

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

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

# Superconduttività: analisi fenomenologica e termodinamica

Relatore:  
Prof.ssa Elisa Ercolessi

Presentata da:  
Andrea Recchia

Anno Accademico 2016/2017

# Sommario

In questo lavoro di tesi si vanno a studiare e descrivere le proprietà dei superconduttori, le principali osservazioni sperimentali e si espongono le più importanti equazioni fenomenologiche sviluppate a partire da una trattazione basata sulle proprietà elettriche, magnetiche e termodinamiche dei superconduttori.

Nel capitolo 1 vengono esposte le evidenze sperimentali più importanti di cui bisogna tenere conto per sviluppare una teoria che descriva correttamente i superconduttori.

Nel capitolo 2 si ricavano le principali relazioni termodinamiche che riguardano le transizioni di fase dei superconduttori, utilizzando  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{H}$  e  $T$  come parametri termodinamici.

Nella prima parte del capitolo 3 si espone il modello di London per la superconduttività, si ricavano le omonime equazioni e si risolvono in alcuni casi semplici, inoltre si discutono le leggi di conservazione che le equazioni di London implicano. Nella seconda parte si procede alla descrizione dell'equazione di Pippard che corregge alcune previsioni errate che emergono utilizzando le equazioni di London.

Nel capitolo 4 viene descritta la teoria fenomenologica proposta da Ginzburg e Landau basata sulle transizioni di fase del secondo ordine; si espone la teoria per sistemi omogenei e non, e sistemi immersi in campo magnetico, vengono ricavate le equazioni che permettono di descrivere alcune importanti proprietà dei superconduttori e che ne permettono la classificazione in tipo I o II a seconda del comportamento in risposta all'applicazione di un campo magnetico esterno.

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>1 Proprietà generali dei superconduttori</b>	<b>6</b>
1.1 Resistività nulla . . . . .	7
1.2 Effetto Meissner . . . . .	7
1.3 Correnti persistenti . . . . .	8
1.4 Diamagnetismo perfetto . . . . .	9
1.5 Superconduttori di tipo I e II . . . . .	10
<b>2 Proprietà termodinamiche dei superconduttori</b>	<b>12</b>
<b>3 Equazioni di London</b>	<b>15</b>
3.1 Derivazione delle equazioni di London . . . . .	15
3.2 Soluzioni per semispazio e lastra superconduttrici . . . . .	17
3.3 Conservazione e quantizzazione del flusso . . . . .	18
3.4 Equazione generalizzata di Pippard . . . . .	19
<b>4 Teoria di Ginzburg-Landau</b>	<b>23</b>
4.1 Sistemi non omogenei . . . . .	24
4.2 Teoria G-L per sistemi in campo magnetico . . . . .	26
4.3 Quantizzazione del flusso . . . . .	27
4.4 Energia di superficie . . . . .	28
<b>Conclusione</b>	<b>31</b>
<b>A Variazione infinitesima del parametro d'ordine <math>\psi</math></b>	<b>32</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>34</b>

# Introduzione

La superconduttività rappresenta uno stato particolare della materia contraddistinto da determinate proprietà elettriche e magnetiche in cui possono venire a trovarsi alcuni materiali.

Nel 1908 il fisico olandese H.K. Onnes riuscì a liquefare l'elio, raffreddandolo ad una temperatura inferiore ai 4  $K$ . Grazie a questa scoperta, Onnes poté studiare il comportamento di alcuni materiali a bassissime temperature; in particolare nel 1911, investigando le proprietà elettriche di un campione di mercurio in funzione della temperatura, notò che al di sotto di una certa temperatura, denominata *temperatura critica*, la resistenza elettrica del metallo assumeva un valore nullo. Tale scoperta gli valse il premio Nobel per la Fisica nel 1913.

Nel 1933 W. Meissner e R. Ochsenfeld scoprirono [1] il cosiddetto *effetto Meissner* il quale prevede che un superconduttore è un diamagnete perfetto, il flusso magnetico è espulso in tutto il superconduttore, ad esclusione di una regione ristretta vicino alla superficie del materiale.

Non molto tempo dopo, nel 1935, i fratelli H. London e F. London proposero la prima teoria fenomenologica con la quale viene descritto l'effetto Meissner nei materiali superconduttori.

Nel 1950 Ginzburg e Landau proposero la propria teoria sulla superconduttività, che descrive il passaggio dallo stato normale a quello di superconduttore in termini di una transizione di fase del secondo ordine introducendo il concetto di parametro d'ordine. Questa teoria permette di ottenere delle equazioni capaci di descrivere diversi aspetti della fase superconduttiva, ma senza comprenderne in meccanismo microscopico che la rende possibile.

Anche se fu introdotta come teoria fenomenologica, Gor'kov mostrò che, in un appropriato limite, può essere derivata dalla più generale teoria microscopica proposta nel 1957 da Bardeen, Cooper e Schrieffer, nota come teoria BCS.

Negli anni che seguirono la scoperta della superconduttività si cercarono materiali che diventassero superconduttori a temperature sempre più elevate. Fino al 1986 il materiale che presentava la più alta temperatura critica era il  $Nb_3Ge$  con  $T_c = 23K$ .

In questo anno Bednorz e Müller scoprirono [2] che il materiale  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  diventa superconduttore ad una temperatura di  $38\text{ K}$  per  $x \leq 0.15$ ; entro pochi mesi da questa scoperta si trovò che il composto  $YBa_2Cu_3O_7$  presentava una temperatura critica di  $92\text{ K}$ , inaugurando l'era dei "superconduttori ad alta temperatura".

Questa scoperta presentava un grande vantaggio in termini delle applicazioni commerciali dei superconduttori, ovvero la possibilità di poter raffreddare un superconduttore con l'azoto liquido che bolle a  $77\text{ K}$ , rispetto al molto più costoso e raro elio liquido.

Di recente si è scoperto che alcuni elementi diventano superconduttori quando sono sottoposti a grandi pressioni. Ad esempio, il ferro a pressione normale è un elemento magnetico, ed il magnetismo inibisce la superconduttività, tuttavia sottoposto a forti pressioni anche il ferro può diventare superconduttore.

Attualmente  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  presenta la più alta temperatura critica a un valore di  $T_c$  pari a  $135\text{ K}$  a pressione normale, che sale a  $165\text{ K}$  quando questo materiale è soggetto ad alta pressione.

Materiale	$T_c(K)$	
<i>Al</i>	1.2	
<i>Hg</i>	4.1	Primo superconduttore scoperto nel 1911
<i>Nb</i>	9.3	Più alta $T_c$ a pressione normale
<i>Pb</i>	7.2	
<i>Sn</i>	3.7	
<i>Ti</i>	0.39	
<i>Tl</i>	2.4	
<i>V</i>	5.3	
<i>W</i>	0.01	
<i>Zn</i>	0.88	
<i>Zr</i>	0.65	
<i>Fe</i>	2	Alta pressione
<i>H</i>	300	Previsto, sottoposto ad alta pressione
<i>O</i>	30	Alta pressione, massima $T_c$ tra gli elementi
<i>S</i>	10	Alta pressione
<i>Nb<sub>3</sub>Ge</i>	23	Struttura A15, più alta $T_c$ conosciuta prima del 1986
<i>Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub></i>	12	Prima struttura a ossido di perovskite
<i>La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub></i>	35	Primo superconduttore ad alta $T_c$
<i>YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-<math>\delta</math></sub></i>	92	Primo superconduttore sopra ai 77 K
<i>HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+<math>\delta</math></sub></i>	135-165	Più alta $T_c$ mai registrata
<i>K<sub>3</sub>C<sub>60</sub></i>	30	Molecola di fullerene
<i>YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C</i>	17	Superconduttore borocarbide
<i>MgB<sub>2</sub></i>	38	Scoperta annunciata a Gennaio 2001
<i>Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub></i>	1.5	
<i>UPt<sub>3</sub></i>	0.5	
<i>(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub></i>	1.2	
<i>ET – BEDT</i>	12	

Tabella 1: *Alcuni materiali e composti superconduttori*

# Capitolo 1

## Proprietà generali dei superconduttori

In questa sezione (in cui si segue quanto detto in [2] e [3]) verranno esposti alcuni fatti che caratterizzano i superconduttori osservati sperimentalmente. Un buon modello per i superconduttori dovrà tenere conto di questi fenomeni e poterli descrivere.

