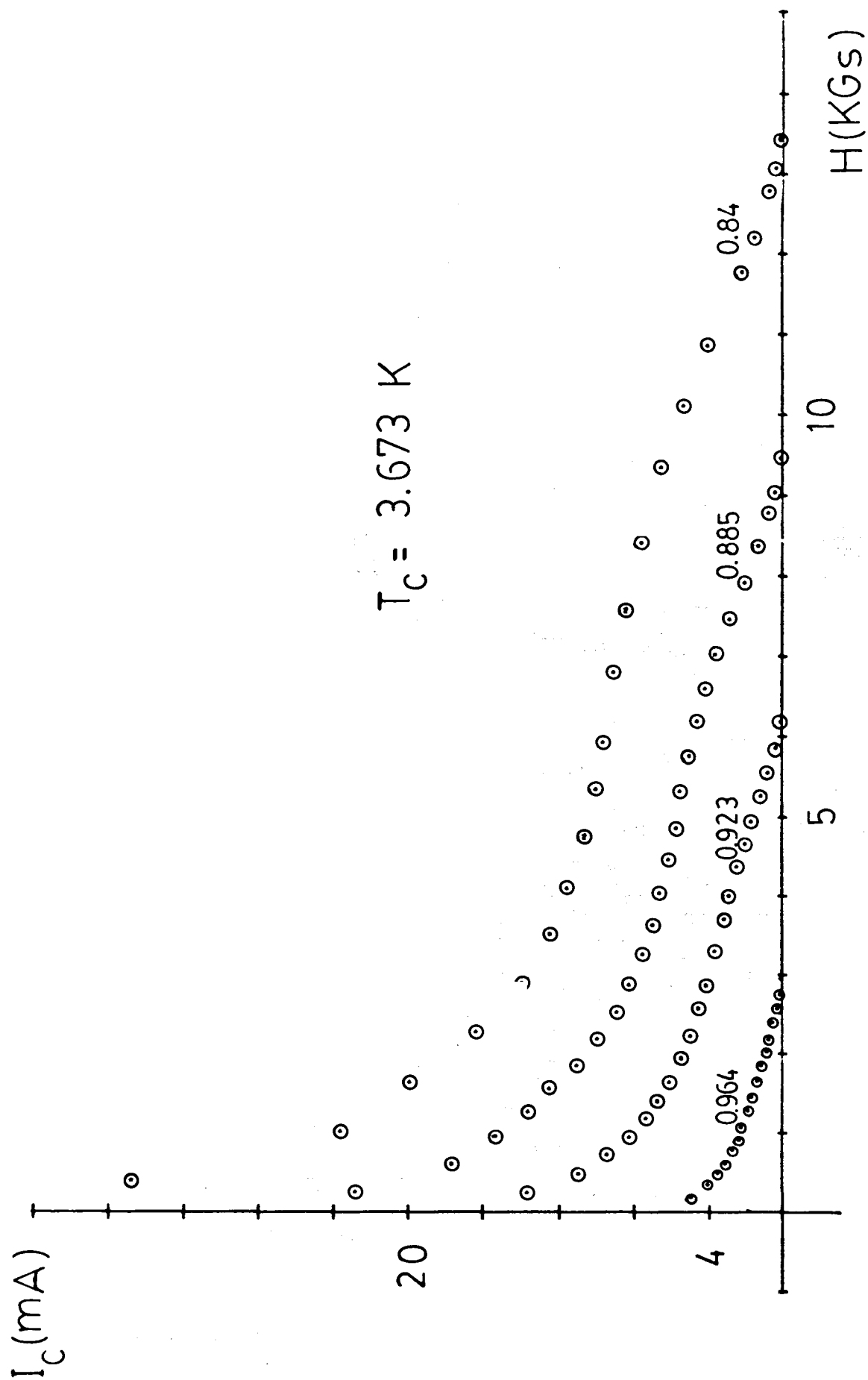


Fig. 7 : Corrientes críticas , definidas a  $V = 1 \mu\text{V}$  , en función del campo aplicado para diferentes temperaturas reducidas ( muestra A )

Usando los resultados de  $I_c$  vs.  $H$  se puede obtener  $H_{c_2}$  extrapolando en gráficos  $I_c^{1/2}$  vs.  $H$  o  $I_c$  vs.  $H$ , a  $I_c = 0$ . Para ver la diferencia que existe entre el  $H_{c_2}$  definido a partir de una  $I_c$  mínima y el  $H_{c_2}$  definido al 1% con el método resistivo, graficamos  $\ln I_c$  vs.  $H$  en Fig. 8. Observamos que la extrapolación a la corriente de  $10 \mu A$  define en  $H_{c_2}$ , en general, dentro del 1% respecto del obtenido con el 1% de  $R_N$  (Fig. 5(b)).

Observamos que en la medición de la transición superconductor, usando la susceptibilidad magnética, éstas comienzan a detectar superconductividad cuando  $R < 0.02 R_N$  (11), lo que de alguna manera indica que la mayor parte del material es superconductor al término de la transición resistiva (bajando  $T$  o  $H$ ).

Definida la  $F_p$  como  $J_c \times B$  graficamos  $F_p$  normalizada por su valor en  $b = 0.5$  para diferentes temperaturas en Fig. 9. Como se observa claramente no existe una sola función  $f(b)$  [fórmula 1] ya que el cociente graficado cambia al cambiar la temperatura. Si graficamos en  $\ln - \ln$ ,  $F_p$  vs.  $H_{c_2}$  para  $b = 0.3$  y  $0.8$  obtenemos dos rectas de pendientes 2.0 y 2.5 respectivamente, Fig. 10.

En la Tabla I se encuentran los datos de la muestra A. Queremos hacer notar las pequeñas diferencias que existen en la forma de  $F_p$  vs.  $b$  para diferentes muestras sin tratamiento térmico. Las curvas de la Fig. 11 corresponden a la muestra B (ver Tabla II), observamos la diferente relación que existe entre los dos picos ( $b \approx 0.3$ ,  $\approx 0.6$ ) comparados con los de la muestra A (Fig. 9). El valor absoluto de las fuerzas de "pinning" difieren en factores 2 a 3 entre diferentes muestras.

### 3.2. Evolución con recocido

En la Fig. 12 mostramos la evolución de la fuerza de pinning. En la Fig. 12(a) graficamos  $F_p$  normalizada por  $F_{pi}$

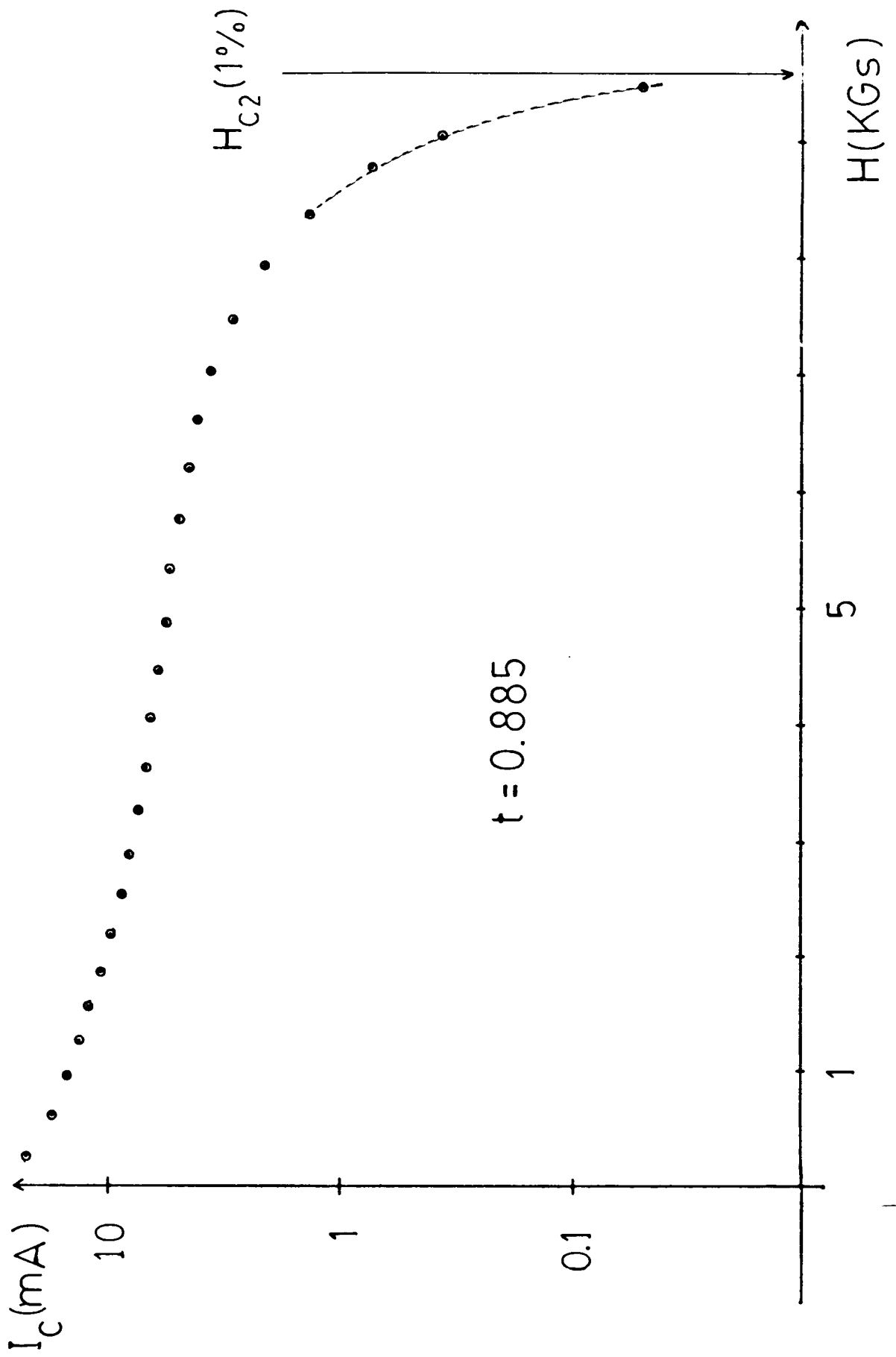


Fig. 8 :  $\ln$  de  $I_c$  vs.  $H$  ( muestra A )

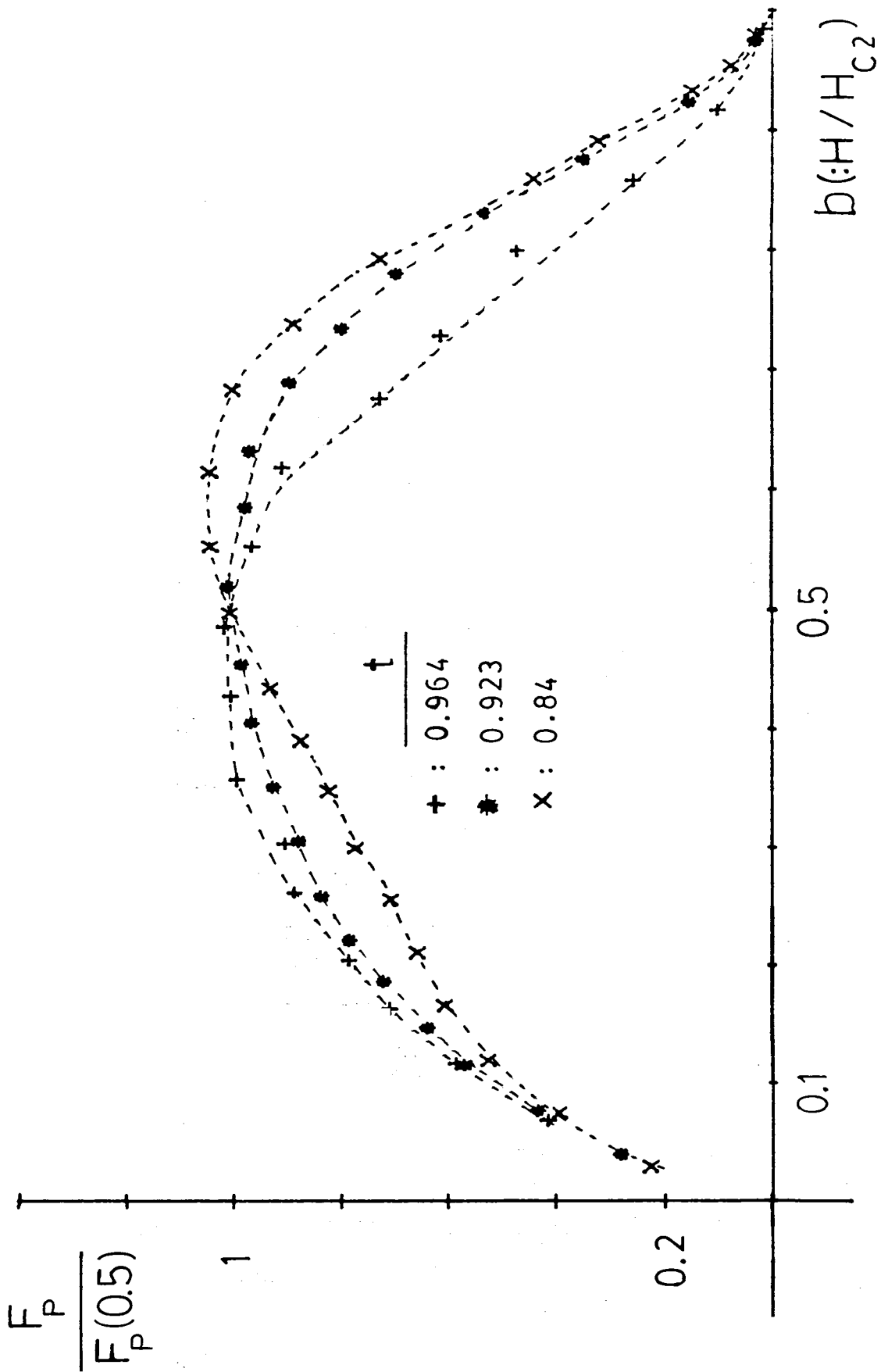


Fig. 9 : Fuerza de " pinning " ( J.B ) normalizada vs. campo reducido , a diferentes T ( muestra A )

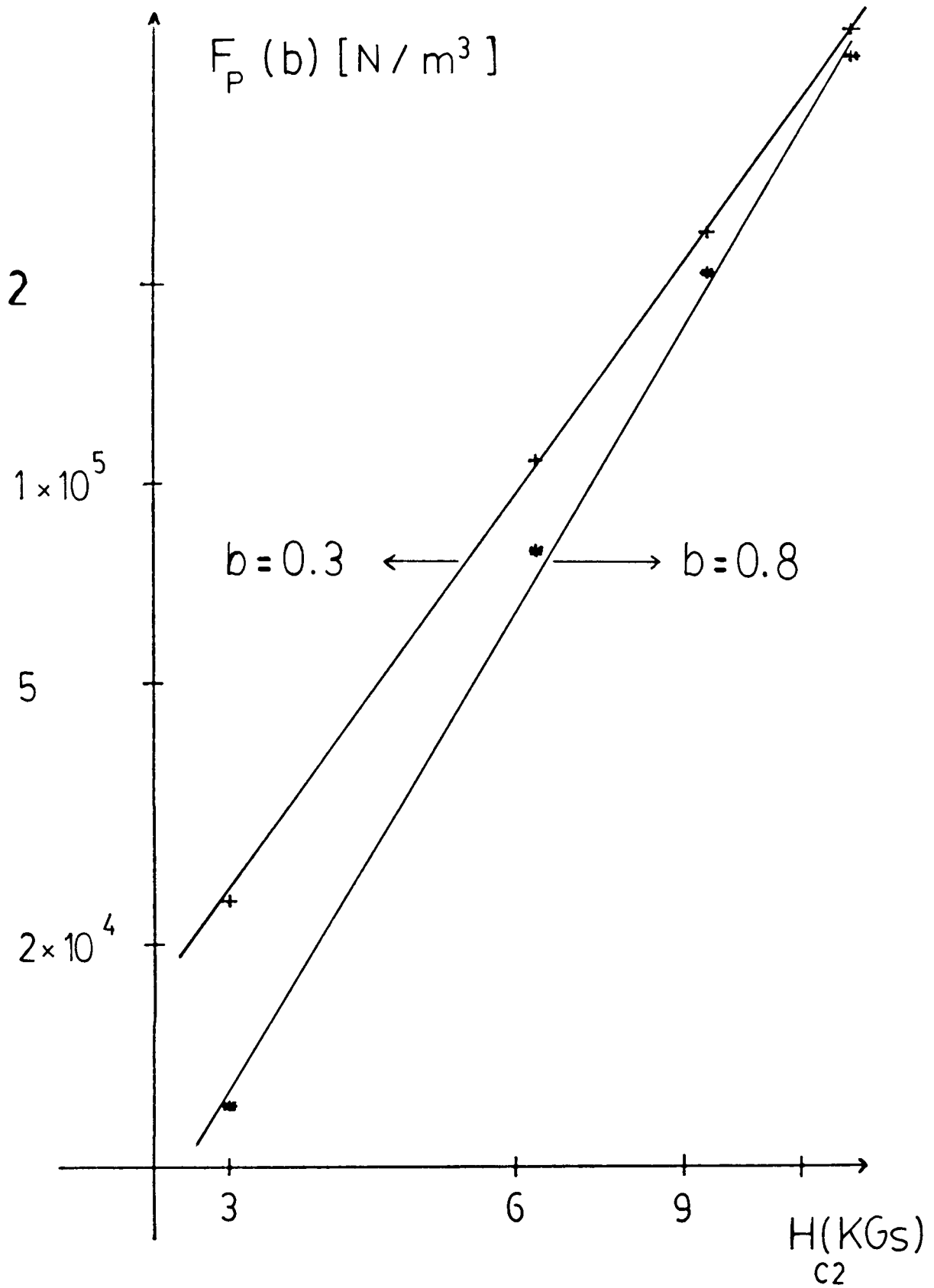


Fig. 10 : Ln de  $F_p$  vs. Ln de  $H_{C2}$  ( muestra A ) , las pendientes son ; 2.0 (  $b=0.3$  ) y 2.5 (  $b=0.8$  )

