

UNIVERSITÀ CATTOLICA DEL SACRO CUORE

SEDE DI BRESCIA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

CORSO DI LAUREA IN FISICA E INFORMATICA PER LE
TELECOMUNICAZIONI



TESI DI LAUREA

CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE E SUSCETTIVITÀ
MAGNETICA DI MONOCRISTALLI SUPERCONDUTTORI DI
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Relatore:

Dott. Gabriele Ferrini

Correlatore:

Dott. Francesco Banfi

Laureando:

Marco Cesaretti

Matricola:

3103533

ANNO ACCADEMICO 2004-2005

Indice

Indice	I
Introduzione	1
Accenni storici e teorici dei superconduttori	3
1 Caratterizzazione strutturale	7
1.1 Descrizione del cristallo	7
1.1.1 Accenno al processo di crescita	8
1.2 Determinazione della fase cristallina	11
1.2.1 Introduzione: Legge di Bragg	11
1.2.2 θ - 2θ powder diffraction: principio di funzionamento	12
1.2.3 Misure e interpretazione	13
1.3 Determinazione del grado di omogeneità cristallina	15
1.3.1 Rocking curve: principio di funzionamento	15
1.3.2 Misure ed interpretazione	19
2 Caratterizzazione microstrutturale	23
2.1 SEM	23
2.1.1 Misure ed interpretazione	24
2.2 EDX	27
2.2.1 Misure ed interpretazione	28
3 Suscettività Magnetica AC	31
3.1 Cenni teorici	31
3.2 Principio di funzionamento dell'apparato sperimentale	35
3.3 Superconduttori di tipo II in campo magnetico	38

3.3.1	Misure ed interpretazione	41
Conclusioni		49
A	Tecniche di crescita dei <i>single crystals</i>	51
A.1	Forno a immagine (floating zone)	51
A.2	Forno verticale a tre zone	53
B	Principi di funzionamento del microscopio elettronico	54
Ringraziamenti		58

Introduzione

La superconduttività rappresenta uno degli ambiti di ricerca più longevi, avendo catalizzato l'interesse della comunità scientifica dal 1911, data della scoperta dei fenomeni superconduttivi ad opera di Onnes, ad oggi. La ricerca è tutt'ora in corso sia per quanto riguarda gli aspetti fondamentali, trovare leggi formali che spieghino la fenomenologia, sia per quanto riguarda i risvolti applicativi.

I superconduttori, se raffreddati al di sotto di una temperatura critica che varia da materiale a materiale, hanno la peculiarità di trasportare corrente elettrica senza resistenza, e quindi senza dissipazione di energia. Inoltre, nello stato superconduttivo, si verifica la completa espulsione del campo magnetico dall'interno del campione superconduttore (campo magnetico indotto dall'esterno) comportandosi quindi come un perfetto diamagnete. Fino al 1986 il superconduttore con temperatura critica più alta (~ 7 K) conosciuto era il piombo; in questa data fu scoperta una ceramica contenente ossidi di rame che entrava in stato superconduttivo alla temperatura di ~ 35 K. Iniziò così l'era dei superconduttori ceramici cresciuti artificialmente, che furono chiamati superconduttori di tipo II. Oggi la temperatura critica massima raggiunta è di 138 K.

Nonostante siano trascorsi due decenni da questa scoperta non è ancora stata trovata una teoria che descriva in maniera unitaria i vari fenomeni superconduttivi; si è però capito che il fenomeno della superconduzione avviene ad opera di piani reticolari del materiale composti, nella maggior parte dei casi noti, da rame e ossigeno.

Per ottenere dati sempre più precisi ed attendibili è necessario avere a disposizione campioni estremamente puri e monocristallini. Ciò è rilevante, da un lato, per poter scorrelare fenomeni spuri (legati ad impurezze del materiale) dai meccanismi effettivamente responsabili della superconduttività, dall'altro per poter applicare nuove tecniche sperimentali, quale la fotoemissione risolta in angolo

(ARPES), tecniche che richiedono materiali monocristallini. Per questo motivo, negli ultimi anni, sono state perfezionate le tecniche di crescita dei campioni.

In quest'ambito s'inserisce il presente lavoro di tesi, svolto in gran parte presso il Département de Physique de la Matière Condensée dell'Università di Ginevra. Ho analizzato dei campioni di $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) cresciuti utilizzando una tecnica estremamente precisa: la crescita a zona flottante. L'elaborato si divide in tre parti: nella prima parte verrà descritta la caratterizzazione strutturale a raggi X, effettuata per verificare la correttezza della fase cristallina e l'omogeneità dei cristalli presi in esame. Nella seconda parte verranno esposti i risultati della caratterizzazione microstrutturale effettuata sulla superficie dei campioni al fine d'ispezionare la topografia del campione nello spazio diretto e di ottenere una mappatura della composizione chimica dello stesso su scala microscopica. Lo strumento utilizzato è un microscopio elettronico abbinato ad uno spettrometro a dispersione di energia dei raggi X. L'ultima parte del lavoro mostra misure di suscettività magnetica fatte per verificare che i campioni siano superconduttori e determinarne la temperatura critica. A fine comparativo tutte le misure sono state effettuate sia su campioni cresciuti con la tecnica a zona flottante che su campioni cresciuti con tecnica convenzionale.

Accenni storici e teorici dei superconduttori

Nel 1908 gli studi sulle bassissime temperature condotte dal fisico olandese Heike Kammerlingh Onnes lo portarono a liquefare l'elio alla temperatura di 4K. Egli cominciò ad investigare le proprietà elettriche dei metalli a temperature molto basse e nel 1911 la superconduttività fu scoperta per la prima volta. Onnes fece passare una corrente attraverso un filo di mercurio purissimo misurando la resistenza al diminuire della temperatura, a 4.2 K la resistenza scomparve totalmente. "Il mercurio era passato in un nuovo stato che in base alle straordinarie proprietà elettriche può essere indicato come stato superconduttivo". Un'altra caratteristica di questo stato superconduttivo sbalordì gli studiosi del tempo: nel 1933 due fisici tedeschi, Karl Walther Meissner e Robert Ochsenfeld, scoprirono che i superconduttori, oltre ad essere perfetti conduttori di elettricità, sono anche dei perfetti materiali diamagnetici, capaci cioè di espellere il flusso magnetico che contengono quando vengono raffreddati al di sotto della propria temperatura di transizione. Questa espulsione del flusso magnetico è nota oggi come effetto Meissner. L'effetto Meissner avviene solo se il campo magnetico è relativamente piccolo. Se questo è troppo grande penetra nel superconduttore e il metallo perde il suo stato superconduttivo. Assieme all'assenza di resistenza, è stata proprio questa capacità di espellere il flusso magnetico a suscitare gli enormi interessi di ricerca nel campo della superconduttività. I modelli quantistici sviluppati negli anni trenta potevano spiegare la conduttività nei metalli normali, ma non lo stato superconduttivo. Nel 1957 gli scienziati cominciarono a svelare il mistero che avvolgeva il fenomeno superconduttivo. Tre fisici americani dell'Università dell'Illinois, John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer svilupparono un modello per la comprensione dei fenomeni fisici microscopici che accadono nello stato superconduttivo. Il modello

è basato su considerazioni di meccanica quantistica e l'idea di base prevede che in un superconduttore gli elettroni condensino in uno stato quantistico coerente. Secondo questo modello gli elettroni di conduzione si propagano senza incontrare resistenza e si muovono in coppie, le cosiddette coppie di Cooper. Nel 1972 i tre scienziati vinsero il premio Nobel per la Fisica e da allora la loro teoria microscopica della superconduttività è indicata come teoria BCS. Nel 1986 J. Georg Bednorz e K. Alex Muller nei laboratori IBM di Zurigo conducevano esperimenti su una particolare classe di ceramiche a base di ossido di rame, chiamate perovskiti. I due avevano sperimentato centinaia di differenti composti ossidi. Lavorando con ceramiche di lantanio, bario, rame e ossigeno essi trovarono evidenze di superconduttività a 35 K. Subito la comunità scientifica cominciò a lavorare con i nuovi materiali che si candidavano ad essere una nuova classe di superconduttori. Nel febbraio del 1987 fu individuata una ceramica perovskite in grado di supercondurre a 90 K. Questa scoperta fu molto importante in quanto da quel momento divenne possibile usare come mezzo refrigerante l'azoto liquido, che ha punto di ebollizione a 77 K ed è sostanza comunissima e facile da produrre. Viste le temperature in gioco si cominciò ad indicare questi materiali come superconduttori ad alta temperatura critica (HTcS - High Critical Temperature Superconductors). Attualmente gli studi scientifici si stanno concentrando maggiormente nel campo degli HTcS, proprio perché risulta più facile raffreddare i nuovi tipi di superconduttori. Nonostante non siano ancora stati trovati materiali che superconducano a temperatura ambiente, molte applicazioni sono già state realizzate con i superconduttori noti, sia per testarne le potenzialità, che per gli indubbi vantaggi che si ottengono nel loro impiego. Di seguito vengono riportate alcune tra le più importanti applicazioni che fino ad oggi sono state realizzate.

La principale applicazione è sicuramente quella della trasmissione di energia senza perdite. Grazie alla superconduttività, infatti, è possibile trasportare una enorme quantità di energia con dimensioni del mezzo trasportatore relativamente piccole. Un esempio di questa applicazione è stata realizzata recentemente dalla Pirelli. Questa nota società italiana ha iniziato nel luglio 2001 l'installazione dei primi cavi elettrici a superconduttore in una stazione della metropolitana di Detroit negli USA. I tre cavi, lunghi oltre 100 m, rimpiazzano ben nove cavi normali di rame e, una volta alimentati, porteranno 100 MW a 14000 utenti di Detroit. I cavi hanno una T_c di 93 K, sono avvolti su un tubo che trasporta azoto liquido a 77

K che ne assicura il raffreddamento, e sono isolati termicamente ed elettricamente dall'esterno con un opportuno rivestimento.

Il biomagnetismo è certamente un'altra area di interesse applicativo per i superconduttori. La medicina richiede sempre più tecniche non invasive per determinare lo stato di salute degli organi nel corpo umano; tra queste, ad esempio, la risonanza magnetica nucleare (NMR) è strettamente legata all'utilizzo di superconduttori. Il principio di funzionamento di questa tecnica si basa sul sottoporre il paziente ad un forte campo magnetico statico. Gli spin dei protoni all'interno dei tessuti tendono ad allinearsi alle linee di forza di tale campo magnetico (in modo parallelo o antiparallelo); poiché gli spin allineati in senso parallelo sono in numero superiore, i tessuti vengono a possedere una leggera magnetizzazione totale. Questo allineamento non è mai totale, ma piuttosto gli spin dei vari protoni incominciano a mostrare una precessione attorno alla direzione del campo magnetico. Questa precessione mostra una frequenza tipica che può essere rilevata ed elaborata in modo da ottenere immagini del tessuto osservato. La risoluzione di tali immagini aumenta all'aumentare dell'intensità e della stabilità del campo magnetico applicato; i superconduttori consentono di ottenere campi magnetici molto intensi con un dispendio di energia relativamente basso.

La levitazione magnetica è una delle grandi possibilità offerte dai superconduttori: i treni, ad esempio, possono essere fatti levitare su potenti magneti a superconduttore, riducendo così i problemi di attrito e raggiungendo velocità elevate con bassissimo dispendio di energia. In Giappone nel 1997 venne conclusa la realizzazione di un treno a levitazione magnetica che nel 1999 raggiunse una velocità superiore ai 500 Km/h. In un tunnel a bassa pressione, tuttavia, un treno a levitazione magnetica potrebbe senza problemi, e silenziosamente, raggiungere velocità di oltre 3000 Km/h e trasportare un passeggero da New York a Los Angeles in un'ora e un quarto, consumando meno di 4 litri di gasolio.

I superconduttori vengono già largamente impiegati negli acceleratori di particelle per incurvarne la traiettoria, sfruttando la forza che un campo magnetico esercita su di una particella carica (forza di Lorentz). Attualmente, magneti a superconduttore sono in funzione in varie parti del mondo: in particolare, l'Unione Europea ha stanziato diverse centinaia di milioni di euro per la costruzione, entro il 2007, del Large Hadron Collider presso il CERN di Ginevra, che risulterà il più potente al mondo, consentendo di accelerare particelle fino a 7 TeV.

Capitolo 1

Caratterizzazione strutturale

L'obiettivo della caratterizzazione strutturale è quello di verificare la correttezza della fase cristallina e l'omogeneità del cristallo $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ preso in esame. Per questi scopi verranno utilizzate due tecniche di diffrazione a raggi X.

1.1 Descrizione del cristallo

Il cristallo Bi 2212 preso in esame in fig.1.1 è composto dagli elementi Bismuto, Stronzio, Calcio, Rame, e Ossigeno. La cella unitaria, rappresentata in figura 1.1, ha una struttura ortorombica C [1] che si sviluppa lungo l'asse principale c . Le dimensioni della cella, misurate lungo gli assi cristallografici, sono $c = 29 \text{ \AA}$, $a = b = 5.5 \text{ \AA}$ [2]. In figura sono rappresentati i piani complanari agli assi a e b . I blocchi composti dai piani Sr-Ca-Cu-O sono intervallati da blocchi composti dai piani Bi-O. Il cristallo può essere ottenuto, oltre che per traslazione della cella unitaria riportata in fig. 1.1a, partendo dal blocco A-B-C e traslandolo di mezza cella lungo il piano di scorrimento Bi-O, indicato come blocco C in figura 1.1b. I piani Bi-O sono i piani di facile sfaldamento, cioè il cleaving del cristallo avviene preferibilmente lungo tali piani. Questo fatto è dovuto al debole legame chimico tra i piani Bi-O. Il trasporto di corrente elettrica, sia nello stato superconduttivo che in quello normale, avviene essenzialmente nei piani Cu-O.

Esistono altre fasi di questo composto a base bismuto: Bi2201 e Bi2223. Il numero di piani Cu-O all'interno di un blocco B (e blocchi omologhi ottenuti per traslazione) costituisce la differenza fondamentale tra le tre fasi cristalline. Il numero di piani Cu-O all'interno di un blocco B è pari all'indice dell'elemento Cu:

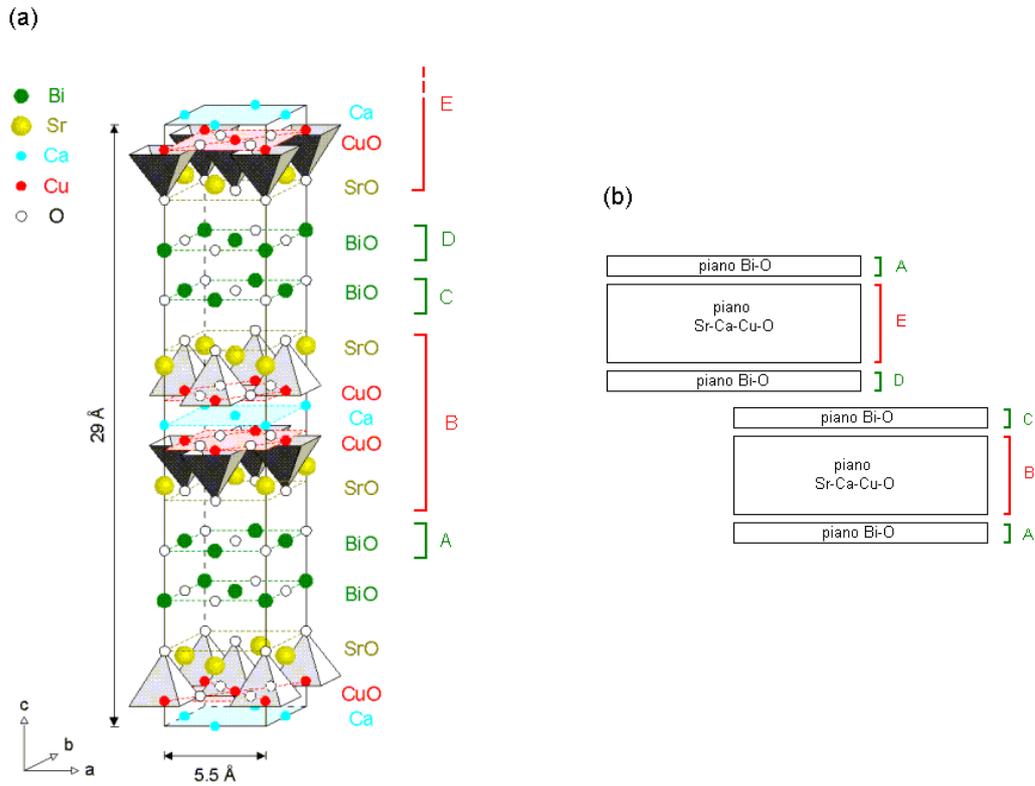


FIGURA 1.1: (a): cella fondamentale del cristallo Bi2212 con dimensioni, elementi chimici e direzione degli assi cristallografici a b c. (b) : piani con orientamento (a b) che compongono il cristallo [3]

un piano Cu-O nel caso del Bi2201, due piani Cu-O per il Bi2212 e tre piani Cu-O nel Bi2223. La temperatura critica, temperatura a cui avviene la transizione superconduttiva, aumenta all'aumentare del numero di piani Cu-O, si veda la tabella 1.1 [2] per una sintesi.