Dato che verranno utilizzate spesso in seguito, si richiamano le equazioni di Maxwell (in unità di misura gaussiane):

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (1.4)$$

In presenza di mezzi materiali è comodo utilizzare al posto delle 1.1 e 1.4 le seguenti equazioni

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho_l \quad (1.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_l \quad (1.6)$$

rispettivamente, in cui compaiono solo le cariche libere e le correnti di conduzione (pedice  $l$ ), dove (indicando con  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{M}$  i vettori di polarizzazione e magnetizzazione) i campi  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{D}$  sono definiti come segue

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \quad \mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M} \quad (1.7)$$

## 1.1 Resistività nulla

Quando una vasta classe di elementi metallici o composti vengono portati al di sotto di una certa temperatura  $T_c$ , detta temperatura critica, si osserva una improvvisa perdita di ogni traccia di resistività elettrica. Questo cambiamento non è accompagnato da una modifica nella struttura o nelle proprietà del reticolo cristallino, perciò viene interpretata come una transizione degli elettroni, che entrano in uno stato ordinato. Assumendo la relazione costitutiva (legge di Ohm) :

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.8)$$

in combinazione con l'equazione (1.3) si intuisce che il flusso di  $\mathbf{B}$  rimane costante nel mezzo con conduttività infinita poiché  $\mathbf{E}$  si annulla dentro il materiale. Alcuni valori di  $T_c$  sono riportati in tabella 1 (tratta da [2]).

## 1.2 Effetto Meissner

Sebbene la resistività nulla sia la caratteristica più ovvia, quello che contraddistingue la natura di superconduttore appare più chiaramente nei suoi effetti magnetici.

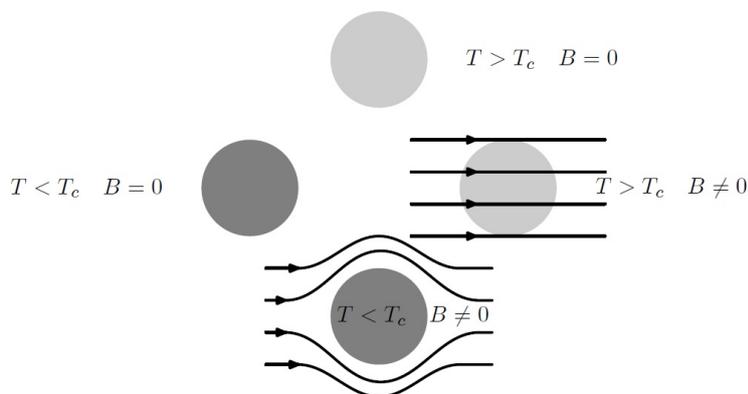


Figura 1.1: La figura mostra l'effetto Meissner nei superconduttori. In alto il materiale è ad alta temperatura e in assenza di campi esterni. Se il campione viene prima raffreddato al di sotto della temperatura critica mantenendo  $\mathbf{B} = 0$  (sinistra) oppure mantenuto a  $T > T_c$  e immerso in un campo esterno (destra) il risultato finale in cui  $T > T_c$  e  $\mathbf{B} \neq 0$  è il medesimo.

Consideriamo un campione di un materiale ad una temperatura  $T$  e posto in un campo magnetico esterno  $\mathbf{B}_{ext}$ . Supponiamo di avere inizialmente il campione nello stato normale,  $T > T_c$ , e il campo esterno nullo. Raffreddando il materiale

al di sotto della temperatura critica, e accendendo gradualmente  $\mathbf{B}_{ext}$  si osserva che il campo magnetico all'interno del materiale resta nullo, poiché dalla (1.3) combinata con  $\mathbf{E} = 0$  dobbiamo avere

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (1.9)$$

in tutti i punti del superconduttore.

Procedendo all'inverso, cioè partendo dallo stato iniziale, accendendo il campo  $\mathbf{B}_{ext}$  quando il materiale è ancora nello stato normale e in seguito raffreddando il materiale a  $T < T_c$ , si osserva di nuovo che il campo  $\mathbf{B}$  all'interno del superconduttore è nullo: raffreddando il campione, il campo magnetico esterno viene espulso. Questo implica che il campo magnetico all'interno del materiale nello stato di superconduttore (dalla (1.9)) deve essere nullo. Un tale fenomeno non può essere dedotto dalla semplice assenza di resistività ( $\rho = 0$ ), ed è proprio l'effetto Meissner che caratterizza un materiale dall'essere superconduttore o meno.

### 1.3 Correnti persistenti

Una prova convincente del fatto che i superconduttori abbiano  $\rho = 0$  è data dall'osservazione delle cosiddette *correnti persistenti*.

Si consideri un anello superconduttore posto in un campo magnetico  $\mathbf{B}$  perpendicolare al piano in cui esso giace.

Il flusso di  $\mathbf{B}$  è per definizione dato da:

$$\Phi = \int \mathbf{B} \cdot \mathbf{n} dS \quad (1.10)$$

dove  $\mathbf{n}$  è il vettore perpendicolare al piano dell'anello, e  $dS$  è l'elemento d'area infinitesimo racchiuso da esso.

Dall'equazione di Maxwell (1.3) e dal teorema di Stokes

$$c \int (\nabla \times \mathbf{E}) \cdot \mathbf{n} dS = c \oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r} \quad (1.11)$$

si ha

$$-\frac{d\Phi}{dt} = c \oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r} \quad (1.12)$$

Prendendo il percorso chiuso dell'integrale di linea dentro il superconduttore dove  $\mathbf{E} = 0$  lungo tutto il percorso, si trova

$$\frac{d\Phi}{dt} = 0 \quad (1.13)$$

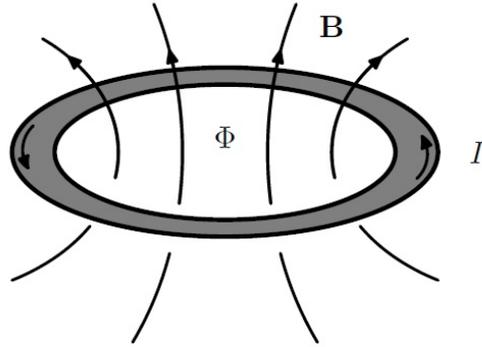


Figura 1.2: Correnti persistenti attorno all'anello superconduttore, che mantengono costante il flusso attraverso di esso.

cioè che il flusso del campo magnetico resta costante.

Partiamo da una situazione in cui abbiamo un anello metallico nello stato normale  $T > T_c$  immerso in un campo  $\mathbf{B}_{ext}$ . Raffreddiamo il materiale fino a portarlo allo stato di superconduttore  $T < T_c$ , dalla (1.10) abbiamo il flusso di  $\mathbf{B}_{ext}$ , che per la (1.13) deve essere costante. Se a questo punto viene spento  $\mathbf{B}_{ext}$  l'unico modo per il conduttore di tenere  $\Phi$  costante è quello di generare esso stesso un campo magnetico  $\mathbf{B}$  attraverso il centro dell'anello. Questo campo magnetico è generato appunto da una corrente nell'anello.

Se ci fosse una resistività nel materiale la corrente diminuirebbe nel tempo, e con esso il flusso attraverso l'anello, tuttavia ciò che si osserva sperimentalmente è una corrente che resta costante per anni.

## 1.4 Diamagnetismo perfetto

In questo paragrafo dedicato al diamagnetismo si utilizzeranno per le equazioni di Maxwell le unità SI per mettere maggiormente in risalto le proprietà diamagnetiche dei superconduttori.

Per mantenere il campo magnetico  $\mathbf{B}$  nullo all'interno del superconduttore, per l'effetto Meissner, si creeranno delle correnti di screening sulla superficie del materiale. Queste correnti produrranno un campo magnetico uguale e opposto al campo esterno applicato. La corrente totale viene separata in corrente esterna  $\mathbf{j}_{ext}$  (quella che genera il campo esterno) e corrente di screening all'interno del mezzo  $\mathbf{j}_{int}$

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{ext} + \mathbf{j}_{int} \quad (1.14)$$

La corrente di screening produce una magnetizzazione nel mezzo

$$\nabla \times \mathbf{M} = \mathbf{j}_{int} \quad (1.15)$$

Il campo magnetico prodotto esclusivamente dalle correnti esterne è dato da

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_{ext} \quad (1.16)$$

I vettori appena definiti sono legati dalla relazione

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1.17)$$

Imponendo la condizione di Meissner  $\mathbf{B} = 0$  nel materiale dalla precedente relazione si trova che

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H} \quad (1.18)$$

La suscettività magnetica è definita da

$$\chi = \left. \frac{dM}{dH} \right|_{H=0} \quad (1.19)$$

e per un superconduttore vale

$$\chi = -1$$

che è appunto la suscettività di un diamagnete perfetto.

