

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.
DIPARTIMENTO DI FISICA "G. GALILEI"

TESI DI LAUREA

**STUDIO DI SUPERCONDUTTORI AD
"ALTA" TEMPERATURA DI
TRANSIZIONE**



Relatore: Prof. LORENZO BRUSCHI

Correlatore: Prof. MASSIMO CERDONIO

Laureando: ANTONIO MADDALOSSO

ANNO ACCADEMICO 1988-89

Indice

Indice	2
INTRODUZIONE.	4
I TEORIA DELLA SUPERCONDUTTIVITÀ.	7
1 PROPRIETÀ REVERSIBILI.	9
1.1 Fenomenologia della superconduttività.	9
1.2 Prima descrizione dell'effetto Meissner: teoria fenomenologica di London.	41
1.3 Estensione della teoria di London: la teoria di Pippard.	55
1.4 Equazioni di Ginzburg-Landau.	63
1.5 Lunghezze caratteristiche $\xi(T)$, $\lambda(T)$ e validità dello schema Ginzburg-Landau.	69
1.6 L'energia di superficie.	72
1.7 Proprietà magnetiche dei superconduttori del II tipo vicino alla transizione.	75
1.8 Estensioni della teoria GL.	83
1.9 Teoria microscopica.	86
2 PROPRIETÀ IRREVERSIBILI.	107
2.1 Fenomeni di irreversibilità nei superconduttori.	107
2.2 Spin Glass.	119
3 FILM SUPERCONDUTTORI: PROPRIETÀ FONDAMENTALI.	130
4 LA NUOVA SUPERCONDUTTIVITÀ AD ALTA T_c.	148
II APPARATO SPERIMENTALE.	155

5	IL MAGNETOMETRO.	157
5.1	Taratura del magnetometro.	161
5.2	Modello del campione puntiforme.	169
III	PRESENTAZIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI.	173
6	MISURE DI TRANSIZIONE RESISTIVA DI FILM DI <i>YBCO</i>.	175
7	MISURE DI TRANSIZIONE MAGNETICA DI FILM DI <i>YBCO</i>.	182
7.1	FILM <i>LYI36</i>	199
7.2	FILM <i>LYI38</i>	204
7.3	FILM <i>LYI48</i>	208
7.4	FILM <i>LYI60</i>	214
7.5	FILM <i>LYI61</i>	218
8	CONSIDERAZIONI COMPARATIVE SULLE MISURE DI TRANSIZIONE MAGNETICA E RESISTIVA DEI FILM.	224
9	MISURE DI TRANSIZIONE MAGNETICA DI CAMPIONI DI <i>BSCCO</i>.	229
10	MISURE DI FLUX-CREEP SU CAMPIONI DI <i>BSCCO</i>.	239
IV	CONCLUSIONI	249
A	RELAZIONI TERMODINAMICHE.	255
B	CLASSIFICAZIONE DELLE TRANSIZIONI DI FASE.	258
	Bibliografia	261

INTRODUZIONE.

Lo scopo di questo lavoro è lo studio di alcuni materiali superconduttori ad "alta temperatura" di transizione.

Si tratta di alcuni film del sistema $Y - Ba - Cu - O$ su substrato di MgO di spessore approssimativo di 1000\AA , ottenuti con tecnica di sputtering e successiva cottura per ottenere la fase voluta. I film sono stati caratterizzati da un punto di vista della transizione resistiva e successivamente da un punto di vista della transizione magnetica in campi bassi ($\sim 3Gauss$) con magnetometro a SQUID.

Successivamente sono stati forniti tre campioni del sistema $Bi - Sr - Ca - Cu - O$ in forma di granuli delle dimensioni di un millimetro di diametro. Anche questi campioni sono stati caratterizzati da un punto di vista della loro transizione magnetica in campi bassi. Per uno di questi campioni che presentava una doppia transizione sono state fatte anche delle misure di decadimento del flusso intrappolato nel tempo dopo averlo raffreddato in presenza di campo sotto la sua temperatura di transizione.

Il presente lavoro è articolato in un'introduzione della teoria della superconduttività classica che spazia dalla prima teoria fenomenologica di London, a quella di Pippard e infine di Ginzburg-Landau, accennando brevemente alle sue estensioni. Si danno quindi dei succinti cenni alla teoria microscopica BCS. Successivamente si analizzano le proprietà irreversibili dei superconduttori classici (decadimento del flusso nel tempo, movimento di flusso nei superconduttori, fenomeni di intrappolamento di flusso da parte di difetti dei materiali, stati critici). Un capitolo è dedicato ai vetri di fase applicati all'inizio a superconduttori classici granulari e, in seguito alla scoperta dei nuovi superconduttori, anche a questi ultimi. Viene poi fatto un resoconto sulle proprietà dei film classici dando i risultati fondamentali (campi e correnti critiche, andamento del parametro d'ordine) dell'applicazione della teoria Ginzburg-Landau a geometrie non omogenee quali i film in presenza di campi. La prima parte termina con un resoconto di alcune proprietà dei nuovi superconduttori: struttura cristallina di alcuni materiali, lunghezza di coerenza, comportamento di vetri di fase, anisotropia dei parametri che caratterizzano la superconduttività etc... La scelta di un'introduzione classica è stata fatta in seguito alla mancanza di un'esauriente descrizione microscopica dei

nuovi superconduttori e pertanto si è deciso di ricorrere alla descrizione e agli strumenti che si posseggono per stabilire un punto di partenza. Del resto nella vastissima letteratura prodotta in questi pochi anni dalla nascita della nuova superconduttività, un'ampia parte del lavoro è stata fatta per estendere modelli propri della vecchia e riscontrare analogie e differenze tra le due classi di materiali. Nella parte successiva viene descritto il magnetometro utilizzato per le misure magnetiche soffermandosi sulla sua taratura e sui modelli di analisi. Viene poi la parte di presentazione dei metodi sperimentali e delle misure. Per prime vengono le misure della transizione resistiva e magnetica dei film segnalando eventuali anomalie e irreversibilità. In seguito quelle per i campioni di *BSCCO* presentando le transizioni magnetiche e l'indagine sul rilassamento della magnetizzazione residua. Particolare attenzione nella fase sperimentale è stata posta nelle metodologie di preparazione dei campioni per le misure e di acquisizione dei dati e, in seguito, nella loro analisi. Infine, nella fase di stesura del presente lavoro, si è cercato di essere il più possibile trasparenti e chiarificatori su tali aspetti. Chiude il lavoro una breve conclusione su ciò che lo studio di questi materiali ha messo in luce.

Parte I

TEORIA DELLA SUPERCONDUTTIVITÀ.

Capitolo 1

PROPRIETÀ REVERSIBILI.

1.1 Fenomenologia della superconduttività.

Se prendiamo un pezzo di piombo e lo raffreddiamo a 7.2°K osserviamo un'anomalia nel calore specifico di tipo λ , caratteristica delle condensazioni di Bose. Sotto tale temperatura il piombo si trova in un nuovo stato termodinamico. Tale fase non consiste in una variazione della struttura cristallografica, come confermano i raggi X, neppure in una transizione ferromagnetica o antiferromagnetica come si vede dallo scattering magnetico di neutroni. La proprietà caratterizzante è la resistenza nulla al passaggio di corrente: delle correnti indotte in un anello superconduttore sono state osservate persistere per anni. Diciamo che il piombo in questa fase è superconduttore. Un gran numero di metalli, leghe e semiconduttori pesantemente drogati sono stati scoperti essere superconduttori. In Fig (1.1) è presentata la transizione λ del calore specifico con alcuni ordini di grandezza [3].

Vediamo di seguito alcune proprietà fondamentali dei superconduttori.

1. Transizione resistiva: in Fig (1.2) è presentata la transizione resistiva dello stagno per un campione puro, essa è molto stretta e avviene in un intervallo di $\sim 10^{-5}$ gradi, se invece la struttura cristallina è perturbata o il campione è impuro la transizione si allarga [4].

È importante sottolineare che la resistenza nulla si ha solo per correnti costanti nel tempo, in presenza di correnti dipendenti dal tempo si ha la comparsa di un

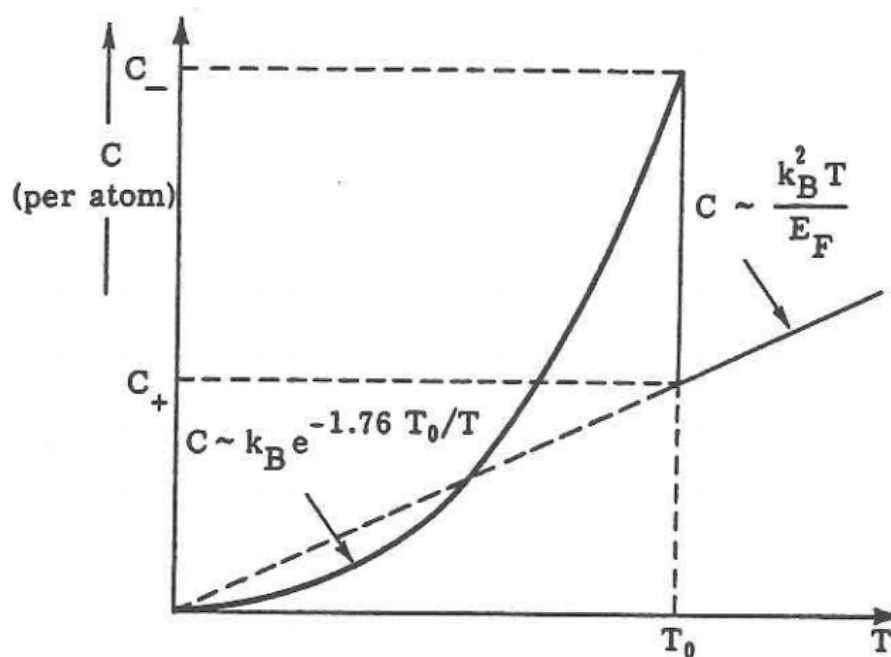


Figura 1.1: calore specifico elettronico di un superconduttore (in campo nullo) in funzione della temperatura. Si noti la presenza di un energy-gap tra la fase normale e superconduttrice.

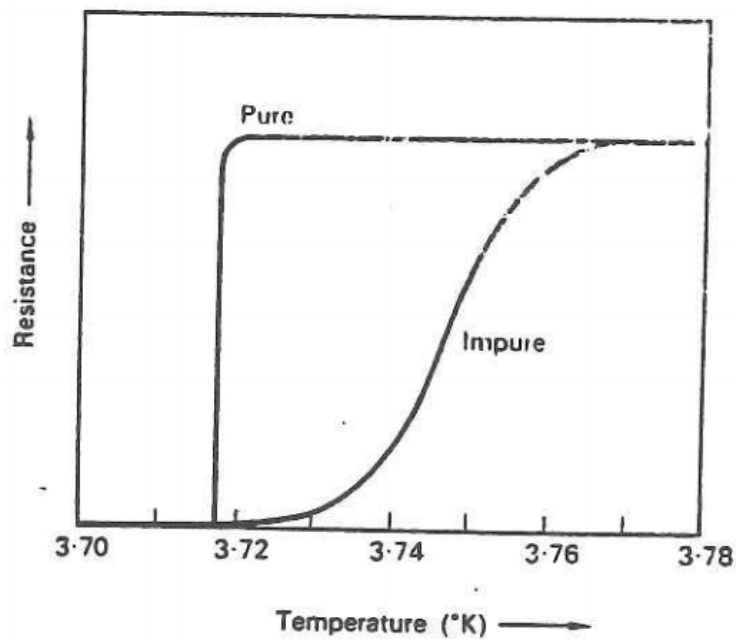


Figura 1.2: transizione resistiva del stagno puro e impuro.

campo elettrico e la dissipazione di potenza. Questo si capisce riflettendo sul fatto che la fase superconduttiva proviene dalla condensazione di una fase normale. Inoltre spostandosi dalla temperatura critica T_c a $T=0^\circ\text{K}$ la fase superconduttiva si arricchisce a spese di quella normale. In ogni caso è presente una fase normale che oppone resistenza al passaggio di corrente ed una superconduttrice (i cui portatori di carica si chiamano superelettroni), che ha resistenza nulla. Quindi in presenza di fenomeni dipendenti dal tempo, poichè i superelettroni presentano una massa inerziale, non agiscono più come un perfetto corto circuito con la conseguente comparsa di un campo elettrico per cui la corrente è trasportata anche dagli elettroni che dissipano potenza. In generale il circuito equivalente di un superconduttore si schematizza con una induttanza in parallelo ad una resistenza con in serie una induttanza. A frequenze dell'ordine dei 10^{11}Hz , poi, i fotoni del campo e.m. sono in grado di fornire ai superelettroni quell'energia che avevano liberato condensando, quindi sopra tale frequenza il superconduttore ha comportamento normale. Questi problemi sono di fondamentale importanza nella progettazione di cavità risonanti da utilizzarsi, ad esempio, in acceleratori di particelle.

Benchè la superconduttività sia caratterizzata dall'annullarsi della resistenza elettrica, si deve fare attenzione che le misure di resistenza non sempre sono indicative della transizione. Se il campione contiene un filamento superconduttore, la corrente è trasportata da questo e la misura di resistenza indica che il campione è superconduttore mentre in realtà non lo è. Solo se il materiale è omogeneo la misura di resistenza è una buona indicazione della superconduttività [5]. Misure di suscettività magnetica sono più indicative della transizione superconduttiva in quanto danno la parte di campione che è transita. In questo caso si suppone che il campione non intrappoli flusso che renderebbe irreversibili le misure di suscettività. Questo intrappolamento può avvenire in presenza di difetti strutturali, effetti di bordo, pinning ed anche in seguito alla formazione di anelli superconduttivi che circonderebbero delle regioni normali in cui il flusso magnetico penetra.

Vediamo ora il comportamento di un superconduttore in presenza di campi magnetici. Il fatto che il superconduttore abbia resistenza nulla al passaggio di corrente significa che la sua conducibilità è infinita. Se assumiamo la $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$ viene che $\mathbf{E}=0$ in tutti

i punti del superconduttore, e in assenza di campi con forte variazione temporale in modo da poter trascurare tale contributo. Ricordando la: $\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -c \nabla \times \mathbf{E}$ e integrando sulla superficie S del superconduttore trovo:

$$0 = \int_S \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \cdot d\mathbf{S} = \frac{d}{dt} \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} \quad (1.1)$$

da cui il flusso di \mathbf{B} rimane costante nel tempo. Ciò sta ad indicare che fissato il campo esterno o permettendo che questo vari sufficientemente lentamente nel tempo il flusso di \mathbf{B} attraverso il superconduttore è una costante del moto. Il valore di tale costante distingue un perfetto conduttore da un superconduttore: nel primo caso dipende dalle condizioni iniziali ovvero dal flusso entro il conduttore. Nel secondo caso, Meissner e Ochsenfeld [6] dimostrarono che per un superconduttore tutto il flusso è espulso dal suo interno e in tal caso la costante è nulla ovvero:

$$\int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = 0. \quad (1.2)$$

2. Effetto Meissner: l'effetto Meissner di espulsione del flusso di un superconduttore dal suo interno avviene solamente per campi sufficientemente piccoli. Si distinguono tra superconduttori del I e del II tipo relativamente al segno dell'energia associata alla superficie di separazione tra materiale superconduttore e normale. Detta σ_{ns} tale energia si ha la seguente classificazione:

$$\begin{cases} \text{tipo I:} & k < 1/\sqrt{2} \quad \sigma_{ns} > 0 \\ \text{tipo II:} & k > 1/\sqrt{2} \quad \sigma_{ns} < 0 \end{cases} \quad (1.3)$$

essendo k il parametro Ginzburg-Landau (vedi sezione 1.1.5). Per i due tipi di materiali l'effetto Meissner assume fenomenologie diverse. Analizziamo l'effetto Meissner da un punto di vista più generale trattando la magnetizzazione dei due tipi di superconduttori in un campo magnetico.

I) superconduttori del I tipo: sono descritti dalla teoria non locale di Pippard e dalla teoria BCS di Bardeen-Cooper-Schrieffer (valide per entrambi i tipi di superconduttori) che danno le corrette formule per la dipendenza dalla temperatura del calore specifico, l'attenuazione acustica, l'assorbimento infrarosso,

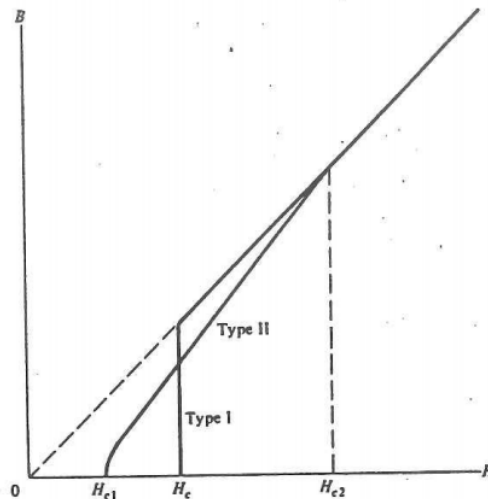


Figura 1.3: confronto dell'andamento del campo applicato per superconduttori omogenei infiniti del I e del II tipo, aventi lo stesso campo critico termodinamico H_c , in funzione del campo esterno H .

l'effetto tunnel etc...

Considero ora la seguente geometria: un lungo superconduttore cilindrico il cui asse sia disposto parallelo al campo, trascurando gli effetti agli estremi, il campo microscopico \mathbf{h} (Appendice A) è lo stesso in tutti i punti della superficie. Se il campione è raffreddato alla temperatura T , minore della sua temperatura di transizione T_c , in presenza di un campo magnetico esterno H , parallelo al suo asse e minore del campo critico $H_c(T)$, allora verranno generate delle correnti di schermo sulla superficie del cilindro che annulleranno il campo h all'interno. Nelle Fig (1.3) e Fig (1.4) è presentato l'andamento del campo e della magnetizzazione, in Fig (1.5) la curva del campo critico.

È importante sottolineare che in assenza di patologie del campione l'effetto Meissner è reversibile per tutte le variazioni dei parametri. Se si guarda più da vicino alla superficie del superconduttore si trova che l'effetto Meissner non avviene esattamente e che il campo magnetico penetra una piccola regione superficiale nel superconduttore. Tale distanza è chiamata lunghezza di penetrazione ed è in questa sottile regione che scorrono le correnti di schermo.

Consideriamo ora una sfera superconduttrice di raggio a posta in un campo magnetico esterno uniforme \mathbf{H}_0 (Fig (1.6)). Risolvendo le equazioni per i campi

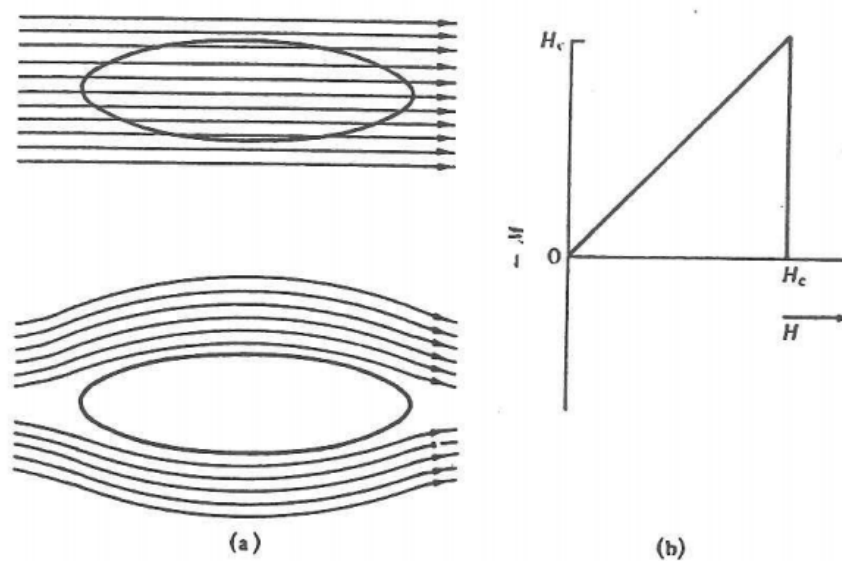


Figura 1.4: magnetizzazione di un superconduttore del I tipo. (a)Effetto Meissner per un corpo raffreddato in campo. (b)Curva di magnetizzazione per un superconduttore infinito e omogeneo in funzione del campo applicato.

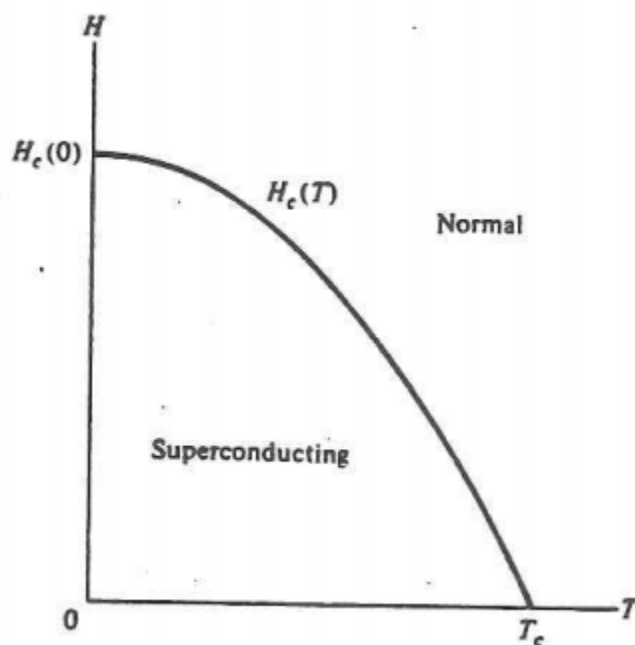


Figura 1.5: andamento del campo critico in funzione della temperatura. Esso segue una legge empirica del tipo: $H_c(T) = H_c(0)[1 - (\frac{T}{T_c})^2]$.

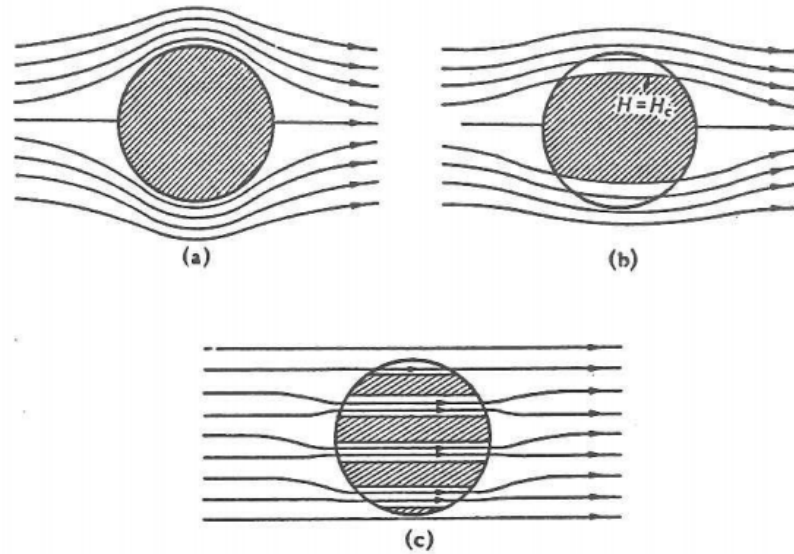


Figura 1.6: sfera in un campo H_0 . (a)Stato puro. (b)Configurazione di penetrazione del campo di non equilibrio. (c)Stato intermedio.

si trova la soluzione per la regione esterna [3]:

$$\mathbf{h} = \mu_0 \left[\mathbf{H}_0 + H_0 \frac{a^3}{2} \nabla \frac{\cos \vartheta}{r^3} \right]. \quad (1.4)$$

La componente di h parallela alla superficie è:

$$h_\vartheta |_{r=a} = \frac{3\mu_0}{2} H_0 \sin \vartheta. \quad (1.5)$$

Questa è nulla ai poli e massima all'equatore dove vale $\frac{3}{2}H_0$. Quindi per $\frac{3}{2}H_0 > H_c$ vi sono certe regioni della sfera che passano dallo stato superconduttore a quello normale. Tali regioni hanno la forma di lamine parallele al campo. Quindi distinguiamo:

- i) $H_0 < \frac{2}{3}H_c$ stato puro
- ii) $\frac{2}{3}H_c < H_0 < H_c$ stato intermedio
- iii) $H_0 > H_c$ stato normale

Per la geometria sferica si trova, nell'ipotesi di magnetizzazione uniforme:

$$\begin{cases} \mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \\ \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 - \frac{\mathbf{M}}{3} \end{cases} \quad (1.6)$$

essendo \mathbf{M} la magnetizzazione e \mathbf{B} il campo applicato. Vale $\nabla \times \mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{H}_0 = \mathbf{j}_{ext}$, nonostante $\mathbf{H} \neq \mathbf{H}_0$, in quanto il campo libero \mathbf{H}_0 prodotto dalle correnti esterne \mathbf{j}_{ext} si modifica quando introduco il campione ma il suo rotore non se le correnti esterne sono mantenute costanti. Per una geometria arbitraria si pone:

$$\begin{cases} \mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \\ \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 - n\mathbf{M} \end{cases} \quad (1.7)$$

ove n è il fattore di demagnetizzazione. Se guardiamo al superconduttore come ad un perfetto diamagnete ignorando le correnti di schermo vale $B = 0$ nel superconduttore da cui $\mathbf{H} = -\mathbf{M}$ ed abbiamo:

$$H = \frac{H_0}{1 - n} \quad (1.8)$$

e se $n < 1$ il campo applicato H risulta essere maggiore di H_0 con la conseguente formazione di regioni normali affiancate a regioni superconduttrici. Tale configurazione è caratteristica di qualsiasi corpo in cui il fattore di demagnetizzazione è non nullo e in generale il campione si divide in regioni normali e superconduttrici in modi piuttosto complicati.

geometria	n
sferoide di raggio R con asse parallelo al campo e altezza $d \gg R$ [15]	$(\frac{R}{d})^2 \ln \frac{d}{R}$
sferoide di raggio R con asse parallelo al campo e altezza $d \ll R$ [15]	$1 - \frac{\pi}{2} \frac{d}{R}$
striscia sottile parallela al campo	~ 0
ellissoide prolato di eccentricità e con asse parallelo al campo [4]	$(\frac{1}{e^2} - 1) \{ \frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} - 1 \}$
sfera	$\frac{1}{3}$
striscia sottile perpendicolare al campo	~ 1

Tab (1.1) :coefficienti di demagnetizzazione per varie geometrie [2], [4].

Anche la magnetizzazione, oltre al campo termodinamico H , subisce delle variazioni dal comportamento ideale. Considerato il superconduttore come un perfetto diamagnete per cui $B = 0$ viene $\mathbf{H} = -\mathbf{M}$ e dalla (1.8) ottengo:

$$M = -\frac{H_0}{1-n}. \quad (1.9)$$

Per cui la magnetizzazione presentata in Fig (1.4) vale solo per un volume infinito o per un lungo cilindro in cui $n \sim 0$ e $H_0 = H$, nel caso di un campione di forma arbitraria con coefficiente di demagnetizzazione n , la curva di magnetizzazione è quella data in Fig (1.7) [20]. Il campo H_0 è il campo libero generato dalle correnti esterne.

Un'altra geometria che voglio considerare per l'effetto Meissner di espulsione del campo magnetico è quella della striscia di spessore d orientata normalmente

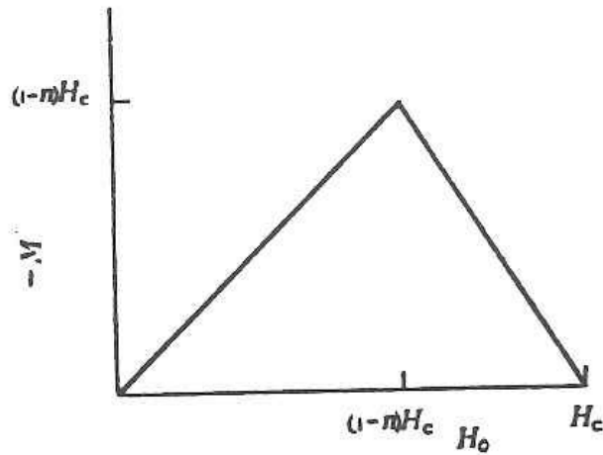


Figura 1.7: curva di magnetizzazione per campione di forma arbitraria, la parte degradante corrisponde allo stato intermedio. La curva presenta un andamento ideale, sono possibili delle deviazioni.

al campo. Se $d \gg \xi$ (ove ξ è la lunghezza di coerenza del materiale, vedi sezioni successive), allora per ogni campo libero $H_0 < H_c$ il campione è nello stato intermedio con una struttura di lamine normali e superconduttrici alternantesi parallele al campo. Detta ϱ la frazione di regione superconduttrice si trova dalla conservazione del flusso $SH_0 = S(1-\varrho)H_c$ ove S è la superficie della lamina. Da cui:

$$\varrho = 1 - \frac{H_0}{H_c}. \quad (1.10)$$

Una trattazione della struttura a domini dello stato intermedio è stata data da Landau [7]. Nella sua trattazione calcola i contributi all'energia libera provenienti dall'energia di superficie necessaria per creare le frontiere tra regioni normali-superconduttrici, dalla perdita di energia di condensazione alla superficie dove le linee del campo si aprono e dalla modificazione dell'energia del campo magnetico esternamente alla lamina e nelle sue vicinanze. Sommando e minimizzando rispetto alla lunghezza di periodicità e della struttura a domini delle regioni normali e superconduttrici si ottiene la d ottimale [8]:

$$e^2 = \delta \frac{d}{\phi(\varrho_s)} \quad (1.11)$$

ove $\varrho_s = 1 - \frac{H_0}{H_c}$, ϕ è una funzione proveniente dai termini correttivi di energia libera e $\delta = \xi - \lambda$ è il parametro dell'energia di superficie ($\delta > 0$ per il I tipo). Se

d decresce anche l'ampiezza dei domini dello stato intermedio decresce e l'energia per costruire le superfici di separazione tra superconduttore e normale, che è positiva in questo caso, contribuisce sempre di più all'energia libera del superconduttore. Chiaramente i domini non possono diventare piccoli a piacere. Nel limite $\xi \ll d$ Tinkham [9] fece vedere nell'ambito della teoria Ginzburg-Landau (GL per brevità) che la striscia assume uno stato di vortici simile a quello di Abrikosov per i superconduttori del II tipo ed ha una transizione allo stato normale al campo critico $H_{c_2} = \sqrt{2}kH_c$, essendo k il parametro di GL per la striscia. Sono stati fatti studi sulla stabilità del reticolo di vortici determinando anche lo spessore critico che separa tra il comportamento dello stato intermedio, con una transizione del I ordine, a quello misto, con una transizione del II [10], [11], [12], [13], [14], [15]. Per strisce del II tipo la situazione è meno complessa: si ha lo stato di vortici di Abrikosov per ogni d/ξ con una transizione del II ordine al campo critico $H_{c_2} = \sqrt{2}kH_c$ ove k è il parametro GL per la striscia. L'ultima geometria che desidero analizzare è quella del film sottile in campo parallelo. In questo caso il campo penetra da entrambe le facce del film e parallelamente al campo. Utilizzando delle equazioni di Ginzburg-Landau generalizzate per trattare campioni nel limite non puro ovvero per un cammino libero medio piccolo rispetto alla lunghezza di coerenza [16] si trova il campo critico ([17]; [70], p. 135) a cui avviene la transizione del II ordine allo stato normale:

$$H_{\parallel} = \sqrt{24} \left[\frac{\lambda(T)}{d} \right] H_c . \quad (1.12)$$

Non occorre il film sia non puro, se è sufficientemente vicino alla transizione oppure lo spessore del film è sufficientemente piccolo allora la condizione sopra è soddisfatta ($l \sim d < 1.81\xi(T)$). Nel caso di film più spessi si ha il fenomeno della superconduttività di superficie e le cose cambiano radicalmente.

II) superconduttori del II tipo: Anche qui si deve distinguere il tipo di geometria per tener conto degli effetti di demagnetizzazione e vale quanto detto per i superconduttori del I tipo. Ciò che differenzia il II tipo dal I è la presenza di altri due campi critici o, alternativamente, la curva di magnetizzazione. Con-

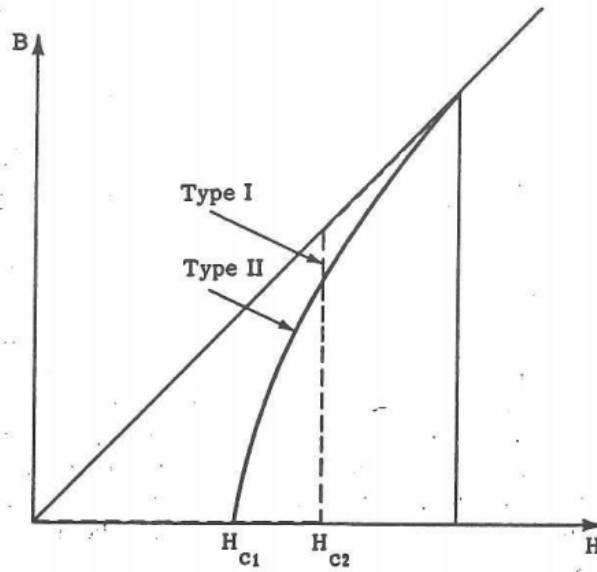


Figura 1.8: curva reversibile del campo applicato B in funzione del campo esterno H per un superconduttore omogeneo e infinito.

sideriamo un cilindro del II tipo posto in un campo H parallelo al suo asse. Questo presenta le proprietà di Fig (1.8), Fig (1.9) e Fig (1.10). I vari simboli di Fig (1.10) indicano:

H_{c1} , H_{c2} e H_{c3} campi critici di un superconduttore del II tipo;

$H_c(T)$ =campo critico termodinamico;

α =fase con perfetto effetto Meissner (del tipo I);

β =fase mista (o fase di Shubnikov);

γ =fase normale di volume (superconduttività di superficie);

δ =fase normale.

Analizziamo ora in dettaglio le regioni di interesse:

- (1) $H < H_{c1}$: l'espulsione del flusso (effetto Meissner) è totale. Definito il campo critico termodinamico H_c dalla $f_{n0} - f_{s0} = -\frac{\mu}{2}H_c^2$, essendo f_{n0} e f_{s0} la densità di energia libera nello stato normale e superconduttore in campo nullo (vedi Appendice A), si trova che H_{c1} è minore di H_c . Ad esempio per V_3Ga $(H_c)_{T=0} \sim 6000G$ (da misure calorimetriche in campo nullo che danno $F_{n0} - F_{s0}$ mentre $(H_{c1})_{T=0} \sim 200G$ da misure magnetiche).
- (2) $H_{c2} > H > H_{c1}$ il campo penetra gradualmente nel campione ma, anche in

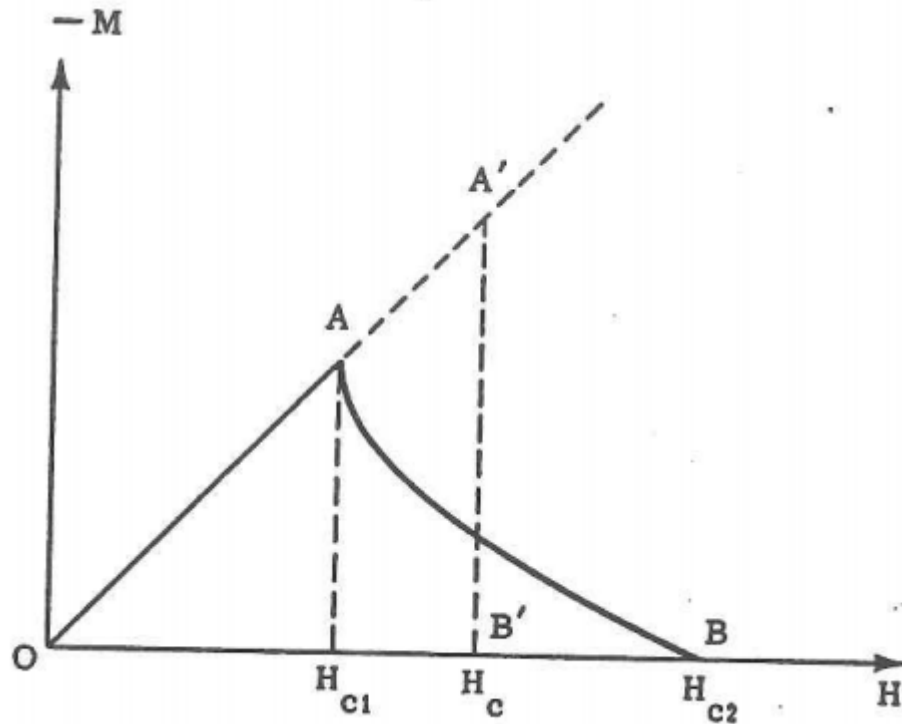


Figura 1.9: curva reversibile della magnetizzazione in funzione di H per un superconduttore omogeneo e infinito del II tipo (linea piena) e del I tipo (linea tratteggiata).

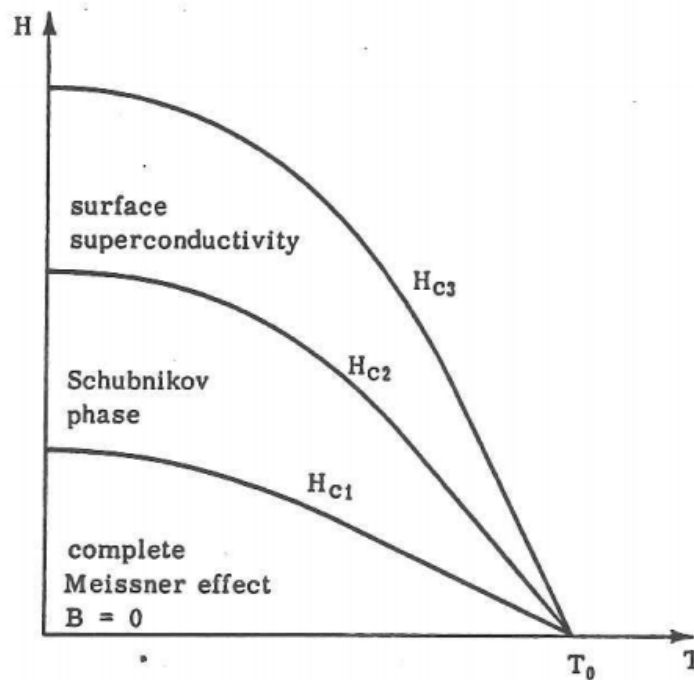


Figura 1.10: variazione dei campi critici in funzione della temperatura ridotta per un superconduttore del II tipo.

equilibrio termodinamico, questa penetrazione non è completa. Il flusso che passa attraverso il cilindro è minore del flusso che si ha quando il campione è normale, ciò significa che vi sono ancora correnti di schermo nel campione e quindi l'esistenza di porzioni superconduttrici. Compare qui una fase in cui si forma un reticolo di linee di flusso quantizzato (filamenti) racchiuse da vortici di supercorrente. Tale stato è detto stato misto, stato di vortici o fase di Shubnikov. H_{c2} è molto più grande di H_c . Per V_3Ga si trova $(H_{c2})_{T=0} = 3 \cdot 10^5 G$.

- (3) $H > H_{c2}$ il campione nel suo volume non presenta alcuna espulsione di flusso e $B = \mu_0 H$. Però la superconduttività non è completamente distrutta. Nell'intervallo $H_{c2} < H < H_{c3}$ vi sono delle regioni sulla superficie che sono superconduttrici (superconduttività di superficie, tale comportamento dipende dalla presenza della frontiera di separazione superconduttore-isolante, che in questo caso è il vuoto. Fisicamente tale pelle superconduttrice origina dal fatto che è energeticamente vantaggiosa la nucleazione di piccole regioni superconduttrici sulla superficie che poi si estendono in tutto il materiale quando H decresce. De Gennes porta come paragone mondano la schiuma della birra che si "enuclea" alla sua superficie). Lo spessore di tali regioni superficiali è $\sim 10^3 \text{Å}$. Risolvendo la superficie di separazione superconduttore-isolante si trova $H_{c3} \sim 1.69 H_{c2}$. L'esistenza della pelle superconduttrice può essere rivelata con misure di resistenza elettrica.

- (4) $H > H_{c3}$ la superconduttività è completamente distrutta.

Analizziamo ora le curve di magnetizzazione per un superconduttore del II tipo confrontandole con quelle del I tipo [18]. Vale $\mathbf{M} = \frac{\mathbf{h}}{\mu_0} - \mathbf{H}$ e poichè nello stato Meissner l'espulsione è completa viene: $\mu_0 \mathbf{M} = \mathbf{H}$. Per il I tipo ($k < \frac{1}{\sqrt{2}}$) questa situazione persiste fino al campo critico H_c dato dalla $f_{s0} - f_{n0} = -\frac{\mu_0}{2} H_c^2$ dopo di che la superconduttività svanisce rapidamente. La tipica curva di magnetizzazione per il tipo I è presentata in Fig (1.4). Per materiali del II tipo $h \neq 0$ appare nel campione quando $H > H_{c1}$. Qui la penetrazione di flusso

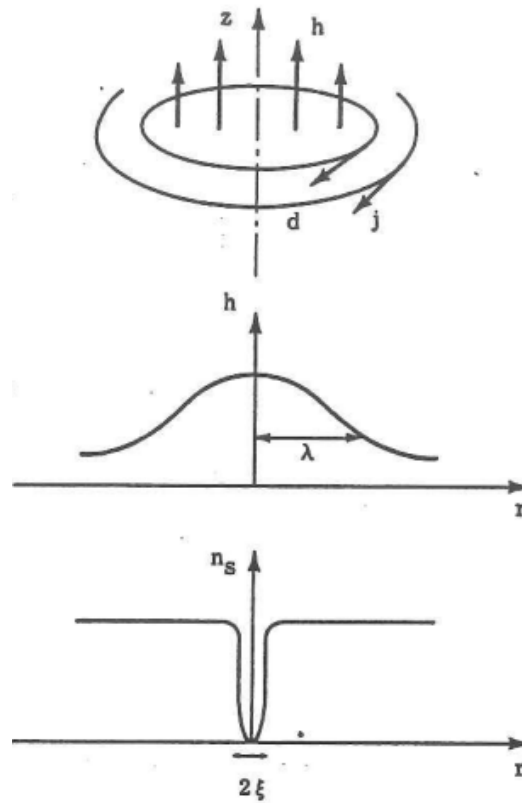


Figura 1.11: struttura di un vortice. Sono visibili l'andamento del campo h e della densità di elettroni superconduttori n_S .

magnetico è favorita e si generano linee di flusso entro il campione parallele al campo. Tali filamenti consistono in una regione di "core" di raggio $\sim \xi$, nella quale la superconduttività è soppressa e in una regione 'elettromagnetica' esterna di raggio $\sim \lambda$ contenente i campi e le correnti.

Poichè $k > \frac{1}{\sqrt{2}}$ per il II tipo viene che la regione elettromagnetica è più grande di quella di core. Nella regione elettromagnetica le correnti fluiscono seguendo cerchi concentrici nel piano xy , ortogonali al campo. La struttura del vortice implica una energia per unità di lunghezza ϵ_1 positiva necessaria per costruire una linea di flusso, a causa dell'energia cinetica dei superelettroni che circolano per schermare il campo. Si dimostra che $H_{c1} = \frac{4\pi\epsilon_1}{\Phi_0}$ ove $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ è il quanto di flusso. Se H aumenta sopra H_{c1} la densità dei vortici n e l'induzione B aumentano. Poichè ogni vortice porta un flusso Φ_0 , vale $B = n\Phi_0$. Per $H - H_{c1} \ll H_{c1}$ la separazione tra le linee $d \sim \sqrt{n}$ è molto grande rispetto alla lunghezza di pen-

etrazione λ e i vortici sono pressochè indipendenti. B in questa regione aumenta rapidamente con H . Quando $\xi \ll d \ll \lambda$ le linee iniziano a sovrapporsi e B cresce più lentamente. $h(\mathbf{r})$ è non nullo e varia lentamente nel campione. Ora le linee di flusso si sovrappongono e il volume del materiale superconduttore si riduce a zero. Questa situazione definisce il secondo campo critico H_{c2} in cui il campione ha una transizione del secondo ordine allo stato normale. In Fig (1.8) è presentata la relazione costitutiva $B(H)$ per il superconduttore del secondo tipo. Si assume che un reticolo regolare di linee di flusso rappresenti la configurazione favorevole per un superconduttore del II tipo vicino ad H_{c1} . J. Matricon nel 1964 ha fatto vedere che la configurazione triangolare è la più favorevole. Poichè l'interazione tra linee di flusso svanisce esponenzialmente per grandi separazioni d , il campo B cresce rapidamente quando H eccede H_{c1} di poco. Assumendo un reticolo triangolare e per un superconduttore di II tipo estremo ($k \gg \frac{1}{\sqrt{2}}$) e per campi $H \sim H_{c1}$ si trova:

$$\frac{dM}{dh} \sim \frac{1}{\mu_0} \frac{dB}{dH} \sim \frac{1}{\mu_0} \frac{4\Phi_0}{\sqrt{3}\lambda^2(H - H_{c1})} \left\{ \log \left[\frac{3\Phi_0}{4\pi\lambda^2(H - H_{c1})} \right] \right\}^{-3} \quad (1.13)$$

Da questa si vede che la tangente alla magnetizzazione è verticale vicino ad H_{c1} . Questo vale per ogni $k > \frac{1}{\sqrt{2}}$ e per $k \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}$ si ha $H_{c1} \rightarrow H_c$ e si riottiene la discontinuità verticale della magnetizzazione ad H_c , caratteristica del I tipo. Nella regione $H \gg H_{c1}$ si hanno risultati esatti solo per $k \gg \frac{1}{\sqrt{2}}$. Si trova:

$$-M = -\frac{1}{\mu_0} B + H \sim \frac{\Phi_0}{\mu_0 8\pi\lambda^2} \log \left[\frac{\Phi_0}{\mu_0 4\pi\xi^2(H - H_{c1})} \right] \quad (1.14)$$

Quindi per $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$ la curva di magnetizzazione decresce logicamente con il crescere di H . Infine per $H_{c2} - H \ll H_{c2}$ si ha:

$$-M = \mu_0 \frac{H_{c2} - H}{(2k^2 - 1)\beta_A} \quad (1.15)$$

risultato valido per ogni $k > \frac{1}{\sqrt{2}}$ e si trova:

$$\frac{dM}{dH} = \frac{\mu_0}{(2k^2 - 1)\beta_A} \quad (1.16)$$

essendo β_A una costante geometrica che vale 1.16 per un reticolo triangolare. Da queste dipendenze si ricava la magnetizzazione per un campione ideale infinito

del II tipo come presentata in Fig (1.9). Si può far vedere [3] che l'area sotto la curva di magnetizzazione è proporzionale alla differenza tra energia libera nello stato superconduttore e normale in campo nullo e questa definisce il campo critico termodinamico:

$$\int_0^{H_{c2}} M dH = f_{s0} - f_{n0} = -\frac{\mu_0}{2} H_c^2 \quad (1.17)$$

(Tale campo critico è definito solo per utilità). Se abbiamo campioni di differente geometria rispetto a quella ideale, le curve di magnetizzazione si capiscono in termini dei coefficienti di demagnetizzazione. Ad esempio considero un ellissoide di rivoluzione con asse di simmetria peralelo al campo esterno e d e R le lunghezze del semiasse peralelo e perpendicolare al campo. Le relazioni che associano il campo H al campo libero H_0 e alla magnetizzazione M sono come al solito:

$$H = H_0 - nM = H_0 - n\left(\frac{1}{\mu_0}B - H\right) = \frac{H_0 - \frac{n}{\mu_0}B}{1-n} \quad (1.18)$$

ove n è il fattore di demagnetizzazione. Se $B_e(H) = B$ è la relazione costitutiva che esprime l'induzione B in funzione del campo H [18] otteniamo:

$$B = B_e\left(\frac{H_0 - \frac{n}{\mu_0}B}{1-n}\right) \quad (1.19)$$

che dà $B = B(H_0)$. Tale B si annulla per $H = \frac{H_0 - \frac{n}{\mu_0}B}{1-n} < H_{c1}$ che definisce un campo esterno critico $H_{c1}^0 = (1-n)H_{c1}$ per la penetrazione di flusso. Considerando ora l'equazione costitutiva della magnetizzazione $M = M_e(H)$ dalle precedenti formule viene:

$$M = M_e \frac{H_0 - \frac{n}{\mu_0}B}{1-n} = \frac{B_e(H_0)}{\mu_0} - \frac{H_0 - \frac{n}{\mu_0}B}{1-n}. \quad (1.20)$$

Viene, infine:

$$-\frac{dM}{dH_0} = -\frac{dM_e}{dH} \left[1 + n \frac{dM_e}{dH}\right]^{-1}. \quad (1.21)$$

Vediamo ora il comportamento di $\frac{dM}{dH_0}$ al variare del campo esterno H_0 :

- i) sia $H_0 < H_{c1}^0$ (ovvero $H < H_{c1}$) e vale $-\frac{dM_e}{dH} = 1$ in quanto l'effetto Meissner è completo da cui $-\frac{dM}{dH_0} = \frac{1}{1-n}$;

- ii) se $H_0 - H_{c1}^0 \rightarrow 0^+$ (ovvero $H - H_{c1} \rightarrow 0^+$) e in tal caso $\frac{dM_e}{dH}$ diverge. Vale $-\frac{dM}{dH_0} = \frac{1}{n}$ per $H_0 = H_{c1}^0$;
- iii) quando poi la magnetizzazione svanisce si ha $H = H_0 = \frac{1}{\mu_0}B = H_{c2}$. La geometria del campione non altera nè la natura nè il campo H_{c2} a cui avviene la transizione del secondo ordine. Si trova poi da (1.21) e (1.16) per $H \lesssim H_{c2}$:

$$\frac{dM}{dH_0} = \frac{1}{(2k^2-1)\beta_A+n}. \quad (1.22)$$

Vale [15], [19]:

$$\int_0^{H_{c2}} H_0 dH_0 = \int_0^{H_{c2}} M_e(H) dH = -\frac{\mu_0}{2} H_c^2 \quad (1.23)$$

da cui l'area sotto la curva di magnetizzazione dipende solo dalle proprietà del materiale superconduttore e non dalla forma del campione. Utilizzando i dati di Tab (1.1) per un cilindro infinito $d \gg R$ n è piccolo e $H \sim H_0$. Questo dà la soluzione di Abrikosov per un superconduttore di volume infinito e vale $H_{c1}^0 = H_{c1} \frac{dM}{dH_0} = \frac{1}{n} \rightarrow \infty$ per $H - H_{c1} \rightarrow 0$, infine (1.22) diviene (1.16). Nel caso di un film circolare disposto ortogonalmente al campo $d \ll R$ il campo critico H_{c1}^0 diviene:

$$H_{c1}^0 = \frac{\pi}{2} \frac{d}{R} H_{c1} \quad (1.24)$$

essendo H_{c1} il campo critico per un campione del materiale del film di volume infinito, tale campo H_{c1}^0 è molto piccolo rispetto a H_{c1} . La derivata $\frac{dM}{dH_0}$ per il film è essenzialmente 1. Infine ad H_{c2} la derivata è ≤ 1 per tutti i k . Un confronto delle varie curve di magnetizzazione è presentato in Fig (1.12) ove è messo a confronto il caso di un superconduttore con solo comportamento di volume del I tipo, uno del II tipo e tre geometrie illustrative dei conti fatti precedentemente.

3.Superconduttori non puri: le leghe: in tali materiali la lunghezza di coerenza ξ e di penetrazione λ sono modificate da effetti di cammino libero medio l . Qualitativamente, l'introduzione di altro materiale nella struttura pura comporta un libero cammino medio finito, una diminuzione della lunghezza di coerenza e un

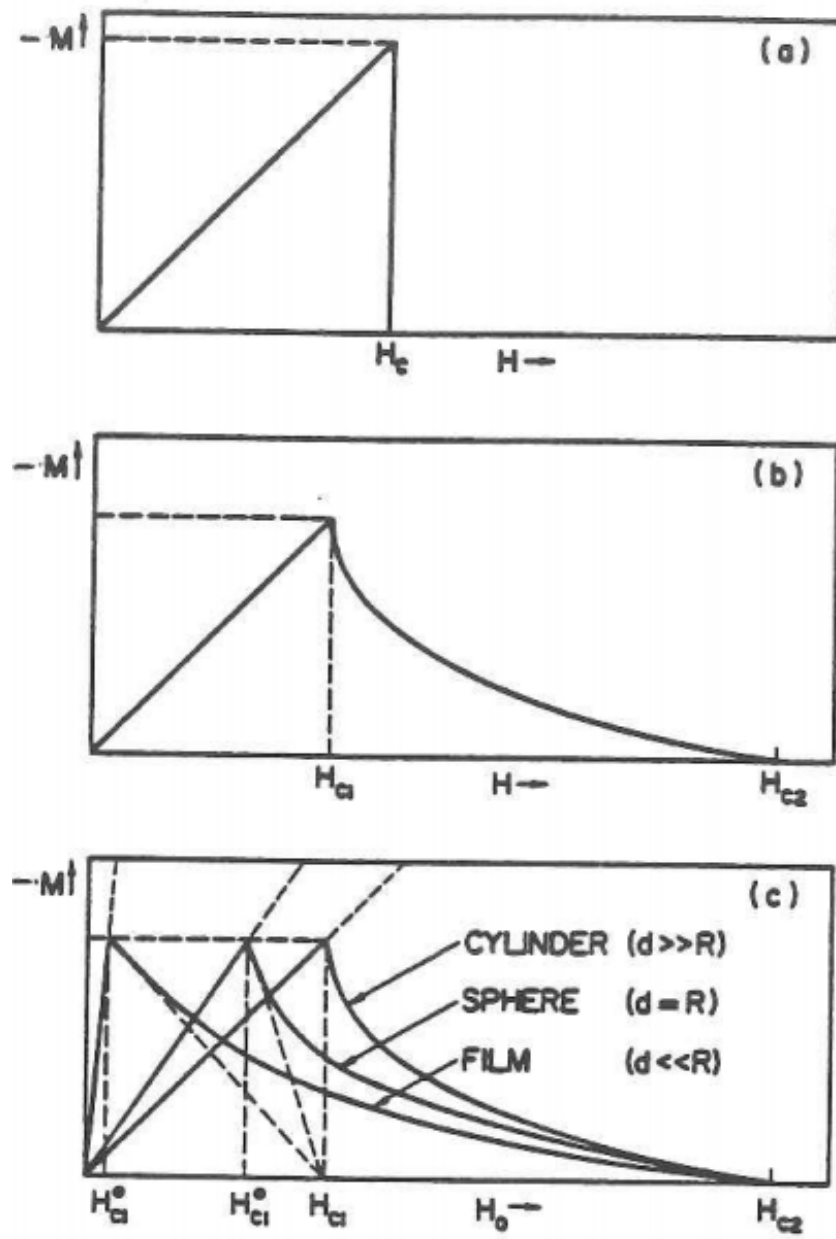


Figura 1.12: curve di magnetizzazione per varie geometrie, vedi testo.

aumento della lunghezza di penetrazione. Quindi accade che avendo a disposizione un superconduttore del I tipo l'introduzione di materiale al fine di farne una lega ha come risultato la formazione di un superconduttore del II tipo [3]. Dall'analisi delle equazioni GL da un punto di vista microscopico si ottiene lo specchio di Tab (1.1) valido nel dominio della teoria di Ginzburg-Landau: $\frac{T_c - T}{T_c} \ll 1$, ove T_c è la temperatura critica di transizione a campo nullo.

	metallo puro	leghe
Range del kernel $S_{\mu\gamma}$	$\xi_0 = .18 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}$	l
Range del kernel K_0	$\sim \xi_0$	$\sim \sqrt{\xi_0 l}$
Lunghezza di coerenza	$\xi(T) = .74 \xi_0 \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\xi(T) = .85 (\xi_0 l \frac{T_c - T}{T_c})^{\frac{1}{2}}$
Lunghezza di penetrazione	$\lambda(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \lambda_L(0) \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\lambda(T) = .64 \lambda_L(0) \left(\frac{\xi_0}{l} \frac{T_c - T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}$

Tab (1.1) : lunghezze caratteristiche nel dominio GL $\frac{T_c - T}{T_c} \ll 1$ per un materiale puro e una lega $\xi_0 \gg l$.

$S_{\mu\gamma}$ rappresenta il kernel che dà la relazione nel superconduttore tra la corrente e il potenziale vettore.

K_0 rappresenta il kernel della equazione autoconsistente per $\Delta(\mathbf{r})$.

Si noti che nel passaggio da metallo puro alla lega il fattore correttivo è: $\sqrt{l/\xi_0}$.

4. Superconduttori duri e proprietà irreversibili: si è visto che la superconduttività per i materiali del II tipo si manifesta anche a campi molto alti ($\sim 10^6 Oe$) [1]. Quindi ci si aspetta per tali materiali delle correnti critiche molto elevate. In realtà se si permette l'equilibrio termodinamico la corrente critica è più piccola di quella di un superconduttore del I tipo avente lo stesso campo critico termodinamico H_c . Questo perchè nel superconduttore avvengono dei processi dissipativi quando si permette il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. Consideriamo un cilindro di raggio a con una corrente I che fluisce parallelamente al suo asse.

Alla superficie del cilindro il campo è:

$$H(a) = \frac{I}{2\pi a}. \quad (1.25)$$

Considero ora il tipo I e II separatamente:

i) superconduttori del I tipo: quando I eccede il valore:

$$I_c^I = 2\pi a H_c \quad (1.26)$$

il cilindro diviene normale vicino alla superficie e il flusso di corrente è associato a dissipazione. Questo perchè il cilindro va in uno stato intermedio come in Fig (1.13).

ii) superconduttori del II tipo: finchè I è tale per cui $H(a) < H_{c1}$, la corrente fluisce in una regione cilindrica della superficie di spessore λ dove λ è proprio la lunghezza di penetrazione associata al campo prodotto dalla corrente I e data dalla (1.25). Quando $H(a)$ eccede H_{c1} vi è dissipazione e la corrente critica è data da:

$$I_c^{II} = 2\pi a H_{c1}. \quad (1.27)$$

Evidentemente $I_c^{II} < I_c^I$ essendo $H_{c1} < H_c$. Che la corrente critica sia data dalla (1.27), è dovuto al fatto che per $H > H_{c1}$ il superconduttore del II tipo è in uno stato misto composto da un reticolo di regioni normali a forma di filamento imprigionate in una matrice superconduttrice. Tali filamenti compaiono sulla superficie del cilindro non appena $I > I_c^{II}$ e penetrano entro il cilindro guidati dalla forza:

$$\mathbf{F}_L = -S_L \nabla T - \mathbf{J} \times \phi - \eta \mathbf{v}_L \quad (1.28)$$

essendo il primo termine la forza termica, il secondo la forza di Lorentz, il terzo la forza di Magnus ed il quarto la "forza d'attrito" relativa ai processi dissipativi nel core del vortice ove il parametro d'ordine è fortemente perturbato (per ricavare tale formula si veda ([21], p. 1128-1132), l'analisi parte considerando una matrice di vortici e ne analizza le condizioni di equilibrio, si introducono poi la forze di Magnus e termica e il termine viscoso). Il movimento dei filamenti genera un flusso magnetico variabile nel tempo e quindi produce campi

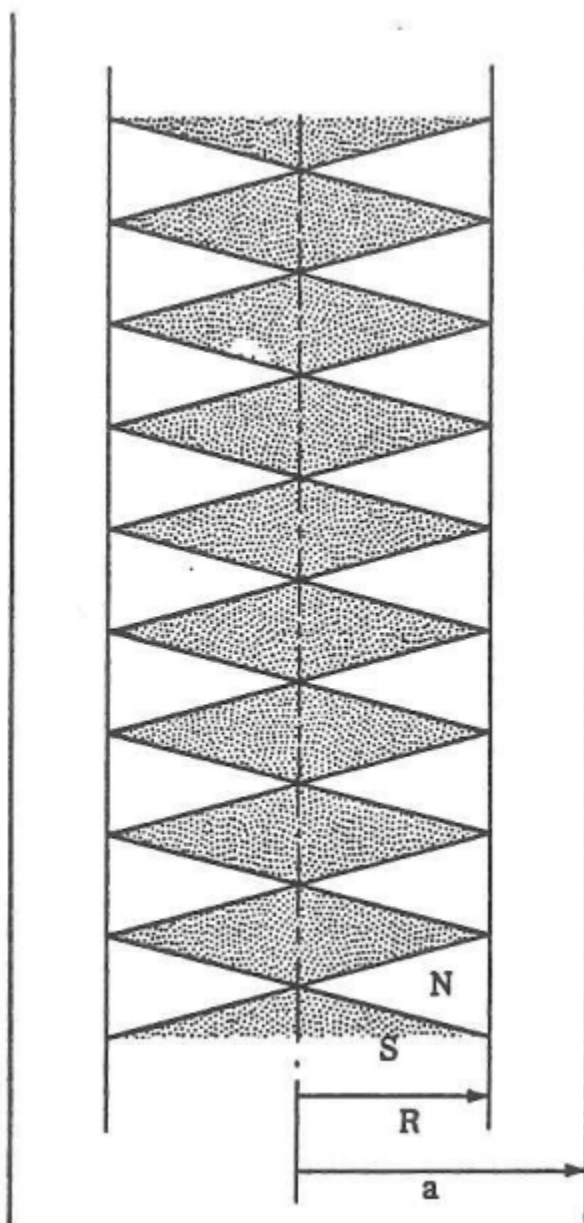


Figura 1.13: stato intermedio con corrente parallela all'asse. Per $0 < r < R$ il cilindro si divide in regioni superconduttrici e normali che si alternano. Per $r > R$ il cilindro è normale. Vale $2\pi RH_c = I_c$.

elettrici nel superconduttore che danno luogo a effetti dissipativi. Tali effetti dissipativi provengono dal fatto che il campo elettrico fa fluire una corrente attraverso il core del vortice la quale si chiude sulla matrice superconduttiva circostante. Essendo il core normale è dissipata dell'energia per far scorrere le correnti attraverso di esso. I filamenti inoltre trasportano entropia cosicchè il loro movimento nel campione comporta effetti termomagnetici. Sono state formulate anche per i superconduttori del II tipo delle relazioni fenomenologiche analoghe a quelle per i metalli normali ([60], p. 254), che associano correnti, voltaggi e gradienti termici dello stato misto [21]:

$$\left\{ \begin{array}{l} J_x = L_1 E_x + L_{11} E_y - L_2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \\ J_y = -L_{11} E_x + L_1 E_y + L_2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \\ TQ_{Sx} = L_3 E_y - L_4 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \\ TQ_{Sy} = -L_3 E_x - L_4 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \end{array} \right. \quad (1.29)$$

in cui il campo magnetico è nella direzione z e considero solo le componenti della corrente attraverso il campione \mathbf{J} perpendicolari al campo. \mathbf{E} rappresenta il campo elettrico medio nel superconduttore e \mathbf{Q}_S è la corrente di entropia. Essendo $\mathbf{E} = -\mathbf{v}_L \times \mathbf{B}$ con \mathbf{v}_L la velocità delle linee di flusso, dalle ultime due relazioni e in assenza di gradienti termici viene il trasporto di entropia: $T\mathbf{Q} = TS\mathbf{v}_L$. Quindi le linee di flusso trasportano entropia, e dunque calore, attraverso il campione in quantità proporzionale al campo elettrico generato dal loro movimento. Ancora dalle ultime due equazioni si ottengono poi gli effetti Ettinghausen e Ettinghausen-Nernst, mentre dalle prime due gli effetti Thomson e Peltier.

Al fine di ottenere correnti critiche più alte di I_c^{II} , per i superconduttori del II tipo, è necessario evitare lo spostamento delle linee di flusso, responsabile (per l'ultimo, da quanto visto al punto ii), dei processi dissipativi. In pratica, difetti strutturali di varia natura sono introdotti nel materiale puro al fine di ancorare i vortici ai siti del difetto. Tali imperfezioni non modificano sostanzialmente H_{c2} , fintanto che la struttura elettronica del materiale resta inalterata, ma I_c^{II} [22]. Superconduttori di

questo tipo vengono detti "duri" e sono principalmente leghe e composti intermetallici. In pratica una struttura con difetti può essere ottenuta con le seguenti procedure:

- 1) sintesi imperfetta, es.: Nb_3Sn ;
- 2) lavorazione a freddo, es.: leghe di Mo e Re ;
- 3) processi di precipitazione, es.: leghe del piombo.

Anche superconduttori puri meccanicamente deformati hanno molte caratteristiche simili ai superconduttori duri (es. polveri pressate di superconduttori puri).

L'applicazione dello specchio di Tab (1.1), valido per le leghe ai superconduttori duri può essere fatto se è possibile dare per questi ultimi un libero cammino medio l che permetta l'applicazione della teoria GL. Superconduttori duri sono di grande interesse tecnologico in quanto possono essere usati nella fabbricazione di magneti superconduttori per produrre campi dell'ordine di alcune centinaia di Tesla. L'impossibilità di raggiungere lo stato di equilibrio a causa di difetti strutturali è causa di irreversibilità nel comportamento di tali superconduttori. Analizziamo brevemente il comportamento irreversibile nei superconduttori del II tipo. Si è visto che il moto delle linee di flusso è guidato dalla (1.28) nel caso di un superconduttore senza centri di pinning. In presenza di pinning si deve aggiungere alla (1.28) un termine $\mathbf{f}_p(B)$ che rappresenta la forza per unità di lunghezza con cui la linea di flusso ϕ è legata al centro di pinning e che dipenderà dal modulo del campo di induzione B . Tale forza è diretta in direzione opposta alla velocità delle linee di flusso \mathbf{v}_L . Il fenomeno di pinning è generalmente il risultato di una depressione locale dell'energia libera di Gibbs che imprigiona le linee di flusso. Affinchè avvenga il moto delle linee deve essere che la forza di Lorentz e termica eccedano quella di pinning:

$$| -S_L \nabla T + \mathbf{J} \times \varphi | < |\mathbf{f}_p|. \quad (1.30)$$

La forza di pinning in tal caso determina la corrente e il gradiente termico critici [2], [23], [24]. Nel caso di sole correnti nel superconduttore si trova la corrente critica:

$$J_c = \frac{f_p}{\varphi} \quad (1.31)$$

mentre nel caso di solo gradiente termico si trova il gradiente termico critico:

$$|\nabla T|_c = -\frac{f_p}{S_L}. \quad (1.32)$$

Anzichè la forza di pinning per unità di lunghezza si usa quella per unità di volume: sia $n = \frac{B}{\varphi_0}$ la densità di linee di flusso per unità di volume allora la forza per unità di volume è:

$$\mathbf{F}_p = n\mathbf{f}_p. \quad (1.33)$$

Si definisce lo stato critico di un superconduttore lo stato corrispondente al trasporto della massima densità di corrente senza che vi sia movimento di flusso, per la presenza di centri di pinning. Tale stato si individua con la seguente condizione, in assenza di gradienti termici:

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} = \mathbf{F}_p. \quad (1.34)$$

Questa è riscritta usando le equazioni di Maxwell:

$$\nabla \times \mathbf{H} \times \mathbf{B} = \mathbf{F}_p(\mathbf{B}). \quad (1.35)$$

La determinazione dei campi a partire dalla (1.35) è pressochè impossibile anche se un buon comportamento per $\mathbf{F}_p(\mathbf{B})$ è assunto. Il caso più semplice è una geometria unidimensionale e si danno modelli sulla dipendenza del campo \mathbf{B} dalla coordinata spaziale (modello di Bean [25] e di Kim [26]).

Vediamo ora il rilassamento di un superconduttore verso lo stato di equilibrio (ad es. un superconduttore duro raffreddato in presenza di campo a cui sia successivamente spento il campo). In due casi possiamo avere il rilassamento dello stato critico nella direzione di equilibrio:

- i) qualora il gradiente della densità delle linee di flusso eccede il valore critico imposto dalla forza di pinning e in tal caso si ha una redistribuzione del flusso e un avvicinamento allo stato di equilibrio;
- ii) attraverso il "flux-creep" [27] che avviene a temperatura finita e si manifesta in una lenta variazione del flusso intrappolato e nella comparsa di piccole differenze di potenziale resistive.

Secondo il teorema di Anderson il flux-creep interessa fasci di linee di flusso ($50 \div 100$) che saltano assieme la barriera del centro di pinning. Il tasso di variazione è dato da:

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{E_{eff}}{k_B T}} \quad (1.36)$$

essendo ν_0 una frequenza caratteristica ed E_{eff} una energia effettiva di attivazione associata alla barriera di energia del centro di pinning e ridotta dal lavoro fatto dalla forza di Lorentz. A causa del flux-creep lo stato critico rappresenta solo uno stato quasi-stazionario in cui il tasso di creep può essere estremamente piccolo o praticamente inosservabile. In assenza di gradienti di densità di linee di flusso la velocità netta di creep è nulla, in quanto i salti di flusso avvengono in ogni direzione. Il flux-creep può essere studiato osservando la dipendenza temporale del flusso intrappolato in un superconduttore. Beasley et al. [28] hanno trovato che il flusso totale in un campione cilindrico in funzione del tempo è dato da:

$$\varphi(t) = \varphi(t_0) + k_c \log \frac{t}{t_0} \quad (1.37)$$

ove t_0 è un tempo di riferimento arbitrario e k_c è il tasso di creep per cui essi hanno ottenuto:

$$k_c = \pm \frac{\pi}{3} k_B T R_0^3 \left(\frac{\partial E_{eff}}{\partial |\nabla \mathbf{B}|} \right)^{-1} (1 \pm \epsilon_1) \quad (1.38)$$

essendo R_0 il raggio del cilindro, ϵ_1 un fattore correttivo dipendente da $\nabla \mathbf{B}$ e $\frac{\partial E_{eff}}{\partial |\nabla \mathbf{B}|}$ ed è di solito piccolo rispetto all'unità, il segno \pm è relativo all'aumentare o al diminuire del campo. Si nota da questa formula che la costante k_c è proporzionale alla temperatura assoluta.

Essendo lo stato critico di non equilibrio la sua stabilità per piccole variazioni dei parametri del sistema è una questione ancora aperta. Tali piccole variazioni possono essere di tipo interno (flux-creep) o esterno (variazione di campo magnetico applicato, di correnti, movimenti meccanici etc...). Associata a queste variazioni vi è una potenza dissipata dalle linee di flusso quando si muovono nel superconduttore (per quanto visto sopra sappiamo infatti che il movimento di linee di flusso induce stati resistivi con dissipazione di potenza) o quando annichilano liberando calore. Tali effetti hanno come risultato quello di generare piccoli innalzamenti distribuiti o locali

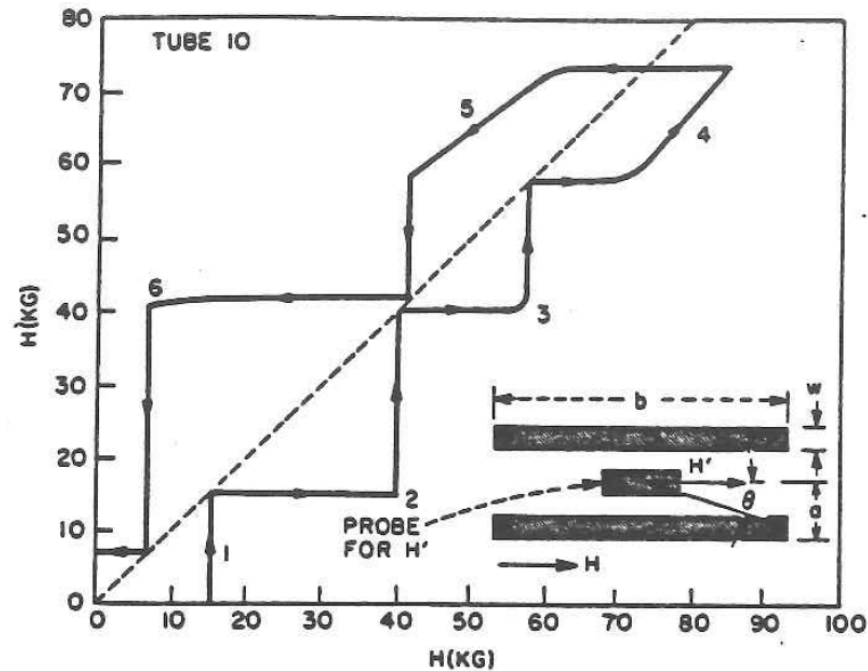


Figura 1.14: magnetizzazione di tubi di Nb_3Sn H è il campo esterno e H' quello interno

di temperatura. Poiché la forza di pinning decresce con l'aumentare della temperatura la perturbazione può essere grande e portare a conseguenze catastrofiche dal punto di vista termodinamico. Le variazioni di flusso indotte da queste variazioni dei parametri del superconduttore vengono dette 'flux-jumps'. Un esempio di tali fenomeni è dato dalla magnetizzazione di tubi di Nb_3Sn presentata in Fig (1.14) [28]. Un materiale superconduttore deve essere opportunamente stabilizzato per tollerare flux-jumps senza incorrere in cadute di superconduttività.

5. Quantizzazione di flusso: un altro effetto esibito dai superconduttori è la quantizzazione di flusso. Consideriamo un anello posto in un campo parallelo al suo asse di simmetria cilindrica. Quando l'anello è portato sotto la sua temperatura critica T_c il metallo diventa superconduttore ed espelle il flusso dal suo "bulk". Se a questo punto spengo il campo per la conservazione del flusso viene che il flusso nell'anello deve restare lo stesso della situazione precedente e si ha quindi l'instaurarsi di una supercorrente che mantiene tale flusso. Tali correnti sono state osservate persistere per periodi estremamente lunghi [29]. In più il flusso, in anelli sufficientemente sottili,

è quantizzato in unità di [30]:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{Wb}. \quad (1.39)$$

6. Calore specifico: in aggiunta al suo comportamento magnetico un superconduttore ha anche distintive proprietà termiche. Anche qui occorre distinguere per i due tipi di superconduttività.

Tipo I: in Fig (1.1) è presentato il calore specifico di un superconduttore del I tipo. Questa dipendenza dalla temperatura indica l'esistenza di un 'gap' Δ_0 nello spettro delle energie che separa lo stato eccitato da quello fondamentale. Analizziamo ora la termodinamica della transizione superconduttiva. La variazione di densità di energia libera di Gibbs (che rappresenta il lavoro che il sistema può fare a pressione, temperatura e campo esterno costanti ([35], p. 95) quando temperatura e campo magnetico sono stati variati è¹:

$$dg(T, H) = -sdT - BdH \quad (1.40)$$

ove s è la densità di entropia e si è trascurata la variazione di volume del superconduttore (Appendice A). Da questa viene:

$$\begin{aligned} s &= -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_B \\ B &= -\left(\frac{\partial g}{\partial H}\right)_T \end{aligned} \quad (1.41)$$

La differenza tra l'energia libera nello stato normale e superconduttore è l'energia di condensazione data da:

$$g_n(T, H_a) - g_s(T, H_a) = \frac{\mu_0}{2}(H_c^2 - H_a^2) \quad (1.42)$$

essendo H_a il campo applicato esterno. Da questa si vede che per $H_c > H_a$ la fase superconduttrice è di equilibrio. La differenza di entropia nello stato normale e superconduttore è:

$$s_n(T, \mathbf{H}_a) - s_s(T, H_a) = -\left(\frac{\partial}{\partial T}[g_n - g_s]\right)^2 = -\mu_0 H_c \frac{\partial H_c}{\partial T}. \quad (1.43)$$

¹Per le relazioni successive si assume che i campi \mathbf{B} , \mathbf{H} e \mathbf{M} abbiano la stessa direzione, in caso contrario è facile estendere alla notazione vettoriale.

Essendo $\frac{\partial H_c}{\partial T} < 0$ viene subito che l'entropia dello stato superconduttore è minore di quella dello stato normale: lo stato superconduttore ha un ordine più elevato di quello normale. Supponiamo ora $H_a = 0$ viene che alla temperatura di transizione in campo nullo T_c , definita da $H_c(T_c) = 0$, e da (1.42) e (1.43) si trova:

$$\begin{aligned} g_n(T_c, 0) &= g_s(T_c, 0) \\ s_n(T_c, 0) &= s_s(T_c, 0) \end{aligned} \quad (1.44)$$

Vediamo che si tratta di una transizione del II ordine. Per questo tipo di transizioni il calore specifico è discontinuo e il calore latente è nullo alla transizione ([3] e Appendice B). Vale infatti, per il calore specifico:

$$c = T \frac{\partial s}{\partial T}. \quad (1.45)$$

Da cui:

$$c_n(T_c, 0) - c_s(T_c, 0) = T_c \frac{\partial}{\partial T} [s_n - s_s] = -\mu_0 T_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{T_c}^2 - \mu_0 T_c \left(H_c \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right)_{T_c}. \quad (1.46)$$

Essendo $H_c(T_c) = 0$ rimane solo il primo termine dell'esponenziale ed abbiamo la discontinuità del calore specifico essendo $\left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{T_c} < 0$, vedi Fig (1.5). Per il calore latente abbiamo:

$$L = T(s_n - s_s) \quad (1.47)$$

da cui:

$$L = -\mu_0 T_c \left(H_c \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{T_c} \quad (1.48)$$

e vediamo che $L=0$ essendo $\left(H_c \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{T_c} = 0$. In presenza di un campo magnetico esterno H_a da (1.42) e (1.43) si trova alla temperatura di transizione T'_c , data da $H_c(T'_c) = H_a$:

$$\begin{aligned} g_n(T'_c, H_a) &= g_s(T'_c, H_a) \\ s_n(T'_c, H_a) &= s_s(T'_c, H_a) - \mu_0 H_c \frac{\partial H_c}{\partial T} \end{aligned} \quad (1.49)$$

e la transizione è ora del I ordine: calore latente non nullo, discontinuità nell'entropia e calore specifico infinito (Appendice B).

Tipo II: sperimentalmente, nei casi studiati finora, la transizione superconduttiva di un materiale del II tipo è del secondo ordine. Si è infatti visto che [1], [3]:

- i) le misure di magnetizzazione fanno vedere che il campo di induzione $B(H)$ è continuo ad H_{c1} a H_{c2} ;
- ii) nei casi in cui sono state fatte delle misure termiche appare che non vi è calore latente nella trasformazione e una discontinuità nel calore specifico.

Un'analisi dettagliata per queste transizioni è stata fatta da Goodman [31] e si trova anche in [1], [3] dei riferimenti bibliografici. Per un superconduttore del II tipo il campo critico H_c è definito da:

$$\int_0^{H_{c2}} M dH = -\frac{\mu_0}{2} H_c \quad (1.50)$$

ed è solo un concetto di convenienza, vedi Fig (1.9). Ciò che conta sono i campi critici H_{c1} e H_{c2} . Si definisce poi la densità di potenziale termodinamico di Gibbs g_i corrispondente alla fase i (in riferimento alla Fig (1.9) è $i=(\alpha), (\beta), (\gamma)$):

$$g_i(T, H_i) = f_i(T, B_i) - B_i H \quad (1.51)$$

essendo f la densità di energia libera di Helmholtz (lavoro fatto a temperatura, volume e campo d'induzione costanti) in cui si sono tralasciate le variazioni di volume e pressione. Viene per l'entropia:

$$s_i = -\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)_H = -\left(\frac{\partial f_i}{\partial T}\right)_H. \quad (1.52)$$

All' equilibrio tra due fasi i e j vale $H = H_{ij}(T)$ essendo H_{ij} il campo critico tra le due fasi, $g_i(T, B_i) = g_j(T, B_j)$ e se la transizione è del secondo ordine non vi è calore latente e quindi $s_i(T, B_i) = s_j(T, B_j)$. Se allora calcolo la variazione di g_i in corrispondenza ad una variazione del campo $H = H_{ij}(T)$ trovo:

$$\frac{dg_i}{dT} = -s_i - B_i \frac{dH_{ij}}{dT}. \quad (1.53)$$

E per quanto detto prima $s_i = s_j$, $g_i = g_j$ da cui viene $B_i = B_j$. Supponendo quindi che la transizione $i \rightarrow j$ sia del secondo ordine viene la continuità del campo di induzione $B(H)$ nel passaggio dalla fase i alla fase j . È poi possibile calcolare la discontinuità del calore specifico, a partire dalla:

$$c_i = T \left(\frac{\partial s_i}{\partial T}\right)_H. \quad (1.54)$$

Si calcola la derivata totale dell'entropia lungo la curva di equilibrio delle due fasi i e j : $H = H_{ij}(T)$ e si ha:

$$\frac{ds_i}{dT} = \left(\frac{\partial s_i}{\partial T}\right)_H + \left(\frac{\partial s_i}{\partial H}\right)_T \frac{dH_{ij}}{dT} \quad (1.55)$$

e ricordando $s_i = s_j$ lungo tale curva viene:

$$c_i - c_j = T \frac{dH_{ij}}{dT} \left[\left(\frac{\partial s_j}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial s_i}{\partial H}\right)_T \right]. \quad (1.56)$$

Questa può essere riscritta nella forma:

$$c_i - c_j = \mu_0 T \left(\frac{dH_{ij}}{dT}\right)^2 \left[\left(\frac{\partial B_i}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial B_j}{\partial H}\right)_T \right]. \quad (1.57)$$

Consideriamo ora i vari casi [18]:

- i) $i \rightarrow$ stato misto appena sopra H_{c1}
- $j \rightarrow$ stato superconduttore appena sotto H_{c1}

Vale:

$$\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial B_i}{\partial H}\right)_T = 1 + \left(\frac{\partial M_i}{\partial H}\right)_T \quad (1.58)$$

ed è chiaro che $\left(\frac{\partial B_i}{\partial H}\right)_T$ diverge per $H \rightarrow H_{c1}^+$ per i conti fatti sulla magnetizzazione dei superconduttori del II tipo. Tale risultato è probabilmente valido per ogni $k > \frac{1}{\sqrt{2}}$ [32], [33]. Fissato il campo magnetico H ci aspettiamo che il calore specifico diventi singolare per la temperatura T_0 definita da $H_{c1}(T_0) = H$. Questo è stato notato da Goodman [31] e la forma esplicita del calore specifico per $T - T_0 \ll \theta = |\Phi_0 / (\mu_0 \lambda^2 \frac{dH_{c1}}{dT})_{T=T_0}|$ e $T > T_0$ è:

$$c_m - c_s \sim \mu_0 T_0 \left[\left(\frac{dH_{c1}}{dT}\right)_{T=T_0} \right]^2 \frac{4\theta}{\sqrt{3}(T - T_0)} \left[\log\left(\frac{\theta}{T - T_0}\right) \right]^{-3}. \quad (1.59)$$

- ii) $i \rightarrow$ stato misto appena sotto H_{c2}
- $j \rightarrow$ stato normale appena sopra H_{c2}

In tal caso si trova:

$$c_m - c_n = \mu_0 T_0 \left[\left(\frac{dH_{c2}}{dT}\right)_{T=T_0} \right]^2 [(2k_2^2 - 1)\beta_A]^{-1} \quad (1.60)$$

essendo ancora T_0 definito da $H_{c2}(T_0) = H$ e k_2 è un parametro dipendente dalla temperatura introdotto nella generalizzazione di Maki e de Gennes della teoria

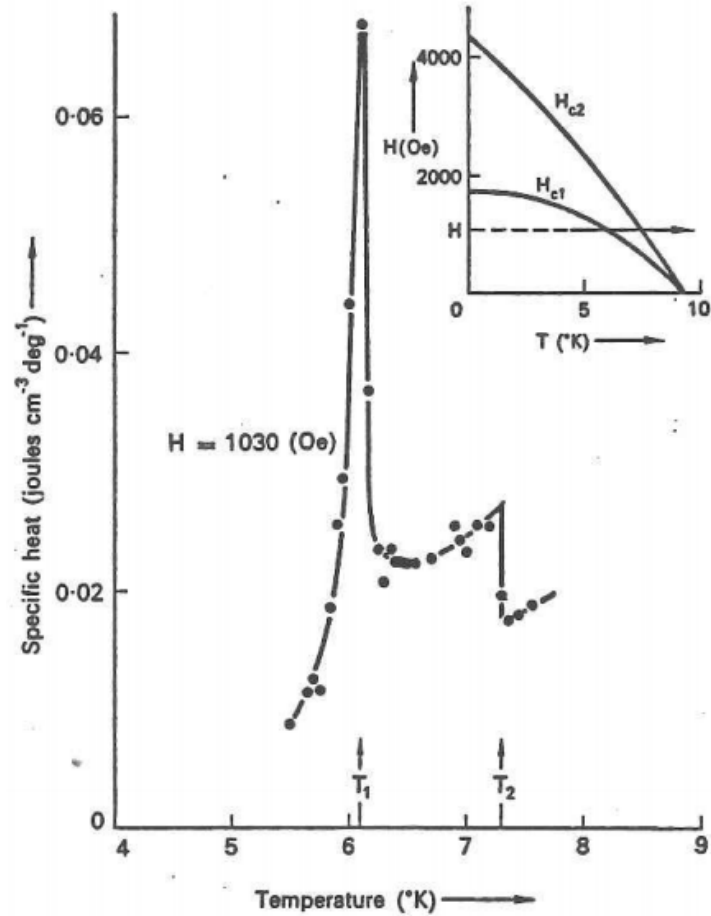


Figura 1.15: calore specifico di un superconduttore del secondo tipo (niobio) misurato in un campo magnetico costante H . Si notano le discontinuità a T_1 e T_2 . La discontinuità a T_2 è molto piccola e facilmente mascherata da effetti di isteresi.

di Abrikosov (GLA) per estenderla a tutte le temperature vicino ad H_{c2} . A basse temperature il salto del calore specifico è proporzionale a T^3 se $(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T=T_0} \propto T$ e $k_2(0) > \frac{1}{\sqrt{2}}$ [34].

