Alma Mater Studiorum · Università di Bologna

Scuola di Scienze Dipartimento di Fisica e Astronomia Corso di Laurea in Fisica

Superconductività alle alte temperature: Resonating Valence Bond

Relatore: Prof. Loris Ferrari Presentata da: Michela Lapenna

Anno Accademico 2018/2019

Sommario

La presente tesi segue l'evoluzione storica delle scoperte e delle teorie nell'ambito della superconduttività.

Nel primo capitolo vengono trattati gli aspetti principali della teoria BCS, la cui denominazione è data dall'unione delle inziali dei suoi ideatori.

Questa teoria costituisce la prima descrizione generale dei materiali superconduttori ed è il riferimento solido delle teorie successive.

La teoria BCS riesce a spiegare il comportamento dei materiali superconduttori convenzionali con bassa temperatura critica, ma non è risultata sufficiente per comprendere la superconduttività alle alte temperature.

Nel secondo capitolo viene esposta la teoria RVB del Resonating Valence Bond, che nasce come prima risposta alla scoperta dei materiali superconduttori con alta temperatura critica.

La teoria RVB è una delle tante teorie nate a completare la teoria BCS e a differenza di questa non è riconosciuta all'unanimità.

Le conferme alla teoria RVB sono attualmente ricercate nel regime di pseudo-gap che precede lo stato superconduttivo nei materiali superconduttori non convenzionali.

Nel terzo capitolo vengono presentati i risultati più rilevanti dell'analisi dello pseudo-gap.

Indice

Introduzione			3
1	Teoria BCS		
	1.1	Coppia di Cooper ed Effetto Meissner	5
	1.2	Gap Energetico ed Effetto Isotopico	10
	1.3	Superconduttori di Tipo I e II	13
2	Resonating Valence Bond		
	2.1	Isolante di Mott Antiferromagnetico	17
	2.2	Risonanza di Singoletti	20
	2.3	Drogaggio degli Ossidi di Rame	25
3	Regime di Pseudo-Gap		
	3.1	Effetto Nernst	27
	3.2	Liquido di Vortici	30
	3.3	Strisce Elettroniche	33
Co	Conclusione		
Bi	Bibliografia		

Introduzione

La superconduttività venne scoperta da Onnes nel 1911, quando il fisico trovò una resistenza praticamente nulla in un campione di mercurio a 3 K.

Gli atomi di un metallo formano un lattice cristallino regolare e sono caratterizzati da un core di elettroni saldamente legati al nucleo.

Gli elettroni di valenza si liberano invece facilmente e formano un mare di elettroni mobili, che sotto effetto di un campo elettrico esterno conducono l'elettricità attraverso il lattice.

In un metallo reale il moto degli elettroni è impedito da fluttuazioni termiche e impurità, che causano dissipazione di energia e producono resistenza elettrica.

In un metallo superconduttore, al di sotto di una temperatura critica, gli elettroni si ordinano invece in uno stato collettivo in cui possono viaggiare senza deviazioni.

La resistenza elettrica si annulla e la corrente elettrica fluisce senza interruzione, per questo si parla di superconduzione.

I primi a proporre una teoria completa sulle ragioni di questo ordinamento sono stati Bardeen, Cooper e Schrieffer nel 1957, con quella che verrà poi definita la teoria BCS.

Secondo i tre fisici, un elettrone che si muove nel lattice di ioni positivi causa una deformazione del reticolo e questa attrae un altro elettrone.

I due elettroni si uniscono in una coppia, detta di Cooper, e se il processo di accoppiamento è vasto, le coppie di Cooper condensano in uno stato coerente in cui si verifica la superconduzione.

La teoria BCS ebbe molto successo, vedendo molte delle proprie predizioni verificate dagli esperimenti. Tuttavia essa implicava che le coppie di Cooper fossero legate da forze molto deboli, che sarebbero state spezzate alle alte temperature, limitando così l'applicazione dei superconduttori per lo sviluppo di nuove tecnologie.

Negli anni 50 e 60 molti fisici lavorarono per aumentare il range di temperatura della fase superconduttiva, ma realizzarono che la teoria BCS poteva arrivare solo fino ai 25/30 K. Nel 1986 Bednorz e Müller creano un materiale che diventa superconduttore a 35 K e scoprono la superconduttività alle alte temperature. La scoperta è confermata un anno dopo dal ritrovamento di un materiale con temperatura critica pari a 93 K.

Bednorz e Müller non investigarono metalli, ma ossidi di rame drogati con elementi estranei. Gli ossidi di rame, anche detti cuprati, sono normalmente isolanti. Quello che trovarono è che gli atomi estranei liberano gli elettroni più esterni degli atomi di rame e questi iniziano a fluire nel lattice.

Quando l'ossido di rame è raffreddato fino a una temperatura critica dipendente dal drogaggio, gli elettroni fluiscono liberi e il materiale diventa superconduttore.

La comunità dei fisici venne portata a riesaminare le basi della materia condensata e nacquero svariate teorie per la superconduzione alle alte temperature, ma queste faticarono a trovare prove sperimentali.

I campioni erano infatti spesso impuri senza che fosse noto e si manifestò la tendenza ad affidarsi a teorie sempre più insolite, piuttosto che andare a fondo dei risultati negativi degli esperimenti.

Per rimanere fedeli alle proprie idee, i fisici non collaborarono gli uni con gli altri e questo danneggiò enormemente il progresso della ricerca.

Le due teorie che prevalsero sulle altre sono la teoria RVB e la teoria della fluttuazione degli spin.

La teoria RVB fu la prima ad emergere nel 1987 ad opera di Anderson.

Anderson rietene che l'accoppiamento degli elettroni verso lo stato superconduttivo sia dovuto alla struttura stessa dei cuprati.

Nei cuprati, atomi di rame vicini si legano attraverso legami di valenza in cui condividono elettroni con spin opposti. Questi legami fissano le coppie di spin, interdendo la generazione di una corrente.

Quando il materiale è drogato, i legami di singoletto subiscono una fluttuazione quantistica che prende la forma di una risonanza tra varie configurazioni spaziali. Da qui il nome di Resonating Valence Bond, ovvero Legame di Valenza Risonante.

All'aumentare del drogaggio e della temperatura, le coppie di spin si eccitano e condensano come coppie di Cooper.

La teoria della fluttuazione degli spin parte dalla stessa descrizione della struttura dei cuprati, ma non prevede la risonanza dei singoletti per lo stato normale.

Ciò che la caratterizza è il fatto di equiparare l'azione degli spin fissi a quella degli ioni positivi della teoria BCS.

Gli elettroni liberati dal drogaggio creano una distorsione nel reticolo di spin, descritto come una supercolla [1], e questa attrae un altro elettrone portando alla formazione di coppie di Cooper.

Le due teorie hanno in comune l'attenzione posta all'interazione magnetica nei cuprati e trovarono l'appoggio di tutta la comunità.

Ad oggi non esiste però ancora nessuna teoria confermata e la ricerca prosegue nello studio di sempre nuovi materiali.

Una delle strade più convicenti è quella aperta dalla scoperta della cosiddetta regione di pseudo-gap al confine della fase superconduttiva.

Lo pseudo-gap è considerato allo stesso tempo sia come successore che come precursore dello stato superconduttivo e viene studiato nell'intento di trovare nuovi elementi per descrivere la superconduttività.

Capitolo 1 Teoria BCS

La teoria BCS rappresenta il primo tentativo di teorizzare il comportamento dei materiali superconduttori e prende il nome dai tre che la idearono nel 1957: J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer.

L'idea al centro della teoria è che la superconduzione sia avviata dalla formazione di cosiddette coppie di Cooper nel mare di Fermi di elettroni liberi e indistinguibili. La superconduzione è realizzata dal moto collettivo e coeso delle coppie. La superconduttività non può prescindere dunque dal concetto di insieme.

Lo scopo della teoria BCS è quello di descrivere come gli elettroni all'interno del metallo interagiscono tra loro attraverso l'interazione di Cooper e che tipo di stato si forma a causa dell'interazione simultanea di tutti gli elettroni.

Tra i successi della teoria c'è la predizione, la spiegazione e la successiva verifica sperimentale di due particolari fenomeni caratterizzanti i materiali superconduttori. Il primo è il cosiddetto effetto isotopico, il secondo è la presenza di un gap energetico nello stato normale del materiale superconduttore.

Tra gli insuccessi della teoria c'è invece principalmente il fatto di non aver pensato in maniera chiara il meccanismo con il quale si formano le coppie di Cooper e si transita poi alla fase superconduttiva. Inoltre, questa teoria non sembra essere in grado di discostarsi dai metalli reali e spiegare la superconduttività alle alte temperature.

In ogni caso, la teoria BCS è oggi il riferimento più accreditato per la comprensione della superconduttività convenzionale alle basse temperature.

1.1 Coppia di Cooper ed Effetto Meissner

Un metallo reale è caratterizzato da impurità e deviazioni dal potenziale periodico del reticolo in cui sono sistemati gli ioni positivi. Anche alle basse temperature troviamo dunque una resistenza residua alla conduzione, a cui si aggiunge la resistenza dovuta alle vibrazioni termiche del reticolo all'aumentare della temperatura.

In un superconduttore, invece, la resistenza è nulla al di sotto di una temperatura critica $T_{\rm c}$ e la conduttività elettrica diventa infinita.





La resistività ρ ha una discontinuità in $T_{\rm C}$. Essa è nulla per $T < T_{\rm c}$, mentre torna ad essere proporzionale al cubo della temperatura per $T > T_{\rm c}$.

