



45



50



55

60




65

70



75





ISS 72/5

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITA'

Laboratori di Fisica

E. DI CRESCENZO, P. L. INDOVINA, S. ONORI, A. ROGANI

Risposta elettromagnetica di film superconduttivi di Pb  
in funzione del campo magnetico nella regione delle microonde

Parte I

Roma, 26 aprile 1972

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITA'  
Laboratori di Fisica

ISS 72/5

E. DI CRESCENZO, P. L. INDOVINA, S. ONORI, A. ROGANI - Risposta elettromagnetica di film superconduttivi di Pb in funzione del campo magnetico nella regione delle microonde. Parte I. (26 Aprile, 1972).

Questo fascicolo è il primo di due rapporti sullo studio delle proprietà magnetiche di film superconduttivi. La problematica verte sul comportamento dei campi critici per film spessi e film sottili ed anche nel caso più interessante in cui lo spessore del film è paragonabile alle grandezze microscopiche del superconduttore. Viene affrontato, inoltre, il problema dello studio della temperatura a cui nasce la superconduttività superficiale al variare dello spessore. E' presentata una serie di misure su un campione di Pb di 15.000 Å che mostrano le informazioni che si possono ottenere con la nostra tecnica differenziale ad alta risoluzione operante nella regione delle microonde.

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITA'  
Laboratori di Fisica

ISS 72/5

E. DI CRESCENZO, P. L. INDOVINA, S. ONORI, A. ROGANI - Magnetic field Dependence of the Microwave Properties of Pb Superconductive Films. Part I. (April 26, 1972).

This paper is the first of two reports concerning magnetic properties of superconducting films. The problem is the behaviour of critical magnetic fields in thin and thick films and also in the more interesting situation when the film thickness is of the same order as the microscopic quantities of the superconductor. In addition to this we study the dependence of  $t_{H_c3}$  on the film thickness. We report measurements on a 15.000 Å Pb sample showing the information obtained by means of a high sensitivity differential technique working in the microwave range.

E. DI CRESCENZO, P. L. INDOVINA, S. ONORI, A. ROGANI

Risposta elettromagnetica di film superconduttivi di Pb  
in funzione del campo magnetico nella regione delle microonde

Parte I

### 1 - Introduzione

La trattazione di Ginzburg e Landau<sup>(1)</sup> (G. L.) sul comportamento di un superconduttore in presenza di un campo magnetico ha portato ad una teoria fenomenologica in grado di descrivere in maniera completa le proprietà di campioni estesi e quelle di film il cui spessore  $dx$  è minore della lunghezza di coerenza  $\xi(t)$ .

Il problema diviene invece molto più complesso, da un punto di vista teorico, quando una delle dimensioni del superconduttore e le sue lunghezze caratteristiche  $\xi(t)$  e  $\lambda(t)$ , dove  $\lambda(t)$  è la lunghezza di penetrazione del campo magnetico, sono dello stesso ordine di grandezza. Infatti le proprietà magnetiche di un film superconduttivo sono fortemente influenzate dai valori relativi di detti parametri.

Questa situazione comporta, in particolare, la mancanza di una

espressione teorica esplicita per la dipendenza dei campi critici dalla temperatura, valida qualunque sia lo spessore del film.

Da quanto detto si intuisce che lo studio delle proprietà di un sistema fisico superconduttivo, nel quale una delle dimensioni venga progressivamente diminuita, può costituire, dal punto di vista teorico, un problema stimolante, e nel contempo fornire allo sperimentatore un valido test per stabilire quali siano i limiti di validità di un dato modello o di una data teoria.

Da un punto di vista puramente tecnico, poi, lo studio di un film comporta un indubbio vantaggio, in quanto particolari proprietà vengono esaltate rispetto a quelle corrispondenti di un campione esteso. E' quanto accade, ad esempio, in un film superconduttivo nei confronti dei campi critici.

Lo studio del comportamento di un film, in presenza di campo magnetico, fornisce anche delle informazioni interessanti riguardo al fenomeno della superconduttività superficiale previsto da S. James e De Gennes<sup>(2)</sup> nel 1963. Gli autori mostrarono infatti che, per temperature sufficientemente basse, persiste uno strato superficiale superconduttivo anche per campi  $H > H_c(t)$ . La superconduttività è completamente distrutta per un valore del campo  $H_{c3}(t)$ , detto campo critico superficiale.

