

## Tesis de Posgrado

# Un sistema granular de percolación controlable

Steinmann, Ricardo Gustavo

1985

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

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

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Steinmann, Ricardo Gustavo. (1985). Un sistema granular de percolación controlable. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1939\\_Steinmann.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1939_Steinmann.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Steinmann, Ricardo Gustavo. "Un sistema granular de percolación controlable". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1985.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1939\\_Steinmann.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1939_Steinmann.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

TESIS  
1939  
E.2

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis:

UN SISTEMA GRANULAR DE PERCOLACION CONTROLABLE

Autor

RICARDO GUSTAVO STEINMANN

Director de Tesis

FRANCISCO DE LA CRUZ

Lugar de Trabajo

LABORATORIO DE BAJAS TEMPERATURAS  
DEPARTAMENTO DE FISICA

Tesis presentada para optar al título de  
Doctor en Ciencias Físicas

1985

1939  
E.2

a Delia, mi mujer  
a Federico, mi hijo

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación básica que conforma mi tesis de Doctorado, ha surgido merced al esfuerzo conjunto de buenos amigos y colaboradores. Comenzó en 1980, cuando buscábamos una línea de investigación para iniciar nuestra labor científica. Con conocimientos exiguos y algunas mediciones nos acercamos al grupo de Bajas Temperaturas del CAB, que dirige Paco de la Cruz, allí encontramos apoyo. Apoyo humano y científico que se ha cristalizado en lazos de amistad, en un aspecto, y esta tesis de doctorado, en el otro.

Vaya entonces mi agradecimiento a mis compañeros de trabajo en Buenos Aires, y a mis compañeros de trabajo en Bariloche. Deseo, sin embarco, decir explícitamente la colaboración que me han dado cada uno de ellos, esto lo hago al final de la tesis. Sé que corro el riesgo de olvidarme de alguien, si ello sucede espero que sepa disculparme.

Mi especial y amoroso reconocimiento a Delia, mi mujer, quien me ha alentado en los momentos mas difíciles y me ha dado el apoyo esencial como meta de mis más profundas aspiraciones.

## INDICE

Capítulo I .....	1
Capítulo II .....	10
Capítulo III .....	23
Capítulo IV .....	35
Capítulo V .....	47
Capítulo VI .....	56
Capítulo VII .....	77
Apéndice I .....	80
Apéndice II .....	106
Apéndice III .....	111
Referencias .....	115

## CAPITULO I

Acerca de la fabricación del material, la búsqueda de muestras apropiadas para la investigación y las mediciones preliminares sobre las mismas.

Uno busca lleno de esperanzas...

UNO ( Tanqo de Mores y Discépolo)

## INTRODUCCION

En 1975 Sleight y colaboradores (0) reportan que la composición  $BaBi(x)Pb(1-x)O(3)$  presenta una transición superconductor para  $0.3 > x > 0.05$ . Las características de este material son elevadas temperaturas de transición (del orden de los 13K) y grandes anchos de transición (del orden de varios grados).

A partir de entonces muchos investigadores han aportado valiosas colaboraciones en la caracterización del material: Ha sido medida la composición, la característica corriente-tensión, transiciones de estado por métodos resistivos y magnéticos, estudios cristaloqráficos, comportamientos de capas delgadas, calor específico, etc (00). A pesar de este esfuerzo aún no se ha podido presentar una explicación satisfactoria de los mecanismos responsables del comportamiento magnético y resistivo en el material.

En términos muy generales el material presenta una transición metálica - semiconductor - superconductor. Está formado por compuestos del tipo  $ABO(3)$ , donde B es un elemento de transición. Se obtiene por la síntesis del  $BaPbO(3)$  y  $BaBiO(3)$  en diferentes proporciones estequiométricas. La primera de las sales tiene un comportamiento metálico en todo el rango de temperaturas, mientras que la segunda es semiconductor. El resultado de esta síntesis tiene la expresión general  $BaBi(x)Pb(1-x)O(3)$ , que es una perovskita, sistema cúbico u ortorrómbico, que casualmente no favorece la formación de compuestos de alta temperatura crítica; de aquí el primer interés para la investigación del material.

En condiciones ideales de presión y temperatura, el compuesto debería ser una solución sólida, de densidad correspondiente a la proporción de componentes. Sin embargo las condiciones de laboratorio permiten que la síntesis de lugar a un material policristalino, de densidad variable entre 0.95 y 0.98 de la teórica, dependiendo del método de fabricación, prensado en frío o prensado en caliente.

## OBJETIVOS

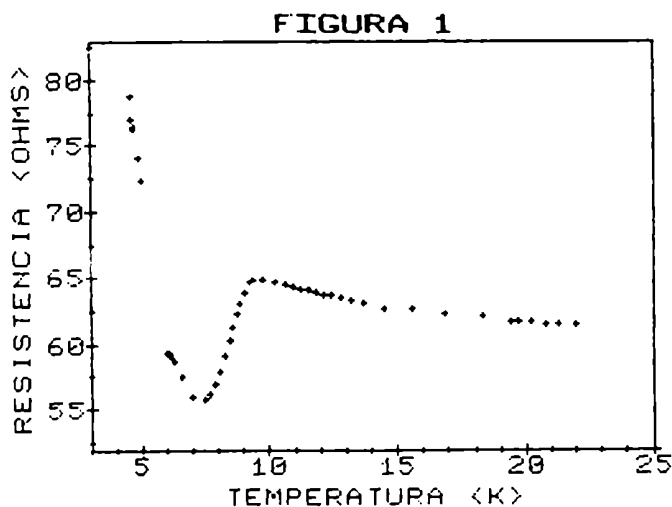
En este trabajo se intentará caracterizar la estructura macroscópica que produce los fenómenos magnéticos y resistivos anómalos, demostrando que los mismos provienen de inhomogeneidades de composición controlables por tratamientos térmicos.

## MEDICIONES PRELIMINARES

La fabricación de este compuesto -llevada a cabo por el Lic. Ricardo Juárez-, ha entrañado una serie de ensayos y pruebas con el objeto de poder garantizar, minimamente, una cierta reproducibilidad en las diferentes muestras. Para ello se llevó a cabo un plan exploratorio donde se tomó como parámetro de confiabilidad la resistividad.

El resultado de esta tarea fue la elección de una serie de muestras, que aunque no mostraban las mejores características superconductoras (por ejemplo no había percolación superconductoras) eran, indudablemente muy semejantes entre sí.

Una primera medición de la resistencia en función de la temperatura puede verse en la figura 1. De esta medición puede obtenerse información cualitativa que, obviamente, es insuficiente para una caracterización; razón por la cual fueron necesarias las mediciones preliminares que se describen en este capítulo. En el capítulo siguiente se describen los equipos diseñados para las diferentes mediciones.



Un superconductor queda totalmente caracterizado a partir de su diagrama de fases, esto es su comportamiento frente a campos magnéticos. Este comportamiento da cuenta del Tipo de superconductor, su temperatura crítica y parámetros típicos como las longitudes de coherencia y penetración. En el Apéndice I se explica sucintamente los aspectos más importantes del fenómeno de la Superconductividad.



## MEDICION DE LOS CAMPOS CRITICOS

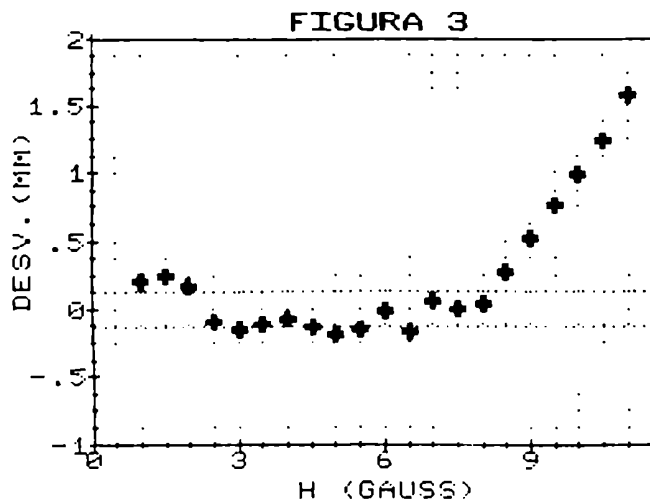
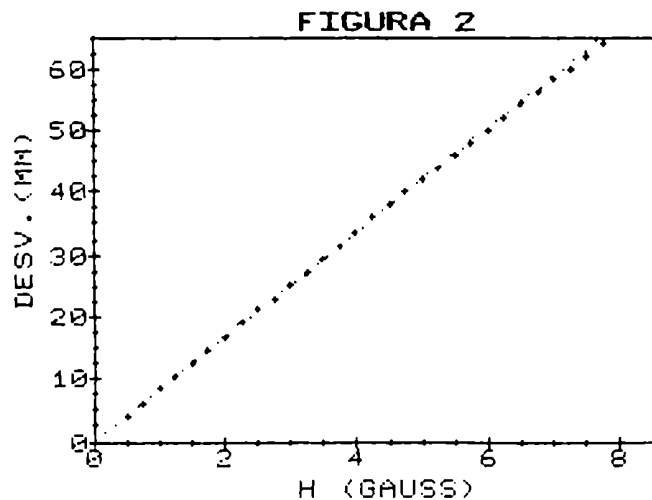
### MEDICION DEL CAMPO CRITICO INFERIOR ( $H_{c1}$ ):

En el estado Meissner ( $H < H_{c1}$ ), la magnetización del superconductor es una función lineal del campo aplicado:

$$M = -H/4\pi$$

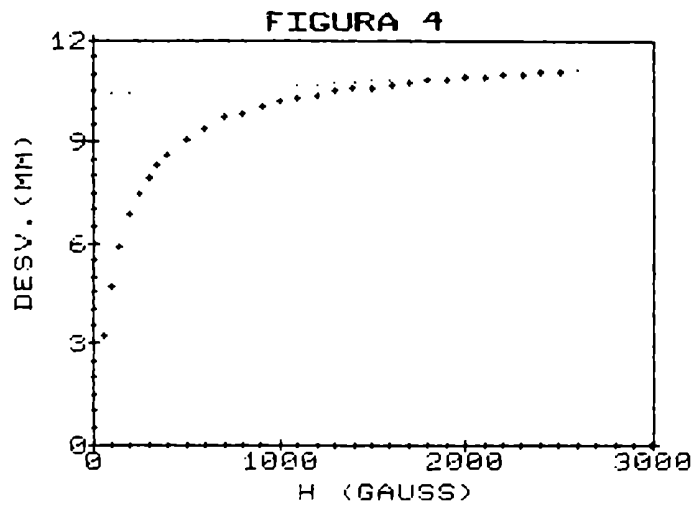
por lo tanto la variación de flujo magnético es nula. De este hecho se define el campo crítico  $H_{c1}$  como aquel campo aplicado para el cual comienza a penetrar el flujo magnético en el material. El detalle teórico y experimental de esta medición puede verse en la referencia (1).

De la colección de curvas a diferente temperatura, como la que se ve en la figura 2, pueden obtenerse los valores de  $H_{c1}(T)$ , en el sitio geométrico donde el comportamiento se aparta de la linealidad. Para una determinación precisa fue necesario amplificar la zona de la curva en cuestión y hacer una medida estadística por extrapolación, como muestra la figura 3.



## MEDICION DEL CAMPO CRITICO SUPERIOR ( $H_{c2}$ ):

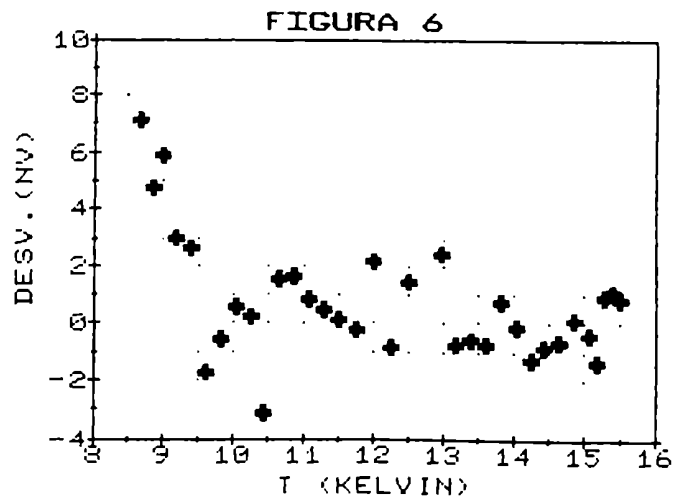
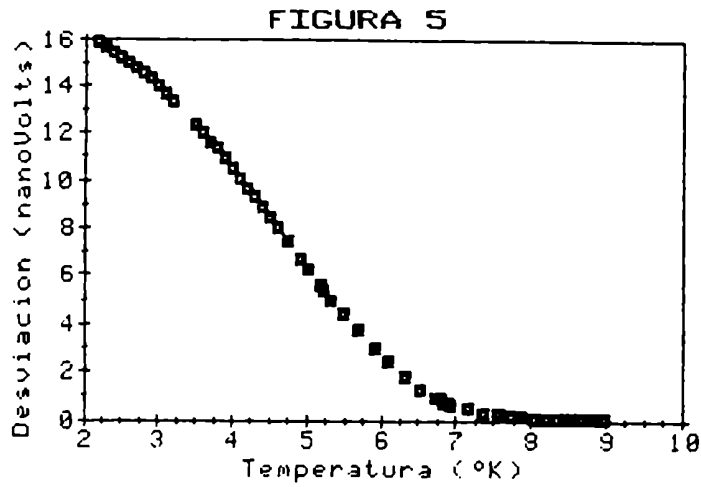
Por definición, este campo es aquel por sobre el cual todo el flujo magnético ha penetrado la muestra y, por lo tanto, se reestablece el estado normal. Los valores de campo que verifican esta situación fueron tomados a través de mediciones de inductancia mutua (remitirse a la referencia 1). En la figura 4 se observa uno de los gráficos a través de los cuales se determina  $H_{c2}$ . En las ordenadas se graficó el desbalance del puente de inductancias y, en las abscisas el campo magnético aplicado. Se ha establecido como criterio para la determinación de  $H_{c2}$ , el momento en el cual la señal de desbalance se comporta linealmente con el campo aplicado. Este criterio mostrará su acierto en la verificación teórica de los resultados.



### MEDICION DE LA TEMPERATURA CRITICA Y EL ANCHO DE LA TRANSICION:

Se ha realizado bajo el mismo principio que el campo Hc2: la medición de la susceptibilidad magnética frente a un campo magnético alterno de baja frecuencia e intensidad. En la Figura 5 puede observarse el hecho de que el ancho de la transición es de varios grados. Para la determinación de la temperatura crítica se ha implementado un amplificador como el descrito en la medición del Hc1.

El resultado de la interpolación gráfica se ve en la figura 6.



**PRIMEROS RESULTADOS:**

De la medición de la resistencia en función de la temperatura, se observa que la temperatura crítica es de aproximadamente 9.6K. Este resultado difiere del de la medición magnética (9K) y resultados de mediciones posteriores dan una explicación satisfactoria del mismo.

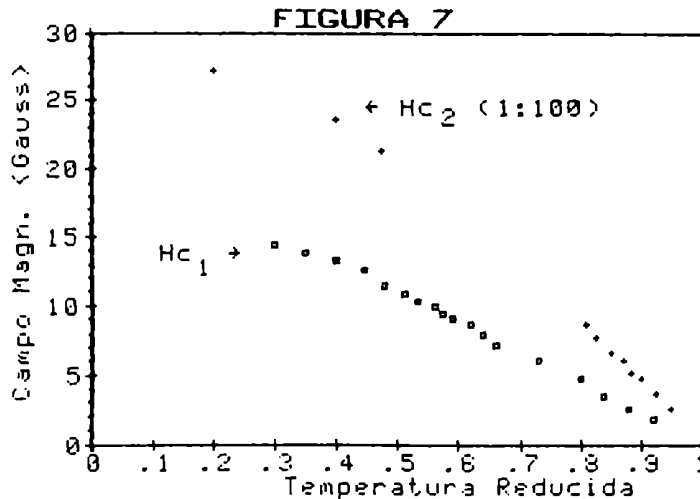
En el límite sucio, o sea cuando el libre camino medio electrónico es menor que la longitud de coherencia, puede verse que la longitud de penetración vale (2):

$$\lambda \approx 1.29 \times 10^{-2} (\rho/T_c)^{1/2}$$

en  $T=0$ , donde la resistividad ( $\rho$ ) está expresada en Ohm-cm y  $T_c$  en grados absolutos. De esta ecuación se obtiene que:

$$\lambda \approx 6 \mu\text{m}$$

Las mediciones de ambos campos críticos están plasmadas en el diagrama de fases de la Fig. 7. Dos resultados son destacables de este gráfico:



a) La extrapolación de la Temperatura crítica es coincidente (tal como era de esperar y dentro del error experimental) en ambas curvas y además con las mediciones de susceptibilidad a campo nulo.

b) Pueden calcularse las derivadas de los campos críticos respecto de la temperatura reducida ( $t = T/T_c$ ), datos de gran importancia en futuros cálculos. Entonces:

$$\begin{aligned} dH_{c1}(t)/dt &= -22.3 \text{ Gauss/K} \\ dH_{c2}(t)/dt &= -4662 \text{ Gauss/K} \end{aligned}$$

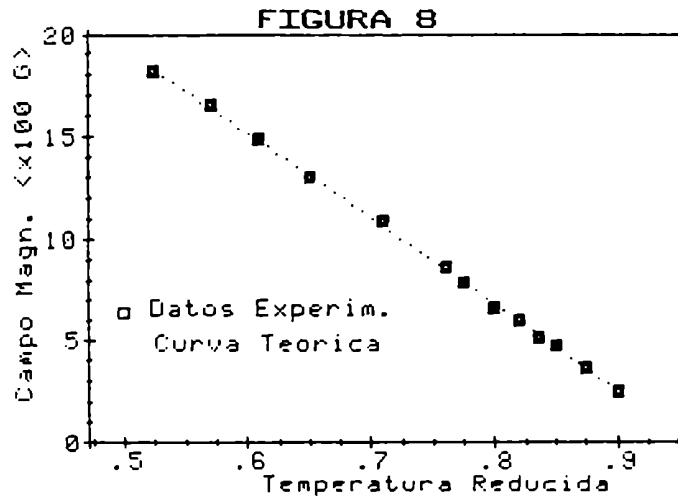
La constante de Guinzburq-Landau puede calcularse partiendo de:

$$\begin{aligned} H_{c2}(t) &\approx \sqrt{2} K_0 H_c(t); \text{ en } t=1 \\ H_{c1}(t) &= (H_c(t)/2) (\ln K_0 / K_0); \text{ en } t=1 \text{ y para } K_0 \gg 1 \end{aligned}$$

de ambas y de los valores arriba expuestos se obtiene que:

$$K_0 = 17.2$$

Es de importancia destacar que los valores obtenidos del campo  $H_{c2}(t)$  concuerdan especialmente bien con la formulación teórica para materiales homogéneos hecha por Helfand y Wertamer (3), como se aprecia en la Fig. 8



Además la longitud de coherencia es:

$$\xi(0) = 340 \text{ \AA}$$

y la longitud de penetración:

$$\lambda(0) = 0.6 \text{ micrómetros.}$$

Este resultado es inconsistente con el encontrado -en la página anterior- a través de la resistividad y la temperatura crítica (6 micrómetros); sin embargo su origen magnético es consistente en sí mismo, pues pueden reproducirse bastante bien, los resultados de un campo en función del otro:

$$H_{c1}(0) = H_{c2}(0) \ln(K_0)/K_0\sqrt{2}$$
$$H_{c1}(0) = 20 \text{ Gauss}$$

Esta aparente contradicción ha llevado al estudio más detallado del material pues, varias son las situaciones a las que se podría atribuir a este comportamiento inhomogéneo. Por ejemplo, que no todo el material sea superconductor, o que no existiese una temperatura crítica única. De hecho, la primer hipótesis es cierta. Mediciones de expulsión de flujo realizadas con un SQUID (4) mostraron que a lo sumo un 17% de la muestra tenía propiedades superconductoras. Veremos, mas adelante, que la segunda hipótesis también es cierta, y que las consecuencias van más allá de la diferencia en los cálculos de la longitud de penetración.

Estas mediciones preliminares llevaron a plantear un plan de investigaciones a fin de profundizar el conocimiento del material y explicar los fenómenos. Para ello se realizaron las siguientes mediciones:

- \* Microscopía de Scanning
- \* Microscopía de Fluorescencia
- \* Susceptibilidad Magnética
- \* Resistividad eléctrica

cuyo objeto y resultados conforman la presente Tesis.

## CAPITULO II

Acerca del análisis de las mediciones  
preliminares y el intento de explicación a  
través de dos modelos simples.

De chiquilín te miraba de afuera  
como esas cosas que nunca se alcanzan...

CAFETIN DE BUENOS AIRES (Tanqo de Mores)

## ANALISIS DEL MATERIAL

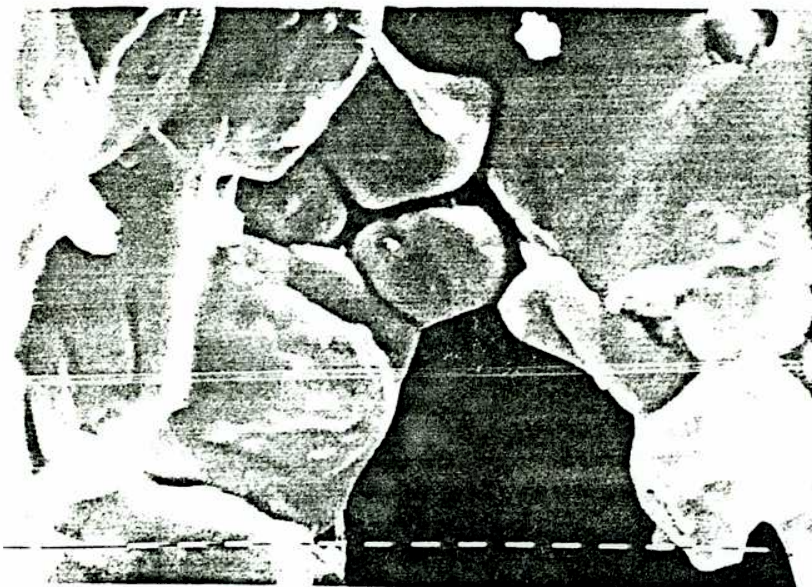
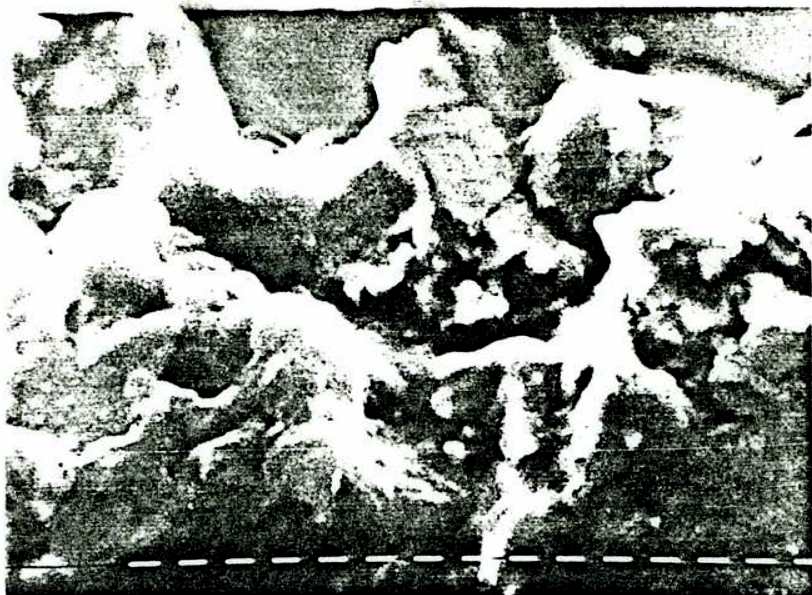
Sobre el material, en el estado de las mediciones preliminares, se hizo un muestreo en diferentes partes, con el fin de analizar la estructura de los granos formada durante el proceso de fabricación. Las fotografías obtenidas en forma directa, muestran que la densidad del material no es la teórica, existen zonas vacías, formaciones filamentosas y granos de tendencia esférica.

Existen, en principio, dos estructuras diferentes -no se descarta la posibilidad que sean dos materiales diferentes-, una granular típica de estos compuestos, con un tamaño de grano promedio de los 10 micrómetros, y la otra, envolvente de la primera, es un compuesto mucho más homogéneo y ampliamente predominante. Es curiosa, además, la formación filamental que, en algunas zonas del material, conecta granos entre sí y con la matriz continente. En las fotografías tomadas con mayor aumento puede observarse algunos crecimientos monocristalinos, que en muchos casos hacen las veces de puentes entre las diferentes estructuras.

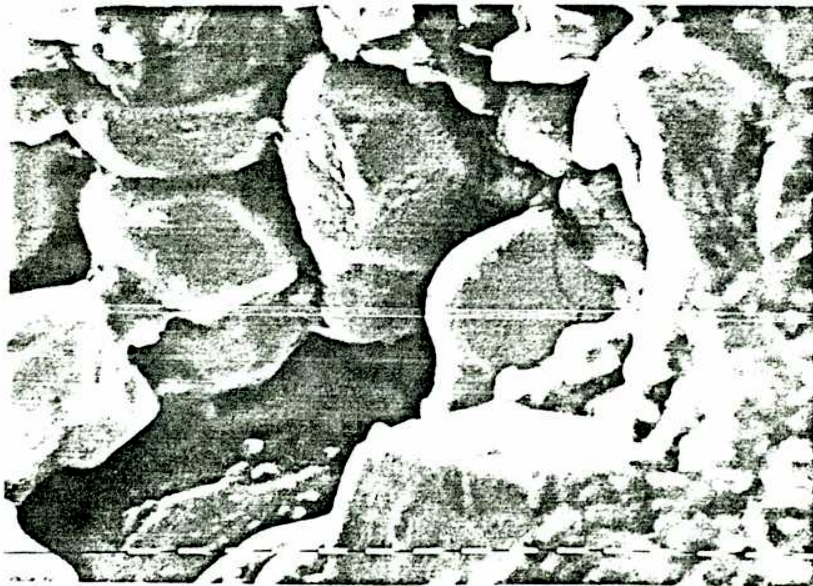


—|  
10  $\mu$ m





—  
1  $\mu$ m



Esta vista macroscópica del cerámico, sugiere inmediatamente un modelo de material: granos superconductores inmersos en una matriz normal. El agrupamiento de los policristales en una forma granular, es un hecho característico y bien conocido en las perovskitas, por lo tanto es dable suponer que aquella parte del compuesto sintetizado, que haya reaccionado formando el superconductor, se muestre en la forma de granos. La parte potencialmente reactiva formada por las sales de Bismuto, estaría presente en el mar de fondo que envuelve a los granos.

La situación así expuesta, sería coincidente con el hecho de que no todo el material presenta la transición superconductor, y que además no haya interconexión eléctrica entre las partes superconductoras, razón por la que algunas muestras no se observa resistencia nula. La implicación es más fuerte que esto último pues, si la cantidad de parte normal es "mayor" que la superconductor, y si este material normal es además semiconductor (hecho muy probable pues una de las sales de Bario utilizadas es semiconductor), la disminución exponencial del número de portadores, con la temperatura, apantallaría las zonas de resistencia nula dando por resultado un aumento en la resistividad. Este hecho fue observado (Figura 1) durante las mediciones preliminares.

Un análisis de la estructura de este material podría hacerse, en una primera instancia, a través del análisis de las mediciones de susceptibilidad magnética tomadas con el SQUID. A través de ellas podríamos decidir si el sistema en estudio es o no homogéneo y su relación con la determinación de la temperatura crítica, que supondremos única.

La penetración de flujo magnético, debido a la variación de la longitud de penetración con la temperatura, hace que cerca de la temperatura crítica, el volumen de material superconductor se vea muy reducido, si los granos son del orden del tamaño de esta longitud. De allí la dificultad en su determinación y la necesidad de utilizar un amplificador estadístico.

Este efecto donde parte del material superconductor queda disimulado, es válido solamente en las cercanías de  $T_c$ , donde la variación de la longitud de penetración es grande. Por debajo de 0.8 de la temperatura crítica la variación de cantidad de material superconductor respecto de la variación de la longitud de penetración puede despreciarse, y no debe entonces, ser tomado como causa del ancho de transición observado.

La respuesta magnética de un material formado por una solución de esferas superconductoras, depende del tamaño de estas. En el caso en que las esferas sean mayores que la longitud de penetración, es esencialmente, la susceptibilidad magnética de un superconductor compacto. Si el tamaño de los granos es mucho menor que  $\Lambda$ , tan pequeño como la longitud de coherencia -o aún menor-, el sistema se llama granular y posee características muy peculiares, entre ellas la forma de la susceptibilidad magnética es similar, cualitativamente, a la obtenida en algunas de estas mediciones. Volveremos más adelante sobre este tema donde se discutirá en detalle la respuesta magnética en materiales granulares.

## Dos Modelos Preliminares.

Del primer trabajo exploratorio en la obtención de muestras, se fabricaron algunas que percolaban resistivamente y otras que no. Aquellas que en el estado superconductor su resistencia era nula, tenían en principio, grandes probabilidades de mostrar comportamiento homogéneo. Se ha mostrado en el capítulo anterior que esto no sucede al hallar la inconsistencia en el cálculo de la longitud de penetración por las mediciones resistivas y magnéticas.

A fin de poder establecer los alcances de esta inhomogeneidad se plantean dos modelos. El primero de ellos es simplemente una esfera superconductora y el segundo una solución de esferas en un medio normal. De ambas podremos obtener algunos resultados cualitativos que nos indicarán el camino de una explicación más completa del fenómeno.

Las características del material que se analizará son: presenta resistencia nula en el estado superconductor, como puede observarse en la figura 9. La susceptibilidad magnética está graficada en la figura 10, donde puede notarse la diferencia con la curva de la figura 5 (en la que la muestra no tiene percolación del estado superconductor). Ambas curvas son reversibles dentro del error experimental ( $\sim 1-3\%$ ).

El hecho de que la susceptibilidad magnética no presente un punto de inflexión, respecto de la temperatura, implica que la temperatura crítica es única (7). En el Apéndice II puede encontrarse una explicación detallada de este trabajo.

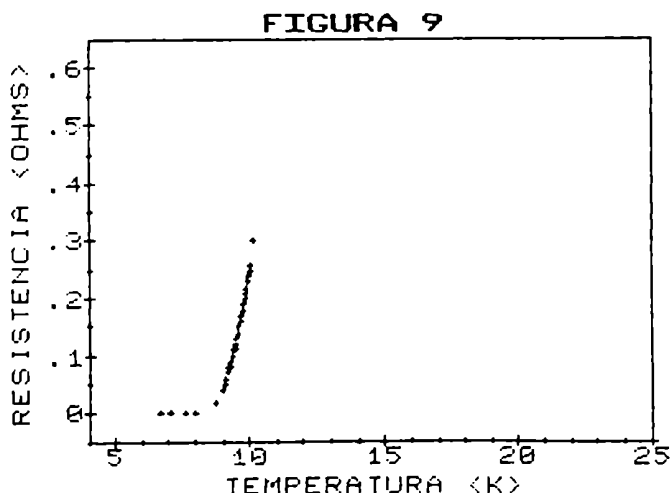
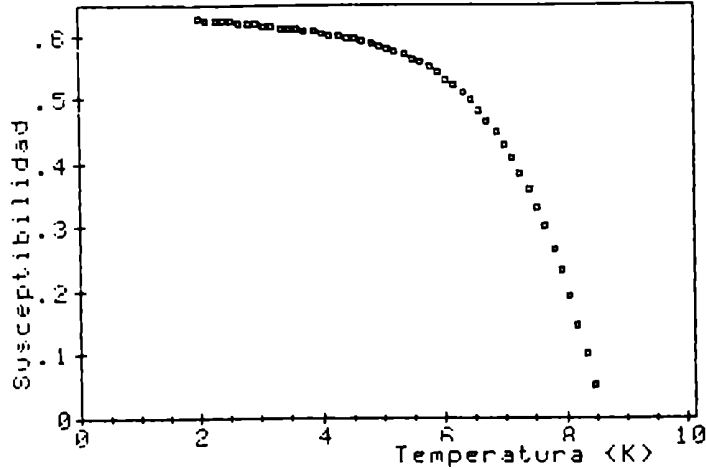


FIGURA 10



La medición de la susceptibilidad magnética se hizo con un SQUID, parametrizando el campo se midió la expulsión de flujo magnético en función de la temperatura.