Secondo la teoria BCS quando raffred
diamo un metallo reale al di sotto di $T_{\rm c},$ lo stato normale di
elettroni liberi si trasforma in uno stato superconduttivo di coppie di elettroni.

L'elettrone nel muoversi interagisce con gli ioni positivi creando una distorsione nel reticolo. Per via della pesantezza degli ioni, la distorsione positiva si rilassa lentamente ed attrae un altro elettrone. Il gas di elettroni è instabile rispetto a tale potenziale negativo e tende all'equilibrio verso un condensato di coppie di Cooper.

Queste coppie di elettroni non vivono nello spazio reale, ma nello spazio reciproco dei momenti.

Gli elettroni nelle coppie di Cooper sono debolmente legati dalle onde elastiche del lattice, rappresentabili attraverso i fononi, e la distanza tra i due è misurata dalla cosiddetta lunghezza di coerenza ξ .

A distanze dell'ordine di ξ , che è stato trovato valere approssimativamente $10^2 nm$, la repulsione Coulombiana è fortemente ridotta da effetti di screening e non riesce a predominare sull'attrazione che crea la coppia [2].

Gli elettroni che formano la coppia hanno momenti e spin opposti e la carica complessiva della coppia equivale alla somma delle cariche dei due elettroni.

Se gli elettroni liberi dello stato normale obbedivano alla statistica di Fermi-Dirac, che

alloca un solo elettrone per stato quantistico in virtù del principio di esclusione di Pauli, le coppie dello stato superconduttivo obbediscono invece alla statistica di Bose-Einstein e possono occupare tutte lo stesso stato.

Nello stato superconduttivo, infatti, le coppie di Cooper sono tutte descritte da una stessa funzione d'onda, mentre gli elettroni liberi avevano ognuno una propria funzione d'onda.

La funzione d'onda di un elettrone che si muove nel potenziale periodico del lattice è descritta dal teorema di Bloch. Essa ha la forma di un'onda piana, modulata da una funzione che ha la stessa periodicità del potenziale periodico:

$$\Psi(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}u(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) \tag{1.1}$$

Il modello più semplice per la descrizione dello stato normale di un metallo reale è la scatola di elettroni liberi di Sommerfeld. Questo modello impone delle condizioni al contorno alla funzione d'onda dell'elettrone e la rende dunque stazionaria.

Poiché gli elettroni sono fermioni, per uno stesso vettore d'onda k si possono avere solo due elettroni, uno con spin su e uno con spin giù.

Per accomodare gli elettroni nella scatola, dobbiamo riempire gli stati con vettore d'onda $|\mathbf{k}| < k_{\rm F}$, dove $k_{\rm F}$ è il vettore d'onda al livello di Fermi ed è legato al numero di elettroni n da:

$$n = \frac{k_{\rm F}^{\ 3}}{3\pi^2} \tag{1.2}$$

Cooper parte da questo modello per ottenere la funzione d'onda e l'Hamiltoniana della teoria BCS, considerando pieni tutti gli stati fino al livello di Fermi.

Per prima cosa, Cooper immagina di eccitare un elettrone da uno stato appena sotto il livello di Fermi $E_{\rm F}$ ad uno appena sopra. Il processo di eccitazione si divide in due fasi: la prima è la rimozione dell'elettrone da sotto $E_{\rm F}$, la seconda è l'aggiunta dell'elettrone sopra $E_{\rm F}$ [2].

Rimuovendo un elettrone da uno stato di energia $E_1 < E_F$, si crea una buca eccitata di energia $\epsilon_1 = E_F - E_I$. Aggiungendo un elettrone in uno stato $E_2 > E_F$, si crea un elettrone eccitato di energia $\epsilon_2 = E_2 - E_F$.

In entrambi i casi l'energia del sistema viene incrementata e l'incremento complessivo vale $\epsilon_1 + \epsilon_2 = E_2 - E_1$.

La buca eccitata può essere vista come un elettrone di momento opposto a quello dell'elettrone che è stato rimosso e che così ha originato la buca stessa. Le due eccitazioni sono dunque due elettroni in prossimità del livello di Fermi $E_{\rm F}$.

Cooper ipotizza poi che i due elettroni abbiano valore assoluto del momento pressocché uguale. In seguito cerca una funzione d'onda complessiva per i due elettroni di vettori d'onda opposti e la cerca del tipo:

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) = \sum_{\boldsymbol{k}} g(\boldsymbol{k}) e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)}$$
(1.3)

dove $g(\mathbf{k})$ è l'ampiezza di probabilità di trovare contemporaneamente un elettrone con momento $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ e uno con momento $\mathbf{p} = -\hbar \mathbf{k}$ [3].

Infine, Cooper assume un'interazione attrattiva di potenziale negativo V tra i due elettroni e risolve la seguente equazione di Schrödinguer:

$$\left[\frac{\boldsymbol{p}_{1}^{2}}{2m} + \frac{\boldsymbol{p}_{2}^{2}}{2m} + V(\boldsymbol{r}_{1} - \boldsymbol{r}_{2})\right]\Psi(\boldsymbol{r}_{1} - \boldsymbol{r}_{2}) = E\Psi(\boldsymbol{r}_{1} - \boldsymbol{r}_{2})$$
(1.4)

L'energia E è pari a $E = 2\epsilon_{\rm F} + \epsilon_{\rm B}$, dove $\epsilon_{\rm B}$ indica l'energia di legame tra i due elettroni. In questo modo scopre che i due elettroni finiscono sempre per formare una coppia di Cooper, anche se il potenziale V è molto piccolo.

Se tutti gli elettroni in prossimità del livello di Fermi cominciassero ad attrarsi, si originerebbe la tendenza a formare coppie per minimizzare l'energia. Così lo stato normale del modello di Sommerfeld si trasforma in una sorta di condensato di Bose-Einstein.

Cooper ottiene alla fine la seguente funzione d'onda complessiva per le coppie di Cooper:

$$\Psi(\boldsymbol{r})_{\rm BCS} = \sqrt{n_{\rm s}}(\boldsymbol{r})e^{i\phi(\boldsymbol{r})} \tag{1.5}$$

Dove $n_{\rm s}(\mathbf{r})$ indica il numero di elettroni superconduttori e cioè di coppie di Cooper [3]. Poiché le coppie di Cooper sono tutte nello stesso stato, il loro movimento è descritto attraverso una fase, in particolare attraverso la fase $\phi(\mathbf{r})$ che varia nello spazio. Il gradiente della fase ci permette di misurare il movimento delle coppie attraverso la relazione di de Broglie:

$$\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k} \quad oppure \quad \boldsymbol{v} = \frac{\hbar}{m} \nabla \phi$$
 (1.6)

in cui \hbar è la costante di Planck ridotta e m la massa della particella. L'Hamiltoniana che descrive la formazione delle coppie di Cooper è la seguente [4]:

$$H_{\rm BCS} = \sum_{\sigma} \sum_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k'} \in W_{eff}} [\epsilon(\boldsymbol{k}) C_{\sigma}^{\dagger}(\boldsymbol{k}) C_{\sigma}(\boldsymbol{k}) \delta_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k'}} + \Psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k'}) C_{\sigma}^{\dagger}(\boldsymbol{k}) C_{-\sigma}^{\dagger}(-\boldsymbol{k}) C_{-\sigma}(-\boldsymbol{k'}) C_{\sigma}(\boldsymbol{k'})]$$

$$(1.7)$$

Dove la funzione d'onda $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{k'})$ ha la seguente espressione [4]:

$$\Psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k'}) = \frac{2\Lambda^2(|\boldsymbol{k'} - \boldsymbol{k}|)\hbar w_{\rm D}(|\boldsymbol{k'} - \boldsymbol{k}|)}{[\epsilon(\boldsymbol{k'}) - \epsilon(\boldsymbol{k})]^2 - \hbar^2 w_{\rm D}^2(|\boldsymbol{k'} - \boldsymbol{k}|)}$$
(1.8)

Con $\mathbf{k'} = \mathbf{k} - \mathbf{q} \in \mathbf{q}$ vettore d'onda del fonone.

L'energia $\epsilon(k)$ è stata approssimata con $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, mentre $C_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{k})$ e $C_{\sigma}(\mathbf{k})$ sono gli operatori di creazione e distruzione di onde piane del tipo $\frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{V}}$.

Il dominio W_{eff} della seconda sommatoria indica la regione in cui l'interazione è attrattiva e si può scrivere come [4]:

$$W_{eff} = \{ \boldsymbol{k}; k \ge k_{\rm F}; \epsilon(k) < \epsilon_{\rm F} + \hbar w_{\rm D}(q) \}$$
(1.9)

Dove $w_{\rm D}$ indica la frequenza di Debye dei fononi e $q \ll k_{\rm F}$, ovvero l'Hamiltoniana vale per fononi di grande lunghezza d'onda.

Di seguito un'illustrazione che rappresenta la mediazione da parte del fonone nell'interazione attrattiva tra i due elettroni che formeranno la coppia di Cooper.



Figura 1.2: Raffigurazione dell'interazione attrattiva mediata dal fonone.

L'Hamiltoniana della teoria BCS viene poi studiata attraverso approssimazioni di campo medio, imprescindibili quando si ha a che fare con le interazioni a multi corpo delle transizioni di fase.