In lavori precedenti<sup>(3,4)</sup> è stato mostrato che la temperatura a cui compare la superconduttività superficiale in un film è diversa da quella a cui compare in un campione esteso ed è fortemente dipendente dallo spessore.

L'apparato con il quale sono state effettuate le nostre misure si basa su un metodo di tipo differenziale che fa uso di sistemi a sensò-

bilità di fase<sup>(5)</sup>. Il metodo permette di rivelare le transizioni superconduttive in funzione di un campo magnetico statico, a cui viene sovrapposto un debole campo alternato di modulazione.

L'apparato sperimentale opera nella regione delle microonde e pertanto risulta particolarmente sensibile allo stato superconduttivo del campione in superficie<sup>(6)</sup>. Inoltre la forma della riga osservata sperimentalmente, in virtù della particolare tecnica differenziale usata, è in grado di fornire informazioni, non solo sulla superconduttività superficiale, ma anche sull'ordine della transizione di fase ad  $H_{cF}$ . Queste informazioni sono ricavate con una sensibilità di gran lunga superiore rispetto ai risultati ottenibili con tecniche assolute nella regione delle microonde<sup>(7,8)</sup>.

Nel quadro della problematica presentata il presente lavoro ha permesso di ottenere un insieme di risultati sperimentali che si inquadrano nella teoria di G. L. e che si possono riassumere nei seguenti punti:

a) misura della dipendenza dei campi critici di volume  $H_{cF}$  dalla temperatura al variare dello spessore<sup>(9-11)</sup>. A questo riguardo viene presentato un insieme di risultati relativi sia a film spessi ( $d \gg \xi(t)$ ) che a film sottili ( $d < \sqrt{5} \lambda(t)$ ) in buon accordo con le previsioni teoriche. Inoltre una serie di misure su campioni di spessore intermedio ( $d \gtrsim \xi(t)$ ) ha consentito di determinare una espressione semiempirica per la dipendenza di  $H_{cF}$  dal rapporto  $d/\lambda(t)$ , valida qualunque sia lo spessore del film. Tale espressione si accorda con i risultati della teoria G. L. nei due limiti sopraindicati, ed interpola bene i nostri risultati sperimentali nell'intervallo intermedio.

b) Misura della dipendenza del campo critico superficiale  $H_{c3}$  dal-

la temperatura per i vari campioni e conseguente determinazione dell'andamento di  $\lambda(0, d)$  con lo spessore<sup>(?)</sup>.

c) Studio della forma di riga della transizione superconduttiva al variare della temperatura e dello spessore. Questa analisi ha consentito di ricavare delle informazioni sull'ordine della transizione di fase e di correlare la forma di riga con l'andamento della gap vicino  $H_c$ .

d) Determinazione della temperatura critica  $t_{H_{c3}}$  a cui si manifesta la superconduttività superficiale e relativo andamento al variare dello spessore. I risultati ottenuti mostrano che tale andamento non è monotono al diminuire dello spessore, come ci si può qualitativamente attendere, tuttavia il comportamento osservato si può interpretare considerando insieme le leggi di variazione dei campi critici e della lunghezza di penetrazione  $\lambda(0, d)$  con lo spessore da noi determinate sperimentalmente.

## 2 - Soluzioni delle equazioni di Ginzburg-Landau per i film

E' noto che la teoria di Ginzburg e Landau<sup>(1)</sup> (G-L) formulata nel 1950, descrive le proprietà di un superconduttore in presenza di un campo magnetico, nelle vicinanze della sua temperatura critica  $T_c$ . G-L allo scopo di caratterizzare il grado di superconduttività all'interno di un materiale, introdussero una grandezza  $\Psi(\underline{r})$ , dove  $\underline{r}$  è

la variabile spaziale, detta parametro d'ordine. Ora, poiché la transizione superconduttiva in funzione della temperatura in campo nullo è del II ordine, in accordo con la teoria generale delle transizioni di fase del II ordine di Landau<sup>(12)</sup>, il parametro d'ordine  $\Psi(r)$  va a zero con continuità per  $T$  tendente a  $T_c$ .

La funzione  $\Psi(r)$ , interpretata come una funzione d'onda efficace che descrive gli elettroni nello stato superconduttivo, è normalizzata in modo tale che risulti  $|\Psi|^2 = n_s$ , dove  $n_s$  è la densità degli elettroni superconduttivi.

