

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E. A. P. DE FÍSICA

**Influencia de espines en la conductividad eléctrica de
cuasicristales icosaédricos:**

el caso de $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$

TESIS

para optar el grado de Licenciado en Física

AUTOR

Robert Marino Espinoza Bernardo

ASESOR

Carlos Landauro Sáenz

Lima-Perú

2009

**Influencia de espines en la conductividad
eléctrica de cuasicristales icosaédricos:
el caso de $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$**

Robert Marino Espinoza Bernardo

Tesis de Licenciatura
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Lima, Perú

presentada por
Robert Marino Espinoza Bernardo

Lima, 2009

Asesor de Tesis: Dr. Carlos Landauro Sáenz
Miembro del Jurado: Dr. Jaime Vento Flores
Presidente del Jurado: Dr. Jorge Bravo Cabrejos

Índice general

Índice de figuras	VIII
Índice de cuadros	IX
Resumen	XI
1. Introducción	1
2. Conceptos básicos	5
2.1. Técnicas para medir la conductividad eléctrica	5
2.2. Modelos para el cálculo de la conductividad eléctrica	6
2.2.1. Teoría de los electrones libres	6
2.2.2. Teoría semiclásica de la conductividad eléctrica	8
2.2.3. Fórmula de Kubo-Greenwood	9
2.3. Magnetismo	11
2.3.1. Orden magnético	12
2.3.2. Interacciones magnéticas	13
2.3.3. Influencia del magnetismo en el transporte electrónico	16
3. Propiedades electrónicas de i-Al-Cu-Fe	21
3.1. Pseudogap en la densidad de estados electrónicos	21
3.2. Conductividad espectral	22
3.2.1. Modelo para la conductividad eléctrica debido sólo al transporte de carga eléctrica	23
3.2.2. Modelo para la conductividad eléctrica considerando sólo la contribución del espín electrónico	26
4. Conclusiones y perspectivas	33
A. Modelos para la conductividad espectral	35
A.1. Semiconductores líquidos	35
A.2. Transición metal-aislante	37
A.3. Aleaciones metálicas complejas en el sistema Al-Pd-Mn	38

A.4. Cuasicristales	39
A.4.1. Modelo original	39
A.4.2. Modelo modificado	43
B. Temperatura en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica	47
C. Relaciones matemáticas útiles	49
Bibliografía	51
Agradecimientos	56

Índice de figuras

1.1. Cuasicristales decagonal Al-Ni-Co [Schall 02] (izquierda) e icosaédrico Zn-Mg-Dy [Feuerbacher 03] (derecha). En éste último se muestra un sólo grano con un diámetro de 7 mm producido por medio de la técnica de <i>flux-growth</i> . Las figuras fueron tomadas de las referencias citadas.	2
2.1. Configuración convencional de los contactos para medir la resistividad eléctrica de una muestra en la forma de un paralelepípedo. I corresponde a la corriente de entrada y V voltaje de respuesta.	6
2.2. Los momentos magnéticos estan distribuidos al azar (imagen de la izquierda), y cuando se le aplica un campo magnético estos momentos se alinean paralelamente al campo externo (imagen de la derecha).	12
2.3. Disposición de los momentos magnéticos para materiales ferro- (a), antiferro- (b) y ferrimagnéticos (c).	13
2.4. Ilustración esquemática del (a) intercambio directo, en que los iones magnéticos interactúan debido al solapamiento de sus distribuciones de carga y (b) intercambio indirecto, en que en la ausencia de solapamiento una interacción magnética, entre los momentos magnéticos S_1 y S_2 , es mediada por interacciones con los espines, σ , de los electrones de conducción.	15
2.5. Simulación de la función J_{RKKY} (mire Ec. (2.20)) para valores arbitrarios de los parámetros W , J , ε_F y φ_0	17
2.6. Dependencia de la temperatura de la resistividad eléctrica para cobre (Cu) puro y Cu conteniendo impurezas de hierro (0.044 % Fe). Figura tomada de [Ziman 62], pag. 345.	18
2.7. Dependencia de la temperatura de la resistividad eléctrica para aleaciones fcc Fe-Au. Las concentraciones son dadas en % Fe. $\Delta\rho$ es la resistividad eléctrica de la impureza, definida como $\rho_{aleac} - \rho_{Au}$. Figura tomada de [Mizutani 01], pag. 421.	20
3.1. Representación gráfica de la conductividad espectral diamagnética (mire Ec. (3.1)). Los valores de los parámetros usados son los mismos que usaron Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07]; además estos valores se muestran en la primera fila (originales) del cuadro 3.1.	24

3.2.	(a) Conductividad eléctrica diamagnética dependiente de la temperatura para el cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$, donde la curva en azul es obtenida mediante integración numérica de la Ec. (2.5) con la conductividad espectral dada por $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon)$ (Ec. (3.1)) y la curva trazada en círculos (roja) son los valores experimentales (tomados de la Ref. [Dolinšek 07]), y (b) es una ampliación de la figura (a) pero en el intervalo de temperaturas entre 0-90 K. Los valores de los parámetros para $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon)$ son los mismos valores que usaron Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07].	25
3.3.	(a) Representación gráfica de las conductividades espectrales diamagnética, $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon)$, y por parte del espín electrónico, $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$ (gráfica interna), y (b) representa la suma de dichas conductividades espectrales. En esta última figura se hace una comparación con la contribución diamagnética (curva en triángulos). Los valores de los parámetros usados para obtener estas gráficas se muestran en la segunda fila (modificados) del cuadro 3.1.	26
3.4.	Conductividad eléctrica por parte del espín electrónico dependiente de la temperatura, donde la curva de color azul es obtenida mediante integración numérica de la Ec. (3.6) y la otras curvas son obtenidas realizando el trazo de la Ec. (3.7) considerando dos (anaranjado), tres (negro), cuatro (morado) y cinco (turqueza) términos en la expansión. Los valores de los parámetros son $D = 10.2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $\nu = 0.943 \text{ meV}$	28
3.5.	Conductividad eléctrica por parte del espín electrónico dependiente de la temperatura, donde la curva de color azul es obtenida mediante integración numérica de la Ec. (3.6) y la otras curvas son obtenidas realizando el trazo de la Ec. (3.8) considerando un (verde), dos (anaranjado), tres (negro), cuatro (morado) y cinco (turqueza) términos en la expansión. Los valores de los parámetros son $D = 10.2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $\nu = 0.943 \text{ meV}$	29
3.6.	Conductividad eléctrica total dependiente de la temperatura, donde la curva en azul es obtenida mediante integración numérica de la Ec. (3.12), la curva trazada en círculos (roja) son los valores experimentales (tomados de la Ref. [Dolinšek 07]) y la curva de color negro es obtenida al trazar la expresión analítica para dicha conductividad, Ec. (3.11). Los valores de los parámetros usados se muestran en la segunda fila del cuadro 3.1.	30
3.7.	Comparación de las temperaturas, dadas en el cuadro 3.2, en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica total.	32
A.1.	Representación gráfica de la conductividad espectral dada por la Ec. (A.3).	36
A.2.	Representación gráfica de la conductividad espectral dada por la Ec. (A.10).	38
A.3.	Representación gráfica de la conductividad espectral dada por la Ec. (A.15).	39
A.4.	Representación gráfica de la conductividad espectral $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon)$	40
A.5.	Representación gráfica de la conductividad espectral $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$	44

Índice de cuadros

- 3.1. Valores de los parámetros para el modelo de $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon)$ y $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$, para el caso del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ 30
- 3.2. Comparación de las temperaturas en la cual ocurre un mínimo en la conductividad. 31

Resumen

En el presente trabajo se analiza la influencia del espín electrónico sobre la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura (en particular a bajas temperaturas; es decir, < 90 K), para el caso del cuasicristal icosaédrico monocristalino $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. El estudio de dicha influencia se realizó dentro del marco de la teoría de respuesta lineal. Es así que proponiendo un modelo fenomenológico del tipo gaussiano para la contribución de los espines a la conductividad espectral se determina el coeficiente cinético L_{11} el cual permite, a la vez, determinar la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura. Dicho cálculo fue realizado tanto numérica como analíticamente. Luego, considerando la regla inversa de Matthiessen, la cual es válida para cuasicristales, se le adicionó al término anterior una expresión analítica para la conductividad eléctrica (tomada de la Ref. [Landauro 03]) que considera tanto el criterio de estabilización Hume-Rothery como efectos de hibridización entre estados sp de aluminio y d de hierro, pero no efectos de espines. De este modo se obtiene una expresión analítica para la conductividad eléctrica total la cual se encuentra en buen acuerdo con los resultados numéricos y con los valores experimentales (tomados de la Ref. [Dolinšek 07]). Más aún, dicha relación predice un mínimo en la conductividad eléctrica a la temperatura de ~ 19.4 K que esta en buen acuerdo con el valor experimental de 21 K.

Abstract

The influence of the electronic spin on the temperature-dependent conductivity (in particular at low temperatures; i.e. < 90 K) is analyzed for the case of the monocrystalline icosahedral $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ quasicrystal. Within the framework of the linear response theory and after proposing a phenomenological model of Gaussian-type for the contribution of spins to the spectral conductivity I calculate the kinetic coefficient L_{11} which allows us to determine the temperature-dependent conductivity. This calculation was carried out numerically and analytically. Then, considering the inverse Matthiessen rule (valid for quasicrystals) the previous result is added to an analytical expression for the conductivity (taken from Ref. [Landauro 03]) that considers both, the Hume-Rothery stabilization criterium, and hybridization effects between sp states of aluminium and d states of iron, but no effects due to the spins. In this way an analytical expression for the total conductivity is obtained which is in good agreement with the numerical calculations and the experimental values (taken from Ref. [Dolinšek 07]). Moreover, such analytical relation predicts a conductivity minimum around the temperature of ~ 19.4 K, also in good agreement with the experimental value of 21 K.

Capítulo 1

Introducción

Los cuasicristales son una nueva forma del estado sólido que difiere apreciablemente de las otras dos formas conocidas, tales como los cristales y amorfos. Ellos poseen simetría rotacional pero no traslacional y adicionalmente poseen correlaciones de largo alcance. También, dependiendo de la composición química, se han encontrado cuasicristales estables (Al-Cu-(Fe/Co/Ru) [Grushko 04]) y metaestables (Al-Mn [Shechtman 84] y Al-(V/Cr/Fe) [Grushko 04]).

Cabe mencionar también que el descubrimiento de los cuasicristales, en particular la fase metaestable Al-Mn descubierta por Shechtman y colaboradores [Shechtman 84] en 1984, provocó una crisis en la cristalografía clásica. Antes de ello se sabía que cualquier cristal podía ser descrito completamente usando una celda unitaria y su conjunto de tres vectores básicos. Más aún, el famoso cristalógrafo francés Bravais demostró que, de acuerdo a la simetría traslacional, en un espacio tridimensional existen sólo 14 diferentes formas de distribuir los átomos. Esto dio lugar a las bien conocidas estructuras cúbicas, tetragonales, entre otras (mire [Kittel 93]). De igual manera, con la condición de teselar ¹ el espacio con un número entero de celdas unitarias, algunas simetrías de rotación eran prohibidas. Sin embargo, los cuasicristales poseen algunas de esas simetrías prohibidas; por ejemplo, ahora se conocen cuasicristales con simetría octagonal (V-Ni-Si y Cr-Ni-Si [Wang 87]), decagonal (Al-Cu-Co [Cockayne 98] y Al-Mn [Bendersky 85]), dodecagonal (Ni-Cr [Ishimasa 85]) e icosaédrica (Al-Mn [Shechtman 84]). Una consecuente generalización de la cristalografía, a dimensiones mayores que tres, es necesaria para entender estas nuevas simetrías.

Los cuasicristales pueden ser clasificados por su difracción y simetría características, que pueden ser obtenidos por las técnicas de difracción comunes para cristales. De acuerdo a esto existen tres diferentes clases de cuasicristales:

- **Cuasicristales uni-dimensionales:** Ellos son dados por un apilamiento cuasiperiódico de planos periódicos ². Por ejemplo, Al-Cu-Mn, Al-Ni-Si y Al-Cu-Co [He 88].
- **Cuasicristales bi-dimensionales:** Ellos consisten de un apilamiento periódico de capas aperiódicas de átomos. Dentro de este grupo existen diferentes tipos que son clasificados de

¹ Es un término técnico que nos indica llenar.

² Tener en cuenta que dentro de este contexto un cuasicristal uni-dimensional es un sólido tridimensional y no un sistema estrictamente unidimensional.

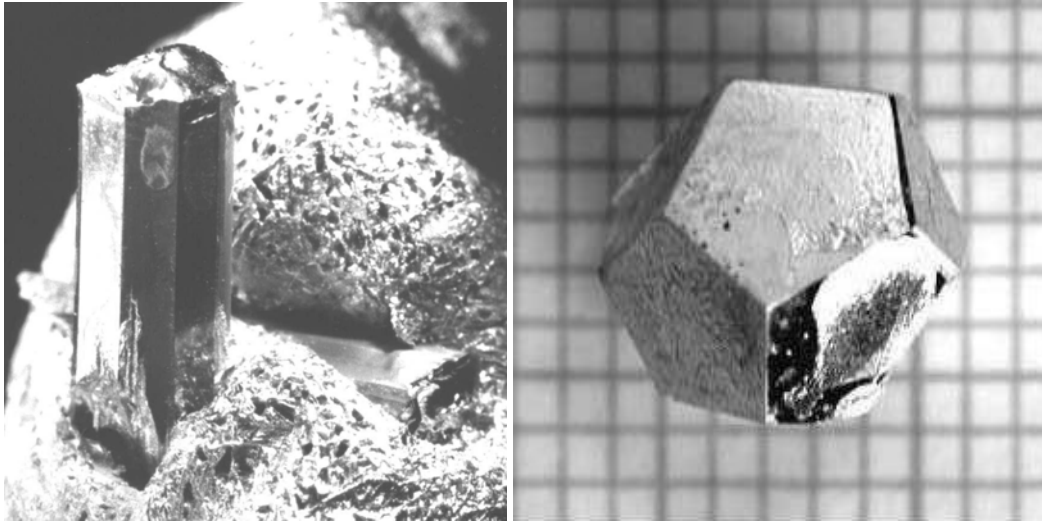


Figura 1.1: Cuasicristales decagonal Al-Ni-Co [Schall 02] (izquierda) e icosaédrico Zn-Mg-Dy [Feuerbacher 03] (derecha). En éste último se muestra un sólo grano con un diámetro de 7 mm producido por medio de la técnica de *flux-growth*. Las figuras fueron tomadas de las referencias citadas.

acuerdo a la simetría de la capa cuasiperiódica que presenta. Existen cuasicristales que poseen simetría octogonal (V-Ni-Si y Cr-Ni-Si [Wang 87]), decagonal (Al-Ni-Co [Schall 02] y Al-Fe [Fung 86]), dodecagonal (Ni-Cr [Ishimasa 85]), entre otras.

- **Cuasicristales tri-dimensionales o icosaédricos:** Muestran cuasiperiodicidad en las tres direcciones espaciales con simetría icosaédrica. El primer cuasicristal que fue obtenido en el sistema Al-Mn [Shechtman 84] pertenece a esta clase. Otros ejemplos son Al-Cu-(Fe/Ru/Os) [Tsai 87], Al-Pd-(Mn/Re) [Tsai 90] y Zn-Mg-Dy [Feuerbacher 03].

En la figura 1.1 se muestran los cuasicristales con simetrías decagonal Al-Ni-Co (bi-dimensional) e icosaédrico Zn-Mg-Dy.

Por otra parte los cuasicristales forman parte de la familia de aleaciones metálicas complejas, que son sistemas metálicos basados en estructuras cristalinas con celdas unitarias gigantes que pueden abarcar más de 1000 átomos por celda [Urban 04]. El cuasicristal corresponde a una celda unitaria de dimensión infinita con ordenamiento atómico aperiódico [Mizutani 02], teniendo que **las fases cristalinas cercanas al cuasicristal son denominadas *aproximantes*** debido a que su ordenamiento local y a mediano alcance es similar al del cuasicristal. De este modo se considera que la estructura de los aproximantes y los cuasicristales correspondientes son similares en el hiper-espacio (espacio con dimensión mayor que tres). Por ejemplo, los cuasicristales icosaédricos (tri-dimensional), decagonales (bi-dimensional) y uni-dimensionales pueden describirse como periódicos en un espacio de seis, cinco y cuatro dimensiones, respectivamente.

Los materiales cuasicristalinos, debido a que poseen cuasiperiodicidad, presentan propiedades físicas inusuales. Algunas de ellas se citan a continuación. (i) La característica más lla-

mativa de muchos cuasicristales, una que no puede esperarse para aleaciones compuestas por elementos metálicos normales, son los valores muy altos de resistividad eléctrica (o muy baja conductividad eléctrica). Para algunos cuasicristales, la conductividad eléctrica es menor que la conductividad metálica mínima de Mott, $200 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, para la transición metal-aislante [Biggs 90]. (ii) La conductividad eléctrica se incrementa con el desorden y con la temperatura, que es un comportamiento opuesto al que se presenta en los metales. (iii) La resistividad eléctrica y otros parámetros de transporte son extremadamente sensibles a pequeños cambios en la composición química de la muestra (mire [Pierce 93a]). Por ejemplo, la resistividad eléctrica, a 4 K, de $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ es $30000 \mu\Omega\text{cm}$ mientras que la de $\text{Al}_{68}\text{Cu}_{17}\text{Ru}_{15}$ es $5600 \mu\Omega\text{cm}$ [Biggs 90]. (iv) La resistividad eléctrica de estos materiales se incrementa al remover los defectos (es decir, mejorar su calidad estructural) por tratamiento térmico, que también es un comportamiento opuesto al que se presenta en los metales. Por ejemplo, la resistividad eléctrica, a 4 K, de $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ se incrementa de $5500 \mu\Omega\text{cm}$ a $7500 \mu\Omega\text{cm}$ por mejoramiento estructural [Berger 94]. (v) Una fuerte e inusual dependencia en la temperatura del coeficiente Hall y termopotencia [Biggs 90, Biggs 91, Pierce 93a], y baja conductividad térmica es también observada (por ejemplo, para el cuasicristal $\text{Al}_{70,8}\text{Pd}_{20,9}\text{Mn}_{8,3}$, a 300 K, es 1.6 W/m-K [Pope 99]). (vi) Propiedades magnéticas son estudiadas en cuasicristales que tienen una concentración grande de átomos de metal de transición [Stadnik 99]. (vii) Cuasicristales bi-dimensionales con simetría decagonal exhiben propiedades físicas anisotrópicas. Por ejemplo, la resistividad eléctrica tiene características metálicas a lo largo de la dirección periódica y muestra un comportamiento no metálico en los planos cuasiperiódicos (mire [Poon 92]). (viii) Una baja densidad de estados electrónicos (pseudogap) en la energía de Fermi se observa en muchos cuasicristales [Stadnik 97]. La interpretación de estas propiedades es un gran desafío puesto que la cuasiperiodicidad excluye el uso de conceptos básicos bien establecidos por la invarianza traslacional de materiales periódicos.