Le coppie di Cooper si muovono secondo un unico moto coerente, così che una perturbazione locale, come una vibrazione o un'imperfezione del lattice, non può disperdere una singola coppia e non c'è scattering della coppia con gli elettroni liberi.

Una volta che gli elettroni sono messi in moto in questo stato fortemente coordinato, il loro fluire non presenta dissipazione.

In aggiunta all'assenza di resistenza, se sottoposto ad un campo magnetico esterno debole \boldsymbol{H} , il metallo superconductore presenta la capacità di espellerlo. Questo è ciò che viene chiamato l'effetto Meissner-Ochsenfeld.



Figura 1.3: Rappresentazione dell'espulsione del campo magnetico esterno \boldsymbol{H} dall'interno del materiale superconduttore al di sotto della temperatura critica $T_{\rm C}$.

L'annullamento del campo magnetico interno si realizza attraverso correnti superficiali persistenti che originano una magnetizzazione opposta al campo esterno. Questa corrente non dissipa energia e viene chiamata supercorrente.

Lo spessore della regione in cui fluisce la supercorrente è chiamato lunghezza di London λ e misura la profondità di penetrazione del campo magnetico.

Il campo magnetico esterno H riesce a penetrare sempre meno il materiale via via che si va in profondità. La porzione h di campo magnetico esterno presente a una certa distanza x dalla superficie è ricavabile in funzione del campo magnetico esterno H e della lunghezza di penetrazione λ dalla seguente equazione, detta appunto di London:

$$h(x) = Hexp(-\frac{x}{\lambda}) \tag{1.10}$$

Il cui andamento è mostrato dal seguente grafico:



Figura 1.4: Andamento di h(x).

Al di sotto di T_c lo stato superconduttivo ha energia libera minore rispetto allo stato normale, ma per espellere il flusso magnetico esterno ha bisogno di energia magnetica. Per rimanere nello stato superconduttivo, questa energia magnetica deve essere inferiore rispetto all'energia di condensazione guadagnata nella transizione di fase.

Esiste dunque un valore critico H_c del campo magnetico esterno, oltre il quale il materiale ritorna parzialmente o totalmente allo stato normale e l'induzione magnetica non è più nulla.

1.2 Gap Energetico ed Effetto Isotopico

La condensazione in coppie continua finché non si raggiunge un punto di equilibrio. Il guadagno in energia tra lo stato normale e quello superconduttivo è dato da:

$$E_{\rm n} - E_{\rm s} = \frac{N_{\rm n}(E_{\rm F})\Delta(T)^2}{2}$$
 (1.11)

dove $N_n(E_F)$ è la densità di stati al livello di Fermi in un metallo reale, mentre $\Delta(T)$ è il gap di energia presente nello spettro di eccitazione di un superconduttore.



Figura 1.5: Confronto tra le densità di stati $N_n(E)$ e $N_s(E)$ per un metallo reale e per un superconductore.

Lo spettro energetico dello stato fondamentale di un metallo reale non presenta alcun gap e la densità degli stati $N_n(E)$ è uniforme fra tutti i valori di energia, cioè $N_n(E) = N_n(E_F)$. L'energia di eccitazione di un elettrone al di sopra dello stato fondamentale è indicata con ϵ .

Nello spettro energetico di un superconduttore è invece presente un gap di energia Δ , sopra e sotto il livello di Fermi $E_{\rm F}$. L'energia di eccitazione per ciascun elettrone della coppia di Cooper diventa dunque $E = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}$.

La densità degli stati $N_{\rm s}(E)$ non è uniforme al variare dell'energia e il suo andamento si può esprimere come:

$$N_{\rm s}(E) = \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} N_{\rm n}(E) \tag{1.12}$$

Questa relazione vale per $E > \Delta$, mentre per $E < \Delta$ la densità degli stati $N_s(E)$ si annulla.

La dipendenza generica di $\Delta(T)$ dalla temperatura è espressa dalla cosiddetta equazione auto-consistente della BCS:

$$\frac{1}{VN(E_{\rm F})} = \int_0^{w_{\rm D}} d\xi (\xi^2 + \Delta(T)^2)^{-1/2} \tanh(\frac{(\xi^2 + \Delta(T)^2)^{1/2}}{2k_{\rm B}T})$$
(1.13)

dove V indica il potenziale elettrone-fonone e $w_{\rm D}$ è la solita frequenza di Debye dei fononi. La frequenza di Debye $w_{\rm D}$ è a sua volta espressa da:

$$w_{\rm D}{}^3 = \frac{6\pi^2 v_{\rm s}}{V_0} \tag{1.14}$$

dove v_s indica la velocità del suono e V_0 il volume atomico. In particolare per T = 0, vale:

$$2\Delta(0) = 3.5k_{\rm B}T_{\rm c} \tag{1.15}$$

dove $2\Delta(T)$ è chiamato il gap energetico E_g e indica il gap di energia totale presente nello stato fondamentale del superconduttore.

Se nei semiconduttori il gap misura la differenza energetica tra la banda di conduzione e la banda di valenza, nei superconduttori il gap corrisponde alla minima energia necessaria per rompere una coppia di Cooper.

Il gap vale zero per $T = T_c$ ed è massimo per T = 0.



Figura 1.6: Andamento del gap energetico $E_{\rm g} = 2\Delta(T)$ al variare della temperatura T.

Quando una coppia viene rotta, lo stato fondamentale è destabilizzato e può essere rappresentato come un doppio fluido costituito da coppie di Cooper e singoli elettroni eccitati.

La prima conferma dell'esistenza di $E_{\rm g}$ venne fornita dalla misura della capacità termica a temperature molto inferiori a $T_{\rm c}$.

La capacità termica presenta una discontinuità in $T_{\rm c}$. A temperature immediatamente sotto $T_{\rm c}$, essa sale verso valori molto più grandi rispetto a quelli dello stato normale e descresce poi molto più rapidamente al diminuire della temperatura. Tale andamento è espresso da un esponenziale decrescente:

$$C_{\rm s}(T < T_{\rm c}) \sim exp(-\frac{\Delta}{k_{\rm B}T}) \tag{1.16}$$

Questa dipendenza dalla temperatura rende conto del fatto che il sistema è caratterizzato da un gap energetico. Per temperature al di sopra di $T_{\rm c}$, la curva dello stato superconduttivo ritorna invece ad essere uguale a quella dello stato normale, descritta da $C_{\rm n}(T) \sim \gamma T$ [3], dove:

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} N_{\rm n}(E_{\rm F}) k_{\rm B}^2 \tag{1.17}$$

Con $k_{\rm B}$ costante di Boltzmann.

Il grafico seguente mostra il particolare andamento del calore specifico $c_{\rm V} = \frac{C}{m}$ nello stato superconduttivo rispetto a quello normale.



Figura 1.7: Calore specifico $c_{\rm V}$ in funzione della temperatura T per lo stato normale e per quello superconductivo.

Quando la capacità termica aumenta, la conduttività termica diminuisce.

La combinazione inusuale di bassa conduttività termica ed alta conduttività elettrica nel superconduttore è data dal fatto che, nella transizione di fase verso lo stato superconduttivo, gli elettroni si ordinano in coppie e di conseguenza l'entropia del sistema diminuisce.

Un'altra chiave per la comprensione della superconduzione convenzionale emerse dalla scoperta dell'effetto isotopico.

Due differenti isotopi dello stesso metallo mostrano due diverse temperature critiche. La relazione che spiega tale effetto è data dalla proporzione:

$$T_{\rm c} \sim M^{-\alpha} \tag{1.18}$$

dove M è la massa dell'isotopo ed α è approssimativamente pari a 0.5 [3]. Il fatto che la massa atomica influisca sulle proprietà elettriche del materiale è indice del ruolo degli ioni nella transizione superconduttiva.

1.3 Superconduttori di Tipo I e II

I materiali superconduttori che espellono completamente il campo magnetico esterno sono chiamati superconduttori di tipo I o superconduttori puri.

Per $H < H_c$, questi materiali possono essere considerati diamagnetici perfetti con suscettività magnetica pari a $\chi_m = -1$ e magnetizzazione opposta al campo esterno M = -H. Il campo magnetico **B** indotto all'interno del materiale si calcola come $B = \mu_o(H + M)$, dove μ_{o} è la permeabilità magnetica del vuoto. Per $H < H_{c}$, **B** risulta dunque nullo. Per $H > H_{c}$, il materiale ritorna invece ad essere un metallo reale con M = 0. Il grafico seguente mostra la magnetizzazione **M** al variare del campo magnetico esterno **H** per un superconduttore di tipo I.



Figura 1.8: Magnetizzazione M in funzione del campo magnetico esterno H per un superconductore di tipo I.

Al di sotto di H_c il materiale si trova nello stato superconduttivo di Meissner e il campo magnetico interno B è nullo come la resistività, al di sopra di H_c si ritorna invece nello stato normale.

Esistono poi anche superconduttori di tipo II, i quali esibiscono due valori critici di campo magnetico $H_{c1} \in H_{c2}$.

Per $H < H_{c1}$ il flusso magnetico esterno è espulso del tutto, per $H > H_{c1}$ il flusso comincia invece a penetrare parzialmente fino a che non viene raggiunto il valore di H_{c2} , oltre il quale il materiale ritorna nello stato normale.

Il grafico seguente mostra la magnetizzazione M al variare del campo magnetico esterno H per un superconduttore di tipo II.



Figura 1.9: Magnetizzazione M in funzione del campo magnetico esterno H per un superconductore di tipo II.