Il problema principale, quindi, per descrivere le proprietà magnetiche di un superconduttore è quello di trovare le funzioni  $\Psi(r)$  e  $A(r)$ , dove  $A$  è il potenziale vettore, che caratterizzano il sistema in esame.

G-L, minimizzando l'energia libera dello stato superconduttivo rispetto alle variazioni del parametro d'ordine  $\Psi(r)$  e del potenziale vettore  $A(r)$ , otterranno due equazioni differenziali le cui soluzioni determinano  $\Psi(r)$  e  $A(r)$ :

$$\frac{H_c^2}{4\pi} - \frac{\Psi}{\Psi_\infty^2} \left( \frac{|\Psi|^2}{\Psi_\infty^2} - 1 \right) + \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \nabla - \frac{2e}{c} \underline{A} \right)^2 \Psi = 0 \quad (1)$$

$$\underline{J} = - \frac{e\hbar}{im} ( \Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^* ) - \frac{4e^2}{m c} \Psi^* \Psi \underline{A} \quad (2)$$

dove  $\Psi_\infty$  indica il valore di equilibrio del parametro d'ordine in assenza di campo magnetico ed  $H_c(t)$  il campo critico termodinamico.



Le espressioni (1) e (2) rappresentano le due equazioni fondamentali della teoria di G-L, che, con appropriate condizioni al contorno, consentono il calcolo, ad esempio della lunghezza di penetrazione del campo magnetico, dei campi critici, della dipendenza dal campo dell'energia di gap.

Vogliamo ora trovare le soluzioni delle equazioni (1) e (2) nel caso di un film superconduttore piano di  $l^a$  specie di spessore  $d$  in presenza di un campo magnetico  $H$  applicato parallelamente alla superficie del campione. Il film sia delimitato dai piani  $x = \pm d/2$  ed il campo magnetico  $\underline{h} = \text{rot } \underline{A}^{(*)}$  sia diretto lungo l'asse  $z$ . In questo caso, la condizione al contorno è la seguente:

$$h \left( \pm \frac{d}{2} \right) = H \quad (3)$$

Il problema della risoluzione del sistema di equazioni differenziali (1) (2) nelle due incognite  $\Psi(r)$  e  $A(r)$  presenta una complessità diversa al variare del rapporto tra lo spessore  $d$  del film e le lunghezze caratteristiche del superconduttore  $\lambda(T)$  e  $\xi(T)$ .  $\xi(t)$  misura l'intervallo di variazione del parametro d'ordine  $\psi$ . Consideriamo in primo luogo il caso in cui lo spessore  $d$  sia minore della lunghezza di coerenza  $\xi(T)$ ; ciò corrisponde ad ammettere che il modulo della  $\Psi$  sia spazialmente costante all'interno del campione.

Risolvendo l'equazione (1) nella gauge di London, con le condizioni al contorno (3) si ottiene:

---

(\*) Useremo il simbolo  $h$  per indicare il valore locale del campo magnetico all'interno del superconduttore.

$$h(x) = H \frac{\cosh(x f / \lambda(t))}{\cosh(\epsilon f / 2)} \quad (4)$$

dove  $f = \Psi / \Psi_0$ ,  $\epsilon = d / \lambda(t)$  e  $t = T / T_c$ .

La soluzione della seconda equazione di G-L, tenendo conto della (4) sarà invece:

$$\frac{H^2}{H_c^2} = 4 f^2 (1 - f^2) \frac{\cosh^2(\epsilon f / 2)}{\sinh(\epsilon f)} - 1 \quad (5)$$

dove  $H_c$  è il campo critico termodinamico.

In figura 1 è riportato l'andamento della energia di gap in funzione del campo magnetico per diversi valori del rapporto  $d/\lambda$ . Tale andamento è ricavabile dalla (5) tenendo conto del fatto che il parametro d'ordine  $\Psi(r)$  è proporzionale all'energia di gap  $\Delta$ , come previsto dalla riformulazioni in termini microscopici dovuta a Gor'kov<sup>(5)</sup> della teoria fenomenologica di G. L.

