

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida pelo aluno Hamilton Viana da Silveira e aprovada pela Comissão julgadora.

11 de março de 1986

Hilda A. G. de Cerdeira

**ESTUDO DE PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS  
EM ALGUNS SEMICONDUTORES MULTIVALENTE**

por

*Hamilton Viana da Silveira*

Orientadora: Profa. Dra. Hilda A.G. de Cerdeira

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências.

À

Fátima e ao Guilherme

## AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Hilda A. Cerdeira, pela orientação e dedicação durante a realização deste trabalho.
- Ao Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP pelas facilidades concedidas e especialmente aos seus professores que contribuíram para a minha formação científica.
- Aos professores Yasunari Kurihara e Guillermo Cabrera pelas discussões proveitosas.
- À CAPES (Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela ajuda financeira.
- Ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos por propiciar as condições que permitiram concluir este trabalho.
- A todos os professores, colegas e funcionários do IFGW.
- Ao José Augusto Gravena pelo trabalho de datilografia.

## RESUMO

Neste trabalho o problema da supercondutividade em se micondutores multivales é tratado em um modelo de duas bandas. O mecanismo dominante vem da interação atrativa elétron-elétron intervale. Os emparelhamentos intravales são desprezados pois a blindagem é muito forte.

As propriedades destes materiais no estado supercondutor foram obtidas através do método das funções de Green, on de podemos destacar: o espectro de excitações, a densidade de estados de partícula única e as temperaturas de transição supercondutora.

A condutividade dinâmica foi obtida através da teoria geral da resposta linear. No caso do calcogeneto PbTe:Tl leva mos em conta o efeito da impureza do Tl nas correções à condutividade.

Os resultados obtidos para as temperaturas de transição ( $T_c$ ) em função da concentração de portadores foram comparadas com os resultados experimentais, enquanto que a condutividade foi comparada aos resultados teóricos encontrados na lite ratura.

## ABSTRACT

The problem of superconducting transition in many valley semiconductors is considered, within a two band model. The dominant mechanism comes from the attractive interaction between electrons of different valleys. The intravalley pairing is neglected since the shielding is very strong.

Using the Green's function method, properties of the superconducting state are obtained, such as: quasiparticle spectrum, density of state and transition temperature.

The a.c. - conductivity is calculated using the general theory of linear response. For the particular case the chalcogenide  $\text{PbTe:Tl}$  the effect of random impurities on the conductivity is considered.

The results obtained for the transition temperature as a function of the carrier concentration are compared with the experimental results. The conductivity is checked against known theoretical results.

# Í N D I C E

CAPÍTULO I	- INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO II	- AS PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS DO GeTe E DO PbTe:Te .....	4
CAPÍTULO III	- A APRESENTAÇÃO DO MODELO E O CÁLCULO DAS TEM PERATURAS DE TRANSIÇÃO .....	7
	3.1. A equação do "gap" supercondutor a $T = 0$ .	9
	3.2. A equação do "gap" supercondutor a $T \neq 0$ .	21
	3.3. Discussão dos resultados .....	28
CAPÍTULO IV	- A CONDUTIVIDADE DINÂMICA .....	32
	4.1. A função resposta linear .....	32
	4.2. As correções da condutividade devido à presença de impurezas .....	47
	4.3. Discussão dos resultados .....	61
CAPÍTULO V	- CONCLUSÃO .....	62
REFERÊNCIAS	.....	64
APÊNDICE A		
APÊNDICE B		

## LISTA DE NOTAÇÕES

- $p$  - concentração de portadores
- $T_C$  - temperatura de transição supercondutora
- $\omega_D$  - energia de Debye (com  $\hbar = 1$ )
- $k_B$  - constante de Boltzmann
- $\lambda$  - constante de interação
- $\epsilon_F$  - energia de Fermi
- $N(0)$  - densidade de estados no nível de Fermi
- $\Delta_2$  - *gap* supercondutor
- $\Delta_d$  - inverso do tempo de vida de quase-partículas
- $\Delta_2(0)$  - *gap* supercondutor a  $T = 0$
- $p_F$  - momento de Fermi
- $v_F$  - velocidade de Fermi

## CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

A pesquisa da supercondutividade entre os elementos e compostos semicondutores é relativamente antiga<sup>1</sup>. Porém com os trabalhos de GUREVICH et al<sup>2</sup> em 1962 e de COHEN<sup>3</sup> em 1964 é que passaram a incluir a supercondutividade em semicondutores altamente dopados. Uma das razões principais para se estudar um semicondutor degenerado com propriedades supercondutoras é sua utilização como ferramenta para investigar as interações elétron-elétron e elétron-fonon. Para semicondutores deste tipo o conhecimento das propriedades do estado normal fornece informações a respeito da estrutura de banda, enquanto que o estudo da fase supercondutora é útil na informação concernente à concentração de portadores e conseqüentemente à densidade de estados, pelos efeitos que a estrutura de bandas tem nesta nova fase.

CHAPNIK<sup>4</sup>, em 1962, publicou uma correlação empírica entre a ocorrência de supercondutividade e o número de buracos por  $\text{cm}^3$  e notou que a maioria dos elementos supercondutores tinham  $p > 10^{19}/\text{cm}^3$ .

Ao contrário dos metais, é possível variar acentuadamente as propriedades do estado normal de semicondutores extrínsecos e explorar a dependência das propriedades supercondutoras no sistema em estado normal. Na supercondutividade os efeitos de estruturas de bandas podem ser explorados tendo em vista a possibilidade de variar a estrutura de banda de vários semicondutores por ligas ou por aplicação de tensão. Para um semicondutor dopado, a variação da concentração de portadores em ordens

de grandeza mais a influência desta variação na supercondutividade, pode ser medida e este estudo<sup>5</sup> propiciou informações a respeito do mecanismo da supercondutividade.

As primeiras pesquisas experimentais da supercondutividade em semicondutores foram estimuladas por previsões teóricas de COHEN. Elas revelaram que os primeiros semicondutores a apresentarem propriedades supercondutoras foram GeTe<sup>6</sup>, SrTiO<sub>3</sub><sup>7</sup> e SnTe<sup>8</sup>, todos eles apresentando temperaturas de transição ( $T_C$ ) abaixo de 0,5 K.

Posteriormente, em 1977, SMITH e STILES<sup>9</sup> mediram propriedades supercondutoras no GeTe e apresentaram a dependência da temperatura de transição supercondutora em termos da concentração de portadores. Seus resultados revelaram que o "gap" de energia aumenta em função da concentração de portadores, visto que há um aumento na densidade de estados.

Em pesquisas mais recentes<sup>10,11,12,13</sup>, a supercondutividade em semicondutores multivales ganhou nova vida ao ser observada nos volumes das amostras PbTe dopado com Tl. Estes autores encontraram valores de temperaturas de transição até 1.4 K para concentração de portadores da ordem de  $10^{19}$  a  $10^{20}/\text{cm}^3$ .

As vantagens dos sistemas multivales prende-se ao fato de se obter densidade de estados e interação efetiva elétron-elétron maiores<sup>14</sup>. Os fatores que contribuem para uma densidade de estados grande vêm da distribuição dos elétrons entre muitos vales e, também, devido as massas para as bandas distantes de  $k = 0$  na zona de Brillouin serem geralmente maiores do que as massas em  $k = 0$ . Temos de ressaltar que a interação atrativa elétron-elétron via fonon intervale pode ser maior, devido

ao espalhamento intervale envolver transferência de momento grande e, com isso, a blindagem será menor do que nos processos intravales para densidade de portadores baixas.

Em resumo, como resultado das investigações experimentais e das previsões de COHEN<sup>15,16,17</sup>, pode-se estabelecer os seguintes requisitos para a supercondutividade: constante de interação elétron-fonon grande, alta densidade de elétrons (buracos) na banda de condução (valência), estrutura de banda multivales, densidade de estados e massa efetiva dos portadores grandes.

O nosso objetivo consiste em estudar a supercondutividade nos calcogenetos GeTe e PbTe:Tl. Neste trabalho usaremos o método das funções de Green e o problema será tratado num modelo de duas bandas.

No capítulo II descreveremos as propriedades supercondutoras observadas nestes materiais. No capítulo III apresentaremos os cálculos do espectro de excitações, da densidade de partículas, da equação do "gap" ( $\Delta_2$ ) e das temperaturas de transição ( $T_c$ ). Os resultados obtidos para  $T_c$  são comparados aos resultados experimentais e as demais propriedades são comparadas aos resultados encontrados na literatura. No capítulo IV será descrito o cálculo da condutividade através da teoria da resposta linear e também a correção na condutividade devido as impurezas do Tl no PbTe:Tl.

## CAPÍTULO II

## AS PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS DO GeTe E DO PbTe:Te

As previsões de COHEN indicadas na introdução sugerem que a supercondutividade torna-se possível em semicondutores mul tivales altamente dopados.

Para se aplicar teorias a determinados materiais tor na-se necessário o conhecimento das propriedades do estado nor mal. Os materiais referidos acima têm propriedades conhecidas, tais como, a energia de Fermi, a densidade de estados no nível de Fermi, a energia de Debye, a concentração de portadores, etc.

Como foi observado o aparecimento de supercondutividade de nestes materiais?

Os experimentos no GeTe foram efetuados contendo um grande número de portadores<sup>6</sup>, onde foram testados o Ge e o Te originais, bem como as amostras de GeTe abaixo de 0,04 K. A transi ção supercondutora foi observada apenas no composto. Este procedimen to excluiu possíveis efeitos de qualquer impureza supercondu to ra estranha. Para excluir a possibilidade de que uma outra fase (formada na própria fabricação do composto) fosse responsável pelas propriedades supercondutoras observadas, as amostras foram reduzidas a pó e testadas magneticamente.

As medidas de resitência não deveriam ser conclu si vas, pois dependendo da corrente uma transição poderia ser ob servada, caso houvesse um único filamento supercondutor na amostra. As medidas de susceptibilidade magnética em amostras volum é tricas seriam questionadas, uma vez que uma coleção de filame ntos

mentos supercondutores, blindando o interior, dariam o aparecimento de supercondutividade no volume do material. Estas eram as razões para que as medidas fossem efetuadas em amostras em pó. Embora os resultados positivos para os cristais em pó pudessem ter sido considerados conclusivos, foram realizadas medidas de capacidade térmica<sup>18</sup>, as quais confirmaram que a supercondutividade no GeTe era uma propriedade volumétrica na maior parte da amostra.

O GeTe tem as propriedades do estado normal desejáveis e os requisitos principais para a supercondutividade. Este material é supercondutor do tipo II, segundo as medidas do campo magnético<sup>19</sup> ( $H_{c2}$ ). No estado normal este material é um semicondutor do tipo p. Sua estrutura cristalina é cúbica em torno de 400°C e para temperaturas mais baixas é romboédrica<sup>6</sup>.

Os experimentos no PbTe:Tl<sup>10</sup> foram efetuadas em amostras policristalinas, as quais foram preparadas pelo método da metalurgia do pó. Inicialmente, os materiais na síntese eram o Pb, Te e Tl puros. As amostras foram recozidas a vácuo em ampolas de quartzo a uma temperatura de 650°C durante 100 horas.

Ao tomarem um lote de amostras de PbTe:Tl, foi observado que algumas delas apresentaram supercondutividade com temperaturas de transição ( $T_c$ ) superiores a 1 K e o maior valor de  $T_c$  para essas amostras foi de 1.4 K. As medidas de calor específico com  $0 \leq H \leq 2.5 \text{ kOe}$  mostraram que um aumento do campo magnético, deslocou o salto do calor específico em direção à região de temperaturas mais baixas. O salto no calor específico molar a campo zero tem um intervalo de 0.1 K próximo a  $T = 1.4 \text{ K}$ , típico de uma transição de fase de segunda ordem.

As medidas de resistividade elétrica ( $\rho$ ) em termos da temperatura indicaram que  $\rho$  caiu acentuadamente para  $T \approx T_c$ , a um valor cuja medida não foi possível de ser efetuada. Os resultados das medidas de calor específico e de resistência foram suficientes para evidenciar a supercondutividade no volume da amostra do PbTe:Tl. Este material é supercondutor do tipo II e no estado normal ele é um semicondutor do tipo p, cuja estrutura é cúbica semelhante à do NaCl para qualquer temperatura<sup>20</sup>.

As hipóteses a respeito da supercondutividade no PbTe:Tl apontadas na Ref. 10, consideram as propriedades especiais deste material como única causa do aparecimento de transição supercondutora. Os trabalhos experimentais<sup>11,13</sup> mostraram que as propriedades físicas deste material diferem bastante das do PbTe:Na. Dentre as propriedades principais podemos citar as medidas do calor específico a temperaturas baixas e o coeficiente Hall<sup>11</sup> com objetivo de encontrar a densidade de estados na banda de valência em função da concentração de portadores. As medidas de calor específico revelaram que a presença da impureza do Tl não afetou o espectro de fonon do PbTe, porém com a presença do Na há uma diferença substancial dada a perturbação que ocorre na rede do PbTe com a presença deste elemento dopante.

Na seção 3.3 será explicada as razões do não aparecimento de supercondutividade no PbTe:Na.

## CAPÍTULO III

A APRESENTAÇÃO DO MODELO E O CÁLCULO DAS  
TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO

Neste capítulo calcularemos as temperaturas de transição supercondutora. Para isso apresentaremos o modelo, o método utilizado na determinação de  $T_c$ , bem como a forma com que o "gap" supercondutor varia com a temperatura.

O problema da supercondutividade em semicondutores multivales será tratado num modelo de duas bandas, onde a energia de partícula única em cada banda medida na superfície de Fermi, tem mínimos localizados em  $\pm k_L$  no espaço dos momentos, como mostra a Fig. 3.1. A escolha do comportamento parabólico das duas bandas nas proximidades da superfície de Fermi em torno dos mínimos  $\pm k_L$ , tem por hipótese o fato de que a supercondutividade ocorre para concentrações de portadores baixa<sup>21</sup>. A natureza das superfícies de Fermi é elíptica, mas para a variação  $T_c(p)$  tomaremos os vales esféricos nos mínimos das bandas, no modelo de massa efetiva.

Consideramos que o mecanismo dominante vem da interação tipo BCS para os elétrons de vales diferentes, onde desprezamos os emparelhamentos intravales, visto que a blindagem é muito forte. Isto significa que os processos de fonons intervaless dominam os processos intravales e, com isso, levamos em conta no termo de interação do hamiltoniano do sistema, apenas a parte interbanda.

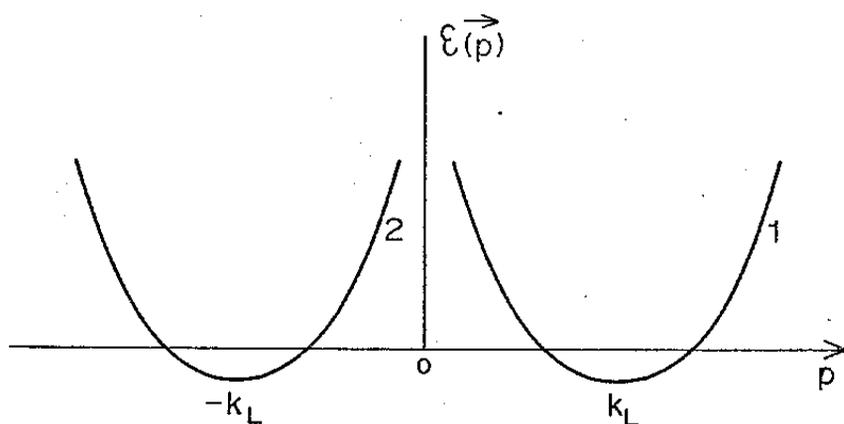


Figura 3.1 - Modelo de duas bandas parabólicas com as superfícies de Fermi próximas aos mínimos ( $\pm k_L$ ).

Para os dois vales equivalentes o hamiltoniano do sistema é escrito na forma:

$$\hat{H} = \sum_{\substack{\alpha=1, 2 \\ \sigma}} \int \epsilon_{\alpha}(\vec{p}) \Psi_{\alpha\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \Psi_{\alpha\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} +$$

$$+ \lambda \sum_{\sigma, \sigma'} \int \Psi_{1\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \Psi_{2\sigma'}^{\dagger}(\vec{r}') \Psi_{2\sigma'}(r') \Psi_{1\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} .$$
(3.1)

O primeiro termo descreve a energia cinética e os índices  $\alpha$ ,  $\sigma$  e  $\sigma'$  são, respectivamente, os índices da banda e do spin. O segundo termo descreve a interação interbanda,  $\lambda$  é a constante de interação entre os elétrons de bandas equivalentes e  $\Psi_{\alpha\sigma}(\vec{r})$  é o operador de campo do elétron. Neste trabalho, usaremos  $\hbar = c = k_B = 1$ . A extensão do problema para  $n$  vales equivalentes é imediata<sup>3</sup>, bastando multiplicar pelo número de pares de vales. Mostraremos que os resultados não dependerão do vale em particular.