Tra $\boldsymbol{H}_{c1} \in \boldsymbol{H}_{c2}$ si dice che il superconduttore è in uno stato misto [3], in cui l'effetto Meissner-Ochsenfeld è solo parziale e il campo magnetico interno \boldsymbol{B} non è più nullo. Sia per un superconduttore di tipo I che per uno di tipo II, i campi magnetici critici \boldsymbol{H}_{c} sono massimi per T = 0 e nulli per $T = T_{c}$.

In un superconductore di tipo II, quando $H_{c1} < H < H_{c2}$, il flusso magnetico esterno penetra sotto forma di filamenti microscopici detti vortici di Abrikosov dal loro scopritore. Ogni vortice ha un flusso magnetico pari a $\phi = \frac{h}{2e}$, dove h è la costante di Planck ed e è la carica dell'elettrone. Il campo magnetico indotto **B** è direttamente proporzionale al numero di vortici e di corrispondenti flussi, cioè $B = n\phi$.



Figura 1.10: Rappresentazione della graduale penetrazione del campo magnetico esterno H in un superconduttore di tipo II.

La supercorrente $\mathbf{j} = \nabla \times \mathbf{h}$ sposta i vortici e il loro movimento origina un campo elettrico $\mathbf{E} = \frac{d\phi}{dt}$ e causa una non desiderata dissipazione di energia $\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}$.

Affinchè questo non accada c'è bisogno di confinare tali vortici in siti da cui non possano uscire senza un grande incremento energetico, come ad esempio delle piccole inclusioni di metallo reale [3].

Per ragioni di minimizzazione dell'energia, i vortici tendono a posizionarsi sulle imperfezioni del materiale, le quali agiscono come centri di ancoraggio. Il fenomeno prende il nome di pinning.

Un parametro importante per distinguere i due tipi di superconduttori è quello di Ginzburg-Landau $k = \frac{\lambda}{\xi}$, dato dal rapporto tra le due grandezze caratteristiche dei materiali superconduttori, la lunghezza di penetrazione λ e la lunghezza di coerenza ξ . Per valori di $k < 1/\sqrt{2}$ abbiamo un superconduttore di tipo I, mentre per valori di $k > 1/\sqrt{2}$ abbiamo un superconduttore di tipo II [3].

L'utilizzo di tale rapporto per distinguere tra i due tipi di superconduttori deriva dal fatto che i vortici in cui penetra il campo magnetico esterno \boldsymbol{H} hanno raggio $r = \lambda$ e distruggono la superconduttività localmente entro un cilindro di raggio $r = \xi$.

Il campo magnetico h è massimo al centro del vortice e diminuisce a poco a poco fino a che non viene raggiunto il raggio $r = \lambda$. Per $r > \lambda$, superato il raggio del vortice, il campo magnetico h torna ad assumere un valore costante dipendente dalla profondità. Il numero di coppie di Cooper $n_{\rm s}$ è invece praticamente nullo per tutta il diametro $d = 2\xi$ del cilindro interno al vortice in cui viene distrutta la superconduttività. Per $r > \xi$, al di fuori di questo cilindro, il numero di elettroni superconduttori $n_{\rm s}$ torna ad assumere il valore che ha in assenza di vortici per $H < H_{\rm c1}$.



Figura 1.11: Raffigurazione di un vortice e dell'andamento del campo magnetico h e del numero di coppie di Cooper n_s al variare della distanza dal centro del vortice.

La penetrazione parziale del flusso magnetico esterno in vortici mantiene l'energia magnetica inferiore a quella di condensazione, in modo tale che l'energia libera totale dello stato superconduttivo misto rimane favorevole rispetto a quella dello stato normale anche in presenza di più forti correnti e campi magnetici esterni.

I materiali superconduttori più utilizzati nelle applicazioni tecnologiche odierne sono non a caso di tipo II, primi fra tutti i cuprati ossidi di cui parleremo nel prossimo capitolo nell'introdurre la superconduttività alle alte temperature.

Capitolo 2

Resonating Valence Bond

Nel 1972 Bardeen, Cooper e Schrieffer ricevono il premio Nobel per la teoria BCS, che fissa la massima temperatura per la transizione superconduttiva a 30 K.

Nel 1986 Georg Bednorz e Alex Müller trovano una temperatura critica di 35 K nel cuprato ossido La_2BaCuO_4 e vincono anche loro il Nobel. In breve tempo nel 1993 si scopre che la temperatura di transizione può raggiungere addirittura i 135 K e ad oggi la temperatura continua a salire senza un apparente limite [5].

Tra gli aspetti più sorprendenti del lavoro di Müller e Bednorz c'è il fatto di aver investigato i cuprati, che non sono propriamente metalli ma hanno un comportamento isolante. In particolare, questi materiali vennero studiati sotto effetto di drogaggio, il quale era ritenuto il responsabile dell'innescarsi della transizione allo stato superconduttivo.

Negli anni appena successivi alla scoperta della superconduttività alle alte temperature divenne evidente che le proprietà dello stato normale dei cuprati fossero qualitativamente diverse da quelle dei superconduttori convenzionali, mentre le proprietà dello stato superconduttivo potevano ancora essere investigate tramite l'approccio della teoria BCS. L'attenzione si focalizzò dunque nel comprendere l'origine fisica di questo nuovo stato normale, nella speranza di poter fornire la chiave per la rappresentazione e la comprensione dell'alta temperatura critica.

Tra i più noti tentativi di riuscire in questo intento c'è la teoria del Resonating Valence Bond di Philip Anderson, volta a spiegare tale fenomeno attraverso una nuova descrizione dello stato normale ed un nuovo meccanismo per la superconduzione.

2.1 Isolante di Mott Antiferromagnetico

I cuprati hanno strutture fortemente anisotrope e stratificate, la cui cella unitaria è estremamente complessa e ricorda la complessità della perovskite.

La cella unitaria è costituita da strati bidimensionali di ioni di ossido di rame CuO_2 chiamati cuprati, da cui il nome dei materiali.

Nella cella i piani possono essere singoli, doppi o tripli e a dividerli ci sono catene atomiche più sottili, costituite di solito da ossigeno.

Facciamo l'esempio del cuprato ossido La₂CuO₄.



Figura 2.1: Struttura del cuprato ossido La_2CuO_4 da differenti punti di vista.

Nel piano ogni atomo di Cu è circondato da quattro atomi di O, mentre nelle tre dimensioni l'atomo di Cu è al centro di un ottaedro di atomi di ossigeno. A circondare le facce dell'ottaedro ci sono otto atomi di La, uno per faccia. L'atomo di La è uno ione con valenza +3, mentre l'ossigeno si comporta come $[O]^{-2}$. Di conseguenza lo ione di Cu avrà valenza +2 per garantire la stabilità della cella elementare.

I legami all'interno degli strati di CuO_2 predominano su quelli tra strato di CuO_2 e catena di ossigeno, per questo Anderson dirige il suo studio in 2D e non in 3D. I legami intraplanari con i cosiddetti ossigeni apicali servono principalmente per stabilizzare la transizione superconduttiva nelle tre dimensioni [6].

In particolare, la natura dei cuprati è quella di un isolante di Mott antiferromagnetico e non di un metallo convenzionale.

Secondo l'affermata teoria delle bande ma contrariamente a ciò che risulta sperimentalmente, molti degli ossidi dei metalli di transizione hanno un comportamento conduttore. Per risolvere questa discrepanza, Nevill Mott si discosta dall'ipotesi di elettroni indipendenti della teoria delle bande e spiega il comportamento isolante di questi materiali includendo l'interazione tra gli elettroni.

Mentre in un metallo gli elettroni sono fermioni liberi e indistinguibili, gli elettroni di un isolante di Mott sono invece spinti a localizzarsi e a distinguersi da una forte repulsione Coulombiana locale.

In un isolante di Mott ogni stato energetico è di conseguenza occupato da un singolo elettrone, quando il principio di Pauli ne ammetterebbe due con spin opposto.

Questa configurazione è detta di half-filling e non rispecchia le caratteristiche di un usuale liquido di Fermi. Il potenziale repulsivo Coulombiano è così grande da creare un gap di energia anche nello stato normale, in assenza di drogaggio e di superconduzione. In prossimità della transizione alla fase superconduttiva, questo gap prende la forma del cosiddetto pseudogap. Lo pseudo-gap è uno degli oggetti principali su cui sta proseguendo lo studio della superconduttività alle alte temperature, come mostreremo nel prossimo capitolo.

A causa della localizzazione indotta dalla correlazione elettronica, in un isolante di Mott l'ampiezza di banda diventa più piccola dell'energia di correlazione elettrone-elettrone. Se la riduzione complessiva dell'energia cinetica non vince sulla crescita totale in energia potenziale dovuta alla repulsione Coulombiana tra gli elettroni, lo stato fondamentale del sistema è non conduttore.

Le proprietà elettroniche degli ossidi superconduttori con alta temperatura critica $T_{\rm c}$ sono state intensamente investigate nell'ultimo decennio. Per farlo sono stati utilizzati vari modelli per le interazioni elettroniche dello stato normale.

Uno dei modelli proposti è stato il modello di Hubbard. Il modello di Hubbard si basa sul precedente modello del tight binding o legame stretto, in cui gli elettroni occupano gli usuali orbitali dei loro costituenti atomici ed eventualmente saltano verso gli altri atomi. Matematicamente questo fatto è rappresentato con un integrale di trasferimento tra atomi vicini e questo fenomeno è all'origine della struttura a bande degli elettroni nei solidi cristallini.