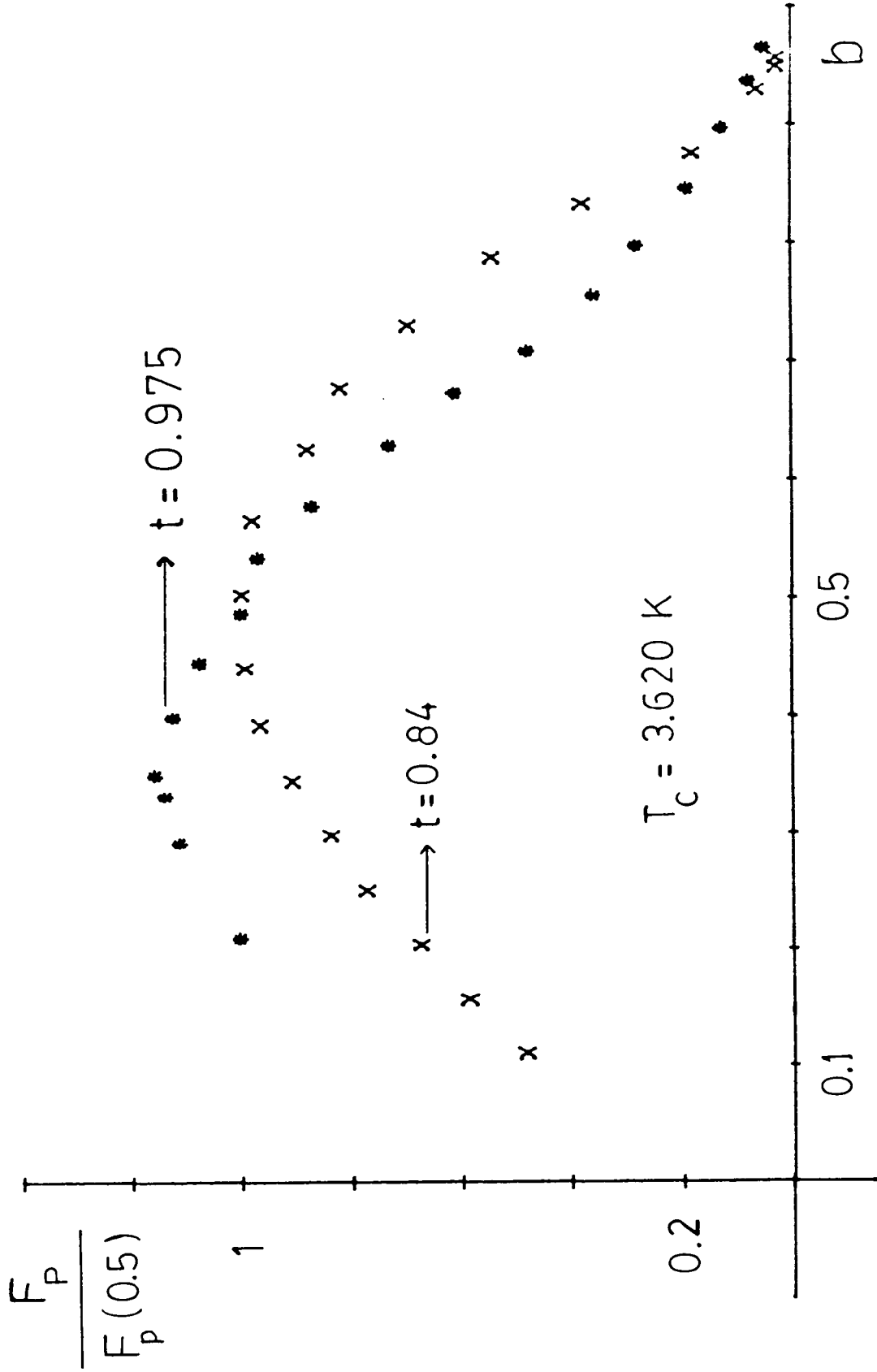


Fig. 11 : Variación de la fuerza de " pinning " con temperatura ( muestra B , sin tratamiento )

(fuerza inicial correspondiente a la muestra sin tratamiento), para la muestra tratada térmicamente, produciéndole una disminución del 3% en  $T_c$ . En la Fig. 12(b) tenemos una disminución de  $F_p$  con un 12% de cambio en  $T_c$ . Las curvas 12(a) y (b) muestran una variación en la dependencia con temperatura de la fuerza de pinning; esta se ve claramente en la Fig. 12(c), donde notamos que la muestra sin tratamiento posee la dependencia más fuerte con  $T$ , disminuyendo más rápido cerca de  $T_c$  que las con tratamiento. Notar (ver Tabla II) que los cambios producidos en la fuerza de pinning vienen principalmente por similares variaciones en la corriente crítica, ya que los campos críticos esencialmente no cambian. La evolución descrita en la Fig. 12 (d) muestra la gran variación de  $F_p$  en función del cambio producido en  $T_c$ . Notar que con cambios del 5% en  $T_c$ ,  $F_p$  disminuye factores 2.

En las Fig. 13 y 14 mostramos la evolución de la dependencia de  $F_p$  vs.  $b$  con recocidos, para  $t = 0.975$  y  $0.89$  respectivamente.

Respecto a la evolución de la dependencia de  $F_p$  con  $H_{c2}$ , obtenemos rectas ( $\ln F_p$  vs.  $\ln H_{c2}$ ) en  $b = 0.3$  y  $0.8$  con pendientes un poco mayores que con la muestra sin tratamiento, ver Tabla III.

Tabla III

<u>Muestra B</u>	<u>Exponente</u>	
<u>Tratamiento</u>	<u>b=0.3</u>	<u>b=0.8</u>
Virgen	2.1	2.6
30 min/65 °C	2.1	2.8
90 min/65 °C	2.2	2.8

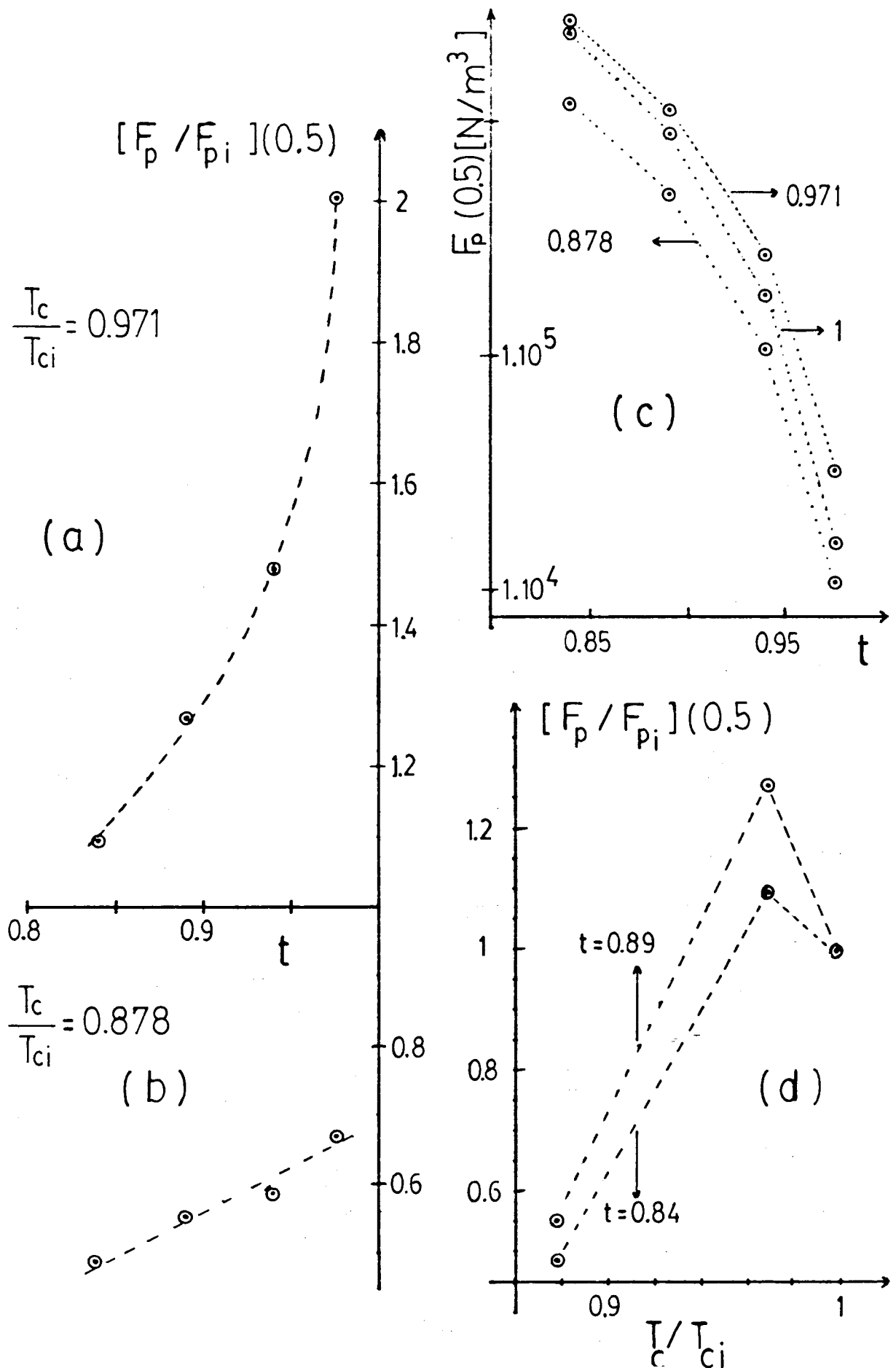


Fig. 12 : Variaciones relativas de  $F_p$  con recocidos ( muestra B  
 $F_{pi}$  es el valor de  $F_p$  de la muestra sin tratamiento

TABLA II

Datos de la muestra B1) Sin tratamiento ;

$$T_c = 3.62 \text{ K} ; \Delta T_c = 35 \text{ mK} ; \Delta H_{c2} / \Delta T = -23 \text{ KGs/K}$$

$$R(80)/R(300) = 1.01 ; \text{ longitud entre contactos de voltaje} ; 2.7 \text{ cm}$$

T(K)	t	H <sub>c2</sub> (KGs)	F <sub>p</sub> (b=0.5) (N/m <sup>3</sup> )
3.53	0.975	1.86	1.63 x 10 <sup>4</sup>
3.404	0.940	4.50	1.82 x 10 <sup>5</sup>
3.222	0.890	8.76	8.84 x 10 <sup>5</sup>
3.042	0.840	13.1	2.46 x 10 <sup>6</sup>

2) Tratada 30 min. a 65 °C :

$$T_c = 3.516 \text{ K} ; \Delta T_c = 25 \text{ mK} ; \Delta H_{c2} / \Delta T = - 22.2 \text{ KGs/K}$$

$$R(4)/R(300) = 1.008$$

T(K)	t	H <sub>c2</sub> (KGs)	F <sub>p</sub> (b=0.5) (N/m <sup>3</sup> )
3.428	0.975	1.81	3.27 x 10 <sup>4</sup>
3.305	0.940	4.41	2.69 x 10 <sup>5</sup>
3.129	0.890	8.25	1.12 x 10 <sup>6</sup>
2.953	0.840	12.4	2.69 x 10 <sup>6</sup>

3) Tratada 90 min. a 65 °C :

$$T_c = 3.178 \text{ K} ; \Delta T_c = 30 \text{ mK} ; \Delta H_{c2} / \Delta T = - 20 \text{ KGs/K}$$

$$R(4)/R(300) = 0.97 ; R'(4) / R(4)_{\text{inicial}} = 0.90$$

T(K)	t	H <sub>c2</sub> (KGs)	F <sub>p</sub> (b=0.5) (N/m <sup>3</sup> )
3.099	0.975	1.36	1.09 x 10 <sup>4</sup>
2.987	0.940	3.50	1.07 x 10 <sup>5</sup>
2.828	0.890	6.62	4.88 x 10 <sup>5</sup>
2.669	0.840	9.90	1.2 x 10 <sup>6</sup>

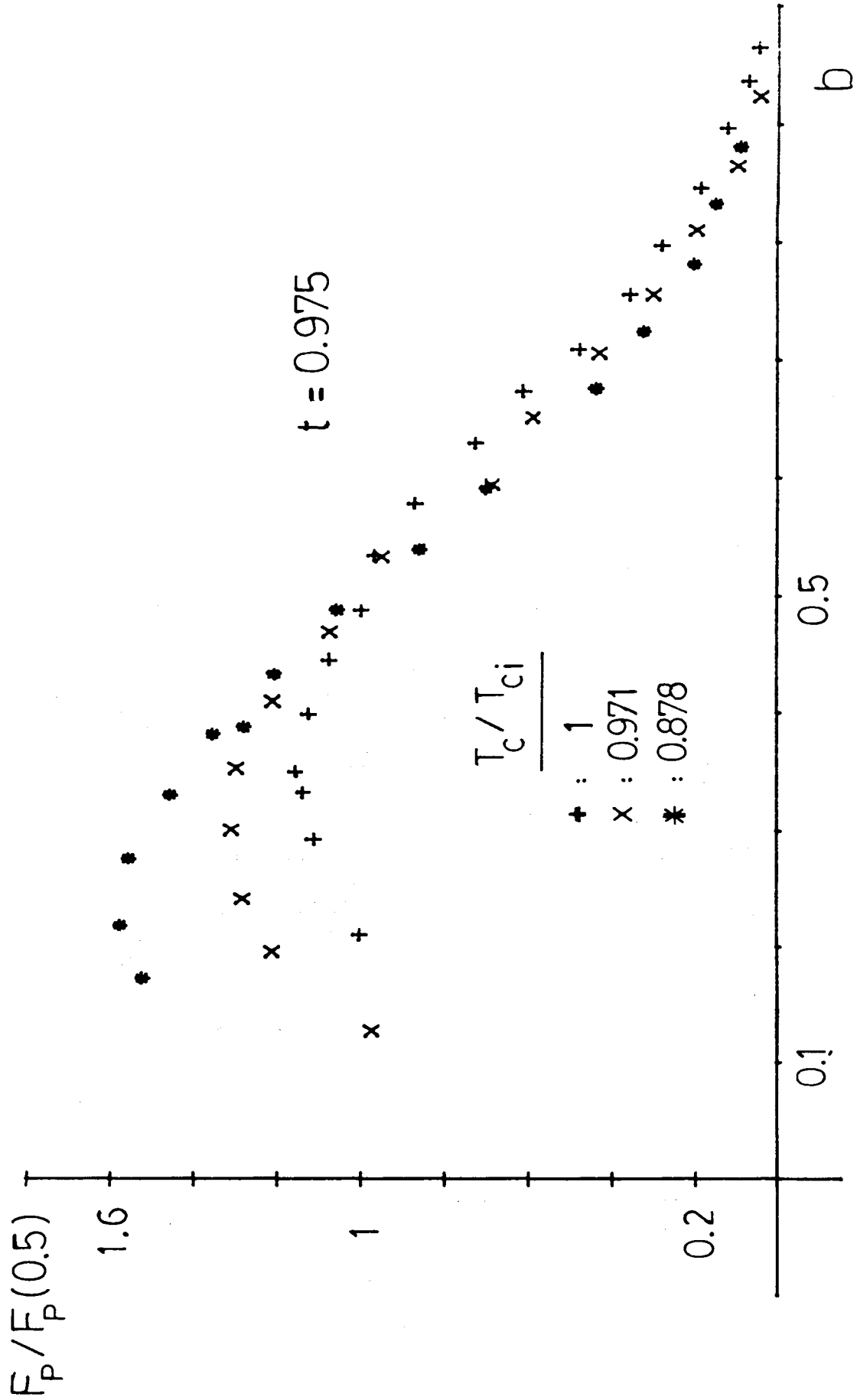


Fig. 13 : Cambios de  $F_p$  con recocidos , a  $T = 0.975 T_c$  ( muestra B )



Observemos que con los recocidos el pico a  $b \approx 0.6$  va disminuyendo en proporción al de  $b \approx 0.3$ . Esto es más notorio en los recocidos más largos (ver más adelante, muestra C).

Si se relaja la muestra virgen a temperaturas inferiores que la usada anteriormente ( $65^\circ\text{C}$ ), se observan cambios en la dependencia de  $F_p$  vs.  $H_{c2}$  para  $b > 0.5$ . En la Fig. 15 mostramos la fuerza de "pinning" normalizada para la muestra C relajada 24 días a temperatura ambiente, con un cambio del 3% en  $T_c$  respecto del valor en el estado sin tratamiento. En la Fig. 16 vemos claramente la falta de "scaling" con  $H_{c2}$  para  $t > 0.95$  y  $b = 0.8$ ; además la recta obtenida para temperaturas menores tiene una pendiente igual a 1.5, notablemente menor que la obtenida para la muestra B (2.8). Para  $b = 0.3$  la pendiente obtenida, 2.0, es próxima a la de la muestra B (2.1).

En esta muestra para recocidos mayores se observa notablemente la disminución del pico para  $b \approx 0.6$ . En la Fig. 17 graficamos  $F_p$  normalizada vs.  $b$  para la muestra C "relajada" ( $T_c/T_{ci} = 0.97$ ) y con un tratamiento de 240 min. a  $65^\circ\text{C}$  ( $T_c/T_{ci} = 0.69$ ). Las fuerzas de "pinning" obtenidas disminuyen factores 5 para este último tratamiento.