La curva del calore specifico di un campione di niobio in campo magnetico è riprodotta in Fig (1.15) ([4], p. 190).

7. Effetto isotopico: un risultato sperimentale che ebbe un grande impatto nella teoria della superconduttività classica fu l'effetto isotopo. Tale effetto fece vedere come differenti isotopi di un dato elemento avessero diverse temperature critiche e campi critici. In molti casi la dipendenza viene ad essere, per l'effetto isotopico normale, $\propto M^{-\frac{1}{2}}$, ove M è la massa isotopica. Prima del 1950, anno della scoperta

di tale effetto, si credeva che nel fenomeno della superconduttività fosse irrilevante il reticolo ionico, fu proprio tale effetto che spinse Frölich a proporre una teoria della superconduttività fondata sull'interazione elettrone-fonone, che aprì la strada alla teoria microscopica BCS.

1.2 Prima descrizione dell'effetto Meissner: teoria fenomenologica di London.

La transizione superconduttiva, in assenza di campo magnetico è del secondo ordine (questo significa che il calore latente alla transizione è nullo e il calore specifico è discontinuo), viene quindi naturale caratterizzare la fase a più bassa temperatura con un parametro d'ordine di lungo-range che vari in maniera continua e rispecchi così la fisica delle transizioni del secondo ordine. Il primo approccio teorico per spiegare la transizione superconduttiva è stato quello dei due fluidi [38]. In esso la fase a più bassa temperatura è caratterizzata dal parametro d'ordine di lungo-range ζ per cui si richiede:

$$\begin{cases} \zeta(T = 0) &= 1 \text{ (fase ordinata)} \\ \zeta(T \geq T_c) &= 0 \text{ (fase disordinata)}. \end{cases} \quad (1.61)$$

Il significato di tale ζ è quello di un parametro che specifica lo stato del sistema. La densità di energia libera di Gibbs g (Appendice A) dipenderà oltre che dalla temperatura dal parametro ζ . L'esatta dipendenza $\zeta = \zeta(T)$ si ottiene trovando lo stato di equilibrio del sistema ovvero minimizzando la g in funzione di ζ per T fissato. Intorno al punto $(T_c, 0)$ posso sviluppare in serie di Taylor l'energia libera (Appendice B) ed ho:

$$g(T, \zeta) = g_0(T_c, 0) + \alpha(T_c)\zeta + \frac{\beta(T_c)}{2}\zeta^2 + \dots \quad (1.62)$$

Qui g_0 è proprio l'energia libera di Gibbs nella fase normale. Poichè per $T < T_c$ la fase superconduttrice è stabile deve essere $g - g_0 < 0$ da cui viene:

$$\alpha(T_c) < 0. \quad (1.63)$$

Per le affinché ζ minimizzi $g(T, \zeta)$ in un intorno della transizione e il punto di transizione sia di equilibrio viene, per la continuità della transizione:

$$\begin{cases} \alpha(T < T_c) < 0 & \alpha(T = T_c) = 0 & \alpha(T > T_c) > 0 \\ \beta(T_c) > 0. \end{cases} \quad (1.64)$$

Nelle applicazioni ζ rappresenta la porzione di elettroni superconduttori e $1 - \zeta$ quelli normali. Tale interpretazione di ζ conduce ai modelli dei due-fluidi di cui si specifica un particolare modello scegliendo la forma funzionale di g . Nel modello di Gorter e Casimir [39] si prende:

$$g(T, \zeta) = -\frac{\mu_0}{2}\zeta H_0^2 - \frac{1}{2}\gamma T^2(1 - \zeta)^c \quad (1.65)$$

ove $g(0, 1) = -\frac{\mu_0}{2}H_0^2$ è l'energia di condensazione, $g(T_c, 0) = -\frac{1}{2}\gamma T_c^2$ dà il calore specifico del gas di elettroni liberi quantistico nel modello di Sommerfeld e $c = \frac{1}{2}$ che dà il miglior accordo sperimentale. Minimizzando g trovo la relazione funzionale $\zeta = \zeta(T)$:

$$\zeta = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \quad (1.66)$$

avendo sfruttato la condizione $\zeta(T_c) = 0$ che dà:

$$\frac{\mu_0}{2}H_0^2 = \frac{1}{4}\gamma T_c^2. \quad (1.67)$$

Si trova poi il calore specifico per la fase superconduttrice:

$$c_s = 3\gamma \frac{T^3}{T_c^2} \quad (1.68)$$

il quale riproduce piuttosto bene il calore specifico di un superconduttore salvo per $T \rightarrow 0$ (vedi Fig (1.1)). Il campo magnetico critico è poi:

$$H_c = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \quad (1.69)$$

essendo $H_0 = H_c(0)$. quest'ultima si ricava da (1.46) tenendo conto che $c_n = \gamma T$. La (1.69) è sperimentalmente corretta entro il 3%. La teoria di London è una estensione del concetto dei due fluidi da un punto di vista termodinamico, come era stata

formulata in partenza, ad uno elettrodinamico. Nella teoria di London la densità di corrente totale è:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_s + \mathbf{J}_n \quad (1.70)$$

essendo \mathbf{J}_n la corrente di elettroni normali aventi conducibilità finita e \mathbf{J}_s quella di superelettroni con conducibilità infinita. Nei processi a bassa frequenza la parte normale svanisce. Se considero i superelettroni come un fluido carico incompressibile e non viscoso con campo di velocità $\mathbf{v}_s(\mathbf{x}, t)$ allora la densità di supercorrente è:

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{x}, t) = -n_s e \mathbf{v}_s(\mathbf{x}, t) \quad (1.71)$$

essendo n_s la densità di superelettroni. Dalla equazione di continuità e dalla legge di Newton si trova:

$$\begin{aligned} 0 &= \nabla \cdot (\mathbf{J}_s + \mathbf{J}_n) + \frac{\partial \varrho}{\partial t} \\ \frac{d\mathbf{v}_s}{dt} &= -\frac{e}{m}(\mathbf{F} + \mathbf{v}_s \times \mathbf{h}) \end{aligned} \quad (1.72)$$

essendo ϱ la densità di carica e $\mathbf{h}(\mathbf{x}, t)$ il campo microscopico risultato dalla media del vero campo microscopico $\mathbf{b}(\mathbf{x}, t)$ su un volume grande rispetto alle dimensioni atomiche ma piccolo rispetto al range di variazione dei campi (Appendice A). Utilizzando le equazioni di Maxwell si trova [40]:

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t} = \nabla \times (\mathbf{v}_s \times \mathbf{Q}) \\ \mathbf{Q} = \nabla \times \mathbf{v}_s - \frac{e\mathbf{h}}{m}. \end{cases} \quad (1.73)$$

Se considero un superconduttore in campo nullo vale $\mathbf{Q}=0$ e dalla (1.73) viene che questo vale anche se applico successivamente un campo. Poichè sperimentalmente l'effetto Meissner fa vedere che un superconduttore in un campo magnetico è in equilibrio termodinamico quando il campo è espulso dal superconduttore, indipendentemente da come lo stato finale è stato raggiunto, si assume che:

$$\mathbf{Q} = \nabla \times \mathbf{v}_s - \frac{e}{m}\mathbf{h} = 0 \quad (1.74)$$

o anche:

$$\begin{cases} \mathbf{h} = -\nabla \times (\Lambda \mathbf{J}_s) \\ \Lambda = \frac{m}{e^2 n_s} \end{cases} \quad (1.75)$$

descrive il superconduttore in tutte le circostanze. Dagli sviluppi che portano alla (1.73) si trova poi:

$$\frac{\partial \mathbf{v}_s}{\partial t} + \nabla \left(\frac{1}{2} v_s^2 \right) = - \frac{e \mathbf{E}}{m} \quad (1.76)$$

o anche:

$$\begin{cases} \mathbf{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\Lambda \mathbf{J}_s) - \frac{e}{m} \nabla \left(\frac{1}{2} \Lambda^2 J_s^2 \right) \\ \Lambda = \frac{m}{e^2 n_s}. \end{cases} \quad (1.77)$$

Le (1.74) e (1.76) o le loro equivalenti (1.75) e (1.77) costituiscono le equazioni di London.

L'effetto Meissner nella teoria di London proviene dalla scelta della costante di integrazione in (1.74).

Prima di London la descrizione della superconduttività da un punto di vista elettrodinamico era data dalla coppia di equazioni:

$$\begin{cases} E = 0 \\ B = 0 \end{cases} \quad (1.78)$$

provenienti la prima dal fatto che la conducibilità σ è infinita quindi, valendo $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$, si pone $E=0$ nel superconduttore; la seconda dalle equazioni di Maxwell $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ che dà $\mathbf{B} = \text{cost}$. Successivamente [6] si pose $B = 0$. Tale descrizione vale però internamente al superconduttore e non tiene conto della sua superficie in cui la (1.78) non vale più. Il contributo ulteriore fu di R. Becker [41] il quale aveva trovato delle relazioni analoghe a quelle di London ma non aveva ricavato la costante di integrazione in (1.74), da queste relazioni si ricavano soluzioni in cui i campi avevano una lunghezza di penetrazione finita nel superconduttore. Nella teoria di London la lunghezza di penetrazione viene riscrivendo la (1.74) come:

$$\mathbf{h} = \frac{m}{n_s e^2 \mu_0} \nabla^2 \mathbf{h}. \quad (1.79)$$

Nel caso di un superconduttore semi-infinito posto sul semispazio $z > 0$ per un campo applicato $\mathbf{H}_0 = H_0 \hat{\mathbf{x}}$ si trova integrando la (1.79):

$$h(z) = \mu_0 H_0 e^{-\frac{z}{\lambda_L}} \quad (1.80)$$

essendo:

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.81)$$

la lunghezza di penetrazione di London. Essa è dell'ordine delle centinaia di Angstrom. Sperimentalmente si trova che la funzione:

$$\frac{\lambda_L(T)}{\lambda_L(0)} = \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (1.82)$$

ove $\lambda_L(0)$ è la (1.81) calcolata per n_s a $T = 0^\circ K$, dà un buon fit sperimentale per i dati $\frac{T}{T_c} \gtrsim \frac{1}{2}$. La (1.82) è riferita anche come lunghezza di penetrazione per un superconduttore debolmente accoppiato per distinguerla dalla formula BCS riferita ad uno fortemente accoppiato. Il significato si capirà nei paragrafi successivi.

I campi determinati dalle equazioni di London sono corretti se siamo in presenza di fenomeni a bassa frequenza per cui cioè $J_n = 0$. In caso contrario si separa il contributo superconduttivo da quello normale di cui il primo è dato dalle equazioni di London. Si noti, dalla forma linearizzata di (1.76), che il contributo dei portatori di carica superconduttrice nei fenomeni dipendenti dal tempo è di natura induttiva, da cui la schematizzazione del ramo superconduttivo in tale regime come una induttanza. Si fa vedere ([38], p. 50) che la corrente normale e quella di spostamento sono trascurabili rispetto alla corrente superconduttiva per campi che variano poco in 10^{-9} sec.

Lo schema di London implica una stretta legge di conservazione per il flusso magnetico: consideriamo un superconduttore molteplicemente connesso, se si calcola il flusso sulla superficie $S(C)$ avente per frontiera la curva chiusa C che sia contenuta entro il superconduttore, si trova che la quantità:

$$\phi = \int_{S(C)} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{h} + \frac{m}{n_s e^2} \oint_C d\mathbf{l} \cdot \mathbf{J}_s \quad (1.83)$$

detta flussoide è costante nel tempo. Tale risultato è valido se le altre correnti sono trascurabili rispetto a \mathbf{J}_s . Da questa si ricava poi una legge di quantizzazione: da (1.74) e per fenomeni debolmente dipendenti dal tempo viene:

$$\nabla \times (m\mathbf{v}_s - e\mathbf{A}) = 0 \quad (1.84)$$

essendo \mathbf{A} il potenziale vettore $\mathbf{h} = \nabla \times \mathbf{A}$. Essendo il momento canonico del sistema dato da:

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v}_s - e\mathbf{A} \quad (1.85)$$

da cui la (1.84) è la condizione di flusso irrotazionale:

$$\nabla \times \mathbf{p} = 0 \quad (1.86)$$

e la (1.83) diviene:

$$\phi = -\frac{1}{e} \oint_C d\mathbf{l} \cdot \mathbf{p}. \quad (1.87)$$

Questa ricorda l'equazione di Bohr-Sommerfeld per cui F. London, che la ricavò, pose:

$$\phi = n \frac{h}{e} \quad (1.88)$$

ove n è un intero. Da misure fatte si è trovato [30]:

$$\phi = n \frac{h}{2e} \quad (1.89)$$

che rispecchia la visuale in cui i portatori di carica superconduttrice hanno carica $2e$. Una dimostrazione accurata della quantizzazione del flussoide viene come conseguenza della condizione che il parametro d'ordine complesso $\Delta(\mathbf{r})$ (proveniente dalla teoria del campo autoconsistente o, equivalentemente, dalla teoria GL) sia una funzione ad un solo valore ([3], p. 149-150). La quantizzazione del flussoide in unità di $\frac{h}{2e}$ è stata osservata anche in anelli di Y-Ba-Cu-O [42], [43] (questi avevano un diametro esterno 10.0mm, interno 4.5mm e spessore 4.0mm, ottenuti da polveri di $\text{BaCu}_3\text{Y}_2\text{O}_3$ e CuO riscaldati in aria a 950°C . Il campione così ottenuto aveva la seguente stechiometria: $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CuO}_4$, presentava la transizione superconduttiva tra 80°K e 90°K . La prova della quantizzazione è stata condotta con uno SQUID rf accoppiato all'anello, data la grande sensibilità richiesta). Tale risultato sembra quindi essere un fatto decisivo che anche nei nuovi materiali, come in quelli convenzionali, gli elettroni sono appaiati. La questione sarebbe ora di capire quale sia il meccanismo di accoppiamento che conduce a temperature di transizione così elevate.

È necessario prima di procedere fare alcune considerazioni sulla teoria di London.

- i) È stata formulata un'estensione dell'equazione di London ai superconduttori anisotropi [38], [44], [45]. In essa si introduce il tensore simmetrico del secondo ordine $\mathbf{\Lambda}$ per cui le (1.75), (1.77) divengono:

$$\begin{aligned} h_i &= -[\nabla \times (\mathbf{\Lambda} \mathbf{J}_s)]_i \\ E_i &= \left[\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{\Lambda} \mathbf{J}_s) - \frac{e}{m} \nabla \left(\frac{1}{2} (\mathbf{\Lambda} \mathbf{J}_s)^2 \right) \right]_i. \end{aligned} \quad (1.90)$$

Di conseguenza anche la lunghezza di penetrazione assume una dipendenza dall'orientazione cristallografica del superconduttore rispetto al campo.

- ii) Ricordiamo le (1.78): sono stati fatti studi dettagliati riguardo la relazione tra la perfetta conducibilità e il perfetto diamagnetismo ([38], p. 64 e seg). Si è fatto formalmente vedere che sono due proprietà indipendenti, anche se il modo in cui si manifestano le presenta come correlate. È stato però provato che in una teoria microscopica in cui sia presente scattering elettronico il perfetto diamagnetismo è condizione necessaria e sufficiente per la perfetta conducibilità.
- iii) Nella teoria di London la presenza di una lunghezza di penetrazione fa emergere un paradosso in quanto il calcolo dell'energia libera del superconduttore rivela una instabilità relativa alla formazione di superfici di separazione tra materiale superconduttore (S) e normale (N). Per risolvere l'inconsistenza London utilizzò l'osservazione della stabilità dell'effetto Meissner per ipotizzare l'esistenza di un termine per l'energia associata alla superficie di separazione N-S da introdurre, ad hoc, nel bilancio dell'energia libera ([38], p. 73-95; [3], p. 40-47). Si è visto nella sezione precedente come sia possibile avere uno stato intermedio per i superconduttori del I tipo con la formazione di regioni N e S, vediamo ora i due casi in cui, dai campi ottenuto da tali equazioni, si ottengono soluzioni paradossali. Consideriamo un superconduttore in cui la regione N sia nel semispazio $x < 0$ e quella S nell'altro. Supponiamo i campi nella regione S abbiano un

andamento tipo London:

$$\mathbf{h} = \begin{cases} \mu_0 \mathbf{H}_c e^{-\frac{x}{\lambda}} & x > 0 \\ \mu_0 \mathbf{H}_c & x < 0 \end{cases} \quad (1.91)$$

$$\mathbf{J} = \begin{cases} \mathbf{J}_c e^{-\frac{x}{\lambda}} & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (1.92)$$

essendo \mathbf{H}_c parallelo al piano zy e in modulo uguale al campo critico H_c . La densità di energia di Gibbs nelle due regioni può essere scritto come:

$$\begin{cases} g_n = f_n & -\mathbf{H} \cdot \mathbf{h} + \frac{1}{2\mu_0} h^2 \\ g_s = f_n - \frac{\mu_0}{2} H_c^2 & -\mathbf{H} \cdot \mathbf{h} + \frac{1}{2\mu_0} h^2 + \frac{1}{2\mu_0} \lambda^2 \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 \end{cases} \quad (1.93)$$

essendo $-\frac{\mu_0}{2} H_c^2$ l'energia di condensazione della fase superconduttiva, $-\mathbf{H} \cdot \mathbf{h}$ il termine da aggiungere all'energia libera f per avere l'energia libera g , $\frac{\mu_0}{2} h^2$ la densità di energia magnetica. L'ultimo termine di g_s rappresenta l'energia della

supercorrente. ¹ La (1.93) può essere posta come:

$$\begin{cases} g_n = f_n & -\mu_0 H_c^2 & +\frac{\mu_0}{2} H_c^2 \\ g_s = f_n & -\frac{\mu_0}{2} H_c^2 & -H_c h & +\frac{1}{2\mu_0} h^2 & +\frac{1}{2\mu_0} \lambda^2 \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 \end{cases} \quad (1.106)$$

¹E' possibile fare un interessante analogia tra superconduttore e superfluido. Per un superfluido l'equazione del moto è ([46], pag 28 ÷ 31):

$$\frac{\partial \mathbf{v}_s}{\partial t} = -\nabla \left(\mu + \frac{1}{2} v_s^2 \right) \quad (1.94)$$

ove \mathbf{v}_s è il campo di velocità del superfluido e μ il potenziale chimico. Per un superconduttore l'equazione analoga è:

$$\frac{\partial \mathbf{v}_s}{\partial t} = -\nabla \left(-\frac{e}{m} V + \frac{1}{2} v_s^2 \right) \quad (1.95)$$

che si ricava da (1.76) ponendo $\mathbf{E} = -\nabla V$. Quindi il potenziale elettrico ha lo stesso ruolo del potenziale chimico nell'equazione del moto per un superconduttore. Per un superfluido il potenziale chimico può essere scritto come:

$$\mu = \mu^\circ + \phi + \frac{m v_s^2 \rho}{2} \quad (1.96)$$

in presenza di un campo di forze conservativo, essendo μ° il potenziale chimico della fase omogenea, ϕ l'energia potenziale e $\frac{m v_s^2 \rho}{2}$ l'energia cinetica della supercorrente fluida. Poichè il potenziale chimico è l'energia libera di Gibbs per mole, l'analogo della (1.96) per il superconduttore è dato dalla (1.93), tenendo conto di una 'layer' superficiale del superconduttore in cui il campo è penetrato. Spingendo l'analogia tra i potenziali chimici le identificazioni sono:

$$\mu^\circ \leftrightarrow f_n - \frac{\mu_0}{2} H_c^2 - \mathbf{H} \cdot \mathbf{h} \quad (1.97)$$

$$\phi \leftrightarrow \frac{1}{2\mu_0} h^2 \quad (1.98)$$

$$\frac{m v_s^2 \rho}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2\mu_0} \lambda^2 \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2. \quad (1.99)$$

$$(1.100)$$

Si noti come nella (1.97) sia stato introdotto il termine $-\mathbf{H} \cdot \mathbf{h}$ che dà il potenziale chimico in presenza di campi. Nel caso di un superconduttore ϕ rappresenta il potenziale elettrico esistente attraverso la barriera, per cui:

$$-(-e)n_s V = \frac{1}{2\mu_0} h^2. \quad (1.101)$$

Il termine $\frac{m v_s^2 \rho}{2}$ non è altro che l'energia cinetica delle supercorrenti che scrivo per un superconduttore come $\frac{\mu_0}{2} \frac{m J^2}{2n_s(-e)^2}$ e viene:

$$\frac{\mu_0}{2} \frac{m J^2}{2n_s(-e)^2} = \frac{1}{2\mu_0} \lambda^2 \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2. \quad (1.102)$$

Ponendo $\mathbf{h} = (0, H_c e^{-\frac{x}{\lambda_L}}, 0)$ si trova:

$$V = \frac{H_c^2}{2en_s\mu_0} e^{-2\frac{x}{\lambda_L}} \quad (1.103)$$

che dà il campo elettrico:

$$\mathbf{E} = -\nabla V = (0, 0, \frac{H_c^2}{en_s\mu_0\lambda_L} e^{-2\frac{x}{\lambda_L}}) \quad (1.104)$$

ricordando che $H = H_c$ ovunque e $h = \mu_0 H_c$ nella fase N. Infine l'energia per unità di superficie associata alla barriera vale:

$$\gamma = \int_0^\infty (g_s - g_n) dx = -\frac{\mu_0 \lambda}{2} H_c^2. \quad (1.107)$$

Tale energia è negativa e il sistema può diminuire la sua energia a piacere creando nuove barriere. Fisicamente, però, l'energia libera può essere ridotta al più al valore di completa penetrazione del campo.

Consideriamo ora una struttura periodica laminare N-S di spessore $d = 2d_n + 2d_s$ con $d_n \ll d_s \ll \lambda$. La magnetizzazione per unità di volume di una lamina di spessore $2d_s$ di un superconduttore vale ([47], p. 47-48):

$$M = -H_0 \left[1 - \frac{\lambda}{d_s} \tanh\left(\frac{d_s}{\lambda}\right) \right] \quad (1.108)$$

avendo posto ora il campo applicato in modulo di valore H_0 . La magnetizzazione per unità di volume per la struttura laminare è quindi:

$$M = -H_0 \left[1 - \frac{\lambda}{d_s} \tanh\left(\frac{d_s}{\lambda}\right) \right] \frac{2d_s}{2(d_s + d_n)} \quad (1.109)$$

e l'energia magnetica per unità di volume necessaria per costruire la lamina è:

$$\mu_0 \int_0^{H_0} M(H) dH \quad (1.110)$$

che per $d = 2d_n + 2d_s$ viene:

$$\frac{\mu_0}{2} H_0^2 \frac{1}{3} \left(\frac{d_s}{\lambda}\right)^2. \quad (1.111)$$

Essendo $d_n \ll d_s$ l'energia di condensazione per la struttura laminare è quella per della fase S ovvero $-\frac{\mu_0}{2} H_c^2$, come per il completo effetto Meissner. Tale configurazione, inoltre, minimizza l'energia di Gibbs: dalla (1.93) scrivo la funzione di Gibbs complessiva introducendo gli spessori delle lamine $d = 2d_s + 2d_n$ ed ho:

$$g = f_n - \frac{\mu_0}{2} H_c^2 \frac{d_s}{d} - \mu_0 H_0^2 + \frac{\mu_0}{2} H_0^2 + \frac{\mu_0}{2} H_0^2 \frac{d_s}{d} \quad (1.112)$$

mentre da (1.102) viene:

$$J = \frac{\lambda_L}{\mu_0} h. \quad (1.105)$$

Si verifica poi che utilizzando l'equazione di London (1.95) per \mathbf{h} definito sopra e da $\mathbf{J} = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{h}$ si trovano la (1.103) e (1.105).

essendo $-\frac{\mu_0}{2}H_c^2\frac{d_s}{d}$ e $\frac{\mu_0}{2}H_0^2\frac{d_s}{d}$ rispettivamente l'energia di condensazione per unità di volume e il contributo delle supercorrenti, entrambi provenienti dalla fase S di spessore d_s , e da $\lambda \gg d_s$ ho posto $h \sim \mu_0 H_0$ ovunque, in prima approssimazione, ed ho trascurato il contributo proveniente dalle supercorrenti. Posto $\varrho_s = \frac{d_s}{d}$ viene:

$$g = f_n - \frac{\mu_0}{2}H_c^2\varrho_s - \mu_0 H_0^2 + \frac{\mu_0}{2}H_0^2 + \frac{\mu_0}{2}H_0^2\varrho_s \quad (1.113)$$

e derivando rispetto a ϱ_s trovo $\frac{\partial g}{\partial \varrho_s} < 0$ per $H_0 < H_c$ da cui g è decrescente in ϱ_s e ha minimo per $\varrho_s = 1$. Viene la condizione di equilibrio $d_n \ll d_s \sim d \ll \lambda$ che corrisponde alla configurazione ipotizzata. Siamo quindi riusciti a costruire una configurazione in cui l'energia di magnetizzazione è vicina a piacere a 0 (valore nella fase N) mentre l'energia di condensazione ha il suo valore come per l'effetto Meissner completo (valore nella fase S). Concludendo abbiamo trovato una configurazione di equilibrio in cui l'energia libera di Gibbs è la più bassa e non si ha effetto Meissner. Questo è un caso in cui la teoria di London porta ad una soluzione paradossale la quale origina dall'andamento dei campi che si ricava dalle equazioni di London. London [48] postulò l'esistenza di una energia di superficie di origine non magnetica associata alla barriera N-S e data da:

$$\gamma' = \frac{\mu_0}{2}H_c^2\xi \quad (1.114)$$

essendo ξ una lunghezza opportuna. Una condizione sufficiente per evitare soluzioni paradossali è che:

$$\xi > \lambda \quad (1.115)$$

per cui la (1.107) diviene:

$$\Gamma = \gamma + \gamma' = \frac{\mu_0}{2}H_c^2(\xi - \lambda) \quad (1.116)$$

e in tal caso $\Gamma > 0$. Successivamente sarà identificata meglio la ξ , per ora si può dire che sia la lunghezza di correlazione, ovvero la massima distanza per cui due elettroni presentano velocità correlate. Superconduttori per cui vale la (1.115), che non portano a soluzioni paradossali dello stato intermedio, sono detti di

Pippard. E per tali materiali la teoria di London si rivela insoddisfacente, nel capitolo successivo verrà presentata la sistemazione di Pippard.

La schematizzazione di lamine accostate N e S fatta precedentemente è piuttosto semplicistica. Se consideriamo una lastra di un superconduttore del I tipo in campo ortogonale allora questa si suddivide in regioni N e S di opportuna struttura ([38], p. 78-79). Landau ([49], [50]) considerò due diversi modelli per tale struttura. Nel I le regioni N e S sono delle lamine parallele al campo eccetto alla superficie della lastra, ove curvano il loro profilo. La curvatura è imposta dalla condizione che il campo H lungo il profilo soddisfi la condizione $H = H_c$. Tale modello è detto "non-branched" ed è presentato in Fig (1.16). Poichè le linee del campo magnetico si aprono alla superficie della lastra, vi potranno essere delle regioni nella lamina N in cui $H < H_c$ e il materiale è superconduttore. Nel secondo modello Landau considera le lamine N che si suddividono in altre lamine N separate da regioni S al loro approssimarsi alla superficie della lastra. Tale modello è detto "branched" ed è presentato in Fig (1.17). La struttura di branching si fa infinitamente fine in maniera tale che entro la lamina il campo applicato sia uniforme e di ampiezza $H = H_c$. Andrew [51] ha considerato un modello simile al precedente con una struttura di branching di tipo filamentare. Lifshitz e Sharvin [52] hanno discusso un altro modello, probabilmente il più realistico dei modelli teorici. In questo si assumevano che le lamine N si potessero suddividere in altre lamine N un numero finito di volte p . Il numero di branching è visto come un parametro variazionale il cui valore ottimale viene ad essere un valore compreso tra 1 e 2. Questa è una indicazione che il modello unbranched di Landau è un buon modello. D'altra parte il modello branching non è sbagliato, esso è semplicemente inadeguato alla scala usuale delle dimensioni dei campioni di laboratorio ([3], p. 44) e, in pratica la funzione di Gibbs è insensibile ai dettagli della struttura branched. Utilizzando, poi, il modello non-branched di Landau si calcola l'energia libera della lastra in campo ortogonale e minimizzando nel parametro d si trova il valore ottimale della lunghezza di periodicità ([3], p. 78-79).

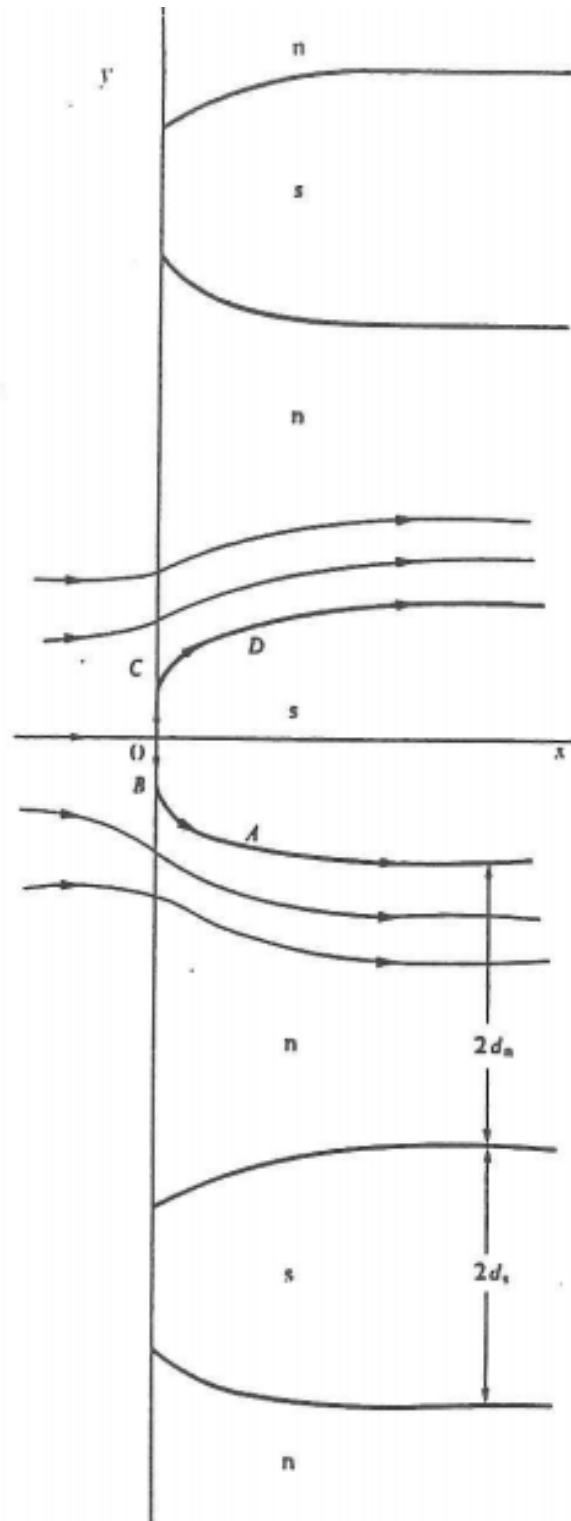


Figura 1.16: modello non-branched di Landau per lo stato intermedio di un superconduttore del I tipo.

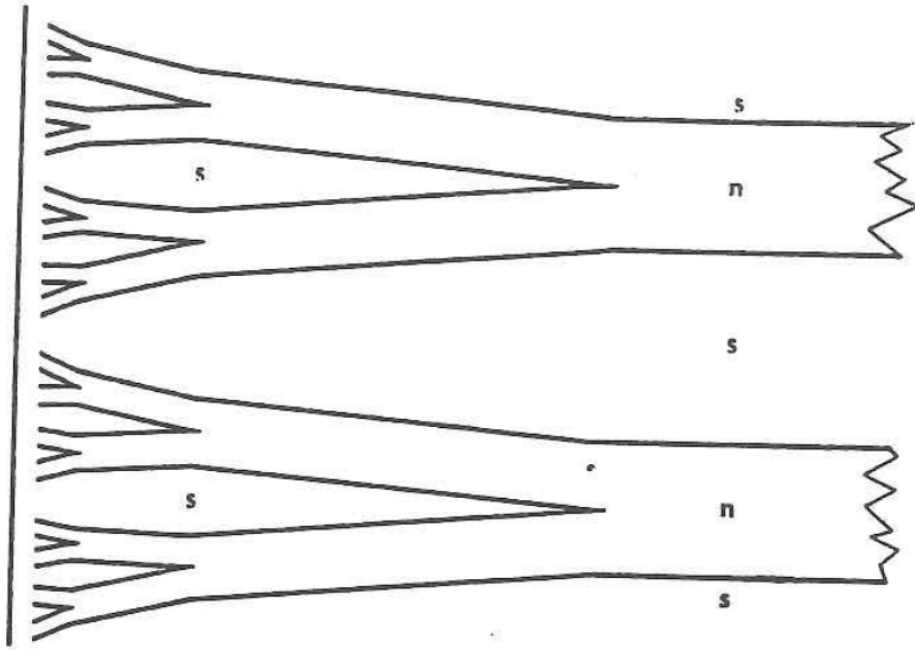


Figura 1.17: modello branched di Landau per lo stato intermedio di un superconduttore del I tipo.

Concludendo lo schema di London offre un'elettrodinamica locale per la superconduttività che, come si vedrà in seguito, è valida per i superconduttori del tipo London per cui è:

$$\xi < \lambda. \quad (1.117)$$

Abbiamo poi visto che lo schema di London porta a soluzioni parassite se applicato allo stato intermedio dei superconduttori del I tipo e come tale inconsistenza è stata corretta, ad hoc, aggiungendo un termine non magnetico. Anche per i materiali del tipo Pippard si assume la (1.116), ne viene allora che l'energia di superficie è negativa e il sistema si dispone nella configurazione avente il massimo numero di barriere N-S in modo di abbassare l'energia libera. Comunque, a differenza dei materiali del tipo Pippard, la struttura dei domini magnetici per i superconduttori del tipo London nel loro stato misto, da quanto visto nella precedente sezione, non è più laminare ed anche le loro proprietà magnetiche sono considerabilmente diverse. Bisognerà comunque arrivare alla teoria GL per dare sistemazione definitiva del problema dell'energia di superficie.

1.3 Estensione della teoria di London: la teoria di Pippard.

Le equazioni di London (1.74) e (1.76) hanno portato a soluzioni in presenza di campo del tipo (1.80). La derivazione fatta delle equazioni di London è relativa ad un campione omogeneo ed è difficile accettare che le proprietà di superconduttività restino inalterate vicino ad una disomogeneità. Ci si dovrebbe aspettare che il parametro Λ , il quale presenta dipendenza dallo specifico superconduttore nella costante n_s , sia dipendente dalla posizione. Tale modificazione comporta però una deviazione dall'attenuazione esponenziale dei campi e dell'elettrodinamica di London. La stessa energia di superficie corretta σ_{ns} proviene dalla penetrazione non esponenziale del campo ([38], p. 96-105). In questo contesto di dubbi Pippard misurò la lunghezza di penetrazione in varie situazioni osservando deviazioni dalla teoria di London.

Vediamo brevemente gli esperimenti di Pippard [53], [54], [55]. Questi si basano sull'analisi del materiale con microonde. Prendiamo un conduttore nel semispazio $z > 0$ su cui incida ortogonalmente un campo di microonda. L'impedenza di superficie per un conduttore nel semispazio $z > 0$ è data da:

$$Z = \frac{E_x(0)}{\int_0^\infty J_x dz} \quad (1.118)$$

e si scrive come:

$$Z = R + iX \quad (1.119)$$

essendo R la resistenza di superficie e X la reattanza di superficie che ha componente puramente induttiva. Nei suoi esperimenti [58] utilizza un risonatore costruito dal materiale in questione e ne determina il fattore di qualità Q a cui viene associata $\frac{1}{R}$ attraverso un fattore geometrico determinato sperimentalmente. La reattanza X non è misurata nel suo valore assoluto, essendo una funzione della temperatura per i superconduttori, bensì si determina la variazione della frequenza di risonanza al variare della temperatura da cui si ricava la variazione di X . Si definiscono poi le

lunghezze di penetrazione dei campi reattiva δ_r e resistiva δ_i dalle:

$$\delta_r = X\epsilon_0/\omega \quad \delta_i = R\epsilon_0/\omega \quad (1.120)$$

ove ω è la frequenza angolare del campo. Se la frequenza della radiazione elettromagnetica non è troppo alta il campo penetra nel materiale per una distanza δ_0 data da ([56], p. 200-201):

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}}. \quad (1.121)$$

La derivazione della (1.121) assume che il campo nel materiale vari poco in un cammino libero medio: $\delta_0 \ll l$. Quando δ_0 è comparabile con l vale una teoria più complicata e quando $\delta_0 \ll l$ (regime anomalo estremo) il semplice decadimento esponenziale del campo in una distanza δ_0 non è più valido ([59], p. 63). Comunque nel regime anomalo estremo si può far vedere che la penetrazione del campo e la riflettività delle microonde dipendono da certe caratteristiche geometriche della superficie di Fermi e dall'orientazione di questa rispetto alla superficie del campione ([60], p. 278). Alle frequenze usate da Pippard ($\omega \sim 6 \times 10^{10} \text{sec}^{-1}$) δ_0 è comparabile a l e la teoria dell'effetto pelle nel regime anomalo estremo prevede per un conduttore ohmico $\frac{\delta_i}{\delta_r} = \sqrt{3}$ [57]. Le misure di Pippard su stagno normale sono in accordo con tale previsione teorica. Per un superconduttore il comportamento che ci si aspetta è il seguente: alle basse frequenze δ_r dovrebbe svanire essendo la resistenza nulla, mentre δ_i dovrebbe essere la lunghezza di penetrazione di London ([58], p. 4). A frequenze più alte si fa vedere che δ_i è la lunghezza di penetrazione di London, purchè la resistenza ohmica R sia sufficientemente grande (e questo si ottiene sufficientemente sotto T_c ([58], p. 38)). Praticamente è difficile ottenere valori assoluti precisi della lunghezza di penetrazione ma il metodo impiegato dà un buon confronto tra le lunghezze di penetrazione in diverse condizioni.

Nel primo esperimento [53], Pippard fece misure su un certo numero di campioni cilindrici monocristallini di stagno in cui l'angolo ϑ tra l'asse tetragonale del cristallo e quello del cilindro variava. In Fig (1.18) è riportato un grafico dei risultati ottenuti. Si nota che la lunghezza di penetrazione non è una funzione monotona dell'angolo ϑ e questo contrasta con le conclusioni di von Laue. In (1.90) il tensore Λ_{ij} è diagonale in una base opportuna: $\Lambda_{ij} = \delta_{ij}\Lambda_i$ e per un cristallo tetragonale prendendo

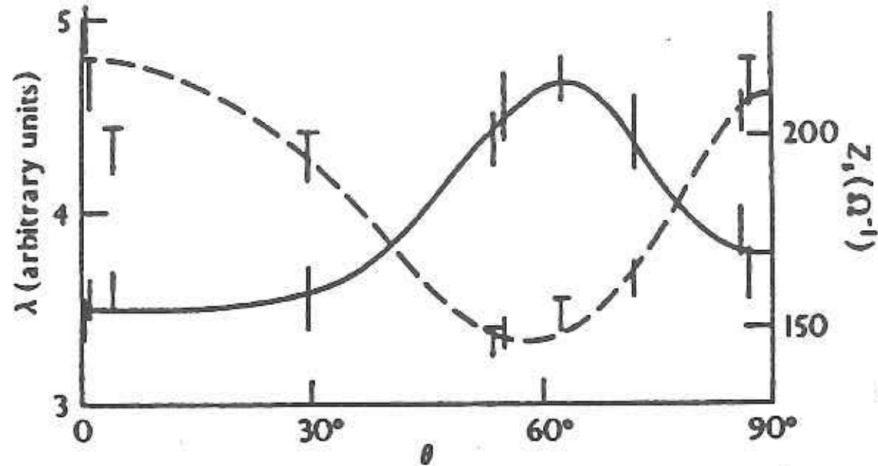


Figura 1.18: anisotropia della lunghezza di penetrazione dello stagno superconduttore (curva continua) e la conduttanza dello stagno normale (curva segmentata).

un sistema di coordinate polari basato sull'asse tetragonale il tensore presenta anche: $\Lambda_2 = \Lambda_3$. Viene, facendo i conti per la lunghezza di penetrazione e utilizzando la forma diagonale di Λ :

$$\mu_0\lambda^2 = \Lambda_2 + (\Lambda_1 - \Lambda_2)\cos^2\vartheta \quad (1.122)$$

che è una funzione monotona di ϑ . In realtà l'evidenza sperimentale per l'anisotropia non tensoriale, contrariamente a quanto previsto da (1.90) non è così forte: l'anisotropia non è molto più grande della dispersione delle singole misure. Non di meno appare essere un effetto reale che portò Pippard a formulare la teoria non locale.

Nel secondo esperimento [54], Pippard studiò la dipendenza della lunghezza di penetrazione in campi magnetici statici H_0 variabili tra 0 e H_c e trasversi al campione in dipendenza della temperatura con le solite microonde. I risultati sono presentati in Fig (1.19). La variazione percentuale trovata è del 3%.

Nel terzo esperimento [55], Pippard analizzò la dipendenza delle impurezze nella lunghezza di penetrazione. Egli usò leghe di stagno ed indio in cui la concentrazione di indio variava da 0 a 3%. I risultati sono in Fig (1.20).

Benchè le proprietà termodinamiche come $H_c(T)$ e T_c rimanessero inalterate al variare della concentrazione di indio, si trovò che la lunghezza di penetrazione cresce di un fattore 2. Questo comportamento non è spiegato dalla teoria di London in quanto una variazione della lunghezza di penetrazione implica una variazione di n_s e una corrispondente variazione di energia libera e le altre proprietà termodinamiche tra

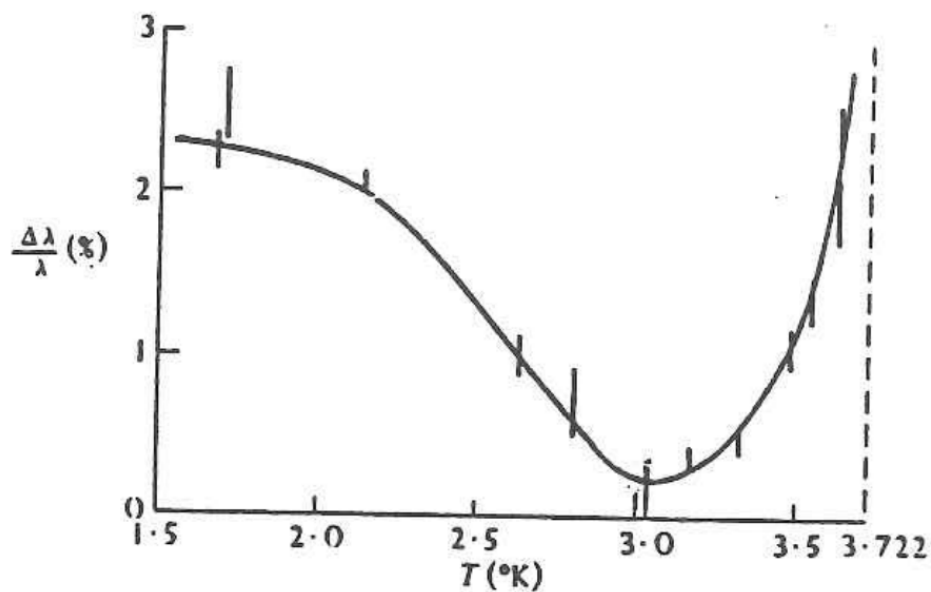


Figura 1.19: variazione relativa della lunghezza di penetrazione nello stagno in presenza di un campo magnetico statico tra 0 e H_c .

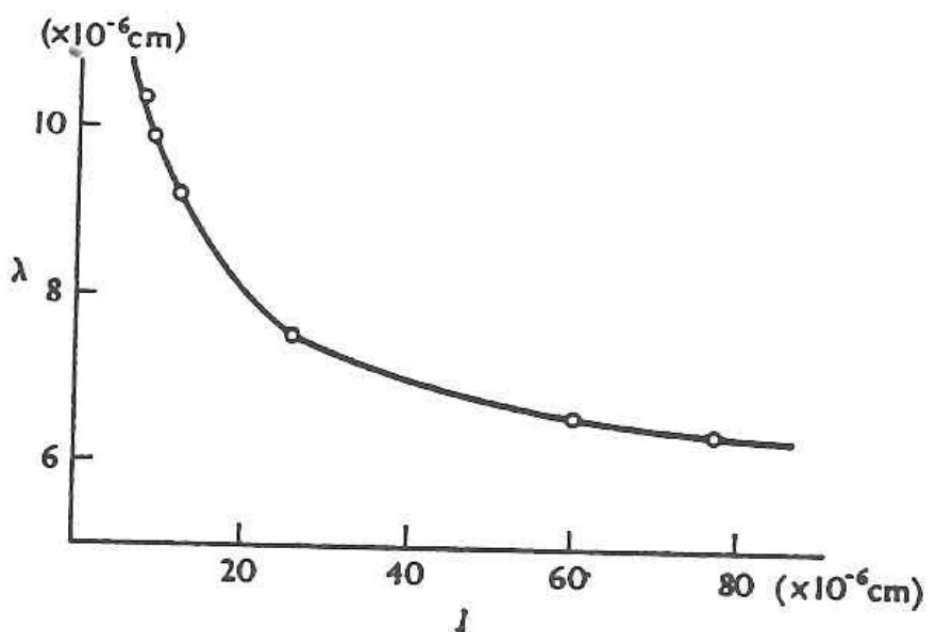


Figura 1.20: lunghezza di penetrazione di campioni costituiti da leghe di indio e stagno. In ascissa è il cammino libero medio che ordina la percentuale di indio della lega e in ordinata la lunghezza di penetrazione estrapolata a $T=0$.

cui $H_c(T)$ e T_c .

Nel secondo esperimento si è visto che λ è pressochè indipendente dal campo applicato H_0 . Tale risultato permette di calcolare l'entropia immagazzinata nella lunghezza di penetrazione quando il campo H_0 vari da 0 ad H_c . Il momento magnetico di un superconduttore senza effetti di demagnetizzazione vale:

$$M = -\mu_0 H_0 (V - \lambda A) \quad (1.123)$$

essendo V il volume, A l'area della superficie esterna in cui penetra il campo e λ la lunghezza di penetrazione di cui, per tenere conto di andamenti non esponenziali, la naturale definizione (che coincide cioè con la lunghezza di London per campi a decadimento esponenziale) è:

$$\lambda = \frac{1}{\mu_0 H_0} \int_0^\infty h(z) dz \quad (1.124)$$

per un superconduttore nel semispazio $z > 0$. Dalle uguaglianze termodinamiche di Maxwell tenendo conto che nella (1.123) solo λ dipende apprezzabilmente dalla temperatura si trova:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H_0} = \mu_0 A H_0 \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_{H_0}. \quad (1.125)$$

Trascurando la debole dipendenza da H_0 di λ viene integrando da $H_0 = 0$ ad $H_0 = H_c$:

$$\Delta S = S(H_c) - S(0) = \frac{\mu_0}{2} A H_c^2 \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right) \quad (1.126)$$

da cui la densità media di entropia nella lunghezza di penetrazione è:

$$\Delta s = \frac{\mu_0}{2} H_c^2 \left(\frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T}\right). \quad (1.127)$$

La differenza di entropia per unità di volume tra la fase N e la fase S è data da (1.43):

$$\Delta s' = -\mu_0 H_c \frac{\partial H_c}{\partial T}. \quad (1.128)$$

Valutando (1.127) e (1.128) nel modello a due fluidi utilizzando le (1.69), (1.82) si trova nell'intorno della temperatura di transizione:

$$\frac{\Delta s}{\Delta s'} = \frac{1}{4}. \quad (1.129)$$

Tale risultato non è plausibile in quanto indica che in presenza di un campo applicato H_c la layer di penetrazione immagazzina $\frac{1}{4}$ dell'entropia che compete alla variazione di entropia tra la fase N e S e, nonostante la layer immagazzini una considerevole quantità di entropia, rimane pressochè indipendente dal campo. Per evitare tale paradosso Pippard suggerì che l'entropia del campo fosse immagazzinata in una layer più spessa vicino alla superficie del superconduttore. Tale layer ha spessore ξ_p ¹ ed è la lunghezza di dispersione della funzione d'onda degli elettroni superconduttori. Dalla funzione d'onda di tali elettroni la dispersione del momento è $\delta p \sim \frac{\Delta}{v_F}$ ove Δ è l'energy gap (vedi Fig (1.1)) e v_F è la velocità di Fermi, da cui, per il principio di indeterminazione, si trova la dispersione della funzione d'onda $\xi_p \sim \frac{\hbar}{\delta p}$. Si capisce anche come ξ_p sia riferito alla lunghezza per cui le velocità degli elettroni sono correlate. La presenza di impurezze ha l'effetto di indebolire la coerenza degli elettroni superconduttori. Pippard propose che la lunghezza di coerenza ξ_p avesse un valore ξ_{0p} tipico del materiale puro, corretto dal cammino libero medio l . Egli propose allora la seguente formula:

$$\xi_p^{-1} = \xi_{0p}^{-1} + (\alpha l)^{-1} \quad (1.130)$$

con $\alpha \sim 1$. Pippard fece pure una prima assunzione relativa al parametro d'ordine ζ (o, equivalentemente, l'energy gap Δ) dello sviluppo della energia libera di Gibbs (1.62) supponendo che questo non variasse apprezzabilmente per distanze dell'ordine di ξ_p , in maniera che in tale range le proprietà magneto-termodinamiche non variassero.

Il secondo e poi il terzo esperimento presentano uno scostamento dalla teoria di London da cui ne viene che la penetrazione del campo non può essere esponenziale (eccetto nel limite $l \rightarrow \lambda \ll \xi_{0p}$ di leghe).

L'anisotropia trovata nel primo esperimento stabilisce l'impossibilità di una relazione locale del tipo $\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}(\mathbf{r})f(\mathbf{A}(\mathbf{r}))$ ¹ e Pippard fece la seconda assunzione per cui la relazione tra corrente e potenziale vettore fosse non locale:

¹Nel seguito il suffisso p indicherà la formulazione di Pippard per distinguere da quelle fenomenologica GL e microscopica.

¹Questa forma vale nella gauge di London in cui:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4\pi\Lambda\xi_{0p}} \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|<\xi_p} \frac{d^3r'(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\xi_p}}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^4}. \quad (1.132)$$

Tale formula fu proposta in analogia con l'effetto pelle anomalo in cui la $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$ è sostituita con una relazione analoga a (1.132) [57].

Distinguiamo ora due casi:

- i) $\xi_p \ll \lambda$, essendo λ la lunghezza di penetrazione misurata, in tal caso la (1.132) dà:

$$\mathbf{J} = -\frac{1}{\Lambda} \frac{\xi_p}{\xi_{0p}} \mathbf{A} \quad (1.133)$$

che è la forma locale di London e la lunghezza di penetrazione tipo London vale ora:

$$\lambda'_L = \lambda_L \left(\frac{\xi_{0p}}{\xi_p} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.134)$$

Superconduttori che verificano la condizione $\xi_p \ll \lambda$ si dicono superconduttori di London, possono essere leghe pesantemente drogate per cui $\xi_p \sim l \ll \lambda$. Dalla (1.82) si vede che se un superconduttore è di London a basse temperature vi resta per tutte le temperature $T < T_c$. Poichè la lunghezza di penetrazione cresce rapidamente per $T \rightarrow T_c$, viene che tutti i superconduttori diventano di London sufficientemente vicino a T_c . Nella categoria di London rientrano anche i films sottili di spessore d per cui $\xi_p \gg d$ e ξ_p deve essere preso come:

$$\xi_p^{-1} = d^{-1} + l^{-1}. \quad (1.135)$$

- ii) $\xi_p \gg \lambda$ tali superconduttori vengono detti di Pippard.

Una soluzione generale dei campi per un superconduttore in elettrodinamica non locale è difficile da ottenere. Nel caso di un superconduttore infinito in $z > 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \\ \mathbf{A} \cdot \hat{n} = 0 \text{ sulla superficie ove } \hat{n} \text{ è la normale} \end{array} \right. \quad \text{per cui l'equazione di London viene:}$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\Lambda^{-1} \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (1.131)$$

e per riflessione speculare dell' elettrone alla superficie si trova dalla trasformata di Fourier dell'equazione per il campo \mathbf{h} e la corrente $\nabla \times \mathbf{h} = \mu_0[J_0 \hat{y} \delta(z) + \mathbf{J}]$ ([40], p. 427-430):

$$\begin{cases} \mathbf{A}(\mathbf{r}) = A(z) \hat{\mathbf{y}} = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{J_0 \hat{\mathbf{y}} e^{iqz}}{q^2 + K(q)} \\ \mathbf{h}(\mathbf{r}) = h(z) \hat{\mathbf{x}} = -4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{J_0 \hat{\mathbf{x}} i q e^{iqz}}{q^2 + K(q)} \end{cases} \quad (1.136)$$

avendo definito il Kernel di Pippard:

$$K(q) = \frac{\mu_0}{2} \frac{3n_s e^2}{m \xi_{0p} q} \left(\frac{\arctan(q \xi_p)}{q \xi_p} \right)^2 [1 + (q \xi_p)^2] - \frac{1}{q \xi_p}. \quad (1.137)$$

come la funzione che associa componenti di Fourier della corrente e del potenziale vettore ottenuto dalla trasformata di Fourier di (1.132): $\mathbf{J}(\mathbf{q}) = -K(\mathbf{q})\mathbf{A}(\mathbf{q})$. Nella (1.136) è stato poi usato l'artificio di introdurre la pelle di corrente $J_0 \hat{\mathbf{y}} \delta(z)$ per simulare il campo magnetico alla superficie essendo l'espressione per $K(\mathbf{q})$ valida solo per un mezzo infinito. Per $z \rightarrow \infty$ se $q^2 + K(q)$ non ha zeri sull'asse reale si fa vedere che $h(z)$ si annulla più rapidamente di qualsiasi funzione algebrica di z . Dalla forma di $K(q)$ si deduce che se:

$$\begin{cases} K(0) \neq 0 \text{ si ha effetto Meissner} \\ K(0) = 0 \text{ non si ha effetto Meissner} \end{cases} \quad (1.138)$$

Dalla forma generalizzata (1.124) si trova poi:

$$\lambda_p^{spec} = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} dq \frac{1}{q^2 + K(q)}. \quad (1.139)$$

Nel limite locale $\lambda \gg \xi_p$ si ritrova la (1.134) mentre in quello non locale, approssimando $K(q)$ con la sua forma asintotica per $q \rightarrow \infty$, si trova:

$$\lambda_p^{spec} = \frac{8}{9} \left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi} \right)^{-\frac{1}{3}} [\lambda_L^2 \xi_{0p}]^{\frac{1}{3}} \quad (1.140)$$

indipendente dal cammino libero medio l .

Nel caso di scattering diffuso, traducendo la condizione sulle trasformate di Fourier del potenziale vettore si trova:

$$\lambda_p^{diff} = \frac{\pi}{\int_0^{+\infty} dq \log[1 + \frac{K(q)}{q^2}]}. \quad (1.141)$$

E sostituendo il kernel (1.137) viene ancora la (1.134) per $\lambda \gg \xi_p$ e la (1.140) senza il fattore $\frac{8}{9}$ per $\lambda \gg \xi_p$. Tale coincidenza è decisamente felice in quanto la natura dello scattering non è ancora ben definita e probabilmente nessun limite è giustificato.

La teoria di Pippard mette quindi a posto le lunghezze di penetrazione nelle leghe e la discrepanza di un fattore $\sim 2 \div 3$ tra le lunghezze di penetrazione nei materiali di Pippard e di London. Nella teoria di Pippard la lunghezza di coerenza ξ_p è presa pressochè indipendente dalla temperatura. La dipendenza dalla temperatura proviene dal fattore $\frac{1}{\Lambda}$ della (1.132). Una volta conosciuto $\frac{1}{\Lambda}$ alla temperatura T è possibile ricavare $\lambda(T)$ dalla (1.124) utilizzando $\mathbf{A}(\mathbf{r},T)$ determinato dalla (1.132). Anzichè utilizzare questa pesante procedura ciò che si fa in genere è servirsi della legge empirica (1.82). Quindi, a differenza ad esempio della teoria GL, la teoria di Pippard vale per tutto il range di temperature. Bardeen [61] ha fatto vedere che la (1.132) può essere ricavata dalla teoria microscopica da cui viene anche ξ_0 (lunghezza di coerenza per un materiale puro a $T = 0$):

$$\xi_0(T = 0) = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta_0} = .18 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}. \quad (1.142)$$

Per verificare la (1.142) si misura la $\lambda(T)$ nei due casi limite $\lambda \gg \xi_p$ e $\lambda \ll \xi_p$. Nel primo caso si trova come già visto:

$$\lambda_1 = \lambda_L \left(\frac{\xi_{0p}}{\xi_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.143)$$

nell' altro:

$$\lambda_2 = \frac{8}{9} \left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi} \right)^{-\frac{1}{3}} [\lambda_L^2 \xi_{0p}]^{\frac{1}{3}} \quad (1.144)$$

da queste due è allora possibile ricavare λ_L e ξ_{0p} . Si noti che nella (1.142) è $T=0$ quindi nella (1.143) e (1.144) si devono estrapolare i valori a $T=0$ e facendo questo si trova:

$$\xi_{0p} = .15 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}. \quad (1.145)$$

1.4 Equazioni di Ginzburg-Landau.

Esiste una teoria generale per le transizioni di fase del II ordine fondata sullo sviluppo dell'energia libera in potenze pari del parametro d'ordine del sistema.

Tale teoria è stata prima sviluppata da Landau [62] e successivamente da Ginzburg e Landau [63].

Vediamo i punti fondamentali di tale teoria ([37], p. 433-438). Una transizione di fase del II ordine comporta una variazione della simmetria nella configurazione macroscopica del sistema. Sia $\varrho(x, y, z)$ una funzione di densità del sistema per cui $\varrho(x, y, z)dV$, essendo dV l'elemento di volume, dà la probabilità di avere un componente microscopico nel volume dV . Supponiamo il sistema in esame sia un cristallo, il suo gruppo di simmetria è il gruppo di tutte le trasformazioni che lasciano invariata la ϱ . Sia G_0 il gruppo di simmetria al punto di transizione ovvero il gruppo di simmetria di ϱ al punto di transizione, e G il gruppo di simmetria nella fase meno simmetrica. Nella maggioranza dei casi di transizione di II specie la fase più simmetrica corrisponde alle temperature più alte a la meno a quelle più basse. In particolare una transizione da uno stato ordinato ad uno disordinato è accompagnata da un aumento di temperatura. Da un lato del punto di transizione il cristallo gode della simmetria più alta G_0 che si conserva anche nel punto di transizione, e dall'altro lato la simmetria diminuisce cosicchè G è sottogruppo proprio del gruppo G_0 . La funzione ϱ può essere espressa come combinazione lineare di un certo numero di funzioni ϕ_i aventi la proprietà di essere trasformate in combinazioni di se stesse sotto l'applicazione degli elementi di G_0 . La scelta delle ϕ_i non è univoca, ad esse è sempre possibile sostituire delle loro combinazioni lineari. Le funzioni ϕ_i possono quindi essere sempre scelte in modo da formare un numero di insiemi indipendenti contenenti un numero minimo di funzioni $\phi_i^{(n)}$ che vengono trasformate in combinazioni degli elementi dello stesso insieme sotto l'applicazione delle trasformazioni di G_0 . Le matrici della trasformazione delle $\phi_i^{(n)}$ di un certo insieme n costituiscono una rappresentazione irriducibile di G_0 di cui le funzioni stesse ne sono la base. Posso quindi scrivere:

$$\varrho = \sum_n \sum_i c_i^{(n)} \phi_i^{(n)}. \quad (1.146)$$

Tra le $\phi_i^{(n)}$ ve ne è una, ϱ_0 , che viene trasformata in se stessa per tutti gli elementi di G_0 , evidentemente ϱ_0 dà la rappresentazione dell'unità del gruppo. Posso scrivere:

$$\begin{cases} \varrho &= \varrho_0 + \delta\varrho \\ \delta\varrho &= \sum_n' \sum_i c_i^{(n)} \phi_i^{(n)} \end{cases} \quad (1.147)$$

essendo l'apice nella somma su n ad indicare l'esclusione della rappresentazione unitaria. La densità di energia libera di Gibbs g di un cristallo avente ρ come funzione densità è una funzione di T , P e dei $c_i^{(n)}$ (che sono a loro volta funzioni di T e P ricavabili minimizzando g) e dipende dalla forma delle $\phi_i^{(n)}$. Se il cristallo ha G_0 come gruppo di simmetria al punto di transizione è necessario che in questo punto i $c_i^{(n)}$ siano nulli. Infatti G_0 non è certo gruppo di simmetria per ρ sotto la transizione, altrimenti in (1.147) vi sarebbe solo il termine ρ_0 mentre noi supponiamo che $\delta\rho$ sia non nullo. Poichè una trasformazione di fase del II tipo è continua $\delta\rho$ deve tendere a zero in modo continuo da cui i coefficienti $c_i^{(n)}$ devono andare a zero in modo continuo come funzioni di T e P . Successivamente si espande il potenziale $g(T, P, c_i^{(n)})$ come potenze di $c_i^{(n)}$ al punto di transizione (vedi discussione di Appendice B). Poichè g deve essere indipendente dalla scelta delle coordinate, deve essere invariante anche per la trasformazione di coordinate ottenuta da G_0 ovvero deve essere invariante sotto le trasformazioni del gruppo G_0 , da cui g può contenere in ogni termine di una certa potenza dello sviluppo solo combinazioni dei $c_i^{(n)}$ che siano invarianti. Al primo ordine non vi sono invarianti, al secondo sì. Ne viene che lo sviluppo arrestato al termine principale di g è:

$$g(T, P, c_i^{(n)}) = g_0(T, P) + \sum_n A^{(n)} [c_i^{(n)}]^2 \quad (1.148)$$

essendo $A^{(n)}$ funzioni di T e P . Al punto di transizione il gruppo di simmetria è G_0 e questo corrisponde all'annullarsi di tutti i $c_i^{(n)}$. Essendo di equilibrio il punto di transizione la g deve essere minima nei coefficienti $c_i^{(n)}$ in tale punto, ne viene allora la condizione $A^{(n)} \geq 0$. I coefficienti $c_i^{(n)}$ saranno poi tutti nulli dalla parte della transizione il cui gruppo di simmetria è G_0 , dall'altra parte qualche $c_i^{(n)}$ deve diventare diverso da zero, affinché vi sia un cambiamento della simmetria ($\delta\rho \neq 0$). Poichè deve essere soddisfatta la condizione di minimo di g , non può essere che tutti gli $A^{(n)}$ siano positivi al punto di transizione, altrimenti lo sarebbero per tutto un intorno e in tale intorno dovrei avere $c_i^{(n)} = 0$ (affinchè per ogni punto di tale intorno g sia minima) e l'assenza di variazione di simmetria. Deve essere allora che qualche $A^{(n)} < 0$ dal lato della simmetria G affinché qualche $c_i^{(n)} \neq 0$ mentre dall'altro deve essere ogni $A^{(n)} > 0$ affinché ogni $c_i^{(n)} = 0$ e G_0 sia il gruppo di simmetria. Per

continuità gli $A^{(n)}$ che cambiano segno si annullano nel punto di simmetria. Due $A^{(n)}$ si annullano simultaneamente in un punto isolato del piano PT che è intersezione di più di una linea di transizione del II tipo. Riassumendo viene:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{lato con simmetria } G_0: & c_i^{(n)} = 0 \quad A^{(n)} > 0 \\ \text{punto di transizione:} & c_i^{(n)} = 0 \quad A^{(n_1)} > 0 \quad A^{(n_2)} = 0 \\ \text{lato con simmetria } G: & c_i^{(n_1)} = 0 \quad c_i^{(n_2)} \neq 0 \quad A^{(n_1)} > 0 \quad A^{(n_2)} < 0 \end{array} \right. \quad (1.149)$$

essendo n_1 e n_2 gli indici degli elementi di due sottoinsiemi complementari di $\{c_i^{(n)}\}$. Il cambio di segno di uno degli $A^{(n)}$ è associato alla presenza di qualche $c_i^{(n)} \neq 0$, relativamente alla n -esima rappresentazione. Quindi il cambio di segno di uno degli $A^{(n)}$ comporta la comparsa di qualche $c_i^{(n)} \neq 0$ nella stessa rappresentazione n , per cui:

$$\delta\varrho = \sum_i c_i \phi_i \quad (1.150)$$

dove non è stato sommato su n avendo ristretto la somma alla sola rappresentazione significativa n . Sia $\zeta^2 = \sum_i c_i^2$ e $c_i = \zeta \gamma_i$ ($\Rightarrow \sum_i \gamma_i^2 = 1$) viene:

$$g = g_0 + \zeta^2 A(P, T) + \zeta^3 \sum_{\alpha} B_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) + \zeta^4 \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) + \dots \quad (1.151)$$

essendo $f_{\alpha}^{(k)}$ invarianti del k -esimo ordine e α è l'indice di somma su tutti gli invarianti indipendenti del k -esimo ordine che si possono formare. A è nullo al punto di transizione e negativo nella fase meno ordinata, affinché il punto di transizione sia stabile ovvero g sia minima deve essere:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{\alpha} B_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) = 0 \\ \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) > 0. \end{array} \right. \quad (1.152)$$

Otteniamo infine lo sviluppo nel parametro d'ordine ζ dell'energia libera di Gibbs:

$$g(P, T, \zeta) = g_0(P, T) + \zeta^2 \alpha(P, T) + \zeta^4 \frac{\beta(P, T)}{2} + \dots \quad (1.153)$$

ricavato anche in (1.62).

Per i superconduttori si trascurano le dipendenze da pressione e volume cosicchè l'energia libera di Gibbs g e di Helmholtz f coincidono per sistemi non magnetici.

nelle trattazioni originali si sviluppa dapprima l'energia libera f e poi la si corregge per avere g . Nella teoria di Landau del 1937 il parametro d'ordine è una funzione complessa ψ che è la funzione d'onda degli elettroni condensati normalizzata in modo che $|\psi|^2 = \frac{1}{2}n_s$. Il potenziale f , per T sufficientemente vicino alla temperatura di transizione in campo nullo T_c , viene ([1], p. 22-40):

$$f_{s_0}(T, \psi) = f_{n_0}(T) + \alpha(T)|\psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\psi|^4 + \dots \quad (1.154)$$

in cui l'indice sottoscritto accanto alla fase n , s indica che lo sviluppo è per il campo esterno nullo e α , β sono delle costanti fenomenologiche reali che possono essere scritte come:

$$\alpha(T) = (T - T_c) \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=T_c} \quad \beta(T) \sim \beta(T_c). \quad (1.155)$$

La (1.154) è minima per $|\psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ cosicchè vale $f_{s_0} - f_{n_0} = -\frac{\alpha^2}{2\beta}$ per cui la descrizione della sezione 1.1.1 sull'effetto Meissner per i superconduttori del I tipo viene:

$$f_{s_0} - f_{n_0} = -\frac{\alpha^2}{2\beta} = -\mu_0 \frac{H_c^2(T)}{2} \quad (1.156)$$

da cui:

$$H_c(T) \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (1.157)$$

che è in accordo con la (1.69) per $T \rightarrow T_c$. La (1.154) si estende poi per lente variazioni spaziali del parametro ψ aspettandosi che le correzioni più significative siano: $\gamma|\nabla\psi|^2$ ([3], p 173). L'estensione di Ginzburg-Landau del 1950 permette di descrivere il superconduttore in presenza di un campo magnetico $\mathbf{h} = \nabla \times \mathbf{A}$ per cui il potenziale vettore \mathbf{A} è una funzione lentamente variabile nello spazio (questo per ora non è evidente, ma è stato dimostrato da Gor'kov nel 1959 [64], utilizzando opportune funzioni di Green per trattare disomogeneità spaziali, che le equazioni GL sono ricavabili rigorosamente come caso limite della teoria microscopica vicino a T_c , nell'ipotesi di lente variazioni spaziali di ψ e \mathbf{A}). L'energia libera assume quindi la seguente forma:

$$f_s(T, \mathbf{h}, \psi) = f_{n_0}(T) + \alpha(T)|\psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} |(-i\hbar\nabla - e^*\mathbf{A})\psi|^2 + \frac{\mu_0^2}{2}h^2 + \dots \quad (1.158)$$

valida per $T \rightarrow T_c$. f_{n_0} rappresenta l'energia libera del materiale normale in assenza di campo; $\frac{\mu_0}{2}h^2$ rappresenta l'energia magnetica del materiale normale. In tale formula il potenziale vettore \mathbf{A} è stato introdotto in maniera tale d'avere l'invarianza di gauge dell'energia libera ([3], p. 172-177). Nella derivazione di Gor'kov [64], ([3], p. 210-227) si trova per $T \rightarrow T_c$:

$$\begin{cases} e^* = 2e \\ m^* = m \\ \alpha = 1.83 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\xi_0^2} \frac{T-T_c}{T_0} \\ \beta = 0.35 \frac{1}{N(0)} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\xi_0^2} \right)^2 \frac{1}{(k_B T_c)^2}. \end{cases} \quad (1.159)$$

Le prime due rispecchiano la visuale degli elettroni legati in coppie di massa $2m$ e carica $2e$. La massa m^* nella derivazione di Gor'kov resta arbitraria ed egli scelse di porre $m^* = m$ per la normalizzazione $|\psi|^2 = \frac{1}{2}n_s$. Anzichè questa posizione si preferisce, nelle visuali più moderne, porre $m^* = 2m$ da cui la normalizzazione di ψ diviene: $|\psi|^2 = n_s$ e la adotteremo sempre in seguito. Tale risultato è anche confortato dagli esperimenti [30], [65]. L'energia libera di Gibbs è data da ([40], p. 430-439):

$$g_s(T, \mathbf{H}, \psi) = f_s(T, \mathbf{h}, \psi) - \mathbf{h} \cdot \mathbf{H}. \quad (1.160)$$

Il passo successivo consiste nel minimizzare la g per variazioni arbitrarie del parametro d'ordine e del potenziale da cui vengono le equazioni GL:

$$\frac{1}{4m} (-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})^2\psi + \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0 \quad (1.161)$$

$$\frac{1}{\mu_0}\nabla \times \mathbf{h} = \mathbf{J} = +\frac{e\hbar}{2im}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{2e^2}{m}|\psi|^2\mathbf{A}. \quad (1.162)$$

E rimane un integrale di superficie che è nullo se:

$$\hat{\mathbf{n}} \times \left(\frac{1}{\mu_0}\mathbf{h} - \mathbf{H} \right) = 0 \quad (1.163)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot (-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})\psi = 0 \quad (1.164)$$

ove $\hat{\mathbf{n}}$ è la normale alla superficie. La (1.163) è la condizione di continuità del campo magnetico attraverso la superficie. La (1.164) invece è la condizione sufficiente per l'annullarsi della componente normale alla superficie della corrente (1.162)

(si fa vedere ponendo $\psi = |\psi|e^{i\psi}$, calcolando $\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}}$ con (1.162) e osservando che la condizione (1.164) dà $\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0$) ma non è necessaria. Posto $\mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0$ si trova la:

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot (-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})\psi = i\lambda\psi \quad (1.165)$$

supponendo la variazione di $|\psi|$ normale alla superficie lineare ([3], p. 227-229). L'analisi microscopica fa vedere che la condizione (1.164) vale per un'interfaccia superconduttore-isolante (o vuoto) mentre la (1.165) per una superconduttore-metallo normale.

1.5 Lunghezze caratteristiche $\xi(T)$, $\lambda(T)$ e validità dello schema Ginzburg-Landau.

Le equazioni (1.161) e (1.162) hanno due ovvie soluzioni: $|\psi| = 0$ che descrive lo stato normale e $|\psi| = (-\frac{\alpha}{\beta})^{\frac{1}{2}}$ che descrive lo stato di perfetto effetto Meissner per $T < T_c$. Nel secondo caso, assumendo le (1.155) si trova $H_c(T)$ da T e $n_s(T) \propto (T_c - T)$ per $T \rightarrow T_c$.

Consideriamo il caso in cui il campo h è debole e si può porre $\mathbf{A} = 0$. Convieni introdurre:

$$f = \frac{\psi}{|\psi_\infty|} \quad (1.166)$$

essendo:

$$|\psi_\infty| = (-\frac{\alpha}{\beta})^{\frac{1}{2}}. \quad (1.167)$$

Dalla (1.161) si trova l'equazione per f :

$$-\frac{\hbar^2}{4m\alpha}\nabla^2 f + f - f^3 = 0. \quad (1.168)$$

Si può vedere che nelle situazioni di interfaccia superconduttore-isolante la f ha il seguente andamento per una geometria unidimensionale ([40], p. 432-435):

$$f(z) = \tanh\frac{z}{\sqrt{2}\xi} \quad (1.169)$$

essendo:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{4m\alpha} \propto \frac{1}{T_c - T} \quad (1.170)$$

che definisce la lunghezza detta lunghezza di coerenza di GL. Questa risulta essere dipendente da T e quindi ben diversa dalla ξ_p introdotta nella teoria di Pippard. Dalla teoria microscopica di Gor'kov si è ricavato ([3], p 225):

$$\begin{aligned}\xi(T) &= .74 \frac{\xi_0}{(1-\frac{T}{T_c})^{\frac{1}{2}}} && \text{materiale puro} \\ \xi(T) &= .855 \frac{(\xi_0 l)^{\frac{1}{2}}}{(1-\frac{T}{T_c})^{\frac{1}{2}}} && \text{leghe } \xi_0 \gg l.\end{aligned}\tag{1.171}$$

Tali risultati sono validi per $T \rightarrow T_c$ e per un potenziale vettore variabile poco sulla distanza ξ_0 .

Consideriamo infine una geometria unidimensionale in campo debole: nella regione occupata dal superconduttore e al primo ordine in h , $|\psi|^2$ può essere preso uguale al valore di equilibrio in assenza di campo (1.167). Utilizzando ora la (1.162) si trova:

$$\nabla \times \mathbf{J} = -\frac{2e^2}{m} |\psi_\infty|^2 \mathbf{h}\tag{1.172}$$

che è l'equazione di London con lunghezza di penetrazione:

$$\lambda^2(T) = \frac{m}{2\mu_0 e^2 |\psi_\infty|^2} \propto \frac{1}{T_c - T}.\tag{1.173}$$

Tale lunghezza definisce il range di variazione dei campi \mathbf{h} ed \mathbf{A} nel caso di campo debole. Dall'analisi microscopica di Gor'kov viene:

$$\begin{aligned}\lambda(T) &= \frac{\lambda_L(0)}{\sqrt{2}(1-\frac{T}{T_c})^{\frac{1}{2}}} && \text{materiale puro} \\ \lambda(T) &= \frac{\lambda_L(0)}{\sqrt{2}(1-\frac{T}{T_c})^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\xi_0}{1.33l}\right)^{\frac{1}{2}} && \text{leghe } \xi_0 \gg l.\end{aligned}\tag{1.174}$$

ove $\lambda_L(0)$ è la lunghezza di penetrazione introdotta da London determinata a $T = 0$. Il rapporto:

$$k(T) = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)}\tag{1.175}$$

rimane finito per $T \rightarrow T_c$ ed è associato al campo critico $H_c(T)$ infatti da (1.167), (1.156), (1.173), (1.170) e dalla definizione di $k(T)$ viene:

$$k(T) = 2\sqrt{2}\mu_0 \frac{e}{\hbar} \lambda^2(T) H_c(T).\tag{1.176}$$

Utilizzando i valori di Gor'kov per $\lambda(T)$ e $\xi(T)$ si trova:

$$\begin{aligned} k(T) &= .96 \frac{\lambda_L(0)}{\xi_0} && \text{materiale puro} \\ k(T) &= .715 \frac{\lambda_L(0)}{\xi_0} && \text{leghe } \xi_0 \gg l. \end{aligned} \quad (1.177)$$

essendo $\xi_0 = \xi(T = 0)$. Utilizzando poi (1.167), (1.173), (1.170) e (1.156) viene un'espressione alternativa delle (1.155):

$$\alpha(T) = -\frac{2\mu_0^2 e^2}{m} H_c^2(T) \lambda^2(T) \quad \beta(T) = -\frac{4\mu_0^3 e^4}{m^2} H_c^2(T) \lambda^4(T) \quad (1.178)$$

e dalla (1.167) banalmente si trova:

$$|\psi_\infty|^2 = n_s = \frac{m}{2\mu_0 e^2 \lambda^2}. \quad (1.179)$$

Analizziamo ora la validità dello schema GL:

- 1) lo schema GL si basa sullo sviluppo (1.158) dell'energia libera f . Benchè questa assunzione non sia in generale valida, nel caso dei superconduttori lo sviluppo (1.158) è stato ricavato dalla teoria microscopica, sotto opportune ipotesi che vedremo sotto, ed è quindi ritenuto valido;

Le equazioni GL sono di carattere locale (è stata tentata una estensione non locale [66] ma la sua complessità nè ha impedito lo sviluppo), poichè da esse si ottiene l'equazione di London (1.172), ci si potrebbe aspettare che le condizioni di validità delle GL siano almeno le stesse che hanno permesso di scrivere la relazione non locale di Pippard (1.132) e poi di ricavare da esse la relazione locale di London che associa \mathbf{J} ad \mathbf{A} . Tale aspettativa è confermata: la teoria microscopica ricava lo sviluppo (1.158) e quindi le GL, le stesse condizioni che si trovano ora sono presenti anche in tale teoria ([3], p. 220-221). Esse sono:

- 2) il prefattore della (1.132) deve avere variazione piccola nel range ξ_0 . Tale fattore dipende da n_s quindi posso porre la condizione che il range di ψ sia piccolo rispetto a ξ_0 . All'inizio della presente sezione si è visto che il range di ψ è $\xi(T)$ da cui:

$$\xi(T) \gg \xi_0. \quad (1.180)$$

Utilizzando il limite puro $\xi_0 \ll l$ trovo:

$$1 \gg \frac{T_c - T}{T_c} \quad (1.181)$$

mentre nel limite delle leghe $\xi_0 \gg l$ viene:

$$\frac{l}{\xi_0} \gg \frac{T_c - T}{T_c}; \quad (1.182)$$

3) deve essere poi per la validità della relazione locale:

$$\lambda(T) \gg \xi_p = (\xi_0^{-1} + l^{-1})^{-1}. \quad (1.183)$$

Tale condizione comporta una variazione del campo magnetico e delle correnti piccola nel range ξ_p , da cui anche una variazione del potenziale vettore piccola. Risolvendo i due casi estremi con l'ausilio delle (1.174) trovo: per quello puro $\xi_0 \ll l$:

$$\frac{T_c - T}{T_c} \ll \left[\frac{\lambda_L(0)}{l} \right]^2 \quad (1.184)$$

e per quello delle leghe $\xi_0 \ll l$:

$$\frac{T_c - T}{T_c} \ll \left[\frac{\lambda_L(0)}{l} \right]^2 \frac{\xi_0}{l}. \quad (1.185)$$

Dalle condizioni 2) e 3) viene la validità dello schema GL nel limite $T \rightarrow T_c$. Infine si deve sottolineare che la teoria GL dà una descrizione unitaria dei due tipi di superconduttività I e II, del resto la GL discende dalla teoria microscopica ove non si distingue tra i due tipi.

1.6 L'energia di superficie.

La teoria GL permette di studiare l'energia di superficie in maniera dettagliata facendo capire il significato del parametro k ([40], p. 356-439). Considero una geometria unidimensionale in cui il superconduttore occupi tutto lo spazio e sia normale nel semispazio $z < 0$. Il campo magnetico sia $\mathbf{h}(z) = \mathbf{h}(\mathbf{z})\hat{\mathbf{x}}$ e il potenziale vettore $\mathbf{A}(z) = A(z)\hat{\mathbf{y}}$. In questo caso ψ può essere presa reale in una gauge

appropriata e le equazioni GL divengono:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu_0} h' &= -\frac{4e^2}{m} A\psi^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \psi'' + \alpha\psi + \beta\psi^3 + \frac{2e^2 A^2}{m} \psi = 0 \\ A' &= -\frac{1}{\mu_0} h \end{aligned} \quad (1.186)$$

essendo il ' la derivazione rispetto a z . La frontiera è stabile solo se la regione normale ha un campo applicato H_c parallelo alla superficie, essendo l'energia libera di Gibbs nella regione normale:

$$g(z \rightarrow -\infty) = g_{n_0} - \frac{\mu_0}{2} H_c^2 \quad (1.187)$$

questa uguaglia il valore dell'energia libera nella regione superconduttrice:

$$g(z \rightarrow +\infty) = g_{s_0}. \quad (1.188)$$

Le condizioni ai limiti sono:

$$\left. \begin{array}{l} \psi = 0 \\ h = \mu_0 H_c \end{array} \right\} z \rightarrow -\infty \quad \left. \begin{array}{l} \psi = |\psi_\infty| \\ h = 0 \end{array} \right\} z \rightarrow +\infty \quad (1.189)$$

le quali garantiscono che le (1.187) e (1.188) siano soddisfatte. L'energia di superficie è definita dà:

$$\sigma_{ns} = \int_{-\infty}^{+\infty} dz [g(z) - (g_{n_0} - \frac{\mu_0}{2} H_c^2)] = \int_{-\infty}^{+\infty} dz [g(z) - g_{s_0}] \quad (1.190)$$

utilizzando le (1.160), (1.158) e la prima delle (1.186), con alcuni passaggi si ottiene:

$$\sigma_{ns} = \frac{\mu_0}{2} H_c^2 \delta \quad (1.191)$$

dove:

$$\delta = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[-\left(\frac{|\psi|}{|\psi_\infty|} \right)^4 + \left(1 - \frac{h}{H_c} \right)^2 \right]. \quad (1.192)$$

Attraverso dei calcoli numerici si determina δ per k arbitrari e i casi limite sono i seguenti:

$$\delta = \begin{cases} \frac{4\sqrt{2}}{3} \xi & k \ll 1 \\ 0 & k = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{8}{3}(\sqrt{2} - 1)\lambda & k \gg 1. \end{cases} \quad (1.193)$$

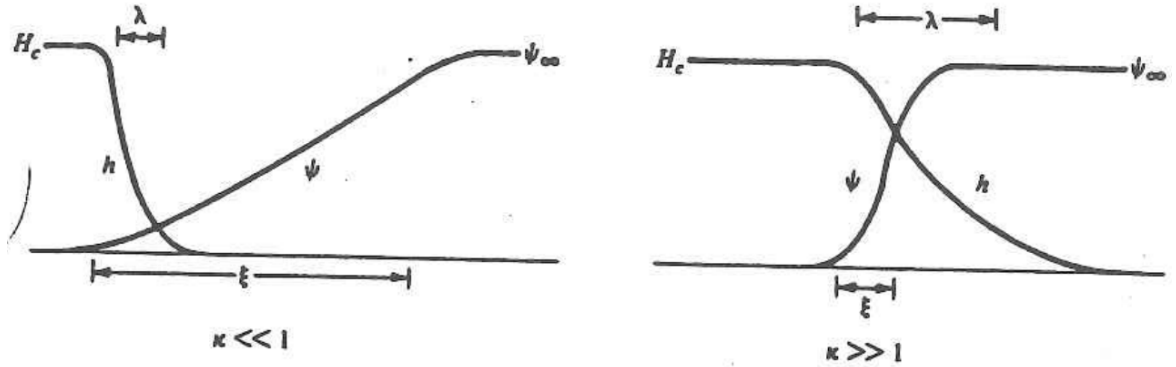


Figura 1.21: diagramma schematico della variazione di h e ψ per una superficie di separazione N-S. Il caso $k \ll 1$ è per superconduttori del I tipo (energia di superficie positiva), il caso $k \gg 1$ per il II tipo (energia di superficie negativa).