Il modello di Hubbard mantiene l'integrale di trasferimento, ma compie l'ulteriore passo di considerare anche l'interazione tra gli elettroni, includendo la repulsione elettrostatica sul sito. Questo porta ad una competizione tra l'integrale di trasferimento, che è funzione delle posizioni relative degli atomi vicini, e della repulsione, che non lo è.

L'Hamiltoniana di Hubbard è la seguente [7]:

$$H_{\text{Hubbard}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle,\sigma} c^{\dagger}{}_{i,\sigma}c_{i,\sigma} + U \sum_{i} n_{i,\uparrow}n_{i,\downarrow}$$
(2.1)

Il primo è un termine cinetico e descrive il salto o hopping di ampiezza t tra siti adiacenti, il secondo è un termine potenziale ed indica la repulsione Coulombiana U sul sito.

La prima sommatoria corre sui siti primi-vicini del lattice, indicati da $\langle i, j \rangle$. All'interno della sommatoria, $c^{\dagger}_{i,\sigma}$ crea un elettrone sul sito *i* mentre $c_{i,\sigma}$ lo distrugge.

La seconda sommatoria corre invece su ciascun sito del lattice e $n_{i,\sigma} = c^{\dagger}{}_{i,\sigma}c_{i,\sigma}$ indica la presenza o assenza sul sito *i* dell'elettrone con spin su o giù, a seconda che $\sigma = \uparrow \circ \downarrow$.

Per U = 0 ci si riconduce al modello a elettroni indipendenti del tight-binding e si ricttiene la teoria delle bande. All'opposto, per t = 0 gli elettroni sono completamente localizzati e lo stato fondamentale è isolante.

Quando U raggiunge e supera la larghezza di banda W, lo spettro energetico dell'Hamiltoniana di Hubbard si divide in due bande separate da un gap, come mostrato in figura 2.2. Il modello rivela che ciò che conta ai fini della transizione metallo-isolante è il rapporto W/U tra energia di sovrapposizione fra orbitali di atomi vicini (proporzionale alla larghezza di banda W) ed energia di repulsione U. Al crescere della localizzazione degli orbitali atomici di valenza rispetto alle distanze interatomiche, il rapporto W/U diminuisce.

Il modello prevede che espandendo un cristallo la transizione metallo-isolante avvenga per un certo valore critico W/U < 1 [8].



Figura 2.2: Densità N(E) degli stati dell'isolante di Mott al variare del rapporto U/W.

2.2 Risonanza di Singoletti

Nel limite in cui la distanza interatomica è infinita, la struttura cristallina diventa un semplice insieme di momenti magnetici di spin isolati che vivono come gradi di libertà distinguibili nello spazio dei momenti.

Le interazioni di scambio tra i momenti magnetici di spin derivano dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda su siti atomici vicini.

A seconda che la configurazione di minima energia sia a spin paralleli o antiparalleli, l'isolante di Mott è ferromagnetico o antiferromagnetico.

Atomi vicini possono legarsi attraverso legami chimici di valenza, in cui gli elettroni degli orbitali più esterni vengono condivisi nella configurazione di spin opposti.

Questi legami fissano le coppie di elettroni, impedendo il fluire di una corrente.

Per quanto riguarda i cuprati, che sono isolanti di Mott antiferromagnetici, Anderson afferma che in condizione di lieve drogaggio dello stato normale, le coppie di elettroni condivise da atomi adiacenti subiscono una risonanza asincrona tra varie configurazioni. La risonanza avviene attraverso un legame di valenza risonante che nasce dalla sovrapposizione di più legami di valenza.

Si tratta di una fluttuazione quantistica che si stabilizza nella condizione di sottodrogaggio precedente allo stato superconduttivo.

L'idea innovativa di Anderson nacque dallo studio del particolare sistema di spin dei cuprati, caratterizzato da semplici antiferromagneti di spin 1/2 che si accoppiano in legami di singoletto nel piano.

Le forti correlazioni antiferromagnetiche tra gli orbitali localizzati erano infatti ritenute le principali responsabili delle particolari proprietà dello stato normale dei cuprati.

Come di consueto per gli elementi di transizione, gli orbitali impiegati dal rame nei legami sono di tipo d e nel caso specifico dei cuprati essi sono di tipo $d_{x^2-v^2}$.

Questi orbitali si legano agli orbitali molecolari σ della molecola di ossigeno O₂, ottenuti dall'incontro frontale tra gli orbitali p dei due atomi di ossigeno.

Il legame formato è semi-covalente, cioè intermedio tra un legame covalente e un legame ionico.



Figura 2.3: Forma di un orbitale $d_{x^2-y^2}$.



Figura 2.4: Forma di un orbitale molecolare σ dall'incontro frontale di due orbitali p.

In questo modo si formano i legami di valenza di singoletto dello stato normale. Tali legami di valenza pavimentano il lattice con dimeri di corto raggio, come mostrato in figura 2.5 [7].



Figura 2.5: Pavimentazione del lattice con dimeri a corto raggio da parte dei legami di singoletto tra siti primi-vicini.

I piani di CuO₂ sono ben descrivibili attraverso il modello bidimensionale di Heisenberg con spin 1/2. Il modello tridimensionale di Hubbard può infatti essere mappato in un modello t-J con integrale di scambio J < 1, poiché l'interazione tra gli spin è antiferromagnetica. Imponendo t = 0, dal modello t-J si ottiene poi un modello di Heisenberg. L'Hamiltoniana t-J è la seguente [7]:

$$H_{t-J} = -t \sum_{\langle i,j \rangle,\sigma} c^{\dagger}{}_{i,\sigma}c_{i,\sigma} + J \sum_{\langle i,j \rangle} (\boldsymbol{S}_{i} \cdot \boldsymbol{S}_{j} + \frac{1}{4}n_{i}n_{j})$$
(2.2)

Il primo termine descrive ancora il salto tra siti primi-vicini del lattice che permette agli elettroni di delocalizzarsi, il secondo termine indica invece la super interazione di scambio tra spin primi-vicini.

Nella seconda sommatoria, S_i denota lo spin sul sito i e si può scrivere come:

$$S_{i} = \frac{1}{2} c^{\dagger}{}_{i,\alpha} \boldsymbol{\sigma}_{\alpha,\beta} c_{i,\beta}$$

$$(2.3)$$

dove $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3)$ è il vettore delle matrici di Pauli.

Quando t = 0, lo spazio della H_{t-J} è ristretto al sottospazio privo dell'occupazione doppia degli stati. L'Hamiltoniana di Heisenberg così ottenuta viene poi scritta in funzione dell'operatore $b^{\dagger}_{i,j}$, il quale crea una coppia di elettroni legati da un legame di singoletto nei siti $i \in j$. Vale infatti l'equivalenza [6]:

$$\boldsymbol{S}_{\boldsymbol{i}} \cdot \boldsymbol{S}_{\boldsymbol{j}} + \frac{1}{4} n_i n_j \equiv -b^{\dagger}_{i,j} b_{i,j}$$
(2.4)

con $b^{\dagger}_{i,j} = \frac{1}{\sqrt{2}} [c^{\dagger}_{i,\uparrow} c^{\dagger}_{j,\downarrow} - c^{\dagger}_{i,\downarrow} c^{\dagger}_{j,\uparrow}].$ L'Hamiltoniana in condizione di half-filling è allora la seguente [6]:

$$H_{\rm h.f.} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} b^{\dagger}{}_{i,j} b_{i,j}$$

$$\tag{2.5}$$

Inizialmente Anderson si concentra in special modo sul caso di un lattice triangolare. Capisce così che il sistema di spin dei cuprati è facilmente suscettibile alla fluttuazione quantistica rappresentata dalla risonanza se in presenza di frustrazione magnetica degli accoppiamenti antiferromagnetici tra spin primi-vicini.

Le due illustrazioni seguenti permettono di visualizzare meglio lo stato normale RVB in un lattice triangolare [6].

$$\frac{1}{\sqrt{1}} = \left(\frac{1}{\sqrt{1}} - \frac{1}{\sqrt{1}}\right) - \left(\frac{1}{\sqrt{1}} - \frac{1}{\sqrt{1}}\right)$$

Figura 2.6: Raffigurazione di un legame di valenza risonante in un lattice triangolare.



Figura 2.7: Raffigurazione della risonanza di due legami di singoletto tra due configurazioni spaziali differenti in un lattice triangolare.

I tre spin agli angoli del triangolo della maglia sono legati da interazioni antiferromagnetiche e l'energia è minima quando ciascuno spin è allineato in verso opposto rispetto ai suoi due vicini. Una volta che i primi due spin si allineano antiparalleli, il terzo si dice frustrato poiché le sue due possibili orientazioni, verso su e verso giù, contribuiscono con la stessa energia al sistema. Il terzo spin non può dunque minimizzare l'energia di interazione simultaneamente con tutti e due gli spin vicini.

Questo effetto si verifica per ognuno dei tre spin e ci sono infine sei possibili stati fondamentali, in ognuno dei quali due legami sono soddisfatti e uno è frustrato. Lo stato fondamentale si dice per questo variazionale. Tale degenerazione viene rappresentata da Anderson attraverso la risonanza di ciascuna coppia di spin tra le due configurazioni possibili a spin antiparalleli.

La sovrapposizione di legami di singoletto in differenti configurazioni spaziali contribuisce secondo Anderson a minimizzare l'energia dello stato fondamentale. Solo i due stati a spin tutti su e tutti giù non presentano risonanza, ma non costituiscono neanche lo stato fondamentale a energia minima.