La pregunta fundamental de cómo reacciona un electrón ante la presencia de un potencial cuasicristalino es de sumo interés. Es sabido que un electrón se comporta balísticamente (como una onda de Bloch) ante la presencia de un potencial periódico y que el desorden induce al electrón a localizarse. En cuasicristales se habla de una nueva tendencia del electrón hacia un estado crítico, el cual convive con estados extendidos y localizados. Este nuevo carácter del electrón trae como consecuencia sorprendentes e inesperadas propiedades de transporte en cuasicristales. Por ejemplo, (como se mencionó arriba) los cuasicristales con alta calidad estructural, tales como las aleaciones Al-Cu-Fe y Al-Pd-Mn, tienen propiedades de conducción no convencionales. Esto es sorprendente dado que al formar una aleación de metales, resulta que se obtiene un material cuya conductividad eléctrica es varios órdenes de magnitud menor que la de sus elementos constituyentes, por ejemplo sus conductividades pueden ser menores que $150\text{-}200 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (mire [Mayou 93]). Más aún, la conductividad eléctrica se incrementa con el desorden y con la temperatura, que es un comportamiento opuesto al que se presenta en los metales. Otro ejemplo puede ser la termopotencia que tiene valores grandes, puede ser positiva o negativa e incluso puede hacer transiciones de valores negativos a positivos al incrementar la temperatura [Biggs 90, Pierce 93a]. Otros comportamientos inusuales han sido encontrados en otros coeficientes de transporte; por ejemplo, los valores de la conductividad térmica son menores que 10 W/m-K para temperaturas dentro del rango de 2 a 1000 K (para mayores detalles mire [Tritt 01]).

En cierto sentido la propiedad más inesperada en los cuasicristales es la llamada *regla inversa de Matthiessen* [Mayou 93, Madel 00], la cual nos dice que la conductividad eléctrica resultante es la suma de las conductividades debido a cada mecanismo de transporte. Esto es opuesto a lo que sucede con los metales normales donde el incremento de la resistividad debido a varias fuentes de dispersión es aditiva (mire [Ashcroft 76]).

Otro punto importante que hay que notar es el magnetismo que presentan algunos cuasicristales, por ejemplo el sistema Al-Pd-Mn [Stadnik 99, Dolinšek 02] y el cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ [Dolinšek 07] presentan magnetismo intenso y débil, respectivamente. Esto conlleva a que en dichos materiales se presente un mínimo en la conductividad eléctrica. Fenómeno similar que fue observado en la resistividad eléctrica de las aleaciones metálicas con impurezas de metal de transición diluidas donde dependiendo de la concentración del metal de transición se da el efecto Kondo o la interacción RKKY³ (mire [Mizutani 01]).

El interés por emplear cuasicristales para aplicaciones tecnológicas ha ido en aumento en los últimos años. La propiedad más excitante, estudiada tanto experimental [Pope 99, Bilušić 01] como teóricamente [Maciá 00], es que estos materiales son potenciales candidatos para aplicaciones termoeléctricas, debido a la baja conductividad térmica, 1-3 W/m-K a temperatura ambiente, la cual es poco sensitiva a pequeños cambios en la composición química y los altos valores de la termopotencia (por ejemplo, la termopotencia de los cuasicristales $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{24,5}\text{Fe}_{13}$ y $\text{Al}_{70,8}\text{Pd}_{20,9}\text{Mn}_{8,3}$, a $T = 300$ K, es aproximadamente $45 \mu\text{V/K}$ [Pierce 93b] y $85 \mu\text{V/K}$ [Pope 99], respectivamente) así como también su amplio rango de conductividades, $0.01\text{-}10000 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (por ejemplo, el sistema Al-Pd-Re es el más resistivo con una conductividad del orden de $0.01 (\Omega \text{ cm})^{-1}$). Así, ya se encuentran en el mercado sartenes recubiertas con cuasicristales que son, comparadas con sartenes de teflón, más eficientes. Otras propiedades para aplicaciones industriales son su bajo coeficiente de fricción [Dubois 00, Brunet 00], alta dureza [Wolf 01], baja energía superficial [Dubois 00, Belin 00] y buena resistencia al desgaste [Sordelet 98]. Más aún, los cuasicristales son potenciales candidatos para aplicaciones en catálisis [Yoshimura 02].

El objetivo del presente trabajo es analizar la influencia del magnetismo (de los espines en particular) en la conductividad eléctrica del cuasicristal icosaédrico $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ en un régimen de bajas temperaturas (menores que 90 K). Basándonos en la regla inversa de Matthiessen se propone un modelo fenomenológico para la conductividad debido a la contribución de los espines. Comparando los resultados con los datos experimentales (tomados de la Ref. [Dolinšek 07]) se observa que hay un buen acuerdo entre ambos. Más aún, el modelo predice la temperatura a la cual se presenta un mínimo en la conductividad.

El plan de trabajo que seguiremos es el siguiente. En el capítulo 2 se revisan algunos conceptos básicos, tales como las técnicas para medir y calcular la conductividad eléctrica, y la influencia del magnetismo en el transporte electrónico. En el capítulo 3 se presentan las propiedades electrónicas de los cuasicristales, poniendo énfasis en el sólido icosaédrico $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Por ejemplo, se comenta sobre el pseudogap que presentan dichos materiales y se presentan algunos modelos para la conductividad espectral. También se propone un modelo para la conductividad espectral tomando en cuenta la contribución de los espines y se muestran los resultados que este modelo ofrece. En el capítulo 4 se presentan las conclusiones de la tesis.

³ La notación RKKY se refiere a Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida.

Capítulo 2

Conceptos básicos

En este capítulo se discute brevemente como se mide la conductividad eléctrica así como algunos modelos que permiten su cálculo, tales como la teoría de electrones libres, teoría semiclásica, entre otras. Finalmente se presenta un breve repaso del magnetismo y como influye éste en la resistividad eléctrica.

2.1. Técnicas para medir la conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la constante de proporcionalidad entre la densidad de corriente eléctrica \vec{j} que fluye a lo largo de la muestra y el campo eléctrico externo \vec{E} que promueve el flujo de los transportadores de carga:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (2.1)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Ohm.

La constante de proporcionalidad en la Ec. (2.1); es decir, la conductividad eléctrica, se define como la capacidad que tiene un material para conducir la corriente eléctrica.

La conductividad eléctrica se obtiene de la inversa de la resistividad eléctrica, la cual ésta se mide típicamente por el método de cuatro puntas: dos contactos para medir la corriente y otros dos para la medida del voltaje (ver figura 2.1), otro método usual de medida de resistividad eléctrica es el de Van der Pauw, en el que la muestra puede ser de forma arbitraria (aunque homogénea en composición y espesor) y los contactos se pueden tomar en cualquier punto del contorno. La única restricción es que la muestra ha de ser delgada. La principal ventaja del método de cuatro puntas es que nos permite eliminar el efecto de las resistencias de los cables y contactos en la lectura de la diferencia de potencial sobre la muestra.

En el caso más simple, teniendo una muestra homogénea e isotrópica, y además en forma de paralelepípedo (mire figura 2.1), el cálculo de la resistividad eléctrica está dado por:

$$\rho = R \frac{LC}{d}, \quad (2.2)$$

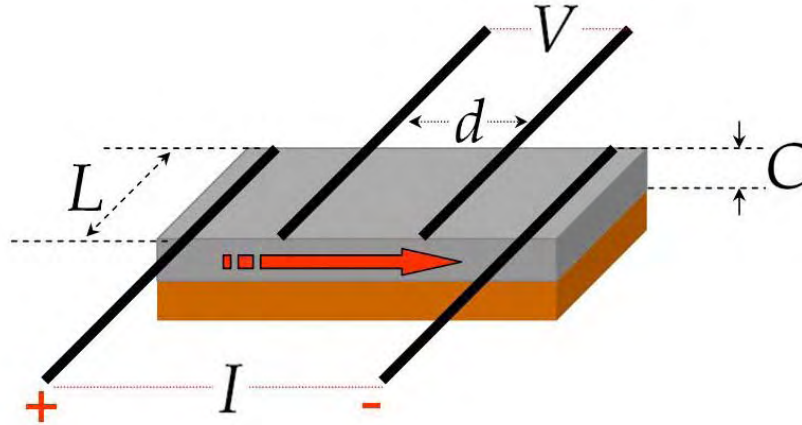


Figura 2.1: Configuración convencional de los contactos para medir la resistividad eléctrica de una muestra en la forma de un paralelepípedo. I corresponde a la corriente de entrada y V voltaje de respuesta.

donde R representa la resistencia eléctrica y es obtenida de la ley de Ohm ¹, $R = V/I$. En general, este método exige que la distancia entre los extremos, por donde pasa la corriente, sea suficientemente grande en relación a d para que así la corriente sea homogénea en la región central (d), donde se mide el voltaje.

En lo que sigue, discutimos varios modelos para calcular la conductividad eléctrica.

2.2. Modelos para el cálculo de la conductividad eléctrica

En esta sección tratamos con diferentes modelos para calcular la conductividad (o resistividad) eléctrica bajo el enfoque de diferentes puntos de vista. Modelos tales como la teoría de electrones libres, teoría semiclásica de la conductividad eléctrica y el formalismo de Kubo-Greenwood.

2.2.1. Teoría de los electrones libres

i) Modelo de Drude

En los comienzos del siglo XX, con posterioridad al descubrimiento del electrón, fueron numerosos los investigadores que trataron de explicar la conductividad eléctrica de los metales basándose en el movimiento de los electrones de conducción casi libres. Entre ellos puede citarse los trabajos de P. Drude, en 1902, y H. A. Lorentz, en 1909. Ellos suponían que el transporte de carga se llevaba a cabo mediante un movimiento de electrones a través de un gas clásico de los

¹ Si tenemos un material homogéneo e isotrópico la Ec. (2.1) se convierte en $R = V/I$.

mismos (mire [Mott 36]). Drude propuso un modelo que consiguió varios éxitos, especialmente la deducción de la forma de la ley de Ohm y de la relación entre la conductividad eléctrica y térmica (razón de Wiedemann – Franz, descubierta en 1853 (mire [Ziman 63])). No obstante, la teoría de Drude falla a la hora de explicar la capacidad térmica [Ashcroft 76] y la susceptibilidad magnética de los electrones de conducción.

En su modelo Drude asume que los electrones libres obedecen la estadística de Maxwell-Boltzmann y además hace algunas suposiciones [Ashcroft 76], tales como:

- La interacción de un electrón con los otros (electrones) y con los iones es despreciable. El desprecio de las interacciones electrón-electrón y electrón-ión es conocido como las aproximaciones de electrones independientes y electrones libres, respectivamente.
- Las colisiones son eventos instantáneos que abruptamente alteran la velocidad de un electrón.
- Un electrón experimenta una colisión con una *probabilidad por unidad de tiempo* $1/\tau$ (τ -tiempo de relajación). Esto significa que la *probabilidad* de que un electrón sufra una colisión en algún intervalo de tiempo infinitesimal dt es dt/τ , además τ *se considera independiente de la posición y velocidad*.
- Los electrones alcanzan el equilibrio térmico con su vecindad sólo a través de las colisiones.

Bajo el enfoque de Drude la conductividad eléctrica es expresada como [Ashcroft 76]

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad (2.3)$$

donde n es el número de electrones por unidad de volumen, e carga del electrón, τ tiempo de relajación y m la masa del electrón.

La Ec. (2.3) nos dice que la conductividad eléctrica de un material depende sólo de dicho material y no; por ejemplo, de la forma del conductor.

Como se mencionó anteriormente el modelo de Drude no puede explicar propiedades como la capacidad térmica ni la susceptibilidad magnética de los electrones de conducción, entre otras. En el caso de los metales, estas limitaciones no se deben a la aproximación de electrones libres, sino que son más bien debidas al empleo de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann.

ii) Modelo de Sommerfeld para un metal

Después que Pauli formulara el principio de exclusión fue necesario tomarlo en cuenta para describir los estados electrónicos de los átomos. Sommerfeld aplicó el principio de exclusión de Pauli al gas de electrones libres y resuelve las anomalías térmicas del modelo de Drude.

- El modelo de Sommerfeld no es más que el modelo de gas de electrones de Drude sólo con la modificación de que la distribución de velocidades electrónicas es tomada por la función de distribución de Fermi-Dirac (que toma en cuenta el principio de exclusión) en lugar de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann (mire [Ashcroft 76]).

Sin embargo, el modelo de Sommerfeld aunque utiliza la ecuación de Schrödinger, con un potencial constante (igual a cero para la aproximación de electrones libres), no puede explicar satisfactoriamente la diferencia entre metales y aislantes ni el hecho que algunos materiales tienen coeficiente de Hall positivo, entre otros (para mayores detalles mire [Ashcroft 76]). Para explicar estas dificultades se introduce la teoría semiclásica.

2.2.2. Teoría semiclásica de la conductividad eléctrica

La teoría de Bloch extiende la teoría de electrones libres en equilibrio térmico de Sommerfeld al caso en el que se considera un potencial periódico (no constante).

- En este enfoque se utiliza la aproximación del tiempo de relajación (mire [Ashcroft 76]) y se continúa asumiendo que un electrón experimenta una colisión en un intervalo de tiempo infinitesimal dt con probabilidad dt/τ , pero ahora permitiendo la posibilidad que las colisiones dependan de la posición, \vec{r} , vector de onda, \vec{k} , e índice de banda, n , del electrón: $\tau = \tau_n(\vec{r}, \vec{k})$.

Bajo la aproximación del tiempo de relajación y utilizando las ecuaciones de transporte de Boltzmann el tensor ² de conductividad eléctrica se expresa como [Ashcroft 76]

$$\sigma = e^2 \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \tau(\varepsilon(\vec{k})) \vec{v}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \left\{ -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right\}_{\varepsilon=\varepsilon(\vec{k})}, \quad (2.4)$$

donde $\vec{v}(\vec{k})$ es la velocidad media de un electrón en un nivel con vector de onda \vec{k} y f es la función de distribución de Fermi-Dirac.

La Ec. (2.4) nos dice que para un material anisotrópico la conductividad eléctrica es un tensor; es decir, una matriz, esto es debido a que para una estructura cristalina general la densidad de corriente eléctrica \vec{j} no necesariamente es paralela al campo eléctrico externo \vec{E} (mire Ec. (2.1)). Pero cuando tenemos un material isotrópico el tensor de conductividad eléctrica se reduce a un tensor diagonal cuyos elementos de la diagonal principal están dados por la Ec. (2.3) (para mayores detalles mire [Ashcroft 76]).

Por otro lado, la Ec. (2.4) se puede reescribir ³ como [Ashcroft 76]

$$\sigma = \int \hat{\sigma}(\varepsilon) \left\{ -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon, \quad (2.5)$$

donde

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = e^2 \tau(\varepsilon) \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k})) \vec{v}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \quad (2.6)$$

² En realidad es una matriz cuadrada de orden 3x3.

³ Teniendo en cuenta que $\int \tau(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k})) d\varepsilon = \tau(\varepsilon(\vec{k}))$.

es conocida como la **conductividad espectral**. Debemos notar que $\hat{\sigma}(\varepsilon)$ (mire Ec. (2.5)) contiene las características más relevantes del material bajo estudio (es decir, es intrínseca del material) puesto que, el término entre llaves, $-\partial f/\partial\varepsilon$, es conocido.

La Ec. (2.6) se puede reescribir como

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = 2e^2 \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k})) \left[\tau(\varepsilon) \vec{v}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \right] \quad (2.7)$$

$$= 2e^2 \left\{ \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k})) \right\} \langle \tau v^2 \rangle \quad (2.8)$$

que en forma compacta esta expresada por

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = 2 \frac{e^2}{\Omega} \hat{n}(\varepsilon) \hat{D}(\varepsilon). \quad (2.9)$$

La Ec. (2.9) se conoce comúnmente como **la relación de Einstein**, donde

$$\hat{n}(\varepsilon) = \Omega \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k})) \quad (2.10)$$

es la densidad de estados electrónicos, DOS, Ω es el volumen del sistema y

$$\hat{D}(\varepsilon) = \langle \tau v^2 \rangle \quad (2.11)$$

es la difusividad electrónica ($\langle \rangle$ expresa el promedio sobre todos los \vec{k} con energía ε).

Más adelante se presentarán algunos modelos para la conductividad espectral.

2.2.3. Fórmula de Kubo-Greenwood

Las expresiones para la conductividad eléctrica obtenidas anteriormente no son válidas cuando los procesos de dispersión son fuertes y la trayectoria libre promedio de los electrones de conducción llega a ser del orden de la distancia atómica (mire por ejemplo [Mott 93, Mizutani 01]). Esto significa, que el electrón no tiene comportamiento balístico (como una onda de Bloch) y la suposición de una sola dispersión falla. Por otro lado, la fórmula de Kubo-Greenwood [Kubo 57, Greenwood 58] nos permite calcular la conductividad eléctrica dentro del marco de la teoría de respuesta lineal. Ésta teoría en términos generales se puede expresar como: de la ley de Ohm tenemos $\vec{j} = \sigma(\vec{E})\vec{E}$, donde en general σ depende del campo eléctrico externo \vec{E} , $\sigma(\vec{E}) = \sigma_0 + \sigma_1\vec{E} + \sigma_2\vec{E}^2 + \dots$. Si se considera un campo eléctrico débil, se tiene: $\sigma(\vec{E}) \approx \sigma_0$ y esto es lo que se conoce, en términos generales, como la teoría de respuesta lineal (para mayores detalles mire [Mahan 90]).

La fórmula de Kubo-Greenwood a diferencia de la fórmula de Boltzmann (Ec. (2.4)) no hace ninguna suposición con respecto al carácter (localizado o no) de los estados. Además, esta

fórmula toma en cuenta la dispersión múltiple y describe correctamente los efectos de hibridización con los orbitales d -atómicos en las propiedades de la conductividad. En resumen, la fórmula de Kubo-Greenwood proporciona un tratamiento mecánico cuántico de la conductividad eléctrica dentro de la aproximación de una partícula (es decir, en la aproximación de electrones independientes). Así dentro del formalismo de Kubo-Greenwood, la conductividad eléctrica se expresa por medio de la Ec. 2.5

$$\sigma = \int \hat{\sigma}(\varepsilon) \left\{ -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon,$$

y la conductividad espectral está dada por [Kubo 57, Greenwood 58]

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = 2 \frac{\pi \hbar e^2}{\Omega} \sum_{i,j} |\langle i|v|j \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \delta(\varepsilon - \varepsilon_j), \quad (2.12)$$

donde $|i\rangle$ es la función de onda electrónica con el autovalor de energía ε_i . El factor 2 considera ambas componentes de espín, Ω es el volumen del sistema y v es el operador velocidad.

Por otra parte, estudios experimentales de la resistividad eléctrica en cuasicristales muestran que estos exhiben peculiares comportamientos que aún no están completamente comprendidos [Poon 92, Rapp 99]. Las resistividades a 4 K son del orden $\sim 100 - 500 \mu\Omega\text{cm}$ para cuasicristales metaestables desordenados, Al-Mg-(Ag/Cu) (mire [Poon 92]), $\sim 800 \mu\Omega\text{cm}$ para el primer cuasicristal icosaédrico (i) estable descubierto Al-Cu-Li (mire [Poon 92]) y $\sim (1 - 3) \times 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ para los cuasicristales icosaédricos termodinámicamente estables y estructuralmente perfectos, tales como i-Al-Cu-(Fe/Ru) y i-Al-Pd-Mn (por ejemplo, $10000 \mu\Omega\text{cm}$ para $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ [Klein 91] y $30000 \mu\Omega\text{cm}$ para $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ [Biggs 90]). Estos valores son extremadamente altos para materiales que contienen $\sim 60 - 70$ at. % de elementos metálicos (comúnmente Al). En comparación, los metales amorfos tienen resistividades de menos de $100 \mu\Omega\text{cm}$, y los metales cristalinos alcanzan resistividades de unos pocos $\mu\Omega\text{cm}$, debido a los defectos o fonones (mire [Mizutani 01]). Además la resistividad eléctrica del cuasicristal incrementa al disminuir los defectos por tratamiento térmico (es decir, cuanto más perfecto, estructuralmente, sea el cuasicristal éste tendrá mayor resistividad eléctrica en comparación a los que tienen defectos) [Janot 94]. Por ejemplo, la resistividad eléctrica, a 4 K de $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ incrementa de $5500 \mu\Omega\text{cm}$ a $7500 \mu\Omega\text{cm}$ por mejoramiento estructural [Berger 94]. Más aún, la resistividad eléctrica decrece cuando aumenta la temperatura que es contrario a lo que se espera en metales. Por ejemplo, la razón de resistividades, $\rho(4 \text{ K})/\rho(300 \text{ K})$, para el cuasicristal $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ es 4 [Biggs 90].