Para estudar as propriedades mencionadas no início da seção, utilizaremos o método das funções de Green.

### 3.1. A equação do "gap" supercondutor a $T = 0$

Consideraremos o caso  $T = 0$ . Para o sistema em questão introduziremos as funções de Green, definidas como:

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = -i \langle T(\Psi_{\alpha\sigma}(x) \Psi_{\beta\sigma}^+(x')) \rangle \quad (3.2)$$

$$F_{\alpha\beta}^+(x, x') = -i \langle T(\Psi_{\alpha,-\sigma}^+(x) \Psi_{\beta,\sigma}^+(x')) \rangle ,$$

onde  $T$  é o operador de ordem cronológica e  $(x, x') = (\vec{r}, t; \vec{r}', t')$ .

A função  $G_{\alpha\beta}$  para  $\alpha = \beta$  refere-se à função de Green do elétron e para  $\alpha \neq \beta$ , descreve a criação do par elétron - buraco. Já a função  $F_{\alpha\beta}^+$  é a função de Gorkov ou função de Green anômala que descreve os pares de Cooper.

Os operadores de campo  $\Psi$  e  $\Psi^+$  na Eq. (3.1) estão escritos na representação de Schrödinger e satisfazem às seguintes relações de anticomutação

$$\left\{ \Psi_{\alpha\sigma}(\vec{r}), \Psi_{\beta\sigma'}^+(\vec{r}') \right\} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (3.3)$$

$$\left\{ \Psi_{\alpha\sigma}(\vec{r}), \Psi_{\beta\sigma'}(\vec{r}') \right\} = \left\{ \Psi_{\alpha\sigma}^+(\vec{r}), \Psi_{\beta\sigma'}^+(\vec{r}') \right\} = 0.$$

Em seguida, passamos à representação de Heisenberg, onde os operadores de campo dependem do tempo e obedecem às seguintes equações de movimento

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{k\beta}(x) = e^{i\hat{H}t} \left[ \Psi_{k\beta}(\vec{x}), \hat{H} \right] e^{-i\hat{H}t} \quad (3.4)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{k\beta}^+(x) = e^{i\hat{H}t} \left[ \psi_{k\beta}^+(\vec{x}), \hat{H} \right] e^{-i\hat{H}t} \quad (3.5)$$

Substituindo a Eq. (3.1) nas expressões (3.4) e (3.5), resulta em

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{k\beta}(x) = \sum_{\substack{\alpha=1,2 \\ \sigma}} \epsilon_{\alpha}(\vec{p}) \delta_{\alpha k} \delta_{\alpha\beta} \psi_{\alpha\sigma}(x) + \\ + \lambda \sum_{\sigma, \sigma'} \left[ \delta_{k,1} \delta_{\sigma\beta} \psi_{2\sigma'}^+(x) \psi_{2\sigma'}(x) \psi_{1\sigma}(x) - \right. \\ \left. - \delta_{k,2} \delta_{\sigma'\beta} \psi_{1\sigma}^+(x) \psi_{2\sigma'}(x) \psi_{1\sigma}(x) \right] \quad (3.6)$$

e

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{k\beta}^+(x) = - \sum_{\substack{\alpha=1,2 \\ \sigma}} \epsilon_{\alpha}(\vec{p}) \delta_{\alpha k} \delta_{\sigma\beta} \psi_{\alpha\sigma}^+(x) + \\ + \lambda \sum_{\sigma, \sigma'} \left[ \delta_{k,2} \delta_{\sigma'\beta} \psi_{1\sigma}^+(x) \psi_{2\sigma'}(x) \psi_{1\sigma}(x) - \right. \\ \left. - \delta_{k,1} \delta_{\sigma\beta} \psi_{1\sigma}^+(x) \psi_{2\sigma'}^+(x) \psi_{2\sigma'}(x) \right] \quad (3.7)$$

No caso presente de um modelo de duas bandas equivalentes, as equações de movimento para as funções de Green normal e anômalas tem a forma

$$\begin{aligned}
 [i \frac{\partial}{\partial t} - \epsilon_1(\vec{p})] G_{11}(x, x') &= \delta(x - x') - \\
 - i \lambda \sum_{\sigma'} &\langle T(\Psi_{2\sigma}^+(x) \Psi_{2\sigma}(x) \Psi_{1\sigma}(x) \Psi_{1\sigma}^+(x')) \rangle \quad (3.8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [i \frac{\partial}{\partial t} - \epsilon_2(\vec{p})] G_{21}(x, x') &= \\
 = - i \lambda \sum_{\sigma'} &\langle T(\Psi_{1\sigma}^+(x) \Psi_{1\sigma}(x) \Psi_{2\sigma}(x) \Psi_{1\sigma}^+(x')) \rangle \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [i \frac{\partial}{\partial t} + \epsilon_1(\vec{p})] F_{11}^+(x, x') &= \\
 = i \lambda \sum_{\sigma'} &\langle T(\Psi_{1,-\sigma}^+(x) \Psi_{2\sigma}^+(x) \Psi_{2\sigma}(x) \Psi_{1\sigma}^+(x')) \rangle \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [i \frac{\partial}{\partial t} + \epsilon_2(\vec{p})] F_{21}^+(x, x') &= \\
 = i \lambda \sum_{\sigma} &\langle T(\Psi_{2,-\sigma}^+(x) \Psi_{1\sigma}^+(x) \Psi_{1\sigma}(x) \Psi_{1\sigma}^+(x')) \rangle \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

Pode-se observar que as equações (3.8) a (3.11) envolvem uma média de quatro operadores de campo. No nosso modelo de interação fraca os processos de espalhamento envolvendo as co

lisões de partículas podem ser desprezados<sup>2 3</sup>, porém devemos lembrar que o estado fundamental do sistema em estudo tem a presença de pares ligados de elétrons. Estes pares comportam-se como *estruturas de Bose*, onde qualquer número deles podem ficar acumulado no nível com energia mais baixa. Sendo desprezíveis os processos de espalhamento, os pares "*condensam*" no estado onde cada um deles esteja em repouso<sup>2 3</sup>.

Com relação à média sobre os quatro operadores de campo do termo de interação, vamos considerar os produtos  $\Psi\Psi$  e  $\Psi^+\Psi^+$ . Estes produtos correspondem à destruição e à criação de pares ligados, incluindo os pares situados no nível com energia mais baixa. Como há muitos pares no nível citado acima, podemos considerar o produto de operadores  $\Psi\Psi$  e  $\Psi^+\Psi^+$  como números, semelhante ao que se considera no caso de bósons.

Ao procedermos à fatorização sobre os quatro operadores de campo do termo de interação das equações (3.8) a (3.11), estaremos usando uma aproximação de campo médio com o objetivo de desacoplar o sistema de equações para as funções de Green. A presença da interação é levada em conta até a formação dos pares ligados de Cooper. No estado supercondutor estes pares estão situados num nível onde o momento total do par é nulo, representando uma excitação de Bose com spin zero.

Feitas as observações acima e após efetuarmos as médias sobre os quatro operadores de campo de cada uma das quatro últimas equações, obtemos

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} - \epsilon_1(\vec{p}) - \lambda n \right] G_{11}(x, x') - i \lambda G_{12}(x, x) G_{21}(x, x') +$$

$$+ i \lambda F_{12}(x, x) F_{21}^+(x, x') = \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta(t - t') \quad (3.12)$$

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} - \epsilon_2(\vec{p}) - \lambda n \right] G_{21}(x, x') - i \lambda G_{21}(x, x) G_{11}(x, x') +$$

$$+ i \lambda F_{21}(x, x) F_{11}^+(x, x') = 0 \quad (3.13)$$

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} + \epsilon_1(\vec{p}) + \lambda n \right] F_{11}^+(x, x') + i \lambda F_{12}^+(x, x) G_{21}(x, x') +$$

$$+ i \lambda G_{21}(x, x) F_{21}^+(x, x') = 0 \quad (3.14)$$

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} + \epsilon_2(\vec{p}) + \lambda n \right] F_{21}^+(x, x') + i \lambda F_{21}^+(x, x) G_{11}(x, x') +$$

$$+ i \lambda G_{12}(x, x) F_{11}^+(x, x') = 0 \quad , \quad (3.15)$$

onde  $n$  refere-se à densidade de partículas dada pela expressão

$$n = \sum_{\sigma} \langle \Psi_{\alpha\sigma}^+(x) \Psi_{\alpha\sigma}(x) \rangle. \quad (3.16)$$

Neste problema estamos considerando os dois vales equivalentes com os mínimos das bandas separados por uma barreira muito alta. Estamos admitindo que a energia de Fermi é muito menor do que a altura da barreira<sup>23, 24</sup>. Os elétrons que formam os pares são aqueles próximos à superfície de Fermi com momentos  $\vec{p}$  e  $-\vec{p}$ , respectivamente. Sob esta hipótese, podemos escrever

$$\epsilon_1(\vec{p}) = \frac{(\vec{p} - \vec{k}_L)^2 - p_F^2}{2m^*} = \epsilon_2(-\vec{p}) = \frac{(-\vec{p} + \vec{k}_L)^2 - p_F^2}{2m^*}, \quad (3.17)$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva eletrônica. Na sequência dos cálculos a energia será escrita como  $\epsilon = \epsilon_1 + \lambda n$ .

O fato de estarmos considerando as duas bandas equivalentes, equidistantes da origem e com  $\epsilon_1(\vec{p}) = \epsilon_2(-\vec{p})$ , nos possibilitou encontrar as quatro funções de Green dadas pelas Eq. (3.12) a (3.15). Se tivéssemos as energias de partícula-única em cada banda com  $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$ , teríamos que levar em conta as seguintes funções de Green:  $G_{22}$ ,  $G_{12}$ ,  $F_{22}^+$  e  $F_{12}^+$ . Consequentemente o problema tornar-se-ia muito difícil de se resolver, dada a estrutura analítica das oito funções de Green que teríamos a calcular.

Voltando às funções de Green dadas pelas Eq. (3.12) a (3.15), passaremos ao estudo das propriedades citadas no início deste capítulo.

Para determinar o espectro de excitações, a densidade de estados e a equação do "gap" supercondutor, precisamos escrever as funções de Green no espaço dos momentos. Para este fim

basta tomarmos a transformada de Fourier do sistema formado pelas Eq. (3.12) a (3.15) escrevendo-as sob a forma

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = \frac{1}{(2\pi)^4} \int dw d\vec{p} e^{i\vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') - iw(t-t')} G_{\alpha\beta}(w, \vec{p})$$

e

$$F_{\alpha\beta}^+(x, x') = \frac{1}{(2\pi)^4} \int dw d\vec{p} e^{i\vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') - iw(t-t')} F_{\alpha\beta}^+(w, \vec{p}).$$

Deste modo, o sistema de equações para as funções de Green para a ser escrito como

$$(w-\epsilon) G_{11}(w, \vec{p}) - i\Delta_d G_{21}(w, \vec{p}) - i\Delta_2 F_{21}^+(w, \vec{p}) = 1 \quad (3.18)$$

$$(w-\epsilon) G_{21}(w, \vec{p}) - i\Delta_d^* G_{11}(w, \vec{p}) + i\Delta_2 F_{11}^+(w, \vec{p}) = 0 \quad (3.19)$$

$$(w+\epsilon) F_{11}^+(w, \vec{p}) - i\Delta_2^* G_{21}(w, \vec{p}) + i\Delta_d^* F_{21}^+(w, \vec{p}) = 0 \quad (3.20)$$

$$(w+\epsilon) F_{21}^+(w, \vec{p}) + i\Delta_2^* G_{11}(w, \vec{p}) + i\Delta_d F_{11}^+(w, \vec{p}) = 0 \quad (3.21)$$

onde

$$\Delta_d = \lambda G_{21}(0) \quad (3.22)$$

e

$$\Delta_2^* = \lambda F_{21}^+(0). \quad (3.23)$$

Por definição,

$$F_{21}^+(0) = \lim_{\substack{\vec{r} \rightarrow \vec{r}' \\ t' \rightarrow t+0}} F_{21}^+(x, x') = \frac{1}{(2\pi)^4} \int dw d\vec{p} F_{21}^+(w, \vec{p}).$$

As funções de Green  $G_{11}$ ,  $G_{21}$ ,  $F_{11}^+$  e  $F_{21}^+$  são obtidas, resolvendo o sistema formado pelas Eq. (3.18) a (3.21) e resultam em

$$G_{11}(w, \vec{p}) = \left[ (w^2 - \epsilon^2)(w + \epsilon) + \Delta_d^2(w - \epsilon) - \Delta_2^2(w + \epsilon) \right] D^{-1} \quad (3.24)$$

$$G_{21}(w, \vec{p}) = \left[ \Delta_d(w + \epsilon)^2 + \Delta_d^3 + \Delta_d^* \Delta_2^2 \right] D^{-1} \quad (3.25)$$

$$F_{11}^+(w, \vec{p}) = -\Delta_d \left[ \Delta_2(w + \epsilon) - \Delta_2^*(w - \epsilon) \right] D^{-1} \quad (3.26)$$

$$F_{21}^+(w, \vec{p}) = -\Delta_2^* (w^2 + \epsilon^2 + \Delta_d^2 + \Delta_2^2) D^{-1} \quad (3.27)$$

onde

$$D = (w^2 - \epsilon^2)^2 + 2\Delta_d^2(w^2 + \epsilon^2) - 2\Delta_2^2(w^2 - \epsilon^2) + (\Delta_d^2 + \Delta_2^2)^2 . \quad (3.28)$$

Os polos das funções de Green fornecem o espectro de quase-partícula, sendo dado por

$$w = \pm \left( \sqrt{c^2 + \Delta_2^2} \pm i\Delta_d \right) . \quad (3.29)$$

O espectro de quase-partícula  $w$  também é denominado de *energia de excitação* do supercondutor. O "gap"  $\Delta_2$  no espectro de energia refere-se ao zero absoluto. Na teoria BCS a função "gap" não depende do momento, sendo tratada como uma constante para cada temperatura, conforme mostraremos em nossos cálculos a temperaturas finitas na seção 3.2. Esta função depende da temperatura e se anula na temperatura de transição ao estado supercondutor. Para uma temperatura fixa, podemos tratar  $\Delta_2$  como uma constante.

Já o parâmetro  $\Delta_d$  conhecido como o "gap dielétrico"<sup>25</sup>, é interpretado como o inverso do tempo de vida de quase-partícula, produzido pela competição entre a formação de um par elétron-elétron ou de um par elétron -buraco<sup>26</sup>. Este parâmetro, proporcional à função anômala  $G_{21}$  dado pela Eq. (3.22), será estudado na seção 3.2. Porém podemos adiantar que o mesmo é constante para cada temperatura<sup>25</sup>. O resultado dado pela Eq. (3.29) se reduz ao obtido por BARDEEN, COOPER e SCHRIEFFER<sup>27</sup> no limi

te  $\Delta_d \rightarrow 0$ . Então a energia de excitação  $w$  dependerá apenas de  $\epsilon^2 > 0$  e a energia mínima necessária para criar uma nova excitação é  $\Delta_2$ . De acordo com a teoria BCS, as partículas estão emparelhadas, não sendo possível excitar apenas uma quase-partícula. Ao invés disso, precisamos quebrar um par de partículas e excitá-las par a banda de excitações.

Portanto, a energia mínima para criar excitações do estado fundamental é

$$w = 2\Delta_2 . \quad (3.30)$$

Assim o "gap" de energia do supercondutor é  $w = 2\Delta_2$ , sendo observado em experimentos de absorção a temperaturas baixas. A função de Green também é útil na obtenção da densidade de estados de partícula única para todos os momentos na vizinhança da energia de excitação  $w$ .

Da definição da densidade de partículas<sup>28</sup>, podemos escrever

$$n(w) = -\frac{1}{\pi} \int \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} \text{Im} G_{11}(\vec{p}, w + i\delta) , \quad (3.31)$$

com  $\delta \rightarrow 0^+$ .

As contribuições para a Eq. (3.31) vem de  $p > p_F$  e  $p < p_F$ . No entanto, com relação à escala da densidade de estados normais, os momentos estão bem próximos do momento de  $Fer$

mi  $p_F$ .