1.1.1 Accenno al processo di crescita

I cristalli sono ottenuti fondendo e facendo solidificare in un forno le polveri, mischiate in proporzioni stechiometriche opportune, contenenti gli elementi precursori. La termodinamica dell'interfaccia solido-liquido determina la buona riuscita o meno della crescita di un cristallo; la formazione del cristallo avviene infatti nella transizione dallo stato liquido allo stato solido. Condizione necessaria alla

n	fase	Formula chimica	T_c max (K)
1	Bi2201	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta}$	20
2	Bi2212	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	90
3	Bi2223	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	110

TABELLA 1.1: Le tre fasi del composto Bi22ml, n=numero di piani Cu-O, T_c max = temperatura critica massima [2]

crescita di un buon monocristallo è il controllo di due parametri termodinamici: il gradiente di temperatura all'interfaccia solido-liquido, $dT/dx)_{s-l}$, e la velocità del fronte solido-liquido, $dx/dt)_{s-l}$. I parametri appena citati giocano nel processo di crescita nella maniera riportata in fig. 1.3. Elevati valori di $dT/dx)_{s-l}$ e bassi valori di v_{s-l} , danno un punto nella zona del diagramma di fase voluta. Al diminuire del valore di $dT/dx)_{s-l}$ e all'aumentare di v_{s-l} si passa, prima nella zona del diagramma di fase dei colonnari[4] (zona del diagramma di fase compresa tra la linea blu e la linea rossa), poi nella zona dei dendriti[4] (zona del diagramma di fase al di sopra della linea rossa). Per una rappresentazione grafica di dendriti e colonnari si veda la figura 1.2

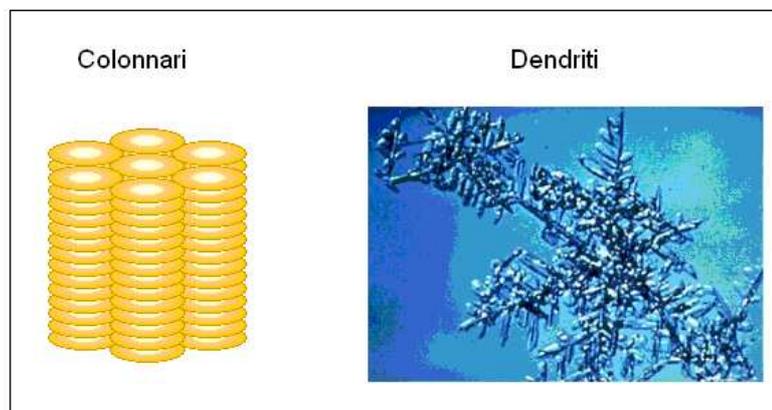


FIGURA 1.2: Rappresentazione di dendriti e colonnari.

Fino ad anni recenti i cristalli superconduttori sono stati cresciuti [5][6] con forni a multi zone (si veda appendice A). Nei forni a multi zone i parametri $dT/dx)_{s-l}$ e v_{s-l} non sono ben controllabili, dal momento che il processo di crescita avviene all'interno di un crogiuolo. Recentemente sono stati commercializzati forni a immagine (floating zone) in cui tutto il calore è concentrato in una zona limitata

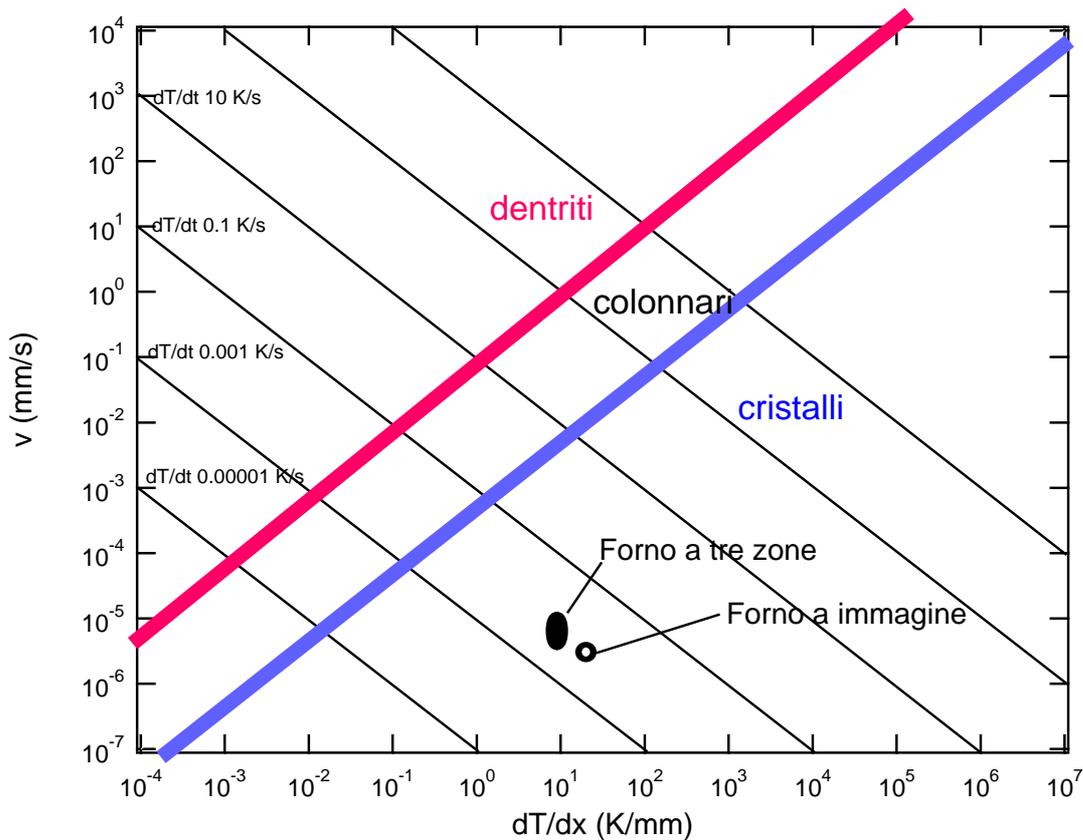


FIGURA 1.3: Diagramma di fase per la formazione dei cristalli. Sull'asse delle ascisse è indicato il gradiente di temperatura all'interfaccia solido-liquido, sull'asse delle ordinate è indicata la velocità dell'interfaccia solido-liquido. Il grafico è in scala logaritmica. Le linee nere rappresentano la velocità di raffreddamento e quelle colorate rappresentano le soglie per ottenere cristalli, colonnari e dendriti [4]. I parametri termodinamici dei forni utilizzati sono rappresentati in nero.

e nota. Ciò consente di ben definire un'interfaccia solido-liquido e di controllarne la velocità e il gradiente di temperatura in modo da posizionarsi nella zona voluta del diagramma di fase. Nel grafico 1.3 ho riportato la zona di lavoro del forno ad immagine ed una stima ottimistica della zona di lavoro del forno a tre zone in cui sono stati cresciuti i campioni da me studiati. Sottolineo il fatto che la stima per il forno a tre zone è molto imprecisa, essendo la termodinamica di tale processo di crescita un argomento di attiva ricerca. L'avvento del forno ad immagine ha portato a crescere nuovamente materiali già conosciuti, come i cristalli a base bismuto, con lo scopo di indagare campioni migliori e meglio definiti. Ciò è particolarmente importante per applicare tecniche d'indagine che richiedono un'ottima omogeneità cristallina su ampie aree (10^{-6} - 10^{-10} m²) quali la fotoemissione.

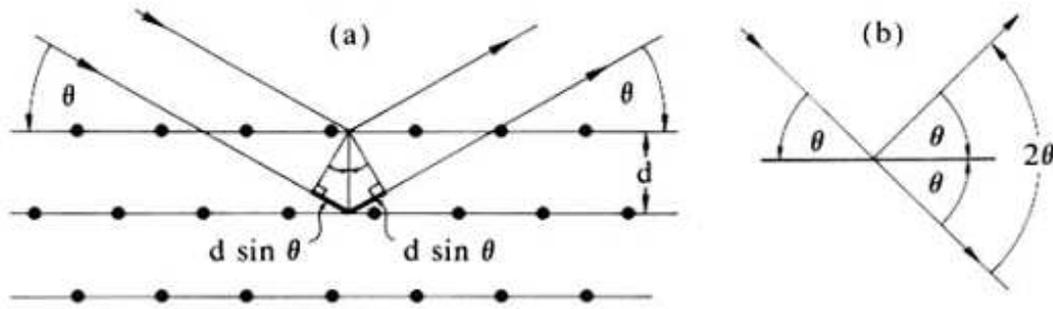


FIGURA 1.4: Schematizzazione della legge di Bragg per la misura θ - 2θ . La distanza interplanare è indicata con d , l'angolo di incidenza con θ

1.2 Determinazione della fase cristallina

1.2.1 Introduzione: Legge di Bragg

Nel 1913 Bragg diede una semplice spiegazione della diffrazione di raggi X da parte di un cristallo. Egli assunse che i raggi X incidenti fossero riflessi specularmente (cioè l'angolo di incidenza fosse uguale all'angolo di riflessione) da parte di piani paralleli di atomi.

Inoltre, ogni piano di atomi deve riflettere solo una piccola frazione della radiazione incidente (fatto necessario per avere riflessione da più piani). I picchi d'intensità di diffrazione vengono osservati quando i raggi provenienti da piani adiacenti si sommano costruttivamente. Ciò avviene quando la differenza di cammino ottico tra i raggi riflessi da piani adiacenti è uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda:

$$2d \sin(\theta_n) = n\lambda \quad (1.1)$$

con d che rappresenta la distanza tra i piani in esame ed n l'ordine della riflessione. Poiché $\sin \theta \leq 1$ ne segue che $\lambda \leq 2d$, e quindi è fissato il valore massimo che può avere la lunghezza d'onda della radiazione X utilizzabile: la λ deve essere confrontabile con le distanze tra i piani che sto osservando. L'eq. 1.1 prende il nome di eq. di Bragg.

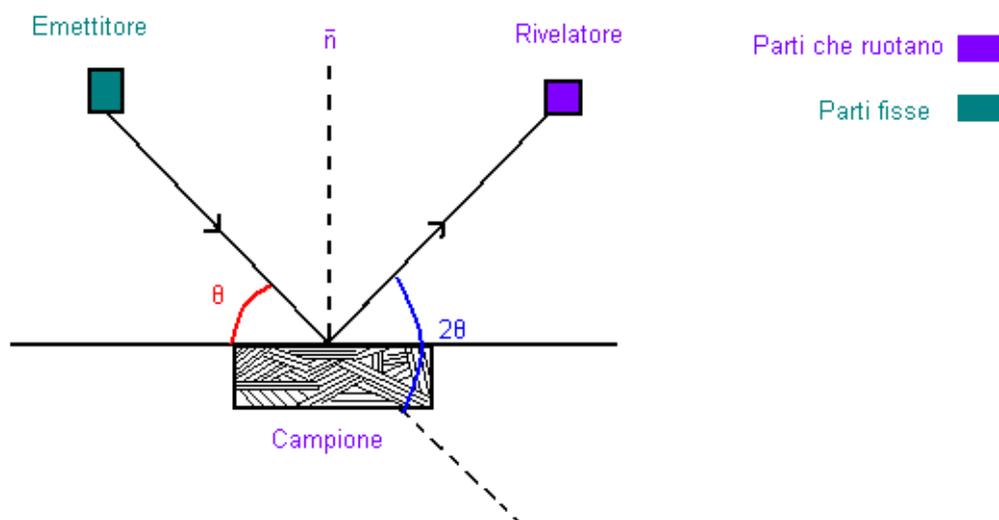


FIGURA 1.5: Schematizzazione del diffrattometro utilizzato. Nel campione (polveri) sono presenti tutti i piani del reticolo cristallino.

1.2.2 θ - 2θ powder diffraction: principio di funzionamento

La diffrazione dei raggi X dalle polveri di un cristallo permette di trovare tutte le famiglie di piani che lo compongono (in realtà ciò non è rigorosamente vero in quanto, esistono piani che, a causa della simmetria degli elementi di matrice tra stato iniziale e stato finale, non danno riflessione, tale fatto però non può essere spiegato con la legge di Bragg.). Ogni famiglia di piani è caratterizzata da una propria distanza interplanare. Ogni cristallo è in corrispondenza biunivoca con un determinato insieme di famiglie di piani. Lo spettro di diffrazione delle polveri di un cristallo ne costituisce quindi l'impronta digitale.

Il principio di funzionamento della tecnica è schematizzato in figura 1.5.

L'emettitore di raggi X è fisso mentre il rivelatore e il campione ruotano in modo da mantenere rispettata la condizione di riflessione: $\beta=2\theta$, dove θ è l'angolo d'incidenza del fascio, cioè l'angolo compreso tra la direzione d'incidenza e il piano del campione, mentre β è l'angolo compreso tra la direzione del prolungamento del fascio incidente e la direzione del fascio riflesso, vedi fig.1.5 .

Il campione analizzato è composto dalle polveri di un cristallo. Le polveri vengono tipicamente ottenute da un frammento del cristallo su cui s'intendono fare le misure successive (magnetiche, ottiche, fotoelettriche, ecc.). All'interno delle polveri

sono statisticamente presenti tutti i piani del reticolo cristallino orientati in tutte le direzioni dello spazio, ci sono dunque tutte le famiglie di piani orientati nella direzione corretta per soddisfare la legge di Bragg. In tal senso, con riferimento alla geometria sperimentale di fig.1.5, si sottolinea che condizione **necessaria**, affinché una famiglia di piani rifletta il raggio incidente, è che i piani appartenenti alla famiglia in esame siano paralleli alla superficie del portacampione. Considero, in prima istanza, il caso $n=1$, mi limito cioè ad analizzare ciò che accade considerando solo il prim'ordine di diffrazione. Ogni famiglia di piani è caratterizzata dalla distanza interplanare d . Si ha interferenza costruttiva per valori di θ_1 che soddisfano

$$\sin(\theta_1) = \lambda/2d. \quad (1.2)$$

Il pedice che compare in θ_1 indica l'ordine di diffrazione che si sta considerando. La diffrattometria a polveri permette quindi di ottenere un grafico in cui sono riportati i picchi d'intensità dei raggi X riflessi dai vari set di piani in funzione dell'angolo $2\theta_1$ (β). Noto β si ricava la distanza interplanare d (distanza che caratterizza il set di piani che riflettono) invertendo la formula di Bragg

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)}. \quad (1.3)$$

Per rendere conto della realtà sperimentale bisogna generalizzare la discussione precedente a tutti gli ordini di diffrazione ottenendo così tutti i picchi dello spettro e i relativi set di angoli θ_j con $j=1,2,..n$. Si ottiene così l'impronta digitale della struttura cristallina in esame.

In letteratura è reperibile lo spettro delle polveri di tutte le strutture cristalline ad oggi note. E' quindi possibile il confronto dello spettro da me ottenuto con gli spettri dei cristalli ad oggi noti, conseguentemente la determinazione del cristallo oggetto dell'indagine.

1.2.3 Misure e interpretazione

Il campione analizzato è composto dalle polveri di un cristallo supposto essere Bi2212. Le polveri sono state ottenute macinando con un pestello ed un mortaio di agata un frammento del cristallo su cui si intendono fare le misure successive. Queste vengono quindi disposte su di un vetrino ricoperto di nastro adesivo. Il

campione viene così inserito nel diffrattometro. Il diffrattometro utilizzato (Philips PW1729) emette un fascio di raggi X proveniente da un filamento di rame. La lunghezza d'onda della radiazione utilizzata è pari a $1,540562 \text{ \AA}$ (riga CuK_α). Le scansioni sono state effettuate in un intervallo di angoli 2θ che va da 5° a 62° con un passo di 0.02° . Il tempo di acquisizione per ogni punto è di 13 secondi. Ciò garantisce un buon rapporto segnale-rumore. La lunghezza di penetrazione dei raggi-X della riga Cu-K_α nel Bi2212 è $\sim 3\text{-}5 \mu\text{m}$; le misure in questione non sono quindi misure bulk. Ho effettuato due misure, una sul campione cresciuto nel forno a immagine, l'altra sul campione cresciuto nel forno multi-zone.

Campione cresciuto nel forno a immagine

Lo spettro di diffrazione del campione cresciuto nel forno ad immagine è riportato in fig. 1.7. Il grafico presenta tutti i picchi in corrispondenza dei valori 2θ riportati in letteratura per il Bi2212 [7]. Intorno a 37° è però presente un picco largo e poco intenso che non è riconducibile a nessun set di piani appartenente al cristallo in esame. Ho eseguito una ricerca sugli spettri di cristalli noti compatibili con gli elementi chimici di cui è formato il campione. Il CaCu_2O_3 presenta il picco con intensità relativa massima proprio intorno al valore di 37° [8]. Questo dato non è tuttavia sufficiente per stabilire con certezza quale sia il composto cristallizzato presente nel campione di riferimento. Il problema verrà risolto nel capitolo 2.

Come già accennato, dalla formula 1.3 è possibile calcolare le distanze interplanari dei set di piani responsabili dei picchi di diffrazione. Ogni picco ottenuto nel grafico 1.7 corrisponde ad un set di piani del reticolo cristallino. Grazie allo spettro trovato in letteratura posso ricondurre ogni picco ad un set di piani indicato in indicizzato secondo le notazioni di Miller.

Ho calcolato la dimensione c della cella cristallina scegliendo il set di piani $(0\ 0\ 2)$. Ho sostituito nella formula 1.3 i seguenti valori: $\beta=5.784^\circ$, $n=2$, $\lambda=1,540562 \text{ \AA}$ ottenendo una distanza $d=30.555 \text{ \AA}$. La scelta della famiglia di piani $(0\ 0\ 2)$ è dovuta al fatto che il valore di β corrispondente è piccolo. Questo è necessario in quanto il nastro adesivo su cui è stata posizionata la polvere introduce un errore nella misura che aumenta all'aumentare di β . Il valore trovato è in ottimo accordo con il valore riportato in letteratura [3]. Questo fatto è un'ulteriore prova a favore di una struttura cristallina compatibile con il Bi2212 .