Una propiedad interesante, encontrada experimentalmente, es que la conductividad eléctrica *bulk*⁴ de cuasicristales [Mayou 93] y de las películas finas [Madel 00] siguen una regla inversa de Matthiessen

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \Delta\sigma(T), \quad (2.13)$$

⁴ Palabra en inglés que indica volumen para distinguir a la superficie.

donde σ_0 depende sólo de la muestra (es decir, de la composición y calidad estructural de la muestra) a $T = 0$ K y $\Delta\sigma(T)$ es un término universal (tal como lo mencionan Mayou y colaboradores [Mayou 93]). Es importante notar que la regla inversa de Matthiessen es contraria a la de los metales donde se tiene una regla correspondiente para la resistividad, $\rho(T) = \rho_0 + \Delta\rho(T)$ (mire [Ashcroft 76]). La regla de Matthiessen (Matthiessen, 1862) nos dice que la resistividad eléctrica resultante en la presencia de varios mecanismos de dispersión, por ejemplo, la dispersión de los electrones por los fonones o impurezas, es simplemente la suma de las resistividades debido a cada tipo de dispersión separadamente, es decir, como si cada uno estuviera actuando sólo en la ausencia de los otros (mire [Ziman 62]). **Fenomenológicamente la regla inversa de Matthiessen, válida para cuasicristales, se puede expresar como en la ecuación (2.13), la cual nos dice que la conductividad eléctrica resultante es la suma de las conductividades debido a cada mecanismo de transporte.**

En el presente trabajo se analiza, bajo el enfoque de la regla inversa de Matthiessen, la influencia del espín electrónico⁵ en la conductividad eléctrica. Así la conductividad eléctrica total se puede expresar como la suma de dos términos independientes

$$\sigma(T) = \sigma_{dia}(T) + \sigma_{spin}(T), \quad (2.14)$$

donde $\sigma_{dia}(T)$ es la conductividad eléctrica debido sólo al transporte de carga eléctrica y $\sigma_{spin}(T)$ es la conductividad eléctrica debido sólo a la influencia del espín electrónico. Es por esto que en la siguiente sección se hace un repaso breve del magnetismo y su relación con la conductividad (o resistividad) eléctrica.

2.3. Magnetismo

El magnetismo es inseparable de la mecánica cuántica, ya que un sistema puramente clásico en equilibrio térmico no puede poseer momento magnético incluso en un campo magnético (para una deducción formal de esto ver [Hernando 01]). El momento magnético de un átomo libre tiene tres orígenes principales: el espín que afecta a los electrones, el momento angular orbital alrededor del núcleo y el cambio del momento orbital producido por la aplicación de un campo magnético. Así el momento magnético del átomo será el vector suma de todos los momentos electrónicos y del núcleo, y de ello surgen dos posibilidades:

1. El momento de todos los electrones están distribuidos al azar tal que ellos se cancelan uno a uno, y el átomo como un todo no tiene momento magnético neto. A las sustancias compuestas de átomos de este tipo se les llama diamagnéticas.
2. La cancelación de los momentos electrónicos es solamente parcial y el átomo tiene un momento magnético neto. A las sustancias compuestas de átomos de este tipo se les llama para-, ferro-, ferri- o antiferromagnéticas.

⁵ No se considera la contribución del espín nuclear debido a que dicha contribución es mucho menor con respecto a la del espín electrónico.

A continuación se describe brevemente las diversas clases de magnetismo que presentan los materiales ⁶ de acuerdo al orden magnético que dichos materiales presenten.

2.3.1. Orden magnético

Según el orden magnético las clases de magnetismo son:

Diamagnetismo

Una sustancia es diamagnética si el campo magnético, que se le aplica a dicha sustancia, induce un momento magnético que se opone al campo aplicado. Generalmente las sustancias son diamagnéticas cuando los átomos constituyentes presentan capas electrónicas llenas. Por ejemplo, los gases nobles He, Ne, Ar, . . . , que tienen capas electrónicas llenas, son todos diamagnéticos; los gases poliatómicos, tales como H₂, N₂, . . . , debido al proceso de formación de la molécula usualmente tienen capas electrónicas llenas; por eso no tienen momento magnético neto por molécula. Lo mismo sucede con el sólido iónico NaCl que presenta diamagnetismo al no tener momento magnético.

Paramagnetismo

Las sustancias paramagnéticas poseen momentos magnéticos intrínsecos tal que éstos están distribuidos aleatoriamente en todo el sólido. Así, cuando se aplica un campo magnético a la sustancia, estos momentos se alinean paralelamente al campo externo (como se puede apreciar en la figura 2.2). Ésto comúnmente se presenta en las sustancias cuyos átomos constituyentes presentan capas electrónicas incompletas. Por ejemplo, el átomo de sodio que tiene la capa *s* incompleta es paramagnético. Lo mismo ocurre con el óxido nítrico gaseoso (NO).

⁶ Para una descripción simple y detallada de dia-, para- y ferromagnetismo mire [Feynman 72].

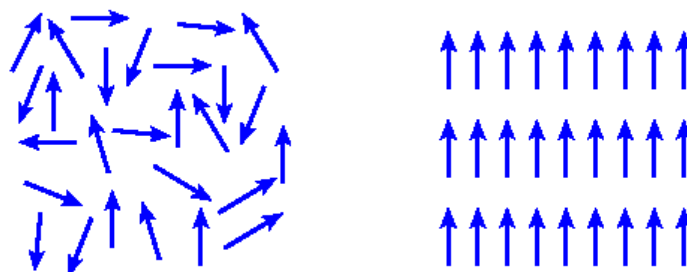


Figura 2.2: Los momentos magnéticos están distribuidos al azar (imagen de la izquierda), y cuando se le aplica un campo magnético estos momentos se alinean paralelamente al campo externo (imagen de la derecha).

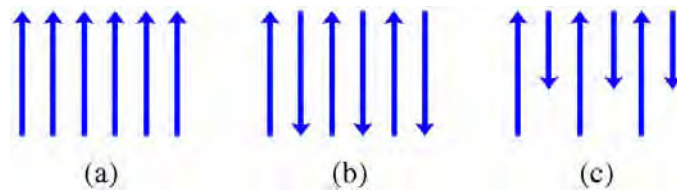


Figura 2.3: Disposición de los momentos magnéticos para materiales ferro- (a), antiferro- (b) y ferrimagnéticos (c).

Ferromagnetismo

Un cuerpo ferromagnético posee un momento magnético espontáneo incluso en ausencia de campo magnético. Esto sugiere que los espines electrónicos y los momentos magnéticos están dispuestos de una manera regular (mire figura 2.3.a).

Antiferromagnetismo

La estructura antiferromagnética corresponde a un alineamiento de los momentos según una dirección pero que alterna su sentido según nos desplazamos en la dirección perpendicular a una familia de planos cristalográficos, es decir, los momentos magnéticos vecinos se alinean antiparalelamente todos con la misma magnitud tal que éstos se cancelan mutuamente (como se puede apreciar en la figura 2.3.b). Estas estructuras se caracterizan por una compensación exacta del momento al sumarse la contribución de las dos subredes, por lo que estos materiales no presentan imanación espontánea.

Ferrimagnetismo

Los momentos magnéticos vecinos se alinean antiparalelamente pero no con la misma magnitud, es decir, son antiferromagnéticos no compensados (mire figura 2.3.c).

2.3.2. Interacciones magnéticas

A continuación consideramos los diferentes tipos de interacciones magnéticas que permiten a los momentos magnéticos en un sólido interactuar unos con otros y producir en algunos materiales un orden magnético de largo alcance.

Interacción dipolar magnética

En todo sistema magnético está siempre presente una interacción entre momentos magnéticos llamada interacción dipolar magnética. Dos dipolos magnéticos clásicos \vec{m}_1 y \vec{m}_2 separados por

\vec{r} tienen una energía igual a

$$\varepsilon = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (2.15)$$

que depende de su separación y de su grado de alineamiento mutuo. Estimando el orden de magnitud de este efecto para $|\vec{m}_{1,2}| \approx 1\mu_B$ (\sim un magnetón de Bohr) y $r \approx 1\text{\AA}$ obtenemos $\approx 10^{-23}$ J que es equivalente a 1 K en temperatura⁷. Como sabemos, para muchos materiales el orden magnético persiste a temperaturas altas (del orden de 1000 K para algunos materiales), entonces la interacción dipolar magnética es muy débil para ser la principal protagonista de este ordenamiento magnético, por tanto tenemos que considerar otras interacciones alternativas.

Interacción de intercambio

Las interacciones de intercambio son nada más que interacciones coulombianas entre fermiones y surgen debido a que cargas del mismo signo gastan energía cuando ellas se acercan y guardan energía cuando ellas se alejan. Este mecanismo fue primeramente evidenciado por Heitler y London en su tratamiento de la molécula de hidrógeno [Heitler y London (1927)], que puede ser resumida en un modelo simple de dos electrones. La función de onda conjunta tiene que ser antisimétrica porque los electrones son fermiones. Luego una parte de la función de onda correspondiente al espín es un estado singlete $S = 0$ (antisimétrico) cuando su parte espacial es simétrica, o un estado tripleto de espín $S = 1$ (simétrico) cuando su parte espacial es antisimétrica. Considerando la ecuación de Schrödinger para las dos partículas, obtenemos energías diferentes para cada uno de estos estados, ε_s para el estado singlete y ε_t para un estado tripleto. Como $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = -\frac{3}{4}$ para un estado singlete mientras que $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{4}$ para un estado tripleto, entonces podemos presentar la energía total como

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{4}(\varepsilon_s + 3\varepsilon_t) - (\varepsilon_s - \varepsilon_t)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (2.16)$$

Esto es la suma de un término constante y un término que depende del espín. La integral de intercambio J se define como

$$J = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_t}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{\mathcal{H}} \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.17)$$

donde $\psi_a(\vec{r}_2)$ y $\psi_b(\vec{r}_1)$ son los estados del primer y segundo electrón respectivamente, y por eso el término dependiente del espín en el hamiltoniano puede escribirse como

$$\hat{\mathcal{H}}_{spin} = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (2.18)$$

W. Heisenberg propuso un modelo para generalizar este hamiltoniano a un sistema de muchos cuerpos, el cual se presenta a continuación

$$\hat{\mathcal{H}}_{spin} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.19)$$

⁷ Esta equivalencia se obtiene dividiendo ε entre k_B

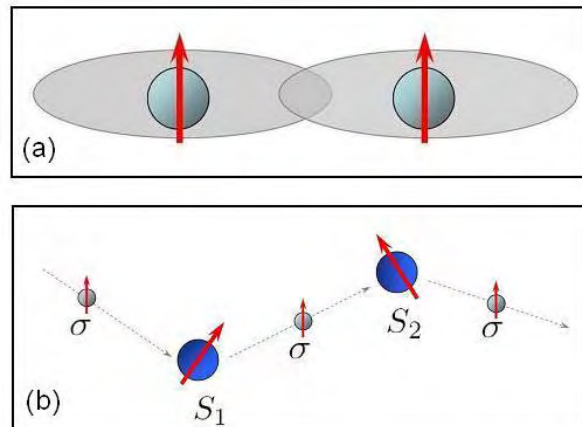


Figura 2.4: Ilustración esquemática del (a) intercambio directo, en que los iones magnéticos interactúan debido al solapamiento de sus distribuciones de carga y (b) intercambio indirecto, en que en la ausencia de solapamiento una interacción magnética, entre los momentos magnéticos S_1 y S_2 , es mediada por interacciones con los espines, σ , de los electrones de conducción.

el factor 2 se ha omitido por que la sumatoria incluye cada par de espín dos veces.

El cálculo de la integral de intercambio puede ser complicada en general, pero aquí se mencionan algunas características generales. Primero, si los dos electrones están en el mismo átomo, la integral de intercambio es usualmente positiva. Esto estabiliza el estado tripleto y asegura un estado espacial antisimétrico que minimiza la repulsión de Coulomb entre los dos electrones manteniéndolos alejados, además esto es consistente con la primera regla de Hund. Pero cuando los dos electrones están situados en átomos vecinos la integral de intercambio es negativa y esto favorece al estado singlete (antisimétrico).

A continuación se mencionan dos tipos de intercambio.

A) Intercambio directo

Se conoce como intercambio directo cuando los electrones en átomos magnéticos vecinos interactúan vía una interacción de intercambio. Se dice que es directo porque la interacción de intercambio procede sin la necesidad de un intermediario, como se puede ver en la figura 2.4.a.

B) Intercambio indirecto

En metales la interacción de intercambio entre iones magnéticos puede ser mediada por los electrones de conducción. Un momento magnético de espín localizado polariza los electrones de conducción, que a su vez interactúan con otros espines localizados, transfiriendo, de ese modo, la información (interacción) a una distancia r . La interacción de intercambio es

así indirecta por qué no envuelve acoplamientos directos entre los momentos magnéticos, como podemos ver en la figura 2.4.b.

2.3.3. Influencia del magnetismo en el transporte electrónico

Los fenómenos de transporte se hacen fascinantes cuando el sistema en estudio es llevado a bajas temperaturas. En esta situación la dispersión producida por los fonones disminuye considerablemente, abriendo camino a otros mecanismos de dispersión, tal como la dispersión producida por las impurezas magnéticas. Entre ellos se puede nombrar la interacción Kondo, incrementando el proceso de dispersión, y la interacción $RKKY$ ⁸ disminuyendo el mismo.

Dispersión por impurezas magnéticas

Los fenómenos de transporte más interesantes, envolviendo impurezas magnéticas, son el efecto Kondo y la interacción $RKKY$. Ellos afectan el comportamiento eléctrico (en la resistividad eléctrica) y magnético (en la susceptibilidad magnética) de un metal, presentándose generalmente a bajas temperaturas. Como se sabe, la conductividad eléctrica en una red cristalina perfecta esta influenciada por los fonones que son generados por las vibraciones de la red. Por tanto, a $T = 0$ K, no existen fonones, y en esta situación la conductividad eléctrica es considerada infinita ($\rho \rightarrow 0$), y como los electrones no sufren dispersiones, en consecuencia, aquel sistema ideal se comportaría como si no tuviese disipación de corriente. En un sistema real, donde existen defectos de la red e impurezas, la dispersión de los electrones de conducción es influenciada por los fonones, por los defectos de la red e impurezas. A bajas temperaturas ($T \rightarrow 0$ K), donde existen pocos fonones, la contribución de los defectos de la red a la resistividad eléctrica se satura en un valor constante (ρ_0 , conocido como resistividad eléctrica residual). En esta situación la dispersión causada por las impurezas sería el mecanismo dominante en la resistividad eléctrica, generando asimismo interacciones magnéticas, tales como la interacción indirecta $RKKY$ e interacción directa Kondo.

i) Interacción $RKKY$

Esta interacción es del tipo [Grosso 05]

$$J_{RKKY} = W \frac{J^2}{\varepsilon_F} \frac{\cos(2k_F r + \varphi_0)}{r^3}, \quad (2.20)$$

donde W es una constante, ε_F es la energía de Fermi, k_F es la constante de Boltzmann, r la distancia entre los momentos magnéticos y φ_0 es una constante de fase.

En esta ecuación vemos que la interacción $RKKY$ es oscilatoria y, dependiendo de la separación r entre los momentos magnéticos (ver figura 2.5), el signo de J_{RKKY} puede ser positivo o negativo. Por tanto, la interacción de orden magnético puede ser ferromagnética ($J_{RKKY} > 0$) o antiferromagnética ($J_{RKKY} < 0$).

⁸ La notación $RKKY$ se refiere a Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida.

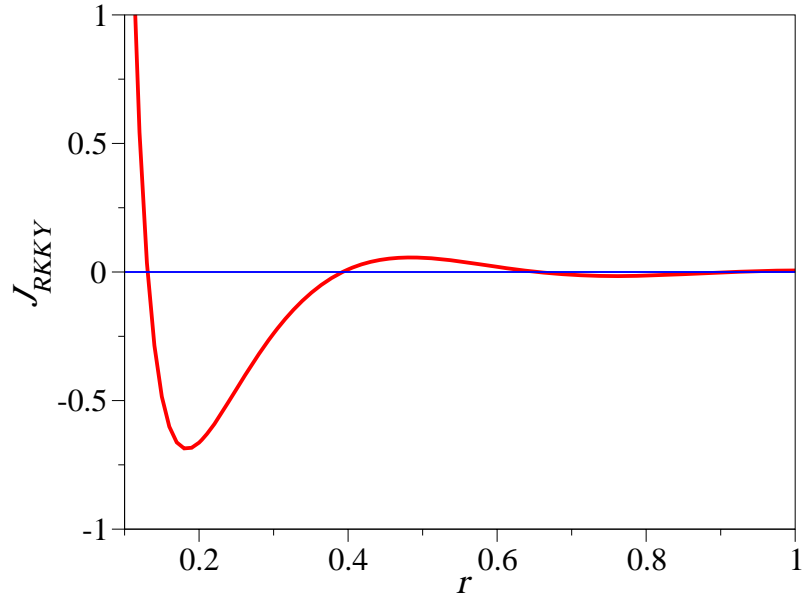


Figura 2.5: Simulación de la función J_{RKKY} (mire Ec. (2.20)) para valores arbitrarios de los parámetros W , J , ε_F y φ_0 .

Por otro lado, de la ecuación (2.20) vemos que cuando la separación r entre los momentos magnéticos es grande, es decir, si el sistema es muy diluido, la interacción $RKKY$ es casi despreciable; en consecuencia esto dá paso a otro tipo de interacción, tal como la interacción Kondo que a continuación se describe.