#### 4. DISCUSION

Antes de entrar en detalle con nuestros resultados es necesario mencionar lo que se espera en cuanto a la fuerza de "pinning" en materiales homogéneos amorfos. Recientemente (7) se midieron las corrientes críticas en films del amorfo superconductor  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  producido por sputtering. Después de tratarlos térmicamente pudieron homogeneizar el material amorfo de tal manera que el orden de largo alcance de la red de vórtices se mantiene. Los autores del trabajo, Kes y Tsuei, probaron que en circunstancias donde el "pinning" es débil, existe el llamado "pinning" colectivo propuesto por Larkin y Ovchinnikov (8),

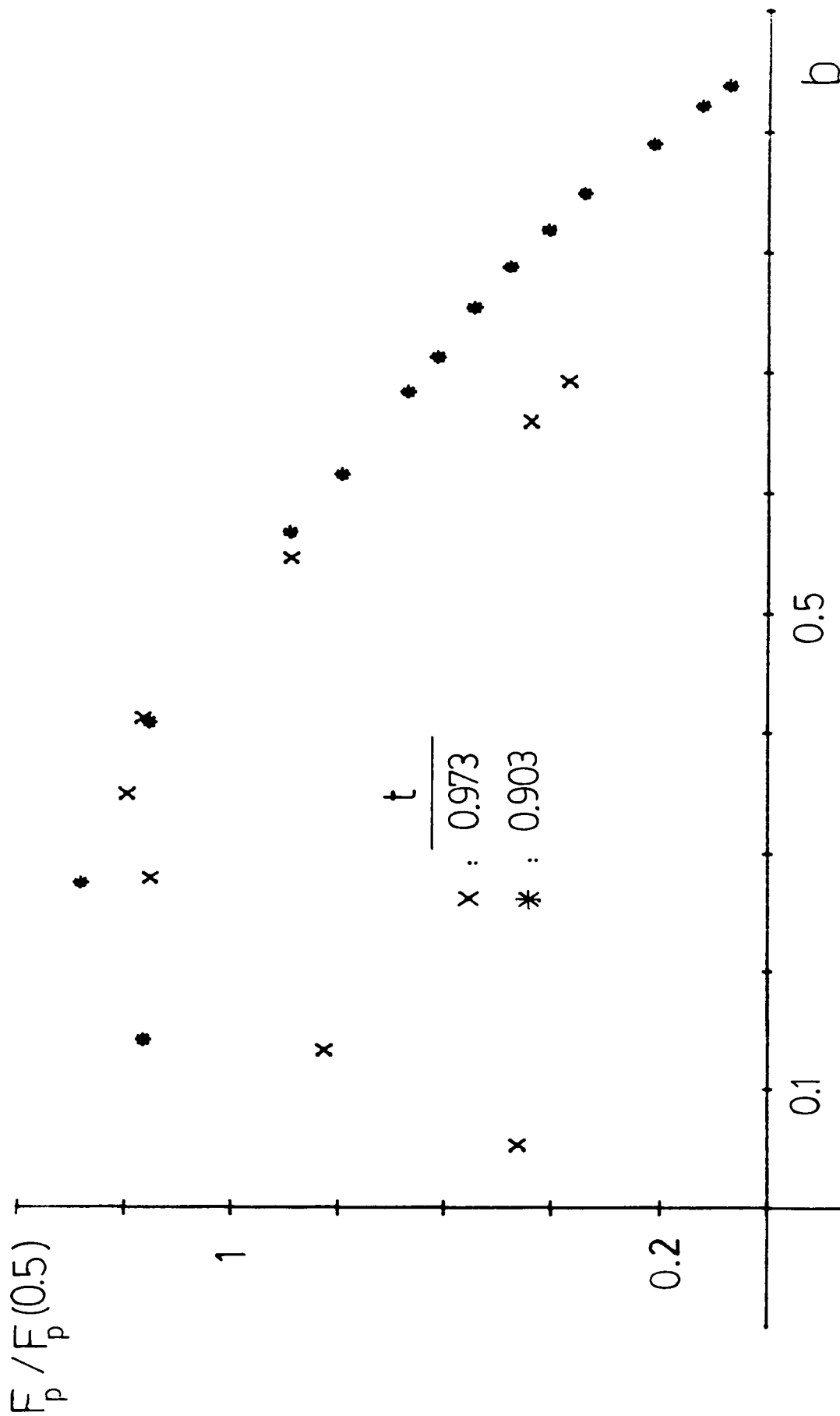


Fig. 15 : Variación de  $F_p$  con temperatura ( muestra C relajada 24 días a T ambiente )

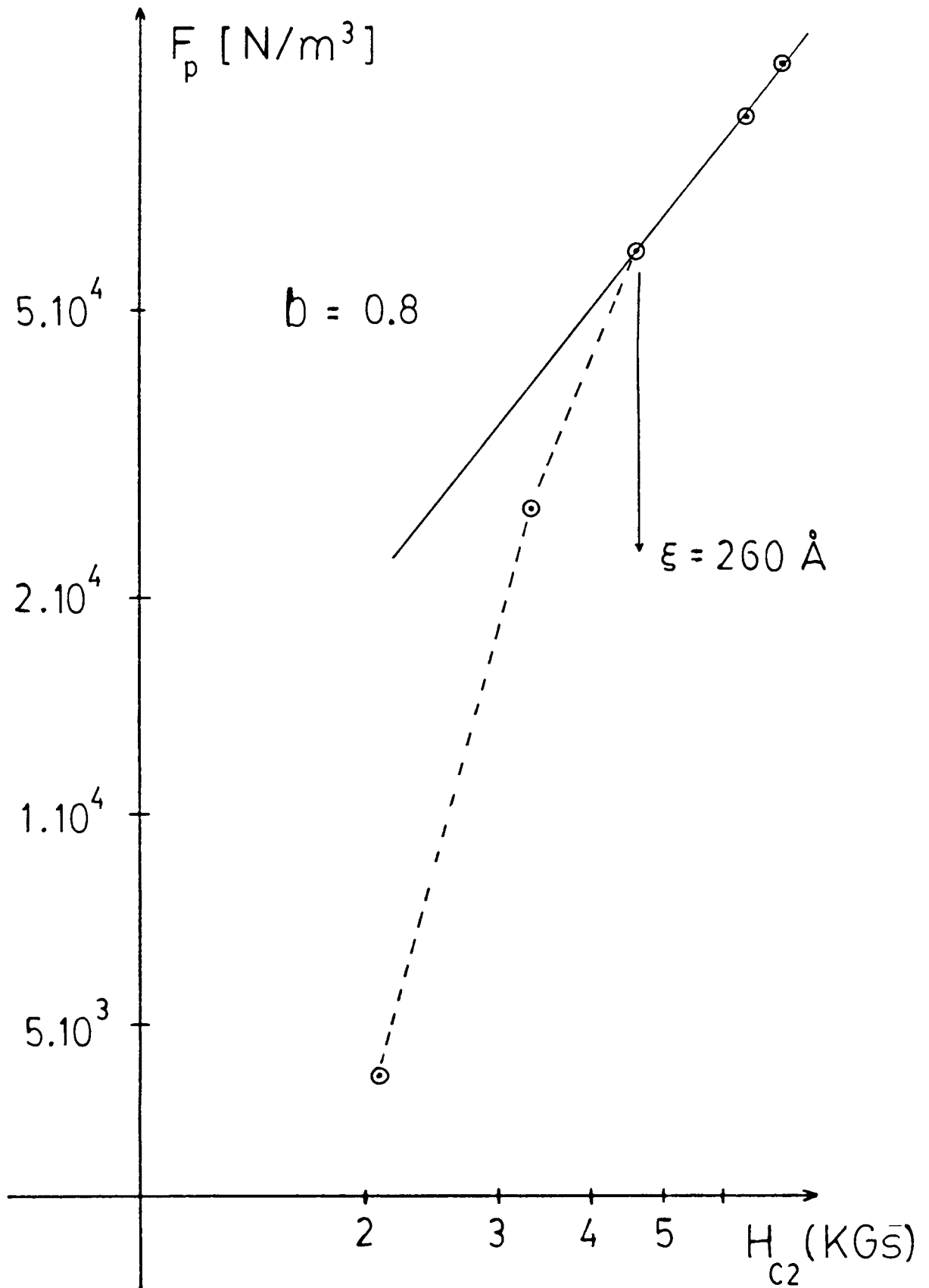


Fig. 16 : Desviaciones en la dependencia de  $F_p$  con  $N_{c2}$ , la pendiente graficada es igual a 1.5 (muestra C)

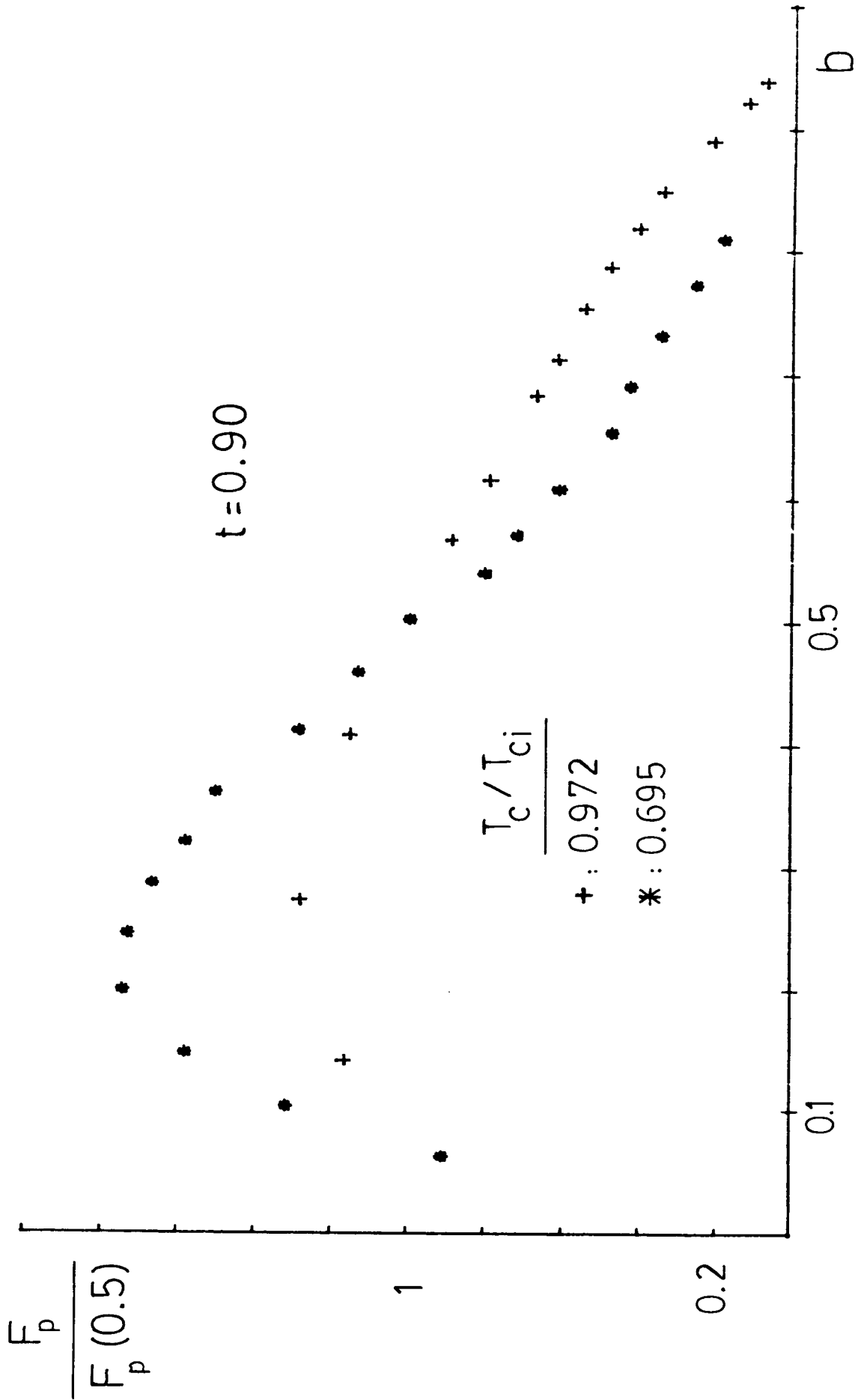


Fig. 17 : Cambios de  $F_p$  con recocidos para  $t = 0.90$  ( muestra C )

obteniendo acuerdo entre la teoría y los resultados experimentales.

Nuestro caso no está dentro de la región de pinning suficientemente débil, las fuerzas de pinning en muestras de  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  están un orden de magnitud por arriba que las obtenidas en  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ .

Comparemos el orden de magnitud obtenido de  $F_p$  con los de otros amorfos: ( a : amorfo )

$$1) \text{ a - } (\text{Mo}_{.6} \text{ Ru}_{.1})_{80} \text{ Si}_{10} \text{ B}_{10} \quad (13)$$

$$F_p(0.5) \Big|_{t=0.825} \approx 6 \times 10^5 \text{ N|m}^3$$

Si se extrapola la dependencia en  $H_{c2}$  obtenida, por ejemplo para la muestra A, obtenemos  $F_p(0.5) \Big|_{t=0.825} \approx 7 \times 10^5 \text{ N|m}^3$ .

$$2) \text{ a - } \text{La}_{76}\text{Au}_{24} \quad (14)$$

$$F_p(0.5) \Big|_{t=0.87} \approx 5 \times 10^5 \text{ N|m}^3$$

también dentro del mismo orden de magnitud.

3) El efecto "pico" (7) aparentemente es observado en el caso de los amorfos, cuando la fuerza de "pinning" es muy baja. Los amorfos que describimos a continuación poseen fuerzas de "pinning" un orden de magnitud menor que las antes mencionadas:

$$\text{a - Nb}_3\text{Ge (7): } F_p(0.5) \Big|_{t=0.7} \sim 1.6 \times 10^5 \text{ N|m}^3$$

$$\text{a - } (\text{M}_{0.6} \text{ R}_{0.4})_{82} \text{ B}_{18} \quad (14): F_p(0.5) \Big|_{t=0.683} \approx 2 \times 10^5 \text{ N|m}^3$$

El hecho que tenemos fuerzas de "pinning" relativamente altas, y la forma funcional de  $F_p$  obtenida, nos da lugar a pensar que no estamos en el régimen de la teoría de Larkin y

Ovchinnikov. Los centros de "pinning" creados por las inhomogeneidades ya presentes en las muestras vírgenes, hacen que el "pinning" de vórtices en estas inhomogeneidades prevalezca frente al de la matriz amorfa homogénea.

### Identificación de dos fuerzas de "pinning" independientes

El curioso resultado de la evolución de  $F_p$  vs.  $b$  con temperatura (Fig.9) es la falta de superposición cuando se grafica normalizando por  $F_p$  ( $b = 0.5$ ). Esto, que a priori se pensaría en una falta de "scaling", es solamente artificial si existieran dos fuerzas independientes, cada una con su dependencia en  $T$ , vía el  $H_{c_2}$ . Esto parece razonable en vista del "scaling" observado para  $b = 0.3$  y  $0.8$  (Fig. 10). Los dos exponentes obtenidos 2.0 y 2.5 son posibles dentro del mecanismo de interacción tipo "core" (10). Siguiendo el tratamiento de Dew-Hughes tenemos que: si el tamaño (dado una longitud característica  $a$ ) y la distancia de los centros de "pinning" es menor que la longitud de penetración  $\lambda$ , estamos en el régimen de interacción tipo "core". Esto significa que la inhomogeneidad no altera de manera significativa el campo magnético dentro del material. Dentro de este régimen y tomando en cuenta el espaciado entre vórtices  $a_0$ , es probable que los exponentes de  $H_{c_2}$  antes mencionados se deban a la interacción con centros superficiales o puntuales, donde se cumple que  $a < a_0$ ; el valor mínimo de  $a_0$  usado es  $400\text{\AA}$ , estimándolo con una red triangular. La única evidencia de microcristales en muestras vírgenes se la obtuvo con microscopía electrónica y en general el tamaño era menor que  $300\text{\AA}$ .

Si bien la dependencia en  $b$  obtenida por Dew-Hughes no coincide con la obtenida, suponiendo los dos picos independientes, en su modelo la dependencia en  $H_{c_2}$  de  $F_p$  puede variar, dependiendo de la distancia de interacción vórtice-centro de "pinning" entre los exponentes 2 a 3, siempre dentro de la interacción tipo "core".

### Modelo de Kramer

Para poder identificar con más detalle las dos fuerzas independientes que dan lugar a la dependencia de  $F_p$  con  $b$  (Fig. 9) usaremos un modelo "dinámico" propuesto por Kramer (9).

Conceptualmente el método dinámico del cálculo de  $F_p$  implica que: como experimentalmente definimos una  $I_c$  a un voltaje finito producido por el movimiento de vórtices, se debe considerar este movimiento y la potencia disipada para obtener  $F_p$ . Esta potencia disipada en primera aproximación es proporcional a la energía elástica almacenada en la red de vórtices. El cálculo de esta energía de interacción elástica almacenada en la red de vórtices con la interacción entre uno o un grupo de centros de "pinning", lleva a obtener  $F_p$ . En su modelo se diferencian dos zonas: a) a campos bajos calcula una fuerza  $F_p(b)$  asumiendo que la interacción directa pin-vórtice se rompe vía una fuerza provista por la fuerza de Lorentz. El hecho que  $F_p$  sea una función creciente con  $b$  (a  $b$  chicos), lo explica dejando cierta elasticidad a los vórtices para que la interacción de uno de estos anclado fuertemente logre que sus vecinos puedan anclarse en pines fuertes. De esta manera la fuerza efectiva que se debe hacer para mover a los vórtices es mayor a medida que más vórtices posee; b) si el campo magnético aumenta, la constante elástica  $C_{66}$  tiende a cero. Esta constante elástica es la de corte y es esencial en la interacción entre vórtices. El hecho que  $C_{66}$  disminuye hace que la red de vórtices se desplace plásticamente alrededor del vórtice anclado fuertemente, esto produce un movimiento real de los vórtices y por lo tanto disminuye la fuerza de "pinning" al aumentar  $b$ . El cálculo de la energía elástica lleva a obtener una fuerza  $F_s$  debido al desplazamiento dinámico de vórtices. Para calcular esta última energía elástica, necesita un modelo geométrico para los centros de "pinning". Dentro del modelo geométrico considera centros de "pinning" lineales, donde se entiende como lineal el hecho que la distancia entre

los centros de "pinning" es menor que una crítica  $\ell^*$ , tal que las fuerzas que ejercen se superponen y actúan como líneas de fuerza. En nuestro caso el valor mínimo calculado para  $\ell^*$  es de  $6\mu\text{m}$ , por lo que parece razonable pensar en centros lineales de "pinning".

Para calcular la fuerza macroscópica total  $F_p$  introduce una distribución de fuerzas de "pinning"  $p(K_p)$ . La expresión final es:

$$F_p = b^{1/2}(1-b)^2 \int_0^{K_{pm}} p(K_p) K_p dK_p + K_s b^{1/2}(1-b)^2 \int_{K_{pm}}^{\infty} p(K_p) dK_p \quad (2)$$

donde  $K_p = K_p(H_{c2}, K, \rho)$ : es un parámetro relacionado con la fuerza producida por el centro de pinning;  $\rho$ : densidad de centros;  $K_s = K_s(H_{c2}, \kappa, C_s)$ : parámetro que tiene en cuenta la energía elástica en el movimiento de los vórtices,  $C_s$  es una constante dependiente de la densidad de centros lineales y de la geometría usada en el modelo.

$K_{pm} = K_s(1-b)^4$ : es un límite sobre la fuerza de "pinning", dando peso a la parte plástica (2<sup>o</sup> integral) para  $b$  grandes.

En lo que sigue trataremos de usar este modelo para explicar la dependencia de  $F_p$  vs.  $b$ .