Vediamo allora che σ_{ns} può essere sia positiva che negativa e in base a questo si distinguono due tipi di superconduttività:

$$\begin{aligned} \text{tipo I: } & k < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \xi(T) > \sqrt{2}\lambda(T) \quad \sigma_{ns} > 0 \\ \text{tipo II: } & k > \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \xi(T) < \sqrt{2}\lambda(T) \quad \sigma_{ns} < 0. \end{aligned} \quad (1.194)$$

L'energia di superficie positiva per i materiali del I tipo mantiene il campione omogeneo manifestando un effetto Meissner completo per campi applicati $H < H_c$. Per tale tipo di superconduttività la suddivisione del campione in regioni superconduttrici e normali (stato intermedio) è una situazione energeticamente sfavorevole essendo l'energia di superficie positiva e quindi il contributo dell'energia di interfaccia all'energia libera deve essere trascurabile, al fine di evitare instabilità. Nondimeno per i superconduttori del I tipo la suddivisione avviene per campioni con fattori di demagnetizzazione n tali che $(1-n)H_c < H < H_c$ portando ad una divisione in zone N e S di spessore dipendente dal campo applicato e dalle dimensioni del campione. Per i superconduttori del II tipo la suddivisione in domini N e S avviene in ogni caso a partire da un certo campo critico, eventualmente corretto da fattori di demagnetizzazione. Consideriamo il caso in cui B (che rappresenta la media di h su un volume grande rispetto al range di variazione di h) sia piccolo (in modo tale che solo una piccola parte sia normale) in tal caso vi sono due possibilità di diminuire l'energia libera del superconduttore costruendo regioni normali di dimensioni tali da massimiz-

zare il rapporto superficie-volume (per non alzare troppo l'energia di condensazione complessiva del campione):

- i) formando lamine di spessore piccolo ($\gtrsim \xi$):
- ii) formando filamenti di piccolo diametro ($\sim \xi$).

Si dimostra ([3], p. 71-74; [1], p. 37-39) che la seconda soluzione è quella energeticamente più favorevole quindi si verifica in pratica il modello filamentare. Quest'ultimo ha poi ricevuto conferme sperimentali [67]. Il flusso attraverso queste linee è quantizzato in unità del quanto di flusso dato da (1.39). Una schematizzazione di tali linee è presentata in Fig (1.11) con una sommaria descrizione.

1.7 Proprietà magnetiche dei superconduttori del II tipo vicino alla transizione.

Nel 1952, Abrikosok, utilizzando la teoria GL diede spiegazione delle proprietà magnetiche dei superconduttori del II tipo vicino al punto di transizione a campo nullo T_c . La teoria propose una struttura di stato misto costituita da un reticolo bidimensionale di linee di vortice avente la struttura di Fig (1.11). La pubblicazione del lavoro di Abrikosov fu ritardata fino al 1957 [68] e non fu completamente apprezzata dalla comunità scientifica per la mancanza di dati sperimentali che la confermassero. Gli sviluppi nello studio della superconduttività del II tipo hanno confermato la teoria di Abrikosov. Cribier [67] osservò sperimentalmente la matrice di vortici usando tecniche di diffrazione di neutroni ([3], p. 74-75) in niobio e nelle leghe di piombo e bismuto. In questa sezione saranno forniti i dati essenziali (di cui si è già detto qualcosa nella Sezione (1.1.1)) ottenuti da Abrikosov.

- i) **Il campo critico H_{c2} .** Consideriamo un superconduttore omogeneo in un campo esterno \mathbf{H} uniforme. Se \mathbf{H} è sufficientemente alto la superconduttività è distrutta. Determiniamo H_{c2} , che come abbiamo già visto non è il campo critico termodinamico H_c . Vicino ad H_{c2} $|\psi|$ è piccolo cosicchè posso linearizzare le

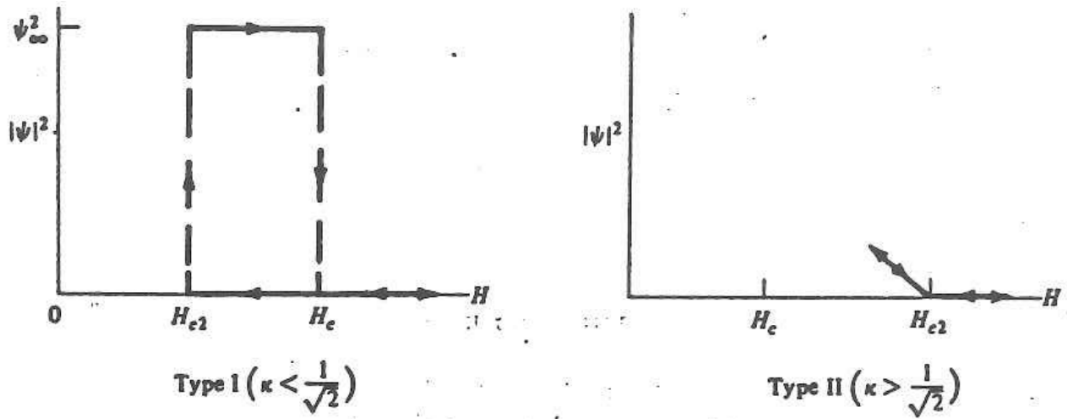


Figura 1.22: comportamento del parametro d'ordine ad H_{c2} per la superconduttività del I e II tipo. Il comportamento è isteretico per il I tipo e reversibile per il II.

equazioni GL (1.161) ed ottengo ([1], p. 43; [3], p. 196; [2], p. 47; [70], p. 129):

$$\frac{1}{4m}(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})^2\psi = -\alpha\psi. \quad (1.195)$$

Inoltre dalla (1.162) vedo che la supercorrente di schermo è dell'ordine di $|\psi|^2$ cosicchè in prima approssimazione posso trascurare il suo contributo ad \mathbf{h} e prendere $\frac{1}{\mu_0}\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{H}$. La (1.195) è la solita equazione dei livelli di Landau che risolta per il minimo autovalore α dà H_{c2} ([1], p. 41-43):

$$H_{c2} = k\sqrt{2}H_c(T). \quad (1.196)$$

La (1.196) è valida per ogni k con i seguenti comportamenti per i due tipi di superconduttività:

- (1) per il tipo II ($k > \frac{1}{\sqrt{2}}$) la superconduttività sparisce per $H_{c2} > H_c$ e sotto H_{c2} il campione è nello stato misto;
- (2) per il tipo I ($k < \frac{1}{\sqrt{2}}$) il campo H_{c2} ha senso come campo di superraffreddamento: il campione può restare in uno stato normale metastabile fino al campo $H_{c2} < H_c$, dando così un comportamento isteretico (Fig (1.22)).

ii) **Il campo di nucleazione superficiale H_{c3} .** Se il campione presenta dimensioni finite si deve considerare il suo comportamento alla superficie. Si dimostra che per una geometria unidimensionale con \mathbf{H} parallelo alla superficie il campo

di nucleazione superficiale vale ([69]; [3], p. 196-201; [1], p. 86; [2], p. 48-50; [70], p. 130-133):

$$H_{c3} = 1.695\sqrt{2k}H_c \quad (1.197)$$

utilizzando le GL generalizzate con la condizione al contorno (1.164) relativa alla giunzione superconduttore-isolante. Anche qui si trova una equazione agli autovalori che risolta per l'autovalore più basso dà H_{c3} . Se anzichè la condizione di interfaccia-superconduttore si fosse applicata quella normale-superconduttore (1.165) si avrebbe una situazione più sfavorevole alla superficie per la formazione di coppie di Cooper. Anche qui si distingue il comportamento a vari k :

- (1) $k > \frac{1}{\sqrt{2}}$ vale: $H_{c3} > H_{c2} > H_c$ quindi la superconduttività di superficie compare ad H_{c3} e ad H_{c2} inizia la superconduttività di volume;
- (2) $.418 \cong k \leq \frac{1}{\sqrt{2}}$ vale: $H_{c2} < H_c < H_{c3}$;
- (3) $k \cong .418$ vale $H_{c2} < H_{c3} < H_c$ e H_{c3} e H_{c2} sono campi di superraffreddamento.

iii) **Il campo di prima penetrazione H_{c1} .** Il campo H_{c1} è il più piccolo campo a cui lo stato misto esiste e a cui compaiono i primi filamenti isolati. Anche qui si risolvono le equazioni GL che per la simmetria cilindrica del problema possono essere rese unidimensionali nelle variabili radiali prendendo il parametro d'ordine come: $\psi = \psi_\infty f(r)e^{i\vartheta}$. Si trova il campo critico nel limite $k \gg 1$ ([1], p. 51; [3], p. 66; [2], p. 65; [70], p. 149):

$$H_{c1} \sim \frac{H_c}{\sqrt{2k}} \log k. \quad (1.198)$$

Nel caso speciale in cui $k = \frac{1}{\sqrt{2}}$ si trova ([1], p. 62):

$$H_{c1} = H_c = H_{c2} \quad (1.199)$$

che è una conseguenza dell'annullarsi dell'energia di superficie.

iv) **Il reticolo delle linee di vortice.** Analizziamo tre situazioni tra H_{c1} e H_{c2} dove non vi è più effetto Meissner:

- (1) quando il campo cresce dal valore nullo fino ad H_{c1} compaiono i primi filamenti. L'energia libera di Gibbs g vale ([1], p. 64-67; [3], p. 57-69; [18], p. 387):

$$g = f - \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} \quad (1.200)$$

che si può scrivere come:

$$g = \sum_i f_i + \sum_{ij} f_{ij} - \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} \quad (1.201)$$

essendo f_i e f_{ij} le energie libere di Helmholtz di una singola linea di flusso e di interazione di due linee. Per una linea di flusso dello stato misto vale una estensione dell'equazione di London data da ([3], p. 58):

$$\mathbf{h} + \lambda^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{h} = \Phi_0 \delta_2(\mathbf{r}) \quad (1.202)$$

valida per $k \gg 1$ e $H_{c1} < H \ll H_{c2}$ ove Φ_0 è un vettore lungo la linea di flusso e di modulo uguale al quanto di flusso. Nel caso di due linee vale un'ulteriore estensione:

$$(\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2) + \lambda^2 \nabla \times \nabla \times (\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2) = \Phi_0 [\delta_2(\mathbf{r}_1) - \delta_2(\mathbf{r}_2)]. \quad (1.203)$$

Quest'ultima è valida nel limite $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \gg \xi(T)$ in maniera che i centri delle due linee di flusso non si sovrappongano troppo da far cadere il modello di linee di flusso debolmente interagenti. Potremo porre in tal caso una condizione sulla densità in questo primo regime sopra H_{c1} del tipo: $\varrho^{-1} > \lambda^2$ o anche $B\varrho < \phi_0$, essendo ϱ la densità delle linee di flusso. Calcolato \mathbf{h}_1 dalla (1.202) si trova:

$$f_1 = \frac{1}{2\mu_0} \int h_1^2 + \lambda^2 |\nabla \times \mathbf{h}_1|^2 dr = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\phi_0}{\lambda(T)} \right]^2 \left[\log \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} + \epsilon \right] \quad (1.204)$$

essendo ϵ una costante numerica che tiene conto del core ($\sim .1$). L'energia di interazione di due linee di flusso si trova da:

$$\begin{aligned} f_{12} &= \frac{1}{2\mu_0} \int (\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2)^2 + \lambda^2 |\nabla \times (\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2)|^2 dr \\ &= \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\phi_0}{\lambda(T)} \right]^2 K_0 \left[\frac{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}{\lambda(T)} \right] \end{aligned} \quad (1.205)$$

essendo K_0 la funzione di Bessel di ordine zero. L'interazione che si ricava da (1.205) è repulsiva. Da (1.201), sostituendo (1.204) e (1.205) e considerando solo l'interazione tra gli z immediati vicini essendo la densità piccola si trova:

$$g = BH_{c1} - H + \frac{1}{2\mu_0} z \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2(T)} K_0\left[\frac{d}{\lambda(T)}\right] \quad (1.206)$$

ove, per un reticolo triangolare:

$$B = \varrho\phi_0 = \frac{2}{\sqrt{2}} \frac{\phi_0}{d^2} \quad (1.207)$$

con d il lato del triangolo equilatero. Preso come parametro da minimizzare d per H fissato si calcola il d ottimale dalla (1.206) per un reticolo triangolare e da questa procedura si ricava la relazione costitutiva $B = B_M(H)$ essendo:

$$B_M(H) = \frac{2\phi_0}{\sqrt{3}\lambda^2} \log\left[\frac{3\phi_0}{4\pi\lambda^2(H - H_{c1})}\right]^{-2}. \quad (1.208)$$

La magnetizzazione si ricava poi da:

$$M(H) = \frac{B_M(H)}{\mu_0} - H. \quad (1.209)$$

- (2) alzando il campo sopra H_{c1} si trova la regione intermedia in cui le linee di vortice formano un cristallo ad alta densità ([1], p. 68-69). Alcune previsioni possono essere fatte se la densità ϱ soddisfa a $\frac{1}{\xi^2(T)} \gg \varrho \gg \frac{1}{\lambda^2(T)}$ ($\implies k \gg 1$). In tal caso si usa lo stesso modello del punto precedente e nella (1.201) la somma deve essere estesa ad intorni molto lontani. Conviene lavorare con le trasformate di Fourier e introdurre i vettori del cristallo reciproco dei vortici $\{\mathbf{J}\}$. L'energia libera viene ad essere:

$$g = B \frac{B}{2\mu_0} + H_{c1} \frac{\log\left[\alpha \frac{d}{\xi(T)}\right]}{\log\left[\frac{\lambda(T)}{\xi(T)}\right]} - H \quad (1.210)$$

essendo α una costante dell'ordine dell'unità. Ancora si minimizza (1.210) per d dato dalla (1.207) e si trova:

$$B = B_M(H) = H - H_{c1} \frac{\log\left[\alpha' \frac{d}{\xi(T)}\right]}{\log\left[\frac{\lambda(T)}{\xi(T)}\right]} \quad (1.211)$$

ove $\alpha' = \alpha e^{-\frac{1}{2}}$ e la magnetizzazione viene:

$$M(H) = \frac{B_M(H)}{\mu_0} - H = -H_{c1} \frac{\log\left[\frac{\alpha'}{\xi(T)}\right] \left(\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B}\right)^{\frac{1}{2}}}{\log\frac{\lambda(T)}{\xi(T)}}. \quad (1.212)$$

Dalla (1.211) e (1.212) si ricava la relazione $M = M(H)$ che può essere scritta approssimativamente come la (1.14), tenendo presente che il fattore in (1.211) di H_{c1} varia tra zero e l'unità quindi nell'intervallo $\xi(T) \ll d \ll \lambda(T)$ si prende $B \sim H - H_{c1}$.

- (3) aumentando H e avvicinandosi ad H_{c2} si raggiunge il dominio $\varrho^{-1} \gtrsim \xi^2(T)$. Qui il semplice modello di linee interagenti non vale e serve una procedura più elaborata fondata sulle equazioni GL ([3], p. 201-207). Fisicamente la situazione corrisponde alla sovrapposizione del core delle linee di vortice. Abrikosov, nell'analisi di cui si è dato cenno all'inizio di quest sezione, tratta un campione cilindrico del II tipo nella regione con H (parallelo all'asse del cilindro) leggermente sotto H_{c2} dove la soluzione completa ψ delle equazioni GL ha una forte somiglianza con la soluzione ψ_L ottenuta linearizzando la (1.161):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4m} (-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})^2 \psi_L = -\alpha \psi_L \\ \nabla \times \mathbf{A} = \mu_0(0, 0, H_{c2}). \end{array} \right. \quad (1.213)$$

La (1.213) presenta degenerazione corrispondente a soluzioni con nucleazione in differenti parti del campione. Si trova che la soluzione generale è:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_p = e^{ipy} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{\xi(T)}\right)^2\right] \\ x_0 = \frac{\hbar k}{2eH_{c2}} \\ p = \text{parametro arbitrario.} \end{array} \right. \quad (1.214)$$

La soluzione ψ_L deve essere una sovrapposizione delle ψ_p ; interessano poi

soluzioni periodiche in x e y da cui si trova:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_L = \sum_{n \in \mathcal{Z}} C_n e^{inqy} \exp[-\frac{1}{2}(\frac{x-x_n}{\xi(T)})^2] \\ x_n = \frac{n\hbar q}{2eHc_2} \\ q \in \mathcal{R}^+ \\ C_{n+\nu} = C_n \text{ ove } \nu = 1, 2 \text{ per il reticolo quadrato e triangolare, rispettivamente.} \end{array} \right. \quad (1.215)$$

La periodicità $\Delta x = \frac{\hbar}{2eHc_2} \frac{2\pi}{\Delta y}$, $\Delta y = \frac{2\pi}{q}$ sono tali per cui $\Delta x \Delta y H c_2 = \phi_0$: ogni cella contiene un quanto di flusso. Dalla (1.162) si trovano le due componenti della supercorrente J_{L_x} e J_{L_y} . Da queste e da $\nabla \times \mathbf{h}_S = \mu_0 \mathbf{J}_L$ viene per il campo \mathbf{h}_S dovuto alle supercorrenti:

$$\mathbf{h}_S = -\frac{\mu_0}{2} \frac{e\hbar}{2m} |\psi_L|^2 \hat{\mathbf{z}}. \quad (1.216)$$

La soluzione ψ_L non è l'esatta soluzione del problema ψ ma le assomiglia. Per cercare di correggere la ψ_L per avvicinarsi alla ψ , perturbo il problema: è importante tenere conto della norma di ψ_L , infatti la ψ proviene da equazioni non lineari e l'imposizione $|\psi| = n_s$ determina l'intensità delle supercorrenti, la densità di flusso magnetico e l'energia libera. Quindi minimizzo l'energia libera di Helmholtz (1.158):

$$F_S = \int_{\Omega} dr [f_{n_0} + \alpha |\psi_L|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi_L|^4 + \frac{1}{2m} |(-i\hbar \nabla - 2e\mathbf{A})\psi_L|^2 + \frac{\mu_0}{2} h^2] \quad (1.217)$$

per una variazione della norma di ψ_L :

$$\psi_L \rightarrow (1 + \epsilon)\psi_L \quad \epsilon \rightarrow 0 \quad (1.218)$$

che mi dà una condizione sulla norma di ψ_L :

$$\alpha \overline{|\psi_L|^2} + \beta \overline{|\psi_L|^4} + \frac{1}{4m} \overline{|(-i\hbar \nabla - 2e\mathbf{A})\psi_L|^2} = 0 \quad (1.219)$$

ove $\overline{X} \stackrel{def}{=} \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} dr X$. Ora, nella (1.213) il potenziale vettore \mathbf{A} corrisponde alla situazione in cui trascuro completamente le supercorrenti e H è leggermente sotto H_{c_2} . Per tenere conto di queste cose sostituisco:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1 \quad (1.220)$$

essendo \mathbf{A}_0 il potenziale vettore imperturbato $\nabla \times \mathbf{A}_0 = \mu_0 H_{c2} \hat{H}$ e \mathbf{A}_1 la correzione. Definisco anche $\nabla \times \mathbf{A}_1 = \mathbf{h}_1$ e ottengo al primo ordine in \mathbf{A}_1 :

$$\beta \overline{|\psi_L|^4} - \frac{1}{\mu_0} \overline{\mathbf{h}_1 \mathbf{h}_S} = 0. \quad (1.221)$$

Il campo \mathbf{h}_1 è il campo che tiene conto di tutte le correzioni dovute a supercorrenti e al fatto che $H \lesssim H_{c2}$ e lo posso scrivere utilizzando (1.216) come:

$$\frac{1}{\mu_0} h_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mu_0} h_S(\mathbf{r}) - (H_{c2} - H) \quad (1.222)$$

in cui ho tenuto conto che la geometria è cilindrica e $(H_{c2} - H)$ si oppone al campo generato dalle supercorrenti. Da (1.221), (1.222) e (1.216) ottengo poi:

$$\beta \overline{|\psi_L|^4} + \frac{\mu_0 e \hbar}{2m} \overline{|\psi_L|^2 (H - H_{c2} - \frac{e \hbar}{2m} |\psi_L|^2)} = 0. \quad (1.223)$$

Si pone $|\psi_L| = f \psi_0$ e si trova:

$$\overline{f^4} \left(1 - \frac{1}{2k^2}\right) - \overline{f^2} \left(1 - \frac{H}{H_{c2}}\right) = 0. \quad (1.224)$$

La (1.224) è indipendente dalla forma del reticolo di linee di flusso, infatti il rapporto $\frac{\overline{f^4}}{\overline{f^2}}$ dipende solo dai parametri fondamentali del problema: k , H_{c2} e H . Se fisso q e la periodicità dei coefficienti C_n (ovvero scelgo il reticolo) determino in modo esplicito il rapporto:

$$\beta_A = \frac{\overline{f^4}}{(\overline{f^2})^2} \quad (1.225)$$

in corrispondenza al reticolo scelto. Se β_A è conosciuto posso risolvere (1.224) e (1.225) per trovare $\overline{f^2}$ e $\overline{f^4}$. Questo permette infine di calcolare induzione \mathbf{B} e magnetizzazione \mathbf{M} :

$$B = \mu_0 H + h_S = \mu_0 \left(H - \frac{1}{\mu_0} H_c \overline{f^2} \right) = \mu_0 \left(H - \frac{H_{c2} - H}{(2k^2 - 1) \beta_A} \right) \quad (1.226)$$

$$M = \frac{1}{\mu_0} B - H = -\mu_0 \frac{H_{c2} - H}{(2k^2 - 1) \beta_A} \quad (1.227)$$

per trovare la densità di energia libera di Gibbs g basta integrare la $(\frac{\partial g}{\partial H})_T = -M$ tra H_{c2} e H da cui si ottiene:

$$g_s(H) = g_n(H_{c2}) - \frac{\mu_0}{2} \frac{(H_{c2} - H)^2}{(2k^2 - 1)\beta_A}. \quad (1.228)$$

La (1.228) fa vedere come la configurazione più stabile sia quella con β_A piccolo ($\beta_A \geq 1$ per (1.225) e si ricordi che in (1.228) vale $H_{c2} > H$ e $k > \frac{1}{\sqrt{2}}$). In particolare sono stati studiati due reticoli: quello quadrato e quello triangolare. Le scelte fissano il coefficiente ν di (1.215) e si minimizza β_A rispetto a q . Si è trovato [71] che il reticolo triangolare è più stabile con $\beta_A = 1.16$.

1.8 Estensioni della teoria GL.

Determinato il parametro k , specificato H e λ , non occorrono ulteriori informazioni fisiche per la soluzione matematica delle equazioni GL in qualsiasi situazione. Infatti i casi più interessanti (fatta eccezione per alcuni problemi relativi a geometrie superficiali) furono risolti negli anni antecedenti all'avvento della teoria completa della superconduttività classica BCS. Vediamo ora il lavoro fatto attorno alla teoria GL al fine di estenderla e darne consistenza deduttiva oltre che fenomenologica [112], [113].

Abrikosov, nel suo lavoro [68], sviluppò per primo la teoria sullo stato di vortice nei superconduttori del II tipo, basata sull'originale teoria GL. Tale estensione, che poi altro non è che una riformulazione della teoria GL, è in genere identificata con la sigla GLA (Ginzburg-Landau-Abrikosov). Con l'avvento della teoria microscopica è stato possibile fornire una più profonda comprensione del significato delle equazioni GL e del loro limite di applicabilità. I primi e più significativi lavori in tale senso furono fatti da Gor'kov e presentati in un trio di articoli. Nel primo di questi [82], Gor'kov riformulò l'originale approccio variazionale della teoria BCS nel linguaggio delle funzioni di Green. Diede così alla teoria una compattezza e semplicità formale per cui poteva essere facilmente generalizzata a situazioni di disomogeneità spaziali. Nei due articoli successivi [64] utilizza la tecnica delle funzioni di Green dipendenti

dalle coordinate spaziali in presenza di un forte campo magnetico per derivare le equazioni GL per $T \rightarrow T_c$ prima per un materiale puro e successivamente per una lega. Nell'estensione di Gor'kov il parametro d'ordine GL $\psi(\mathbf{r})$ è ora identificato con il gap $\Delta(\mathbf{r})$ della teoria microscopica. L'estensione di Gor'kov viene in genere indicata con la sigla GLG.

La derivazione delle equazioni GL a partire dalle funzioni di Green assume la condizione $T \rightarrow T_c$ la quale permette di fare due espansioni nei parametri:

- 1) $\frac{\Delta}{k_B T}$ piccolo per $T \rightarrow T_c$, essendo Δ piccolo;
- 2) $\Pi = \langle \mathbf{\Pi} \rangle$ (ove il secondo membro indica il valore di aspettazione dell'operatore $\mathbf{\Pi} = \frac{1}{i}\nabla - \frac{2e}{\hbar}\mathbf{A}(\mathbf{r})$ sulla funzione d'onda del sistema) piccolo per $T \rightarrow T_c$, essendo Δ e H lentamente variabili.

È naturale tentare di derivare delle estensioni delle GL a temperature più basse al fine di ottenere delle equazioni differenziali computazionalmente più facili da risolvere di quelle integrali che vengono dalla teoria microscopica nel suo complesso. In generale a basse temperature nè l'espansione in Δ nè quella in Π sono più valide, nonostante questo le due approssimazioni hanno certi limiti di validità per $T < T_c$ e sono sufficientemente indipendenti per cui possono essere fatte l'una indipendentemente dall'altra. I lavori di estensione sono stati condotti secondo le seguenti due vie:

- 1) espansione in potenze di Δ con minori assunzioni restrittive sui gradienti;
- 2) espansioni in potenze dei gradienti con minori assunzioni restrittive sul valore di Δ .

La prima estensione è stata quella delle lente variazioni spaziali, partendo come al solito dalle equazioni di Gor'kov. Questo è stato fatto da Werthamer [114] e da Tewordt [115] per materiali puri. Successivamente Tewordt [116] estese lo sviluppo fino al quarto ordine in Π sia per un materiale puro che per una lega. Lo sviluppo ottenuto è appropriato per campi sufficientemente deboli in maniera che il parametro

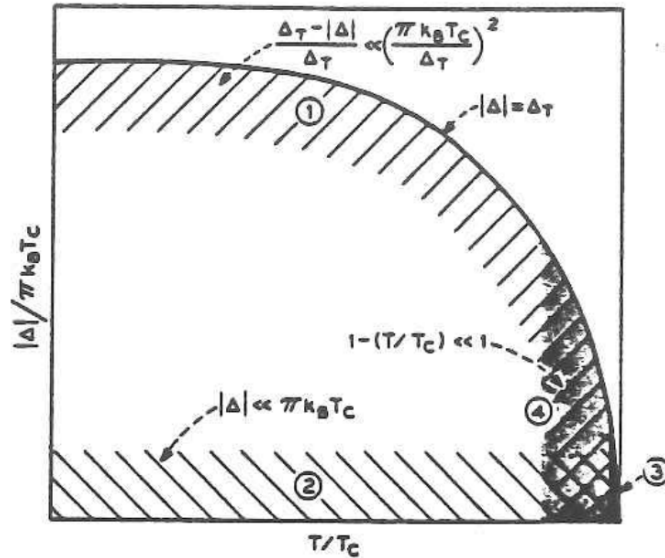


Figura 1.23: grafico nel piano $(|\Delta|, T)$ delle regioni di validità delle varie estensioni della GL (Δ_T rappresenta il gap BCS alla temperatura T).

d'ordine sia vicino in ampiezza al valore BCS in campo nullo. È quindi in utile visualizzare i domini di validità delle varie estensioni in uno spazio bidimensionale in cui le coordinate siano $\frac{|\Delta|}{\pi k_B T_c}$ e $\frac{T}{T_c}$. Questo è presentato in Fig (1.23).

La regione 1 rappresenta il dominio di lenta variazione spaziale. La regione 4 rappresenta il limite di validità del calcolo di Tewordt relativo all'espansione in Π includente tutti i termini fino al quarto ordine. La regione 3 rappresenta il dominio di validità della teoria GL.

Il successivo approccio per generalizzare le GL, imponendo solo che $|\Delta|$ sia piccolo, ha la regione 2 come dominio di validità. L'approssimazione di piccolo $|\Delta|$ è appropriata per un superconduttore appena sotto la transizione del II ordine allo stato normale, questa sola condizione non è però sufficiente per ridurre le equazioni di Gor'kov ad una forma differenziale e ciò che si assume è anche che l'elettrodinamica sia locale. Una teoria di questo tipo fu dapprima sviluppata da Maki [118] nel caso di cammino libero medio molto piccolo e da DeGennes [119]. Successivamente Caroli e collaboratori [117] fecero vedere che la derivazione di Maki conteneva un errore. Venne poi ricavata l'estensione con la condizione meno restrittiva della località dell'elettrodinamica rilassando quella del cammino libero medio e questo permise di incorporare le formule nel limite puro delle equazioni GLG per $T \rightarrow T_c$. Altre estensioni sono state ricavate nel caso di intensi campi magnetici ($\gtrsim 20KG$)

per tenere conto dell'energia del paramagnetismo di Pauli dello spin elettronico che veniva ad essere una frazione significativa dell'energia totale. Si è cercato di rimuovere l'approssimazione di località dell'elettrodinamica e questa estensione ha portato a relazioni integrodifferenziali piuttosto complesse. Un'assunzione basilare della GLG è l'isotropia della superficie di Fermi. In questo senso già nel 1952 Ginzburg aveva proposto una generalizzazione, successivamente confermata. In questo contesto si trova che per reticoli cubici l'anisotropia del campo H_{c2} è stata imputata alla non località dell'elettrodinamica. Le equazioni GL e le loro estensioni sono state discusse in un regime di equilibrio termodinamico indipendente dal tempo. Si è cercato una estensione per i casi in cui vi sia non equilibrio, dipendenza temporale e campi elettrici nel superconduttore. L'applicazione più importante in tal senso è stata per i superconduttori del II tipo in presenza di correnti di trasporto in cui si ha moto di vortici.

1.9 Teoria microscopica.

In questa sezione voglio presentare sommariamente ciò che è la teoria microscopica della superconduttività classica.

Il primo approccio microscopico alla superconduttività è stato fatto da Fröhlich nei primi anni '50 ([38], p. 174-180; [72]). Egli applicò la seconda quantizzazione alla teoria dell'interazione tra elettroni e fononi in un cristallo. L'hamiltoniano da cui parte è:

$$H = H_{el} + H_{ph} + H_{el-ph} + H_{coul}. \quad (1.229)$$

Si tratta di un hamiltoniano di quasi-particella ovvero dell'hamiltoniano diagonalizzato in cui sono state separate le interazioni tra le varie particelle (elettroni e fononi) con la conseguente rinormalizzazione delle loro proprietà corpuscolari. Lo spazio naturale in cui agisce è lo spazio prodotto di stati di particella singola elettronici e fononici. I vari termini corrispondono a:

- 1) H_{el} hamiltoniano del gas di elettroni privato della parte di autoenergia, di cui

si è tenuto conto in H_{coul} , dato da:

$$H_{el} = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \quad (1.230)$$

ove: $\epsilon(\mathbf{k})$ dà la relazione di dispersione delle energie di particella singola del gas di elettroni e $c_{\mathbf{k}}^{\dagger}$, $c_{\mathbf{k}}$ sono gli operatori in seconda quantizzazione di creazione e distruzione di elettroni nel livello \mathbf{k} (qui intendo \mathbf{k} essere un buon numero quantico nel senso che individua completamente il livello elettronico);

2) H_{ph} hamiltoniano del gas di fononi privato della parte di autoenergia dato da:

$$H_{ph} = \sum_{\mathbf{p}} \hbar \omega_{\mathbf{p}} b_{\mathbf{p}}^{\dagger} b_{\mathbf{p}} \quad (1.231)$$

ove: $\omega(\mathbf{k})$ dà la relazione di dispersione delle energie del gas e $b_{\mathbf{p}}^{\dagger}$, $b_{\mathbf{p}}$ sono i relativi operatori di creazione e distruzione;

3) H_{el-ph} hamiltoniano di interazione tra elettroni e fononi dato da:

$$H_{el-ph} = i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} D_{\mathbf{p}} (c_{\mathbf{k}-\mathbf{p}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{p}}^{\dagger} - c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}-\mathbf{p}} b_{\mathbf{p}}) \quad (1.232)$$

ove: $D_{\mathbf{p}} = \frac{4}{9} \frac{C^2 \hbar \omega_{\mathbf{p}}}{NM \Omega s_0^2}$ e C è la costante di Block relativa al reticolo, N e M rispettivamente la densità e la massa ionica, Ω il volume del campione, s_0 la velocità del suono;

4) H_{coul} hamiltoniano della mutua interazione coulombiana degli elettroni dato da:

$$H_{coul} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} C_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'} \quad (1.233)$$

ove: $C_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ rappresenta l'elemento di matrice dell'interazione. Può essere la semplice trasformata di Fourier del potenziale di interazione coulombiano o, meglio, un'interazione schermata proveniente dalle moderne teorie della fisica dei sistemi a molti corpi [74].

Il termine H_{coul} rappresenta la correzione al primo ordine dell'autoenergia di un gas di elettroni interagenti schermati (per ottenere l'esatta autoenergia del gas di elettroni vi

sono vari modi, uno è quello delle trasformazioni canoniche [75] in cui si introducono opportune variabili collettive separando il sistema in elettroni e plasmoni. Qui interessa solo evitare le complicazioni di lungo range del potenziale coulombiano e quindi un potenziale schermato è sufficiente ai nostri scopi). È stata trascurata la correzione al primo ordine per l'autoenergia di interazione del gas di fononi. È utile introdurre il parametro:

$$\mathcal{F} = \Omega N(0) \frac{D_{\mathbf{p}}^2}{\hbar \omega_{\mathbf{q}}} \quad (1.234)$$

ove $N(0)$ rappresenta la densità di livelli energetici per unità di volume e energia alla superficie di Fermi se posso approssimare con $N(0) \sim [k^2 / \frac{d\epsilon(k)}{dk}]_{k=k_F}$, e \mathbf{p} rappresenta un vettore opportuno relativo alla distribuzione dei fononi. \mathcal{F} viene ad essere $\leq \frac{1}{4}$ nei metalli reali e rappresenta una costante di accoppiamento tra elettroni e fononi (nella teoria di Block grandi valori di \mathcal{F} significano alte resistenze elettriche del materiale nello stato normale).

Frölich notò che l'interazione tra elettroni e fononi implicava una interazione tra elettroni e una correzione dei livelli energetici di questi. Un superconduttore non è un sistema di Fermi normale, cioè lo stato fondamentale non può essere ottenuto in modo perturbativo a partire dallo stato fondamentale di elettroni liberi, nonostante questo applichiamo la teoria perturbativa al secondo ordine per l'hamiltoniano di interazione tra elettroni e fononi. Si trova così al secondo ordine:

$$\begin{cases} \Delta E = - \sum_n \frac{|\langle 00 | H_{el-ph} | n \rangle|^2}{E_n - E_0} = \Delta E_1 + \Delta E_2 \\ \Delta E_1 = - \sum_{\mathbf{k} \mathbf{p}} \frac{f_{\mathbf{k}} |D_{\mathbf{p}}|^2}{\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{p}) + \hbar \omega_{\mathbf{p}}} \\ \Delta E_2 = + \sum_{\mathbf{k} \mathbf{p}} \frac{f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k} - \mathbf{p}} |D_{\mathbf{p}}|^2}{\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{p}) + \hbar \omega_{\mathbf{p}}} \end{cases} \quad (1.235)$$

ove: $|00\rangle$ è lo stato fondamentale non interagente del sistema di elettroni e fononi, $|n\rangle$ è l' n -esimo stato eccitato prodotto da $|00\rangle$ e $f_{\mathbf{k}} = \langle c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \rangle_{ave}$ essendo la media eseguita sugli stati eccitati. Il primo termine ΔE_1 non è altro che un termine di rinormalizzazione dei livelli energetici degli elettroni liberi, lo si capisce per la presenza di $f_{\mathbf{k}}$, mentre ΔE_2 è dovuto ad una effettiva interazione tra elettroni. Più grande è \mathcal{F} meno ci si aspetta che lo sviluppo perturbativo (1.235) sia corretto. Frölich fece vedere che $\mathcal{F} \gtrsim 1$ portava ad uno stato fondamentale anomalo che egli identificò con lo stato superconduttore. Questo suggerì un criterio per la superconduttività:

$\mathcal{F} > 1$. Conseguenza di ciò è che conduttori cattivi (quali piombo, mercurio, stagno) diventano superconduttori a differenza di buoni conduttori (rame, argento, sodio). Tale criterio però non è del tutto accurato. Si può calcolare ora l'energia del nuovo stato che viene a formarsi: si nota che la maggioranza dei termini $\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{p})$ in ΔE_2 è piccola in confronto a $\hbar\omega_{\mathbf{p}}$, quindi approssimato $\hbar\omega_{\mathbf{p}}$ con l'energia di Debye $\hbar\omega_D$ e notato che la somma in ΔE_2 si riduce ad una buccia di spessore $\hbar\omega_D$ attorno alla superficie di Fermi ove gli stati finali $f_{\mathbf{k}-\mathbf{p}}$ hanno maggiore probabilità di essere occupati si trova:

$$\Delta E_2 \sim \sum_{\substack{|\epsilon(\mathbf{k}-\mathbf{p})-E_F| < \hbar\omega_D \\ |\epsilon(\mathbf{k})-E_F| < \hbar\omega_D}} \frac{D_{\mathbf{p}}^2}{\hbar\omega_D} \sim \frac{N_e \Omega C^2 m}{E_F M} \quad (1.236)$$

ove: N_e è la densità di elettroni di conduzione e m la massa dell'elettrone. Nella somma abbiamo trascurato una buccia di spessore $\Delta\epsilon$ in cui $\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{p}) + \hbar\omega_{\mathbf{p}} = 0$. Frölich ha fatto vedere che $\Delta\epsilon \ll \hbar\omega_D$ cosicchè si prende il limite $\Delta\epsilon \rightarrow 0$ e la somma in ΔE va intesa come la parte principale.

La (1.236) contiene l'effetto isotopico: scritto $\Delta E_2 = \frac{\mu_0}{2} H_c^2$ viene $H_c \propto M^{-\frac{1}{2}}$. Una verifica sperimentale è stata fatta per lo stagno e la dipendenza osservata di H_c da $M^{-\frac{1}{2}}$ è stata una forte evidenza per il ruolo centrale dell'interazione elettrone-fonone nella superconduttività.

Si è detto del criterio di Frölich $\mathcal{F} > 1$ perchè si abbia il fenomeno della superconduttività. L'uso di uno sviluppo perturbativo per sistemi con $\mathcal{F} > 1$ comporta una rinormalizzazione della velocità del suono con velocità negative di questa e instabilità del reticolo (in realtà si è dimostrato che \mathcal{F} può essere grande a piacere senza instabilità del cristallo). Tale contraddizione, tenuto conto del buon risultato dello sviluppo perturbativo, si risolve osservando che per la maggioranza dei materiali superconduttori $.1 < \mathcal{F} < .2$ mentre per altri, detti anche fortemente accoppiati (quali piombo e mercurio), sono necessari metodi di analisi diversi. Quindi il criterio $\mathcal{F} > 1$ per la superconduttività deve essere rivisto.

Nella teoria della superconduttività, come puntualizzato da Frölich, è fondamentale l'interazione elettrone-fonone. Vediamo con molta generalità cosa tale interazione comporta ([73], p. 237-239). La interazione $el - ph$ al primo ordine è causa di resistenza elettrica nei metalli, assorbimento di onde sonore e, ad ordini di interazione



Figura 1.24: urto elettrone-fonone.

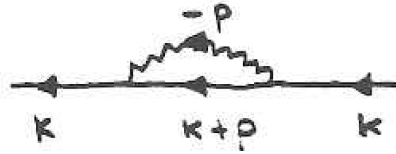


Figura 1.25: rivestimento di un elettrone. Un elettrone emette un fonone che poi riassorbe: rappresenta il processo a più basso ordine nella teoria perturbativa relativa al rivestimento di fononi di un elettrone.

più alti, anche di resistenza termica. Altri fenomeni collegati all'interazione sono la rinormalizzazione delle energie nei livelli elettronici e delle frequenze fononiche. Un elettrone in un metallo è circondato da una nuvola di fononi che ne alterano le sue proprietà: si parla di elettrone vestito riferendosi ad una quasi-particella (eccitazione in un sistema a molte particelle con proprietà di particella singola). Analogamente accade per i fononi: la perturbazione di carica associata al moto degli ioni agisce polarizzando il gas di elettroni e questo altera a sua volta l'interazione effettiva tra ioni cambiando le proprietà dei fononi quali la loro frequenza. Si introduce allora un meccanismo di interazione tra elettroni: un elettrone polarizza gli ioni e questo effetto agisce su un secondo elettrone, tale interazione può anche essere vista come uno scambio di fononi virtuali tra due elettroni. L'interazione $el - el$ indotta da fononi è basilare nella teoria della superconduttività. I diagrammi di Feynman che schematizzano i processi di interazione $el - ph$ sono presentati nelle figure (1.24), (1.25), (1.26) e (1.27): I processi di Fig (1.24) sono del primo ordine perturbativo, i restanti fanno parte del secondo ordine. È possibile poi andare ad ordini successivi e ottenere "scattering" di fononi da elettroni etc... Il termine di Fig (1.27) può essere

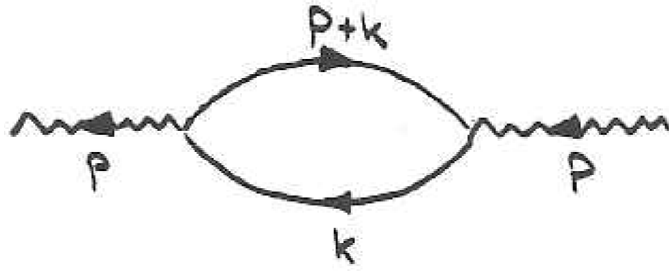


Figura 1.26: variazione delle frequenze fononiche. Un fonone genera una coppia elettrone-lacuna che decade in un fonone: è un tipico processo di polarizzazione del gas di elettroni indotta da fononi.

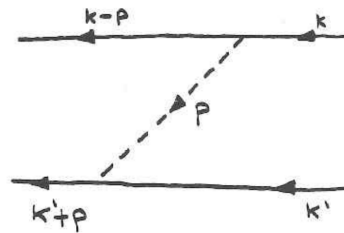


Figura 1.27: interazione elettrone-elettrone indotta da fononi.

posto in evidenza con il metodo delle trasformazioni canoniche applicate ad H_{el-ph} per diagonalizzarlo ([77], p. 421-427), tale termine, è ([38], p. 180):

$$H_{sc} = - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \frac{\mathcal{F}}{\Omega N(0)} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{p}}}{[\epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{p}) - \epsilon(\mathbf{k})]^2 - \hbar^2 \omega_{\mathbf{p}}^2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{p}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{p}}. \quad (1.237)$$

Più correttamente \mathcal{F} e $\omega_{\mathbf{p}}$ dovrebbero essere i valori rinormalizzati provenienti dalla diagonalizzazione ([72], [75]). Si noti che il denominatore può annullarsi ma vale quanto detto in precedenza per la parte principale di ΔE . Il segno - fa vedere che l'interazione è attrattiva quando l'elemento di matrice è positivo: $|\epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{p}) - \epsilon(\mathbf{k})| < \hbar \omega_{\mathbf{p}}$. Tale interazione è $\sim 10^4$ volte inferiore all'energia di Fermi, quindi per farsi sentire il sistema deve trovarsi a temperatura sufficientemente bassa affinché gli altri processi di interazione tra elettroni e fononi, con energie in gioco $\sim 10^{-2}$ l'energia di Fermi, lascino spazio all'interazione superconduttiva.

Accertato che l'elemento di matrice della (1.237) ([38], p. 181-191):

$$w_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{p}} = \frac{\hbar \omega_D}{[\epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{p}) - \epsilon(\mathbf{k})]^2 - \hbar^2 \omega_{\mathbf{p}}^2} \quad (1.238)$$

è negativo per $|\epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{p}) - \epsilon(\mathbf{k})|^2 < (\hbar \omega_{\mathbf{p}})^2$ e comporta così una interazione attrattiva

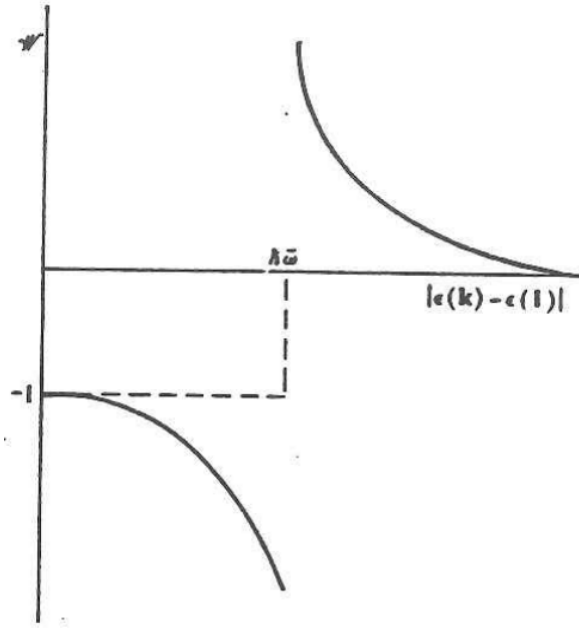


Figura 1.28: forma dell'elemento di matrice di interazione tra elettroni, vedi testo per la descrizione.

(vedi Fig (1.28): ove la curva continua è la rappresentazione della (1.238), quella tratteggiata della (1.239)) il passo successivo per lo sviluppo della teoria della superconduttività fu l'osservazione di Cooper [76] relativa all'instabilità della sfera di Fermi per tale interazione. Cooper dimostra la possibilità che due elettroni aggiunti sulla sfera di Fermi e soggetti ad un potenziale attrattivo, formino uno stato legato. Come tutti gli stati legati anche questo presenta una energia minore della somma delle energie dei suoi costituenti, da cui l'instabilità della sfera di Fermi per l'interazione (1.237) che condensa in uno stato stabile con energia più bassa. Per far vedere l'esistenza di uno stato legato degli elettroni si risolve il problema di Schrödinger per i due elettroni semplificando l'elemento di matrice del potenziale (1.238) con un elemento di matrice significativo in una buccia di spessore $\hbar\omega_D$ sulla superficie di Fermi:

$$w_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{p}} = \begin{cases} -1 & \left\{ \begin{array}{l} E_F < \epsilon(\mathbf{k}) < E_F + \hbar\omega_D \\ E_F < \epsilon(\mathbf{k}-\mathbf{p}) < E_F + \hbar\omega_D \end{array} \right. \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (1.239)$$

di cui il grafico è rappresentato con la linea tratteggiata di Fig (1.28). I dettagli si

trovano in ([3], p. 122-124) e si trova per l'energia della coppia $E = 2E_F - E'$:

$$1 = \frac{1}{2} \mathcal{F} \log \frac{E' - 2\hbar\omega_D}{E'}. \quad (1.240)$$

Nel limite di debole interazione $\mathcal{F} \ll 1$ si trova:

$$E' = -2\hbar\omega_D e^{-\frac{2}{\mathcal{F}}}. \quad (1.241)$$

Quindi:

- i) la instabilità esiste anche per una debole interazione \mathcal{F} purchè sia attrattiva;
- ii) la particolare forma di E fa vedere che E non può essere ottenuto perturbativamente da \mathcal{F} . Questo spiega perchè la teoria microscopica non sia ottenibile in generale dalle convenzionali tecniche perturbative;
- iii) il principio di Pauli è stato introdotto tenendo conto del principio di esclusione tra i due elettroni introdotti e quelli della sfera di Fermi e non tra i due elettroni. Di conseguenza la funzione d'onda degli elettroni è simmetrica nella parte spaziale e antisimmetrica in quella di spin.

Anche se l'interazione $w_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ dipendesse dall'angolo tra \mathbf{k} e \mathbf{k}' si dimostra che esistono ancora stati legati con funzioni d'onda più complesse. La scelta dell'elemento di matrice (1.239) così semplificata rispetto a (1.238), è giustificata dalle seguenti considerazioni:

- i) solo gli elettroni di una buccia di spessore $\sim \hbar\omega_D$ si fanno sentire nell'interazione di coppia, del resto ciò che interessa sono solo gli elettroni di conduzione della superficie di Fermi, responsabili delle proprietà di trasporto;
- ii) l'approssimazione (1.239) è cattiva vicino al polo ma ci si aspetta che i contributi divergenti positivo e negativo dell'elemento di matrice (1.238) si compensino dando qualcosa di simile a (1.239).

Essendo l'energia di legame E' una misura delle energie tipiche che entrano in gioco nell'interazione attrattiva tra i due elettroni, usando il principio di indeterminazione

$\Delta p \Delta x \geq \hbar$ con $\Delta p \sim \frac{E'}{v_F}$ (dove mv_F è il momento di un elettrone) viene $\Delta x \sim \frac{\hbar v_F}{E'}$ che rappresenta la dimensione minima della coppia di Cooper. Poichè $E' \sim kT_c$ viene $\Delta x \sim \frac{\hbar v_F}{kT_c}$ che è la lunghezza di correlazione ξ_0 , a suo tempo introdotta anche da Pippard. ξ_0 è molto più grande della distanza interparticellare tipica, quindi le coppie di Cooper sono altamente correlate tra loro in un superconduttore reale. Poichè le coppie di Cooper sono bosoni si sarebbe tentati di descrivere un superconduttore in termini di un gas di Bose condensato di particelle cariche. Tale interpretazione presenta difficoltà a causa dell'alta sovrapposizione delle coppie che impedisce di trattare il gas come non interagente.

L'estensione del modello di Cooper è la teoria di Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS) [61]: gli elettroni della sfera di Fermi condensano in coppie di Cooper fino al raggiungimento di un punto di equilibrio; tale punto corrisponde alla situazione in cui la sfera di Fermi è talmente modificata che la formazione di una nuova coppia avviene con energia di legame nulla (quindi la coppia è instabile). Per trattare un sistema così complesso la grande intuizione della BCS fu la funzione d'onda BCS che in seconda quantizzazione si scrive:

$$|\psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_M} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle \quad (1.242)$$

dove: $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_M$ indica il primo e l'ultimo degli M k -vettori della banda di conduzione; \uparrow e \downarrow indicano lo stato di spin sù e giù, ora separati dal vettore \mathbf{k} (nel seguito i vettori \mathbf{k} e \mathbf{l} dovranno essere visti come includenti la parte di spin oppure no a seconda del contesto); $|0\rangle$ è lo stato di vuoto: assenza di elettroni ([70], p. 21-25). Si impone poi $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ cosicchè nella forma della (1.242) $|u_{\mathbf{k}}|^2$ è la probabilità che la coppia ($\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$) sia occupato mentre $|v_{\mathbf{k}}|^2$ che non lo sia. Dalla (1.242) viene che $|\psi_{BCS}\rangle$ è la sovrapposizione di funzioni d'onda con diverso numero di particelle: $|\psi_{BCS}\rangle = \sum_N \lambda_N |\psi_N\rangle$. Si può allora determinare il numero medio di particelle \bar{N} (essenzialmente si lavora con un insieme canonico in cui si scambiano coppie di particelle con il bagno circostante) che risulta essere:

$$\bar{N} = \sum_{\mathbf{k}} 2|v_{\mathbf{k}}|^2 \quad (1.243)$$

e il numero di coppie è $\frac{\bar{N}}{2}$. Vale poi:

$$\delta N_{rms} = \overline{(N - \bar{N})^2}^{\frac{1}{2}} = 4 \sum_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{k}}|^2 |v_{\mathbf{k}}|^2 \sim \sqrt{\bar{N}} \quad (1.244)$$

da cui:

$$\frac{\delta N_{rms}}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} \quad (1.245)$$

e ritroviamo la situazione tipica della statistica dei sistemi a molte particelle: all'aumentare del numero delle particelle la fluttuazione assoluta tende a zero, il che significa che ha senso parlare di un numero medio di particelle del sistema. Gli $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$ sono in generale complessi ma per un superconduttore isolato si può prendere $u_{\mathbf{k}}$ reale positiva e scrivere $v_{\mathbf{k}} = e^{i\phi} u_{\mathbf{k}}$ con ϕ arbitraria:

$$|\psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + e^{i\phi} u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle = \sum_N e^{i\phi \frac{N}{2}} \lambda_N |N\rangle. \quad (1.246)$$

Essendo $|N\rangle$ uno stato a $\frac{N}{2}$ coppie e $\lambda_N \in \mathcal{R}$.

Supponiamo ora di voler proiettare $|\psi_{BCS}\rangle$ su uno stato a numero di particelle definito. Questo può essere fatto integrando sulla fase ϕ ed ottengo:

$$|N\rangle \propto \int_0^{2\pi} d\phi e^{-i\phi \frac{N}{2}} |\psi_{BCS}\rangle. \quad (1.247)$$

Questa operazione ha il significato di rendere la fase ϕ completamente arbitraria nella funzione d'onda $|\psi_{BCS}\rangle$. In altre parole possiamo dire che lasciando indeterminata la fase il numero di particelle è completamente definito, viceversa determinando la fase ϕ il numero di particelle è indeterminato, come visto nel calcolo di \bar{N} e δN_{rms} . Questo illustra il principio di indeterminazione:

$$\Delta N \Delta \phi \geq 1 \quad (1.248)$$

che si presenta anche nel caso elettromagnetico: per avere un campo elettrico \mathbf{E} con fase e ampiezza definite devo sovrapporre tanti stati con numero di fotoni variabile. In conclusione, allora, la funzione d'onda macroscopica che descrive un superconduttore è una sovrapposizione coerente di stati a numero di particelle variabile.

Il passo successivo è la determinazione dei coefficienti u e v . Seguendo la teoria

originale BCS tale obiettivo si raggiunge tramite calcolo variazionale. Si prende il seguente hamiltoniano ridotto o di accoppiamento:

$$H_{op} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \quad (1.249)$$

e si suppone che esso contenga il termine decisivo per la superconduttività. Per tenere conto del vincolo di \bar{N} particelle introduco il parametro lagrangiano μ il quale non è altri che il potenziale chimico ovvero l'energia di Fermi E_F . Quindi minimizzo il valore di aspettazione:

$$E_{gs} = \langle \psi_{BCS} | H_{op} - \mu N_{op} | \psi_{BCS} \rangle \quad (1.250)$$

essendo $N_{op} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}\sigma}$ l'operatore numero di particelle. I dettagli sono in ([70], p. 25-30). Definite le seguenti quantità:

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{k}} &\stackrel{def}{=} - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{l}} \\ E_{\mathbf{k}}^2 &\stackrel{def}{=} \Delta_{\mathbf{k}}^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2 \\ \xi_{\mathbf{k}} &\stackrel{def}{=} \epsilon(\mathbf{k}) - \mu. \end{aligned} \quad (1.251)$$

Introdotta il potenziale semplificato:

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} = \begin{cases} -V & \text{se } |\xi_{\mathbf{k}}|, |\xi_{\mathbf{l}}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (1.252)$$

ove V non è la stessa \mathcal{F} trovata da Frölich in cui trascurava il contributo di H_{coul} , nella teoria BCS si pone $V = - \langle -\frac{2|D_{\mathbf{p}}|}{\hbar} \hbar\omega_{\mathbf{p}} + \frac{4\pi e^2}{p^2} \rangle_{ave}$ [61] (ed è questa che dà il criterio teorico per la superconduttività: $V > 0$ ([38], p. 248)). Si trova l'equazione autoconsistente:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}} \frac{\Delta_{\mathbf{l}}}{(\Delta_{\mathbf{l}}^2 + \xi_{\mathbf{l}}^2)^{\frac{1}{2}}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}}. \quad (1.253)$$

Dall'approssimazione (1.252) e da (1.253) viene la condizione:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta & |\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D \\ 0 & |\xi_{\mathbf{k}}| > \hbar\omega_D. \end{cases} \quad (1.254)$$

Si trova, prendendo u , v e Δ reali positivi senza perdere in generalità:

$$\begin{aligned}\Delta &= \frac{\hbar\omega_D}{\sinh\frac{1}{N(0)V}} \\ &\sim \sim 2\hbar\omega_De^{-\frac{1}{N(0)V}} \quad \text{per } N(0)V \ll 1\end{aligned}\quad (1.255)$$

$$u_{\mathbf{k}}^2 = 1 - v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right)$$

Δ rappresenta il "gap" ovvero di quanto spostato è l'energia di uno stato elettronico a causa della formazione delle coppie di Cooper. L'approssimazione $N(0)V \ll 1$ è detta di accoppiamento debole. Tipicamente $N(0)V \leq .3$ e l'approssimazione dà risultati buoni all'1%. I superconduttori per cui vale la seconda delle (1.255) si dicono debolmente accoppiati, gli altri fortemente. In Fig (1.29) è presentato il grafico di $v_{\mathbf{k}}^2$ in funzione dell'energia misurata dal potenziale chimico; per marcare il taglio a $\pm\hbar\omega_D$ il grafico è stato fatto per un superconduttore fortemente accoppiato $N(0)V = .43$. Per confronto, è stata rappresentata anche la funzione di Fermi a $T = T_c$ per lo stato normale ove T_c è dato dalla relazione BCS $\Delta(0) = 1.76k_B T_c$. Si noti come la $v_{\mathbf{k}}^2$ assomigli di più alla funzione di Fermi a $T = T_c$ che non a quella a $T = 0$. Quindi la variazione nel metallo raffreddato da $T = T_c$ a $T = 0$ non può essere descritta in termini di cambiamento del numero di occupazione degli autostati del momento. Alla sovrapposizione disordinata di stati elettronici con fase casuale (che dà la funzione d'onda di un metallo normale a $T = 0$ con una distribuzione dei numeri di occupazione ben tagliata) si rimpiazza una sovrapposizione di stati elettronici con una fissata relazione di fase (che dà luogo alla funzione d'onda del superconduttore con una distribuzione più appiattita). L'energia dello stato fondamentale si trova calcolando (1.250) con i valori di u e v e si trova:

$$U_s(0) - U_n(0) = -\frac{1}{2}N(0)\Delta^2(0) \quad (1.256)$$

questa è l'energia di condensazione che per definizione vale $-\frac{\mu_0}{2}H_c^2(0)$. Poichè $\Delta \propto \omega_D \propto M^{-\frac{1}{2}}$ e $\Delta \propto H_c$ viene $H_c \propto M^{-\frac{1}{2}}$ che è l'effetto isotopico. Tale proporzionalità vale se $N(0)$ e V non cambiano da un isotopo all'altro. In realtà V abbiamo visto dipendere sia dagli elettroni che dai fononi quindi non è costante tra i vari isotopi. Sperimentalmente si determina l'esponente $\frac{1}{2}$ e si è visto che la determinazione è

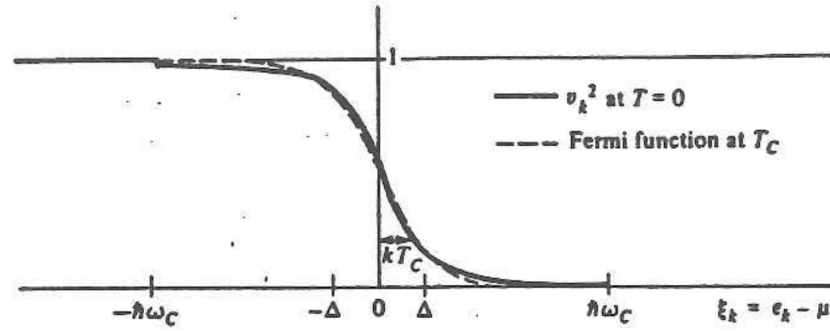


Figura 1.29: grafico della funzione di occupazione v di un superconduttore fortemente accoppiato (linea continua) messa a confronto con la funzione di Fermi per lo stato normale a T_c (linea tratteggiata).

buona per pochi elementi classici (quali piombo) e richiede una dettagliata teoria microscopica che tenga conto della struttura del particolare materiale in esame per altri.

Esiste un metodo più moderno per il trattamento teorico della superconduttività, che permette tra l'altro un naturale passaggio alle temperature finite. Tale metodo sfrutta le trasformazioni di Bogoliubov [78] o di Valatin [79]. Le quasiparticelle ovvero le eccitazioni elementari del superconduttore si chiamano bogoliuboni, hanno proprietà di particelle fermioniche e corrispondono ad una combinazione lineare di stati elettronici (\mathbf{k}, \uparrow) e $(-\mathbf{k}, \downarrow)$. Si parte dall'hamiltoniano (1.249) e si nota che $|\psi_{BCS}\rangle$ è una sovrapposizione coerente di stati a N particelle in cui gli stati di Bloch (\mathbf{k}, \uparrow) , $(-\mathbf{k}, \downarrow)$ possono essere entrambi occupati oppure non occupati. Quindi quantità del tipo $b_{\mathbf{k}} = \langle \psi_{BCS} | c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} | \psi_{BCS} \rangle$ sono non nulle e, dato il grande numero di particelle presenti ci si aspetta la fluttuazione piccola. Questo suggerisce di esprimere il prodotto degli operatori come:

$$\begin{aligned} c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} &= b_{\mathbf{k}} + (c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - b_{\mathbf{k}}) \\ c_{+\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} &= b_{\mathbf{k}}^* + (c_{+\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} - b_{\mathbf{k}}^*) \end{aligned} \quad (1.257)$$

e si sostituisce in (1.249). Poichè ci si aspetta che i termini di fluttuazione tra parentesi siano piccoli si trascurano nello sviluppo i termini bilineari nelle fluttuazioni. Viene l'hamiltoniano modello ([70], p. 30-38; [77], p. 415-416):

$$\begin{cases} H_M = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} (\Delta_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} + \Delta_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - \Delta_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^*) \\ \Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \end{cases} \quad (1.258)$$

essendo $\langle X \rangle = \langle \psi_{BCS} | X | \psi_{BCS} \rangle$. Si applica poi la trasformazione di Bogoliubov:

$$\begin{cases} c_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}}^* \gamma_{\mathbf{k}_0} + v_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}_1}^* \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} = -v_{\mathbf{k}}^* \gamma_{\mathbf{k}_0} + u_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}_1}^* \end{cases} \quad (1.259)$$

ove $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ e $\gamma_{\mathbf{k}}$ sono dei nuovi operatori fermionici definiti appunto dalle (1.259). Si impone agli u e v di soddisfare alle condizioni che diagonalizzino (1.258).

L'hamiltoniano diagonalizzato risulta essere:

$$H_M = \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^*) + \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (\gamma_{\mathbf{k}_0}^{\dagger} \gamma_{\mathbf{k}_0} + \gamma_{\mathbf{k}_1}^{\dagger} \gamma_{\mathbf{k}_1}) \quad (1.260)$$

con $E_{\mathbf{k}}$ dato dalla seconda delle (1.251). La prima somma è una costante, la seconda è un operatore di particella singola che quindi dà lo spettro di energie del sistema (lo stato fondamentale e le sue eccitazioni), ovvero le energie dei bogoliuboni di cui i γ ne sono gli operatori fermionici. Ora $\Delta_{\mathbf{k}}$ ha il significato di un gap che rinormalizza le energie $\epsilon(\mathbf{k})$ elettroniche e dà le energie delle eccitazioni del sistema, ovvero dei bogoliuboni, $E_{\mathbf{k}}$. Sostituendo nella definizione di $\Delta_{\mathbf{k}}$ in (1.258) le (1.259) trovo:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} u_{\mathbf{l}}^* v_{\mathbf{l}} \langle 1 - \gamma_{\mathbf{l}_0}^{\dagger} \gamma_{\mathbf{l}_0} - \gamma_{\mathbf{l}_1}^{\dagger} \gamma_{\mathbf{l}_1} \rangle \quad (1.261)$$

che fa vedere come a $T = 0$ quando non vi sono quasi-particelle eccitate la formula coincida con la definizione della prima delle (1.251). L'estensione a temperature finite si fa ora tenendo conto che:

$$f(E_{\mathbf{k}}) = \langle \gamma_{\mathbf{l}_0}^{\dagger} \gamma_{\mathbf{l}_0} \rangle = \langle \gamma_{\mathbf{l}_1}^{\dagger} \gamma_{\mathbf{l}_1} \rangle \quad (1.262)$$

essendo $f(E_{\mathbf{k}})$ la distribuzione di Fermi delle quasiparticelle di energia $E_{\mathbf{k}}$ e operatori fermionici γ . Utilizzando (1.261) e (1.254) trovo l'equazione autoconsistente per il gap. Si determinano la temperatura critica T_c imponendo che $\Delta(T_c) \rightarrow 0$ e si trova:

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1.764. \quad (1.263)$$

Si può determinare la dipendenza da T del gap e nel limite di debole accoppiamento si trova per $T \sim T_c$:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \sim 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.264)$$

Il potenziale termodinamico si ritrova facendo ricorso alla meccanica statistica:

$$S_s(T) = -2k_B \sum_{\mathbf{k}} [(1 - f_{\mathbf{k}}) \log(1 - f_{\mathbf{k}}) + f_{\mathbf{k}} \log f_{\mathbf{k}}] \quad (1.265)$$

essendo $f_{\mathbf{k}} = f(E_{\mathbf{k}})$. Si trova poi il calore specifico c_s che per $T \rightarrow 0$ può essere scritto come:

$$\frac{c_s}{\gamma T_c} = 1.34 \left(\frac{\Delta(0)}{T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta(0)}{T}} \quad (1.266)$$

ove γ è la costante del calore specifico elettronico del metallo normale. Nel limite $T \rightarrow T_c$ si trova poi la discontinuità alla transizione che vale:

$$\left(\frac{c_s - c_n}{c_n} \right)_{T_c} = 1.43. \quad (1.267)$$

Conosciuto S_s e c_s posso ricavare l'energia interna U_s , l'energia libera F_s da cui ricavo il campo critico $H_c(T)$.

Vediamo ora altre previsioni della teoria microscopica.

Il primo effetto ad essere scoperto nei superconduttori è stato l'annullarsi della resistenza elettrica. La perfetta conducibilità si manifesta in due situazioni ben diverse ([38], p. 213-216; [80], p. 16-17):

- i) un superconduttore semplicemente connesso trasporta corrente benchè la differenza di potenziale tra i punti in cui la corrente viene iniettata ed estratta sia nulla;
- ii) un superconduttore molteplicemente connesso intrappola flusso per quantità discrete nelle intrusioni non superconduttrici e per mantenere tale flusso scorrono correnti senza resistenza.

È difficile dare spiegazione unitaria di queste due geometrie. Il comportamento di un filo superconduttore che trasporta corrente, in un circuito comprendente anche conduttori normali, non coinvolge la quantizzazione del flusso, ed è quindi una situazione piuttosto differente da quella di un anello superconduttore che sia in uno stato di trasporto di corrente, con conseguente quantizzazione del flusso. La stabilità della corrente persistente di un anello superconduttore è in stretta relazione con la quantizzazione del flusso in esso racchiuso; è tale quantizzazione infatti un meccanismo per

eliminare i processi di "scattering" resistivo imponendo barriere addizionali contro piccole variazioni della corrente. Ma se considero un anello molto grande, per esso la quantizzazione del flusso non è importante e se le correnti persistono senza dispendio di energia in tale anello deve esservi un altro meccanismo che interviene a far scorrere in un superconduttore delle correnti senza dispendio di energia, evidentemente questo è lo stesso meccanismo che interviene nel trasporto di corrente da parte di un pezzo di filo superconduttore. Vediamo in tal caso di capire perchè possono esservi stati di trasporto di corrente senza dispendio di energia in un superconduttore. Si è visto da (1.260) che i bogoliuboni hanno uno spettro di eccitazione separato dal loro stato fondamentale da un gap energetico. Vi sono però molti altri tipi di eccitazioni del sistema, in particolare una classe di stati di trasporto di corrente che non presentano gap (ad esempio lo spostamento della sfera di Fermi di un vettore reciproco). Tali eccitazioni del sistema sono collettive in quanto coinvolgono il moto correlato di molti elettroni di condensazione e sono separate dagli stati di bogoliubone da un energy-gap. Per questi due motivi ne viene che l'usuale scattering elettrone-fonone o elettrone-impurezza non è in grado di degradare la corrente trasportata. Tale meccanismo non rende conto però della perfetta conducibilità a T_c (ove sappiamo il gap Δ dei bogoliuboni essere nullo), questo si spiega in un altro modo, con il formalismo dei propagatori di Gor'kov ([38], p. 240-242).

Andiamo ora a considerare un pò di elettrodinamica. La trattazione più semplice è quella della risposta lineare per un campo magnetico statico debole. L'hamiltoniano di perturbazione è ([70], p. 59-68):

$$H_1 = \frac{ie\hbar}{2m} \sum_i (\nabla_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}_i) + \mathbf{A}(\mathbf{x}_i) \cdot \nabla) \quad (1.268)$$

ove la somma è estesa su tutti i portatori di corrente. In seconda quantizzazione viene:

$$H_1 = -\frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma} \quad (1.269)$$

essendo:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{a}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.270)$$

Al fine di evitare problemi relativi alla non invarianza si Gauge della teoria BCS, che parte dall'hamiltoniano ridotto (1.249), si considera solo la risposta ad un campo magnetico trasverso ([38], p. 222). La corrente è data da due contributi \mathbf{J}_1 e \mathbf{J}_2 corrispondenti ai termini in:

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} - \frac{e\mathbf{A}}{m}. \quad (1.271)$$

Si trova l'operatore per la q -esima componente di Fourier di \mathbf{J}_1 e per \mathbf{J}_2 :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1(\mathbf{q}) &= \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \\ \mathbf{J}_2 &= -\frac{ne^2}{m} \mathbf{A}. \end{aligned} \quad (1.272)$$

\mathbf{J}_1 è detta la corrente paramagnetica in quanto tende a cancellare la corrente diamagnetica \mathbf{J}_2 . Si noti che la seconda delle (1.272) è l'equazione di London nella gauge di London. È conveniente introdurre una notazione standard per le componenti di Fourier delle correnti:

$$\mathbf{J}(\mathbf{q}) = -\frac{1}{\mu_0} K(\mathbf{q}, T) \mathbf{a}(\mathbf{q}). \quad (1.273)$$

Cosicché il kernel corrispondente alle (1.272) è:

$$K(\mathbf{q}, T) = \lambda_L^{-2}(0) [1 + \lambda_L^{-2}(0) K_1(\mathbf{q}, T)] \quad (1.274)$$

ove $\lambda_L^2(0) = \frac{m}{ne^2\mu_0}$. Per sistemi isotropi K è funzione solo di $|\mathbf{q}|$ e d'ora in poi considereremo tale caso. L'equazione che associa la corrente al potenziale vettore è nello spazio reale:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = C \int \frac{\mathbf{R}[\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}')] F(R) d\mathbf{r}'}{R^4} \quad (1.275)$$

essendo $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ e $F(R)$ un opportuno kernel. Dalla (1.275) e da (1.273) introdotto $\mathbf{A}(\mathbf{r}') = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \hat{\mathbf{R}}$ si trova la relazione tra $K(\mathbf{q})$ e $F(\mathbf{R})$:

$$K(q) = \frac{4\pi C}{3} \int_0^{+\infty} \left[\frac{3}{qR} \mathbf{j}_1(qR) \right] F(R) dR \quad (1.276)$$

essendo $j_1(x) = x^{-2} \sin x - x^{-1} \cos x$. Si dimostra poi:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} \xrightarrow{\text{lim}} \infty \frac{K(q)}{K(0)} &= \frac{3\pi}{4qL} \\ L &= \frac{1}{F(0)} \int F(R) dR \end{aligned} \quad (1.277)$$

essendo L il range del kernel $F(R)$. Tale relazione è completamente generale e si applica tra \mathbf{J} e \mathbf{E} nello stato normale con $L = l$ e tra \mathbf{J} e \mathbf{A} nello stato superconduttore

con $L \sim \xi_0$. Successivamente si calcola il kernel nei vari limiti utilizzando la risposta lineare:

- i) per lunghezze d'onda infinite ($q = 0$) si trova la dipendenza dalla temperatura della lunghezza di penetrazione nel caso dell'elettrodinamica locale:

$$K(0, T) = \lambda_L^{-2}(T) = \lambda_L^{-2}(0) \left[1 - 2 \int_{\Delta}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \frac{E}{(E^2 - \Delta^2)^{-\frac{1}{2}}} dE \right] \quad (1.278)$$

essendo f la funzione di Fermi e Δ il gap energetico trovato in precedenza. Se $\Delta = 0$ ($T \geq T_c$, stato normale) vale $K(0, T) = 0$ e questo corrisponde all'assenza di effetto Meissner a causa dell'annullarsi della somma di \mathbf{J}_1 e \mathbf{J}_2 . Se $\Delta > 0$ allora $\lambda_L(T)$ è non nulla, come conseguenza dell'effetto Meissner. Per $T \rightarrow 0$ si trova $\lambda_L(T) \rightarrow \lambda_L(0)$ che giustifica quindi la notazione adottata. L'origine fisica di K_1 è legata al fatto che l'eccitazione di una supercorrente, con il conseguente spostamento della sfera di Fermi nello spazio k di un vettore reciproco, comporta che gli stati a più bassa energia che giacciono dalla parte opposta dello spostamento siano più popolati e quindi trasportino una corrente \mathbf{J}_1 nel senso opposto a \mathbf{J}_2 e tendente a cancellarla.

- ii) si calcola $K(q, T)$ a $T = 0$, per semplicità. Si trova:

$$K(q, 0) = \lambda_L^{-2}(0) \left[1 - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2}{E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} d\xi \right]. \quad (1.279)$$

Al crescere di q dal valore nullo, $K(q, 0)$ decresce di una quantità $q^2 \xi_0^2$ dove ξ_0 è definito dalla teoria BCS:

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)}. \quad (1.280)$$

Se $q \xi_0 \gg 1$ si trova invece:

$$K(q, 0) = K(0, 0) \frac{3\pi}{4q \xi_0}. \quad (1.281)$$

Da questa $K(q, 0)$ si ricava completamente la risposta a $T = 0$ ad un campo magnetico esterno. Questa situazione corrisponde all'elettrodinamica non locale in cui \mathbf{J} si determina strettamente da (1.275).

L'effetto di impurezze è di introdurre il libero cammino medio l e di rendere l'elettrodinamica più locale. In particolare se l è sufficientemente piccolo nella scala delle variazioni spaziali di \mathbf{A} è sempre possibile semplificare la risposta alla forma locale del tipo:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_{eff}^2} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (1.282)$$

ove λ_{eff} è determinato da:

$$\frac{\lambda_L(T)}{\lambda_{eff}} = \frac{K(0, T, l)}{K(0, T, \infty)} = \frac{\int_0^\infty dR F(R, T) e^{-\frac{R}{l}}}{\xi_0} \quad (1.283)$$

una conveniente approssimazione è utilizzare l'esponenziale di Pippard $e^{-\frac{R}{\xi_p}}$ ove $\xi_p^{-1} = \xi_0^{-1} + l^{-1}$ e si trova:

$$\lambda_{eff}(l, T) \sim \lambda_L(T) \left(\frac{\xi_0}{\xi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.284)$$

che è anche la formula (1.134) nel limite di lente variazioni spaziali di \mathbf{A} sulla lunghezza ξ .

Fino ad ora nella teoria BCS abbiamo considerato solo materiali puri e omogenei. Per una descrizione più generale che tenga conto anche di materiali non omogenei si utilizza una estensione del metodo di Bogoliubov che essenzialmente utilizza le equazioni autoconsistenti di particella singola di Hartree-Fock per includere gli effetti del potenziale di coppia $\Delta(\mathbf{r})$ ([70], p. 258-261; [3], p. 137-144). Si generalizzano le trasformazioni (1.259) introducendo gli operatori di campo $\Psi(\mathbf{r}\sigma)$:

$$\begin{cases} \Psi(\mathbf{r}\uparrow) = \sum_n [\gamma_{n\uparrow} u_n(\mathbf{r}) - \gamma_{n\downarrow}^\dagger v_n^*(\mathbf{r})] \\ \Psi(\mathbf{r}\downarrow) = \sum_n [\gamma_{n\downarrow} u_n(\mathbf{r}) + \gamma_{n\uparrow}^\dagger v_n^*(\mathbf{r})] \end{cases} \quad (1.285)$$

si introduce l'hamiltoniano di un gas di elettroni soggetto ad un potenziale esterno $U_0(\mathbf{r})$ e ad una interazione attrattiva V scrivendolo negli operatori Ψ :

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1 \\ H_0 &= \int dr \sum_\sigma \Psi^\dagger(\mathbf{r}\sigma) \left[\frac{(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2}{2m} + U_0(\mathbf{r}) - \mu \right] \Psi(\mathbf{r}\sigma) \\ H_1 &= -\frac{V}{2} \int dr \sum_{\alpha\beta} \Psi^\dagger(\mathbf{r}\alpha) \Psi^\dagger(\mathbf{r}\beta) \Psi(\mathbf{r}\beta) \Psi(\mathbf{r}\alpha) \end{aligned} \quad (1.286)$$

ove μ è il potenziale chimico. Si introduce ora il potenziale U e si sostituisce l'interazione a due corpi $V\Psi^\dagger\Psi^\dagger\Psi\Psi$ con una ad un solo corpo introducendo un potenziale mediato

del tipo Hartree-Fock. Si scrive così l'hamiltoniano nella seguente forma:

$$H_{eff} = \int dr \{ \sum_{\sigma} \Psi^+(\mathbf{r}\sigma)[H_0 + U_0(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r}\sigma) + \Delta(\mathbf{r})\Psi^+(\mathbf{r}\uparrow)\Psi^+(\mathbf{r}\downarrow) + \Delta^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}\downarrow)\Psi(\mathbf{r}\uparrow) \}. \quad (1.287)$$

Δ e U sono ora due potenziali di autoconsistenza; si richiede alle (1.285) di diagonalizzare la (1.287) e si trovano le equazioni di Bogoliubov:

$$\begin{aligned} (H_0 + U(\mathbf{r}))u_n(\mathbf{r}) + \Delta(\mathbf{r})v_n(\mathbf{r}) &= E_n u_n(\mathbf{r}) \\ (-H_0^+ + U(\mathbf{r}))v_n(\mathbf{r}) + \Delta^*(\mathbf{r})u_n(\mathbf{r}) &= E_n v_n(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.288)$$

Si determina poi H_{eff} richiedendo che l'energia libera $F = \langle H \rangle - TS$ ove H è l'hamiltoniano di (1.286) e $\langle H \rangle$ è calcolata sugli stati in cui H_{eff} è diagonale, sia stazionaria. Si trova allora:

$$\begin{aligned} U(\mathbf{r}) &= -V \langle \Psi^+(\mathbf{r}\downarrow)\Psi(\mathbf{r}\downarrow) \rangle = -V \sum_n (|u_n|^2 f_n + |v_n|^2 (1 - f_n)) \\ \Delta(\mathbf{r}) &= V \langle \Psi(\mathbf{r}\uparrow)\Psi(\mathbf{r}\downarrow) \rangle = V \sum_n v_n^* u_n (1 - 2f_n) \end{aligned} \quad (1.289)$$

e $f_n = (1 + e^{-\beta E_n})^{-1}$. Queste condizioni assicurano l'autoconsistenza dei potenziali U e Δ .

Anderson [81] considerò in questo contesto il problema di un superconduttore con impurezze non magnetiche in campo nullo ([3], p. 157-159) ottenendo in prima approssimazione; che lo spettro di eccitazione, tutte le proprietà termodinamiche e la densità degli stati alla superficie di Fermi restavano immutati al passaggio dal materiale puro a quello sporco, e questo in accordo con i fatti sperimentali. Con il metodo precedente è possibile inoltre trattare il caso di un campo magnetico debole per calcolare la risposta del superconduttore a tale perturbazione. Ciò che si fa è determinare le correnti diamagnetiche indotte facendo vedere l'esistenza dell'effetto Meissner ([3], p. 160 e seg.). Con questa generalizzazione, infine, il parametro d'ordine che si utilizza non è più la ψ che compare in (1.158) bensì il gap Δ , per altro dimostrati essere equivalenti.

A questo punto si possono ricavare le equazioni GL trattando Δ come una perturbazione ([3], p. 210-227) e riscoprire i fenomeni dedotti da queste (effetto Meissner, quantizzazione del flusso etc...).

Un ulteriore sviluppo della teoria microscopica è rappresentato dall'applicazione del

formalismo delle funzioni di Green o dei propagatori ([38], p. 227-228). I metodi perturbativi, da cui nascono i propagatori, non sono applicabili in superconduttività ma Gor'kov [82] ha introdotto un propagatore anomalo $F(\mathbf{k}, \omega)$ associato alla funzione del gap Δ che permette di scrivere un sistema autoconsistente analogo a (1.288) per il propagatore regolare \mathcal{G} e anomalo F . Dalla conoscenza dei propagatori del materiale specifico, si ricavano poi il gap Δ e la temperatura di transizione T_c .

Capitolo 2

PROPRIETÀ IRREVERSIBILI.

2.1 Fenomeni di irreversibilità nei superconduttori.

Le curve di magnetizzazione di Fig (1.4) e (1.9) sono valide solo per campioni ideali con completa reversibilità. Praticamente difetti strutturali del materiale (indicherò con il nome di superconduttori duri tali materiali) fanno sì che le loro curve di magnetizzazione non siano reversibili. Si è già detto qualcosa di questo comportamento nella sezione (1.1.1), qui voglio solo completare la discussione facendo riferimento ad alcuni modelli che descrivono il comportamento irreversibile dei superconduttori duri.

Le linee di flusso vengono intrappolate nel materiale nei punti di difetto strutturale a causa di una attrazione esercitata da tali punti, che vengono detti di 'pinning', nei confronti delle linee di flusso, ovvero a causa di una depressione dell'energia libera; variazioni locali di ξ , λ o H_c dovuti ad impurezze, effetti di superficie, vuoti e in generale qualsiasi tipo di disomogeneità del superconduttore, causano variazioni locali di f_1 , l'energia libera per unità di lunghezza di una linea di flusso introdotta in (1.204), tale variazione comporta poi una localizzazione preferenziale della linea di flusso rispetto ad altre. Le disomogeneità devono essere in una scala dell'ordine di λ o ξ ($\sim 10^{-8} - 10^{-7}m$), che corrispondono anche alle dimensioni delle

linee di flusso, anzichè su scala atomica dove causerebbero solo scattering elettronico con l'introduzione di un cammino libero medio l . Se il pinning è sufficientemente forte allora la forza agente su una linea di flusso dovuta a gradienti termici, correnti, altre linee di flusso e campi è equilibrata dalla forza di pinning con la conseguente riduzione del moto dei vortici, cosicchè il superconduttore non è dissipativo e si comporta come perfetto superconduttore. Vi è comunque la presenza di un 'flux-creep' termicamente attivato per cui le linee di flusso saltano da un punto di pinning ad un altro, ad un tasso misurabile, dissipando energia. Il moto delle linee di flusso dovuto al flux-creep comporta una fuoriuscita di flusso dal campione e quindi un decadimento temporale del flusso intrappolato dal superconduttore. Se il pinning è debole in confronto alla forza che guida le linee di flusso i vortici innescano dei moti (in particolari condizioni questi possono essere anche stazionari con la presenza di un termine di smorzamento nella velocità relativo alla viscosità della matrice superconduttiva, vedi (1.28) in cui la corrente di trasporto \mathbf{J} sia scritta come $n_s e \mathbf{v}_L$). Tale regime viene detto 'flux-flow' e ad esso è associata una resistenza al moto delle linee di flusso ϱ_f , definita da:

$$\varrho_f = \frac{dE}{dJ} \quad (2.1)$$

essendo E e J rispettivamente il campo elettrico e la densità di corrente nel superconduttore. ϱ_f è chiamata 'flow resistance' e risulta essere comparabile all'analogia resistenza ϱ_n del materiale normale. Poichè nelle applicazioni pratiche interessa evitare di dissipare energia, il flux-flow deve essere evitato e il tasso di flux-creep mantenuto a livelli bassi. Dal flux-flow si comprende il significato del termine viscoso $-\eta \mathbf{v}_L$ di (1.28): questo è dovuto appunto alla resistenza ϱ_f . Si trova con un modello molto semplificato di flux-flow ([21], p. 1114-1115):

$$\varrho_f = \frac{\Phi_0}{\eta} B \quad (2.2)$$

mentre la potenza dissipata per unità di lunghezza del vortice è:

$$w = \eta v_L^2. \quad (2.3)$$

Resta ancora da capire per quale motivo si ha dissipazione a causa del moto dei vortici. Sono stati fatti due approcci a tale problema ([70], p. 162): uno da parte di

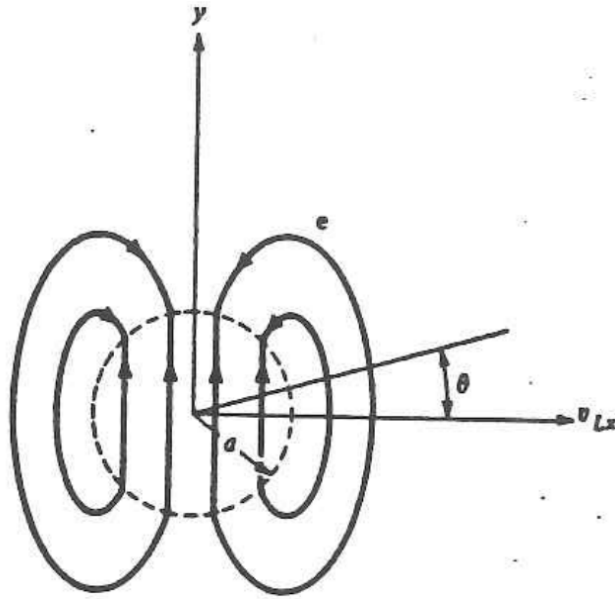


Figura 2.1: campo elettrico locale vicino ad un vortice in movimento. È necessaria una distribuzione di carica sulla superficie del vortice per rendere conto della discontinuità della componente normale del campo. In un modello corretto la discontinuità non vi dovrebbe essere.