La frustrazione è vantaggiosa per la costruzione dello stato normale RVB, tuttavia Anderson ipotizza lo stato risonante anche per un lattice quadrato, che per sua conformazione non esibisce frustrazione.

Un lattice quadrato può essere rappresentato come un lattice bipartito costituito da due sottolattici che si compenetrano. Immaginiamo un sottolattice bianco e un sottolattice nero per semplicità di comprensione [6].



Figura 2.8: Raffigurazione dello stato normale RVB in un lattice quadrato.

Ogni sito del sottolattice avrà come primo vicino un sito dell'altro sottolattice. I legami di singoletto del cuprato si formano tra due elettroni di sottolattici diversi, uno con spin su e l'altro con spin giù. In questo caso secondo Anderson la risonanza dei singoletti tra configurazioni spaziali differenti è causata da interazioni ione-ione anisotrope nel lattice. Queste deformano i due sottolattici e, come conseguenza, i due sistemi di spin antiferromagnetici assumono ciascuno un andamento a zig zag e non si corrispondono più perfettamente. In questo modo il lattice quadrato diventa infine anch'esso frustrato.



Figura 2.9: Raffigurazione della risonanza di due legami di singoletto tra due configurazioni spaziali differenti in un lattice quadrato.

Per ricavare la funzione d'onda Ψ_{RVB} dello stato normale RVB, Anderson parte dall'Hamiltoniana t-J. A questa applica approssimazioni di campo medio e si accorge di aver ottenuto infine un'Hamiltoniana BCS.

L'Hamiltoniana BCS ottenuta non rispetta però la condizione di half-filling.

Alla funzione d'onda Ψ_{BCS} viene dunque operata una proiezione attraverso il cosiddetto proiettore di Gutzwiller $\mathcal{P}_G = \prod_i (1 - n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow})$ [7].

La funzione d'onda Ψ_{RVB} si ottiene allora così: $|\Psi_{\text{RVB}}\rangle = \mathcal{P}_G |\Psi_{\text{BCS}}\rangle$.

Ci si chiese subito se la coppia di Cooper fosse ancora valida per descrivere la superconduzione per drogaggio dei cuprati ossidi o se si sarebbe dovuti ricorrere a nuovi concetti e rappresentazioni.

2.3 Drogaggio degli Ossidi di Rame

I singoletti risuonano tra varie configurazioni ma non sono in grado di generare una corrente. La corrente si genera quando il materiale viene drogato, poiché il drogaggio crea spazio per il movimento.

Il drogaggio dei cuprati ha inizialmente l'obiettivo di modificare la struttura del lattice per dare allo ione di Cu la rara valenza di +3.

E quello che fecero Müller e Bednorz con il cuprato ossido La_2CuO_4 , quando scoprirono per la prima volta la superconduttività alle alte temperature. I due fisici sostituirono il 10% di La con atomi di Ba e in questo modo si accorserò non solo che il rame aveva assunto valenza +3, ma anche che, con l'aggiunta di ossigeno alle catene intraplanari, il risultante La_2BaCuO_4 poteva supercondurre alla temperatura di $T_c=35$ K [9].

Ciò che è determinante nel drogaggio dei cuprati ossidi è l'aggiunta di ossigeno alle catene che dividono gli strati di CuO₂. Nelle catene si formano così ioni negativi di O⁻² che attirano ioni positivi di Cu+³. Tali ioni positivi si originano oltre la temperatura critica $T_{\rm c}$ dalla scissione dei legami di singoletto nei piani di CuO₂.

Le catene intermedie funzionano come riserve di carica inerti per le eccitazioni elettroniche degli strati principali, nei quali il trasporto di carica avviene mediante buche positive. Quello che accade con il drogaggio è che le buche positive costituite da Cu+1 sono attratte dagli elettroni presenti nello strato e si muovono. Nell'istante in cui passano accanto agli elettroni, questi, nel tentativo di occuparle, tornano mobili e dunque indistinguibili. Il materiale può anche essere drogato con elettroni e non con buche e il ragionamento è analogo, ma è stata osservata un'asimmetria nella stabilità di antiferromagnetismo e superconduzione tra i due tipi di drogaggio [9].

Nel caso di drogaggio con elettroni, l'ordine antiferromagnetico si mantiene infatti fino a percentuali di drogaggio molto più alte, inibendo la transizione superconduttiva.

La temperatura critica T_c di un cuprato drogato con elettroni è dunque più bassa rispetto ad uno drogato con buche.

In un cuprato ciò su cui agiscono le buche mobili non sono propriamente gli elettroni, ma i cosiddetti spinons in cui si dividono i singoletti quando si rompono. Si tratta di eccitazioni con spin 1/2 e carica nulla che si comportano come particelle debolmente interagenti. I collaboratori di Anderson ipotizzarono l'esistenza dell'holon, una particella carica senza spin originata dall'unione dello spinon con una buca elettronica [6].

Dopo anni di ricerche senza successo, Anderson si discostò dal concetto di holon, mantenendo solo quello di spinon. Il fatto che le buche attraggano gli spinons piuttosto che semplici elettroni è una prova a sostegno della tesi per cui le ragioni delle inusuali proprietà dei cuprati sono scritte nella loro stessa struttura.

La temperatura critica T_c è dunque alta poiché per transitare alla fase superconduttiva attraverso il drogaggio bisogna prima combattere la localizzazione degli elettroni e scindere i singoletti. La superconduzione si manifesta poi quando il livello di drogaggio è tale da permettere alle coppie di spinons spaiati di condensare come coppie di Cooper effettive in uno stato superconduttivo.

In questo stato l'antiferromagnetismo di Néel scompare.

Proprio come gli elettroni della coppia di Cooper pensata in precedenza dalla teoria BCS, gli spinons che hanno sostituito i singoletti risonanti sono debolmente legati e condensano in una sorta di condensato di Bose. Ciò in cui differisce la teoria RVB è la descrizione dello stato normale e la spiegazione del meccanismo con il quale si arriva alla condensazione nello stato superconduttivo.

Il grafico seguente studia la temperatura in funzione del drogaggio del cuprato, dunque dello stato di ossidazione del rame. In particolare viene evidenziato l'andamento della temperatura critica $T_{\rm c}$ nella transizione isolante-metallo-superconductore.



doping (Copper oxidation state)



La temperatura critica T_c aumenta all'aumentare del drogaggio finché il cuprato mantiene la propria struttura di isolante di Mott antiferromagnetico.

Quando però esso viene drogato a tal punto da diventare un metallo, la temperatura critica $T_{\rm c}$ assume l'andamento opposto e si ritorna nella sfera della superconduttività convenzionale alle basse temperature.

La temperatura critica $T_{\rm c}$ assume il suo valore massimo alla concentrazione di drogaggio ottimale per la superconduzione, mentre presenta curve discendenti nelle regioni di sottodrogaggio e sopra-drogaggio.

Capitolo 3

Regime di Pseudo-Gap

Le idee di Anderson sono semplici ed accattivanti, tuttavia dopo più di trent'anni manca ancora un'evidenza definitiva che le confermi. La comprensione attuale delle proprietà dello stato normale e della fase superconduttiva dei cuprati rimane incompleta.

La difficoltà consiste prima di tutto nel dimostrare che il sistema di spin dei cuprati sia effettivamente dominato da legami di singoletto risonanti, sia attraverso la creazione di nuova matematica, che attraverso la progettazione di strumenti capaci di misurare questo stato ed ottenerne prove sperimentali.

Ad oggi la teoria RVB ha ricevuto solo conferme indirette, prima fra tutte quella dell'esistenza di uno pseudo-gap nell'isolante di Mott antiferromagnetico.

Questo pseudo-gap è presente in condizione di lieve drogaggio e per temperature maggiori della temperatura critica.

Una questione di cruciale interesse nello studio dello pseudo-gap è il rapporto tra superconduttività e antiferromagnetismo in prossimità della transizione isolante-superconduttore. Per descrivere lo pseudo-gap sono stati proposti vari stati ordinati, caratterizzati dalla rottura di simmetria e dall'assenza di ordine a lungo raggio, caratteri che non permettono lo stato superconduttivo.

Alcuni sostengono che lo stato di pseudo-gap sia descrivibile con un liquido di vortici, il quale ha vortici e supercorrenti locali ma non possiede la coerenza di fase a lungo raggio dello stato di Meissner.

Altri suggeriscono invece che le peculiarità dello stato di pseudo-gap siano il risultato dell'ordinarsi degli elettroni in cosiddette strisce elettroniche.

3.1 Effetto Nernst

Al confine della fase antiferromagnetica, in condizione di sotto-drogaggio e per temperature superiori a T_c , lo stato normale di un cuprato è caratterizzato dalla presenza di uno pseudo-gap, la cui fisica non può essere descritta dalla teoria del liquido di Fermi. Lo pseudo-gap ha la potenzialità di manifestarsi in svariati stati ordinati, caratterizzati da rottura di simmetria e da incoerenza di fase. Si parla dello stato di pseudo-gap come di uno stato superconduttivo fluttuante. Le fluttuazioni quantistiche che caratterizzano questo regime di confine sono dovute al tentativo dello stato superconduttivo di predominare sugli altri stati possibili precedenti.

Nel grafico sottostante sono evidenziati gli andamenti delle temperature critiche di superconduzione $T_{\rm c}$ e di antiferromagnetismo $T_{\rm N}$ al variare della percentuale di drogaggio δ , con elettroni n e con buche p.