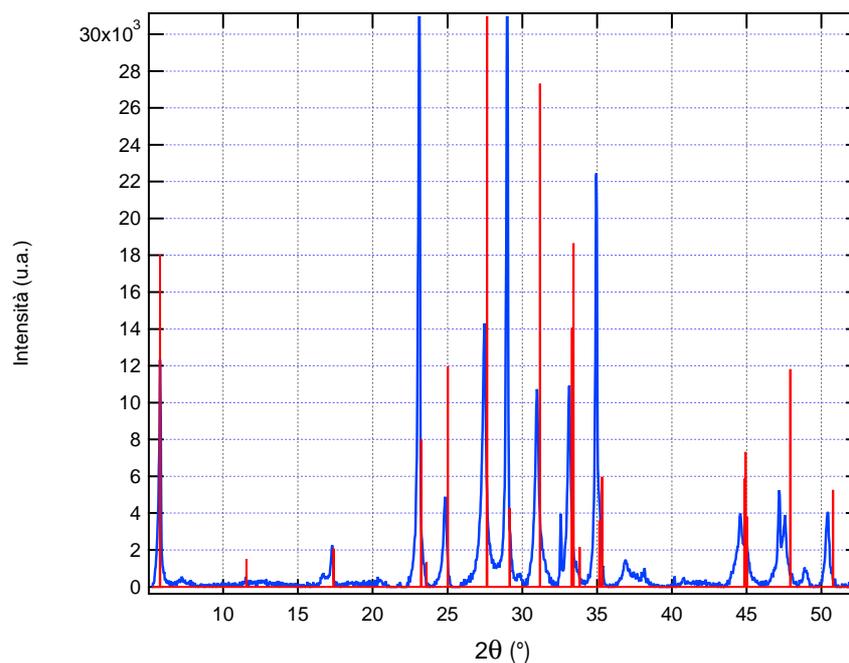


FIGURA 1.6: Spettro delle polveri del campione cresciuto nel forno a immagine. Sull'asse delle ascisse è indicato l'angolo 2θ , sulle ordinate l'intensità del raggio riflesso in unità arbitrarie. In blu sono rappresentati i dati sperimentali, in rosso i valori trovati in letteratura [7].

Campione cresciuto nel forno a multi-zone

Lo spettro di diffrazione del campione cresciuto con il forno a tre zone fig.1.8 presenta moltissimi picchi oltre a quelli riferibili al Bi2212. Sono quindi presenti all'interno delle polveri molti composti cristallini differenti dal cristallo di Bi2212. Tale fenomeno è dovuto al fatto che i processi termodinamici all'interno del crogiuolo sono meno favorevoli al fine di ottenere buoni cristalli e la formazione di impurità è favorita. Il campione non è quindi rigorosamente riconducibile alla fase Bi2212.

1.3 Determinazione del grado di omogeneità cristallina

1.3.1 Rocking curve: principio di funzionamento

La diffrazione a raggi X su un singolo campione mi permette di verificare se tale campione è un single crystal o meno. Per semplicità considero single crystal un cam-

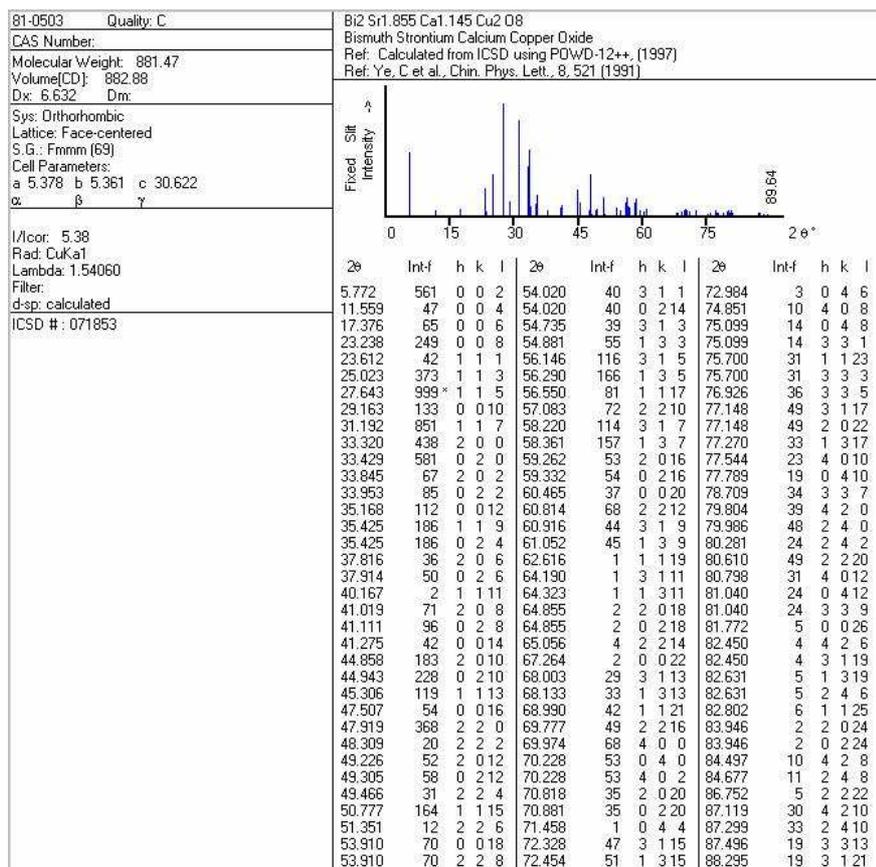


FIGURA 1.7: Spettro delle polveri riportato in letteratura [7]. Per ogni picco corrispondente ad un angolo 2θ viene indicata l'intensità relativa e l'orientazione del set di piani corrispondente indicata in indici di Miller.

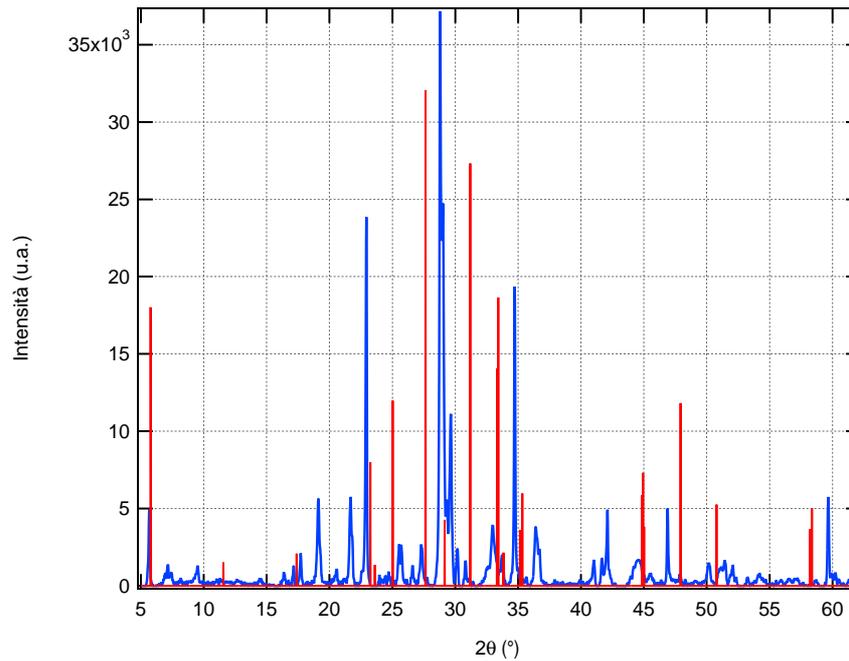


FIGURA 1.8: Spettro delle polveri del campione cresiuto nel forno a tre zone. Sull'asse delle ascisse è indicato l'angolo 2θ , sulle ordinate l'intensità del raggio riflesso in unità arbitrarie. In blu sono rappresentati i dati sperimentali, in rosso i valori trovati in letteratura [7]

pione in cui tutti i piani appartenenti ad una stessa famiglia sono perfettamente paralleli ed equidistanziati tra di loro. La prima operazione da compiere sul campione intero è una misura θ - 2θ . Con tale misura si determinano i picchi di diffrazione corrispondenti ad una sola famiglia di piani. Nel caso del Bi2212 i piani che riflettono sono gli $(0\ 0\ l)$ dato che il cristallo si sfalda lungo i piani Bi-O. Si sceglie un picco di riferimento a cui corrisponde un'intensità elevata del raggio riflesso per un certo valore β . La motivazione di tale scelta si capirà successivamente.

Il principio di funzionamento della tecnica della rocking curve è schematizzato in figura 1.9. L'emettitore di raggi X è fisso mentre il rivelatore e il campione ruotano. Si posiziona il campione in modo che l'angolo di incidenza sulla superficie sia $\theta = \beta/2$ dove β è l'angolo trovato nella misura precedente. Il rivelatore è posizionato ad un angolo β rispetto al prolungamento del raggio incidente. Queste sono le condizioni dettate dalla legge di Bragg per trovare la massima intensità del raggio riflesso per la famiglia di piani di riferimento. A questo punto il campione viene fatto basculare tra $-\Delta\theta$ e $\Delta\theta$ quindi l'angolo del raggio di incidenza varia nell'intervallo $[\theta - \Delta\theta ; \theta + \Delta\theta]$. Al variare di θ la legge di Bragg non è più

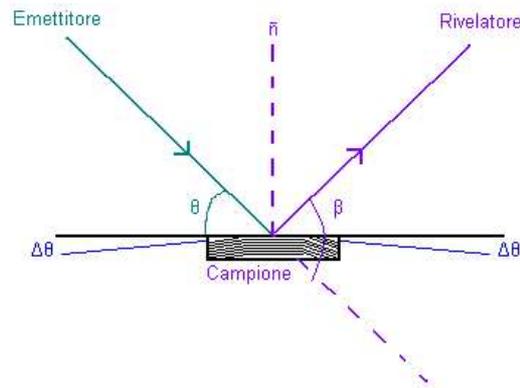


FIGURA 1.9: Schematizzazione della tecnica della rocking curve. $\Delta\theta$ è l'angolo di basculazione del portacampione. Si veda nel testo la spiegazione dettagliata della tecnica

rigorosamente soddisfatta visto che l'angolo del raggio incidente non è più uguale all'angolo del raggio riflesso. Se però si considera un campione che non ha piani di una stessa famiglia tutti paralleli tra loro si ottiene riflessione anche per angoli di incidenza diversi da θ . Consideriamo la figura 1.10 per capire come si presenta una rocking curve:

- (a) Campione monocristallino con tutti i piani di una stessa famiglia perfettamente paralleli tra loro. La rocking curve è deltiforme e centrata in θ .
- (b) Campione contenente tre monocristalli, uno orizzontale e gli altri due inclinati rispetto al primo di $-\Delta\theta(^{\circ})$ e $\Delta\theta(^{\circ})$. La rocking curve è composta da tre curve deltiformi, le due ai lati sono meno intense perchè l'estensione dei piani inclinati è minore di quella dei piani centrali.
- (c) Campione policristallino; ci sono tanti frammenti di piani appartenenti alla stessa famiglia orientati diversamente e con continuità nell'intervallo di angoli $2\Delta\theta$. La rocking curve è una gaussiana con un massimo di intensità inferiore a quello delle curve deltiformi di cui ai punti precedenti.

Il motivo per cui si ottiene una gaussiana è probabilistico: più ci si allontana dall'angolo θ , minore è la probabilità di trovare piani che riflettono. Quindi è sensato considerare *l'inverso* della larghezza a metà altezza della gaussiana che interpola i dati sperimentali come un "indice di monocristallinità".

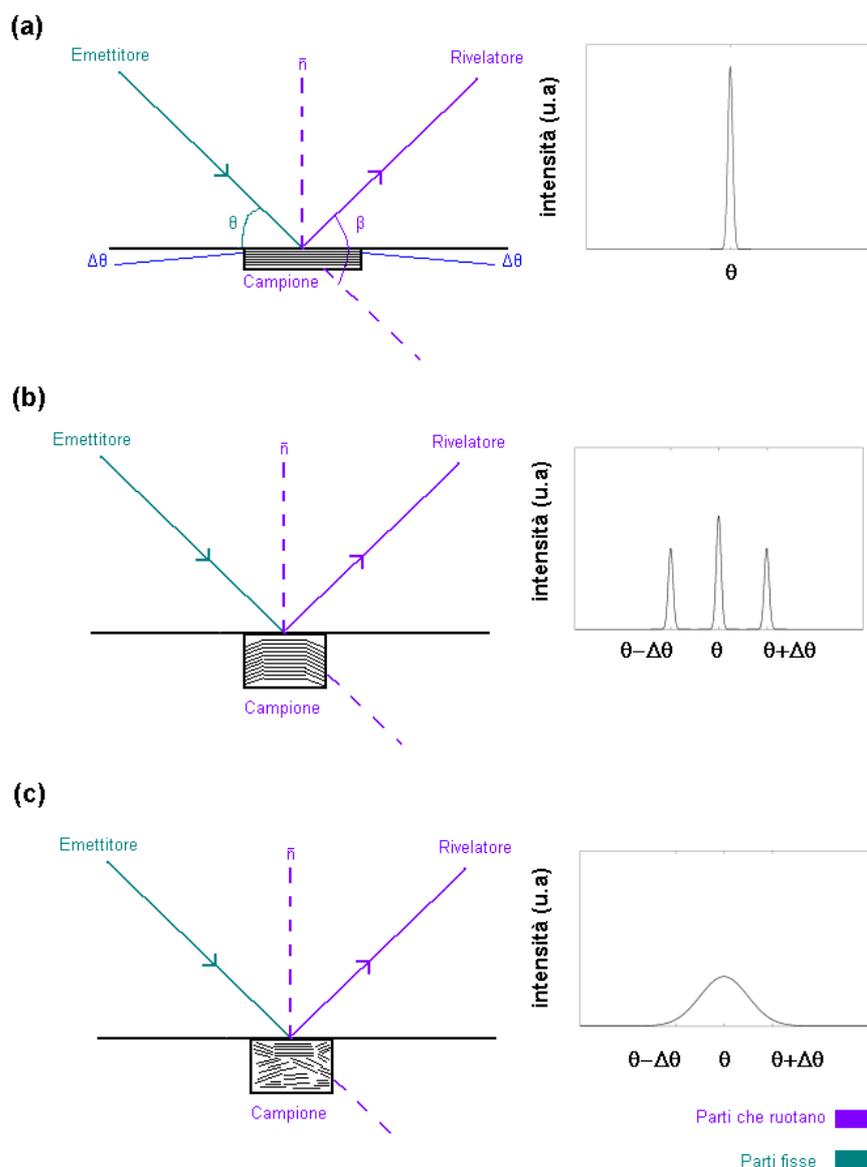


FIGURA 1.10: (a) θ è l'angolo di incidenza del fascio. β è l'angolo tra il rivelatore e il prolungamento del fascio, $2\Delta\theta$ è l'ampiezza massima della basculazione. Con questa configurazione si ottiene una δ di dirac centrata in θ . (b) i piani che riflettono sono tre, quello a θ , che ha estensione maggiore, e quelli a $\theta - \Delta\theta$ e $\theta + \Delta\theta$ con estensione più piccola. (c) c'è un continuo di piani con inclinazioni nell'intervallo di angoli $[\theta - \Delta\theta ; \theta + \Delta\theta]$.

1.3.2 Misure ed interpretazione

L'obiettivo di questa misura è la ricerca di una porzione di campione che presenti le caratteristiche di un monocristallo. È quindi necessario trovare una faccia che

apparentemente risulti lucida e regolare. Per fare ciò si deve rompere il campione con l'aiuto di un bisturi in modo che lo sfaldamento tra i piani produca una faccia regolare. Tale sfaldamento avviene sempre tra i piani Bi-O a causa del debole legame chimico. La faccia che si andrà ad analizzare è quindi composta da piani perpendicolari all'asse cristallografica c (piani $(0\ 0\ l)$).

A questo punto si colloca il campione con la faccia rivolta verso l'alto su un portacampione ricoperto da una pasta morbida e si inserisce il tutto nel diffrattometro. Il Siemens D5000 X-Ray Diffractometer è dotato di un emettitore che sfrutta un filamento di rame, da un rivelatore e da quattro goniometri che rendono possibile una scansione del campione in tutte le direzioni dello spazio. Il programma di controllo dello strumento consente di scegliere la modalità della misura: θ - 2θ o *rocking curve*. Nel caso in questione è sufficiente l'utilizzo di due soli dei quattro goniometri, uno che consente la variazione dell'angolo di incidenza del raggio sul campione e uno che controlla la basculazione del campione stesso¹.

Ho eseguito misure sul campione cresciuto nel forno a immagine e sul campione cresciuto nel forno a tre zone.

Campione cresciuto nel forno a immagine

La prima operazione da fare sul campione intero è una misura θ - 2θ . Si trovano così i picchi di diffrazione corrispondenti ad una sola famiglia di piani.

La scansione è stata effettuata in un intervallo di angoli 2θ che va da 5° a 60° con un passo di 0.005° e un tempo di acquisizione di 0.015 sec/step . Lo spettro di diffrazione che ho ottenuto (fig.1.11) presenta solo i picchi corrispondenti ai piani $(0\ 0\ l)$. Scelgo un picco, caratterizzato da un'intensità relativa alta, come riferimento. Tale picco corrisponde al set di piani $(0\ 0\ 8)$ che si trova ad un valore di $\beta=23.235$.

Per la misura in modalità *rocking curve* ho impostato l'angolo $\theta=\beta/2$ a 11.617° . Il rivelatore rimane quindi fisso in modo che sia soddisfatta la condizione di riflessione di Bragg. Il campione a questo punto bascula facendo variare l'angolo di incidenza tra 7° e 15° . Il passo della scansione è di 0.002° e la velocità di scansione è di $20^\circ/\text{min}$ su una sola scansione.