Dall'equazione (5) è possibile calcolare il campo critico del film  $H_{cF}$ , in corrispondenza del quale il campione subisce la transizione di fase. Infatti, se la transizione stessa è del I ordine, possiamo uguagliare i potenziali di Gibbs per  $H$  e  $T$  fissati, della fase super e di quella normale, ottenendo per  $H_{cF}$  la seguente espressione:

$$\frac{H_{cF}^2}{H_c^2} = \frac{f_c^2 (2 - f_c^2)}{1 - \frac{2}{f_c} \operatorname{tgh} \frac{\epsilon f_c}{2}} \quad (6)$$

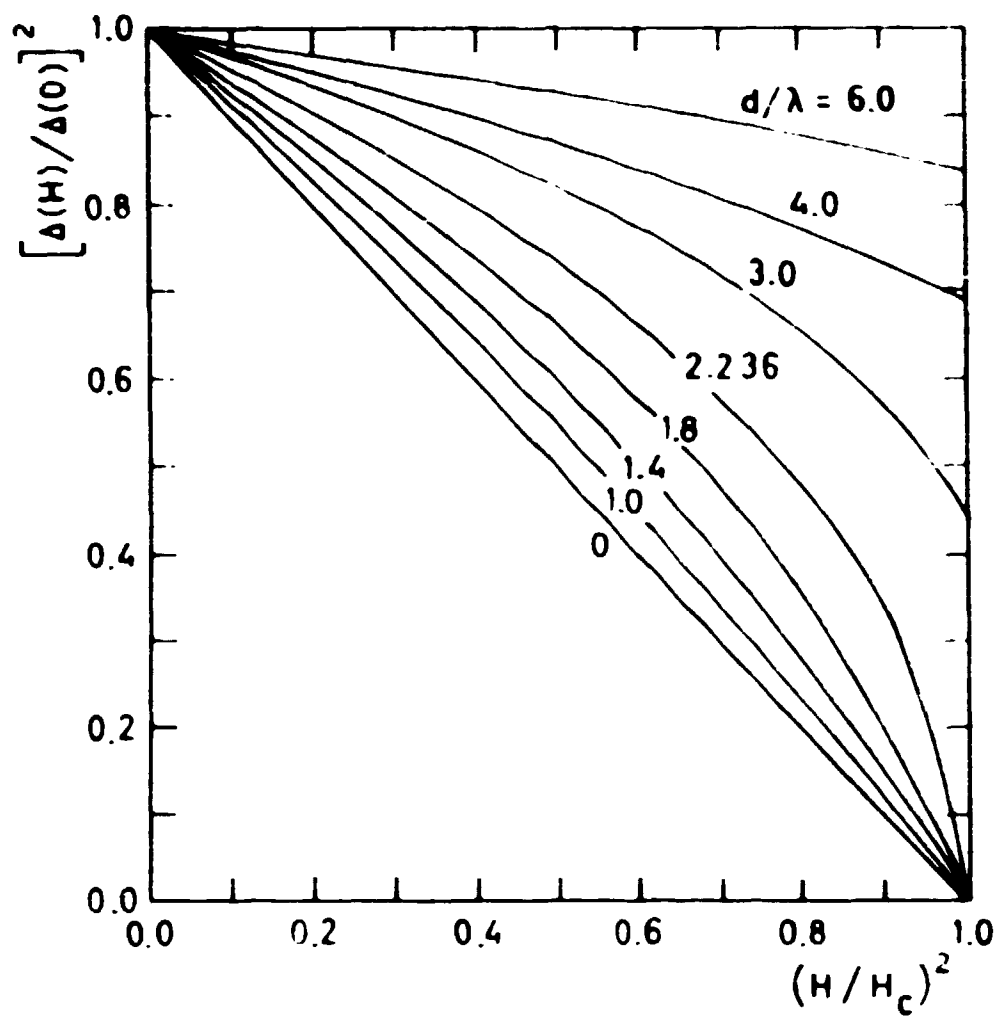


Fig. 1 - Andamento della energia di gap in funzione del campo magnetico per diversi valori del rapporto  $d/\lambda$ .

nella quale  $f_c$  è il valore che il parametro d'ordine normalizzato assume in corrispondenza della transizione di fase.