## 1.5 Superconduttori di tipo I e II

Oltre alla temperatura, anche i campi magnetici influenzano la fase superconduttiva di un materiale.

Immergendo un superconduttore in un campo magnetico esterno  $\mathbf{H}$ , sperimentalmente si osservano due comportamenti differenti, e in base a questi si classificano due tipi di superconduttori.

In un caso, quando il superconduttore è di tipo I, il campo  $\mathbf{B}$  all'interno di quest'ultimo resta nullo fino al raggiungimento di un valore critico del campo esterno  $\mathbf{H}_c$ , in cui si verifica un brusco cambiamento di fase da stato superconduttore a stato normale.

Nell'altro caso invece, il superconduttore viene detto di tipo II, ed esistono due differenti campi critici:  $\mathbf{H}_{c1}$  e  $\mathbf{H}_{c2}$  con  $H_{c1} < H_{c2}$ .

Il superconduttore espelle completamente il campo magnetico al suo interno fino al raggiungimento del valore  $H_{c1}$  del campo esterno, a questo punto il flusso magnetico comincia a penetrare nel materiale.

Aumentando il valore di  $H$  al di sopra di  $H_{c1}$  il flusso che penetra nel materiale aumenta gradualmente, fino a quando al raggiungimento del valore  $H_{c2}$  il campione passa interamente allo stato normale.

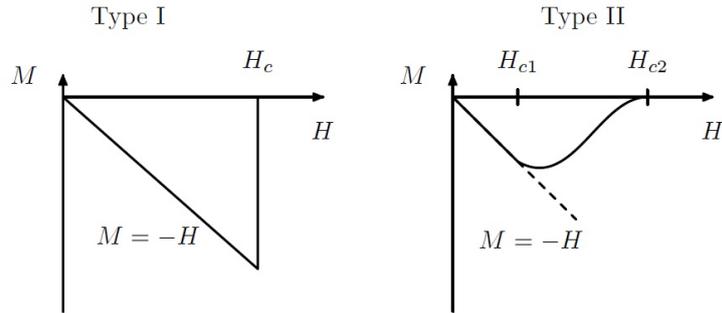


Figura 1.3: Magnetizzazione  $M$  come funzione del campo esterno  $H$  nei due tipi di superconduttore. Per il superconduttore di tipo I si ha diamagnetismo perfetto fino a quando  $H = H_c$ , oltre questo valore la superconduttività è distrutta. Per il tipo II invece il diamagnetismo perfetto si ha solo per  $H < H_{c1}$ , sopra a questo valore il campo penetra lentamente nel materiale.

L'interpretazione fisica dello stato in cui si trova un superconduttore di tipo II quando  $H_{c1} < H < H_{c2}$  si deve ad Abrikosov. Egli mostrò che il campo magnetico entra nel materiale sotto forma di vortici, ed ognuno di essi consiste in un piccolo core centrale attorno al quale circola della supercorrente (cioè generata dagli elettroni 'superconduttivi' detti superelettroni, come si vedrà più avanti), che porta con se una quantità di flusso magnetico data da  $\Phi_0 = h/2e$  dove  $h$  è la costante di Planck, ed  $e$  è il valore della carica elementare.

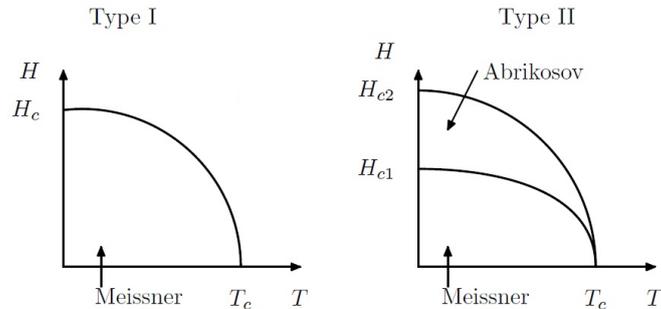


Figura 1.4: Diagramma di fase  $H - T$  per i due tipi di superconduttore. Per il tipo II tra  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  il materiale si trova in uno stato misto

## Capitolo 2

# Proprietà termodinamiche dei superconduttori

Gli stati di superconduttore o normale conduttore sono fasi termodinamiche della materia [3], come lo sono gli stati di liquido solido o gas per una sostanza. Si vogliono perciò studiare i problemi della superconduttività da un punto di vista termodinamico e delle transizioni di fase.

Dall'equazione di Maxwell 1.6 possiamo trascurare il primo termine per fenomeni a bassa frequenza, allora  $\nabla \times \mathbf{H}$  dipenderà solamente dalle correnti libere. Dal teorema di Poynting sappiamo che variando di una piccola quantità le grandezze magnetiche, il lavoro fatto sul sistema sarà

$$\int d^3x \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} \quad (2.1)$$

e quindi la variazione della densità di energia libera di Helmholtz, con le corrispettive relazioni differenziali, diventano

$$dF = -s dT + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} \quad (2.2)$$

$$s = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathbf{B}} \quad (2.3)$$

$$\mathbf{H} = 4\pi \left( \frac{\partial F}{\partial \mathbf{B}} \right)_T \quad (2.4)$$

dove  $s$  è la densità di entropia, con l'assunzione che il volume sia costante.

L'espulsione del campo associato all'effetto Meissner indica che un superconduttore in un campo esterno  $\mathbf{H}$  è caratterizzato univocamente da  $\mathbf{B} = 0$ , a prescindere dal modo in cui si sia raggiunto tale stato. Perciò deduciamo che lo stato di superconduttore è uno stato di equilibrio termodinamico.

Negli esperimenti risulta difficile, se non impossibile, manipolare il campo  $\mathbf{B}$  direttamente, mentre risulta molto più semplice agire su  $\mathbf{H}$  (ad esempio attraverso un solenoide), quindi si preferisce fare una trasformazione di Legendre alla funzione di Helmholtz  $F(T, \mathbf{H})$ , per ottenere una nuova densità di energia libera ( di Gibbs)

$$G(T, \mathbf{H}) = F - \frac{1}{4\pi} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} \quad (2.5)$$

con le corrispondenti relazioni differenziali

$$dG = -s dT - \frac{1}{4\pi} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{H} \quad (2.6)$$

$$s = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\mathbf{H}} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{B} = -4\pi \left( \frac{\partial G}{\partial \mathbf{H}} \right)_T \quad (2.8)$$

Si consideri un lungo cilindro superconduttore in un campo magnetico  $\mathbf{H} = H \hat{z}$  parallelo al suo asse, supponendo che il campo venga incrementato a temperatura costante, dalle relazioni (2.6)-(2.8) segue

$$G(T, H) - G(T, 0) = -\frac{1}{4\pi} \int_0^H B(H') dH' \quad (2.9)$$

Nello stato normale molti superconduttori non sono magnetizzati, cioè  $\mathbf{M} \simeq 0$  e  $\mathbf{B} = \mathbf{H}$ , tenendo conto di questo fatto dalla relazione precedente si ottiene

$$G_n(T, H) - G_n(T, 0) = -\frac{1}{8\pi} H^2 \quad (2.10)$$

Mentre nello stato di superconduttore  $\mathbf{B} = 0$ , allora

$$G_s(T, H) = G_s(T, 0) \quad (2.11)$$

Quando il campo esterno eguaglia il valore critico le due fasi termodinamiche sono in equilibrio

$$G_s(T, H_c) = G_n(T, H_c) \quad (2.12)$$

Combinando (2.10), (2.11), (2.12) si ottengono le relazioni

$$G_s(T, 0) = G_n(T, 0) - \frac{1}{8\pi} H_c^2 \quad (2.13)$$

$$F_s(T, 0) = F_n(T, 0) - \frac{1}{8\pi} H_c^2 \quad (2.14)$$

Quindi la transizione di fase è accompagnata da una energia di condensazione per unità di volume negativa  $-(8\pi)^{-1}H_c^2$ .

Sempre dalle stesse relazioni si ottiene

$$G_s(T, H) - G_n(T, H) = \frac{1}{8\pi}(H^2 - H_c^2) \quad (2.15)$$

dalla quale si vede che lo stato di superconduttore è in equilibrio per tutti gli  $H < H_c$ .