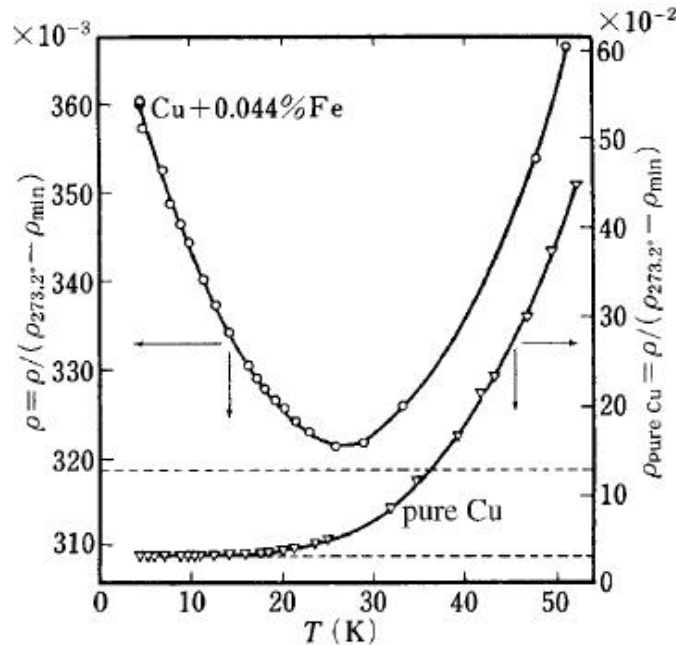


Figura 2.6: Dependencia de la temperatura de la resistividad eléctrica para cobre (Cu) puro y Cu conteniendo impurezas de hierro (0.044 % Fe). Figura tomada de [Ziman 62], pag. 345.

ii) Interacción Kondo

Por el año 1930 era bien conocido que en metales la resistividad eléctrica disminuye cuando decrece la temperatura para saturarse en cierto valor ρ_0 , pero en algunas aleaciones; por ejemplo impureza de metal de transición (Fe, Co) en una matriz de metal noble (Cu, Au, Ag), éste efecto no fue observado. Fue así que en sus investigaciones, Meissner y Voigt observaron que la resistividad eléctrica de la aleación Cu-Fe se incrementa cuando se disminuye la temperatura, presentándose así un mínimo en la resistividad eléctrica (mire [Ziman 62]). Una representación de esto puede verse en la figura 2.6. Esta anomalía en la resistividad eléctrica fue conocida desde entonces como fenómeno de resistencia mínima. Posteriormente a esto se presentaron numerosos intentos para explicar satisfactoriamente este efecto y fue recién en 1964, cuando J. Kondo [Kondo 64], basado en el modelo de interacción $s-d$ para aleaciones magnéticas diluidas (en este modelo se asume que ya existe un momento magnético local asociado con un espín S que es acoplado via una interacción de intercambio J con los electrones de conducción), muestra, usando teoría de perturbaciones de tercer orden en el acoplamiento J , que esta interacción conduce a dispersiones singulares de los electrones de conducción cerca del nivel de Fermi y a una contribución $\log T$ a la resistividad eléctrica. En resumen, Kondo obtiene una relación para la

resistividad eléctrica debido a la interacción $s-d$, que esta dada por

$$\rho_{spin} = c \rho_0 \pi^2 [\hat{n}(\varepsilon_F)]^2 J^2 S(S+1) \left[1 + 4J \hat{n}(\varepsilon_F) \log \frac{k_B T}{N} \right], \quad (2.21)$$

donde c es la concentración de la impureza y $\hat{n}(\varepsilon_F)$ es la densidad de estados electrónicos en la energía de Fermi ε_F en una banda de ancho $2N$.

El término $\log T$ incrementa la resistividad eléctrica a bajas temperaturas para un acoplamiento antiferromagnético y cuando este término es incluido con la contribución de los fonones a la resistividad eléctrica es suficiente para explicar la resistencia eléctrica mínima observada. Por eso, la resistividad eléctrica total en aleaciones magnéticas diluidas se puede expresar como

$$\rho = \rho_0 + AT^5 + B \log T, \quad (2.22)$$

donde ρ_0 es la resistividad eléctrica residual y, A y B son constantes. Además, la ecuación (2.22) conduce a un mínimo en la resistividad eléctrica a la temperatura $T_{\min} = (|B|/5A)^{1/5}$.

Este fenómeno es conocido ahora como efecto Kondo.

Cabe mencionar también que de acuerdo a la concentración de la impureza se puede dar la interacción RKKY o Kondo. En la figura 2.7 se puede observar que conforme aumenta el % Fe va desapareciendo el mínimo en la resistividad eléctrica para dar paso a un máximo en la misma.

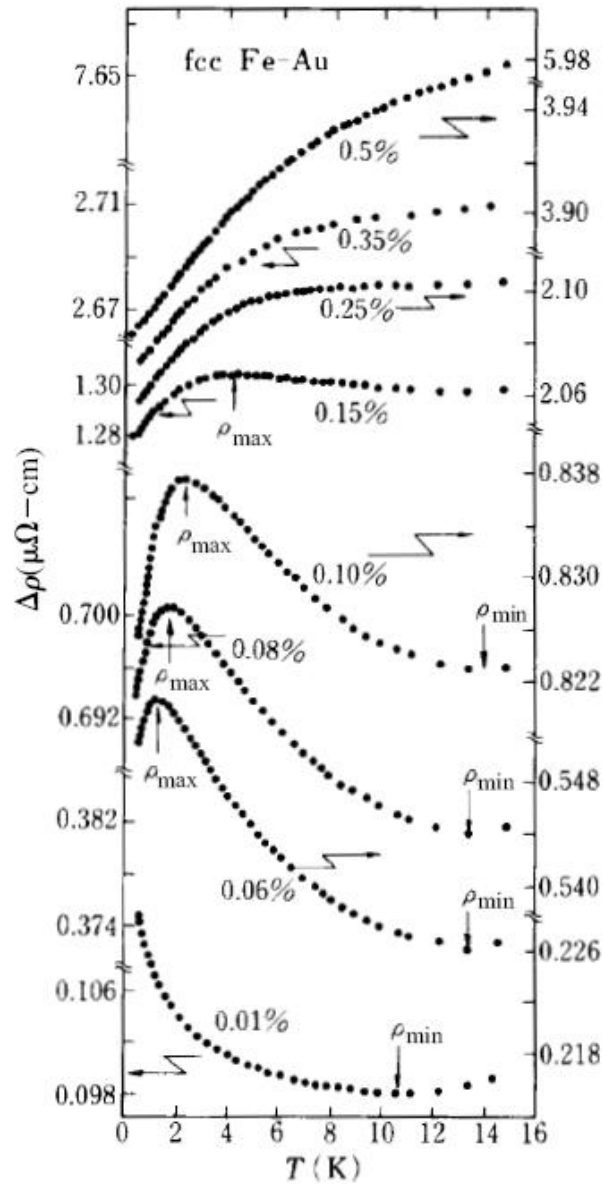


Figura 2.7: Dependencia de la temperatura de la resistividad eléctrica para aleaciones fcc Fe-Au. Las concentraciones son dadas en % Fe. $\Delta\rho$ es la resistividad eléctrica de la impureza, definida como $\rho_{\text{aleac}} - \rho_{\text{Au}}$. Figura tomada de [Mizutani 01], pag. 421.

Capítulo 3

Propiedades electrónicas de i-Al-Cu-Fe

Las características particulares de la densidad de estados electrónicos determinan el transporte electrónico en un sistema dado. En efecto, si uno supone que la difusividad electrónica no cambia con la energía y usando la relación de Einstein, Ec. (2.9), las características de la densidad de estados electrónicos alrededor de la energía de Fermi pueden extrapolarse a la conductividad espectral y de ahí a las propiedades de transporte; por ejemplo, para el caso de la conductividad eléctrica (lo cual se discute más abajo) ¹. En este sentido, para entender las anomalías de la conductividad eléctrica de los cuasicristales es necesario conocer el comportamiento de la densidad de estados electrónicos alrededor de la energía de Fermi. En lo que sigue se revisa las características de la densidad de estados electrónicos y las consecuencias que se producen debidas a ellas en la conductividad eléctrica de los materiales cuasicristalinos. También se presentan los modelos para la conductividad espectral en estos sistemas.

3.1. Pseudogap en la densidad de estados electrónicos

Los cuasicristales presentan altas resistividades relativo a la de los metales, estos valores son del orden de $\sim 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ (para cuasicristales icosaédricos que son estructuralmente perfectos y termodinámicamente estables). Por ejemplo, para los sistemas Al-Cu-(Fe/Ru) sus resistividades son muy cercanas a la de los semiconductores amorfos. Esto es sorprendente dado que al formarse una aleación de elementos metálicos, resulta que se obtiene un material cuya resistividad es varios órdenes de magnitud mayor que la de sus elementos constituyentes. De la relación de Einstein (mire Ec. (2.9)), tenemos que la conductividad espectral es proporcional al producto de la difusividad electrónica y la densidad de estados electrónicos. Si suponemos que la difusividad no cambia con la energía, entonces la baja conductividad eléctrica se podría deber a que la densidad de estados electrónicos debería ser muy bajo (pseudogap) o nulo (gap) alrededor de la energía de Fermi (es decir, existen pocos electrones o ninguno en la energía de Fermi). Estudios experimentales (de tunelaje [Davydov 96] y de fotoemisión [Stadnik 97]) y teóricos

¹ Un tratamiento de este tipo fue llevado a cabo por M. Yaro [Yaro 07] para estudiar las diferencias entre los sistemas cristalinos, cuasicristalinos y amorfos.

(mediante cálculos *ab-initio*, es decir bajo primeros principios empleando el método LMTO² [Fujiwara 89, Fujiwara 91, Trambly 95]) han revelado que dicha característica existe en todos los cuasicristales; es decir, estos presentan un pseudogap del orden de ~ 1 eV en la energía de Fermi. Un fenómeno similar asociado a cambios de fase estructural, había sido documentado décadas atrás en diversas aleaciones metálicas. Allí se había notado que estos cambios ocurren cuando el número promedio de electrones por átomo está alrededor de $1.6 e/a$; a esto se le conoce como regla Hume-Rothery (mire [Mizutani 01]). Los cuasicristales siguen también dicha regla. Lo importante de esto es que apunta a un mecanismo de estabilización; es decir, estos sistemas son fases estabilizadas electrónicamente. Lo cual significa que de la interacción entre la superficie de Fermi y la zona Jones (generalización de la zona de Brillouin para materiales no cristalinos) resulta un mínimo en la densidad de estados electrónicos (pseudogap) en la energía de Fermi.

Por otro lado, los cuasicristales que tienen metal de transición activo³ (Mn, Fe, Co, entre otros) presentan adicionalmente un pseudogap fino alrededor de la energía de Fermi del orden de ~ 100 meV. Esto es un resultado de un efecto combinado de la interacción entre la superficie de Fermi y la zona Jones (efecto Hume-Rothery) y de la hibridización de los orbitales *sp* de Al con los orbitales *d* del metal de transición activo⁴ (mire [Trambly 95]). Esto conlleva a que los cuasicristales que tienen metal de transición activo tienen mayores resistividades (por ejemplo, del orden de $\sim 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ en Al-Cu-Fe y Al-Pd-Mn) con respecto a aquellos que tienen metal de transición pasivo (por ejemplo, de $\sim 800 \mu\Omega\text{cm}$ en Al-Cu-Li) o aquellos que no tienen metal de transición. Puesto que los materiales cuasicristalinos tienen orden de largo alcance y no presentan simetría de traslación (como en el caso de los cristales) no pueden ser tratados por los tres primeros modelos presentados en la sección 2.2. Esto nos lleva a emplear un modelo alternativo para el cálculo de la conductividad eléctrica en los sistemas cuasicristalinos. En particular estudiamos el sistema cuasicristalino Al-Cu-Fe debido a que es estable y es el más estudiado tanto teórica como experimentalmente. Más aún, se considera que la composición nominal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ representa la composición icosaédrica ideal [Dolinšek 07]. **En nuestro estudio de la conductividad eléctrica del sistema Al-Cu-Fe nos basamos en la regla inversa de Matthiessen (Ec. (2.13)) para analizar la influencia del espín electrónico en la conductividad eléctrica de dicho material.** Debido a que este sistema es el más estudiado nuestros resultados podrán ser contrastados con resultados experimentales. En la siguiente sección se presenta algunos modelos para la conductividad espectral.

3.2. Conductividad espectral

De la ecuación (2.5) vemos que la única cantidad relevante del material es la conductividad espectral, $\hat{\sigma}(\varepsilon)$. Así, si se conoce $\hat{\sigma}(\varepsilon)$, está se reemplaza en la ecuación (2.5) y entonces se obtiene la conductividad eléctrica del material. Este procedimiento fue utilizado (entre otros)

² Siglas de las palabras en inglés linear muffin-tin orbitals.

³ Se llama metal de transición pasivo o activo a aquellos metales de transición, que tienen el orbital *d* lleno o parcialmente lleno respectivamente.

⁴ En lo sucesivo se tratará como hibridización *sp-d*.

por Enderby y Barnes proponiendo modelos de $\hat{\sigma}(\varepsilon)$ para semiconductores líquidos, Ec. (A.3) [Enderby 90, Enderby 96]) y para estudiar la transición metal-aislante en semiconductores líquidos, Ec. (A.10) [Enderby 94]. Igualmente Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 05] propusieron un modelo de $\hat{\sigma}(\varepsilon)$ para aleaciones metálicas complejas en el sistema Al-Pd-Mn, Ec. (A.15). En el apéndice A se muestra los cálculos detallados para obtener la conductividad eléctrica de dichos materiales. Como se podrá notar, la ecuación (2.5) es muy potente para el cálculo de la conductividad eléctrica de diferentes sistemas. Para el caso de los cuasicristales, Landauro y Solbrig [Landauro 00] propusieron un modelo para la conductividad espectral ⁵. A continuación se describe este modelo.

3.2.1. Modelo para la conductividad eléctrica debido sólo al transporte de carga eléctrica

Landauro y Solbrig [Landauro 00] propusieron un modelo de la conductividad espectral para cuasicristales. El modelo que ellos propusieron considera sólo el transporte de carga eléctrica y no toma en cuenta la influencia del espín electrónico en la conductividad espectral. **En lo que sigue, al modelo que Landauro y Solbrig propusieron lo llamaremos modelo diamagnético.** Dicho modelo está dado por la inversa de la suma de dos lorentzianas,

$$\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon) = B \left\{ \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_1}{(\varepsilon - \delta_1)^2 + \gamma_1^2} + \alpha \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_2}{(\varepsilon - \delta_2)^2 + \gamma_2^2} \right\}^{-1}. \quad (3.1)$$

Cada lorentziana esta caracterizada por su altura, $1/(\pi\gamma_i)$, y su posición, δ_i , con respecto a la energía de Fermi y α es un factor de peso entre las lorentzianas. Así las dos lorentzianas simulan dos pseudogaps en la conductividad espectral (mire figura 3.1): un pseudogap ancho (el primer término) debido al efecto Hume-Rothery y un pseudogap fino (angosto) debido al efecto de hibridización *sp-d*. Note que si no hubiera metal de transición en el cuasicristal ($\alpha = 0$, es decir no hay hibridización) la primera lorentziana sería suficiente para describir a este material.

A continuación se reproduce el procedimiento seguido por Landauro, Maciá y Solbrig [Landauro 03] para obtener una expresión analítica para la conductividad eléctrica de estos materiales. Para ello procedemos como sigue (mire el Apéndice A.4.1 para mayores detalles): (i) introducimos la variable $x = \beta(\varepsilon - \mu)$ con $\beta = (k_B T)^{-1}$. Así, la conductividad espectral $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon) \equiv \hat{\sigma}_{dia}(x)$, Ec. (3.1), puede expresarse como

$$\hat{\sigma}_{dia}(x) = c_0 P_4(x) / P_2(x), \quad (3.2)$$

con $c_0 = \pi B (\gamma_1 + \alpha \gamma_2)^{-1}$, y los polinomios $P_i(x)$ son definidos en dicho apéndice. (ii) Si empleamos una serie de Taylor de $P_2^{-1}(x)$ alrededor de la energía de Fermi ⁶, ε_F , entonces una forma polinomial de $\hat{\sigma}_{dia}(x)$ es obtenida y el coeficiente cinético diamagnético, Ec. (A.22), puede ser integrado término por término. La serie se trunco después de mantener los cuatro o seis

⁵ En la referencia [Landauro 02] se pueden encontrar otros modelos propuestos, pero el más aceptable fue el modelo dado por Landauro y Solbrig [Landauro 00].

⁶ Es decir, alrededor de $x_0 = \beta(\varepsilon_F - \mu)$.

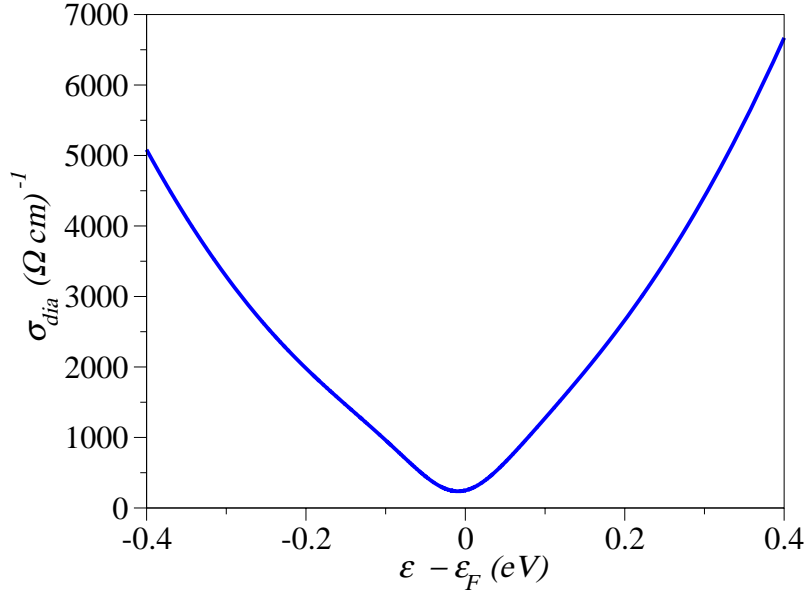


Figura 3.1: Representación gráfica de la conductividad espectral diamagnética (mire Ec. (3.1)). Los valores de los parámetros usados son los mismos que usaron Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07]; además estos valores se muestran en la primera fila (originales) del cuadro 3.1.

primeros términos. Estas aproximaciones aquí se llaman la aproximación cero (AC) y uno (AU), respectivamente. (iii) Finalmente, para simplificar el resultado se tomó $\mu \simeq \varepsilon_F$. En resumen, considerando la AU, se obtiene para la conductividad eléctrica

$$\sigma_{dia}(T) = \sigma_0[1 + \xi_2 b T^2 + \xi_4 b^2 T^4 + (g_1 \xi_4 - g_2 \xi_3) b^3 T^6]. \quad (3.3)$$

De acuerdo a esta expresión, el factor σ_0 que aparece en la Ec. (3.3) puede ser interpretado físicamente como la conductividad eléctrica residual del sistema en el límite de temperatura cero. La fórmula para la conductividad eléctrica de cuasicristales dado por la Ec. (3.3) está en buen acuerdo con los resultados experimentales como fue reportado en [Landauro 03] para el sólido icosaédrico policuasicristalino y para películas finas cuasicristalinas [Landauro 04] de la fase $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$.

Por otra parte, la aplicación del modelo de la conductividad espectral dado por la Ec. (3.1) da buenos resultados en diferentes sistemas afines al cuasicristal [Landauro 01]. Por ejemplo, en sólidos cuasicristalinos i-Al-Cu-Fe, para películas finas de las fases amorfas y cuasicristalinas de Al-Cu-Fe [Madel 00, Häussler 03], para aleaciones amorfas y cuasicristalinas de $\text{TM}_x\text{Al}_{100-x}$ ⁷ [Barzola 07], para el cuasicristal policristalino i- $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ [Smiljanić 07] y para el cuasicristal monocristalino i- $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ [Smiljanić 07, Dolinšek 07]. También se aplicó la ecuación (3.1) para otros sistemas cuasicristalinos; tales como, para el sólido icosaédrico [Landauro 02] y

⁷ TM son las iniciales de Transition Metal, que significa Metal de Transición.