Efetuada a integração da função de Green do elétron, obtemos

$$n(w) = 2N(0) \operatorname{Re} \left( \frac{w}{\sqrt{w^2 - \Delta_2^2}} \right) \Big|_{w = w + i\delta} \quad (3.32)$$

O resultado obtido na Eq. (3.32) é idêntico aos já obtidos na literatura para os metais, a menos do fator 2, que surge devido ao nosso modelo de duas bandas. Podemos observar que a função  $\sqrt{w^2 - \Delta_2^2}$  tem uma ramificação acima do eixo real e  $(\operatorname{Im} \sqrt{w^2 - \Delta_2^2})$  é real e positivo para  $|w| > \Delta_2$ , sendo um imaginário puro para  $|w| < \Delta_2$ . Deste modo, podemos escrever

$$n(w) = 2N(0) \begin{cases} 0 & \text{para } 0 < w < \Delta_2 \\ \frac{w}{\sqrt{w^2 - \Delta_2^2}} & w > \Delta_2 \end{cases} \quad (3.33)$$

A expressão da densidade de estados dada pela Eq. (3.33) não depende do parâmetro  $\Delta_d$ . A mesma está associada com tunelamento e o primeiro a testá-la experimentalmente foi GIAEVER<sup>29</sup>.

O "gap"  $\Delta_2$  no espectro de energia pode ser determinado, partindo da Eq. (3.23), cujo resultado é

$$1 = \frac{-\lambda p_F^2}{2\pi^2 |v_F - \lambda \vec{v}_n|} \ln \frac{2w_D}{\Delta_2} \quad , \quad (3.34)$$

onde a energia de corte  $w_D$  aparece devido ao fato de os elétrons que participam da interação estarem numa camada de energia da ordem de  $2w_D$  próximo à superfície de Fermi. A Eq. (3.34) fornece o "gap" no espectro de energia no zero absoluto. O nosso resultado é idêntico ao da Ref. 27, onde o fator  $(\lambda p_F^2/2\pi^2 |v_F - \lambda \vec{v}_n|)$  é da ordem de  $N(0)\lambda$ , uma vez que a variação da densidade de estados é muito pequena. Podemos notar que o resultado fornecido pela Eq. (3.34) também não depende de  $\Delta_d$  (explicações na seção 3.2).

### 3.2. A equação do "gap" supercondutor a $T \neq 0$

Nesta seção temos por objetivo determinar a temperatura de transição supercondutora, a forma com que varia o "gap" supercondutor com a temperatura e finalmente o parâmetro  $\Delta_d$  conhecido como "gap dielétrico"<sup>25</sup>.

Para determinar estas propriedades, passaremos às temperaturas finitas. Neste caso, ao determinarmos os parâmetros de ordem  $\Delta_2(T)$  e  $\Delta_d(T)$ , podemos associar as integrais de contorno com as somas sobre as frequências de MATSUBARA<sup>30</sup>. As frequências  $w$  nas funções de Green são trocadas por  $iw_n$  e como as excitações do supercondutor são férmions,  $w_n = (2n + 1)\pi T$ . Podemos então escrever

$$dw \dots + iT \sum_{w_n} \dots$$

A função "gap" ( $\Delta_2^*$ ) na teoria BCS desempenha o papel central no estudo das propriedades do estado supercondutor. Para determinarmos o comportamento do "gap" ( $\Delta_2^*$ ) com a temperatura, temos que usar a condição autoconsistente

$$\Delta_2^* = \frac{-\lambda}{\beta} \sum_n e^{-i\omega_n \eta} F_{21}^+(\vec{x}, \vec{x}, \omega_n) \quad , \quad (3.35)$$

onde  $\beta = 1/k_B T$  e a convergência de  $F_{21}^+$  para  $|n|$  grande nos permite colocar  $\eta = 0$ . Substituindo a função anômala  $F_{21}^+(\omega_n, \vec{p})$  na Eq. (3.35) obtemos

$$1 = \frac{-\lambda p_F^2}{(2\pi)^2 |v_F - \lambda \vec{V}_n|} \int_0^{\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_2'^2}} \left[ \operatorname{tgh} \left( \frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_2'^2} + i\Delta_d}{2T} \right) + \operatorname{tgh} \left( \frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_2'^2} - i\Delta_d}{2T} \right) \right] \quad . \quad (3.36)$$

A expressão acima fornece uma relação entre os parâmetros  $\Delta_2$ ,  $\Delta_d$  e  $T$ . Para encontrarmos a temperatura de transição e o comportamento do "gap" supercondutor com a temperatura, precisamos determinar o parâmetro  $\Delta_d$ . Os valores da energia de Debye e da constante de interação são fornecidos por medidas de calor específico<sup>10, 18</sup>, enquanto que para o valor da densidade de esta

dos no nível de Fermi usamos a sua relação de proporcionalidade com a raiz cúbica da concentração de portadores.

Passemos agora à determinação do parâmetro  $\Delta_d$ . Da Eq. (3.22), podemos escrever

$$\Delta_d = - \frac{\lambda}{\beta} \sum_n \sum_{\vec{p}} G_{21}(w_n, \vec{p}). \quad (3.37)$$

Podemos observar que este parâmetro é proporcional a função que descreve o par elétron-buraco. A existência do emparelhamento elétron-buraco sem levar em conta o emparelhamento elétron-elétron é determinado sob a hipótese de que o "gap" supercondutor é muito menor do que o "gap dielétrico". Isto nos leva a escrever

$$1 = - \lambda T \sum_{w_n} \sum_{\vec{p}} \frac{1}{(iw_n - \epsilon)^2 - |\Delta_d|^2}. \quad (3.38)$$

Para resolvermos a Eq. (3.38), convertamos a soma sobre as frequências numa integral de contorno<sup>31</sup>. Para verificar a possibilidade de uma fase excitônica, tomamos  $\Delta_d = 0$  com o objetivo de encontrar a temperatura de transição ( $T_D$ ) para esta fase.

Nossos cálculos levam ao resultado

$$N(0)\lambda - 1 = -N(0)\lambda \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{k_B T_D}{\epsilon_F} \right)^2, \quad (3.39)$$

onde  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi.

Para que haja fase excitônica,  $N(0)\lambda$  tem que ser muito maior do que um. Esta condição não ocorre no caso presente, pois os materiais em estudo são supercondutores com acoplamento fraco, como revelam os resultados de medidas do calor específico molar<sup>10</sup>, as quais mostraram que  $N(0)|\lambda| < 1$ .

No caso de um semiconductor dopado, não há formação do "gap dielétrico"  $\Delta_d$  no nível de Fermi<sup>32</sup>, o que vem a corroborar o não aparecimento deste parâmetro nas Eq. (3.32) e (3.34). Podemos então tomar  $\Delta_d = 0$  em nossos cálculos, o que faz com que a Eq. (3.36) se reduza ao limite BCS<sup>27</sup>.

Voltemos agora à Eq. (3.36). Esta expressão nos dá a informação de que o parâmetro  $\Delta_2$  depende fortemente da temperatura e se anula na temperatura de transição ao estado supercondutor. A grandeza  $\Delta_2$  refere-se ao parâmetro de ordem, o qual descreve a condensação e também desempenha o papel de um "gap" de energia diante das excitações de partícula única. Fisicamente o parâmetro de ordem e o "gap" de energia são diferentes. Em situações mais complicadas a simples igualdade entre eles não devem ser mais válidas<sup>28</sup>. No entanto, o "gap" de energia reflete a natureza emparelhada do estado condensado.

Para encontrarmos o comportamento do "gap" supercondutor com a temperatura, resolvemos numericamente a Eq. (3.36). Para isso, temos que colocá-la numa forma adimensional onde fizemos  $x = \epsilon/hw_D$ . As Fig. 3.2 e 3.3 mostram o comportamento do

"gap" supercondutor  $\Delta_2$  em termos da temperatura para o PbTe:Tl e para GeTe, respectivamente.

Os resultados das temperaturas de transição  $T_c$  e do "gap" e  $T = 0$  em função da concentração de portadores (p) para estes materiais são mostrados nas tabelas 1 e 2.

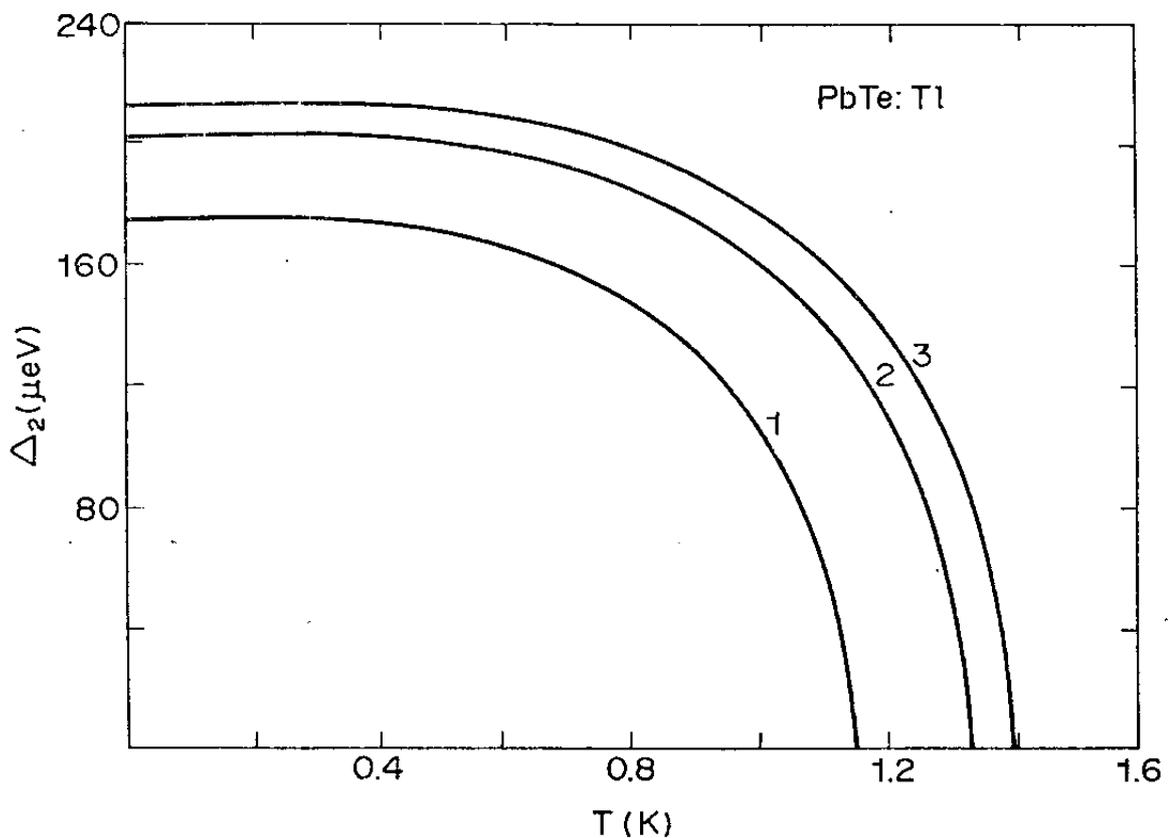


Figura 3.2 - Dependência do "gap" supercondutor ( $\Delta_2$ ) com a temperatura (T) para o PbTe:Tl. As curvas 1, 2 e 3 referem-se a:  $7.6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ,  $8.6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  e  $9.6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ , respectivamente.

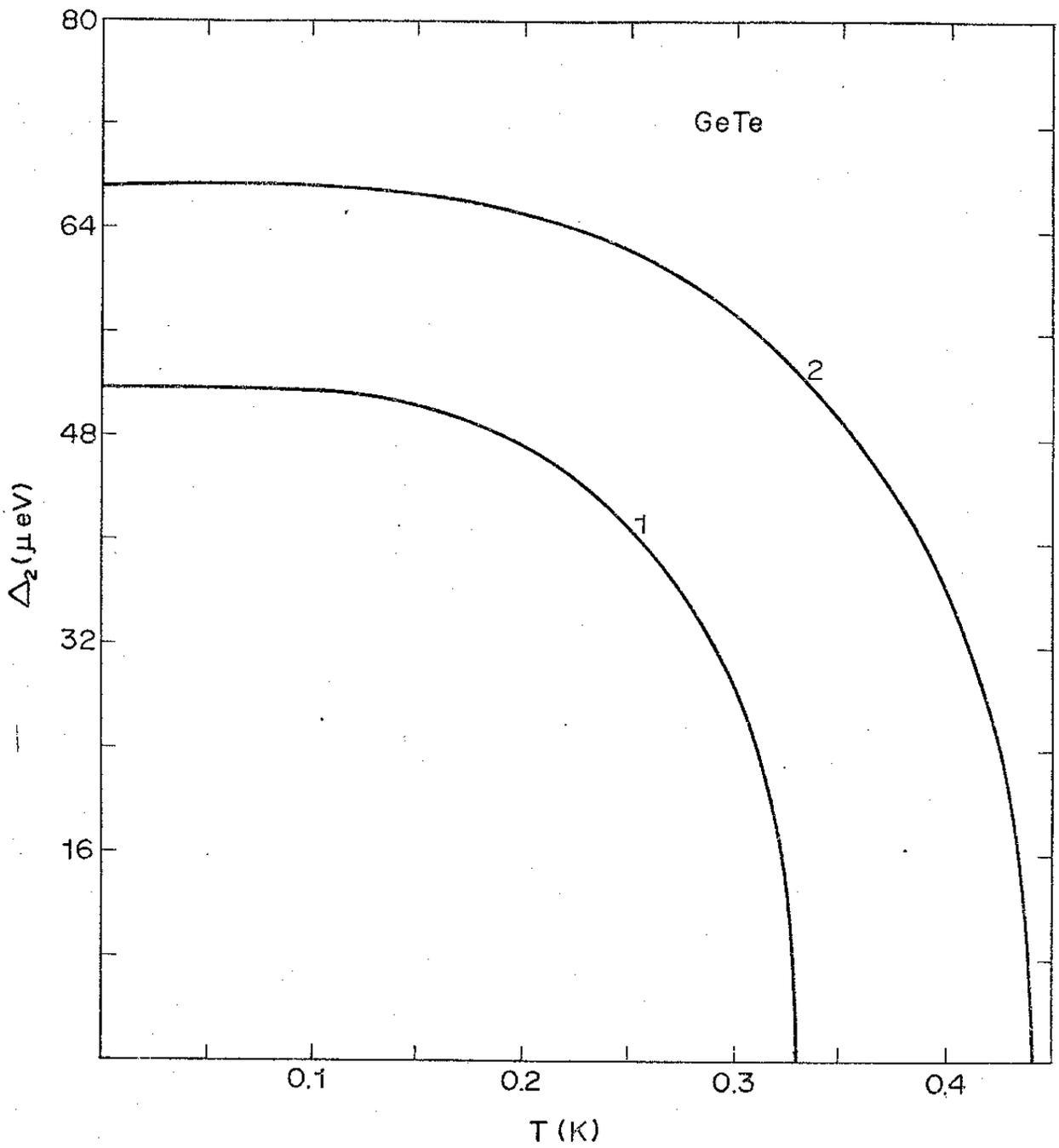


Figura 3.3 - Dependência do "gap" supercondutor ( $\Delta_2$ ) com a temperatura (T) para GeTe. As curvas 1 e 2 referem-se a:  $1.45 \times 10^{21}/\text{cm}^3$  e  $1.52 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ , respectivamente.

TABELA 1 - Resultados de  $T_c$  (K) e  $\Delta_2(0)$  ( $\mu$  e V).

Material	$p/cm^3$	Resultado Experimental de $T_c$ ( $^{\circ}K$ )*	Nossos Resultados	
			$T_c$ ( $^{\circ}K$ )	$\Delta_2(0)$ ( $\mu$ e V)
PbTe:Tl	$7.6 \times 10^{19}$	1.17	1.15	175
	$8.6 \times 10^{19}$	1.35	1.33	202
	$9.6 \times 10^{19}$	1.4	1.395	213

\* Resultado de CHERNIK e LYKOV<sup>10</sup>.

TABELA 2 - Resultados de  $T_c$  (K) e  $\Delta_2(0)$  ( $\mu$  e V)

Material	$p/cm^3$	Resultado Experimental de $T_c$ ( $^{\circ}K$ )	Nossos Resultados	
			$T_c$ ( $^{\circ}K$ )	$\Delta_2(0)$ ( $\mu$ e V)
GeTe	$1.45 \times 10^{21}$	0.29*	0.33	51.6
	$1.52 \times 10^{21}$	0.345**	0.442	67.2

\* Resultado de HEIN et al<sup>6</sup>.

\*\* Resultado de SMITH e STILES<sup>9</sup>.

### 3.3. Discussão dos resultados

Os resultados deste trabalho foram devidos em grande parte ao estímulo proporcionado pelas idéias de Cohen, que previu que semicondutores altamente dopados, poderiam tornar-se supercondutores à temperaturas acessíveis pelo processo do resfriamento magnético.

Os trabalhos experimentais mais recentes de CHERNICK e LYKOV<sup>10,11,12,13</sup> sobre a supercondutividade no PbTe:Tl, nos quais obtiveram temperaturas de transição supercondutoras altas para um semicondutor, nos deram maior motivação para estudar a supercondutividade em semicondutores multi-vaies.