La derivata di (2.15) fatta rispetto alla temperatura fornisce la differenza di entropia che tra le due fasi

$$s_s(T, H) - s_n(T, H) = \frac{1}{4\pi}H_c(T)\frac{dH_c(T)}{dT} \quad (2.16)$$

La figura 1.4 mostra che il lato destro dell'equazione è negativo, perciò lo stato di superconduttore ha entropia minore rispetto allo stato normale.

# Capitolo 3

## Equazioni di London

La teoria dei fratelli F.London e H.London fu la prima che descrisse l'effetto Meissner. L'equazione di London che, come si vedrà nel seguito, lega la densità di corrente nel superconduttore al potenziale vettore, è una delle più importanti equazioni che descrivono i superconduttori. Quasi vent'anni dopo dall'esposizione originale dei fratelli London, questa equazione fu ricavata dalla teoria quantistica microscopica da Bardeen, Cooper e Schrieffer.

Sebbene si tratti di un modello semplice le previsioni più significative sono corrette [2].

### 3.1 Derivazione delle equazioni di London

I London assunsero che una frazione degli elettroni di conduzione (detti superelettroni) potessero essere considerati come un fluido di cariche incompressibile, non viscoso, con velocità  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$  [3]. La supercorrente generata da questo fluido è

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = -n_s e \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \quad (3.1)$$

$n_s$  è il numero di superelettroni per unità di volume,  $e$  è la carica dell'elettrone. La condizione che il fluido sia incompressibile comporta che  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$  e allora  $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ . Dalla seconda legge di Newton e dalla forza di Lorentz si ha

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{e}{m} \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right) \quad (3.2)$$

La derivata totale che compare a primo membro può essere riscritta come

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \left( \frac{1}{2} v^2 \right) - \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) \quad (3.3)$$

da cui

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + e \frac{\mathbf{E}}{m} + \nabla \left( \frac{1}{2} v^2 \right) = \mathbf{v} \times \left( \nabla \times \mathbf{v} - \frac{e \mathbf{B}}{mc} \right). \quad (3.4)$$

Facendo il rotore di quest'ultima equazione e sfruttando l'equazione (1.3) si ottiene

$$\frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t} = \nabla \times (\mathbf{v} \times \mathbf{Q}) \quad (3.5)$$

dove  $\mathbf{Q}$  è dato da

$$\mathbf{Q} = \nabla \times \mathbf{v} - \frac{e \mathbf{B}}{mc}$$

A questo punto si assume che l'equazione

$$\mathbf{Q} = \nabla \times \mathbf{v} - \frac{e \mathbf{B}}{mc} = 0 \quad (3.6)$$

descrive il superconduttore indipendentemente dalle circostanze in cui si trova. Infatti prendendo l'equazione (3.6) come valida, se superconduttore si trovasse in campo magnetico nullo l'equazione (3.5) assicura che  $\mathbf{Q}$  resta nullo anche se un campo viene applicato successivamente, quindi come previsto dall'effetto Meissner, lo stato di superconduttore è in equilibrio termodinamico indipendentemente da come esso viene raggiunto.

Sostituendo (3.6) in (3.4) si trova

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \left( \frac{1}{2} v^2 \right) = -e \frac{\mathbf{E}}{m}. \quad (3.7)$$

Insieme la (3.6) e (3.7) costituiscono le equazioni di London.

Conviene riscrivere la prima delle equazioni di London nel modo seguente

$$\mathbf{B} = -\frac{mc}{n_s e^2} \nabla \times \mathbf{j}. \quad (3.8)$$

Per ottenere una relazione più utile possiamo combinare quest'ultima relazione con il rotore della (1.4) nella quale si trascura la derivata del campo elettrico, per ottenere

$$\mathbf{B} = -\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \nabla^2 \mathbf{B} \quad (3.9)$$

## 3.2 Soluzioni per semispazio e lastra superconduttrici

Un'applicazione interessante delle equazioni di London è quella in cui si considera un superconduttore nel semispazio  $z > 0$  ed un campo magnetico esterno dato da  $\mathbf{B}_{est}(z) = B_0 \hat{x}$ , parallelo alla superficie di separazione tra vuoto e superconduttore.

Si deve quindi risolvere la (3.9) con la condizione al contorno data dal campo esterno applicato.

La soluzione è data da

$$B(z) = B_0 e^{-z/\lambda_L} \quad (3.10)$$

dove

$$\lambda_L = \left( \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{1/2} \quad (3.11)$$

è detta lunghezza di penetrazione del superconduttore. Il campo magnetico penetra nella superficie del superconduttore per uno spessore dell'ordine di grandezza di  $\lambda$  e decresce esponenzialmente per  $z \gg \lambda_L$ , in tabella (3.1) sono riportati alcuni valori di caratteristici di  $\lambda_L$  (tratta da [3]).

	$\lambda_L(\text{\AA})$
Al	160
Sn	340
Pb	370

Tabella 3.1: *Alcuni valori di  $\lambda_L$*

L'equazione (3.9) quindi descrive correttamente l'effetto Meissner, il campo magnetico penetra solo per pochi  $\text{\AA}$  nel superconduttore, perciò il campo all'interno di un superconduttore sufficientemente largo è effettivamente nullo.

Sperimentalmente si trova un andamento crescente di  $\lambda$  al crescere della temperatura del tipo

$$\frac{\lambda_L(T)}{\lambda_L(0)} = \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^4 \right)^{-1/2}$$

e siccome l'unica variabile nella (3.11) è  $n_s$ , si deduce che

$$\frac{n_s(T)}{n_s(0)} = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^4 \quad (3.12)$$

Un altro caso interessante da studiare è quello in cui si ha una lastra superconduttrice di spessore  $2L$  immersa in un campo esterno  $B_0\hat{x}$  parallelo alla superficie della lastra. La soluzione stavolta è data da

$$B(z) = B_0 \frac{\cosh(z/\lambda_L)}{\sinh(L/\lambda_L)} \quad (3.13)$$

Anche in questo caso nel limite  $L \gg \lambda$ , cioè di una lastra abbastanza spessa, il materiale esibisce effetto Meissner, infatti facendo una media di  $B(z)$  nel campione si trova

$$\bar{B} = \frac{B_0\lambda_L}{L} \tanh\left(\frac{L}{\lambda_L}\right)$$

e nel limite citato sopra diventa

$$\bar{B} \simeq \frac{B_0\lambda_L}{L}$$

che è una quantità molto piccola rispetto alle dimensioni del materiale.

### 3.3 Conservazione e quantizzazione del flusso

Dalle equazioni di London è possibile ricavare una importante legge di conservazione, e grazie alla quantizzazione di Bohr-Sommerfeld si intuisce che questa quantità conservata è anche quantizzata.

Si consideri l'equazione (3.7) linearizzata

$$-\frac{e\mathbf{E}}{m} = \frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t} = -\frac{1}{n_s e} \frac{\partial\mathbf{j}}{\partial t} \quad (3.14)$$

Considerando una superficie  $S$  limitata da una curva  $C$  che giace interamente all'interno del superconduttore possiamo integrare l'equazione di Maxwell (1.3), utilizzando il teorema di Stokes si ottiene

$$\int d\mathbf{S} \cdot \frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t} = -c \int d\mathbf{S} \cdot \nabla \times \mathbf{E} = -c \oint_C d\mathbf{l} \cdot \mathbf{E} \quad (3.15)$$

utilizzando quest'ultima relazione, e grazie al fatto che vale la (3.14) essendo  $C$  contenuta interamente nel superconduttore, è possibile scrivere la legge di conservazione

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \int d\mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \frac{mc}{n_s e^2} \oint_C d\mathbf{l} \cdot \mathbf{j} \right) = 0 \quad (3.16)$$

Si definisce il flusso come

$$\Phi = \int d\mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \frac{mc}{n_s e^2} \oint_C d\mathbf{l} \cdot \mathbf{j} \quad (3.17)$$

e dalla (3.16) si vede che questa quantità resta costante nel tempo.

Il flusso  $\Phi$  può essere scritto nella seguente forma che ricorda la quantizzazione di Bohr-Sommerfeld

$$\Phi = -\frac{c}{e} \oint_C d\mathbf{l} \cdot \mathbf{p} \quad (3.18)$$

dove  $\mathbf{p} = m\mathbf{v} - e\mathbf{A}/c$  è il momento canonico di una particella carica in un campo magnetico, grazie a questo London intuì che  $\Phi$  è una grandezza quantizzata.