Ottingo la curva rappresentata in blu in fig.1.12. Interpolando tale curva con

¹L'utilizzo di tutti i goniometri sarebbe necessario se i piani del reticolo cristallino colpiti dal raggio non fossero paralleli alla superficie del portacampione

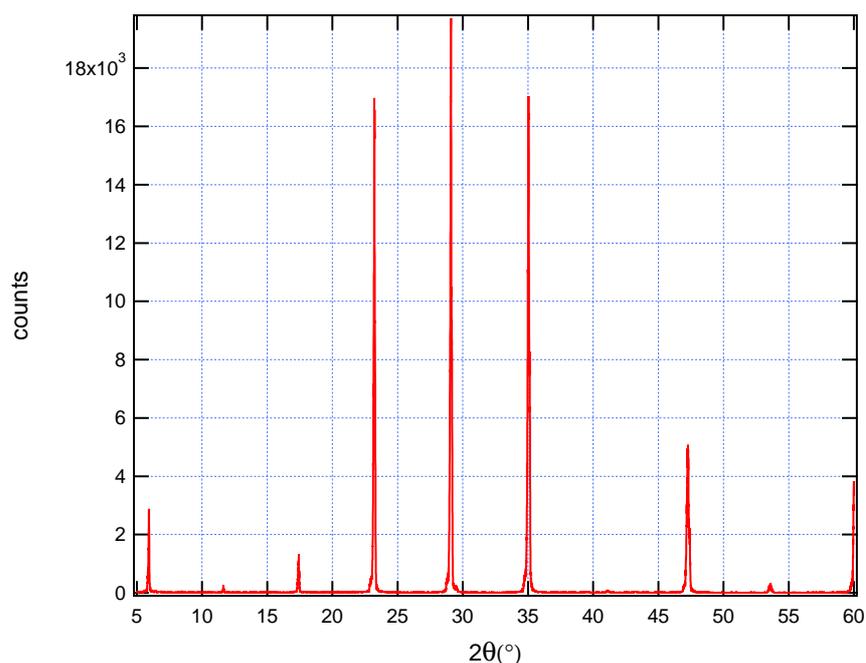


FIGURA 1.11: Misura θ - 2θ , preliminare alla rocking curve, su un campione cresciuto in un forno a immagine. Sull'asse delle ascisse è indicato l'angolo 2θ , sulle ordinate l'intensità del raggio riflesso in unità arbitrarie. La curva presenta solo i picchi di diffrazione corrispondenti ad una sola famiglia di piani (0 0 l)

una gaussiana ottengo una larghezza a metà altezza di 0.35° . Sono però presenti dei picchi molto stretti ($\text{FWHM} \simeq 0.03^\circ$) all'interno della curva. L'interpretazione che si può dare a questo risultato è che ci siano all'interno del campione delle porzioni di monocristalli molto buoni inserite in una struttura più disordinata.

Campione cresciuto nel forno a tre zone

La rocking curve corrispondente al campione cresciuto nel crogiuolo è rappresentata in rosso in fig. 1.12. I parametri della misura sono: $\beta = 23.186^\circ$, θ compreso tra 7° a 15° , il passo della scansione è di 0.005° e la velocità di scansione è di $10^\circ/\text{min}$ su un solo passaggio.

La gaussiana che fitta i dati è larga 0.83° ma risulta evidente la mancanza dei picchi più stretti. Il campione cresciuto nel crogiuolo ha quindi un indice di monocristallinità complessivo nettamente superiore a quello cresciuto nel forno a immagine. Inoltre i monocristalli molto buoni sono del tutto assenti.

Concludendo, la qualità, sia in termini di correttezza della fase cristallina, sia in

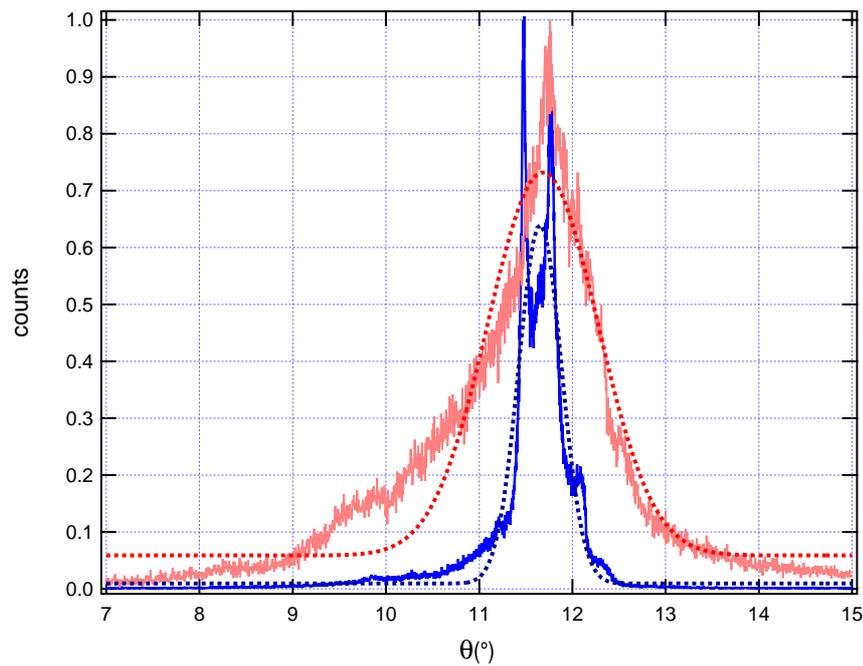


FIGURA 1.12: Rocking curve sul set di piani (0 0 8). In blu è rappresentata la curva corrispondente al campione cresciuto nel forno a immagine, in rosso la curva corrispondente al campione cresciuto nel forno a tre zone. Sull'asse delle ascisse è riportato l'angolo di incidenza θ (considerata la basculazione), sulle ordinate l'intensità del raggio riflesso in unità arbitrarie.

termini di omogeneità cristallina, del cristallo cresciuto nel forno a immagine è nettamente superiore di quella del cristallo cresciuto nel forno a tre zone.

Capitolo 2

Caratterizzazione microstrutturale

Con l'analisi strutturale del cristallo, effettuata nel capitolo 1, sono state utilizzate differenti tecniche di diffrazione a raggi-X per verificare la correttezza della fase e il grado di omogeneità cristallina. Dalla diffrazione sulle polveri è emerso che nel cristallo cresciuto con il forno a immagine è presente un'impurità probabilmente riconducibile ad un composto di Ca, Cu e O. Con la diffrazione sul cristallo intero è stato trovato un indice di monocristallinità migliore per il campione cresciuto con il forno a immagine rispetto a quello cresciuto nel crogiuolo; inoltre nella *rocking curve* corrispondente al primo campione sono stati trovati diversi picchi molto stretti riconducibili a porzioni di monocristallo molto buoni. Il passo successivo è l'analisi microstrutturale resa possibile dall'utilizzo di un microscopio elettronico SEM (si veda appendice B). Si passa quindi da un'analisi nello spazio reciproco (capitolo 1) ad un'analisi nello spazio diretto con l'intento di trovare affinità tra le due. In abbinamento al SEM verrà anche utilizzato un rivelatore EDX (spettrometria a dispersione di energia dei raggi X) per avere una mappatura della composizione chimica del campione su scala microscopica nella speranza di identificare l'impurità emersa dalla diffrazione sulle polveri.

2.1 SEM

Per vedere un campione con un microscopio elettronico è necessario che questo sia conduttore. Il Bi₂212 nello stato normale ha questa caratteristica, è stato

quindi disposto il campione su un supporto metallico ricoperto da un dischetto biadesivo anch'esso conduttore. Il dischetto va collocato all'interno della camera del microscopio che successivamente viene depressurizzata per evitare che il fascio di elettroni venga deviato dall'aria. Il SEM è dotato di un joystick grazie al quale si può muovere il rilevatore e ruotare il supporto del campione. L'ingrandimento, la messa a fuoco e la brillantezza vengono impostati manualmente sul programma di controllo dello strumento. Ho posto all'interno della camera sia il campione cresciuto nel forno a immagine che quello cresciuto nel forno a tre zone.

2.1.1 Misure ed interpretazione

Campione cresciuto nel forno a immagine

La figura 2.1) mostra la forma e le dimensioni del campione. L'ingrandimento è di 43X e la superficie del cristallo è di circa 2mm^2 . La faccia ottenuta dallo sfaldamento di piani Bi-O si presenta regolare, fatta eccezione per due imperfezioni in basso a destra. Da questa visuale non è possibile capire se la faccia è perfettamente piatta, quindi ho inclinato il campione per vederne la sezione.

Nella figura 2.2, con un ingrandimento di 300X si vede che lo spessore del campione è di circa $200\mu\text{m}$. Sono presenti grossi blocchi sottostanti alla faccia superiore e tutti paralleli ad essa a dimostrazione che il cristallo cresce stratificato lungo l'asse cristallografica c .

Ingrandendo ulteriormente fino a 1650X, fig.2.3, si riesce a vedere che lo spessore del blocco superficiale è di $\sim 20\mu\text{m}$. Nelle misure diffrattometriche i raggi-X hanno una lunghezza di penetrazione di $3\text{-}5\mu\text{m}$; i piani che riflettono appartengono quindi per lo più a questo blocco superficiale. I monocristalli molto buoni emersi dalla *rocking curve* sono probabilmente inseriti in tale blocco.

Nella fig.2.4 si arriva ad un ingrandimento di 6040X; le piccole sfoglie che si osservano compongono l'irregolarità citata nella descrizione dell'immagine 2.1. Lo spessore di tali sfoglie è confrontabile con la lunghezza di penetrazione dei raggi-X a dimostrazione dell'ipotesi fatta riguardo ai monocristalli molto buoni nell'analisi della *rocking curve*.

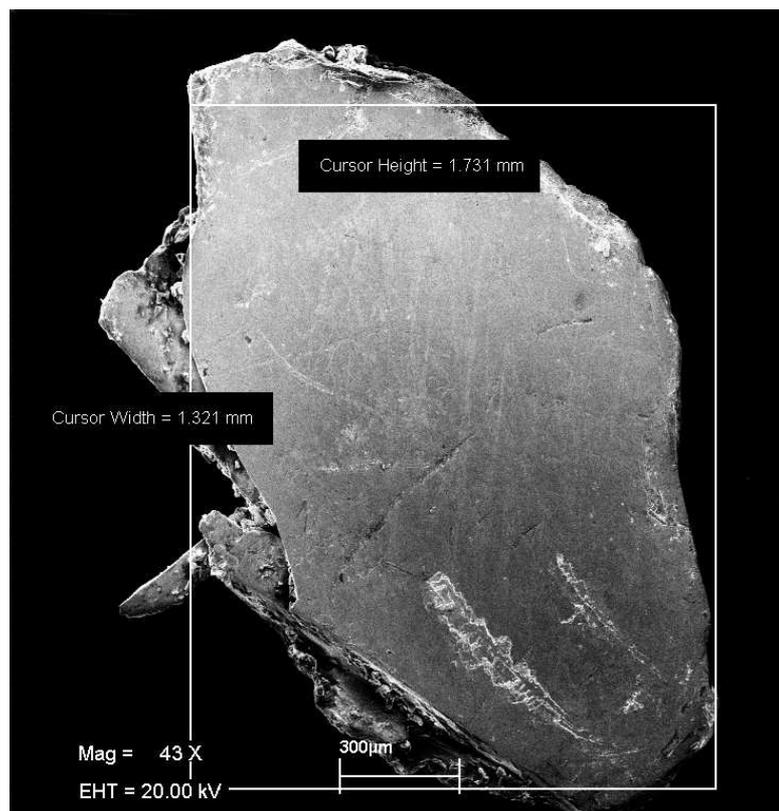


FIGURA 2.1: Immagine di tutto il campione con relative dimensioni. La magnificazione è 43X.

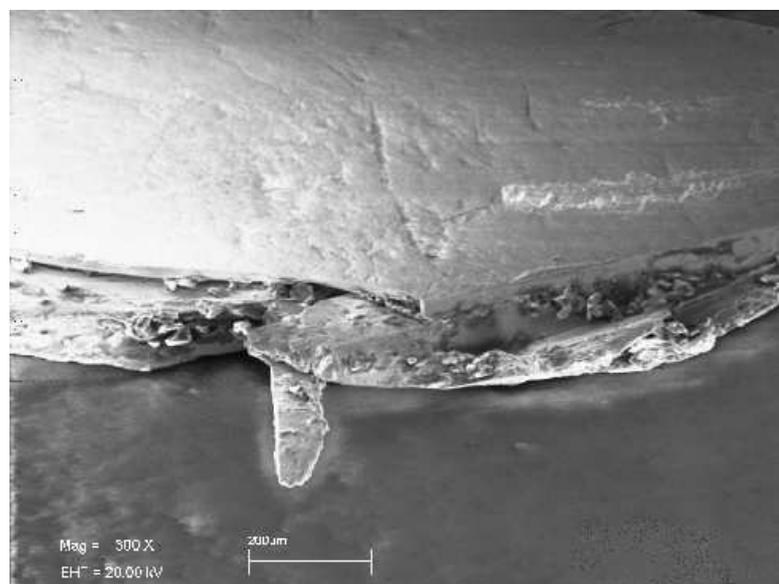


FIGURA 2.2: Sezione del campione. Si noti la stratificazione sotto il blocco superficiale. La magnificazione è 300X.



FIGURA 2.3: Ingrandimento della sezione. Il blocco superiore è quello superficiale che appoggia su un blocco parallelo ad esso. La magnificazione è 1650X.

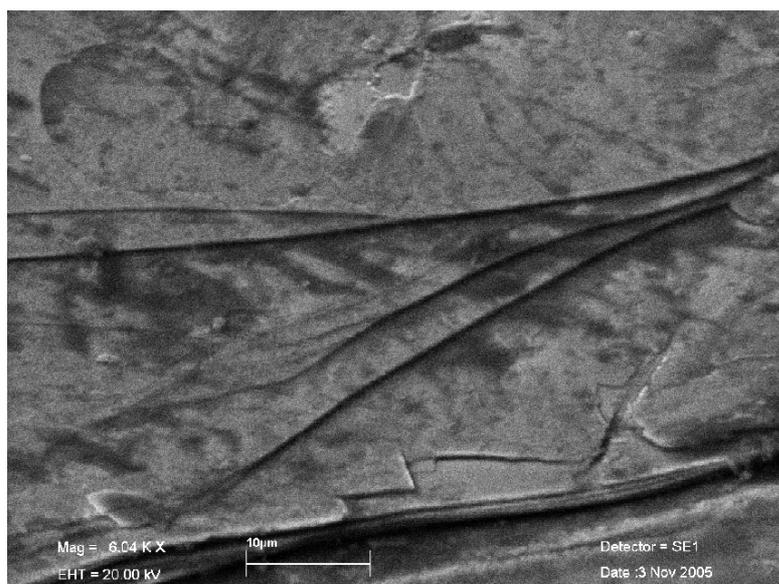


FIGURA 2.4: Sezione delle irregolarità presenti sulla superficie del campione. La magnificazione è 6040X.

Capione cresciuto nel forno a tre zone

L'immagine 2.5 del campione cresciuto nel forno a tre zone ne mostra le dimensioni e la forma: la superficie è di circa 2 mm². La faccia ottenuta dallo sfaldamento dei piani, che ad occhio nudo appariva regolare e lucida, presenta, ingrandita di

58 volte, solamente una porzione liscia. È evidente la presenza di una spaccatura profonda al centro e, a destra di questa spaccatura, una miriade di piccole irregolarità. Ingrandendo a 120X (fig.2.6) l'estremità superiore si nota che ogni piccolo frammento, formatosi a causa di un processo di crescita difficilmente controllabile, è delimitato da una zona irregolare plausibilmente impura. Solitamente tra i piani di un cristallo mal formato si trovano delle zone di raccordo formate da composti mal cristallizzati. Questi comportano un'inclinazione dei piani stessi rispetto all'orientazione preferenziale. Questo spiega sia la grande quantità di impurezze emersa dalla *powder diffraction* che il basso indice di monocristallinità emerso dalla *rocking curve*.

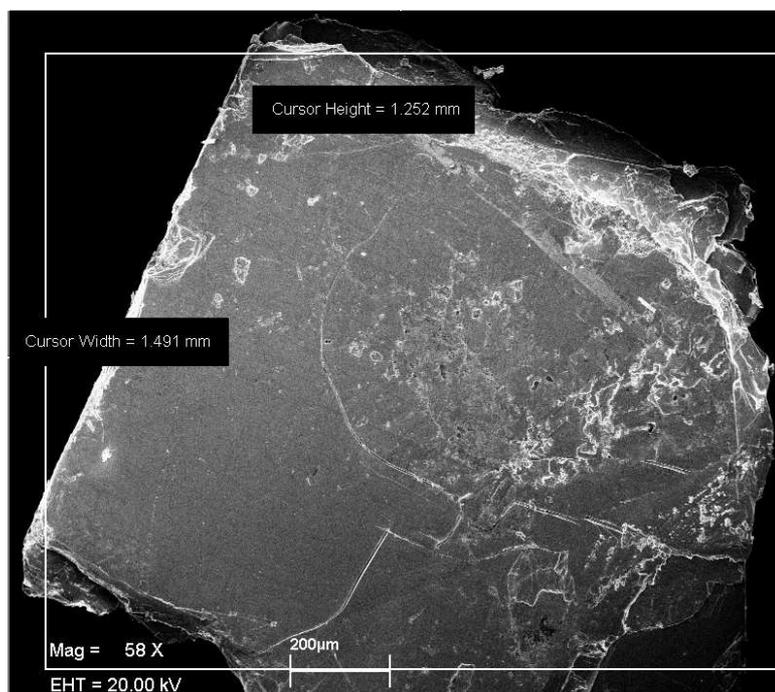


FIGURA 2.5: Immagine del campione cresciuto nel crogiuolo con relative dimensioni. La magnificazione è 58X.