Antes de discutirmos os nossos resultados mostrados nas tabela 1 e 2, vamos voltar às principais expressões obtidas neste capítulo. O problema tratado no modelo de duas bandas através do método das funções de Green nos conduziu ao aparecimento do parâmetro  $\Delta_d$ , referido como o "gap dielétrico" no conjunto das funções de Green dadas pelas Eq. (3.18) a (3.21). Este mesmo parâmetro aparece no espectro de excitações (Eq. (3.29)) e na equação do "gap"  $\Delta_2$  a temperaturas finitas (Eq. (3.36)), porém o mesmo não aparece na equação do "gap"  $\Delta_2$  a  $T=0$  (Eq. (3.34)) e nem na expressão da densidade de estados de partícula única (Eq. (3.33)). Ora o aparecimento, ora o não aparecimento deste fator nos preocupou por um tempo considerável por encontrarmos dificuldades em sua interpretação. Primeiramente, pudemos verificar que esta quantidade era real, possibilitando interpretá-la como o inverso do tempo de vida da quase-partícula<sup>27</sup>. Depois verificamos que não há possibilidade da existência do emparelhamento elétron-buraco, por estarmos trabalhando com

materiais que são supercondutores com acoplamento fraco.

Deste modo, os resultados fornecidos pelas Eq. (3.29) e (3.36) se reduziram ao limite BCS<sup>27</sup>. Podemos também observar que a forma usual da função de Green normal é recuperada, se o "gap" de energia  $\Delta_2$  for tomado igual a zero, ou seja:

$$\Delta_2 = 0 : \begin{cases} G_{11}(i\omega_n, \vec{p}) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon} \\ F_{21}^+(0) = F_{11}^+(0) . \end{cases}$$

Observando-se as Tabelas 1 e 2, podemos notar que o "gap" de energia ( $\Delta_2(0)$ ) e também a temperatura de transição supercondutora ( $T_c$ ) aumentam em função da concentração de portadores ( $p$ ), pois há um aumento na densidade de estados, já previstos em experimentos.

Pelos dados da Tabela 1, podemos notar uma boa concordância de nossos resultados com o experimento. As propriedades especiais do PbTe:Tl pode ser a causa principal da supercondutividade neste material, levando a crer que a natureza do material dopante exerça um papel essencial. A atribuição de que a dopagem com impurezas tenha desempenhado este papel, vem da tentativa de observar a supercondutividade no PbTe:Na. Ao usar o Na como elemento dopante, não foi obtido sucesso em amostras com densidades de portadores até  $5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  mesmo a temperaturas inferiores a  $0.0009 \text{ K}^3$ .

Qual seria a razão da existência de um estado super

condutor no PbTe:Tl em parâmetros críticos extremamente altos para um não metal e com valores extremamente baixos da concentração  $p$ ? Por que não ocorre supercondutividade no PbTe:Na mesmo a concentração de portadores muito maiores e para temperaturas muito mais baixas do que a do PbTe:Tl?

Uma hipótese do não aparecimento de supercondutividade no PbTe:Na, está associada com o fato de que o Na poderia agir talvez parcialmente como uma impureza paramagnética, o que favorece a destruição do condensado supercondutor e reduz  $T_C$ <sup>11, 34, 35</sup>. Os fundamentos desta hipótese estão associados com o tamanho do átomo de Na, que é pequeno, podendo ocupar vários sítios da rede do PbTe, tanto substitucional como intersticialmente e daí mostrar diferentes atividades elétricas. Uma outra hipótese a respeito da dopagem com o Na é que ele produziu mudanças desfavoráveis na estrutura de banda do PbTe (por exemplo no espectro de fonon), sendo observadas através de um estudo das densidades de estados na banda de valência do PbTe:Tl e do PbTe:Na em função da concentração de portadores<sup>11</sup>.

Os diferentes efeitos produzidos pela dopagem com o Na e o Tl na rede do PbTe não são tão surpreendentes, se for notado que ambas são impurezas substitucionais. Por exemplo, quando se troca o átomo de Pb pelo átomo de Na, deverá produzir mudanças desfavoráveis na rede, enquanto que no caso do Tl (elemento de peso atômico 204.4 e portanto vizinho do Pb (peso atômico 207.4) na tabela periódica), pode-se supor que não haverá uma perturbação muito grande na rede ao efetuar a troca entre esses elementos.

As medidas de calor específico do PbTe:Tl revelaram que não houve alteração significativa no espectro de fonon do

PbTe.

Com relação aos resultados obtidos, mostrados nas Tabelas 1 e 2, observa-se que para o GeTe há uma concordância razoável com os experimentos, em face dos bons resultados obtidos para o PbTe:Tl. O resultado de nossos cálculos para o GeTe que mais se aproxima ao obtido experimentalmente, proporcionou um valor de  $T_c$  de 0.33 K. Isto pode ser atribuído pelo fato das amostras do trabalho de HEIN et al<sup>6</sup> serem volumétricas, enquanto que as amostras do trabalho de SMITH e STILES<sup>9</sup> eram filmes finos.

Comparando-se os dados na Tabelas 1 e 2, observa-se que a concentração de portadores e conseqüentemente a densidade de estados são maiores no GeTe do que no PbTe:Tl. No entanto, a constante de interação do GeTe é menor do que a do PbTe:Tl, o que leva a obter temperaturas de transição mais altas para este último. Não podemos também deixar de levar em conta as propriedades específicas dos materiais bem como a natureza dos dopantes.

## CAPÍTULO IV

## A CONDUTIVIDADE DINÂMICA

## 4.1. A função resposta linear

Uma das propriedades importantes da teoria microscópica da supercondutividade é a resposta diamagnética perfeita a um campo externo fraco. Objetivamente, faremos um estudo do comportamento eletrodinâmico de um supercondutor "volumétrico", através da teoria geral da resposta linear. Neste capítulo calcularemos a condutividade dinâmica e em particular precisamos de terminar a corrente transversal, induzida por um campo magnético aplicado.

A ação de um campo magnético produz uma corrente no supercondutor. A equação de Maxwell que relaciona a distribuição do campo no supercondutor com a densidade de corrente é

$$\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) = -4\pi \vec{j}(\vec{r}, t) . \quad (4.1)$$

Como se observa, a densidade de corrente é devida à presença do campo, sendo proporcional ao potencial vetor  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  numa aproximação que é linear no campo. Em nossos cálculos escolhemos o calibre de London para o potencial vetor<sup>36</sup>. Embora seja possível manter a invariância de calibre completa no decorrer dos cálculos<sup>37, 38, 39, 40</sup>, dependendo da escolha deste, os detalhes tornam-se bem complicados e tendem a ocultar resultados fi

sicos simples. A escolha do calibre de London é tal que

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0 \quad \text{ou} \quad \vec{k} \cdot A(\vec{k}, \omega) = 0 . \quad (4.2)$$

Na presença de um potencial vetor, o hamiltoniano total  $\hat{H}_t$  é

$$\hat{H}_t = \hat{H} + \hat{H}_A \quad (4.3)$$

onde  $\hat{H}$  é o hamiltoniano na ausência do campo dado pela Eq. (3.1) e  $\hat{H}_A$  é a perturbação

$$\begin{aligned} \hat{H}_A = \int d\vec{r} \left\{ \frac{e}{2mi} \left[ \psi_{\sigma}^+(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_{\sigma}(\vec{r}) - (\vec{\nabla} \psi_{\sigma}^+(\vec{r})) \psi_{\sigma}(\vec{r}) \right] \cdot \vec{A}(\vec{r}) \right. \\ \left. + \frac{e^2}{2m} |\vec{A}(\vec{r})|^2 \psi_{\sigma}^+(\vec{r}) \psi_{\sigma}(\vec{r}) \right\}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Para qualquer operador  $\hat{\Phi}(\vec{r}, t)$ , a resposta linear à média estatística  $\langle \hat{\Phi}(\vec{r}, t) \rangle_A$  na presença de um potencial vetor é dada por<sup>41</sup>

$$\langle \hat{\Phi}(\vec{r}, t) \rangle_A = \langle \hat{\Phi}_H(\vec{r}, t) \rangle - i \int_{-\infty}^t dt' \langle [\hat{\Phi}_H(\vec{r}, t), \hat{H}_A(t')] \rangle . \quad (4.5)$$

As médias estatísticas à direita da Eq. (4.5) são efetuadas sobre o "ensemble" não perturbado, mas têm a presença da interação. Como estamos tratando com operadores que conservam o número de partículas, podemos escrever os operadores de Heisenberg em termos do hamiltoniano gran-canônico<sup>4,1</sup>  $\hat{K} = \hat{H} - \mu\hat{N}$ , de modo que

$$\hat{\Phi}(\vec{r}, t) = e^{i\hat{K}t} \hat{\Phi}(\vec{r}) e^{-i\hat{K}t} . \quad (4.6)$$

Passamos então à determinação da densidade de corrente, onde podemos escrever a equação da continuidade

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} . \quad (4.7)$$

Nesta expressão  $\hat{\rho}$  é o operador densidade de carga, escrito na forma

$$\hat{\rho} = \Psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{r}) \Psi_{\alpha}(\vec{r}) . \quad (4.8)$$

A equação de movimento para o operador densidade de carga é

$$i \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{\rho}, \hat{H}_A] . \quad (4.9)$$

Substituindo a Eq. (4.4) na Eq. (4.9) e usando as

Eq. (4.7) e (4.8), obtemos

$$\hat{\vec{j}} = -\frac{e}{2mi} [\Psi_{\alpha}^{\dagger} \vec{\nabla} \Psi_{\alpha} - (\vec{\nabla} \Psi_{\alpha}^{\dagger}) \Psi_{\alpha}] - \frac{e^2}{m} \vec{A} \Psi_{\alpha}^{\dagger} \Psi_{\alpha} . \quad (4.10)$$

O segundo termo na Eq. (4.10) é importante para garantir a conservação da corrente. Usando as Eq: (4.10) e (4.5), podemos escrever para o operador densidade de corrente

$$\langle \hat{\vec{j}}(\vec{r}, t) \rangle_A = \langle \hat{\vec{j}}_K(\vec{r}, t) \rangle - i \int_{-\infty}^t dt' \langle [\hat{\vec{j}}_K(\vec{r}, t), \hat{H}_A(t')] \rangle . \quad (4.11)$$

A variação linear de  $\langle \hat{\vec{j}} \rangle_A$  em função de  $\vec{A}$  é obtida expandindo até a primeira ordem no potencial vetor. Como o valor esperado do operador densidade de corrente se anula na ausência do campo, obtemos

$$\begin{aligned} \hat{\vec{j}}(\vec{r}, t) &\equiv \langle \hat{\vec{j}}(\vec{r}, t) \rangle_A \\ &= -\frac{e^2}{m} \vec{A}(\vec{r}, t) \langle \Psi_{K\alpha}^{\dagger}(\vec{r}, t) \Psi_{K\alpha}(\vec{r}, t) \rangle \\ &+ i \int_{-\infty}^t dt' \int d\vec{r}' \langle [\hat{\vec{j}}_K^0(\vec{r}, t), \hat{\vec{j}}_K^0(\vec{r}', t') \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)] \rangle , \end{aligned} \quad (4.12)$$

onde

$$\begin{aligned} \hat{j}_K^0(\vec{r}, t) = & - \frac{e}{2mi} \left\{ \Psi_{K\alpha}^+(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \Psi_{K\alpha}(\vec{r}, t) - \right. \\ & \left. - \left[ \vec{\nabla} \Psi_{K\alpha}^+(\vec{r}, t) \right] \Psi_{K\alpha}(\vec{r}, t) \right\} \end{aligned} \quad (4.13)$$

é o operador densidade de corrente para  $\vec{A} = 0$ . Para nossa conveniência podemos reescrever a Eq. (4.12) na forma de uma relação integral entre o potencial vetor e a supercorrente induzida

$$\hat{j}_k(\vec{r}, t) = - \frac{Ne^2}{m} \vec{A}_k(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' dt' P_{kl}^R(\vec{r}t; \vec{r}'t') A_l(\vec{r}', t'), \quad (4.14)$$

onde introduzimos a função

$$P_{kl}^R(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = -i \langle [\hat{j}_{Kk}^0(\vec{r}, t), \hat{j}_{Kl}^0(\vec{r}', t')] \rangle \theta(t - t'). \quad (4.15)$$

A relação entre a densidade de corrente e o campo tem a forma geral

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = - \int Q(x - x') \vec{A}(x') d^4x' \quad (4.16)$$

ou em componentes de Fourier

$$\vec{j}(\vec{k}, \omega) = - Q(\vec{k}, \omega) \vec{A}(\vec{k}, \omega) . \quad (4.17)$$

As propriedades específicas do meio estão contidas no núcleo  $Q(\vec{k}, \omega)$  da relação integral (4.16). Com isso, podemos escrever

$$Q_{kl}(\vec{k}, \omega) = \frac{Ne^2}{m} \delta_{kl} - P_{kl}^R(\vec{k}, \omega) . \quad (4.18)$$

A relação entre o núcleo  $Q(\vec{k}, \omega)$  e a condutividade  $\sigma$  será mostrada neste capítulo após obtermos a expressão completa de  $Q(\vec{k}, \omega)$ .

Para obter a condutividade em função da temperatura, introduzimos a técnica de temperaturas finitas. Para isso introduzimos a função

$$P_{kl}(\vec{r}, \tau; \vec{r}', \tau') \equiv - \langle T_{\tau} [\hat{j}_{Kk}^0(\vec{r}, \tau), \hat{j}_{Kl}^0(\vec{r}', \tau')] \rangle , \quad (4.19)$$

definida em termos da representação de "Heisenberg"

$$\hat{\Phi}_K(\vec{r}, \tau) = e^{\hat{K}\tau} \hat{\Phi}(\vec{r}) e^{-\hat{K}\tau} . \quad (4.20)$$

Considerando formalmente o campo especificado pelo

potencial vetor  $\vec{A}(\vec{r}, \tau)$  e a densidade de corrente  $\vec{j}(\vec{r}, \tau)$  como funções do parâmetro do "tempo"  $\tau$ , dado por  $\tau = -i\beta$ , teremos a seguinte relação

$$\begin{aligned} \vec{j}_k(\vec{r}, \tau) = & -\frac{Ne^2}{m} \vec{A}_k(\vec{r}, \tau) + \\ & + \int d\vec{r}' \int_0^\beta d\tau' P_{kl}(\vec{r}, \tau; \vec{r}', \tau') \vec{A}_l(\vec{r}', \tau') \quad , \quad (4.21) \end{aligned}$$

ao invés da Eq. (4.14).

Tomando a transformada de Fourier das quantidades dependentes da temperatura, obtemos

$$Q_{kl}(\vec{k}, w_0) = \frac{Ne^2}{m} \delta_{kl} - P_{kl}(\vec{k}, w_0) \quad . \quad (4.22)$$

Na Eq. (4.22) o núcleo  $Q(k, w_0)$  representa a função resposta linear; ou seja, a resposta da corrente elétrica a um campo magnético variável especificado pelo potencial vetor  $A(\vec{r}, \tau) = A(\vec{k}, w_0) e^{i\vec{k}\vec{r} - iw_0\tau}$ , onde  $w_0$  percorre os valores discretos  $w_0 = 2n\pi T$ .

A função  $P_{kl}$  dada pela Eq. (4.19) pode ser reescrita como um operador diferencial espacial sobre um produto de operadores de ordenação "temporal"

$$P_{k1}(\vec{r}_1, \tau_1; \vec{r}'_1, \tau'_1) = - \left( \frac{e}{2mi} \right)^2 \left\{ (\vec{\nabla}_1 - \vec{\nabla}_2)_k (\vec{\nabla}_{1'} - \vec{\nabla}_{2'})_{1x} \right. \\ \left. \times \langle T_\tau [\Psi_{K\alpha}^+(2) \Psi_{K\alpha}(1) \Psi_{K\beta}^+(2') \Psi_{K\beta}(1')] \rangle \right\}_{2'=1'+,} \\ 2=1+. \quad (4.23)$$

onde no lado direito da Eq. (4.23),  $1 \equiv (\vec{r}_1, \tau_1)$ .

Embora a Eq. (4.23) seja a função resposta linear exata, é necessário introduzir aproximações. De um modo análogo ao que foi feito nas Eq. (3.12) a (3.15), efetuaremos a fatorização auto-consistente na média dos quatro operadores de campo da Eq. (4.23).