En una esfera superconductor, en estado Meissner, la magnetización debida a la penetración de campo magnético en una longitud Lambda vale (5):

$$M = -\frac{H_0}{2} R^3 \left[ 1 - \frac{3\lambda}{R} \coth(R/\lambda) + 3(\lambda/R)^2 \right]$$

La relación entre la magnetización y la expulsión de flujo, está dada por una constante de proporcionalidad derivada de factores geométricos (sección y volumen), que podríamos obviar:

$$\frac{dM}{dt} = a \frac{d\lambda}{dt} = f(\lambda, t)$$

para eliminar este factor geométrico, basta con normalizar respecto de una temperatura dada:

$$\left[ \frac{dM}{dt}(t) / \frac{dM}{dt}(t_0) \right] - \left[ f(\lambda, t) / f(\lambda, t_0) \right] = 0$$

reemplazando y suponiendo que la variación de la longitud de penetración con la temperatura es la de London, se obtiene una ecuación homogénea en t cuyas raíces serán Lambda cero, y que además debería ser única pues Lambda cero es independiente de la temperatura y el campo magnético. La función correspondiente al flujo magnético es la medida con el SQUID, que pudo

aproximarse con polinomios de grado tres o cinco. De esta manera la función de Lambda cuya raíz es Lambda cero, resulta:

$$\frac{t^3(1-t^4)^{-3/2} [2\gamma(t) - (\gamma(t) \sinh^2 \gamma(t))^{-1} - \coth \gamma(t)] - f(t)}{t_0^3(1-t_0^4)^{-3/2} [2\gamma(t_0) - (\gamma(t_0) \sinh^2 \gamma(t_0))^{-1} - \coth \gamma(t_0)] - f(t_0)} = 0$$

donde

$$\gamma(t) = \lambda_0 / R (1-t^4)^{-1/2}$$

tanto la temperatura de normalización ( $t_0$ ) como la temperatura de parametrización ( $t$ ) deben ser tales que la muestra esté en estado Meissner.

En el Apéndice III se calculan las condiciones para que la ecuación tenga solución analítica, y el intervalo para el cual podrían existir estas raíces. Los resultados muestran que estos valores son mayores que 100 micrómetros. Este resultado, demasiado grande como para representar la longitud de penetración, significa que la descripción del fenómeno no puede hacerse desde el punto de vista del superconductor homogéneo, por lo menos en lo que respecta a longitudes típicas del orden de la longitud de penetración.

Ensayemos entonces, un segundo modelo, o sea la situación en la cual, la muestra, esta compuesta por esferas superconductoras de radio menor a Lambda, que no interactúan entre sí. Y sea también a modo de aclaración que la no interacción no es una situación física real pues, se sabe que esta muestra exhibe percolación superconductoras, por lo que este modelo no podría explicar la curva de la figura 9. Sin embargo desde el punto de vista magnético podría dar resultados mas acordes con las mediciones preliminares.

Bajo las condiciones arriba mencionadas la magnetización de la muestra vale, por unidad de volumen (8):

$$M = -(H_0 R_i^5) / 30$$

además:

$$\Delta M = (\Delta B - \Delta H) 4$$

donde  $\Delta B$  es el campo que penetra el material debido a Lambda, y el campo magnético es constante por lo que  $\Delta H=0$ .

El campo a considerar debe ser corregido por el efecto desmagnetizante que, en el caso de las esferas vale 0.66. La variación de

flujo medida en todo el material es:

$$\Delta B \sum_i A_i$$

$A_i$  es la sección de cada esfera superconductor, entonces:

$$\Delta M = \frac{-H_o R_i^5}{30 \lambda^2 V} = \frac{\Delta B}{4 \pi} = \frac{\Delta \phi}{4 \pi \sum A_i}$$

por lo tanto:

$$\frac{-4 \pi H_o R_i^5}{30 \lambda^2 V} N A_i$$

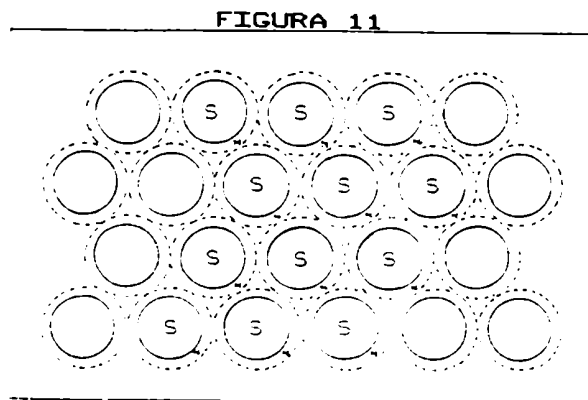
donde  $V$  es el volumen de la muestra, y se ha reemplazado la suma por el número total de esferas contenidas en la muestra. Este número total puede calcularse teniendo en cuenta la densidad del material:

$$N = \frac{\delta \times r^3}{R_g^3} ; A_i = 4 \pi R_i^2 \quad V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$r$  es el radio de la muestra,  $\delta$  la densidad y  $R_g$  el radio del grano, reemplazando se obtiene:

$$\frac{-4 \pi H_o R_i^7}{10 \lambda^2 R_g^3} \delta$$

Además como por mediciones preliminares se sabe que en esta muestra sólo un 60% del material es superconductor, se debe tener en cuenta este hecho suponiendo que tales esferas están rodeadas por una capa normal. La situación se representa en la figura 11.



La relación volumétrica resultante estará dada por:

$$\frac{R_i^3}{R_g^3} = 0.6$$

o sea  $R_i = 0.84 R_g$

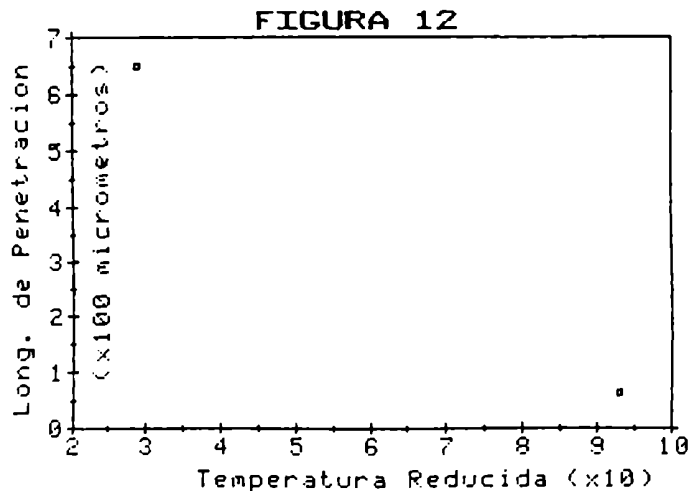
Resulta entonces que la variación de flujo magnético será:

$$\Delta\phi = \frac{-2\pi H_0 \delta R_g^7 (0.84)^7}{5 \lambda^2 R_g^3} = -0.47 H_0 \frac{\delta}{\lambda^2} R_g^4$$

Si además suponemos que la  $\lambda(t)$  es de la forma funcional de London, se obtiene que la longitud de penetración a temperatura cero será:

$$\lambda_0 = \left( -0.474 \frac{H_0}{\delta} R_g^4 \sqrt{1-t^4} \right)^{1/2}$$

Obviamente esperamos que el resultado, o sea la longitud de penetración a temperatura cero, sea único; sin embargo el cálculo de esta longitud da un resultado curioso -representado en la figura 12-, observamos que la misma no solo no es única, sino que además varía en función de la temperatura con una sistemática regular para los diferentes campos magnéticos, más aún esta dependencia es exponencial, para todos los casos, con una determinación mejor que el 99%.



La pregunta inmediata que surge es: ¿Dónde está la falla en el modelo, para obtener semejante resultado? La respuesta también inmediata es que se ha obviado alguna interacción, en la formulación misma, responsable de tal comportamiento. Teniendo en cuenta que en este modelo hemos supuesto no interacción entre granos por medio de una capa normal, y que esta capa normal está formada por una sal semiconductor; es dable pensar que este comportamiento está relacionado con la resistividad de un semiconductor. En



efecto, la resistividad de los semiconductores tiene la forma funcional:

$$\rho = \frac{1}{\sigma(T)} = \text{Constante} \exp(E_o / 2K_B T)$$

donde:  $E_o$  es la Energía de Activación.

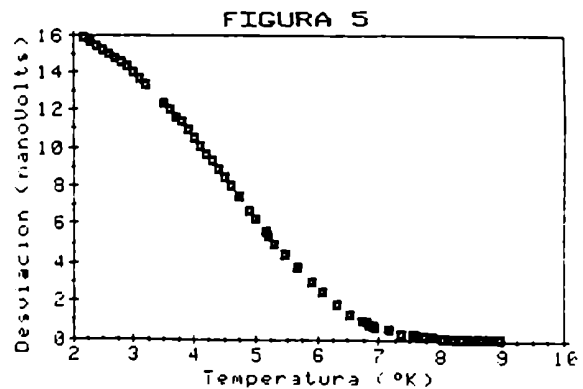
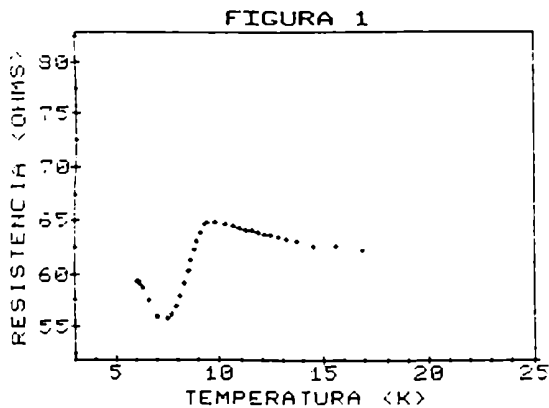
## CONCLUSIONES

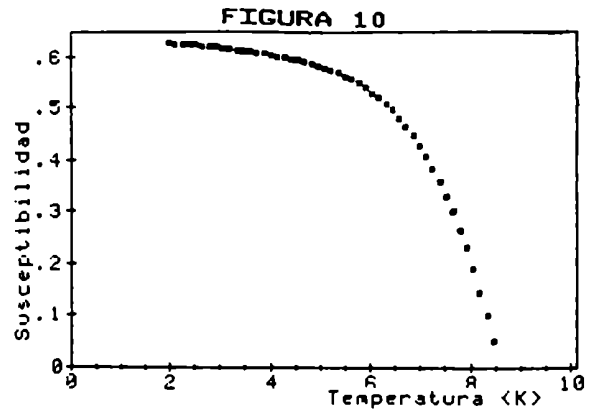
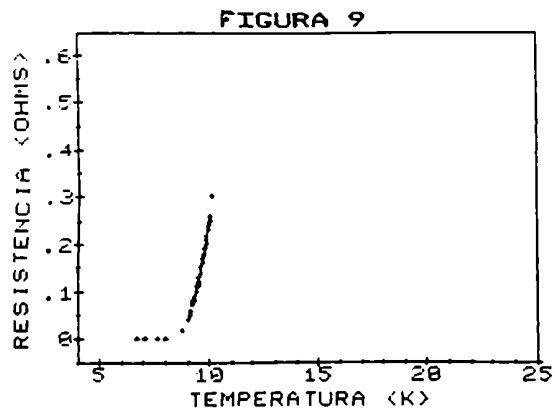
De mediciones magnéticas y resistivas sobre la misma muestra, se calcula la longitud de penetración. Los resultados son diferentes dependiendo de que tipo de medición se trate. Para tratar de explicar la incongruencia se plantean dos modelos, a partir de los cuales se calcula la longitud de penetración: el primero de ellos es simplemente una esfera totalmente superconductor, del que se obtiene un resultado de más de 100 micrómetros para  $\Lambda$ ; que no sólo es muy grande para este tipo de superconductor, sino que además tampoco coincide con los valores experimentales. El segundo modelo es una distribución homogénea de esferas superconductoras inmersas en un medio normal; la longitud de penetración obtenida por este camino tampoco coincide con los resultados experimentales, pero muestra una característica peculiar: dependiendo de la temperatura para la cual se hace el cálculo, los valores de la longitud de penetración a temperatura cero son diferentes, para los diferentes campos magnéticos aplicados.

De esto podemos sacar dos conclusiones cualitativas importantes:

- a) Las partes superconductoras interactúan entre sí, y
- b) La naturaleza de esa interacción está relacionada con la resistividad del mar semiconductor.

El hecho de la intervención de la resistividad del normal nos lleva a investigar aquellas muestras que no presentaban percolación superconductor. La figura 1 muestra una curva típica de este fenómeno, y la figura 5 es el gráfico de la susceptibilidad magnética (a campo nulo) en la misma muestra. Reproducimos ambas con fines comparativos respecto de los mismos gráficos en muestras que percolan.





La intención en los próximos capítulos sera la de mostrar una serie de experimentos que nos llevan a la explicación de estos resultados, mostrando que se deben a un mismo fenómeno.

## CAPITULO III

Acerca de la metodología de medición y la construcción y performance del criostato utilizado.

no estás...  
te busco y ya no estás...

QUE FALTA QUE ME HACES (Tango de M.Calo, A.Pontier y F.Silva)

## METODOLOGIA Y EQUIPAMIENTO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo esta investigación fue necesario el desarrollo de equipos e instrumentos con los que no se contaba en el laboratorio.

Las ideas básicas de diseño fueron encaradas bajo dos premisas fundamentales:

# Puesto que la muestra exhibe poco volumen de material superconductor es necesario tener mucha sensibilidad, especialmente en las mediciones magnéticas. Y como por otro lado interesan variaciones relativas se diseñó buscando precisiones del 1% o mejores.

# El número de mediciones era grande por lo que el equipo debería ser lo suficientemente versátil como para permitir mediciones simultáneas, tiempos cortos de enfriamiento y calentamiento, cambio de muestra rápido, en general manejo sencillo donde el "stand-by" sea reducido al mínimo.

Es menester aclarar que también se tuvo en cuenta la disposición de un sistema de adquisición y procesamiento de datos en estos trabajos de instrumentación, lo que significó cierta tendencia en los diseños y que, por supuesto, fue utilizado para minimizar la estadística casual de errores.

Las mediciones planeadas eran de dos tipos: magnéticas y resistivas. Las primeras comprendían susceptibilidad magnética y campos críticos por lo que se optó por la medición de expulsión de flujo magnético a través de la medición, por comparación, de inductancias mutuas. Las mediciones de resistencia eléctrica, menos delicadas pero de mayor exigencia en la exactitud, se hicieron por el método de cuatro terminales, que tenía ventajas sobre el método de oposición en lo que a velocidad respecta.

## EL SUSCEPTOMETRO

El desarrollo de este instrumento se debe a una idea original de R. J. Soulen Jr. (54), quien basado en las premisas del conocido puente de Haartson (55), consigue un instrumento de comparación realmente muy sencillo y de bajo costo. Puesto que las medidas son relativas y el método por comparación, una característica esencial debe ser la proporcionalidad de la señal respecto de la variación de la inductancia mutua. El puente de la figura III-1 tiene esta propiedad, más otras características que aquí sólo mencionaremos y que han sido exhaustivamente estudiadas (1 y 56).

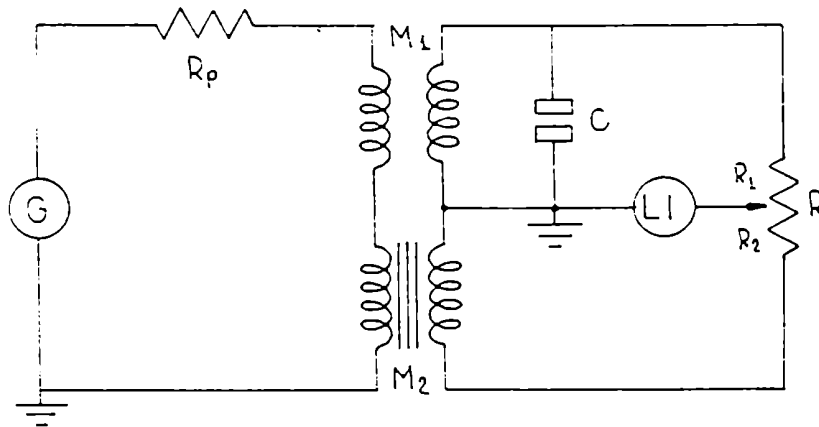


FIGURA III-1

El puente consiste, simplemente, en dos inductancias mutuas ( $M_1$  y  $M_2$ ), un capacitor variable ( $C$ ), una resistencia limitadora de corriente ( $R_p$ ) y una resistencia potenciométrica ( $R$ ). La fuente de alimentación es un generador de frecuencia variable ( $G$ ) y el detector de cero es un amplificador sincrónico de fase (lock-in).

La medición se realiza comparando el valor de la inductancia mutua  $M_1$  -inductancia patrón a temperatura ambiente- con el valor de la inductancia  $M_2$  -que contiene la muestra a la temperatura de trabajo-. El valor de  $M_2$  depende de la susceptibilidad magnética de su núcleo, que por ser la muestra en estudio dependerá del estado de las variables termodinámicas.

Puede ser equilibrado en cualquier estado de la muestra (normal o superconductor) a través de un proceso independiente (56) de equilibrio de la parte real y la parte imaginaria de  $M_2$ , por medio de  $R$  y  $C$  respectivamente. El cambio de la temperatura producirá un cambio en la magnetización de la muestra, por lo que la variación de susceptibilidad magnética hará que el flujo concatenado por el secundario de la inductancia  $M_2$  sea diferente y que entonces aparezca una señal de desbalance. Esta señal de desbalance es

proporcional a la magnetización lo que implica que puede conocerse la variación relativa del volumen involucrado en el cambio.

En otras palabras, el instrumento permite independizar ambas componentes y además conocer la fracción superconductor de material.

El cálculo de las inductancias se hizo teniendo en cuenta que la máxima sensibilidad se da cuando  $M_1 = M_2$  y  $R_1 = R_2$ , en cuanto a elementos del puente se refiere. Se eligió una geometría cilíndrica, para la muestra, por razón de factor desmagnetizante y sencillez de fabricación, lo que fijó la geometría de M2 en los valores que se ven en la figura III-2. La muestra es un 10% más larga que el primario para evitar los efectos magnéticos del borde. El secundario es 10 veces menor que el primario, ubicado en el centro, e interior al devanado primario, a fin de reducir el volumen muerto. Se pudo construir esta bobina en Delrin (Acetal-copolímero) con una pared de 0.02 mm de espesor entre el secundario y la muestra. Las características paramétricas de M2 son:

- \* Número de espiras del primario: 276
- \* Diámetro del alambre del primario: 70 micrómetros.
- \* Resistencia eléctrica del primario: 19,34 Ohms.
- \* Número de espiras del secundario: 30
- \* Diámetro del alambre del secundario: 25 micrómetros.
- \* Resistencia eléctrica del secundario: 3,51 Ohms.
- \* Inductancia Mutua de M2: 4,70 microHenrios.

La inductancia M1 se contruyó sobre un tubo de vidrio de una longitud de 110 mm, con 512 espiras en el primario, 50 en el secundario, en ambas alambre de 100 micrómetros. La inductancia mutua medida fue de 4,73 microHenrios a una frecuencia de trabajo de 6173 Hertz.

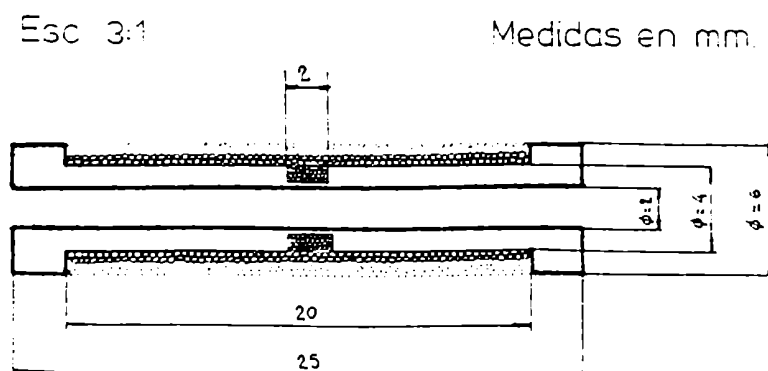


FIGURA III-2

## EL CRIOSTATO

Se diseñó y construyó un criostato miniatura de características versátiles, donde se pudieran hacer todas las mediciones, correspondientes a un estado dado de la muestra, en forma simultánea. El desarrollo de este tipo de criostatos (57) tiene muchas ventajas (pequeña masa térmica, bajo consumo de Helio, etc), pero como contrapartida resulta muy delicada su construcción y tiene ciertos puntos de mucha vulnerabilidad, donde hay que ser muy cuidadoso para evitar arruinarlo.

La figura III-3 es un corte del criostato. El mismo trabaja por inmersión en el recipiente de almacenamiento de Helio líquido. Las temperaturas por debajo de 4.2 se alcanzan bombeando el baño cuando, obviamente, el volumen de líquido en el termo es poco (~1 - 2 litros).

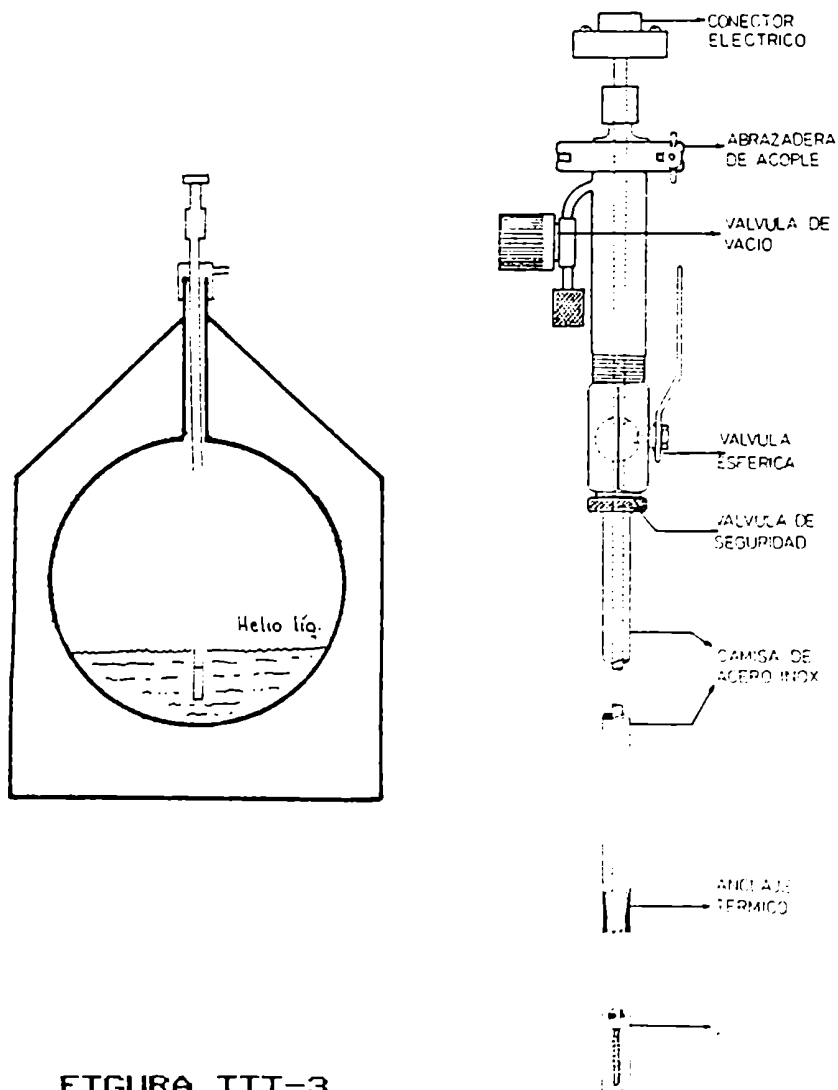
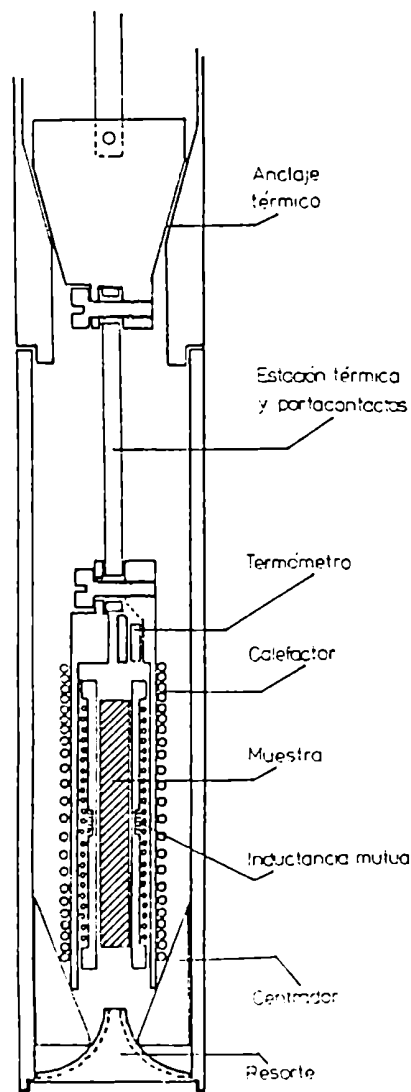


FIGURA III-3

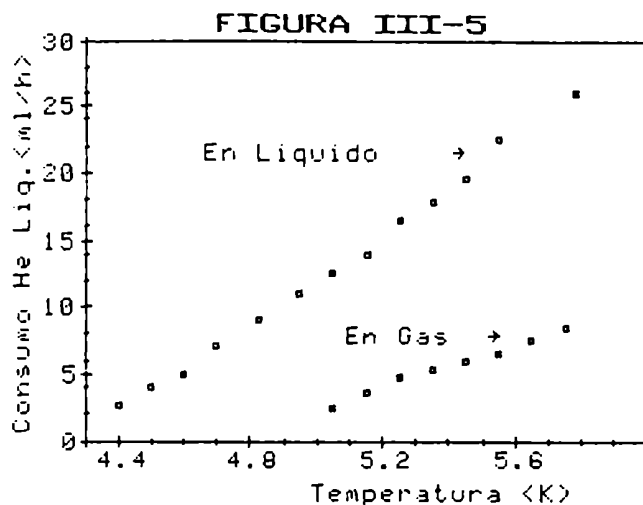


Como puede verse consta esencialmente de una camisa de acero inoxidable, y cobre en la parte inferior. Dentro de la camisa se aloja el montaje del experimento, anclado térmicamente a la temperatura del baño, el que puede retirarse para cambiar la muestra -gracias a la válvula esférica de la parte superior- sin necesidad de sacar la camisa del baño. En la parte superior del dispositivo se encuentra la válvula de vacío, la válvula de seguridad, la válvula esférica de paso y la abrazadera de acople de la camisa con el experimento.

La zona de montaje del experimento esta detallada en la figura III-4. La muestra se coloca dentro de la inductancia mutua, donde queda automáticamente centrada. La bobina, a su vez, está fijada en una coraza de cobre, que transmite y homogeneiza la temperatura. La misma es estabilizada por el calefactor (de arrollamiento proporcional) pegado sobre la coraza, y sensada por el termómetro alojado en la cabeza de la coraza. El anclaje térmico se hace a través de las piezas cónicas por simple presión. Una plaqueta de fiberglass hace las veces de contacto térmico y estación térmica de conexiones, mientras une la coraza con el cono de anclaje. Finalmente un resorte plástico mantiene la tensión de una pieza centradora, para evitar pérdidas de calor por contactos casuales entre la coraza y la camisa.

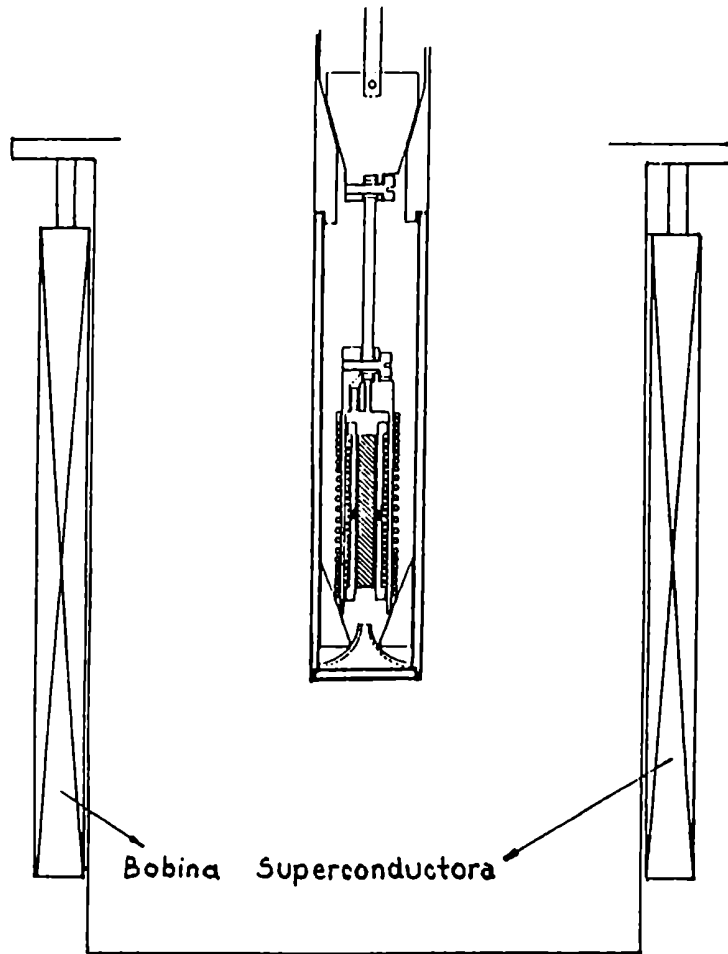


Los resultados obtenidos con este diseño han sido muy satisfactorios. El consumo de líquido del baño de Helio fue un poco superior al calculado (147 contra 125 cm<sup>3</sup>). La mejor operación se verificó utilizando gas de intercambio hasta ~20K sin sumergir el criostato en el baño. A esa temperatura se evacua el criostato y se lo sumerge en el líquido, consumiendo en toda la operación los 147 cm<sup>3</sup> arriba mencionados. Durante operación normal el consumo verificado esta graficado en la figura III-5, donde como puede verse hay una diferencia importante si se trabaja con la entalpía del gas. La desventaja en operación con gas es que resulta más dificultoso estabilizar la temperatura.



La resistencia de la muestra se midió a cuatro terminales con una precisión de 1 miliohm. Los terminales de alambre de cobre fueron soldados con una aleación de estaño-plata a sendos electrodos de plata depositados sobre las caras de la muestra. En el caso de la muestra que exhibía resistencia nula, fue medida con un potenciómetro (Leds & Northrup) con una precisión del orden del microohm.