Debido a que aparentemente existen dos fuerzas de pinning, se podría pensar que es debido a dos centros diferentes de "pinning". En Ref. 9, Kramer propone el caso de tener dos distribuciones con medias  $\langle K \rangle_p$  diferentes, o sea:  $P(K_p) = P(K_{p1}) + P(K_{p2})$ , pero con la misma geometría y densidad de centros de tal manera que  $K_s$  sigue siendo igual. Con este modelo y usando distribuciones exponenciales (ver Apéndice III) no es posible ajustar los resultados experimentales. En cambio si suponemos que estos centros de pinning son completamente diferentes y que actúan como resistencias en serie tenemos:

$$F_p = F_{p1} + F_{p2} \quad (3)$$

donde cada  $F_{pi}$  viene determinado por la fórmula 2 (ver Apéndice III). Para comparar con los resultados experimentales definimos los parámetros:

$$X_1 = \langle K_p \rangle_1 / K_{s1}, \quad X_2 = \langle K_p \rangle_2 / K_{s2} \quad \text{y} \quad X'_2 = K_{s2} / K_{s1}$$

De esta manera calculamos  $F_p(b)/F_p(0.5)$ . Para el ajuste consideramos un solo campo crítico  $H_{c2}$ , o sea dos centros de "pinning" en la matriz con una  $T_c$  y  $H_{c2}$  bien definidos.

De manera muy simplificada se puede decir que  $X_1$  y  $X_2$  determinan la ubicación de los picos independientes y  $X'_2$  la relación entre ellos. En la Fig.18, graficamos los resultados correspondientes a la muestra A con el ajuste usando la expresión 3, para  $t = 0.84$  y  $0.964$ . En la Fig. 19 el ajuste lo hacemos para la muestra B. Usamos distribuciones exponenciales, cuya propiedad de tener la media igual a la desviación estandar nos simplifica un parámetro.

Tres aspectos del ajuste conviene destacar (para muestras sin tratamiento)

- a)  $X_1$  no cambia con temperatura (dentro de la sensibilidad del ajuste, i.e.  $\pm 0.05$ ), lo mismo para  $X_2$ .
- b) Los valores de  $X_1$  y  $X_2$  son diferentes para muestras diferentes.
- c) El parámetro  $X'_2$  cambia con temperatura.

El punto a) indica que tanto  $K_p$  como  $K_s$  tienen la misma dependencia en  $T$ . El resultado del punto c) está indicando que el cociente  $K_{s2}/K_{s1}$  posee una dependencia con  $T$  que viene determinada principalmente (ver más adelante) por las diferentes dependencias en  $H_{c2}$ .

Aparte del buen ajuste de  $F_p$  con b, debemos ver si la evolución de los parámetros sigue las dependencias esperada por el modelo. Tomemos los datos de la muestra A:

$$X'_2(t=0.964) \approx 1.5 \quad ; \quad X'_2(t=0.84) \approx 4$$

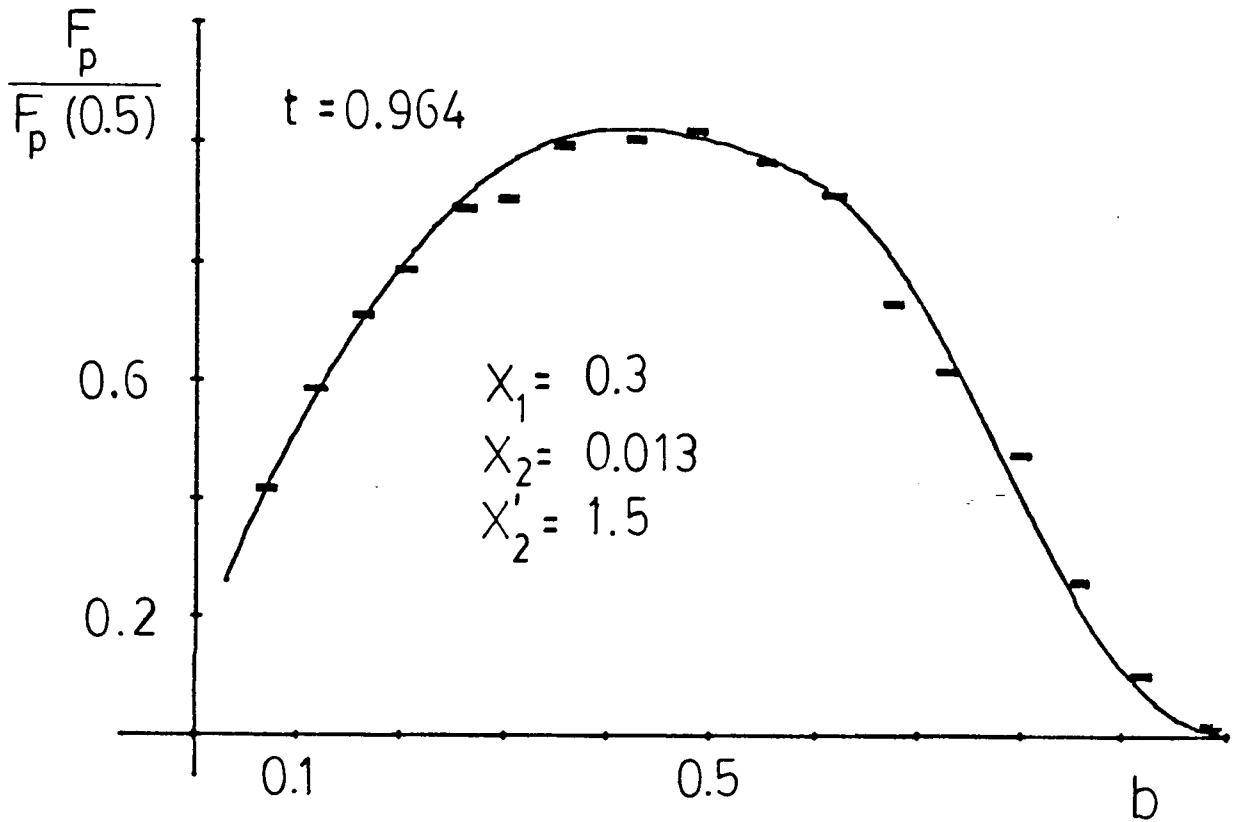
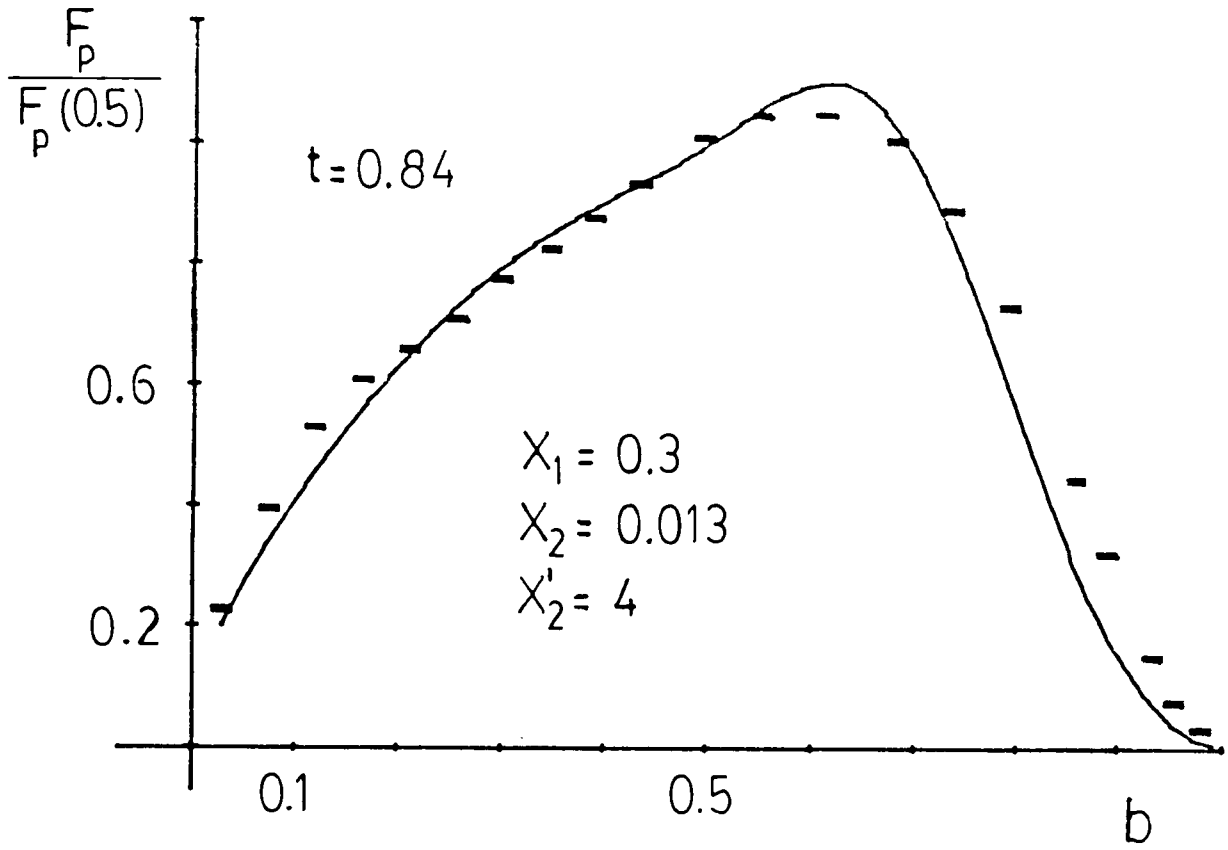


Fig. 18 ; Ajuste de  $F_p$  vs.  $b$  ( muestra A sin tratamiento )

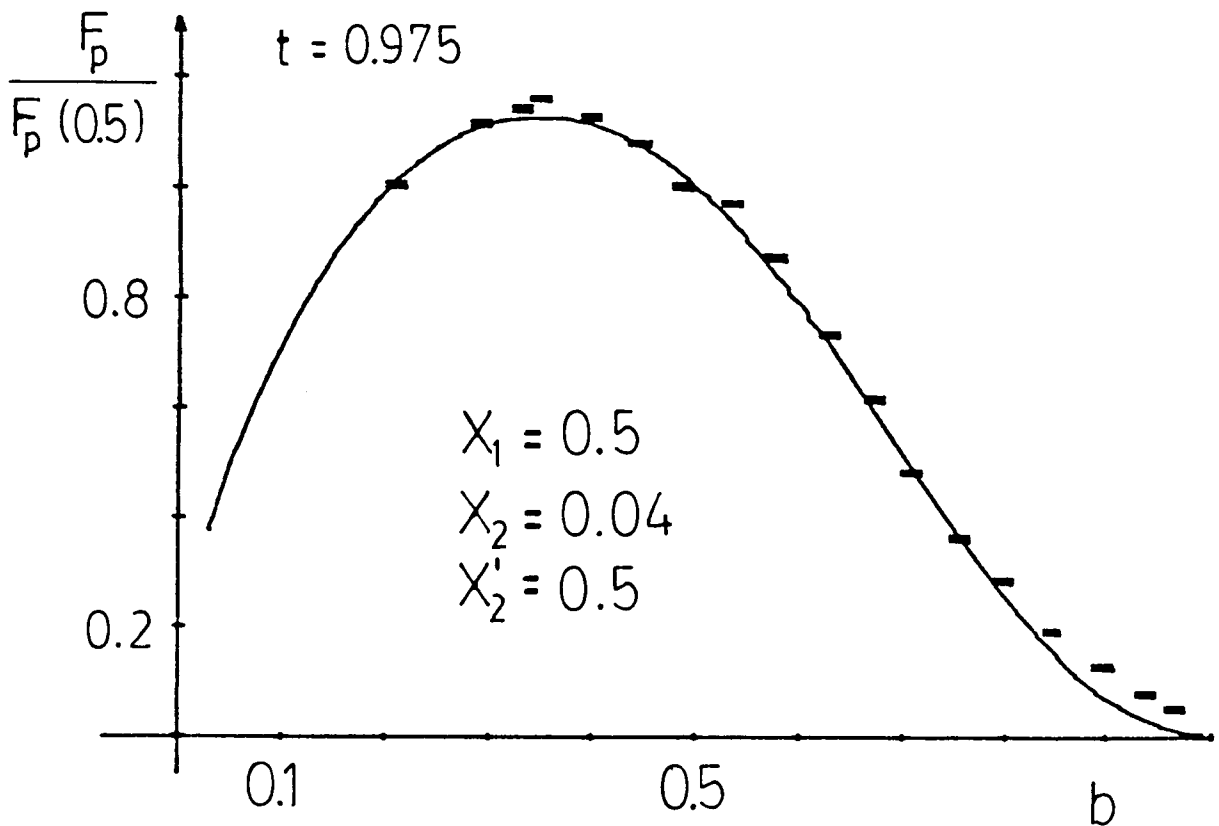
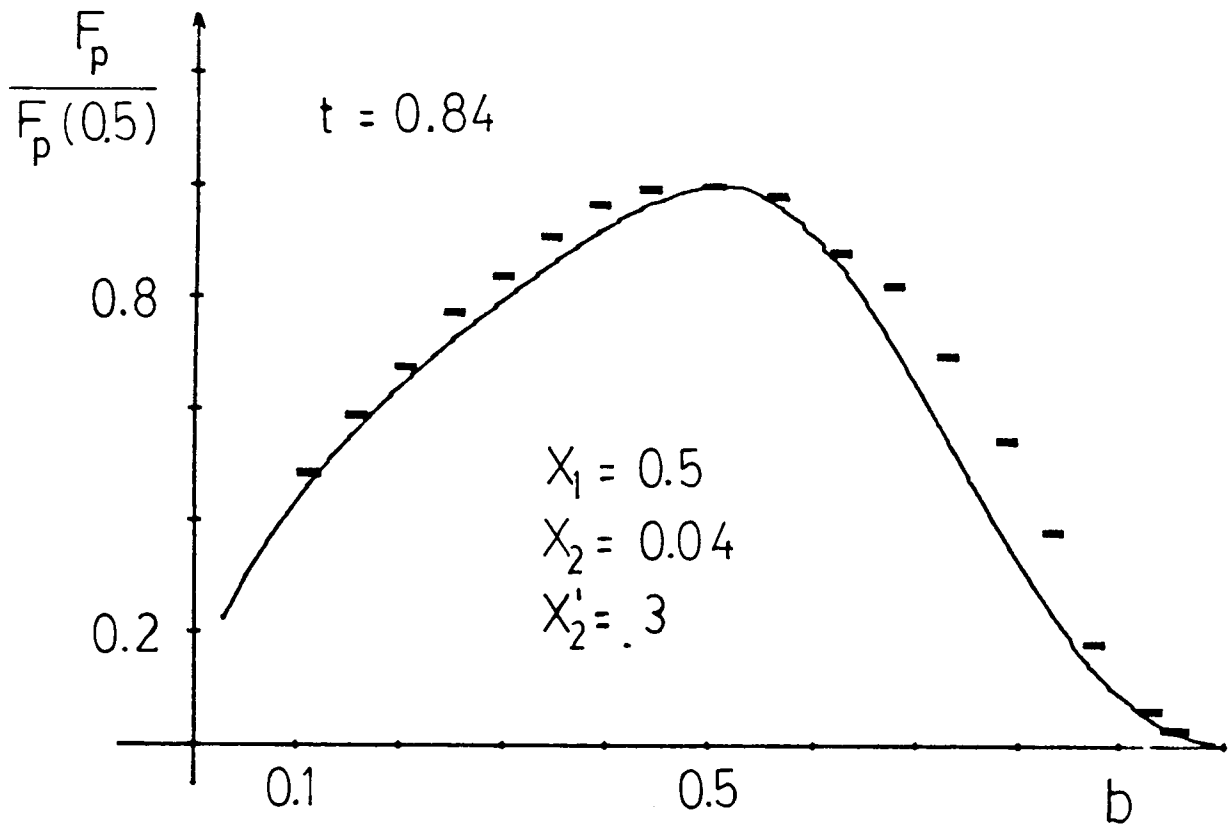


Fig. 19 : Ajuste de  $F_p$  vs.  $b$  ( muestra B sin tratamiento )

según el modelo de Kramer tenemos

$$X_2' = \frac{C_{s2} (H_{c2})_2^m / \kappa_2^{m'}}{C_{s1} (H_{c2})_1^n / \kappa_1^{n'}}$$

Para ver si la diferencia entre  $m$  y  $n$  es cercana al valor experimental obtenido ( $m=2.5$ ,  $n=2.0$ ) (el subíndice 1 corresponde a la fuerza que produce el primer pico a  $b$  bajos) tenemos que suponer por simplicidad que toda la dependencia en  $T$  se halla en  $H_{c2}$ . Al poner los valores de la tabla I, obtenemos  $m-n=0.6$ , próximo al valor experimental de 0.5.

Comparemos el valor absoluto de la  $F_p$  obtenida con los valores extremos permitidos por el modelo geométrico de líneas de fuerza dispuestas en planos paralelos a la fuerza de Lorentz (9). Si usamos el valor de  $X_1$ , podemos obtener la fuerza máxima:  $F_{p1}(\text{max})/K_{s1}$  permitida por el modelo, al tener  $F_{p1}(\text{max})$  (máximo del 1º pico) obtenemos un valor para  $K_{s1}$ .  $K_{s1}$  viene determinado por

$$K_{s1} = C_{s1} \frac{(H_{c2})^m}{\kappa^n}$$

Si usamos el valor experimental  $m=2$  y suponemos  $n=2$ , el valor de  $C_{s1}$  obtenido es un orden de magnitud mayor que el máximo permitido en el modelo. Si en cambio comparamos el valor teórico con el pico a  $b=0.6$ , usando la dependencia  $(H_{c2})^{2.5}$  experimental y  $n=2$ , el acuerdo es razonable (dentro de factores 2).

Es necesario notar que la dependencia de  $F_p$  con  $b$  en el modelo puede permanecer sin alteraciones mientras que la dependencia de  $K_p$  y  $K_s$  dependerán del tipo de interacción ("core", magnética, etc.) y de la geometría de los centros de "pinning".

El hecho que existan desviaciones para  $b > 0.7$  en los ajustes, posiblemente se deba a que se suprimió dependencias suaves de  $B$  en algunas constantes (por ej.  $C_S$ ) o bien a que la distribución exponencial de  $K_p$  no es la más adecuada.

Resumiendo, todo indica que tenemos en el material dos fuerzas que actúan en serie e independientes; el hecho que se necesite un mismo  $H_{c_2}$  aproximadamente, hace pensar en dos configuraciones de centros de "pinning" que actúan, por su geometría y el tipo de inhomogeneidad, con fuerzas y dependencias elásticas diferentes.

### Evolución con tratamiento térmico

En la primera etapa de la evolución (cambios de  $T_c$  del orden del 3%), una de las características que se observa tanto en muestras tratadas a  $65^\circ\text{C}$  como a temperatura ambiente, es la disminución del pico a  $b \approx 0.6$ . Cuando se trata de ajustar con el modelo anterior, a  $t = 0.975$  no es necesario introducir  $F_{p_2}$ ; pero a medida que bajamos la temperatura  $F_{p_2}$  contribuye. En las Fig. 20 y 21 graficamos los puntos experimentales y el ajuste teórico. Notamos que a medida que  $t$  disminuye el pico a  $b$  bajos se va desplazando, lo que hace que  $X_1$  cambie de valor.