Após o procedimento da fatorização, podemos escrever a Eq. (4.21) em componentes de Fourier da densidade de corrente na forma

$$\langle \vec{j} \rangle = - \frac{2 e^2}{(2\pi)^3 m^2} T \sum_{w_n} \vec{p} \left[ \vec{p}, \vec{A}(\vec{k}, w_0) \right] \left[ G_{11}(p_+) G_{11}(p_-) + \right. \\ \left. + F_{12}(p_+) F_{21}^+(p_-) \right] d\vec{p} - \frac{Ne^2}{m} \vec{A}(\vec{k}, w_0), \quad (4.24)$$

onde  $p_\pm = (\vec{p}_\pm, w_\pm) = (\vec{p} \pm \frac{\vec{k}}{2}, w_n \pm \frac{w_0}{2})$ .

A Eq. (4.24) permite encontrar a função resposta  $Q(\vec{k}, w_0)$ , a qual determina a relação entre a densidade de corrente e o campo eletromagnético variável.

A contribuição principal para a integral na Eq. (4.24) vem principalmente dos valores do momento próximos à superfície de Fermi. A variável  $\vec{p}$  é expressa em coordenadas esféricas tendo  $\vec{k}$  como eixo polar. A média sobre os ângulos é tomada no plano azimutal. De modo que a função resposta será

$$Q(\vec{k}, w_0) = 1 + \frac{3T}{4} \sum_{w_n} \int_0^\pi \text{sen}^3 \theta \, d\theta \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left[ G_{11}(p_-) G_{11}(p_+) + F_{12}(p_+) F_{21}^+(p_-) \right]. \quad (4.25)$$

Podemos observar que a integral na energia e a soma nas frequências da Eq. (4.25) divergem formalmente. O integrando comporta como  $w_n^{-2}$  para  $w_n \gg \varepsilon$  e como  $\varepsilon^{-2}$  para  $\varepsilon \gg w_n$ , com  $w_n$  e  $\varepsilon$  grandes. Os cálculos nesta expressão têm que ser efetuados com muita cautela até que a divergência seja removida. O resultado pode depender da ordem da integração e da soma.

Para resolver esta situação, vamos considerar as singularidades da Eq. (4.25) para os materiais no estado normal, onde  $\Delta_2$  e  $\Delta_d$  são nulos. A função resposta  $Q$  é nula neste estado, uma vez que não há supercorrentes<sup>42</sup>. Portanto o resultado não é alterado se subtrairmos a Eq. (4.25) com a função resposta com  $\Delta_2$  e  $\Delta_d$  nulos, conforme será mostrado no Apêndice B.

Os valores relevantes de  $\vec{k}$  são pequenos comparados ao momento de Fermi  $p_F$ , isto é,  $k \ll p_F$ . Esta desigualdade expressa que as distâncias características sobre as quais o campo e a

corrente variam no supercondutor, são grandes quando comparadas com as distâncias entre partículas, isto é, com aproximadamente  $1/p_F$ .

$$\text{Então para } \vec{k} \text{ pequeno, } \epsilon_{\pm} = \epsilon(\vec{p}) \pm \frac{\vec{v}_F \cdot \vec{k}}{2}.$$

Feitas as observações acima e substituindo as funções de Green encontradas no capítulo III, obtemos

$$Q(k, w_0) = \frac{3\pi^2 T}{4v_F |\vec{k}|} \sum_{w_n} \left\{ 1 + \frac{1}{4} \left[ \frac{\Delta_2^2 (\beta^+ + \beta^-) (\gamma^+ + \gamma^-)}{\beta^+ \beta^- \gamma^+ \gamma^-} - \left( \frac{w_- - \Delta_d}{\gamma^-} + \frac{w_- + \Delta_d}{\gamma^+} \right) \left( \frac{w_+ - \Delta_d}{\beta^-} + \frac{w_+ + \Delta_d}{\beta^+} \right) \right] \right\} \quad (4.26)$$

onde

$$\beta^{\pm} = \sqrt{(w_{\pm} \pm \Delta_d)^2 + \Delta_2^2} \quad (4.27)$$

$$\gamma^{\pm} = \sqrt{(w_{\pm} \pm \Delta_d)^2 + \Delta_2^2}.$$

A soma nas frequências  $w_n$  na Eq. (4.26) percorre os valores  $w_n = (2n + 1)\pi T$ . A função resposta  $Q(\vec{k}, w_0)$  pode ser expressa na forma de uma integral de contorno<sup>4 3</sup>

$$\begin{aligned}
Q(\vec{k}, w_0) &= \frac{3\pi i}{16v_F |\vec{k}|} \int_C dw' \left\{ 1 + \frac{1}{4} \left[ \frac{\Delta_2^2 (\beta^+ + \beta^-) (\gamma^+ + \gamma^-)}{\beta^+ \beta^- \gamma^+ \gamma^-} - \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \left( \frac{w_- - \Delta_d}{\gamma^-} + \frac{w_- + \Delta_d}{\gamma^+} \right) \left( \frac{w_+ - \Delta_d}{\beta^-} + \frac{w_+ + \Delta_d}{\beta^+} \right) \right] \right\} \operatorname{tg} \frac{w'}{2T}, \\
\end{aligned} \tag{4.28}$$

onde o contorno  $C$  consiste de duas partes  $C_+$  e  $C_-$ , mostrados na Fig. B.1 do Apêndice B. O integrando da Eq. (4.28) apresenta in finitos polos no eixo real fornecidos pela função  $\operatorname{tg} \frac{w'}{2T}$ . Temos também que levar em conta as ramificações das funções  $\beta^\pm$  e  $\gamma^\pm$ .

A sequência dos cálculos da função resposta é mostrada no Apêndice B, cujo resultado é

$$\begin{aligned}
Q(\vec{k}, w_0) &= \frac{3\pi i}{8v_F |\vec{k}|} \left[ \int_{\Delta}^{\infty} dw' \left\{ f_1^+(w', w) \left[ \operatorname{tgh} \left( \frac{w' + w + i\Delta_d}{2T} \right) - \right. \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \operatorname{tgh} \left( \frac{w' + i\Delta_d}{2T} \right) \right] + f_2^+(w', w) \left[ \operatorname{tgh} \left( \frac{w' + w + i\Delta_d}{2T} \right) - \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \operatorname{tgh} \left( \frac{w' + w - i\Delta_d}{2T} \right) \right] \right\} + \int_{\Delta_2}^{\Delta_2 + w} dw' \left[ f_1^-(w', w) \operatorname{tgh} \left( \frac{w' - i\Delta_d}{2T} \right) + \right. \\
&\quad \left. + f_2^-(w', w) \operatorname{tgh} \left( \frac{w' + i\Delta_d}{2T} \right) \right] \right]. \tag{4.29}
\end{aligned}$$

Na Eq. (4.29),

$$f_1^+(w', w) = \frac{1}{4} \left[ \frac{\Delta_2^2 \left[ \sqrt{\Delta_2^2 - w'^2} + \sqrt{(iw' - 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2} \right]}{\sqrt{\Delta_2^2 - w'^2} \sqrt{(iw' - 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}} + \frac{\Delta_2^2 \left[ \sqrt{\Delta_2^2 - (w' + w)^2} + \sqrt{(iw' + iw - 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2} \right]}{\sqrt{\Delta_2^2 - (w' + w)^2} \sqrt{(iw' + iw - 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}} \right]$$

$$- \left[ \frac{iw'}{\sqrt{\Delta_2^2 - w'^2}} + \frac{iw' - 2\Delta_d}{\sqrt{(iw' - 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}} \right] \left[ \frac{i(w' + w)}{\sqrt{\Delta_2^2 - (w' + w)^2}} + \frac{i(w' + w) - 2\Delta_d}{\sqrt{(iw' + iw - 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}} \right]$$

(4.30)

$$f_2^+(w', w) = \frac{1}{4} \left[ \frac{\Delta_2^2 \left[ \sqrt{\Delta_2^2 - w'^2} + \sqrt{(iw' + 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2} \right]}{\sqrt{\Delta_2^2 - w'^2} \sqrt{(iw' + 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}} + \frac{\Delta_2^2 \left[ \sqrt{\Delta_2^2 - (w' + w)^2} + \sqrt{(iw' + iw + 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2} \right]}{\sqrt{\Delta_2^2 - (w' + w)^2} \sqrt{(iw' + iw + 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}} \right]$$

$$- \left[ \frac{iw'}{\sqrt{\Delta_2^2 - w'^2}} + \frac{iw' - 2\Delta_d}{\sqrt{(iw' + 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}} \right] \left[ \frac{i(w' + w)}{\sqrt{\Delta_2^2 - (w' + w)^2}} + \frac{i(w' + w) + 2\Delta_d}{\sqrt{(iw' + iw + 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}} \right]$$

(4.31)

$$f_1^-(w', w) = \frac{1}{4} \left\{ \frac{\Delta_2^2 \sqrt{\Delta_2^2 - w'^2} + \sqrt{(iw' + 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}}{\sqrt{\Delta_2^2 - w'^2}} + \frac{\sqrt{\Delta_2^2 - (w' - w)^2}}{\sqrt{\Delta_2^2 - (w' - w)^2}} + \frac{\sqrt{(iw' - iw + 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}}{\sqrt{\Delta_2^2 - (w' - w)^2}} \right\}$$

$$- \left[ \frac{iw'}{\sqrt{\Delta_2^2 - w'^2}} + \frac{iw' + 2\Delta_d}{\sqrt{(iw' + 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}} \right] \left[ \frac{i(w' - w)}{\sqrt{\Delta_2^2 - (w' - w)^2}} + \frac{i(w' - w) + 2\Delta_d}{\sqrt{(iw' - iw + 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}} \right] \quad (4.32)$$

$$f_2^-(w', w) = \frac{1}{4} \left\{ \frac{\Delta_2^2 \sqrt{\Delta_2^2 - w'^2} + \sqrt{(iw' - 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}}{\sqrt{\Delta_2^2 - w'^2}} + \frac{\sqrt{\Delta_2^2 - (w' - w)^2}}{\sqrt{\Delta_2^2 - (w' - w)^2}} + \frac{\sqrt{(iw' - iw - 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}}{\sqrt{\Delta_2^2 - (w' - w)^2}} \right\}$$

$$- \left[ \frac{iw'}{\sqrt{\Delta_2^2 - w'^2}} + \frac{iw' - 2\Delta_d}{\sqrt{(iw' - 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}} \right] \left[ \frac{i(w' - w)}{\sqrt{\Delta_2^2 - (w' - w)^2}} + \frac{i(w' - w) - 2\Delta_d}{\sqrt{(iw' - iw - 2\Delta_d)^2 + \Delta_2^2}} \right] \quad (4.33)$$

Como o parâmetro  $\Delta_d$  é nulo em nosso problema, teremos  $f_1^+ = f_2^+$  e  $f_1^- = f_2^-$ , o que faz com que a função resposta se reduza ao resultado

$$\begin{aligned}
 Q(\vec{k}, w_0) = & \frac{3\pi}{4v_F |\vec{k}|} \left[ \int_{\Delta_2}^{\Delta_2+w} dw' \frac{w'(w' - w) + \Delta_2^2}{\sqrt{w' - \Delta_2} \sqrt{\Delta_2 - (w' - w)^2}} \times \right. \\
 & \times \left. \operatorname{tgh} \frac{w'}{2T} + i \int_{\Delta_2}^{\infty} dw' \frac{w'(w' + w) + \Delta_2^2}{\sqrt{w'^2 - \Delta_2^2} \sqrt{(w' + w)^2 - \Delta_2^2}} \left( \operatorname{tgh} \frac{w'}{2T} - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \operatorname{tgh} \frac{w' + w}{2T} \right) \right]. \quad (4.34)
 \end{aligned}$$

Uma vez obtida a expressão analítica da função resposta, podemos determinar a condutividade para o sistema em estudo.

A densidade de corrente para frequências suficientemente pequenas e na presença de um campo elétrico homogêneo é dada por

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (4.35)$$

Como o campo elétrico em termos do potencial vetor é expresso por  $\vec{E} = -\partial \vec{A} / \partial t$ , podemos escrever

$$\vec{j}_w = i\omega\vec{A}_w. \quad (4.36)$$

Comparando as equações (4.17) e (4.36), obtemos

$$\sigma = \frac{iQ(\vec{k}, w)}{w}. \quad (4.37)$$

Para  $T < T_c$  e no limite de  $w \rightarrow 0$ , a condutividade  $\sigma$  vai ao infinito.

Para o PbTe:Tl a condutividade não é descrita apenas pela Eq. (4.37). Para este material a presença da impureza do Tl desempenha um papel muito importante na supercondutividade<sup>10,11,12,13</sup> e devemos levar em conta as suas contribuições no cálculo da condutividade.

#### 4.2. As correções da condutividade devido à presença de impurezas

Conforme as discussões apresentadas na seção 3.3, o PbTe que tem transição supercondutora é aquele dopado com Tl. Não podemos descartar a possibilidade de que sistema de elétrons esteja desordenado. Levando-se em conta esta possibilidade, estudaremos o efeito de impurezas desordenadas em semicondutores multivales.

Para um sistema "limpo" o efeito de cada vale é multiplicativo<sup>3</sup>. No caso presente tornaremos a investigar um sistema de dois vales equivalentes e pressupor que o efeito dos demais é multiplicar pelo número de pares menos um.

Nesta seção consideraremos o efeito das impurezas no cálculo da condutividade para o PbTe:Tl e faremos uma análise dos diagramas.

O hamiltoniano de interação que inclui a contribuição dos processos de espalhamento intra e intervale é expresso por

$$\begin{aligned}
 H_I = & \sum_{\vec{k}, \vec{q}} u(\vec{q}) \left( c_{1, \vec{k}+\vec{q}}^+ c_{1, \vec{k}} + c_{2, \vec{k}+\vec{q}}^+ c_{2, \vec{k}} \right) + \\
 & + \sum_{\vec{k}, \vec{q}} v(\vec{q}) \left( c_{1, \vec{k}+\vec{q}}^+ c_{2, \vec{k}} + c_{2, \vec{k}+\vec{q}}^+ c_{1, \vec{k}} \right). \quad (4.38)
 \end{aligned}$$

Na Eq. (4.38) 1 e 2 referem-se aos índices dos vales,

$c^+$  e  $c$  são operadores de criação e destruição,  $u(\vec{q})$  e  $v(\vec{q})$  são os potenciais de espalhamento intra e intervale, respectivamente.

Devido à grande separação dos dois vales no espaço dos momentos<sup>44</sup> suporemos que a média sobre as impurezas é

$$\langle u(\vec{q}) u(\vec{q}') \rangle = [2\pi N(0) \tau_0]^{-1} \delta_{\vec{q}+\vec{q}'} , \quad (4.39)$$

$$\langle v(\vec{q}) v(\vec{q}') \rangle = [2\pi N(0) \tau']^{-1} \delta_{\vec{q}+\vec{q}'} , \quad (4.40)$$

$$\langle u(\vec{q}) v(\vec{q}') \rangle = 0 , \quad (4.41)$$

onde  $N(0)$  é a densidade de estados por vale,  $\tau_0$  e  $\tau'$  são os tempos de vida devido ao espalhamento elástico intra e intervalares, respectivamente.

Neste trabalho não pretendemos entrar nos detalhes dos cálculos dos tempos de vida média. As contribuições para as funções de Green estão mostradas na Fig. 4.1.

Em nossos cálculos seguiremos o tratamento de ABRIKOV-GORKOV e DZYALOSHINSKI<sup>45</sup>. Os diagramas referentes à condutividade mais as correções por impurezas estão mostrados na Fig. 4.2.

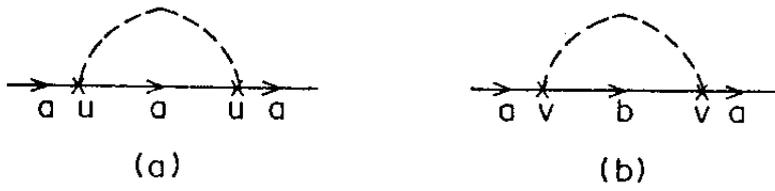


Figura 4.1 - Contribuições para as funções de Green devido ao espalhamento por impurezas intravale (a) e intervale (b).