Las mediciones del campo crítico superior fueron hechas con el mismo dispositivo, pero esta vez introducido en un criostato que porta una bobina superconductor -productora de campos de mas de 1 Tesla-. La disposición adoptada es la que se ve en la figura III-6. Obsérvese que pueden realizarse las mediciones de susceptibilidad magnética en el termo de almacenado, y luego las de campo crítico en el dispositivo de la figura, sin necesidad de tocar la muestra, esto permitió medir el campo en forma magnética y resistiva simultáneamente.



Bobina Superconductora

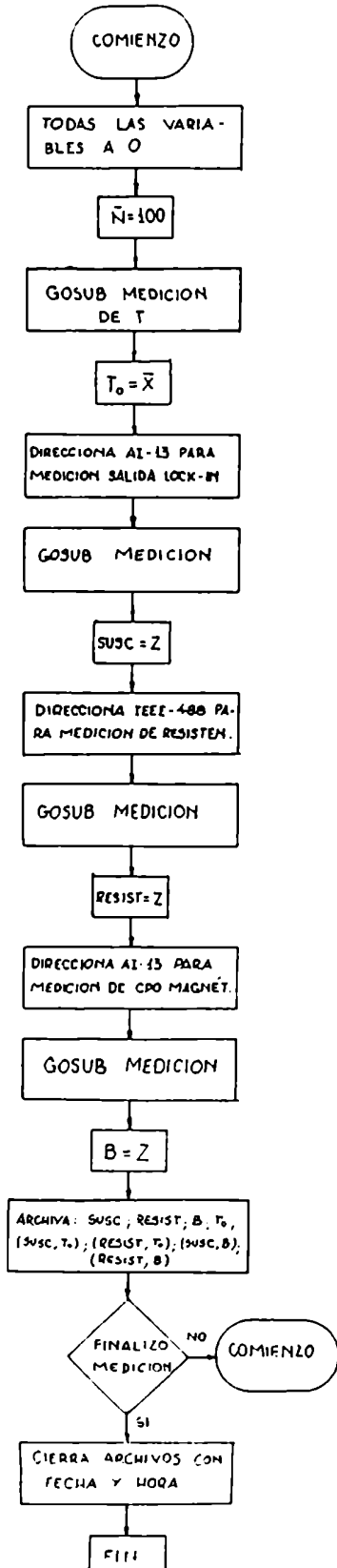
FIGURA III-6

## EL SISTEMA DE ADQUISICION DE DATOS

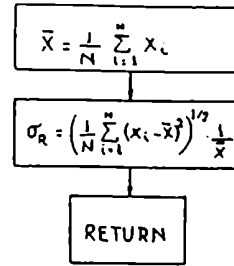
El sistema básico esta compuesto por una microcomputadora Apple II+ de 64K de memoria (RAM), un convertidor analógico-digital de 12 Bit (AI-13) y una interfase IEEE-488, todas las mediciones fueron tomadas a través de este sistema donde además eran procesadas y almacenadas en discos. La figura III-7 muestra un diagrama de flujo del programa utilizado, el que básicamente realizaba la siguiente operación:

- a) Mide la temperatura (AI-13) en función del tiempo y calcula su variación relativa. La compara con un valor prefijado, si es mayor (la temperatura no está estable) repite la operación, si es menor toma este valor de temperatura y pasa al paso siguiente.
- b) Mide la salida de tensión (AI-13) del detector de cero del puente tantas veces como un valor prefijado. Calcula el valor medio y la dispersión, si la dispersión es mayor que un 2% aumenta el número de mediciones tantas veces como sea necesario hasta que entre en el rango prefijado. Toma un cierto número de juegos de datos y promedia sus valores medios. Si la dispersión de los valores medios es mayor que un 1% aumenta el número de juegos hasta que entre en este rango. Este valor promediado es el que toma como la susceptibilidad. Verifica la temperatura; si la variación relativa fue superior al valor prefijado anula la medición y comienza nuevamente. Si la temperatura permanece estable pasa al paso siguiente.
- c) Mide la salida de un multímetro digital (con la interfase IEEE-488) con lo que lee la resistencia de la muestra. Igual que en el caso anterior busca que la dispersión sea menor que un determinado valor; verifica la estabilidad de la temperatura y pasa al paso siguiente.
- d) Mide la caída de tensión (AI-13) en una resistencia patrón que está en serie con el circuito de alimentación de la bobina superconductora. Toma un determinado número de mediciones, verifica que campo magnético y temperatura sean estables y pasa al paso siguiente.
- e) Archiva las mediciones de: temperatura, susceptibilidad, resistencia y campo magnético en un archivo rotulado con la fecha. Guarda además, susceptibilidad y temperatura, resistencia y temperatura, susceptibilidad y campo magnético, y resistencia y campo magnético, en diferentes archivos con inequívocos rótulos de identificación, y pasa al paso siguiente.
- f) Pregunta si finalizó la medición. En caso negativo pasa al paso a). En caso contrario cierra todos los archivos e imprime las mediciones tomadas, la fecha y la hora.

PROGRAMA CENTRAL



SUBROUTINA ESTADISTICA



SUBROUTINA MEDICION DE TEMP.

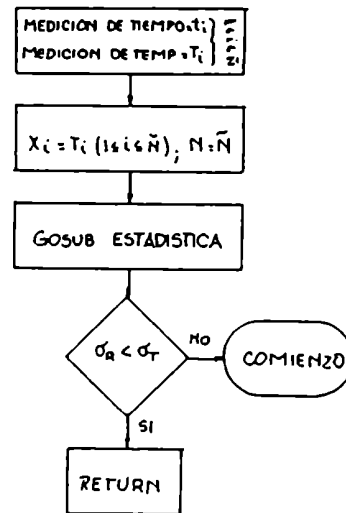
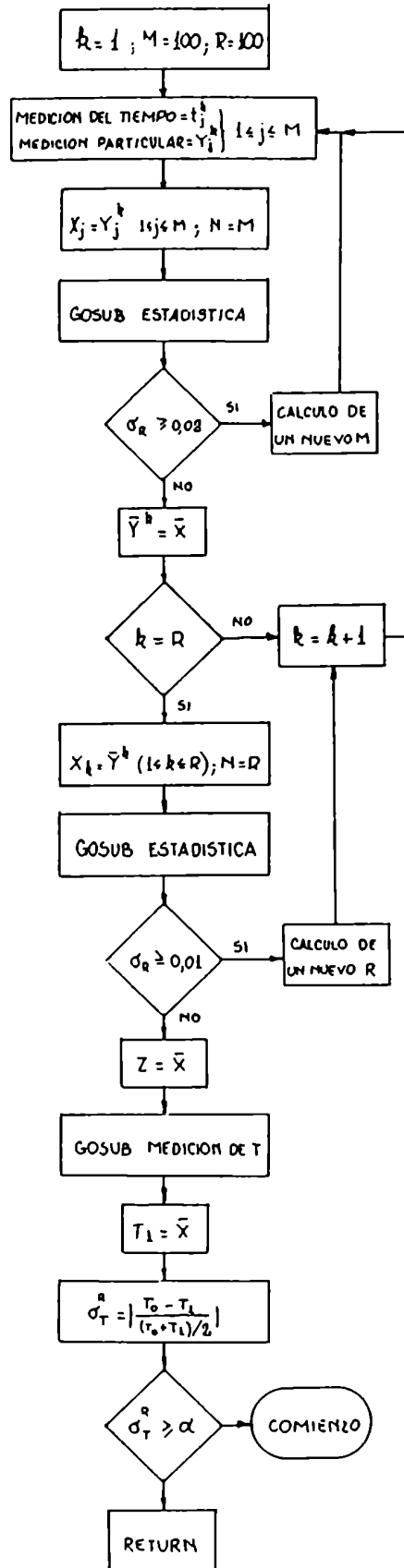


FIGURA III-7

# SUBROUTINA MEDICION



El funcionamiento del equipo completo: puente-criostato-computadora fue chequeado midiendo la transición de una barra de plomo (de iguales dimensiones que la muestra). El diagrama en bloques de la figura III-8 representa el equipamiento utilizado y su disposición. El resultado (figura III-9) está dentro de lo que indica la literatura, con un error relativo de 0.2% y una dispersión en temperatura menor que 10 milikelvin.

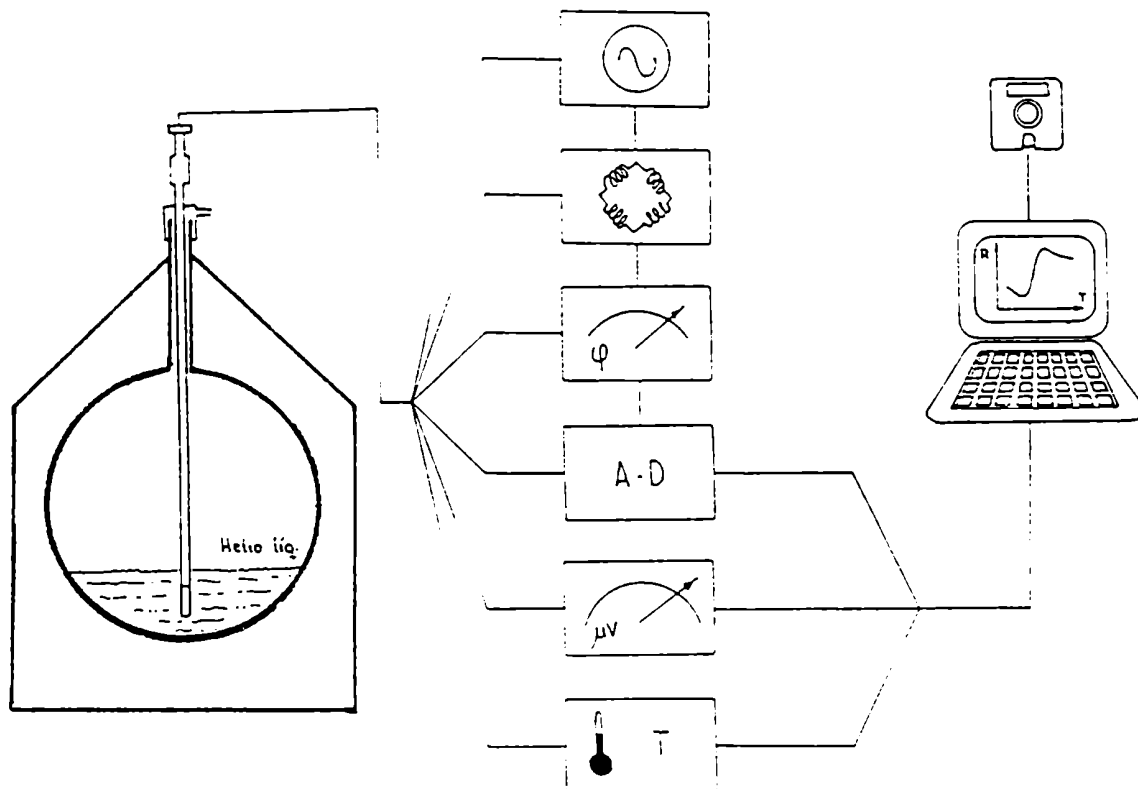
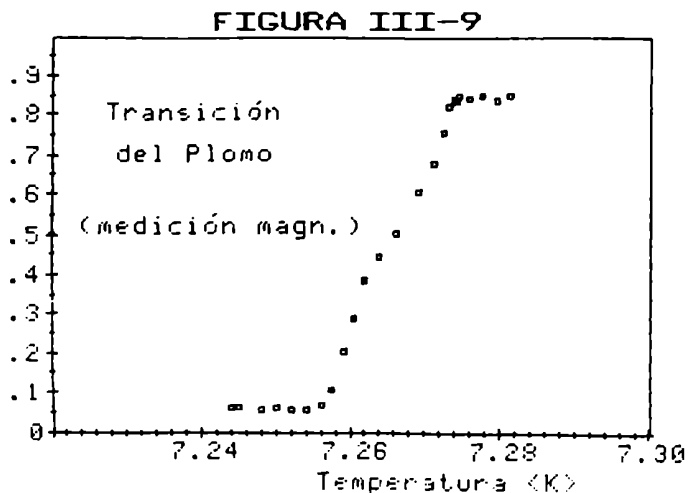


FIGURA III-8



## CAPITULO IV

Acerca de la evolución de las propiedades y estructura del material, cuando es sometido a tratamientos térmicos controlados .

Que me importa tu pasado  
no llores ni buena amiga,  
que no es un crimen ser golpeado  
ni es delito haber rodado  
en la vueltas de la vida...

QUE ME IMPORTA TU PASADO (tanqo de R. Giménez)



## TRATAMIENTOS TERMICOS.

Como consecuencia de los resultados anteriormente expuestos, se trabajó en un proceso sistemático de recocidos, con el fin de estudiar la evolución de la estructura y consiguientemente de sus propiedades magnéticas y de transporte. Se espera que el cambio de la estructura producido -sea por crecimiento cristalino como por síntesis de componentes- influya en tamaños y longitudes características que modifiquen la resistividad y la susceptibilidad magnética. Indicios de un comportamiento semejante se tuvo durante la fabricación de las muestras: su resistividad sufría cambios drásticos según el tiempo que la misma permaneciese en el horno (tiempo de síntesis).

Estos tratamientos se hicieron cuidando de no cambiar la composición original; esto es, controlando la temperatura rigurosamente a fin de que no se evaporase el Plomo, y verificando antes y después de cada recocido el peso y composición.

Cada tratamiento fue completado con mediciones de:

- # Temperatura Crítica.
- # Susceptibilidad magnética.
- # Ancho de transición.
- # Resistividad.
- # Campo crítico  $H_{c2}$ .

No fue posible medir el campo crítico en todos los recocidos, sin embargo en aquellos en los que se hizo, la medición fue realizada tanto por métodos inductivos como por magnéticos.

En los ítem siguientes se describen las mediciones y las modificaciones que sufrió el material respecto del estado anterior.

### Estado Inicial:

Se trabajó con una muestra cuya temperatura crítica (medida en forma magnética) era de 9K. La resistividad de 0.63 ohms-cm, se mantiene prácticamente constante hasta aproximadamente los 4K, desde donde comienza un comportamiento semiconductor.

### Primer Recocido:

En una atmósfera de aire, la muestra es sometida a temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos. Es llevada hasta esta temperatura en un lapso de aproximadamente 1.5 horas, y dejada enfriar con la inercia típica del horno (unas dos horas).

En la figura 13 se observa la susceptibilidad magnética y su cambio respecto de la muestra sin recidos. Este tratamiento produjo una variación en la temperatura crítica de  $0.04\text{K}$  y una sensible disminución en el ancho de la transición. Sin embargo, la resistividad sufrió un cambio apreciable respecto del estado anterior, como puede verse en la figura 14.

FIGURA 13

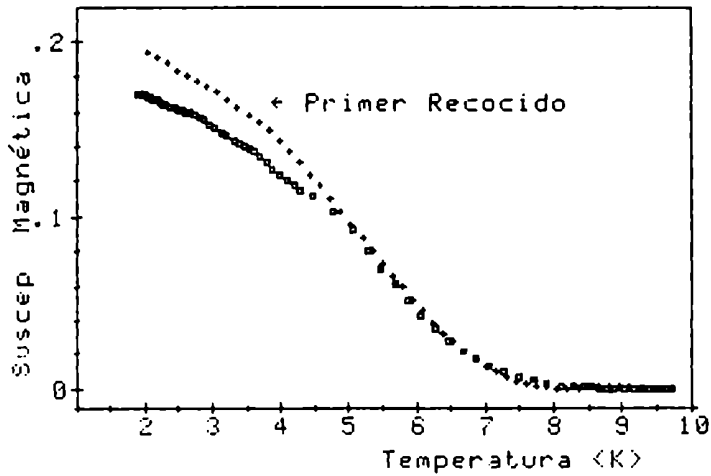
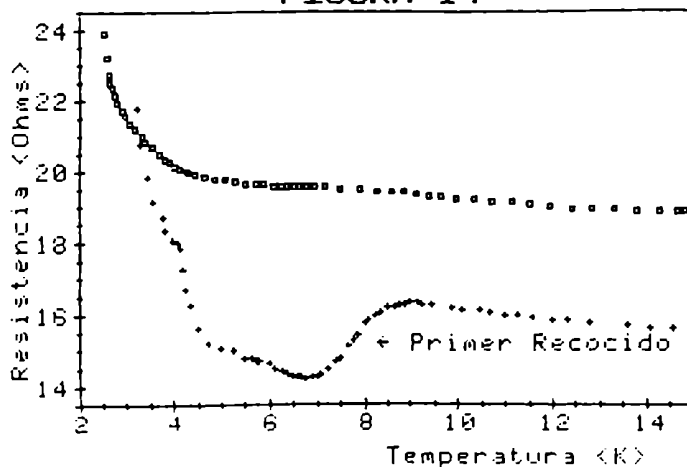
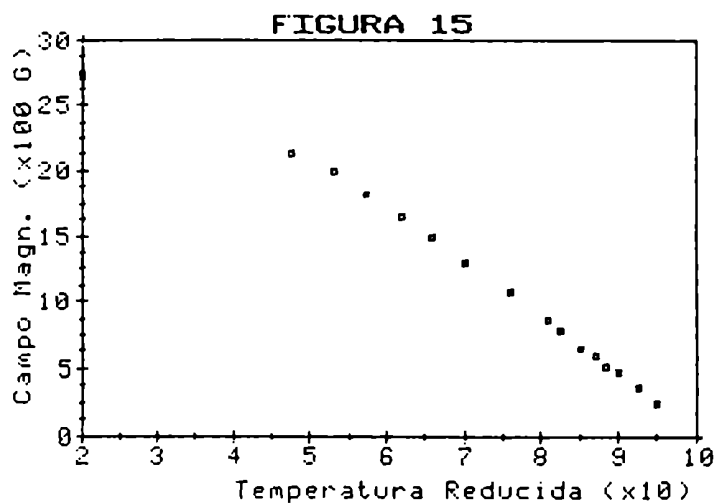


FIGURA 14



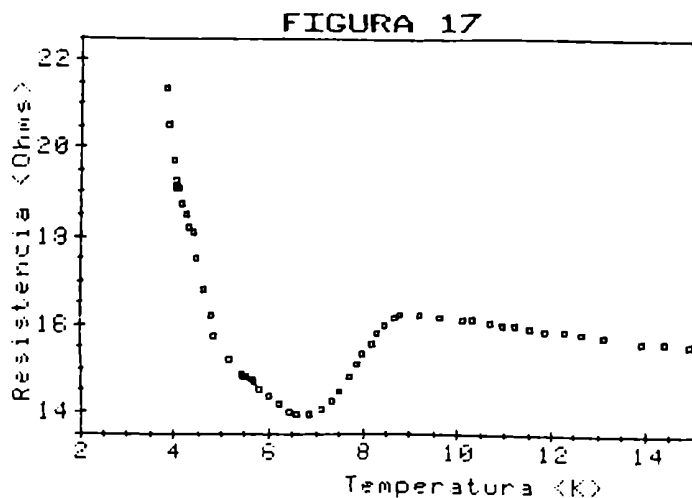
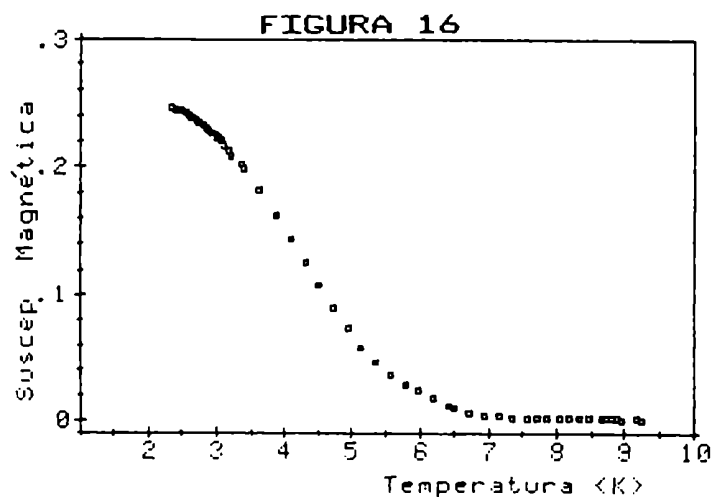
El campo crítico fue medido por métodos inductivos, y el mismo no ha sufrido variaciones medibles respecto del estado inicial, este se muestra en la figura 15. Resulta ciertamente significativo que, haya habido una modificación en un proceso de transporte sin la correspondiente a la parte del campo crítico  $H_{c2}$ , lo que parece resignificar cualitativamente la deducción del modelo de esferas superconductoras donde se vio que la resistencia de la parte normal jugaba un papel de importancia.



## Segundo Recocido.

Se llevó a cabo un segundo recocido cambiando levemente las condiciones anteriores: La temperatura se la llevó a 930°C, y se la mantuvo durante 20 minutos. Se registró una variación de peso (tanto en la muestra como en los testigos) de un 0.12%, debido a evaporación de Plomo, hecho confirmado, a priori, por un depósito amarillento en los crisoles y, a posteriori, por microscopía de fluorescencia en una variación de la composición original en aproximadamente un 0.5%.

La temperatura crítica, coincidente en la medición magnética y la resistiva, cambio de 9.0K a 9.2K; y el ancho de la transición se estrecho en casi 0.4K, la medida de la susceptibilidad corresponde a la figura 16. Las mediciones de resistividad muestran variaciones del mismo tipo que en el tratamiento anterior, según puede verse en la figura 17. La medición de campo crítico tampoco reveló, como en el caso anterior, modificaciones más allá del error típico de la medición.

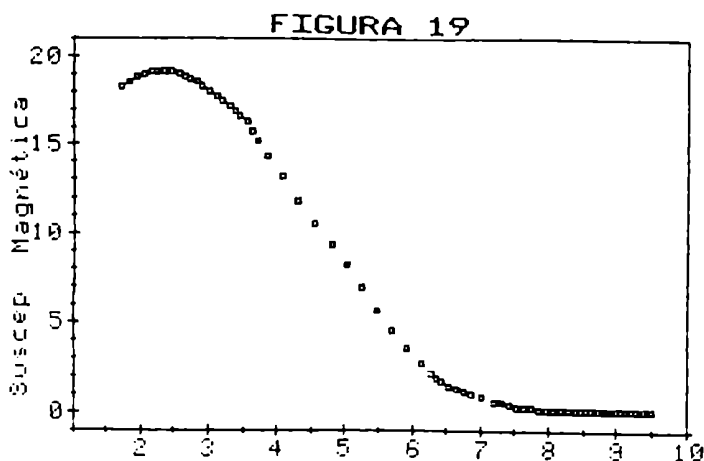
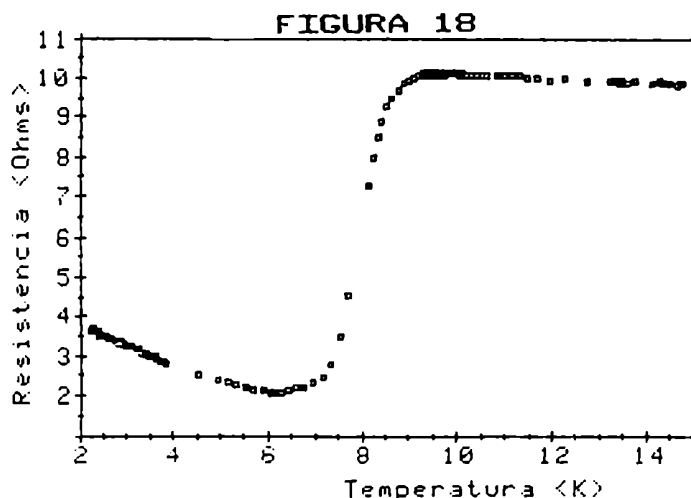


### Tercer Recocido.

Procediendo con el mismo método se mantuvo muestra y testigos a  $950^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos, también en atmósfera de aire. Los resultados del procedimiento se evidenciaron en un aumento de la temperatura crítica en  $0.19\text{K}$ , sin variación de la composición.

La evolución en la curva de resistividad siguió la misma tónica de los recocidos anteriores: se observa una zona de descenso continuo, desde la temperatura crítica  $9.4\text{K}$ , hasta llegar a un mínimo de  $2.07\text{ Ohms}$  en  $6.1\text{K}$ , que se ensancha para luego volver a subir suavemente, este efecto se observa en la figura 18.

Las propiedades magnéticas, en esta etapa, sufrieron cambios de gran importancia: En la figura 19 se observa que la susceptibilidad magnética presenta una desviación descendente a partir de los  $2.3\text{K}$ . Esto es un hecho muy curioso pues diría que a partir de esa temperatura hay una pérdida de material superconductor, y que esta pérdida va en aumento a medida que disminuye la temperatura. Una característica de este tipo es inexplicable desde el punto de vista de un superconductor homogéneo.

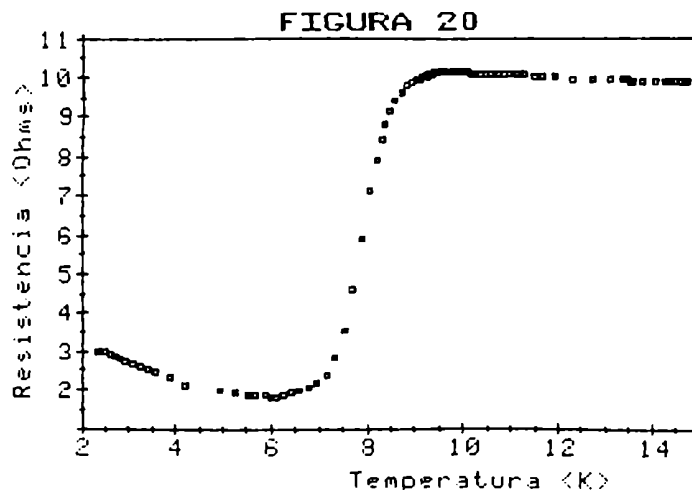


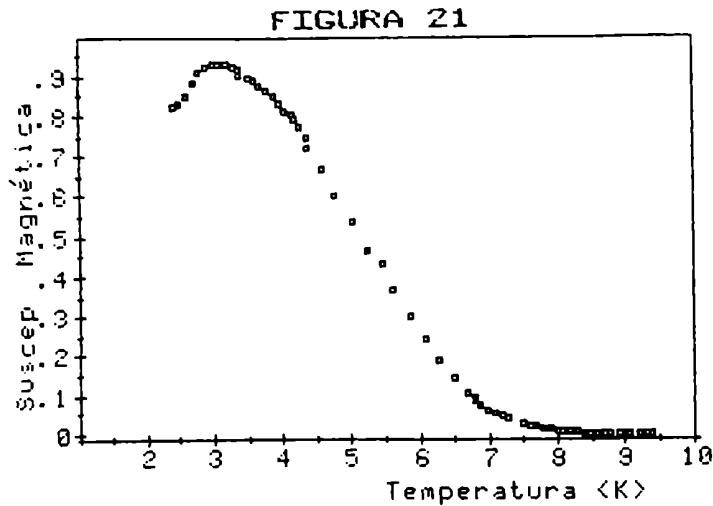
#### Cuarto Recocido.

Siquiendo con la sistemática expuesta se efectuó un nuevo tratamiento térmico a la misma temperatura, pero esta vez manteniendo la muestra durante 1 hora. Se observó un pérdida de Plomo, por pesadas sucesivas, de 0.08%, también acusada en los depósitos amarillentos del crisol. La temperatura crítica cambió de 9.4 a 9.6K determinada por ambos métodos. Tanto en esta medición como en la del tratamiento anterior, pierde sentido la medición del ancho de transición pues no queda bien definido el límite de menor temperatura.

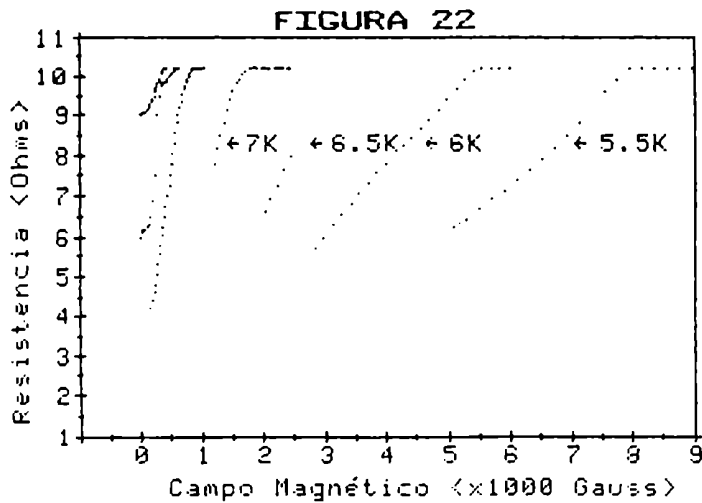
Se observó una leve variación en la medida de la resistencia respecto del estado anterior. Los valores están graficados en la figura 20. En ella puede apreciarse claramente la determinación de la temperatura crítica, cosa que no sucede en las mediciones magnéticas donde es necesario amplificar estadísticamente la medición para determinarla.

Durante este recocido, la variación de las propiedades magnéticas ha sido de gran importancia. El efecto de pérdida de material superconductor observado en el tratamiento térmico anterior, se ha pronunciado aún más como se ve en la figura 21. Es menester aclarar que, la observación de este efecto bizarro, llevo a dudar del instrumental de medición, razón por la que se hicieron las verificaciones de rigor con criostato vacío, con una muestra testigo de anteriores recocidos y además con un muestra de Plomo; concluyéndose que el sistema de medición mantenía la calidad original, y que entonces las mediciones daban real cuenta de la propiedad del material. Este efecto de "reentranza" del parámetro de orden en la zona normal fué predicho por Abeles, posteriormente por Simanek y actualmente por José (27 y 30 al 35). Volveremos sobre este tema en el próximo capítulo.

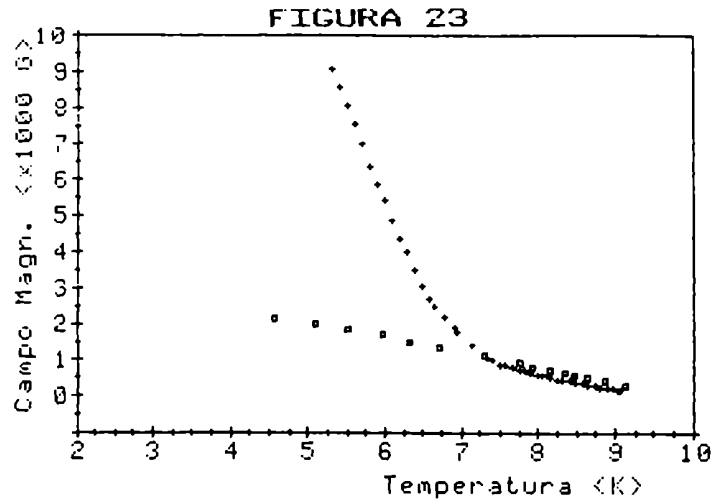




El cambio más pronunciado lo sufrió el campo crítico  $H_{c2}$ , medido por medios resistivos e inductivos. En la figura 22 se grafica la resistencia en función del campo aplicado, donde se ve claramente, para diferentes temperaturas la resistencia mínima diferente de cero, y el total restablecimiento para el campo crítico correspondiente a esa temperatura.



La composición de esta familia de curvas, en un diagrama H-T, es la curva del campo crítico superior  $H_{c2}$ . Las mediciones del mismo por el método inductivo dan un resultado muy parecido aunque sistemáticamente menor en el orden de los porcientos. Esta curva ha sido graficada en la figura 23, donde a manera comparativa se han superpuesto los valores correspondientes al primer recocido.