Bardeen e Stephen ed uno più rigoroso da Schmit, Caroli e Maki e da Thompson e Hu i quali hanno utilizzato la teoria di Ginzburg Landau dipendente dal tempo (TDGL). Nel modello Bardeen-Stephen ([70], p. 162-166) si studia un vortice guidato nel suo movimento da una corrente di trasporto, si fa l'approssimazione locale del superconduttore e si suppone che le linee di flusso abbiano un core di raggio $\sim \xi$ normale e che la dissipazione avvenga a causa degli ordinari processi resistivi nel core. Si può utilizzare l'elettrodinamica di London fuori del core e le consuete leggi di Ohm entro il core. Si calcola il campo elettrico microscopico \mathbf{e} fuori del core dovuto al movimento del vortice lungo la direzione x che risulta essere:

$$\mathbf{e} = \frac{v_{Lx} \Phi_0}{2\pi r^2} (\cos \vartheta \hat{\boldsymbol{\nu}} - \sin \vartheta \hat{\mathbf{r}}). \quad (2.4)$$

Richiedendo la continuità della componente tangenziale del campo \mathbf{e} si trova entro il core il campo uniforme:

$$\mathbf{e}_{core} = \frac{v_{Lx} \Phi_0}{2\pi a^2} \hat{\mathbf{y}} \quad (2.5)$$

ove $a \sim \xi$ è il raggio del core. Il campo \mathbf{e} è presentato in Fig (2.1). La potenza

dissipata per unità di lunghezza di core vale:

$$w_{core} = \pi a^2 \frac{1}{\varrho_n} e_{core}^2 = \frac{v_{L_x}^2 \Phi_0^2}{4\pi a^2 \varrho_n} \quad (2.6)$$

dovuta al fatto che il core è pressochè normale e ha resistenza ϱ_n . Fuori dal core vi è un campo elettrico non nullo e la dissipazione per unità di lunghezza vale:

$$w_{ext} = \sigma_{1_s} \int_a^{+\infty} \int_0^{2\pi} e^2(r) r dr d\vartheta = \frac{v_{L_x}^2 \Phi_0^2 \sigma_{1_s}}{4\pi a^2}. \quad (2.7)$$

Poichè per la conducibilità $\sigma_s = \sigma_{1_s} + i\sigma_{2_s}$ di un superconduttore si trova vicino a T_c :

$$\sigma_{1_s} = \sigma_n \sim \frac{1}{\varrho_n} \quad (2.8)$$

viene che la potenza dissipata fuori e dentro dal core sono la stessa, vicino a T_c . Lontano da T_c il meccanismo è più complicato. Quindi la dissipazione di energia nel movimento di una linea di flusso è associata alla presenza di un campo elettrico. Si noti che è fondamentale che il vortice sia in moto, se non lo è il campo elettrico è nullo, le correnti di trasporto evitano il vortice, e non vi è dissipazione. In presenza di moto del vortice la densità di corrente normale nel core è la stessa di quella di trasporto quindi la corrente di trasporto fluisce nel core a produrre dissipazione. Se il vortice è per qualche motivo rallentato le due densità di corrente non sono più uguali e questo causa un 'back-flow' ovvero un ritorno della corrente che attraversa il core per cui si ha una corrente di core minore di quella di trasporto.

Un altro approccio alla dissipazione dei vortici è stato dato da Clem che ha fatto vedere come la dissipazione risulti da un flusso irreversibile di entropia trasportata dal vortice.

Dalle (2.6), (2.7), (2.3) e (2.2) si trova per il modello Bardeen-Stephen la resistenza di flusso ϱ_f :

$$\frac{\varrho_f}{\varrho_n} \sim \frac{B}{H_{c2}}. \quad (2.9)$$

Senza entrare nei dettagli della TDGL, che è stata provata rigorosamente per superconduttori con 'gap' nullo ([70], p. 273-275), i lavori di Schmit-Caroli-Maki e Thompson-Hu fecero vedere come la semplificazione nel modello di Bardeen-Stephen

di un core normale fosse troppo azzardata: supercorrenti potevano di fatto attraversare il core. Inoltre ricavarono la resistenza di flux-flow normalizzata $R = \frac{\rho_f}{\rho_n}$ per superconduttori con $k \gg 1$ trovando una curva $R(B)$ con concavità verso l'alto tra $B = 0$ e $B = \mu_0 H_{c2}$ piuttosto che la semplice relazione (2.9). I risultati sperimentali danno questo andamento anche se vi sono difficoltà nell'isolare il comportamento libero da effetti di pinning.

Nella precedente analisi abbiamo trascurato una forza di drift (la forza di Magnus di (1.28)) nella direzione della corrente ([70], p. 170). Gli esperimenti fanno vedere però che l'angolo rispetto alla normale alla corrente con cui il vortice si muove è piccolo e quindi si trascura tale effetto.

Poniamoci ora all'opposto estremo in cui il pinning è sufficientemente forte da contrastare il movimento dei vortici, in tal caso il materiale può sostenere supercorrenti senza perdita e dare origine ad effetti irreversibili. La comprensione di questi effetti è fondata sull'esperimento di Kim ed i suoi collaboratori ([28]; [21], p. 1145-1149) sulla magnetizzazione di un cilindro cavo (vedi Fig (1.14)). Al crescere di H a partire da zero, H' resta nullo fino al punto (1) dove la corrente di schermo, che produce il campo $M = H - H'$, non è più in grado di schermare, quindi collassa e $H = H'$. Tale variazione improvvisa di flusso è detta 'flux-jump'. I flux-jump si ripetono finché si raggiunge una regione in cui H' varia con H : qui la corrente di schermo satura la parete del cilindro senza subire più cadute e non è in grado di schermare completamente il campo H . Si dice che si è raggiunto lo stato critico in cui ogni regione del campione trasporta una corrente critica massima $J_c(B)$ determinata dal campo B nella regione. Lo stato critico può anche essere ottenuto senza flux-jumps, come si vede in Fig (2.2)

Precedentemente a Kim, Bean [25] propose un modello in cui si dà una densità di corrente critica J_c che la struttura di vortici è in grado di sostenere senza perdite. Un campo applicato, di qualsiasi intensità, ha l'effetto di far circolare J_c su uno spessore opportuno del materiale. Lo schermaggio è completo fino ad un campo critico H_{c1} , dopo di che l'ulteriore schermo è dovuto alle correnti che fluiscono nella 'mesh' delle linee di flusso penetrate nel materiale. Tali correnti di schermo di densità J_c penetrano per uno spessore sufficiente a ridurre il campo ad H_{c1} . Con tali ipotesi si ricava

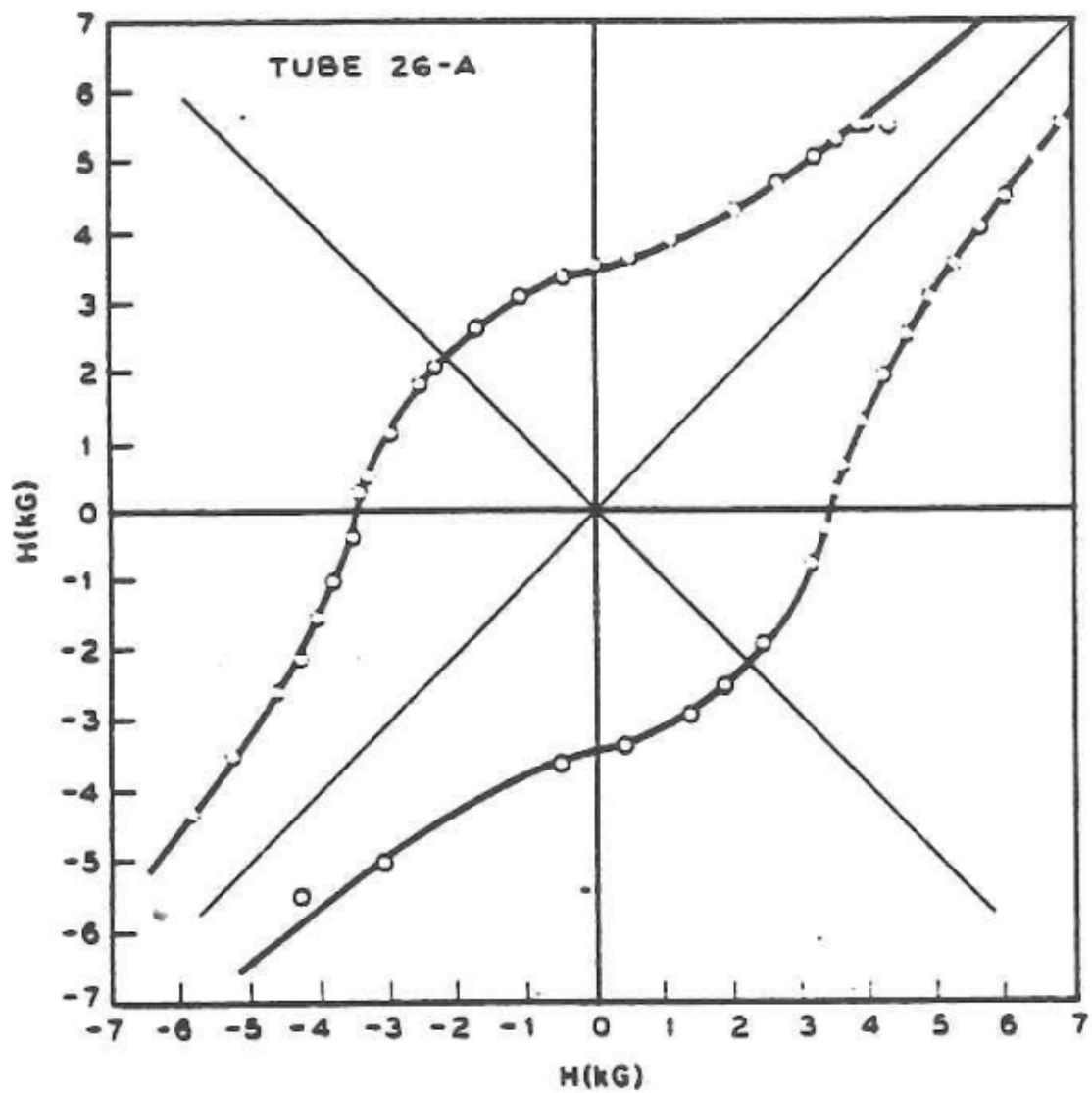


Figura 2.2: magnetizzazione di un tubo ottenuto da polveri di *Nb*.

il campo interno H' e la magnetizzazione M .

Vediamo ora il modello proposto da Kim [26]. Per la maggior parte dei superconduttori la curva dello stato critico $H'(H)$ è formata da due iperboli ed un cerchio, e per la geometria cilindrica di cui abbiamo detto in precedenza viene:

$$\begin{cases} (H' + \frac{1}{\mu_0} B_0)^2 - (H + \frac{1}{\mu_0} B_0)^2 = \mp \frac{2w}{\mu_0} \alpha_c \\ (H' + \frac{1}{\mu_0} B_0)^2 + (H + \frac{1}{\mu_0} B_0)^2 = \frac{2}{\mu_0} (w\alpha_c + \frac{1}{\mu_0} B_0^2) \end{cases} \quad (2.10)$$

essendo w lo spessore della parete del cilindro cavo e B_0 , α due costanti del materiale dipendenti dalla temperatura. Il campo B e la densità di corrente J sono accoppiate dalle seguenti due relazioni:

$$\begin{aligned} \frac{\partial B}{\partial r} &= -J \\ \frac{1}{\mu_0} B(r) &= H + M = H + \int_r^a J[B(r')] dr' \end{aligned} \quad (2.11)$$

per la geometria cilindrica. Ora la seconda delle relazioni (2.10) segue dalla soluzione $J(B)$ che si trova da (2.11) se $\frac{1}{J}$ è lineare in B da cui:

$$J(B + B_0) = \frac{\alpha}{c}. \quad (2.12)$$

In questa geometria $\mathbf{J} \perp \mathbf{B}$ cosicchè nello stato critico, tenendo conto che B_0 è piccolo rispetto a B , si trova:

$$|\mathbf{J} \times \mathbf{B}| = \frac{\alpha_c}{c} \quad (2.13)$$

che fa vedere come la corrente critica sia determinata dalla forza di Lorentz. Si capisce ora il significato di α_c che è quello della forza di pinning che nella sezione (1.1.1) avevamo scritto come f_p .

Nel modello di Bean la corrispondente della (2.12) è:

$$J = \alpha \quad (2.14)$$

cioè J indipendente da B . La variazione dei campi che si ottengono entro un superconduttore sono presentate in Fig (2.3). Sono stati fatti i conti per la distribuzione del campo B al variare di H per una lamina nel modello di Bean e di Kim [84] ottenendo i risultati delle Figg (2.4) e (2.5).

Vediamo ora un altro effetto irreversibile: il flux-creep. A temperatura finita l'energia

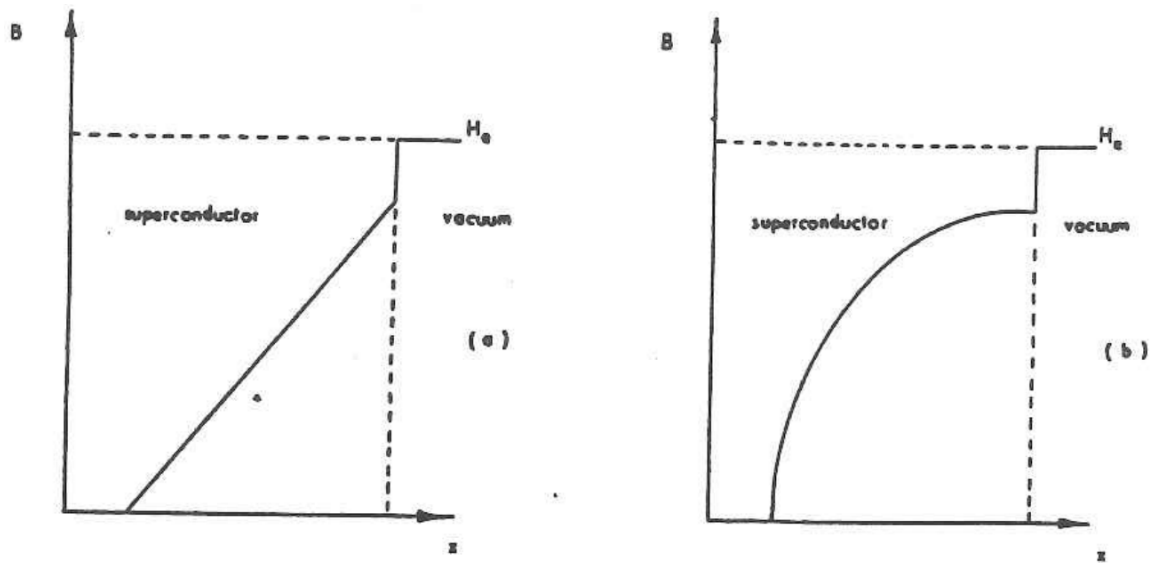


Figura 2.3: variazione dell'induzione magnetica entro un superconduttore secondo i modelli di (a) Bean e (b) Kim.

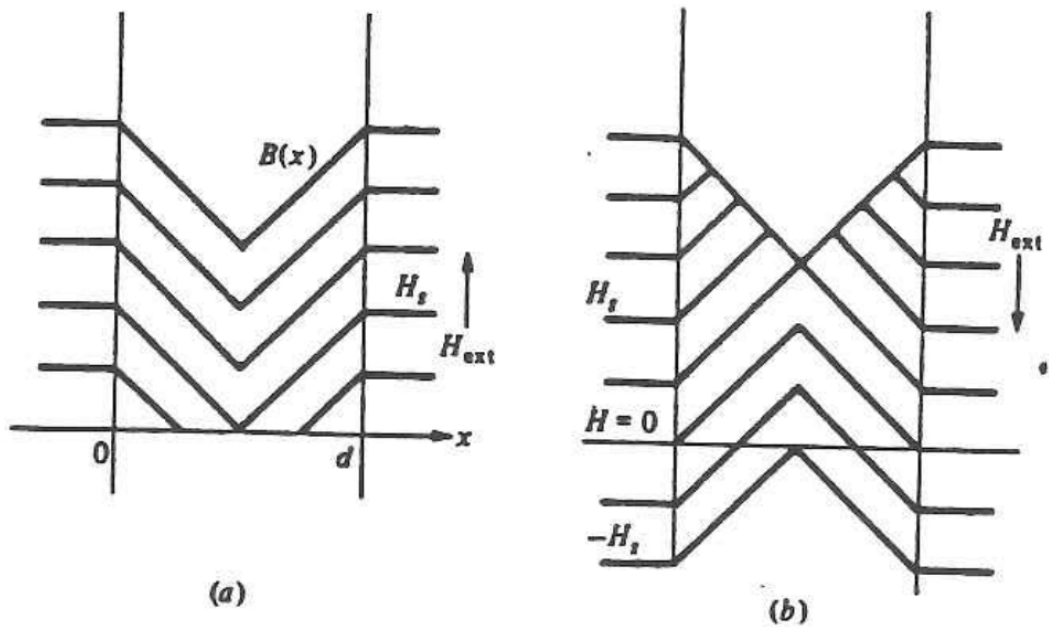


Figura 2.4: variazione di B per una lamina secondo il modello di Bean. Il campo esterno è fatto (a)crescere e (b)decrescere.

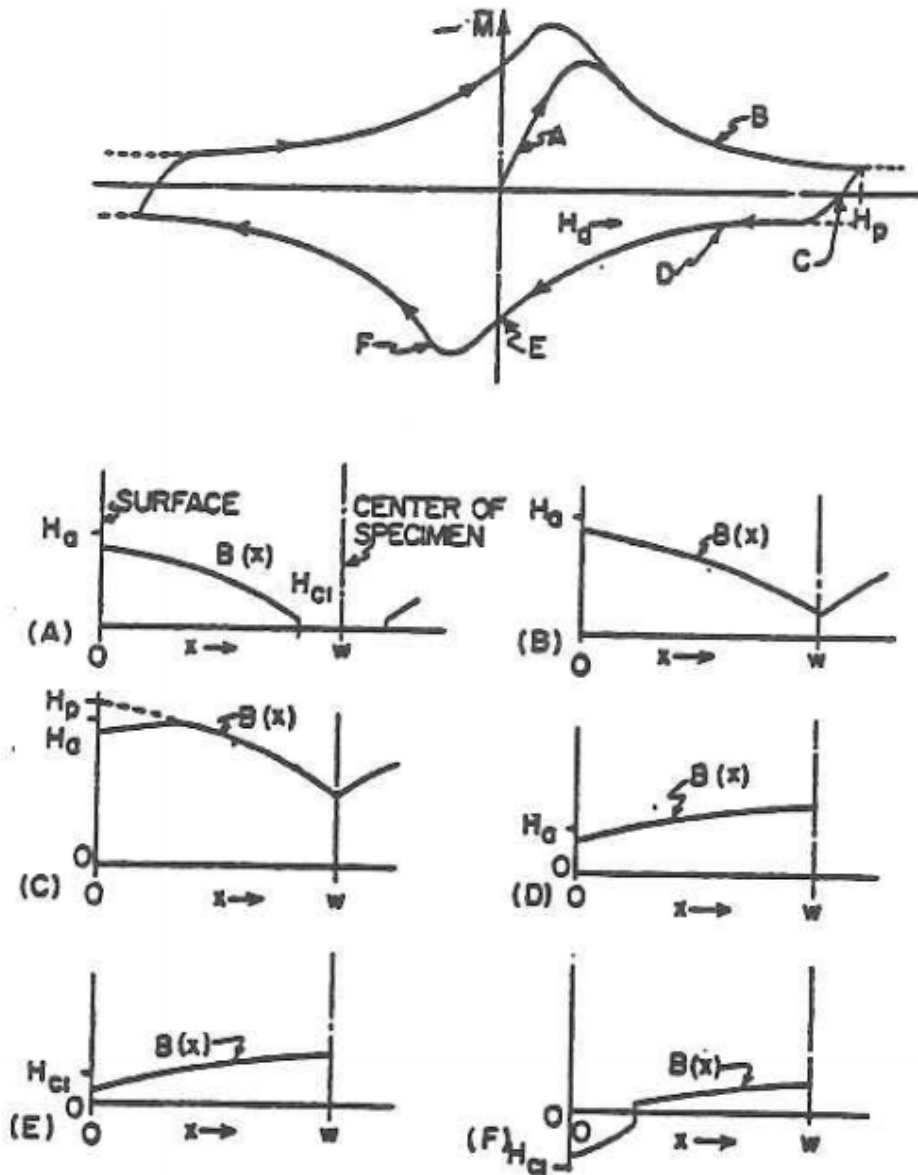


Figura 2.5: grafici dell'induzione magnetica $B(x) = \mu_0(H + M)$ calcolati dal modello di Kim $J(B) = \frac{\alpha}{c(B+B_0)}$ per una lamina di spessore $2w$. Il campo H_p rappresenta il campo raggiunto nella situazione precedente quando H_a era fatto crescere.

termica permette alle linee di flusso di saltare da un punto all'altro, guidate dalla forza associata al gradiente della densità di flusso. Dalla (1.205) si trova che due linee di flusso si respingono quindi la forza del gradiente di concentrazione spinge le linee dove la concentrazione è minore ([21], p. 1150). Il flux-creep si rivela così in due modi ([70], p. 174-182):

- i) comporta una variazione del flusso intrappolato;
- ii) genera piccoli voltaggi resistivi dovuti al movimento dei vortici.

La teoria di Anderson e Kim [27], [83] presenta il flux-creep come dovuto al salto di un fascio (~ 50) di linee di flusso. Questo perché l'interazione tra linee di flusso è repulsiva nel raggio λ ma la distanza tra le linee è tipicamente minore e le linee formano una specie di stato legato che favorisce il movimento collettivo del fascio. Il tasso di variazione del flusso è preso come:

$$R = \omega_0 e^{-\frac{F_0}{k_B T}} \quad (2.15)$$

essendo ω_0 una frequenza caratteristica e F_0 la barriera energetica di attivazione (l'energia con cui il fascio è legato al punto di pinning). Nella presente teoria al posto delle lunghezze ξ , λ e l si prende una distanza tipica L ($\sim 10^{+3} \text{Å}$). In assenza di gradienti di densità di flusso il creep dei fasci non ha alcuna direzione privilegiata: $\nabla F = 0$ cosicché la velocità netta di creep è nulla. Se è presente un gradiente, in tal caso esiste una direzione privilegiata e il tasso di creep nella direzione \hat{n} del gradiente di flusso vale:

$$R = R_+ - R_- = \omega_0 \exp\left(-\frac{F_0 + \Delta_n F}{k_B T}\right) - \omega_0 \exp\left(-\frac{F_0 - \Delta_n F}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

in cui il gradiente di flusso si traduce in un gradiente dell'energia di attivazione calcolato nel punto di pinning del fascio. Il lavoro fatto per muovere un fascio di una distanza L vale $\Delta_n F = \alpha L^4$ essendo α la densità di forza agente su un fascio di area L^2 e lunghezza L . Si trova la velocità di creep:

$$v = 2V_0 \sinh \frac{\alpha l^4}{k_B T} \quad (2.17)$$

ove $V_0 = v_0 e^{-\frac{F_0}{k_B T}}$ e $v_0 \sim \omega_0 L$ è la velocità di creep in assenza di barriere. Una stima dell'energia di attivazione F_0 per un fascio di volume L^3 è:

$$F_0 = \frac{\mu_0}{2} p H_c^2 L^3 \quad (2.18)$$

ove p è la frazione dell'energia di condensazione nel volume L^3 del centro di pinning. Sostituendo i valori di grandezza tipici si giunge alla semplificazione seguente per la velocità v :

$$v = V_0 e^{\frac{\alpha L^4}{k_B T}}. \quad (2.19)$$

A $T = 0$ si ha $v = 0$ da cui l'esponente di (2.19) deve essere negativo. Si definisce il parametro della densità critica di forza a $T = 0$:

$$\alpha_c(0) = \frac{F_0(0)}{L^4}. \quad (2.20)$$

Usando la (2.20) posso eliminare nella (2.19) il parametro L ed ottengo:

$$v = v_0 \exp\left[-\frac{F_0(T) - F_0(0) \frac{\alpha}{\alpha_c}}{k_B T}\right]. \quad (2.21)$$

Definisco un $\alpha_c(T)$ per cui si abbia una velocità v_{min} rilevabile, questa vale, per la (2.21):

$$\frac{\alpha_c(T)}{\alpha_c(0)} = \frac{F_0(T)}{F_0(0)} - \frac{k_B T}{F_0(0)} \log \frac{v_0}{v_{min}}. \quad (2.22)$$

Poichè le lunghezze caratteristiche e H_c tendono ad un valore costante per $T \rightarrow 0$, da (2.18) scrivo: $F_0(T) \sim F_0(0)(1 - \beta t^2)$ ove $t = \frac{T}{T_c}$ e β dell'ordine dell'unità. Viene da (2.22) per $t \ll 1$:

$$\frac{\alpha_c(T)}{\alpha_c(0)} \sim 1 - \beta t^2 - \gamma t \quad (2.23)$$

ove $\gamma \sim 0.1$ per gli ordini di grandezza tipici. Per temperature $t \lesssim 0.1$ domina il termine lineare che deriva dal fattore $k_B T$ dell'esponentiale di attivazione termica ed è quindi associato al tasso di creep. L'ordine di grandezza di grandezza di $\frac{d\alpha_c}{dT}$ ottenuto dalla (2.23) è in ragionevole accordo con i risultati sperimentali. D'altro canto, per temperature più alte ($T \gtrsim 1^\circ K$) domina il termine βt^2 che riflette la forza di pinning e questo in accordo con i risultati sperimentali. Vediamo ora la dipendenza dal tempo del fenomeno di creep. Trascuro la differenza tra B e $\mu_0 H$ (nei pressi dello

stato critico $B \sim \mu_0 H$), considero una geometria unidimensionale in cui \mathbf{B} è preso lungo $\hat{\mathbf{z}}$, ∇B_z e la velocità delle linee di flusso, \mathbf{v} , sono lungo $\hat{\mathbf{x}}$. La conservazione delle linee di flusso comporta:

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -\frac{\partial(Bv)}{\partial x}. \quad (2.24)$$

La velocità è associata al parametro α della densità di forza da (2.21) che scrivo come:

$$v = V_0 e^{\frac{\alpha}{\alpha_1}} \quad (2.25)$$

dove:

$$\alpha_1 = \frac{k_B T \alpha_c(0)}{F_0(0)} \quad (2.26)$$

e da (2.12) viene:

$$\alpha = JB = -B \frac{dH}{dx} \sim -\frac{1}{2\mu_0} \frac{dB^2}{dx}. \quad (2.27)$$

Facendo la derivata temporale di α viene utilizzando la (2.24):

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{B}{\mu_0} \frac{\partial(Bv)}{\partial x} \right]. \quad (2.28)$$

Trascurando le derivate spaziali di B rispetto a quelle di v perchè la dipendenza esponenziale di v dalle derivate di B data dalle (2.25) e (2.27) è dell'ordine di $\frac{\alpha_c(0)}{\alpha_1} \sim 300$ e cioè circa 300 volte più forte della dipendenza diretta di B dalle variabili spaziali, viene:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} \sim \frac{B^2}{\mu_0} V_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{\frac{\alpha}{\alpha_1}} \quad (2.29)$$

per gli stessi motivi di sopra rimpiazzo il prefattore di (2.29) con un valore costante, rispetto alle variazioni spaziali. Integro l'equazione (2.29) ed ho:

$$\alpha = F(x) - \alpha_1 \log t \quad (2.30)$$

F è una funzione di x ma essendo il creep osservabile per $\alpha \sim \alpha_c$ pongo $F(x) \sim \alpha_c$ nella regione di spazio rilevante, da cui:

$$\alpha = \alpha_c - \alpha_1 \log t. \quad (2.31)$$

Per un superconduttore cilindrico cavo $\alpha \sim \frac{B_{in}^2}{2}$ da cui, tenendo conto della stima $\frac{\alpha_1}{\alpha_c} \sim \frac{1}{300}$ viene:

$$B_{in} \sim B_c \left(1 - \frac{\alpha_1}{2\alpha_c} \log t \right) \quad (2.32)$$

essendo B_c il valore di B_{in} nelle condizioni di stato critico. La (2.32) è valida solo per moderate variazioni di B partendo vicini allo stato critico. Tale legge è stata verificata sperimentalmente nei lavori di Kim e collaboratori [26].

La dissipazione di energia associata al creep può portare a conseguenze disastrose nell'equilibrio termodinamico del materiale con conseguente riscaldamento e dissipazione dell'energia magnetica immagazzinata. Si richiede una buona conducibilità termica del materiale e un buon contatto con il bagno refrigerante. Materiali con H_{c2} molto grande hanno in genere il cammino libero medio piccolo e quindi una bassa conducibilità termica per cui occorre un oculata analisi del sistema superconduttore.

2.2 Spin Glass.

Il decadimento logaritmico della magnetizzazione nel tempo dovuto al flux-creep è stato osservato nei superconduttori tradizionali e spiegato con successo in termini di movimento delle linee di flusso termicamente attivato [83], [27]. Il rilassamento della magnetizzazione è di interesse anche per i nuovi materiali in quanto il tipo di rilassamento indica un comportamento di "glass-state" del materiale ([85], p. 2). Uno spin-glass può essere definito come un sistema magnetico costituito da un congelamento casuale degli spin ad una specifica temperatura [86]. I materiali che esibiscono tali proprietà sono in genere delle leghe magnetiche di concentrazione tale che gli atomi magnetici siano sufficientemente lontani cosicchè la struttura non sia quella del metallo puro ma vicini abbastanza in modo che la loro interazione di scambio domini altri tipi di interazione. Il modello di interazione di scambio accettato per tali materiali è quello di Ruderman-Kittel oscillante e che si abbatta come $\frac{1}{r^3}$. È proprio l'oscillazione che dà le proprietà di spin-glass in quanto a causa della laccazione casuale delle impurezze l'interazione di scambio è di segno casuale, cosicchè ne l'ordine ferromagnetico ne quello antiferromagnetico sono energeticamente favoriti. Si dica che in tal caso vi è "frustrazione" riferendosi al fatto che non esiste uno stato ordinato che minimizzi simultaneamente tutte le energie di interazione.

I nuovi superconduttori si presentano come materiali molto disomogenei composti da grani superconduttori (aventi dimensioni dell'ordine delle centinaia di

A) ospitati da una matrice non superconduttrice [87]. La matrice può essere isolante, metallica, semiconduttrice o anche superconduttrice. Tali materiali presentano quindi due transizioni: quella dei grani alla temperatura T_{c_0} e quella della matrice alla temperatura T_c , generalmente più bassa. A temperatura sufficientemente bassa comunque il materiale diviene perfettamente conduttore, purchè la densità di corrente sia sufficientemente piccola. I grani si possono accoppiare attraverso la matrice, in vari modi. Tale accoppiamento può avvenire infatti tra il materiale superconduttore dei soli grani attraverso una matrice non superconduttrice e può essere di prossimità se la matrice è metallica o Josephson se isolante¹. Oppure è possibile un accoppiamento tra grani e il materiale superconduttore che costituisce la matrice, in tal caso il tipo di accoppiamento ed i fenomeni ad esso collegati dipende dalla separazione tra il materiale superconduttore dei grani e della matrice che ancora può essere isolante, semiconduttore o metallico. Comunque, anche in questo caso, ci si riporta facilmente al caso precedente di un accoppiamento tra grani. È poi possibile avere dei casi misti tra le due situazioni in cui intervengono pesantemente le temperature di transizione T_c e T_{c_0} nel determinare transizioni multiple del superconduttore granulare. Nel modello utilizzato per descrivere tali superconduttori ogni grano acquista un gap energetico rispetto alla situazione normale quando è raffreddato sotto T_{c_0} . L'ampiezza di tale gap è fissato dalle caratteristiche del grano ma la sua fase non è fissata, in assenza di accoppiamento con altri grani. Il gap si comporta allora come uno spin a due componenti ("x - y") libero da interazioni con gli altri spin. Si suppone poi $T_c < T_{c_0}$ e sotto T_c la matrice transisce con il conseguente accoppiamento tra i grani. Il debole accoppiamento (di prossimità o Josephson) tra i grani attraverso la matrice agisce, nell'analogo degli spin, come un'interazione ferromagnetica (è favorito cioè l'allineamento delle fasi). Cosicché la transizione più bassa a T_c è una transizione

¹Se considerò due superconduttori S_L e S_R separati da una distanza macroscopica, questi si comportano come indipendenti e così sono anche le loro funzioni d'onda macroscopiche. Nel caso Josephson se riduco la distanza a $\sim 30\text{\AA}$ ho tunnel di quasi-elettroni, riducendo ulteriormente a $\sim 10\text{\AA}$ ho tunnel di bogoliuboni e ci si aspetta che le fasi delle due funzioni d'onda siano ora correlate: il sistema si comporta in qualche modo come un singolo superconduttore. Si parla in tal caso di debole superconduttività a causa del piccolo valore del parametro critico del sistema complessivo. Nel caso di prossimità vi è un metallo tra i due superconduttori per cui le proprietà di superconduttività 'diffondono' nel materiale normale e anche qui abbiamo un effetto di correlazione tra le funzioni d'onda.

verso uno stato caratterizzato da coerenza di fase in cui le fasi dei gap acquistano un ordinamento a lungo range. L'introduzione di un campo magnetico modifica il debole accoppiamento e il suo effetto è di introdurre frustrazione negli accoppiamenti tra grani, per cui alcuni accoppiamenti sono di tipo ferromagnetico e cioè presentano un allineamento di fase, mentre altri presentano un disallineamento di fase. L'esistenza di frustrazione, in questo caso specifico, sta a significare che non è possibile per il sistema ottenere uno stato ordinato delle fasi che minimizzi *simultaneamente tutte* le energie degli accoppiamenti deboli tra i grani. Aumentando il campo la frustrazione aumenta in maniera continua, cosicché a campi sufficientemente alti il superconduttore granulare si comporta come uno spin-glass piuttosto che come un ferromagnete (caratterizzato da allineamento delle fasi).

Vediamo ora la descrizione di un superconduttore granulare: considero un materiale di N grani, detto anche "cluster", in un volume V posti nell'insieme di N punti $\{\mathbf{x}_i\}$ ed aventi il gap complesso $\Delta_i = |\Delta_i|e^{i\phi_i}$. I grani sono debolmente accoppiati e in assenza di campo magnetico l'energia di accoppiamento tra il grano i e quello j è:

$$E_{ij} = -J_{ij} \cos(\phi_i - \phi_j) \quad (2.33)$$

dove J_{ij} dipende dal tipo di accoppiamento: Josephson [88] o di prossimità [89]. L'hamiltoniano di sistema è:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cos(\phi_i - \phi_j). \quad (2.34)$$

Supponiamo vi sia ora un campo magnetico esterno statico $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, l'hamiltoniano è ora:

$$\begin{cases} H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cos(\phi_i - \phi_j - A_{ij}) \\ A_{ij} = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_i^j d\mathbf{l} \cdot \mathbf{A} \end{cases} \quad (2.35)$$

essendo Φ_0 il quanto di flusso e l'integrale è preso lungo il cammino diretto che unisce i centri dei grani i e j . L'equazione (2.35) implica delle approssimazioni:

- i) un eventuale dipendenza da B della costante di accoppiamento è soppressa e J_{ij} viene a dipendere solo da T ;

- ii) la lunghezza di penetrazione del campo \mathbf{B} deve essere grande rispetto alle dimensioni dei grani e alla distanza di separazione dei grani in modo da poter identificare il campo applicato con quello di induzione.

Tale modello presenta molte semplificazioni ma offre delle buone previsioni. La termodinamica si ottiene dalla funzione di ripartizione \mathcal{Z} e dall'energia libera di Helmholtz F :

$$\begin{cases} F = -k_B T \log \mathcal{Z} \\ \mathcal{Z} = \int (\prod_i d\phi_i) \exp(-\frac{H}{k_B T}). \end{cases} \quad (2.36)$$

Si trova così la temperatura $T_c(B)$ alla quale il sistema presenta la transizione. Nel caso di un sistema disordinato in cui i grani sono disposti in posizione casuale nella matrice il comportamento che si trova è il seguente:

- i) a $B = 0$ il sistema si comporta come un ferromagnete disordinato in cui gli spin sono accoppiati magneticamente. In questo caso $A_{ij} = 0$ quindi il sistema minimizza l'energia ($J_{ij} > 0$) realizzando la condizione $\phi_i - \phi_j = 0$ di allineamento delle fasi, non vi è frustrazione.
- ii) per campi sufficientemente alti ($H^* = \frac{\Phi_0}{2S}$ ove Φ_0 è il quanto di flusso e S la proiezione ortogonale al campo dell'area media dei loops superconduttori con fase di spin-glass uniforme: può essere l'area di una singola giunzione o di un loop di giunzioni) si ha un comportamento spin-glass like. In questo caso $A_{ij} \neq 0$ e il sistema non è in grado di minimizzare l'energia allineando le fasi, vi è quindi frustrazione [90]. Lo stato a più bassa energia presenta altri stati di diversi livelli $E_{\{\phi_i\}}(B)$ energeticamente molto vicini ad esso e che competono con esso. Il numero di stati e la vicinanza aumentano all'aumentare dell'ordine N del cluster. Variando B i vari livelli del sistema si intrecciano e ne viene che il sistema salta da una configurazione all'altra per minimizzare l'energia, quindi ciò che ne risulta sono delle brusche variazioni della magnetizzazione:

$$m = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T. \quad (2.37)$$

Tanto più il cluster è grande tanto più le discontinuità di M , quando il sistema segue la traiettoria $E(B)$ dello stato di minima energia, sono vicine al variare

di B . La curva $E(B)$ viene così ad essere formata da molti archi brevi con discontinuità nella derivata ai punti di connessione. Tale descrizione si applica a cluster in equilibrio ma a basse temperature il sistema in genere si trova in uno stato metastabile e per raggiungere lo stato a più bassa energia deve superare una barriera troppo alta rispetto alle energie in gioco a temperature così basse. Il cluster può superare tale barriera solo se è sufficientemente riscaldato. È proprio la metastabilità a produrre un comportamento irreversibile del sistema nonché una diversità della risposta del sistema in relazione al fatto che si trovi in uno stato di equilibrio o metastabile. È importante qui notare che l'irreversibilità non è dovuta a intrappolamento di linee di flusso nei difetti strutturali di superconduttori duri (vedi la sezione (1.2.1)) ma alla presenza di correnti di tunnelling tra i loop superconduttori che permangono anche quando viene a mancare la condizione che li ha generati;

- iii) ottenuto il limite di alti campi un ulteriore aumento del campo non altera le proprietà termodinamiche in quanto la situazione di spin-glass è già stata ottenuta.

È stata data evidenza con il calcolo numerico [87] che la linea $T_c(B)$, nel piano (B, T) , a cui il sistema transisce dallo stato normale verso uno ferromagnetico del punto i) o di spin-glass dei punti ii) e iii) è una funzione monotona decrescente di B che satura ad un valore minimo di spin-glass. Nella "fase ordinata" sotto $T_c(B)$ si devono distinguere due regioni: una a campi bassi che presenta un comportamento ferromagnetico con allineamento di fase e una regione di spin-glass a campi alti in cui le fasi sono congelate con orientazioni casuali.

Nella teoria di campo medio degli spin-glass la scoperta di linee critiche nel piano (B, T) ha dato avvio ad una serie di esperimenti per la ricerca di fenomenologie analoghe nei sistemi reali ([91], p. 823-826). La prima di queste linee è stata la cosiddetta linea AT (de Almeida-Thouless) che si ha per spin-glass del tipo di Ising (spin a due componenti) con una interazione a range infinito e casuale. Sia $B_{AT}(T)$ tale linea, se $B > B_{AT}(T)$ lo stato di equilibrio dello spin-glass è unico (l'ipersuperficie dell'energia libera ha una sola vallata dove il sistema si stabilizza), se $B < B_{AT}(T)$ lo

spin-glass può esistere in molti differenti stati (l'energia libera presenta molti avvallamenti). Nell'ultimo caso la transizione da uno stato all'altro richiede tempi macroscopici e la topologia dell'ipersuperficie dell'energia libera cambia in modo complicato quando il campo B è variato cosicchè ci si aspetta un comportamento irreversibile del sistema ed è plausibile associare alla linea AT il significato di linea di separazione tra le regioni con comportamento reversibile ed irreversibile. Per spin-glass isotropici del tipo di Heisenberg (spin vettoriali) la situazione è più complicata dal fatto che in campo non nullo le componenti longitudinale e trasversa non sono più equivalenti. Gabay e Toulouse predissero che il congelamento delle componenti trasverse avrebbe dovuto avvenire alla cosiddetta linea GT mentre il congelamento delle componenti parallele alla linea AT. Lavori più recenti hanno fatto vedere però che anche le componenti longitudinali seguono la linea GT. In tal caso il significato della linea AT è quello di definire una frontiera (non estremamente marcata) attraverso la quale avviene il passaggio da una regione con debole irreversibilità ad una con forte irreversibilità. Gli esperimenti e le discussioni seguenti si sono concentrati sulla linea AT. Benchè i sistemi sperimentali sono più del tipo Heisenberg che Ising, e quindi la linea GT anzichè la linea AT è quella che ci si aspetta, pochissima evidenza per una linea GT è stata riscontrata. In Fig (2.6) è presentata la linea GT e in Fig (2.7) la linea AT.

In Fig (2.6) la linea continua è il grafico della linea GT per uno spin-glass a range infinito di spin di Heisenberg. La fase a bassa temperatura ha parametro d'ordine q_{\perp} per le componenti di spin-glass trasverse al campo non nullo. Si dimostra che anche le componenti parallele seguono la linea GT. La linea AT è la linea tratteggiata e assume significato come linea di separazione tra due regioni con debole e forte irreversibilità ([91], p. 897).

In Fig (2.7) è presentato il grafico della linea AT per il modello di Sherrington-Kirkpatrick (SK) di spin di Ising con range di interazione infinito per $J_0 = 0$ (essendo J_0 l'interazione, opportunamente mediata, del modello). Alla destra della linea la soluzione SK è corretta mentre alla sinistra la soluzione di Parisi è ritenuta esatta. La soluzione di Parisi rappresenta la struttura a molte vallate nello

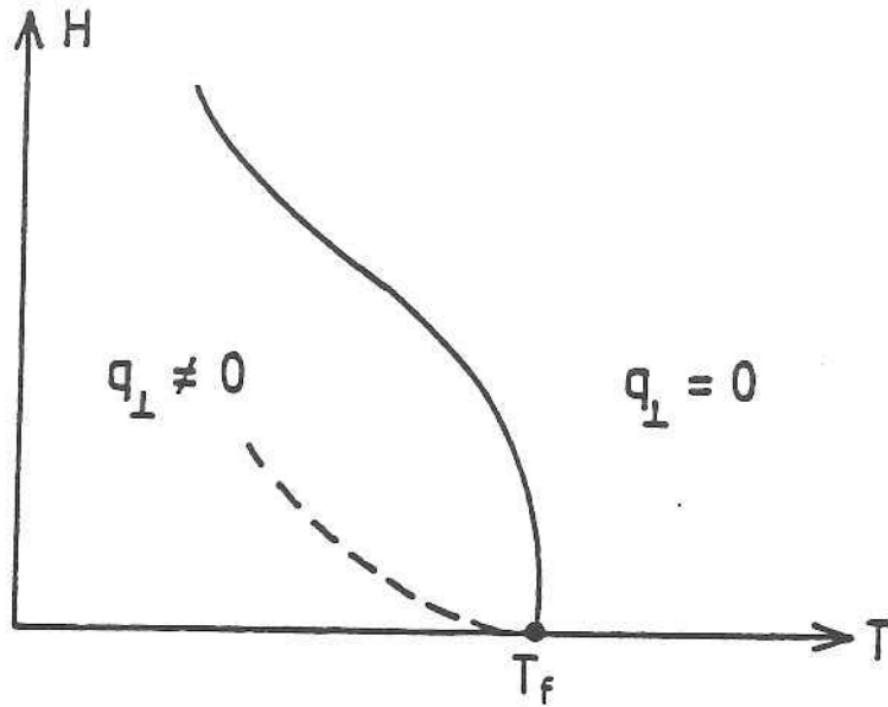


Figura 2.6: linea continua: grafico della linea GT (vedi testo per spiegazione).

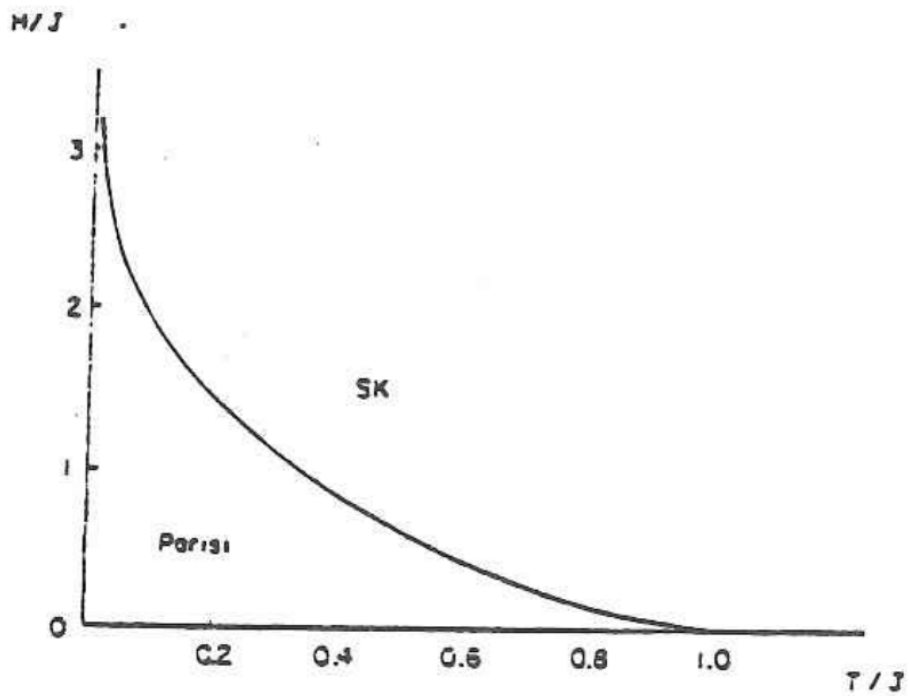


Figura 2.7: grafico della linea AT (vedi testo per spiegazione).

spazio delle fasi e il comportamento non ergodico. La linea AT segnala quindi l'irreversibilità ([91], p. 872).

Analizziamo ora le funzioni di risposta. Queste si trovano dall'energia libera F :

$$\begin{aligned} M &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T \\ \chi_{ac} &= \left(\frac{\partial m}{\partial B} \right)_T \\ \chi_{dc} &= \frac{M}{B}. \end{aligned} \tag{2.38}$$

La definizione di χ_{dc} è quella di una proprietà di equilibrio mentre l'altra no. Per misurare χ_{ac} si sovrappone un campo continuo B ad un campo oscillante di debole ampiezza in maniera tale che la frequenza sia più grande del tasso di rilassamento del cluster. In tal caso si misura una proprietà di non equilibrio. Tipicamente $\chi_{ac} > \chi_{dc}$ e χ_{ac} cresce in valore assoluto al crescere della frequenza. Ad alte temperature l'intrappolamento negli stati metastabili diventa più debole quindi le cause di irreversibilità vengono attenuate e così la differenza tra χ_{ac} e χ_{dc} .

Se il cluster è raffreddato lentamente si posiziona nello stato di equilibrio che gli compete. Raffreddando in campo nullo (ZFC) e accendendo poi il campo il sistema viene a trovarsi in uno stato di non equilibrio metastabile in quanto non ha avuto il tempo di equilibrarsi nella situazione con campo acceso. Analogamente raffreddando in campo (FC) e poi spegnendo il campo il sistema si trova in uno stato metastabile in cui ha intrappolato del flusso. In entrambi i casi il sistema decade verso lo stato di equilibrio. Vediamo ora alcuni dettagli della magnetizzazione M ottenuta con i processi ZFC e FC per uno spin-glass ([91], p. 819-821). M_{ZFC} presenta un lento decadimento con il tempo t tipicamente del tipo $T \log t$ e simile al decadimento di M_{FC} . M_{FC} presenta un decadimento piuttosto debole tanto che alcuni autori hanno interpretato M_{FC} come una vera magnetizzazione di equilibrio degli spin-glass. Mentre variando la temperatura ad un campo fissato comporta solo piccoli effetti di irreversibilità, il viceversa dà pronunciati effetti di irreversibilità, tanto più quanto è bassa la temperatura. In particolare ciclando il campo si osservano effetti di isteresi simili a quelli riscontrati nei ferromagneti con ampie variazioni nella curva dipendenti dalla storia magnetica del campione. Particolarmente complicato è il comportamento

dove spin-glass e ferromagnetismo competono (ad esempio per campi troppo piccoli). Vediamo ora i vari modelli dedotti dai dati sperimentali del decadimento di M_{FC} :

i) decadimento logaritmico:

$$M_{FC}(t) - M_{eq} = (M_0 - M_{eq})[1 - k \log \frac{t}{t_0}] \quad (t \geq t_0 \geq 0) \quad (2.39)$$

ove M_{eq} è la magnetizzazione di equilibrio, M_0 la magnetizzazione a $t = t_0$ e k una costante. Questo modello ha la stessa fisica del flux-creep termicamente attivato di Anderson (2.32). Da k si deduce l'energia di attivazione E_a del processo di decadimento, ovvero l'analogo del modello di Anderson dell'energia di pinning $F_0(0)$:

$$-\frac{d(M_{FC} - M_{eq})}{d \log t} = k(M_0 - M_{eq}) = \frac{k_B T}{E_p}(M_0 - M_{eq}). \quad (2.40)$$

In realtà questa è solo una energia media di attivazione in quanto ci si aspetta che tali energie abbiano una dispersione molto grande dei valori dell'ordine dell'accoppiamento intergranulare J fino a valori molto piccoli (vedi anche il commento alla (2.51)).

ii) misure di decadimento di M per $Eu_{0.4}Sr_{0.6}S$ su due decenni di tempo fanno vedere che (2.39) non è una descrizione valida sull'intervallo di tempo studiato piuttosto i dati sono consistenti con la legge di potenza:

$$M_{FC}(t) - M_{eq} = (M_0 - M_{eq})\left[\frac{t}{t_0}\right]^{-a(T,B)} \quad (t \geq t_0 > 0). \quad (2.41)$$

Per temperature non troppo vicine alla temperatura di "freezing" T_f l'esponente $a(T, B)$ è proporzionale alla temperatura T e piccolo cosicché per tempi sufficientemente piccoli posso espandere in serie la (2.41) e trovo:

$$t^{-a(T,B)} = e^{-a(T,B) \log t} \sim 1 - a(T, B) \log t \quad (2.42)$$

che è il decadimento del punto i) relativo ai processi termicamente attivati. La legge di potenza è una buona approssimazione finché $T \ll T_f$, vicino a T_f il decadimento è veloce, specialmente in campi alti e la legge di decadimento

diventa esponenziale (vedi iii)). Tali deviazioni sussistono nelle condizioni di campi moderati ($B > 40G$) nel range $T > .8T_f$ per intervalli di tempo che vanno oltre la 3^a decade [92]. Vediamo ora di ricavare l'energia di attivazione del processo. Sia:

$$x = \frac{M_{FC}(t) - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} \quad (2.43)$$

la (2.41) viene:

$$\log x = -a \log \frac{t}{t_0}. \quad (2.44)$$

Sia:

$$y = 1 - x = \frac{M_0 - M_{FC}(t)}{M_0 - M_{eq}} \quad (2.45)$$

nel caso in cui $y \ll 1$ ovvero M_{FC} è molto vicina alla magnetizzazione iniziale M_0 relativamente alla magnetizzazione di equilibrio allora la (2.43) viene:

$$1 - y \sim -a \log \frac{t}{t_0} \quad (2.46)$$

e quindi ritrovo la legge logaritmica per cui sappiamo l'energia di attivazione essere:

$$\frac{d}{d \log t} [M_0 - M(t)] = -a [M_0 - M_{eq}] = -\frac{k_B T}{E_a} [M_0 - M_{eq}]. \quad (2.47)$$

Infine l'ambito da cui proviene la (2.41) è quello delle simulazioni di Monte Carlo di spin-glass da cui fu dedotta.

- iii) lavori più accurati su *Ag* con 2.6% di *Mn* hanno fatto vedere che una legge del tipo:

$$M_{FC}(t) - M_{eq} = (M_0 - M_{eq}) e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (t \geq t_0 = 0) \quad (2.48)$$

seguiva bene i dati sperimentali. Il fattore β è dell'ordine di $\frac{1}{3}$ per T non troppo vicino a T_f e più piccolo per $T \rightarrow T_f$. È stato puntualizzato che la (2.48) rifletteva solo una influenza del processo di "aging" dello spin-glass dipendente dal tempo in cui il campione è stato tenuto con campo acceso sotto T_f prima di spegnere il campo [94]. In questo modello gli eventi di rilassamento del sistema non avvengono in parallelo come nel modello di flux-creep. Piuttosto accadono in sequenza: alcuni eventi possono accadere solo dopo altri. Questo comporta

dei processi di rilassamento in cui il decadimento della magnetizzazione è del tipo (2.43) [93], [96]. Anche qui come al punto ii) si ricava l'energia di attivazione E_a dal coefficiente β . Con le definizioni (2.43) e (2.45) viene, nel limite in cui $M_{FC}(t)$ è vicina a M_0 relativamente a M_{eq} , con una doppia approssimazione $1 - y \sim -\beta \log \frac{t}{\tau}$ da cui:

$$\frac{d}{d \log t} [M_0 - M_{FC}(t)] = -\beta [M_0 - M_{eq}] = -\frac{k_B T}{E_a} [M_0 - M_{eq}]. \quad (2.49)$$

iv) è stato trovato in seguito che il decadimento della magnetizzazione poteva essere espresso sovrapponendo un decadimento logaritmico ed uno esponenziale che teneva conto del processo di aging [94], ([95], p. 420):

$$M_{FC}(t) - M_{eq} = (M_0 - M_{eq}) - k \log \frac{t}{t_0} + \exp[-(\frac{t-t_0}{\tau})^\beta] \quad (t \geq t_0 > 0). \quad (2.50)$$

v) studi effettuati su scale di tempo molto lunghe hanno fatto vedere che a campi piccoli il decadimento aveva la forma di prodotto di (2.41) e (2.48) ([95], p. 420):

$$M_{FC}(t) - M_{eq} = (M_0 - M_{eq}) [\frac{t}{t_0}]^{-a(T,B)} \exp[-(\frac{t-t_0}{\tau})^\beta] \quad (t \geq t_0 > 0). \quad (2.51)$$

Per concludere con gli spin-glass resta da dire qualcosa sui tempi caratteristici di rilassamento. In [90] si trova una stima per i tassi di rilassamento del tipo:

$$w = w_0 \exp \frac{-\Delta E}{k_B T} \quad (2.52)$$

ΔE è una energia di barriera e w_0 una frequenza. ΔE è tipicamente dell'ordine dell'energia di accoppiamento tra i grani J con una grande variazione fino a valori molto piccoli. Per la giunzione con effetto tunnel una frequenza ragionevole è $w_0 \sim eI_c \frac{R}{\hbar}$ dove I_c è la corrente critica della giunzione, R la resistenza nello stato normale. Tipicamente $w_0 \sim 10^m$ con $m \sim 10 - 12$. Ciò che ci si aspetta è una distribuzione di tassi di rilassamento che va da $100GHz$ a $1Hz$ alle basse temperature.

Capitolo 3

FILM SUPERCONDUTTORI: PROPRIETÀ FONDAMENTALI.

Si è già avuto modo di trattare della geometria disomogenea (superconduttore semiinfinito) per dedurre la lunghezza di penetrazione dei campi. Per tali geometrie bisogna tenere conto degli effetti di superficie che modificano sostanzialmente il parametro d'ordine nei pressi della superficie (effetto di prossimità, Josephson). Per la descrizione di tali strutture occorre una teoria che tenga conto della dipendenza spaziale delle proprietà superconduttive. La teoria di Ginzburg-Landau (GL) e le sue estensioni, fanno questo, ma la sua validità è ristretta alle immediate vicinanze di una transizione del secondo ordine. Anche la teoria non locale di Pippard è adeguata al nostro scopo, ed inoltre non è legata ad un ristretto intervallo di temperature come accade per la GL. Dalla teoria BCS si ricava poi una descrizione non locale analoga a quella di Pippard. Il fatto che la GL sia locale non comporta una restrizione ai superconduttori del II tipo in quanto, sufficientemente vicino alla temperatura di transizione, le modificazioni di Pippard non servono, come si verifica sperimentalmente. In questa regione il kernel di London, e quindi l'approssimazione locale, sono in buon accordo con gli esperimenti ([97], p. 23-24). Del resto le equazioni GL sono state ricavate dalla teoria microscopica presentando una descrizione unificata, nel loro range di validità dei due tipi di superconduttività.

La lunghezza di coerenza ξ che misura la correlazione degli elettroni nello stato fon-

damentale dà un indice delle dimensioni sotto le quali il campione modifica il suo comportamento superconduttivo di 'bulk'. Da qui l'interesse per la ricerca su film superconduttori per cui lo spessore d risulta essere $d \ll \xi$ e detti film sottili. Tali film ([97], p. 362) presentano una temperatura di transizione leggermente diversa da quella del materiale in bulk, effetto Meissner e correnti persistenti per anelli di film sottile. La superconduttività nei film sottili viene ad essere facilitata rispetto al materiale in bulk: la temperatura di transizione di film di Ga è accresciuta rispetto al valore di bulk; alcuni materiali sono superconduttori solo in forma di film.

La transizione per un film sottile può essere studiata esplicitamente ([97], p. 363-366) e si trova una dipendenza del 'gap' Δ dallo spessore del film del tipo oscillante che si smorza sul valore del gap Δ_∞ corrispondente al bulk del materiale. Un'altra proprietà interessante dei film sottili è il campo critico, nella geometria con il campo applicato parallelamente al film, molto più alto di quello del materiale in bulk (e quindi anche correnti critiche molto più alte). Questo perchè è possibile che il film sia completamente penetrato dal campo ma sia ancora superconduttore e come risultato ne viene un campo applicato molto alto prima che il bilancio di energia libera sia in favore della fase normale. Tale effetto fu notato per la prima volta dai fratelli London. In tempi più recenti Toxen e Hauser hanno ricavato il campo critico di un film sottile tenendo conto, in maniera approssimata, della penetrazione di campo associata alla presenza di coppie di Cooper di dimensione non nulla (correzione di Pippard). Tale correzione è importante essendo lo spessore del film piccolo in confronto alla lunghezza di Pippard. I risultati di questi conti sono in buon accordo con i dati sperimentali. I risultati ottenuti da Toxen e Hauser coinvolgono semplificazioni della teoria non lineare GL; di più interesse è l'applicazione completa di tale teoria al fine di dare previsioni accurate sulla transizione dei film sottili, essendo infatti la teoria GL non lineare non è possibile in maniera semplice risalire alla termodinamica della transizione dalla sola conoscenza dell'effetto Meissner per campi deboli. Ciò che si fa è risolvere le equazioni non lineari numericamente per diverse condizioni esterne e dello spessore del film. La più interessante conseguenza di tali soluzioni (di cui si dirà qualcosa più avanti) è che la transizione diviene del secondo ordine per film di spessore $d < \sqrt{5}\lambda$. Per tali film la funzione GL ψ si avvicina a zero all'avvicinarsi del campo applicato al campo critico

del film (vedi Fig (3.3)); essendo il gap Δ proporzionale a tale funzione, quest'ultima determina la termodinamica della transizione che viene così ad essere del II ordine. Tale previsione è stata ben verificata da misure di Δ attraverso l'effetto tunnel.

Il comportamento di un film sottile soggetto ad un campo magnetico dipende fortemente dalla direzione del film, come si vedrà in seguito. Per campi ortogonali al film la penetrazione del campo avviene come una matrice di vortici di Abrikosov. Tinkham ha sviluppato per questa situazione delle previsioni teoriche utilizzando la teoria GLAG ed ottenendo un buon accordo con i risultati sperimentali. Nel seguito sarà accennato all'ordine della transizione per la geometria ortogonale.

La teoria GL predice anche che il passaggio di fase per la transizione di secondo ordine di un film è inibito se questo trasporta una supercorrente: in altre parole se diversi campi magnetici sono applicati alle due facce del film. Douglass ha dato i risultati teorici nel caso di campo nullo da un lato e non nullo dall'altro. In tal caso la variazione dell'energy-gap Δ in funzione del campo applicato è minore, in particolare Δ non si annulla quando il campo applicato raggiunge il campo critico. Questo non sembra sia ancora stato verificato sperimentalmente.

La possibilità di applicare la teoria GL ai film sottili, e quindi di pensare in termini di un energy-gap $\Delta(\mathbf{r})$ locale, discende dal fatto che il gap generalizzato di Gor'kov $\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')^1$ presenta un range uguale a quello dell'interazione elettrone-elettrone e quindi minore della lunghezza di correlazione e dello spessore del film. Questo permette di usare $\Delta(\mathbf{r})$ al luogo di $\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Alcuni effetti, quali ad esempio la risonanza del gap Δ in funzione dello spessore del film, non sono ottenibili in questo contesto. Più complessa e meno soddisfacente è la situazione ove la GL non è applicabile.

Infine è di interesse, sia nelle applicazioni che nella ricerca lo studio di film di varia natura (isolanti, metallici e superconduttori) accostati.

Vediamo ora di analizzare in dettaglio la superconduttività utilizzando le equazioni GL² con le loro opportune condizioni al contorno. Questo ci porterà poi ai risultati sui film sottili. Si è già detto che in presenza di superfici il campo critico di

¹Tale gap $\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ è la trasformata di Fourier di $\Delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$. quando vi sono anche dei campi magnetici presenti e ha lo scopo di tenere conto della diversa interazione del campo sui due elettroni delle coppie di Cooper.

²Quindi tutti i risultati ottenuti sono validi entro i limiti di validità della teoria GL.

nucleazione a cui la superconduttività appare è $H_{c3} > H_{c2}$. La superconduttività, inoltre, inizia a manifestarsi sulla superficie del campione ([1], p. 80-109). Le equazioni GL devono essere corredate da una opportuna condizione al contorno per la funzione ψ , la condizione qui considerata è quella relativa alla separazione superconduttore-isolante, che può essere così posta:

$$\begin{aligned} \{(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})\psi(\mathbf{x})\} \cdot \hat{n} = 0 & \quad \mathbf{x} \in \partial(S) \\ \hat{n} \perp \partial(S) & \end{aligned} \quad (3.1)$$

ove $\partial(S)$ indica la superficie del superconduttore. Tale condizione implica che il raggio di curvatura della superficie sia $\gg \xi(T)$ (si vede bene nella gauge di London dove $\mathbf{A} \cdot \hat{n} = 0$ sulla superficie) e tale criterio è una richiesta generale per la validità delle GL ovvero la variazione dei campi non deve essere troppo rapida spazialmente ($\gg \xi(T)$). Gor'kov [64] fece vedere che la GL è derivabile nel caso limite della teoria microscopica riformulata in termini delle funzioni di Green per tenere conto delle disomogeneità spaziali. Le condizioni di validità della GL divennero proprio quelle per la temperatura vicina alla transizione e variazioni spaziali dei campi ψ e \mathbf{A} non troppo rapida. In questo schema ψ delle GL viene ad essere proporzionale alla densità spettrale delle eccitazioni $\Delta(\mathbf{r})$. L'estensione di Gor'kov è indicata con la sigla GLAG, di cui si è già detto). La geometria che si considera è quella unidimensionale in cui S si trova nel semispazio $x > 0$ e in $x < 0$ vi è un isolante. Sufficientemente vicino alla transizione il termine in β delle GL può essere trascurato rispetto a quello in α essendo il parametro d'ordine ψ piccolo. Si ottiene per la prima equazione GL:

$$\frac{1}{4m} \{-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A}\}^2 \psi + \alpha\psi = 0. \quad (3.2)$$

Dalla seconda si vede che le correnti di schermo sono dell'ordine di $|\psi|^2$ che danno quindi un contributo trascurabile in prima approssimazione e posso identificare \mathbf{A} con il potenziale vettore del campo applicato \mathbf{H} :

$$\mu_0 \mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (3.3)$$

Consideriamo ora la nucleazione nel bulk del materiale; posto:

$$\begin{cases} \psi = e^{ik_y y} e^{ik_z z} f(x) \\ \mathbf{A} = (0, \mu_0 H x, 0) \end{cases} \quad (3.4)$$

si risolve la II come una equazione agli autovalori trovando il campo di più alta nucleazione:

$$H_{c_2} = \frac{1}{\mu_0} \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)} = \mu_0 \frac{4\pi\lambda^2 H_c^2}{\Psi_0} = \sqrt{2}kH_c \quad (3.5)$$

ove H_c è definito dalla (1.156) e dato dalla (1.176).

Come si sa il valore $k = 1/\sqrt{2}$ separa i materiali del II tipo ($H_{c_2} > H_c$ che hanno una transizione del II ordine in cui il parametro d'ordine ψ cresce continuamente dal valore nullo) da quelli del I ($H_{c_2} < H_c$ che hanno una transizione del I ordine. Dato il significato del campo H_{c_2} come campo di prima nucleazione questa situazione si interpreta con il fatto che il materiale super-raffredda restando normale anche sotto H_c fino al raggiungimento di H_{c_2} dove la fase normale è strettamente instabile e il materiale salta in modo discontinuo e irreversibile al valore finito del parametro d'ordine che gli compete. Praticamente poi la presenza di difetti e le instabilità sperimentali limitano di molto il limite di super-raffreddamento H_{c_2}). Utilizzando poi la condizione al contorno (3.1) si indaga la nucleazione alla superficie del materiale distinguendo due situazioni:

(a) $\mathbf{H} \perp \partial(S)$

si prende $\psi(x, y, z) = \psi(x, y) \cos k_z z$ che soddisfa ad (3.1) ed è la soluzione più generale di (3.2), risolvendo ancora una equazione agli autovalori si trova il campo di nucleazione:

$$\begin{cases} H_{\perp} = H_{c_2} \\ \psi = e^{ik_y y} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\xi(T)}} \quad x_0 = \frac{\hbar k_y}{2eH} \end{cases} \quad (3.6)$$

il valore di k_y si trova sostituendo (3.6) in (3.2) e si trova $k_y = 1/\xi_0$.

(b) $\mathbf{H} \parallel \partial(S)$

la soluzione più generale di (3.2) è la $\psi = e^{ik_y y} e^{ik_z z} f(x)$. Si prende $k_z = 0$ perchè questa è la soluzione che minimizza l'autovalore dell'equazione agli autovalori che si ottiene da (3.2). Si trova così una equazione agli autovalori per f con

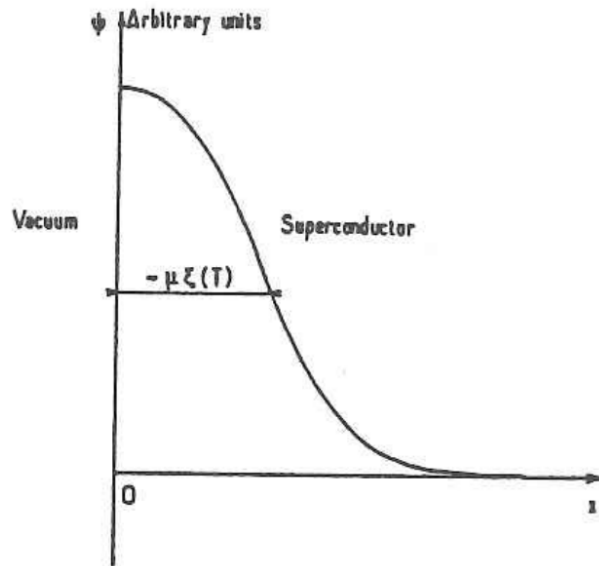


Figura 3.1: andamento del parametro d'ordine ψ avente un 'range' dell'ordine di $\sim \xi$.

una condizione sulla superficie che risulta dà:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{\parallel} \stackrel{def}{=} H_{c3} = 1.695 \frac{\hbar}{2e\xi^2(T)} = 1.695 H_{c2} = 1.695 \sqrt{2} k H_c \\ \psi = e^{iy/\xi(T)} e^{\zeta^2(x)/2} \int_0^{\infty} u^{-(1+\mu^2)} / 2 e^{-[u+\zeta(x)]^2} du \\ \zeta(x) = \frac{x - \mu^2 \xi(T)}{\mu \xi(T)} \\ \mu^2 = .59010 \end{array} \right. \quad (3.7)$$

l'andamento del parametro d'ordine è presentato in Fig (3.1). Quindi per un campo magnetico parallelo alla superficie la superconduttività nuclea in una layer di spessore $\sim \xi$ alla superficie ad un campo $\sim 70\%$ più alto del campo a cui avviene la nucleazione nel bulk del materiale. Questo significa che il campione è in grado di trasportare supercorrente su un ampio range di di campi in cui non c'è superconduttività di volume, come provano, ad esempio le misure di magnetizzazione.

Per questa situazione si distinguono tre casi:

1) $k > 1/\sqrt{2}$ da cui $H_{c3} > H_{c2} > H_c$

si tratta dei superconduttori del II tipo. Per essi si ha la formazione di una pelle superconduttrice tra H_{c3} e H_{c2} con le opportune distinzioni per la geometria dei campioni. Tale pelle comporta:

i) la transizione $S \rightarrow N$ avviene ora in un ampio intervallo del campo;

ii) la transizione magnetica e resistiva in presenza di campo sono diverse: la prima avviene al campo critico H_{c_2} mentre la seconda ad H_{c_3} . Questo perchè la pelle superconduttiva agisce come un cortocircuito nell'intervallo $H_{c_2} \leq H < H_{c_3}$ ove la superconduttività in bulk, a cui sono più sensibili le misure di magnetizzazione non si è ancora formata.

2) $.418 \leq k \leq 1/\sqrt{2}$ da cui $H_{c_3} \geq H_c \geq H_{c_2}$

per questo tipo di superconduttori del I tipo ($k \leq 1/\sqrt{2}$) la pelle si estende per $H_{c_3} \geq H_c \geq H_{c_2}$ e non presentano super-raffreddamento ad H_c . Ad H_{c_3} nucleano, come visto prima risolvendo le GL con le condizioni al contorno (3.1), le prime regioni superficiali che poi si estendono all'interno del materiale. Infine ad H_c vi è la transizione del I ordine. Tali superconduttori sono in genere riferiti al tipo $1\frac{1}{2}$, la classificazione non dipende comunque dalle proprietà del materiale ma dalla condizione al contorno (3.1) imposta.

DeGennes e Maki predissero che k variava con la temperatura crescendo di $\sim 20\%$ quando T passa da T_0 (temperatura di transizione in campo nullo) a 0. Si possono così avere situazioni in cui $H_{c_3} > H_c$ per $T = 0$ e $H_{c_3} < H_c$ per $T = T_0$. Questo è stato visto sperimentalmente per il piombo.

3) $k < .418$ da cui $H_c > H_{c_3} > H_{c_2}$

per questo tipo di superconduttori del I tipo ($k \leq 1/\sqrt{2}$) H_{c_2} e H_{c_3} sono campi di super-raffreddamento: il campo può essere abbassato sotto H_c mentre il campione resta nello stato normale, in equilibrio metastabile, ad H_{c_3} si creano regioni superficiali superconduttrici. Lo stato normale diviene strettamente instabile per $H < H_{c_2}$ e il sistema, con una piccola perturbazione transisce allo stato superconduttore.

Quanto fatto in precedenza vale solo per un mezzo semiinfinito, vediamo ora il caso di una lamina di spessore $d = 2a$:

$$(a') \quad \mathbf{H} \perp \partial(S)$$

valgono i risultati ottenuti al punto (a) per il mezzo semiinfinito e cioè: $H_{\perp} = H_{c_2} = \sqrt{2}kH_c$. È solo necessario introdurre il giusto valore di k che dipenderà dallo spessore d se il film è molto sottile. È conveniente pensare in termini della dipendenza di λ_{eff} da d ottenibile utilizzando la formulazione non locale di Pippard o BCS ([70], p. 133). Anche qui occorre fare le opportune distinzioni su k come è stato fatto per la geometria semiinfinita.

(b') $\mathbf{H} \parallel \partial(S)$

la presenza di due superfici modifica le conclusioni del punto (b) per un mezzo semiinfinito. La condizione al contorno è ora:

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = 0 \text{ per } x = \pm a \quad (3.8)$$

e con questa si risolvono le GL linearizzate. Si trova al termine dei calcoli (presentati in ([1], p. 80-121)) una funzione $h = h(\epsilon)$ ove:

$$h = \mu_0 \frac{2\pi a^2 H_{\parallel}}{\Phi_0} \quad (3.9)$$

$$\epsilon = \frac{a^2}{\xi^2(T)} = \mu_0 \frac{2\pi a^2 H_{c_2}}{\Phi_0}$$

e H_{\parallel} è il campo di nucleazione nella geometria parallela. La funzione $h = h(\epsilon)$ è stata studiata da Saint-James e DeGennes che hanno fatto vedere, tra l'altro, che:

$$\begin{cases} \frac{a^2}{\xi^2(T)} \ll 1 & \frac{H_{\parallel}}{H_{c_2}} \rightarrow \infty \\ \frac{a^2}{\xi^2(T)} \gg 1 & \frac{H_{\parallel}}{H_{c_2}} \rightarrow 1.69. \end{cases} \quad (3.10)$$

Un grafico di tale funzione è presentato in Fig (3.2). Il secondo caso è evidente in quanto approssima quello di un mezzo semiinfinito.

Sperimentalmente, per verificare tali predizioni si può variare lo spessore della lamina o, più semplicemente, la temperatura in quanto $\xi(T)$ è funzione di tale variabile. Questo è stato fatto da Burger e colleghi [102] che ottennero un buon accordo con la teoria da misure da cui ricavare h e ϵ . Fissata allora la temperatura T , la misura di H_{c_2} (ovvero di $\xi(T)$ per la (3.5)) e di H_{\parallel} può essere utilizzata per ricavare a .

Si determina poi il parametro d'ordine ψ :

$$\psi(x, y) = \alpha_0 [e^{i(k_y y + \phi)} f_{k_y}(x) + e^{-i(k_y y + \phi)} f_{k_y}(-x)] \quad (3.11)$$

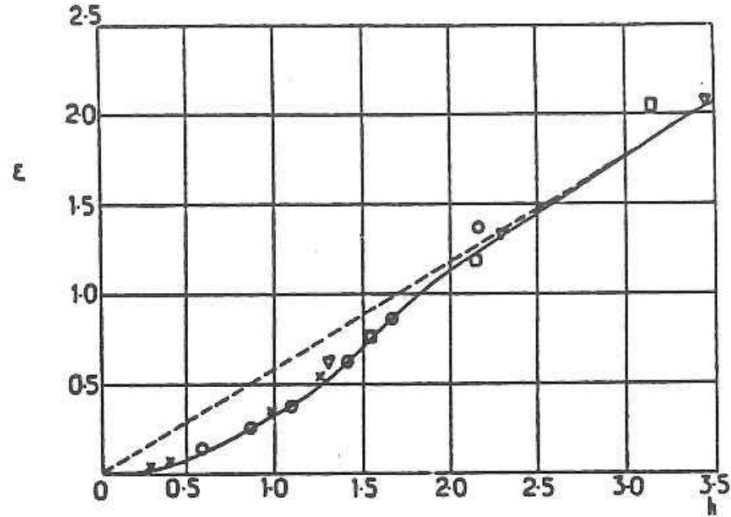


Figura 3.2: variazione di ϵ in funzione di h , ovvero del campo di nucleazione in funzione dello spessore della lamina. I punti rappresentano delle determinazioni sperimentali

dove α_0 è una costante complessa e ϕ una fase arbitraria (entrambe si determinano utilizzando le equazioni GL nella loro forma non linearizzata), f_k e k_y sono rispettivamente una funzione e una costante provenienti dalla soluzione delle GL linearizzate utilizzate in questo problema. Si trova che ψ si annulla per:

$$\begin{cases} x = 0 \\ y = -\frac{\phi}{k_y} + (2p+1)\frac{\pi}{2k_y} \quad p \in \mathcal{Z} \end{cases} \quad (3.12)$$

cosicchè ci si aspetta una matrice regolare di vortici distanziati di $L = \pi/k_y$ per $k_y \neq 0$.

Successivamente si studia il comportamento del parametro d'ordine ψ e del campo di nucleazione al variare di ϵ . Questo si può fare determinando il comportamento di h e k_y al variare di ϵ quando h è vicino ad un certo valore h_0 . A tale valore h_0 corrispondono due valori $\pm k_0$ di k_y che danno il minimo valore ϵ_0 di ϵ nella soluzione delle GL di cui si è detto all'inizio del punto (b'). Si studia quindi il comportamento di ϵ , h e k_y vicino a ϵ_0 , h_0 e $+k_0$ con una teoria perturbativa del II ordine. Si trova quindi un valore critico h_0^ϵ a cui corrisponde ϵ_0^ϵ per cui:

- i) $h_0 < h_0^\epsilon$ (o $\epsilon_0 < \epsilon_0^\epsilon$), $k_0 = 0$ e la nucleazione della superconduttività ha il

suo massimo nel piano mediano della lamina;

- ii) $h_0 > h_0^c$ (o $\epsilon_0 > \epsilon_0^c$), k_0 è diverso da zero e la nucleazione in tal caso presenta il massimo tra il piano mediano della lamina e la superficie.

Quindi il punto $h_0 = h_0^c$ può essere considerato come il valore di soglia per cui è netta la distinzione tra superconduttività di superficie e di volume, o alternativamente per cui i vortici appaiono nel campione. I calcoli numerici hanno dato $\epsilon_0^c = .8$ ($\Rightarrow d_c \sim 1.8\xi$), $h_0^c = 1.61$ e il rapporto $h_0^c/\epsilon_0^c \sim 2$.

Per h_0 molto piccolo (film sottile o vicino alla temperatura di transizione) è possibile ottenere l'espressione di ϵ_0 come funzione di h_0 attraverso un calcolo perturbativo per cui si trova al secondo ordine in h_0^2 :

$$h_0^2 = 3\epsilon_0 \quad (3.13)$$

da cui:

$$H_{\parallel} = \frac{1}{\mu_0} \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \frac{\Phi_0}{a\xi(T)} = \sqrt{6} \frac{\lambda(T)}{a} H_c \quad (3.14)$$

essendo $\lambda(T)$ la lunghezza di penetrazione effettiva in campo nullo. Per $h_0 \gg h_0^c$, cioè $h_0 \gtrsim 3$, il rapporto ϵ_0/h_0 tende, come aspettato al valore μ^2 della (3.7) che verifica quindi la (3.10). Si fa vedere che per alti valori di h_0 , k_0 ha il seguente comportamento asintotico:

$$k_0 \sim h_0 - \mu\sqrt{h_0} \quad (3.15)$$

e la nucleazione superconduttiva avviene alla superficie. Quindi per alti valori di ϵ_0 (cioè $a/\xi(T)$) si ottiene la nucleazione superficiale e questo a partire da $a \gtrsim \sqrt{2}\xi(T)$.

Infine per film con impurezze si ottiene da una estensione delle equazioni GL lo stesso campo critico trovato qui nel caso $h_0 \ll 1$.

Vediamo brevemente il comportamento del parametro d'ordine (da cui dedurre il tipo di transizione) per un film e per un campione con elevato rapporto volume-superficie ([1], p. 109-121).

- (a) Film sottili in campo parallelo:

per un film sottile di spessore $2a \ll \xi(T)$ e per un campo applicato parallelo

alla superficie, è possibile calcolare il parametro d'ordine con la semplificazione che sia quasi costante nello spazio ma dipenda solo dal campo applicato H . Il campo di nucleazione H_{\parallel} è presentato in (3.14), per un campo $H < H_{\parallel}$ il problema può essere considerato in termini della teoria GL osservando che H e ψ dipendono solo da x , l'ascissa della geometria unidimensionale. Si scrivono successivamente le equazioni GL con le loro condizioni al contorno. Utilizzando l'approssimazione che ψ sia indipendente da x si trova l'equazione di London:

$$\frac{d^2 h_{red}}{d\chi^2} = f_0^2 h_{red} \quad (3.16)$$

ove $\chi = x/\lambda(T)$, $\psi = \psi_{\infty} f$ e $f = f_0 e^{i\phi}$ essendo f_0 il modulo di f e ϕ la fase, ψ_{∞} è il valore di ψ nel volume del materiale e $h_{red} = H/(\sqrt{2}H_c)$ da cui una conveniente soluzione per h_{red} è:

$$h_{red} = h_{red0} \frac{\cosh(\chi f_0)}{\cosh[(a/\lambda(T))f_0]}. \quad (3.17)$$

Il valore di h_{red0} si ottiene dalle equazioni GL per cui viene:

$$\left(\frac{H}{H_c}\right)^2 = 4f_0^2(1 - f_0^2) \left[\frac{\sinh(2a/\lambda(T)f_0)}{(2a/\lambda(T))f_0} - 1 \right]^{-1} \cosh^2\left(\frac{a}{\lambda(T)}f_0\right). \quad (3.18)$$

Il valore di f_0 ottenuto dalla (3.18) in funzione del campo applicato H dà il valore del parametro d'ordine che minimizza l'energia libera di Gibbs, essendo state le equazioni GL ottenute minimizzando tale energia. Per $f_0 \rightarrow 0$ si ottiene il campo critico per la transizione del II ordine dato da (3.14). Se $a/\lambda(T)$ è piccolo posso espandere le varie funzioni di (3.18) in funzione di f_0^2 ed ottengo:

$$\left(\frac{H}{H_c}\right)^2 = \frac{6\lambda^2(T)}{a^2} \left[1 - f_0^2 + \frac{4a^2 f_0^2}{5\lambda^2(T)} \right] \quad (3.19)$$

da cui, utilizzando la (3.14):

$$\frac{H^2 - H_{\parallel}^2}{H_{\parallel}^2} = \left[\frac{4a^2}{5\lambda^2(T)} - 1 \right] \left| \frac{\psi}{\psi_{\infty}} \right|^2. \quad (3.20)$$

Questa dà il valore del parametro d'ordine in funzione del campo H e, vicino a H_{\parallel} , $|\psi|$ è proporzionale a $(H_{\parallel} - H)^{1/2}$, come già ci si aspettava per una transizione del II ordine.