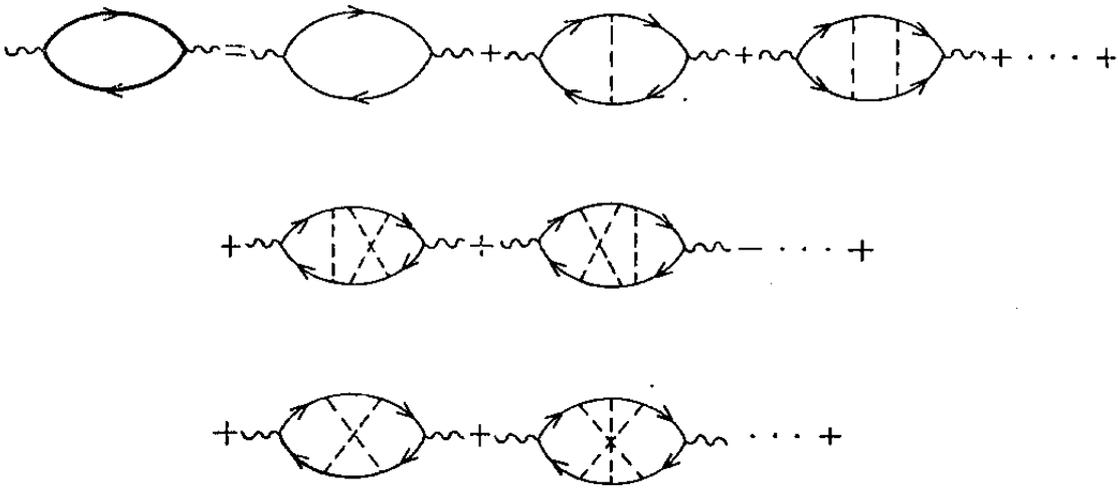


Figura 4.2 - Correções da condutividade.

O primeiro tipo de diagrama é conhecido como *diagrama escada* ou *difusor*. Sua única contribuição é na correção da energia de quase-partícula com o aparecimento do tempo de vida. O segundo tipo de diagrama é desprezível<sup>45</sup>. O terceiro é conhe

cido como diagrama tipo *leque* e dá lugar a correções quânticas na condutividade<sup>46</sup>. Este último tipo de diagrama será levado em conta nos nossos cálculos.

Dentro desta aproximação a condutividade pode ser expressa diagramaticamente (Fig. 4.3) por<sup>46,47,48</sup>.

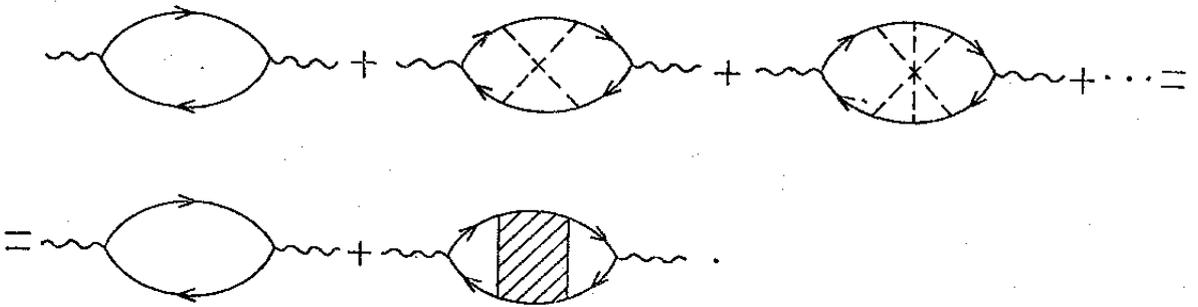


Figura 4.3 - Os diagramas do tipo difusor são levados em conta com a inclusão do tempo de vida média na função de Green.

A contribuição do primeiro diagrama para a condutividade foi calculada na seção 4.1. No segundo diagrama o retângulo hachurado representa o *vertex*  $\Gamma(q)$  que é devido ao espalhamento intra e intervale e pode ter diferentes casos:

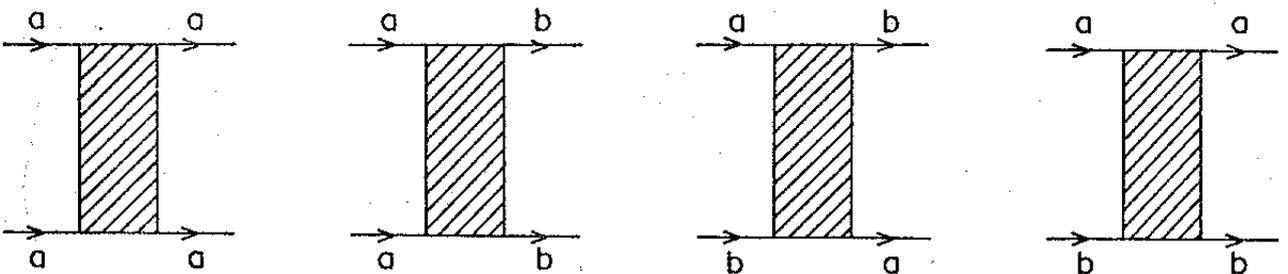


Figura 4.4 - Possíveis *vertex* devido ao espalhamento por impurezas.

O segundo e o quarto diagrama não contribuem no nosso caso pois no vértice eletromagnético a partícula não pode ter transição intervala.

Não entraremos nos detalhes dos cálculos do *vertex*  $\Gamma(q)$  já conhecidos na literatura<sup>46, 47, 48, 49</sup>, mas procuraremos explicitá-los em forma de diagramas. Usando o procedimento de LANGER e NEAL<sup>46</sup> pode-se observar que os diagramas tipo *leque* ou maximamente cruzados *partícula-buraco* são equivalentes aos diagramas tipo *escada partícula-partícula* mostrados na Fig. 4.5.

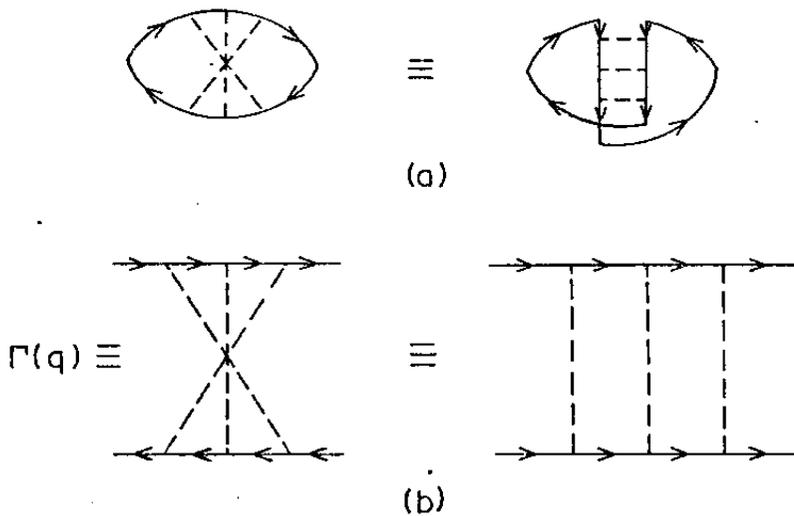


Figura 4.5 - Diagramas representando: (a) condutividade e (b) o *vertex*  $\Gamma(q)$  ou cooperon.

No caso em questão devemos considerar dois tipos de processos: intra e intervala. No processo intravale a correção da condutividade será dada pelo diagrama mostrado na Fig. 4.6.

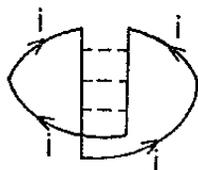


Figura 4.6

Nesta figura  $i$  corresponde a partículas do mesmo  $v_a$  le. A função de Green neste diagrama é proporcional à  $u^2$  e o *vertex* será dominado por  $\Gamma_0(\vec{q})$ , pois qualquer processo intermediário proporcional à  $v^2$  terá  $q \neq 0$ . Nesta situação o *vertex* será muito menor que  $\Gamma_0(q)$ , pois o mesmo é inversamente proporcional ao quadrado do momento<sup>48, 49, 50, 51</sup>.

Para o processo intervale a correção da condutividade é dada pelo diagrama mostrado na Fig. 4.7.

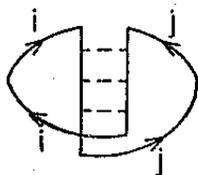


Figura 4.7

O *vertex* do processo intervale será denotado por  $F_{ijji}$  e sua representação diagramática é dada na Fig. 4.8.

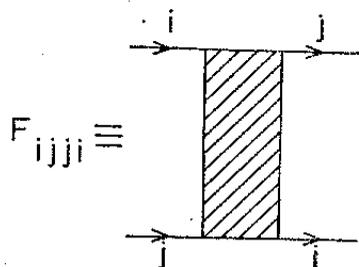


Figura 4.8

Para esclarecer os processos mencionados acima vamos considerar um sistema de quatro vales equivalentes mostrados na Fig. 4.9.

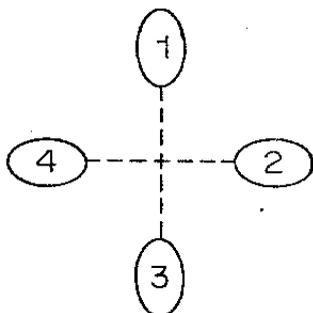


Figura 4.9 - Representação dos quatro vales equivalentes

Vamos considerar para os vales da Fig. 4.9 a transição entre os vales 1 e 3, representadas pelos diagramas da Fig. 4.10.

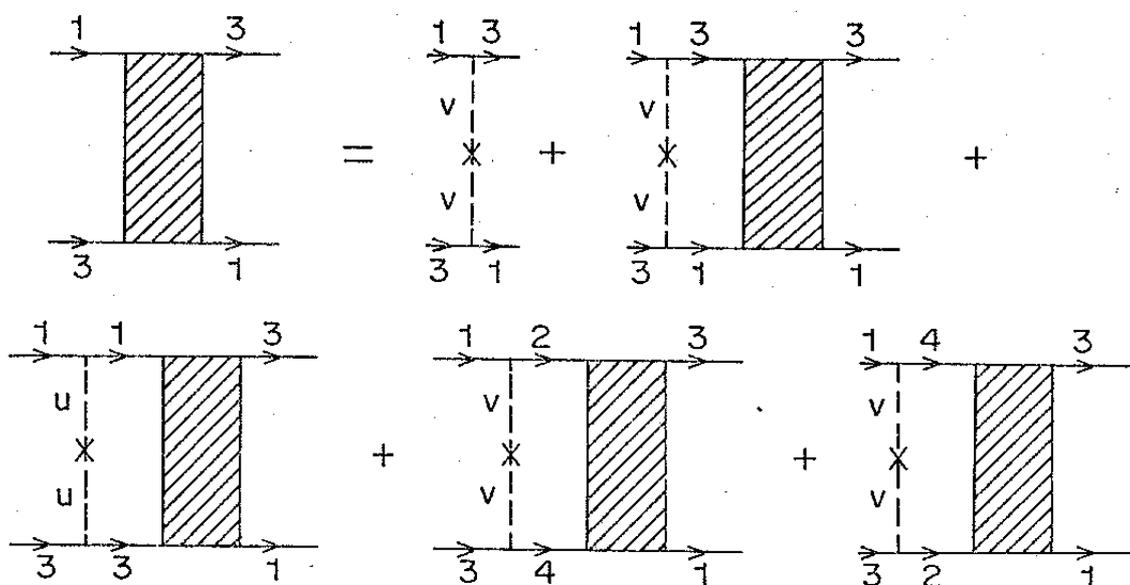


Figura 4.10

Podemos notar pelos diagramas da figura acima que, para resolver as equações de forma consistente, aparecem dois tipos de diagramas: um para a função normal  $G$  e outro para a função anômala  $F$ , mostradas na Fig. 4.11.

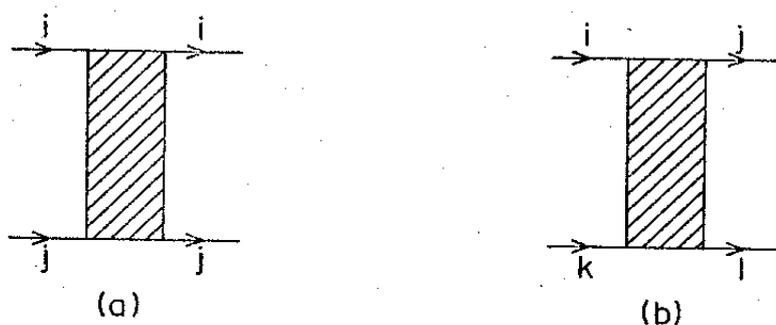
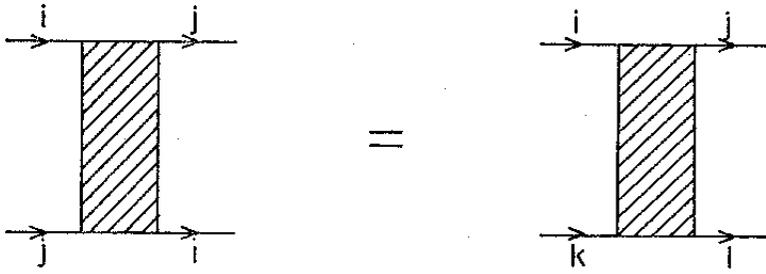


Figura 4.11 - Diagramas representando: (a) função  $G$  e (b) função anômala  $F$ .

Devido à simetria do problema



para  $i \neq j$  e neste caso  $(i,k)$  e  $(j,l)$  formam pares de vales com momentos opostos.

Os diagramas da Fig. 4.10 correspondem à equação para a função anômala  $F$  que, na forma analítica, é expressa por

$$F = n_i v^2 + (n - 2) YF + XF + YG, \quad (4.42)$$

onde  $n_i$  é a média da densidade de impurezas,  $n$  é o número de vales e  $X$  e  $Y$  são definidos usando as funções de Green avançada e retardada<sup>49</sup>,  $G_R$  e  $G_A$ :

$$X = n_i u^2 \sum G_R(\vec{k} + \vec{q}, \epsilon_F) G_A(\vec{k}, \epsilon_F) \quad (4.43a)$$

$$Y = n_i v^2 \sum G_R(\vec{k} + \vec{q}, \epsilon_F) G_A(\vec{k}, \epsilon_F). \quad (4.43b)$$

Os diagramas da equação para a função  $G$  são

representados pela Fig. 4.12.

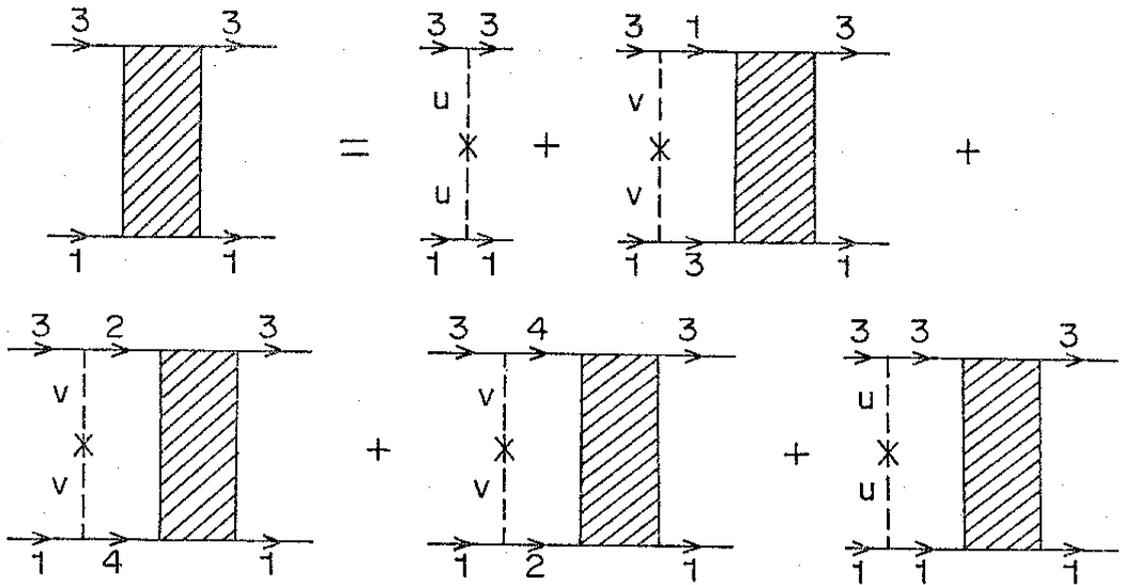
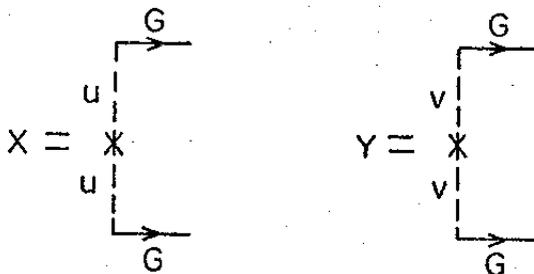


Figura 4.12

que na forma analítica são expressos por

$$G = n_i u^2 + (n - 1) YF + XG. \tag{4.44}$$

Por outro lado, os diagramas para X e Y são



O *vertex* total que contribui para a condutividade é  $\Gamma(q) \equiv \sum_{i,j} F_{i,j} + n \Gamma_0(\vec{q})$ , pois as funções de Green  $G(\vec{p},w)$  e  $F(\vec{p},w)$  não dependem do vale em questão. Os diagramas correspondentes às correções da condutividade estão representados na Fig. 4.13.