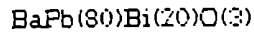


Este tipo de variación de  $H_{c2}$ , es típica de los materiales llamados superconductores granulares (9), lo que abre un nuevo panorama en la interpretación del fenómeno. Sin la intención de adelantar conclusiones, debería esperarse que no únicamente las propiedades magnéticas respondiesen a la teoría de estos materiales, debería también la resistencia mostrar un comportamiento característico y similarmente las mediciones de susceptibilidad. Veremos más adelante que esto no se cumple estrictamente.



## Quinto Recocido.

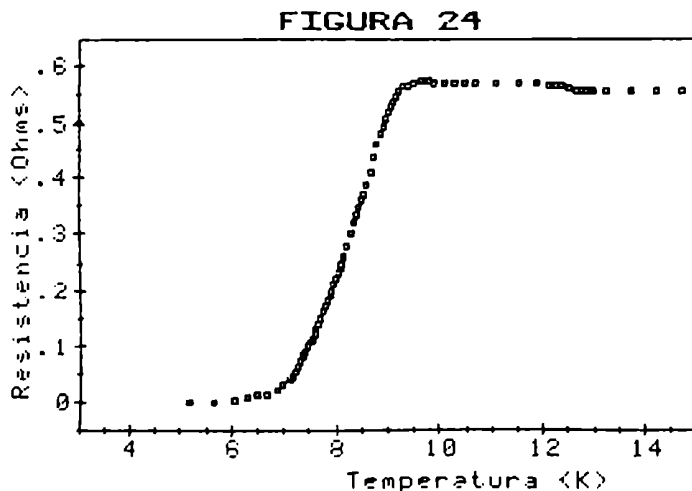
Este fue el último peldaño en la escalera de los tratamientos térmicos. La muestra fué sometida a temperatura de 980°C durante 20 minutos. Los análisis de composición revelan que no hubo variaciones en la misma, de manera que la estructura que se escribe mas adelante es válida para:

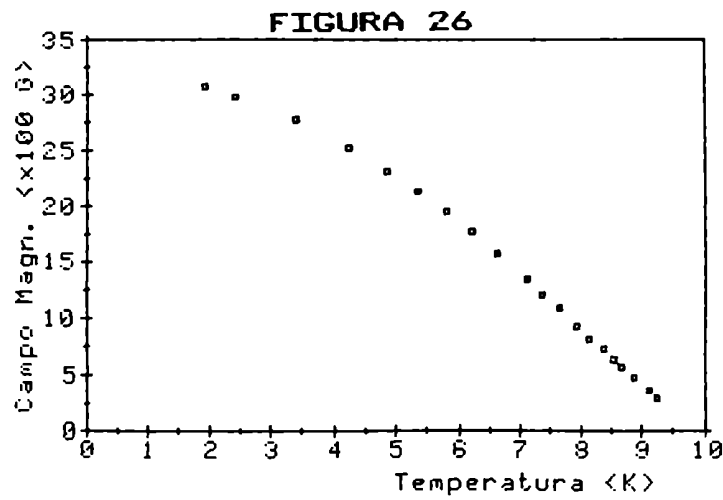
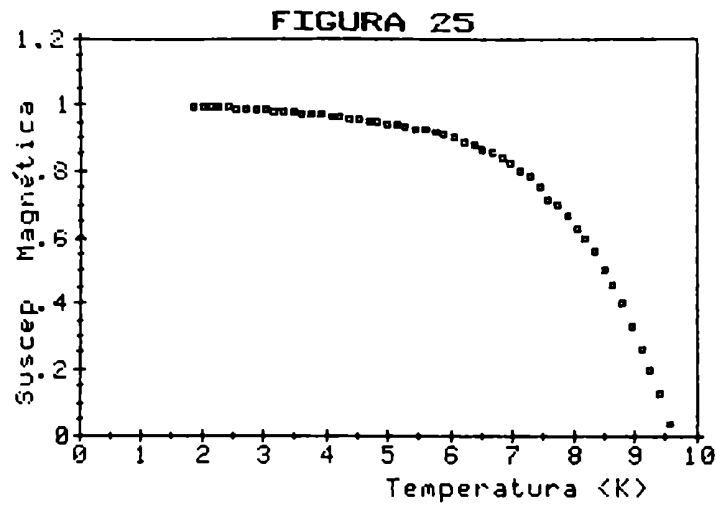


La medición de resistencia mostró el comportamiento de un superconductor percolante, o sea resistencia nula en ese estado. Esto se observa en la figura 24. La temperatura crítica subió hasta alrededor de los 9.7K; y en esta determinación hay una pequeña diferencia (0.3K) respecto a la temperatura crítica medida por métodos magnéticos.

La medición de susceptibilidad magnética a campo cero, es una curva típica donde no se observan los efectos de pérdida de material superconductor ni puntos de inflexión, como en los dos recocidos anteriores. La figura correspondiente es la 25.

La medición del campo crítico superior  $H_{c2}$ , tiene un comportamiento semejante al de la muestra medida con el Squid (durante las mediciones preliminares). Es el de un superconductor homogéneo, y no el de un superconductor granular. En la figura 26 se muestra el campo crítico en función de la temperatura.





A través de esta sistemática de recocidos, se ha logrado llevar la muestra a la percolación del estado superconductor. El resultado de cada tratamiento está caracterizado por valor de resistividad típico, que no presenta grandes variaciones en los primeros recocidos. La muestra tiene inicialmente una resistividad de 0.5 ohms-cm en el estado normal (justo antes de comenzar la superconductividad), y percola con una resistividad (en el estado normal) del orden de 0.002 ohms-cm. Además a medida que la resistividad disminuye, el ancho de la transición también lo hace. Su comportamiento es muy parecido a los granulares de aluminio medidos por Deutscher (47).

Puede establecerse una correlación entre la resistividad, el ancho de la transición y el estado percolante, de tal manera que sería posible lograr un espécimen con un estado percolante dado, controlable por tratamientos térmicos.

## CAPITULO V

Acerca de la interpretación del comportamiento del material, y la proposición de un modelo que las justifique.

Dejá nomás...  
que algún chabón  
chamuye al cuete...

EL FIRULETE (Milonqa de M.Mores y F. Caprio)

## INTERPRETACION DE RESULTADOS.

A fin de poder tener una idea global de la evolución de las propiedades del material, sintetizaremos los hechos relevantes que nos llevarán a una interpretación del fenómeno, en el marco de un cambio estructural en la muestra estudiada.

- # Durante el período de fabricación se obtienen muestras en las que el estado superconductor percola, y otras en las que no.
- # Se estudian las propiedades superconductoras en ambas y se concluye que el material es inhomogéneo en su respuesta a campos magnéticos.
- # Se observa que esta inhomogeneidad esta relacionada con la resistividad de los materiales semiconductores.
- # Se realizan tratamientos térmicos en muestras en las que que no percola un camino superconductor, de aquí se obtienen dos resultados destacables:
  - a) La inhomogeneidad se "extiende" al campo  $H_{c2}$ , y
  - b) Se logra percolación de un camino superconductor.
- # Se observa, en fases intermedias de la sistemática de recocidos, una pérdida de material superconductor con el decrecimiento de la temperatura.
- # Se observa, también en las mismas fases, un mínimo en la resistividad.

Este cuadro evolutivo en las propiedades del material nos ha inclinado a pensar en que podría tratarse de un superconductor granular. En especial el hecho de la extensión de la inhomogeneidad al campo crítico  $H_{c2}$ , donde se ve un comportamiento característico, puntualizado oportunamente. Hagamos, entonces, una sinopsis de los superconductores granulares, en los aspectos que son de interés para el desarrollo del trabajo.

## Generalidades sobre Granulares.

La superconductividad en metales y aleaciones, se presenta, esencialmente homogénea, dentro de una medida de escala atómica. Contrastando con esta situación, están los superconductores inhomogéneos, donde la medida de la inhomogeneidad es mucho mayor que las distancias atómicas, pero comparables a una longitud de coherencia efectiva. Un superconductor inhomogéneo típico está caracterizado por dos regiones: una metálica y otra aislante, la primera con una estructura cristalina, mientras que la segunda puede ser cristalina o amorfa.

Las regiones metálicas son grupos (clusters) de granos cristalinos individuales. Los bordes de grano son regiones desordenadas (a escala atómica), que no tienen gran influencia sobre las propiedades metálicas o superconductoras; sin embargo, la presencia de regiones bien caracterizadas, de óxidos, separando los grupos cristalinos, tan delgadas como unas decenas de Angstroms, cambia completamente las propiedades del espécimen. Transporte electrónico, de un grupo metálico a otro, se da a través de procesos de "tunneling" y activación térmica de electrones, entre otros. Obviamente la conducción intergrupo es mucho menor que la cristalina dentro de un mismo grupo. Por otro lado, esta conducción intergrupo no es siempre la misma debido a que los grupos no son perfectamente esféricos, sino que tienen una topología irregular. Esta característica es típica de los procesos de percolación.

Hay dos características estructurales importantes en estos materiales: La escala de la inhomogeneidad y, el tipo de desorden presente. La escala básica de longitud es el tamaño del grano, que determinará la longitud característica del grupo. El tipo de desorden es más difícil de definir, sin embargo su importancia no es menos relevante que la de los grupos.

La estructura del espécimen juega un rol fundamental en sus propiedades de estado, hay dos tipos básicos: La estructura granular y la estructura al azar (36). La estructura granular se obtiene cuando el aislante es un amorfo y el metal cristalino. Los efectos en las propiedades no son espectaculares, generalmente aparece una transición superconductor-aislante, de naturaleza aún no bien justificada (27). En este régimen la resistividad es esencialmente independiente de la temperatura, y está limitada por una muy fuerte desviación (scattering) en los bordes del grano. Cerca de la transición la variación de la conductividad, como función de la fracción volumétrica de metal, se ha encontrado que sigue una ley de potencia con un exponente característico 1.9-1.7 (10), típico de los procesos de percolación en tres dimensiones. Esto se debe, probablemente, a la distribución de espesores de las barreras aislantes. Por otro lado recientes experimentos han mostrado que los efectos de localización son importantes cerca de la transición, donde se ha observado una magnetoresistencia negativa (11). Experimentos de efecto túnel indican

un decrecimiento de la densidad de estados, cerca del nivel de Fermi, a medida que la transición se aproxima desde el lado metálico (12). Originalmente interpretado como una reducción del área efectiva del electrodo granular (percolación) (13), este efecto se atribuye, actualmente, a interacciones electrón-electrón (14). Son necesarios más resultados experimentales y mejor comprensión teórica para entender los respectivos roles jugados por la percolación (un efecto macroscópico) y las interacciones y localizaciones (efectos cuánticos), en los materiales granulares.

Los efectos de escala, en superconductores inhomogéneos, suelen tener manifestaciones espectaculares. Su aparición está relacionada con la longitud de coherencia efectiva: cuando esta tiene dimensiones del orden de la escala de longitud estructural. Esta escala es usualmente el tamaño del grano, en los superconductores granulares. Cuando la longitud de coherencia efectiva es menor que la escala de longitud característica, y el tamaño del grano es menor que la longitud de coherencia BCS, se producen fluctuaciones en el parámetro de orden superconductor, transiciones de dimensionalidad. Estas quedan relacionadas tanto con la temperatura como con la resistividad del material intergranular (15).

Estas transiciones superconductoras muestran efectos muy claros, pero a veces paradójicos, por ejemplo en granulares de aluminio muy sucios, la transición resistiva persiste aún más allá del salto en la capacidad calorífica (16); en Al-Ge el salto persiste no solo después de haber terminado la transición resistiva, sino también cuando la muestra exhibe un comportamiento de aislante (17). La diferencia se debe al tamaño de granos: en el caso del aluminio ( $\sim 30\text{\AA}$ ) la transición a dimensión cero se completa cuando la longitud de coherencia es menor o igual que el diámetro del grano, mientras que en el otro caso (Al-Ge  $\sim 100\text{\AA}$ ) es grande para la que la transición de la capacidad persista.

Un modelo de percolación fue propuesto (18) para explicar la desaparición de la transición en el granular de aluminio. Basado en tres hipótesis fundamentales:

- (I) el tamaño de grano es suficientemente pequeño como para que la transición sea disimulada por efectos de fluctuación en granos aislados.
- (II) todos los granos tienen la misma temperatura crítica BCS, y
- (III) la diversidad de resistencias de juntas intergranulares es el único elemento importante de desorden.

En este modelo de percolación, la caída de la temperatura crítica resistiva -y la desaparición progresiva de la transición en el calor específico-, es interpretado como los efectos de un débil y desigual

acoplamiento Josephson entre los granos. De esta manera dos granos vecinos están efectivamente acoplados solo cuando la energía de acoplamiento Josephson es mayor que la energía térmica. A medida que la temperatura baja, más granos se ven acoplados e incorporados al grupo (cluster) infinito, suponiendo que las fluctuaciones en el parámetro de orden desaparecen cuando el grupo es infinito y solo contribuyen a la anomalía en el calor específico. Con un único parámetro ajustable (el ancho relativo de la distribución de resistencias), se logra explicar cuantitativamente la caída en la temperatura crítica y la forma de la curva de capacidad.

El comportamiento anteriormente descrito corresponde al que los granos son "pequeños" ( $d < L$ ), la situación es totalmente diferente cuando los granos son "grandes" ( $d > L$ ). en esta situación, las fluctuaciones del parámetro de orden, dentro de cada grano, son despreciables; siempre hay salto en el calor específico a la temperatura crítica del grano, y el único proceso de orden es el que corresponde a la fase del parámetro de orden, que es la misma en el momento en que quedan "enanchados" en un conjunto todas las junturas Josephson (19), como en el modelo x-y de materiales ferromagnéticos.

En la discusión anterior, hemos hecho una primera clasificación en orden a longitudes características. Sin embargo la cantidad y el tipo de desorden es de esencial importancia para una comprensión profunda del fenómeno. Se han hecho una serie de experimentos para medir el grado de desorden en estos materiales, no los describiremos pero sí diremos que la cantidad de desorden juega un rol de importancia, a tal punto que pueden distinguirse estructuras ordenadas y estructuras al azar. Un ejemplo que nos servirá para explicar el comportamiento del material en estudio, es el que relaciona la temperatura crítica superior con la temperatura y la resistividad normal.

El primero en ponerlo en evidencia fue Klemm y colaboradores (20): predijeron un cambio en la concavidad del  $H_{c2}$ , cuando la distancia entre vórtices contiguos (en  $H_{c2}$ ) es del orden de la escala de longitud de la estructura ordenada. La primera medición fue hecha en Al-Al(2)O(3) (21) y posteriormente en Nb-Ge (22); tal como está expresado en la referencia (23), dos escalas de longitud son importantes: el período de la estructura y el diámetro de los granos. La teoría predice que este cambio en la concavidad ocurre cuando:

$$\xi_s(T) \approx d$$

donde  $s$  es la separación intergrano. El campo crítico, a la temperatura de la concavidad es:

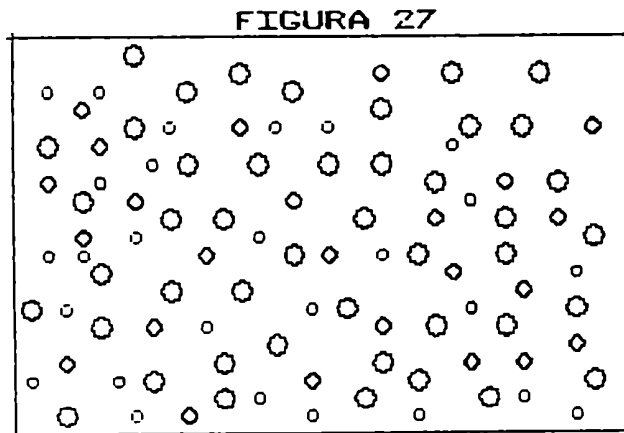
$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2 \pi \xi_s(T)} = \frac{\phi_0}{2 \pi (d+s)^2}$$



o sea, el mismo para diferentes muestras que tengan el mismo  $(d+s)$ , pero diferentes valores de intensidad de acoplamiento intergrano, esto es diferente resistividad. En el régimen desacoplado (cuando la longitud de coherencia es menor que el tamaño del grano)  $Hc_2$  se hace independiente de la resistividad y queda determinado por el tamaño del grano.

## EL MODELO PROPUESTO

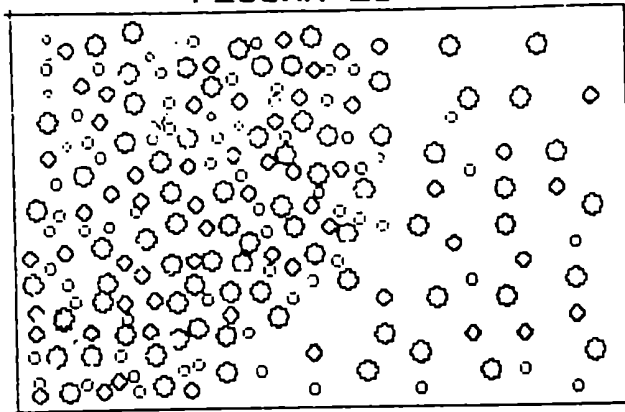
Habida cuenta de los resultados mencionados en el ítem anterior, se plantea que el material en estudio, alguno de cuyos comportamientos se distinguen claramente como los de los materiales superconductores granulares; debería estar formado por granos superconductores (de una misma temperatura crítica) de diferentes tamaños inmersos en una matriz con comportamiento semiconductor. En la figura 27 puede observarse un dibujo de este modelo.



Veamos, en primera instancia, que el modelo es cualitativamente factible, para ello analicemos separadamente cada uno de los fenómenos en cuestión, a través de su historia térmica.

La muestra en el estado inicial, estaba compuesta por granos grandes y suficientemente separados. Esto hacía que se midiese un factor de llenado bajo (~17%), no hubiese percolación, el  $H_{c2}$  fuese el de los granos, y la susceptibilidad magnética diese anchos de transición relativamente grandes. Con los posteriores recocidos parte del material intergrano (que hasta entonces no había reaccionado), reacciona formando más material superconductor, en granos, pero de tamaño más pequeño (quizás debido al corto tiempo de recocido). La situación está esquematizada en la figura 28. Esto aumenta, obviamente, el factor de llenado, y produce además anomalías tanto en la resistividad como en la respuesta magnética.

FIGURA 28



Partiendo de la fórmula nominal propuesta por Cox y colaboradores (24), y suponiendo que los dos electrones del  $\text{Bi}(3+)$  están deslocalizados, el compuesto  $\text{BaBiO}_3$  tendría un comportamiento semiconductor. Puesto que en el estado superconductor, la medición de la resistencia, sería una medida de la resistencia de la parte no superconductor; podría, de esta manera justificarse el crecimiento por debajo de  $6\text{K}$  de la curva de resistividad de los recocidos 2, 3 y 4.

Por otro lado, para granos grandes, el sistema podría mostrar una transición superconductor-semiconductor, e incluso aisladora. La determinación de este comportamiento (metálico o semiconductor) está dado por el parámetro de conductancia adimensional  $G_l$ . De acuerdo con la teoría de localización de Anderson, existe un valor crítico del equivalente microscópico de este parámetro  $G_c$ . Según  $G_l > G_c$  o  $G_l < G_c$ , el material presentará un comportamiento que será metálico o aislante respectivamente (a  $T=0$ ). Imry y Stroqin (27) mostraron que tanto para granos chicos como para grandes, el sistema tiene comportamiento semiconductor para  $G_l < G_c < 1$ .

El mecanismo a través del cual se produce este fenómeno sería el siguiente: por arriba de la temperatura crítica, la muestra exhibe un comportamiento semiconductor, al llegar a la temperatura crítica los granos grandes se hacen superconductores, por lo que la resistencia del material baja. A medida que disminuye la temperatura, se establecen liqaduras Josephson que conectan partes superconductoras, que se incrementan más y más a medida que la temperatura se reduce, formando, por este proceso los grupos o clusters. En esta condición de conectividad es donde aparece el elemento de desorden o azar pues, los puentes establecidos dependen no solo de la resistencia del normal, sino también del número de conexiones y la distancia entre los granos; estos dos últimos factores, con una distribución, en principio desconocida. Sin embargo, el hecho de que la juntura Josephson dependa de la resistencia hace que, si esta tiene una dependencia exponencial (semiconductor), aumente con la disminución de la temperatura produciendo una rotura de las liqaduras y mostrando una resistencia total efectiva con pendiente negativa. Sin embargo -tal como lo plantea Abeles (32)- el hecho

de que la resistencia de la juntura tienda a infinito, no alcanza como para que a temperatura suficientemente baja no se reestablezca el nexo superconductor. Es necesario incluir otro mecanismo: la energía de carga. Esta, conjuntamente con la energía térmica, ponen un límite inferior a la competencia con la energía de liqadura Josephson intergrano.

Con los sucesivos recocidos se llega a un estado en el que los cristales crecidos en el material intergrano, están suficientemente cercanos como para establecer un vínculo superconductor independiente de la resistividad del normal. Entonces la muestra exhibe percolación superconductor. Por otro lado esta misma cercanía produce que la conectividad se establezca a temperaturas mas altas, y que el ancho de la transición sea menor. Evidencia de la existencia de liqaduras Josephson, en este material, han sido inequívocamente establecidas por los experimentos de Enomoto y colaboradores (25) y posteriormente por Belous y colaboradores (26).

## CAPITULO VI

Acerca del análisis de los fenómenos  
maagnético, resistivo y percolativo, exhibidos  
por el material a lo larqo de su evolución.

...y ahora, cuesta abajo en mi rodada,  
las ilusiones pasadas...

CUESTA ABAJO (tanqo de A. Le Pera y C. Gardel)

## ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En este capítulo se desarrollará cuantitativamente la comparación del resultado de las mediciones, con teorías que permitan explicar ambos fenómenos: el magnético y el resistivo.

En primera instancia aparece una conexión entre ambos a través de la reentrada del parámetro de orden superconductor a la zona normal. Sin embargo no existe, aún, una única teoría autoconsistente que explique ambos fenómenos. La situación se dificulta más si se tiene en cuenta que, el mínimo en la resistencia no coincide, en temperatura, con el máximo de la curva de susceptibilidad magnética.

La utilización recurrente de resultados de un fenómeno en otro, allana el camino de la explicación con ajustes que, como en el caso de la resistividad, son excelentes. Esto permite la presentación de una estructura granular particular que además confirma y explica resultados de otros autores.

## EL FENOMENO MAGNETICO

La descripción del comportamiento magnético del material, es una tarea mucho mas difícil que en el caso resistivo pues, en él se ven involucrados diferentes mecanismos a diferentes temperaturas. Será conveniente introducir, en este ítem, una descripción detallada de los mismos, a fin de poder completar un panorama cuantitativo en forma directa.

### EL CAMPO CRITICO SUPERIOR EN SUPERCONDUCTORES GRANULARES.

El campo  $H_{c2}$ , en superconductores granulares, fue medido por primera vez por Abeles y Cohen (28), notando que el mismo tenía una curvatura negativa función de la temperatura, que trataron inicialmente con un modelo de superconductor en el límite sucio. Mediciones posteriores hechas por Deutscher y Dodds (29) mostraron que este comportamiento era similar para láminas aisladas y granos.

Pueden distinguirse tres regímenes en su comportamiento:

- (a) Acoplamiento débil: En altos valores de resistividad el campo es el de los granos aislados.
- (b) Acoplamiento fuerte: En bajos valores de la resistividad el campo es el de un superconductor sucio.
- (c) Acoplamiento intermedio: A valores intermedios de la resistividad, el campo exhibe una curvatura negativa, a partir de una temperatura por debajo de la cual los granos presentan acoplamiento débil.

Deutscher y colaboradores presentaron un modelo que consta de un conjunto de granos embebidos en una matriz aislante o semiconductor. El acoplamiento en los granos se establece a través de efecto Josephson en los primeros vecinos. El comportamiento del campo  $H_{c2}$  puede obtenerse partiendo del cálculo de la energía libre para un superconductor tipo G-L, formada por la energía libre del grano aislado más la energía libre del acoplamiento entre granos:

$$\begin{aligned} & \alpha \psi_{ij} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{ij} - \frac{1}{2m} \left[ \hbar^2 \psi_{ij} - \frac{2e}{c} A \right]^2 \psi_{ij} + \\ & + \eta (-\psi_{i+1,j} - \psi_{i-1,j} + 2\psi_{ij}) + \eta (\psi_{i,j+1} \\ & + \psi_{i,j-1} - 2\psi_{ij}) - \exp[-i(2e/\hbar c) H \times S] \psi_{i,j-1} = 0 \end{aligned}$$

donde se ha supuesto que el campo magnético es perpendicular al plano de los granos, digamos en la dirección "y", por lo que  $A = (0,0,Hx)$ , es en la dirección z. Cuando H se acerca a  $H_{c2}$ , el parámetro de orden tiende a cero por lo que A puede ser tomado como parámetro externo y el término cúbico (del parámetro de orden) en la ecuación de G-L es despreciado.

$\psi_{ij}$  y  $\phi_{ij}$  son la amplitud y fase del parámetro de orden en el ij-ésimo grano

$$\alpha = - \frac{\hbar^2}{2m} \xi^2(T) = - \frac{\hbar^2}{2m} \xi^2(0) \frac{T_c - T}{T_c}$$

$\eta$  : es el acoplamiento entre granos,

$S = 2R+b$  es la constante de red,

$R$  : es el radio del grano y,

$b$  : es el espesor de la junta.

La ecuación puede simplificarse en base a las siguientes suposiciones:

- i) El parámetro de orden dentro de los granos es constante.
- ii) El problema tiene simetría esférica.
- iii) El parámetro de orden varía lentamente de grano a grano.

Entonces se obtiene, para la energía libre:

$$-\frac{1}{\xi^2} \psi + (2e/\hbar c)^2 \frac{3}{5} H^2 R^2 \psi - \left[ \frac{S}{T} \right]^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2}{t^2} \left[ 1 - \cos \frac{2e}{\hbar c} HxS \right] \psi = 0$$

donde  $t = \hbar^2 / 2m\eta$  es la "longitud de acoplamiento"

Puede obtenerse la expresión de  $H_{c2}$  facilmente, para dos límites:

Para campos intensos, cuando se cumple que  $(eHS/\hbar c) \gg 1$

$$H^2 = (hc/2e)^2 \frac{5}{3} \frac{1}{\xi^2 R^2} \left[ 1 - 2\xi^2/t^2 \right]$$

Nótese que cuando la longitud de acoplamiento es mucho mayor que la de coherencia se recupera el campo crítico para una esfera pequeña de radio R.

Para campos débiles, cuando se cumple que  $(eHS/\hbar c) \ll 1$

$$H = (hc/2e) \left( \frac{S\xi}{t} \right)^{-2} \left[ 1 + \frac{1}{4} \left( \frac{t}{\xi} \right)^2 \left[ \frac{1}{4} - \frac{3}{5} \left[ \frac{2tR}{S^2} \right] \right] \right]$$

En este caso cuando la longitud de coherencia es mucho mayor que la de acoplamiento, el campo crítico es el un superconductor normal pero con una



longitud de coherencia efectiva  $\xi$  S/t.

En aquellos casos en que ambas longitudes son comparables el campo crítico toma una curvatura negativa, de una intensidad inversamente proporcional al cuadrado de la longitud de coherencia efectiva.

Ambas soluciones (para campos débiles y fuertes) pueden resumirse en un gráfico (figura 29) que da una curva universal, para diferentes valores de intensidad de acoplamiento.

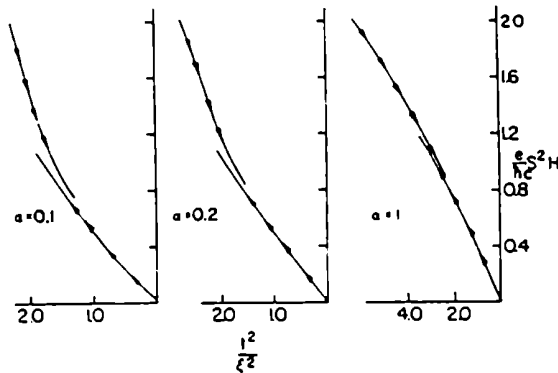


FIGURA 29

Los datos de nuestras mediciones pueden ajustarse a este gráfico haciendo las siguientes transformaciones:

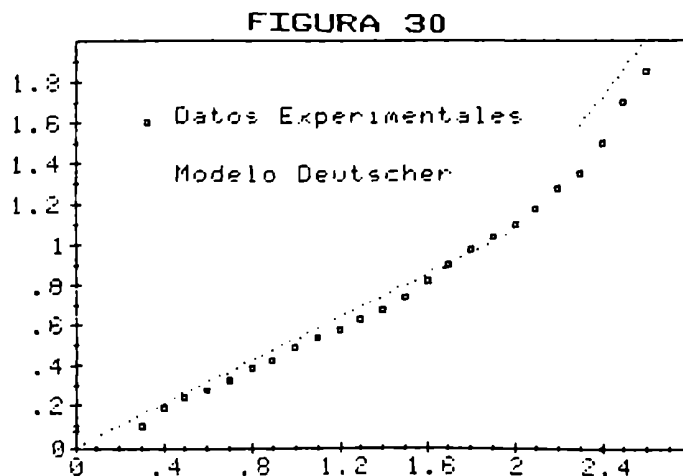
Para el eje vertical:

$$1.62 \times 10^{-3} \times H$$

Para el eje horizontal:

$$2.38 (T_c - T)$$

El gráfico resultante se observa en la figura 30.



El mejor acuerdo se logra para una intensidad de acoplamiento de 0.2, la confirmación del resultado de este parámetro podremos verificarla un poco más adelante, cuando a partir del gráfico calculemos el tamaño de los granos.

Del análisis de esta teoría surgen consecuencias muy interesantes, que dan lugar a la comparación con resultados experimentales, aún a pesar de la discrepancia en la zona de campos altos pues, las relaciones que obtendremos se basarán exclusivamente en el punto de desacople de los granos. Esta zona de encuentro de los dos regímenes no aparece claramente definida (en la figura 29). Se ha calculado el punto de cruce a partir del gráfico de H vs T (figura 23) viendo en que momento la curva se aparta del comportamiento de un superconductor homogéneo. Este punto corresponde a una temperatura de ~8K y el campo aplicado es de ~500 Gauss, valores que se corresponden a 1.7 y 0.9 de la curva de Deutscher, aproximadamente. Con este dato, y volviendo a la transformación de la curva universal, podrían verse dos comportamientos distinguibles (una zona recta y otra curva) que se encuentran en el punto en cuestión.

Expresando la energía de acoplamiento a través de fórmula usual para la energía Josephson:

$$\frac{1}{2R_n} \frac{h}{e^2} \frac{1}{8} \pi \frac{\Delta(T)}{K_B T}$$

se puede ver que el parámetro que describe la longitud de acoplamiento vale:

$$c^2 = 4S^2 \sigma \rho_n$$

donde

- $\rho$  : es la resistividad de la juntura
- $\sigma$  : es la conductividad de los granos.