(b) Film non sottili in campo parallelo:

finchè il film è sufficientemente sottile presenta una transizione di fase del II ordine e la (3.14) è corretta¹. Consistentemente infatti ad H_{\parallel} per una transizione del II ordine $|\psi|^2 \rightarrow 0$ da cui $\lambda_{eff}(H) \rightarrow \infty$ e $d/\lambda_{eff}(H) \rightarrow 0$. Per spessori maggiori la transizione è del I ordine ([70], p. 125-127). La domanda che ci si pone è quale sia lo spessore critico che segna il passaggio dai due comportamenti. Per rispondere occorre usare l'espressione dell'energia libera di Gibbs che comprenda anche il termine $\frac{\mu_0}{2}(\frac{h}{\mu_0} - H)^2$ per tenere conto del fatto che le correnti di schermo possono ora rendere $h < H$ nell'interno del film. Per $d \ll \xi$ posso ritenere valida l'approssimazione che $|\psi|$ sia spazialmente costante nel film. In tal caso dalle equazioni GL si ottiene una equazione di London per h . Tale h va sostituita nell'espressione dell'energia libera di Gibbs che va minimizzata rispetto al parametro d'ordine $|\psi|$. Si ottiene così una equazione dalla quale emerge che il massimo spessore perchè si abbia una transizione del II ordine è (per una derivazione si veda ([3], p. 183-193)):

$$d_{max,2^o-ord} = \sqrt{5}\lambda \quad (3.22)$$

ove λ è la (1.173) calcolata per $H = 0$. La (3.22) rappresenta quindi il massimo spessore per il quale si ha, sempre nel limite $d \ll \xi$, una transizione del II ordine. Sotto tale spessore H_{\parallel} è dato da (3.14), mentre, per spessori più grandi, la transizione diviene del I ordine con una discontinuità di $|\psi|$. È possibile dalle equazioni GL ricavare la dipendenza di $|\psi|/\psi_{\infty}$ da H/H_{\parallel} e si ottiene il risultato di Fig (3.3). Si noti come le equazioni GL siano state applicate sia in transizioni del I che del II tipo. Questo è corretto per quanto ha fatto vedere l'analisi microscopica, anche se la genesi fenomenologica delle GL restringe il

¹Con piccole correzioni se d/ξ non è molto piccolo. In tal caso infatti $|\psi|$ non è più esattamente costante attraverso lo spessore del film, come si ha nella derivazione di (3.14). Un calcolo variazionale fa vedere che questa correzione accresce H^{\parallel} di una quantità dell'ordine di $\frac{d^2}{100\xi^2}$ per cui:

$$H^{\parallel} = \frac{2\sqrt{6}H_c \lambda}{d} \left(1 + \frac{9d^2}{\pi^2\xi^2}\right). \quad (3.21)$$

Tale correzione non eccede mai il 3% prima che il film sia abbastanza spesso ($d \sim 1.81\xi(T)$) da avere una soluzione completamente diversa per ψ in cui $|\psi|$ è massimo vicino alla superficie.

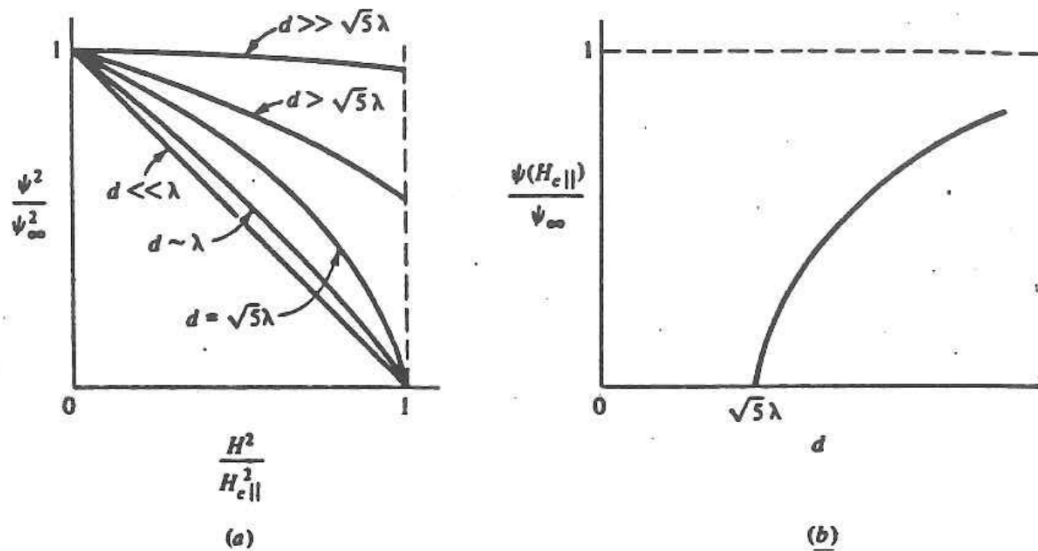


Figura 3.3: dipendenza di ψ a) da H e b) da d . È assunto $d \ll \xi$ ovunque.

loro limite di applicabilità alle transizioni del II ordine.

(c) Film in campo ortogonale:

quando il campo è ortogonale alla superficie del film o presenta componenti ortogonali ad essa, prevale un comportamento piuttosto diverso dal caso parallelo. Per film fatti con materiali del II tipo la transizione è del II ordine, avviene al campo dato al punto (a') e presenta uno stato di vortici di Abrikosov per ogni spessore d .

Per film di materiali del I tipo il comportamento dipende significativamente dal parametro d/ξ . Per $d \gg \xi$ si ha uno stato intermedio con campo critico H_c a cui avviene la transizione del I ordine allo stato normale. Landau ha fatto studi su tale stato: se d decresce, anche i domini decrescono dando contributi sempre più grandi all'energia libera del superconduttore. Questo vale fino ad uno spessore critico. Nel limite $d \ll \xi$ sperimentalmente si sa che la transizione è meno definita, la resistenza normale appare a campi circa il doppio di quelli richiesti per produrre penetrazione di flusso e conducibilità termica normali. Questo può essere capito in termini di una rete di vortici simile a quello del modello di Abrikosov. Tinkham [9] ha presentato una teoria basata sulle equazioni GL che descrivesse la transizione in campo normale in termini

di un modello di reticolo di vortici, Maki [13] ha calcolato lo spessore critico che separa tra i due comportamenti misto intermedio, sono poi stati fatti studi sulla stabilità del reticolo di vortici [10], [11], [12], [14], [15].

(d) Comportamento nel volume

è stato sperimentalmente osservato che la superconduttività di superficie persiste in campi sopra H_{c2} , cioè nei materiali con elevato rapporto superficie-volume, la presenza della superficie innalza la superconduttività cosicché il parametro d'ordine è più grande vicino alla superficie che nel volume. Vediamo il comportamento del parametro d'ordine nel volume del superconduttore come viene modificato dalla presenza della superficie. La semplificazione che si può fare è quella in cui il campo magnetico H e quello microscopico h sono paralleli alla superficie. Per un mezzo semiinfinito vicino al campo di nucleazione scrivo il parametro d'ordine come:

$$\psi(x, y) = e^{iky} D(x) \quad (3.23)$$

essendo D una funzione reale. Tale approssimazione non descrive certamente la struttura a vortici che appare sotto H_{c2} e neppure la situazione di un film di spessore intermedio $\sim \xi(T)$, nel qual caso si devono introdurre i due vettori $-k$ e $+k$ per tenere conto della presenza di due soluzioni indipendenti. Definiti:

$$\begin{cases} \zeta = \frac{x}{\xi(T)} \left(\frac{H_0}{H_{c2}} \right)^{1/2} \\ F(\zeta) = \frac{D(\zeta)}{D_0} \\ D_0^2 = \frac{m}{\mu_0 4e^2 \lambda^2(T)} \end{cases} \quad (3.24)$$

essendo H_0 il campo magnetico esterno parallelo alla superficie, si trovano i seguenti risultati risolvendo le equazioni GL:

i) dipendenza spaziale di F e H per $H_0 < H_{c3}$:

- . F cresce al crescere di ζ fino a raggiungere il massimo F_M per $\zeta = \zeta_M$ dopo di che tende allo zero;
- .. H decresce fino al valore minimo H_m raggiunto per $\zeta = \zeta_c (> \zeta_M)$, punto in cui la corrente cambia di segno.

ii) definito lo spessore della regione superficiale superconduttrice Δ da:

$$\Delta = \frac{1}{F_0^2} \int_0^\infty F^2(\zeta) dx \quad (3.25)$$

essendo $F_0 = F(\zeta = 0)$ viene per la dipendenza di F_0 da k e H :

- . quando H_0 è fatto decrescere, F_0 e Δ crescono con continuità;
- .. nessuna discontinuità appare ad $H_0 = H_{c2}$;
- ... per un superconduttore del I tipo, con $.417 < k < 1/\sqrt{2}$, quando H_0 decresce avvicinandosi ad H_c , Δ cresce considerabilmente;
- lo stesso vale per un superconduttore del II tipo e $H_0 > H_{c1}$;
- vicino ad H_{c3} l'ampiezza del parametro d'ordine F_0 è proporzionale a $(\frac{H_{c3}-H_0}{H_{c3}})^{1/2}$.

Il campo critico per una struttura laminare dipende dall'orientazione del campo rispetto alla superficie. Per questo problema si considera una lamina di spessore $2a$ disposta ad un angolo ϑ rispetto al campo magnetico \mathbf{H} , si scrive il potenziale vettore per \mathbf{H} e si risolvono le equazioni GL linearizzate con le opportune condizioni al contorno. Saint-James [98] ha dato una soluzione numerica esatta usando un computer per determinare la derivata logaritmica $d \log h / d\vartheta$ nel punto $\vartheta = 0$ in funzione di h (ove $h = \mu_0 \frac{2\pi a^2}{\Psi_0} H_c(\vartheta)$ e $H_c(\vartheta)$ è il campo critico all'angolo ϑ). Tale soluzione è sempre negativa, rispecchiando le osservazioni sperimentali [99] che il campo critico decresce da H_{\parallel} a H_{\perp} all'aumentare di ϑ , e presenta una cuspidè allo spessore critico $d_c \sim 1.8\xi(T)$ a cui, per $d > d_c$, vengono favorite soluzioni di superficie con la comparsa di vortici. Tinkham [100] calcolò la $[d \log h / d\vartheta]_{\vartheta=0}(h)$ nel limite di film spessi $d \gg \xi(T)$ ottenendo un buon accordo con la soluzione di Saint-James. Cambiata la dipendenza funzionale della derivata logaritmica di h , espressa in funzione di H_{\parallel}/H_{\perp} , si trova la soluzione per film spessi di Tinkham al valore $H_{\parallel}/H_{\perp} \sim 1.695$ che è il rapporto dato da (3.7) e (3.6) e rappresenta il punto più estremo della soluzione di Saint-James. Nel caso di film non estremamente sottili ($d/\xi(T)$ non troppo piccolo) un calcolo accurato è stato fatto da Yamafuji et al. [101]. Per film molto sottili $\xi(T) \gg d$ Tinkham ottenne una semplice formula che dava la dipendenza angolare del campo critico $H_c(\vartheta)$ per ogni angolo ([70], p. 133-135). La soluzione di Tinkham

segue bene quella di Saint-James nel limite $h \ll h_c$ ($\vartheta = 0$), essendo h_c ($\vartheta = 0$) il campo definito sopra per lo spessore critico d_c e calcolato in $\vartheta = 0$. Per i grafici di queste funzioni si veda ([1], p. 107).

Vediamo ora rapidamente la corrente critica di un film sottile ([70], p. 116-120). Le applicazioni più semplici della teoria GL sono quelle in cui i campi di perturbazione e le correnti sono così deboli per cui $|\psi| = \psi_\infty$ ovunque cosicchè la teoria GL si riduce a quella di London. Un caso interessante è quello in cui forti campi o correnti cambiano $|\psi|$ da ψ_∞ ma $|\psi|$ è la stessa ovunque. Questo è il caso in cui il campione è sottile ed è un filo o un film orientato in maniera tale rispetto al campo esterno per cui $|\psi|$ non ha variazioni in uno spessore $d \ll \xi(T)$. In tal caso il termine proporzionale a $(\nabla|\psi|)^2$ si trascura e si approssima $\psi(\mathbf{r})$ con $|\psi|e^{i\phi(\mathbf{r})}$ ove $|\psi|$ è costante. Le espressioni per la corrente e l'energia libera di Helmholtz prendono la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_s &= \frac{e}{m}|\psi|^2(\hbar\nabla\psi - 2e\mathbf{A}) = 2e|\psi|^2\mathbf{v}_s \\ f &= f_{n0} + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + |\psi|^2mv_s^2 + \frac{\mu_0^2}{2}h^2. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Utilizziamo queste per trattare il caso di una corrente uniforme attraverso un filo o un film sottili. Poichè:

$$\frac{\text{energia totale del campo } h}{\text{energia cinetica della corrente}} \sim \frac{\text{sezione del conduttore}}{\lambda^2} \quad (3.27)$$

per un conduttore sufficientemente sottile posso trascurare il termine dell'energia del campo $\frac{\mu_0^2}{2}h^2$. Quindi per un dato v_s si minimizza l'energia libera f per trovare il valore ottimale di $|\psi|^2$:

$$|\psi|^2 = \psi_\infty^2 \left(1 - \frac{mv_s^2}{|\alpha|}\right) = \psi_\infty^2 \left[1 - \left(\frac{\xi 2mv_s}{\hbar}\right)^2\right] \quad (3.28)$$

per cui:

$$j_s = 2e\psi_\infty^2 \left(1 - \frac{mv_s^2}{|\alpha|}\right) v_s. \quad (3.29)$$

Questa presenta un massimo quando $mv_s^2 = |\alpha|/3$ (e $|\psi|^2/\psi_\infty^2 = 2/3$) per cui si identifica tale corrente massima con la corrente critica:

$$J_c = 2E\psi_\infty^2 \frac{2}{3} \left(\frac{1}{3} \frac{|\alpha|}{m}\right)^{1/2} = \frac{4}{3\sqrt{6}} \frac{H_c(T)}{\lambda(T)} \propto (1-t)^{3/2} \quad (3.30)$$

ove la proporzionalità vale vicino a T_c . Si noti che qui si è usata v_s come variabile indipendente e non J_s . Questa è la corretta variabile quando si tratta con l'energia libera di Helmholtz che non tiene conto degli scambi di energia con i generatori di corrente. Altrimenti si deve usare l'energia libera di Gibbs ottenuta con una trasformazione di Legendre da quella di Helmholtz. È interessante confrontare questo risultato con quello della teoria di London: uguagliando la densità di energia cinetica con quella di condensazione viene:

$$\frac{1}{2}n_s m v_s^2 = \frac{\mu_0}{2} \lambda^2 J_s^2 = \frac{\mu_0}{2} H_c^2 \quad (3.31)$$

da cui:

$$J_c = \frac{H_c}{\lambda}. \quad (3.32)$$

Quel'ultimo eccede il più esatto risultato (3.30) di un fattore ~ 1.84 in quanto non tiene conto della diminuzione di $|\psi|^2$ proveniente dal trattamento non lineare.

Nella teoria BCS, vicino a T_c i risultati sono gli stessi della GL. Nel limite $T \rightarrow 0$ la situazione è piuttosto diversa. In presenza di una velocità uniforme \mathbf{v}_s l'energia delle quasi particelle è shiftata di $\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s$ cosicché il gap per alcuni stati di bogoliubone va a zero quando:

$$v_{s,r} = \frac{\Delta(0)}{\hbar k_F} = \frac{\hbar}{\pi m \xi_0}. \quad (3.33)$$

Sotto tale velocità di rottura di coppie tutti gli elettroni partecipano al trasporto di supercorrente e $j_s \propto v_s$. Sopra alcune eccitazioni di bogoliubone avvengono a energia nulla cosicché il gap precipita rapidamente e la corrente risultante $J_s(v_s)$ presenta una salita lineare con v_s seguita da una rapida caduta a $v_{s,r}$, in contrasto con i risultati ottenuti dalla GL ove J_s cresce fino al suo massimo per poi ridiscendere.

Le conferme sperimentali per questi risultati devono essere fatte per campioni di dimensioni trasversali piccole in confronto a λ e ξ in maniera d'avere J_s e $|\psi|$ costanti nella sezione, come prescrive la teoria. Sperimentalmente i campioni non sono così stretti e in tali condizioni la J_c misurata è molto minore della (3.30) per molte ragioni:

- a) difficoltà di avere film omogenei in spessore e struttura;
- b) disomogeneità del campo dovuta ad effetti di bordo per cui ai bordi del film la densità di corrente è maggiore dato il più forte gradiente del campo. Tale

effetto, più serio di a), rende J_s disuniforme ed esalta le imperfezioni strutturali ai bordi del film ove, a differenza delle regioni interne, sono più marcate.

Quest'ultimo problema può essere minimizzato in tre modi:

- 1) usando strisce di film per cui il prodotto dello spessore d e della larghezza w del film sia minore di λ^2 cosicchè J_s è pressochè uniforme anche se $w > \lambda$;
- 2) depositare il film su substrati superconduttori per rendere più omogeneo il campo;
- 3) utilizzare un film circolare per non avere effetti di bordo e la simmetria garantisce una densità di corrente uniforme, utilizzando correnti concentriche per la misura.

In questo modo si ottengono correnti critiche entro il 10% le previsioni teoriche. Test più significativi si possono fare con tecniche di tunneling e misure della densità spettrale degli stati.

Capitolo 4

LA NUOVA SUPERCONDUTTIVITÀ AD ALTA T_c .

Vediamo ora un breve resoconto sui superconduttori HT_c e le loro proprietà [125], [126]. Nel 1986 Bednorz e Müller dettero evidenza sperimentale di una transizione superconduttiva a $30^\circ K$ nel sistema $La - Ba - Cu - O$. Essi erano convinti che fosse necessario andare oltre le classi standard di superconduttori HT_c per ottenere una consistente crescita della temperatura della transizione superconduttiva. Scelsero così di lavorare su ossidi dei metalli di transizione in quanto manifestano una forte interazione elettrone-fonone. Si scoprì in seguito una serie di superconduttori aventi tutti una transizione tra i 20 e i $40^\circ K$ per i sistemi $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ove $M = Ba, Sr, Ca$. Con l'applicazione di pressioni, il sistema $M = Sr$ raggiungeva $T_c = 50^\circ K$. Nel 1987 un altro gruppo di ricerca riuscì a simulare chimicamente l'effetto di una pressione sostituendo La con Y : un elemento atomico isovalente più leggero. Si ottenne così un superconduttore identificato in seguito come $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ che presentava $T_c = 90^\circ K$. La preparazione di tali materiali avveniva riscaldando ad alte temperature opportuni composti, fino a farli fondere, in un'atmosfera di ossigeno, per dare il giusto contenuto di ossigeno e raggiungere la fase cristallina del materiale. Attualmente nuove tecniche di preparazione sono state sperimentate, al fine di ottenere

materiali più puri. Il passo successivo venne nel 1988 con il sistema $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$ il quale non conteneva terre rare e presentava $T_c = 120^\circ K$.

Tali sistemi posseggono una caratteristica comune che è la presenza di piani CuO separati da regioni ioniche.

Veniamo ora alla struttura cristallina dei materiali di cui ci interesseremo in seguito:

$YBCO$ possiede due fasi: l'ortorombica e la tetragonale:

1. *struttura ortorombica*: presenta $T_c = 90^\circ K$ e può essere identificata con la fase $YBa_2Cu_3O_7$. Viene generalmente descritta in termini di piani e catene CuO ed è presentata in Fig (4.1).
2. *struttura tetragonale*: non è superconduttrice, ha formula $YBa_2Cu_3O_6$. Si tratta di una struttura con più bassa concentrazione di ossigeno rispetto a quella ortorombica: gli ossigeni delle catene CuO della struttura ortorombica vengono a mancare. Ad elevate temperature il materiale con alta concentrazione di ossigeno assume la simmetria tetragonale. In Fig (4.2) è presentata la struttura tetragonale di $YBCO$.

Sono stati fatti studi riguardo agli effetti della concentrazione intermedia di ossigeno tra $n = 6$ e 7 . La struttura cambia da ortorombica a tetragonale per $n = 6.35 - 6.65$ e dipende da come è preparato il materiale. Se il campione è raffreddato lentamente si ha una simmetria ortorombica, altrimenti tetragonale.

$BSCCO$ ha formula $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ e la sua struttura è simile a quella del sistema $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$, un altro composto che transisce a $125^\circ K$. In Fig (4.3) è presentato tale sistema. Alcuni ricercatori hanno trovato per questo sistema delle fasi che presentano transizioni ad $80, 105, 120^\circ K$ e sono stati prodotti campioni che manifestano transizioni multiple [123], [124].

In seguito alla scoperta iniziale si è trovato una serie di strutture della forma $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+}$ e $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ aventi T_c crescenti con n . Le loro strutture sono analoghe a quelle con $n = 2$ di Fig (4.3) eccetto la presenza di n piani CuO separati da ioni Ca^{2+} .

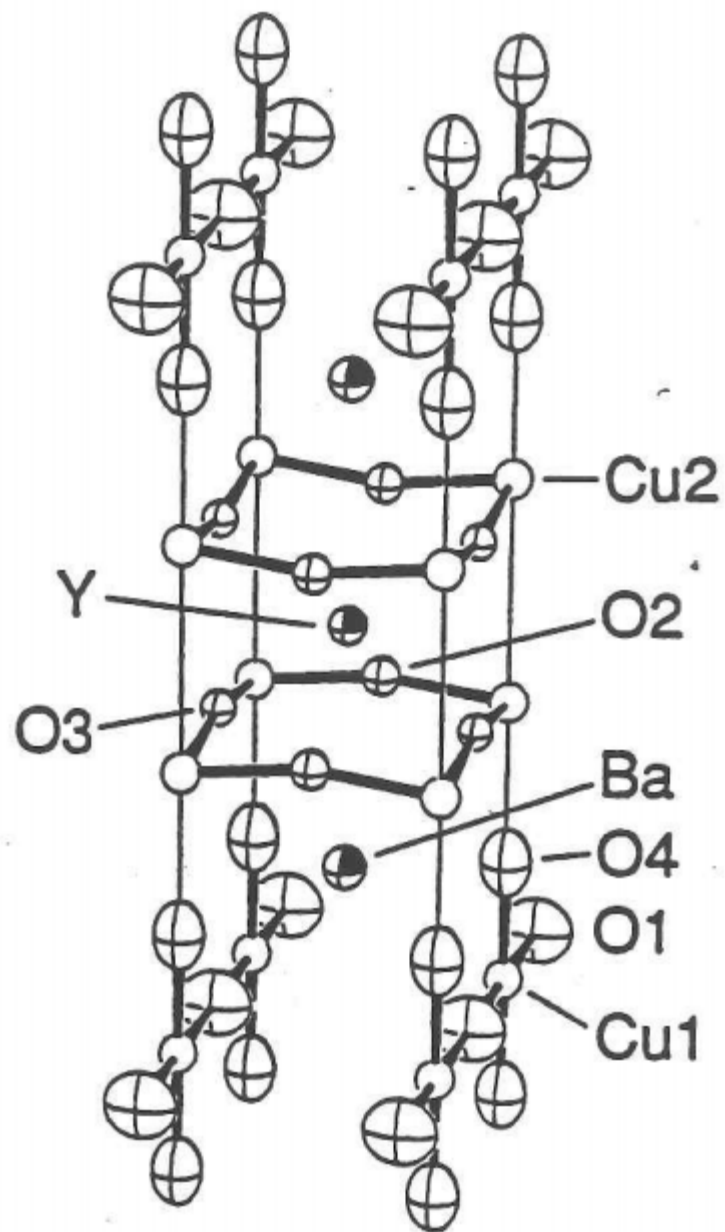


Figura 4.1: struttura ortorombica di $YBa_2Cu_3O_7$. Sono visibili i piani CuO formati dai siti $Cu2$ attornati dai siti $O2$ e $O3$, e le catene CuO formate dai siti $Cu1$ e $O1$.

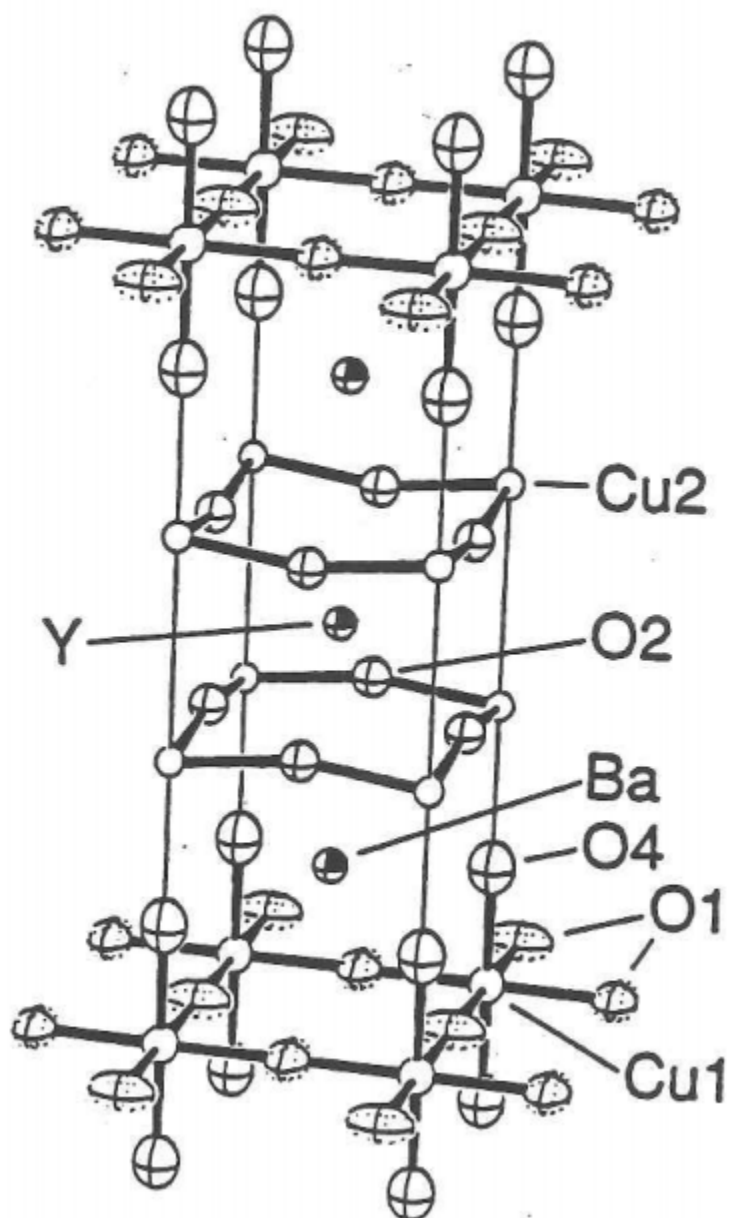


Figura 4.2: struttura tetragonale di $YBa_2Cu_3O_6$. Gli atomi di ossigeno, rappresentati dagli ellissoidi evidenziati vengono a mancare.

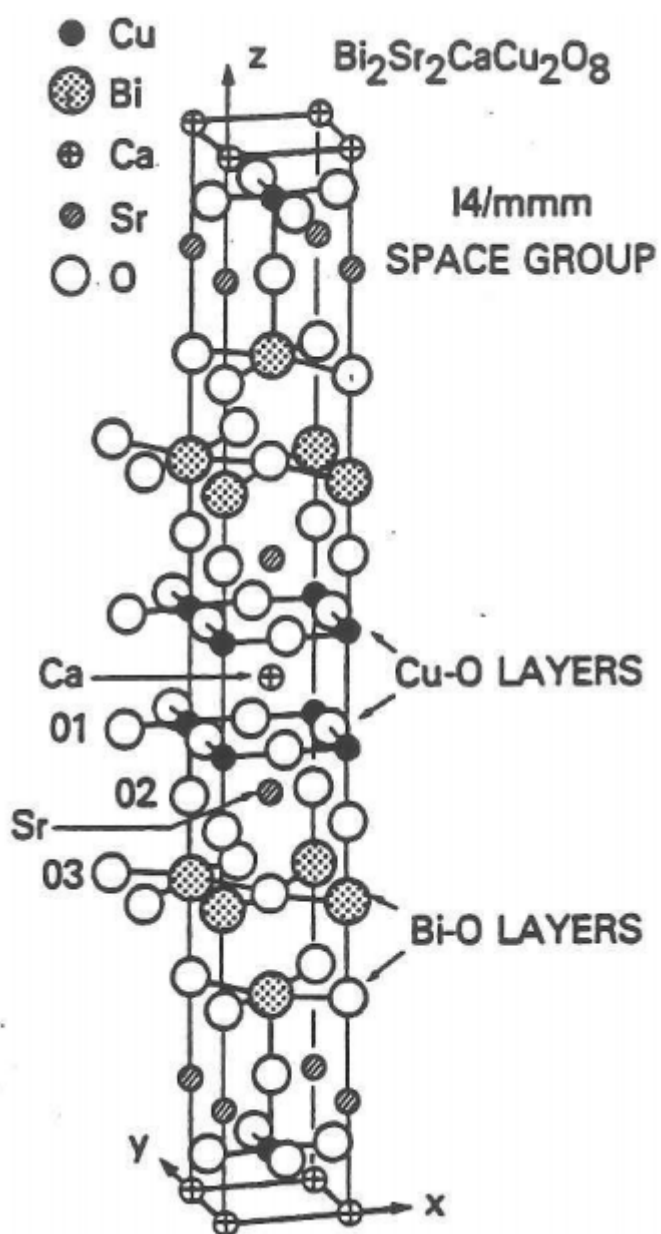


Figura 4.3: struttura cristallina idealizzata di $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Si distinguono 2 piani CuO e 2 piani BiO . I due piani CuO sono separati da ioni Ca mentre i piani CuO sono separati da quelli BiO da un piano SrO .

Veniamo ora ad alcune proprietà che distinguono i nuovi superconduttori. Tali materiali presentano ancora coppie di Cooper e questo è stato sperimentalmente dimostrato in più modi. L'effetto isotopico per questi materiali rivela che l'interazione elettrone-elettrone mediata dai fononi non è così determinante per la superconduttività come era nella teoria classica: sostituendo O^{16} con O^{18} in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ è stato osservato uno spostamento di T_c molto debole che non torna con la teoria classica ed appare quindi evidente che più di una interazione è presente. Con misure di resistenza in funzione del campo magnetico è possibile calcolare H_{c2} e, utilizzando la formula per i superconduttori del II tipo:

$$H_{c2} = \frac{1}{\mu_0} \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (4.1)$$

si può valutare ξ che viene ad essere dell'ordine delle distanze reticolari. Lavori più recenti hanno fatto vedere che ξ è anisotropa (come del resto lo sono le grandezze Δ , λ , H_{c1} e H_{c2}). La ξ piccola fa pensare che vi sia un accoppiamento dei portatori i quali creano coppie di Cooper nello spazio reale anzichè in quello reciproco, come previsto dalla teoria BCS. Il rapporto E_F/Δ è dell'ordine dell'unità e questo indica che gran parte dei portatori partecipano alla superconduttività nei nuovi materiali per $T < T_c$, in contrasto a quanto accade nei superconduttori classici ove $E_F \ll \Delta \sim 1.7kT_c$. La piccola lunghezza di coerenza indica considerabili attenuazioni del potenziale di coppia Δ alle superfici e interfacce. Tale effetto si riflette sui dettagli strutturali del materiale con la formazione di giunzioni Josephson alle imperfezioni che si trovano sia entro i grani che alle superfici di separazione tra i grani di cui sono formati i nuovi composti. Nel primo caso l'accoppiamento di giunzione è più forte che nel secondo e questo torna con il fatto che le correnti critiche sono molto più forti ($\sim 10^6 - 10^7 A/cm^2$) per cristalli singoli e per strati epitassiali che non per ceramiche in cui si ha accoppiamento intergranulare ($\sim 10^3 - 10^4 A/cm^2$). È possibile scrivere un hamiltoniano per queste reti di giunzioni Josephson che viene ad essere analogo a quello di un vetro di fase. Sperimentalmente è stato anche riscontrato un comportamento di vetro di fase nelle ceramiche del tipo $LaBaCuO$ e $YBaCuO$ [127]. Dagli spin-glass si determina anche il campo critico delle giunzioni intergranulari che risulta essere $5 - 100G$. I modelli teorici approntati per dare spiegazione microscopica della nuova superconduttività

ad alta temperatura di transizione sono più d'uno ed entrare nei dettagli di questo aspetto è impossibile in questa sede [128], [129], [130], [131], [132]. Sono stati infine sviluppate delle generalizzazione della teoria fenomenologica Ginzburg-Landau per i superconduttori classici adattandola a quelli nuovi [133], [135] e fatti studi sulla descrizione della transizione di fase in termini degli esponenti critici [134].

Parte II

APPARATO SPERIMENTALE.

Capitolo 5

IL MAGNETOMETRO.

L'indagine sulle proprietà magnetiche dei materiali studiati è stata condotta presso il laboratorio di basse temperature del Dipartimento di Fisica dell'Università di Trento. Qui è stato utilizzato un magnetometro adatto per misure che richiedono una grande sensibilità [110]. Si tratta di un magnetometro che utilizza un rf-SQUID¹ come trasduttore per misure di flusso magnetico con una sensibilità di $\sim 10^{-19} \text{Wb/Hz}$. Lo SQUID (e la relativa elettronica) è un modello 330X della SHE del tipo simmetrico (un disco con due fori simmetrici e una debole giunzione che li separa. In un foro vi è la bobina rf e nell'altro la bobina che trasmette le variazioni di flusso provenienti dall'esterno). Vediamo brevemente il principio di funzionamento di un magnetometro. Lo SQUID rivela le variazioni di flusso $\Delta\Phi$ del campo magnetico statico B_0 concatenato ad una bobina rivelatrice quando un campione, magnetizzato dal campo B_0 è mosso attraverso la rivelatrice. In generale il massimo $\Delta\Phi_m$ di $\Delta\Phi$ può essere preso come una misura della suscettività magnetica e dipende dalla suscettività χ del campione in maniera complicata che coinvolge la geometria e il campo magnetico effettivo. La configurazione più usata consiste in un lungo solenoide che genera il campo B_0 e una o più bobine rivelatrici concentriche al solenoide. Il campione è posto in una lunga provetta di quarzo. Spostando la provetta lungo l'asse di rivoluzione del sistema, si ottiene il segnale $\Delta\Phi$. Sia v il volume del campione, B_0 il campo generato

¹SQUID= Superconducting QUantum Interference Device. Dispositivo basato sulla quantizzazione del flusso in un superconduttore in grado di rivelare variazioni di flusso magnetico con una sensibilità dell'ordine di $10^{-4} - 10^{-6} \Phi_0 / \sqrt{\text{Hz}}$.

dal magnete nel volume dV del campione, B_1 il campo prodotto dalla corrente I_1 nella bobina rivelatrice nello stesso elemento di volume. In tal caso:

$$\Delta\Phi = \int_v d\Phi \quad (5.1)$$

ove $d\Phi$ sono i contributi dei dipolini elementari $d\mathbf{m}$ del campione alla variazione di flusso $\Delta\Phi$. I coefficienti di mutua induttanza per unità di corrente tra dipolino e magnete sono: $M_{12} = d\Phi$ e $M_{21} = \mathbf{B}_1 \cdot d\mathbf{m}/I_1$ e per la simmetria si ha $M_{12} = M_{21}$ da cui:

$$d\Phi = \frac{\mathbf{B}_1 \cdot d\mathbf{m}}{I_1}. \quad (5.2)$$

Supponendo ora la magnetizzazione sia lineare nel campo magnetico e per campioni con $\chi \ll 1$ per cui il campo magnetico H può essere preso come il campo prodotto dal magnete B_0/μ_0 , viene:

$$d\mathbf{m} = \chi \frac{B_0}{\mu_0} dV. \quad (5.3)$$

Infine si ottiene:

$$\Delta\Phi = \frac{\chi}{\mu_0 I_1} \int_v \mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{B}_0 dV. \quad (5.4)$$

Il magnetometro utilizzato per le misure sui film era nella versione ottimizzata per misure su campioni biologici con $\chi \ll 1$. In esso la bobina rivelatrice e il magnete coincidono in un'unica bobina di altezza h pari al diametro di $\sim 1\text{cm}$. Il magnete era costituito da 203 spire di filo di niobio $.1\text{mm}$. Questo generava un campo nella regione di misura quando si intrappolava in esso una corrente I_0 . Il magnete era collegato in parallelo ad una bobina superconduttrice secondaria, disposta lontano dalla regione di misura. Quest'ultima era accoppiata induttivamente ad un trasformatore d.c. di flusso che trasmetteva le variazioni di flusso allo SQUID. L'intera circuiteria era racchiusa in schermi di piombo. Due interruttori termici permettevano di interrompere le correnti superconduttive nel magnete e nel trasformatore in modo da poter caricare campi della voluta intensità nel magnete e pulire lo SQUID dalla presenza di campi continui. Il magnete era concentrico a due canne d'argento (diamagnetico e buon conduttore termico) e dentro quella più interna veniva infilata la provetta. Dell'elio di scambio poteva essere introdotto nelle due canne mentre la canna interna era equipaggiata di due termometri al platino e due riscaldatori cosicchè il campione

poteva essere fatto termalizzare alla temperatura voluta. Il magnete e l'estremità delle canne erano racchiuse in un cilindro di piombo mentre il tutto era introdotto in un dewar e schermato esternamente da campi terrestri ed esterni da un rivestimento di $\mu - metal$. Il dewar aveva una capienza di $35lt$, era riempito di elio liquido e i successivi rifornimenti potevano essere fatti senza disturbare la corrente nel magnete e senza interrompere le misure. La corrente I_0 nel magnete era scelta abbastanza bassa in maniera che il niobio non superasse il campo critico di prima penetrazione e, con le correnti utilizzate, non si è mai osservato alcun decadimento di campo su scale dei mesi. Il campione era spostato attraverso il magnete con un filo attaccato ad una puleggia e il suo spostamento misurato con un potenziometro solidale alla puleggia. Le variazioni di flusso attraverso lo SQUID erano rivelate dall'elettronica di questo; un convertitore A-D digitalizzava posizione del campione e $\Delta\Phi_S$. Questi due segnali erano inviati ad un computer il quale suddivideva lo spostamento totale della provetta attraverso il magnete (pari a $120mm$) in 256 intervalli. In ogni intervallo il computer acquisiva un certo numero (dipendente dalla velocità con cui la provetta era spostata) di punti che erano visualizzati graficamente, in tempo reale, in funzione dell'intervallo in cui si trovavano. Tutti i punti di ogni intervallo venivano mediati per dare un segnale unico $\Delta\Phi_S$ in funzione dell'intervallo di appartenenza. Si otteneva così una curva del tipo $(\Delta\Phi_S, posizione)$ essendo *posizione* un numero di intervallo tra 1 e 256 e $\Delta\Phi_S$ il segnale mediato del relativo intervallo (nel seguito ci riferiremo sempre a questa convenzione quando verranno disegnate le curve del magnetometro). Tali curve venivano poi registrate su dischetti. Il metodo di operare era di muovere il campione dal basso verso l'alto, registrare la curva ottenuta ed eventualmente ripetere l'operazione mediando più curve. Il campione poteva essere cambiato utilizzando delle valvole a farfalla per disconnettere la canna interna del magnetometro dalla parte superiore, fuori del dewar, ove la provetta poteva essere estratta. In Fig (5.1) è presentato lo schema del magnetometro.

Essendo la corrente I_0 la stessa in entrambe le bobine e B_0 la stessa sia per la bobina rivelatrice che per il magnete, la (5.4) diviene:

$$\Delta\Phi = \frac{\chi}{\mu_0 I_0} \int_v B_0^2 dV. \quad (5.5)$$

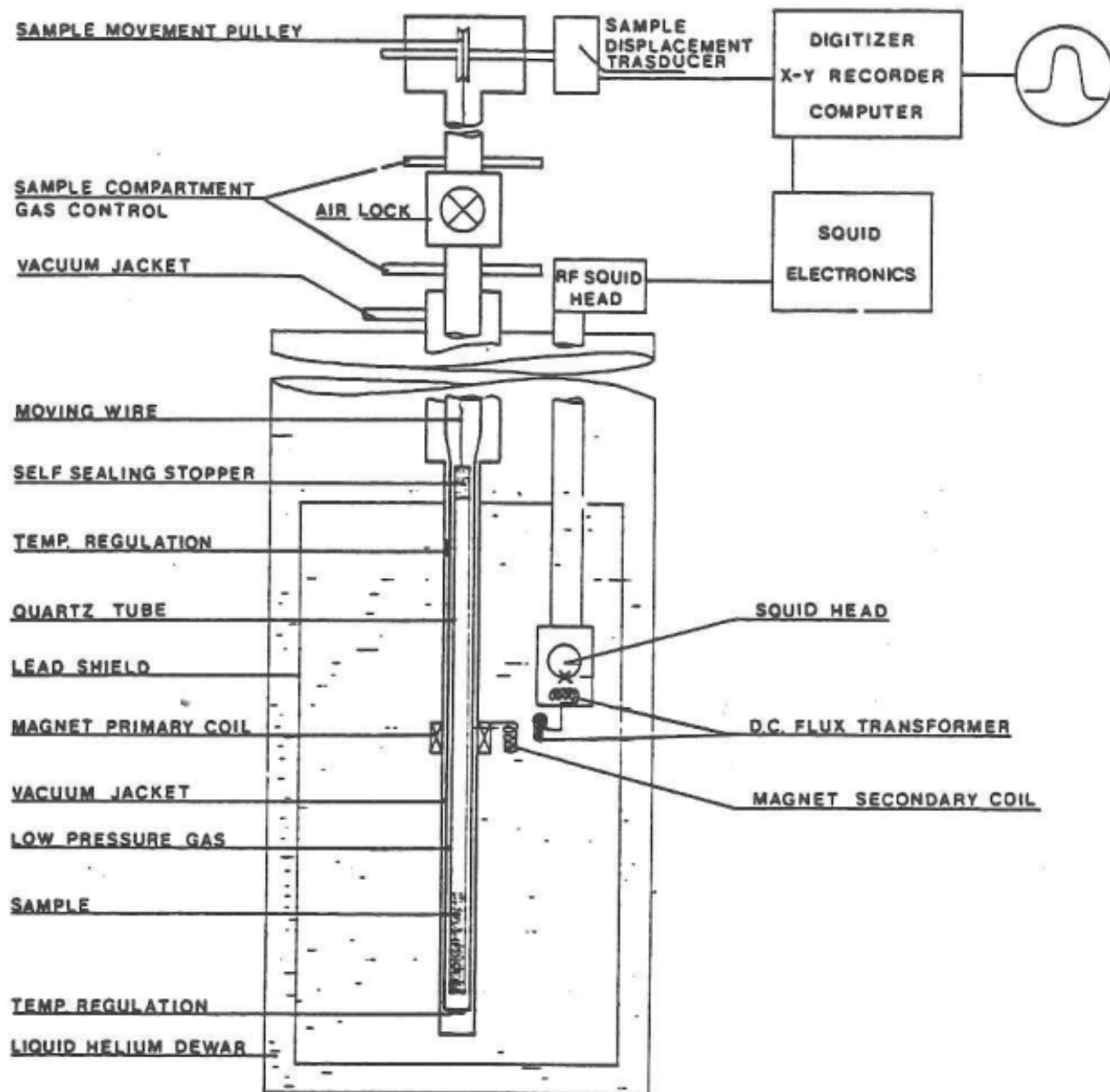


Figura 5.1: schematizzazione del magnetometro.

Sia L_1 l'induttanza totale del magnete e della bobina secondaria, L_2 quella del trasformatore di flusso, M_{12} la mutua induttanza tra i due e M quella tra SQUID e trasformatore di flusso, vale in tal caso:

$$\begin{aligned}\Delta\Phi &= L_1\Delta J_1 + M_{12}\Delta J_2 \\ \Delta\Phi_2 &= M_{12}\Delta J_1 + L_2\Delta J_2 \\ \Delta\Phi_S &= -M\Delta J_2\end{aligned}\tag{5.6}$$

ove $\Delta\Phi$ è il flusso concatenato al magnete, J_1 la corrente nel magnete, J_2 la corrente nel trasformatore e $\Delta\Phi_2$ il relativo flusso concatenato, $\Delta\Phi_S$ il flusso concatenato allo SQUID. Posto $\Delta\Phi_2 = 0$ (la variazione di flusso nel secondario del trasformatore deve essere nulla per la conservazione) quindi viene:

$$\Delta\Phi_S = \frac{MM_{12}}{(L_1L_2 - M_{12})^2} \frac{\chi}{\mu_0 I_0} \int_v B_0^2 dV.\tag{5.7}$$

Il fattore:

$$r = \frac{MM_{12}}{(L_1L_2 - M_{12})^2}\tag{5.8}$$

è detto fattore di trasformazione tra il flusso $\Delta\Phi$ attraverso il magnete e quello letto dallo SQUID.

5.1 Taratura del magnetometro.

La taratura del magnetometro è stata eseguita per determinare il valore del campo applicato prodotto dal magnete in funzione della corrente circolante in esso. Vediamo ora cosa si è fatto praticamente. È stata fatta la conversione tra l'uscita dello SQUID in Volt e il numero di flussoni a cui corrisponde il segnale, determinando così il corrispondente in Volt del quanto di flusso che è risultato essere $21.0 \pm .4mV/\Phi_0$, espresso nella scala $\times 1$ (l'elettronica di cui lo SQUID era equipaggiato aveva tre scale di sensibilità: $\times 1$, $\times 10$ e $\times 100$). Questo è in accordo, entro gli errori, con quanto riportato nel manuale dello SQUID (SHE 330X - BTi).

Nella taratura: il risultato finale è di determinare una relazione tra il campo B_{00} presente al centro del magnete superconduttore e la corrente I_0 circolante in esso, nonchè il fattore di trasformazione r tra il flusso indotto dal campione sul magnete

superconduttore $\Delta\Phi$ e quello letto dallo SQUID $\Delta\Phi_S$. Da quanto scritto nella sezione precedente sul magnetometro vale per $\chi \ll 1$:

$$\Delta\Phi_S = r\Delta\Phi = \frac{r\chi}{\mu_0 I_0} \int_v B_0^2 dV. \quad (5.9)$$

Dapprima si è ricavata la relazione tra la corrente I_0 e la variazione di flusso letta dallo SQUID $\Delta\Phi_S$ per un campione di cui fosse conosciuta la forma e la suscettività. Tale campione è l'acqua per cui si sa $\chi_a = .9035 \times 10^{-5}$. Una provetta di $4.2mm$ di diametro interno, $5mm$ di diametro esterno e $178mm$ di lunghezza è stata riempita con $40mm$ di acqua distillata e degassata. Tale altezza dipende dal fatto che la variazione nell'uscita dello SQUID $\Delta\Phi_S$ per una variazione del 10% dell'altezza del liquido è al più dello .03% [110] ed è quindi la migliore scelta della quantità di liquido al fine di minimizzare la dipendenza della risposta dello SQUID dal livello del liquido attorno ai $40mm$. Si è portata la canna interna del magnetometro a $20^\circ C$, introdotto la provetta e lasciato termalizzare. Per ogni corrente I_0 scelta nell'intervallo da $1mA$ a $300mA$ si è fatto passare la provetta attraverso il magnete 10 volte ottenendo 10 curve ($\Delta\Phi_S$, posizione) che sono state mediate per avere un segnale più pulito. Questo è stato fatto per tutte le scale di sensibilità dello SQUID $\times 1$, $\times 10$ e $\times 100$. In Fig (5.2) è presentata una curva tipica relativa ad una corrente di $250mA$ ottenuta in $\times 100$. Il livello di destra rappresenta il segnale quando la provetta è uscita dal magnete, il segnale di sinistra è quello relativo all'espulsione del campo da parte de quarzo della provetta e la depressione centrale è la somma di questo e del segnale di espulsione del campo da parte dell'acqua. Si è così ricavato la dipendenza $\Delta\Phi_S$ in funzione di I_0 del segnale dell'acqua per tutte e tre le scale. Tali punti sono stati interpolati con la retta dei minimi quadrati e il risultato nella scala $\times 100$ è presentato in Fig (5.3).

In tal modo si sono determinate le relazioni $\Delta\Phi_S = \alpha I_0 + \beta$ per tutte le scale e si è trovato che:

- 1) $\beta = (-1.4 \pm .5) \times 10^{-4}V$ nella scala $\times 1$ e lo prendiamo nullo essendo al di sotto della precisione con cui è dato $\Delta\Phi_S$ dal convertitore analogico-digitale;
- 2) α mediato tra le varie scale può essere preso come $\alpha = .348 \pm .001V/A$ espresso nella scala $\times 1$.

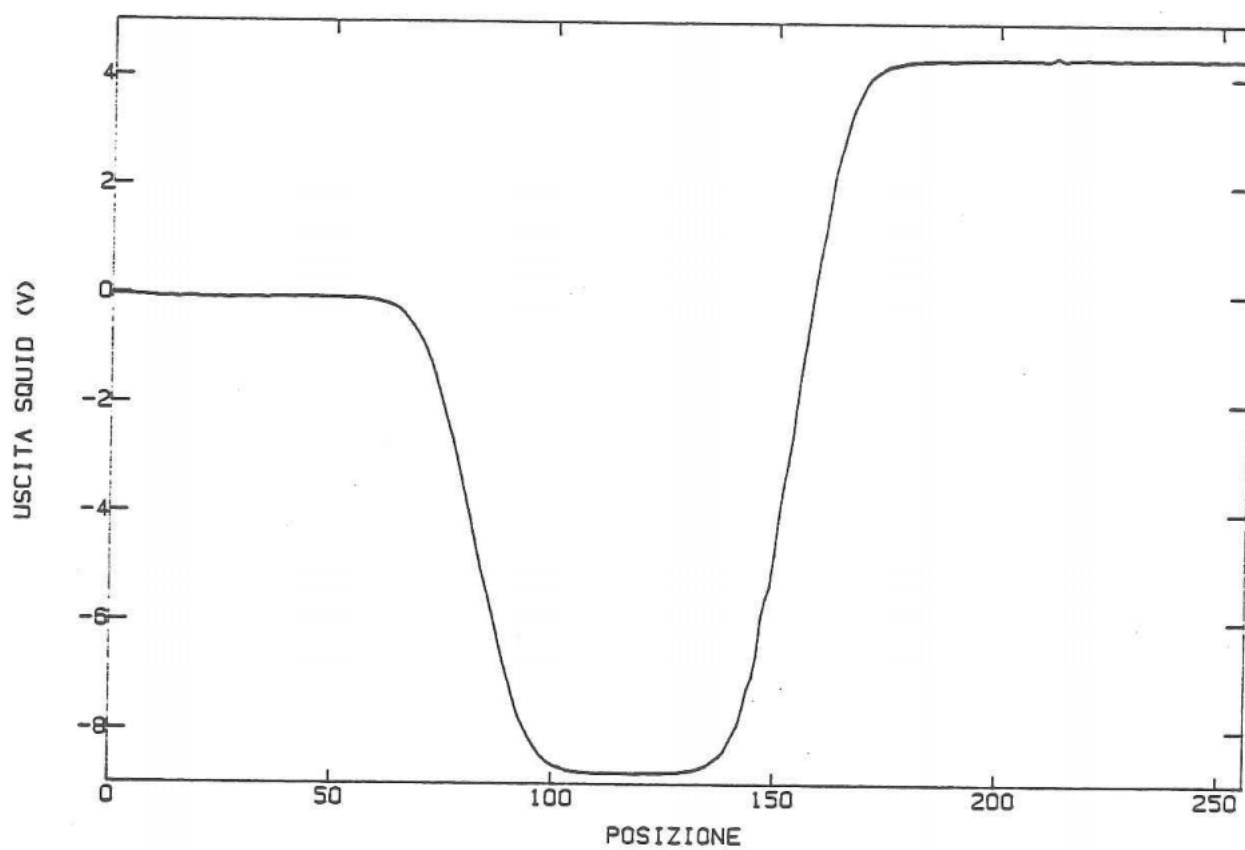


Figura 5.2: curva tipica del segnale dell'acqua, vedi testo per spiegazioni.

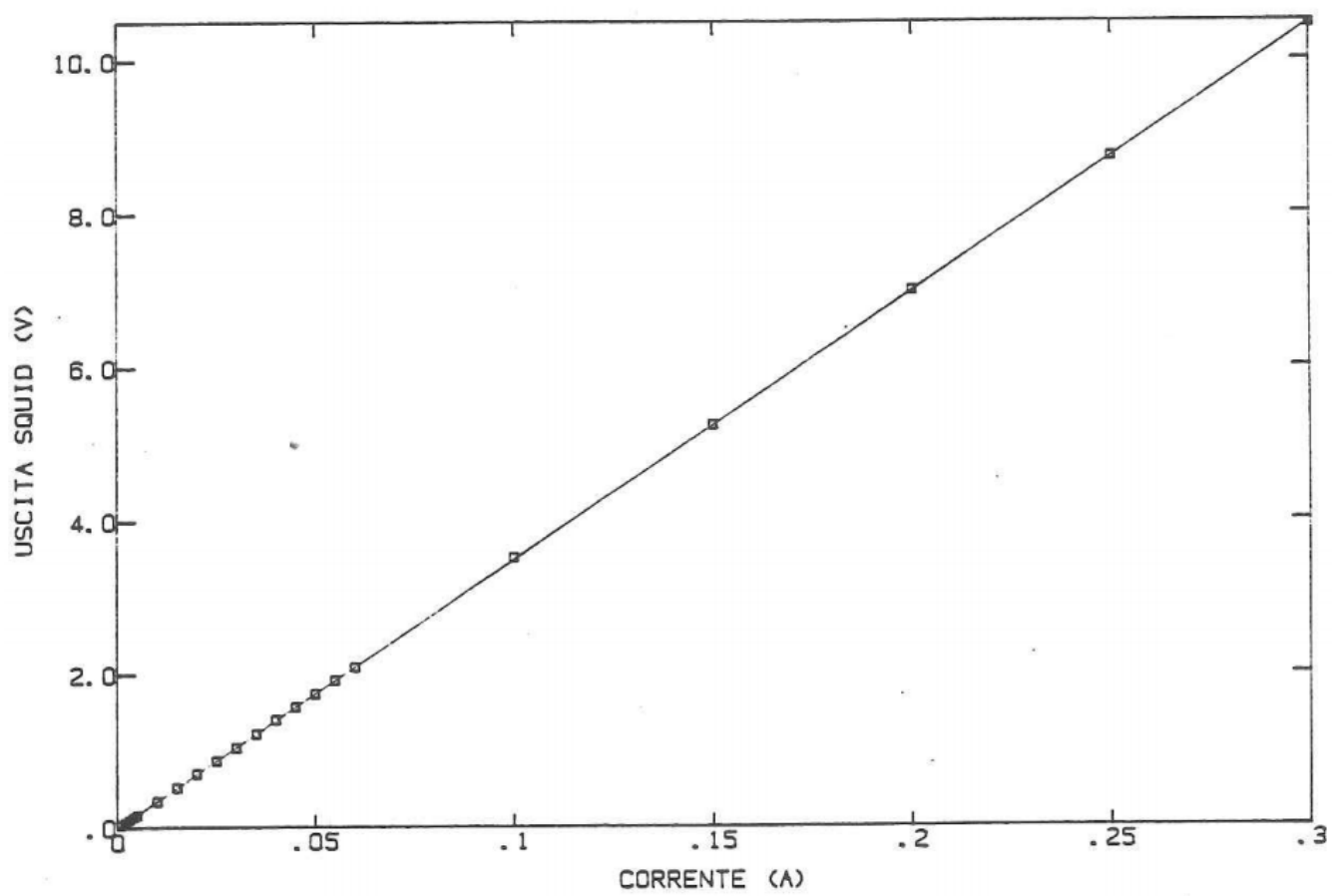


Figura 5.3: interpolazione dei punti $(\Delta\Phi_S, I_0)$.

Si è determinato in seguito il rapporto di trasformazione r nel seguente modo: è stata costruita una bobina di lunghezza $l = 256 \pm 1mm$, raggio $g = 1.5 \pm .1mm$ e $N = 1250$ spire con filo di rame di diametro $.2mm$ avvolto su una bacchetta di plastica. Tale bobina è stata introdotta nella canna interna del magnetometro, con le dovute cautele, in maniera che si accoppiasse al magnete superconduttore. In serie alla bobina vi era una resistenza $R = 990 \pm 1\Omega$ e si alimentava tale circuito con un generatore di funzioni che mandava un segnale sinusoidale. Ai capi di R vi era un oscilloscopio attraverso il quale si leggeva la tensione. L'uscita dello SQUID era poi connessa all'altro canale dell'oscilloscopio. Il rapporto di trasformazione è dato dal rapporto tra il numero di quanti di flusso Φ_0 letti tramite lo SQUID $N_{\Phi_0}^u$ e il numero di flussoni introdotti con la bobinetta $N_{\Phi_0}^i$. Vale:

$$N_{\Phi_0}^u = \frac{V^u}{V_{\Phi_0}} \quad (5.10)$$

essendo V^u l'uscita dello SQUID letta con l'oscilloscopio e V_{Φ_0} l'equivalente in Volt del quanto di flusso nella scala di sensibilità selezionata. Si ha, poi:

$$N_{\Phi_0}^i = (\mu_0 \frac{N}{L} I) (\frac{nS}{\Phi_0}) \quad (5.11)$$

ove la prima parentesi indica il campo prodotto dalla bobinetta supposta di lunghezza infinita attraverso la quale scorre una corrente $I = V^i/R$ e V^i è la tensione letta con l'oscilloscopio ai capi di R . Nella seconda parentesi S è l'area della bobinetta per avere il flusso, $n = 203$ è il numero di spire del magnete per avere il flusso indotto in esso e si divide per Φ_0 per avere il numero di flussoni. Infine:

$$r = \frac{N_{\Phi_0}^u}{N_{\Phi_0}^i}. \quad (5.12)$$

In tal modo si determinava il rapporto r che doveva essere preso a frequenze basse, avendo stimato che la frequenza tipica dei segnali in uscita dal magnetometro era dell'ordine dell' Hz (il tempo tipico di sollevamento della provetta era di due *sec* e la larghezza di picco un quarto della curva completa). Il rapporto è stato così determinato per tutte le portate e si è ottenuto il valore rappresentativo:

$$r = (1.28 \pm .05) \times 10^{-4}. \quad (5.13)$$

Resta infine da determinare la dipendenza del campo al centro del magnete B_{00} dalla corrente I_0 . Per una bobina di lunghezza h , raggio a e numero di spire n vale per il campo sul suo asse di simmetria cilindrica:

$$B_0(z) = B_{00}(I_0) \left\{ \frac{h/2 - z}{(a^2 + (h/2 - z)^2)^{1/2}} + \frac{h/2 + z}{(a^2 + (h/2 + z)^2)^{1/2}} \right\} \frac{(a^2 + (h/2)^2)^{1/2}}{h} \quad (5.14)$$

ove $B_{00}(I_0)$ è il campo al centro del magnete. Consideriamo ora $B_{00}(I_0)$ come incognita, viene allora per la provetta d'acqua quando la colonna d'acqua si presenta nel centro del magnete:

$$\frac{\Delta\Phi_S(I_0)}{V_{\Phi_0}} = \frac{\alpha I_0}{V_{\Phi_0}} = \frac{r\chi_a}{\mu_0 I_0 \Phi_0} \int_v B_0^2 dV \quad (5.15)$$

essendo v il volume della colonna d'acqua. Le caratteristiche del magnete superconduttore sono: $h = 12 \times 10^{-3}m$; $n = 203$ e $a = 5.5 \times 10^{-3}m$ per cui, sostituite le varie grandezze e calcolato l'integrale supponendo di trascurare la dipendenza radiale del campo B_0 , viene il valore rappresentativo per tutte le portate dello SQUID:

$$B_{00}(G) = (.156 \pm .007)I_0(mA) \quad (5.16)$$

D'ora in poi converrà esprimere i campi e le correnti in G a mA . L'errore su B_{00} è determinato propagando l'errore su r che è la maggior causa d'errore. Nella (5.14) il campo al centro del magnete calcolato teoricamente vale:

$$B_{00}^{teo}(I_0) = \mu_0 \frac{nI_0}{2h} \frac{h}{(a^2 + (h/2)^2)^{1/2}} \quad (5.17)$$

ed utilizzando le caratteristiche del magnete viene:

$$B_{00}^{teo}(G) = .157I_0(mA) \quad (5.18)$$

in buon accordo con la determinazione sperimentale.

Discutiamo ora il valore della taratura. Nella relazione (5.9), utilizzata per la derivazione di B_{00} , il campo B_0 è il campo che si ha in presenza o meno dell'acqua, a meno di una parte su 10^5 , a causa della piccola suscettività dell'acqua. Dai risultati ottenuti il campo è misurato con una precisione di una parte su 100 quindi il campo che abbiamo ottenuto è un buon campo applicato. Se anzichè un campione come l'acqua ($\chi \ll 1$)

abbiamo un film o un cristallo, allora la risposta \mathbf{M} ad un campo applicato \mathbf{B} è grande e in tal caso non posso più fare l'approssimazione $M \sim 0$ e $\mathbf{B} \sim \mathbf{B}_0$. Quando è stata ricavata la (5.9) si è detto che la relazione generale, da cui poi discende la (5.9) per campioni con $\chi \ll 1$, è la:

$$\Delta\Phi_S = \frac{r}{I_0} \int_v \mathbf{B}_0 \cdot d\mathbf{m}. \quad (5.19)$$

Per un campione puntiforme che si trovi nel punto \mathbf{r} , di momento magnetico permanente \mathbf{m}_0 e tensore di polarizzabilità efficace di volume $\tilde{\chi}$ vale:

$$\Delta\Phi_S = \frac{r}{I_0} \mathbf{B}_0(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{m}_0 + \tilde{\chi} \frac{\mathbf{B}_0}{\mu_0}(\mathbf{r})) \quad (5.20)$$

e quindi per un campione puntiforme, facendo l'ipotesi che $\tilde{\chi}$ sia diagonale, \mathbf{B}_0 , \mathbf{m}_0 abbiano componenti solo lungo l'asse del magnete, si ricava con una procedura di deconvoluzione la suscettività $\chi = \tilde{\chi} / V$, conosciuto il volume V del campione, e il momento permanente \mathbf{m}_0 . Tale modello potrà quindi essere applicato ai campioni di *BSCCO* che, date le loro ridotte dimensioni, e la bontà delle deconvoluzioni, verranno considerati puntiformi.

Nel caso di campioni estesi possiamo pensare che questi siano costituiti da un insieme di dipoli però, essendo tali dipoli interagenti, non posso più utilizzare (5.20) per il singolo dipolo e devo sostituire il termine $\mathbf{B}_0 \cdot (\tilde{\chi} \mathbf{B}_0 / \mu_0)$ con $\mathbf{B}_0 \cdot (\tilde{\chi} \mathbf{H})$. Purtroppo non abbiamo informazioni sufficienti per conoscere la distribuzione dei campi nel campione. La cosa più semplice da fare è separare il contributo in $\Delta\Phi_S$ proveniente dal momento permanente da quello di risposta al campo applicato (è quello che si è fatto nelle misure in cui si è acquisito prima a campo acceso e poi a campo spento e si sono sottratti i due contributi per avere il termine di risposta diamagnetica del campione). In tal modo il contributo di risposta è:

$$\Delta\Phi_S = \frac{r}{I_0} \sum_i \mathbf{B}_0 \cdot (\tilde{\chi} \mathbf{H}) \quad (5.21)$$

ove la somma è estesa a tutti i dipoli elementari che formano il campione. Posso rendere continua la distribuzione di dipoli passando dalla somma all'integrale e sostituendo il tensore di suscettività χ a $\tilde{\chi}$:

$$\Delta\Phi_S = \frac{r}{I_0} \int_v dV \mathbf{B}_0 \cdot (\chi \mathbf{H}). \quad (5.22)$$

Facciamo ora la seguente semplificazione: la magnetizzazione \mathbf{M} sia uniforme e parallela al campo \mathbf{H} nel campione cosicchè χ diviene una costante che porto fuori dall'integrale. Per l'ipotesi sopra sulla magnetizzazione posso risolvere il problema magnetostatico in maniera più semplice da cui viene:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}_0}{\mu_0} - n\mathbf{M} = \frac{\mathbf{B}_0}{\mu_0} - n\chi\mathbf{H} = \frac{\frac{\mathbf{B}_0}{\mu_0}}{1 + n\chi} \quad (5.23)$$

ove n è il fattore di demagnetizzazione relativo alla geometria del campione. Tale coefficiente è noto esattamente solo per forme ellissoidali Sostituendo nella (5.22) viene:

$$\Delta\Phi_S = \frac{r\chi_{eff}}{\mu_0 I_0} \int_v dV B_0^2 \quad (5.24)$$

ove $\chi_{eff} = \chi/(1 + n\chi)$ è la suscettività efficace. Conoscendo il fattore di demagnetizzazione n posso calcolare la percentuale di effetto Meissner che il superconduttore genera. Evidentemente, per le approssimazioni fatte non ci si aspetta buoni risultati: i valori calcolati della suscettività possono anche essere significativamente oltre i valori teorici.

Per finire si deve dire qualcosa a riguardo delle misure che sono state fatte su campioni superconduttori con il magnetometro. È stato utilizzato per misure di diamagnetismo: si carica un campo e si fa passare il superconduttore attraverso il magnete, quando questo è al centro dà il massimo segnale e valgono tutte le considerazioni fatte in precedenza sulla natura del campione. Altre misure che si possono fare sono quelle di flusso residuo facendo passare il campione attraverso il magnete a campo spento. Misure di flux-creep sono state fatte con campioni piccoli rispetto alla scala di variazione del campo nel magnete superconduttore, cosicchè questi potevano essere posti nel centro del magnete e raffreddati in campo fino alla temperatura voluta. Anche le misure di magnetizzazione raffreddando a campo spento e poi riaccendendo il campo per vedere il risultato dell'intrappolamento di flusso, potevano essere fatte. Si è tentato di eseguire dell'effetto Meissner e flux-creep tenendo fermo il campione nel centro del magnete e variando campo e temperatura ma non sono stati ottenuti risultati soddisfacenti a causa del drift prodotto dalle variazioni di temperatura e di campo.

5.2 Modello del campione puntiforme.

L'analisi dei dati è fondata sul modello del campione puntiforme appositamente studiato per il magnetometro e che sarà applicato sia per gli studi sui film di *YBCO* sia per i cristalli di *BSCCO* e nei modi che verranno detti in seguito. Ciò che faremo qui sarà di ricavare un'espressione per il flusso concatenato al magnete del magnetometro e dovuto alla presenza di un campione puntiforme con momento magnetico proprio ed indotto dal campo del magnete. Fissiamo un sistema di riferimento con origine nel centro del magnete e il cui asse z coincida con l'asse di simmetria cilindrica del magnete. Per un campione puntiforme posto nel punto \mathbf{r} e con momento magnetico \mathbf{m} , il potenziale vettore può essere sviluppato in serie arrendendosi al primo termine significativo, che è quello di dipolo, si ha:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}') = \frac{\mu_0}{4\pi} \mathbf{m} \times \frac{\mathbf{r}' - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3}. \quad (5.25)$$

Il flusso di induzione magnetica concatenato al magnete vale:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi &= \oint_L \mathbf{A}(\mathbf{r}') \cdot d\mathbf{l} \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \oint_L \mathbf{m} \times \frac{\mathbf{r}' - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} \cdot d\mathbf{l} \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \mathbf{m} \cdot \oint_L \frac{\mathbf{r}' - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} \times d\mathbf{l} \\ &= \mathbf{m} \cdot \frac{\mathbf{B}(\mathbf{r})}{I_0} \end{aligned} \quad (5.26)$$

essendo il cammino di integrazione L quello che coincide con il magnete stesso e $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ il campo generato nel punto \mathbf{r} dalla corrente I_0 circolante nel magnete. Sviluppiamo ora \mathbf{m} in serie rispetto a \mathbf{B} attorno a $B = 0$ fermandoci al termine lineare:

$$m_i = m_{0_i} + \tilde{\chi}_{effij} \frac{B_j(\mathbf{r})}{\mu_0} \quad (5.27)$$

essendo m_{0_i} il momento magnetico permanente e $\tilde{\chi}_{effij}$ il tensore di polarizzabilità efficace. Sostituendo nell'espressione di $\Delta\Phi$ viene:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{I_0} [B_i(\mathbf{r}) m_{0_i} + \frac{1}{\mu_0} B_i(\mathbf{r}) \tilde{\chi}_{effij} B_j(\mathbf{r})]. \quad (5.28)$$

Nel nostro caso il campione si muove sull'asse di simmetria del magnete, posto quindi $\tilde{\chi}_{eff} = \tilde{\chi}_{effzz}$, $B_0(z) = B_z(0, 0, z)$ e $m_0 = m_{0_z}$, viene:

$$\Delta\Phi = \frac{B_0}{I_0} [m_0 + \frac{1}{\mu_0} \tilde{\chi}_{eff} B_0]. \quad (5.29)$$

Il campo B_0 prodotto dal magnete sul suo asse può essere scritto come:

$$\begin{aligned} B_0(z) &= B_{00}(I_0)f(z) \\ f(z) &= \left\{ \frac{h/2-z}{(a^2+(h/2-z)^2)^{1/2}} + \frac{h/2+z}{(a^2+(h/2+z)^2)^{1/2}} \right\} \frac{(a^2+(h/2)^2)^{1/2}}{h} \\ B_{00}(I_0) &= \mu_0 \frac{nI_0}{2h} \frac{h}{(a^2+(h/2)^2)^{1/2}} \end{aligned} \quad (5.30)$$

ove $f(z=0) = 1$ e B_{00} è il campo al centro del magnete. Viene per il segnale in uscita dallo SQUID:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_S = r\Delta\Phi &= \left(\frac{rB_{00}m_0}{I_0} \right) f(z) + \left(\frac{rB_{00}^2\tilde{\chi}_{eff}}{\mu_0 I_0} \right) f^2(z) \\ &\alpha_1 f(z) + \alpha_2 f^2(z). \end{aligned} \quad (5.31)$$

Quindi il modello prevede che il flusso concatenato al magnete e dovuto alla presenza del campione nel punto z provenga da un contributo di momento magnetico permanente ed indotto, ovvero; nel caso di un superconduttore puntiforme dal contributo proveniente dall'intrappolamento di flusso e dal contributo diamagnetico proporzionale al campo esterno.

Facciamo ora qualche commento sul modello:

a) il potenziale vettore per una distribuzione di corrente di densità $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ è dato da:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV \quad (5.32)$$

quindi nella (5.25), arrestando il potenziale vettore al termine di dipolo, abbiamo trascurato tutti i termini di multipolo, in particolare facendo i conti il I termine di ordine successivo dà un contributo a $\Delta\Phi$ dato da:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi &= \frac{Q}{I} \left(\frac{\partial B_0}{\partial z} \right)_{z=0} \\ Q &= Q_{zz} - \frac{1}{2}(Q_{xx} + Q_{yy}) \\ Q_{ij} &= \int_v M_i x_j dV \end{aligned} \quad (5.33)$$

ove \mathbf{M} è la magnetizzazione del campione e l'integrale è fatto sul volume del campione. Tale contributo deve essere minore di quello di dipolo per ordini $\frac{\delta x}{h}$ ove δx è la dimensione lineare del campione. Se quest'ultimo è spostato rispetto all'asse del solenoide, δx va preso come tale spostamento e quindi è necessario che il campione sia il più vicino possibile all'asse.

- b) praticamente non esistono campioni puntiformi; in tal caso si deve tener conto che il campo esterno non è più costante nel volume del campione v e nella (5.27) si sostituisce $\frac{1}{v} \int_v B_j(\mathbf{r}') dV$ al posto di B_j . In tal caso, se la variazione di B nel campione è piccola, si ottiene sviluppando in serie $B_j(\mathbf{r}')$ attorno a \mathbf{r} :

$$B_j(\mathbf{r}') = B_j(\mathbf{r}) + \left(\frac{\partial B_j}{\partial x_i} \right)_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} (x'_i - x_i). \quad (5.34)$$

Per un sistema di rivoluzione lo sviluppo attorno al punto $(0, 0, z_0)$ del suo asse si dimostra che:

$$\begin{aligned} B_z(x, y, z) &= B_z(0, 0, z_0) + (z - z_0) \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)_{z=z_0, x=y=0} \\ B_z(x, y, z) &= -\frac{1}{2} x \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)_{z=z_0, x=y=0} \\ B_z(x, y, z) &= -\frac{1}{2} y \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)_{z=z_0, x=y=0}. \end{aligned} \quad (5.35)$$

In tal caso si ha l'aggiunta di un termine proporzionale a $\left(\frac{\partial B_0}{\partial z} \right)_{z=z_0} B_0$ nell'espressione per $\Delta\Phi_S$ ed essendo $\frac{\partial B_0}{\partial z}$ dispari e B_0 pari viene una distorsione nella funzione $\Delta\Phi_S$ e questo costituisce un criterio per stabilire se un campione può essere trattato come puntiforme.

- c) l'esistenza di un campo magnetico residuo nella zona di misura introduce un termine del tipo $\frac{B_0}{l}$, essendo il contributo di tale campo al momento magnetico del campione costante. La presenza di schermi magnetici rende comunque possibile ridurre i campi residui a millesimi di Gauss e quindi l'effetto prodotto verrebbe trascurato.

Il passo finale da compiere per dedurre m_0 e $\tilde{\chi}_{eff}$ dai dati sperimentali consiste nel separare il contributo $\alpha_1 f(z)$ e $\alpha_2 f^2(z)$ dal segnale prodotto dal superconduttore quando attraversa il magnete del magnetometro. È stato studiato un apposito programma di deconvoluzione che realizza tale obiettivo. Si tratta di rendere minima la funzione:

$$S(\alpha_1, \alpha_2) = \sum_i |\Delta\Phi_S(z_i) - (\alpha_1 f(z_i) + \alpha_2 f^2(z_i))| \quad (5.36)$$

ove la discretizzazione della variabile z è stata fatta relativamente all'intervallo di campionamento del convertitore analogico-digitale. La somma è poi estesa al numero

di punti di cui era formata una curva digitalizzata ($\Delta\Phi_S, \text{posizione}$) del segnale convertito dello SQUID in funzione della posizione del campione. Il programma ricercava il massimo del picco prodotto dal superconduttore e definiva tale punto come $z = 0$. In tal modo si calcolavano le $f(z_i)$. Dalla minimizzazione di S in α_1 e α_2 viene un sistema di equazioni lineari che risolto dava α_1 e α_2 . Successivamente veniva utilizzata una procedura per minimizzare ulteriormente S fondata sul calcolo del gradiente di S . Poteva accadere che S convergesse verso qualche minimo relativo, in tal caso il programma automaticamente variava i parametri di opportune quantità per migliorare la convergenza. Infine veniva eseguito un grafico in tempo reale della funzione $\alpha_1 f(z_i) + \alpha_2 f^2(z_i)$ sovrapposto ai punti sperimentali al fine di controllare la bontà della deconvoluzione. L'errore per α_1 e α_2 era dato dallo scarto residuo dei punti sperimentali dalla curva di deconvoluzione che era una misura della dispersione σ del segnale di uscita dello SQUID $\Delta\Phi_S$.

Tale modello è stato utilizzato per i cristalli di *BSCCO* e ha dato dei buoni risultati: non sono quindi state osservate delle deviazioni dalle aspettative di campione puntiforme. Per i film questo modello non può essere applicato. In seguito sarà presentato il modo in cui sono state fatte le acquisizioni delle curve sperimentali per i film, qui è sufficiente dire che il programma di deconvoluzione veniva utilizzato unicamente per ricavare le altezze dei picchi delle curve sperimentali.

È stata anche elaborata un'estensione della deconvoluzione che tenesse conto di una distribuzione lungo l'asse z di dipoli al fine di migliorare la convergenza, ma gli stessi risultati ad un solo dipolo realizzavano una buona determinazione dell'altezza del picco, entro qualche per cento dai punti sperimentali.

Parte III

PRESENTAZIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI.

Capitolo 6

MISURE DI TRANSIZIONE RESISTIVA DI FILM DI $YBCO$.

Si avevano a disposizione 5 film del sistema $Y - Ba - Cu - O$ fabbricati con tecnica di sputtering su substrato di MgO dal prof. U. Habermeier del laboratorio di tecnologie di produzione di film sottili del Max Plank Institute di Stoccarda. I nomi dati a questi film, e a cui in seguito faremo riferimento, sono: $LYI36$, $LYI38$, $LYI48$, $LYI60$ e $LYI61$. Vediamo brevemente cosa si è fatto per ottenere le curve di transizione resistiva. Si aveva a disposizione un discendente in un dewar di elio liquido. Nella parte più estrema del discendente era fissata una piastra di rame di alcuni centimetri quadrati di superficie per mezzo centimetro di spessore, disposta in posizione orizzontale rispetto al livello dell'elio liquido. Tale piastra aveva lo scopo di fornire una superficie termalizzante per il film con il suo substrato e il termometro. Abbassando il discendente nel dewar la piastra di rame termalizzava con gli strati di diversa temperatura dei vapori d'elio e si ottenevano così temperature nell'intervallo 250-4.2°K. Il substrato del film era appoggiato alla piastra di rame e per migliorare il contatto termico tra substrato e rame (le cui superfici sono generalmente rugose) si è interposta una pellicola di grasso da vuoto. Il termometro utilizzato per leggere la temperatura della piastra di rame era un germanio. Il suo contenitore metallico a forma di pastiglia aveva un foro ed era fissato alla piastra di rame con una vite. Anche qui si è interposto del grasso da vuoto tra contenitore e piastra di rame. I film avevano

quattro terminali saldati con pasta d'argento sulla parte centrale lungo una linea retta. La resistenza è stata misurata nella configurazione a quattro terminali per evitare errori sistematici dovuti alla resistenza dei fili di connessione. ridurre l'errore di lettura Ai due terminali più esterni saldati al film si inviava una corrente costante di $10\mu A$ (questo per le resistenze più basse) e ai due terminali più interni si leggeva la caduta di potenziale. In tal modo dalla conoscenza della temperatura T e della resistenza R si determinavano i punti della curva $R(T)$ da alcuni centinaia di gradi sopra fino alla temperatura di transizione. La corrente da inviare al film è stata scelta in maniera tale da essere sufficientemente per evitare autoriscaldamento del film e per ridurre il più possibile l'incidenza della corrente di misura sulla transizione superconduttiva. Tra un punto e l'altro, soprattutto dove la derivata della $R(T)$ era forte si sono attesi $\sim 10min$ per dare tempo al sistema di termalizzare prima di acquisire. Le curve $R(T)$ sono state ottenute per i cinque film sia salendo in temperatura che scendendo e questo è stato fatto per indagare sulla presenza di eventuali isteresi termiche. La reversibilità è buona entro il mezzo grado. Dall'osservazione dell'andamento della $R(T)$ alla transizione alcuni film presentano fasi multiple con diverse temperature di transizione. Per *LYI36* il grafico presenta un andamento della $R(T)$ sopra la transizione con derivata negativa del tipo semiconduttivo, mentre per tutti gli altri era del tipo metallico con derivata positiva. Tali considerazioni sono comunque indicative non avendo indagato ulteriormente su questi aspetti. Resta infine da notare la forte derivata $\frac{dR}{dT}$ presentata alla transizione da questi film. In seguito sono presentati i grafici per la discesa in temperatura per tutti i cinque film e in un successivo capitolo è riportato uno specchio riassuntivo.

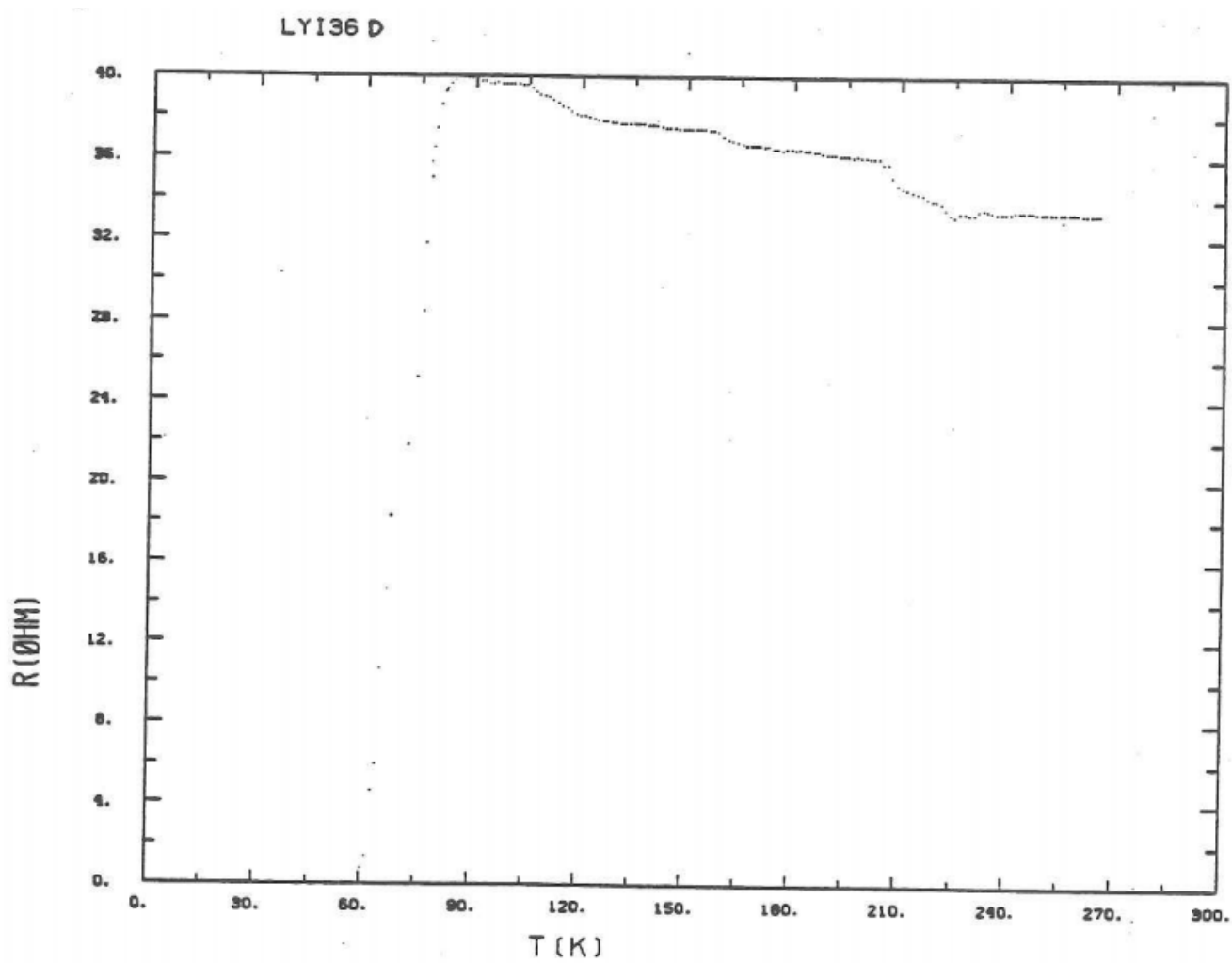


Figura 6.1: transizione resistiva del film *LYI36*.