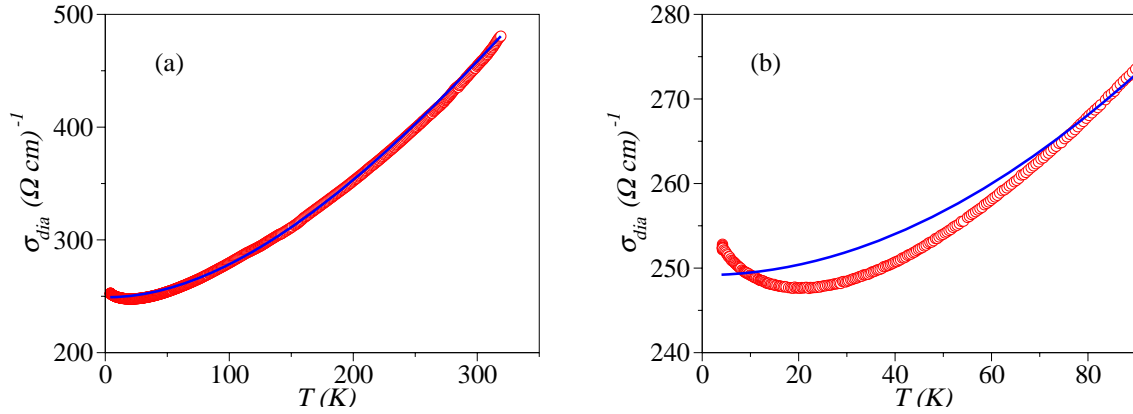


Figura 3.2: (a) Conductividad eléctrica diamagnética dependiente de la temperatura para el cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$, donde la curva en azul es obtenida mediante integración numérica de la Ec. (2.5) con la conductividad espectral dada por $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon)$ (Ec. (3.1)) y la curva trazada en círculos (roja) son los valores experimentales (tomados de la Ref. [Dolinšek 07]), y (b) es una ampliación de la figura (a) pero en el intervalo de temperaturas entre 0-90 K. Los valores de los parámetros para $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon)$ son los mismos valores que usaron Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07].

para películas finas [Häussler 03] de la fase Al-Pd-Re, y para los sólidos $i\text{-Al}_{65+x}\text{Cu}_{20-x}\text{Ru}_{15}$ ($x = 0, 3$) [Landauro 02].

Como se observa, el modelo de conductividad espectral dado por la Ec. (3.1) es consistente con los datos experimentales para un amplio número de materiales cuasicristalinos. Pero en cuasicristales que presentan magnetismo, tales como el sistema Al-Pd-Mn [Stadnik 99, Dolinšek 02], en los cuasicristales $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$ y $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ [Stadnik 99], y en el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ [Dolinšek 07], hay un desacuerdo a bajas temperaturas (por ejemplo, $T < 90$ K, para el caso de $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$) debido a que se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica (mire figura 3.2).

En la figura 3.2 se presenta la conductividad eléctrica dependiente de la temperatura para el cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ ⁸. Se puede ver en dicha figura que se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica, que se atribuye al magnetismo débil que presenta dicha muestra (tal como lo mencionan Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07]). **Precisamente el objetivo del presente trabajo es analizar éste desacuerdo con los valores experimentales. Basándonos en la regla inversa de Matthiessen (Ec. 2.13) se propone un modelo para la conductividad debido a la contribución del espín electrónico.** Esté modelo se describe en la siguiente subsección.

⁸ Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07] utilizando el método de cuatro puntas obtienen los valores experimentales para la conductividad eléctrica del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$.

3.2.2. Modelo para la conductividad eléctrica considerando sólo la contribución del espín electrónico

De la figura 3.2.b vemos que se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica a la temperatura, $T_{\min}^{\text{exp}} \simeq 21$ K (donde T_{\min}^{exp} representa la temperatura experimental a la cual se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica). **Esto nos dice que a temperaturas menores que T_{\min}^{exp} la conductividad eléctrica comienza a aumentar.** De la relación de Einstein (Ec. (2.9)) sabemos que la conductividad espectral es proporcional al producto de la difusividad electrónica y la densidad de estados electrónicos. **Suponiendo que la difusividad electrónica no cambia con la energía, como se mencionó en la sección 3.1, entonces para que aumente la conductividad eléctrica la densidad de estados electrónicos, y por consiguiente la conductividad espectral, deben aumentar alrededor de la energía de Fermi.**

Por otra parte, la conductividad espectral diamagnética (Ec. (3.1)) se describe a través de dos lorentzianas que simulan dos pseudogaps alrededor de la energía de Fermi (mire figura 3.1), la primera debido al efecto Hume-Rothery y la segunda debido al efecto de hibridización $sp-d$ (como se mencionó líneas arriba). Entonces, un aumento en la conductividad espectral alrededor de la energía de Fermi puede ser del tipo de una campana. **Así, empleando la regla inversa de Matthiessen (Ec. (2.13)) se propone un modelo fenomenológico del tipo gaussiano para la conductividad espectral por parte del espín electrónico;** es decir,

$$\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon) = D \exp \left\{ - \left[(\varepsilon - \varepsilon_F) / \nu \right]^2 \right\}, \quad (3.4)$$

donde D corresponde a la contribución del espín electrónico a la conductividad eléctrica para $T = 0$ K y ν (con unidades de energía) se espera que sea proporcional a la integral de intercambio

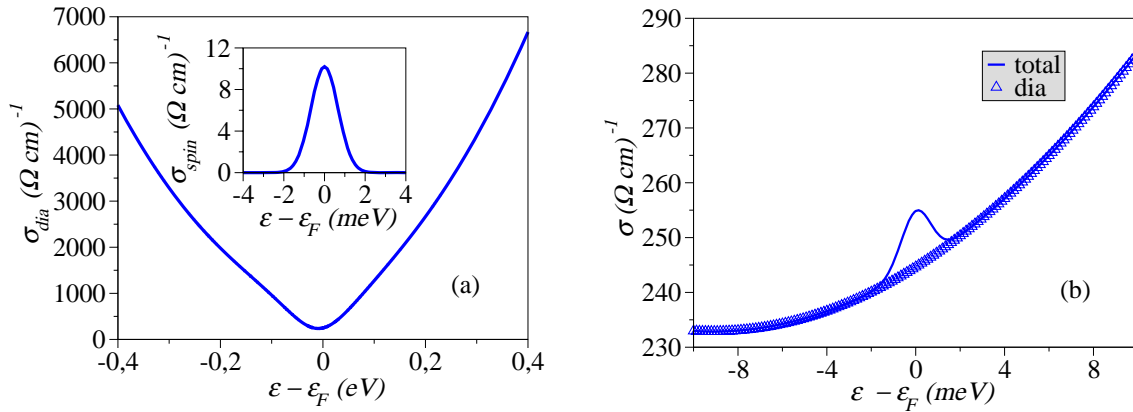


Figura 3.3: (a) Representación gráfica de las conductividades espectrales diamagnética, $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon)$, y por parte del espín electrónico, $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$ (gráfica interna), y (b) representa la suma de dichas conductividades espectrales. En esta última figura se hace una comparación con la contribución diamagnética (curva en triángulos). Los valores de los parámetros usados para obtener estas gráficas se muestran en la segunda fila (modificados) del cuadro 3.1.

J (ver subsección 2.3.2) para dar cuenta del efecto magnético. $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$ **sumada con $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon)$ nos proporcionan un aumento en la conductividad espectral total tal como se esperaba y aprecia en la figura 3.3.**

Con este modelo para $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$, Ec. (3.4), se puede obtener una relación para la conductividad eléctrica por parte del espín electrónico por medio de la ecuación

$$\sigma_{spin}(T) = \int d\varepsilon \hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon) \left\{ -\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right\}, \quad (3.5)$$

para lo cual en la Ec. (2.5) se ha reemplazado $\hat{\sigma}(\varepsilon)$ por $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$. Debido a que se cree que este fenómeno es un efecto tipo Kondo para cuasicristales, se espera obtener una relación similar a la de Ec. (2.21), para así dar una interpretación física a los parámetros D y ν . Este cálculo escapa del objetivo del presente trabajo y lo dejamos para un trabajo posterior.

Alternativamente, la Ec. (3.5) puede escribirse como

$$\sigma_{spin}(T) = \frac{D}{4} \int e^{-\left(\frac{x}{\eta}\right)^2} \text{sech}^2(x/2) dx, \quad (3.6)$$

donde $x = \beta(\varepsilon - \varepsilon_F)$ con $\beta = (k_B T)^{-1}$, y $\eta = \beta\nu$. La integración de la Ec. (3.6) puede realizarse tanto analítica como numéricamente. Comparando ambos resultados se determina la ventana de fiabilidad de los resultados analíticos.

La integración analítica de la ecuación (3.6) se realizó siguiendo dos caminos alternativos los cuales se presentan como caso I y II en el apéndice A.4.2. Vale la pena mencionar que en ambos casos se aproxima $\mu \simeq \varepsilon_F$. A continuación se describe brevemente dichos casos. Para el primer caso (caso I) se procede como sigue: (i) se expande en serie de Taylor el término $\exp[-(x/\eta)^2]$ alrededor de $x_0 = 0$ (válido para $x/\eta < 1$, es decir, $(\varepsilon - \varepsilon_F) < \nu$), (ii) después de una integración término por término se obtiene la expresión dada por

$$\sigma_{spin}(T) = D \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{\nu} \right)^2 + \frac{7\pi^4}{30} \left(\frac{k_B T}{\nu} \right)^4 - \frac{31\pi^6}{126} \left(\frac{k_B T}{\nu} \right)^6 + \dots \right\}. \quad (3.7)$$

En la figura 3.4 se muestra el trazo de la expansión (Ec. (3.7)), considerando los primeros términos, con los valores del resultado numérico (integración numérica de la Ec. (3.6)). Al comparar estas gráficas se observa que esta aproximación no es válida, puesto que no se observa convergencia al considerar dos, tres y más términos en la expansión para $\sigma_{spin}(T)$. Más aún, esta divergencia es principalmente debido a que, incluso para temperaturas menores que 3 K, se viola la condición que se impone para realizar la expansión $(\varepsilon - \varepsilon_F) < \nu$.

Para el segundo caso (caso II) se reemplaza el término $\text{sech}^2(x/2)$ por $d[2 \tanh(x/2)]/dx$ en la Ec. (3.6), y después de una integración por partes se obtiene

$$\sigma_{spin}(T) = \frac{D}{\eta^2} \int x e^{-\left(\frac{x}{\eta}\right)^2} \tanh(x/2) dx.$$

Luego se expande en serie de Taylor el término $\tanh(x/2)$ de esta ecuación alrededor de $x_0 = 0$ (válido para $|\frac{x}{2}| < \frac{\pi}{2}$, es decir, $|\varepsilon - \varepsilon_F| < \pi k_B T_{\min}^{\text{val}}$, donde T_{\min}^{val} **representa la temperatura**

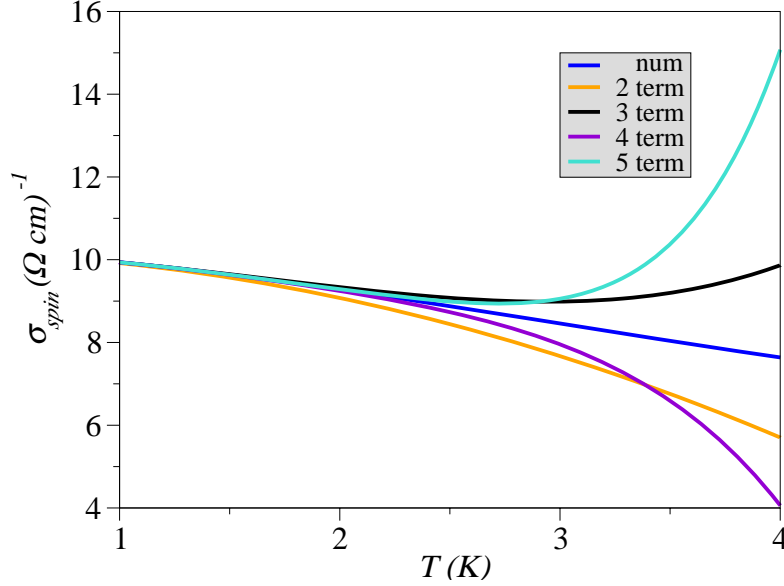


Figura 3.4: Conductividad eléctrica por parte del espín electrónico dependiente de la temperatura, donde la curva de color azul es obtenida mediante integración numérica de la Ec. (3.6) y las otras curvas son obtenidas realizando el trazo de la Ec. (3.7) considerando dos (anaranjado), tres (negro), cuatro (morado) y cinco (turquesa) términos en la expansión. Los valores de los parámetros son $D = 10.2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $\nu = 0.943 \text{ meV}$.

mínima de validez de esta aproximación). Después de una integración término por término se obtiene la relación dada por

$$\sigma_{spin}(T) = \frac{D\sqrt{\pi}}{4} \left\{ \frac{\nu}{k_B T} - \frac{1}{8} \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \frac{1}{32} \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5 - \frac{17}{1536} \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^7 + \dots \right\}. \quad (3.8)$$

En la figura 3.5 se muestra el trazo de la expansión (Ec. (3.8)), considerando los primeros términos, con los valores del resultado numérico (integración numérica de la Ec. (3.6)). Al comparar estas gráficas se observa que **esta aproximación es válida para temperaturas mayores que $T_{\min}^{\text{val}} = 8 \text{ K}$** . Más aún, **las curvas convergen al trazo de los tres primeros términos**. Así, en lo sucesivo consideraremos sólo esos términos; es decir

$$\sigma_{spin}(T) \simeq \frac{D\sqrt{\pi}}{4} \left\{ \frac{\nu}{k_B T} - \frac{1}{8} \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \frac{1}{32} \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5 \right\}. \quad (3.9)$$

Por otro lado, se sabe que la AC para $\sigma_{dia}(T)$ (Ec. (3.3)), tal como se menciona en la Ref. [Landauro 03], es válida hasta temperaturas de $\sim 150 \text{ K}$. Puesto que el objetivo del presente trabajo es analizar el desacuerdo que existe en la conductividad eléctrica entre los cálculos

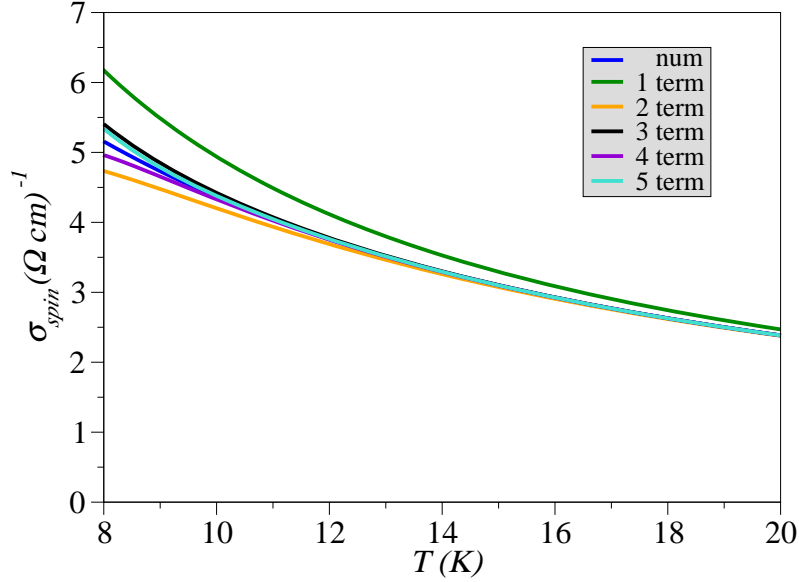


Figura 3.5: Conductividad eléctrica por parte del espín electrónico dependiente de la temperatura, donde la curva de color azul es obtenida mediante integración numérica de la Ec. (3.6) y las otras curvas son obtenidas realizando el trazo de la Ec. (3.8) considerando un (verde), dos (anaranjado), tres (negro), cuatro (morado) y cinco (turquesa) términos en la expansión. Los valores de los parámetros son $D = 10.2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $\nu = 0.943 \text{ meV}$.

numéricos y los datos experimentales para temperaturas menores que 90 K la AC es suficiente; es decir,

$$\sigma_{dia}(T) \simeq \sigma_0[1 + \xi_2 b T^2 + \xi_4 b^2 T^4]. \quad (3.10)$$

Si sumamos la Ec. (3.10) con la Ec. (3.9) se obtiene **la expresión analítica para la conductividad eléctrica total**

$$\sigma(T) \simeq \sigma_0[1 + \xi_2 b T^2 + \xi_4 b^2 T^4] + \frac{D\sqrt{\pi}}{4} \left\{ \frac{\nu}{k_B T} - \frac{1}{8} \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \frac{1}{32} \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5 \right\}, \quad (3.11)$$

donde los tres primeros términos corresponden a la contribución diamagnética y los tres restantes a la contribución de los espines. En la figura 3.6 se muestra un trazo de esta ecuación con los datos experimentales (valores tomados de la Ref. [Dolinšek 07]) y con la integración numérica de la Ec. (2.5) con $\hat{\sigma}(\varepsilon)$ dado por la suma de $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon)$ y $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$; es decir, la integración numérica de la Ec. (3.12)

$$\sigma(T) = \int \left[\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon) + \hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon) \right] \left\{ -\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon. \quad (3.12)$$

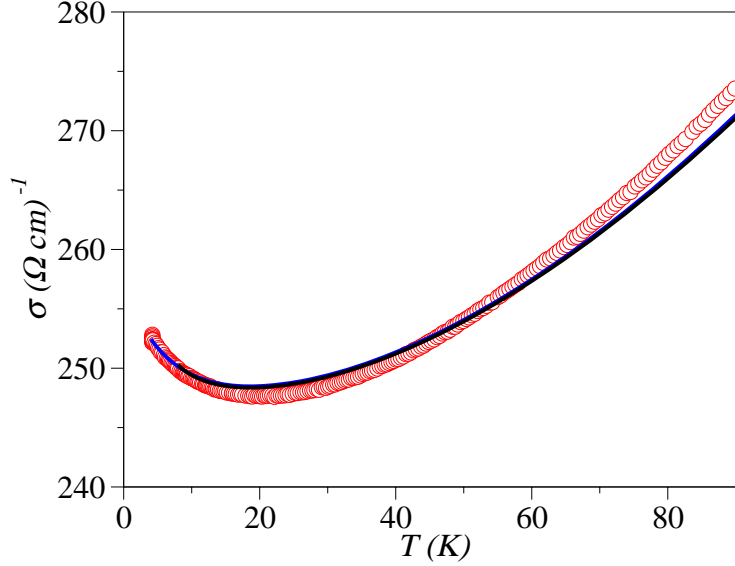


Figura 3.6: Conductividad eléctrica total dependiente de la temperatura, donde la curva en azul es obtenida mediante integración numérica de la Ec. (3.12), la curva trazada en círculos (roja) son los valores experimentales (tomados de la Ref. [Dolinšek 07]) y la curva de color negro es obtenida al trazar la expresión analítica para dicha conductividad, Ec. (3.11). Los valores de los parámetros usados se muestran en la segunda fila del cuadro 3.1.

En ella se puede observar el buen acuerdo que hay con las medidas experimentales y cálculos numéricos. Para hacer mejor la concordancia se modificaron ligeramente algunos valores de los parámetros para $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon)$ dados por Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07] (mire cuadro 3.1). Los valores de los parámetros D y ν para el modelo de $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$ se muestran en el cuadro 3.1.