2.2 EDX

Con la tecnica di crescita di un cristallo a mezzo di un forno a immagine si ottiene una barretta (vedi appendice A) lunga circa 10 cm; in figura 2.7 ne è rappresentata la sezione di una parte centrale lunga circa 2,5 cm. Sperimentalmente si è dimostrato che i cristalli più puri, come quelli da me analizzati nel corso di questo

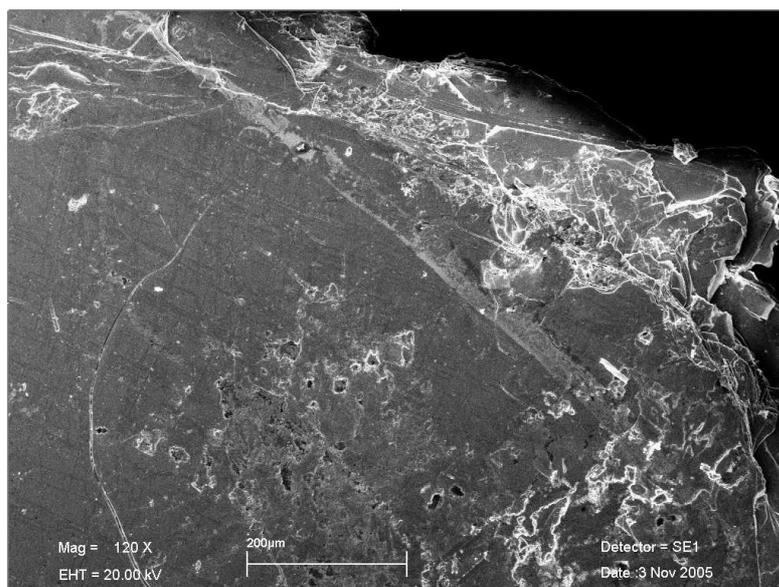


FIGURA 2.6: Immagine della superficie ingrandita. Si noti la presenza di irregolarità. La magnificazione è 120X.

lavoro di tesi, vengono estratti proprio dalla parte centrale della barretta. L'obiettivo dell'analisi chimica con EDX è trovare la composizione chimica delle impurità contenute nel cristallo e la loro posizione; per ragioni termodinamiche la probabilità di trovare grossi composti cristallizzati estranei alla struttura del Bi2212 è maggiore alle estremità della barretta.

2.2.1 Misure ed interpretazione

La spettrometria a dispersione di raggi-X abbinata al SEM deve essere effettuata su conduttori solidi perfettamente lisci, è quindi stato necessario preparare il campione in maniera appropriata.

Ho tagliato l'estremità superiore della barretta con una sega diamantata e ho inserito il frammento ottenuto in una pastiglia conduttrice a base di Polyfast. Il Polyfast si presenta inizialmente sottoforma di polvere, per renderlo compatto deve essere pressato con una forza di 50 KN su una superficie di circa 3 cm² e contemporaneamente cotto ad una temperatura di 180° per 5 minuti. Una volta ottenuta la pastiglia si procede alla lisciatura con dei fogli ricoperti di polvere di diamante montati su di un supporto rotante. Ogni foglio è cosparso da granuli che hanno una dimensione che va da 20 μm fino a 1 μm. Ho così inserito la pastiglia nella camera depressurizzata del SEM ed ho ingrandito di 500 volte una zona del campione che

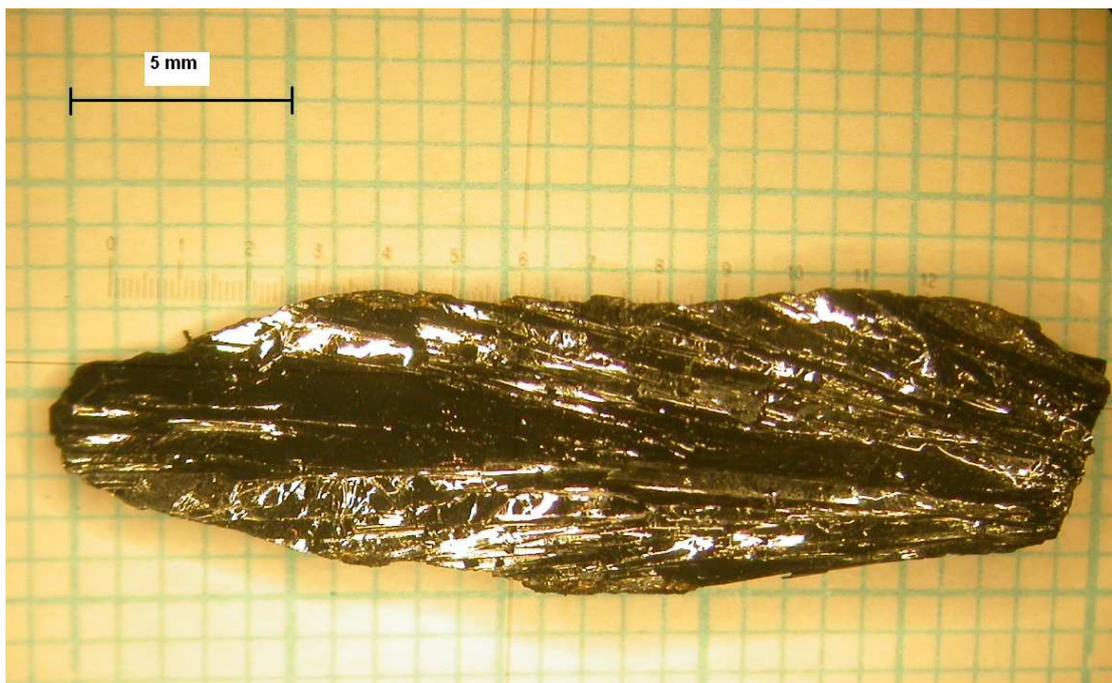


FIGURA 2.7: Fotografia di una sezione della barretta ottenuta dal processo di crescita con forno a immagine da cui vengono estratti i cristalli. L'immagine è stata scattata da un microscopio ottico.

all'apparenza risultava disomogenea. Azionando il rivelatore di raggi-X si ottiene la disposizione spaziale di tutti gli elementi chimici presenti sulla superficie del campione ingrandita dal SEM. Le immagini riportate in figura 2.8 sono caratterizzate da una dispersione di punti di diverso colore. In ogni riquadro è riportata una dispersione corrispondente ad un elemento chimico differente, la concentrazione dei punti nello spazio è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'elemento osservato. Sopra ogni riquadro è indicato l'elemento rappresentato: l'ossigeno (in blu) risulta diffuso con una maggiore concentrazione nella parte centrale superiore del riquadro, il calcio (in rosso) presenta una concentrazione più alta in un'ampia zona, il rame (in giallo) è concentrato nella stessa zona del calcio, lo stronzio è diffuso uniformemente e il bismuto è pressochè assente nella zona di alta concentrazione di calcio e rame. La disomogeneità del campione nella zona analizzata è evidente; la mancanza del bismuto è particolarmente rilevante in quanto il cristallo studiato è proprio a base Bi. L'impurità trovata è quindi riconducibile al CaCuO_3 compatibilmente con quanto osservato nella diffrazione delle polveri.

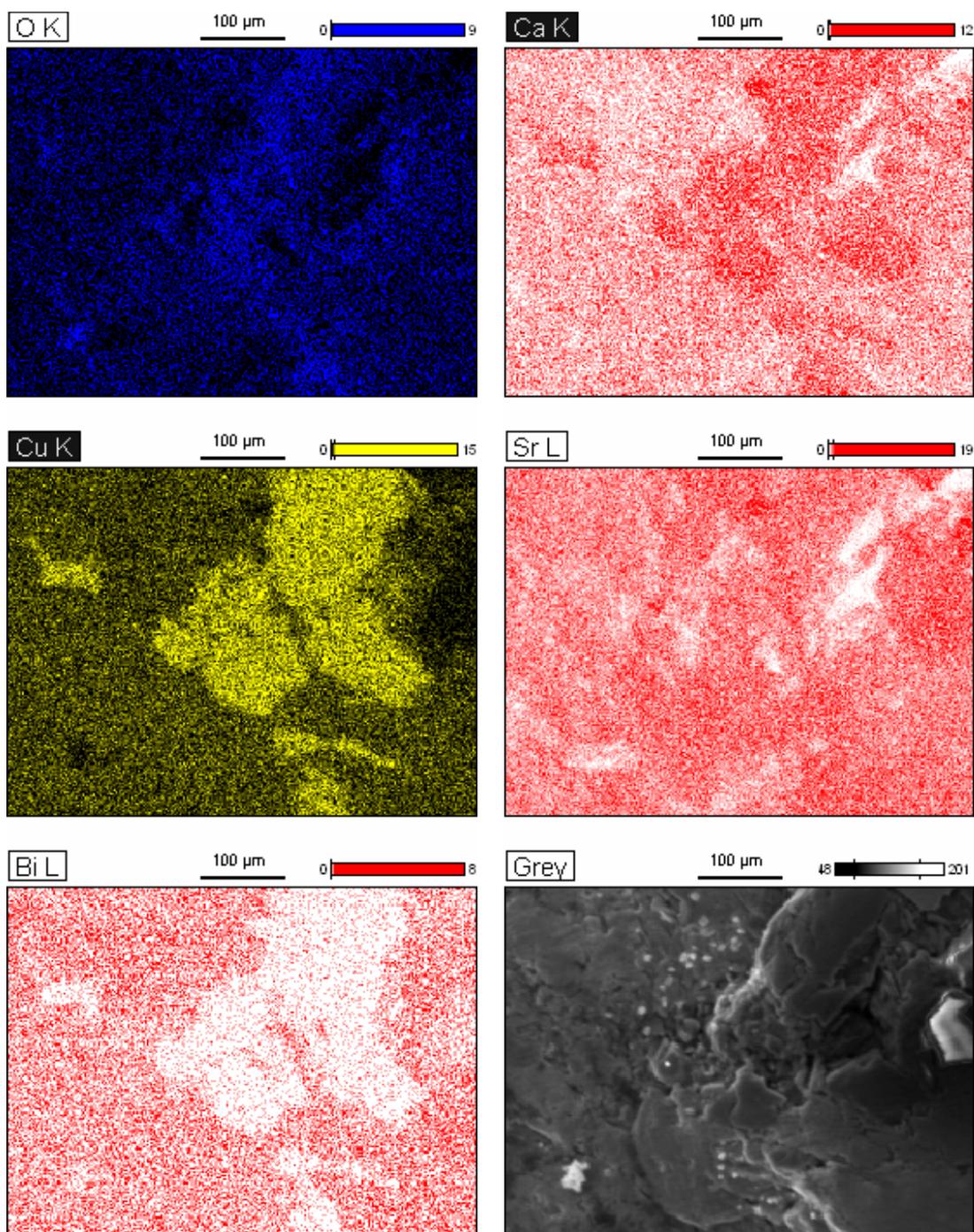


FIGURA 2.8: Risultati dell'analisi all' EDX. In ogni riquadro è rappresentata una dispersione di punti che corrisponde ad un elemento chimico. La concentrazione dei punti nello spazio è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'elemento osservato. Sopra ogni riquadro sono indicati: il simbolo dell'elemento chimico, la lettera corrispondente alla linea spettrale atomica, la scala di ingrandimento e l'intensità del colore corrispondente alla concentrazione. L'ultimo riquadro rappresenta l'immagine al SEM della zona del campione ingrandita.

Capitolo 3

Suscettività Magnetica AC

L'obiettivo delle prove di suscettività magnetica è di verificare che i campioni, analizzati fin'ora dal punto di vista strutturale e microstrutturale, siano superconduttori e determinarne la temperatura critica.

3.1 Cenni teorici

I superconduttori, se raffreddati al di sotto di una critica ($T < T_c$ ¹) dei diamagneti perfetti: un campo magnetico $B < B_c$, dove B_c ² è definito campo critico, viene completamente espulso da un campione in stato superconduttivo. Tale effetto prende il nome del suo scopritore Meissner. L'assenza di campo magnetico all'interno del superconduttore è dovuta alla presenza di correnti di schermaggio diamagnetico che fluiscono in una zona superficiale del superconduttore ($\sim 10^{-5}$ cm di spessore). I fenomeni magnetici sono dovuti a supercorrenti autogenerate all'interno del cristallo superconduttore, tuttavia conviene talvolta accettare la modellizzazione che attribuisce il diamagnetismo del superconduttore ad una magnetizzazione interna M (momento magnetico per unità di volume). Si ricorda, per quanto segue, che il campo magnetico all'interno di un materiale è

$$B = \mu_0(H + M) \quad (3.1)$$

¹ T è la temperatura del campione mentre T_c è la temperatura critica, ovvero la temperatura al di sotto della quale il superconduttore trasporta corrente senza resistenza

²solitamente in letteratura viene definito il campo magnetico critico H_c forzante sul campione, tuttavia è più corretto considerare il campo magnetico critico B_c interno al campione.

dove $\mu_0 H$ è il campo magnetico forzante.

I superconduttori sono classificati in superconduttori di tipo-I e superconduttori di tipo-II.

I superconduttori di tipo-I sono caratterizzati dal diagramma di fase H vs T riportato in fig.3.1.

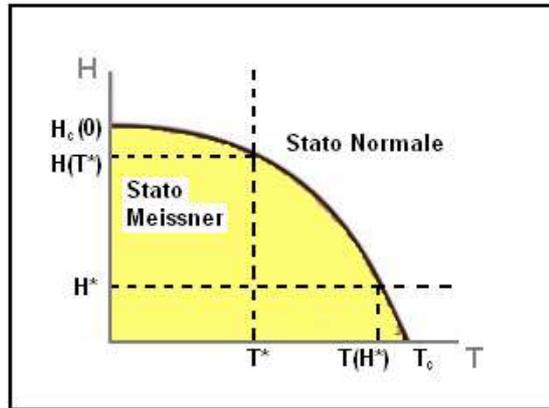


FIGURA 3.1: Diagramma di fase H vs T. $H_c(0)$ è il campo magnetico critico a $T=0$ e T_c è la temperatura critica ad $H=0$. Per gli altri parametri si veda la spiegazione nel testo.

Con riferimento a tale figura fissiamo una temperatura $T = T^*$ e facciamo variare H : ci si sposta quindi lungo l'asse $T = T^*$. Per $0 < H < H(T^*)$ il superconduttore è in stato Meissner, cioè al suo interno $B = 0$, segue dall'eq. 3.1 che $M = -H$. Per $H > H(T^*)$ il superconduttore è in stato normale; il campo $\mu_0 H$ penetra completamente al suo interno, quindi, dall'eq. 3.1, $M = 0$. La situazione in termini di B è schematizzata in fig. 3.2.

Sempre con riferimento alla fig. 3.1 fissiamoci ad un campo $H = H^*$ e facciamo variare T : ci si sposta quindi lungo l'asse $H = H^*$. Per $0 < T < T(H^*)$ il superconduttore è in stato Meissner, mentre per $T > T(H^*)$ è in stato normale. Si noti l'esistenza di una curva critica $(T,H)_c$ che separa la fase Meissner dalla fase normale. Rigorosamente è scorretto parlare di T_c , bisognerebbe bensì parlare di $(T,H)_c$.

I superconduttori di tipo-II sono caratterizzati dal diagramma di fase in fig. 3.3b, esiste cioè, rispetto ai superconduttori di tipo-I, una fase intermedia detta stato misto. Utilizzando lo stesso approccio per spiegare il diagramma di fase dei superconduttori di tipo-I, fissiamo una $T = T^*$ e facciamo variare H : ci si sposta

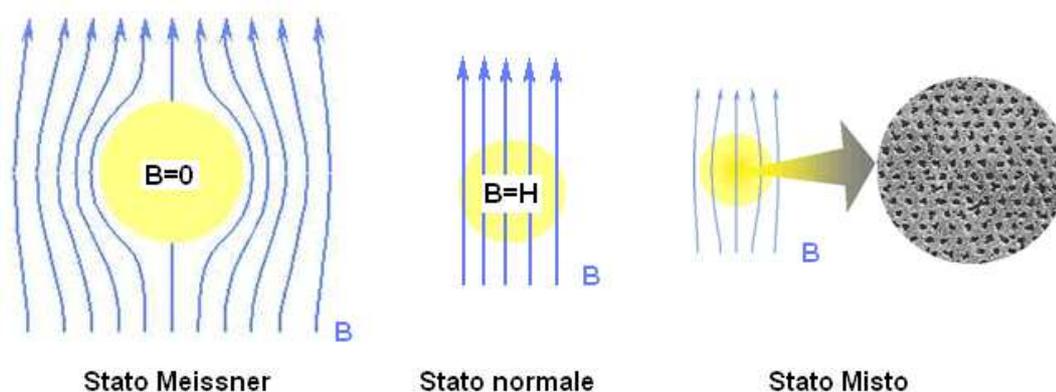


FIGURA 3.2: Comportamento delle linee di flusso di un campo magnetico B nei tre stati (normale, Meissner e misto) in un superconduttore di tipo-II. B è il campo magnetico interno. Per un superconduttore di tipo-I esistono solo lo stato Meissner e lo stato normale.

lungo la linea $T = T^*$ del diagramma di fase. Per $0 < H < H_{c1}(T^*)$ il superconduttore è in stato Meissner. $H_{c1}(T^*)$ è detto campo critico 1. Per $H_{c1}(T^*) < H < H_{c2}(T^*)$ il superconduttore è in stato misto. $H_{c2}(T^*)$ è detto campo critico 2. Il campo penetra parzialmente nel campione occupando regioni preferenziali in cui il flusso di B è discretizzato (tubi di flusso o flussoni). Per $H > H_{c2}(T^*)$ il superconduttore è in stato normale: i flussoni hanno occupato tutto il campione. La situazione in termini di B è schematizzata in fig. 3.2. La stessa fenomenologia si ottiene fissando H e variando T . Si noti l'esistenza di due curve critiche nel diagramma di fase di un superconduttore di tipo-II: $(T,H)_{c1}$ e $(T,H)_{c2}$.