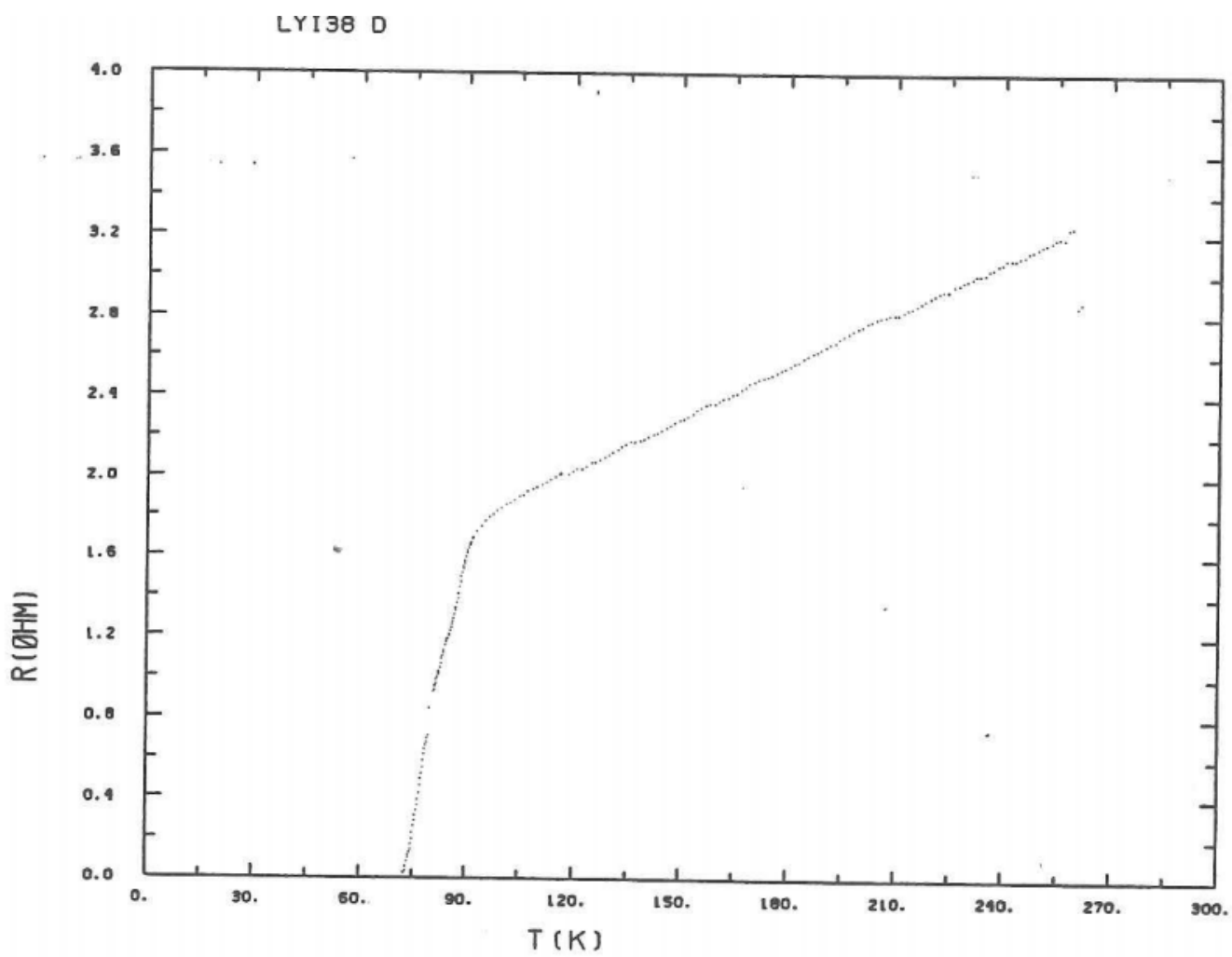


Figura 6.2: transizione resistiva del film *LYI38*.

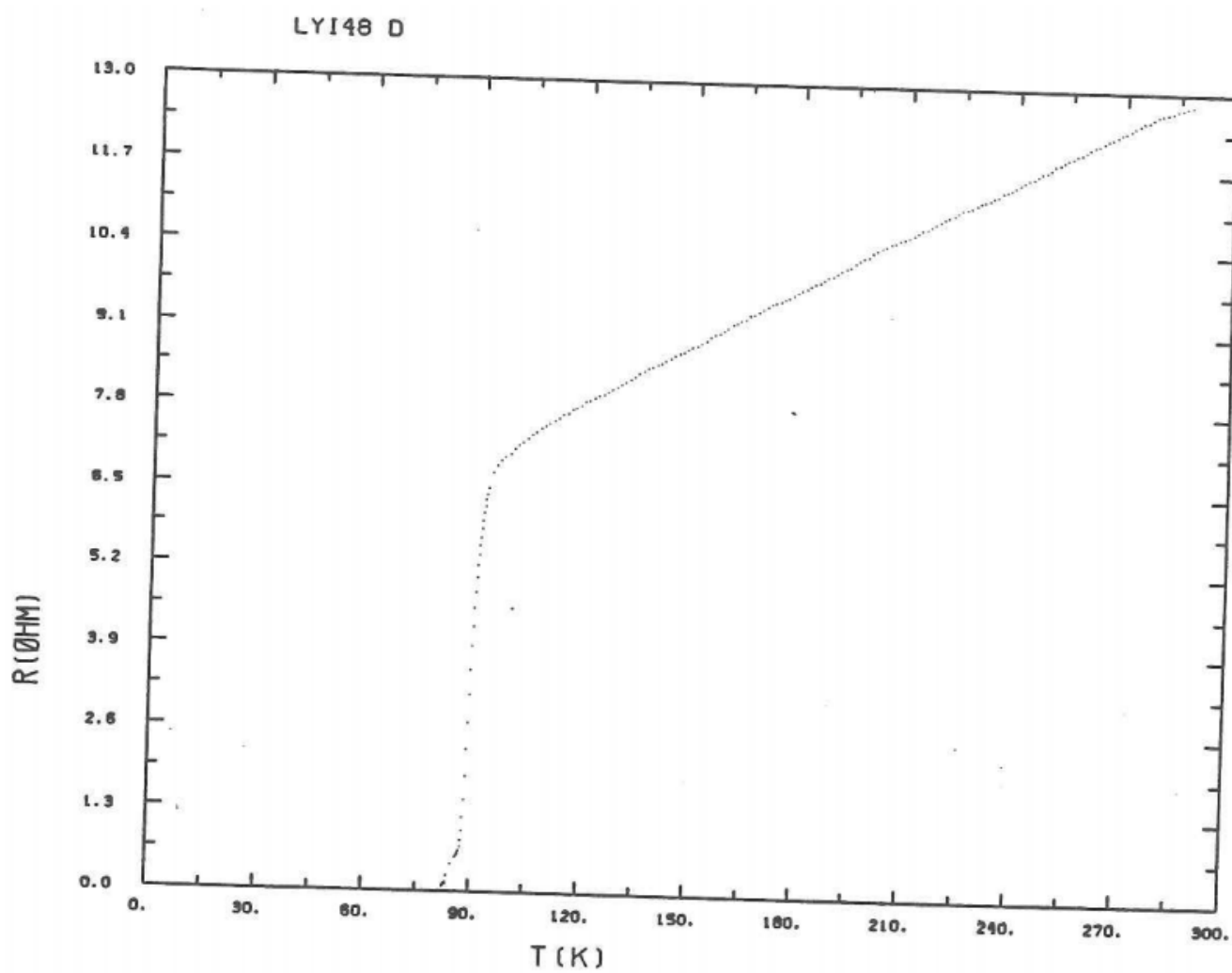


Figura 6.3: transizione resistiva del film *LYI48*.

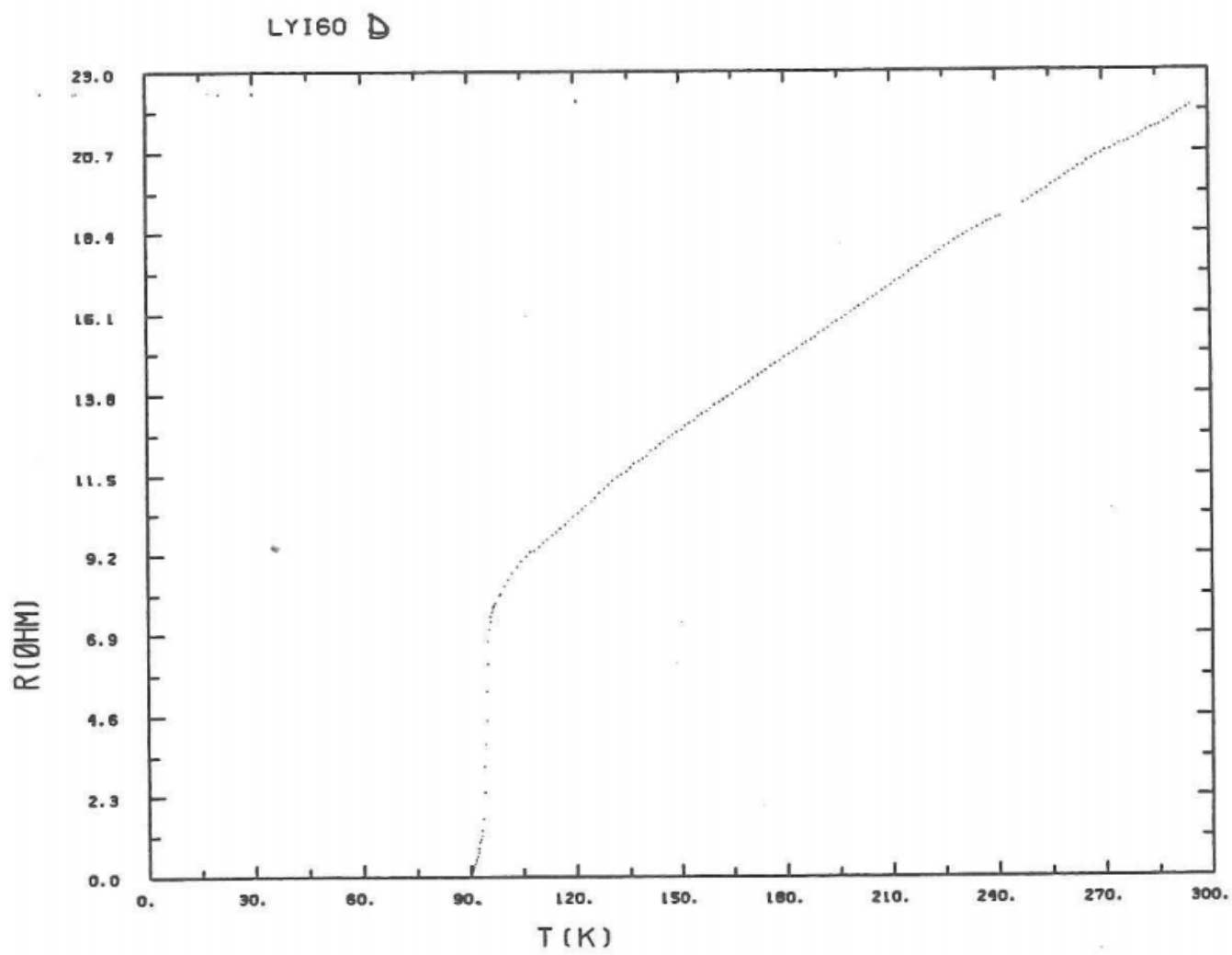


Figura 6.4: transizione resistiva del film *LYI60*.

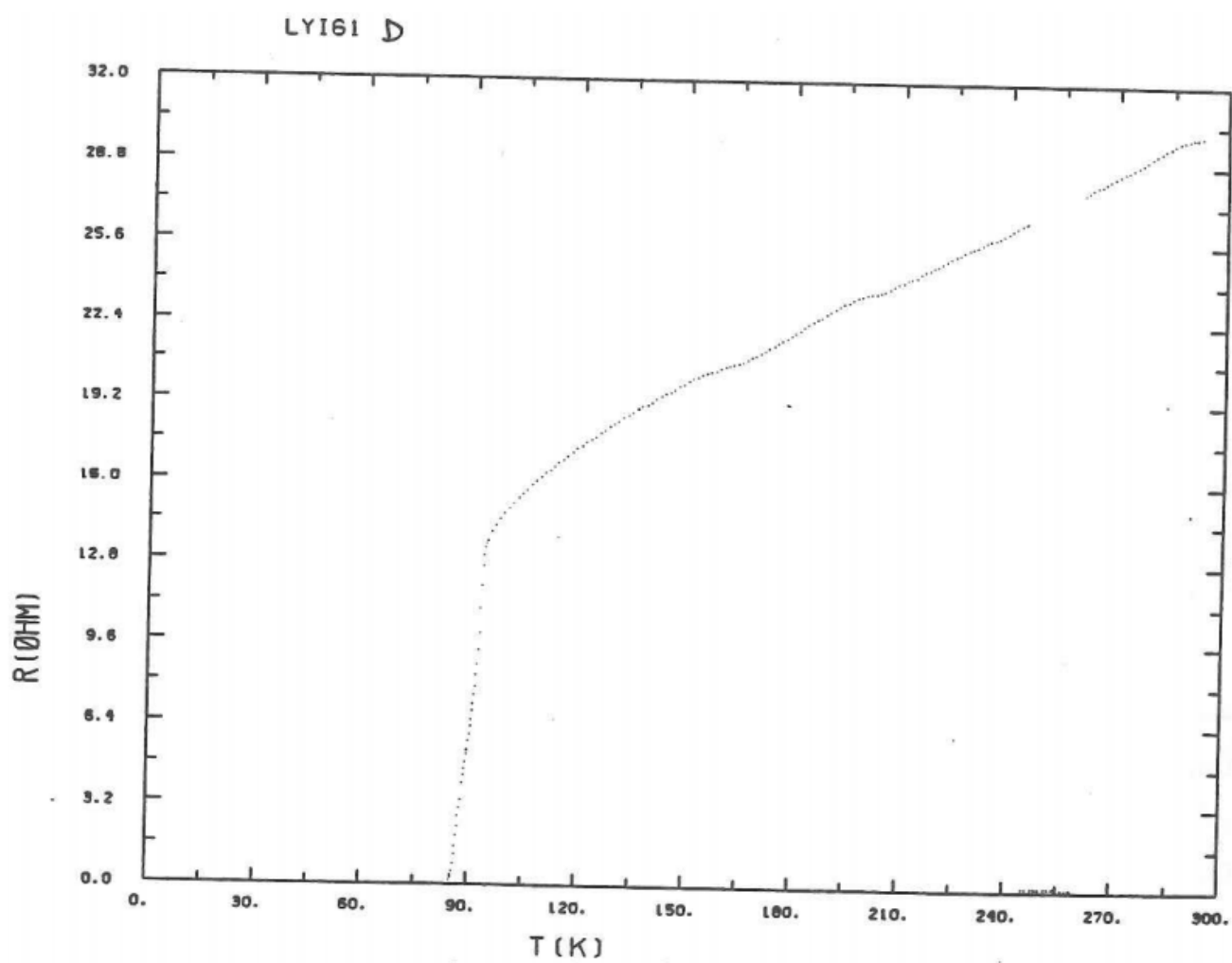


Figura 6.5: transizione resistiva del film *LYI61*.

Capitolo 7

MISURE DI TRANSIZIONE MAGNETICA DI FILM DI *YBCO*.

Nei successivi paragrafi sono presentate le transizioni magnetiche dei cinque film di cui si è detto nell'introduzione generale del lavoro. Vediamo brevemente come sono stati preparati i campioni per le misure. Si è proceduto a tagliare i film al fine di ottenere un frammento il più grande possibile per avere un segnale forte e per ridurre l'incidenza degli effetti di bordo sul segnale, ma tale da entrare in una provetta di diametro interno di 3.5 mm assieme ad un supporto usato per ancorare il film. Si doveva fare attenzione a prendere frammenti che avessero il minor numero di imperfezioni alla superficie; quindi si doveva stare lontano e dalle saldature per le misure di resistenza e dai bordi del film, in maniera tale che il frammento avesse una composizione chimica il più omogenea possibile. In generale, infatti, lo sputtering dà una composizione omogenea nelle vicinanze del punto ove è focalizzato il plasma, mentre più in là intervengono effetti di bordo, utilizzati per studiare le caratteristiche di film superconduttori in dipendenza della composizione [103]). I frammenti così ottenuti erano ben regolari, avevano superficie quadrata o rettangolare di alcuni mm^2 e non presentavano eccessive imperfezioni ai bordi. Questi sono stati poi inseriti nelle provette di quarzo in maniera che presentassero il piano del film parallelo al campo

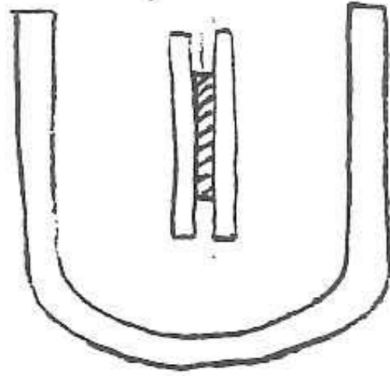


Figura 7.1: modello di ancoraggio con substrati di MgO .

e quindi all'asse della provetta. Tale montaggio è stato realizzato per rendere significative le misure. Infatti si è visto nella sezione dedicata ai film classici che il campo di nucleazione superconduttiva varia da H^{\parallel} per la disposizione parallela ad H_{c2} per quella ortogonale. Inoltre, fatto più importante, nella disposizione parallela il fattore di demagnetizzazione, di cui si è trattato nella descrizione generale sulla superconduttività, è ridotto rispetto a quella ortogonale e quindi la geometria del campione incide meno sulla nucleazione superconduttiva. La dimensione più lunga del frammento era lungo l'asse della provetta, e questo in modo da rendere il più piccola possibile la variazione radiale del campo generato dal magnete del magnetometro sul film e diminuire la demagnetizzazione.

L'ancoraggio del film *LYI38* alla provetta è stato ottenuto disponendo una sottile lastrina di MgO di diametro uguale a quello interno della provetta come piano d'appoggio sul quale disporre il frammento di film con il suo substrato, e un'altra lastrina di MgO sopra il frammento in maniera tale che le due lastre appoggiassero sulle pareti della provetta tenendo così il frammento in posizione (vedi Fig (7.1)). Il montaggio a 'sandwich' di substrati qui descritto è stato fatto solo per *LYI38* in quanto si è rivelato difficile da eseguire oltre che pericoloso in quanto poteva graffiare il film. Per aiutare la termalizzazione è stato introdotto dell'alcool metilico nella provetta. Per *LYI36* non sono serviti particolari accorgimenti: il film aveva un substrato piuttosto spesso cosicché il frammento si adagiava sul fondo della provetta in posizione parallela all'asse della provetta e in zona centrale. La glicerina, introdotta entro la provetta per la termalizzazione del frammento, solidificava alle temperature a cui si eseguivano le misure assicurando così una buona solidità tra frammento e provetta. Per gli

altri film si è usato un altro montaggio: semplicemente una striscia di carta adesiva che formasse un anello entro il quale aderivano i lati del substrato del frammento di film. Questo metodo assicurava una buona stabilità e sicurezza di tenuta (come verificato quando si è estratta la provetta del magnetometro e non si è osservato alcun spostamento). La termalizzazione per questi film è stata realizzata utilizzando una atmosfera di elio la quale si affiancava allo scambio termico che avveniva attraverso la carta adesiva in diretto contatto con le pareti interne della provetta.

Particolare cura è stata posta nella pulizia della provetta per evitare la presenza di impurezze. Le provette erano di quarzo adatte per studi di NMR di diametro interno 3.5mm , esterno 5mm e lunghezza 178mm . La pulizia è stata fatta dapprima con sciacqui di soda caustica 0.1 molare, successivamente con sciacqui di acqua calda per togliere la soda, sciacqui di acqua distillata per diluire il residuo lasciato dall'acqua calda (sali, calcare) ed infine sciacqui di acetone per togliere l'acqua. La provetta è stata tappata con silicone essicato e si è tolto l'acetone con una pompa ad acqua. Successivamente veniva introdotto il frammento di film, con i montaggi di cui si è detto prima, la glicerina o l'alcool metilico nei primi due casi o nulla nei restanti, si tappava nuovamente, si toglieva l'aria con la pompa ad acqua facendo degli scambi di azoto per diluire i residui. Infine per i film in cui la termalizzazione avveniva anche con elio, veniva introdotto tale gas. La provetta era introdotta nel magnetometro e si attendeva la termalizzazione alla temperatura di equilibrio della macchina ($\sim 90^\circ\text{K}$). Si stimava con misure grossolane dove si trovava la transizione e si esplorava il range in cui il materiale era superconduttore.

Le curve di magnetizzazione sono state campionate ogni $\sim 2^\circ$ partendo da alcuni gradi sopra la transizione fino a circa 15°K , ove i termometri non erano più sensibili. Per *LYI36* e *LYI38* il controllo della temperatura era completamente manuale: un alimentatore stabilizzato con un circuito di bilanciamento serviva per dare corrente ai riscaldatori e i termometri erano letti con un misuratore di resistenza a quattro terminali. Il flusso di elio di scambio tra canna interna ed esterna serviva per raffreddare e termalizzare la canna interna. L'elio di scambio nella canna interna aveva infine la funzione di termalizzare la provetta con il suo supporto ed il campione. Per i restanti film *LYI48*, *LYI60* e *LYI61* si è impiegato un controllore automatico di

temperatura. Questo dava corrente al circuito di bilanciamento, che veniva controllato dall'operatore, e leggeva il termometro superiore per stabilizzare la temperatura (è stato scelto questo termometro perchè dava una lettura più stabile riducendo le fluttuazioni termiche, essendo ancorato ad una grande massa termica). Il termometro inferiore aveva solo lo scopo di lettore di temperatura per controllare il bilanciamento. In entrambi i casi, controllo manuale e automatico, la temperatura era stabile entro il decimo di grado ed era letta con una precisione analogica. Si è infine verificato che il controllore di temperatura, con le variazioni di corrente prodotte dal circuito di feedback per tenere ferma la temperatura, non introduceva rumore sulle misure. Le curve di transizione erano campionate sia scendendo in temperatura che salendo. Questo era fatto con gli obiettivi di:

- 1) ottenere una curva di magnetizzazione reversibile;
- 2) provare che i metodi sperimentali erano corretti, nel senso che non vi erano errori di termalizzazione.

Ogni punto della curva di magnetizzazione richiedeva circa $30min$ di tempo per l'acquisizione. I primi $20min$ erano richiesti per termalizzare alla temperatura voluta e caricare il campo nel magnete superconduttore. Successivamente si passava all'acquisizione vera e propria della magnetizzazione in campo e che consisteva nel far passare, dal basso verso l'alto, il campione nella provetta attraverso il magnete superconduttore. Se il segnale era ripetibile i passaggi venivano fatti più volte e le curve ottenute (uscita SQUID $\Delta\Phi_S(V)$ in funzione della posizione della provetta nella canna interna del magnetometro) erano mediate per dare un segnale meno rumoroso. In Fig (7.7) è presentata una curva tipica del segnale $\Delta\Phi_S(V)$ che si ottiene al passaggio della provetta attraverso il magnete, in presenza di campo, quando il campione è superconduttore (ascissa posizione ordinata $\Delta\Phi_S(V)$). Il segnale di destra è l'uscita dello SQUID quando la provetta è uscita dal magnete ed è preso come segnale di riferimento ovvero lo zero di $\Delta\Phi_S(V)$. Il livello di sinistra rappresenta il segnale di espulsione del campo da parte del quarzo di cui è fatta la provetta, il livello centrale è il segnale di espulsione del campo di quarzo e alcool, infine il picco è la somma di

questi due segnali, del segnale di espulsione del campo da parte del substrato del film (MgO) e del film superconduttore. Questo grafico era tipico per i film $LYI36$ e $LYI38$ i quali erano termalizzati con glicerina e alcool metilico, per i restanti la forma del segnale tipica era diversa ma l'interpretazione restava la stessa. Successivamente, nei restanti $10min$ si toglieva il campo dal magnete, si attendeva che lo SQUID smettesse di 'driftare' (quando si variava il campo o la temperatura lo SQUID avvertiva queste variazioni che si manifestavano in un drift del segnale di zero. Si ritiene questo fosse dovuto alla presenza di qualche corpo estraneo nella zona di misura che presentava un comportamento ferromagnetico o al rilassamento dei materiali con cui è stato costruito il magnetometro. Anche nel caso peggiore in cui si avesse a che fare con il ferromagnetismo di qualche corpo estraneo, allora tale contributo non inficia le misure fatte data la sua debolezza: il campo prodotto da tale corpo restava sempre nei limiti del normale campo residuo presente nella regione di misura dell'ordine di alcuni centesimi di Gauss) e si facevano delle acquisizioni a campo spento per avere un segnale da cui dedurre il flusso intrappolato nel campione superconduttore. Anche qui si faceva attenzione se era il caso di mediare più acquisizioni oppure no. Anche se, come abbiamo visto nella sezione dedicata al flux-creep, per avere il flusso intrappolato occorrerebbe eseguire questa misura immediatamente dopo l'acquisizione a campo acceso, ci si è accontentati di questo modo di fare. Oltretutto la variazione di flusso intrappolato non è così drammatica (non si è mai riusciti ad osservare una dipendenza dal tempo del flusso intrappolato sia per motivi di instabilità del picco ed anche per assenza di decadimento nelle scale di tempo in cui si è osservato). Questo riflette le alte correnti critiche dei film [104] e il fatto che si usassero campi piuttosto deboli ($\sim 3G$) rispetto all'ordine dei campi critici caratteristici del $YBCO$: alcune decine di Gauss per H_{c1} , sia nella direzione parallela che ortogonale ai piani CuO , e dell'ordine dei Tesla per H_{c2} [106], [105], [104]. Altro dato di cui tener conto è l'eventuale presenza di array di giunzioni intergranulari nel film; in tal caso le correnti attraverso queste giunzioni presentebbero un decadimento molto lento a causa dei bassi campi utilizzati nelle misure rispetto ai campi critici di tali giunzioni. Il campo critico per tali giunzioni è stato stimato essere da alcuni autori dell'ordine del Gauss [107], [108]. Una tipica curva relativa al segnale in campo spento è presentata in Fig (7.8). Chiaramente

ora non compare più il segnale del quarzo e dell'alcool ma solo il picco del flusso intrappolato che è di segno opposto rispetto al picco dovuto alla superconduttività del film, per le solite leggi sulla conservazione del flusso. Un tipico 'run' aveva così la durata di ~ 30 ore e veniva eseguito dall'inizio alla fine senza interruzioni. Si è infatti osservato che se, ad esempio, si esegue la curva di transizione scendendo in temperatura, si spegne la macchina (e quindi si lascia termalizzare il campione sopra T_c) e poi si porta giù la temperatura e si esegue la curva di transizione salendo in temperatura, le due curve che si ottengono manifestano una maggiore irreversibilità alle basse temperature ($< 40 - 50^\circ K$) rispetto all'esecuzione della curva di transizione scendendo e salendo in temperatura senza interruzione. Questo potrebbe essere indicativo di un comportamento metastabile del sistema e quindi una netta dipendenza del superconduttore dalla sua storia precedente. Tale comportamento è da ricercarsi in stati di spin-glass o di vortice del sistema. In tali condizioni la procedura che ha più senso è quella di acquisire senza interruzioni.

Vediamo ora qual'è stato il modello di analisi dei dati. Ho ritenuto opportuno analizzare i dati sperimentali con due metodi diversi al fine di operare un confronto tra le due transizioni ottenute e saggiare la bontà dell'analisi. Descrivo ora i due metodi:

- I) il primo metodo utilizza in maniera peculiare il programma di deconvoluzione presentato nella sezione riguardante il magnetometro. Dal segnale in presenza di campo si deve ricavare il solo segnale di espulsione del campo del superconduttore. Per fare questo la procedura era di acquisire un fondo ovvero di porsi sopra T_c e con lo stesso campo con cui si esegue la transizione, acquisire il segnale prodotto da quarzo, alcool, substrato e film. Tale fondo era poi sottratto al segnale in campo sotto T_c e il risultato era il picco di espulsione del campo del superconduttore. Nelle Fig (7.2) (7.3) (7.4) è presentata tale procedura per un film termalizzato con alcool metilico. Non si è tenuto conto della dipendenza dalla temperatura del segnale di espulsione del campo di quarzo, alcool e substrato in quanto si è visto che sotto T_c il segnale del superconduttore è sufficientemente forte da rendere irrilevante ai fini dell'analisi tale variazione, si doveva avere la sola accortezza di prendere dei fondi sufficiente-

mente vicini (entro $\sim 20^\circ$) alla temperatura di transizione, ove cioè tale effetto è più critico. In Fig (7.4) è presentata anche la curva di deconvoluzione, si osservi la bontà della sovrapposizione. Infine dalla deconvoluzione si ottiene il termine α_1 di flusso residuo e α_2 di risposta diamagnetica (ovvero la risposta in presenza del campo esterno pulita dal flusso residuo) del superconduttore, per cui la somma $\alpha_1 f(0) + \alpha_2 f^2(0)$ dà l'altezza del picco di espulsione del campo. Il programma stimava anche lo scarto residuo dei punti sperimentali dalla curva di deconvoluzione che è stato preso come misura della dispersione σ del segnale di uscita dallo SQUID $\Delta\Phi_S$.

- II) il secondo metodo utilizzava anche il segnale a campo spento che veniva sottratto al segnale in campo per avere il segnale diamagnetico, senza flusso intrappolato, del superconduttore. Il programma di deconvoluzione veniva poi utilizzato per determinare l'altezza di tale picco e il relativo errore. Nelle Fig dalla (7.5) alla (7.11) è presentato tale modello di analisi per un film termalizzato con alcool metilico. Si noti come sia stato introdotto anche il fondo a campo spento sopra T_c . Questo serve per eliminare il contributo di segnali indesiderati presenti nel segnale a campo spento sotto T_c (ad es. per togliere la presenza di campi residui o di segnali ferromagnetici di cui si è osservato essere affetti i film, ma anche per correggere la presenza di doppi picchi presenti nel segnale in campo). Con un modello analogo a quello delle Fig (7.2) (7.3) (7.4) in cui ai segnali a campo acceso sono sostituiti gli analoghi a campo spento, si risale al flusso intrappolato determinando l'altezza del picco risultante con il programma di deconvoluzione. Infine si possono produrre i grafici relativi all'altezza di picco del segnale di flusso intrappolato e di diamagnetismo del superconduttore da confrontare con quelli del I metodo.

Restano da fare delle considerazioni di carattere generale sui metodi di analisi. Il primo metodo nasce nell'ambito di campioni puntiformi, ci aspettiamo quindi che per campioni estesi i risultati prodotti non siano molto buoni. Il secondo metodo, invece, sfrutta le peculiarità della geometria puntiforme ma solo per determinare le altezze di picco dei segnali sperimentali, quindi la sua validità va oltre ciò che è il metodo del

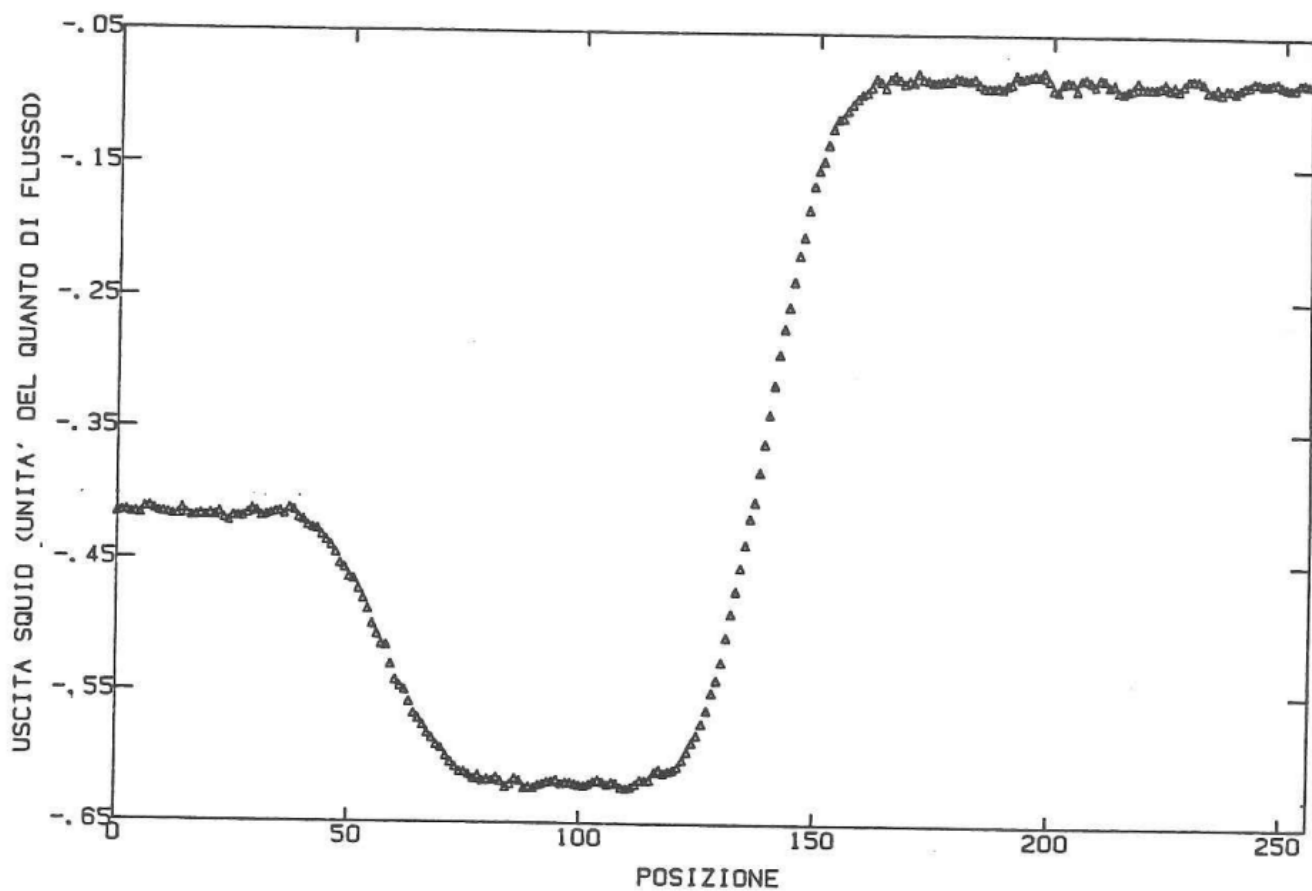


Figura 7.2: I metodo di analisi: segnale del passaggio della provetta attraverso il magnete in presenza di campo quando il campione non è ancora transito ($T > T_c$).

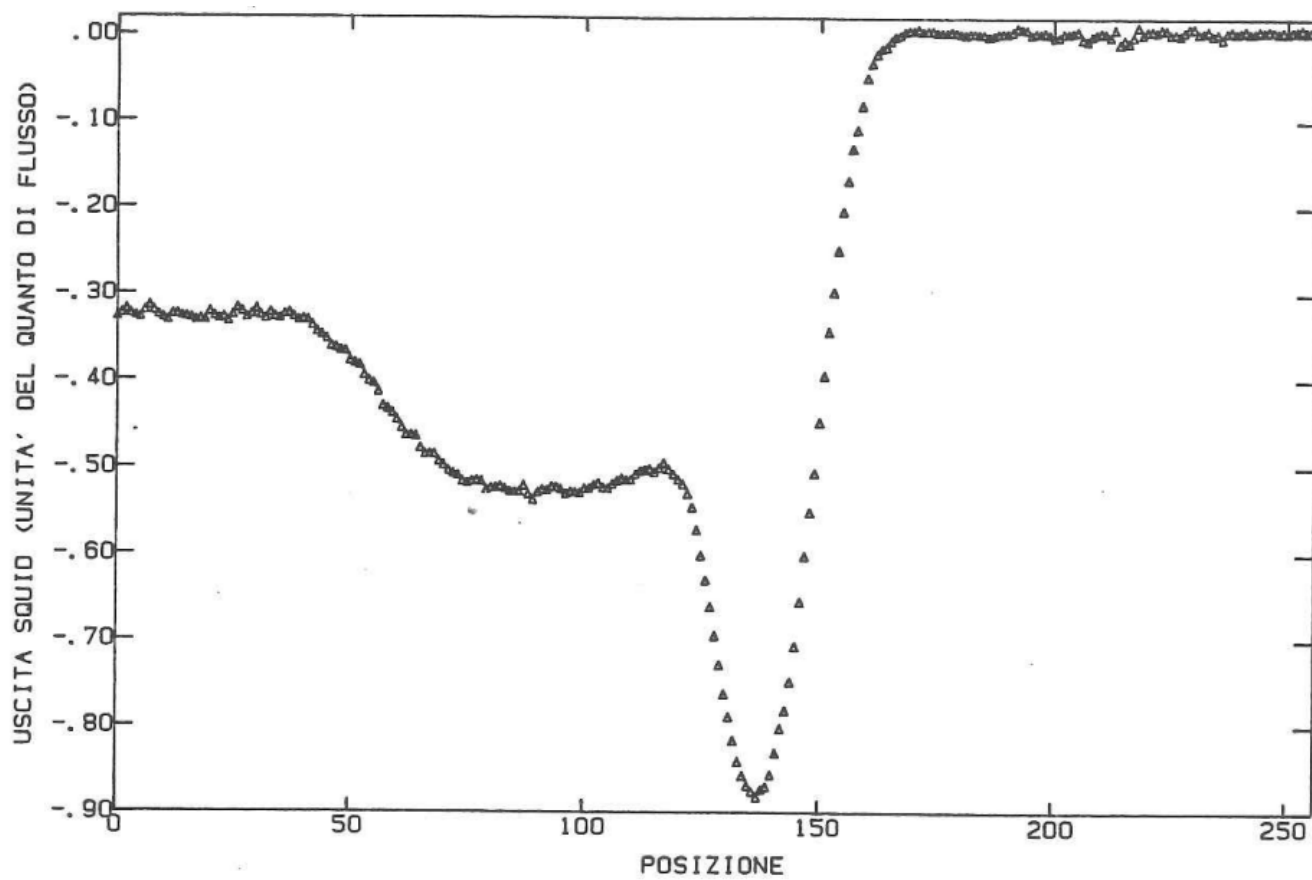


Figura 7.3: Il metodo di analisi: segnale del passaggio della provetta attraverso il magnete in presenza di campo quando il campione è transito ($T < T_c$).

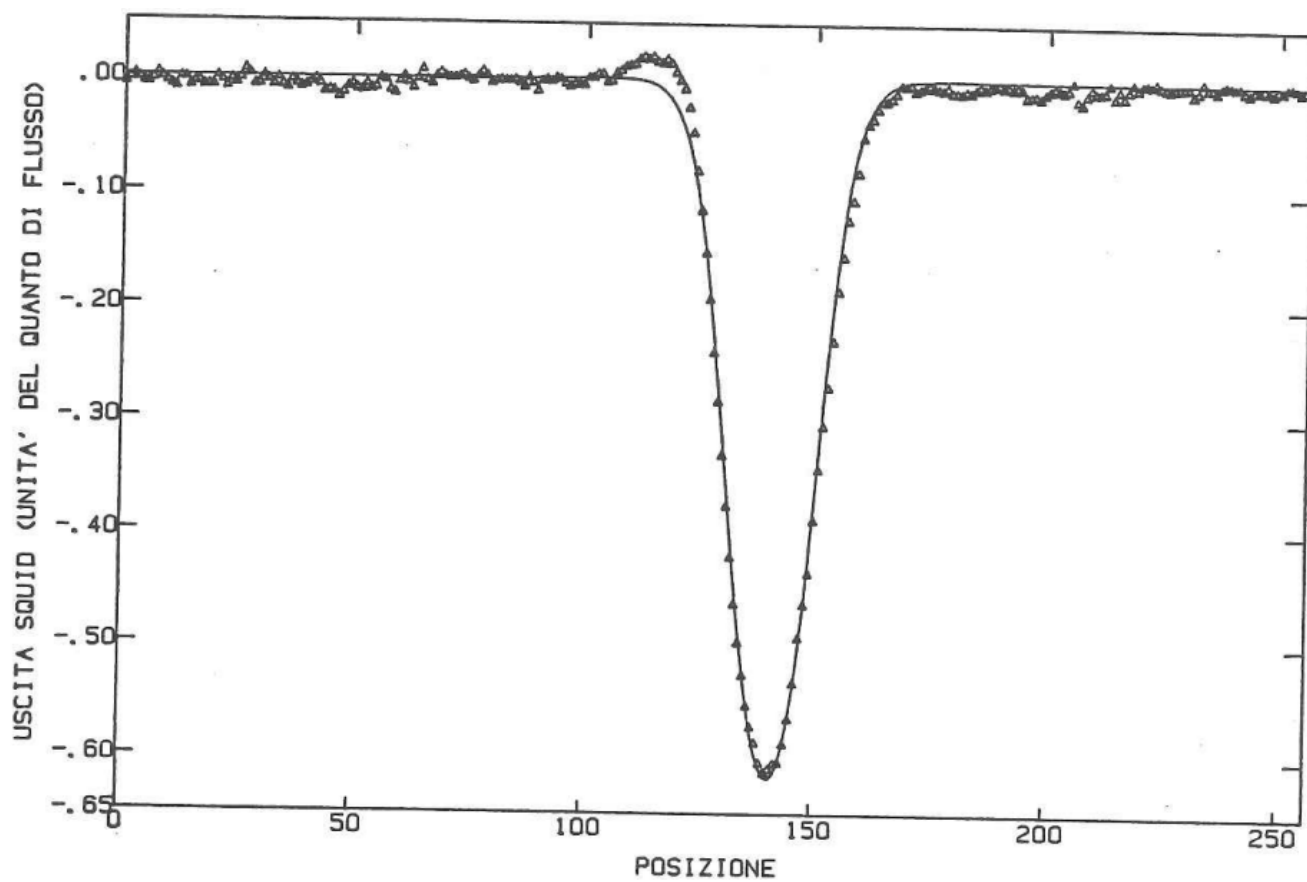


Figura 7.4: Il metodo di analisi: sottrazione del segnale in campo per $T < T_c$ e di quello per $T > T_c$ per ricavare il solo segnale del superconduttore. Nel grafico è presentata anche la curva di deconvoluzione.

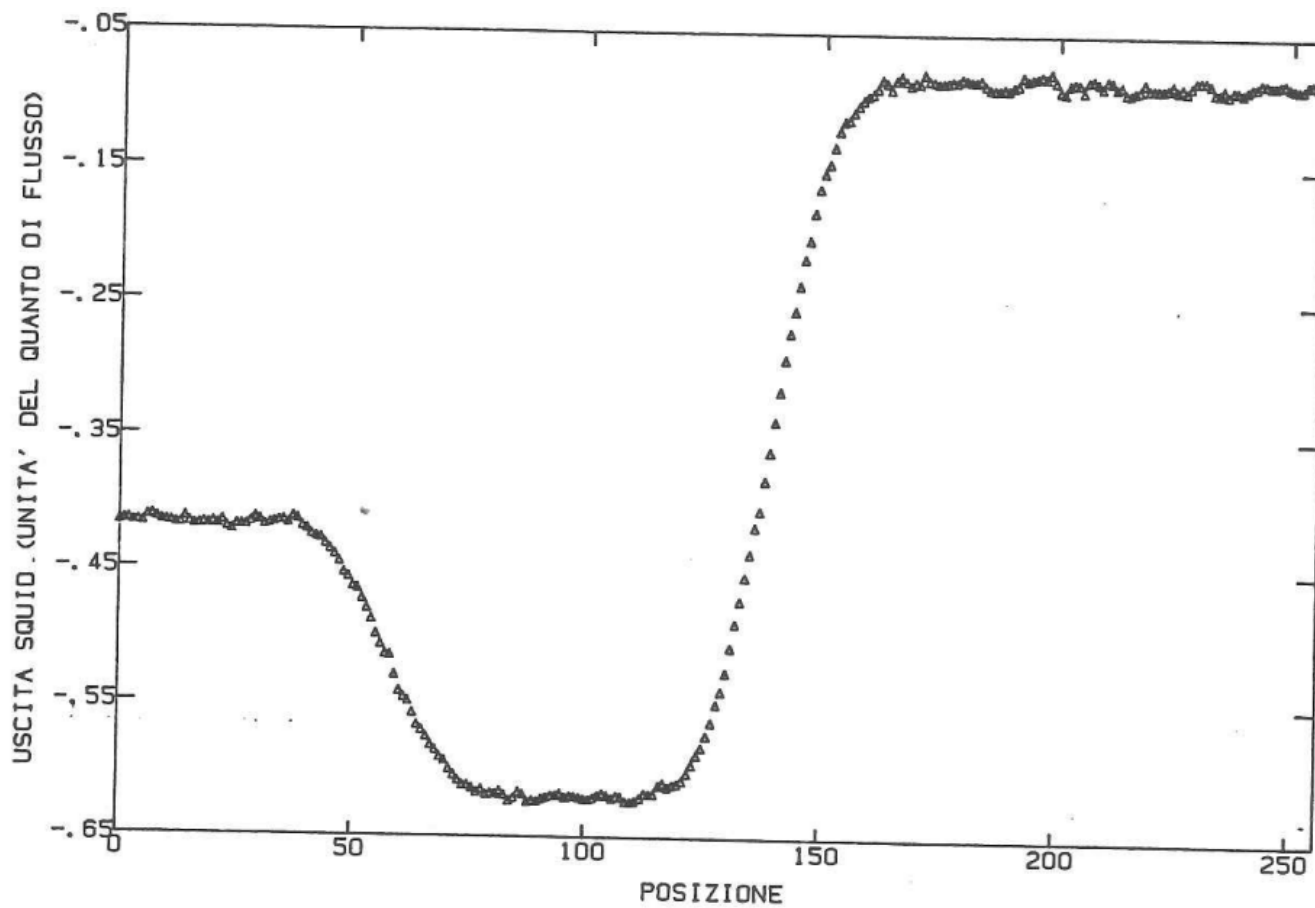


Figura 7.5: Il metodo di analisi: segnale del passaggio della provetta attraverso il magnete in presenza di campo quando il campione non è ancora transito ($T > T_c$).

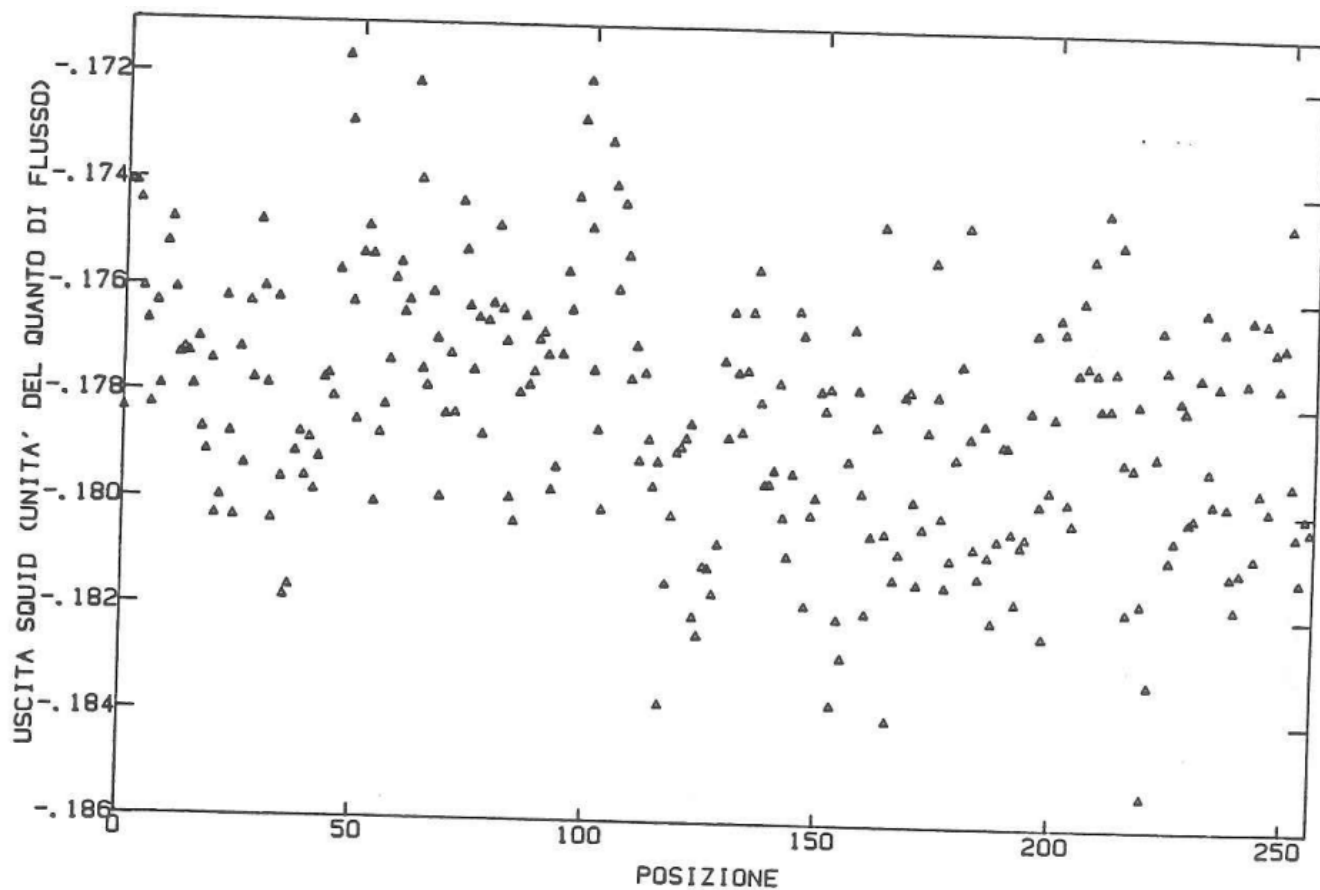


Figura 7.6: Il metodo di analisi: segnale del passaggio della provetta attraverso il magnete in assenza di campo quando il campione non è ancora transito ($T > T_c$).

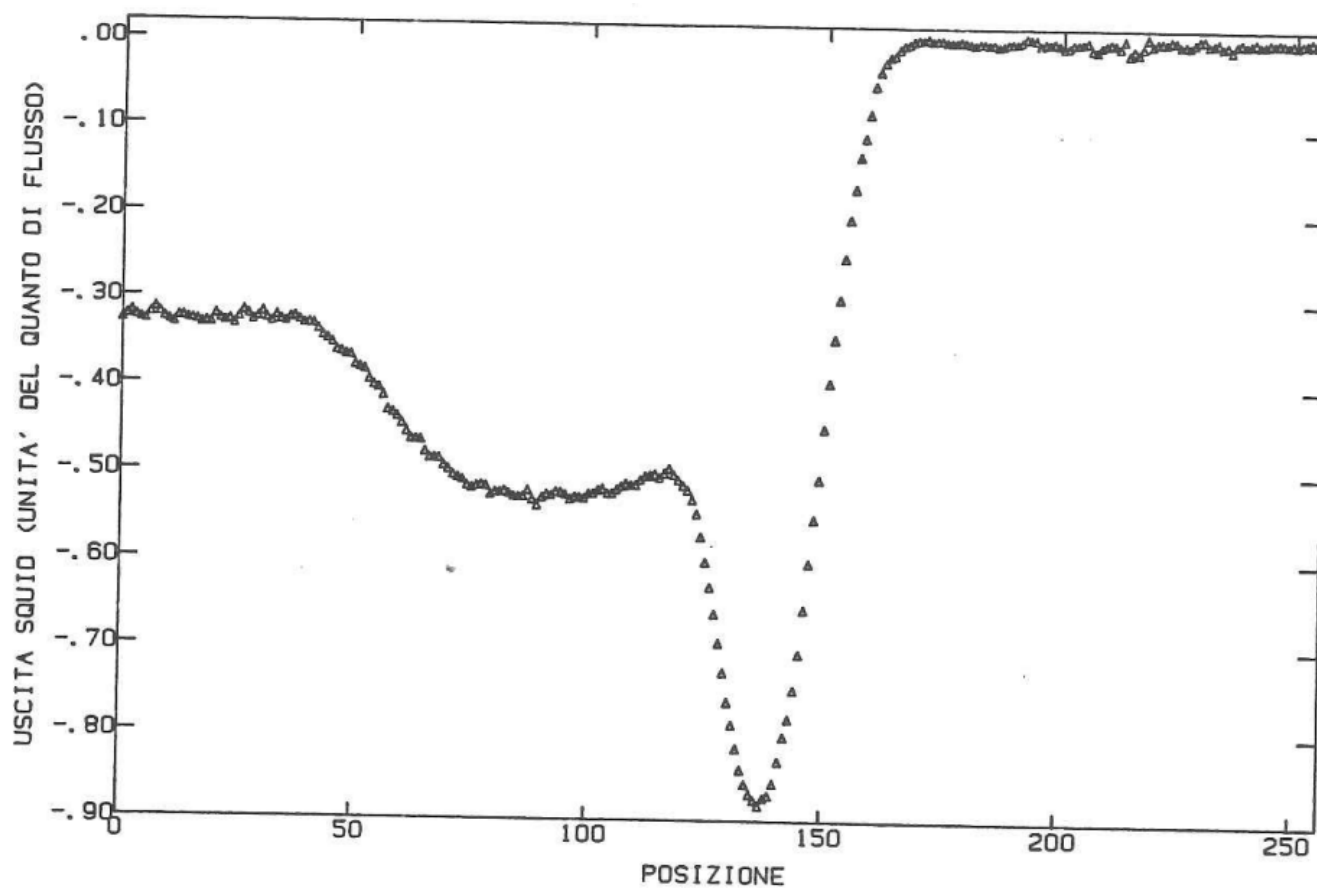


Figura 7.7: Il metodo di analisi: segnale del passaggio della provetta attraverso il magnete in presenza di campo quando il campione è transito ($T < T_c$).

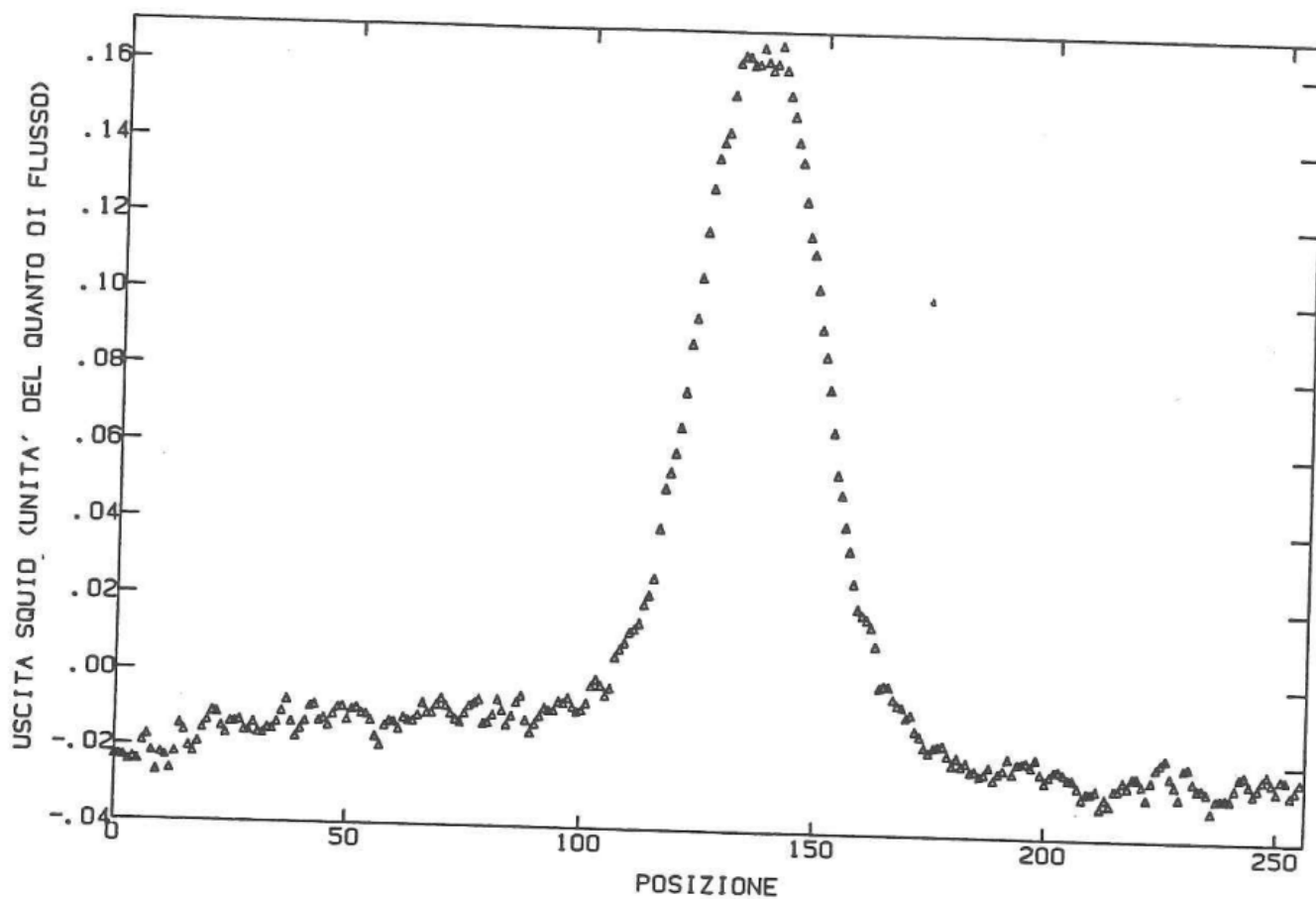


Figura 7.8: Il metodo di analisi: segnale del passaggio della provetta attraverso il magnete in assenza di campo quando il campione è transito ($T < T_c$).

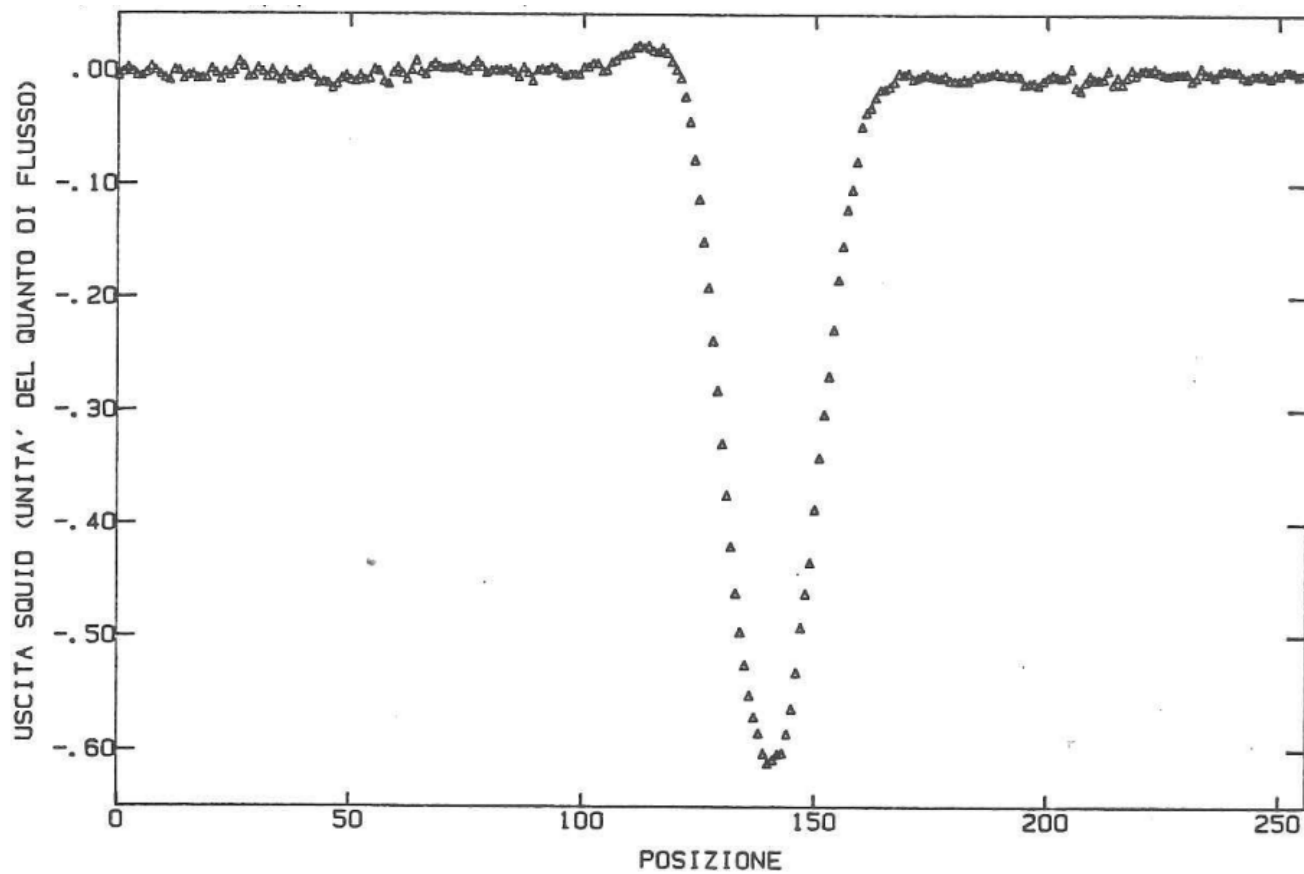


Figura 7.9: Il metodo di analisi: sottrazione del segnale in campo per $T < T_c$ e di quello per $T > T_c$ per ricavare il solo segnale del superconduttore.

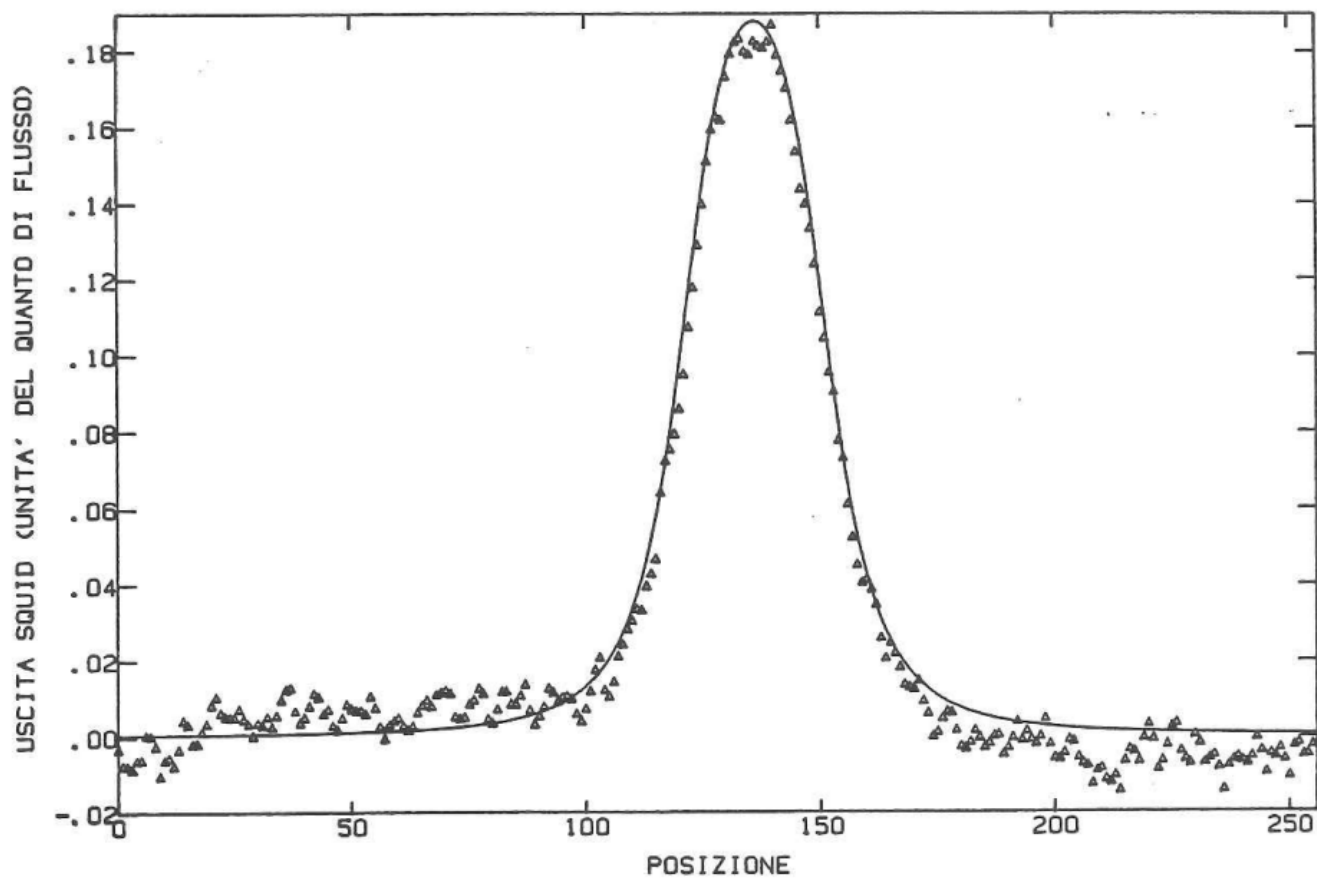


Figura 7.10: Il metodo di analisi: sottrazione delle curve a campo spento per $T < T_c$ e per $T > T_c$ per ricavare il segnale di flusso intrappolato nel superconduttore. Nel grafico è presente la curva di deconvoluzione che dà l'altezza del picco.

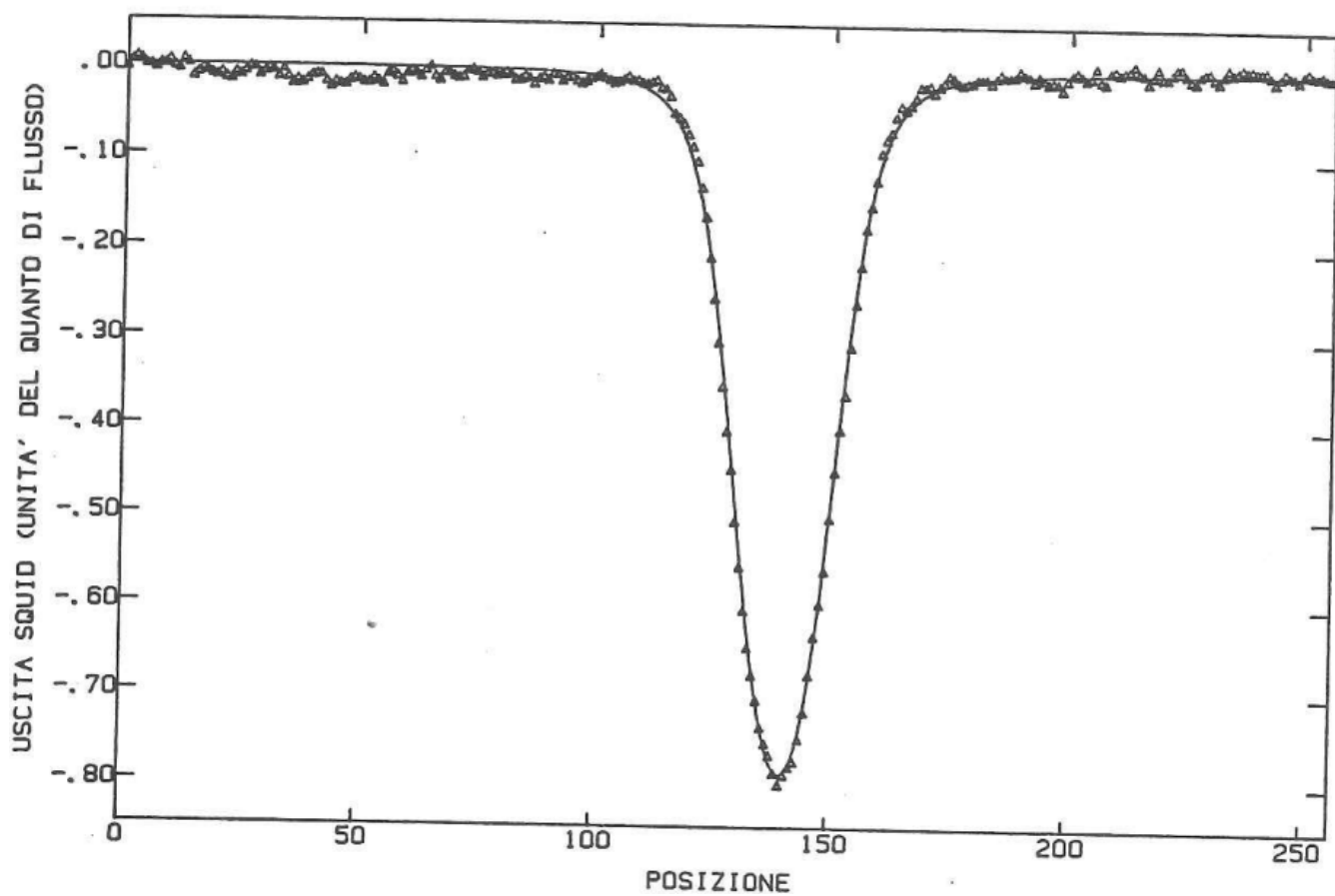


Figura 7.11: Il metodo di analisi: sottrazione delle curve in campo acceso e campo spento (due grafici precedenti) per ricavare il diamagnetismo del superconduttore. Nel grafico è presente la curva di deconvoluzione che dà l'altezza del picco.

campione puntiforme, tenuto conto anche che presentava sempre dei buoni fit. Anzi per potenziare il fit si è esteso il modello ad un solo dipolo ad un modello con più dipoli: tanti quanto è lungo il campione e distribuiti sul campione a intervalli regolari di spazio dati dalla lunghezza che intercorre tra due punti acquisiti dal convertitore analogico-digitale. Come si vedrà in seguito il I metodo presenta transizioni più irregolari rispetto al II, anche se l'andamento complessivo resta lo stesso in entrambi i casi e quindi il confronto ha solo valore qualitativo.

Il calcolo della suscettività del film è stato fatto utilizzando la:

$$\Delta\Phi_S = \frac{r}{\mu_0 I_0} \chi_{eff} \int_v B_0^2 dV \quad (7.1)$$

ove $\chi_{eff} = \chi/(1 + n\chi)$. Il fattore di demagnetizzazione è stato calcolato per via numerica dalla geometria del film supponendo perfetto parallelismo con il campo, bordi regolari e magnetizzazione uniforme nel film. Il risultato sono state delle suscettività alla temperatura di $25^\circ K$ tra -1 e -15 e quindi di circa un ordine di grandezza maggiori del valore teorico massimo -1 . Tali errori vengono dall'incertezza con cui è conosciuto lo spessore del film, dalle idealizzazioni fatte per il calcolo del fattore di demagnetizzazione sulla geometria del film e dall'ipotesi che la magnetizzazione sia uniforme nel film. Assunzioni queste che si sono rivelate inadeguate, dati i risultati ottenuti, purtroppo però erano le uniche che potevamo fare.

Nei restanti paragrafi sono presentati i risultati ottenuti per ogni film.

7.1 FILM *LYI36*.

Il frammento utilizzato per le misure di questo film aveva una forma triangolare e misurava $5mm$ di base e $3mm$ di altezza, si manteneva in posizione parallela al campo, nel fondo della provetta, senza bisogno di ancoraggi. Il film presentava un substrato di $1mm$ di spessore (il doppio degli altri film) ed era di colore nero. Come agente termalizzante si è messo glicerina e non si è osservata alcuna degradazione, per tutta la durata delle misure, delle proprietà superconduttrici del film.

Il film presentava un debole segnale ($\sim .007\Phi_0$) di ferromagnetismo in campo acceso,

sopra la temperatura di transizione non dovuto a impurezze nella provetta e sulle cui cause non si è indagato ulteriormente.

La prima curva di transizione ottenuta per questo film è stata acquisita nel modo seguente: è stata eseguita la discesa in temperatura con il metodo descritto nell'introduzione di questo capitolo (una curva $\Delta\Phi_S(V)$ in funzione della posizione in campo acceso e spento ogni $30min$ per ogni temperatura) con continuità, senza interrompersi, si è poi lasciato termalizzare il campione alla temperatura di equilibrio del magnetometro quando non viene introdotto elio di scambio nelle canne e i riscaldatori sono spenti e, dopo alcuni giorni che il campione è rimasto a temperatura sopra T_c , si è abbassata la temperatura e si è eseguita la curva di transizione salendo in temperatura. I dati sono stati analizzati con il metodo delle sottrazioni dei segnali in campo acceso e spento e la curva di transizione presenta una netta irreversibilità alle basse temperature ove nei due rami il segnale diamagnetico e di flusso residuo sono in valore assoluto accresciuti nel ramo di salita in temperatura rispetto all'altro. Inoltre lo stesso segnale sia in campo spento che acceso presentava una forte instabilità con variazione delle altezze dei picchi ai passaggi della provetta attraverso il magnete. In seguito si è deciso di eseguire l'andata ed il ritorno senza interrompere ed in questo modo si otteneva una migliore reversibilità. Un tale comportamento richiama quello di un sistema in uno stato di equilibrio metastabile. Se il sistema per qualche motivo non può raggiungere l'equilibrio si trova in uno stato metastabile e si mantiene finché non intervengono delle condizioni esterne (riscaldamento, vibrazioni meccaniche, variazioni di campo) che comunicano sufficiente energia al sistema da permettergli di raggiungere uno stato di equilibrio più stabile causando delle forti variazioni della magnetizzazione. Tale metastabilità può essere dovuta a stati di spin-glass del sistema o a stati di vortice. Nelle Fig (7.12) e (7.13) è presentato il grafico come ottenuto dal II metodo di analisi descritto nell'introduzione del capitolo per una transizione con un campo di $3.3 \pm .1G$. Il I metodo di analisi presentava le irreversibilità delle Fig (7.12) e (7.13) molto più marcate, oltre gli errori massimi. Ciò è causato dal segnale che presenta picchi e contropicchi, dovuti alla forma del campione e alla sua estensione longitudinale, per cui il programma non dava dei buoni fit, soprattutto nella salita in temperatura a partire da $28^{\circ}K$. È stata tentata anche un'estensione del programma di deconvoluzione fon-

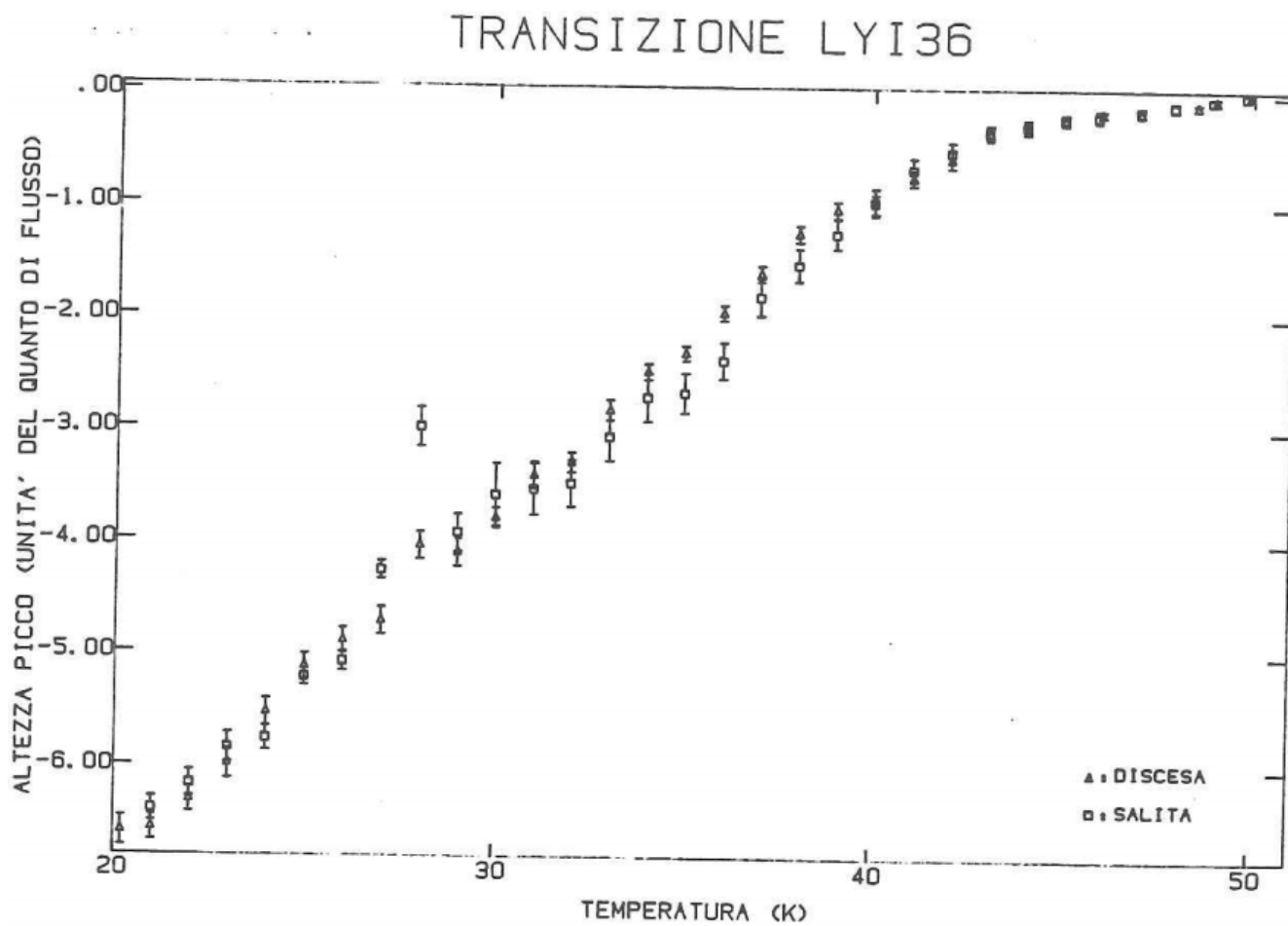


Figura 7.12: schermaggio diamagnetico della transizione magnetica di *LYI36* con un campo di $3.3 \pm .1G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

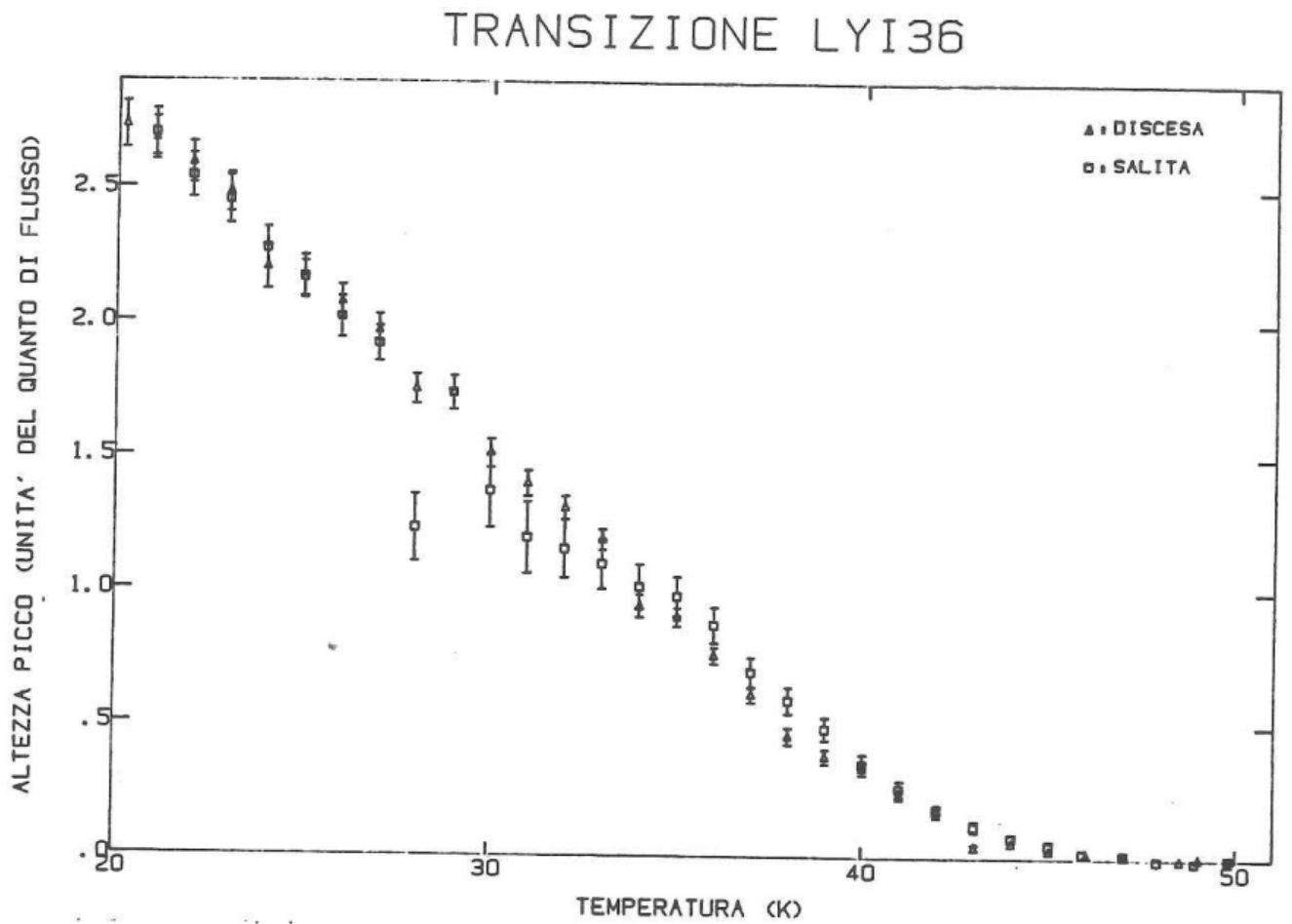


Figura 7.13: segnale di flusso residuo della transizione magnetica di *LYI36* con un campo di $3.3 \pm .1G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

data sulla suddivisione del frammento di film in un numero di dipoli associato alla sua altezza, che concorressero a dare il segnale in maniera indipendente l'uno dall'altro. In tal caso il fit delle curve sperimentali era buono ma il segnale di diamagnetismo e di flusso residuo, ottenuti semplicemente sommando la risposta dei singoli dipoli, presentavano una maggiore irreversibilità sopra i $28^\circ K$ rispetto al grafico delle Fig (7.12) e (7.13). Si è preferito tenere buono il risultato ottenuto dal II metodo di analisi, data la pulizia del segnale ottenuto dalla sottrazione (il picco si presentava meglio formato e con i doppi picchi meno accentuati) e la bontà del fit ottenuto con il programma di deconvoluzione per determinare l'altezza del picco.

Analizziamo brevemente la transizione presentata nelle Fig (7.12) e (7.13). Conviene suddividere l'intervallo di temperature esplorato nella misura in tre sottointervalli che vanno: il primo da 40 a $50^\circ K$, il secondo da 32 a $40^\circ K$ e il terzo da 20 a $32^\circ K$. Commentiamo tali segmenti:

- 1) dai 40 a $50^\circ K$ vi è una buona reversibilità del segnale e sembra vi sia una doppia transizione di cui si dirà qualcosa nel capitolo successivo.
- 2) dai 32 a $40^\circ K$ la reversibilità tra il ramo in salita e in discesa è entro gli errori. Si nota però che il segnale diamagnetico ottenuto salendo si mantiene sistematicamente più basso del segnale di discesa e sembra seguirne le fluttuazioni, per il segnale di flusso residuo invece i due rami della curva si annodano.
- 3) dai 20 a $32^\circ K$ i due rami della curva presentano una buona sovrapposizione, entro gli errori, fino a circa $26^\circ K$. Dai 27 ai $28^\circ K$ per il ramo di salita in temperatura sia il segnale diamagnetico che di flusso residuo diminuiscono rapidamente in valore assoluto (questa deduzione non viene solo dal grafico ma anche dall'osservazione delle curve in campo spento e acceso acquisite). A $29^\circ K$ avviene un aumento del 20% del segnale diamagnetico assoluto e un analogo aumento del flusso intrappolato. Infine dai 29 ai $32^\circ K$ il segnale diamagnetico si stabilizza scendendo sotto il ramo di discesa dove si mantiene per tutto il secondo intervallo.

La brusca variazione del segnale avvenuta a $29^\circ K$ è accompagnata da una forte in-

stabilità del segnale in uscita dallo SQUID a campo acceso e spento. Infatti le curve ($\Delta\Phi_S$, posizione) ai vari passaggi della provetta attraverso il magnete presentavano poca sovrapponibilità: tendenzialmente il segnale a campo spento diminuiva con il crescere del numero dei passaggi fino a ridursi di quasi la metà e li stabilizzarsi, mentre per il segnale a campo acceso non c'era una regola di variazione del segnale, che per altro erano variazioni più modeste, del 10%. Tale osservazione assieme alla considerazione fatta al punto secondo sul salto del segnale attorno ai $29^\circ K$ fa supporre sia dovuta a qualche metastabilità del sistema, come detto all'inizio.

In conclusione le misure di diamagnetismo fatte su questo campione presentano una buona reversibilità entro gli errori, osservando la presenza, in alcuni punti, di comportamenti metastabili.