Considerando l'equazione (5) per  $H = H_{cF}$  e  $f = f_c$  insieme all'equazione (6) si ottiene un sistema che consente di ricavare i valori critici per il campo magnetico e per il parametro d'ordine. Infatti eliminando  $H_{cF}$  tra le due equazioni si ha:

$$1 + \frac{1}{6} \frac{f_c^2}{1 - f_c^2} = \frac{1}{3} \frac{\epsilon f_c (\cosh(\epsilon f_c) - 1)}{\sinh(\epsilon f_c) - \epsilon f_c} \quad (7)$$

In figura 2a è riportato l'andamento di entrambi i membri dell'equazione (7) in funzione di  $f_c$ . Per  $f_c$  tendente a zero il primo membro della (7) va come  $(1 + 1/6 f_c^2)$  mentre il secondo come  $[1 + (\epsilon f_c)^2/30]$ . Ne consegue che poiché il primo membro diverge per  $f_c$  tendente a 1, l'equazione (7) avrà soluzioni solo se  $\epsilon > \sqrt{5}$ . Perciò se  $d > \sqrt{5} \lambda(t)$  nel campione si manifesta una transizione di fase del I ordine per un valore del campo  $H_{cF}$  dato dalla (6). Nel caso in cui invece  $d < \sqrt{5} \lambda(t)$  la transizione di fase è del II ordine in quanto la (7) ha ora soluzioni solo per  $f_c = 0$ , e si manifesta ad un campo critico  $H_{cF}$  ricavabile dalla (5) e dato dalla:

$$H_{cF} = \sqrt{24} H_c \frac{\lambda(t)}{d} \quad (8)$$

In figura 2b è mostrata la dipendenza del valore critico del parametro d'ordine  $f_c$  in funzione del rapporto  $d/\lambda(t)$ .

Lo studio del comportamento di un film superconduttore in presenza di un campo magnetico nel caso in cui non sia più possibile considerare il modulo della  $\Psi$  spazialmente costante, ovvero per  $d \gtrsim \xi(t)$ ,