Per identificare sperimentalmente lo stato in cui si trova un superconduttore ad una certa temperatura T e ad un certo campo magnetico forzante $\mu_0 H$ si osserva la variazione della magnetizzazione M in funzione di H . In fig. 3.3a ne è rappresentato l'andamento. Per $H < H_{c1}$ (stato Meissner) il superconduttore è un diamagnete perfetto, per $H > H_{c2}$ (stato normale) $M = 0$ e per $H_{c1} < H < H_{c2}$ (stato misto) si ha una magnetizzazione residua. Facendo variare periodicamente H nello stato misto, si ottiene un ciclo di isteresi nella curva M vs H , il che tra l'altro comporta dissipazione di energia. In fig. 3.3b si osserva l'andamento di H_{c1} e di H_{c2} al variare della temperatura; anche in questo caso il piano H - T è diviso in tre zone ciascuna corrispondente ad uno stato del superconduttore.

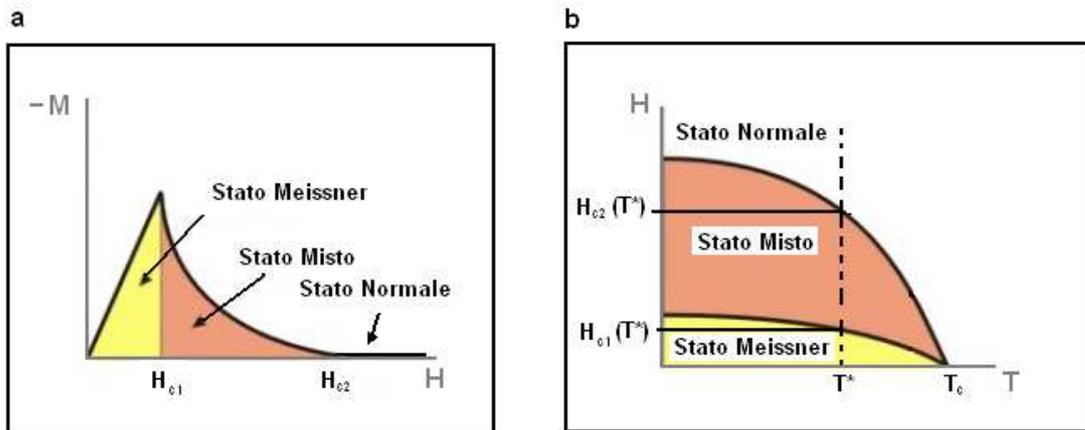


FIGURA 3.3: a: diagramma di fase M vs H . Se si considera un campo H decrescente, la magnetizzazione nello stato misto assume valori positivi dando origine ad un ciclo di isteresi. b: diagramma di fase H vs T . In entrambi i grafici sono evidenziati le zone corrispondenti ai tre stati di un superconduttore di tipo-II.

Per spiegare la dissipazione di energia bisogna considerare le caratteristiche microscopiche di un superconduttore nello stato misto [9]. I tubi di flusso sono regioni ,in stato normale, del campione discretizzate, in cui penetra il campo magnetico disaccoppiando le coppie di Cooper. Tali tubi di flusso, se descritti con modelli ideali, si muovono soggetti ad una forza tipo Lorentz. Quest'ultima è una forza di interazione tra i tubi di flusso e le correnti che fluiscono all'interno del campione. Le correnti vengono generate dall'applicazione di un campo elettrico³ E sul campione. Quando si verifica un movimento dei tubi di flusso si ha una variazione locale del campo magnetico nel tempo, di conseguenza la presenza di un campo elettrico \tilde{E} opposto a E . Si crea così una resistività nel materiale che annulla il fenomeno della superconduzione. In realtà i flussoni non si muovono perchè vengono intrappolati in zone dette "centri di legame" (o centri di pinning). Questi sono minuscole (\sim nm)zone già normali del campione in cui i flussoni trovano vantaggio energetico, poichè non è necessario il disaccoppiamento delle coppie di Cooper. I centri di pinning sono dei difetti del materiale che si formano durante la fase di crescita o in processi post-crescita quali il lavoro meccanico o l'irradiazione del campione. La presenza di queste irregolarità porta ad un'irreversibilità delle proprietà magnetiche e, di conseguenza, ad un ciclo di isteresi. La disposizione

³si noti che, nelle prove di suscettività AC, il campo elettrico E è indotto dal campo magnetico forzante che varia periodicamente.

spaziale dei flussoni non è uniforme e ben organizzata, come suggerisce il modello ideale di Abrikosov [10], ma disordinata e influenzata dalla dislocazione delle irregolarità. Tale fenomeno è descritto dal modello di *Vortex Glass* [11].

3.2 Principio di funzionamento dell'apparato sperimentale

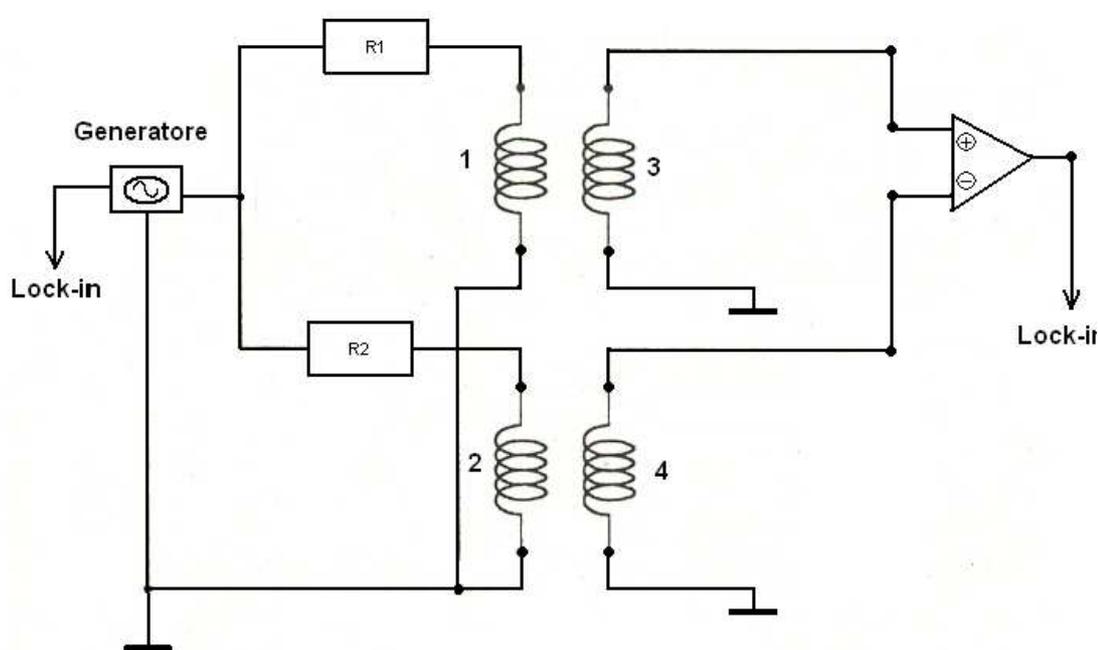


FIGURA 3.4: Circuito del suscettometro utilizzato.

La suscettività magnetica del materiale al variare della temperatura viene misurata con un suscettometro AC inserito in un criostato. Per descrivere il funzionamento del suscettometro si fa riferimento al circuito elettrico rappresentato in fig. 3.4. Un generatore di tensione alimenta due bobine identiche (1 e 2), dette bobine primarie, con il segnale

$$V = V_0 \cos(\omega_s t) \quad (3.2)$$

che passa attraverso una resistenza ($R1 = R2$). L'intensità di corrente che passa attraverso le bobine 1 e 2 è quindi uguale a

$$I = I_0 \cos(\omega_s t) \quad (3.3)$$

dove ω_s è la frequenza. Le bobine primarie, in approssimazione di solenoide infinito, creano un campo magnetico

$$B_p = \mu_0 \cdot \frac{N_{spire}}{L} \cdot I = \mu_0 \cdot \frac{N_{spire}}{L} \cdot I_0 \cdot \cos(\omega_s t). \quad (3.4)$$

dove N_{spire} è il numero di spire e L la lunghezza delle bobine. Nelle bobine 3 e 4, dette bobine secondarie, entra un campo magnetico circa uniforme $B_s = -B_p$. Il segnale in voltaggio ai capi della bobina 3 è

$$V_{s3} = N_{spire} \cdot \frac{d}{dt} \Phi_A(B_s) = N_{spire} \cdot A \cdot \frac{dB_s}{dt}. \quad (3.5)$$

Φ_A è il flusso del campo magnetico attraverso la superficie A della spira. Nella bobina 4 viene inserito un materiale che può essere magnetizzato; il segnale ai capi della bobina 4 è quindi

$$V_{s4} = N_{spire} \cdot \frac{d}{dt} [\Phi_{A-A'}(B_s) + \Phi_{A'}(B)],$$

$$\Phi_{A'}(B) = \Phi_{A'}(B_s + \mu_0 M) = \Phi_{A'}(B_s) + \mu_0 \Phi_{A'}(M),$$

$$V_{s4} = N_{spire} \cdot A \cdot \frac{dB_s}{dt} + N_{spire} \cdot A' \cdot \frac{dM}{dt} \quad (3.6)$$

dove M è la magnetizzazione interna del materiale. Si suppone che il campione sia cilindrico con una lunghezza pari alla lunghezza delle bobine. Φ è il flusso del campo magnetico attraverso una superficie. A è la superficie delle bobine perpendicolare al campo magnetico, A' è la superficie del campione perpendicolare al campo magnetico, $A - A'$ è la superficie delle bobine perpendicolare al campo magnetico non occupata dal campione. L'operazionale sottrae V_{s4} a V_{s3} , il segnale in ingresso al lock-in è quindi

$$V_{i(lock-in)} = -N_{spire} \cdot A' \cdot \frac{dM}{dt}. \quad (3.7)$$

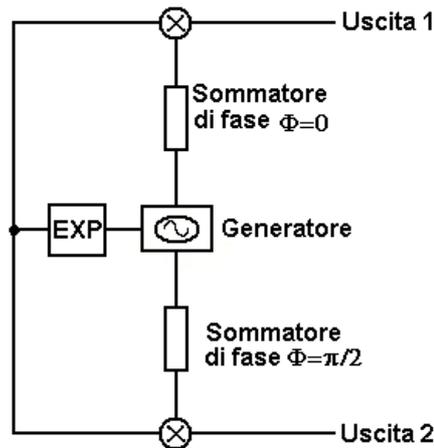


FIGURA 3.5: Schema elettrico di un comune Lock-in

In figura 3.5 è rappresentato in circuito di un comune Lock-in. L'esperimento (in figura indicato con EXP) coincide con il circuito del suscettometro descritto precedentemente. Il segnale $V_{i(Lock-In)}$ in uscita dall'esperimento viene processato su due rami in parallelo, nel primo ramo viene moltiplicato per un segnale che ha la stessa fase del segnale originale V , nel secondo ramo del circuito $V_{i(Lock-In)}$ viene moltiplicata un segnale sfasato di $\pi/2$ rispetto all'originale. Prima delle uscite 1 e 2 i segnali vengono filtrati con dei filtri passa-basso. Eseguendo i calcoli si ottiene che il segnale all'uscita 1 è

$$V_{out(\Phi=0)} = -N_{spire} \cdot A' \cdot V_0 \cdot \omega_s \cdot \mathbf{Im} \{M(\omega_s)\} \quad (3.8)$$

dove A' è la superficie del campione perpendicolare al campo magnetico B_s , mentre il segnale all'uscita 2 è

$$V_{out(\Phi=\pi/2)} = N_{spire} \cdot A' \cdot V_0 \cdot \omega_s \cdot \mathbf{Re} \{M(\omega_s)\}. \quad (3.9)$$

Nel caso in questione non compare un termine indicativo dello spessore del materiale inserito; quest'ultimo è infatti stato supposto di lunghezza pari alla lunghezza delle bobine per semplificare i calcoli. In realtà il campione che verrà inserito nel suscettometro avrà uno spessore inferiore a quello delle bobine. Lo spessore, e quindi il volume del campione influirà linearmente sull'intensità del segnale in uscita.

3.3 Superconduttori di tipo II in campo magnetico

Partendo dall'equazione

$$B = \mu_0(H + M) \quad (3.10)$$

dove B è il campo magnetico interno al campione, $\mu_0 H$ il campo magnetico forzante e M la magnetizzazione, si può descrivere la risposta di M al variare di H nei tre stati di un superconduttore di tipo II. Si supponga $H = H_0 \cos(\omega_s t)$ e lo si consideri su un solo periodo.

Nello stato Meissner il campo magnetico viene completamente espulso dal campione, B è di conseguenza nullo e la magnetizzazione $M = -H$. Nel diagramma M vs H (fig. 3.6) il coefficiente angolare della retta che descrive l'andamento di M al variare di H tra H_{min} e H_{max} è -1 .

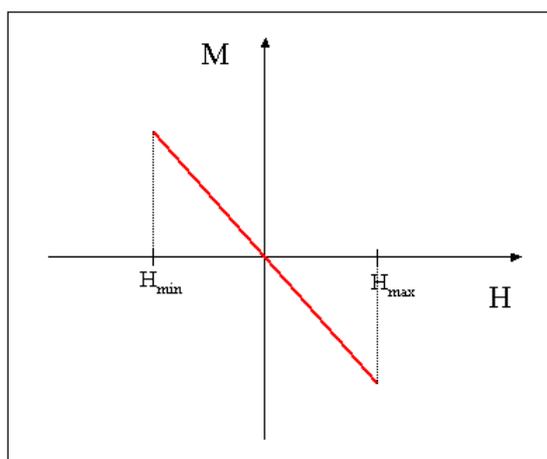


FIGURA 3.6: Diagramma M vs H per un superconduttore in stato Meissner. $\mu_0 H$ è il campo magnetico forzante e M la magnetizzazione interna del campione.

Nello stato normale il campo magnetico entra completamente nel campione; B è quindi uguale a $\mu_0 H$ e la magnetizzazione M è nulla. Nel diagramma M vs H si ottiene una retta che giace sull'asse delle ascisse, si veda (fig.3.7).

Nello stato misto la magnetizzazione M non è più una funzione monodroma di H , nel diagramma M vs H si ottiene, con la tecnica della suscettività AC, un ciclo

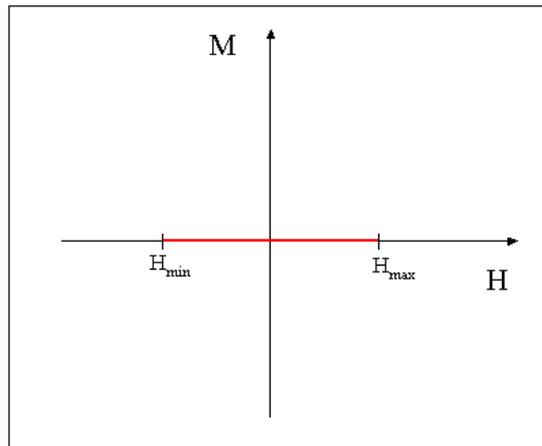


FIGURA 3.7: Diagramma M vs H per un superconduttore in stato Normale. $\mu_0 H$ è il campo magnetico forzante e M la magnetizzazione interna al campione.

di isteresi di forma ellittica⁴, si veda fig. 3.8. Ciò verrà mostrato più avanti per il caso del campione di Bi2212.

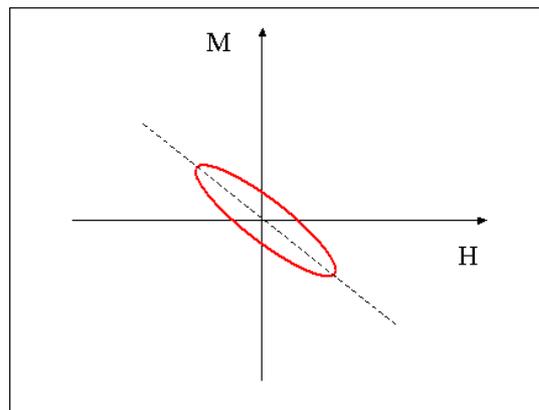


FIGURA 3.8: Diagramma M vs H per un superconduttore in stato misto. $\mu_0 H$ è il campo magnetico forzante e M la magnetizzazione interna al campione.

L'area di tale isteresi è proporzionale all'energia U dissipata in un ciclo di oscillazione di H.

$$U = \oint M(t) dH(t) = \int_0^T M(t) \frac{dH}{dt} dt \quad (3.11)$$

⁴Si noti che il ciclo di isteresi non è in realtà un'ellisse. Per ottenere il vero ciclo di isteresi bisognerebbe acquisire $V_{i(lock-in)}$ su tutta la banda di frequenze, bisognerebbe cioè acquisire tutte le armoniche del segnale che esce dall'operazionale.

L'integrale è calcolato su un ciclo. T è il periodo di H . L'energia dissipata è proporzionale al numero di periodi che compie H . Considerando $\mu_0 H = -B_p$, calcolato nell'eq. 3.4 per il circuito del suscettometro, si ricava che l'energia dissipata in un solo periodo è

$$U_T = 2\pi \cdot \frac{H_0}{2} \cdot \mathbf{Im} \{M(\omega_s)\}. \quad (3.12)$$

L'area del ciclo di isteresi è quindi proporzionale alla parte immaginaria di $M(\omega_s)$. Si può dimostrare che l'inclinazione dell'ellisse, cioè il coefficiente angolare dell'asse maggiore dell'ellisse, è proporzionale alla parte reale di $M(\omega_s)$: $\mathbf{Re} \{M(\omega_s)\}$. Mostrerò ciò nel caso specifico dell'ellisse da me trovato per il Bi2212.