Por otro lado la longitud de coherencia de un superconductor, en el límite sucio es (37):

$$\xi(T) = 0.85 \left[ \xi_0 \frac{T_c}{T_c - T} \right]^{1/2}$$

por lo que el eje de las abscisas será:

$$\frac{4\sigma \rho_n S^2}{0.72 \xi \xi_0 T_c} (T_c - T)$$

Puesto que la curva es universal, su punto de inflexión es válido para cualquier material. De los gráficos puede verse que la curvatura o la zona de empalme de ambas soluciones se da para un valor

de la abscisa de  $\sim 1.7$ . De aquí podríamos despejar un valor del parámetro S:

$$S = \left( \frac{T_c}{T_c - T} \cdot \frac{1.7 \cdot \xi_0 \times 0.72}{\rho_n} \right)^{1/2}$$

El valor de la longitud de coherencia a temperatura nula es de  $340 \text{ \AA}$ ; la resistividad del normal es de aproximadamente  $0.5 \text{ ohms-cm}$ ; la temperatura a la cual se produce el cruce es de  $\sim 8\text{K}$  y, conociendo la velocidad de Fermi promedio y la concentración de portadores puede calcularse la relación  $\lambda/\sigma$ , pues

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau v_f}{m^* v_f} = \frac{n e^2 \lambda}{m^* v_f}$$

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{m^* v_f}{n e^2} = \frac{m^* v_f}{4 n e^2} = 1.18 \times 10^{-10} \text{ } \Omega \text{cm}^2$$

Velocidad de Fermi promedio:  $3.2 \times 10^7 \text{ cm/s}$

Concentración electrónica:  $2.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

Estos valores corresponden a mediciones efectuadas por Batlogg y colaboradores (39) para la fracción estequiométrica de 75% de Pb, no es exactamente nuestro caso (80% de Pb) pero tomamos ambos valores con un criterio de semejanza.

De lo anterior se obtiene  $S = 2140 \text{ \AA}$ . Como  $S = 2R + b$ , podríamos tener el radio del grano si conociésemos el espesor de la juntura. Este valor ha sido medido por otros autores (38):  $20 \text{ Angstroms}$ ; por lo que R vale  $1060 \text{ \AA}$ .

El mismo camino podría cerrarse a través del valor de la ordenada: En el gráfico 29 se ve que el valor de la ordenada en el empalme es  $\sim 0.3$ , en nuestro caso es casi  $0.9$ , para un campo aplicado de  $500 \text{ Gauss}$ . Entonces:

$$S^2 = \frac{eH}{hc} \sim 0.9$$

esto es un valor de  $S = 2680 \text{ \AA}$ . Por lo que  $R = 1320 \text{ \AA}$ .

El valor del radio del grano puede obtenerse, también por otros dos caminos:

(\*) Si la longitud de acoplamiento es mucho mayor que la de

coherencia,

$$H^2 = \left( \frac{\phi_0}{2\pi} \right)^2 \frac{5}{3} \frac{1}{\xi^2 R^2}$$

Puesto que  $\xi(T)$  caracteriza el grano, podríamos aproximar  $\xi \sim R$  y como  $\xi^2 \sim R$ , en la ecuación para campos fuertes se recupera el campo crítico para esferas pequeñas ( $H^2 \sim R^{-3}$ ); resulta entonces  $R = 1260 \text{ \AA}$ .

(##) Por otro lado en la zona de acoplamiento fuerte, el campo vale:

$$H = \frac{\phi_0}{2\pi} \left( \frac{t}{\xi} \right)^2 \frac{1}{S^2} \left\{ 1 + 4 \left( \frac{t}{\xi} \right)^2 \left[ \frac{1}{4} - \frac{3}{5} \left( \frac{2tR}{S^2} \right)^2 \right] \right\}$$

lo contenido dentro de la llave es del orden de la unidad, entonces:

$$H = \frac{\phi_0}{2\pi} \left( \frac{t}{\xi} \right)^2 \frac{1}{S^2} \Rightarrow R = \frac{\xi^2}{t^2} \left( \sqrt{\frac{\phi_0}{H}} - b \right) = 1485 \text{ \AA}$$

por lo que  $R = 1485 \text{ \AA}$

Como puede verse, los resultados obtenidos por diferentes caminos son todos parecidos, el diámetro del grano estaría comprendido entre 2000 y 3000  $\text{\AA}$ , y veamos que esto es consistente con una intensidad de acoplamiento del orden de 0.2:

$$\alpha = \frac{3}{5} (2tR/S^2) = \frac{3}{5} (2(4S\sigma_n)^{1/2} R/S^2)$$

$$\alpha = 9.6 \sigma_n \frac{R^2}{S^3} \sim 0.2$$

Mediciones realizadas por Thanh y colaboradores (40) muestran comportamientos semejantes. El punto de inflexión estaría aproximadamente en  $t = 0.6$  para un campo aplicado de 24 kOe. La información que puede obtenerse de su publicación es escasa, sin embargo permite calcular el parámetro  $S$  (considerando el empalme a 0.8 en la curva de Deutscher) igual a 316 Å; y el radio del grano que daría 138 Å, valores bastante bien relacionados pues como  $S = 2R + b$ , el espesor de la juntura sería de 40 Å. La estructura policristalina macroscópica visible a través del microscopio electrónico muestra granos del orden de los 10 micrómetros, mientras que los estudios por rayos X indican estructuras cristalinas del orden de los 100 Å. Para esta muestra (de granos relativamente pequeños) la pendiente del campo en la zona desacoplada es parecida a las muestras de Aluminio granular que utiliza Deutscher, que a diferencia con sus resultados esta longitud característica "S" parece confirmar sus suposiciones. Esto es, en Al-Ge el parámetro  $S$  está siempre por encima del valor  $2R+b$ , mientras que en Ba(PbBi)O estos valores están en un buen acuerdo.

## EL FENOMENO RESISTIVO

En el marco de la figura de granos superconductores embebidos en una matriz normal, el decrecimiento de la temperatura a partir de un valor más alto de  $T_c$ , muestra en la resistividad dos fenómenos característicos: el inicio de la superconductividad en los granos (que produce una disminución en la pendiente de la resistencia), y el inicio de la superconductividad en todo el material (que produce un abrupto descenso de la resistencia). El primer fenómeno es el llamado estado superconductor "paracoherente" y el segundo el "coherente".

En el tratamiento fenomenológico de la superconductividad, la fase del parámetro de orden puede quedar indeterminada en razón de que "todo" el material es superconductor. Cuando existen "regiones" superconductoras débilmente acopladas entre sí, las condiciones de liadura establecen la fijación de la fase entre las distintas regiones. En otras palabras la energía libre del sistema podría dividirse en dos partes: una asociada al comportamiento de los granos aislados -que ha sido extensamente estudiada, especialmente respecto al tamaño de los granos (41),(42),(43)- y otra al comportamiento colectivo de los mismos.

Usualmente se supone que el acoplamiento entre los granos se hace a través de interacción Josephson, y se ha mostrado que la contribución a la energía libre es equivalente al modelo "XY" de Guinzburg-Landau para espines continuos (14). Este acoplamiento es azaroso a través de una probabilidad que depende de la temperatura. Tal mecanismo es un proceso de percolación: a cierta temperatura, a la cual la probabilidad de acoplamiento es igual al umbral de percolación, se forma un grupo infinito de granos superconductores acoplados, que permite la existencia de caminos superconductores en la muestra y que marca el inicio de la transición resistiva. En este momento el volumen superconductor es despreciable frente al volumen del grupo, solo a medida que la temperatura desciende, más y más granos participan del grupo incrementando su volumen y dando comportamientos semejantes a los de los superconductores compactos (bulk superconductors).

Este mecanismo de acoplamiento es alterado por dos procesos: la activación térmica de electrones (la energía térmica) y la barrera coulombiana de transferencia de carga (la energía de carga).

La energía térmica es del orden de  $kT$  ( $k$ : constante de Boltzman). A este respecto no hay importantes diferencias entre los autores. Generalmente se asume que la juntura esta compatida por solo dos granos, por lo que  $E_t = 0.5kT$ .

La energía de carga es una cuestión abierta a la discusión. Esencialmente puede interpretarse como la energía requerida para transferir

un electrón de un grano a su primer vecino, suponiendo que entre ellos hay una capacitancia determinada por la constante dieléctrica, el espesor de la juntura y el tamaño de los granos. Abeles (32) sostiene que la existencia de esta energía afecta profundamente el acoplamiento superconductor entre granos. Esta afirmación proviene de que para que el acoplamiento de los granos sea superconductor, la diferencia de fase de la función de onda superconductor debe ser cero, en ausencia de corriente neta. Puesto que la fase y el número de electrones en el grano son variables conjugadas (44), si la diferencia de fases es cero hay una indeterminación en el número de electrones de cada grano, lo que se traduce en una carga neta del grano. Es obvio que este efecto es mucho más dramático en granos pequeños ( $\sim 20-100 \text{ \AA}$ ) donde el número de electrones juega un papel relevante.

Anderson (44) ha mostrado que la energía electrostática asociada con una juntura Josephson proviene de las oscilaciones de punto cero de energía  $\hbar\omega$ , esto es:

$$(\hbar\omega)^2 = (e^2/c_j) E_j$$

donde  $C_j$  es la capacidad de la juntura y  $E_j$  la energía de la liadura. Para que esta liadura exista, es necesario que:

$$\hbar\omega \ll E_j \quad \text{o} \quad e^2/c_j \ll E_j$$

Desde otro punto vista (45) la condición de existencia de la liadura, puede tratarse en términos de un ensamble promedio de función de correlación de fase de largo alcance:

$$T_R = \langle \exp i [\phi(r) - \phi(0)] \rangle$$

donde  $\phi(r)$  es la fase del parámetro de orden en el punto  $r$ , de una red cúbica de  $N$  granos con espaciamento  $a$ . Esta situación permite que el criterio para la existencia de la superconductividad sea tal que  $T_R$  no desaparezca cuando  $r$  es mucho mayor que  $a$ ; por lo que  $\hbar\omega \ll E_j$  resultaría muy restrictivo.

Dicho de otra manera: las oscilaciones de punto cero responsables de la condición propuesta por Abeles tienen importancia en un sistema de dos granos; en un sistema de muchos granos con vecinos aproximadamente equiespaciados la superconductividad no desaparece.

Otros autores (46) comparten este último criterio donde involucran procesos percolativos: en estructuras de empaquetamientos cercanos al azar (random close packing structures) el número de coordinación  $Z$  ( $=12$ ) es representativo de la influencia del número de vecinos, y la energía de carga (calculada por Abeles) es inversamente proporcional a este número. Esto es, cada grano participa de muchas junturas y la carga transferida a uno de ellos es compartida por el resto.

En esta parte del trabajo explicaremos el comportamiento resistivo de la muestra, a lo largo de los tratamientos térmicos calculando, en base a estos conceptos, la condición de conectividad en función de la temperatura, o sea en que rango de temperatura debería esperarse el inicio y eventualmente el fin de un comportamiento coherente. La condición de conectividad es, entonces:

$$E_i > E_t + E_c$$

La energía térmica  $E_t = kT$

$$\text{La energía de carga } E_c = \frac{e^2}{\epsilon d} \frac{S}{S + d/2}$$

donde:

- e: carga del electrón
- s: separación integranos  $\sim 20\text{\AA}$  (25)
- d: diámetro del grano  $\sim 2000\text{\AA}$
- $\epsilon$ : constante dieléctrica  $\sim 10$  (25).

Con estos valores puede verse que la energía de carga es:

$$E_c = 2k^{\circ}K$$

La Energía Josephson es:

$$E_j = \frac{R_0}{R_n} \Delta(T) \operatorname{tg} h \left[ \frac{\Delta(T)}{2 k T}\right]$$

donde

$$R_0 = \frac{h}{4e^2} = 3325\Omega$$

Para el cálculo de la zona conectada hemos supuesto que el material de la juntura es un semiconductor. Demostraremos que esta suposición tiene tanto peso como la incorporación de la energía de carga en la competencia con la energía Josephson, para la formación de la liqadura. Más aún, cálculos directos muestran que es imposible describir cualitativamente la zona conectada si se considera unicamente la energía de carga como una constante sustractiva. Es un hecho que la energía Josephson se debilita al aumentar la resistencia de la juntura, y lo hemos puesto de manifiesto explícitamente al considerar:

$$R_n = 1/(a \exp(-E_q/2kT))$$

a : es una constante de normalización que se calcula a partir del valor de la resistividad de la muestra.

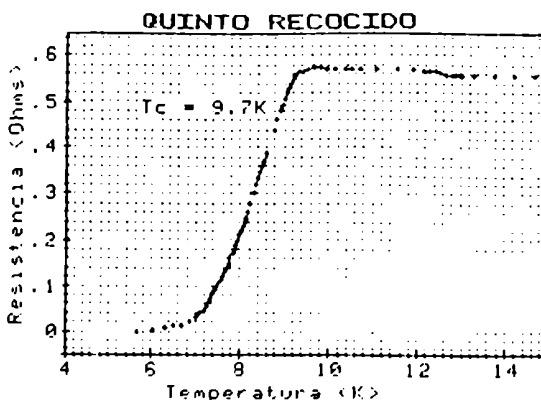
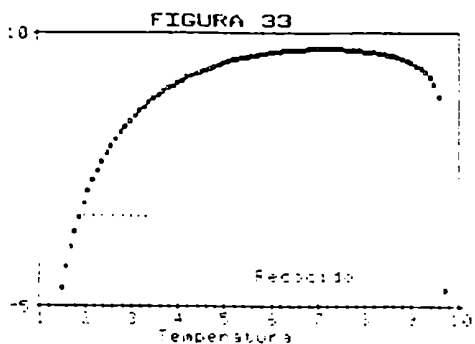
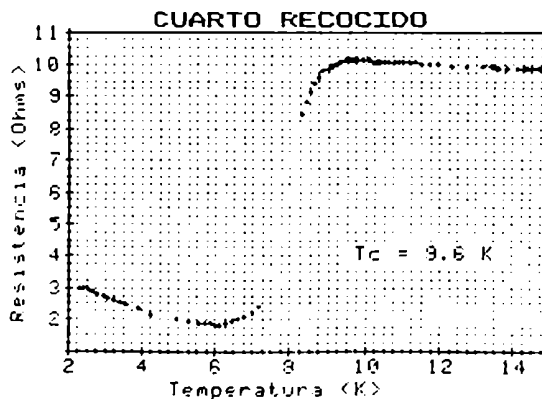
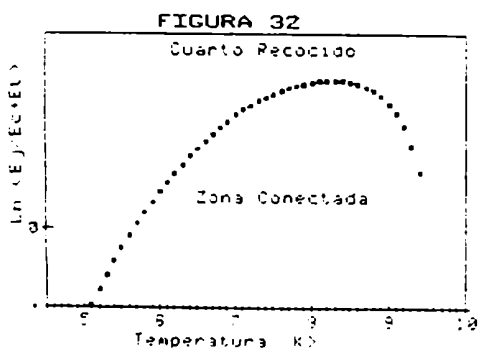
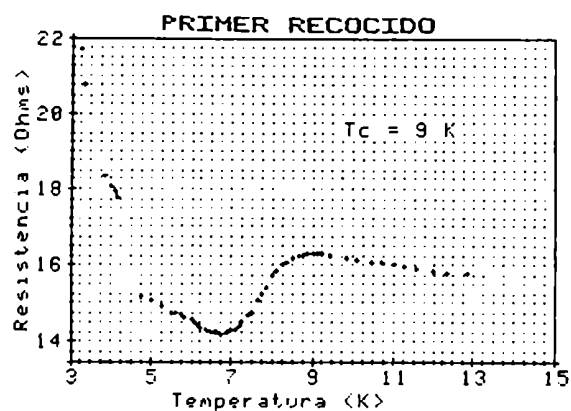
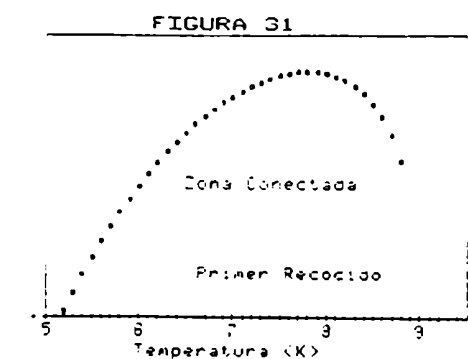
$E_q$ : es el intervalo de energía semiconductor, que se calcula a partir de la pendiente del estado normal justo antes del comienzo de la superconductividad.

$\Delta(T) = 1.74(1-t)^{1/2} kT$  Se utilizado la expresión de BCS suponiendo que los granos son suficientemente grandes como para que el parámetro de orden pueda



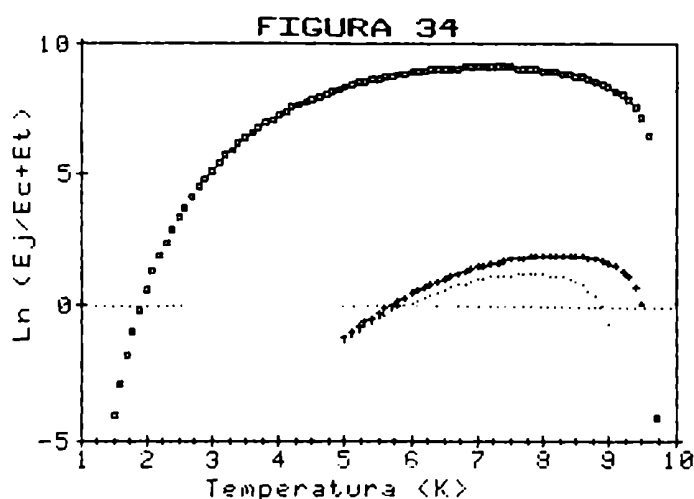
considerarse constante dentro de ellos.

El cálculo, realizado con ayuda de una computadora, da los resultados que se observan en las figuras 31, 32 y 33. En ellos la condición de conectividad ( $E_i > E_t + E_c$ ) ha sido expresada como el cociente:  $E_i/E_c + E_t > 1$ , por lo que la zona conectada será aquella en la que  $\ln(E_i/E_c + E_t) > 0$ . Solamente en el intervalo encajado por las cotas superior e inferior de esta zona, podría existir un fenómeno cooperativo de acoplamiento de granos y por lo tanto una disminución de la resistencia de la muestra. Para una inmediata visualización de estos resultados, se han transcritos los gráficos correspondientes a la resistencia, en cada uno de los recocidos importantes.



Tal como puede verse, el acuerdo es muy bueno. El cambio abrupto de pendiente en la resistencia se produce a muy poca diferencia del calculado, y la reentranza del parámetro de orden, en la zona desconectada también coincide razonablemente, excepto en el quinto recocido (cuando percola la superconductividad) donde, según el cálculo, la muestra perdería su resistividad nula aproximadamente a los 2K. Durante el trabajo no se investigó esta zona, pero mediciones hechas a posteriori no confirmaron la predicción.

Es destacable, también, el hecho de que a medida que disminuye la resistividad del normal la intensidad del acoplamiento aumenta lo que, como era de esperar, hace que la reentranza se produzca a temperaturas cada vez más bajas (figura 34).



Este es un resultado concordante con la teoría de Entin-Wohlman y colaboradores (24). En su trabajo proponen que la relación entre la temperatura de inicio de la superconductividad en todo el material, y la de inicio en los granos es:

$$T/T_c \sim 3.52 L R_0 / R$$

donde

T: es la temperatura crítica del conjunto.

T<sub>c</sub>: es la temperatura crítica de los granos.

$$R_0 = \hbar / 4e^2 = 3152 \Omega$$

R: es la resistividad del normal

L: es un parámetro libre relacionado con las dimensiones del grano.

En nuestros cálculos la relación es de  $T/T_c = 0.77$  contra 0.74 de la expresión de arriba, una diferencia del orden del 5%, para un valor de  $L = d$ .

Este cálculo fue hecho despreciando la energía de carga, lo cual

también confirmaría lo dicho unos párrafos antes acerca de su relativa importancia frente al cambio de resistividad de la juntura.

Sin embargo nos resulta, sino contradictorio si inexplicable, el hecho de que la temperatura crítica de la muestra utilizada para el cálculo haya sido la que se obtiene de la curva de susceptibilidad, en mejor acuerdo que la de la curva de resistencia.

## EL FENOMENO PERCOLATIVO

Supongamos que disponemos de un tubo cilíndrico de vidrio, lleno de bolillas de acero y bolillas de madera. ¿Cuál es la probabilidad de medir continuidad entre los extremos del tubo?

Partiendo de esta pregunta básica podríamos describir y fundamentar el proceso de percolación. Si nos damos cuenta que la continuidad no depende de la conductividad de las bolillas (obviamente suponemos unas conductoras y otras aislantes), estaremos en una primera pista de que se trata de un fenómeno geométrico. Si profundizamos un poco más la línea de pensamiento, también nos daremos cuenta de que el fenómeno depende del tamaño del tubo y del de las bolillas. Y si seguimos reflexionando, deduciremos que además cuenta la disposición de las bolillas.

El caso que nos ocupa no resulta tan sencillo pero, es esencialmente el mismo problema: el tubo representaría la forma de la muestra, las bolillas de acero representarían los granos superconductores y, las bolillas de madera la matriz semiconductoras.

Diremos que la superconductividad percola cuando existe un camino superconductor entre los extremos de la muestra. En realidad la afirmación es más fuerte que esto pues, si la dimensión de la muestra es mucho mayor que la de los granos, entonces existirá un camino superconductor entre dos puntos cualesquiera de la muestra.

En este inciso demostraremos que la resistencia de la muestra puede describirse como un proceso percolativo puro, en el sentido de que una vez conocida la física del problema todo se reduce a un problema geométrico.

En el inciso anterior hemos visto que la física del fenómeno resistivo es esencialmente la competencia de la Energía Josephson con las energías de Carga y Térmica. Hemos subrayado, además, la importancia relativa de la energía de carga.

Decimos que el material consta de granos separados a diferentes distancias por un material de características semiconductoras. Para esta descripción importa el tamaño de los granos, que suponemos de aproximadamente 2000Å de diámetro en una distribución muy aguda; el factor de azar en el proceso está puesto en la juntura. Es claro que para la descripción geométrica solo interesa si los granos están o no en contacto, y para el caso es perfectamente equivalente que no estén en contacto porque la resistencia de la juntura (a esa temperatura) es muy grande, o porque su espesor es grande.

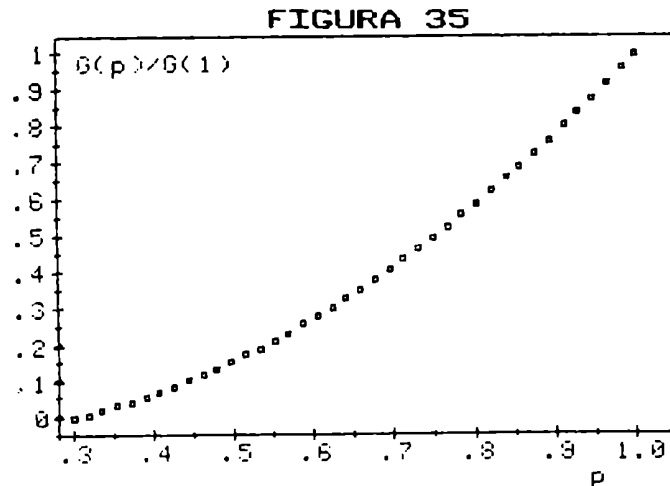
Para poder usar los resultados de modelos de percolación es necesario

establecer a que tipo de estructura pertenece el sistema. La nuestra, estimamos, estaría comprendida dentro de la RCPS (Random Close Package Structure) (49). Hacemos esta elección acorde con las mediciones preliminares, en ellas observamos que había percolación superconductor cuando la proporción de superconductor superaba el 60%; en la jerca de la teoría de percolación esto se llama factor de llenado, y la estructura que corresponde a un fenómeno percolativo con factor de llenado de 0.6 es justamente la RCPS. El umbral de percolación, o sea el número promedio de esferas conectadas a partir del cual se formaría el grupo infinito, está representado por el parámetro  $P_c=0.3$ . Este quarismo proviene de que en estas estructuras el número de coordinación (número promedio de contactos, por esfera) esta comprendido  $z = 6-7$ , y el umbral de percolación se calcula como (50):

$$P_c = \frac{0.2}{z} \sqrt{2 D z_0 + z_0^2}$$

donde D es la dimensionalidad del problema (3 en nuestro caso).

Si llamamos  $G(p)$  a la función de la conectividad, puede verse (49) que graficada en una escala normalizada respecto del número de partículas conductoras es (figura 35):



En este sentido, nos interesa saber cual es la fracción de granos del total de la muestra, que a una temperatura dada están conectados. A esta fracción la llamaremos  $p$ , de manera que  $P(p)$  sea la probabilidad de que se forme el grupo infinito cuando hay una fracción  $p$  de granos conectados.

Puesto que el valor de la resistencia de las juntas esta distribuído azarosamente, el acoplamiento también lo estará, podemos entonces definir una función de distribución de acoplamientos:

$$P = \int_0^{x(T)} dy f(y)$$

El límite superior de la integral debe ser un número representativo de la cantidad de granos (o junturas) conectados a una temperatura  $t$ .

Usualmente (46 y 47) este límite es calculado como la relación entre las energías de competencia:

$$X(T) = \frac{\Delta(T)}{2KT} \operatorname{tgh} \left\{ \frac{\Delta(T)}{2KT} \right\}$$

o bien a través de transformaciones (48):

$$P = \int_{E_c}^{\infty} D(E) dE$$

donde  $U$  es la energía de carga, y  $E_c$  es el valor crítico de la energía de acoplamiento Josephson, debajo de la cual las liaduras desaparecen y, que se obtiene por cálculo numérico a partir de la relación:

$$\left( \frac{U}{E_c} \right)^2 \operatorname{cotg} \left( \frac{UE_c}{K^2 T^2} \right) = 1$$

Se ha hecho el cálculo acorde con la proposición de Entin-Wolhman et al. (46) con resultados divergentes. También resultados negativos se han obtenido del cálculo de Simanek (48). No hemos profundizado en la cuestión sino que se decidió cambiar la metodología en razón de la siguiente idea:

La función de la conectividad  $G(p)$  representa "la conductividad" de la muestra en función del número de esferas conductoras que tenga. Para el caso superconductor su equivalente sería el número o la fracción de granos conectados en función de la temperatura. Asociamos, entonces, la función de la conectividad a la susceptibilidad magnética (la fracción de volumen superconductor en la muestra) y el número de esferas conductoras con la temperatura (a través de una relación de normalización).

El cálculo de la función de conectividad puede hacerse por medio de la Teoría de Campo Efectivo (52), mas precisamente partiendo de la teoría simétrica de Bruggeman, puede llegarse a la siguiente condición:

$$P \left[ \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_e}{\sigma_{\infty} + 2\sigma_e} \right] + 1 - P \left[ \frac{\sigma_s - \sigma_e}{\sigma_s + 2\sigma_e} \right]$$

donde:

- $\sigma_{\infty}$ : es la conductividad del superconductor,
- $\sigma_s$ : es la conductividad del semiconductor y,
- $\sigma_e$ : es la conductividad efectiva del sistema

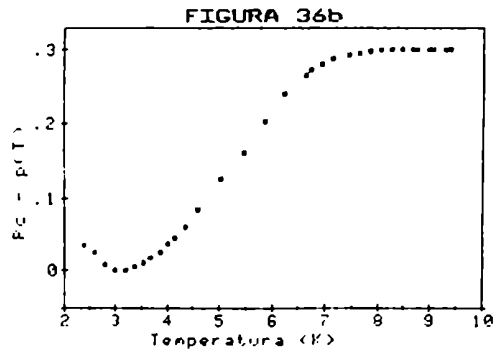
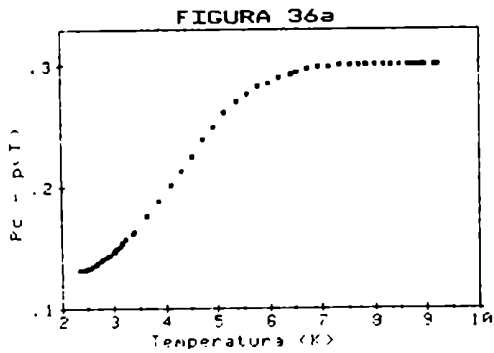
Si definimos la conductividad del superconductor como infinita, resulta (53):

$$\sigma_e \sim \frac{\sigma_s}{P - P_c}$$

La conductividad del semiconductor (que no es otra cosa que la conductividad total de la muestra) será, de acuerdo a lo visto en items anteriores:

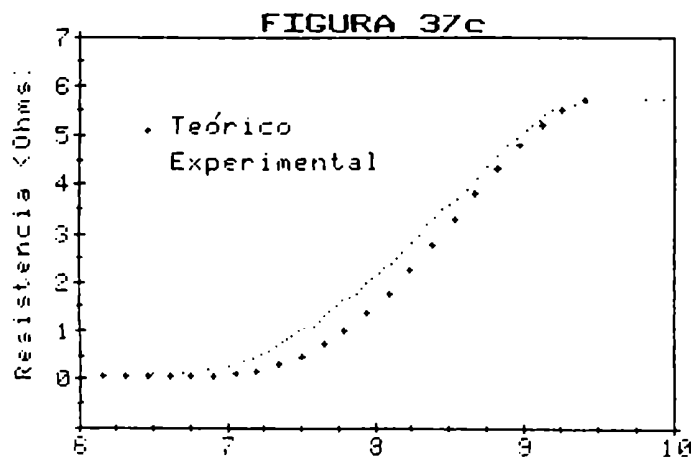
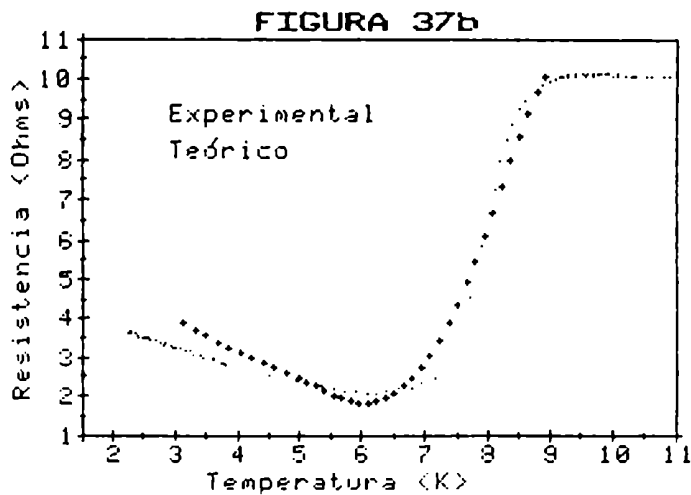
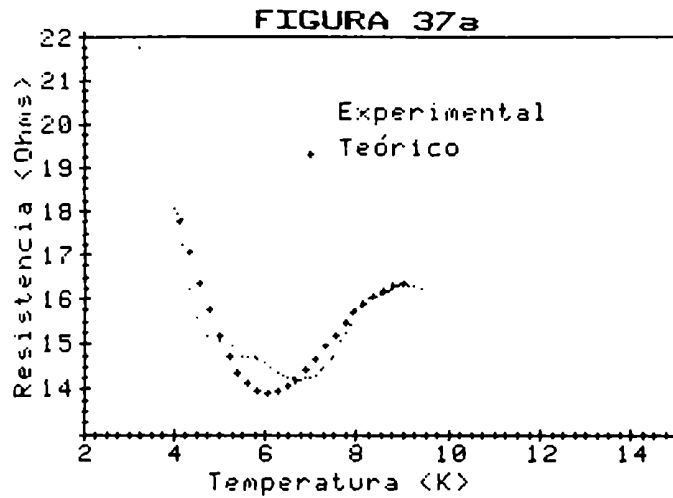
$$\sigma_s(T) = \frac{KT + 2K/^\circ K}{\Delta(T) \operatorname{tgh}(\Delta(T)/2KT)}$$

Conforme a lo expuesto mas arriba,  $p$  es el número de granos conectados a la temperatura  $t$ , o sea  $p(t)$ , y puesto que esta fracción está relacionada con la susceptibilidad maqnética, por medio de una inversión y una normalización se obtienen los gráficos de  $P_c - p(t)$  vs  $t$ , que pueden verse en las figuras 36a, 36b y 36c



De esta manera la resistencia de la muestra puede obtenerse del producto de las curvas 36 (que pueden ajustarse muy bien con polinomios de grado 5), con la resistividad del semiconductor.