7.2 FILM *LYI38*.

Il frammento di questo film aveva dimensioni $1 \times 2mm^2$, era di colore nero ed aveva un substrato di spessore $.7mm$. È stato inserito nella provetta di quarzo con il montaggio parallelo al campo e tenuto in posizione da due lastre di MgO , come già spiegato nella sezione di introduzione. Come agente termalizzante si è usato alcool metilico. Non sono stati osservati effetti di degradazione del materiale per tutta la durata delle misure. Il film presentava, ben sopra la transizione, a $100^\circ K$ un picco a campo spento di $\sim .1\Phi_0$, tale picco si è osservato non variare, entro gli errori, quando si è scesi in temperatura da $100^\circ K$ fino agli $80^\circ K$ dove inizia la transizione e non essere disturbato dal campo utilizzato per le misure. Dopo aver eseguito l'intero ciclo della transizione la sua ampiezza non era cambiata. Si tratta di un segnale di ferromagnetismo, infatti si è visto che la sua ampiezza veniva ridotta ponendo il campione al centro del magnete e applicando campi crescenti dei due opposti segni. Non si è indagato ulteriormente se fosse ferromagnetismo dovuto al film o a impurezze nel substrato.

Nelle Fig (7.14) e (7.15) sono presentati i grafici ottenuti con il II metodo di analisi relativi alla transizione in un campo di $3.3 \pm .1G$. Con l'impiego del I metodo di analisi si è ottenuta una curva con l'irreversibilità dei $40^\circ K$ molto più marcata ed er-

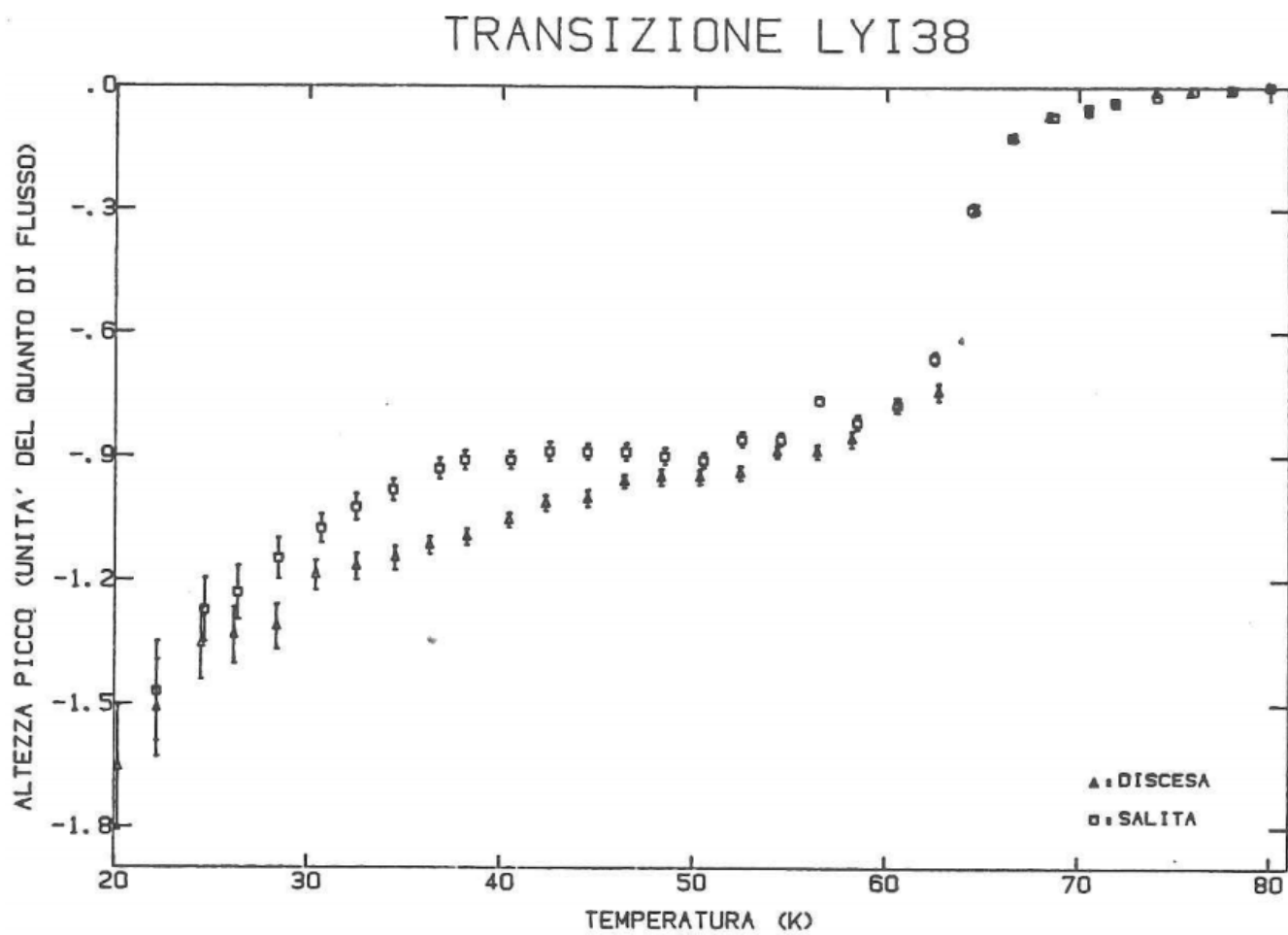


Figura 7.14: schermaggio diamagnetico della transizione magnetica di *LYI38* con un campo di $3.3 \pm .1G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

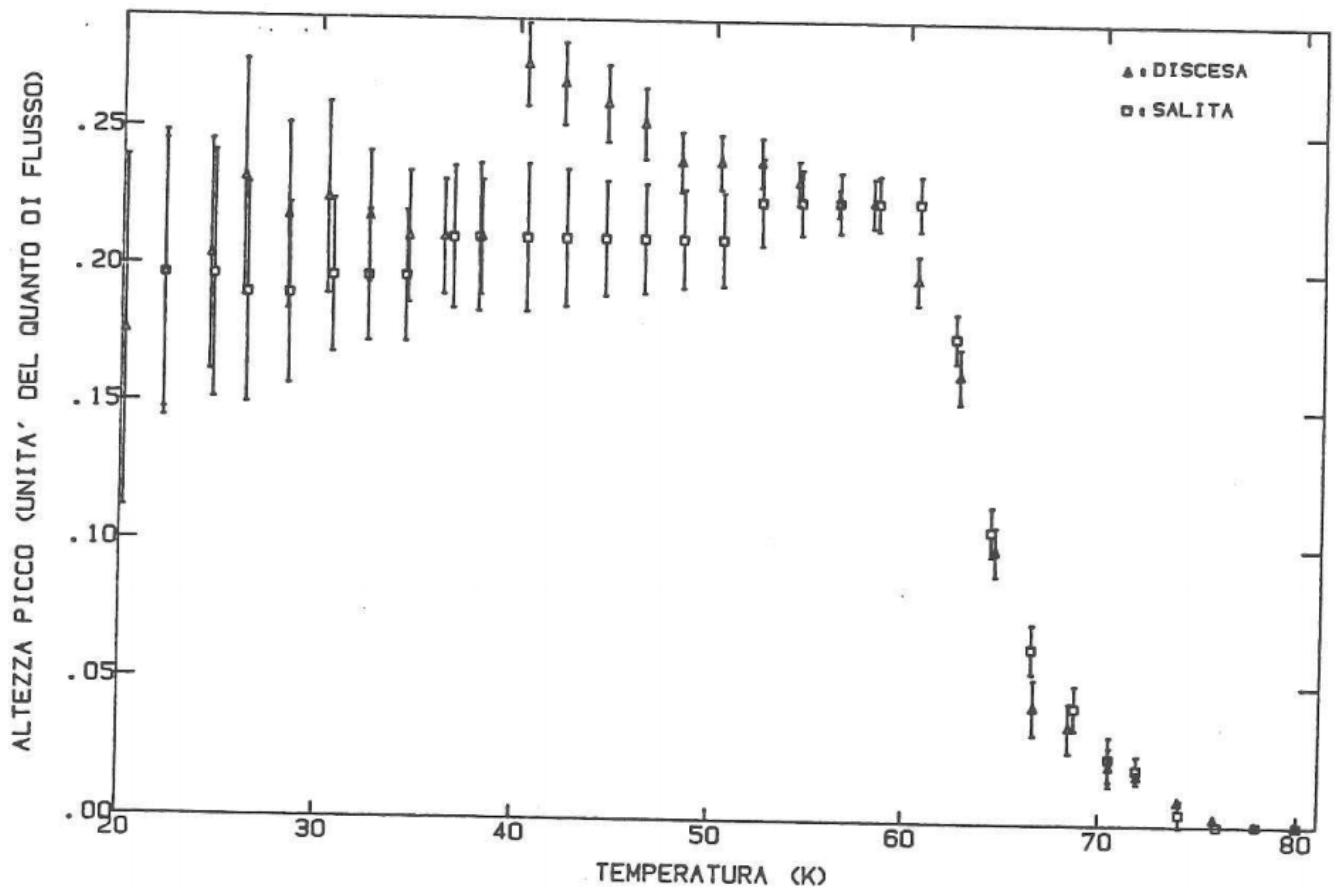


Figura 7.15: segnale di flusso residuo della transizione magnetica di *LY138* con un campo di $3.3 \pm .1G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

rori molto più grandi dovuti al segnale in campo che presentava picchi e contropicchi e quindi i fit non erano molto buoni.

Per questo film è stato osservato che l'elio di scambio nella canna interna produceva un segnale come se vi fosse un campo intrappolato. Tale segnale rendeva la deconvoluzione più difficile e con errori grandi. In seguito si è sempre spento il gas di scambio nelle canna interna al momento delle misure, facendo le opportune verifiche se questo influenzava la termalizzazione.

Vediamo ora una succinta analisi dei risultati ottenuti. Conviene suddividere la curva di transizione in tre intervalli di temperatura: il primo da 50 a $80^\circ K$, il secondo da 30 a $40^\circ K$ e il terzo da 20 a $30^\circ K$. Analizziamo tali intervalli:

- 1) la transizione magnetica inizia a $79 \pm 1^\circ K$ ed attorno ai $65^\circ K$ presenta una forte crescita. Sembra quasi si tratti di una doppia transizione. Dopo aver eseguito la transizione qui presentata il campione è stato tolto dal magnetometro e riposto. In seguito, alcuni mesi dopo, si è voluto accertarsi meglio dell'inizio della transizione e si è ripreso il campione. Si è così osservata l'assenza completa della transizione sopra i $70^\circ K$ stabilendo un inizio di transizione a $65.5 \pm .2^\circ K$ (questo è stato fatto con un metodo analogo a quello usato per risolvere le equazioni: ci si pone sopra la transizione, si va sotto, si ritorna sopra, ancora sotto e si ripete la procedura. Ad ogni passaggio si restringe l'intervallo finchè si arriva a determinare un intervallo, con il suo punto medio, in cui in un estero si distingue un segnale di diamagnetismo del superconduttore dal rumore e nell'altro vi è solo rumore. L'ampiezza dell'intervallo dipende dalla precisione dei termometri e da effetti di isteresi del sistema). Si è notato anche una netta diminuzione del segnale di ferromagnetismo che a $71^\circ K$ valeva $\sim .02\Phi_0$. La perdita della transizione attorno agli $80^\circ K$ è evidentemente un effetto di invecchiamento, tenuto conto che all'epoca di queste misure erano passati 10 mesi dalla produzione del film.

Per la restante parte dell'intervallo la transizione presenta una buona reversibilità.

- 2) dai 30 ai $50^\circ K$ la peculiarità che si osserva è la presenza di una irreversibilità nella parte centrale dell'intervallo, dovuta probabilmente a metastabilità del

sistema. Infatti i punti sotto, a più alto diamagnetismo in valore assoluto, presentano un segnale a campo spento e acceso visibilmente accresciuto rispetto a quello dei punti sopra, inoltre si osserva un salto del flusso intrappolato attorno ai $40^\circ K$, come se il sistema stesse percorrendo due diverse linee di magnetizzazione con passaggi dall'una all'altra più o meno bruschi.

- 3) nel terzo intervallo si deve menzionare il fatto che in queste misure si è lasciato l'elio di scambio nella canna interna durante i passaggi della provetta attraverso il magnete. Il movimento della provetta provoca un effetto stantuffo con un passaggio di elio dall'alto verso il basso che era sentito dallo SQUID e dava un segnale come se vi fosse un campo residuo nella zona di misura. Dalle prove fatte si è visto che tale segnale è dipendente dalla temperatura: il segnale si faceva sentire sotto i $40^\circ K$ ed inoltre le sottrazioni di fondo a campo spento non ne eliminano il segnale a quelle in campo acceso, anzi lo accentua. L'aumento degli errori è così dovuto al peggiore fit di deconvoluzione. Si nota infine dal grafico che il segnale diamagnetico continua a crescere in valore assoluto all'abbassarsi della temperatura ma questo non è detto sia un effetto reale di superconduttività, potrebbe ancora essere un problema associato al flusso d'elio, del resto il segnale di flusso residuo non riflette una crescita del segnale prodotta dal film e la stima dell'ampiezza del segnale prodotto da tale effetto torna con la deviazione del segnale nel grafico. Infine l'analisi fatta con il I metodo non ha messo in luce tale effetto, a causa del minor numero di sottrazioni effettuate sulle curve.

7.3 FILM *LYI48*.

Questo film si presentava di colore nero con un substrato di spessore $.7mm$. Per le misure è stato utilizzato un frammento dalle dimensioni di $2.2 \times 1.6mm^2$. Anche questo film presentava del ferromagnetismo e precisamente un segnale di $\sim .05\Phi_0$, a campo spento, che era efficacemente eliminato dalla sottrazione delle curve. Il picco di ferromagnetismo questa volta si presentava discorde al picco di espulsione del campo

del film e concorde a quello di flusso residuo e con l'esecuzione delle transizioni la sua ampiezza alla fine era la stessa di quella all'inizio, entro gli errori. Non si è osservata alcuna degradazione del materiale durante tutta l'esecuzione delle misure, come anche confermano i grafici presentati. Le acquisizioni a campo spento e acceso sono state fatte togliendo l'elio di scambio nella canna interna per evitare i problemi di cui si è parlato per *LYI38*. Togliendo l'elio, eseguendo le misure e poi rimmettendolo si è osservata una variazione della temperatura $< .05^\circ$ e quindi la procedura non crea gravi problemi per la termalizzazione essendo la stessa termoregolazione affidabile entro il decimo di $^\circ K$. Sono state ottenute più curve di transizione e di queste ne sono state riportate due che sono le più significative tra quelle ottenute. Il metodo di acquisizione è sempre lo stesso: una curva ($\Delta\Phi_S$, posizione) in campo acceso e spento sopra la transizione e una in campo acceso e spento ad ogni temperatura considerata sotto la transizione. Anche qui una curva ($\Delta\Phi_S$, posizione) era, dove possibile, il risultato della media di più passaggi della provetta. La transizione è stata campionata sia scendendo in temperatura che risalendo, con continuità (un punto ogni $\sim 30min$) e senza interrompere il processo. L'elaborazione dei dati sperimentali è stata fatta con entrambi i metodi di analisi. Il II metodo dava dei fit migliori rispetto al I in quanto i picchi di diamagnetismo del film, in seguito alle sottrazioni, si presentavano più puliti. Le curve di transizione ottenute con il II metodo presentavano infine un andamento più regolare rispetto a quelle del I.

Nelle Fig (7.16) (7.17) e Fig (7.18) (7.19) sono presentate due transizioni entrambe in un campo di $3.1 \pm .1G$. Commentiamo brevemente l'analisi dei dati e i risultati ottenuti. Da entrambe le curve la transizione può essere posta a $82.5 \pm .5^\circ K$. Notiamo che la transizione delle Fig (7.18) (7.19) presenta un andamento molto regolare con la presenza di errori piuttosto grandi e un flusso residuo praticamente inesistente. In effetto il segnale presentava un doppio picco che veniva solo in parte regolarizzato dalla sottrazione dei segnali in assenza di campo è questa è una delle cause principali d'errore assieme alla debolezza del segnale. Utilizzando il programma di deconvoluzione si è visto che questo dava l'altezza del picco più grande e, in mancanza di uno studio accurato su campioni estesi, si è accettata come una buona misura della transizione superconduttiva l'altezza di tale picco. Resta infine da considerare

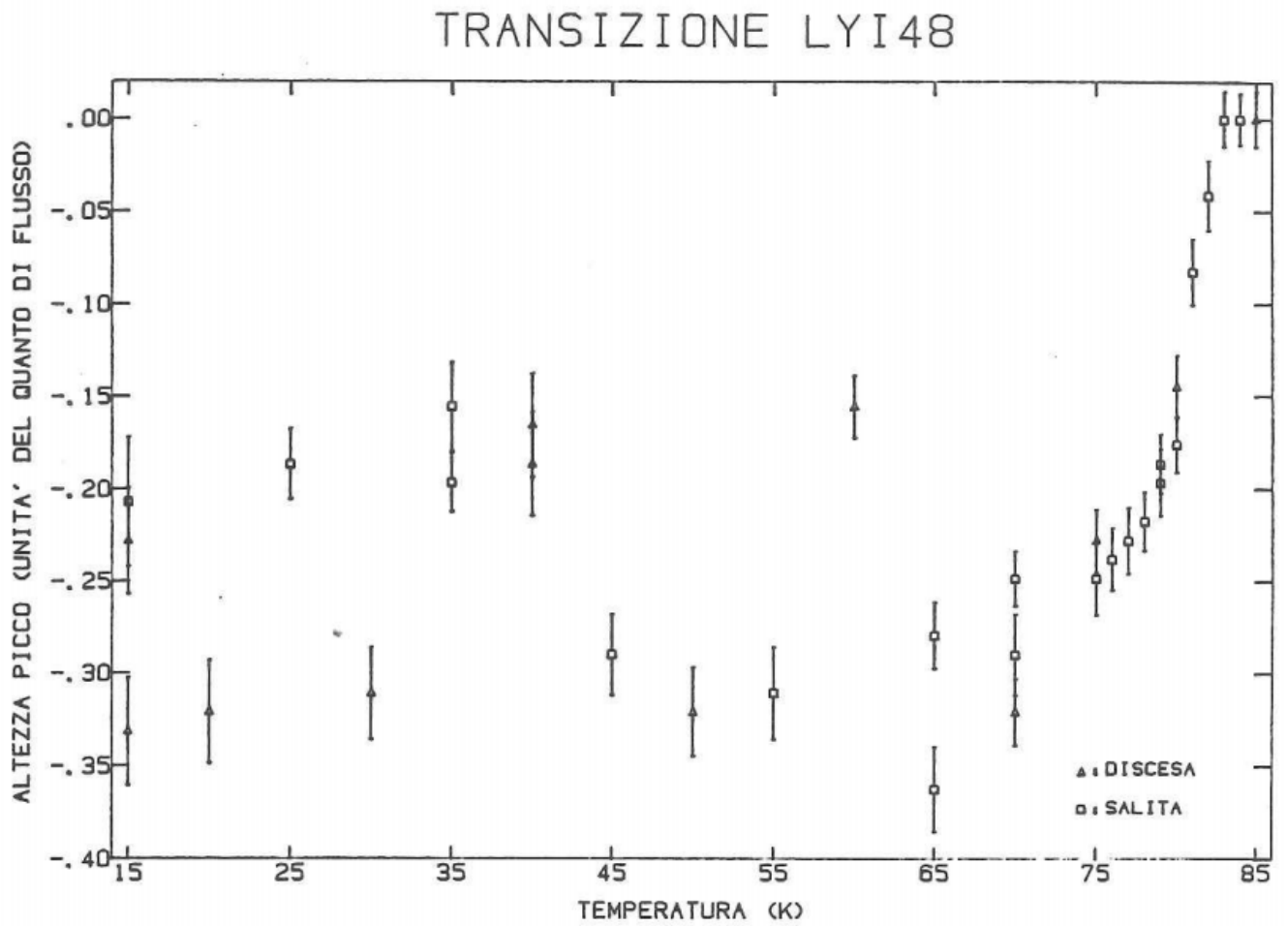


Figura 7.16: schermaggio diamagnetico della prima transizione magnetica di *LYI48* con un campo di $3.1 \pm .1G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

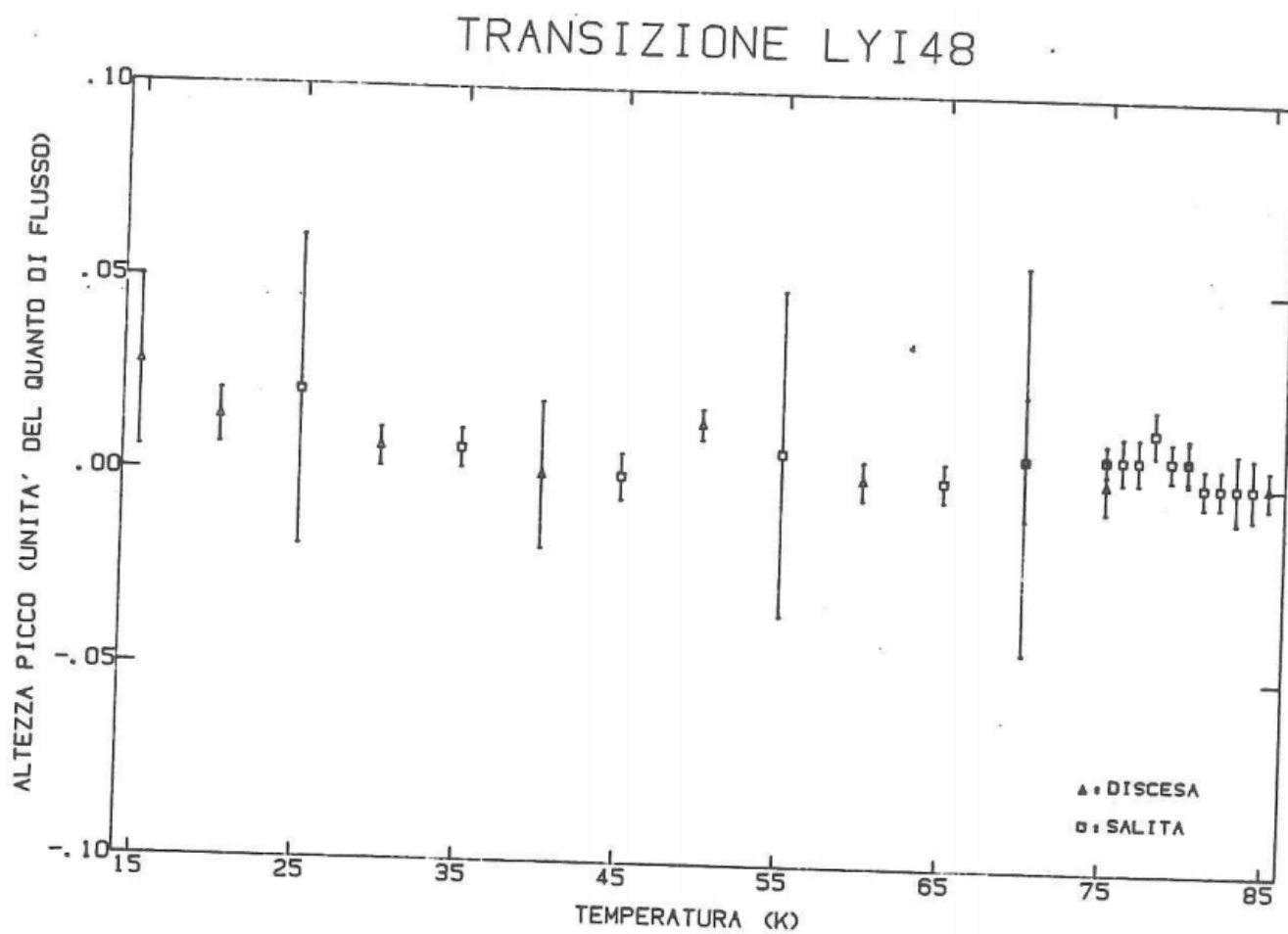


Figura 7.17: segnale di flusso residuo della prima transizione magnetica di *LYI48* con un campo di $3.1 \pm .1G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

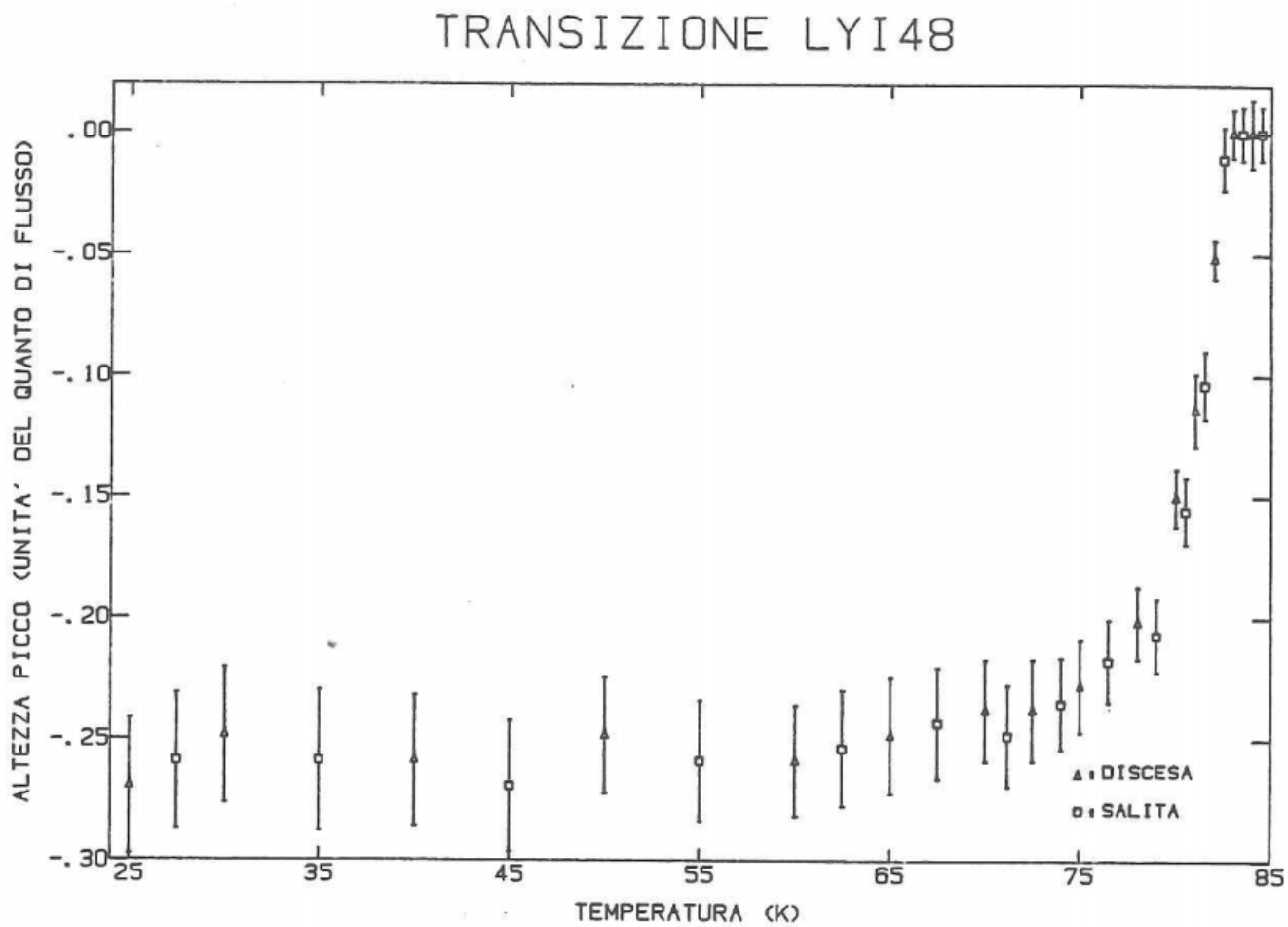


Figura 7.18: schermaggio diamagnetico della seconda transizione magnetica di *LYI48* con un campo di $3.1 \pm .1G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

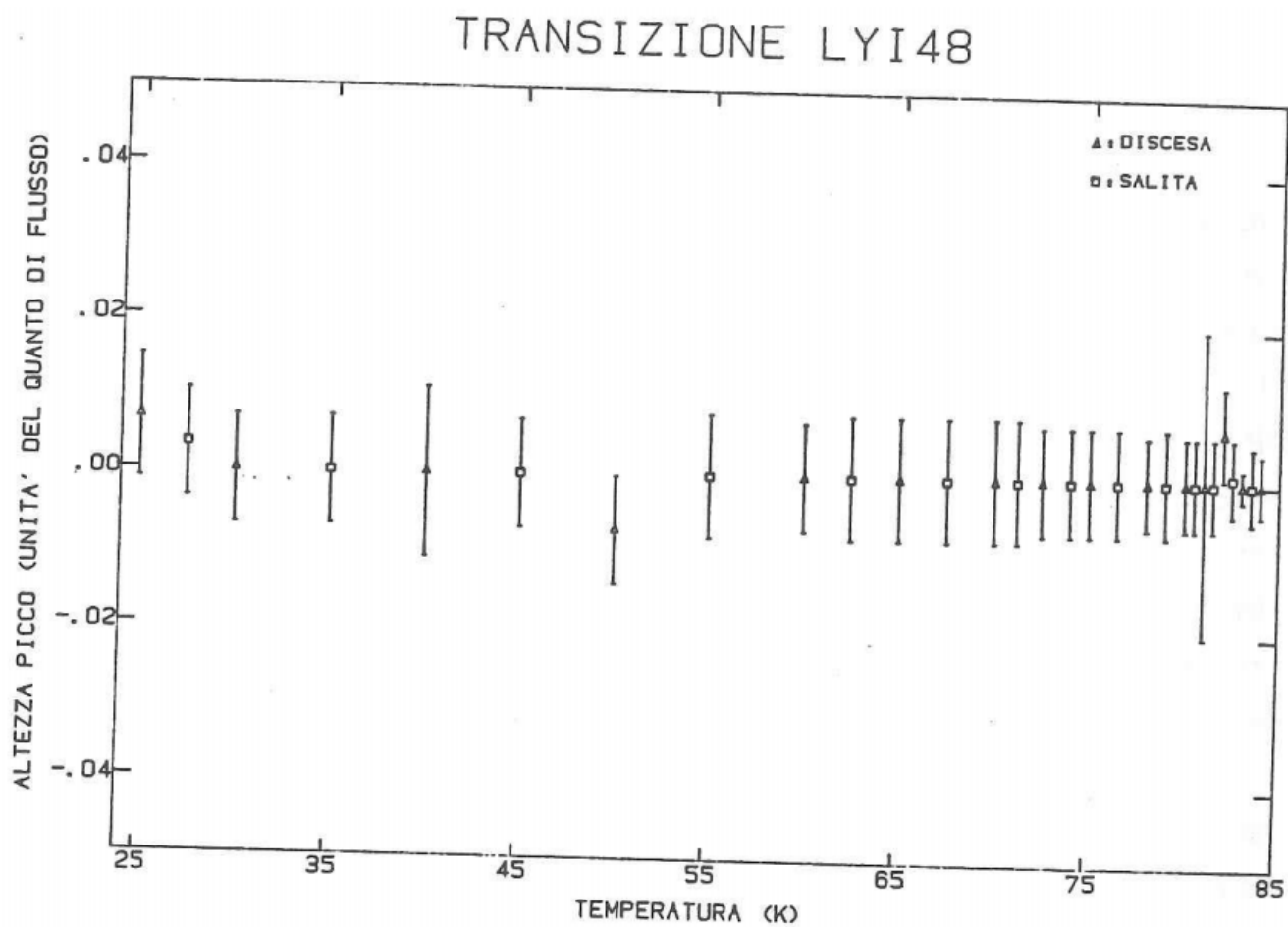


Figura 7.19: segnale di flusso residuo della seconda transizione magnetica di *LYI48* con un campo di $3.1 \pm .1G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

l'ottima stabilità del segnale che ha prodotto una transizione regolare e reversibile, tenuto soprattutto conto della debolezza del segnale. Del resto il segnale di flusso intrappolato si mantiene sempre a livelli trascurabili, entro gli errori, e questo è, come sappiamo, un indice di reversibilità.

Per quanto riguarda la transizione delle Fig (7.16) (7.17) questa si presenta piuttosto irregolare, soprattutto per le temperature minori di $75^\circ K$, probabilmente a causa di metastabilità del sistema. Per alcune temperature sono state fatte più acquisizioni osservando come il segnale risultasse poco stabile, sia quello in presenza di campo che in assenza. Anche qui, come già visto per *LYI36*, il segnale in assenza di campo diminuisce con i passaggi della provetta attraverso il magnete stabilizzandosi ad un certo valore, lo stesso accade per il segnale in presenza di campo che tende ad abbassarsi. Il segnale acquisito per questa transizione si presentava migliore rispetto al caso precedente, da cui sono stati ottenuti i grafici (7.18) (7.19): i picchi erano singoli e ben formati, la deconvoluzione per determinare le altezze di picco dava risultati buoni. Le barre d'errore restano comunque dello stesso ordine dei grafici (7.18) (7.19), principalmente a causa della debolezza del segnale.

7.4 FILM *LYI60*.

Il film era trasparente con un substrato di spessore $1.7mm$. Il frammento utilizzato per le misure aveva dimensioni di $4.5 \times 2mm^2$. La curva di transizione è stata ottenuta con un campo di intensità $3.1 \pm .1G$. Il film presentava un segnale di ferromagnetismo di $\sim .1\Phi_0$ che però è stato efficacemente sottratto al momento dell'analisi dei dati dalle sottrazione del fondo in campo spento e dai segnali in assenza di campo. Sperimentalmente si è acquisito scendendo in temperatura e poi risalendo campionando la curva ad ogni grado e facendo sì che i punti ottenuti scendendo si alternassero a quelli ottenuti salendo cosicchè alla fine si aveva una determinazione dell'effetto di espulsione del campo del film ogni mezzo grado. Con il controllore di temperatura è stato possibile tenere poi bloccata la temperatura del campione per la notte e non si è osservato, alla ripresa delle misure il giorno successivo, alcuna anomalia. Il segnale a campo spento non è stato preso a tutte le temperature del

grafico bensì ad intervalli di temperatura di $4 - 5^\circ$. Questo è stato fatto per sveltire la procedura di acquisizione in maniera che si dovesse attendere solo per la termalizzazione del campione. Ai segnali in campo acceso sono poi stati attribuiti i segnali a campo spento che stavano più vicini in temperatura. Si è stimato di commettere con tale procedura un errore pressochè trascurabile o comunque entro l'errore dei singoli punti e la ripetibilità delle misure. Come verifica per una ventina di temperature sono state prese più curve ($\Delta\Phi_S$, posizione) in campo acceso e attribuite ai due segnali in campo spento che stavano da una parte e dall'altra di tali temperature. L'analisi ha poi fatto vedere che i valori di diamagnetismo così ottenuti stavano entro gli errori, purchè le curve multiple acquisite avessero una buona ripetibilità.

L'analisi fatta con il II metodo è presentata nelle Fig (7.20) (7.21). Si è fatta anche l'analisi con il I metodo ma i risultati ottenuti erano meno soddisfacenti: i punti presentavano una dispersione maggiore e questo a causa della debolezza del segnale a cui la deconvoluzione è piuttosto sensibile. I picchi ottenuti col programma di deconvoluzione presentavano un buon fit dei picchi sperimentali e la situazione poteva essere migliorata utilizzando il programma di deconvoluzione esteso aumentando il numero dei dipolini, come già spiegato nell'introduzione a questo capitolo. Si è comunque preferito tenere i risultati ottenuti con il II metodo in quanto anche in quest'ultimo caso i punti avevano la stessa posizione e solamente errori più piccoli che scendevano sotto la riproducibilità delle misure. Infine il picco prodotto dal frammento di film sia in campo acceso che spento si presentava regolare, senza doppi picchi.

Anche in questo film si sono verificate numerose irreversibilità: il segnale a campo acceso presenta dei crolli o degli innalzamenti nel passare da una temperatura ad un'altra. Lo stesso segnale si rivela poi poco riproducibile ai passaggi della provetta attraverso il magnete cosicchè determinazioni multiple del picco di espulsione del campo ad una temperatura fissata presentano salti e non sono in generale riproducibili, salvo per alcuni casi.

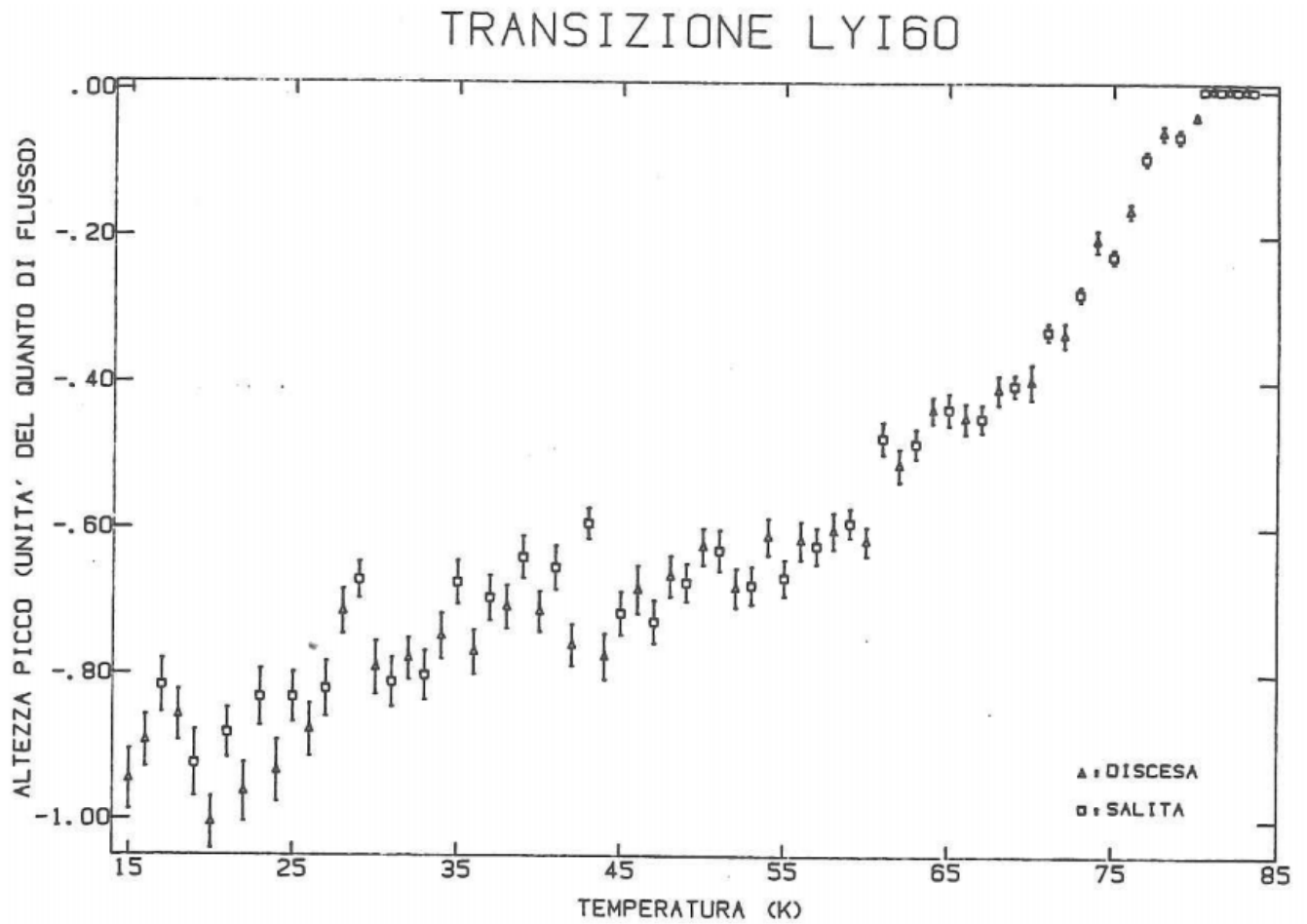


Figura 7.20: schermaggio diamagnetico della transizione magnetica di *LYI60* con un campo di $3.1 \pm .1G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

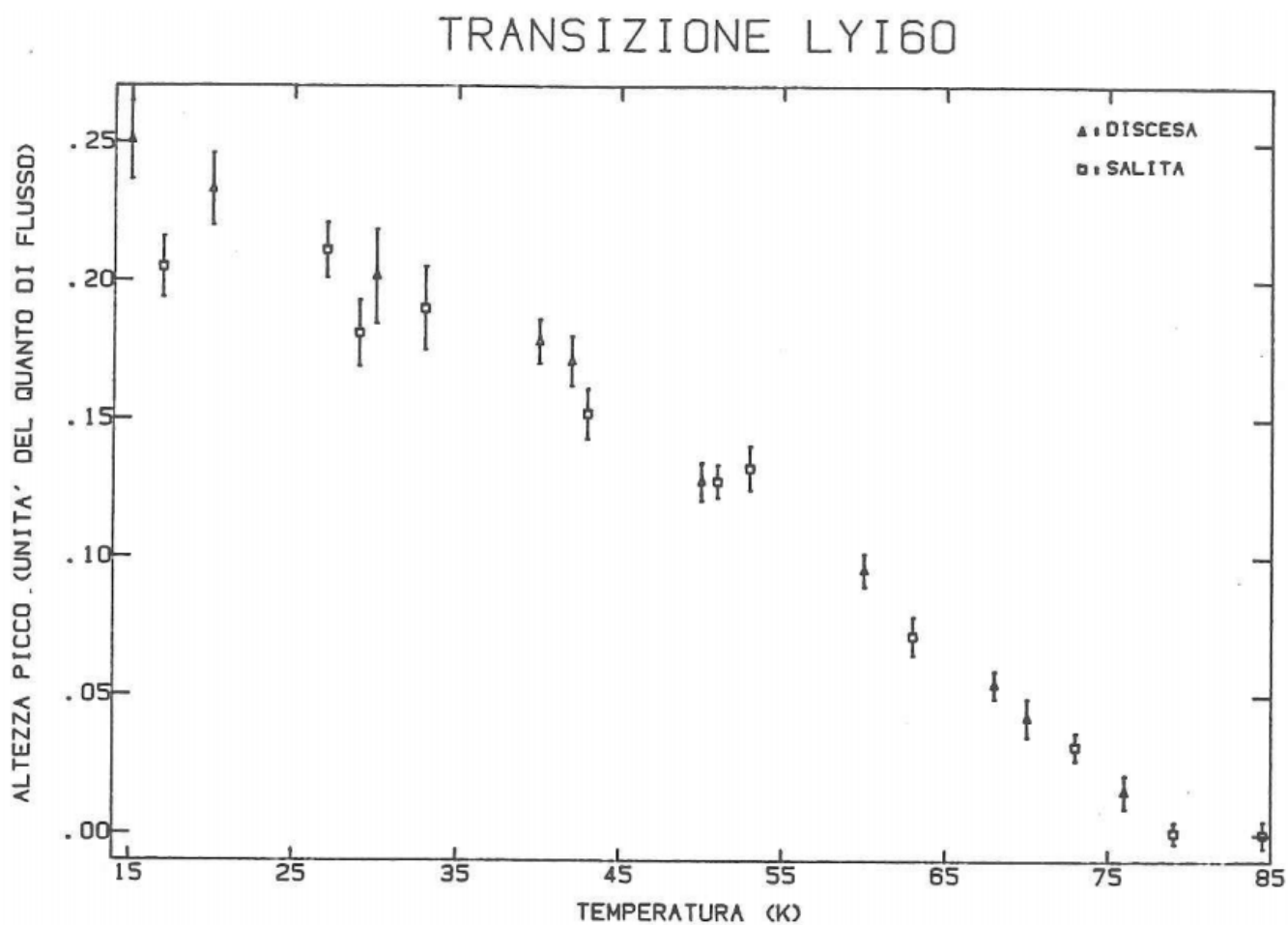


Figura 7.21: segnale del flusso residuo della transizione magnetica di *LYI60* con un campo di $3.1 \pm .1G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

7.5 FILM *LYI61*.

Questo film era trasparente, aveva un substrato di $.7mm$ e il frammento utilizzato nelle misure aveva dimensioni di $2 \times 3mm$. Il film non ha presentato, durante le misure, alcun segnale di ferromagnetismo. Inizialmente per questo film si è utilizzato il montaggio a strati di substrato, come per *LYI38*, e l'alcool metilico per termalizzare. Ci si è accorti, dopo aver lasciato il primo frammento del film nella provetta a temperatura ambiente in alcool, che le sue proprietà superconduttrici dopo due mesi erano scomparse e il film non presentava alcuna transizione. Non si è indagato se tale effetto fosse dovuto alla presenza di alcool metilico, e d'altro canto ho motivo di ritenere che non siano stati i cicli termici ad alterarlo. Infatti per lo stesso film si era prima eseguita la misura della $R(T)$, poi per un secondo frammento (che è quello di cui qui sono riportate le transizioni) sono state eseguite 3 curve di transizione senza notare alcuna anomalia. Comunque si è deciso, dopo l'esperienza sul primo frammento di utilizzare l'atmosfera di elio per termalizzare e la carta adesiva per tenere i frammenti in posizione entro la provetta.

Per questo film sono presentate due transizioni in campi diversi: la prima in un campo di $.078 \pm .003G$ e la seconda in un campo 40 volte più grande di valore $3.3 \pm .1G$. Questo è stato fatto perchè si voleva vedere se l'andamento del segnale era più regolare abbassando il campo e tenuto conto che l'*YBCO* possiede campi critici piuttosto piccoli, dell'ordine di qualche Gauss. Inoltre si cercava di scoprire l'incidenza del campo sulla transizione superconduttiva.

Quanto al primo obiettivo la curva in campo basso presenta effettivamente un andamento più regolare: non vi è più l'avvallamento del segnale diamagnetico presente nella transizione a campo alto attorno ai $40^{\circ}K$, inoltre il segnale ha una maggiore ripetibilità, tenuto conto che è 20 volte più debole. Vi è comunque del flusso intrappolato. In effetti era sufficiente un abbassamento in temperatura per osservare l'intrappolamento di flusso e quindi il campo residuo presente nella zona di misura, che mediamente si aggirava attorno ai centesimi di Gauss, veniva intrappolato dal materiale.

Riguardo al secondo obiettivo non si è notato alcuna variazione dell'inizio della

transizione, entro il mezzo grado. Per tale motivo l'inizio della transizione può essere posta in entrambi i casi nell'intervallo $76 - 76.5^\circ K$. Questo è stato verificato anche con una serie di grafici spostandosi sopra e sotto la transizione con il metodo descritto per *LYI38*.

Nelle Fig (7.22) (7.23) e Fig (7.24) (7.25) sono presentate le due transizioni. Le curve di transizione sono state ottenute con il II metodo di analisi.

Per la transizione in campo basso non sono stati notati salti del segnale che si riproduceva bene ai passaggi della provetta attraverso il magnete cosicchè le singole curve ($\Delta\Phi_S, posizione$) sono state ottenute dalla media di 10 passaggi. Sono state eseguite anche più curve ($\Delta\Phi_S, posizione$) ad una stessa temperatura osservando un buon accordo tra esse. Le curve in presenza di campo presentavano un doppio picco di cui uno era più forte dell'altro. Il risultato della sottrazione delle curve in campo spento è stato di ridurre il picco secondario, anche se non di eliminarlo del tutto. Il programma di deconvoluzione, usato qui per determinare le altezze del picco, convergeva sul picco più forte.

Per la transizione in campo alto il segnale si presentava piuttosto regolare con picchi ben segnati. La ripetibilità delle singole curve ottenute da un passaggio della provetta attraverso il magnete non era molto buona, a volte il picco si riproduceva solo per il 50% e soprattutto a basse temperature. Sono presenti anche dei salti del segnale in cui si riduce il picco di espulsione del campo del film superconduttore, questo soprattutto attorno ai $50^\circ K$. Il segnale presenta poi un buon andamento e una buona reversibilità sopra i $55^\circ K$, nella parte dove nasce la superconduttività.

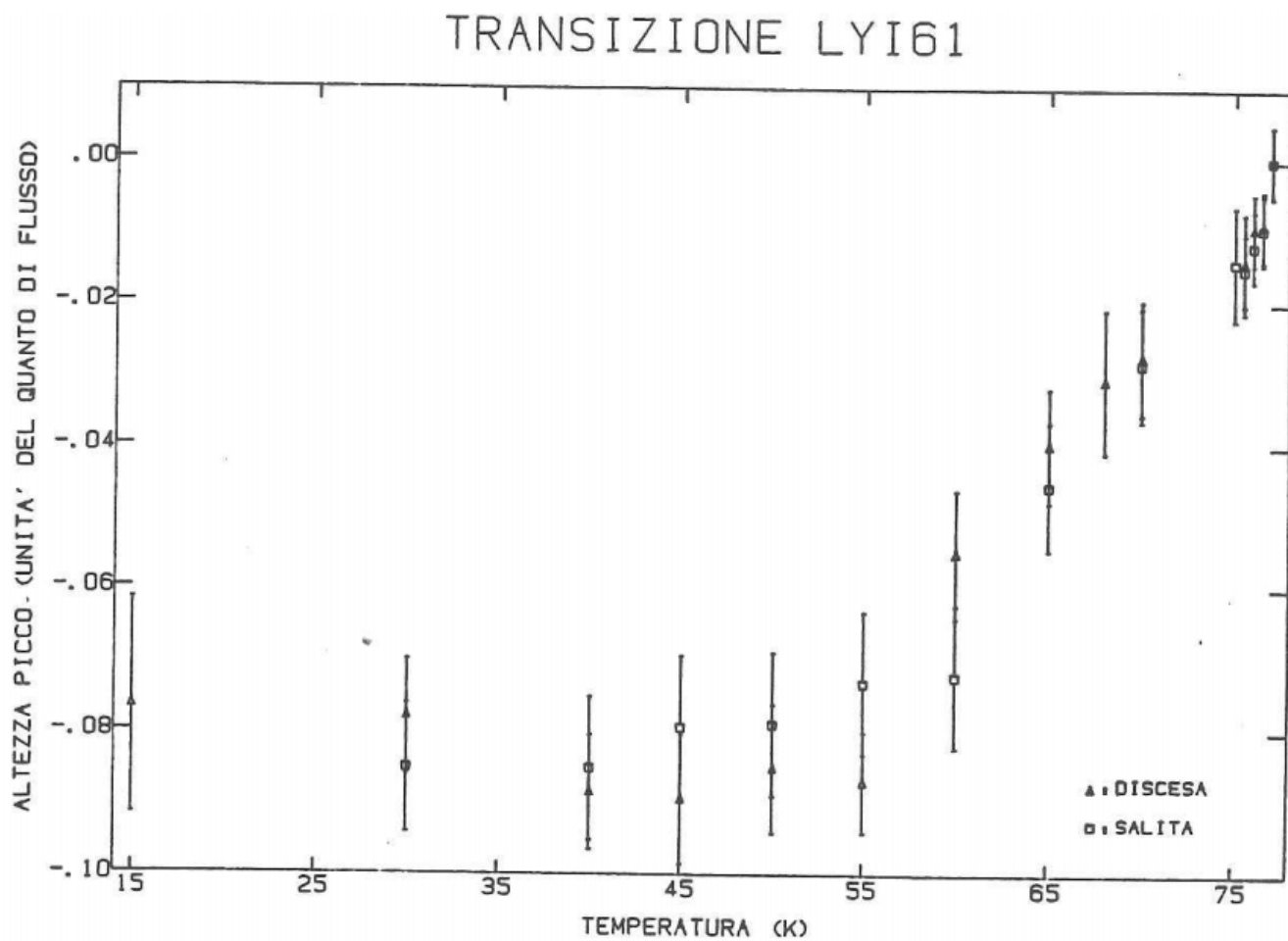


Figura 7.22: schermaggio diamagnetico della transizione magnetica di *LYI61* con un campo di $.078 \pm .003G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

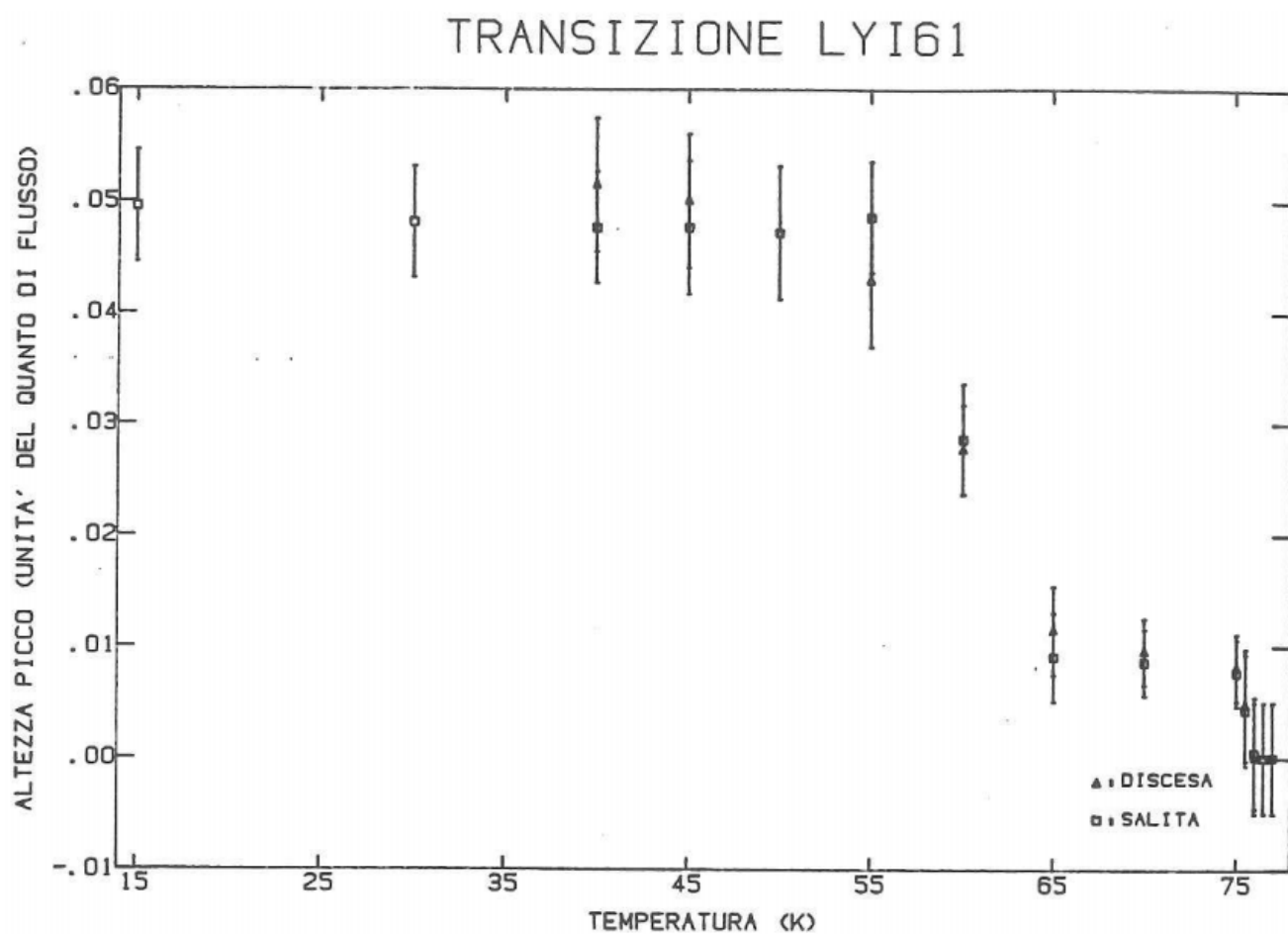


Figura 7.23: segnale di flusso residuo della transizione magnetica di *LYI61* con un campo di $.078 \pm .003G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

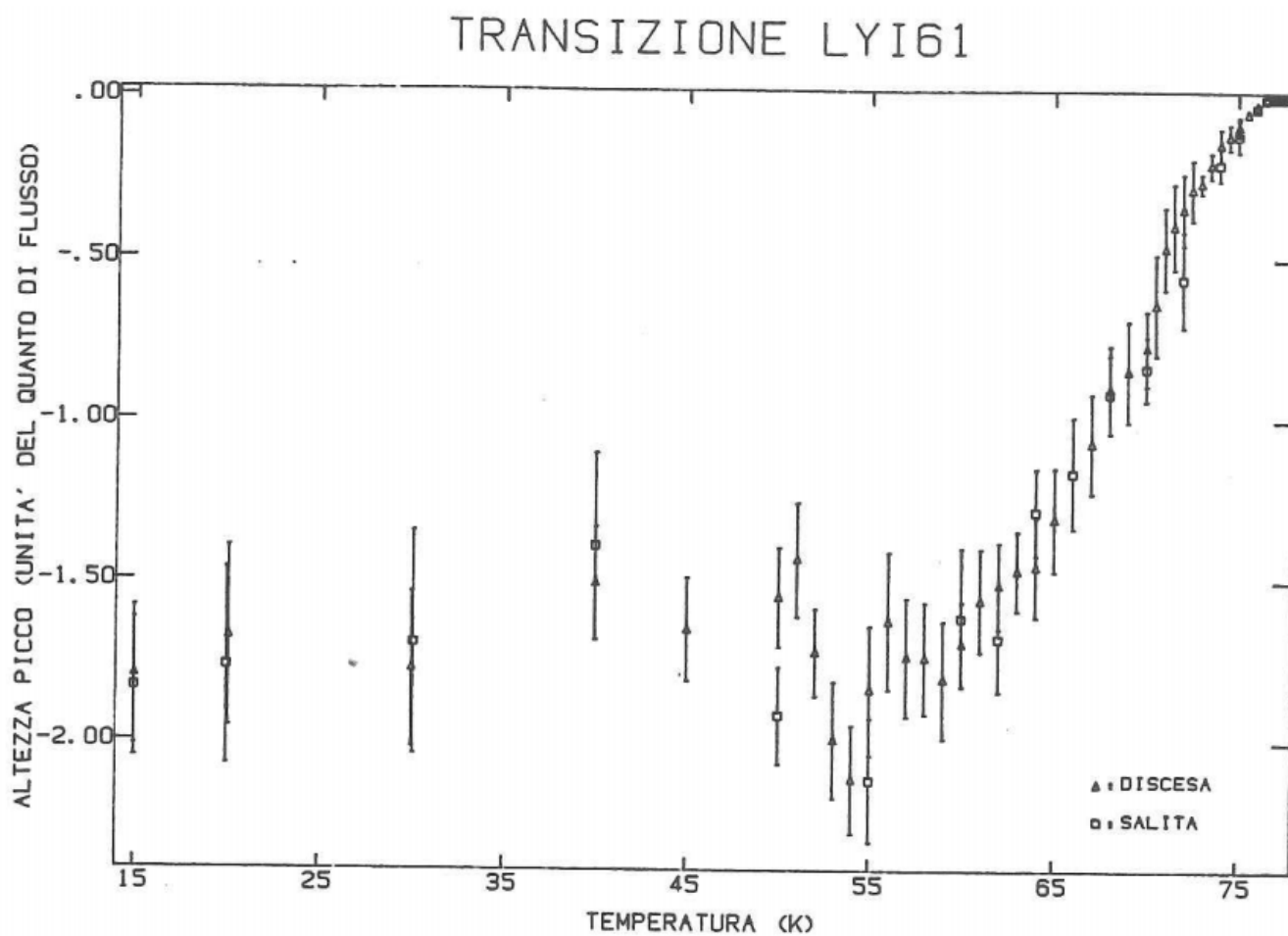


Figura 7.24: schermaggio diamagnetico della transizione magnetica di *LYI61* con un campo di $3.3 \pm .1G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

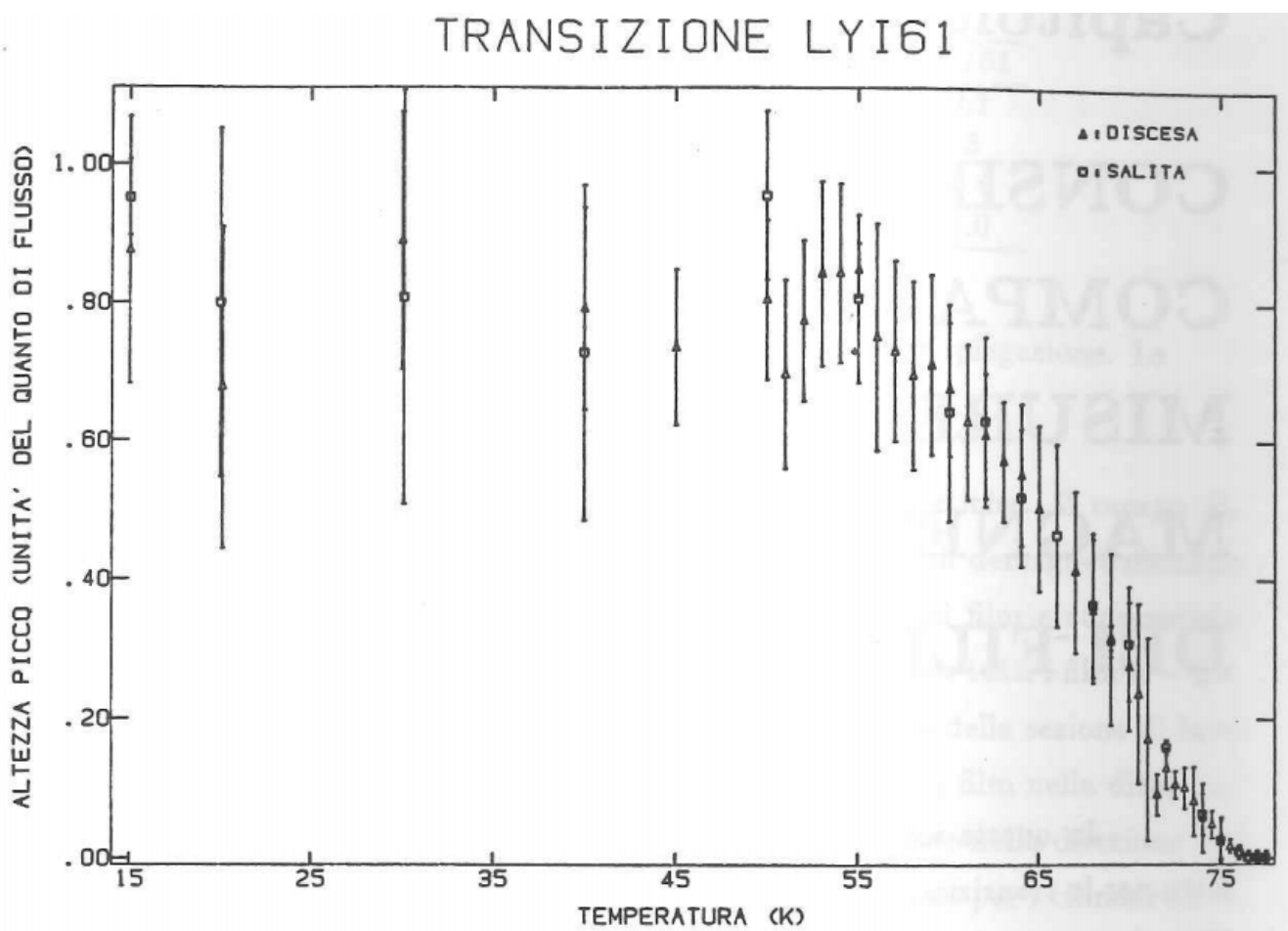


Figura 7.25: segnale di flusso residuo della transizione magnetica di *LYI61* con un campo di $3.3 \pm .1G$ ottenuta con il II metodo di analisi.

Capitolo 8

CONSIDERAZIONI COMPARATIVE SULLE MISURE DI TRANSIZIONE MAGNETICA E RESISTIVA DEI FILM.

In questa sezione sono presentati due specchietti riassuntivi sulle misure fatte per le transizioni resistive e magnetiche.

Nel primo sono riportate le temperature di transizione T_c , il ΔT_c e ΔR . Se T_{10} e T_{90} sono le temperature a cui la caduta della resistenza R dovuta alla transizione è il 10% e il 90% del suo valore al primo manifestarsi della superconduttività allora è:

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{T_{90} + T_{10}}{2} \\ \Delta T_c &= T_{90} - T_{10} \\ \Delta R &= R(T_{10}) - R(T_{90}) \end{aligned} \tag{8.1}$$

e tali valori sono riportati nello specchietto. Evidentemente non si è considerata la variazione di pendenza di $R(T)$ dovuta a fasi multiple prendendo la $R(T)$ nella sua variazione totale alla transizione. Infine la riga $R_{.1\%}$ indica la temperatura sotto la quale la resistenza scende al valore del .1% rispetto al valore che aveva all'inizio della transizione. Tali temperature sono conosciute con una precisione del mezzo grado.

Per ottenere tale specchietto ci siamo serviti di altri grafici in cui era disegnata la transizione ingrandita.

	<i>LYI36</i>	<i>LYI38</i>	<i>LYI48</i>	<i>LYI60</i>	<i>LYI61</i>
T_c	78.9	81.7	89.8	94.0	90.1
ΔT_c	22.2	14.1	4.6	3.9	6.5
ΔR	40.0	1.3	5.3	6.6	10.4
$R_{.1\%}$	60.0	72.0	81.6	89.6	85.0

Schema riassuntivo delle misure di $R(T)$. Vedi testo per spiegazione. Le temperature sono in $^{\circ}K$ e le resistenze in Ω .

Nel secondo specchietto sono presentate le transizioni magnetiche. Il campo B_0 riportato è il campo esterno prodotto dal magnete. Il fattore di demagnetizzazione è stato calcolato numericamente conoscendo le dimensioni dei film e supponendo perfetto parallelismo del campo magnetico con i film trovato per tutti i film $n \sim 5 \times 10^5$. Supponendo i film dei cilindretti di raggio pari alla radice della sezione di base ortogonale al campo esterno e altezza pari alla dimensione del film nella direzione del campo esterno oppure degli ellissoidi con semiasse maggiore nella direzione del campo pari all'altezza del film e semiasse minore calcolato come per i cilindretti, si sarebbero trovati valori di un ordine di grandezza più alti ma è difficile pensare un film sottile come un cilindro o un ellissoide. Si è poi visto che una variazione di un ordine di grandezza nello spessore del film comporta una variazione analoga in n . Il campo magnetico \mathbf{H} verrebbe così aumentato di un fattore $1/(1 - n\chi)$ rispetto al campo esterno \mathbf{B}_0/μ_0 ; supponendo di avere un perfetto superconduttore $\chi \sim -1$ da cui $1/(1 + n) \sim 1 - n$ che dà una correzione di 5 parti su 10^3 , nel peggiore dei casi, che possiamo trascurare data la precisione con cui è conosciuto il campo. Sia ora $N(T)$ il segnale, preso in valore assoluto, di diamagnetismo dei film in unità di quanti di flusso (l'ordinata dei grafici del segnale di diamagnetismo presa in valore assoluto per intenderci). Se T_{10} e T_{90} sono le temperature a cui il segnale di diamagnetismo $N(T)$ è il 10% e il 90% del suo valore quando il film è completamente transito allora

definiamo T_c e ΔT_c nel modo seguente:

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{T_{10} + T_{90}}{2} \\ \Delta T_c &= T_{10} - T_{90} \\ \Delta N &= N(T_{90}) - N(T_{10}) \end{aligned} \quad (8.2)$$

$N_{.1\%}$ indica poi la temperatura a cui il segnale di diamagnetismo scende sotto il .1% del valore che ha alla temperatura di $25^\circ K$. Tali valori sono quindi riportati nello specchio riassuntivo delle misure magnetiche per tutti i film e per i campi utilizzati.

	<i>LYI36</i>	<i>LYI38</i>	<i>LYI48</i>	<i>LYI48</i>	<i>LYI60</i>	<i>LYI61</i>	<i>LYI61</i>
B_0	$3.3 \pm .1$	$3.3 \pm .1$	$3.1 \pm .1$	$3.1 \pm .1$	$3.1 \pm .1$	$.078 \pm .003$	$3.3 \pm .1$
T_c		64.6	77.7	80.3	74.8	67.7	67.5
ΔT_c		7.8	10.0	4.1	9.2	17.8	12.9
ΔN		.68	.25	.18	.36	.06	1.41
$N_{.1\%}$	$49.5 \pm .5$	79 ± 1	$82.5 \pm .5$	$82.5 \pm .5$	$80.0 \pm .5$	$76.5 \pm .5$	$76.5 \pm .5$

Schema riassuntivo delle transizioni magnetiche. Vedi testo per spiegazione. Le temperature sono in $^\circ K$ e il segnale di diamagnetismo N in unità del quanto di flusso

$$\Phi_0.$$

Confrontando gli inizi della transizione resistiva e magnetica osserviamo che in due casi *LYI38* e *LYI48* la transizione magnetica inizia a temperatura più alta che nella transizione resistiva si annulli la resistenza¹. Questo si spiega con la presenza di fasi multiple nel film che transiscono a diverse temperature. Sia le misure magnetiche che quelle di resistenza sono in genere sensibili a tali fasi: nel primo caso in presenza di fasi multiple il segnale di diamagnetismo inizia a manifestarsi in corrispondenza della fase a più alta temperatura dove si osserva una prima transizione, presenta poi una seconda transizione in corrispondenza della fase a più bassa temperatura. Nel secondo caso si ha una caduta della resistenza in corrispondenza della transizione della

¹Chiaramente qui inizio della transizione magnetica e annullarsi della resistenza indicano rispettivamente $N_{.1\%}$ e $R_{.1\%}$.

fase a più alta temperatura ma non un suo annullarsi in quanto non vi sono cammini di passaggio della corrente che siano completamente superconduttori, poi, in corrispondenza della transizione della seconda fase, si ha l'annullarsi della resistenza. Questa situazione è ben messa in evidenza nei film *LYI38* e *LYI48* in cui compare la doppia transizione anche nel grafico di diamagnetismo. La differenza tra i due è che per *LYI38* è meno abbondante la fase ad alta temperatura (la transizione ad alta temperatura dà infatti un segnale di diamagnetismo più debole rispetto a quello a bassa temperatura e la maggior caduta di resistenza avviene in corrispondenza della fase a bassa temperatura). Mentre per *LYI48* accade il contrario (la fase ad alta temperatura è la più abbondante e questo si vede nelle misure di resistenza e in quelle magnetiche ove è presente una forte crescita iniziale, e una successiva ulteriore crescita, meno rapida della prima e su un intervallo di temperatura più grande, del segnale di diamagnetismo attorno ai $75^\circ K$).

Anche per *LYI60* nella transizione resistiva vi è la presenza di una doppia fase di cui quella a più alta temperatura è la più abbondante, la situazione non è però così chiara come nei casi precedenti in quanto nel grafico di diamagnetismo sembra esservi una rapida crescita iniziale seguita da una crescita meno rapida e che copre tutte le temperature dell'intervallo $75 - 15^\circ K$, quindi può anche essere la fase a più bassa temperatura la più abbondante e nella transizione resistiva questo effetto sia mascherato dall'annullarsi della resistenza.

Per *LYI61* la transizione resistiva presenta almeno due fasi approssimativamente della stessa abbondanza relativa e con temperature di transizione più vicine rispetto al caso precedente e forse una terza fase di abbondanza relativa molto più piccola. Nei grafici di diamagnetismo non è più ben chiara la presenza di fasi multiple come negli altri grafici, questo è senz'altro dovuto al fatto che le due fasi transiscono assieme e non sono distinguibili dalle misure magnetiche.

Per *LYI60* e *LYI61* la resistenza si annulla $9^\circ K$ sopra l'inizio della transizione magnetica. Che questo accada può essere dovuto a deterioramento della superconduttività del film a causa di processi di invecchiamento ma anche al fatto che le misure magnetiche non sono sufficientemente sensibili per rivelare le fasi che danno resistenza nulla.

Veniamo infine a *LYI36*: il grafico di diamagnetismo presenta una doppia transizione, nel grafico di transizione resistiva, la situazione non è ben chiara comunque sembra vi siano fasi multiple. Anche qui, come per *LYI60* e *LYI61* la resistenza si annulla ben 16° sopra la transizione magnetica e i motivi possono essere gli stessi detti prima. Per *YBCO* sono state identificate due fasi a $60^\circ K$ e $90^\circ K$, la varietà di temperature di transizione vista qui è dovuta a disomogeneità di varia natura che modificano le caratteristiche superconduttive delle fasi pure.

Capitolo 9

MISURE DI TRANSIZIONE MAGNETICA DI CAMPIONI DI *BSCCO*.

Il secondo tipo di materiale caratterizzato magneticamente sono stati due campioni del sistema *BiSrCaCuO*. Tali misure sono state fatte per conto della Società Cavi Pirelli che ha fornito i campioni.

Per eseguire le misure i campioni sono stati introdotti in una provetta di quarzo e si è introdotto alcool metilico per la termalizzazione. Per il resto il modo di acquisire è lo stesso di quello dei film, con la differenza che ora era sufficiente acquisire solo in campo acceso perchè, come si vedrà in seguito, si è potuto applicare il I metodo di analisi dei dati, illustrato nell'introduzione sulle misure magnetiche dei film.

Il primo campione utilizzato nelle misure aveva la una massa di $15.3mg$ e la sua transizione è stata misurata in un campo libero di $.78 \pm .03G$. Si è così determinato un inizio della transizione a $90.5 \pm .5^\circ K$ (individuando un intervallo in cui il segnale del superconduttore emerge dal rumore). Per tale materiale le misure di resistenza presentano un taglio resistivo agli $85^\circ K$ e resistenza nulla ad $80^\circ K$.

Il secondo campione aveva massa di $3.1mg$ e la sua transizione è stata misurata in un campo di $1.56 \pm .07G$ e presentava una doppia transizione con inizio della prima a $113 \pm 1^\circ K$ della seconda attorno agli $85^\circ K$, stimata dall'osservazione dei grafici. Tale

campione è stato ottenuto dal primo riscaldandolo per alcuni giorni entro un cilindro d'argento fino a farlo fondere ($885^{\circ}C$) ma tenendosi sotto la temperatura di fusione dell'argento. Si è così ottenuto un composto che presentava una netta caduta della resistenza a $110^{\circ}K$ ma la resistenza nulla era raggiunta solo a $80^{\circ}K$.

L'idea che sta alla base di questo comportamento è che nel secondo campione vi sia una seconda fase del sistema $BiSrCaCuO$ che nel processo di formazione del precursore a $85^{\circ}K$ forma una matrice in cui sono immerse regioni di precursore [136]. Tale semplice modello spiega anche il motivo per cui le misure di resistenza sul secondo campione presentano resistenza nulla a $80^{\circ}K$ e non tra gli $80^{\circ}K$ e i $100^{\circ}K$, anche se tra i $110^{\circ}K$ e gli $85^{\circ}K$ la frazione di superconduttività sia il 10% di quella a $20^{\circ}K$. Le ragioni possono essere due:

- 1) la fase a $110^{\circ}K$ che forma la matrice per la fase a $85^{\circ}K$ è sottile cosicché non può lasciar passare correnti grandi e la resistenza scompare solo a $80^{\circ}K$, quando anche la fase a $85^{\circ}K$ è diventata superconduttrice;
- 2) la seconda ragione, per certi versi legata alla prima, è che nonostante ogni grano della fase a $85^{\circ}K$ sia circondato dalla fase a $110^{\circ}K$ i grani possono non essere perfettamente connessi tra loro ma distribuiti in maniera tale che la corrente di misura deve necessariamente passare attraverso i grani.

Del resto se vi fosse una matrice che avvolge perfettamente la fase a $85^{\circ}K$, quest'ultima non sarebbe vista dalle misure magnetiche, contrariamente a quanto accade sperimentalmente. Vi devono essere allora delle imperfezioni nella matrice che permettono la penetrazione di flusso e in tal caso ogni campione che presenta le due fasi contiene la fase ad $85^{\circ}K$ immersa in una matrice formata da una fase a $110^{\circ}K$ estremamente ricca di difetti.

Tali doppie transizioni sono state osservate anche nel sistema $YBaCuO$ per le fasi a $60^{\circ}K$ e $90^{\circ}K$. Tali fasi sono state identificate rispettivamente nella fase tetragonale $YBa_2Cu_3O_6$, più povera di ossigeno, e in quella ortorombica $YBa_2Cu_3O_6$, più ricca di ossigeno.

Nelle Fig (9.4) (9.5) e Fig (9.6) (9.7) sono presentate le transizioni per il I e II campione. Qui la deconvoluzione fa un ottimo lavoro separando bene diamagnetismo e

intrappolamento, questo è probabilmente dovuto al segnale che è molto forte (qualche centinaio di volte maggiore rispetto a quello dei film) e i picchi si presentano regolari, l'approssimazione dell'oggetto puntiforme è quindi buona. Nelle Fig (9.1), (9.2), (9.3) sono presentati i grafici relativi all'applicazione del I metodo di analisi ad una temperatura della transizione del II campione.

La valutazione della suscettività dei campioni è stata fatta utilizzando il modello del campione puntiforme per ricavare la $\tilde{\chi}_{eff}$ e da questa $\chi_{eff} = \tilde{\chi}_{eff} / V$ ove V è il volume del campione. I campioni sono stati assimilati a delle piccole sfere di diametro opportuno cosicchè si è preso il fattore di demagnetizzazione di una sfera. Sono state ottenute suscettività alla temperatura di $20^{\circ}K$ dell'ordine di $\chi \sim -10$ e quindi di un ordine di grandezza sovrastimato rispetto al valore teorico $\chi = -1$ alla completa transizione superconduttiva. Anche qui, come per i film, i motivi sono da ricercare nelle approssimazioni fatte sulla forma del campione e sull'ipotesi di magnetizzazione uniforme, le quali, per i risultati ottenuti, si sono dimostrate inadeguate, purtroppo però erano le uniche che potevamo fare.

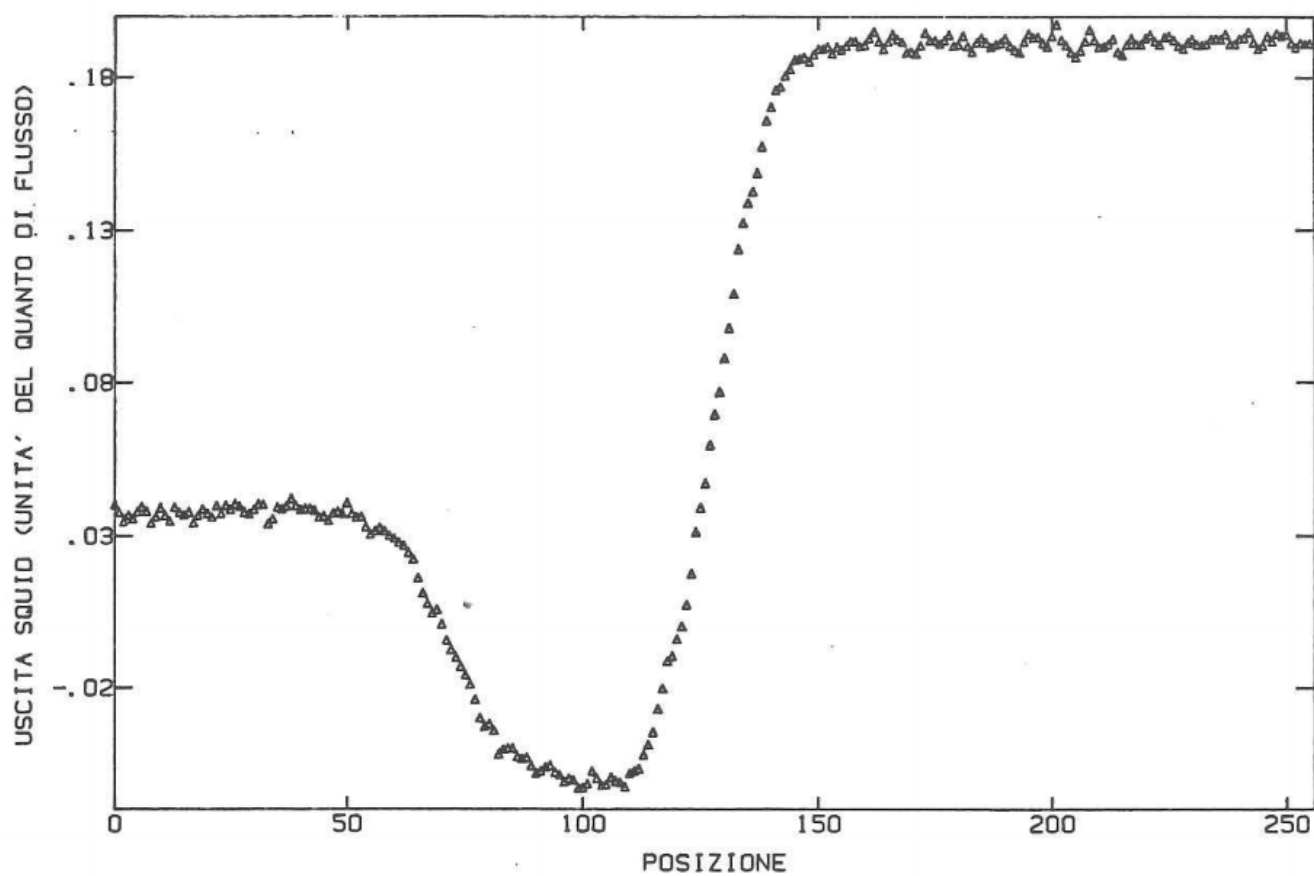


Figura 9.1: Il metodo di analisi dei dati per *BSCCO*: segnale del passaggio della provetta attraverso il magnete in presenza di campo quando il campione non è ancora in transito ($T > T_c$).

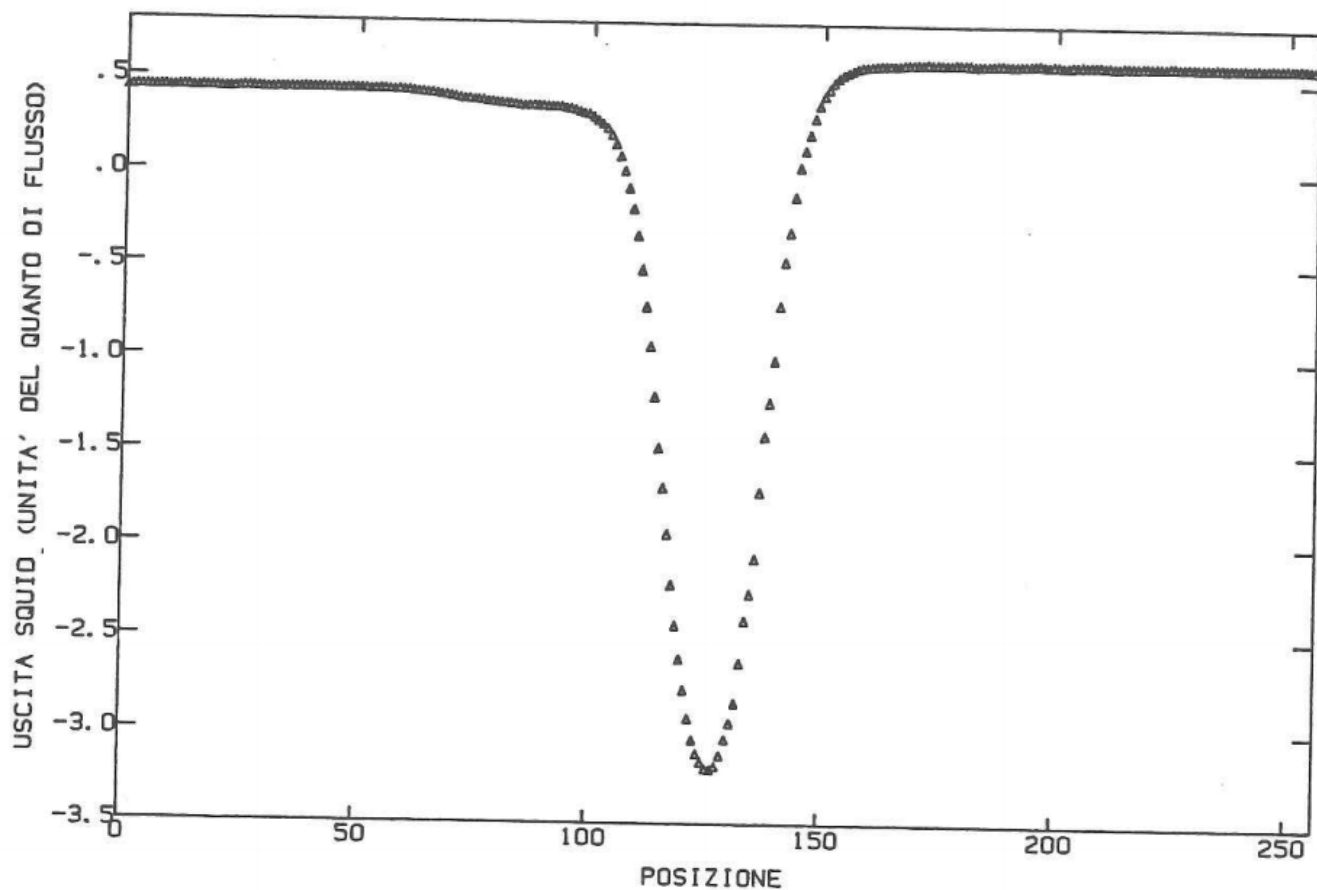


Figura 9.2: Il metodo di analisi dei dati per *BSCCO*: segnale del passaggio della provetta attraverso il magnete in presenza di campo quando il campione è in transito ($T < T_c$).