La suscettività magnetica χ è definita come

$$\chi = \frac{dM}{dH}. \quad (3.13)$$

Questa definizione è però valida solo nel caso in cui M sia una funzione di H (stato normale e stato Meissner). Per lo stato misto si ha una funzione polidroma, quindi la derivata non è più definita. È dunque necessario ridefinire χ :

$$\chi = \chi_1 + i\chi_2 \quad (3.14)$$

$\chi_1 \propto \mathbf{Re} \{M(\omega_s)\}$ e $\chi_2 \propto \mathbf{Im} \{M(\omega_s)\}$ [12]. Si noti che la definizione di χ di cui alla 3.14 comprende la def. 3.13 nel caso particolare in cui il ciclo di isteresi si riduce ad una funzione monodroma (stato Meissner e stato normale).

L'apparato sperimentale utilizzato misura i due segnali calcolati nelle equazioni 3.8 e 3.9. Tali segnali sono rispettivamente proporzionali a χ_1 e χ_2 che, al variare della temperatura, assumono valori indicativi dello stato in cui si trova in superconduttore. Nel grafico in fig. 3.9 è rappresentato il diagramma di fase H vs T per un superconduttore di tipo-II. Il campo magnetico forzante $\mu_0 H = -B_p$, all'aumentare della temperatura, agisce nei tre stati, Meissner, misto e normale. Riportando in un grafico il valore di χ_1 vs T si ha $\chi_1(T) = -1$ per $T < T_{c1}$ (corrispondente al campione nello stato Meissner), $\chi_1(T)$ sale bruscamente fino a 0 per $T_{c1} < T < T_{c2}$ (corrispondente al campione nello stato misto) e $\chi_1(T) = 0$ per $T > T_{c2}$ (corrispondente al campione in stato normale). La zona di transizione da

stato misto a stato normale si trova in corrispondenza della temperatura critica T_c del superconduttore. Si noti che, nel caso in questione $T_{c1} \lesssim T_{c2}$. Ciò è palese dalla pendenza di $\chi(T)$ per $T \in [T_{c1}; T_{c2}]$. Per quanto riguarda χ_2 si ha: $\chi_2 = 0$ nello stato Meissner e nello stato normale, $\chi_2 \neq 0$ nello stato misto.

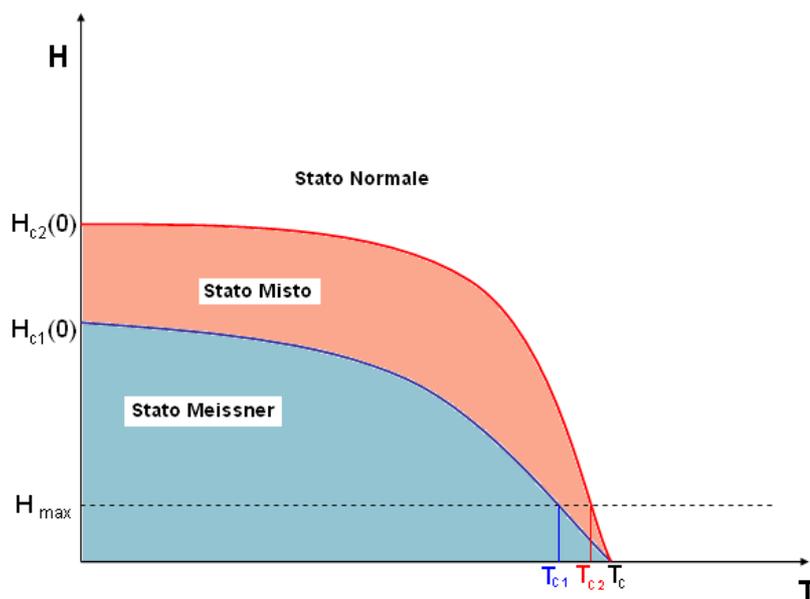


FIGURA 3.9: Diagramma di fase H vs T per un superconduttore di tipo-II. L'intensità massima del campo forzante $\mu_0 H_{max}$, è rappresentata con una linea tratteggiata. Nelle misure fatte si ha un'intensità massima del campo magnetico forzante di $\sim 10^{-5}$ Tesla. ($\mu_0 \frac{N_{spire}}{L} I_0 = \max H$). Si noti che all'aumentare della temperatura H agisce nei tre stati, Meissner, misto e normale. Il campo critico $H_{c1}(0)$ per il Bi2212 assume valori differenti a seconda che il campo forzante H sia $//$ o \perp ai piani (a b) del cristallo; per il caso in questione $\mu_0 H_{c1}(0) \sim 10^{-4}$ Tesla. Il valore di $\mu_0 H_{c2}(0) \sim 10^2$ Tesla.

3.3.1 Misure ed interpretazione

Il campione viene posizionato in un cilindro di plastica che viene avvitato su un supporto metallico lubrificato con dell'apposito grasso. Viene azionata una pompa che porta la pressione nella camera del criostato a 0.1 mbar. Il supporto viene quindi inserito nella camera di scambio; durante questa operazione si crea una sovrappressione di elio gassoso per evitare l'infiltrazione di aria e la conseguente formazione di ghiaccio. Prima di azionare il compressore di elio liquido, che dà

inizio al raffreddamento, è necessario riempire la camera interna con del gas di scambio (He) per consentire la propagazione del calore tra dito freddo e atmosfera in cui è sospeso il campione. A questo punto il supporto metallico viene fatto scendere fino a portare il campione in prossimità del dito freddo. Si procede con l'azionamento del circuito di raffreddamento e del suscettometro che rileva valori proporzionali a χ_1 e χ_2 al variare della temperatura.

Per ottenere una curva regolare è opportuno effettuare le misure partendo da una temperatura minima e salendo gradualmente a mezzo di un riscaldatore. La temperatura viene controllata con un sistema di feed-back che utilizza due termometri: un diodo al silicio posizionato in corrispondenza del dito freddo e una termocoppia (RhFe) in corrispondenza del portacampione.

Ho effettuato le misure su due campioni cresciuti con il forno a immagine, che chiamerò per chiarezza "IF1" e "IF2", e su un campione cresciuto nel forno a tre zone, "TZ". "IF2" è lo stesso campione utilizzato per le misure dei capitoli precedenti.

Campione cresciuto nel forno a immagine: "IF1"

La superficie del campione "IF1" perpendicolare al campo magnetico forzante è di circa 6 mm². In fig. 3.10 è riportato il grafico di χ al variare della temperatura; in rosso sono rappresentati i valori di χ_1 e in blu i valori di χ_2 . Da 30 K a 75 K il passo della misura è di 5 K, da 75 a 105 il passo è 0.5 K, questo per avere un'elevata densità di punti nell'intervallo di temperature in cui ci si aspetta la transizione. Fino a 80 K il campione presenta un comportamento di perfetto diamagne (stato Meissner): dM/dH (che in questo caso è esattamente χ_1) ha valore -1 e non c'è dissipazione di energia ($\chi_2=0$). Da 80 K a 90 K (stato misto) si verifica la transizione di χ_1 da -1 a 0; χ_2 non ha più valori nulli e c'è quindi dissipazione di energia. Per T maggiore di 90 K il campione è nello stato normale in cui la magnetizzazione interna è nulla e non c'è dissipazione di energia, $\chi_2 = 0$.

Per determinare la temperatura critica nominale del superconduttore si considera solitamente l'onset⁵(punto di flesso della curva) in discesa della transizione. Per il caso in questione $T_c = 90.2$ K. Nel Bi2212, il valore di T_c varia al variare della concentrazione di ossigeno (drogaggio) al suo interno. In letteratura è possibile trovare diagrammi di fase (T-x), dove x è la concentrazione di ossigeno, in cui è

⁵Punto di intersezione tra due rette: una retta interpola i punti della curva nella zona di transizione, l'altra retta interpola i punti della curva nella zona corrispondente allo stato normale.

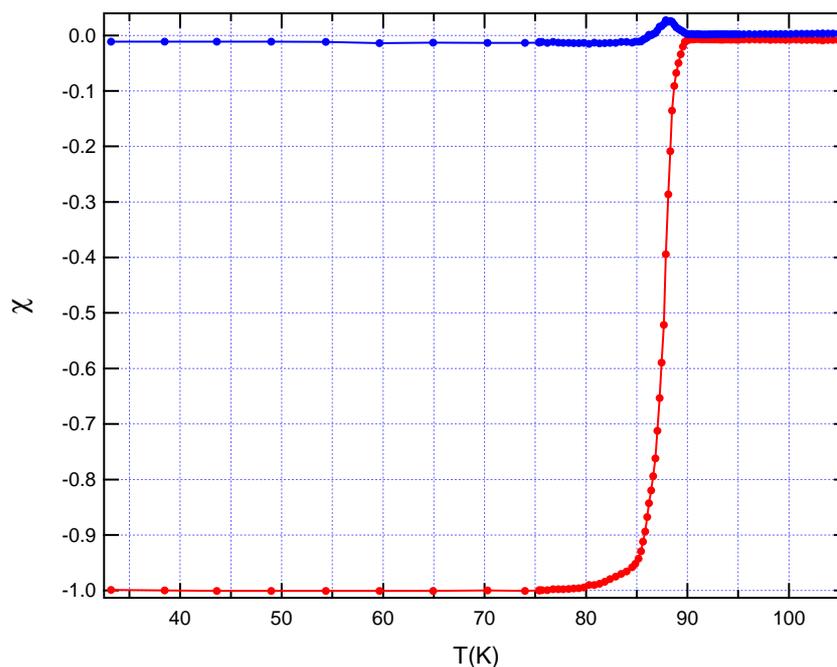


FIGURA 3.10: Misura di suscettività magnetica sul campione "IF1" cresciuto con il forno a immagine, la superficie è di circa 6 mm². In rosso sono rappresentati i valori di χ_1 , in blu i valori di χ_2 al variare della temperatura. La curva rossa è stata normalizzata a -1 e la curva blu è stata moltiplicata per lo stesso fattore di normalizzazione.

indicato il drogaggio ottimale di ogni composto per raggiungere la T_c massima. Tale drogaggio è definito *optimal doping*. La larghezza della transizione dipende da quanto la concentrazione di ossigeno è omogenea all'interno del materiale. Il Bi2212, se conservato per lungo tempo a contatto con l'aria, tende ad assorbire ossigeno aumentando quindi il proprio drogaggio.

Dalle misure di χ posso trovare anche la curva di isteresi del primo ordine del Bi2212. Considerando un campo magnetico forzante $\mu_0 H$

$$H = H_0 \cos(\omega_s t) = H_0 \cos(\alpha) \quad (3.15)$$

si ha una magnetizzazione⁶ M che si può dimostrare essere la somma di due componenti, una in fase e una sfasata di $\phi = \pi/2$ rispetto ad H

$$M = \chi_1 H_0 \cos(\omega_s t) + \chi_2 H_0 \cos(\omega_s t + \phi) = \chi_1 \cos(\alpha) + \chi_2 \sin(\alpha). \quad (3.16)$$

⁶magnetizzazione lineare

È quindi possibile costruire un'ellisse corrispondente al ciclo di isteresi⁷ nel diagramma M vs H con α parametro indipendente. L'eq. 3.15 e l'eq. 3.16 rappresentano l'equazione parametrica dell'ellisse con t (tempo) come parametro. In fig. 3.11 è riportato il ciclo di isteresi ottenuto per i valori $\chi_2=3.28 \cdot 10^{-2}$ e $\chi_1 = -3.95 \cdot 10^{-1}$, valori che si hanno per \tilde{T}_c t.c. $\chi_2(\tilde{T}_c) = \max\{\chi_2\}$. Per tale valore ci si attende infatti l'ellisse di area massima.

Per ricavare l'equazione canonica dell'ellisse si consideri un campo magnetico forzante H definito dall'eq. 3.15 ed una magnetizzazione M

$$M = M_0 \cos(\omega_s t + \phi_M). \quad (3.17)$$

Utilizzando le relazioni trigonometriche fondamentali si ottiene

$$\frac{M^2}{M_0^2} + \frac{H^2}{H_0^2} - 2 \frac{MH}{M_0 H_0} \cos(\phi_M) = \sin^2(\phi_M), \quad (3.18)$$

dove

$$M_0 = \sqrt{|\mathbf{Re}\{M(\omega_s)\}|^2 + |\mathbf{Im}\{M(\omega_s)\}|^2} \quad (3.19)$$

$$\phi_M = \arctan\left(\frac{\mathbf{Im}\{M(\omega_s)\}}{\mathbf{Re}\{M(\omega_s)\}}\right). \quad (3.20)$$

Campione cresciuto in forno immagine "IF2" vs campione cresciuto in forno tre zone "TZ".

Ho misurato il campione cresciuto nel forno a immagine, "IF2", precedentemente caratterizzato e un campione cresciuto nel forno a tre zone, "TZ". In fig. 3.12 sono riportati a confronto i valori di χ_1 corrispondenti ai due campioni; non ho riportato le curve di χ_2 per ragioni di chiarezza grafica.

Le due curve sono state normalizzate a -1; ciò permette un confronto prescindere dalle dimensioni geometriche dei campioni. La curva rossa risulta essere più irregolare di quella azzurra a causa delle dimensioni ridotte del campione; ciò comporta un segnale meno intenso. La temperatura critica del campione cresciuto nel forno a immagine è 85.1 K, mentre quella del campione cresciuto nel forno a tre zone è 91.6 K. La differente temperatura critica dei due campioni è dovuta al differente

⁷del primo ordine, cioè ottenuto considerando solo l'armonica di ordine 1 della magnetizzazione

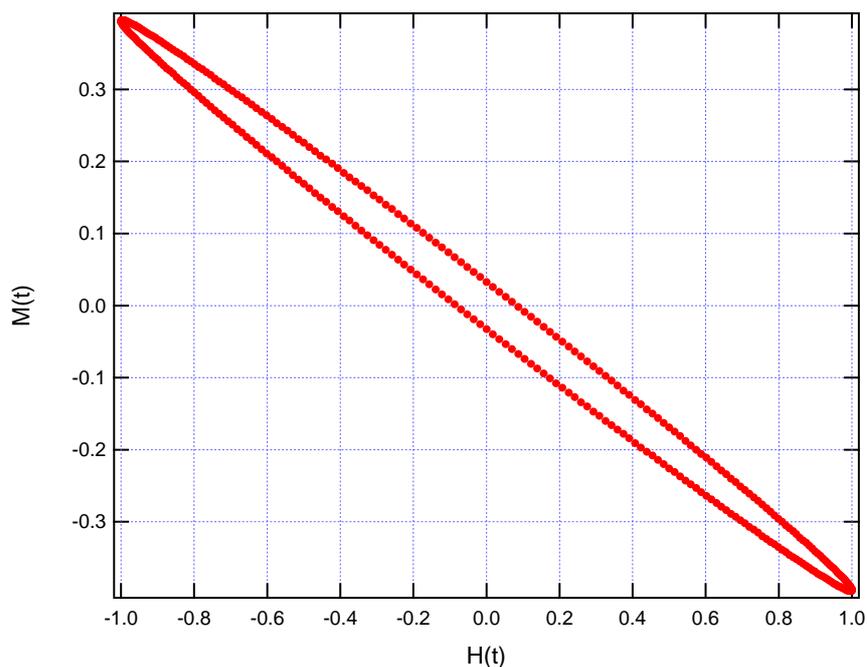


FIGURA 3.11: Diagramma M vs H. Il ciclo di isteresi nello stato misto è stato rappresentato considerando i segnali in ingresso e in uscita dal suscettometro e i valori di χ_1 e χ_2 a metà della transizione di fig. 3.10, cioè i valori a T_c .

drogaggio degli stessi⁸. Analizzando le zone di transizione delle due curve, fig.3.13, si nota che la curva rossa sale lentamente fino ad un valore di $\chi_1 = -0.5$ per poi assumere un andamento pressochè verticale fino a $\chi_1 = 0$. Tale andamento è reso apprezzabile dalla presenza di pochi punti che coprono la transizione. La curva azzurra presenta invece una transizione regolare, con un'inclinazione uniforme e di pendenza inferiore rispetto a quella della curva rossa nella zona di transizione.