### 3.4 Equazione generalizzata di Pippard

La teoria di London prevede che la lunghezza di penetrazione in (3.11) dipenda da alcune costanti universali e da  $n_s$ . Pippard volle testare queste previsioni studiando le proprietà di superconduttività della lega  $Sn - In$ ; come risultato ottenne che per concentrazioni di impurità di  $In$  di circa il 3%, le proprietà termodinamiche come  $H_c$  e  $T_c$  restano pressochè inalterate, mentre  $\lambda_L$  cresce di un fattore  $\simeq 2 - 3$ .

Questo comportamento non può essere spiegato dalla teoria di London perché incrementando  $\lambda_L$  si avrebbe una diminuzione di  $n_s$ , che causerebbe una modifica dell'energia libera del sistema e delle altre proprietà termodinamiche (comprese  $H_c$  e  $T_c$ ).

Inoltre, scegliendo un particolare gauge, detto gauge di London, per il potenziale vettore

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (3.19)$$

$$\mathbf{A} \cdot \hat{n} = 0 \quad \text{sul bordo} \quad (3.20)$$

è possibile riscrivere l'equazione (3.8) come

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) - \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \quad (3.21)$$

da cui si vede come secondo la teoria di London  $\mathbf{j}(\mathbf{x})$  è proporzionale ad  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  nello stesso punto  $\mathbf{x}$ .

Pippard introdusse due nuove lunghezze,  $r_0$  e  $\xi_0$ , collegate tra loro tramite la relazione

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l}. \quad (3.22)$$

Alcuni valori per  $\xi_0$  sono riportati in tabella (tratta da [3]).

	$\xi(\text{\AA})$
Al	16000
Sn	2300
Pb	830

Tabella 3.2: *Alcuni valori di  $\xi_0$*

Per leghe fortemente drogate,  $r_0 \simeq l$ , dove  $l$  è il libero cammino medio degli elettroni nel metallo; per i metalli puri  $r_0$  tende alla lunghezza  $\xi_0$ , detta *lunghezza di coerenza di Pippard*.

Per tenere conto del comportamento di  $\lambda_L$ , Pippard propose generalizzazione non locale della (3.21) in cui  $\mathbf{j}(\mathbf{x})$  è dato da una media spaziale di  $\mathbf{A}$  calcolata in un intorno di  $\mathbf{x}$  delle dimensioni date all'incirca da  $r_0$ . L'espressione che egli assunse per  $\mathbf{j}(\mathbf{x})$  è

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -\frac{3}{4\pi} \frac{n_s e^2}{mc \xi_0} \int d^3 x' \frac{\mathbf{X}[\mathbf{X} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}')] }{X^4} e^{-X/r_0} \quad (3.23)$$

dove  $\mathbf{X} = \mathbf{x} - \mathbf{x}'$ .

Un'applicazione dell'equazione (3.23) per cercare di capire come questa possa correggere i difetti della teoria di London è la seguente.

Si consideri un piano, ad esempio il piano  $xy$ , percorso da una corrente  $j_0 \delta(z) \hat{y}$ , ed un superconduttore che circonda questo piano; la corrente è sorgente di un campo magnetico che a sua volta indurrà una 'supercorrente'  $\mathbf{j}(\mathbf{x})$  nel superconduttore, perciò dall'equazione di Maxwell (1.4) si ha

$$\nabla \times \mathbf{B} = \nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \frac{4\pi}{c} (j_0 \delta(z) \hat{y} + \mathbf{j}(\mathbf{x})) \quad (3.24)$$

A questo punto è utile espandere in trasformata di Fourier  $\mathbf{j}$  ed  $\mathbf{A}$

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{j}(\mathbf{q}) \quad (3.25)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{A}(\mathbf{q}) \quad (3.26)$$

La trasformata di Fourier della (3.23), utilizzando il fatto che la gauge di London implica che  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}) = 0$ , prende la seguente forma:

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}) = -\frac{c}{4\pi} K(q) \mathbf{A}(\mathbf{q}) \quad (3.27)$$

dove  $K(q)$  è detto *kernel di Pippard* ed è dato da

$$K(q) = \frac{6\pi n_s e^2}{mc^2 \xi_0 q} \left[ \frac{\arctan(qr_0)}{(qr_0)^2} (1 + (qr_0)^2) - \frac{1}{qr_0} \right] \quad (3.28)$$

Per ricavare un'espressione per  $\mathbf{A}(\mathbf{q})$  si procede calcolando la trasformata di Fourier della (3.24), che è data da

$$-\mathbf{q} \times \mathbf{q} \times \mathbf{A}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{c} [(2\pi)^2 j_0 \hat{y} \delta(q_x) \delta(q_y) + \mathbf{j}(\mathbf{q})] \quad (3.29)$$

Utilizzando l'identità  $-\mathbf{q} \times \mathbf{q} \times \mathbf{A}(\mathbf{q}) = q^2 \mathbf{A}(\mathbf{q}) - \mathbf{q}[\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q})] = q^2 \mathbf{A}(\mathbf{q})$ , e combinando le equazioni (3.29) e (3.27) si ottiene

$$\mathbf{A}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi (2\pi)^2 j_0 \hat{y} \delta(q_x) \delta(q_y)}{c (q^2 + K(q))} \quad (3.30)$$

Le corrispondenti quantità spaziali, facendo uso delle (3.25) e (3.26), sono date da

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = A(z) \hat{y} = \frac{4\pi}{c} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{j_0 e^{iqz} \hat{y}}{q^2 + K(q)} \quad (3.31)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}) = B(z) \hat{x} = -\frac{4\pi}{c} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} \frac{j_0 i q e^{iqz} \hat{x}}{q^2 + K(q)} \quad (3.32)$$

Pippard propose una generalizzazione della lunghezza di penetrazione

$$\lambda = \int_0^{\infty} dq \frac{B(z)}{B(0)} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq \frac{1}{q^2 + K(q)} \quad (3.33)$$

nell'ultimo passaggio si è utilizzata la (3.32) e, dato che (3.32) converge solo per  $|z| \neq 0$ , la legge di Ampère per esprimere il campo magnetico in  $z = 0$ :  $B(0) = 2j_0\pi/c$

Riscrivendo la (3.33) in forma adimensionale

$$1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dt \left[ t^2 + \frac{\lambda^3}{\lambda_L^2 \xi_0} \frac{1}{t} F(tr_0/\lambda) \right]^{-1} \quad (3.34)$$

con  $F(x) = 3/2[(x^{-2} + 1) \arctan(x) - x^{-1}]$ , è possibile studiare l'andamento della lunghezza di penetrazione.

Infatti se  $\lambda \gg r_0$ , dalla (3.34) si ottiene

$$\lambda = \lambda_L \left( \frac{l + \xi_0}{l} \right)^{1/2} \quad (3.35)$$

mentre se  $\lambda \ll r_0$

$$\lambda = \frac{8}{9} \left( \frac{\xi_0 \sqrt{3}}{2\pi} \right)^{1/3} \lambda_L^{2/3} \quad (3.36)$$

Dalla (3.35) si nota che le lunghezze di penetrazione di London e di Pippard sono proporzionali;  $\lambda$  è il range entro cui varia il potenziale vettore, e dato che in questo caso è molto più piccolo rispetto al range  $r_0$  entro cui si calcola l'integrale (3.23), è possibile portare  $\mathbf{A}$  fuori dal segno di integrale, quello che si ottiene dopo alcuni passaggi è un'equazione simile a quella di London:

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -\frac{n_s e^2 l}{mc(l + \xi_0)} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \quad r_0 \ll \lambda \quad (3.37)$$

infatti in questo caso il materiale viene chiamato *superconduttore di London*

Se  $\xi_0 \ll l$  allora la (3.37) si riduce esattamente all'equazione di London, in questo caso  $r_0 \simeq \xi_0$  e il materiale è detto superconduttore di London *puro*. Molti superconduttori violano questa condizione, infatti i superconduttori di London in genere sono leghe fortemente drogate, in cui  $l \ll \xi_0$  e quindi  $r_0 \simeq l$ .

Nel caso in cui  $\lambda \ll r_0$  il materiale viene detto *superconduttore di Pippard*; l'espressione (3.36) riscritta nella seguente forma

$$\frac{\lambda}{\lambda_L} = \frac{8}{9} \left[ \frac{\sqrt{3}\xi_0}{2\pi\lambda_L} \right]^{1/3} \quad (3.38)$$

chiarisce la discrepanza di un fattore  $\simeq 2-3$  tra  $\lambda_L$  previsto da London ed il valore misurato (vedere i valori riportati nelle tabelle (3.1) e (3.2)).