El hecho que a  $t$  cercanas a 1,  $F_{p_2}$  no contribuye debería ser observado en una falta de "scaling" para  $b \approx 0.8$ . Esto se observa muy bien en la Fig. 16. Experimentalmente se observa (5,6) falta de scaling cerca de  $T_c$ , cuando teniendo precipitados normales que actúan como centros de pinning, la  $\xi(T)$  es grande en comparación con los centros, según algunos autores por efecto de proximidad (4) la  $F_p$  posee una nueva dependencia en  $T$ . Si calculamos la  $\xi(T)$  en el caso de la Fig. 16, el tamaño de centros de "pinning" sería  $> 250\text{\AA}$ . La dependencia en  $t$  observada, si se considera que el scaling en  $H_{c_2}^{1.5}$  es debido a que los precipitados se pueden considerar normales, es:

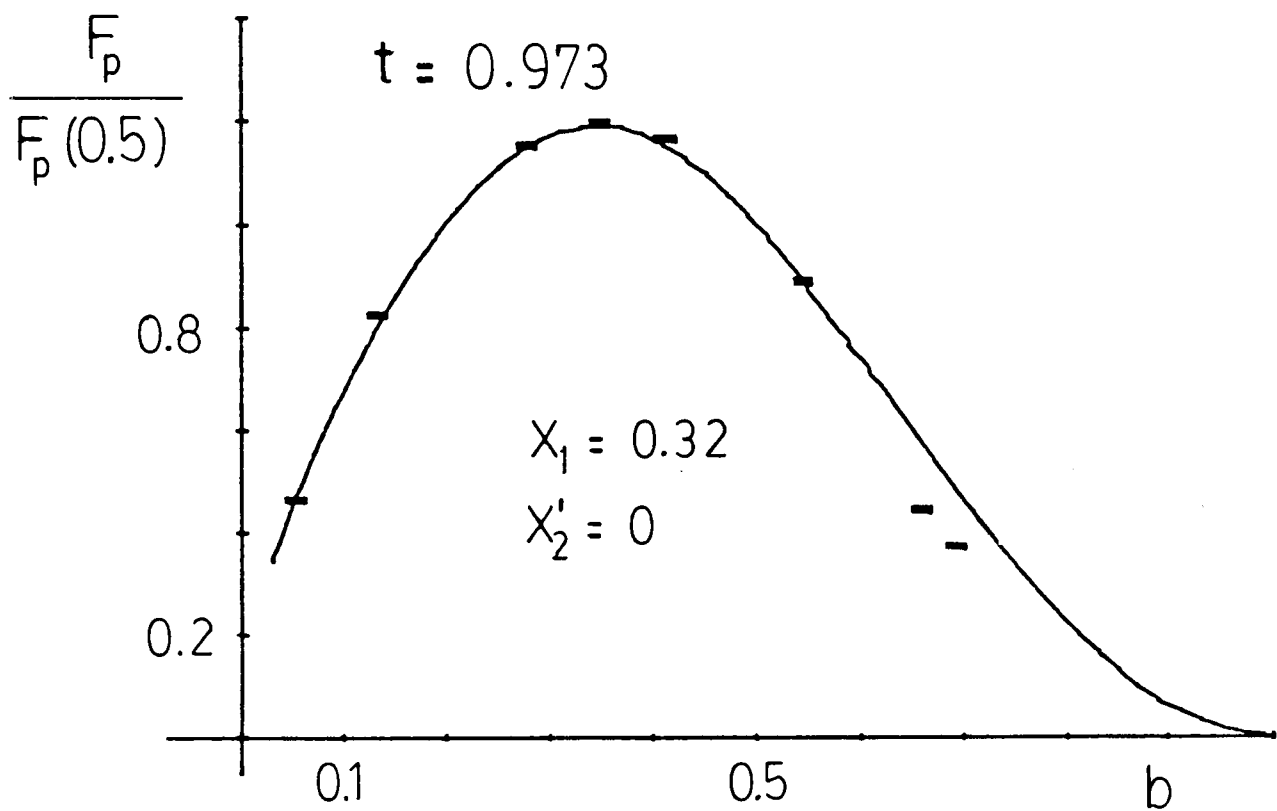
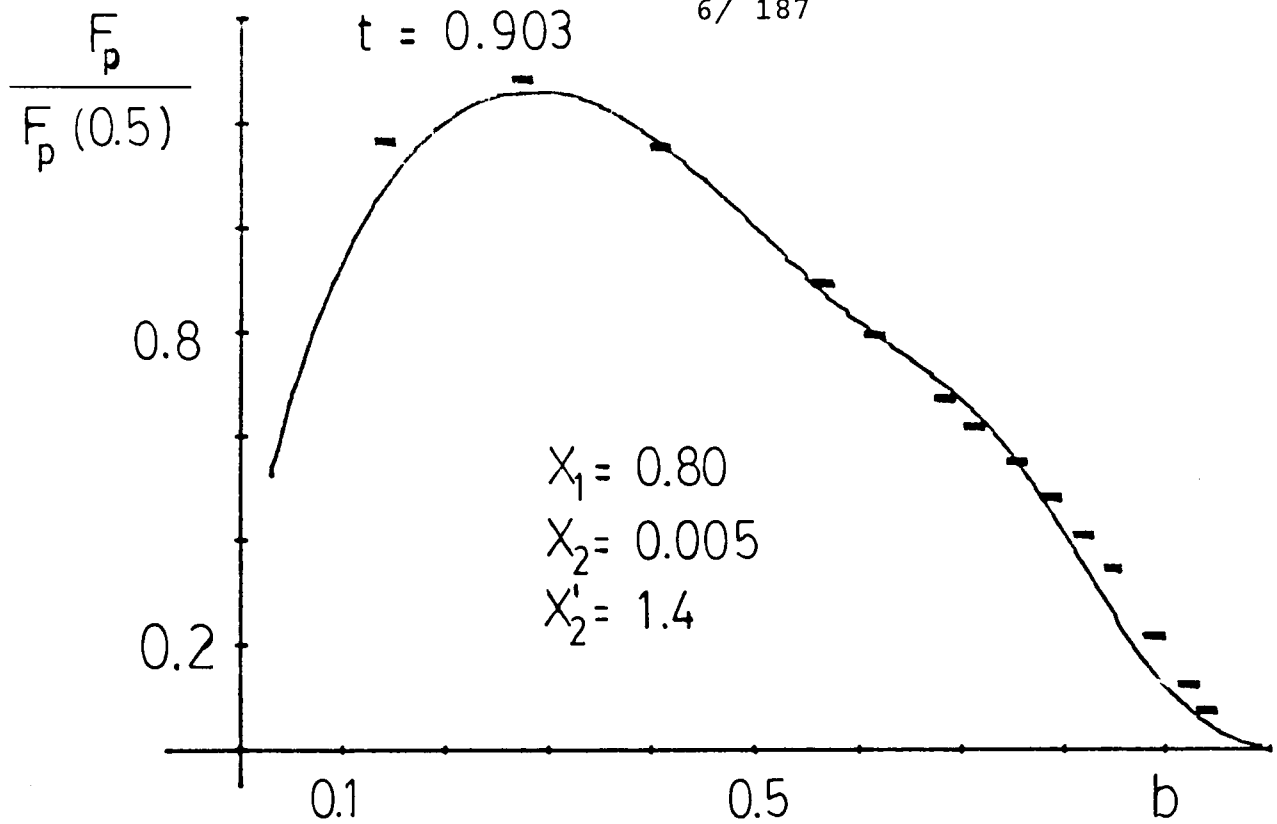


Fig. 20 : Ajuste de  $F_p$  vs.  $b$  para la muestra C relajada  
 ( $T_c / T_{ci} \sim 0.97$ )

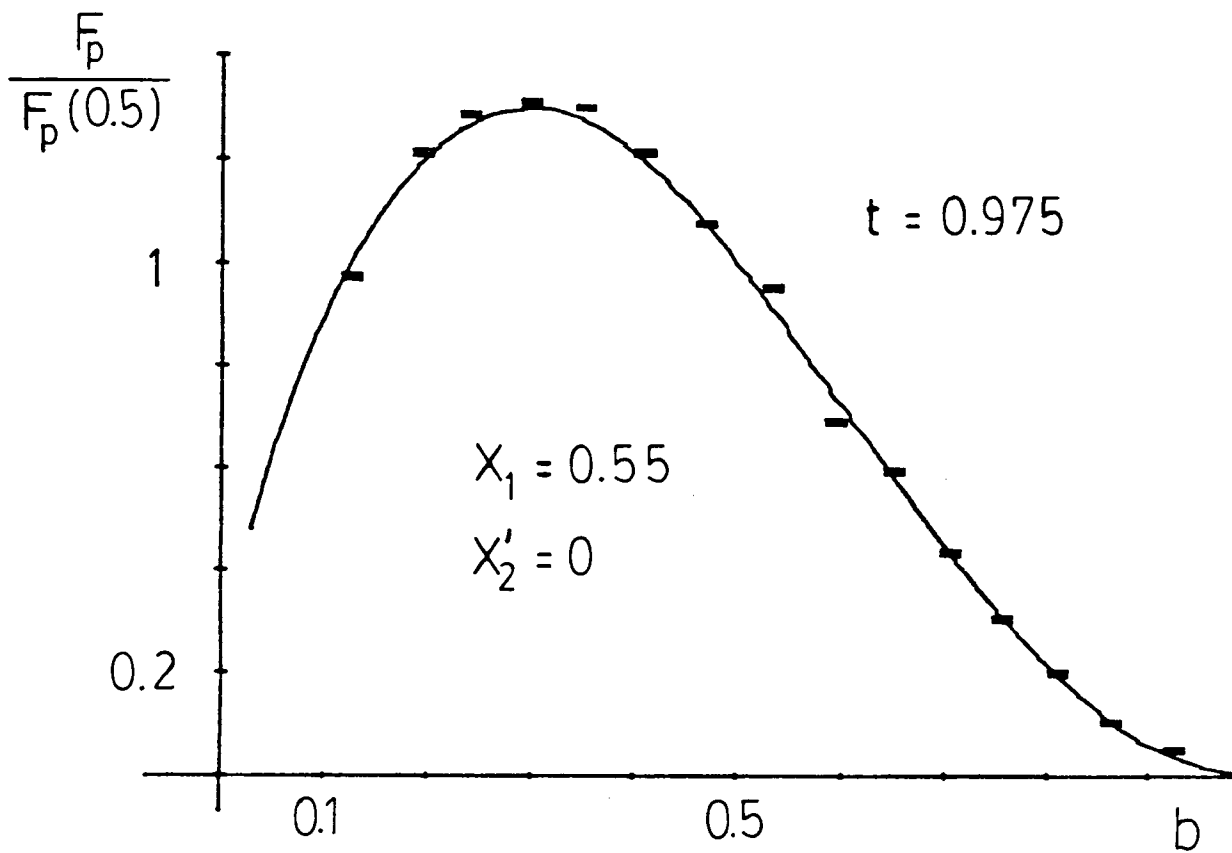
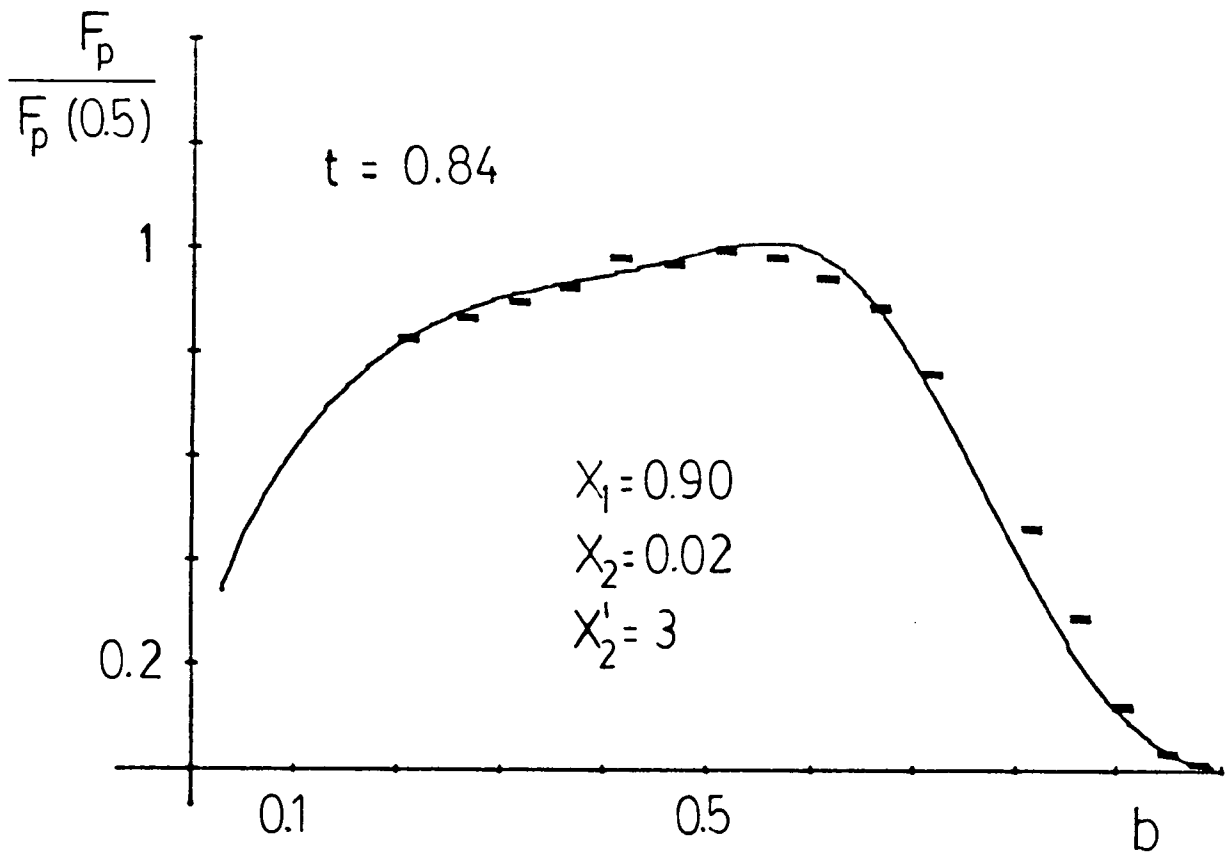


Fig. 21 : Ajuste de  $F_p$  vs.  $b$  ( muestra B , 1° recocido )

$$(F_p)_{\text{precip.}} / (F_p)_{\text{normal}} = (1-t)^{3.5}$$

esta dependencia es más fuerte que la obtenida en ref.4:  $(1-t)$ .

Si bien esta falta de "scaling" es notoria para la muestra C, la muestra B en cambio posee "scaling" para  $b=0.8$ , a pesar que a  $t \rightarrow 1$  no es necesario introducir  $F_{p_2}$ . De alguna manera tiene que estar relacionado con la diferencia notable de exponentes en  $H_{c_2}$ , ya que para la muestra B es 2.8. Otro hecho experimental que debemos tener en cuenta, es la variación de la dependencia en  $T$  (Fig.12), haciéndose más suave en el primer recocido que en la muestra virgen. Esto puede estar relacionado con la disminución del ancho de la transición superconductora, si se piensa en una homogenización entre la nueva matriz y los centros. El hecho que aumenta  $F_p$  puede ser debido a un aumento de la densidad o el tamaño de estos centros.

Resumiendo, los efectos de: falta de "scaling" cerca de  $T_c$ , cambios en la dependencia con  $T$ , corrimiento del máximo a  $b$  bajos, desaparición de  $F_{p_2}$  cerca de  $T_c$ , pueden estar relacionados con efectos de proximidad descritos en ref.4. Lo difícil es, sin datos estructurales, compatibilizar con el mismo efecto todas las variaciones observadas para las dos muestras. Continuando con los resultados del ajuste con el modelo de Kramer, como se había mencionado el parámetro  $X_1$  cambia con temperatura. En principio se puede pensar en una diferencia en las dependencias de  $K_p$  y  $K_s$ , pero como veremos en los recocidos más largos, es probable que se deba a un cambio en la distribución  $p(K_p)$  con temperatura. Si se sigue usando la distribución exponencial para ajustar los resultados en los recocidos superiores, la curva teórica se va apartando cada vez más de los datos experimentales. Si en cambio usamos una distribución Gaussiana (ver Apéndice III), introduciendo como nuevo parámetro la desviación estandar, obtenemos un excelente ajuste, ver Fig. 22. Es notable que los valores de  $X_1$  coinciden aproximadamente con los usados en las muestras vírgenes lo