Cuadro 3.1: Valores de los parámetros para el modelo de $\hat{\sigma}_{dia}(\varepsilon)$ y $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$, para el caso del cuasicristal monocristalino i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃.

	B ($\Omega \text{ cm eV}$) ⁻¹	δ_1 (meV)	γ_1 (meV)	α	δ_2 (meV)	γ_2 (meV)	D ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	ν (meV)
Originales	2551.02	-43	241	1.13	-9	38	-	-
Modificados	2518.89	-43	241	1.14	-9	38	10.2	0.943

Como se observa de la Ec. (3.11), la contribución de los espines a la conductividad total presenta una divergencia a temperaturas próximas a cero. Para salvar esta divergencia la apro-

ximación para $\sigma_{spin}(T)$ es válida para temperaturas mayores que $T_{\min}^{\text{val}} = 8$ K (tal como se mencionó líneas arriba).

Otro punto importante de este modelo es que nos permite predecir la temperatura a la cual se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica. En el Apéndice B se presentan los cálculos detallados para obtener esta temperatura analítica, T_{\min}^{analit} . Dicha relación está dada por

$$T_{\min}^{\text{analit}} = \left\{ \frac{3}{8} \frac{\epsilon \nu}{k_B^3 \xi_2 \pi^{5/2}} \frac{D}{B} \right\}^{1/3} \quad (3.13)$$

donde ϵ y ξ_2 se definen en el apéndice A.4.1. Esta expresión se escribe explícitamente como

$$T_{\min}^{\text{analit}} = \left\{ \frac{3}{8} \frac{D\nu}{Bk_B^3 \pi^{5/2}} \left[\frac{(\gamma_1 \epsilon_2^2 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^2)^3}{(\gamma_1 \epsilon_2^2 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^2)(\gamma_1 \epsilon_2^4 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^4) - 4\alpha \gamma_1 \gamma_2 (\tilde{\delta}_1 \epsilon_2^2 - \tilde{\delta}_2 \epsilon_1^2)^2} \right] \right\}^{1/3} \quad (3.14)$$

con

$$\epsilon_i^2 = \gamma_i^2 + \tilde{\delta}_i^2, \quad \tilde{\delta}_i = \delta_i - \mu, \quad i = 1, 2,$$

donde al reemplazar los valores de los parámetros dados por el cuadro 3.1 obtenemos la **temperatura analítica** $T_{\min}^{\text{analit}} \simeq 19.4$ K la cual se encuentra dentro del rango de validez en comparación con la **temperatura experimental**, $T_{\min}^{\text{exp}} = 21$ K. Cabe mencionar también que la curva para $\sigma(T)$ obtenida mediante integración numérica de la Ec. (3.12) presenta un mínimo a la temperatura $T_{\min}^{\text{num}} = 19$ K (donde T_{\min}^{num} representa la **temperatura numérica**). Un resumen de esto puede verse en el cuadro 3.2. Haciendo una comparación de estas tres temperaturas podemos notar que la expresión dada por la Ec. (3.14) está en buen acuerdo con los datos experimentales tal como puede verse en la figura 3.7.

Cuadro 3.2: Comparación de las temperaturas en la cual ocurre un mínimo en la conductividad.

T_{\min}^{exp}	T_{\min}^{num}	T_{\min}^{analit}
21K	19K	19.4K

Alternativamente a este trabajo, Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 02] se propusieron analizar el origen del mínimo en la conductividad de cuasicristales. Experimentalmente ellos llegan a

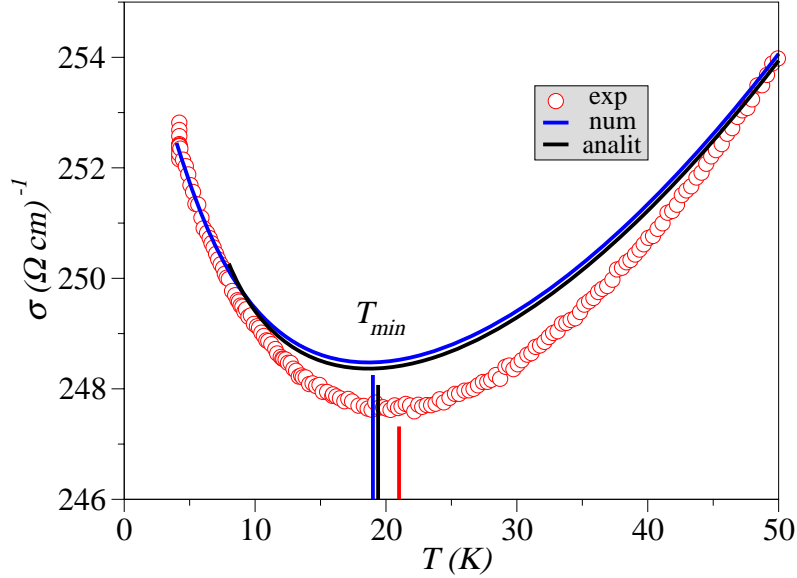


Figura 3.7: Comparación de las temperaturas, dadas en el cuadro 3.2, en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica total.

la conclusión de que este mínimo se debe a un efecto magnético. Además, ellos emplean un modelo para $\hat{\sigma}(\varepsilon)$ propuesto originalmente por Korringa y Gerritsen [Korringa 53] (originalmente desarrollado para metales nobles con impurezas diluidas de metal de transición) dado por

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & , \quad \mu - \varepsilon_1 - \Delta/2 < \varepsilon < \mu - \varepsilon_1 + \Delta/2, \mu + \varepsilon_1 - \Delta/2 < \varepsilon < \mu + \varepsilon_1 + \Delta/2 \\ \sigma_0 & , \quad \text{para otro valor de } \varepsilon, \end{cases} \quad (3.15)$$

donde el significado de los parámetros ε_1 y Δ está dado en la Ref. [Korringa 53]. Con el modelo de la Ec. (3.15) ellos llegan a la siguiente expresión⁹ para la conductividad eléctrica

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left\{ 1 - \left[\tanh\left(\frac{\varepsilon_1 + \Delta/2}{2k_B T}\right) - \tanh\left(\frac{\varepsilon_1 - \Delta/2}{2k_B T}\right) \right] \right\}, \quad (3.16)$$

para lo que se consideró que $\mu \simeq \varepsilon_F = 0$.

Esta ecuación da una descripción cualitativa del mínimo en la conductividad eléctrica, tal como lo mencionan Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 02]. Además el dicho mínimo ocurre a la temperatura $T_{\min} \approx 0,65\varepsilon_1/k_B$. Sin embargo, como se discutió anteriormente no se consideran efectos importantes como Hume-Rothery e hibridización *sp-d* lo cual si es considerado en el presente trabajo.

⁹ La Ec. (3.16) se obtiene luego de reemplazar la Ec. (3.15) en la Ec. (2.5) y de realizar las respectivas integrações.

Capítulo 4

Conclusiones y perspectivas

Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se analizó la influencia del espín electrónico en la conductividad eléctrica de cuasicristales icosaédricos. Basándonos en la regla inversa de Matthiessen, Ec. (2.13), se propuso un modelo para $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$, Ec. (3.4). De hecho considerando dicha influencia en la conductividad eléctrica se puede explicar consistentemente el mínimo en la misma (mire figura 3.6), el cual se da a la temperatura T_{min}^{analit} , Ec. (3.14). Por ejemplo, en el caso del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ la temperatura analítica es $T_{min}^{analit} = 19.4$ K, que comparada con el valor experimental $T_{min}^{exp} = 21$ K se encuentra en buen acuerdo (mire cuadro 3.2).

Cabe mencionar también que si D fuera igual a cero, es decir si se desprecia la contribución de espines en la conductividad eléctrica, no se observaría un mínimo en la misma (mire Ec. (3.14)) y la contribución diamagnética sería suficiente para describir la conductividad eléctrica de dicho material. Ello sucede, por ejemplo, en las películas cuasicristalinas en la composición nominal $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ [Landauro 04] y en los sistemas Al-Pd-Re [Häussler 03] y Al-Cu-Fe [Madel 00].

Como se mencionó en el capítulo anterior ya existía un modelo para la conductividad eléctrica, Ec. (3.16), propuesto por Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 02], que explica cualitativamente el mínimo en la conductividad eléctrica. Pero en el modelo propuesto por Dolinšek y colaboradores no se consideran los efectos Hume-Rothery e hibridización de los orbitales sp de Aluminio y d del metal de transición, que contrariamente al modelo propuesto en el presente trabajo sí se toman en cuenta estos efectos además de darle uso a la regla inversa de Matthiessen, la cual nos dice que la conductividad total es la suma de las contribuciones diamagnética (tomando en cuenta los efectos Hume-Rothery e hibridización $sp-d$) y de espines.

Finalmente, la técnica que se presentó para calcular la conductividad eléctrica a través de la Ec. (2.5) es muy potente puesto que si se conociera $\hat{\sigma}(\varepsilon)$ para cualquier modelo realista de algún material se podría hallar la conductividad eléctrica del mismo. Es así que este procedimiento ha sido empleado previamente para el caso de semiconductores líquidos [Enderby 90, Enderby 96] y aleaciones metálicas complejas en el sistema Al-Pd-Mn [Dolinšek 05] (mire apéndice A para otros ejemplos).

Perspectivas

A continuación se comenta algunas cuestiones que permanecen abiertas y que pueden ser materia de discusión para un trabajo posterior.

El modelo que se propuso para $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$ puede ser reemplazado por otros modelos que sean del tipo de una campana, por ejemplo: $(\varepsilon - \mu) = \text{constante}$, $\text{sech}(\varepsilon - \mu)$, $\text{sen}(\varepsilon - \mu)/(\varepsilon - \mu)$, entre otros. Quizás con alguno de estos modelos se pueda llegar a un buen acuerdo con los datos experimentales a temperaturas menores que $T_{\min}^{\text{val}} = 8 \text{ K}$ (que es el límite para el modelo propuesto).

Se espera dar una interpretación física a los parámetros D y ν del modelo para $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$, tal que ν sea proporcional a la integral de intercambio J para así relacionarlo directamente con el efecto Kondo.

Similarmente a lo que se hizo para el caso de la conductividad eléctrica, con el modelo propuesto para $\hat{\sigma}_{spin}(\varepsilon)$, se podrían hallar las expresiones analíticas para otros coeficientes de transporte, por ejemplo la termopotencia, conductividad térmica y coeficiente Hall.

Apéndice A

Modelos para la conductividad espectral

En lo que sigue se halla la conductividad eléctrica de algunos sistemas tales como: semiconductores líquidos, transición metal-aislante, aleaciones metálicas complejas en el sistema Al-Pd-Mn y cuasicristales. Esto se hace utilizando la Ec. (2.5) con los modelos de conductividad espectral, $\hat{\sigma}(\varepsilon)$, dados para dichos sistemas.

De la ecuación (2.5) tenemos que la conductividad eléctrica se expresa como

$$\sigma(T) = \int d\varepsilon \hat{\sigma}(\varepsilon) \left\{ -\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right\},$$

donde $f(\varepsilon, \mu, T) = \{1 + [\exp(\varepsilon - \mu)/k_B T]\}^{-1}$ es la función distribución de Fermi-Dirac y $\hat{\sigma}(\varepsilon)$ es la conductividad espectral. Si desarrollamos el término entre llaves se obtiene la siguiente expresión

$$\sigma(T) = \int dx \hat{\sigma}(x) \left\{ \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} \right\} = \frac{1}{4} \int \hat{\sigma}(x) \operatorname{sech}^2\left(\frac{x}{2}\right) dx, \quad (\text{A.1})$$

donde se ha introducido la variable

$$x = \beta(\varepsilon - \mu) \quad (\text{A.2})$$

con $\beta = (k_B T)^{-1}$ y k_B es la constante de Boltzmann. A continuación se dan los modelos para $\hat{\sigma}(\varepsilon)$ de algunos sistemas y luego se halla la conductividad eléctrica de los mismos.

A.1. Semiconductores líquidos

Para el caso de semiconductores líquidos Enderby y Barnes [Enderby 90, Enderby 96] propusieron un modelo de conductividad espectral para dichos materiales. Esto está dado por la

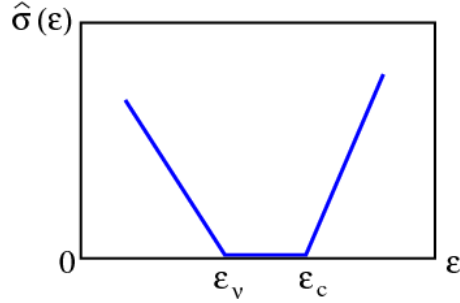


Figura A.1: Representación gráfica de la conductividad espectral dada por la Ec. (A.3).

siguiente expresión

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = \begin{cases} \alpha_v (\varepsilon_v - \varepsilon), & \varepsilon \leq \varepsilon_v \\ 0, & \varepsilon_v \leq \varepsilon \leq \varepsilon_c \\ \alpha_c (\varepsilon - \varepsilon_c), & \varepsilon_c \leq \varepsilon \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

donde ε_v y ε_c indican los bordes de las bandas de valencia y de conducción, respectivamente, y α_v y α_c son constantes. Cabe mencionar que este modelo simula dos líneas rectas con pendientes α_v y α_c (mire figura A.1). Si tenemos en cuenta la Ec.(A.2), entonces la Ec.(A.3) puede reescribirse como

$$\hat{\sigma}(x) = \begin{cases} \alpha_v \beta^{-1} (A_v - x), & x \leq A_v \\ 0, & A_v \leq x \leq A_c \\ \alpha_c \beta^{-1} (x - A_c), & A_c \leq x \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

donde se han introducido las variables

$$A_v = \beta (\varepsilon_v - \mu), \quad A_c = \beta (\varepsilon_c - \mu). \quad (\text{A.5})$$

Luego de reemplazar la Ec. (A.4) en la Ec. (A.1), se obtiene

$$\begin{aligned} \sigma(T) = & \frac{\alpha_v}{4} \beta^{-1} A_v \int_{-\infty}^{A_v} \text{sech}^2\left(\frac{x}{2}\right) dx - \frac{\alpha_v}{4} \beta^{-1} \int_{-\infty}^{A_v} x \text{sech}^2\left(\frac{x}{2}\right) dx \\ & - \frac{\alpha_c}{4} \beta^{-1} A_c \int_{A_c}^{\infty} \text{sech}^2\left(\frac{x}{2}\right) dx + \frac{\alpha_c}{4} \beta^{-1} \int_{A_c}^{\infty} x \text{sech}^2\left(\frac{x}{2}\right) dx. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Ahora, se emplea las relaciones dadas por la Ec. (C.1) y desarrollando las integrales, se obtiene

$$\begin{aligned} \sigma(T) = & \frac{\alpha_v}{2} \beta^{-1} A_v \left[\tanh\left(\frac{A_v}{2}\right) + 1 \right] - \frac{\alpha_v}{2} \beta^{-1} \left\{ x \tanh\left(\frac{x}{2}\right) - 2 \ln \left[\cosh\left(\frac{x}{2}\right) \right] \right\}_{-\infty}^{A_v} \\ & + \frac{\alpha_c}{2} \beta^{-1} A_c \left[\tanh\left(\frac{A_c}{2}\right) - 1 \right] + \frac{\alpha_c}{2} \beta^{-1} \left\{ x \tanh\left(\frac{x}{2}\right) - 2 \ln \left[\cosh\left(\frac{x}{2}\right) \right] \right\}_{A_c}^{\infty}, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Si tenemos en cuenta las relaciones equivalentes para la $\tanh(x/2)$ y $\ln[\cosh(x/2)]$, que son dadas en la Ec. (C.12). Entonces, después de desarrollar los términos entre llaves se obtiene

$$\begin{aligned} \sigma(T) = & \frac{\alpha_v}{2} \beta^{-1} A_v \left[\tanh\left(\frac{A_v}{2}\right) + 1 \right] - \alpha_v \beta^{-1} \left[\frac{A_v}{1 + e^{-A_v}} - \ln(1 + e^{A_v}) \right] \\ & + \frac{\alpha_c}{2} \beta^{-1} A_c \left[\tanh\left(\frac{A_c}{2}\right) - 1 \right] + \alpha_c \beta^{-1} \left[\frac{A_c}{1 + e^{A_c}} + \ln(1 + e^{-A_c}) \right], \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

y después de agrupar los términos, finalmente tenemos

$$\sigma(T) = k_B T \left[\alpha_v \ln(1 + e^{A_v}) + \alpha_c \ln(1 + e^{-A_c}) \right], \quad (\text{A.9})$$

donde A_v y A_c están dados por la Ec. (A.5).

A.2. Transición metal-aislante

En el caso de la transición metal-aislante Enderby y Barnes [Enderby 94] también propusieron un modelo de conductividad espectral. Este modelo está dado por

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon \leq \varepsilon_c \\ \alpha_c (\varepsilon - \varepsilon_c)^\nu, & \varepsilon_c \leq \varepsilon \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

donde ε_c indica el borde de la banda de conducción, α es una constante y ν es el índice de conductividad [Enderby 94].

Una representación gráfica de esta conductividad espectral se muestra en la figura A.2. Si hacemos $\mu = \varepsilon_c$ en la Ec. (A.2), entonces la Ec. (A.10) puede reescribirse como

$$\hat{\sigma}(x) = \alpha (k_B T)^\nu x^\nu, \quad x > 0, \quad (\text{A.11})$$

y al reemplazar esta ecuación en la Ec. (A.1), se obtiene

$$\sigma(T) = \alpha (k_B T)^\nu \int_0^\infty x^\nu \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} dx. \quad (\text{A.12})$$

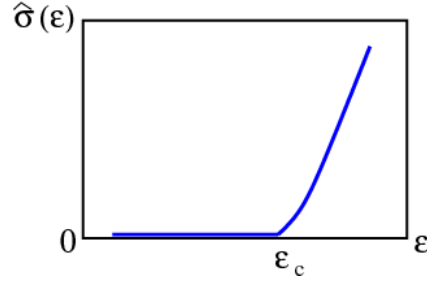


Figura A.2: Representación gráfica de la conductividad espectral dada por la Ec. (A.10).

Luego de una integración por partes, se obtiene

$$\sigma(T) = \alpha\nu (k_B T)^\nu \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{1+e^x} dx, \quad (\text{A.13})$$

usando una expresión equivalente para esta integral (mire Ec. (C.11)), finalmente tenemos

$$\sigma(T) = \alpha\nu (k_B T)^\nu I_\nu, \quad (\text{A.14})$$

con

$$I_\nu = \begin{cases} (1 - 2^{1-\nu}) \Gamma(\nu) \zeta(\nu), & \nu \neq 1 \\ \ln 2, & \nu = 1, \end{cases}$$

donde Γ es la función gamma y ζ es la función zeta de Riemann.

A.3. Aleaciones metálicas complejas en el sistema Al-Pd-Mn

Para este tipo de sistemas Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 05] propusieron un modelo para la conductividad espectral que está dado por

$$\hat{\sigma}(\epsilon) = F_0 + F_1(\epsilon - \mu) + F_2(\epsilon - \mu)^2, \quad (\text{A.15})$$

donde F_i son constantes y μ es el potencial químico.