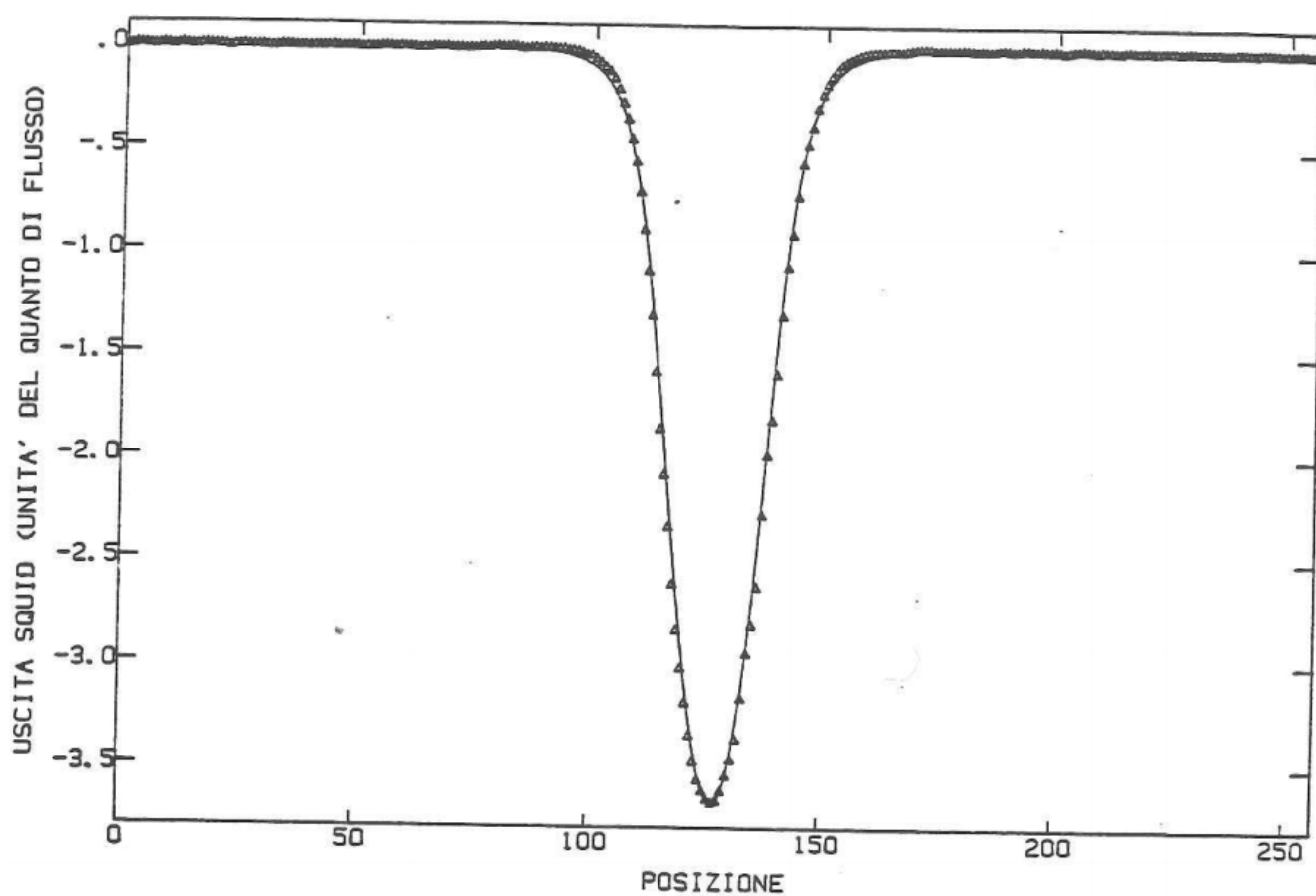


Figura 9.3: Il metodo di analisi dei dati per *BSCCO*: sottrazione del segnale in campo per $T < T_c$ e di quello per $T > T_c$ per ricavare il solo segnale del superconduttore. Nel grafico è presentata anche la curva di deconvoluzione.

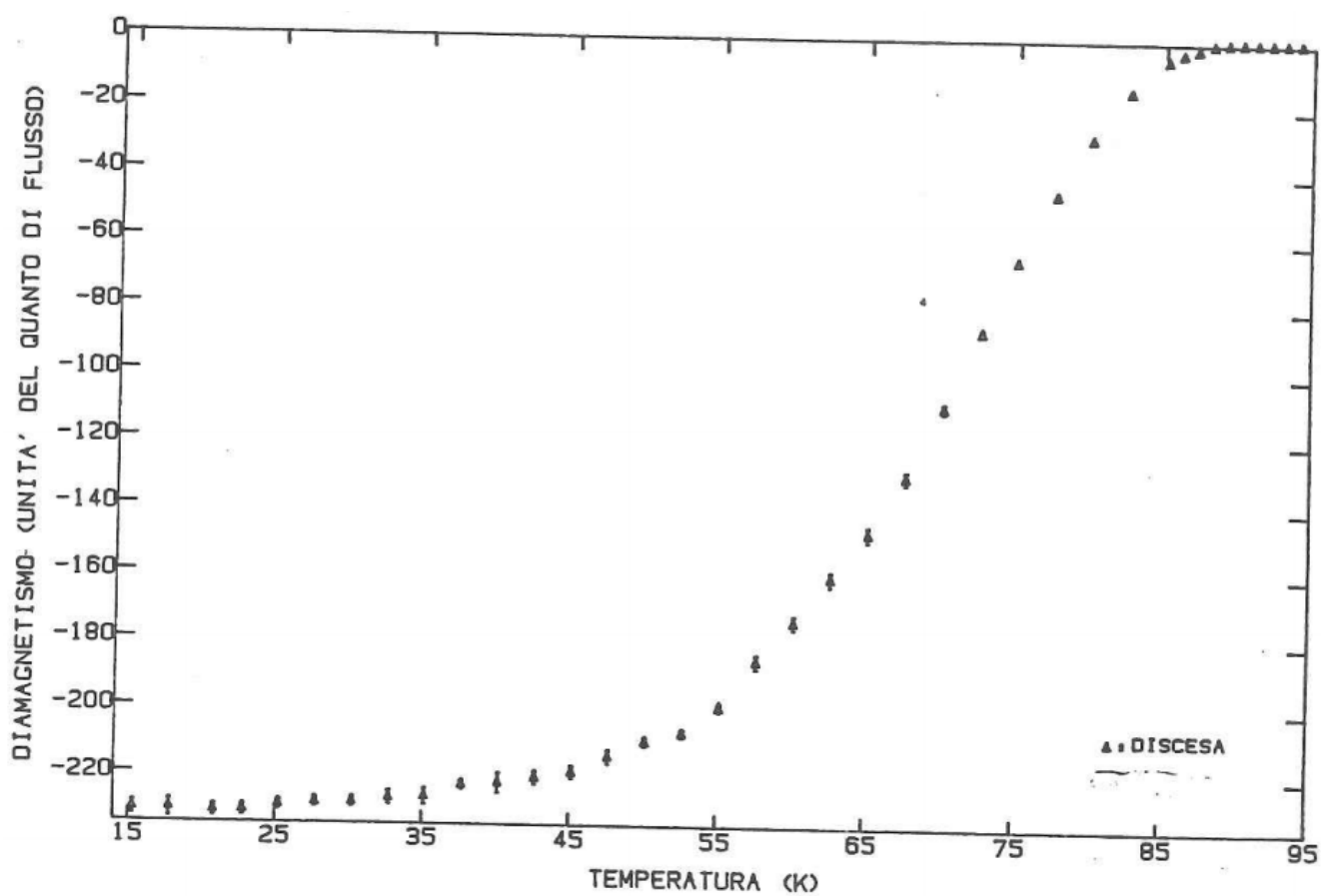


Figura 9.4: schermaggio diamagnetico della transizione magnetica del I campione. Vedi testo per descrizione.

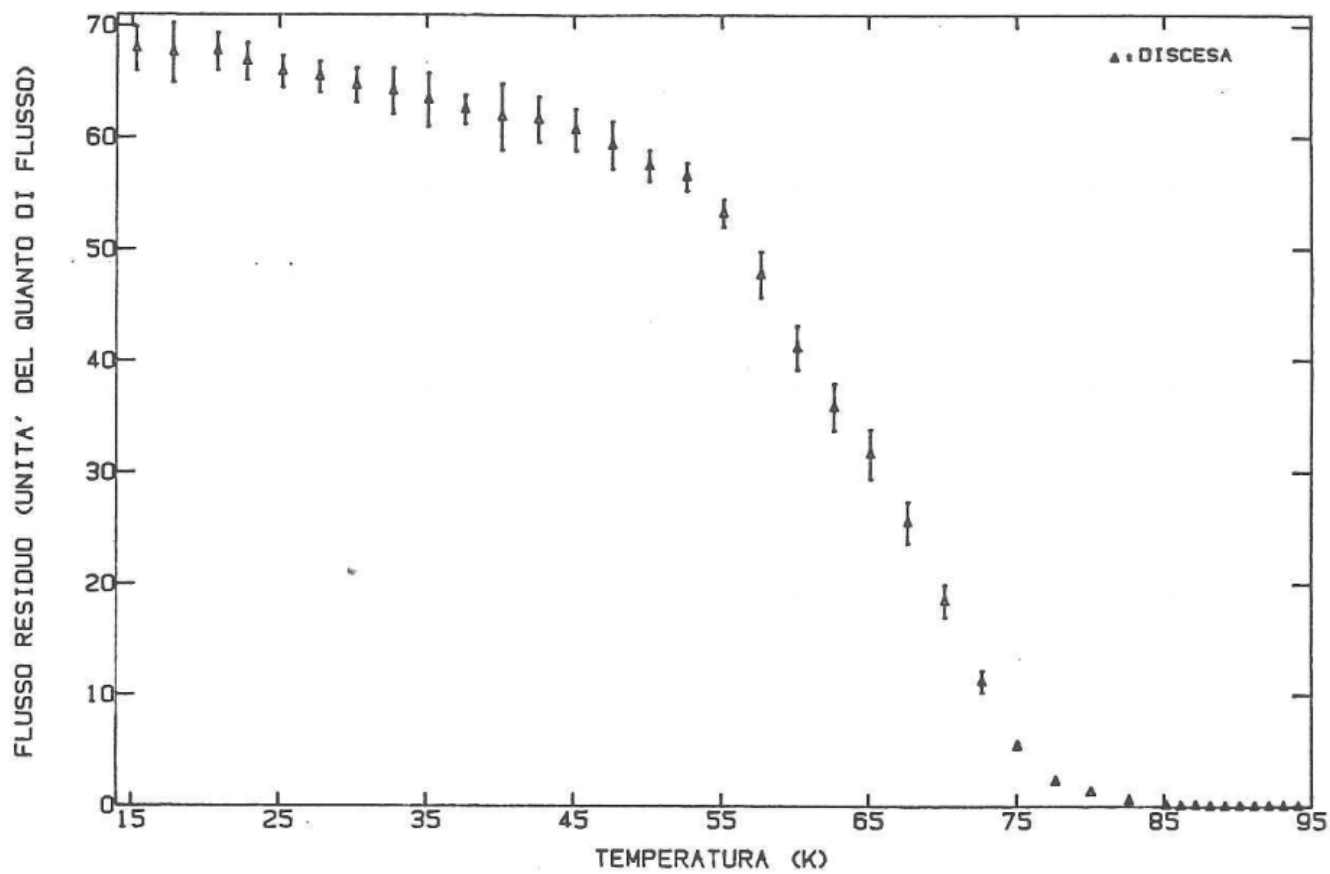


Figura 9.5: flusso residuo della transizione magnetica del I campione. Vedi testo per descrizione.

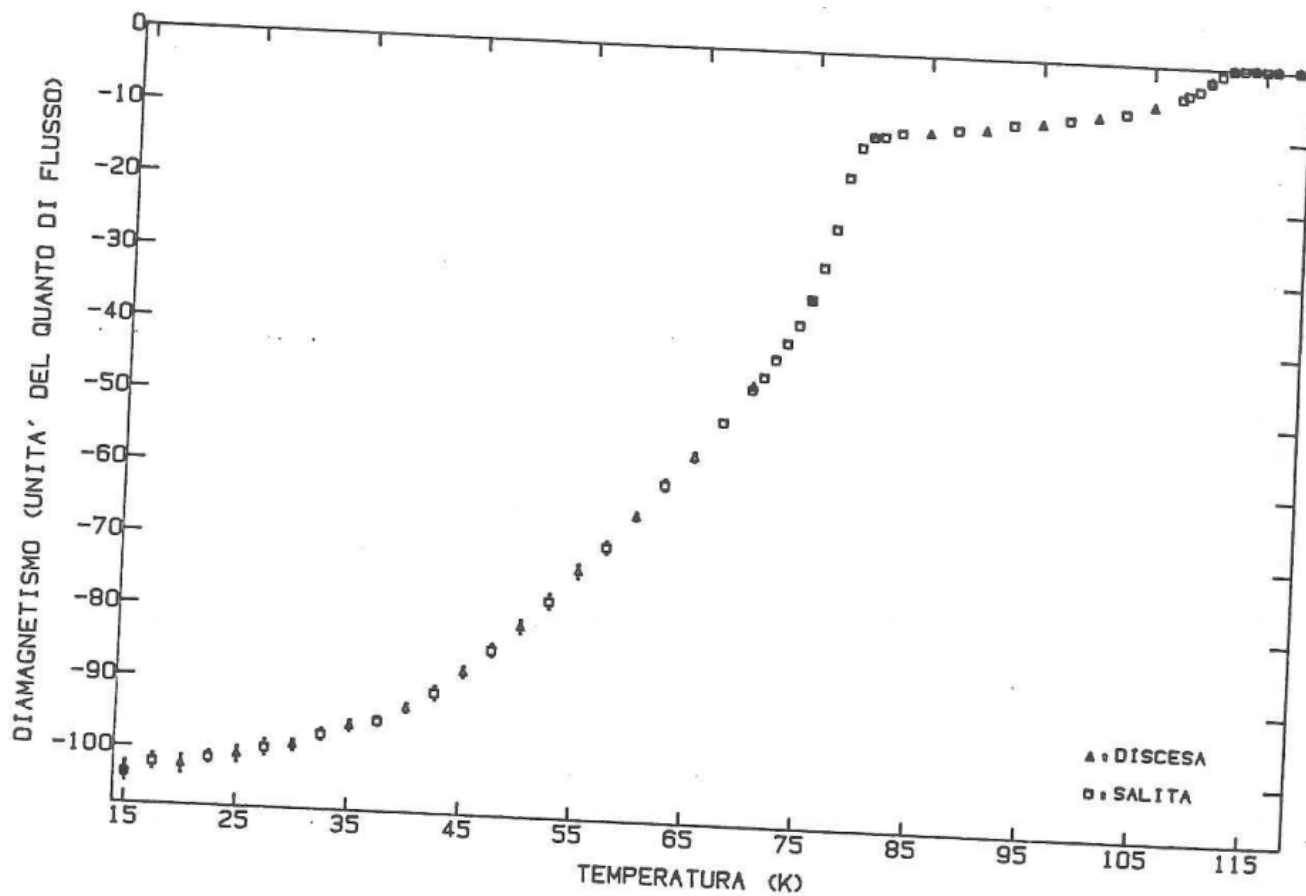


Figura 9.6: schermaggio diamagnetico della transizione magnetica del II campione. Vedi testo per descrizione.

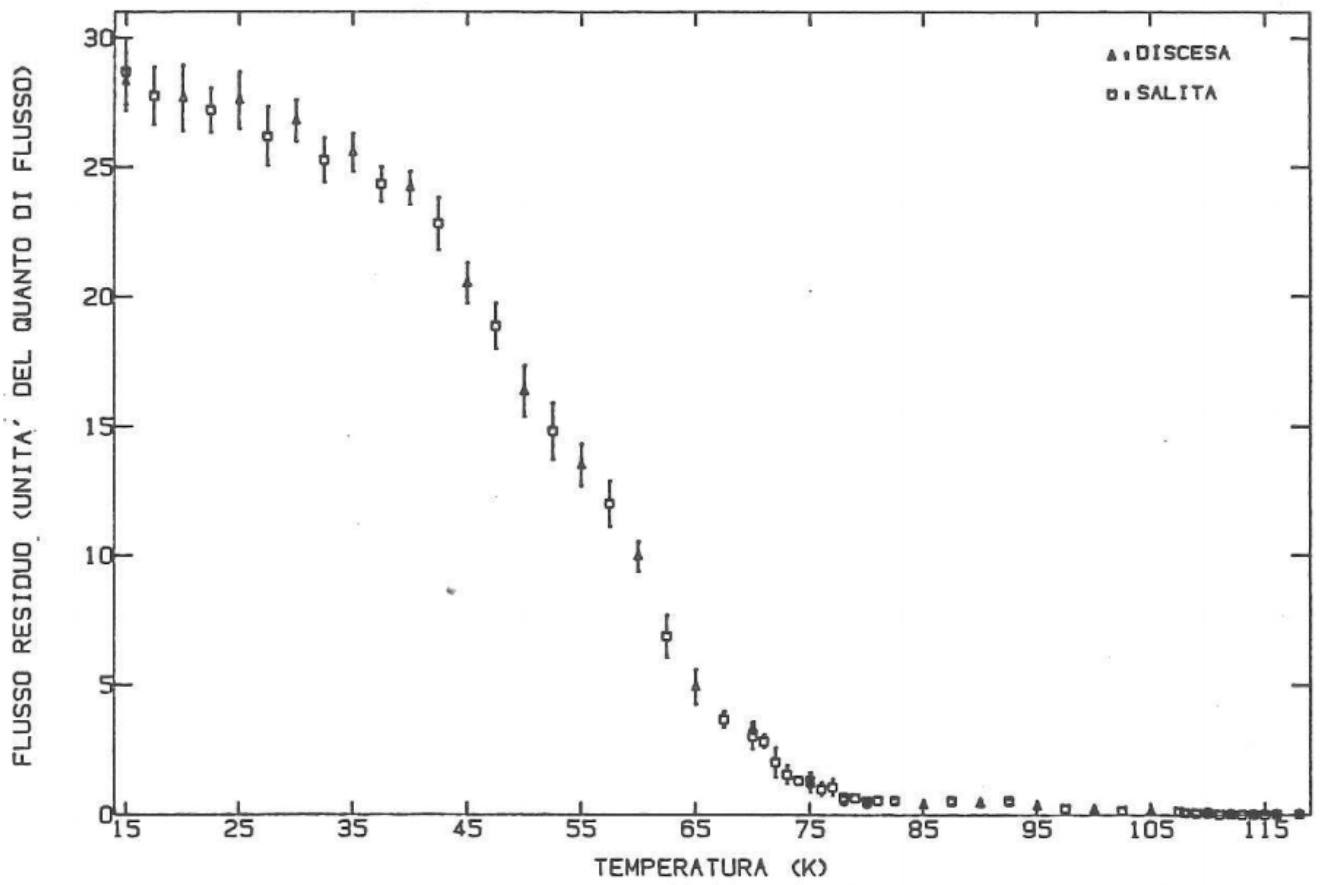


Figura 9.7: flusso residuo della transizione magnetica del II campione. Vedi testo per descrizione.

Capitolo 10

MISURE DI FLUX-CREEP SU CAMPIONI DI *BSCCO*.

Le ultime misure fatte riguardano il flux-creep del II campione di BSCCO (vedi sezione precedente). Lo scopo della misura era di capire che tipo di decadimento nel tempo presentava la magnetizzazione quando si raffreddava il campione in presenza di campo e poi lo si spegneva. Veniamo ora alla descrizione delle misure. Sono state scelte 10 temperature tra 15 e i $112^{\circ}K$ distribuite lungo tutta la transizione del campione, metà sulla transizione della fase a $110^{\circ}K$ e l'altra metà su quella a $85^{\circ}K$. Sperimentalmente si metteva il campione nel centro del magnete superconduttore, dove appunto ci si aspettava di avere un campo sufficientemente omogeneo, dopo di che si termalizzava il campione ben sopra la temperatura critica di transizione la quale, per quanto visto nel capitolo precedente, vale $\sim 113^{\circ}K$ e si fa scendere la temperatura spegnendo i riscaldatori e immettendo elio di scambio. L'abbassamento della temperatura veniva fatto gradualmente in maniera che fosse il più riproducibile possibile. Ci aspettiamo infatti che la magnetizzazione finale del campione dipenda dalla sua storia precedente, quindi per poter confrontare le misure è necessario cercare di riprodurre il più possibile la preparazione del campione. La massima escursione di temperatura ($120 - 15^{\circ}K$) era ottenuta in un tempo di 3-4 ore e si faceva in modo che la velocità di raffreddamento fosse costante controllando il flusso di elio di scambio. Le altre escursioni termiche venivano ottenute sulla base

di quella massima, al fine di stabilire la velocità di raffreddamento del campione. Giunti alla temperatura voluta si accendevano i riscaldatori che venivano pilotati dal controllore di temperatura, si bilanciavano in maniera d'avere le stesse temperature sotto e sopra, si diminuiva il flusso di elio di scambio nella canna interna, per evitare eventuali segnali prodotti dalla sua presenza e di cui si è già avuto modo di discutere e si lasciava termalizzare per una ventina di minuti. In rapida successione, poi, si spegneva il campo nel magnete, si portava la provetta nel fondo della canna e ogni 30sec si acquisiva una sola curva ($\Delta\Phi_S, posizione$) quando il campione attraversava il magnete dal basso verso l'alto. Il ritmo di acquisizione era ogni 30sec per i primi 10min, ogni min per i successivi 10min, ogni 2min per i successivi 10min etc... La temperatura era stabile entro il mezzo grado, rivelando delle instabilità soprattutto all'inizio quando la provetta veniva portata dal centro del magnete al fondo della canna interna e veniva a crearsi così un gradiente di temperatura tra la regione della canna interna dove precedentemente la provetta aveva termalizzato, e il sostegno della provetta che si trovava ad una temperatura leggermente diversa, avendo termalizzato nella parte sovrastante della canna. Comunque tali variazioni, che per altro non interessavano direttamente la zona della provetta che conteneva il campione, erano entro i primi minuti e non causavano errori sistematici nel decadimento del flusso, come hanno fatto vedere i grafici. Come ulteriore verifica si è provato a riprodurre tali variazioni, quando il campione aveva superato la fase iniziale di rapido decadimento (e quindi aveva raggiunto uno stato di equilibrio più stabile, rispetto allo stato metastabile iniziale), rendendole anche più significative, e non si è osservata alcuna differenza, entro gli errori, della magnetizzazione. Questo è stato fatto sia per le temperature in cui la superconduttività cresce rapidamente che in quelle dove la crescita è più lenta. Le curve ottenute di magnetizzazione residua sono state poi elaborate per conoscere l'altezza del picco con il programma di deconvoluzione. Sono così state ottenute 10 curve di decadimento della magnetizzazione con il loro errore. Quando si spegne il campo si è rivelata la presenza (per tempi $< 180sec$) del solito drift dello SQUID dovuto a qualche effetto di rilassamento dei materiali. Comunque la deconvoluzione agiva nel senso di eliminare il drift presente nelle curve ($\Delta\Phi_S, posizione$), in quanto mediava tra il segnale di destra e di sinistra rispetto al picco. Del resto, a posteriori

si è visto che tale drift era irrilevante per il flux-creep, nel senso che anche assumendo che l'altezza dei picchi subisse variazioni pari all'escursione del drift, tale variazione non può dare il segnale di flux-creep osservato.

Il campo libero utilizzato per lo studio del flux-creep è stato di $1.56 \pm .07G$, che eventualmente deve essere corretto per la demagnetizzazione come detto nel capitolo precedente. L'analisi dei dati è stata fatta utilizzando i seguenti modelli di decadimento di flusso, che sono stati introdotti nella sezione degli spin-glass:

$$\begin{aligned}
 1) \quad m(t) &= m_0 - k \log(t + 1) & t > 0 \\
 2) \quad m(t) &= m_0(t + 1)^{-a} & t > 0 \\
 3) \quad m(t) &= m_0 e^{-(t/\tau)^\beta} & t > 0.
 \end{aligned}
 \tag{10.1}$$

Un programma di analisi appositamente preparato permetteva di determinare i parametri dei modelli utilizzando i dati nell'intervallo ritenuto più significativo e di fare un confronto grafico tra le curve $m(t)$ ottenute con i vari modelli e i risultati sperimentali. Si è osservato che le leggi 1) e 2) presentano entrambe dei buoni fit mentre la 3) dava risultati meno buoni. Inoltre la 3) doveva essere utilizzata solo per le acquisizioni fino a tempi di qualche minuto dallo spegnimento del campo. Questo è in accordo con le misure fatte su spin-glass in cui la magnetizzazione residua decade esponenzialmente per tempi brevi e poi il decadimento diviene più lento [109].

Che la 1) e la 2) coincidano non è molto rilevante: per tempi piccoli la 2) presenta un andamento logaritmico mentre per tempi più grandi il lento decadimento impedisce di distinguere, sulle scale di tempo usate tra un decadimento del tipo logaritmico e uno di potenza. Si potrebbe pensare allora di esplorare tempi più lunghi in maniera da poter distinguere tra le due leggi ma occorre fare attenzione: anche nella teoria classica, che è l'ambito da cui si ricava la 1), la validità di questa è limitata vicino allo stato critico, dopo di che ci si aspetta una diminuzione del tasso di decadimento e quindi la 2) dovrebbe dare dei risultati migliori.

Più significativo è il fatto che la 3) funzioni solo per tempi piccoli ma purtroppo dai dati a disposizione non si è riusciti a dedurre se sia corretta la 1) o la 3) per tempi che tendono a zero. Infatti la legge 1) si rivela essere comprensiva della 3) nel senso che nello stesso intervallo di tempo in cui la 3) funziona, anche la 1) funziona altrettanto

bene. Ciò che distingue nettamente la 3) dalla 1) è il comportamento nel limite $t \rightarrow 0$. Purtroppo non si è riusciti ad andare oltre.

In Fig (10.1), (10.2) e (10.3) sono riportati dei fit fatti a $90^\circ K$ rispettivamente con le leggi 1), 2) e 3). Questi rispettano la tipicità delle elaborazioni e sono illustrativi dei commenti fatti precedentemente. In Fig (10.4) e (10.5) sono riportate rispettivamente la magnetizzazione residua, ovvero m_0 e la costante di rilassamento logaritmico k ricavate con il modello 1).

Nel grafico di Fig (10.5) si nota a $15^\circ K$ la presenza di una brusca diminuzione del fattore di rilassamento che non è dovuta ad errori di sorta. Infatti il flux-creep a $15^\circ K$ è stato ripetuto ottenendo gli stessi risultati: una netta diminuzione del tasso di rilassamento. Sembra che questa sia una peculiarità del *BSCCO* su cui non si è indagato oltre. Concludiamo con alcune putualizzazioni:

- 1) si è a volte osservato una instabilità nel segnale di flusso residuo nel campione con salti improvvisi, anche ai campi bassi utilizzati per il flux-creep. Questo richiama, anche se in misura ridotta, il comportamento dei film, di cui si è avuto modo di trattare nelle precedenti sezioni.
- 2) da misure di magnetizzazione fatte per determinare il campo critico su campioni di *BSCCO* bifasico si è trovato campi di prima penetrazione dell'ordine di $400G$ a $T = 4^\circ K$ e dei campi critici per le giunzioni granulari dell'ordine del Gauss [111]. Quindi, scendendo in temperatura a $15^\circ K$ si può aver avuto un forte aumento della forza di pinning o a causa delle giunzioni Josephson o a causa del tradizionale pinning da parte di impurezze con il conseguente crollo del tasso di rilassamento.

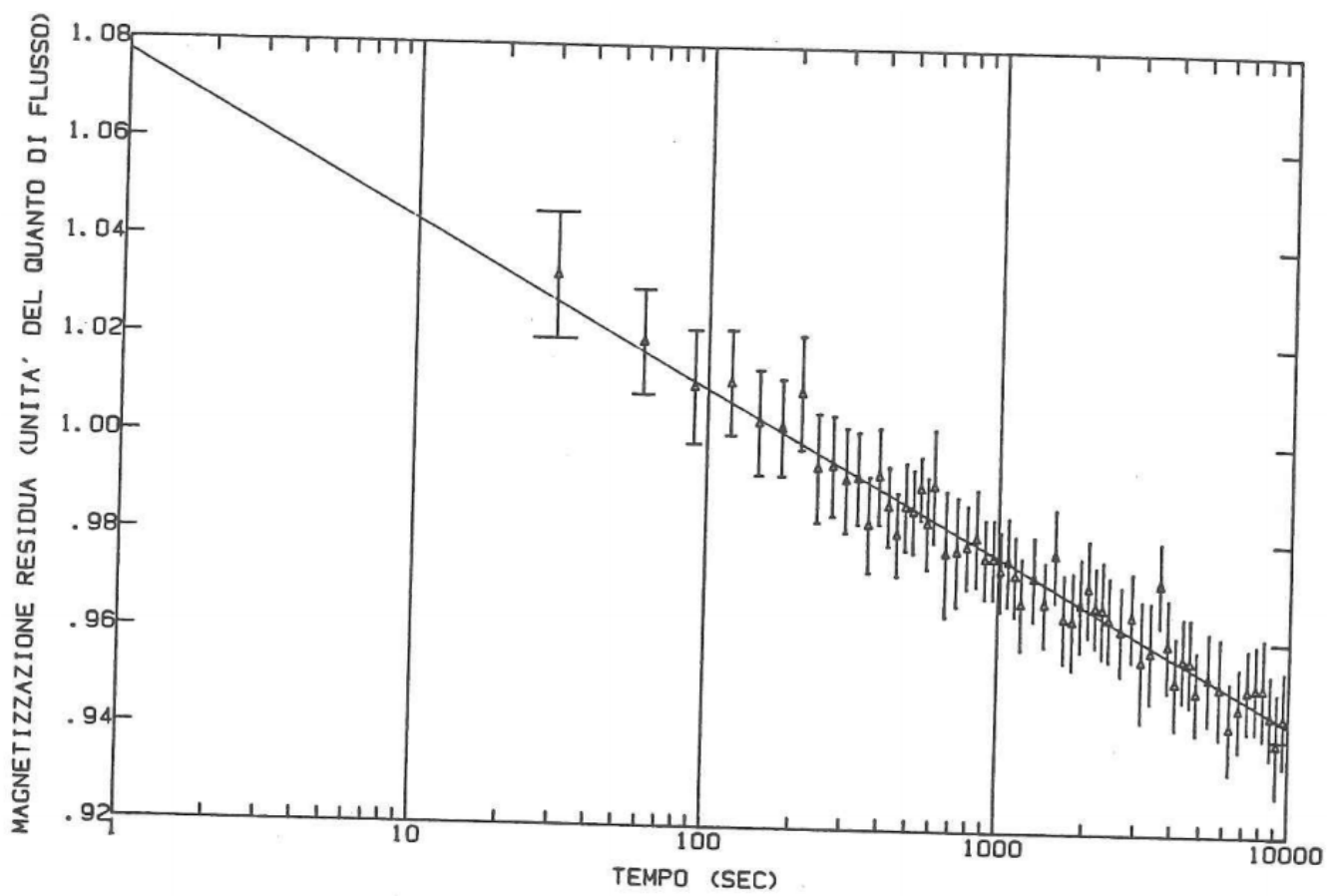


Figura 10.1: grafico semi-log dell'interpolazione del flux-creep ottenuto a $90^{\circ}K$ con il modello di decadimento logaritmico.

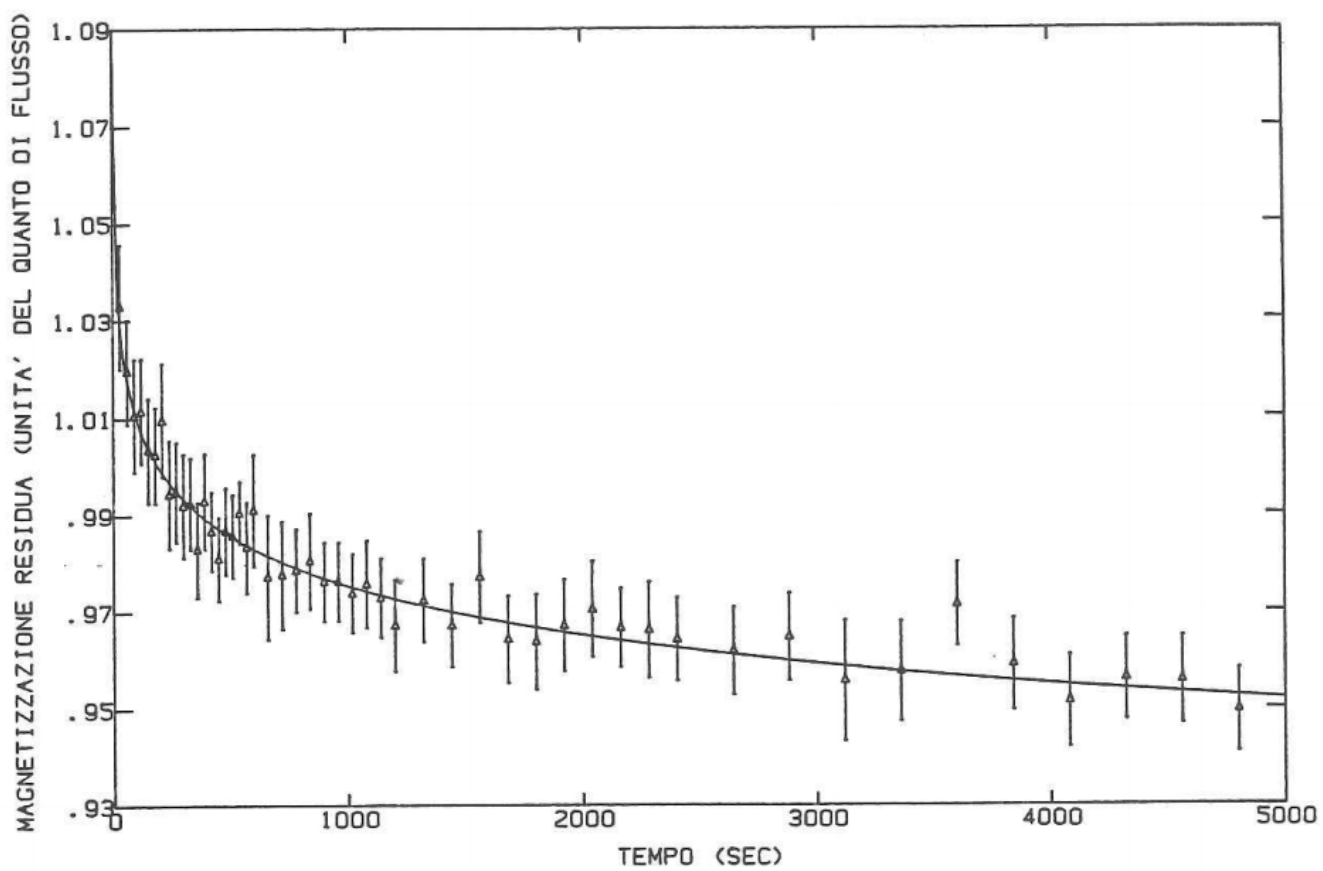


Figura 10.2: grafico dell'interpolazione del flux-creep ottenuto a $90^{\circ}K$ con il modello di decadimento di potenza.

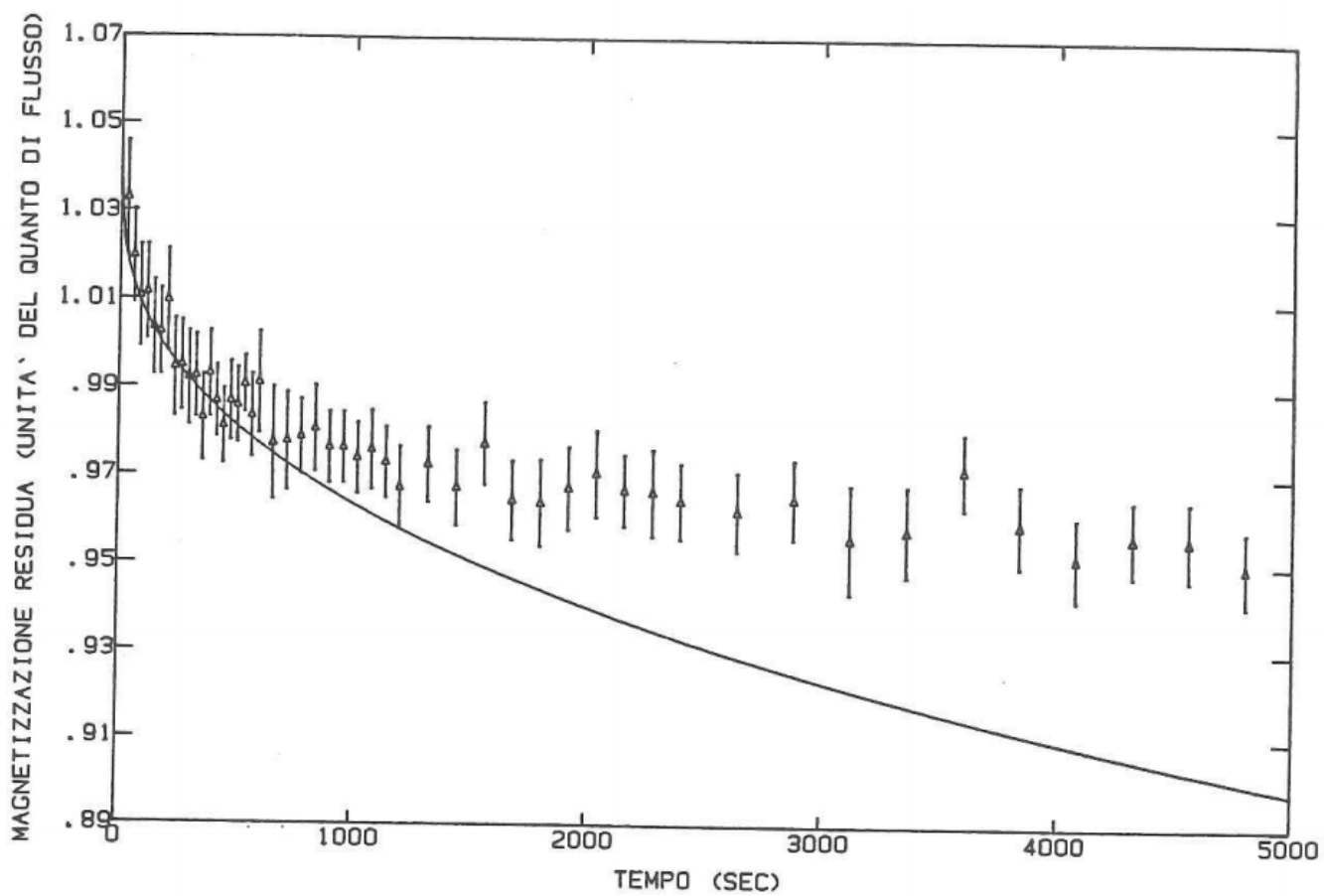


Figura 10.3: grafico dell'interpolazione del flux-creep ottenuto a $90^{\circ}K$ con il modello di decadimento esponenziale. Solo i punti per $t < 500$ potevano essere utilizzati.

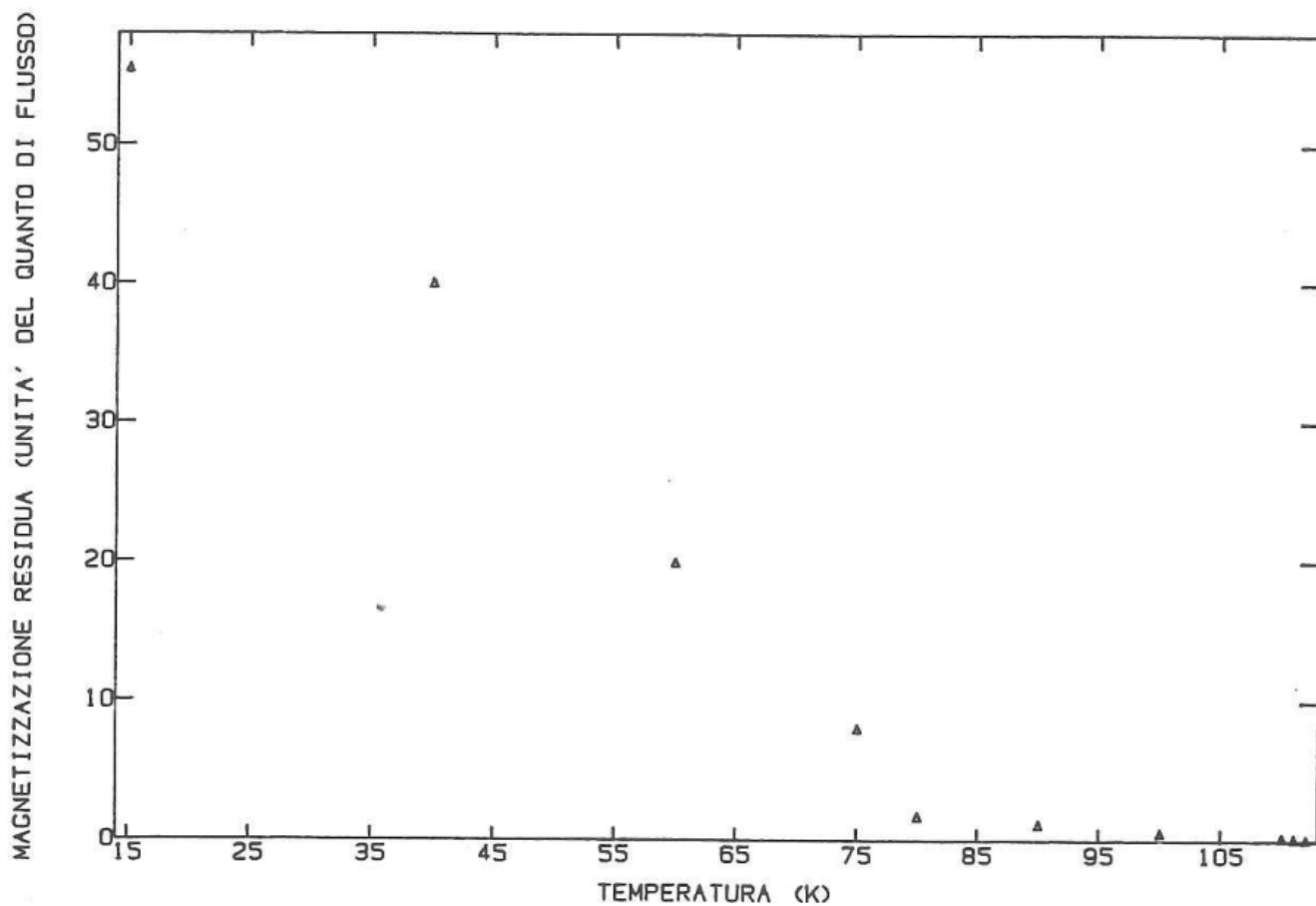


Figura 10.4: grafico del termine di magnetizzazione residua m_0 ottenuto dall'analisi dei flux-creep con il modello di decadimento logaritmico.

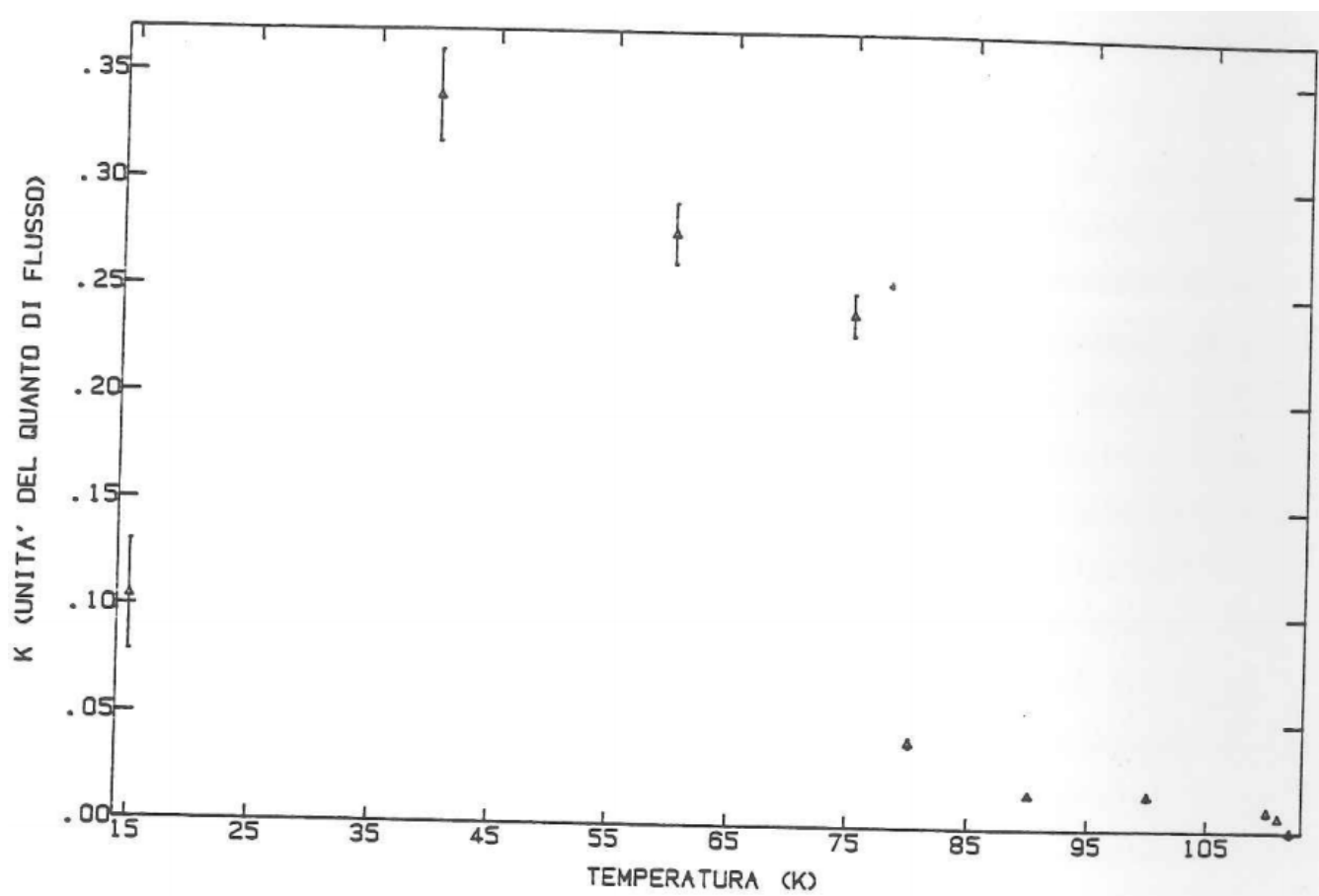


Figura 10.5: grafico del tasso di rilassamento k ottenuto dall'analisi dei flux-creep con il modello di decadimento logaritmico.

Parte IV

CONCLUSIONI

Lo studio dei materiali ad HTc era partito con l'idea di realizzare uno schermo magnetico superconduttore da utilizzare in esperimenti che richiedono regioni altamente libere da campi esterni. Si pensava così di poter realizzare schermi con tecniche di sputtering o di vaporizzazione su superfici di forma voluta. Ci si aspettava che tali materiali, presentando la transizione superconduttiva decine di gradi sopra quelli tradizionali presentassero a $4.2^{\circ}K$ delle ottime capacità di schermo, se non addirittura di poter lavorare a $77^{\circ}K$ con l'azoto liquido. Purtroppo i risultati emersi non sono stati buoni dal nostro punto di vista. I materiali fino ad ora scoperti sono tutti del II tipo con campi critici di prima penetrazione molto piccoli, dell'ordine della decina di Gauss e anisotropi. Un altro serio problema riguarda la loro conformazione cristallina. Un superconduttore HTc, a causa dei non ancora perfezionati metodi di produzione, generalmente non è mai composto da una sola fase ma da un miscuglio di fasi che possono essere superconduttrici con diverse temperature di transizione, come si è visto per il *BSCCO* e nell'*YBCO*. A volte le fasi possono essere ben altro che superconduttive: alcuni ricercatori hanno trovato la presenza di fasi semiconduttive. La formazione di tali fasi secondarie rispecchia il metodo con cui il materiale viene prodotto. I materiali di *BSCCO*, ad esempio, vengono preparati a partire da polveri degli elementi presi con la stechiometria del materiale che ci si aspetta. Tali polveri vengono poi riscaldate in aria o in atmosfera di ossigeno fino a fondere tutto per alcuni giorni e poi si abbassa la temperatura lentamente in modo che il materiale formi un solido con il minor numero di difetti strutturali. Variazioni sul tema sono permesse e dipendono da sperimentatore a sperimentatore per ottenere materiali più puri. Ciò che accade è che la reazione chimica non sempre è completa e si formano composti indesiderati. Spesso per ottenere materiali più puri non si fa altro che ripetere l'operazione di fusione in maniera da separare le impurezze presenti. I processi per la fabbricazione di film forniscono in genere materiali più puri ma anche ogni variabile del processo di deposizione influisce sul risultato finale e non sempre è controllabile.

Un altro problema riguarda la morfologia dei materiali la cui struttura 'microscopica' si presenta nella forma di piccoli cristalli o grani orientati arbitrariamente e in contatto tra loro. È stato questo quadro a stimolare le ricerche sul comportamento di

spin-glass del sistema attingendo dai modelli già sviluppati in passato per i superconduttori classici granulari [121], [120], [119], [118]. Tali cristalli accostati verrebbero a costituire delle giunzioni deboli formate da superconduttore a diversa temperatura di transizione, impurezze, fasi anomale etc... Si ipotizza anche che lo stato di spin-glass sia entro i singoli grani, oltre che fuori, tra grano e grano. Essendo infatti la lunghezza di coerenza piccola (7\AA e 34\AA rispettivamente lungo l'asse c e nel piano $a - b$ per l'*YBCO* [122]) si suppone che l'ordinamento superconduttivo possa risultare indebolito dalla presenza di difetti granulari. Tali giunzioni hanno campi critici dell'ordine del Gauss e potrebbero essere responsabili del flusso residuo, osservato a tutte le temperature e campi a cui sono stati studiati i film di *YBCO* e il *BSCCO*. Questo evidentemente non è accettabile in quanto indica la penetrazione di flusso anche in campi deboli quali quelli utilizzati nelle misure.

Un altro problema di cui si è osservato l'esistenza nelle misure di transizione magnetica dei film è l'instabilità chimica dei composti con cessione di ossigeno ai materiali circostanti e conseguente perdita della superconduttività. Nel *BSCCO*, per ridurre tale effetto, si è rivestito il materiale con argento il quale non assorbe ossigeno.

Dalle misure di resistenza per i film si è visto che il primo cenno di transizione superconduttiva (preso come $T_c + \Delta T_c / 2$) si ha attorno ai $91 - 93^\circ K$ e questo torna bene da quanto riportato nella letteratura per l'*YBCO*.

Per le misure di magnetizzazione l'inizio della transizione è per tre film (*LYI36*, *LYI60* e *LYI61*) sotto la temperatura a cui la resistenza si 'annulla' e questo potrebbe indicare che da un punto di vista resistivo si formano dei cammini superconduttori che costituiscono un corto-circuito ma tali cammini non vengono sentiti dalle misure di magnetizzazione, oppure qualche effetto di invecchiamento del materiale, tenuto conto che le misure di transizione magnetica sono state fatte alcuni mesi dopo di quelle di transizione resistiva. Viceversa accade per due film (*LYI38* e *LYI48*) in cui la transizione magnetica 'inizia' tra la temperatura a cui si ha il primo cenno di superconduttività nella transizione resistiva e quello dove la resistenza si 'annulla' e questo è dovuto alla presenza di doppie fasi che danno un segnale di diamagnetismo ma non annullano la resistenza.

Per alcuni film (*LYI60* e *LYI61* in campo di $3G$) si è osservato flusso intrappolato

per tutto l'intervallo di temperature della transizione, mentre per gli altri vi era un intervallo all'inizio della transizione in cui non vi era intrappolamento. Il fatto che per il film *LYI61* in campo di $.0078G$ vi sia un intervallo di temperatura in cui non si osservi flusso intrappolato mentre per lo stesso film in un campo di $3G$ non vi sia una regione analoga può essere dovuto alla debolezza del segnale che non è sufficientemente risolto. Si è inoltre osservato che, in ogni caso, scendendo in temperatura vi è flusso intrappolato e questo ha un andamento che segue il segnale di diamagnetismo: aumenta o diminuisce con quest'ultimo. Tali effetti possono essere spiegati sia nell'ambito degli spin-glass che in quello degli stati di vortice dovuto a pinning da parte di impurezze, imperfezioni strutturali ed effetti di bordo del materiale. Nel primo caso sono le giunzioni Josephson che si rafforzano quando la temperatura scende ed intrappolano flusso. Nel secondo caso è il pinning, che diviene più forte scendendo in temperatura e intrappola flusso. Che vi siano poi degli intervalli di temperatura in cui non vi è flusso residuo per certi campioni, può essere dovuto al fatto che tali effetti sono ancora deboli da farsi sentire, anche se la transizione superconduttiva in presenza di campo si è regolarmente manifestata. Viceversa per gli altri film alla temperatura di transizione in campo T_c^H vi è già flusso intrappolato e quindi gli effetti di pinning o di correlazione tra i grani sono già forti a tale temperatura. In tal caso può accadere che la transizione superconduttiva inizi sopra T_c^H , ma sia debole, poi a T_c^H , si rafforzi e con essa si rafforzi il pinning. Nel caso di spin-glass può essere che i grani siano transititi sopra T_c^H e a tale temperatura inizi ad esservi correlazione tra essi. Non a caso questi film presentano T_c^H una decina di $^\circ K$ sotto la temperatura di resistenza nulla.

Per i campioni di *BSCCO* le misure magnetiche sono state particolarmente felici: non hanno messo in luce irreversibilità di sorta anche se per il I campione la transizione ha dovuto essere fatta senza mai interrompersi a causa di una instabilità del segnale nel tempo. Per il II campione è poi stata messa in luce la presenza di una doppia transizione.

Lo studio di flux-creep sul secondo campione di *BSCCO* aveva lo scopo di evidenziare qualche comportamento caratteristico di spin-glass, come fatto da altri autori. L'idea di utilizzare il *BSCCO* è venuta dal modello fatto per la doppia transizione

che presentava: la conformazione strutturale ipotizzata era quella di grani di una fase a bassa temperatura immersi da una matrice costituita da una fase a più alta temperatura di transizione. Ci si aspettava quindi un comportamento di spin-glass, anche se non si aveva fatta alcuna analisi microscopica per conoscere la natura delle giunzioni. Le misure di decadimento e la successiva loro elaborazione hanno messo in luce un decadimento del tipo logaritmico. È stata verificata l'esistenza in superconduttori HTc di una linea caratteristica degli spin-glass nel piano (B, T) che divide tale piano in due regioni: quella in cui vi è magnetizzazione residua e comportamento irreversibile del sistema e l'altra in cui non vi è magnetizzazione residua e il sistema ha un buon comportamento reversibile. Dalle misure di flux-creep fatte non si è vista una temperatura, per il campo usato, che divida tra i due comportamenti: a $112^\circ K$ il campione è transito e a tale temperatura vi è già un debole segnale di campo intrappolato. Anche qui vale quanto detto per i film riguardo all'intrappolamento di flusso. Con le misure fatte non siamo stati in grado di stabilire se le irreversibilità e l'intrappolamento di flusso fossero dovuti a stati di vortice o di spin-glass del materiale, come fatto da altri gruppi di ricerca [104]. Per far questo occorrerebbe una approfondita analisi del flux-creep affiancando uno studio microscopico della struttura del materiale.

Appendice A

RELAZIONI TERMODINAMICHE.

Su una scala microscopica sono definiti solo due campi fondamentali \mathbf{e} e \mathbf{b} dalle ([40], p. 416-417):

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{e} &= \frac{\varrho}{\epsilon_0} \\ \nabla \cdot \mathbf{b} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{e} &= -\frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{b} &= -\frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \mu_0 \varrho \mathbf{v}\end{aligned}\tag{A.1}$$

essendo ϱ la densità di carica microscopica e \mathbf{v} la velocità microscopica. Si definiscono i campi macroscopici dalle medie spaziali:

$$\mathbf{E} = \langle \mathbf{e} \rangle_{vol} \quad \mathbf{B} = \langle \mathbf{b} \rangle_{vol}\tag{A.2}$$

prese su un volume appropriato al problema in questione. Tali campi obbediscono alle:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\langle \varrho \rangle_{vol}}{\epsilon_0} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= -\frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \langle \varrho \mathbf{v} \rangle_{vol}.\end{aligned}\tag{A.3}$$

È utile separare nelle (A.3) $\langle \varrho \rangle_{vol}$ in una densità di polarizzazione $-\nabla \cdot \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0}$ e in una densità di carica libera ϱ_l , per cui la prima delle (A.3) diviene:

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \stackrel{def}{=} \nabla \cdot \mathbf{D} = \varrho_l\tag{A.4}$$

avendo definito $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ il campo di spostamento. In modo analogo la corrente totale $\langle \varrho \mathbf{v} \rangle_{vol}$ è separata in una corrente di magnetizzazione $\nabla \times \mathbf{M}$ e di polarizzazione $\frac{1}{\mu_0 \epsilon_0} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$ e una corrente libera \mathbf{J}_l specificata dall'esterno ed associata al moto

delle cariche libere. La terza delle (A.3) diviene allora:

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \right) \stackrel{def}{=} \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}_l \quad (\text{A.5})$$

avendo definito il campo magnetico:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}. \quad (\text{A.6})$$

Il campo \mathbf{H} si dice anche campo termodinamico ([3], p. 31). Per i fenomeni a bassa frequenza il termine $\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ è trascurabile e si può interpretare \mathbf{H} come dovuto alle sole correnti esterne, a meno di divergenze associate alla distorsione del campo prodotta dal campione (vedi Fig (1.6)). Benchè \mathbf{B} sia il vero campo in questione, si userà per i superconduttori il campo microscopico \mathbf{h} definito come il campo proveniente da una media di \mathbf{b} su un volume di dimensioni grandi rispetto alle misure atomiche ma piccolo rispetto a quelle di variazione dei campi. Il campo \mathbf{B} sarà invece il campo proveniente dalla media di \mathbf{h} su un volume grande rispetto al range di \mathbf{h} ma piccolo rispetto al campione.

Vediamo ora la termodinamica in presenza di campi magnetici. La densità di energia interna del sistema è per un processo reversibile infinitesimo:

$$du(s, v, \mathbf{B}, n_j) = Tds - Pdv + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{A.7})$$

essendo s , v rispettivamente l'entropia e il volume per unità di massa e μ_i e n_i il potenziale chimico e il numero di moli per unità di massa del componente i -esimo. Il termine $\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$ rappresenta il contributo di energia proveniente da una variazione infinitesima del campo d'induzione \mathbf{B} . Esso può essere ricavato circondando il sistema con una superficie A . Dal teorema di Poynting l'energia che entra in A nel tempo dt vale:

$$du_{em} = -dt \int_A d\mathbf{S} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}). \quad (\text{A.8})$$

Utilizzando il teorema della divergenza, la prima delle (A.3) e (A.5) viene:

$$du_{em} = \int_V d^3x (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}_f) dt \quad (\text{A.9})$$

che verifica l'asserzione in condizioni di campo elettrico nullo. In genere i processi sono a pressione costante e si trascurano le variazioni di volume con la temperatura e il campo magnetico, per cui si trascura il termine $-Pdv$ in (A.7). L'energia libera di Helmholtz f (ovvero l'energia libera a $T = cost$, in quanto un processo reversibile a $T = cost$ comporta che la variazione di f è trasformata in lavoro) è: $f = u - sT$ da cui:

$$df(T, \mathbf{B}, n_j) = -sdT + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (\text{A.10})$$

Il passaggio da u a f è un esempio di trasformazione di Legendre ([35], p. 93) relativa alla coppia di variabili s e T : considero $u(s)$ e tenendo tutte le altre variabili costanti trovo: $\frac{du}{ds} = T(s)$ che definisce la tangente alla curva $u(s)$ nel piano su e nel punto di ascissa s . Tale tangente ha intercetta sull'asse delle ordinate data da $f(s) \stackrel{def}{=} u - Ts$ che definisce un potenziale termodinamico (T è funzione di stato). Dalla $\frac{du}{ds} = T(s)$ ricavo s come funzione della derivata T che permette di scrivere $f(T) = u(T) - Ts(T)$. Differenziando e ricordando $du = Tds$, viene: $df = -sdT$ e quindi la funzione f è il potenziale che ha T anzichè s come variabile di base.

Nella pratica è difficile controllare \mathbf{B} , mentre \mathbf{H} può essere controllato con le correnti esterne. Convieni allora operare sull'energia libera di Helmholtz una trasformata di Legendre relativa alle variabili \mathbf{B} e \mathbf{H} : $g(T, \mathbf{H}, n_j) = f(T, \mathbf{B}, n_j) - \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}$ e si ottiene:

$$dg(T, \mathbf{H}, n_j) = -sdT - \mathbf{B} \cdot d\mathbf{H} + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (\text{A.11})$$

Tale funzione termodinamica si chiama energia libera di Gibbs e rappresenta l'energia libera a T , P e $H = \text{cost}$. Si capisce allora la buona scelta del potenziale g in cui le variabili sono ben controllabili esternamente dallo sperimentatore.

Vediamoci infine alcune relazioni di interesse:

$$g(T, \mathbf{H}) - g(T, \mathbf{0}) = - \int_C \mathbf{B}(\mathbf{H}') d\mathbf{H}' \quad (\text{A.12})$$

ove C è un cammino nello spazio \mathbf{HB} che unisce i punti $\mathbf{0}$ e \mathbf{H} . La maggior parte dei materiali superconduttori è non magnetica ($\frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} = \mathbf{H}$) nello stato normale per cui da (A.12):

$$g_n(T, \mathbf{H}) - g_n(T, \mathbf{0}) = -\frac{\mu_0}{2} H^2 \quad (\text{A.13})$$

poichè $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ nello stato superconduttore del I tipo di completa espulsione e, trascurando la penetrazione del campo nella layer superficiale, viene:

$$g_s(T, \mathbf{H}) - g_s(T, \mathbf{0}) = 0. \quad (\text{A.14})$$

Le fasi N e S sono in equilibrio quando il campo \mathbf{H} ha modulo uguale al campo critico H_c , e lo scriveremo come: \mathbf{H}_c . Viene allora:

$$g_s(T, \mathbf{H}_c) = g_n(T, \mathbf{0}). \quad (\text{A.15})$$

Combinando (A.15), (A.14) e (A.13) viene:

$$g_s(T, \mathbf{0}) - g_n(T, \mathbf{0}) = -\frac{\mu_0}{2} H_c^2 \quad (\text{A.16})$$

che fa vedere la presenza di una energia di condensazione nel processo data da: $-\frac{\mu_0}{2} H^2$. Si trova infine da (A.16), (A.14) e (A.13):

$$g_s(T, \mathbf{H}) - g_n(T, \mathbf{H}) = -\frac{\mu_0}{2} (H_c^2 - H^2). \quad (\text{A.17})$$

Appendice B

CLASSIFICAZIONE DELLE TRANSIZIONI DI FASE.

Vediamo brevemente la classificazione delle transizioni di fase. In un cambiamento di fase avviene un riarrangiamento della struttura del materiale con conseguente variazione delle sue proprietà meccaniche, elettriche, magnetiche, termiche e delle variabili termodinamiche. Ciò che interessa nella classificazione delle transizioni di fase è il calore latente specifico l_{12} ovvero il calore che bisogna fornire ad un'unità di massa del materiale perchè passi dalla fase 1 alla fase 2, entrambe alla temperatura di transizione T_t . Il calore latente è associato alla variazione di entropia secondo la $l_{12} = T_t(s_2 - s_1)$ mentre la temperatura T_t dipende dalle altre variabili termodinamiche che specificano lo stato del sistema (nelle normali applicazioni di un superconduttore si trascurano dipendenze da pressione e volume e si fa dipendere la T_t dal campo applicato H). La classificazione è la seguente:

Transizioni di fase del I ordine. Per queste il calore latente è non nullo. Ne viene una discontinuità nell'entropia e quindi nella funzione di stato $f(P, V, T) = 0$ (nel caso di un superconduttore la discontinuità è resa più evidente pensando alla magnetizzazione: questa va dal valore nullo al valore del campo applicato alla transizione in campo per un superconduttore del I tipo; si tenga presente che lo stato normale di buona parte dei superconduttori è nonmagnetico: $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$). Poichè il calore specifico è $c = T(\frac{\partial s}{\partial T})_H$ viene che questo è infinito alla transizione. La funzione di Gibbs per mole dà il potenziale chimico e poichè alla transizione le due fasi 1 e 2 sono in equilibrio ne viene che il potenziale di Gibbs è continuo.

Transizioni di fase del II ordine. Per queste il calore latente è nullo. L'entropia è continua con una variazione della sua derivata alla transizione, così l'equazione di stato $f(P, V, T) = 0$. Ne viene che il calore specifico presenta una discontinuità pur restando finito. Il potenziale di Gibbs è continuo, ed essendo $s = -\frac{\partial g}{\partial T}$ viene anche la derivata continua.

Per le transizioni di fase del II ordine l'approccio fenomenologico che ci interessa è quello di Landau ([36], p. 167, 172; [37], p. 429-430). Nella sua teoria si fa l'ipotesi

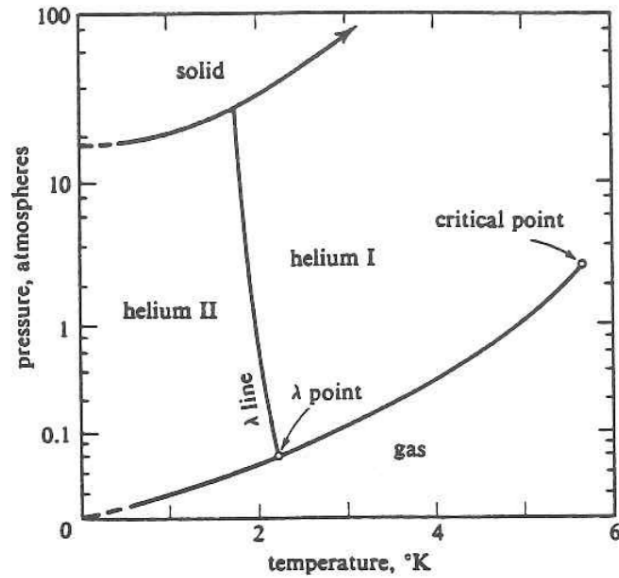


Figura B.1: diagramma di fase per He^4 .

di poter espandere l'energia libera di Gibbs per un sistema magnetico $g(T, H)$, attorno al punto critico. In generale l'espansione non è detto sia convergente nel punto critico, Landau infatti sottolinea che vi possono essere singolarità nel potenziale g , ed i coefficienti dell'espansione riflettono tali singolarità. Landau suppone però che la presenza di tali singolarità non influisca sui coefficienti utilizzati nei calcoli ma, al più, su quelli di ordine superiore. Nella sua teoria, cioè si separa la parte singolare da quella regolare e si tratta solo quest'ultima. Per questo motivo la teoria di Landau dà una buona descrizione dei fenomeni con transizioni del II ordine in cui le grandezze singolari, quali il calore specifico, presentano discontinuità finite mentre nell'applicazione della teoria a transizioni del I ordine si ottengono i risultati delle teorie classiche, che discostano drasticamente dai dati sperimentali nell'intorno del punto critico.

Vi è ancora un tipo di transizione che non rientra nei due casi visti. Essa è la transizione λ di cui un esempio è la transizione tra i due tipi di elio liquido: quello normale e quello superfluido, vedi Fig (B.1). Le linee di transizione solido-liquido e liquido-gas rappresentano linee di transizione del I ordine che obbediscono all'equazione di Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T\Delta v} \quad (\text{B.1})$$

ove v è il volume specifico, e presentano discontinuità finite in s e nell'equazione di stato $f(V, P, T) = 0$. La linea λ separa le due fasi e a questa transizione il calore specifico va all'infinito logicamente:

$$c(P, T) \rightarrow \begin{cases} A \log \frac{T_\lambda}{T - T_\lambda} + B & T > T_\lambda \\ D \log \frac{T_\lambda}{T_\lambda - T} + E & T < T_\lambda \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

essendo le costanti A , D , B , E dipendenti dalla pressione P . L'entropia è data da:

$$s(T) = \int_0^T \frac{c}{T} dT \quad (\text{B.3})$$

ed è finita a $T = T_\lambda$, quindi anzichè avere una discontinuità come per le transizioni del I ordine in cui il calore specifico è infinito, presenta un andamento a gradino arrotondato con la derivata $(\frac{\partial s}{\partial T})_P$ infinita. Si tratta allora di una transizione intermedia tra il I ordine, in cui s è discontinua, e il II ordine, in cui s ha la derivata discontinua. La superficie $s(P, T)$ presenta discontinuità lungo le linee di transizione solido-liquido e liquido-gas ma un gradino arrotondato lungo la transizione. Se ora fisso la temperatura e vario P allora $s(P)$ presenta il gradino arrotondato lungo la linea λ . Dalla ([35], p. 76):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{B.4})$$

viene che la variazione di volume nella transizione λ presenta anch'essa un gradino arrotondato. L'equazione di Clapeyron (B.1) e quelle analoghe per le transizioni del II ordine:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT}{dP} = \frac{k_2 - k_1}{\beta_2 - \beta_1} \\ \beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \\ k = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{coefficiente di dilatazione termica} \\ \text{coefficiente di compressibilità isoterma} \end{array} \quad (\text{B.5})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT}{dP} = vT \frac{\beta_2 - \beta_1}{c_{p2} - c_{p1}} \\ c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{calore specifico a pressione costante} \end{array} \quad (\text{B.6})$$

non possono essere applicate per queste transizioni. Il punto ove coesistono i due liquidi e il gas è detto punto λ .

Bibliografia

- [1] D. Saint-James, *Type II Superconductivity*, Pergamon Press, 1969.
- [2] R. P. Huebner, *Magnetic Flux Structures in Superconductors*, Springer-Verlag, 1979.
- [3] P. G. de Gennes, *Superconductivity of metal and alloys*, W. A. Benjamin, 1966.
- [4] A. C. Rose Innes and E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Pergamon Press, 1969.
- [5] *Methods of Experimental Physics*, vol 6, part B.
- [6] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* **21**, 787 (1933).
- [7] L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **7**, 371 (1937).
- [8] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuos Media*.
- [9] M . Tinkham, *Phys. Rev.* **129**, 2413.
- [10] E. Guyon et al., *J. Phys. Radium* **25**, 683 (1964).
- [11] J. Pearl, *Low Temperature Physics - Lt 9*, ed. by J.G. Daunt et al., Plenum Press, New York 1965, part B, p 566.
- [12] J. Pearl, *J. Appl. Phys.* **37**, 4139 (1966).
- [13] K. Maki, *Ann. Phys.* **34**, 363 (1967).
- [14] G. Lasher, *Phys. Rev.* **154**, 345 (1967).
- [15] A. L. Fetter and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **159**, 330 (1967).
- [16] E. Guyon et al., *Phys. Rev.* **156**, 452 (1967).
- [17] J. P. Burger and D. Saint-James, *Boundary Effects and Small Specimens* in R. D. Parks, *Superconductivity*, Marcel Dekker, New York, 1969.

- [18] Alexander et al., *Theory of Type II Superconductors* in R. D. Parks, *Superconductivity*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [19] I. O. Kulik, *Zh. èksp. teor. Fiz.* **3**, 259 (1966).
- [20] J. D. Livingston and Desorbo, *The Intermediate State in Type II Superconductors*, in R. D. Parks, *Superconductivity*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [21] Y. B. Kim and M. J. Stephen, *Flux Flow and Irreversible Effects*, in R. D. Parks, *Superconductivity*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [22] C. J. Gorter, *Phys. Letters* **1**, 69 (1962) e **2**, 26 (1962).
- [23] A. M. Campbell and J. E. Evetts, *Adv. in Phys.* **21**,199 (1972).
- [24] H. Ullmaier, *Irreversible Properties of Type II Superconductors*, Springer Tracts in Modern Physics, 1975.
- [25] C. P. Bean, *Phys. Rev. Letters* **8**, 250 (1962).
- [26] Y. B. Kim et al., *Phys. Rev. Letters* **9**, 306 (1962) e *Phys. Rev.* **129**, 528 (1963).
- [27] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Letters* **9**, 309 (1962).
- [28] Y. B. Kim et al., *Phys. Rev.* **129**, 528 (1963).
- [29] J. File and R. G. Mills, *Phys. Rev. Letters* **10**, 93 (1963).
- [30] B. S. Deaver et al., *Phys. Rev. Letters* **7**, 43 (1961) e R. Doll and M. Nábauer, *Phys. Rev. Letters* **7**, 51 (1961).
- [31] B. B. Goodman, *Phis. Letters* **12**, 6 (1964).
- [32] P. M. Marcus, *Proceeding of the Tenth International Conference on Low Temperatures Physics*, Moscow, 1966.
- [33] E. Müller-Hartman, *Phys. Letters* **23**, 521 (1966).
- [34] K. Maki, *Phys. Rev.* **139**, A702 (1965).
- [35] P. M. Morse, *Thermal Physics*, W. A. Benjamin, New York, 1969.
- [36] H. E. Stanley: *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena* (1971).
- [37] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, 1958.
- [38] C. G. Kuper, *Introduction to the Theory of Superconductivity*, Pergamon Press, 1958.

- [39] C. Gorter and H. Casimir, *Physica* **1**, 305 (1934).
- [40] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many Particle Systems* (1971).
- [41] R. Becker et al., *Z. Phys.* **85**, 772 (1933).
- [42] D. Caplin, *Nature* **326**, 827 (1987).
- [43] C. E. Gough et al., *Nature* **326**, 855 (1987).
- [44] V. L. Ginzburg, *J. Phys., Moscow* **8**, 148 (1944).
- [45] M. von Laue, *Theorie der Supraleitung* (1949).
- [46] J. G. M. Armitage and J. E. Farquhar, *The Helium Liquids* (1975).
- [47] J. E. C. Williams, *Superconductivity and its Applications*, Pion Limited, London, 1970.
- [48] H. London, *Proc. Roy. Soc.* **A152**, 650 (1935).
- [49] L. D. Landau, *Phys. Z. SowjUn.* **11**, 129 (1937).
- [50] L. D. Landau, *J. Phys., Moscow* **7**, 99 (1943).
- [51] E. R. Andrew, *Proc. Roy. Soc.* **A194**, 98 (1948).
- [52] E. M. Lifshitz and Yu. V. Sharvin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **79**, 783 (1951).
- [53] A. B. Pippard, *Proc. R. Soc.* **A203**, 98 (1950).
- [54] A. B. Pippard, *Proc. R. Soc.* **A203**, 210 (1950).
- [55] A. B. Pippard, *Proc. R. Soc.* **A216**, 547 (1953).
- [56] K. H. W. Panofsky and M. Phillips, *Classical Electricity and Magnetism*.
- [57] G. E. H. Reuter and E. H. Sondheimer, *Proc. R. Soc.* **A195**, 336 (1948).
- [58] A. B. Pippard, *Advanced in Electronics and Electron Physics*, vol VI (1954).
- [59] S. Shultz, *Measurement of Physical Properties*, vol VI, part I (1972).
- [60] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt Saunders I. E., Philadelphia, 1976.
- [61] J. Bardeen et al., *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957) and *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).

- [62] L. D. Landau, *Zh. èksp. teor. Fiz.* **7**, 19 (1937).
- [63] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *Zh. èksp. teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
- [64] L. P. Gor'kov, *Zh. èksp. teor. Fiz.* **36**, 1918; **37**, 833 (1959); Translation: *Soviet Phys. JETP* **9**, 1364; **10**, 593 (1960).
- [65] J. E. Zimmerman and J. E. Mercereau, *Phys. Rev. Letters* **14**, 887 (1965).
- [66] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **94**, 554 (1954).
- [67] D. Cribier et al., *Phys. Letters* **9**, 106 (1964).
- [68] A. A. Abrikosov, *Zh. èksp. teor. Fiz.* **32**, 1442 (1957); Translation: *Soviet Phys. JETP* **5**, 1174 (1957).
- [69] D. Saint-James and P. G. de Gennes, *Phys. Letters* **7**, 306 (1963).
- [70] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, Mc Graw Hill, 1975.
- [71] J. Matricon, *Phys. Letters* **9**, 289 (1964).
- [72] H. Frölich, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950); *Proc. R. Soc. A***215**, 291 (1952).
- [73] D. Pines, *Elementary Excitation in Solids*, W. A. Benjamin, 1964.
- [74] P. Nozières and D. Pines, *Nuovo Cim. (Ser. X)* **9**, 470 (1958).
- [75] J. Bardeen and D. Pines, *Phys. Rev.* **99**, 1140 (1955).
- [76] L. N. Cooper, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956).
- [77] A. S. Davydov, *Meccanica Quantistica* Ed. MIR, 1981.
- [78] N. N. Bogoliubov, *Soviet Phys. JETP* **7**, 41, 51 (1958).
- [79] J. G. Valatin, *Nuovo Cim. (Ser. X)* **7**, 843 (1958).
- [80] B. S. Chandrasekhar, *Early Experiments and Phenomenological Theories* in R. D. Parks, *Superconductivity*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [81] P. W. Anderson, *J. Phys. Chem. Sol.* **11**, 26 (1959).
- [82] L. P. Gor'kov, *Soviet Phys. JETP* **7**, 505 (1958).
- [83] P. W. Anderson and Y. B. Kim, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 39 (1964).
- [84] W. A. Fietz et al., *Phys. Rev.* **136**, A335 (1964).

- [85] M. E. McHenry et al., *Phys. Rev. B* **39**, 7 (1989).
- [86] *Proceedings of the International Symposium on Amorphous Magnetism*, August 17-18, 1972, Detroit, Michigan, Plenum Press, 1973.
- [87] W. Y. Shih et al., *Phys. Rev. B* **30**, 134 (1984).
- [88] V. Ambegaokar and A. Baratoff, *Phys. Rev. Letters* **10**, 486 (1963); **11**, 104 (errata corrige de Gennes) (1963).
- [89] C. Lobb et al., *Phys. Rev. B* **27**, 150 (1983); **28**, 6578 (1983).
- [90] C. Ebner and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **31**, 165 (1985).
- [91] K. Binder and A. P. Young, *Rev. Mode. Phys.* **58**, 4 (1986).
- [92] J. Ferrè et al., *J. Appl. Phys.* **52**, 1697 (1985).
- [93] M. E. McHenry et al., *Phys. Rev. B* **39**, 4784 (1989).
- [94] P. Nordlab, *Phys. Rev. B* **33**, 645 (1986).
- [95] D. Fiorani, *Magnetic Susceptibility Studies of Time Dependent Phenomena...* in G. J. Long and F. Grandjean (eds.) *The Time Domain in Surface and Structural Dynamics*, Kluwer Academic Publishers (1988).
- [96] R. G. Palmer et al., *Phys. Rev. Letters* **53**, 958 (1984).
- [97] J. M. Blatt, *Theory of Superconductivity*, Accademic Press, New York, 1964.
- [98] D. Saint-James, *Phys. Letters* **16**, 218 (1965).
- [99] W. J. Tomasch and A. S. Joseph, *Phys. Rev. Letters* **12**, 148 (1964).
- [100] M. Tinkham, *Contribution to type II superconductors conference*, Cleveland (Ohio) (1964).
- [101] K. Yamafuji et al., *Phys. Letters* **20**, 123 (1966).
- [102] J. P. Burger et al., *Phys. Letters* **16**, 220 (1965).
- [103] K. Char et al., *Appl. Phys. Letters* **51**, 1370 (1987).
- [104] P. Chaudhari et al., *Phys. Rev. Letters* **58**, 25 (1987).
- [105] T. K. Worthington et al., *Phys. Rev. Letters* **59**, 10 (1987).
- [106] Donghi Shi, *J. Appl. Phys.* **64**(9) (1988).

- [107] Dong-Ho Wu et al., *Phys. Rev. B* **38**,13 (1988).
- [108] G. Deutscher and K. A. Müller, *Phys. Rev. Letters* **59**, 15 (1987).
- [109] K. A. Müller et al., *Phys. Rev. Letters* **58**, 1143 (1987).
- [110] S. Vitale, S. Morante and M. Cerdonio, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 1123 (1982).
- [111] A. Bombik et al., *Physica C* **157**, 251 (1989).
- [112] N. R. Werthamer, *The Ginzburg-Landau Equations and Their Extension* in R. D. Parks, *Superconductivity*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [113] A. L. Fetter and P. C. Hohenberg, *Theory of Type II Superconductors* in R. D. Parks, *Superconductivity*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [114] N. R. Werthamer, *Phys. Rev.* **132**, 663 (1963).
- [115] L. Tewordt, *Phys. Rev.* **132**, 595 (1965).
- [116] L. Tewordt, *Z. Physik* **180**, 385 (1965); *Phys. Rev.* **137**, A1745 (1965).
- [117] C. Caroli et al., *Solid State Commun.* **4**, 17 (1966).
- [118] K. Müller et al., *Int. Journal of Mod. Phys.* **1**, 255 (1987).
- [119] K. Müller et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1143 (1987).
- [120] K. Müller et al., *Phys. Rev.* **36**, 4011 (1987).
- [121] K. Müller et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1745 (1987).
- [122] T. Dinger et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1160 (1987).
- [123] S. A. Sunshine et al., *Phys. Rev. B* **38**, 893 (1988).
- [124] J. M. Tarascon et al., *Phys. Rev. B* **37**, 9382 (1988).
- [125] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Rev. Modern Physics* **60**, 585 (1988).
- [126] W. E. Pickett, *Rev. Modern Physics* **61**, 433 (1989).
- [127] K.A. Müller et al., *Physica B* **148**, 149 (1987).
- [128] V. L. Ginzburg et al., *Physica C* **152**, 379 (1988).
- [129] E. Sigmund and K. W. H. Stevens, *Physica C* **152** 349 (1988).
- [130] A. N. Das et al., *Physica C* **158** 311 (1989).

- [131] A. Oguri, *Physica C* **156** 679 (1988).
- [132] P. W. Anderson, *Science* **235** 1196 (1987).
- [133] M. P. Das et al., *Int Jou. of Modern Physics B* **2** 1513 (1988).
- [134] D. H. Douglass, *Phys. Rev. B* **39** 4748 (1989).
- [135] M. Prohammer, *Physica C* **157** 4 (1989).
- [136] J. M. Tarascon, Y. Le Page, L. H. Greene et al., *On the Origin of the 110°K Superconducting Transition on the Bi – Sr – Ca – Cu – O System (Abstract)* (1989).

Ringraziamenti.

Desidero ringraziare i proff. M. Cerdonio e S. Vitale, responsabili del Laboratorio di Basse Temperature della Facoltà di Fisica dell'Università di Trento per la loro ospitalità e per i validi consigli, sia durante la fase sperimentale che di stesura del presente lavoro.

Un grazie va al prof. U. Habermeier del Laboratorio di Tecnologie di Produzione di Film Sottili del Max Plank Institute di Stoccarda per averci fornito i film; alla dottoressa L. Gherardi della Società cavi Pirelli per averci fornito i campioni del sistema *BSCCO* e al prof. R. Vaglio del Dipartimento di Fisica dell'Università di Salerno per aver permesso le caratterizzazioni resistive.

Un grazie particolare per l'aiuto prestatomi e gli incoraggiamenti va al dott. J. P. Zendri, alla dottoressa A. Cavalleri e a tutto il gruppo di Basse Temperature dell'Università di Trento.

Un grazie va infine ai miei genitori e a mia sorella per l'affetto e la comprensione offertami.