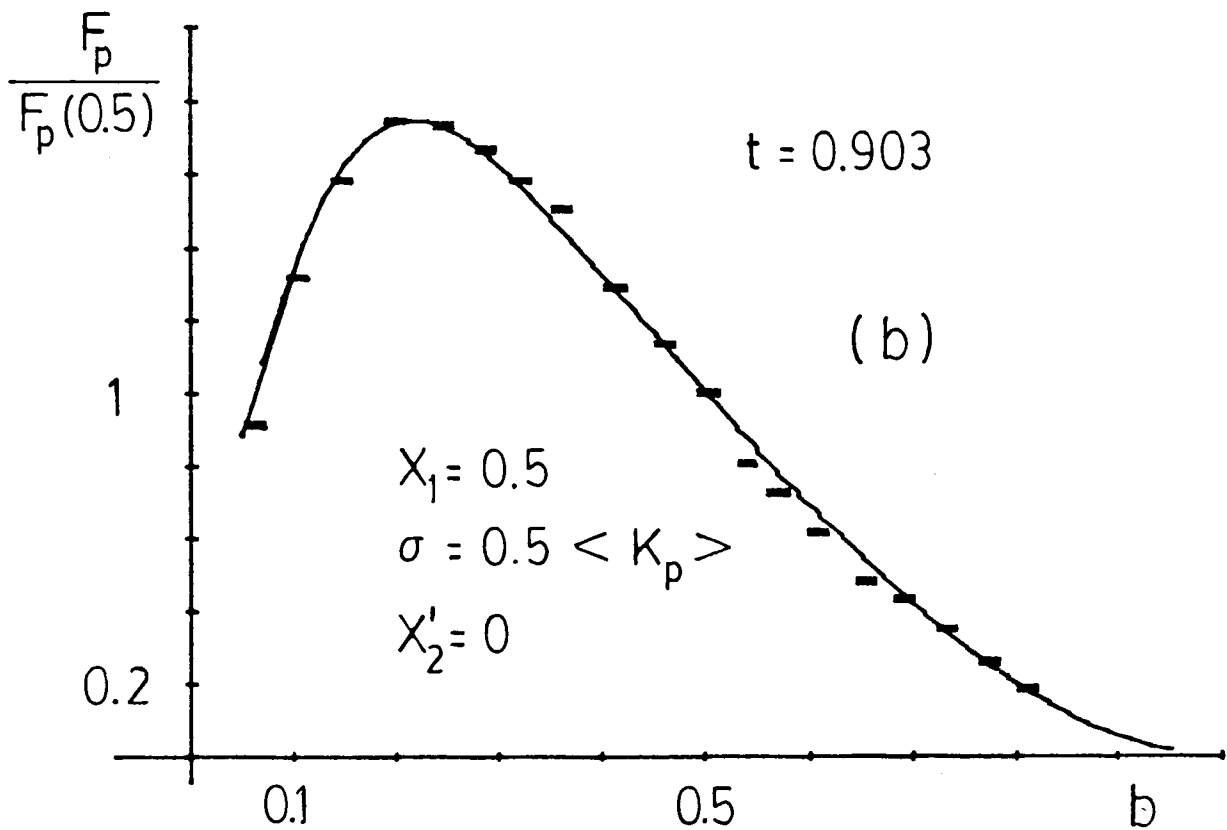
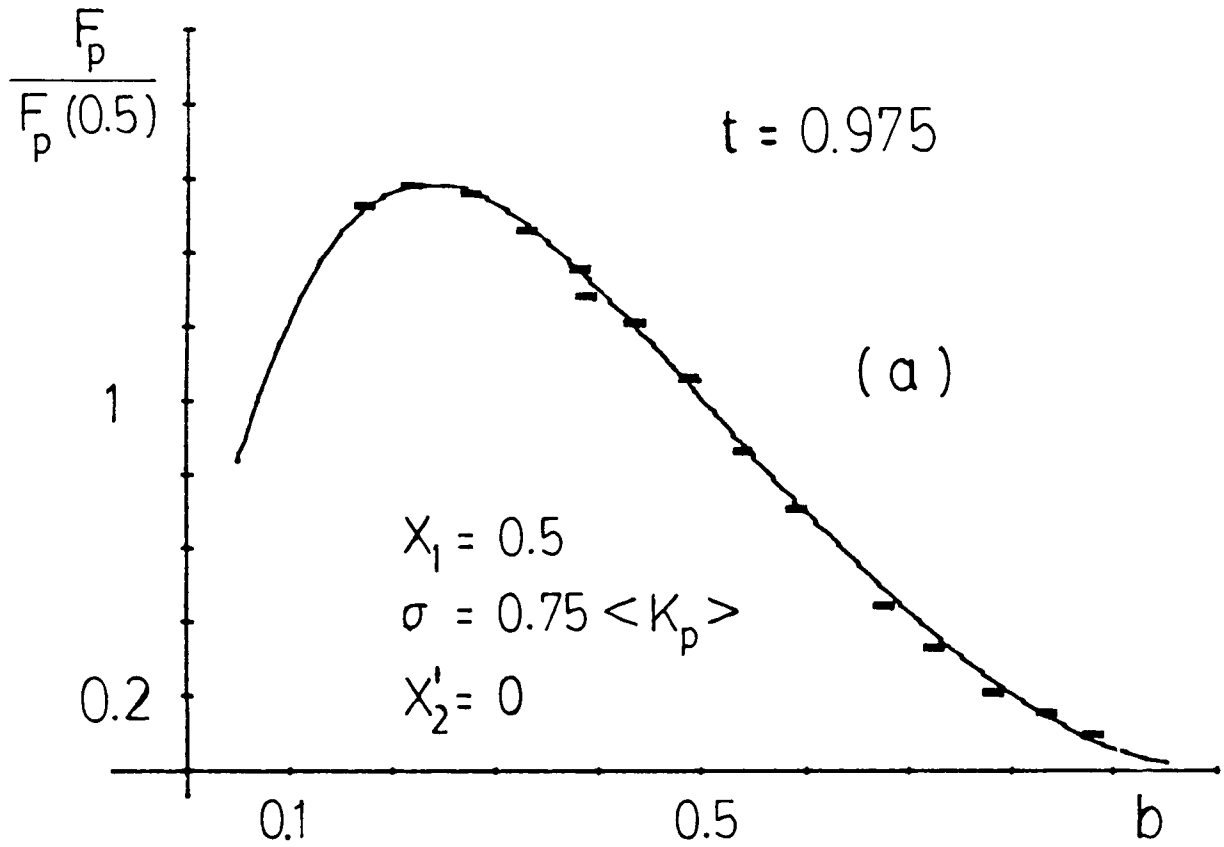


Fig. 22 : Ajuste de  $F_p$  vs.  $b$  usando una distribución gaussiana ,  
 (a) muestra B con un cambio del 12% en  $T_c$  , (b) muestra  
 C con un cambio del 30 % en  $T_c$

que diría que la relación entre  $K_p$  y  $K_s$  se mantiene con recocidos, en otras palabras el tipo de centro de "pinning" sería el mismo. Los cambios en el ajuste para diferentes recocidos se encuentran en la desviación estandar, disminuyendo a medida que se concentra más el pico a b bajos.

Para terminar con los detalles del ajuste usando el modelo de Kramer, hay que destacar que se está usando una dependencia cuadrática  $(1-b)^2$  para  $C_{66}$  en todo el rango de b. Recientemente (15) Brandt obtuvo la dependencia de  $C_{66}$  para todo b, en donde la dependencia cuadrática es válida sólo para  $b > 0.6$ , disminuyendo hasta cero para  $b < 0.3$ ; dentro del modelo este último resultado es inadmisibles. Queda por lo tanto la incógnita en vista del excelente ajuste obtenido, si la dependencia cuadrática de  $C_{66}$  es más amplia que la predicha por Brandt (existe un solo resultado experimental (16) que confirma el resultado de Brandt, para un superconductor cristalino).

Para recocidos mayores ( $T_c/T_{ci} < 0.95$ ), tanto las corrientes críticas como  $F_p$  disminuyen. Este hecho llama la atención ya que si se observa la evolución del  $La_{70}Cu_{30}$  (ver capítulo sobre la caracterización parcial de la evolución del  $La_{70}Cu_{30}$ ), aumenta la proporción de centros de la nueva fase metaestable que parecería ya estar presente en muestras vírgenes. Recientemente (17) se publicó un modelo consistente en zonas normales y superconductoras para explicar el aumento de la longitud de penetración con recocidos. Usando este modelo se puede pensar que existe una competencia entre la energía que gana el vórtice situándose en zonas normales y el aumento de la fuerza de Lorentz debido a un aumento local de la densidad de corriente. Esto es posible puesto que si está creciendo material normal, la corriente seguirá los circuitos superconductores, cada vez con menor área efectiva. Este aumento de la densidad de corriente local trae una disminución de la corriente media y por lo tanto (para un mismo B) de  $F_p$  (ref.3, pág. 175).

## CONCLUSIONES

Debido a la falta de datos estructurales en cuanto al estado original del material amorfo más la identificación de la matriz, y su evolución con recocidos, es difícil hacer un análisis más detallado tanto cualitativo como cuantitativo. Las principales conclusiones son:

- a) Las corrientes críticas y las fuerzas de "pinning" son sensibles a inhomogeneidades presentes en el material virgen. Estas inhomogeneidades no son reveladas en las mediciones resistivas de  $T_c$  y  $H_{c2}$ .
- b) Diferenciamos dos fuerzas de "pinning" que actúan independientes y en serie. Se puede interpretar que cada una de ellas proviene de centros de pinning diferentes; en particular el orden de magnitud de una de ellas ( $F_{p2}$ ) corresponde al modelo geométrico usado por Kramer.
- c) La dependencia funcional de  $F_p$  con  $b$  propuesta por Kramer ajusta muy bien los resultados experimentales, con relativamente pocos parámetros. La incógnita esencial dentro del modelo es la dependencia cuadrática de la constante elástica de corte  $C_{66}$ .
- d) La evolución del compuesto con recocido hace desaparecer lentamente una de las fuerzas de "pinning". La falta de "scaling" y la variación de la dependencia de  $F_p$  con  $T$  podrían estar relacionadas con efectos de proximidad.
- e) La disminución de  $I_c$  y  $F_p$  puede ser explicada por un aumento de las zonas normales, lo que ocasionaría un aumento de la densidad local de corriente.

APENDICE I

Presentamos el diagrama de flujo y el programa usado para la medición. En la figura I.1 se encuentra el diagrama de flujo del programa principal. Las subrutinas usadas para el manejo del instrumental son: "init", "scnl", "dvm", "rdum". La subrutina "amplAC" permite obtener el promedio y la desviación estandar de una serie de valores dispuestos en el vector P[\*]. La subrutina "T<sub>c</sub>" obtiene la resistencia de la muestra vs. T, donde la temperatura la obtiene interpolando en una tabla Presión He<sup>4</sup> vs. T. Esta misma grafica y graba los datos R/R<sub>N</sub> vs. T. La subrutina "H<sub>c2</sub>" obtiene el campo crítico midiendo la transición resistiva R/R<sub>N</sub> vs. H. En la Fig. I.2(a) se encuentra el diagrama de flujo de la subrutina "Ici", la cual obtiene rápidamente un valor aproximado de I<sub>c</sub>. La subrutina "Ic" obtiene la curva característica en pasos de 1  $\mu$ V. Corrige automáticamente el offset. El diagrama correspondiente se encuentra en la Fig. I.2 (b). La subrutina "Ichica" es básicamente la misma que "Ic" usando directamente la fuente programable como fuente de corriente. Algunas de las variables usadas son:

P[150]: presión del He<sup>4</sup>; variable de suma.

T[150]: temperatura del He<sup>4</sup>.

A[10]: temperatura de medición de las curvas características.

E[12], B[12]: temperatura y R/R<sub>N</sub> en la transición superconductora (T<sub>c</sub>).

H[8], R[8]: campo magnético y R/R<sub>N</sub> en H<sub>c2</sub>.

I[10], V[10]: corriente y voltaje de la curva característica.

U[1]: temperatura de una curva característica (usado para la grabación).

K[1]: valor de campo magnético en una curva característica (usado para la grabación).

B: corriente crítica (salida de "Ici").

V: voltaje de referencia máximo correspondiente a R<sub>N</sub>.

r<sub>1</sub>: resistencia patrón en ohms para obtener los valores de corriente.

r<sub>11</sub>: número del casillero en el cassette.

r<sub>12</sub>: incremento de la corriente en las rampas.

r<sub>17</sub>: factor de la corriente inicial en la rampa.

r<sub>18</sub>: valor corregido por offset.

Fig. 11, Diagrama de flujo del programa principal

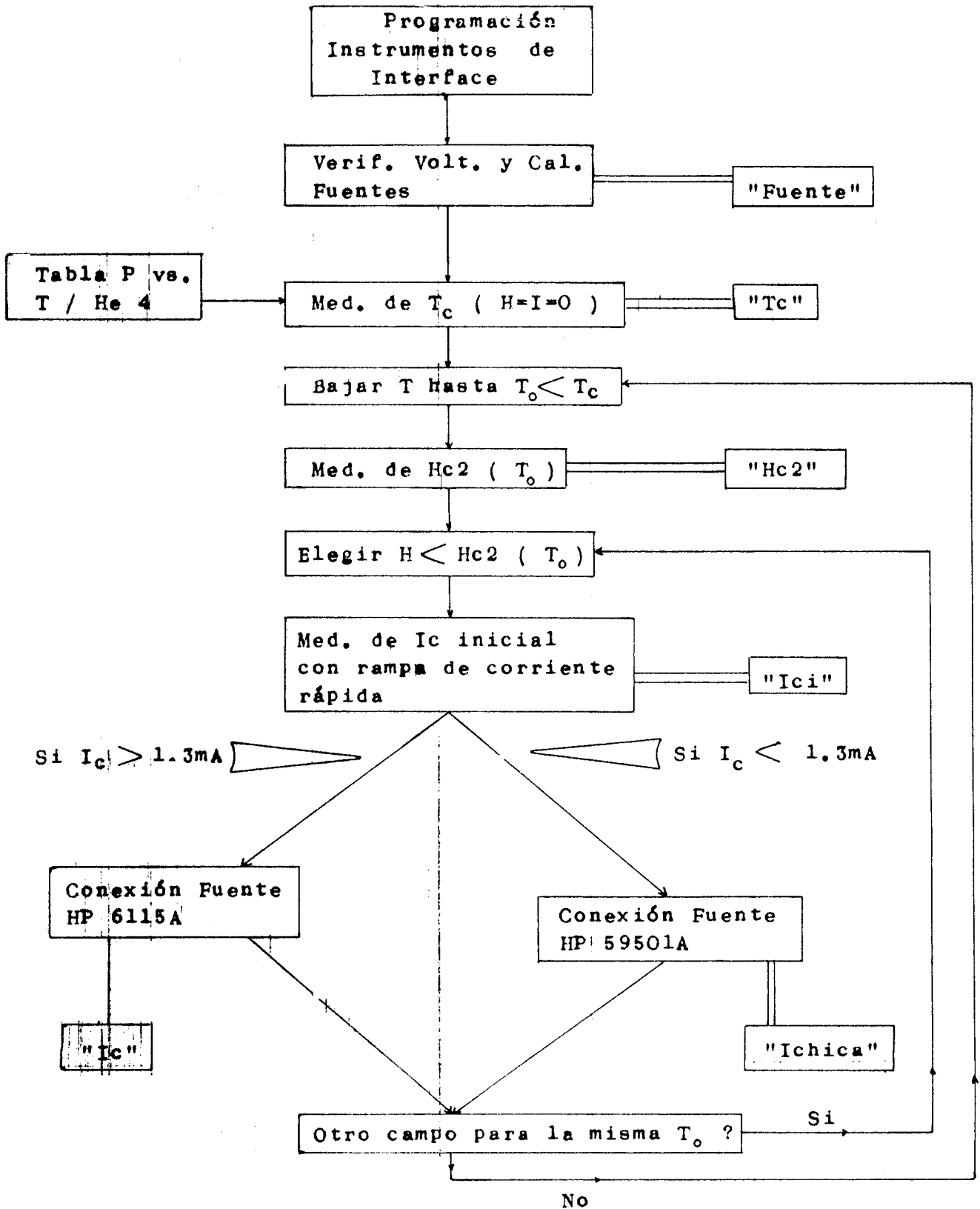
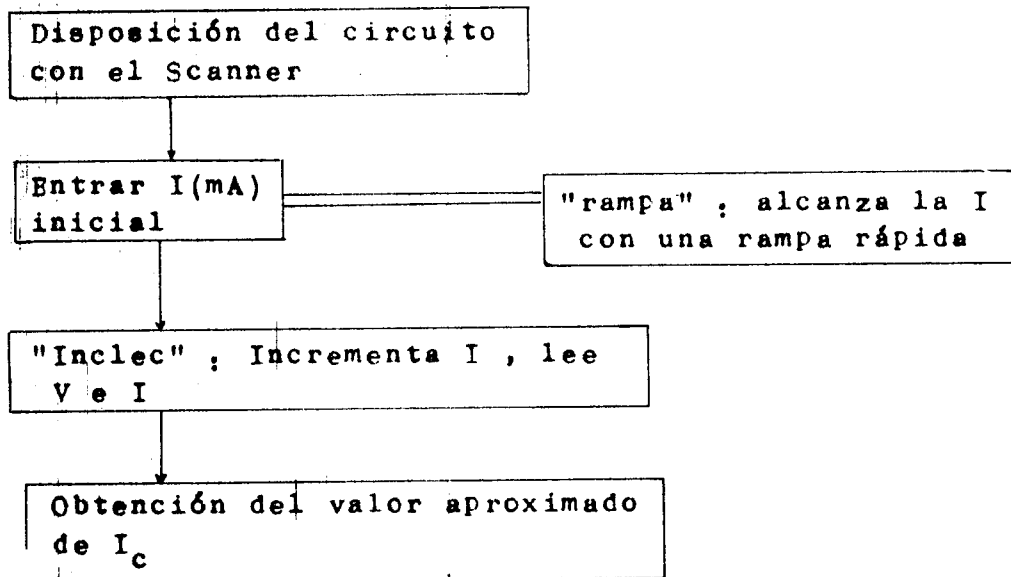
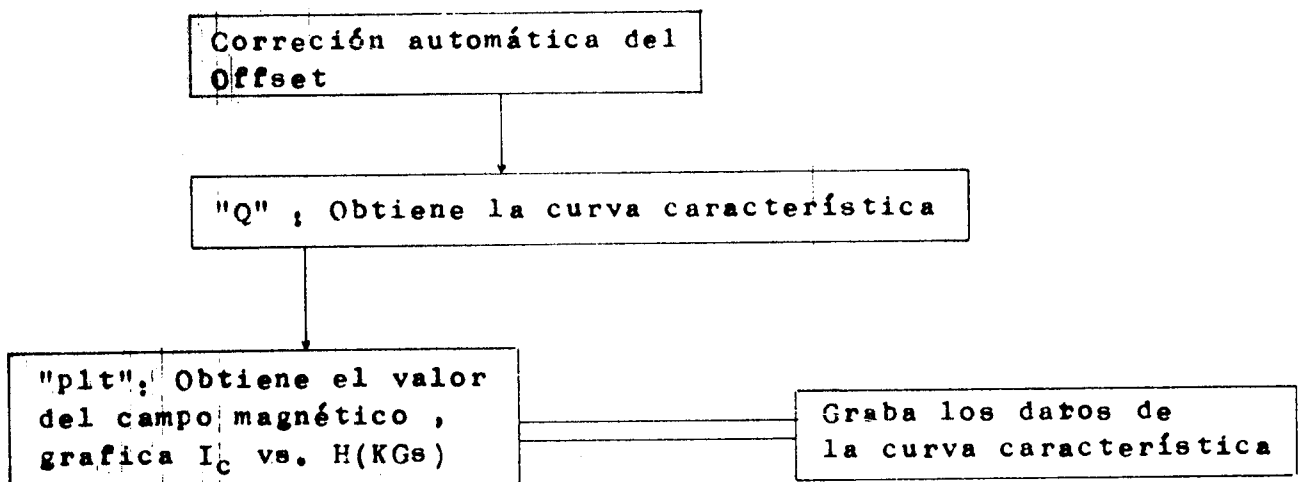