Una representación gráfica de esta conductividad espectral se muestra en la figura A.3. Si empleamos la Ec. (A.2) entonces la Ec. (A.15) puede reescribirse como

$$\hat{\sigma}(x) = F_0 + F_1(k_B T)x + F_2(k_B T)^2 x^2, \quad (\text{A.16})$$

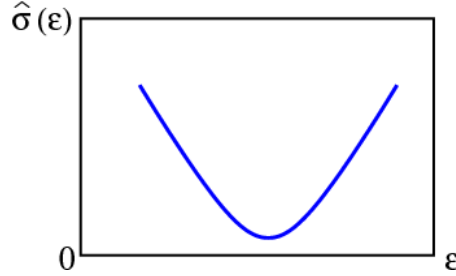


Figura A.3: Representación gráfica de la conductividad espectral dada por la Ec. (A.15).

Si ahora reemplazamos esta ecuación en la Ec. (A.1), se obtiene

$$\sigma(T) = \frac{1}{4} \left\{ F_0 \int \operatorname{sech}^2(x/2) dx + F_1(k_B T) \int x \operatorname{sech}^2(x/2) dx + F_2(k_B T)^2 \int x^2 \operatorname{sech}^2(x/2) dx \right\}, \quad (\text{A.17})$$

luego de una integración (mire Ecs.(C.2) y (C.4)) tenemos

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \sigma_1 T^2, \quad (\text{A.18})$$

con $\sigma_0 = F_0$ y $\sigma_1 = (\pi^2/3)k_B^2 F_2$.

A.4. Cuasicristales

A.4.1. Modelo original

Para estos materiales Landauro y Solbrig [Landauro 00], basándose en cálculos *ab-initio*, propusieron un modelo para la conductividad espectral de los mismos, que está dado por la Ec. (3.1)

$$\hat{\sigma}_{dia}(\epsilon) = B \left\{ \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_1}{(\epsilon - \delta_1)^2 + \gamma_1^2} + \alpha \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_2}{(\epsilon - \delta_2)^2 + \gamma_2^2} \right\}^{-1},$$

donde, el significado de los parámetros para este modelo son definidos en la subsección 3.2.1.

Una representación gráfica para este modelo de conductividad espectral se muestra en la figura A.4.

A continuación se obtiene la expresión analítica para la conductividad eléctrica. Para el cálculo de los otros coeficientes de transporte tales como termopotencia y conductividad térmica electrónica mire [Landauro 03].

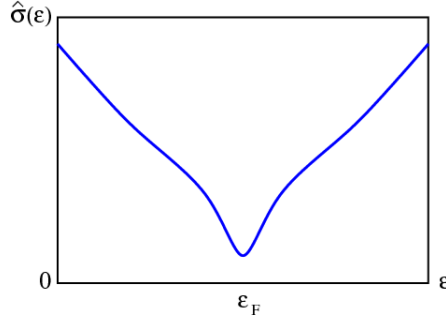


Figura A.4: Representación gráfica de la conductividad espectral $\hat{\sigma}_{dia}(\epsilon)$.

De la Ec. (A.1) tenemos que la conductividad, como función de la temperatura, se puede reescribir como

$$\sigma(T) = \frac{\mathcal{J}_0}{4}, \quad (\text{A.19})$$

donde

$$\mathcal{J}_0(\beta) = \int \hat{\sigma}(x) \text{sech}^2(x/2) dx, \quad (\text{A.20})$$

la función $L_{11} \equiv \mathcal{J}_0(\beta)$ es llamado coeficiente cinético. Si hacemos $\hat{\sigma}(x) = \hat{\sigma}_{dia}(x)$ entonces tenemos que la conductividad diamagnética se calcula a través de la siguiente relación

$$\sigma_{dia}(T) = \frac{\mathcal{J}_0^{dia}}{4}, \quad (\text{A.21})$$

donde

$$\mathcal{J}_0^{dia}(\beta) = \int \hat{\sigma}_{dia}(x) \text{sech}^2(x/2) dx, \quad (\text{A.22})$$

es el coeficiente cinético diamagnético. La conductividad espectral $\hat{\sigma}_{dia}(\epsilon) \equiv \hat{\sigma}_{dia}(x)$ puede expresarse como

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{dia}(x) &= c_0 P_4(x) / P_2(x) \\ &= c_0 \left\{ a_2 \beta^{-2} x^2 + a_1 \beta^{-1} x + a_0 + \frac{Q_1(x)}{P_2(x)} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

donde $c_0 = \pi B(\gamma_1 + \alpha \gamma_2)^{-1}$,

$$\begin{aligned}
P_4(x) &= \beta^{-4}x^4 - 2\beta^{-3}n_3x^3 + \beta^{-2}n_2x^2 - 2\beta^{-1}n_1x + n_0, \\
P_2(x) &= \beta^{-2}x^2 - 2\beta^{-1}q_1x + q_0, \\
Q_1(x) &= \beta^{-1}a_3x + a_4,
\end{aligned} \tag{A.24}$$

y los coeficientes

$$\begin{aligned}
n_3 &= \tilde{\delta}_1 + \tilde{\delta}_2, & n_2 &= \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + 4\tilde{\delta}_1\tilde{\delta}_2, & n_1 &= \tilde{\delta}_2\epsilon_1^2 + \tilde{\delta}_1\epsilon_2^2, & n_0 &= \epsilon_1^2\epsilon_2^2, \\
q_1 &= (\gamma_1\tilde{\delta}_2 + \alpha\gamma_2\tilde{\delta}_1)(\gamma_1 + \alpha\gamma_2)^{-1}, & q_0 &= \epsilon\epsilon_1^2\epsilon_2^2(\gamma_1 + \alpha\gamma_2)^{-1}, \\
\epsilon_i^2 &= \gamma_i^2 + \tilde{\delta}_i^2, & \epsilon &= \gamma_1\epsilon_1^{-2} + \alpha\gamma_2\epsilon_2^{-2},
\end{aligned}$$

con

$$\tilde{\delta}_i = \delta_i - \mu$$

y

$$a_0 = 2q_1a_1 + n_2 - q_0, \quad a_1 = 2(q_1 - n_3), \quad a_2 = 1, \quad a_3 = 2q_1a_0 - q_0a_1 - 2n_1, \quad a_4 = n_0 - q_0a_0.$$

Ahora, reemplazando la Ec. (A.23) en la Ec. (A.22), y empleando las Ecs. (C.2) y (C.4), se obtiene

$$\mathcal{J}_0^{dia}c_0^{-1} = \frac{4\pi^2}{3}\beta^{-2} + a_3\beta^{-1}H_1 + a_4H_0 + 4a_0, \tag{A.25}$$

donde

$$H_k(\beta) = \int \frac{x^k}{P_2(x)} \operatorname{sech}^2(x/2) dx, \quad k = 0, 1. \tag{A.26}$$

Para obtener una expresión analítica cerrada para el coeficiente cinético diamagnético, Ec. (A.25), se expande la función $P_2^{-1}(x)$ en serie de Taylor alrededor de la energía de Fermi y se mantiene sólo los seis primeros términos (aproximación uno, AU). Así, tomando $\mu \simeq \varepsilon_F$ se encuentra

$$H_0 \simeq H_0^{(1)} = H_0^{(0)} + \frac{28\pi^4}{15q_0^5}(q_0^2 - 12q_0q_1^2 + 16q_1^4)\beta^{-4}, \tag{A.27}$$

$$H_1 \simeq H_1^{(1)} = H_1^{(0)} + \frac{248\pi^6}{21q_0^6}q_1(4q_1^2 - 3q_0)(4q_1^2 - q_0)\beta^{-5},$$

donde,

$$H_0^{(0)} = \frac{4}{q_0} \left(1 + \frac{\pi^2}{3} \frac{4q_1^2 - q_0}{q_0^2} \beta^{-2} \right), \tag{A.28}$$

$$H_1^{(0)} = \frac{8\pi^2 q_1 \beta^{-1}}{3q_0^2} \left(1 + \frac{14\pi^2}{5} \frac{2q_1^2 - q_0}{q_0^2} \beta^{-2} \right).$$

Note que si se mantiene solamente los cuatro primeros términos en la serie de Taylor de $P_2^{-1}(x)$, entonces la Ec. (A.28) es la integración aproximada de la Ec. (A.26) (aproximación cero, AC).

Ahora, se inserta la Ec. (A.27) en la Ec. (A.25) y se puede expresar así el coeficiente cinético diamagnético en la forma matricial ¹

$$c_0^{-1} \mathcal{J}_0^{dia} = 4 \begin{pmatrix} \mathcal{J}_{00} & 0 & \mathcal{J}_{02} & 0 & \mathcal{J}_{04} & 0 & \mathcal{J}_{06} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ bT/k_B \\ bT^2 \\ b^2T^3/k_B \\ b^2T^4 \\ b^3T^5/k_B \\ b^3T^6 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.29})$$

donde $b = \pi^2 k_B^2 / 3$ y los elementos de matriz \mathcal{J}_{0j} son definidos por las siguientes relaciones recurrentes:

$$\mathcal{J}_{00} = a_0 + \frac{a_4}{q_0}, \quad \mathcal{J}_{02} = 1 + (\mathcal{J}_{00} - a_0) \frac{4q_1^2 - q_0}{q_0^2} + 2a_3 \frac{q_1}{q_0^2},$$

$$\mathcal{J}_{04} = \frac{21}{5q_0^2} [a_0 - \mathcal{J}_{00} + 2(\mathcal{J}_{02} - 1)(2q_1^2 - q_0)], \quad \mathcal{J}_{06} = \frac{279}{7q_0^4} \left[\mathcal{J}_{02} - 1 + (a_0 - \mathcal{J}_{00}) \frac{4q_1^2 - q_0}{q_0^2} \right] \mathcal{R},$$

donde $\mathcal{R} \equiv (4q_1^2 - q_0)(4q_1^2 - 3q_0)$. De la definición de los coeficientes auxiliares a_i y haciendo uso de las relaciones recurrentes

$$n_0 \equiv \xi_0 q_0, \quad n_1 = \xi_0 (q_1 - q_0 \xi_1), \quad n_2 = \xi_0 (q_0 \xi_2 - 4q_1 \xi_1 + 1), \quad n_3 = \xi_0 \left(q_1 \xi_2 - \xi_1 - \frac{5q_0}{21} \xi_3 \right),$$

junto con

$$\xi_4 = \frac{21}{5q_0} \left(\frac{1}{\xi_0} - \xi_2 + \frac{20q_1}{21} \xi_3 \right),$$

se obtiene

$$\mathcal{J}_{00} = \xi_0, \quad \mathcal{J}_{02} = \xi_0 \xi_2, \quad \mathcal{J}_{04} = \xi_0 \xi_4, \quad \mathcal{J}_{06} = \xi_0 \xi_6, \quad (\text{A.30})$$

donde se ha introducido los coeficientes fenomenológicos

$$\xi_0 \equiv \frac{\gamma_1 + \alpha \gamma_2}{\epsilon}, \quad \xi_1 \equiv -\frac{\gamma_1 \tilde{\delta}_1 \epsilon_2^4 + \alpha \gamma_2 \tilde{\delta}_2 \epsilon_1^4}{\epsilon \epsilon_1^4 \epsilon_2^4}, \quad \xi_2 \equiv 4\xi_1^2 + \frac{\gamma_1 \epsilon_2^6 (\epsilon_1^2 - 4\tilde{\delta}_1^2) + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^6 (\epsilon_2^2 - 4\tilde{\delta}_2^2)}{\epsilon \epsilon_1^6 \epsilon_2^6},$$

$$\xi_3 \equiv \frac{42}{5} \frac{\alpha \gamma_1 \gamma_2 \delta}{\epsilon^3 \epsilon_1^4 \epsilon_2^4} [\epsilon (\epsilon_2^2 - \epsilon_1^2) - 2\delta m_1], \quad \xi_4 \equiv \frac{21}{5} \frac{\alpha \gamma_1 \gamma_2}{\epsilon^4 \epsilon_1^6 \epsilon_2^6} \left\{ 4\delta^2 \epsilon \epsilon_1^2 \epsilon_2^2 (\gamma_1 + \alpha \gamma_2) - [4\delta m_1 - \epsilon (\epsilon_2^2 - \epsilon_1^2)]^2 \right\},$$

¹ Se preserva la forma matricial tal como se introduce en la Ref. [Landauro 03], en la cual los autores obtienen expresiones analíticas para los coeficientes de transporte tales como, conductividad eléctrica, termopotencia, entre otros.

$$\xi_6 \equiv \frac{1860q_1}{49q_0^6} (2q_0q_1Q\xi_4 - \mathcal{P}\xi_3)\mathcal{R}, \quad (\text{A.31})$$

con $\delta \equiv \tilde{\delta}_1\epsilon_1^{-2} - \tilde{\delta}_2\epsilon_2^{-2}$, $m_1 = \gamma_1\tilde{\delta}_2 + \alpha\tilde{\delta}_1\gamma_2$, $Q \equiv 2q_1^2 - q_0$, $\mathcal{P} \equiv 16q_1^4 - 12q_0q_1^2 + q_0^2$. Los coeficientes fenomenológicos dados por la Ec. (A.31) son expresados en términos de los parámetros del modelo electrónico. Esto nos permite extraer información relevante sobre la estructura electrónica a partir de un análisis apropiado de la curva de transporte experimental a bajas temperaturas, en la forma descrita en trabajos previos (Refs. [Maciá 03] y [Maciá 02]). \mathcal{J}_{06} puede expresarse como una combinación lineal de ξ_3 y ξ_4 , así tenemos

$$\mathcal{J}_{06} = \xi_0(g_1\xi_4 - g_2\xi_3) \equiv \xi_0j_{06}, \quad (\text{A.32})$$

donde

$$g_1 \equiv 2q_0q_1rQ\mathcal{R}, \quad g_2 \equiv r\mathcal{P}\mathcal{R},$$

con $r \equiv 1830q_1/49q_0^6$. Consecuentemente, haciendo uso de las Ecs. (A.30) y (A.32), se puede expresar la Ec. (A.29) en términos de los coeficientes fenomenológicos como

$$\mathcal{J}_0^{dia} = 4\sigma_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & \xi_2 & 0 & \xi_4 & 0 & j_{06} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ bT/k_B \\ bT^2 \\ b^2T^3/k_B \\ b^2T^4 \\ b^3T^5/k_B \\ b^3T^6 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.33})$$

donde $\sigma_0 = c_0\xi_0$. Por eso, reemplazando el coeficiente cinético diamagnético \mathcal{J}_0^{dia} , Ec. (A.33), en la Ec. (A.21), uno obtiene la expresión analítica para la conductividad diamagnética.

A.4.2. Modelo modificado

La conductividad espectral por parte de los espines está dada por la Ec. (3.4). Entonces haciendo uso de la Ec. (A.2) con $\mu = \varepsilon_F$, ésta puede expresarse como

$$\hat{\sigma}_{spin}(x) = D \exp[-(x/\eta)^2], \quad (\text{A.34})$$

con $\eta = \beta\nu$. Una representación gráfica para este modelo de conductividad espectral se muestra en la figura A.5.

Por consiguiente, al reemplazar la Ec. (A.34) en la Ec. (A.1), se obtiene

$$\sigma_{spin}(T) = \frac{D}{4} \int e^{-\left(\frac{x}{\eta}\right)^2} \text{sech}^2(x/2) dx. \quad (\text{A.35})$$

Esta ecuación se integra siguiendo dos caminos alternativos, los cuales se presentan como casos I y II. A continuación se describe cada uno de ellos.

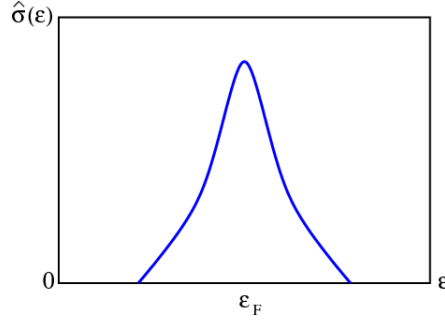


Figura A.5: Representación gráfica de la conductividad espectral $\hat{\sigma}_{spin}(\epsilon)$.

Caso I :

Se expande el término $\exp[-(x/\eta)^2]$ en serie de Taylor de alrededor de $x_0 = 0$; ésto sería válido para $x/\eta < 1$; es decir, $(\epsilon - \epsilon_F) < \nu$. Entonces tenemos

$$\begin{aligned} \sigma_{spin}(T) &= \frac{D}{4} \int \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{1}{m!} \left(\frac{x}{\eta} \right)^{2m} \right\} \text{sech}^2(x/2) dx, \\ &= \frac{D}{4} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{1}{m!} \frac{1}{\eta^{2m}} \int x^{2m} \text{sech}^2(x/2) dx, \\ &= \frac{D}{4} \left\{ \int \text{sech}^2(x/2) dx + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{1}{m!} \frac{1}{\eta^{2m}} \int x^{2m} \text{sech}^2(x/2) dx \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Reemplazamos la Ec. (C.2) en la Ec. (A.36) y teniendo en cuenta que $\eta = \nu/k_B T$ entonces se tiene

$$\sigma_{spin}(T) = D \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{(2^{2m} - 2)}{m!} B_m \pi^{2m} \left(\frac{k_B T}{\nu} \right)^{2m} \right\}. \quad (\text{A.37})$$

Si se expande está ecuación para algunos términos, tenemos

$$\sigma_{spin}(T) = D \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{\nu} \right)^2 + \frac{7\pi^4}{30} \left(\frac{k_B T}{\nu} \right)^4 - \frac{31\pi^6}{126} \left(\frac{k_B T}{\nu} \right)^6 + \dots \right\}. \quad (\text{A.38})$$

Caso II :

Para este caso tenemos en cuenta que $\text{sech}^2(x/2)$ es igual a la derivada con respecto a x de $2 \tanh(x/2)$; por consiguiente la Ec. (A.35) puede reescribirse como

$$\sigma_{spin}(T) = \frac{D}{4} \int e^{-\left(\frac{x}{\eta}\right)^2} \frac{d}{dx} \left[2 \tanh(x/2) \right] dx. \quad (\text{A.39})$$

Luego de una integración por partes, se obtiene

$$\sigma_{spin}(T) = \frac{D}{\eta^2} \int x e^{-\left(\frac{x}{\eta}\right)^2} \tanh(x/2) dx. \quad (\text{A.40})$$

Si empleamos la serie de Taylor de $\tanh(x/2)$ alrededor de $x_0 = 0$, válido para $|\frac{x}{2}| < \frac{\pi}{2}$ (mire [Dwight 57]); es decir, $|\varepsilon - \varepsilon_F| < \pi k_B T_{\min}$, entonces se tiene

$$\begin{aligned} \sigma_{spin}(T) &= \frac{D}{\eta^2} \int x e^{-\left(\frac{x}{\eta}\right)^2} \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1} 2^{2m} (2^{2m} - 1)}{(2m)!} B_m \left(\frac{x}{2}\right)^{2m-1} \right\} dx, \\ &= \frac{D}{\eta^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1} 2 (2^{2m} - 1)}{(2m)!} B_m \int x^{2m} e^{-\left(\frac{x}{\eta}\right)^2} dx, \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

las integrales de este tipo son dadas en la Ec. (C.10). Así se obtiene

$$\sigma_{spin}(T) = \frac{D}{\eta^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1} 2 (2^{2m} - 1)}{(2m)!} B_m \frac{\Gamma[(2m+1)/2]}{(1/\eta^2)^{(2m+1)/2}}, \quad (\text{A.42})$$

por consiguiente se reemplaza el valor de $\eta = \nu/k_B T$ y se obtiene

$$\sigma_{spin}(T) = D \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1} 2 (2^{2m} - 1)}{(2m)!} B_m \Gamma[(2m+1)/2] \left(\frac{\nu}{k_B T}\right)^{2m-1}. \quad (\text{A.43})$$