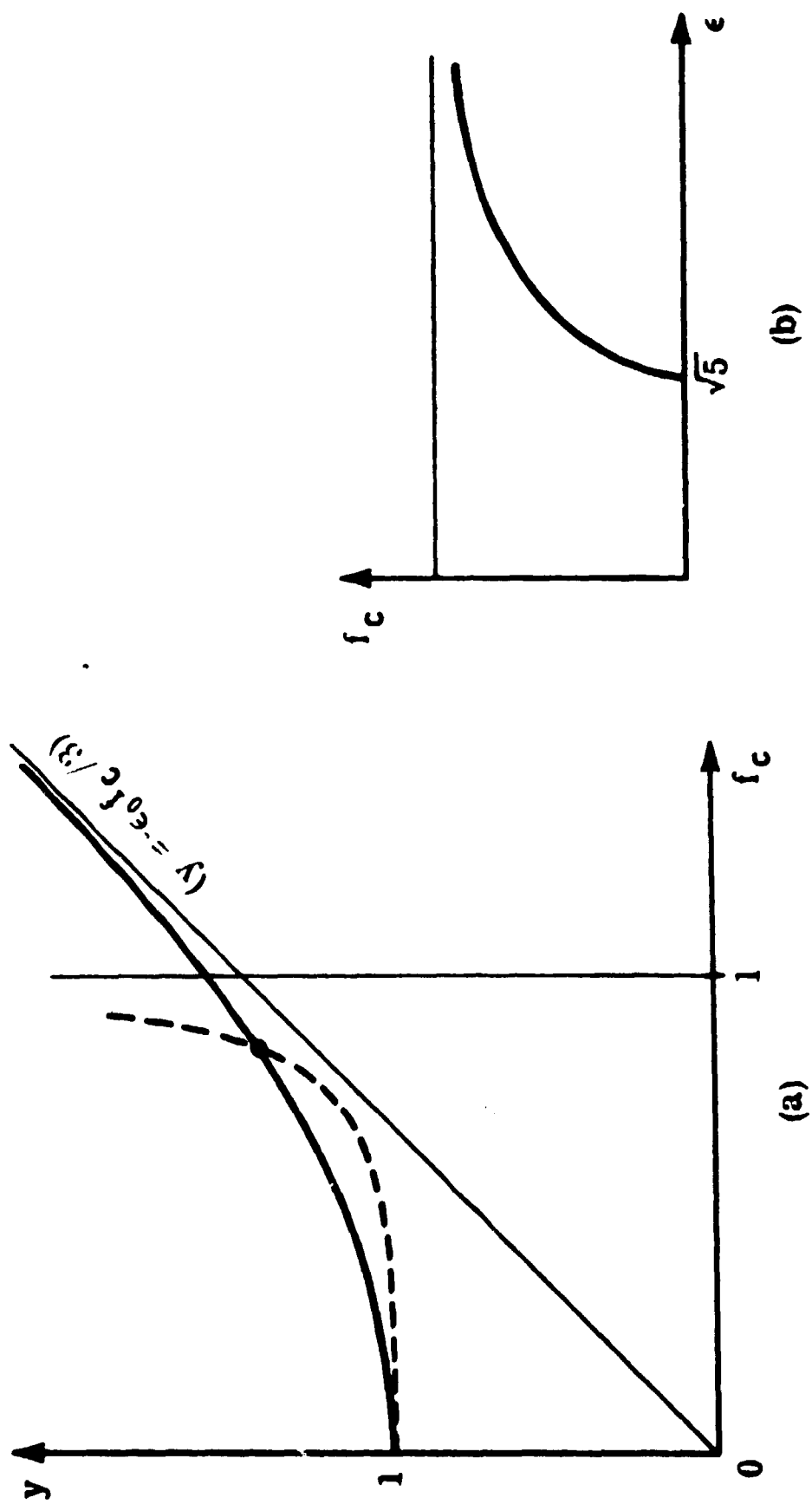


Fig.2 - Andamento dei due membri dell'equazione (7) in funzione del parametro d'ordine critico  $f_c$ . Il primo membro è rappresentato dalla curva tratteggiata, il secondo dalla curva continua: b) dipendenza del valore critico del parametro d'ordine del rapporto  $d/\lambda(t)$ .

è estremamente complicato.

In questo intervallo di spessori le soluzioni delle equazioni di G. L. sono ottenibili soltanto mediante l'uso di metodi numerici. E' possibile invece ricavare l'espressione del campo critico nel limite in cui sia  $d \gg \xi(t)$ .

L'espressione data da Ginzburg<sup>(14)</sup> in questo caso è la seguente:

$$H_{cF} = H_c(t) \left( 1 + \alpha \frac{\lambda(t)}{d} \right) \quad (9)$$

dove  $\alpha = 1 + k/8 \sqrt{2}$ ;  $k$  è il parametro di G. L. lontano dalla temperatura critica.

### 3 - Superconduttività superficiale. Temperatura critica $t_{H_{c3}}$

Nel 1963 St. James e De Gennes<sup>(2)</sup>, partendo dalle equazioni di G-L, mostrano l'esistenza di uno stato superficiale superconduttivo, che permane per campi magnetici  $H$ , paralleli alla superficie, maggiori del campo critico di volume, purché il superconduttore si trovi in contatto con un materiale isolante. Questo stato superconduttivo superficiale è localizzato in uno strato dell'ordine della lunghezza di coerenza  $\xi(t)$ . All'interno del campione la superconduttività sarà interamente distrutta ad un campo  $H_{c3}$ , detto campo critico superficiale

e la transizione relativa sarà una transizione di fase del II ordine.

L'espressione di  $H_{c3}$  è la seguente:

$$H_{c3}(t) = 1.695 \sqrt{2} k(t) H_c(t) \quad (10)$$

dove  $k(t)$  è il parametro di G. L., definito da:

$$k(t) = \frac{\lambda(t)}{\xi(t)} \frac{2\pi\sqrt{2}}{\phi_0} H_c(0) \frac{\lambda(0)}{1+t^2} \quad (11)$$

e  $\phi_0 = hc/2e = 2.07 \cdot 10^{-7}$  gauss  $\text{cm}^2$  è l'unità quantistica di flusso.

Notiamo che la superconduttività superficiale può essere caratterizzata dal parametro  $k$ ; infatti questa, nel caso di campioni estesi, si manifesta in tutti i materiali quando  $H_{c3}$  è maggiore di  $H_c$  e, pertanto, per  $k$  maggiore di 0.42.