La presenza di una zona di transizione di fase ripida, nel campione cresciuto col forno ad immagine, è imputabile alla presenza di ampie zone monocristalline del campione. Un dominio monocristallino ha proprietà fisiche più omogenee rispetto ad una zona policristallina, ivi compreso il drogaggio. La temperatura critica T_c , come accennato in precedenza, è una funzione della concentrazione di drogaggio x : $T_c = T_c(x)$. Una disomogeneità nella x si riflette quindi in una disomogeneità nella T_c , e, quindi in una zona di transizione più ampia per le suscettività. Ciò è consistente con le misure di *rocking curve*, si vedano fig. 1.12 e ???. Si ricorda come,

⁸si noti che il campione cresciuto nel forno a immagine appena analizzato ha una T_c differente dall'altro campione cresciuto nel forno a immagine precedentemente analizzato

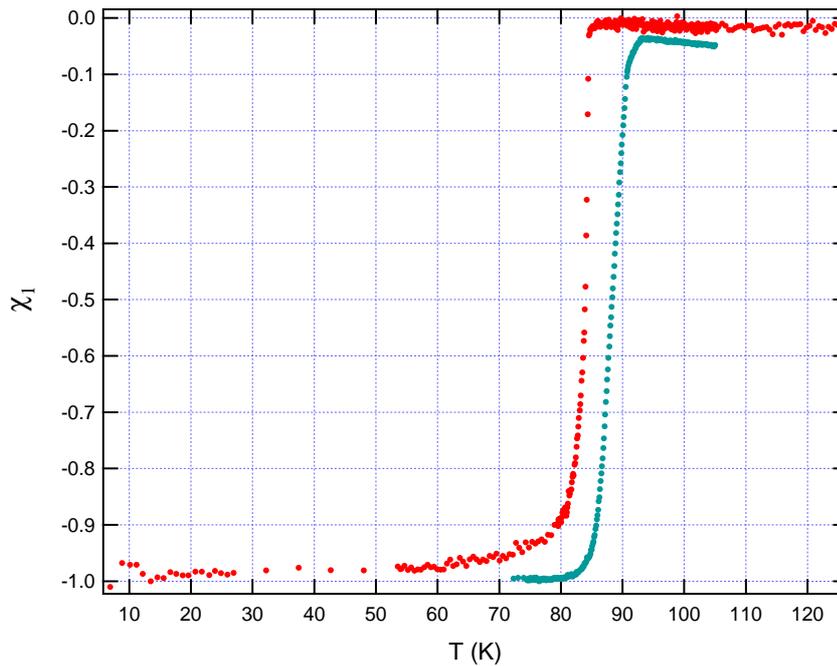


FIGURA 3.12: Misura della parte reale della suscettività magnetica dei campioni "IF2" e "TZ". In rosso sono rappresentati i valori di χ_1 corrispondenti a "IF2" la cui superficie è di circa 2 mm^2 . In azzurro sono rappresentati i valori di χ_1 corrispondenti a "TZ" la cui superficie è di circa 4 mm^2 . Le due curve sono state normalizzate a -1.

nelle misure in questione, fossero emersi dei picchi di diffrazione stretti dovuti a monocristalli molto buoni. Il fatto che i segnali di diffrazione deltiformi avessero un'intensità fino a due volte superiore al segnale gaussiano, era indicativo di una cospicua estensione superficiale dei domini monocristallini. La blanda salita della curva rossa tra 60 e 83 K, range di temperature in cui la curva blu rimane a -1, suggerisce, accettando la stessa linea di pensiero adottata per la zona di transizione ripida, che le zone policristaline del campione cresciuto nel forno ad immagine abbiano una maggiore disomogeneità di drogaggio rispetto ai policristalli costituenti il campione cresciuto nel forno a tre zone⁹.

In conclusione tutti i campioni analizzati sono superconduttori, le temperature critiche dei tre sono in accordo con i valori trovati in letteratura [2]. Per campioni cresciuti nel forno a immagine, si è trovata una zona di transizione di fase più ripida rispetto quella del campione cresciuto nel forno a tre zone. Tale

⁹Una spiegazione in termini di valori di dT/dx differenti a seconda della zona di doping x , non è sorretta dalle mie misure, essendo la T_c del campione cresciuto nel forno a tre zone intermedia rispetto alle due T_c misurate per i campioni cresciuti nel forno ad immagine.

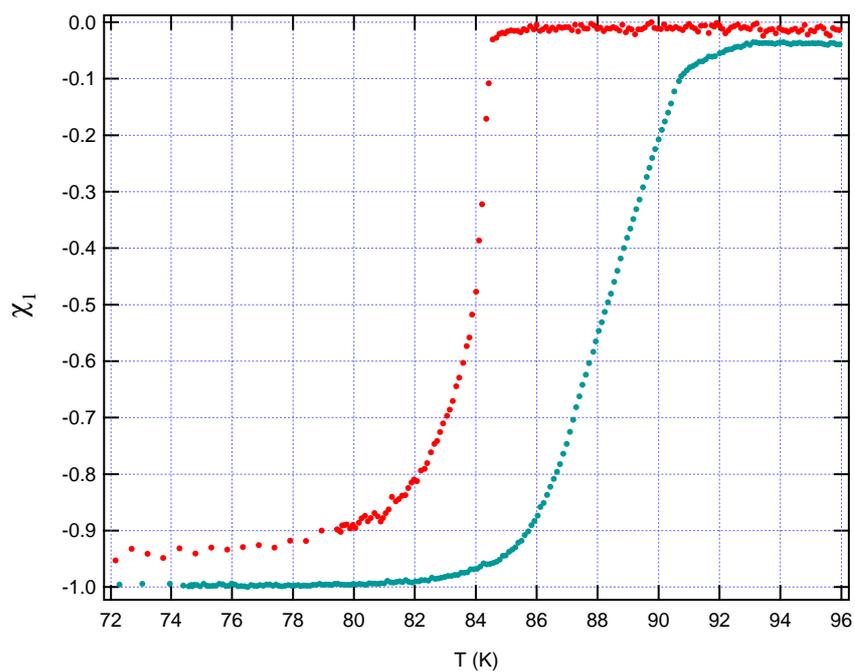


FIGURA 3.13: Ingrandimento del grafico in fig. 3.12 nella zona di transizione delle due curve.

risultato permette di rafforzare l'ipotesi fatta riguardo ai monocristalli molto buoni nelle prove diffrattometriche.

Conclusioni

I risultati della caratterizzazione strutturale hanno permesso di verificare la correttezza della fase cristallina del campione cresciuto nel forno a zona flottante (o forno a immagine). Il campione cresciuto con il forno a multi-zone è risultato essere impuro: sono infatti presenti nello spettro di diffrazione delle polveri molti picchi non riconducibili al Bi2212. Per quanto riguarda l'omogeneità dei cristalli, dalle misure di rocking curve, si è trovato che il campione cresciuto nel forno a immagine è composto da diversi domini monocristallini estesi, mentre il campione cresciuto con il forno a multi zone ha una struttura più policristallina.

Nelle immagini, ottenute al microscopio elettronico, del campione cresciuto nel forno a immagine si sono individuate delle sfoglie regolari dello spessore di 1-10 μm sovrapposte l'una all'altra. Le sfoglie corrispondono plausibilmente a porzioni monocristalline, le misure nello spazio diretto infatti si correlano bene con quelle effettuate nello spazio reciproco. La superficie del campione cresciuto nel forno a tre zone è, in confronto, molto irregolare. L'analisi con il microscopio elettronico abbinato ad uno spettrometro a dispersione di energia dei raggi X ha evidenziato la presenza, all'interno del campione cresciuto nel forno a immagine, di un composto di calcio, rame e ossigeno. La formazione di tale elemento nel processo di crescita era fino ad oggi sconosciuta. Sarà utile studiarne la termodinamica di formazione per migliorare il processo di cristallogenesi.

Dalle misure di suscettività magnetica è emerso che tutti i campioni analizzati sono superconduttori. Le temperature critiche trovate sono ~ 90 K, in accordo con i valori trovati in letteratura. Per i campioni cresciuti nel forno a immagine, si è trovata una zona di transizione di fase più netta rispetto a quella del campione cresciuto nel forno a tre zone. Tale risultato è coerente con quanto trovato nelle misure diffrattometriche.

Concludendo, la sintesi di cristalli di Bi2212 con la tecnica a zona flottante

ha prodotto campioni migliori rispetto alla tecnica convenzionale del forno a tre zone. Il passo successivo sarà lo studio, a mezzo di misure ARPES, dei campioni caratterizzati durante questo lavoro di tesi.

Appendice A

Tecniche di crescita dei *single crystals*

A.1 Forno a immagine (floating zone)

Qui di seguito sono sintetizzate le fasi principali del processo di crescita [5] del cristallo a partire dai singoli elementi chimici che lo compongono:

- si preparano le polveri contenenti gli elementi precursori nelle dosi compatibili con la stechiometria voluta;
- si pressano le polveri in una barretta;
- si effettua una prima fusione veloce nel forno ad immagine facendo sì che si formino piccoli cristalli chiamati *germi*;
- si procede ad una seconda fusione molto lenta nella speranza che dai germi si sviluppi un singolo monocristallo. I parametri termodinamici di crescita vengono presi dal diagramma di fase del composto; zone limitate del diagramma di fase sono oggi note per il cristallo in questione.

Il forno a immagine è schematizzato in figura A.1. Esso è composto da due specchi ellissoidali con un fuoco in comune e da due lampade alogene da 200W negli altri 2 fuochi. Tutto il calore viene riflesso nel punto fuoco comune dove la temperatura raggiunge il valore massimo (circa 1200°C). Nel fuoco comune dei due ellissoidi la barra da fondersi trasla verticalmente lungo l'asse di simmetria

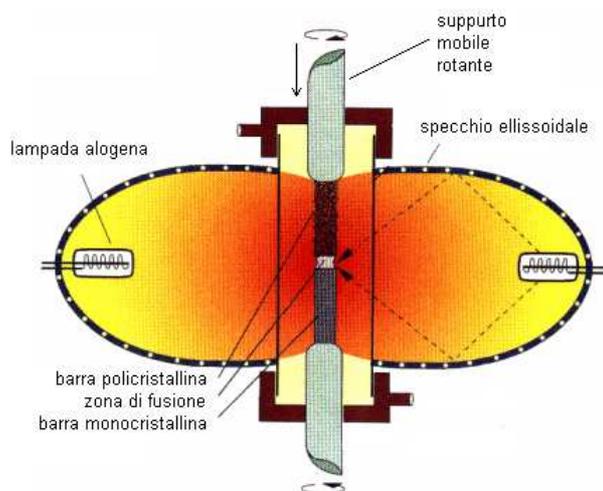


FIGURA A.1: Schematizzazione del forno a immagine

del forno ruotando su se stessa. Impostando la velocità di traslazione verticale si imposta la velocità dell'interfaccia solido-liquido a cui ci si riferisce nel grafico 1.3. Il gradiente di temperatura è elevato perchè il calore è concentrato in un fuoco. Ciò che succede all'interno della barra durante la fusione lenta è schematizzato in figura A.2.

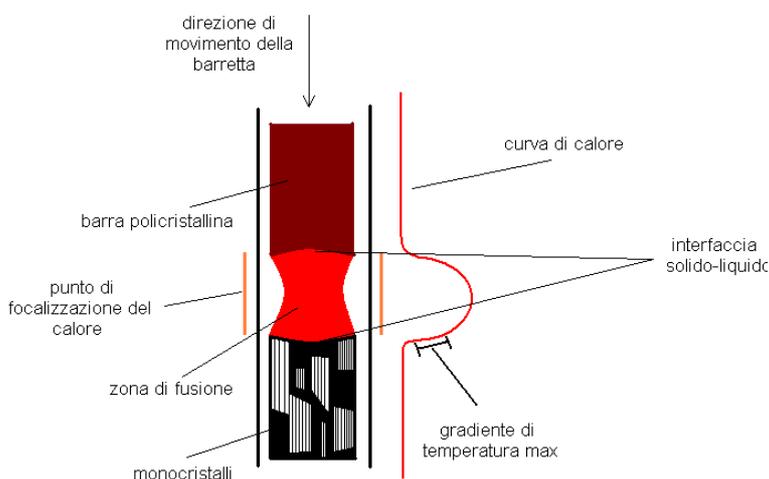


FIGURA A.2: Schematizzazione della barra durante la fusione nel forno a immagine.

La barra policristallina si muove verticalmente (dall'alto verso il basso) passando nel punto di focalizzazione del calore. Ponendosi nel sistema di riferimento della

barra, l'interfaccia solido liquido si muove con una velocità pari alla velocità di traslazione verticale. I monocristalli che si ottengono dal processo di fusione hanno i piani (a b) paralleli all'asse verticale della barra; la direzione privilegiata di crescita è proprio lungo questi piani. Si ottiene così una struttura stratificata lungo l'asse cristallografica c.

A.2 Forno verticale a tre zone

Il forno verticale a tre zone è costituito da tre scaldatori indipendenti uno dall'altro in quanto a temperatura. I tre riscaldatori danno origine a ad un gradiente di temperatura pressochè lineare ed uniforme all'interno del forno. Il composto contenente gli elementi precursori viene collocato all'interno di un crogiuolo di zirconato di bario, materiale molto stabile ad alte temperature, e inserito nel forno. La temperatura in corrispondenza del crogiuolo viene inizialmente portata a 2000° e c seguentemente diminuita fino ad 800°. L'operazione di raffreddamento consente il passaggio dalla fase liquida alla fase solida del composto. All'interno del crogiuolo i processi termodinamici non sono ben controllati: non c'è una direzione preferenziale di crescita e il gradiente di temperatura all'interfaccia solido-liquido è debole e difficilmente controllabile. Inoltre non si può sapere qual'è la velocità dell'interfaccia che è riportata nel grafico 1.3. Per fare una stima ottimistica di questi valori ho considerato il gradiente interno al crogiuolo uguale al gradiente del forno e ho calcolato la velocità di raffreddamento (riportata nel grafico 1.3 con delle linee nere) utilizzando il valore del tempo di raffreddamento da 2000° ad 800° che avevo a disposizione.

Appendice B

Principi di funzionamento del microscopio elettronico

Nel microscopio elettronico a scansione (SEM) un fascio di elettroni con energia fino a 30 keV viene focalizzato sulla superficie del campione all'interno del microscopio e viene controllato in modo da esercitare una scansione in forma di una successione di linee parallele. La superficie del campione esposta al raggio incidente è luogo di vari fenomeni di foto/elettromossione. Per quanto riguarda l'emissione elettronica si ha l'emissione di elettroni secondari, con energie di qualche decina di eV, e la riemissione o riflessione di elettroni ad alta energia o retrodiffusi appartenenti al raggio primario.

Esistono diversi tipi di rivelatori per finestre energetiche diverse. Gli elettroni secondari vengono utilizzati per la costruzione di immagini ingrandite ¹ fino a $2 \cdot 10^5 X$ e con una risoluzione massima che arriva a 5 nm. Gli elettroni secondari hanno un'energia nell'ordine della decina di eV e provengono dagli strati più superficiali del campione, gli elettroni primari invece consentono l'identificazione di elementi chimici diversi in un campione eterogeneo essendo l'intensità con cui sono emessi una funzione diretta del numero atomico medio della sostanza investita dal raggio primario. La corrente elettronica emessa è raccolta dai rivelatori e amplificata durante la scansione del fascio elettronico sul campione. Le variazioni nell'intensità del segnale risultante sono usate per variare la brillantezza della traccia del pennello elettronico che effettua una scansione su uno schermo fluorescente

¹L'ingrandimento è definito come il rapporto tra le dimensioni tra l'immagine finale prodotta ed il campo esplorato dal fascio elettronico sul campione.

sincrona con il raggio elettronico sul campione.

Il SEM può essere anche utilizzato per una spettroscopia EDX. La spettroscopia EDX si basa sul processo di fotoemissione inversa: la superficie del campione assorbe elettroni (la cui sorgente è il SEM) ed emette fotoni X. Tecnicamente un rivelatore collocato all'interno della camera del SEM misura l'intensità e le coordinate spaziali del centro emettitore di raggi-X sulla superficie del campione. Ogni elemento chimico è identificato da un'energia definita dei raggi X emessi, è quindi possibile una mappatura chimica del campione in uno spazio bidimensionale. Il SEM + EDX è un potente mezzo di indagine su solidi chimicamente disomogenei su scala microscopica, essendo la risoluzione spaziale nell'ordine del μm

Bibliografia

- [1] C. Kittel, *Introduction to Solid State* (John Wiley and Sons, New York, London, Sidney, 1968), pp. 3–31.
- [2] E. Giannini, Ph.D. thesis, Universite de Geneve, 2001.
- [3] R. E. Gladyshevskii and R. Flukiger, *Acta. Cryst. B* **52**, 38 .
- [4] P. Haasen, *Physical Metallurgy* (Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, 1996), Vol. 1, pp. 57–82.
- [5] J. J. A. Revolevschi, *Progress in Material Science* **42**, 321 (1997).
- [6] E. Giannini, V. Garnier, R. Gladyshevskii, and R. Flukiger, *Superconductor Science and Technology* **17**, 220 (2004).
- [7] Ye and C, *Chin. Phys.* **8**, 521 (1991).
- [8] B. Reardon and C. Hubbard, *Powder Diffraction* **7**, 142 (1992).
- [9] C. Senatore, Ph.D. thesis, Università degli studi di Salerno, 2003.
- [10] A. A. Abrikosov, *Soviet Physics JETP* **5**, 1174 (1957).
- [11] T. Giamarchi and P. L. Doussal, *Phys. Rev. B* **55**, 6577 (1997).
- [12] F. Gomory, *Superconductor Science and Technology* **10**, 523 (1997).

Ringraziamenti

La persona più merita i miei ringraziamenti per questo lavoro di tesi è Francesco Banfi. Oltre ad essere il mio correlatore, è stato un amico, un professore che mi ha dedicato moltissimo tempo e un maestro di vita che mi ha dato le dritte per vivere e divertirmi a Ginevra. Ringrazio anche tutte le persone che mi hanno aiutato nei momenti di difficoltà: Bernard, che mi ha accolto nello studio trattandomi come un ricercatore e non come uno studente alle prime armi, Carmine, che allietava le mie numerose pause con i suoi racconti su Francesco, Patrick, per tutti i caffè che mi ha offerto, Mehdi, Enrico Giannini e tutti gli altri ricercatori che mi hanno dedicato il loro tempo e mi han reso partecipe del loro sapere. Ringrazio anche i professori Van der Marel, Flükiger e Parmigiani che mi hanno permesso di fare questa esperienza e Ferrini che mi ha corretto più volte questo lavoro dandomi preziosi consigli.

Grazie anche alla mia famiglia che mi è stata sempre vicina e che mi ha sostenuto ed aiutato a distanza, grazie ad Alicia e a tutti i miei amici che sono venuti a trovarmi facendomi passare dei week-end bellissimi.