Si se expande la ecuación anterior para algunos términos, tenemos

$$\sigma_{spin}(T) = \frac{D\sqrt{\pi}}{4} \left\{ \frac{\nu}{k_B T} - \frac{1}{8} \left(\frac{\nu}{k_B T}\right)^3 + \frac{1}{32} \left(\frac{\nu}{k_B T}\right)^5 - \frac{17}{1536} \left(\frac{\nu}{k_B T}\right)^7 + \dots \right\}. \quad (\text{A.44})$$

Apéndice B

Temperatura en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica

En lo que sigue se obtiene la expresión analítica para la temperatura en la cual se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica. Así de la Ec. (3.11) tenemos

$$\sigma(T) = \sigma_0[1 + \xi_2 b T^2 + \xi_4 b^2 T^4] + \frac{D\sqrt{\pi}}{4} \left\{ \frac{\nu}{k_B T} - \frac{1}{8} \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \frac{1}{32} \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5 \right\}.$$

Puesto que se trabaja a temperaturas menores que 90 K (pues a estas temperaturas se presenta la disconformidad entre los valores experimentales y los resultados numéricos), sólo se van a considerar dos términos en $\sigma_{dia}(T)$ y un término en $\sigma_{spin}(T)$. Entonces tendríamos

$$\sigma(T) = \sigma_0(1 + \xi_2 b T^2) + \frac{D\sqrt{\pi}}{4} \frac{\nu}{k_B T}. \quad (\text{B.1})$$

Para obtener la temperatura en la cual se ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica tenemos que tomarle la derivada a la Ec. (B.1) con respecto a T , y luego la expresión que se obtiene se iguala a cero. Una vez obtenida dicha expresión se despeja T

$$T_{\min}^{\text{anal}} = \left\{ \frac{D\sqrt{\pi}\nu}{8\sigma_0\xi_2 b k_B} \right\}^{1/3}, \quad (\text{B.2})$$

donde T_{\min}^{anal} representa la **temperatura analítica** y los coeficientes b , σ_0 y ξ_2 están dados por

$$b = \frac{\pi^2 k_B^2}{3}, \quad \sigma_0 = \frac{\pi B}{\epsilon}, \quad \xi_2 = 4\xi_1^2 + \frac{\gamma_1 \epsilon_2^6 (\epsilon_1^2 - 4\tilde{\delta}_1^2) + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^6 (\epsilon_2^2 - 4\tilde{\delta}_2^2)}{\epsilon \epsilon_1^6 \epsilon_2^6}, \quad (\text{B.3})$$

con

$$\epsilon = \gamma_1 \epsilon_1^{-2} + \alpha \gamma_2 \epsilon_2^{-2}, \quad \xi_1 = -\frac{\gamma_1 \tilde{\delta}_1 \epsilon_2^4 + \alpha \gamma_2 \tilde{\delta}_2 \epsilon_1^4}{\epsilon_1^4 \epsilon_2^4}, \quad \epsilon_i^2 = \gamma_i^2 + \tilde{\delta}_i^2, \quad \tilde{\delta}_i = \delta_i - \mu, \quad i=1, 2. \quad (\text{B.4})$$

Por otro lado, ξ_2 puede escribirse explícitamente como

$$\xi_2 = \frac{1}{\epsilon_2^2 \epsilon_1^6 \epsilon_2^6} \left\{ (\gamma_1 \epsilon_2^2 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^2) (\gamma_1 \epsilon_2^4 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^4) - 4\alpha \gamma_1 \gamma_2 (\tilde{\delta}_1 \epsilon_2^2 - \tilde{\delta}_2 \epsilon_1^2)^2 \right\} \quad (\text{B.5})$$

Por consiguiente, si reemplazamos las Ecs. (B.3) y (B.5) en la Ec. (B.2) se obtiene la expresión explícita para la temperatura analítica

$$T_{\min}^{\text{anal}} = \left\{ \frac{3}{8} \frac{D\nu}{B\pi^{5/2}k_B^3} \left[\frac{(\gamma_1 \epsilon_2^2 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^2)^3}{(\gamma_1 \epsilon_2^2 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^2) (\gamma_1 \epsilon_2^4 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^4) - 4\alpha \gamma_1 \gamma_2 (\tilde{\delta}_1 \epsilon_2^2 - \tilde{\delta}_2 \epsilon_1^2)^2} \right] \right\}^{1/3}, \quad (\text{B.6})$$

donde

$$\epsilon_i^2 = \gamma_i^2 + \tilde{\delta}_i^2, \quad \tilde{\delta}_i = \delta_i - \mu, \quad i = 1, 2.$$

Apéndice C

Relaciones matemáticas útiles

A continuación se presentan algunas integrales útiles y equivalencias que son usadas en el presente trabajo.

(1) Integrales cuyo integrando son de la forma $x^n \operatorname{sech}^2(\gamma x)$

i) Cuando los límites de integración son x_1 y x_2

$$\int_{x_1}^{x_2} \operatorname{sech}^2(\gamma x) dx = \left\{ \frac{1}{\gamma} \tanh(\gamma x) \right\}_{x_1}^{x_2},$$
$$\int_{x_1}^{x_2} x \operatorname{sech}^2(\gamma x) dx = \left\{ \frac{1}{\gamma} x \tanh(\gamma x) - \frac{1}{\gamma^2} \ln [\cosh(\gamma x)] \right\}_{x_1}^{x_2}. \quad (\text{C.1})$$

ii) Cuando los límites de integración son $-\infty$ y $+\infty$

$$\int \operatorname{sech}^2(x/2) dx = 4, \quad \int x^2 \operatorname{sech}^2(x/2) dx = 4 \frac{\pi^2}{3}, \quad \int x^4 \operatorname{sech}^2(x/2) dx = 4 \frac{7\pi^4}{15}, \quad \int x^6 \operatorname{sech}^2(x/2) dx = 4 \frac{31\pi^6}{21},$$

y en general

$$\int x^{2m} \operatorname{sech}^2(x/2) dx = 4(2^{2m} - 2)\pi^{2m} B_m, \quad (\text{C.2})$$

donde B_m son los números de Bernoulli, y algunos de estos valores son

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \quad B_5 = \frac{5}{66}, \quad B_6 = \frac{691}{2730}, \quad B_7 = \frac{7}{6}, \quad (\text{C.3})$$

para algunos valores más de B_m mire [Spiegel 70]. Además

$$\int x^{2m+1} \operatorname{sech}^2(x/2) dx = 0 \quad \forall \quad m \geq 0. \quad (\text{C.4})$$

Una deducción de la integral dada por la Ec. (C.2) se da a continuación. Sea

$$W_m = \int x^{2m} \operatorname{sech}^2(x/2) dx. \quad (\text{C.5})$$

Las integrales de este tipo, W_m , se pueden expresar como (mire el Apéndice C de la Ref. [Ashcroft 76])

$$W_m = 4(2m)! a_m \quad (\text{C.6})$$

donde a_m es escrito usualmente en términos de la función zeta de Riemann, $\zeta_{(m)}$, como

$$a_m = 2(1 - 2^{1-2m})\zeta_{(2m)} \quad (\text{C.7})$$

donde

$$\zeta_{(m)} = 1 + \frac{1}{2^m} + \frac{1}{3^m} + \frac{1}{4^m} + \cdots. \quad (\text{C.8})$$

Para pocos valores de m ($m \leq 10$), $\zeta_{(2m)}$ tiene la forma de (mire [Jahnke 45])

$$\zeta_{(2m)} = 2^{2m-1} \frac{\pi^{2m}}{(2m)!} B_m \quad (\text{C.9})$$

donde B_m son los números de Bernoulli. Así la Ec. (C.5) se puede reescribir como

$$W_m = \int x^{2m} \operatorname{sech}^2(x/2) dx = 8(2^{2m-1} - 1) \pi^{2m} B_m$$

(2) Integrales cuyo integrando son de la forma $x^n \exp(-ax^2)$ y $x^{\nu-1}(1+e^x)^{-1}$

$$\int_0^\infty x^n \exp(-ax^2) dx = \frac{\Gamma[(n+1)/2]}{2a^{(n+1)/2}}, \quad (\text{C.10})$$

$$I_\nu = \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{1+e^x} dx = \begin{cases} (1 - 2^{1-\nu}) \Gamma(\nu) \zeta(\nu), & \nu \neq 1 \\ \ln 2, & \nu = 1, \end{cases} \quad (\text{C.11})$$

donde Γ es la función gamma (mire [Spiegel 70]), y para obtener la Ec. (C.11) mire [Abramowitz 72].

(3) Relaciones equivalentes para $\tanh(x/2)$ y $\ln[\cosh(x/2)]$

	$x \rightarrow -\infty$	$x \rightarrow \infty$
$\tanh\left(\frac{x}{2}\right)$	$(e^x - 1)/(e^x + 1)$	$(1 - e^{-x})/(1 + e^{-x})$
$\ln\left[\cosh\left(\frac{x}{2}\right)\right]$	$-\frac{x}{2} + \ln(1 + e^x) - \ln 2$	$\frac{x}{2} + \ln(1 - e^{-x}) - \ln 2$

(C.12)

Bibliografía

- [Abramowitz 72] M. Abramowitz and I. A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, pag. 807, 1972; I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, Tables of Integrals, Series and Products, Academic, New York, 1996.
- [Ashcroft 76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Thomson Learning, Inc, 1976.
- [Barzola 07] J. Barzola-Quiquia and P. Häussler, J. Non-Cryst. Solids, 353, 3237-3242 (2007).
- [Belin 00] E. Belin-Ferré, J. M. Dubois, V. Fourneé, P. Brunet, D. J. Sordelet and L. M. Zhang, Mater. Sci. Eng. A 294-296, 818 (2000).
- [Bendersky 85] L. Bendersky, Phys. Rev. Lett. **55**, 1461 (1985).
- [Berger 94] C. Berger, in F. Hippert and D. Gratias, Lectures on quasicristals, pag. 463. Editions de Physique, Les Ulis – France, 1994.
- [Biggs 90] B. D. Biggs, S. J. Poon, and N. R. Munirathnam, Phys. Rev. Lett. **65**, 2700 (1990).
- [Biggs 91] B. D. Biggs, Y. Li, and S. J. Poon, Phys. Rev. **B 43**, 8747 (1991).
- [Bilušić 01] A. Bilušić, D. Pavuna, and A. Smontara, Vavuum **61**, 345 (2001).
- [Brunet 00] P. Brunet, L. M. Zhang, D. J. Sordelet, M. Besser, and J. M. Dubois, Mater. Sci. Eng. A 294-296, 74 (2000).
- [Cockayne 98] E. Cockayne and M. Widom, Phys. Rev. Lett. **81**, 598 (1998).
- [Davydov 96] D. N. Davydov, D. Mayou, C. Berger, C. Gignoux, A. Neumann, A. G. M. Jansen, and P. Wyder, Phys. Rev. Lett. **77**, 15, 3173 (1996).
- [Dolinšek 02] J. Dolinšek, M. Klanjšek, Z. Jagličić, A. Bilušić, and A. Smontara, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 6975-6988 (2002).

- [Dolinšek 05] J. Dolinšek, P. Jeglič, P. J. McGuinness, Z. Jagličić, A. Bilušić, Ž. Bihar, A. Smontara, C. V. Landauro, M. Feuerbacher, B. Grushko, and K. Urban, *Phys. Rev.* **B 72**, 064208 (2005).
- [Dolinšek 07] J. Dolinšek, S. Vrtnik, M. Klanjšek, Z. Jagličić, A. Smontara, I. Smiljanić, A. Bilušić, Y. Yokoyama, A. Inoue, and C. V. Landauro, *Phys. Rev.* **B 76**, 054201 (2007).
- [Dubois 00] J. M. Dubois, *Mater. Sci. Eng. A* 294-296, 4 (2000).
- [Dwight 57] H. B. Dwight, *Tables of Integrals*, Macmillan, New York, pag. 145, 1957.
- [Enderby 90] J. E. Enderby and A. C. Barnes, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 219-225 (1990).
- [Enderby 94] J. E. Enderby and A. C. Barnes, *Phys. Rev.* **B 49**, 7, 5062, (1994).
- [Enderby 96] J. E. Enderby, *J. Non-Cryst. Solids*, 205-207, p. 28-31 (1996).
- [Feuerbacher 03] M. Feuerbacher, C. Thomas, and K. Urban, en H. -R. Trebin (Ed.) *Quasicrystals - Structure and Physical Properties*, Wiley-VCH, pag. 2 (2003).
- [Feynman 72] R. P. Feynman, R. B. Leighton y M. Sands, *Feynman*, Vol. II, caps. 34-36, Fond. Educ. Interamericano, 1972.
- [Fujiwara 89] T. Fujiwara, *Phys. Rev.* **B 40**, 2, 942 (1989).
- [Fujiwara 91] T. Fujiwara and T. Yokokawa, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3, 333 (1991).
- [Fung 86] K. K. Fung, C. Y. Yang, X. D. Zou, J. G. Zhao, W. S. Zhan, B. G. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2060 (1986).
- [Greenwood 58] D. A. Greenwood, *Proc. Phys. Soc.*, Vol. **71**, pag. 585, 1958.
- [Grosso 05] G. Grosso and G. P. Parravicini, *Solid State Physics*, Ed. Academic Press, San Diego, 2005.
- [Grushko 04] B. Grushko and T. Velikanova, *J. Alloys Compd.* **367**, 58 (2004).
- [Häussler 03] P. Häussler, J. Barzola-Quiquia, R. Haberkern, C. Madel, M. Lang, K. Khedhri, D. Decker, en H. -R. Trebin (Ed.) *Quasicrystals - Structure and Physical Properties*, Wiley-VCH, pag. 289 (2003).
- [He 88] L. X. He, X. Z. Li, Z. Zhang, and K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1116 (1988).
- [Hernando 01] A. Hernando y J. M. Rojo, *Física de los Materiales Magnéticos*, pags. 34 y 35, Ed. Síntesis, Madrid, 2001.
- [Ishimasa 85] T. Ishimasa, H.-U. Nissen, and Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 511 (1985).

- [Jahnke 45] E. Jahnke and F. Emde, Tables of Functions, 4th ed., Dover, New York, pag. 272, 1945.
- [Janot 94] C. Janot, Quasicrystals - *A primer*, Sec. Ed., Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [Kittel 93] Ch. Kittel, Introducción a la física del estado sólido, 3^a Ed., Reverté, 1993.
- [Klein 91] T. Klein, C. Berger, D. Mayou and F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. Lett. **66**, 2907 (1991).
- [Kondo 64] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. **32**, 37, 1964.
- [Korringa 53] J. Korringa and A. N. Gerritsen, Physica **19**, 457 (1953).
- [Kubo 57] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jap., **12**, 6, 570, 1957.
- [Landauro 00] C. V. Landauro, and H. Solbrig, Mater. Sci. Eng. A 600, 294-296 (2000).
- [Landauro 01] C. V. Landauro, and H. Solbrig, Physica **B** 301, 267-275 (2001).
- [Landauro 02] C. V. Landauro, PhD. thesis, Technische Universität Chemnitz, 2002 (<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2002/....>).
- [Landauro 03] C. V. Landauro, E. Maciá and H. Solbrig, Phys. Rev. **B** **67**, 184206 (2003).
- [Landauro 04] C. V. Landauro, and T. Janssen, Physica **B** 348, 459-464 (2004).
- [Maciá 00] E. Maciá, Appl. Phys. Lett. **77**, 3045 (2000).
- [Maciá 02] E. Maciá, Phys. Rev. **B** **66**, 174203 (2002).
- [Maciá 03] E. Maciá, J. Appl. Phys. **93**, 1014 (2003).
- [Madel 00] C. Madel, PhD. thesis, Technische Universität Chemnitz, 2000 (<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2000/....>).
- [Mahan 90] G. D. Mahan, Many Particle Physics, pag. 203. Plenum, New York, 1990.
- [Mayou 93] D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein, and P Lanco, Phys. Rev. Lett. **70**, 3915 (1993).
- [Mizutani 01] U. Mizutani, Introduction to the Theory of Metals, Cambridge University Press, 2001.
- [Mizutani 02] U. Mizutani, T. Takeuchi and H. Sato, J. Phys.: Condens. Matter **14**, R767-R788 (2002).
- [Mott 36] N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford University Press, London, 1936.

- [Mott 93] N. F. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, Oxford Univ. Press, Cambridge, 1993.
- [Pierce 93a] F. S. Pierce, P. A. Bancel, B. D. Biggs, Q. Guo, and S. J. Poon, *Phys. Rev. B* **47**, 5670 (1993).
- [Pierce 93b] F. S. Pierce, S. J. Poon and B. D. Biggs, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3919 (1993).
- [Poon 92] S. J. Poon, *Advances in Physics* **41**, 303 (1992).
- [Pope 99] A. L. Pope, T. M. Tritt, M. A. Chernikov and M. Feuerbacher, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1854 (1999).
- [Rapp 99] Ö. Rapp, *Physical Properties of Quasicrystals*, pag. 127. Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [Schall 02] P. Schall, PhD. thesis, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (2002).
- [Shechtman 84] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- [Smiljanić 07] I. Smiljanić, A. Bilušić, Ž. Bihar, J. Lukatela, B. Leontić, J. Dolinšek, and A. Smontara, *Mater. and Technology*, **41**, 6, 265-270 (2007).
- [Sordelet 98] D. J. Sordelet, M. F. Besser and J. L. Logsdon, *Mater. Sci. Eng. A* **255**, 54 (1998).
- [Spiegel 70] M. R. Spiegel, *Manual de Fórmulas y Tablas Matemáticas*, McGraw-Hill, México, 1970, pags. 114 y 98.
- [Stadnik 97] Z. M. Stadnik, D. Purdie, M. Garnier, Y. Baer, A. -P. Tsai, A. Inoue, K. Edagawa, S. Takeuchi, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. B* **55**, 10938 (1997).
- [Stadnik 99] Z. M. Stadnik, *Physical Properties of Quasicrystals*, Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [Trambly 95] G. Trambly de Laissardiére, D. Nguyen Manh, L. Magauh, J. P. Julien, F. Cyrot-Lackmann and D. Mayou, *Phys. Rev. B* **52**, 11, 7920 (1995).
- [Tritt 01] T. M. Tritt, A. L. Pope and J. W. Kolis, en T. M. Tritt (Ed.) *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research II: Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, pag. 77 (2001).
- [Tsai 87] A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1505 (1987) y **27**, L1587 (1988).

- [Tsai 90] A. P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama and T. Masumoto, *Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals* **31**, 98 (1990).
- [Urban 04] K. Urban and M. Feuerbacher, *J. Non-Cryst. Solids*, 334, 143-150 (2004).
- [Wang 87] N. Wang, H. Chen, and K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1010 (1987).
- [Wolf 01] B. Wolf, K. O. Bambauer and P. Paufer, *Mater. Sci. Eng. A* 298, 284 (2001).
- [Yaro 07] S. M. Yaro, Estudio experimental del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ y cálculo de la conductividad electrónica en modelos afines. Tesis de Licenciatura, UNMSM, Lima, Perú (2007).
- [Yoshimura 02] M. Yoshimura and A. P. Tsai, *J. Alloys Compd.* **342**, 451 (2002).
- [Ziman 62] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Clarendon Press, Oxford, 1960.
- [Ziman 63] J. M. Ziman, *Electrons in Metals*, Taylor & Francis LTD, London, 1962.