Fig. I 2 (a) ; Subrutina "Ici"Fig. I 2 (b) ; Subrutina "Ic"

```

0: ert "INT |RS-
PE", *****
"Med Da Ic y
Depos Verbas"
1: cll 'init';
ert "Fyle para
arbor (T1,P3)"
rll
2: dsp "Verifica
r solida F Prog
ramable , listo?"
:stp
3: dsp "Verifica
r caro Keit;
poner en auto"
:stp :asb "Fue
nte"
4: dsp "conectar
DVM,SCN,KEI,
FUENTES" :stp
5: wrt 730,"M6T1
6: dsp "listo
para medir Tc?"
:stp
7: cll 'scn1'(0,
12,13)
8: dsp "maximiza
r frecuencia y
amplitud,tomar
R(40);ert :stp
9: dsp "Poner
cassette P1";
:stp
10: dim P[150],
T[150],E[12],
B[12],A[10],
H[8],R[8],U[1],
I[10],V[10],
K[1]
11: trk 0;ldf 7,
P[*],T[*]
12: cll 'dvm'(1,
7,0,1);:stp
13: asb "Tc"
14: ent "R patro
n y corriente";
r1;fkd 3;dsp
(Haja Plotter";
:stp
15: scl 0,10,0
30%ake 0,0,1,5,
prt "XM=10 YM=3
0";:stp
16: dsp "bajar
T toharHc2";
:stp Hc1 'scn1'
(0,10,12,13)
7: ent "T?";
R(0+*0);ert
*****";
Hc1
:asb Hc2"
18: dsp "comenzo
r con un campo
de(mv)",r2/6180
+r6;50+r20;
:stp
19: cll 'scn1'(1
,10,14,15,17);
:stp
20: asb "Ici"
21: cad 7,"?U%";
"1000"ent "fac
tor i inicial
rampa";r17
22: if B>1.3;
150+r20;cll
'Ic';jmp 2
23: if B<=1.3;
0+r20;cll 'Ichi
ca'
24: ent "auiere
otro campo,1+NO
",r5;if r5=1;
ert "*****"
:ato 16
25: fxd 2;dsp
"poner el sig
nificado(mv)",r6/
412+r2/6180+r6;
:stp
26: ato 21
27: :stp
28: end
29: "init":
30: if p0=0;rem
7;clr 7
31: fmt 9;fidev
"Keit",730+p8,
"atr",725+p9,
"dvm",722+p10,
"ptr",715+p11
32: dev "scn";
709+p12,"scn1";
710+p13,"scn2";
711+p14,"scn3";
712+p15
33: dev "Pow";
706+p16;8+p7
34: wtb pp7;rds(
7,p3,p4,p5)+p6;
r0+2f((p7-8)bit0
2;p5)+r0;1+p7+e
35: if p7<17;
:ato -1
36: wtb "ptr.9";
27,69
37: ret
38: "scn1":
39: if p0=0;wtb
"scn;scn1,scn2,
scn3";clr 731;
ret
40: fmt 9,"0,1,
2,3,4,5,6,7,";
zifmt 8,fz2.0,z
41: wrt "scn;
scn1,scn2,scn3.
9"
42: if p0=0;fmt
9;f;wrt "scn;
scn1,scn2,scn3.
9";ret
43: if pp0>319;
p0-1+p0;ato -1
44: if pp0>239;
wrt "scn3.8";
pp0-240;p0-1+p0
:ato -2
45: if pp0>159;
wrt "scn2.8";
pp0-160;p0-1+p0
:ato -3
46: if pp0>79;
wrt "scn1.8";
pp0-80;p0-1+p0;
:ato -4
47: wrt "scn.8";
pp0;p0-1+p0;
:ato -5
48: "dvm":
49: 0+p5;fmt 9,
f;clr "dvm";
wrt "dvm.9";
"T3"
50: if p1<1 or
p1>5;1+p5;1+p1
51: if p2<1 or
p2>7;p5+2+p5;
7+p2
52: if p3<0 or
p3>1;p5+4+p5;
0+p3
53: if p4<0 or
p4>1;p5+8+p5;
0+p4
54: fmt 9,"F",
f1.0,"R",f1.0,
"H",f1.0,"D";
f1.0
55: wrt "dvm.9";

```

```

int(p1),int(p2)
,int(p3),int(p4)
56: ret
57: "rdvm":
58: tra "dvm":
fnt 9,f:ired
"dvm.9",p1
59: ret p1
60: "amp1AC":
61: -(1e10+p5)+p
4#1+p6:0+p2+p3
62: p2+P[p6]P[p6
]+p2
63: p3+P[p6]+p3
64: if P[p6]>p4:
P[p6]+p4
65: if P[p6]<p5:
P[p6]+p5
66: if (1+p6+p6)
<#p1:sto -4
67: p3/p1+p3:
r(abs(p2-p3*p3*
p1)+(p1*(p1-
1))+p2:ret
68: "Fuente":
69: dsp "set
Pow to Univ":
stp
70: dsp "conecta
r las terminale
s a tester":
stp
71: wrt 709,"17"
:cmd 7,"?U&";
"1000":dsp "set
Zero Adj for
3V":stp
72: cmd 7,"?U&";
"1999":dsp "Set
10/A FS Adj
for .1998V":
stp
73: cmd 7,"?U&";
"1000":dsp "Con
ecte a Fuente
6115A":stp
74: dsp "Poner
Fuente a 80V":
stp
75: cll 'sch1'(1
1#1,17)
76: dsp "ajustar
potencia a zero c/
6115A, lee Meit"
:stp
77: ret
78: "Tc":sto 88
79: ent "Presion
2",r7:dsp "Plot
ter ready?":
0+r8:1+r9:sto
80: scl 3.2,4,0:
1:axe 3.2,0:
.05,1:prt "Xmi
n=3.2":prt "Xma
x=4"
81: for I=1 to
100
82: cll 'rdvm'(V
):V+r8+r8
83: next I
84: abs(r8/100)+
V:fxd 3:prt
"Voltage Rn=(sa
1 L-I)":V
85: dsp "Comienc
e a bajar la
Presion":sto
86: asb "Presion
"
87: p1t T+E[1]:
1+B[1]:pen
88: U+r9:0+r8
89: fpr I=2 to
12
90: 0+r8:wrt
722,"A0":ent
"factor de Rn":
r10
91: cll 'rdvm'(K
):if abs(K)>r10
:V:jmp 0
92: beep:wait
200:beep:wait
200:beep:wait
200:beep:wait
200:beep:wait
15000
93: for J=1 to
30
94: cll 'rdvm'(K
):K+r8+r8
95: next J
96: abs(r8/30)/
V+B[1]:ent "Pre
sion",r7
97: asb "Presion
"
98: T+E[1]:p1t
E[1],B[1]:pen
fxd 3:prt "R=":
B[1]:fxd 3:prt
"T=":E[1]:spc
99: if r10<=.02:
:sto 0
100: next I
101: trk 0:fd
r11:ark 1,132
102: rcf r11,H[*
],B[+]:prt "Fy1
e Tc=":r11,1:***
*****":
spc :r11+1+r11
103: wrt 722,
"A1":ret
104: "Presion":
105: for U=r9
to 150
106: if r7<=R[U]
:if r7>P[U+1]:
jmp 2
107: next U
108: T[U]+((T[U]
-T[U+1])/((P[U]-
P[U+1]))(r7-
P[U])+T
109: ret
110: "Hc2":
111: dsp "Poner
rampa en 4, come
nzar campo 0":
wrt 722,"A0":
stp
112: .0075+r6:
1+r10:asb "H"
113: .095+r6:
2+r10:asb "H"
114: .195+r6:
3+r10:asb "H"
115: .395+r6:
4+r10:asb "H"
116: .495+r6:
5+r10:asb "H"
117: .695+r6:
6+r10:asb "H"
118: .895+r6:
7+r10:asb "H"
119: .97+r6:8+r1
0:asb "H"
120: prt "*****
*****"
121: spc :fxd 0:
prt "Hmin=":
H[1]+r2,"Hmitad
=":H[5]+r3,"Hma
x=":H[8]+r4:
:spc
122: trk 0:fd
r11:ark 1,136:
A[0]+U[1]
123: rcf r11,H[*
],R[+],U[1]:
fxd 0:prt "Fyle

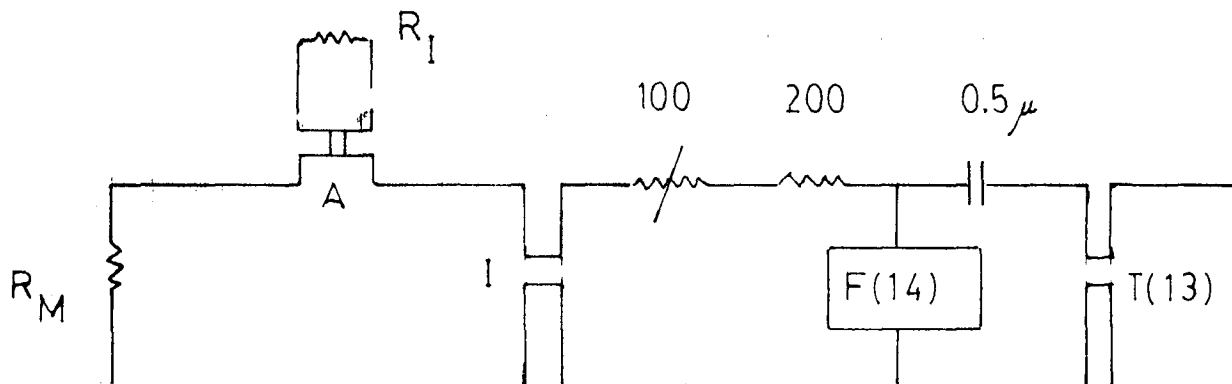
```

```

int(p1),int(p2)
,int(p3),int(p4)
)
56: ret
57: "dum":
58: tra "dum";
fnt 9,f:ired
"dum.9",r1
59: ret r1
60: "compIAC":
61: -(1e10+p5)+p
4;1+p6;0+p2+p3
62: p2+P[p6]P[p6
+p4
63: p3+P[p6]+p3
64: if P[p6]>p4;
P[p6]+p4
65: if P[p6]<p5;
P[p6]+p5
66: if (1+p6+p6)
<=p1;ato -4
67: p3/p1+p3;
r(abs(p2-p3*p3*
p1)/(p1*(p1-
1))+p2;ret
68: "Fuente":
69: dsp "set
Pow to Unip";
stp
70: dsp "conecta
r las terminale
s a tester";
stp
71: wrt 709,"17"
;cmd 7,"?U&";
"1000";dsp "set
Zero Adj for
0V";stp
72: cmd 7,"?U&";
"999";dsp "Set
D/A FS Adj
for .1998V";
stp
73: cmd 7,"?U&";
"1000";dsp "Con
ecta a Fuente
6.15A";stp
74: dsp "poner
Fuente a 80V";
stp
75: cll 'ech1'(1
1,14,17)
76: dsp "ajustar
potencia zero c/
6.15A, lee Keit"
;stp
77: ret
78: "Tc":ato 88
79: ent "Presion
",r7;dsp "Plot
ter ready?";
0+r9;1+r5;stp
80: scl 3.2,4,0,
1;axe 3.2,0,
.05,.1;prt "Xmi
n=3.2";prt "Xma
x=4"
81: for I=1 to
100
82: cll 'rdum'(V
);V+r8+r8
83: next I
84: obs(r8/100)+
V;fxd 3;prt
"Voltage Rn=(sa
l L-I)",V
85: dsp "Comienc
e a bajar la
Presion";stp
86: asb "Presion
"
87: plt T+E[1],
1+B[1];pen
88: U+r9;0+r8
89: for I=2 to
12
90: 0+r8;wrt
722,"A0";ent
"factor de Rn",
r10
91: cll 'rdum'(K
);if abs(K)>r10
*V;jmp 0
92: beep;wait
200;beep;wait
200;beep;wait
200;beep;wait
200;beep;wait
15000
93: for J=1 to
30
94: cll 'rdum'(K
);K+r8+r8
95: next J
96: obs(r8/30)/
V+B[1];ent "Pre
sion",r7
97: asb "Presion
"
98: T+E[1];plt --
E[1],B[1];pen;
fxd 2;prt "R=";
B[1];fxd 3;prt
"l=";E[1];spc
99: if r10<=.02;
;no 0
00: next I
01: trk 0;fdf
r11;ark 1,192
02: rcf r11,ED*
1,B[*];prt "Fyl
e Tc=";r11;***
*****";
spc ;r11+1+r11
03: wrt 722,
"A1";ret
04: "Presion":
05: for U=r9
to 150
06: if r7<=P[U]
;if r7>P[U+1];
jmp 2
07: next U
08: T[U]+((T[U]
-T[U+1])/(P[U]-
P[U+1]))(r7-
P[U])+T
09: ret
10: "Hc2":
11: dsp "Poner
rampa en 4, come
nzar campo 0";
wrt 722,"A0";
stp
12: .0075+r6;
1+r10;asb "H"
13: .095+r6;
2+r10;asb "H"
14: .195+r6;
3+r10;asb "H"
15: .395+r6;
4+r10;asb "H"
16: .495+r6;
5+r10;asb "H"
17: .695+r6;
6+r10;asb "H"
18: .895+r6;
7+r10;asb "H"
19: .97+r6;8+r1
0;asb "H"
20: prt "*****
*****";
21: spc ;fxd 0;
prt "Hmin=";
H[1]+r2,"Hmitad
=";H[5]+r3,"Hmo
x=";H[8]+r4;
spc
22: trk 0;fdf
r11;ark 1,136;
A[0]+U[1]
23: rcf r11,H[*
],R[+],U[1];
fxd 0;prt "Fyle

```

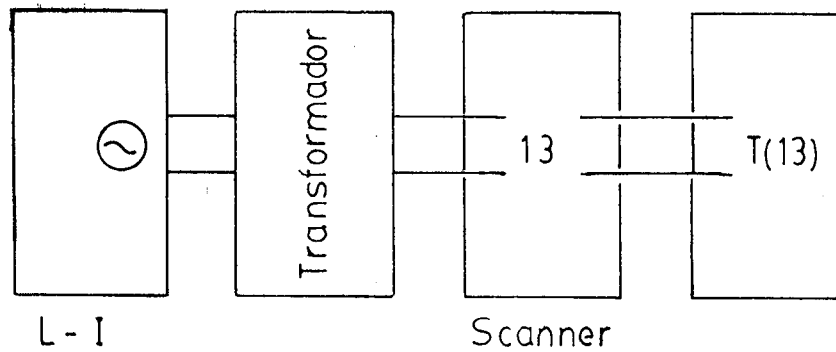
```
"1,11151601";  
wait 7000;c11  
'rampd'  
198: esb "Inlec  
199: cmd 7,"U9%"  
,"1000";r16*.6/  
.0025+r8;5+r12;  
70+r13  
200: wait 6000;  
c11 'off'  
201: beep;wait  
200;beep;c11  
'0'  
202: cmd 7,"U9%"  
,"1000";wrt  
709,"1,10151601  
";wait 3000  
203: c11 'elt'  
204: ret  
#552
```

APENDICE IIA) Circuito general de corriente

$R_I$ : resistencia patrón usada para obtener el valor de corriente (=100 $\Omega$ ).

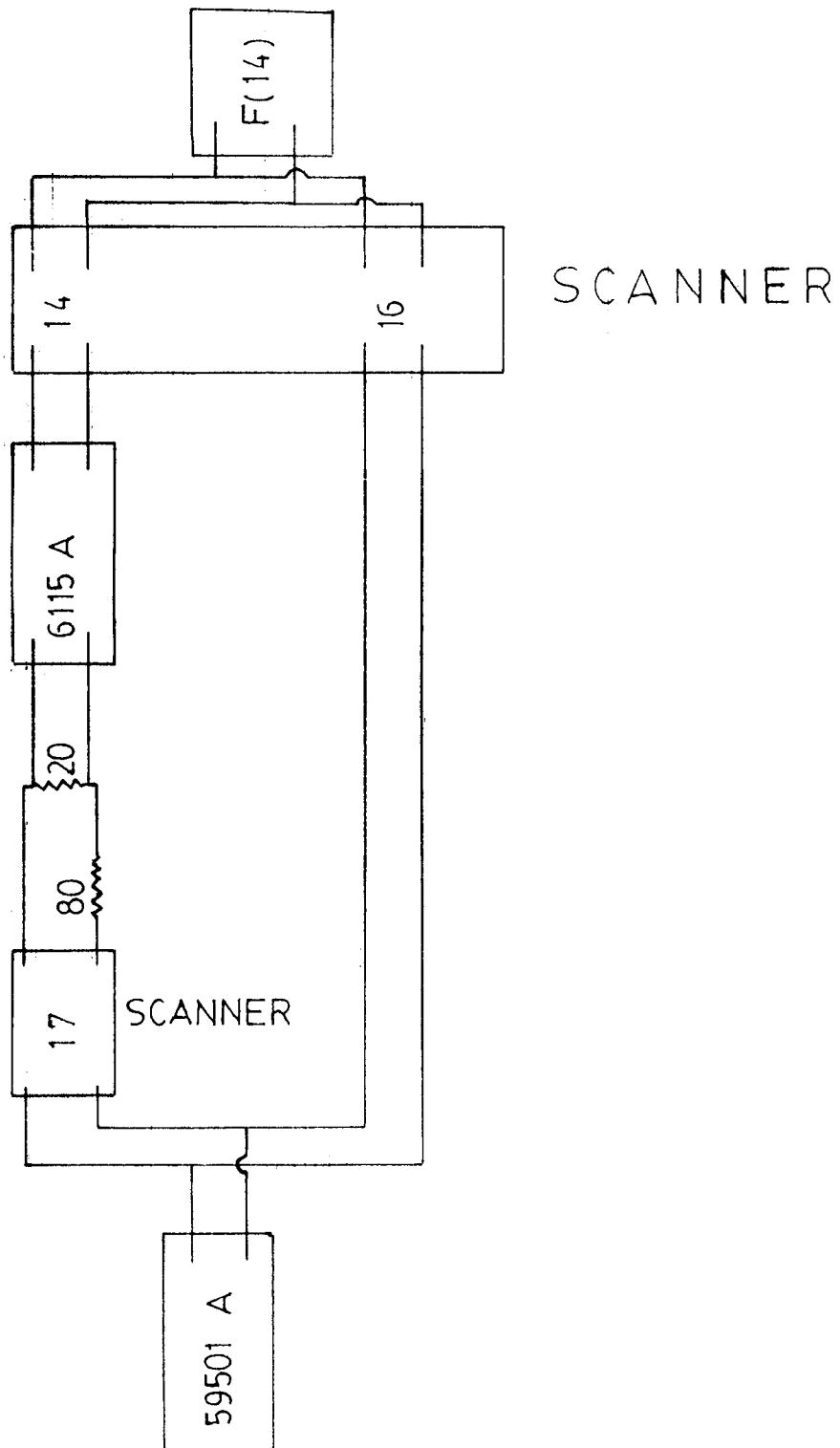
$R_M$ : resistencia de la muestra.