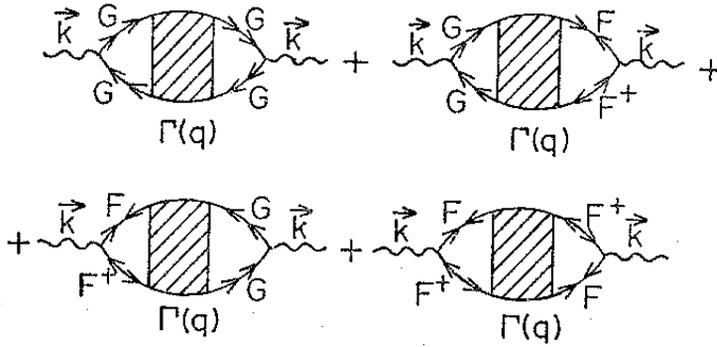


Figura 4.13 - Diagramas correspondentes às correções na condutividade.

O *vertex*  $\Gamma(\vec{q}, \vec{k})$  tem um máximo em  $k \approx 0$ <sup>44,48,49,50,51,52</sup>. A correção da condutividade correspondente à Fig. 4.13 é expressa por

$$\begin{aligned}
\sigma'(\vec{q}, w_0) &= \frac{2e^2 \Gamma}{m^2} \sum_{w_n} \left( \frac{d^z q}{(2\pi)^z} \Gamma(q) \right) \left( \frac{d^z p}{(2\pi)^z} \vec{p}_i \vec{p}_j \right) \times \\
&\times \left[ G_{11}(w_n, \vec{p}) G_{11}(w_n - w_0, \vec{p}) G_{11}(w_n, \vec{q} - \vec{p}) G_{11}(w_n - w_0, \vec{q} - \vec{p}) + \right. \\
&+ 2G_{11}(w_n, \vec{p}) G_{11}(w_n - w_0, \vec{p}) F_{12}(w_n, \vec{q} - \vec{p}) F_{21}^+(w_n - w_0, \vec{q} - \vec{p}) + \\
&\left. + F_{12}(w_n, \vec{p}) F_{21}^+(w_n - w_0, \vec{p}) F_{12}(w_n, \vec{q} - \vec{p}) F_{21}^+(w_n - w_0, \vec{q} - \vec{p}) \right], \quad (4.45)
\end{aligned}$$

onde  $z$  é a dimensionalidade do sistema.

As correções da condutividade  $\sigma'$  é determinada nas proximidades de  $\vec{q}$  e  $w_0 \rightarrow 0$ . Para calculá-la integramos primeiro em  $\vec{p}$ , onde escrevemos  $d^z p = d\Omega_{\vec{p}} n(\epsilon) d\epsilon$ . Na variável da energia, a integral é efetuada por resíduos. De modo que

$$\begin{aligned}
\sigma'(\vec{q}, w_0) &= \frac{e^2 \Gamma}{m^2} \frac{1}{8\pi^2} \frac{p_F^2 N(0)}{w_0} \sum_{w_n} \frac{1}{(2w_n - w_0)} \int \frac{d^z q}{(2\pi)^z} \frac{\Gamma(q)}{(\vec{v} \cdot \vec{q})} \times \\
&\times \left\{ g_1(w_n, w_0, \vec{v} \cdot \vec{q}) \left[ (w_n + \sqrt{w_n^2 + \Delta_2^2}) (w_n - w_0 + \sqrt{w_n^2 + \Delta_2^2}) \right] \times \right. \\
&\times g_2(w_n, w_0, \vec{v} \cdot \vec{q}) - \Delta_2^4 \left. \right] + g_3(w_n, w_0, \vec{v} \cdot \vec{q}) \left[ (w_n + \sqrt{(w_n - w_0)^2 + \Delta_2^2}) \times \right. \\
&\left. \times (w_n - w_0 + \sqrt{(w_n - w_0)^2 + \Delta_2^2}) g_4(w_n, w_0, \vec{v} \cdot \vec{q}) \right] - \Delta_2^4 \left. \right\}, \quad (4.46)
\end{aligned}$$

$$g_1(w_n, w_0, \vec{v} \cdot \vec{q}) = \left\{ \sqrt{w_n^2 + \Delta_2^2} (\vec{v} \cdot \vec{q} + 2i \sqrt{w_n^2 + \Delta_2^2}) \times \right. \\ \left. \times [(w_n - w_0)^2 + \Delta_2^2 + (\vec{v} \cdot \vec{q} + \sqrt{w_n^2 + \Delta_2^2})^2]^{-1} \right\}, \quad (4.47)$$

$$g_2(w_n, w_0, \vec{v} \cdot \vec{q}) = [\vec{v} \cdot \vec{q} + i(w_n + \sqrt{w_n^2 + \Delta_2^2})] \times \\ \times [\vec{v} \cdot \vec{q} + i(w_n - w_0 + \sqrt{w_n^2 + \Delta_2^2})] + 2\Delta_2^2, \quad (4.48)$$

$$g_3(w_n, w_0, \vec{v} \cdot \vec{q}) = \left\{ \sqrt{(w_n - w_0)^2 + \Delta_2^2} (\vec{v} \cdot \vec{q} + 2i \sqrt{(w_n - w_0)^2 + \Delta_2^2}) \times \right. \\ \left. \times [w_n^2 + \Delta_2^2 + (\vec{v} \cdot \vec{q} + i \sqrt{(w_n - w_0)^2 + \Delta_2^2})^2]^{-1} \right\} \quad (4.49)$$

e

$$g_4(w_n, w_0, \vec{v} \cdot \vec{q}) = [\vec{v} \cdot \vec{q} + i(w_n + \sqrt{(w_n - w_0)^2 + \Delta_2^2})] \times \\ \times \left[ \vec{v} \cdot \vec{q} + i(w_n - w_0 + \sqrt{(w_n - w_0)^2 + \Delta_2^2}) \right] + 2\Delta_2^2. \quad (4.50)$$

Na Eq. (4.46) efetuamos a integração angular e obtemos

$$\begin{aligned}
\sigma'(\mathbf{q}, w_0) &= \frac{e^2 T}{4m^2} \frac{p_F^2 N(0)}{w_0^2 v_F} \sum_{w_n} \frac{1}{(2w_n - w_0)^2} \times \\
&\times \frac{[(w_n + \sqrt{w_n^2 + \Delta_2^2})(w_n - w_0 + \sqrt{w_n^2 + \Delta_2^2}) - \Delta_2^2]^2}{w_n^2 + \Delta_2^2} - \\
&\frac{[(w_n + \sqrt{(w_n - w_0)^2 + \Delta_2^2})(w_n - w_0 + \sqrt{(w_n - w_0)^2 - \Delta_2^2}) - \Delta_2^2]^2}{(w_n - w_0)^2 + \Delta_2^2} \times \\
&\times \int \frac{d^2 \mathbf{q}}{(2\pi)^2} \frac{\Gamma(\mathbf{q})}{|\vec{q}|} \tag{4.51}
\end{aligned}$$

A condutividade total para o PbTe:Tl será

$$\sigma_t = \sigma(\vec{k}, w_0) + \sigma'(\vec{q}, w_0), \tag{4.52}$$

onde  $\sigma(\vec{k}, w_0)$  é dado pela Eq. (4.37). Para  $\sigma'$ , tomamos o limite de  $\mathbf{q}, w_0 \rightarrow 0$ . Verificamos que o sistema em estudo, não apresenta correções significativas, inclusive em duas dimensões.

### 4.3. Discussão dos resultados

Neste capítulo, onde determinamos a condutividade dinâmica para o GeTe e para o PbTe:Tl, podemos destacar: 1º) para o primeiro material, a Eq. (4.37) é suficiente para determinar a condutividade, onde podemos verificar que  $\sigma$  vai ao infinito quando  $w \rightarrow 0$  no intervalo  $T < T_c$ ; 2º) para o PbTe:Tl além da Eq. (4.37), precisamos levar em conta as correções da condutividade devido ao efeito de impurezas.

Na seção 4.1, usamos a teoria geral da resposta linear com o objetivo de encontrar a condutividade. Embora não haja resultados experimentais na literatura para podermos comparar com os nossos cálculos, pudemos observar que a expressão analítica da função resposta  $Q(\vec{k}, w_0)$  dada pela Eq. (4.28) reduz a resultados conhecidos<sup>22</sup>, já que  $\Delta_d$  é nulo em nosso problema.

Na seção 4.2, encontramos a expressão das correções da condutividade  $\sigma'$  (Eq. 4.51), onde o efeito das impurezas e dos vales estão contidos nas Eq. (4.42) a (4.44) e no *vertex* total  $\Gamma(q)$ . No cálculo da condutividade  $\sigma'$ , procuramos observar qual seria o efeito das impurezas do Tl para a condutividade total do PbTe:Tl nas proximidades de  $T_c$ . Pudemos observar que para este material as correções não são significativas.

## CAPÍTULO V

## CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades supercondutoras nos calcogenetos GeTe e PbTe:Tl. Para estes materiais o problema foi tratado utilizando-se um modelo de duas bandas.

No capítulo III, obtivemos através do método das funções de Green: o espectro de quase-partícula, a densidade de estados de partícula única e a equação do "gap" supercondutor. Com relação a estas três propriedades, podemos notar pelas Eq. (3.29), (3.33) e (3.36) que suas estruturas se reduzem a resultados conhecidos<sup>27</sup>, uma vez que o parâmetro  $\Delta_d$  se anula em nossos cálculos mostrado na seção 3.2.

A equação do "gap" (Eq. 3.36) foi resolvida numericamente para obtermos o comportamento deste em termos da temperatura (T), mostrados nas Fig. 3.2 e 3.3. As temperaturas de transição foram obtidas, fazendo  $\Delta_2 = 0$ , cujos resultados estão mostrados nas Tabelas 1 e 2. Observando-se os resultados obtidos nestas tabelas, nota-se uma boa concordância de nossos resultados com aqueles obtidos experimentalmente. Os melhores resultados em comparação com os experimentos foram para o PbTe:Tl. Para este material encontramos temperaturas de transição ( $T_c$ ) maiores do que a do GeTe. Embora este último tenha concentração de portadores maiores, a constante de interação do PbTe:Tl é maior.

Com relação aos bons resultados obtidos para o PbTe:Tl, levamos também a crer que a dopagem com as impurezas do Tl tem

um papel muito importante<sup>10,11,13</sup> para obter temperaturas de transição altas comparadas com a maioria dos semicondutores.

No capítulo IV obtivemos a condutividade dinâmica, usando a teoria da resposta linear. Para o GeTe a Eq. (4.37) fornece a expressão completa da condutividade. Para o PbTe:Tl além desta equação, levamos em conta as correções da condutividade (Eq. 4.47) devido ao efeito das impurezas.

Embora não encontramos resultados experimentais para a condutividade dinâmica, o resultado obtido para a função resposta (Eq. 4.48) reduz a resultados teóricos conhecidos<sup>22</sup>. As correções da condutividade para o PbTe:Tl não são significativas.

Finalmente, podemos afirmar que o nosso modelo proporcionou bons resultados para as propriedades supercondutoras que propusemo-nos a estudar. Não poderíamos deixar de apontar que as idéias de COHEN<sup>3,14,15,16,17</sup> a respeito do mecanismo da supercondutividade, deu um ponto de partida muito importante na realização deste trabalho. A aproximação do poço quadrado utilizada em seus trabalhos<sup>3,15,16</sup>, embora sujeita a uma certa estimativa de erro, mostrou que apenas os processos intervalares é que contribuem para a supercondutividade e principalmente quando se trata em compostos com baixa concentração de portadores.

Neste sentido procuramos efetuar um estudo completo das propriedades supercondutoras mostradas neste trabalho e a partir de agora estamos estudando o efeito de localização devido a presença de impurezas desordenadas.

## REFERÊNCIAS

- 1 - D. SHOENBERG, "Superconductivity" (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1938).
- 2 - V.L. GUREVICH, A.I. LARKIN e YU V. FIRSOV, Sov. Phys. Sol. State 4, 131 (1962).
- 3 - M.L. COHEN, Phys. Rev. 134A, 511 (1964).
- 4 - I.M. CHAPNIK, Sov. Phys. Doklady 6, 988 (1962).
- 5 - J.F. SCHOOLEY, W.R. HOSLER, E. AMBLER, J.H. BECKER, M.L. COHEN e C.S. KOONCE, Phys. Rev. Letters 14, 305 (1965).
- 6 - R.A. HEIN, J.W. GIBSON, R. MAZELSKY, R.C. MILLER e J.K. HULM, Phys. Rev. Letters 12, 320 (1964).
- 7 - J.F. SCHOOLEY, W.R. HOSLER e M.L. COHEN, Phys. Rev. Letters 12, 474 (1964).
- 8 - R.A. HEIN, J.W. GIBSON, R.S. ALLGAIER, B.B. HOUSTON Jr. , R. MAZELSKY e R.C. MILLER, Proc. Int. Conf. Low Temperature Physics (1965) p. 604.
- 9 - J.L. SMITH e P.J. STILES, J. Low Temp. Phys. 26, 101 (1977).
- 10 - I.A. CHERNIK e S.N. LYKOV, Sov. Phys. Sol. State 23, 817 (1981).
- 11 - I.A. CHERNIK e S.N. LYKOV, Sov. Phys. Sol. State, 23, 1724 (1981).

- 12 - S.A. KAZ'MIN, S.N. LYKOV, R.V. PARFEN'EV, I.A. CHERNIK e D.V. SHAMSHUR, Sov. Phys. Sol. State 24, 832 (1981).
- 13 - I.A. CHERNIK e S.N. LYKOV, Sov. Phys. Sol. State, 23, 2062 (1981).
- 14 - M.L. COHEN e C.S. KOONCE, J. Phys. Soc. Japan Suppl. 21, 633 (1966).
- 15 - C.S. KOONCE e M.L. COHEN, Phys. Rev. 177, 707 (1969).
- 16 - P.B. ALLEN e M. COHEN, Phys. Rev. 177, 704 (1969)
- 17 - M.L. COHEN, Rev. Mod. Phys. 36, 240 (1964).
- 18 - LEONARD FINEGOLD, Phys. Rev. Letters 13, 233 (1964).
- 19 - R.A. HEIN, J.W. GIBSON, R.L. FALGE Jr., R. MAZELSKY, R.C. MILLER e J.K. HULM, J. Phys. Soc. Japan Suppl. 21, 643 (1966).
- 20 - A.J. BEVOLO, H.R. SHANKS e D.E. ECKELS, Phys. Rev. B 13, 3523 (1976).
- 21 - R. TSU, W.E. HOWARD e L. ESAKI, Phys. Rev. 172, 779 (1968).
- 22 - A.A. ABRIKOSOV, L.P. GORKOV e I.E. DZIALOSHINSKI, "Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics", Sec. 34 (Prentice Hall, Inc., 1963).
- 23 - M.L. COHEN, Y. TUNG e P.B. ALLEN, J. Phys. C4, Suppl.11-12, 163 (1968).
- 24 - J.B. CONKLIN Jr., L.E. JOHNSON e G.N. PRATT Jr., Phys.Rev. 137A, 1282 (1965).

- 25 - YU.V. KOPAEV, Sov. Phys. JETP 31, 544 (1970).
- 26 - H.V. da SILVEIRA e HILDA A. CERDEIRA, Sol. State Commun. 49, 1053 (1984).
- 27 - J. BARDEEN, L.N. COOPER e J.R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- 28 - V. AMBEGAOKAR, "The Green's Function Method", chap. 5, p. 259, in: Superconductivity (ed. R.D. Parks) Vol 1, Dekker, New York (1969).
- 29 - I.A. GIAEVER, Phys. Rev. Letters 5, 464 (1960).
- 30 - T. MATSUBARA, Prog. Theor. Phys. 14, 351 (1955).
- 31 - A.L. FETTER e J.D. WALECKA, "Quantum Theory of Many - Particle Systems", chap. 7 (McGraw Hill Book Company, 1971).
- 32 - YU.V. KOPAEV, Proc. of the P.N. Lebedev Phys. Inst. 86, 1 (1977).
- 33 - D.U. GUBSER e R.A. HEIN, Sol. State Commun. 15, 1039 (1974).
- 34 - A.A. ABRIKOSOV e L.P. GORKOV, Sov. Phys. JETP 12, 1243 (1961).
- 35 - L.P. KADANOFF e I.I. FALCO, Phys. Rev. 136A, 1170 (1964).
- 36 - K. MAKI, "Gapless Superconductivity", chap. 18, p. 1035, in: Superconductivity (ed. R.D. Parks) Vol 2, Dekker, New York (1969).
- 37 - P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 110, 827 (1958) e 112, 1900 (1958).