Figura 3.1: Andamento delle temperature critiche $T_{\rm c}$ e $T_{\rm N}$ al variare della percentuale di drogaggio δ .

L'ordine antiferromagnetico nasce già per percentuali di drogaggio molto basse e scompare oltre la temperatura critica di Néel T_N .

La superconduttività appare come una regione a forma di cupola delimitata dalla temperatura critica $T_{\rm c}(\delta)$, oltre la quale l'effetto Meissner scompare.

La temperatura T^* indica invece il range di temperature comprese tra $T_c \in T_N$ in cui il cuprato ossido è caratterizzato da uno pseudo-gap. Questa temperatura non ha ancora un valore fisso nei materiali, poiché per misurarla vengono usati differenti metodi e diverse formule che non portano agli stessi risultati.

Nel caso del drogaggio con buche p, la temperatura critica $T_{\rm c}$ è più alta rispetto al drogaggio con elettroni n, mentre la temperatura critica $T_{\rm N}$ è al contrario più bassa. Per la sua maggiore accessibilità, il drogaggio con buche è quello solitamente più utilizzato negli esperimenti volti a indagare la regione di pseudo-gap.

Negli anni si sono sviluppate due principali visioni sulla natura dello pseudo-gap [1].

In virtù della somiglianza con il gap presente nello stato superconduttivo, alcuni pensano che lo pseudo-gap sia originato da residui di coppie di Cooper, preformate al di sotto della temperatura critica $T_{\rm C}$ e che continuano a sopravvivere anche a più alte temperature $T > T_{\rm C}$. Le fluttuazioni quantistiche incoerenti dello pseudo-gap sono viste come legami di singoletto di corto raggio che non riescono a formare uno stato superconduttivo.

Altri invece ritengono che, nonostante lo pseudo-gap sia funzionale alla superconduzione, esso non è originato da essa.

Un elemento comune ai due indirizzi è quello di partire dall'analisi del forte segnale di Nernst osservato nei cuprati nelle condizioni di pseudo-gap.

L'effetto Nernst è un fenomeno termoelettrico che si verifica quando un campione che consente la conduzione elettrica è sottoposto a un gradiente di temperatura ∇T e a un campo magnetico \boldsymbol{H} normali l'uno rispetto all'altro. Ciò che si misura nel campione è un campo elettrico \boldsymbol{E} indotto normale ad entrambi.

Gli elettroni di conduzione si muovono nella direzione del gradiente di temperatura $-\nabla T$ e si genera una corrente termica $j_{\rm h}$.

A causa del campo magnetico trasversale H, gli elettroni della corrente $j_{\rm h}$ sono poi sottoposti a una forza trasversale alla direzione di moto e si genera la corrente elettrica di Nernst j_c^{Nernst} .

Così nel campione viene indotto un campo elettrico E perpendicolare sia al gradiente ∇T che al campo H.

L'effetto Nernst è l'analogo termico dell'effetto Hall. Nell'effetto Hall il campo magnetico \boldsymbol{H} agisce infatti su una corrente elettrica $j_{\rm c}$ e genera la corrente elettrica di Hall $j_{\rm c}^{Hall}$ perpendicolarmente ad essa.



Figura 3.2: Effetto Hall ed effetto Nernst.

Il voltaggio indotto nel campione è misurato dal segnale di Nernst $\nu = \frac{E_y}{|\nabla T|}$. Il segnale di Nernst è tipicamente debole nei metalli reali, mentre diventa forte e positivo nei superconduttori di tipo II a causa del movimento dei vortici di Abrikosov. Nei cuprati sotto-drogati il segnale di Nernst nasce alla temperatura di onset T_{onset} , situata sopra la temperatura critica T_{C} , e cresce al diminuire della temperatura T. Per tutto il range di temperature inferiori a T_{onset} , il segnale di Nernst è positivo. Inizialmente il forte segnale di Nernst positivo è stato interpretato come evidenza dell'esistenza di resti di coppie di Cooper e di vortici di Abrikosov sopra la temperatura critica $T_{\rm C}$. Queste coppie di Cooper originano delle correnti diamagnetiche locali che girano attorno ai vortici creati dalla penetrazione del campo magnetico esterno H. Si parla di questo stato come di diamagnetismo fluttuante.

La temperatura T_{onset} è massima intorno al 10% di drogaggio e si situa molto sotto la temperatura T^* , senza riempire tutta la regione dello pseudo-gap [10].

Si è concluso dunque che il diamagnetismo fluttuante dei resti di coppie di Cooper e di vortici non possa descrivere tutto lo pseudo-gap.

Il nuovo scenario avanzato per la rimanente parte dello pseudo-gap è legato al rinvenimento di un forte segnale di Nernst nella famiglia 214 dei cuprati, caratterizzata dall'ordinarsi degli elettroni in strisce elettroniche al di sotto della temperatura caratteristica $T_{\rm ch}$ [11]. Il fenomeno delle strisce elettroniche riguarda quasi-particelle generate dalla rottura di coppie di Cooper e ricostruisce la superficie di Fermi nella forma di cosiddetti sacchetti elettronici e orbite aperte.

Lo studio di questi materiali ha evidenziato un ulteriore picco positivo del segnale di Nernst, localizzato a un'alta temperatura e distinto dal segnale a più basse temperature del diamagnetismo fluttuante.

Poiché al variare della percentuale di drogaggio l'andamento alle alte temperature del segnale di Nernst segue quello dell'ordinamento degli elettroni in strisce elettroniche, il picco è stato attribuito proprio a questo fenomeno.

Se all'inizio si pensava che le strisce elettroniche fossero caratteristiche solo di questa famiglia di cuprati, negli anni esse sono state trovate in molte altre famiglie. Tuttavia questo fenomeno è ristretto ai cuprati con non più di due strati di CuO_2 nella cella unitaria del lattice.

La fenomenologia dello pseudo-gap è dunque spiegata dal succedersi dei due fenomeni del diamagnetismo fluttuante e delle strisce elettroniche.

3.2 Liquido di Vortici

Il diamagnetismo fluttuante è una prova del fatto che il condensato superconduttivo di coppie di Cooper sopravviva oltre T_c , ma con una lunghezza di coerenza ξ molto corta, il che preclude la coerenza di fase richiesta per l'effetto Meissner.

Queste coppie di Cooper generano delle supercorrenti locali nelle celle del lattice ed esse scorrono attorno ai vortici in cui penetra il campo magnetico esterno H.

Questo stato prende il nome di liquido di vortici.

In presenza del gradiente di temperatura ∇T e del campo magnetico H dell'effetto Nernst, i vortici si muovono nella direzione del gradiente di temperatura $-\nabla T$ e danno origine a un voltaggio trasversale $E = H \times v$, dove v indica la velocità dei vortici.



Figura 3.3: Effetto Nernst applicato al liquido di vortici.

Al di sotto della temperatura critica T_c , lo stato superconduttivo esibisce un intenso diamagnetismo. Se le coppie di Cooper e i vortici di Abrikosov sopravvivono oltre T_c , allora si dovrà misurare un forte segnale diamagnetico anche nella regione di pseudo-gap, inferiore a quello dello stato superconduttivo ma superiore a quello di un metallo reale. Quello che si misura nello studio di questi materiali è la magnetizzazione M in risposta a campi magnetici esterni H più o meno intensi.

Gli esperimenti hanno rivelato la forte risposta diamagnetica desiderata.



Figura 3.4: Diagramma di fase dei cuprati in funzione di temperatura T e campo magnetico H.

La risposta diamagnetica si instaura alla temperatura di onset $T_{\rm M}$, che corrisponde con la temperatura di onset $T_{\rm onset}$ del segnale di Nernst dovuto ai vortici.

Entrambe le temperature di onset sono significatamente sopra T_c , ma molto sotto T^* . Gli studi per campi magnetici H meno intensi hanno inoltre rivelato una transizione superconduttiva duo-dimensionale in corrispondenza della temperatura T_{2D} , posta sopra

Nei due grafici seguenti mostriamo l'andamento della magnetizzazione M, prima al

la temperatura critica $T_{\rm c}$ [10].

variare del campo magnetico \boldsymbol{H} per differenti valori di temperatura T, poi viceversa al variare della temperatura T per differenti valori di campo magnetico \boldsymbol{H} . Lo studio è effettuato per un campione sotto-drogato di Bi 2212 con $T_{\rm c} = 50$ K [12].



Figura 3.5: Curve isotermiche della magnetizzazione M in funzione del campo H.

Inizialmente, tra 0 e 2 Tesla, la risposta diamagnetica cresce linearmente. Poi, all'aumentare dell'intesità del campo \boldsymbol{H} , essa decresce verso zero fino a quando non si raggiunge il valore di \boldsymbol{H}_{c2} del materiale, oltre il quale lo stato di Meissner misto scompare. Le curve evolvono fluidamente fino ed oltre T_c , senza presentare alcuna singolarità. Questo può essere visto più facilmente in quest'altro grafico.



Figura 3.6: Dipendenza della magnetizzazione M dalla temperatura T per valori di H fissati.

Le linee grigie corrispondono a valori del campo H compresi tra 2 e 32 Tesla e non presentano singolarità in $T = T_c$, ovvero in T = 50 K.

La curva rossa mostra invece il risultato della misura per un campo \boldsymbol{H} di 10 Gauss, cioè 1 milli Tesla, inferiore al valore di \boldsymbol{H}_{c1} del materiale. Questa volta alla temperatura critica T = 50 K è presente una singolarità.