Nella trattazione precedente le lunghezze di penetrazione  $\lambda$  e  $\lambda_L$  sono da considerarsi dipendenti dalla temperatura, con la stessa dipendenza trovata empiricamente e riportata nell'equazione (3.12); nelle equazioni (3.35) e (3.36) sia  $\lambda$  che  $\lambda_L$  sono riferite a  $T = 0$  K.

# Capitolo 4

## Teoria di Ginzburg-Landau

La teoria di Ginzburg-Landau è stata sviluppata sulla base della teoria delle transizioni del secondo ordine sviluppata da Landau, che prevede che una tale transizione di fase sia caratterizzata da un parametro d'ordine che è zero per  $T \geq T_c$ , ed è diverso da zero nel caso contrario. In questo capitolo si seguirà la trattazione svolta nelle referenze [2] e [3].

Per la superconduttività Ginzburg e Landau postularono l'esistenza di un parametro d'ordine complesso  $\psi$  che incrementa il proprio valore in modulo  $|\psi|$  all'aumentare di  $T_c - T > 0$ . Per temperature vicine a  $T_c$  si assume che la densità di energia libera in assenza di campi magnetici esterni  $F_{s0}$ , sia esprimibile in termini di  $\psi$ , tramite uno sviluppo di Taylor che dipende solo dal modulo di  $\psi$  poiché  $F_{s0}$  deve essere reale e nel quale vengono presi solo i termini pari, in quanto quelli dispari rendono  $F_{s0}$  non limitata dal basso, che corrisponderebbe ad una situazione non fisica. Quindi la densità di energia libera avrà la forma:

$$F_{s0} = F_{n0} + a(T)|\psi|^2 + \frac{1}{2}b(T)|\psi|^4 + \dots \quad (4.1)$$

dove  $F_{n0}$  è la densità di energia libera nello stato normale con campo magnetico esterno nullo,  $a(T)$  e  $b(T)$  sono parametri fenomenologici reali dipendenti in maniera sufficientemente regolare dalla temperatura. Dalla (4.1) si vede che  $b(T) > 0$  altrimenti  $F_{s0}$  non ha minimo. Se si grafica la differenza  $f(\psi) = F_{s0} - F_{n0}$  in funzione di  $\psi$ , si vede che ci sono diverse possibili curve a seconda del segno di  $a(T)$ :

- se  $a(T) > 0$ ,  $f$  ha minimo in  $\psi = 0$ .
- se  $a(T) < 0$ ,  $f$  ha minimo in  $|\psi|^2 = -a(T)/b(T)$ ;

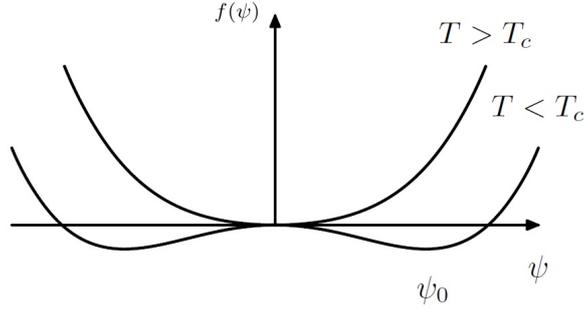


Figura 4.1: *Densità di energia libera come funzione del parametro d'ordine*

Per quanto detto precedentemente il primo caso rappresenta lo stato normale, quindi  $T > T_c$ , mentre il secondo caso rappresenta lo stato di superconduttore in cui  $T < T_c$ . Quindi  $a$  decresce man mano che  $T$  diminuisce, cambia segno al di sotto di  $T_c$  e per continuità  $a(T_c) = 0$ , perciò si assume che abbia la forma:

$$a(T) = (T - T_c)a' \quad a' > 0 \quad (4.2)$$

## 4.1 Sistemi non omogenei

La teoria completa di G-L prevede anche la possibilità che il parametro d'ordine abbia una dipendenza spaziale quindi  $\psi = \psi(\mathbf{x})$ . Ginzburg e Landau aggiunsero all'equazione precedente dell'energia libera un termine che dipende dal gradiente di  $\psi$ , quindi la (4.1) diventa:

$$F_{s0} = F_{n0} + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\nabla\psi(\mathbf{x})|^2 + a(T)|\psi(\mathbf{x})|^2 + \frac{1}{2}b(T)|\psi(\mathbf{x})|^4 \quad (4.3)$$

I parametri  $a(T)$  e  $b(T)$  sono gli stessi visti in precedenza,  $m^*$  gioca il ruolo di massa efficace per un sistema rappresentato dalla funzione d'onda  $\psi(\mathbf{r})$ . Procedendo a minimizzare l'energia libera totale

$$\int \left( F_{n0} + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\nabla\psi(\mathbf{x})|^2 + a(T)|\psi(\mathbf{x})|^2 + \frac{1}{2}b(T)|\psi(\mathbf{x})|^4 \right) d^3x \quad (4.4)$$

tramite una variazione infinitesima del parametro d'ordine

$$\psi(\mathbf{x}) \rightarrow \psi(\mathbf{x}) + \delta\psi(\mathbf{x}) \quad (4.5)$$

si trova che  $\psi()$  deve soddisfare l'equazione :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2\psi(\mathbf{x}) + (a + b|\psi(\mathbf{x})|^2)\psi(\mathbf{x}) = 0 \quad (4.6)$$

Questa equazione ricorda l'equazione di Schroedinger ma con la differenza che la (4.6) è non lineare.

La (4.6) è utile per indagare le proprietà della superficie tra metallo e superconduttore. Supponiamo che la superficie giaccia nel piano  $xy$  e che il metallo normale si trovi nella regione  $x < 0$  mentre il superconduttore nella regione  $x > 0$ . Per  $x < 0$  allora si ha che il parametro d'ordine si annulla. L'equazione da risolvere (per  $x > 0$ ) sarà:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + a(T)\psi(x) + b(T)\psi^3(x) = 0 \quad (4.7)$$

La soluzione è

$$\psi(x) = \psi_0 \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi(T)}\right) \quad (4.8)$$

in cui

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{|a|}{b}} \quad (4.9)$$

indica il valore del parametro d'ordine per  $x \rightarrow \infty$ , lontano dalla superficie, mentre  $\xi(T)$  detta lunghezza di coerenza di Ginzburg-Landau è definita da

$$\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*|a(T)|}\right)^{1/2} = \frac{\hbar}{[2m^*(T_c - T)a']^{1/2}}. \quad (4.10)$$

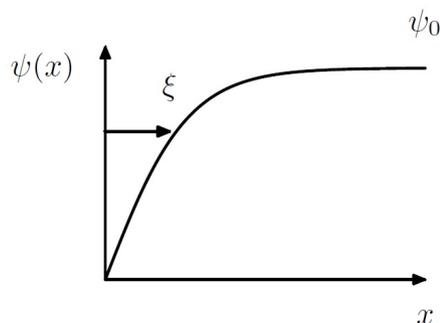


Figura 4.2: In figura è mostrato il significato di  $\xi$  nel grafico del parametro d'ordine in funzione della distanza dalla superficie.

Questa quantità fornisce un'idea della distanza dalla superficie alla quale  $\psi(x) \simeq \psi_0$ , inoltre le variazioni spaziali rilevanti di  $\psi$  sono concentrate in una regione di ampiezza  $|x| \simeq \xi$ .

## 4.2 Teoria G-L per sistemi in campo magnetico

In presenza di supercorrenti di particelle cariche è necessario includere le interazioni tra supercorrente ed eventuali campi magnetici. Per tenere conto di ciò si devono includere gli effetti di questi campi nell'energia libera, tramite la sostituzione :

$$-i\hbar\nabla \rightarrow -i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c}\mathbf{A}$$

dove  $e^*$  è un qualche multiplo della carica elementare e  $\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{x}) = \mathbf{B}(\mathbf{x})$  .