Ne consegue, quindi, sempre nel caso di campioni estesi, che per superconduttori di 2<sup>a</sup> specie ( $k > 1/\sqrt{2}$ ;  $H_{c3} > H_{c2} > H_c$ ) lo strato superficiale esiste in tutto l'intervallo di temperatura ridotta  $0 < t < 1$ , mentre per i superconduttori di 1<sup>a</sup> specie il fenomeno può verificarsi soltanto in quell'intervallo di temperatura per cui  $k$  è maggiore di 0.42 e minore di  $1/\sqrt{2}$  ossia quando:  $H_{c2} < H_c < H_{c3}$ . Se  $k$  è minore di 0.42 ossia se è:  $H_{c2} < H_{c3} < H_c$  non è possibile osservare lo strato superconduttivo in uno stato di equilibrio termodinamico.

Infine osserviamo che, poiché  $k$  cresce al diminuire di  $t$ , è possibile, variando la temperatura da  $t = 1$  a  $t \rightarrow 0$ , passare da una situazione in cui  $H_c > H_{c3}$  ad una in cui  $H_c < H_{c3}$ .

Da un punto di vista sperimentale la prima situazione comporterà

il manifestarsi di una transizione di fase del I ordine per  $H = H_c$ ; la seconda una transizione di fase del I ordine per  $H = H_c$ , seguita, all'aumentare di  $H$ , da una del II per  $H = H_{c3}$ .

Analogamente nel limite di film spessi,  $d \gg \xi(t)$ , è possibile rivelare sperimentalmente la superconduttività superficiale quando  $H_{c3} > H_{cF}$ , cioè per valori di  $k$  maggiori di un certo valore critico  $k_{H_{c3}}$  per il quale  $H_{c3} = H_{cF}$ . Questa uguaglianza sarà verificata ad una determinata temperatura  $t_{H_{c3}}$ .

Uguagliando le espressioni (9) e (10) si ottiene:

$$k_{H_{c3}} = 0.42 \left( 1 + \alpha \frac{\lambda}{d} (t_{H_{c3}}) \right) \quad (12)$$

Ora poiché  $k$  dipende dalla temperatura, è possibile, variando  $t$ , soddisfare l'espressione (12).

Usando per  $k$  l'espressione (11) e sostituendo nella (12) otteniamo la seguente equazione:

$$t_{H_{c3}}^6 + (1-2a) t_{H_{c3}}^4 + (a^2 + b^2 - 1) t_{H_{c3}}^2 + b^2 - (a - 1)^2 = 0 \quad (13)$$

dove

$$a = \frac{2\pi \sqrt{2} H_c(0) \lambda^2(0)}{0.42 \phi_0} \quad e \quad b = \alpha \frac{\lambda(0)}{d}$$

Risolvendo la (13) è così possibile ottenere il valore della temperatura  $t_{H_{c3}}$  al di sotto della quale è possibile osservare superconduttività superficiale. Osserviamo che, data la forma funzionale di



$H_{c3}(t)$  e  $H_{cF}(t)$ , nell'intervallo fisicamente significativo di temperature  $0 < t \leq 1$  s. avrà una sola soluzione reale, variabile al variare dello spessore.

#### 4 - Descrizione generale del metodo di misura

Per lo svolgimento di questo lavoro abbiamo fatto uso di un metodo a sensibilità di fase per la rivelazione di transizioni superconduttive in funzione del campo magnetico nella regione delle microonde.

L'idea che sta alla base della tecnica impiegata è quella di modulare una proprietà fisica del campione ad una frequenza nota, in modo tale che il segnale riflesso o trasmesso dal materiale contenga una informazione alla stessa frequenza di modulazione.

La necessità di estrarre questa informazione da un insieme di segnali spuri, rende possibile la realizzazione del metodo solo impiegando un sistema di amplificazione a banda passante molto stretta. Questa specifica di misura si ottiene facendo uso di un amplificatore a sensibilità di fase (lock-in), il quale trasmette in uscita soltanto quei segnali la cui frequenza è contenuta in una data banda e che posseggono in più una correlazione di fase con un segnale di riferimento opportuno.

Nella regione delle microonde, la grandezza fisica macroscopica

che più semplicemente si presta ad essere rivelata è la potenza a microonde riflessa dal campione, le cui variazioni sono connesse alla transizione dalla fase normale alla fase superconduttiva. Questa grandezza risulta proporzionale alla resistenza a microonde del campione, resistenza che a sua volta è funzione della temperatura  $T$  e del campo magnetico  $H$  ossia:

$$R = R (T, H) \quad (14)$$

Operando la temperatura fissa, ed effettuando una scansione lineare di campo magnetico attraverso il valore critico  $H_c$ , la resistenza del campione subisce una variazione (dipendente dal tipo di materiale in studio) portandosi verso i valori dello stato normale; tale variazione della resistenza si riflette in una corrispondente variazione della potenza riflessa che è possibile quindi rivelare sperimentalmente.