Oltre la temperatura critica T_c , per campi H inferiori a H_{c1} , si entra infatti nello stato di Meissner e qui la risposta diamagnetica cresce molto più rapidamente.

Dallo studio dei due grafici precedenti è evidente che l'andamento della risposta diamagnetica risulta non-lineare sia in H che in T.

La non-linearità del segnale è una prova del fatto che il diamagnetismo nella zona iniziale dello pseudo-gap è dovuto ai vortici e non alla presenza di quasi-particelle. La magnetizzazione M dovuta alle quasi-particelle è infatti lineare sia nella temperatura T che nel campo magnetico esterno H.

La mancanza di una singolarità in T_c suggerisce invece che i vortici dello pseudo-gap sono una naturale evoluzione dei vortici di Abrikosov presenti nello stato di Meissner misto. Al diminuire della temperatura verso T_c , il liquido di vortici prima succede a uno stato ordinato in strisce elettroniche, poi ritorna nello stato superconduttivo, per eventualmente cristallizzare quando la temperatura decresce tanto da congelare i vortici.

3.3 Strisce Electroniche

Oltre la temperatura di onset $T_{\rm M}$, a più alte temperature, il segnale di Nernst è originato dall'ordinarsi degli elettroni in strisce elettroniche.

Gli elettroni in questione sono quasi-particelle originate dall'eccitazione delle coppie di Cooper rimaste dallo stato superconduttivo. Le quasi-particelle subiscono la debole interazione attrattiva a corto raggio derivata dalla rottura delle coppie di Cooper e la forte interazione repulsiva a lungo raggio dell'isolante di Mott.

Dagli esperimenti risulta che, sotto l'effetto del campo magnetico H, le onde di densità di spin e di carica degli elettroni si ordinano in strisce unidirezionali che rompono la simmetria rotazionale del lattice. Queste strisce costituiscono una fase nematica, in cui gli elettroni sono ordinati nella direzione ma non nella posizione.

Le strisce elettroniche rappresentano domini lineari non antiferromagnetici, le cui pareti sono in antifase rispetto alle adiacenti regioni del lattice rimaste antiferromagnetiche.

Le lunghezze d'onda della densità di spin e di carica non rispecchiano più la periodicità del lattice ionico sottostante.

Nel reticolo reciproco, l'unità magnetica delle strisce è sproporzionata, o non commisurata, rispetto a quella delle regioni collineari, poiché non è più un multiplo intero della cella elementare del lattice.

Le modulazioni delle onde di densità unidirezionali modificano la superficie di Fermi e la ricostruiscono nella forma di sacchetti elettronici e orbite aperte. Nella seguente illustrazione mostriamo come varia la superficie di Fermi in un reticolo reciproco all'aumentare della percentuale di drogaggio x [13].



Figura 3.7: Superfici di Fermi per diversi valori della percentuale di drogaggio x.

Per percentuali di drogaggio $x \ge 8.5\%$ nella superficie di Fermi predominano i sacchetti elettronici. Per valori inferiori al 8.5%, i sacchetti elettronici si riducono e prevalgono le orbite aperte. In particolare, sotto il 5% di drogaggio tutti i sacchetti si dissolvono e rimangono solo orbite aperte.

Al variare del drogaggio, il segno del segnale di Nernst cambia in funzione del diverso aspetto della superficie di Fermi.

In condizione di primo drogaggio, in presenza di sole orbite aperte, il segnale di Nernst è debole nella direzione della striscia elettronica e negativo nelle altre direzioni.

Le orbite aperte contribuiscono meno al segnale di Nernst poiché forzano il moto degli elettroni in una sola direzione, quella delle strisce, e causano un flusso ridotto di cariche trasversali. All'aumentare del drogaggio, aumentano invece i sacchetti elettronici e il segnale di Nernst cresce e torna positivo.

Nel grafico seguente mostriamo il segnale di Nernst ν in funzione della temperatura per un campione di Nd-LSCO con $T_{\rm ch}$ pari a circa 40 K.

Ogni colore indica un diverso valore del campo magnetico esterno H [14].



Figura 3.8: Andamento del segnale di Nernst ν al variare della temperatura T per diversi valori del campo magnetico H.

Il segnale di Nernst è negativo alle alte temperature $T > T_{\rm ch}$, ha un picco positivo al di sotto della temperatura $T_{\rm ch}$ e infine svanisce linearmente andando verso T = 0. Ritornando verso la parte di pseudo-gap del liquido di vortici, le strisce elettroniche sono agitate vigorosamente da fluttuazioni quantistiche, che porteranno piano piano all'ordine dello stato superconduttivo.

Conclusione

Il secolo di storia della superconduttività è caratterizzato da una ricca varietà di idee e tentativi, più che da grandi risultati.

La teoria BCS è stata l'unica a trovare conferme sperimentali e a consolidarsi, mettendo le basi per la ricerca successiva.

Essa resta però ristretta alla superconduttività alle basse temperature e, nonostante funzioni bene, presenta delle mancanze teoriche anche in questo campo.

Tra le teorie nate per il completamento della teoria BCS e la spiegazione della superconduttività alle alte temperature, nessuna è invece stata capace di avere una completezza tale da spiegare l'intero fenomeno.

Una teoria che ci si è avvicinata è stata quella del Resonating Valence Bond di Anderson, il quale dedica la propria ricerca a questo settore da ormai trent'anni.

Il lavoro di Anderson ha ispirato molti lavori trasversali, incentrati principalmente nel dare alle idee della teoria RVB una più solida base matematica e soprattutto quantistica. Tra i filoni di ricerca predominano la teoria dei campi, le simmetrie di gauge e la teoria delle stringhe.

Uno dei più importanti successi teorici è la scoperta, con il metodo variazionale Monte Carlo, di una fase superconduttiva di onda-d nel modello t-J del lattice quadrato [7].

La ricerca sperimentale si concentra invece principalmente nell'indagine del regime di pseudo-gap, con tecniche sempre più avanzate.

Tra queste l'ARPES, o Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, e gli SQUID, o Superconducting Quantum Interference Devices.

La prima è una tecnica che usa fotoni ad alta energia per indagare il comportamento degli elettroni, i secondi sono magnetometri estremamente sensibili usati per misurare campi magnetici poco intensi.

Al di là della volontà di trovare maggiori conferme per la teoria RVB, la comunità dei fisici che si occupa di superconduttività ha il desiderio di scovare una teoria che possa racchiudere organicamente sia le basse che le alte temperature.

Vista però la grande eterogeneità dei comportamenti della materia, non è detto che una teoria unica esista.

Per quanto riguarda le applicazioni tecnologiche, l'obiettivo è quello di trovare dei materiali superconduttori a temperatura ambiente, così da poterli utilizzare su grande scala. In questa direzione si colloca l'identificazione nel 2008 di una nuova classe di materiali superconduttori con alta temperatura critica.

Si tratta dei pnictides, composti binari del quindicesimo gruppo della tavola periodica, quello dell'azoto, costituiti solitamente da arsenico e ferro.

Questi materiali hanno più bassa temperatura critica rispetto ai cuprati, generalmente essa è inferiore ai 40 K, e sono contraddistinti da una struttura ancora più complessa. Con i cuprati condividono il fatto di essere caratterizzati da legami semi-covalenti.

I pnictides stanno risultando utili per distinguere tra le proprietà dei cuprati quali sono quelle realmente centrali per la comprensione della superconduttività.

I vantaggi della superconduttività a temperatura ambiente appartengono a un mondo futuristico che sembra ancora lontano, tuttavia la scoperta di una seconda classe di superconduttori alle alte temperature ha influito positivamente sulla fiducia dei fisici di trovarne dei nuovi.

Bibliografia

- [1] Jan Zaanen. A modern, but way too short history of the theory of superconductivity at a high temperature, 2011.
- [2] Nikolai B. Kopnin. Theory of superconductivity, 2006.
- [3] Mychel Cyrot, Davor Pavuna. Introduction to superconductivity and high-T_c materials, 1992.
- [4] Loris Ferrari. Appunti per il corso di complementi di struttura della materia, 2017.
- [5] Adam Mann. High-temperature superconductivity at 25: Still in suspense, 2011.
- [6] A.P. Balachandran, E. Ercolessi, G. Morandi, A.M. Srivastava. Hubbard model and anyon superconductivity, 1990.
- [7] Cédric Weber. Variational study of strongly correlated electronic models, 2007.
- [8] Isolante. Treccani, 1995.
- [9] Philip Anderson. Personal history of my engagement with cuprate superconductivity: 1986-2010, 2010.
- [10] Alicia J. Kollár. The anomalous Nernst effect, diamagnetism and Cooper pairing above T_c in cuprates, 2010.
- [11] Andreas Hackl, Matthias Vojta, Subir Sachdev. Quasiparticle Nernst effect in stripeordered cuprates, 2019.
- [12] Yayu Wang, Lu Li, M. J. Naughton, G. D. Gu, S. Uchida, N. P. Ong. Field-enhanced diamagnetism in the pseudogap state of the cuprate $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ superconductor in an intense magnetic field, 2005.
- [13] Andreas Hackl, Matthias Vojta. Stripe order and quasiparticle Nernst effect in cuprate superconductors, 2010.
- [14] Olivier Cyr-Choiniere. Enhancement of the Nernst effect by stripe order in a high-T_c superconductor, 2009.