Si ottiene quindi la densità di energia libera di un superconduttore in un campo magnetico:

$$F_s = F_{n0} + \frac{1}{2m^*} \left| \left( -i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c}\mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + a|\psi|^2 + \frac{1}{2}b|\psi|^4 + \frac{B^2(\mathbf{x})}{8\pi} \quad (4.11)$$

dove l'ultimo termine rappresenta la densità di energia del campo magnetico. Integrando la (4.11) sul volume del superconduttore si ottiene l'energia libera totale, tuttavia si preferisce considerare l'energia libera di Gibbs data da

$$\int d^3x \left( F_s - \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}}{4\pi} \right). \quad (4.12)$$

La condizione di equilibrio termodinamico si verifica quando la (4.12) è stazionaria rispetto ad una variazione arbitraria di  $\psi$  e del potenziale vettore (considerando il vincolo  $\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{x}) = \mathbf{B}(\mathbf{x})$ , perciò da un calcolo variazionale seguono le seguenti equazioni:

$$\frac{1}{2m^*} \left( -i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c}\mathbf{A} \right)^2 \psi + a\psi + b|\psi|^2\psi = 0 \quad (4.13)$$

$$\mathbf{j} = -\frac{e^*\hbar}{2m^*i}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{(e^*)^2}{m^*c}|\psi|^2\mathbf{A} \quad (4.14)$$

dove la (4.14) rappresenta la supercorrente dovuta al campo  $\mathbf{B}$ .

Si considera ora un parametro d'ordine che è essenzialmente uniforme  $\psi \simeq \psi_0$  e si utilizza come particolare normalizzazione  $|\psi|^2 = n_s^* = n_s/2$ , con  $n_s$  che assume lo stesso significato della sezione precedente, l'equazione per la supercorrente diventa

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -\frac{(e^*)^2}{m^*c}|\psi|^2\mathbf{A}(\mathbf{x}) \quad (4.15)$$

che ha la stessa forma dell'equazione di London (3.21), da cui segue la profondità di penetrazione del campo magnetico nel mezzo

$$\lambda(T) = \left( \frac{m^*c^2}{4\pi n_s^*(T)(e^*)^2} \right)^{1/2} \quad (4.16)$$

### 4.3 Quantizzazione del flusso

L'intuizione di London sulla quantizzazione del flusso può essere spiegata dalla teoria di G-L come segue.

Si considera il parametro d'ordine scritto nella forma

$$\psi = |\psi|e^{i\varphi} \quad \varphi \in \mathbb{R} \quad (4.17)$$

sostituendo in (4.14) si ottiene

$$\mathbf{A} + \frac{m^*c}{(e^*|\psi|)^2}\mathbf{j} = -\frac{\hbar c}{e^*}\nabla\varphi \quad (4.18)$$

Integrando lungo un percorso  $C$  contenuto interamente nel superconduttore

$$\oint_C d\mathbf{l} \cdot \mathbf{A} + \frac{m^*c}{(e^*)^2} \oint_C \frac{d\mathbf{l} \cdot \mathbf{A}}{|\psi|^2} = -\frac{\hbar c}{e^*} \oint_C d\mathbf{l} \cdot \nabla\varphi \quad (4.19)$$

da cui

$$\int d\mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \frac{m^*c}{(e^*)^2} \oint_C \frac{d\mathbf{l} \cdot \mathbf{A}}{|\psi|^2} = \pm n \frac{\hbar c}{e^*} \quad (4.20)$$

In quest'ultimo passaggio si è utilizzato il teorema di Stokes per riscrivere il primo membro del lato sinistro, per quanto riguarda il lato destro se  $\psi$  è una funzione monodroma l'integrale deve essere necessariamente un multiplo intero di  $2\pi$ .

La quantizzazione del flusso è particolarmente interessante poiché si tratta di un aspetto quantistico che si osserva a livello macroscopico, inoltre la verifica di questo fenomeno fu il primo modo che si utilizzò per misurare il valore della costante di Planck  $h$  con un certo grado di precisione.

## 4.4 Energia di superficie

Si introduce il parametro di Ginzburg-Landau

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)}$$

il cui significato è chiarito dallo studio dell'energia associata alla superficie di separazione tra metallo e superconduttore.

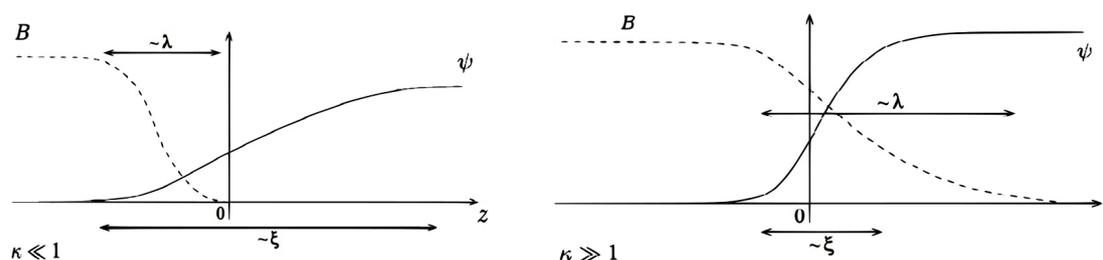


Figura 4.3: Regione di superficie tra materiale nello stato normale e superconduttore nei casi in cui  $\kappa \ll 1$  e  $\kappa \gg 1$

Si consideri un problema unidimensionale in cui sono presenti un campo magnetico  $\mathbf{B}(z) = B(z)\hat{x}$  ed un potenziale vettore  $\mathbf{A}(z) = A(z)\hat{y}$ . Con una appropriata trasformazione di gauge possiamo scegliere  $\psi$  reale, allora l'equazione (4.13) diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\psi'' - |a|\psi + b\psi^3 + (e^*)^2 \frac{A\psi}{2m^*c} = 0. \quad (4.21)$$

mentre la (4.14), utilizzando l'equazione di Maxwell (1.4) e trascurando la derivata del campo elettrico, sarà

$$-\frac{4\pi}{c}B' = \frac{(e^*)^2\psi^2 A}{m^*c} \quad (4.22)$$

dove gli apici primati indicano la derivazione rispetto a  $z$ ; le condizioni al contorno sono date da

$$\text{per } z \rightarrow -\infty : \begin{cases} \psi = 0 \\ B = H_c \end{cases}, \text{ per } z \rightarrow \infty : \begin{cases} \psi = \psi_0 \\ B = 0 \end{cases} \quad (4.23)$$

Moltiplicando l'equazione (4.21) per  $\psi^*$ , un'integrazione per parti su  $z$  fornisce

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \left\{ a|\psi|^2 + b|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( -i\hbar\nabla + \frac{e^*\mathbf{A}}{c} \right) \psi \right|^2 \right\} = 0 \quad (4.24)$$

Per definizione, l'energia di superficie  $\sigma_{ns}$  è la differenza tra l'energia libera di Gibbs del campione per unità di area e l'energia libera che esso avrebbe se fosse uniformemente nello stato normale o di superconduttore; perciò da questa definizione si ha

$$\begin{aligned} \sigma_{ns} &= \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ G(z) - G_{n0} + \frac{H_c^2}{8\pi} \right] = \int_{-\infty}^{\infty} dz [G(z) - G_{s0}] = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ F(z) - \frac{B(z)H_c}{4\pi} - F_{n0} + \frac{H_c}{8\pi} \right] = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ a(T)|\psi|^2 + \frac{1}{2}b(T)|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( -i\hbar\nabla + \frac{e^*\mathbf{A}}{c} \right) \psi \right|^2 + \frac{(H_c - B(z))^2}{8\pi} \right] \end{aligned}$$

e ricordando la (4.24) si ottiene

$$\sigma_{ns} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ -\frac{1}{2}b(T)|\psi|^4 + \frac{(H_c - B(z))^2}{8\pi} \right]. \quad (4.25)$$

A questo punto si introduce la lunghezza  $\delta$  che caratterizza l'energia di superficie, definita da

$$\delta = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ -\left| \frac{\psi}{\psi_0} \right|^4 + \left( 1 - \frac{B}{H_c} \right)^2 \right] \quad (4.26)$$

e si scrive la (4.25) come  $\sigma_{ns} = \frac{H_c^2}{8\pi} \delta$ .

L'energia di superficie è importante perché permette di caratterizzare il comportamento dei superconduttori immersi in un campo magnetico, e in base al suo segno classifica i materiali come superconduttori di tipo *I* o *II*. Infatti risolvendo le equazioni (4.21) e (4.22) in alcuni casi limite si ottengono i seguenti valori per  $\delta$ :

$$\delta = \begin{cases} \frac{4\sqrt{2}}{3}\xi & \text{se } \kappa \ll 1 \\ 0 & \text{se } \kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{8}{3}(\sqrt{2}-1)\lambda & \text{se } \kappa \gg 1 \end{cases} \quad (4.27)$$

Nei superconduttori del primo tipo vale  $\xi \gg \lambda$ , infatti come si evince dalla figura (4.3) di sinistra il campo magnetico penetra in uno spessore  $\lambda$  molto piccolo

rispetto alle dimensioni del materiale, mentre  $\xi$  è molto grande, quindi il parametro d'ordine  $\psi$  raggiunge lentamente il valore che assume in profondità nella regione superconduttrice. Ci sarà quindi una regione di spessore  $\xi - \lambda > 0$  in cui il primo termine nella definizione della  $\delta$  è molto piccolo, mentre il secondo termine (siccome il campo  $B$  penetra “poco” nel materiale) sarà grande, questo porta alla conclusione che in questo caso  $\sigma_{ns} > 0$  in accordo con i risultati appena trovati. Per questo motivo il campione tende ad essere spazialmente omogeneo e minimizzare la regione di interfaccia tra i due stati; inoltre in questo caso il materiale esibisce effetto Meissner completo per  $H < H_c$ .