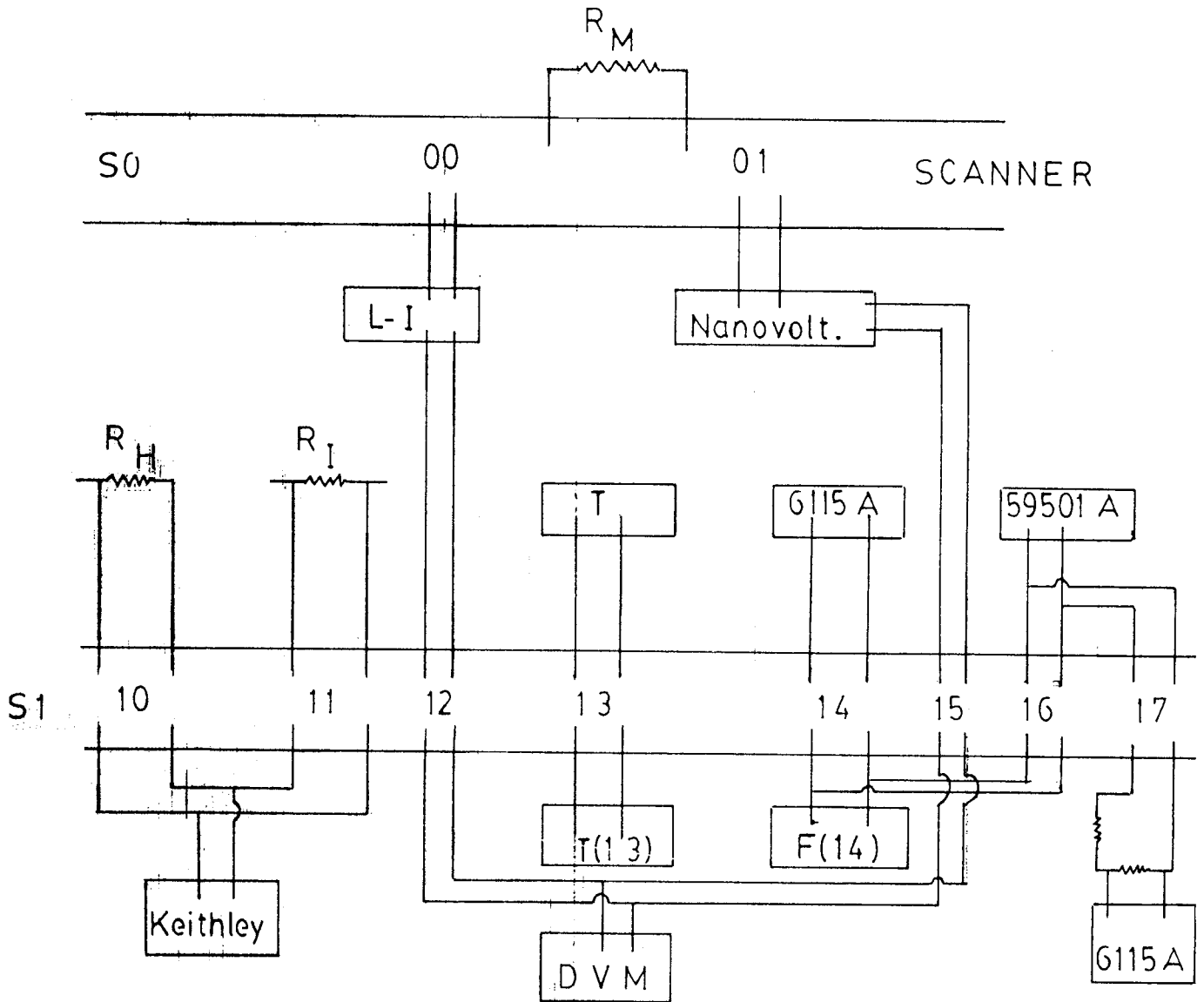
las letras A, F, T, I corresponden a las entradas en una caja de Interconexión (amperímetro, Fuente DC, Transformador (AC), Corriente). El condensador está puesto por precaución en caso que los circuitos de continua y alterna se conectan simultáneamente por error, ya que una alta corriente continua puede afectar el transformador. Los números 13 y 14 corresponden a las terminales 3 y 4 del slot 1 del scanner.

B) Circuito de corriente alterna

L-I: Lock-In

El transformador reduce 100 veces el voltaje alterno de entrada al circuito general de corriente ya que se necesitan corrientes muy bajas ( $\sim 5\mu\text{A}$ ) para medir las transiciones; resistencia total aproximada del circuito  $\sim 400$  ohms.

C) Circuito de corriente continua

D) Circuito general de medición

$R_M$ : resistencia de la muestra.

$R_H$ : resistencia usada para obtener los valores de campo magnético via la calibración, 412 Oe/mV.

$R_I$ : resistencia patrón para obtener el valor de la corriente.

APENDICE III

A) Modelo con dos distribuciones, cada una con un valor medio de  $K_p$ :

$$P(K_p) = P(K_{p_1}) + P(K_{p_2})$$

$$= C_1 e^{-K_p / \langle K_p \rangle_1} + C_2 e^{-K_p / \langle K_p \rangle_2}$$

la fuerza de "pinning" total es:

$$F = \int_0^{K_{pm}} f_p(b) P(K_p) K_{p_1} dK_{p_1} + \int_0^{K_{pm}} f_p(b) P(K_p)_2 K_{p_2} dK_{p_2} +$$

$$+ K_s f_s(b) e^{-K_{pm} / \langle K_p \rangle}$$

donde  $\langle K_p \rangle = C_1 \langle K_p \rangle_1^2 + C_2 \langle K_p \rangle_2^2$  y  $f_p$  y  $f_s$  son las funciones de  $b$  de la fórmula 2.

B) Modelo de dos fuerzas independientes:

$$F_p = F_{p_1} + F_{p_2}$$

$$\frac{F_p}{K_{s_1}} = \left| \frac{b^{1/2}}{(1-b)^2} X_1 \left\{ 1 - \left( 1 + \frac{(1-b)^4}{X_1} \right) \exp \left( -\frac{(1-b)^4}{X_1} \right) \right\} + \right.$$

$$\left. + (1-b)^2 b^{1/2} \exp \left( -\frac{(1-b)^4}{X_1} \right) \right| +$$

$$+ \left| \frac{b^{1/2}}{(1-b)^2} X_2 X_2' \left\{ 1 - \left( 1 + \frac{(1-b)^4}{X_2} \exp \left( -\frac{(1-b)^4}{X_2} \right) \right) \right\} + \right.$$

$$\left. + (1-b)^2 b^{1/2} X_2' \exp \left( -\frac{(1-b)^4}{X_2} \right) \right|$$

$$\text{donde } X_1 = \frac{\langle K_p \rangle_1}{K_{s1}} \quad ; \quad X_2 = \frac{\langle K_p \rangle_2}{K_{s2}} \quad ; \quad X_2' = \frac{K_{s2}}{K_{s1}}$$

- c) Fuerza de "pinning" con distribución Gaussiana.  
La distribución Gaussiana usada es:

$$P(K_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp \left| -\frac{1}{2} \left( \frac{K_p - \langle K_p \rangle}{\sigma} \right)^2 \right|$$

$$\frac{F_p}{K_s} = \frac{b^{1/2}(1-b)^{-2}}{\sqrt{2\pi}} X_1 [A I_{11} + I_{12}] + \frac{b^{1/2}(1-b)^2}{\sqrt{2\pi}} I_{21}$$

$$\text{donde } A = \frac{\sigma}{\langle K_p \rangle}$$

$$X_1 = \frac{K_p}{\langle K_s \rangle}$$

$$I_{11} = \int_a^b X^2 \exp(-X^2/2) dx$$

$$I_{12} = \int_a^b \exp(-X^2/2) dx$$

$$I_{21} = \int_b^\infty \exp(-X^2/2) dx$$

$$\text{con } a = -\frac{1}{A} \quad ; \quad b = \frac{1}{A} \left[ \frac{(1-b)^4}{X_1} - 1 \right]$$

REFERENCIAS

1. H. Ullmaier, "Irreversible Properties of Type II Superconductors", Springer-Verlag (1975).
2. R. Huebener, "Magnetic Flux Structures in Superconductors", Springer-Verlag, Vol.6 (1979).
3. A. Campbell & J. Evetts, "Critical currents in Superconductors", Taylor & Francis (1972).
4. E. Kramer & H. Freyhardt, J. Appl.Phys. 51, 4933 (1980).
5. A. Marker et al., J. of Low Temp. Phys. 31, 175 (1978).
6. C. Koch et al., Philos. Mag. B 40, 361 (1979).
7. P. Kes & C. Tsuei, Phys.Rev.Lett. 47, 1930 (1981).
8. A. Larkin & Yu.Ovchinnikov, J.Of Low Temp.Phys. 34, 409 (1979).
9. E. Kramer, J.Appl.Phys. 44, 1360 (1973).
10. D. Dew-Hughes, Phil.Mag.30, 293 (1974).
11. J. Favaron et al., Phys.Rev. B 21, 2804 (1980).
12. B. Clemens et al., J.Appl.Phys. 51,1119 (1980).
13. W. Johnson & S. Poon, IEEE Transactions on Magn., Vol.MAG-11, N 2, 189 (1975).
14. C.Koch et al., Appl.Phys.Lett. 37, 451 (1980).
15. E.Brandt, Phys.Stat.Sol. (b) 77, 551 (1976).
16. A. Flory, Phys.Rev.B 7, 1881 (1973).
17. R. Arce et al., Sol. State Commun. 42, 575 (1982).

7

C O N C L U S I O N E S

" Estimulémosle , en cambio , a que advierta la raíz gnoseo-  
lógica y la armazón lógica de su especialidad ; habituémos-  
le a que repare en las conexiones de su especialidad con las  
demás disciplinas ; acostumbremosle a la idea de que su ma-  
teria tiene un pasado y una función social , de la que en  
gran parte depende su futuro "

M. Bunge , " La Ciencia , su Método  
y Filosofía " , ed. Siglo Veinte ,  
103 ( 1979 ) .

Utilizando propiedades superconductoras y de transporte para caracterizar el desorden hemos investigado los metales amorfos  $Zr_{70}Cu_{30}$  y  $La_{70}Cu_{30}$ . Nuestro propósito, tal como se menciona en la Introducción, fue el de estudiar los materiales no sólo en su estado "virgen" (de templado inicial) sino además obtener información sobre los cambios producidos en las propiedades del material por relajación inducida mediante tratamientos térmicos.

La necesidad de comprender mejor los cambios inducidos por los recocidos en el material, nos hizo dirigir los estudios a varias de sus propiedades, con el resultado de que cada nueva investigación nos trajo tantas nuevas incógnitas como respuestas parciales a las anteriores.

El estudio de la evolución de un sistema tan particular como el  $La_{70}Cu_{30}$  ha puesto de manifiesto una serie de aspectos muy novedosos. La baja temperatura de cristalización, característica de los amorfos con tierras raras livianas, ha permitido la medición detallada de diversos procesos que llevan al sistema inicial a nuevos estados metaestables. Estas variaciones, comunes en general a la mayoría de los amorfos metálicos, ofrecen en el  $La_{70}Cu_{30}$  la originalidad de ser particularmente suaves para las propiedades superconductoras  $T_c$  y  $\Delta T_c$  y para la resistividad eléctrica.

Por qué baja  $T_c$  en las muestras amorfas con el recocido? Qué característica especial posee el sistema metaestable para poseer una  $T_c$  casi 3K menor que la  $T_c$  del sistema estable? Las propiedades superconductoras del Lantano (1) han sido objeto de estudios teóricos y experimentales, particularmente por tener una dependencia anómala de  $T_c$  con la presión. Los argumentos para explicar esta dependencia son de carácter "local" tal que en ellos el tamaño del Lantano (su volumen iónico o bien la fracción del volumen atómico ocupada por el núcleo iónico) es aparentemente más importante que el orden de largo alcance. Es posible que de alguna manera, los cambios en el orden de corto alcance inducidos por recocidos en el  $La_{70}Cu_{30}$ , produzcan los efectos locales necesarios para afectar la superconductividad del Lantano.

Hemos observado que los diagramas de Rayos X no nos dan suficiente información para definir las estructuras de las fases metaestables. Sin embargo mediante las mediciones de resistividad eléctrica y calorimetría diferencial podemos asegurar que existen diferentes procesos de relajación, y que la matriz amorfa original, si existía en un comienzo, es probable que no posea el desorden característico inicial.

El sistema  $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$  nos ha servido también como un indicador de los cuidados que hay que tener con las muestras "virgenes". Nuestros resultados muestran claramente una correlación entre el coeficiente de resistividad inicial cero o positivo y una rápida evolución a los estados metaestables. Sin embargo no es claro que "ab-initio" se pueden obtener estas últimas con una  $T_c$  superior hasta en 200 mK a las  $T_c$  obtenidas en las muestras con coeficiente de resistividad negativo típicos de muestras amorfas. Podemos pensar que en estos casos la microestructura, no estrictamente amorfa sino más bien altamente desordenada, cambia el acoplamiento electrón-fonón, subiendo la  $T_c$ . Evidencias de un aumento del acoplamiento electrón-fonón en microestructuras (filamentos) superconductoras en eutécticos, se han observado recientemente (2).

Si bien  $T_c$ ,  $\Delta T_c$  y también la pendiente del campo crítico superconductor varían suavemente con el recocido, no sucede lo mismo con las corrientes críticas y fuerzas de "pinning". La sensibilidad demostrada por estas propiedades es realmente sorprendente. Con ellas detectamos en la muestra "virgen" inhomogeneidades que, con los recocidos, inducen una disminución en factores cinco, debida posiblemente a la separación de una fase "normal" que impide el pasaje homogéneo de las corrientes superconductoras.

Aunque el ajuste con el modelo de Kramer para las fuerzas de "pinning" es excelente, obtener información sobre qué son las inhomogeneidades y cómo evolucionan durante el tratamiento parece una tarea muy difícil. Como se podrá ver en la literatura la aproximación al estudio de esta propiedad experimentalmente es diferente. Con el uso de información sobre la estructura es posible interpretar aproximadamente la evolución de

$F_p ( b ) .$

Los cambios anómalos en la conductividad térmica pueden ser interpretados en base a la aparición de estas microestructuras . Es posible también que la evolución de  $T_c$  y su no clara observación en las mediciones de  $\kappa$  estén relacionadas con las propiedades " normales " de una de las fases .

Cómo se puede ver , el  $La_{70}Cu_{30}$  se encuentra dentro de los superconductores inhomogéneos ; la investigación que se está desarrollando es esta rama es amplia y reciente . Los próximos pasos en el estudio de este sistema , estarán directamente relacionados con esta especialidad .

El otro material estudiado , el  $Zr_{70}Cu_{30}$  amorfo , es posiblemente uno de los sistemas considerado en la literatura como el amorfo metálico típico . Para este amorfo se han obtenido un elevado número de propiedades , y sus variaciones con recocidos . Nosotros nos dedicamos a obtener la evolución de la conductividad térmica con recocidos . Parte de los resultados nos permitieron verificar la dependencia teórica para la conducción térmica por fonones interactuando con electrones en un superconductor . Por otro lado la evolución de  $\kappa$  con recocidos , a bajas temperaturas resultó ser la esperada , si se acepta el hecho de una disminución de la densidad de los estados de dos niveles . Es interesante verificar que estos cambios se encuentran dentro de la relajación estructural del amorfo , por lo que la conexión entre los sistemas de dos niveles y " defectos " especiales en el material se hace cada vez mas evidente .

Si bien para la muestra virgen todo indica que la regla de Matthiessen es adecuada para describir las contribuciones a la conductividad térmica en amorfos metálicos , no es clara su validez cuando se quiere interpretar la evolución de  $\kappa$  con recocidos . La correlación no trivial entre los cambios producidos en la conductividad térmica a bajas y altas temperaturas y un necesario aumento de  $\kappa_{fn}^e$  con los recocidos , podrían indicar una fuerte relación entre las diferentes contribuciones a la conducción del calor . Habrá que estudiar

además las posibles conexiones con la , tampoco demasiado clara disminución de  $\lambda$  , parámetro de la interacción electrón-fonón, las variaciones de la temperatura de Debye y la matriz de interacción electrón-fonón  $\langle I^2 \rangle$  .

Por último algunas palabras sobre el " cuento fenomenológico " de Ziman - Faber . La validez del modelo para metales amorfos simples ha sido verificada por una gran cantidad de autores (3) ; la ubicación de  $2k_F$  respecto del pico del factor de estructura ,  $k_p$  , es verificada . El cálculo de  $2k_F$  con el modelo de una esfera de electrones libres , se hace directamente usando los electrones de valencia , valor que coincide con el obtenido con el efecto Hall (3) . En nuestros sistemas  $Zr_{70}Cu_{30}$  y  $La_{70}Cu_{30}$  , la situación es más difícil por el hecho de tener las denominadas bandas de conducción " d " . El cálculo de  $2k_F$  en estos casos no es trivial . Queremos destacar el resultado experimental del aumento de  $\rho(4K)$  en la relajación estructural del  $Zr_{70}Cu_{30}$  . Si es cierto que  $2k_F$  se encuentra justo en  $k_p$  , y si no cambia con la relajación , notemos entonces que dentro del modelo , los electrones efectivos de conducción tendrán un scattering mas fuerte con la estructura aún cuando esté levemente mas ordenada . Sería interesante verificar el número de electrones efectivos en la conducción y ver que la extensión del modelo de electrones libres a las aleaciones amorfas con elementos de transición , es válida .

#### Referencias :

- (1) C.Probst y J.Wittig , Handbook on the Ohysics and Chemistry of Rare Earths , ed. por K.Gschneider y L.Eyring , Cap.10 (78) J.Duthie y D.Pettifor , Phys.Rev.Lett. 38 , 564 (1977).  
W.Pickett , A.Freeman y D.Koelling , Phys.Rev. B 22 , 2695 (80)  
R.Glucker y L.Fritsche , phys.stat.sol.(b) 88 , 639 (1978).
- (2) J.Klump et al , Phys. Rev. B 26 , 3639 (1982).  
I.Kulik , Solid State Commun. 19 , 535 (1976).
- (3) Ver por ej. : U.Mizutani y T.Yoshida , J.Phys. F: Metal Phys. 12 , 2331 (1982) . T.Matsuda y U. Mizutani , J.Phys. F : Metal Phys. 12 , 1877 (1982) .