Las curvas correspondientes a los recocidos 1ero., 3ero., y 5to, son las de los gráficos 37a, 37b y 37c.





El ajuste de los resultados con este modelo es, como puede verse, bastante bueno. En el primer recocido pueden reproducirse los datos a menos del 3%. El modelo no puede reproducir el factor de estructura de la curva de resistencia, como así tampoco la temperatura del mínimo -a menos de una diferencia del 7%- , sin embargo se ajusta muy bien en el inicio de la superconductividad y en la zona de temperaturas más bajas.

Para el tercer recocido la situación es muy parecida excepto para la zona de temperaturas más bajas, donde el modelo predice una dependencia más fuerte de la que realmente se mide.

En el quinto la diferencia nunca supera el 2%. Este es un hecho de importancia al que prestaremos un poco más de atención. Si observamos la figura 36c y la comparamos con la figura 2c de la referencia 48, notaremos una gran similitud. En nuestro caso es una medida proporcional a la susceptibilidad magnética. En el de Simanek (48) es el resultado de una distribución uniforme en cuyos límites de integración está involucrada la energía crítica de una juntura a través de una relación con la energía térmica y de carga, que de alguna manera son los mismos parámetros que juegan en la susceptibilidad magnética. En otras palabras, si decimos que de una colección de diferentes juntas -diferentes por su geometría o por sus características sólidas- sólo algunas tienen posibilidades de establecer una conexión, a una determinada temperatura, y a esta posibilidad le asignamos una probabilidad, y esta probabilidad es representativa del fenómeno; entonces la colección de juntas tiene una distribución de probabilidad típica de las características del material. Si generalizamos la situación y proponemos que estas características sean azarosas (dentro de ciertos límites), para un material real (en el sentido estocástico), la distribución de probabilidades será normal.

En una distribución normal de probabilidad tenemos libertad en la elección del valor medio, el ancho y la altura del máximo. Esto determina la forma de una curva en el espacio de la probabilidad que fijará las condiciones del fenómeno percolativo. Pero estas condiciones matemáticas que dan lugar a muchas curvas similares, tienen su equivalente en las características de la juntura: el espesor y la resistividad.

Concretando: para un conjunto determinado de juntas, el fenómeno percolativo no es un fenómeno coherente en el sentido termodinámico, sino que es un fenómeno cooperativo en el sentido geométrico.

Independientemente de la composición del material, de su resistividad y de su espesor, un conjunto dado de juntas permitirán la percolación de un fenómeno si la distribución geométrica y topológica superan ciertos límites de criticidad.

## CAPITULO VII

Acerca de las conclusiones de la  
investigación realizada y su aporte al  
estudio de los materiales granulares.

Cuando la suerte que es grela  
fallando y fallando  
te largue parao...  
...Verás que todo es mentira...  
verás que nada es amor,  
que al mundo nada le importa...

YIRA YIRA (tango de E. Discépolo)

## CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo ha sido, como se explicitó en el capítulo introductorio, el de tratar de caracterizar y justificar el comportamiento de la fase superconductora del  $\text{BaPb}(x)\text{Bi}(1-x)\text{O}(3)$ .

Las anomalías en el comportamiento magnético, y las diferencias encontradas al tratar de calcular la longitud de penetración, ya sea por la inducción magnética o por la resistividad; nos llevaron a estudiar estas propiedades a través de la evolución térmica de la muestra.

En algunos casos las variaciones, respecto del estado inmediato anterior, fueron pobres; pero en otros fueron espectaculares pasando de comportamientos de material homogéneo a inhomogeneidades típicas de superconductores granulares y luego nuevamente al estado homogéneo. Esto nos llevó a pensar que las propiedades superconductoras dependían fuertemente de la fase normal.

Partiendo de un espécimen cuya resistividad era prácticamente constante desde temperatura ambiente hasta  $\sim 4\text{K}$  (y de allí para abajo fuertemente creciente); llegamos -a través de estos recidos- a lograr la percolación del estado superconductor, que lo atribuimos a cambios estructurales por crecimientos policristalinos.

Los resultados obtenidos durante el transcurso de la investigación, han mostrado comportamientos interesantes de este material, que podrían servir como base para una posterior generalización que ayude al entendimiento de los procesos básicos en superconductores granulares. Sin la pretensión de una teoría única que describa tanto propiedades termodinámicas como de transporte, pueden hacerse algunas relaciones significativas para diferentes procesos.

Las mediciones de susceptibilidad magnética, en ausencia de campo magnético, mostrarían que la temperatura crítica de la composición no es un parámetro bien definido. La existencia de una función de distribución de temperaturas críticas, da una curva típica que en forma es semejante a la propuesta por otros autores que argumentan efectos de tamaño y localización, y aún inflexión como consecuencia del peso del término de la energía de carga en la competencia con las ligaduras Josephson. Esto sugeriría que la reentrada del parámetro de orden en la fase normal no podría ser por los efectos de la energía de carga, sino por la disminución del número de portadores.

Por otro lado, la descripción del fenómeno resistivo ha mostrado, sin lugar a dudas, que en el balance energético la energía de carga no juega un rol definitorio -hecho también confirmado a través del trabajo de Entin-Wohlman y colaboradores (24)-, lo que apoyaría la postura de diferentes

temperaturas críticas.

Más aún, la intervención de la energía de activación de la fase semiconductor y su comportamiento exponencial con la temperatura, hace que la formación del grupo infinito y la percolación de la parte superconductor queden totalmente dominados por él. Cambios de un orden de magnitud en la energía de carga prácticamente no afectan el comportamiento de la resistencia, mientras que variaciones de apenas algunos por mil, en la energía de activación, dan como resultado que el espécimen exhiba percolación superconductor, mínimos en la resistencia, e incluso que los granos queden totalmente aislados unos de otros como se observa en el estado inicial. Una medida de la influencia de la fase normal, en las propiedades superconductoras, quedaría plasmada en la evolución de la resistividad del espécimen con los tratamientos térmicos. Esta varía desde 0.5 Ohm-cm (en el estado inicial) hasta aproximadamente 650 microohms-cm (al final del tratamiento), mostrando una relación con el ancho de la transición muy semejante al de los experimentos de Deutscher (18). La resistividad sería controlable a través de recocidos y por ende, también lo sería, el estado percolante.

La propuesta que, quizás, sea la mas interesante, es que podría existir una relación de conectividad entre la susceptibilidad magnética y la resistencia eléctrica. El resultado del ajuste de las curvas de resistencia, usando un modelo de percolación, vía la información de la susceptibilidad, es muy bueno. Aparentemente, la susceptibilidad magnética, hace las veces de sensor de cantidad de materia sujeta a una determinada intensidad de acoplamiento. La utilización de una función de distribución de probabilidad de acoplamiento, no puede incluir la distribución de temperaturas críticas. Hemos visto que para poder conseguir ajustar la resistencia -con los modelos usuales-, la distribución debe ser muy general y arroja resultados con los que se puede ajustar prácticamente cualquier curva. En este sentido los modelos de percolación se hacen muy restrictivos cuando hay muchos parámetros ligados, debido a la complejidad del cálculo. La medida de la susceptibilidad y su normalización como probabilidad de acoplamiento, contiene toda la información necesaria para justificar el comportamiento resistivo del espécimen.

1981 - 10 14



# APENDICE I

## SUPERCONDUCTIVIDAD

El descubrimiento de K. Onnes (1911) de que la resistencia eléctrica del Mercurio caía a cero en forma prácticamente discontinua, a una temperatura de aproximadamente 4.2K; ha traído aparejado un sinfín de experimentos y especulaciones teóricas, que ocuparían, para ser justos, varios grandes volúmenes, más que este modesto apéndice. Aquí solo haremos una breve descripción de los hechos mas importantes de la superconductividad, relacionados con el tema de la tesis, y de las teorías en boca. Para un tratamiento mas detallado del tema habría que remitirse a las referencias que figuran al final del apéndice.

### LAS PROPIEDADES BASICAS DE LOS SUPERCONDUCTORES.

La propiedad mas difundida en este fenómeno es la pérdida total de la resistencia eléctrica, a una temperatura característica llamada temperatura crítica. Más de una veintena de elementos han mostrado ser superconductores, ellos con su Tc están mostrados en la figura AI-I. También muchas aleaciones y compuestos exhiben esta propiedad, de ellos no trataremos.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	H									He
2		Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
3										
4										
5										
6										
7										
8										
9										
10										
11										
12										
13										
14										
15										
16										
17										
18										
19										
20										
21										
22										
23										
24										
25										
26										
27										
28										
29										
30										
31										
32										
33										
34										
35										
36										
37										
38										
39										
40										
41										
42										
43										
44										
45										
46										
47										
48										
49										
50										
51										
52										
53										
54										
55										
56										
57										
58										
59										
60										
61										
62										
63										
64										
65										
66										
67										
68										
69										
70										
71										
72										
73										
74										
75										
76										
77										
78										
79										
80										
81										
82										
83										
84										
85										
86										
87										
88										
89										
90										
91										
92										
93										
94										
95										
96										

FIGURA AI-1

El valor de  $T_c$  depende muy poco de la muestra particular sobre las que se hagan las mediciones, no así su ancho de transición, o sea el rango de temperatura en el cual la resistividad cae a cero, que es muy dependiente de su estado físico y químico. En monocristales de Estaño, la región de transición ocupa 1mK (0.001K), pero en especímenes impuros o tensionados mecánicamente, la transición se extiende hasta los 100mK o más.

La cuestión importante, en esta propiedad, se focaliza en el hecho de que si la resistencia es verdaderamente cero o tiene un valor muy pequeño. La pregunta ha sido efectivamente contestada a través de una serie de experimentos en los cuales se induce una corriente en una espira superconductora; la persistencia de esta corriente deja poco lugar a dudas al respecto. Volveremos sobre el tema un poco más adelante.

Otra propiedad fundamental de los superconductores, es que su resistencia ordinaria puede ser restituida con la aplicación de un campo magnético, al espécimen, de magnitud mayor a un cierto valor característico llamado Campo Crítico  $H_c$ .  $H_c$  depende del material y de la temperatura. Vale cero a la temperatura crítica, y su valor se incrementa a medida que decrece la temperatura, siguiendo aproximadamente una ley parabólica de la forma:

$$H_c = H_0 \{1 - (T/T_c)^2\}$$

que tiende a un valor constante  $H_0$  cuando  $T \rightarrow 0K$ . El ritmo de la recuperación de la resistividad, a medida que se incrementa el campo, depende no sólo de la pureza y perfección de la muestra, sino también de la dirección relativa del campo respecto de la geometría del espécimen. En la figura AI-II se muestra esta dependencia: a es un monocristal, b es un policristal de alta pureza y c es un espécimen menos puro. Así pues si el campo es paralelo al eje de una muestra cilíndrica, al alcanzar el valor de  $H_c$  la transición será abrupta, por el contrario si el campo es perpendicular al eje la transición será mucho más gradual, comienza aproximadamente a  $H_c/2$  y la resistividad se recupera totalmente para  $H=H_c$ . En general para los metales puros  $H_c$  es de algunos cientos de Gauss, con excepción del Vanadio que es de unos 1200 G, mientras que para las aleaciones puede ser de varios Tesla.

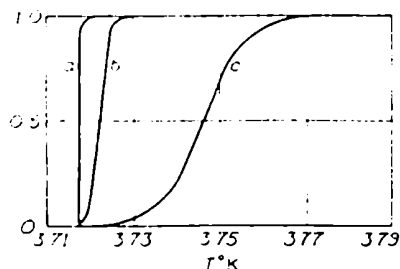


FIGURA AI-2

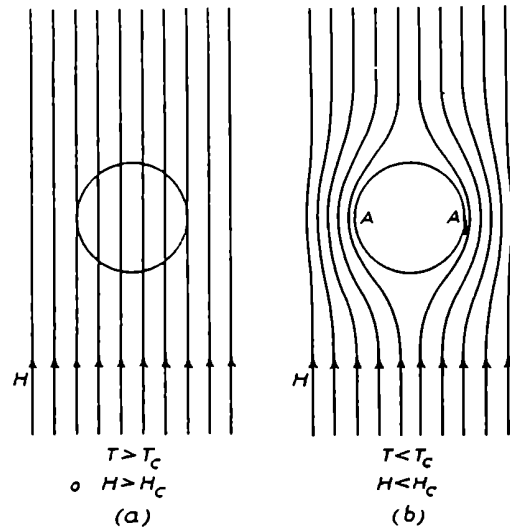
La superconductividad también puede ser destruída si se hace pasar una corriente muy alta por la muestra. Esta corriente es llamada corriente crítica ( $I_c$ ) y, como el campo crítico, depende de la temperatura, la estructura cristalina y la geometría del especimen.

Por más de veinte años desde el descubrimiento de la superconductividad, el fenómeno que la caracterizaba era la pérdida de resistencia. De hecho, este es solo una de las facetas que manifiesta un material en tal estado. En un conductor perfecto -si existiese- no habría campo eléctrico,  $E$ , y la ecuación de Maxwell:

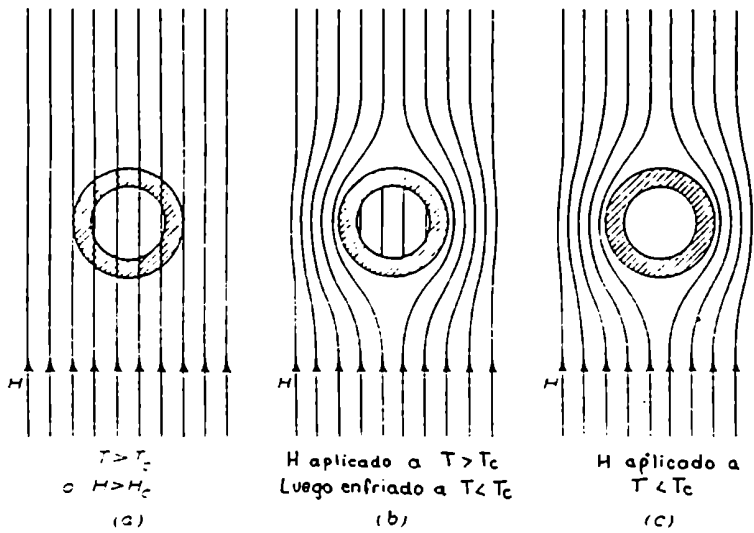
$$-\frac{1}{C} \frac{\partial B}{\partial t} = \nabla \times E = 0$$

nos llevaría a la suposición de que cuando un metal, en un campo magnético externo, se enfría por debajo de  $T_c$ , la inducción remanente tendría el valor  $B$  de justo antes del momento en que desapareciese la resistencia. Por otro lado un campo que fuese aplicado después que el metal se volvió superconductor, podría ser expulsado de la muestra (siempre y cuando este fuese menor que  $H_c$ ). Una serie de experimentos realizados por Meissner y Ochsenfeld en 1933 mostraron que la primera de estas suposiciones era incorrecta. Si se mide el campo magnético en un cilindro se observa que no solamente el campo no puede penetrar en el cilindro, si este fue aplicado a  $T < T_c$ , sino que además si el campo fue aplicado a  $T > T_c$ , y entonces el cilindro enfriado, no existe un  $B$  remanente como podría esperarse. El campo es expulsado del cilindro en el momento en que éste entra en el estado superconductor, esto es  $B=0$  en todo el interior de la muestra, y esto es independiente del momento, al respecto de la temperatura, en que fue aplicado el campo. La expulsión del campo magnético es referida en general como el Efecto Meissner, y como podemos ver no puede ser predicho por la teoría electromagnética clásica, y podría ser considerada como otra novedosa propiedad de los superconductores. Podría asignarse, este efecto, a las corrientes inducidas sobre la superficie, cuya intensidad es justa y suficiente como para crear un campo, en sentido inverso, que anule el campo en el interior. La figura AI-III esquematiza esta situación.

En una muestra cilíndrica hueca, enfriada por debajo de  $T_c$ , en presencia de un campo magnético, el flujo magnético queda "atrapado" por el superconductor como se ve en la figura AI-IV. Si el campo magnético es aplicado cuando el material ya es superconductor, el flujo no puede penetrar en el cilindro; el tubo actúa como una pantalla magnética perfecta.



**FIGURA AI-3**



**FIGURA AI-4**

Otro camino para expresar la inducción magnética nula, en un superconductor, es decir que es un material diamagnético perfecto. Usando la relación:

$$B = H' + 4\pi m$$



donde  $H'$  es ahora el campo real en la superficie del espécimen y  $m$  es el momento magnético por unidad de volumen, puede verse que cuando esta es igualada a cero:

$$m = -H' / 4\pi$$

En las teorías modernas se considera que el diamagnetismo perfecto es una propiedad más fundamental que la conductividad eléctrica infinita. El hecho de que independientemente de la historia previa, el material tenga inducción magnética cero, significa que el cambio de estado de superconductor a normal o viceversa por la aplicación de un campo mayor o igual al campo crítico, es un proceso reversible. En el caso del conductor perfecto uno esperaría un comportamiento irreversible, pues la inducción dependería del estado del campo magnético cuando el metal es enfriado. Por esto, por ser la transición un proceso reversible, puede ser tratado con la metodología usual de la termodinámica.

## TERMODINAMICA DE LOS SUPERCONDUCTORES

Los más importantes resultados que pueden obtenerse de un tratamiento termodinámico de la transición superconductor, son aquellos relacionados con la entropía y las diferencias de calor específico entre los estados normal y superconductor, que pueden determinarse de la variación de la temperatura del campo magnético crítico.

En un proceso reversible, la transición de una fase a otra ocurre cuando la energía libre de Gibbs,  $G$ , es la misma en cada fase. Para una sustancia con momento magnético  $m$ , por unidad de volumen, la energía libre de un superconductor inmerso en un campo magnético  $H$ , puede ser escrita como:

$$G_S(H) = U - TS + pV - V \int_0^{H_C} m dH$$

donde la energía magnética del campo queda incluida en la energía interna  $U$ , y los otros símbolos tienen el significado usual. Para campos  $H < H_C$  el material tiene diamagnetismo perfecto, entonces:

$$m = -H / 4\pi$$

integrando la ecuación anterior:

$$G_S(H_C) = G_S(0) + VH_C^2 / 8\pi$$

donde  $G_S(0)$  es la energía libre de la fase superconductor a campo cero.  $G_S(H_C)$  es la energía libre en la transición, que debe ser la misma para ambos

estados, o sea que:

$$G_s(H_c) = G_n(H_c)$$

Podríamos escribir, simplificando la notación,  $G_s$  y  $G_n$  para  $G_s(0)$  y  $G_n(H_c)$  respectivamente, y tendríamos para la diferencia de energías libres:

$$G_n - G_s = V H_c^2 / 8\pi$$

Como además la entropía puede ser derivada de la relación:

$$S = -\partial G / \partial T$$

la diferencia de entropía entre los estados vale:

$$S_n - S_s = - \frac{V H_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT}$$

Hemos visto que  $dH_c/dT$  es siempre negativo, esto significa que la entropía del estado superconductor es siempre menor que la del estado normal; además, por la tercera Ley de la Termodinámica,  $S_n - S_s$  debe tender a cero cuando  $T \rightarrow 0$ , lo que implica que  $dH_c/dT$  tiende a cero a muy bajas temperaturas.

Como la superconductividad se destruye con la aplicación de un campo magnético  $> H_c$ , durante la transición se absorbe un calor latente,  $Q$ , igual a la diferencia de entropía por la temperatura, que está dado por:

$$Q = - V T \frac{H_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT}$$

No hay, entonces, calor latente asociado con el inicio de la superconductividad a la temperatura de transición (donde  $H_c=0$ ), pues  $dH_c/dT$  en  $T_c$  permanece finita.

El hecho de que la superconductividad pueda ser destruida adiabáticamente con la aplicación de un campo magnético, significa que el espécimen debe enfriarse. Este es un efecto que se utiliza, a veces, para enfriar por debajo de 1K.

Su aplicación tiene la limitación natural de que la diferencia de entropía entre ambos estados -y por lo tanto la potencia de enfriamiento-, es muy pequeña.

El calor específico de la transición, puede hallarse derivando la diferencia de entropías, respecto de la temperatura, y multiplicando por  $T$ . Por unidad de volumen se obtiene:

$$c_s - c_n = \frac{T}{4\pi} \left\{ H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right\}$$

Se ve que a campo cero y temperatura crítica hay una discontinuidad en el calor específico, dada por:

$$c_s - c_n = \frac{T_c}{4\pi} \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2_{T_c}$$

que es esencialmente una cantidad positiva. A bajas temperaturas, sin embargo, la diferencia de calores específicos se hace negativa pues, el primer término, de la ecuación de diferencia de calores, que es negativo, domina a bajas temperaturas. A medida que  $T \rightarrow 0K$  la diferencia se achica hasta anularse. En la figura AI-V se ve esta situación, en ella está graficada la transición de Niobio, y su comparación con el estado normal.

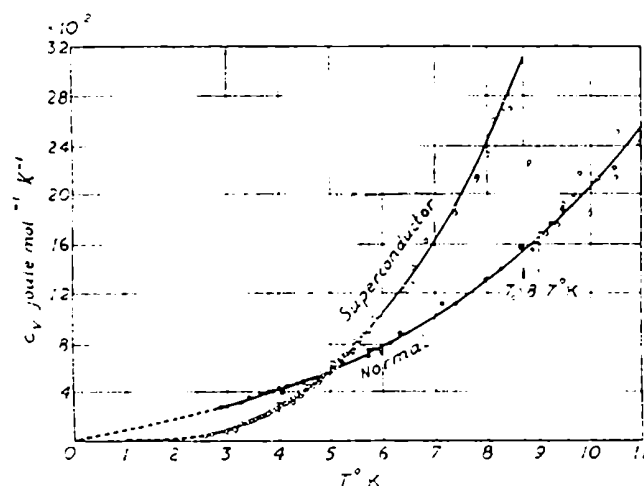


FIGURA AI-5

## TEORIAS DE SUPERCONDUCTIVIDAD

### El Modelo De Dos Fluidos

En esencia supone que en el estado superconductor el conjunto de los electrones de conducción, es una mezcla de dos fluidos interpenetrados que tienen diferentes propiedades: un fluido normal (o de electrones normales) que se comportan de la misma manera que los electrones de conducción en un metal, y un fluido superconductor (o de superelectrones) que tiene entropía cero y que no experimenta resistencia al fluir. Más adelante -en la teoría microscópica- veremos el porqué de la existencia de estos dos estados y que situación es la responsable de las propiedades especiales de los superelectrones.

A medida que el metal es enfriado, por debajo de  $T_c$ , una cierta fracción  $x$  de los electrones se convierte en superelectrones. El valor de  $x$  depende exclusivamente de la temperatura. Puesto que estos electrones no tienen resistencia, pueden cortocircuitar a los electrones normales, y la muestra exhibir resistencia cero. La fracción  $x$  se incrementa al bajar la temperatura de acuerdo a la ley:

$$x = 1 - (T/T_c)^4$$

que alcanza el valor 1 a  $T=0$ .

De acuerdo con esto podría explicarse la diferencia de calores específicos suponiendo que a medida que se incrementa la temperatura del superconductor, es necesario proveer calor para incrementar la energía de los electrones normales, y además una energía extra para convertir los superelectrones en normales, de tal manera que se mantenga el valor correcto de  $x$ , a medida que la temperatura sube. A muy bajas temperaturas el valor del cambio de  $x$  es muy pequeño, pero a medida que la temperatura se incrementa el decrecimiento de  $x$  es suficientemente rápido como para requerir de un calor extra para la conversión, esto hace que  $C_s$  sea considerablemente mayor que  $C_n$ .

### La Teoría de London

Se ha mencionado que la expulsión del campo magnético aplicado, del superconductor, se debe al efecto opuesto producido por las corrientes que fluyen en la superficie del superconductor. Cuando se habla de las corrientes superficiales se supone que estas están contenidas en un dado

espesor finito. Dentro del espesor la inducción magnética no puede ser cero, de manera que, aún intuitivamente, esperamos que el campo magnético penetre una cierta distancia dentro del espécimen. Esta penetración fue predicha -y observada- por una teoría de superconductividad propuesta por F. y H. London en 1935. Esta teoría da cuenta de las relaciones entre la corriente superconductor (provista por el flujo de superelectrones) y los campos eléctrico y magnético asociados a ella. Sus expresiones conjuntamente con las de Maxwell, dan la base para un tratamiento completo de la electrodinámica de los superconductores.

No nos proponemos dar una justificación para las ecuaciones básicas de la teoría pues no puede hacerse rigurosamente, de hecho son casos especiales de ecuaciones más generales que son discutidas en todo detalle en la monografía de F. London de 1950 (5). Estas relaciones son:

$$\nabla \times (\Lambda J_S) = -H/c$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Lambda J_S) = E$$

donde  $J_S$  es la densidad de corriente superconductor y  $\Lambda$  es una constante característica del material que tiene dimensiones de tiempo al cuadrado. La densidad de corriente total  $J$ , será la suma de las componentes normal y superconductor:

$$J = J_n + J_s$$

Con el único objeto de derivar las ecuaciones para la penetración del campo magnético, consideraremos, por simplicidad, la existencia de condiciones sólo estáticas tales que  $E=0$  y por lo tanto  $J_n=0$ . Entonces usando la ecuación de Maxwell:

$$H = 4\pi J_s / c$$

para obtener:

$$\nabla \times \nabla \times H = (4\pi/c) \nabla \times J_s$$

y sustituyendo el Rotor de  $J_s$  de la primera ecuación de London, da:

$$\nabla \times \nabla \times H = -(4\pi/c^2) H$$

que por simples relaciones vectoriales es:

$$\nabla^2 H = H/\lambda^2$$

y puede ser escrita como:

$$= (\pi c^2 / 4\pi)^{1/2}$$

De manera similar puede encontrarse la ecuación para las corrientes:

$$\nabla^2 J_s = J_s / \lambda^2$$

Las soluciones dependen de las condiciones de contorno. Para el caso simple de un cilindro semi infinito, que se extiende sobre las  $x$  positivas, y está bajo la influencia de un campo magnético  $H$  paralelo a su superficie (digamos en la dirección  $y$ ), la ecuación para el campo se reduce a:

$$d^2 H_y / dx^2 = H_y / \lambda^2$$

cuya solución es:

$$H_y = H_{exT} \exp(-x/\lambda)$$

Esto es, el campo se atenúa exponencialmente dentro del superconductor, y su decrecimiento está caracterizado por una cantidad  $\lambda$  que es llamada profundidad (o longitud) de penetración. De la ecuación para la corriente puede verse que ella está en la dirección de  $z$ , y es claro que se atenúa con el mismo comportamiento exponencial.

Las ecuaciones para  $H$  y  $J$  pueden ser resueltas para otras geometrías, las más importantes, a nuestro entender, serían para una lámina finita, un cilindro y una esfera. Puesto que en el desarrollo de este trabajo haremos uso de alguna de ellas, daremos los resultados de los cálculos especializados en la magnetización. Una vez encontrado el comportamiento del campo magnético, la inducción puede ser hallada por simple integración sobre el volumen. Los resultados son:

Para una lámina de espesor  $2a$  cuyas superficies están en  $x = -a$  y  $x = a$ , con un campo  $H_0$  paralelo a las superficies:

$$H = H_{exT} \frac{\cosh(x/\lambda)}{\cosh(a/\lambda)}$$

$$m = -H_{exT} / 4\pi \left( 1 - \frac{\lambda}{a} \tanh \frac{a}{\lambda} \right)$$

Para un cilindro de radio  $a$  con un campo  $H_0$  paralelo al eje a una distancia  $r$  del eje:

$$H = H_{exT} \frac{J_0(ir/\lambda)}{J_0(ia/\lambda)}$$

$$m = -\frac{H_{exT}}{4\pi} \left( 1 + 2i \frac{J_1(ia/\lambda)}{aJ_0(ia/\lambda)} \right)$$

donde  $J_0$  y  $J_1$  son las funciones de Bessel de órdenes cero y uno respectivamente.

Para una esfera de radio  $a$ , si la dirección del campo es usada como eje de referencia para las coordenadas esféricas polares:

para  $r \leq a$

$$H_r = 3H_{\text{exT}} \frac{\lambda a}{r^2} \left\{ \frac{\sinh(r/\lambda)}{\sinh(a/\lambda)} \left[ \coth\left(\frac{r}{\lambda}\right) - \frac{\lambda}{r} \right] \cos \theta \right.$$

$$H_\theta = -\frac{3}{2} H_{\text{exT}} \frac{\lambda a}{r^2} \left\{ \frac{\sinh(r/\lambda)}{\sinh(a/\lambda)} \left[ \coth\left(\frac{r}{\lambda}\right) - \frac{\lambda}{r} \left(1 + \frac{r^2}{\lambda^2}\right) \right] \sin \theta, \right.$$

$$H_\phi = 0$$

para  $r \geq a$

$$H_r = (H_{\text{exT}} + 2m/r^3) \cos \theta$$

$$H_\theta = (-H_{\text{exT}} + m/r^3) \sin \theta$$

$$H_\phi = 0$$

donde  $m$  es el momento magnético inducido de la esfera y está dado por:

$$m = -H_{\text{exT}} a^3/2 \left( 1 - \frac{3\lambda}{a} \coth \frac{a}{\lambda} + 3 \frac{\lambda^2}{a^2} \right)$$

y que para esferas muy pequeñas se reduce a:

$$(a \ll \lambda) \quad m = -H_{\text{exT}} a^5 / 30 \lambda^2$$

## EL ESTADO INTERMEDIO

Hemos visto que la destrucción de la superconductividad por un campo magnético de intensidad  $H_c$ , ocurre de manera discontinua cuando el campo es paralelo al eje de un largo espécimen cilíndrico. Mencionamos también que cuando el campo es transversal al eje, la superconductividad comienza a destruirse a  $\sim H_c/2$ . Los indicios de esta destrucción se dan por la recuperación gradual de la resistencia eléctrica y la inducción magnética, hasta que alcanzado el campo crítico, todo vuelve a la normalidad. La región magnética comprendida entre la aparición de campo magnético y  $H_c$ , es conocida bajo el nombre

de estado intermedio, y una larga lista de experimentos y teoría se ha hecho a fin de explicar su naturaleza.

Las principales conclusiones de estos trabajos son las siguientes:

‡ Cuando un superconductor está en estado intermedio, se escinde en un cierto número de láminas que son alternativamente normales y superconductoras. Las caras de las láminas son paralelas al campo aplicado.

‡ La escisión comienza aproximadamente en  $H_c/2$ .

‡ A medida que el campo se incrementa, el espesor de las láminas normales se agranda, a expensas de las superconductoras, hasta que en  $H_c$  desaparecen las superconductoras y todo el espécimen es normal.

‡ Dentro de las láminas normales se asume que el campo magnético vale  $H_c$ , mientras que en las superconductoras cero.

La distribución de las láminas ocurre de una manera similar a la mostrada en la figura AI-IV, en las cuales las líneas de fuerza son distorsionadas como para que "todas" puedan pasar por las zonas normales (en las cuales  $B = H = H_c$ ). Si el espécimen es plano y  $T_n$  y  $T_s$  es el total de los espesores normales y superconductores respectivamente, en un campo que vale  $H$  lejos del espécimen, puede escribirse:

$$H(T_n + T_s) = H_c T_n,$$

$$T_n / (T_n + T_s) = H / H_c$$

Puede verse que, en presencia de un campo  $H > H_c/2$ , para el material es energéticamente más favorable escindirse en regiones normales (con  $B = H_c$ ) y superconductoras, que permanecer, totalmente en estado superconductor.