Nei superconduttori del secondo tipo invece la situazione è opposta, perciò  $\sigma_{ns} < 0$ , e il sistema tenderà a massimizzare l'area di interfaccia. In questo caso il flusso magnetico per  $H > H_{c1}$  penetra nel campione in linee quantizzate, e il materiale è detto essere in uno stato misto. Si dimostra che questo stato persiste fino a giungere ad un valore del campo esterno dato da  $H_{c2} = \sqrt{2}\kappa H_c$  al di sopra del quale la superconduttività viene distrutta [4].

Per quanto appena detto e considerando i valori di  $\delta$  nella (4.27), si ottengono i seguenti criteri per classificare i due tipi di superconduttori:

$$\textit{Tipo I} : \quad k < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \xi(T) > \sqrt{2}\lambda(T) \quad \sigma_{ns} > 0$$

$$\textit{Tipo II} : \quad k > \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \xi(T) < \sqrt{2}\lambda(T) \quad \sigma_{ns} < 0$$

# Conclusione

In questa tesi si sono studiate le relazioni fenomenologiche che descrivono quantitativamente le principali proprietà dei superconduttori.

Si è partiti dalla teoria dei fratelli London che (nonostante sia la teoria più semplice che descrive i superconduttori) permette di descrivere aspetti fondamentali della superconduttività come l'effetto Meissner, effetto che un materiale deve necessariamente esibire affinché sia etichettato come superconduttore, e come la conservazione e quantizzazione del flusso, proprietà molto interessante e anche importante da un punto di vista sperimentale per la determinazione del valore di  $h$ .

In seguito sono state esposte, tramite la generalizzazione proposta da Pippard che introduce nuove lunghezze caratteristiche, le correzioni ad alcune previsioni del modello di London discordanti con i dati sperimentali, riguardanti la lunghezza di penetrazione del campo magnetico, che per alcune tipologie di leghe superconduttrici sono maggiori di un fattore di circa 2 – 3 rispetto alle previsioni fatte da London.

Dopo aver ricavato le relazioni termodinamiche, in particolare le energie libere di Helmholtz e Gibbs  $F$  e  $G$ , si è potuta descrivere la teoria di Ginzburg-Landau che utilizza  $F$  come strumento fondamentale per descrivere le transizioni di fase di un materiale da stato normale a stato di superconduttore, espandendola nelle vicinanze della temperatura critica, come somma di potenze del parametro d'ordine  $\psi$ . Da questa teoria emergono due lunghezze caratteristiche: una è la lunghezza di penetrazione  $\lambda$ , che compariva già nel modello di London, l'altra  $\xi$  fornisce informazioni sull'andamento spaziale del parametro d'ordine. Queste due lunghezze insieme, nello studio dell'energia di superficie tra stato normale e superconduttore, permettono di classificare e descrivere i due diversi tipi di superconduttori I e II.

# Appendice A

## Variazione infinitesima del parametro d'ordine $\psi$

Per ottenere le equazioni di Ginzburg-Landau bisogna trovare il minimo dell'energia libera di Gibbs attraverso una variazione infinitesima del parametro d'ordine  $\psi(\mathbf{x}) \rightarrow \psi(\mathbf{x}) + \delta\psi(\mathbf{x})$  e del potenziale vettore  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \delta\mathbf{A}$ .

Siccome in  $F_s$  compaiono potenze di  $|\psi(\mathbf{x})|^2 = \psi(\mathbf{x})\psi^*(\mathbf{x})$ , bisogna eseguire la variazione sia  $\psi$  che su  $\psi^*$ , ma essendo l'uno il complesso coniugato dell'altro è possibile eseguire la variazione solo su uno di essi ottenendo lo stesso risultato finale che si otterrebbe variandoli entrambi.

Si minimizza l'energia libera di Gibbs totale  $G_{sT} = \int d^3x G_s$  nel caso più generale, cioè considerando un sistema non omogeneo in un campo magnetico, che si ottiene dalla (4.11) ricordando la definizione di densità di energia libera di Gibbs data dalla (2.5).

Per definizione si ha

$$\delta G_{sT} = G_{sT}(\psi + \delta\psi, \psi^* + \delta\psi^*, \mathbf{A} + \delta\mathbf{A}) - G_{sT}(\psi, \psi^*, \mathbf{A}) \quad (\text{A.1})$$

che bisogna minimizzare, e quindi porre uguale a zero.

Eseguendo la variazione su  $\psi^*$  e su  $\mathbf{A}$  si ottiene

$$\begin{aligned} \delta G_{sT} = \int d^3x & \left\{ F_{n0} + a\psi(\psi^* + \delta\psi^*) + \frac{b}{2}\psi^2(\psi^* + \delta\psi^*)^2 \right. \\ & + \frac{1}{2m^*} \left[ \left( -i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c}(\mathbf{A} + \delta\mathbf{A}) \right) \psi \right] \cdot \left[ \left( i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c}(\mathbf{A} + \delta\mathbf{A}) \right) (\psi^* + \delta\psi^*) \right] \\ & \left. + \frac{1}{8\pi} [(\nabla \times \mathbf{A})^2 + (\nabla \times \delta\mathbf{A})^2 + 2(\nabla \times \mathbf{A}) \cdot (\nabla \times \delta\mathbf{A})] \right\} - G_{sT}(\psi, \psi^*, \mathbf{A}) \end{aligned}$$

Il termine nella riga centrale all'interno dell'integrale dopo vari passaggi diventa

$$\frac{1}{2m^*} \left\{ \left| \left( -i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c} \right) \psi \right|^2 - \frac{i\hbar e^*}{c} \delta\mathbf{A} \cdot \left[ \psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* + 2 \frac{ie^*}{\hbar c} \mathbf{A} |\psi|^2 \right] + \left( -i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \left( i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \delta\psi^* \right\} \quad (\text{A.2})$$

A questo punto si scompone parte dell'ultimo termine della precedente relazione

$$\int d^3x \left( -i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi (i\hbar\nabla) \delta\psi^* = \oint i\hbar \left( -i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \cdot \hat{n} d^2x \delta\psi^* + \int d^3x \left[ (-i\hbar\nabla) \left( -i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right] \delta\psi^*$$

è possibile anche scomporre il termine contenente la variazione del potenziale vettore nell'espressione di  $\delta G_{sT}$

$$\int d^3x (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot (\nabla \times \delta\mathbf{A}) = \oint (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot \hat{n} d^2x \delta\mathbf{A} + \int d^3x \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot \delta\mathbf{A}$$

dove con  $\hat{n}$  si indica il versore normale alla superficie del volume di integrazione.

Gli integrali di superficie si annullano se  $\mathbf{A}$  e  $\psi$  soddisfano le condizioni al contorno date da

$$\left( -i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \cdot \hat{n} = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$(\nabla \times \mathbf{A}) \cdot \hat{n} = 0 \quad (\text{A.4})$$

Quello che si ottiene infine è:

$$\delta G_{sT} = \int d^3x \left\{ \frac{1}{2m^*} \left( -i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi + a\psi + b|\psi|^2\psi \right\} \delta\psi^* + \quad (\text{A.5})$$

$$\int d^3x \left\{ -i\hbar \frac{e^*}{2m^*c} \left( \psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* + \frac{2ie^*}{\hbar c} \mathbf{A} |\psi|^2 \right) + \frac{1}{4\pi} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) \right\} = 0 \quad (\text{A.6})$$

Da cui seguono le (4.13) e (4.14).

# Bibliografia

- [1] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Physical Review* **108(5)**, (1957)
- [2] James F. Annett, *Superconductivity, Superfluids and Condensates*, (Oxford University Press, 2004)
- [3] Alexander L. Fetter, John Dirk Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle system*, (Dover Publications)
- [4] C. Timm, *Theory of Superconductivity*, Lecture Notes, Dresden (2001)