- 38 - D. PINES e P. NOZIÈRES, "The Theory of Quantum Liquids", vol. I, Sec. 4.7, (W.A. Benjamin, Inc. New York, 1966).
- 39 - G. RICKAYSEN, "Theory of Superconductivity", chap 6 (Interscience Publishers, New York, 1965).
- 40 - J.R. SHRIEFFER, "Theory of Superconductivity", (W.A. Benjamin, 1964).
- 41 - Veja Ref. 31, chap 9.
- 42 - E.M. LIFSHITZ e L.P. PITAEVSKII, "Statistical Physics", chap V LANDAN-LIFSHITZ Part. 2, (Pergamon Press, 1980).
- 43 - HILDA A. CERDEIRA, "High Frequency Transport Coefficients of a type II superconductor near the upper critical field", Ph.D. Thesis, (Department of Physics at Brown University, 1972).
- 44 - H. FUKUYAMA, "Interaction Effects in the Weakly Localized Regime of Two-and Three Dimensional Disordered Systems", chap. 2, p. 155, in: Electron-Electron Interactions in Desordered Systems (ed. A.L. Efros e M. Pollak), Elsevier Science Publishers B.V. (1985).
- 45 - Veja Ref. 22, sec. 39.
- 46 - L.P. GORKOV, A.I. LARKIN e D.E. KHMELNITSKII, JETP Lett. 30, 228 (1979).
- 47 - J.S. LANGER e T. NEAL, Phys. Rev. Lett. 16, 984 (1966).
- 48 - H. FUKUYAMA, J. Phys. Soc. Jpn. 50, 3562 (1981).
- 49 - H. FUKUYAMA, Suppl. Progr. Theor. Phys. 69, 220 (1980).

- 50 - G. BERGMANN, Phys. Rep. 107, 1 (1984).
- 51 - H. FUKUYAMA, Physica 126B, 306 (1984).
- 52 - B.L. ALTSHULER, D. KHMELNITSKII, A.I. LARKIN, e P.A. LEE,  
Phys. Rev. B 22, 5142 (1980).
- 53 - I.S. GRADSHTEYN e I.M. RYZHIK, "Table of Integrals, Series,  
and Products", p. 36 (Academic Press, 1965).

## APÊNDICE A

A obtenção da equação do "gap" de energia  $\Delta_2$

Usando a Eq. (3.35), podemos escrever

$$\Delta_2 = \frac{\lambda T}{(2\pi)^3} \sum_n \int d\vec{p} F_{21}^+(w_n, \vec{p}) \quad , \quad (\text{A.1})$$

onde

$$F_{21}^+(w_n, \vec{p}) = \frac{-\Delta_2 (w_n^2 + \epsilon^2 + \Delta_d^2 + \Delta_2^2)}{(w_n^2 - w_{n_1}^2) (w_n^2 - w_{n_2}^2)} \quad ,$$

com

$$w_{n_1}^2 = - \left[ \sqrt{\epsilon^2 + \Delta_2^2} - i\Delta_d \right]^2$$

e

$$w_{n_2}^2 = - \left[ \sqrt{\epsilon^2 + \Delta_2^2} + i\Delta_d \right]^2 .$$

Substituindo  $F_{21}^+(w_n, \vec{p})$  na Eq. (A.1), podemos escrever o integrando na forma de frações parciais e usando a relação<sup>5,3</sup>

$$\operatorname{tgh} \frac{\pi x}{2} = \frac{4x}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 + x^2} \quad ,$$

Obtemos a Eq. (3.36):

$$1 = \frac{-\lambda p_F^2}{(2\pi)^2 |\mathbf{v}_F - \lambda \vec{v}_n|} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_2^2}} \left[ \operatorname{tgh} \left( \frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_2^2} + i\Delta_d}{2T} \right) + \operatorname{tgh} \left( \frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_2^2} - i\Delta_d}{2T} \right) \right]. \quad (\text{A.2})$$

Fazendo  $T = 0$ , obtemos a Eq. (3.34):

$$1 = \frac{-\lambda p_F^2}{2\pi^2 |\mathbf{v}_F - \lambda \vec{v}_n|} \ln \frac{2w_D}{\Delta_2}. \quad (\text{A.3})$$

Uma outra forma de obter a Eq. (A.3) é partir da Eq. (3.23) e usar a função  $F_{21}^+$  a  $T = 0$ . A integração é efetuada nos seguintes intervalos:  $-\infty \leq w \leq \infty$ , usando-se o método dos resíduos, e  $-w_D \leq \varepsilon \leq w_D$ .

## APÊNDICE B

A função resposta  $Q(\vec{k}, w_0)$  obtida na Eq. (4.25) é

$$Q(\vec{k}, w_0) = 1 + \frac{3T}{4} \sum_{w_n} \int_0^\pi \text{sen}^3 \theta \, d\theta \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left[ G_{11}(p_-) G_{11}(p_+) + F_{12}(p_+) F_{21}^+(p_-) \right]. \quad (\text{B.1})$$

Vamos considerar as singularidades desta expressão para o caso em que  $\Delta_2$  e  $\Delta_d$  são nulos. O segundo termo do lado direito da Eq. (B.1) neste caso é

$$\frac{3T}{4} \sum_{w_n} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int_0^\pi \text{sen}^3 \theta \, d\theta \frac{1}{(iw_+ - \varepsilon_+)(iw_- - \varepsilon_-)}. \quad (\text{B.2})$$

Nesta expressão é muito importante a ordem da soma sobre as frequências e a integração sobre a energia. Se efetuarmos primeiro a integração em  $\varepsilon$ , os polos do integrando estarão no mesmo semiplano para qualquer sinal de  $w_n$  e com isso o resultado final é nulo. Por outro lado, se primeiro somarmos sobre as frequências  $w_n = (2n + 1)\pi T$ , teremos

$$\frac{3T}{4} \int_0^\pi \sin^3 \theta \, d\theta \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\vec{v} \cdot \vec{k}} \left( \frac{\epsilon_-}{w_-^2 + \epsilon_-^2} - \frac{\epsilon_+}{w_+^2 + \epsilon_+^2} \right), \quad (\text{B.3})$$

onde  $\vec{v} \cdot \vec{k}$  é a largura da região próxima à superfície de Fermi. Nesta região a integral com respeito à energia converge rapidamente.

Ao somarmos a série, obtemos

$$\frac{3}{8} \int_0^\pi \sin^3 \theta \, d\theta \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\vec{v} \cdot \vec{k}} \left( \text{tgh} \frac{\epsilon_-}{2T} - \text{tgh} \frac{\epsilon_+}{2T} \right) = -1. \quad (\text{B.4})$$

De modo que a função resposta da fase normal é nula.

A diferença entre a Eq. (B.1) e a função resposta da fase normal fornece a função resposta para a supercondutividade. Primeiro integramos em  $\epsilon$ , onde os polos são

$$\epsilon = -\frac{\vec{v} \cdot \vec{k}}{2} \pm i\beta^\pm \quad (\text{B.5})$$

e

$$\epsilon = \frac{\vec{v} \cdot \vec{k}}{2} \pm i\gamma^\pm, \quad (\text{B.6})$$

com  $\beta^\pm$  e  $\gamma^\pm$  dados pela Eq. (4.27).

O caminho de integração encerrará os polos contidos no semiplano superior. Em seguida integramos em  $\theta$ , onde fazemos  $\beta = \cos \theta$ , porém temos que levar em conta o tamanho de  $v_F |\vec{k}|$ . No nosso caso,  $v_F |\vec{k}| \gg T_C$  e  $v_F |\vec{k}| \gg w_0$ , de modo que a maior contribuição para a função resposta vem dos intervalos  $\beta \sim T_C/v_F |\vec{k}|$  e  $\beta \sim w_0/v_F |\vec{k}|$ , fazendo com que possamos desprezar  $\beta^2$  comparado à unidade.

Efetuada-se a integração e tomando o limite  $v_F |\vec{k}| \rightarrow \infty$ , obtemos a Eq. (4.26), que na forma de uma integral de contorno é dada pela Eq. (4.28):

$$Q(\vec{k}, w_0) = \frac{3\pi i}{16v_F |\vec{k}|} \int_C dw' \left[ 1 + \frac{1}{4} \frac{\Delta_2^2 (\beta^+ + \beta^-) (\gamma^+ + \gamma^-)}{\beta^+ \beta^- \gamma^+ \gamma^-} \right. \\ \left. - \left( \frac{w_- - \Delta_d}{\gamma^-} + \frac{w_- + \Delta_d}{\gamma^+} \right) \left( \frac{w_+ - \Delta_d}{\beta^-} + \frac{w_+ + \Delta_d}{\beta^+} \right) \right] \operatorname{tg} \frac{w'}{2T},$$

(B.7)

onde o contorno  $C$  consiste de duas partes  $C_+$  e  $C_-$  como mostra a Fig. B.1.

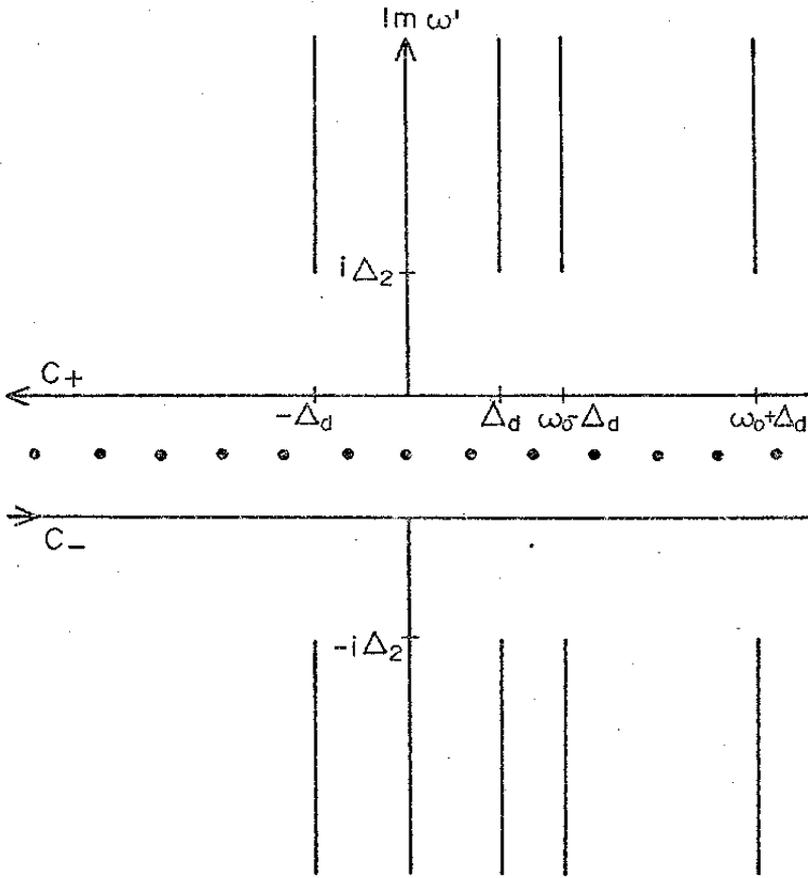


Figura B.1 - Contorno de integração da Eq. B.7.

Na Fig. B.1 as linhas pontilhadas representam os polos da função  $\operatorname{tg} \frac{w'}{2T}$  e os segmentos de retas paralelos ao eixo imaginário são os ramos das funções  $\beta^+$ ,  $\beta^-$ ,  $\gamma^+$  e  $\gamma^-$  dadas pela Eq. (4.27). Levando-se em conta os polos e as ramificações do integrando da Eq. (B.7), transformamos a integral ao longo dos contornos  $C_+$  e  $C_-$  numa integral ao longo de oito contornos  $C_+^{(1,2,3,4)}$  e  $C_-^{(1,2,3,4)}$  mostrados na Fig. B.2.

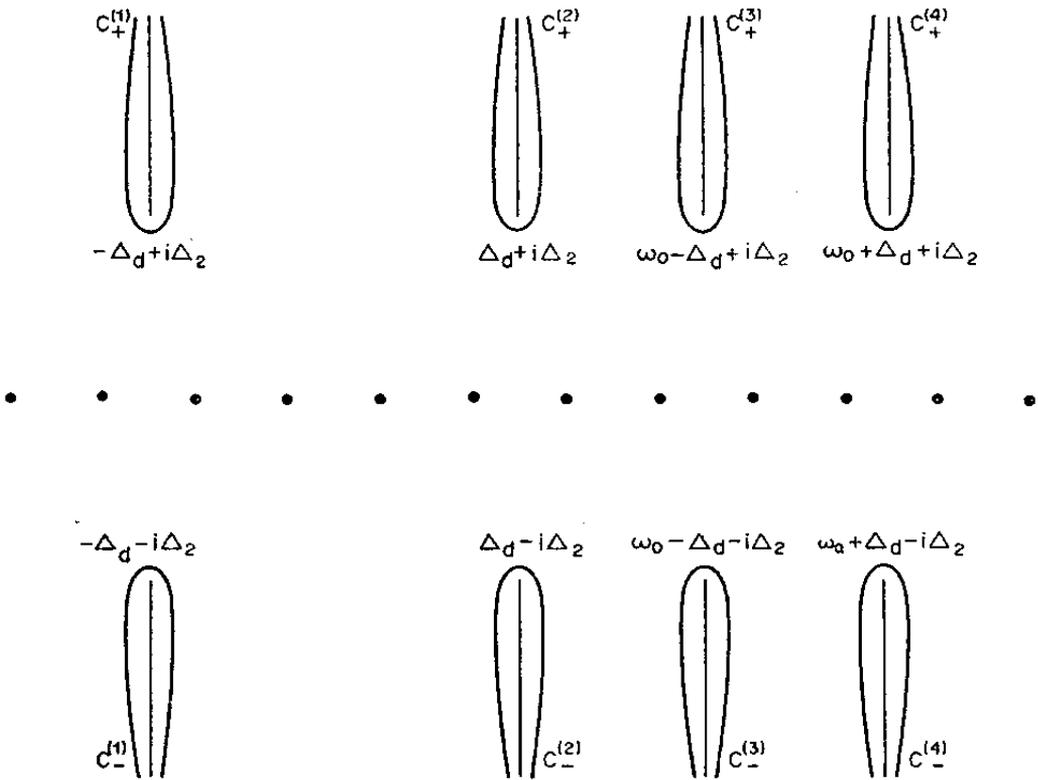


Figura B.2

A integração ao longo dos oito contornos da Fig. B.2 será efetuada na direção do eixo imaginário. Faremos as seguintes mudanças de variáveis: em  $C_+^{(1)}$   $w' = -\Delta_d + iy$ , em  $C_+^{(2)}$   $w' = \Delta_d + iy$ , em  $C_+^{(3)}$   $w' = w_0 - \Delta_d + iy$  e em  $C_+^{(4)}$   $w' = w_0 + \Delta_d + iy$ , onde a variável  $y$  está contida no intervalo  $\Delta_2 \leq y \leq \infty$ . Para os demais contornos usamos o mesmo procedimento porém o intervalo da variável  $y$  é simétrico aos dos contornos  $C_+^{(1,2,3,4)}$ , o que faz com que as integrais ao longo dos contornos  $C_+^{(1)}$  e  $C_-^{(4)}$  sejam iguais e analogamente para  $C_+^{(2)}$  e  $C_-^{(3)}$ ,  $C_+^{(3)}$  e  $C_-^{(2)}$ ,  $C_+^{(4)}$  e  $C_-^{(1)}$ .

Uma vez feitas estas observações o novo caminho de integração passa a incluir apenas os contornos  $C_+^{(1)}$ ,  $C_+^{(2)}$ ,  $C_-^{(1)}$  e  $C_-^{(2)}$ , conforme mostra a Fig. B.3, onde escrevemos  $w_0 = iw$ .

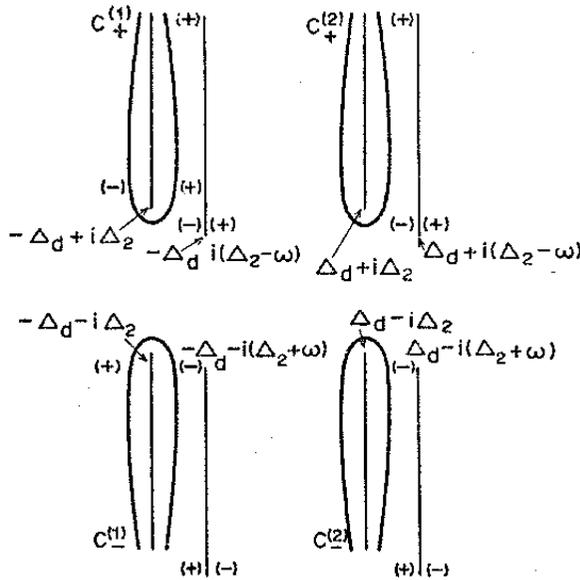


Figura B.3

Integrando segundo o contorno da Fig. B.3, obtemos a Eq. (4.29).