La existencia de un estado estable de láminas normales y superconductoras, trae aparejada la suposición de la existencia de una cierta energía de superficie, entre ambas regiones. Es claro que esta energía debe ser positiva, si no lo fuera habría siempre una tendencia del superconductor, inmerso en un campo externo, a dividirse en un mosaico de pequeñísimas regiones normales y superconductoras, y el efecto Meissner no podría ser visto.

## LA LONGITUD DE COHERENCIA ELECTRONICA

Desde los principios de la superconductividad los investigadores han tenido la idea de que debería existir un "orden de largo alcance" en tal estado. Esta idea fue cristalizada por Pippard (en 1953) que introdujo el



concepto de longitud de coherencia. Para tener una visión clara de este concepto, es necesario conocer la naturaleza de la superconductividad -cosa de la que nos ocuparemos inmediatamente-. En esta sección daremos, únicamente, algunos argumentos básicos que nos ayudarán a la comprensión de su existencia.

La comprobación de la existencia del estado intermedio y la asociación, a él, de una energía de superficie, mostró que esta podía ser considerada como una propiedad de la zona que limita ambos estados, y que esta capa tiene un espesor del orden del micrómetro. Comparado con la profundidad de penetración ( $\sim 100\text{\AA}$ ) esta distancia es muy grande. Esto es indicativo del hecho de que entre ambas regiones no hay un corte abrupto, sino un cambio gradual de sus propiedades en ese espesor del orden de la micra. Si uno recurre al modelo de los dos fluidos, esto podría interpretarse diciendo que: puesto que el estado superconductor está caracterizado, a una dada temperatura, por una cierta fracción,  $x$ , de electrones normales y superconductores (en las regiones normales  $x=0$ ), entonces debido a la finura del contorno de las regiones  $x$  no puede cambiar muy rápidamente.

Otra razón que sugiere una tipo de acción colectiva de largo alcance, esta dada por el cambio abrupto de la resistencia, en  $T_c$ . En circunstancias favorables el ancho de la transición puede ser  $\sim 1\text{mK}$ , para que esto ocurra la acción colectiva de un gran número de electrones debería estar involucrada; de otra manera existirían fluctuaciones locales que tenderían a aplanar la curva de la transición.

Si esto es cierto, sería posible deducir de este simple argumento, que un parámetro de largo alcance debe entrar en la teoría; en relación a la ocurrencia de la superconductividad, hagamos la razonable suposición de que los estados electrónicos que están involucrados son aquellos que están dentro de  $kT$  de la superficie de Fermi ( $k$  es la constante de Boltzmann). Aquellos estados deben estar comprendidos en un intervalo de energía  $E \sim kT$ , y entonces por el principio de incerteza, su tiempo de vida,  $t$ , debe ser:

$$Et \sim \hbar$$

y entonces si  $v$  es la velocidad del electrón, la función de onda debe extenderse sobre una distancia  $l=vt$ . Luego, sustituyendo por  $t$ :

$$E(l/v) \sim \hbar, \text{ y entonces:} \\ l \sim \hbar v/E \sim \hbar v/kT_c$$

Puesto que la velocidad de Fermi es del orden de  $1000 \text{ km/s}$  se encuentra que  $l$  debe ser del orden del micrómetro, magnitud que coincide muy bien con los resultados experimentales.

Estos argumentos y otros de naturaleza más sofisticada (como por ejemplo los deducidos del cambio de profundidad de penetración con campos magnéticos e impurezas), pusieron a Pippard en el camino de la fe en la interacción electrónica de largo alcance, que él dio a llamar "coherencia". El efecto de la existencia de esta longitud de coherencia es, por ejemplo, que en la ecuación de la densidad de corriente de London,  $J_s$  debe ser

reemplazado por una ecuación integral en la cual uno sólo puede determinar el valor promedio de Js sobre un volumen del orden de l al cubo.

## La Teoría de Ginzburg y Landau

Hemos visto que a la temperatura de la transición, la entropía en ambos estados es la misma:  $S_n = S_s$ , y como:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,p}$$

resulta que:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_n = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_s$$

Una transición de fase en la cual no solo G es continua, sino también su derivada, se llama de Segundo Orden. Tiene dos propiedades importantes:

- a) No existe calor latente.
- b) Hay un salto en el calor específico.

Ginzburg y Landau propusieron una teoría general para las transiciones de segundo orden basada en tres suposiciones:

- I) Existe un parámetro de orden ( ) que tiende a cero en la transición.
- II) La energía libre puede ser expandida en potencias del parámetro de orden.
- III) Los coeficientes de la expansión son funciones de la temperatura.

Entonces:

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

donde alfa y beta deben tener las siguientes propiedades:

- $\alpha(T) < 0$  para  $T < T_c$
- $\beta(T) \rightarrow 0$  para  $T \rightarrow T_c$
- $d\alpha/dT$  permanece finito a  $T = T_c$

Entonces cerca de  $T_c$

$$\alpha(T) = (T - T_0) \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=T_0}$$

Por otro lado  $\beta(T)$  es una cantidad positiva y cerca de  $T_c$  puede escribirse que:

$$\beta(T) \simeq \beta(T_0)$$

Para  $T < T_c$  la energía libre presenta un mínimo absoluto para:

$$|\psi|^2 = -\alpha / \beta$$

entonces

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

Si aplicamos esta teoría a la superconductividad  $F = F_s$  y como

$$F_s - F_n = H_c^2(T) / 8\pi$$

$$H_c^2(T) = 4\pi\alpha^2 / \beta$$

En el caso de que  $\psi$  tenga una variación espacial habrá que sumar un término proporcional a  $|\nabla\psi|^2$  y la expresión para la energía libre, en las cercanías de la transición, podrá escribirse como:

$$F = \int_{\Omega} F \, dr$$

Esta forma funcional no hubiera servido de mucho, para el entendimiento de las propiedades superconductoras, si Ginzburg y Landau no hubieran propuesto y desarrollado su extensión para superconductores en campos magnéticos. La gran idea consiste en suponer que el parámetro de orden es una especie de "función de onda" para una "partícula" de carga  $e^*$  y masa  $m^*$ . A fin de garantizar la invariancia se escribe, la energía libre, como:

$$F_s = F_n + \int_{\Omega} \left[ \frac{1}{2} |\nabla\psi|^2 + \frac{\beta}{2} \psi^4 + \frac{1}{2m^*} \left( -i\hbar\nabla - \frac{e^*A}{c} \right) \psi \right]^2 + \frac{\hbar^2}{8\pi}$$

donde  $A$  es el potencial vector para el campo  $h$  (que es el campo interno, no el aplicado):

$$\nabla \times A = h$$

Minimizando la energía libre para variaciones del parámetro de orden y del

campo h, se obtienen las dos ecuaciones de Ginzburg-Landau:

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

$$\frac{\nabla \times \mathbf{h}}{4\pi} = \frac{\mathbf{J}}{c} = \frac{e^*\hbar}{i2m^*c} (\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^*}{m^*c^2} \psi^*\psi\mathbf{A}$$

La primer ecuación permite calcular el parámetro de orden en presencia de campos magnéticos; y la segunda da la distribución de corrientes. Los parámetros  $e^*$  y  $m^*$  son la carga de la partícula superconductor y la masa del electrón, respectivamente.

Estas ecuaciones tienen dos soluciones especiales y obvias:

1) La solución que describe el estado normal en el cual el parámetro de orden es idénticamente nulo, y  $\mathbf{A}$  es determinado solamente por:

$$\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \psi \equiv 0$$

$\mathbf{H}$  es el campo aplicado.

2) La solución que describe el estado superconductor con Meissner perfecto:

$$\psi = \psi_0 = (-\alpha/\beta)^{1/2} \quad \text{con } \mathbf{A} = 0$$

Si examinamos la ecuación para la corriente, a primer orden en  $h$  puede ser reemplazado por  $\psi_0$  que es el valor de  $|\psi|^2$  en ausencia de campo. Entonces:

$$\mathbf{J} = \frac{e^*\hbar}{im} (\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{4e^2}{mc} \psi_0^2 \mathbf{A}$$

$$\nabla \times \mathbf{J} = -\frac{4e^2}{mc} \psi_0^2 \mathbf{h}$$

la cual es equivalente a la ecuación de London con una profundidad de penetración:

$$\lambda(T) = \left[ \frac{mc^2}{16\pi e^2 \psi_0^2} \right]^{1/2}$$

esto determina el rango de variación del campo  $h$  y  $\mathbf{A}$ .

Por otro lado para campos muy débiles el parámetro de orden varía muy lentamente en las cercanías de  $\psi_0$ , entonces si definimos:

$$\frac{\psi}{\psi_0}$$

donde  $f$  satisface la siguiente ecuación:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 f + \alpha f - \alpha f^3 = 0$$

se define

$$\xi^2(T) = -\frac{\hbar^2}{2m\alpha}$$

que da el rango de variación de  $f$  y por lo tanto del parámetro de orden.

### CONDICIONES DE VALIDEZ DE LA TEORIA

a) El parámetro de orden debe variar lentamente sobre distancias del orden de  $\xi_0$  por lo tanto:

$$\xi(T) \gg \xi_0$$

de la teoría microscópica puede verse que

$$\xi(T) = 0.74 \left| \frac{T_0}{T_0 - T} \right|^{1/2} \xi_0$$

por lo tanto la condición es equivalente a:

$$\frac{T_0 - T}{T} \ll 1$$

o sea la temperatura debe ser cercana a  $T_c$ , en campo nulo.

b)  $\hbar$  y  $A$  deben ser funciones lentamente variables alrededor de distancias del orden de  $\xi_0$ . De esto:

$$\lambda(T) \gg \xi_0$$

comparando  $\lambda(T)$  con la profundidad de penetración de London a  $T=0$  y los valores de  $\alpha$  y  $\beta$

$$\lambda(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \lambda_L(0) \left( \frac{T_0}{T_0 - T} \right)^{1/2} \gg \xi_0$$

o lo que es equivalente:

$$\frac{T_0 - T}{T_0} \ll \left| \lambda_L(0) / \xi_0 \right|^2$$

Esto nuevamente indica que la temperatura debe ser cercana a  $T_c$ . Hay dos casos a considerar:

- #) Si  $\lambda(0) \ll \xi_0$  el superconductor se llama de Tipo I.
- #) si  $\lambda(0) \gg \xi_0$  el superconductor se llama de tipo II.

Ambas longitudes características: la de penetración ( $\lambda(T)$ ) y la de coherencia ( $\xi$ ), varían como:

$$\propto (T_c - T)^{-1/2} \text{ para } T \rightarrow T_c$$

por lo tanto el cociente

$$K(T) = \lambda(T) / \xi(T)$$

debe permanecer finito para  $T=T_c$ .

Este parámetro adimensional llamado Constante de Ginzburg-Landau, puede ser fácilmente relacionado con el campo crítico termodinámico  $H_c(T)$ :

$$K(T) = 2\sqrt{2} \frac{e}{hc} \lambda^2(T) H_c(T)$$

y puede verse que:

$$\text{para un superconductor Tipo I } K \ll 1 ; \sigma_{ns} > 0$$

$$\text{para un superconductor Tipo II } K \gg 1 ; \sigma_{ns} < 0$$

Para un superconductor de London la energía de superficie asociada a la interfase normal-superconductor, es negativa, entonces es energéticamente más favorable dividirse en un gran número de regiones n-s-n-s-n-s.....

Este es el estado mixto. La contribución de la energía de superficie a la energía libre del sistema es, en este caso, importante.

Por el contrario, para los tipo I esta división es menos favorable pues la energía de superficie es positiva y su contribución a la energía libre es despreciable.

## SUPERCONDUCTORES DE TIPO II

En 1952 Abrikosov propuso la teoría de que la estructura del estado mixto consiste en una formación periódica bidimensional de líneas (filamentos) de campo magnético, que llamó vórtices. Esquemáticamente, el alma de cada filamento aloja un cuanto de flujo magnético, rodeado por un vórtice de electrones superconductores.

Si consideramos un superconductor en un campo  $H$  suficientemente alto, la superconductividad se destruye y el campo microscópico  $h$  es igual al campo aplicado en todo el espécimen. Si se decrece  $H$  hasta un cierto valor  $H_{c2}$ , el espécimen recupera la superconductividad. Se ve que  $H_{c2}$  no coincide con  $H_c$ . Partiendo de la primer ecuación de G-L, puede obtenerse una relación entre ambos:

$$H_{c2} = \kappa \sqrt{2} H_c(T)$$

En campos magnéticos bajos, el espécimen exhibe un efecto Meissner completo y  $B$  desaparece. A medida que  $H$  es incrementado comienza la penetración de flujo magnético. Esto define un campo crítico ( $H_{c1}$ ) inferior al campo termodinámico. Las líneas de flujo se forman paralelas al campo. Consisten en una región central de radio  $\sim \xi$ , en la cual no hay superconductividad, y una región electromagnética de radio  $\sim \lambda$ , que contiene campos y corrientes. La naturaleza precisa del núcleo no la discutiremos en este trabajo, donde la consideraremos normal. Puesto que  $\kappa > 1/\sqrt{2}$ , la región electromagnética es más grande que el núcleo. La estructura de vórtices implica una energía positiva por unidad de longitud, asociada a la formación de una línea de flujo y debido a la gran energía cinética de la circulación de los superelectrones.

A medida que el campo se incrementa más allá de  $H_{c1}$ , la densidad de líneas y la inducción  $B$  también se incrementan. Puesto que cada línea acarrea un cuanto de flujo magnético, estas cantidades se manifiestan como:

$$B = n \phi_0$$

donde  $n$  es la densidad de líneas y  $\phi_0$  es el cuanto de flujo magnético.

Para  $H - H_{c1} \ll H_{c1}$ , la separación  $d$  es del orden de la raíz cuadrada de esta densidad, que es mucho más grande que la longitud de penetración. Entonces la inducción crece rápidamente arriba de  $H_{c1}$ . Cuando la separación se hace comparable a la longitud de penetración, las regiones electromagnéticas de líneas de flujo adyacentes comienzan a solaparse y  $B$  crece lentamente.

Cuando la separación tiene un valor intermedio entre las dos longitudes características, el campo magnético  $h(r)$  es diferente de cero y lentamente variable a través de la muestra. Entonces las líneas de flujo no interactúan apreciablemente (siempre y cuando sus núcleos estén bien separados). Como  $H$  crece lentamente los núcleos de líneas adyacentes pueden solaparse y el volumen de material superconductor tiende a anularse, esto define al campo crítico superior  $H_{c2}$ , en el cual el último vestigio de superconductividad ha desaparecido y la muestra se torna normal a través de una transición de segundo orden. Esta situación está reflejada en la figura AI-VI.

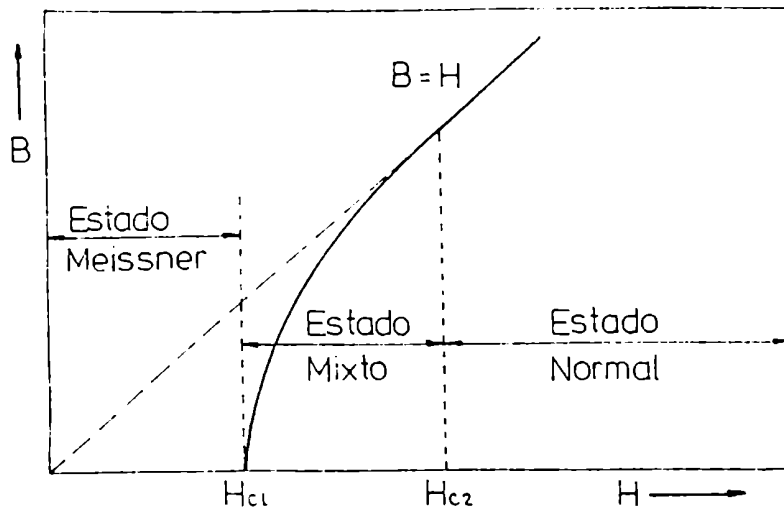


FIGURA AI-6

## La Teoría Microscópica

La explicación corriente de la existencia del estado superconductor proviene de la teoría propuesta por Bardeen, Cooper y Schrieffer en 1957, y que es conocida como la teoría BCS. En principio considera los varios tipos de interacción posibles entre los electrones, y se especializa en aquellos que puedan mostrar comportamiento atractivo y que por ende reduzcan la energía del sistema.

La atracción electrónica se debe a un tipo especial de interacción fonón-electrón que opera en distancias relativamente largas. Esto produce un estado superconductor fundamental que está separado de los estados excitados por una banda de energía (gap) del orden de  $kT_c$ , y que por lo tanto solo los electrones comprendidos dentro de una cáscara de espesor  $kT_c$ , son los involucrados. Todas las otras interacciones son despreciadas, por ser iguales en ambos estados.

El proceso que se considera es aquel en el cual se puede dar atracción o repulsión entre dos electrones. Esta interacción no es del tipo ordinario de la Coulombiana, sino que ocurre a través de un "fonón virtual" que se transfiere de un electrón a otro. Si consideramos un electrón que tiene un vector de onda  $k_1$ , y que cambia su estado a  $k_1'$  por la emisión de un fonón cuyo vector de onda es  $q$ , por las leyes de conservación tendremos:

$$k_1' = k_1 - q$$

si un segundo electrón (con  $k_2$ ) absorbe el fonón y cambia su estado a  $k_2'$ :

$$k_2' = k_2 + q$$



el resultado de este proceso es que ambos electrones han cambiado sus estados, pero entonces el vector de onda total debe conservarse:

$$k_1 + k_2 = k_1' + k_2'$$

este proceso, que tiene lugar por la rápida emisión y absorción de un fonón  $q$ , es tal que no se requiere de la conservación de la energía. Debido al corto tiempo de vida del fonón, este es llamado fonón virtual. El mecanismo es similar al del proceso Raman. Si la energía del par de electrones es cambiada por este proceso, entonces podemos hablar de una interacción vía un fonón virtual. La reducción en la energía se manifiesta en una atracción entre ambos electrones, mientras que la disminución en una repulsión. Por esto se supone que, en el estado superconductor, hay una atracción entre pares de electrones. Esta situación atractiva se produce debido a rápidas fluctuaciones de la densidad de carga: Cuando un electrón se mueve a través de la red de iones, la distorsiona produciendo el movimiento de sus iones. Esta distorsión de la red puede afectar el movimiento de un segundo electrón cambiando su estado, mientras que los iones recuperan su estado inicial. Todo sucede tan rápidamente que, efectivamente, el electrón primero interactuó con el segundo a través de una muy corta fluctuación de la red iónica. Es esta fluctuación la que llamamos fonón virtual.

La pregunta importante es: ¿Cuáles deben ser las relaciones especiales para que los miembros del par puedan ligarse?. La respuesta es esencialmente estadística. Si tenemos en cuenta la naturaleza de la interacción, veremos que esta sólo puede involucrar a electrones que tengan energías cercanas a la energía de Fermi, del orden de  $kT_c$ . Entonces el vector de onda de los electrones interactuantes debería estar en una fina cáscara de la esfera de la izquierda (figura AI-VII) que está limitada por radios  $K_f + dk$  y  $K_f - dk$ , donde  $K_f$  es el vector de onda en la superficie de Fermi y  $dk$  es el cambio en  $k$  correspondiente a una carga de energía  $kT_c$ . Los vectores de onda, de los electrones, antes de interactuar son  $K_1$  y  $K_2$ , cuya resultante es  $K$ . Puesto que después de la interacción, se conserva el momento, el vector resultante también será  $K$ , lo que quiere decir que puede conocerse el volumen del espacio de las fases en el cual interactúan ambos electrones, construyendo una cáscara esférica similar centrada en la punta de  $K$ . Los únicos electrones que pueden interactuar, sin que cambie  $K$ , son los que están en la zona sombreada.

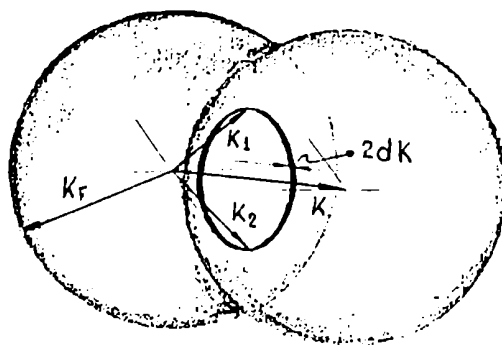


FIGURA AI-7

Tal como muestra el dibujo la probabilidad de interacción no es muy grande. Es claro, que cuando ambas cáscaras coinciden (o sea cuando sus centros son el mismo), el volumen del espacio de fases que puede interactuar es el máximo. Esto ocurre cuando  $K=0$ , por lo que la mayor probabilidad de interacción será cuando cada uno de los electrones del par tiene igual módulo y sentido contrario de  $K$ . Esto significa que los electrones tienen espín opuesto.

Inicialmente uno podría pensar, partiendo de la estadística de Fermi-Dirac, que todos los estados están ocupados hasta  $K_f$ , y de allí para arriba están vacantes, de tal manera que los pares podrían formarse -en los estados ocupados- muy fácilmente. Esto no puede ocurrir pues el proceso de interacción, a través del fonón virtual, implica un cambio del estado del electrón 1 de  $K_1$  a  $K_1'$  y similarmente con el electrón 2. Entonces  $K_1'$  y  $K_2'$  deben estar vacantes antes de que el proceso tenga lugar, y esto no es posible en esta distribución. Para que se dé el apareamiento algunos estados por debajo de  $K_f$  deben estar vacíos y otros ocupados -aún a  $0k$ -.

## EL ESTADO FUNDAMENTAL

En la teoría BCS se considera el apareamiento electrónico en el cual cada uno de los electrones tiene una energía  $E_k$  relativa a la superficie de Fermi. Esto hace que en el estado normal ambos electrones totalicen una energía  $2E_k$ . La función de probabilidad [ $h(E_k)$ ] para la ocupación de pares es calculada determinando las condiciones bajo las cuales la energía libre del sistema es un mínimo, cuando se tiene en cuenta la energía de correlación. A  $T=0$  los resultados son:

$$h(E_k) = (1 - E_k/F_k)/2, \text{ donde}$$

$$F_k: \text{Energía de Fermi}$$

$$E_0 \sim 2 \hbar v_q \exp(-1/F(0)V')$$

$v_q$  es la frecuencia de la red de iones,  $F(0)$  es la densidad de estados del metal normal en la superficie de Fermi y  $V'$  es la energía de interacción asociada con el proceso del fonón virtual.

La interpretación de estas expresiones puede ser un poco confusa. Conviene poner el énfasis en la figura AI-VIII donde se muestra el comportamiento de  $h(E_k)$ , la energía  $E_k$  es solamente la energía cinética del electrón y no la energía total, debido a que esta se ve reducida por el proceso de apareamiento.

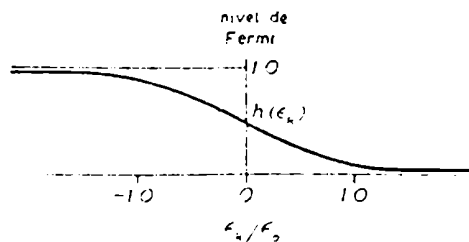


FIGURA AI-8

$F_k$  puede ser interpretada como la energía por debajo de la superficie de Fermi cuando los pares están correlacionados. De esta manera un electrón que originalmente tenía energía cinética  $+E_k$  o  $-E_k$ , puede considerarse que tiene energía  $F_k$  debajo de la superficie de Fermi. Es importante tener en cuenta que toda esta exposición está muy simplificada, debido a que en la correlación que existe no podemos hablar, realmente, de excitaciones de un electrón a un par en particular, puesto que en la realidad la configuración de pares ocupa un volumen determinado del espacio de las fases.

## LOS ESTADOS EXCITADOS Y EL INTERVALO DE ENERGÍA

Ahora es posible tratar de ver por qué este nuevo estado tiene propiedades especiales. Si tratamos de excitar un electrón, del par que tiene vectores de onda  $+K$  y  $-K$ , de tal manera que quede el electrón, digamos, con estado  $+K$ , pasando al otro a un estado  $K'$ , entonces, a pesar de que sólo alteramos un número de onda, ambos serán excitados pues estamos destruyendo la posibilidad de formación de dos juegos de pares: uno con  $+K$  y otro con  $+K'$ . La energía requerida para hacer esto no es sólo  $F_k$ , debe ser  $F_k + F_{k'}$ . Vimos que la excitación, por más pequeña que fuese ( $E_k$  y  $E_{k'} = 0$ ), debe ser por lo menos  $2E_0$ . Será entonces imposible romper un par, si no se cuenta con una energía mínima de  $2E_0$ , por ello la configuración de pares es muy estable. Este intervalo  $2E_0$  de energía queda intermediario entre el estado fundamental y los estados excitados. Es el llamado intervalo (gap) superconductor.

## DENSIDAD DE ESTADOS DE UN SUPERCONDUCTOR.

Este concepto del intervalo de energía puede ser derivado a través de la descripción de la distribución de energía. Si calculamos la densidad de estados por unidad de intervalo de energía en un superconductor, tendremos: Para un metal normal podemos escribirla como  $dN(E_k)/dE_k$ , en el estado superconductor los electrones que tenían una energía  $E_k$  ahora tienen una energía  $-F_k$ . Entonces la densidad de estados puede ser escrita como:

$$dN(F_k)/dF_k = \{dN(E_k)/dE_k\} \{dE_k/dF_k\}$$

y reemplazando por el valor de  $F_k$ :

$$dN(F_k)/dF_k = F'(0)E/(F_k^2 - E_0^2) = F(F_k)$$

de aquí podemos ver que existe una región de amplitud  $E_0$  de la superficie de Fermi, cuyos estados no son accesibles. es interesante observar que, además, existe una singularidad a cada lado de los extremos del intervalo, con energía  $+F_k$  sobre el nivel de Fermi, de forma perfectamente simétrica. La curva de densidad de estados es la que se muestra en la figura AI-IX en la que se ve claramente que los estados de pares correlacionados están separados de los estados excitados por un gap de energía  $2E_0$ .

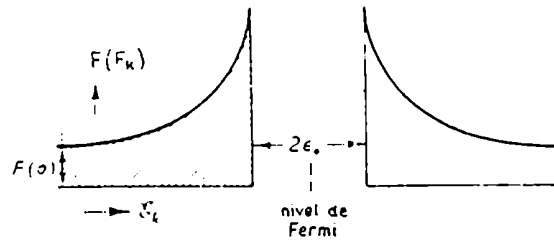


FIGURA AI-9

### EL INTERVALO DE ENERGIA ARRIBA DE 0K

Si estamos a temperatura superior a 0K, existe siempre la posibilidad de que haya excitaciones térmicas de los estados de pares virtuales. Debido a esas excitaciones el número posible de pares se reduce, lo que implica la desaparición de algunos estados accesibles para la interacción. Esto reduce el valor del intervalo de energía  $E_0(T)$ . Esta variación de temperatura está representada en la figura AI-X.

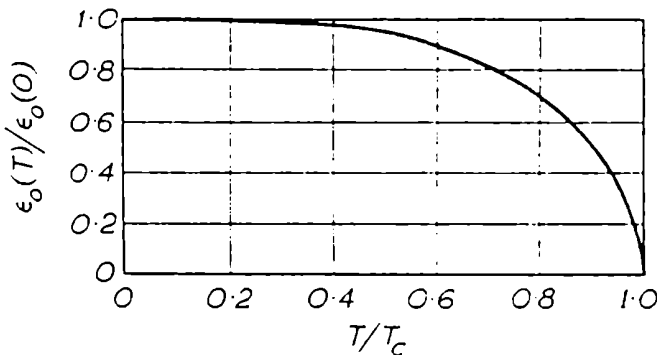


FIGURA AI-10

El decrecimiento de  $E_0(T)$  a temperaturas altas ocurre debido a que hay unos pocos electrones que pueden estar correlacionados entonces, cuando se rompe un par no quedan muchos otros electrones involucrables. A  $T_c$  donde podría esperarse que todos los pares estén excitados resultaría que la distribución de Fermi-Dirac tendría validez y  $E_0(T)$  sería cero.

Es menester enfatizar que  $E_0(t)$  no es por sí misma la energía de interacción de un par. Esta es independiente de la temperatura en esta teoría.  $E_0(T)$  decae pues los pares no pueden ser tratados como unidades aisladas, deben ser considerados con los otros electrones como un ensamble completo. Puesto que el apareamiento es un proceso dinámico, la intensidad de la interacción depende del número de pares involucrados, y dado que la temperatura se incrementa hay pocos pares de interacción y la energía de excitación del sistema se reduce.

La temperatura a la cual  $E_0(T)$  es cero, se identifica con la temperatura crítica. Esto ocurre cuando:

$$kT_c = 1.14 \hbar v_F \exp(-1/F(0)V^2)$$

si comparamos esta ecuación con el valor de  $E_0$ , encontraremos que el parámetro del intervalo de energía está dado por  $2kT_c/1.14$ , esto es:

$$E_0 = 1.75kT_c$$

y entonces a  $T = 0K$ , el intervalo de energía es:

$$2E_0 = 3.5kT_c$$

Experimentos realizados para comprobar esta relación, dieron resultados muy aceptables.

De las expresiones para la distribución de pares virtuales, y las funciones de distribución de los estados excitados, es posible calcular la energía libre del sistema en función de la temperatura y de esta, como hemos visto en ítems anteriores (Termodinámica de los Superconductores), se puede calcular el calor específico y las relaciones entre los campos críticos. Tal como es de esperar, que el intervalo de energía tienda a una constante cuando  $T \rightarrow 0K$ , da un comportamiento exponencial en el calor específico a muy bajas temperaturas.

Finalmente veamos como podemos conectar la teoría BCS con el modelo de los dos fluidos que discutimos anteriormente. Los electrones apareados en estados por debajo del intervalo de energía, corresponderían a los superelectrones, mientras que aquellos que están en estados excitados serían los electrones normales. A  $T = 0K$  no hay excitaciones a través del intervalo de energía y por lo tanto no hay electrones normales. A medida que la temperatura se incrementa se suceden algunas excitaciones y puesto que  $2E_0$  disminuye a alta  $T$ , el número de electrones normales se incrementa rápidamente, hasta que en  $T_c$ , donde el gap es cero, todos los electrones son normales.

**Lecturas Recomendadas  
sobre Superconductividad**

**Superfluids**

F. LONDON Vol. 1, Dover Publications inc. N.Y. 1960

**Introduction to Superconductivity**

MICHEL TINKHAM, 1975 McGraw-Hill Inc.

**Superconductivity**

Editado por R.D. PARKS, 2 Volumenés, 1969, Marcel Dekker Inc., New York.

**Superconductivity of Metals and Alloys**

P.G. DE GENNES, 1966, W.A. Benjamin, Inc. New York.

**Type II Superconductivity**

D. SAINT-JAMES, G. SARMA Y E.J. THOMAS; 1969 Pergamon Press, New York.

**Theory of Superconductivity**

J.R. SCHRIEFFER; 1964, W.A. Benjamin, Inc. New York

**Superfluids Physics**

CECIL T. LANE; 1962, McGraw-Hill, Inc. New York

## APENDICE II

### Susceptibilidad Magnética De Esferas Superconductoras.

Este trabajo presentado en la Reunión Nacional de Física que tuvo lugar en Tucumán (República Argentina) durante el mes de Noviembre de 1983, fue realizado por Luis Juri, Ricardo Steinmann y Leonardo Civale. Laboratorio de Bajas Temperaturas, F.C.E.N. Universidad de Buenos Aires.

Un parámetro que aporta información muy útil respecto del estado superconductor es la Susceptibilidad Magnética ( $\chi$ ).

Un Superconductor en estado Meissner tiene un campo magnético, en su interior, nulo; aún en presencia de un campo exterior  $H$ , siempre que este no supere un cierto valor crítico  $H_c$ .

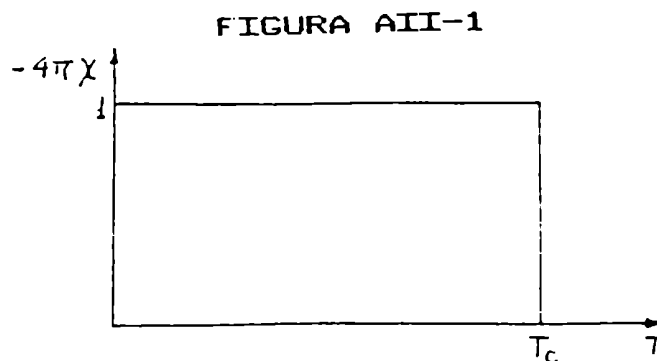
Podemos escribir, con toda generalidad:

$$B = (1 + 4\pi\chi)H = 0 \quad (1)$$

por lo que en el estado superconductor:

$$\chi_S = -\frac{1}{4\pi} \quad (2)$$

De manera tal que si se mide la susceptibilidad, en campos aplicados suficientemente bajos, en función de la temperatura, se obtiene el gráfico de la figura AII-1

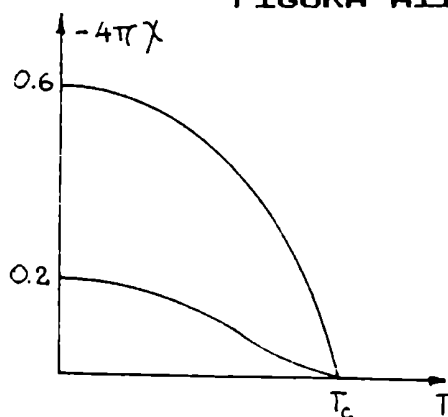


$T_c$  es la temperatura crítica superconductor, por debajo de la cual el material presenta un comportamiento típico superconductor. Por encima de  $T_c$ , la susceptibilidad tiene un valor absoluto muy pequeño pues en general estos materiales no presentan ordenamiento magnético.

El material en cuestión tiene una curva de susceptibilidad como la que se muestra en la figura AII-II. Las dos curvas graficadas presentan los siguientes aspectos que conviene resaltar:

- # La susceptibilidad varía suavemente con la temperatura, en contraste con un comportamiento tipo escalón esperado para un superconductor homogéneo.
- # La extrapolación a temperatura cero da un valor menor al teórico, y diferente en ambos casos.
- # Para cada muestra la dependencia con la temperatura es diferente.
- # Una de las muestras tiene un punto de inflexión.

FIGURA AII-2



Parece obvio que el material no es homogéneo. Dentro de las hipótesis simplificadas que podríamos esgrimir, consideremos aquella en la que la muestra es un conjunto homogéneo isotrópico de pequeñas esferas superconductoras inmersas en un mar normal; digamos una solución de esferas superconductoras, de diferente diámetro, pero de la misma temperatura crítica.

El momento magnético de una esfera (5) vale:

$$m(T) = -\frac{HR^3}{2} \left( \frac{1-3\lambda(T)}{R} \coth \frac{R}{\lambda(T)} + \frac{3\lambda^2(T)}{R^2} \right)$$



donde:  $\lambda(T) = \lambda(0) [1 - (T/T_c)^4]^{-1/2}$

es la longitud de penetración del campo magnético.

La susceptibilidad se obtiene a partir de la expresión anterior dividiendo por el campo magnético aplicado y el volumen de la esfera:

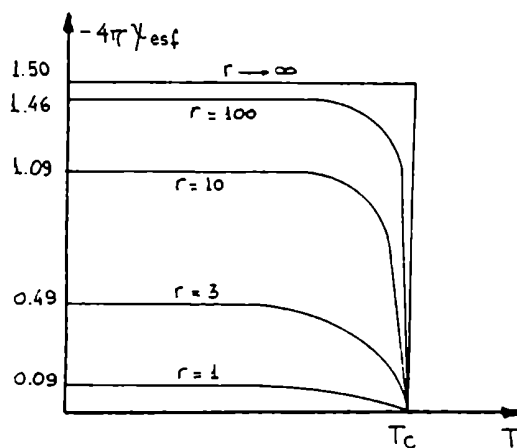
$$\chi_{\text{esf}}(T) = \frac{-4\pi m(T)}{VH} = \frac{3}{2} \left(1 - \frac{3}{r\alpha(T, T_c)} \coth [r\alpha(T, T_c)] + \frac{3}{r^2\alpha^2(T, T_c)}\right)$$

donde:

$$r = \frac{R}{\lambda(0)} \quad \text{y} \quad \alpha(T, T_c) = \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^{-1/2}$$

El factor 3/2 es el coeficiente de desmagnetización correspondiente a una esfera. En la figura AII-III se ha graficado la susceptibilidad magnética para diferentes valores de  $r(0)$ .

FIGURA AII-3



La interpretación de estas curvas es sencilla: si  $r(0) \gg 1$ , la longitud de penetración del campo H es muy inferior al radio de la esfera, de manera tal que se puede suponer que  $B=0$  en todo el volumen, en este caso la esfera se comporta como el superconductor homogéneo de la figura AII-I, a menos del factor desmagnetizante. Por el contrario, si  $r(0) \ll 1$ , el campo se atenúa muy poco dentro de la esfera, por lo que la susceptibilidad magnética es muy chica.

Si la solución está compuesta por N esferas en un volumen V, la susceptibilidad del conjunto será:

$$\chi(T) = \frac{M}{H} = \frac{1}{HV} \sum_{i=1}^N m_i(T) \quad (5)$$

Si además no hay interacción de las esferas entre sí, es decir la distorsión del campo provocada por una de estas esferas no influye en las otras, se llega a que:

$$-4\pi\chi(T) = \frac{2\pi}{V} \sum_{i=1}^N R_i^3 \left( 1 - \frac{3}{r_i \alpha(T, T_{ci})} \coth [r_i \alpha(T, T_{ci})] + \frac{3}{r_i^2 \alpha^2(T, T_{ci})} \right)$$

y pasando al continuo:

$$-4\pi\chi(T) = 2\pi \frac{NR^3}{V} \int \left\{ 1 - \frac{3}{r\alpha(T, T_c)} \coth [r\alpha(T, T_c)] + \frac{3}{r^2 \alpha^2(T, T_c)} \right\} f(R, T_c, \lambda(0)) dT_c$$

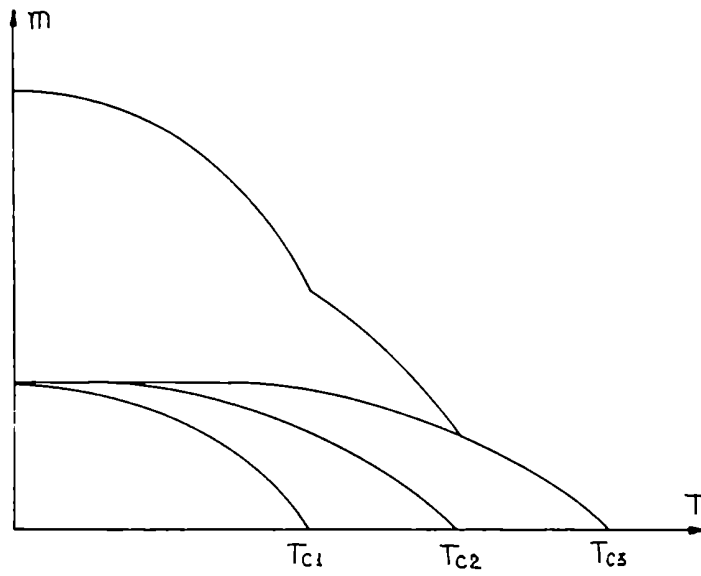
Donde la  $f(R, T_c, \lambda(0))$  representa la distribución de radios, temperatura crítica y longitud de penetración de las esferas, y que esta normalizada tal que:

$$\int f(R, T_c, \lambda(0)) = \delta(R - R_0) \delta(\lambda - \lambda(0)) f(T_c)$$

Notemos que en esencia, la expresión (5) es una suma de curvas como las de la figura AII-III. Todas estas curvas para cualquier  $r(0)$  tienen la característica común de no tener punto de inflexión, por lo que cualquier superposición de ellas -o sea diferentes  $r(0)$ - con la misma  $T_c$ , dará lugar a una curva sin puntos de inflexión.

Las curvas en cuestión tienen un punto de inflexión, lo que implica que la temperatura crítica no es única. Y esta es la manera de poder explicar, en primera instancia, el cambio de concavidad en las muestras. A manera de ejemplo se han sumado tres contribuciones de esferas del mismo  $r(0)$  y diferente  $T_c$ . El gráfico es el de la figura AII-IV.

FIGURA AII-4



En el límite de la distribución continua, las quebraduras desaparecen para dar lugar a una concavidad continua.

## APENDICE III

### Cálculo de la Longitud de Penetración

Este trabajo fue iniciado en 1982, en el Laboratorio de Bajas Temperaturas del C.A.B. La propuesta inicial surgió de discusiones con el -entonces- Lic. Pablo Esquinazi y la colaboración posterior de Roberto Arce, Victor Frank y Julio Guimpel. La colaboración con la matemática del problema se la debo a Gustavo Stolovitzky.

A partir de mediciones de expulsión de flujo magnético, en un espécimen de  $Ba(Bi(1-x)Pb(x))O(3)$ , conformado en una muestra esférica de 0,5 mm de diámetro, se intenta calcular la profundidad de penetración ( $\lambda(t)$ ) a temperatura cero.

Para ello se compara la susceptibilidad magnética de una esfera, con una función derivada del ajuste de las curvas de las mediciones. La idea es poder normalizar y parametrizar esta relación, a fin de eliminar la contribución de la geometría en el problema. De esto se obtiene una ecuación homogénea cuyas raíces son, precisamente, Lambda cero.

$$\frac{\frac{d\lambda(t)}{dt}}{\frac{d\lambda(t_0)}{dt}} - \frac{\frac{dM(\lambda_0, t)}{dt}}{\frac{dM(\lambda_0, t_0)}{dt}} = 0$$

Esta ecuación debería satisfacerse para todo  $t$ , una vez encontrado el Lambda cero único para una  $t$  determinada. El valor de  $t_0$  podrá fijarse en cualquiera comprendido dentro de un intervalo de validez -que se explicitará enseguida-. El valor de  $t$  se especializará en el mismo rango; y entonces se intentará un cálculo de Lambda cero, que llamaremos  $\lambda_{01}$ . Finalmente se compararan los valores:

o j

A través de este método iterativo de cálculo de Lambda cero, el rol jugado por la temperatura de parametrización ( $t$ ) y la de normalización ( $t_0$ ), es simétrico.

RANGO DE VALIDEZ DE LA APROXIMACION POLINOMIAL.

De la figura AIII-1 puede verse que el ajuste se logra con un polinomio de grado tres en t:

$$\Delta\phi(t) = -48.58 + 530.06 t - 1984.66 (t) + 2951.65 (t)$$

La muestra tiene una temperatura crítica  $T_c = 8.6K$  y el campo aplicado fue de 4.85G.

La aproximación es válida entre: El valor de la raíz de  $\Delta\phi_0$  y el valor mínimo de entre la temperatura máxima de medición y la temperatura máxima en la que la muestra puede estar en estado Meissner ( $T_m/T_c$ ):

La raíz de  $\Delta\phi_0 = 0.16$

$T_m/T_c = 0.814$

temperatura máxima de medición ( $t_m$ ) = 0.33

### CALCULO DE LAMBDA

La ecuación Homogénea, desarrollada en el primer capítulo (Dos Modelos Preliminares), puede escribirse simplificadaamente:

$$0 = \frac{P(t)}{P(t_0)} - \tau \left( \frac{A1}{A0} \right)^{-3} \frac{\left\{ -\text{cth}\left(\frac{1}{\lambda_0}\right) - \frac{A1}{\lambda_0} \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{A1}{\lambda_0}\right)} + \frac{2\lambda_0}{A1} \right\}}{\left\{ -\text{cth}\left(\frac{A0}{\lambda_0}\right) - \frac{A0}{\lambda_0} \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{A0}{\lambda_0}\right)} + \frac{2\lambda_0}{A0} \right\}}$$

donde:

$$P(t) = d \Delta\phi(t) / dt$$

$$A1 = 0.28(1-t^4)^{1/2} ; \quad A0 = 0.28 (1-t_0^4)^{1/2}$$

$$\tau = (t/t_0)^3$$

y si además llamamos:

$$X = \left\{ p(t)(t_0) A1 \right\} / \left\{ p(t)(t) A0 \right\} \quad (*)$$

$$x = A1/\lambda_0 ; \quad y = A0/\lambda_0$$

podemos estudiar el intervalo donde NO puede verificarse la igualdad:

$$X \{ -\text{coth}(y) - y/\sinh(y) + 2/y \} = \{ -\text{coth}(x) - x/\sinh(x) + 2/x \}$$

para ningún valor de (x,y).

En el caso del gráfico AIII-1  $p(t)$  es tal que  $p(t)/t$  decreciente en el intervalo  $[-\infty, 0.36] \cup [0.5, \infty]$ . Si suponemos que:

$t < t_0 \Rightarrow x > y$ ; entonces  $X > 1$  (para el caso analizado  $X = 5.5$ )

Veamos que en estas condiciones hay un  $y_1$  tal que si  $y > y_1$  (y por ende  $x > y_1$ ), la ecuación (\*) no se cumple nunca; lo que es equivalente a decir que existe un valor mínimo de  $\Lambda$  por debajo del cual no hay solución.

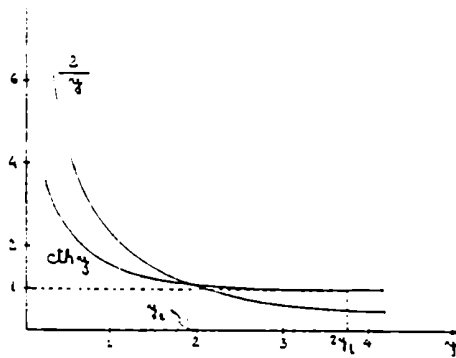
Podemos convertir (\*) en una ecuación homogénea escribiéndola:

$$[X(-y/\sinh(y)) + \{x/\sinh(x)\}] + [X(-\coth(y)+2/y) + \{\coth(x)-2/x\}] = 0 (**)$$

Es fácil ver que el primer término es siempre positivo. En cuanto al segundo la situación es un poco diferente:

Las funciones  $\coth(y)$  y  $2/y$  tiene la forma que se observa en la figura AIII-2

FIGURA AIII-2



El valor de  $y_1$  que anula a  $-\coth(y)+2/y$  es  $y_1 = 1.91501$ ; que es el caso en análisis. Pero para valores de  $y = 2y_1$  o cercanos, la  $\coth(y)$  es muy cercana a 1 y  $2/y$  a 0, de tal manera que la diferencia:

$$X(-\coth(y) + 2/y) + \coth(x) - 2/x < 0$$

con tal que  $X$  sea suficientemente  $> 1$ . Para analizar, entonces, el rango de  $X$  observemos que la función:

$$w = \{\coth(x) - 2/x\} / \{\coth(y) - 2/y\}$$

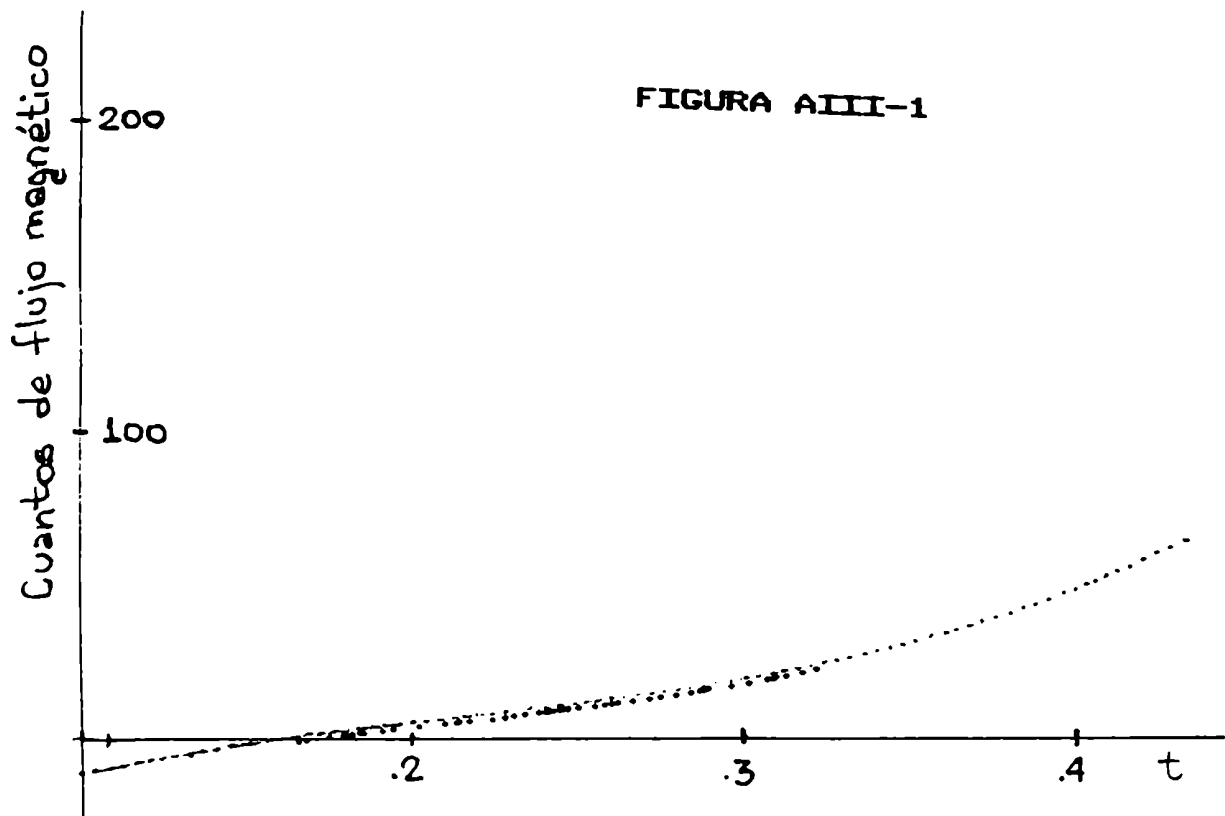
toma los valores:

$$\begin{aligned} w &= 1.13 \text{ para } y = 2 \\ w &= 1.01 \text{ para } y = 3 \\ \text{donde } x &= 1.006 \end{aligned}$$

Para que se cumpla la igualdad  $X > w$ , pero  $X = 5.5$ . O sea que para valores de  $y$  mayores o iguales a 3 no se cumple la igualdad.

Esto significa que no existen valores de  $\Lambda$  menores a  $\sim 100$  micrómetros.

Esta situación se repite sistemáticamente para todas las mediciones de expulsión de flujo -con diferentes campos magnéticos aplicados-. De poderse encontrar valores de  $\Lambda$  cero, estos serían, indefectiblemente, mayores a los 100 micrómetros.



## REFERENCIAS:

1

L. JURI. Tesis de Licenciatura: "Propiedades Superconductoras de la Solucion Solida  $BaPb(x)Bi(1-x)O(3)$ ". Abril 1983.

2

R. ARCE, F. DE LA CRUZ Y J. GUIMPEL. Solid State Comm. 47 (1983) 885

3

N.R. WERTHAMER, E. HELFAND AND P.C. HOHENBERG. Physical Review 147 (1966) 295

4

R. ARCE Y R. STEINMANN. Mediciones realizadas en el L.B.T. del C.A.B.

5

F. LONDON en "Superfluids" Vol. 1, pag. 37 Dover Publications inc. N.Y. 1960

6

B. MUSHLSCHLEGEL, D.J. SCALAPINO Y R DENTON. Physical Review B 6 (1972) 1767

7

L. JURI, R. STEINMANN Y L. CIVALE "Susceptibilidad Magnetica en Microesferas Superconductoras" Reunion Nacional de Fisica, Tucuman, Noviembre de 1983

8

F. LONDON en "Superfluids" Vol. 1, P.37

9

G. DEUTSCHER, Physica 109 y 110B (1982) 1629

10

B. ABELES et al. Physical Review Letters 35 (1975) 247.

G. DEUTSCHER Y M. RAPPAPORT, J. of Phys. Lett. 40 (1979) L-219

11

T. CHUI, P. LINDELFELD, MC LEAN Y K. MUI, a ser publicado.

12

B. ABELES, Solid State Science 6 (1976) 1

13

R. DINES Y J. GARNO, Physical Review Letters 46 (1981) 137



14

G. DEUTSCHER, J. IMRY Y GUNTHER, Physical Review B 10 (1974) 4598.

15

G. DEUTSCHER et al. Journal Of Low Temp. Phys. 10 (1973) 231

G. DEUTSCHER Y S. DODDS, Physical Review B 16 (1976) 3936

16

R. FILLER et al., Physical Review B 21 (1980) 5031

17

Y. SHAPIRA Ph.D. Thesis, Tel Aviv (1981)

G. DEUTSCHER et al., en Inhomogeneous Superconductors, AIP Conference Proceedings 58 (1980) 23

18

G. DEUTSCHER et al., Physical Review B 21 (1980) 5041

19

D. SANCHEZ Y J. BERCHIER, Journal of Low Temp. Phys. 43 (1981) 65

20

R. KLEMM, M. BEASLEY Y A. LUTHER, Journal of Low Temp. Phys. 16 (1974) 604.

21

G. DEUTSCHER, O. ENTIN WOHLMAN Y Y. SHAPIRA, Physical Review B 22 (1980) 4264.

22

M. BEASLEY, en Inhomogeneous Superconductors, AIP Conference Proceedings 58 (1980) 186.

23

G. DEUTSCHER Y O. ENTIN-WOHLMAN, Physical Review B 17 (1978) 1249.

24

D.E. COX Y A.W. SLEIGHT, Acta Crystall. B 35 (1979) 1.

25

Y. ENOMOTO et al., Jap. Jour. Of App. Phys. 20 (1981) L661

26

N.A. BELOUS et al., Physics Letters 92A (1982) 455

27

Y. IMRY Y M. STRONGIN, Physical Review B 24 (1981) 6353.

28

ABELES, COHEN Y STOWELL, Physical Review Letters 18 (1967) 902.

29

G. DEUTSCHER Y S. DODDS, Physical Review B 16 (1977) 3936.

30

G. DEUTSCHER et al., Physical Review B 22 (1980) 4264.

31

R. BUHRMAN Y P. HALPERIN, Physical Review Letters 30 (1973) 692.

32

B. ABELES, Physical Review B 15 (1972) 2828.

33

K. EFETOV, Sov. Phys. JETP 51 (1980) 1015.

34

E. SIMANEK, Physical Review Letters 45 (1980) 1442.

35

E. SIMANEK, Physical Review B 23 (1981) 5762.

36

G. DEUTSCHER, Physica 109 y 110B (1982) 1629.

37

B. ABELES, Physical Review Letters 18 (1967) 902.

38

ENOMOTO et al., Jap. Jour. of Appl. Phys. 20 (1981) L661.

39

B. BATLOGG et al., Physica 126B (1984) 275.

40

T. THANH, A. KOMA Y S. TANAKA, Applied Physics 22 (1980) 205.

41

B. MUSHLSCHLEGEL, Y. SCALAPINO Y R. DENTON, Physical Review B 6 (1972) 1767.

42

U. SCHMIDT, JETP Lett. 3 (1966) 89.

43

B. MUSCHLSCHLEGEL, Physical Review B 10 (1974) 1127.

44

P.W. ANDERSON, en "Lectures on many body Problems", Ed. por Caianiello (Academic, N.Y., 1964) Vol. 2, p. 127

45

MC LEAN Y STEPHEN, Physical Review B 19 (1979) 5925.

46

O. ENTIN-WOHLMAN et al., Physical Review B 24 (1981) 6464.

47

G. DEUTSCHER et al., Physical Review B 21 (1980) 5041.

48

E. SIMANEK, Physical Review B 25 (1982) 237.

49

H. OTTAVI et al., en "Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media", Ed. por J. Garland y D. Tanner, AIP, N.Y., 1978, p.372

50

J. RUSSENG et al., Jour. oof Phys. Lett. 37 (1976) L99.

51

E. PARZEN "Modern Probability Theory and its Applications", J. Wiley and Sons (1960) 188.

52

D.K. HALE, Jour. Matt. Sci. 11 (1976) 2105.

53

D.J. BERGMAN, en "Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media", AIP, 1978, p.47

54

R.J. SOULEN, J.F. SCHOOLEY, G.A. EVANS Jr, Rev. Scientific Instruments. 44 (1973) 537.

55

G.K. WHITE: Experimental Techniques in Low Temperature Physics. (Oxford U.P., oxford 1968) 2da. Edicion p.270.

56

L.O. JURI, V.I. BEKERIS, R.G. STEINMANN, "Skin Depth and Complex Magnetic Susceptibility, an Experimental Alternative Approach" , American Journal of Physics, en prensa.

57

R.G. STEINMANN, "Un Criostato para la Medición de Susceptibilidad Magnética" Reunión Nacional de Física, Tucumán, Argentina, Noviembre de 1983.

**Publicaciones Relacionadas con el  
Material en Estudio:  
Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>**

A.W. SLEIGHT, J.L. GILLSON, P.E. BIERSTED; Solid State Communications 17,(1975),27

C.W. CHU, S. HUANG, A.W. SLEIGHT; Solid State Communications 18,(1976),977

J.B. CLARK, F. DACHILLE, R. ROY, Solid State Communications 19,(1976),989

G. BILERO, W.L. McMILLAN; Physical Review B 14,(1976),1887.

B. ABELES; Physical Review B 14,(1977),2828

J. KHAM, K. NAHM, M. ROSENBERG, H. WILLNER; Physics Stat. Solid. (a) 39,(1977),79.

P. MULLER, M. ROHZ; Physics Stat. Solid. (a) 43,(1977),K19.

T. WORTHINGTON, P. LINDERFELD; Physical Review Letters 41,(1978),316

A.F. HEBARD, R.H. EICK; Journal Applied Physics; 49,(1978),338.

L.R. GILBERT, R. MESSIER, R. ROY; Thin Solid Film 54,(1978),129

W.L. McLEAN, M.J. STEPHEN; Physical Review B 19,(1979),5925.

A.M. GABOVICH, et al.; Soviet Physics JETP 50,(1979),583.

A.F. HEBARD, J.M. VANDERBERG; Physical Review Letters 44,(1980),50

D. THANK, A. KOMA, S. TANAKA; Applied Physics 22,(1980),205

M. SUZUKY, T. MURAKAMI, T. INAMURA; Japanese Journal of Applied Physics 19,(1980),L72

M. SUZUKY, T. MURAKAMI, T. INAMURA; Japanese Journal of Applied Physics 19,(1980),L331.

M.A.H. NEREMBERG, J.A. BLACKBURN; Physical Review B 23,(1981),L661.

M.K. WU, R.L. MENG, S.Z. HUANG, C.W. CHU; Physical Review B 24,(1981),4075.

Y. ENOMOTO, et al; Japanese Journal of Applied Physics 20,(1981),L661.

D.P. MOISSEV, S.K. UVANOVA, M.B. FENIC; Soviet Physics Solid State 23,(1981),1371.

T.M. RICE, L. SNEDDON; Physical Review Letters 47,(1981),689.

L.F. MATTHEISS, D.R. HAMANN; Physical Review B 26,(1982),2686.

N.A. BELOUS et al.;Physics Letters 92A,(1982),455.

A.M. GABOVICH, D.P. MOISSEV, A.S. SHPIGEL; Soviet Physics Solid State 24,(1982),1071

L.F. MATTHEISS, D.R. HAMANN; Physical Review B 28,(1983),4227.

V.V. BOGATKO, YU.N. VENEVTSEV; Bull. Acad. Sci. USSR 47,(1983),12.

T.H. LIN, X.Y. SHAO, J.H. LIN, C.W. CHU; Solis State Comm. 51,(1984),75.

K. MINORIWAKI, M. SUZUKI, T. MURAKAMI; Jap. Journal of Applied Physics 23,(1984),L115.

K. MINORIWAKI, M. SUZUKI, T. MURAKAMI; Jap. Journal of Applied Physics 23,(1984),L181.

Y. ENOMOTO, M. SUZUKI, T. MURAKAMI; Jap. Journal of Applied Physics 23,(1984),L333

T.H. LIN, Et al. Physical Review B 29,(1984),1493

T. ITOH, K. KITAZAWA, S. TANAKA; Jour. of the Physical Soc. of Japan; 53,(1984),2668.

B. BATLOGG et al; Physica 126B,(1984),275.

## AGRADECIMIENTOS

Como decía en las primeras páginas, es mi intención agradecer particularmente a cada uno de aquellos que han intervenido, de alguna manera, en este trabajo. Creo que no he olvidado a nadie. Nuevamente mi agradecimiento y mi reconocimiento por este trabajo nuestro.

### FRANCISCO DE LA CRUZ

Por haberme señalado el camino de la investigación y por su imponderable colaboración en la formación del grupo de investigación de nuestro Laboratorio.

### VICTORIA BEKERIS

Por la colaboración en el inicio de las tareas, por sus críticas y discusiones, por su "apoyo logístico" y por su compañerismo y amistad.

### LUIS JURI

Por todas las mediciones que hicimos juntos (las mediciones preliminares del primer capítulo).

### LEONARDO CIVALE

Por su colaboración en el cálculo de la respuesta magnética de esferas superconductoras y por su criticidad en las discusiones vespertinas donde, aparentemente, ya se "había descubierto todo".

### "LOS SAURIOS"

Ricardo Mairtequi (criosaurio) por los litros de Helio líquido que le evaporé midiendo.

Andrés Saúl (electrosaurio con orientación informática) por su certera intervención en algunos programas de medición.

Gustavo Stolovitzky (electrosaurio) por su colaboración en mediciones de susceptibilidad magnética, sus magníficos dibujos y sus cuentas del Apéndice III.

Eduardo Pérez Wodtke (criosaurio profesional) también por sus litros de Helio líquido y el dibujo del espacio de los vectores de onda del Apéndice I.

### **RICARDO JUAREZ**

Le agradezco, sólo en razón de justicia, por haber fabricado las muestras de  $Ba(Pb-Bi)O$ , y haberme puesto en la cuenta de su existencia.

### **JULIO GUIMPEL**

Por la medición de la resistividad de la muestra en el estado inicial, y la discusión de uno de los modelos preliminares.

### **PABLO ESQUINAZI**

Por su intervención en la propuesta del cálculo de la longitud de penetración, y por sobre todo por su compañerismo y amistad.

### **GLADYS NIEVA Y JULIAN SERENI**

Por la medición de la capacidad calorífica de esta "piedra", que aunque no ha aportado a esta tesis, fue un trabajo en el que aprendí muchas cosas.

### **ALBERTO RIDNER**

Por sus atinadas sugerencias para la construcción del criostato, que "funcionó tan bien y fue de bajo costo"

### **ROBERTO ARCE**

Con quien hice las mediciones con el SQUID y tuvo la gentileza de caracterizar la composición por microscopía de fluorescencia.

### **VICTOR FRANK**

"mi contacto en Bariloche" por la discusión de uno de los modelos preliminares y la bibliografía que ha enviado.

### **Técnicos de Bariloche**

Por su colaboración en diseños de infraestructura, repuestos para los licuefactores y discusiones acerca de la industria nacional. Mención especial para Ricardo Scotti que me ayudó con los tanques de las carátulas.

### **Biblioteca del C.A.B.**

Por haberme provisto de mayor parte de la bibliografía que necesité para el estudio de los temas de este trabajo. Por la cordialidad y eficiencia de sus empleados. Agradecimiento especial a Norma Badino.