Per effettuare le misure, il campione viene posto tra le espansioni polari di un magnete e costituisce una delle pareti di base di una cavità cilindrica a microonde, a modo di eccitazione  $TE_{011}$ .

Come supporto per i nostri campioni abbiamo fatto uso di cilindretti di rame di quarzo sui quali sono stati depositati direttamente i film superconduttivi.

Durante la misura la cavità rimane a temperatura ambiente ed il suo campione viene raffreddato al di sotto della temperatura di transizione, in quanto la particolare geometria impiegata permette di evitare il contatto sia termico che elettrico tra il campione e la parete laterale della cavità cilindrica stessa. Si osservi inoltre che l'isolamento elettrico tra le basi e la parete laterale consente di evitare l'esistenza di

modi di eccitazione degeneri; infatti in una cavità cilindrica possono essere eccitati dei modi di oscillazione sia di tipo  $TE_{1m}$ , che di tipo  $TM_{1m}$ . Questi ultimi richiedono però l'esistenza di correnti a microonde circolanti tra la parete laterale e le basi della cavità e vengono quindi automaticamente eliminati dalla nostra disposizione sperimentale.

La misura viene effettuata in una cavità a microonde piuttosto che in una semplice "guida" per poter sfruttare la maggior sensibilità che offre un sistema risonante, nel quale i vari effetti vengono esaltati di un fattore  $Q$ , coefficiente di merito del sistema stesso.

Per raggiungere le temperature necessarie per eseguire le nostre misure, abbiamo fatto uso di un apparato criogenico CRYO-TIP mod. AC-3L-110 (costruito dalla AIR Products and Chemicals<sup>(\*)</sup>), connesso con un apparato di regolazione che permette una escursione termica tra i 3.0° K e i 300° K.

Il criostato produce, a flusso continuo, una piccola quantità di elio liquido che si trova in un ambiente in contatto termico con il campione di cui si vuole variare la temperatura.

Il raffreddamento è ottenuto per espansione Joule-Thomson (J-T) di idrogeno ed elio gassosi, con preraffreddamento ad azoto liquido.

Nel mod. AC-3L l'idrogeno ad alta pressione è preraffreddato a 77°K con azoto liquido, subendo successivamente una espansione J-T che lo liquefa. L'idrogeno liquido così ottenuto, preraffredda l'elio ad alta pressione ad una temperatura di 23°K; infine l'espansione dell'elio consente di raggiungere i 4.4°K.

La regolazione di temperatura in questo scambiatore di calore

---

(\*) Incorporated advanced products department ALLEN TOW Pennsylvania.

a tre stadi si ottiene tra i 3.0°K e i 5.3°K variando la pressione di vapore dell'elio liquido, mentre tra i 5.3°K e i 70°K variando il flusso di gas al refrigeratore.

All'interno del criostato viene effettuato un vuoto dell'ordine di  $10^{-7}$  m Hg.

La misura della temperatura viene effettuata mediante una termocoppia di oro/rame, in cui l'oro è drogato con lo 0.07% di ferro. Quest'ultimo accorgimento, come è stato dimostrato da vari autori<sup>(15-17)</sup> consente di ottenere maggiori sensibilità a basse temperature. Nell'intervallo di temperatura che interessa le nostre misure, la sensibilità è di circa 12  $\mu$ V per grado Kelvin.

Una giunzione della termocoppia è saldata con indio nella parte fredda del criostato, mentre l'altra è mantenuta alla temperatura del punto triplo dell'acqua (273.16°K) con una accuratezza dell'ordine di 0.001°K.

Poiché la temperatura non è misurata direttamente sul campione, ma all'altro estremo del cilindretto portante il campione stesso, può essere presente un gradiente finito di temperatura, che determina la necessità di tarare la termocoppia. La taratura è stata effettuata per mezzo della transizione in campo zero di materiali superconduttori la cui temperatura di transizione è nota.

A questo scopo ci siamo serviti di campioni estesi di Nb ( $T_c = 9.35^\circ\text{K}$ ), di Pb ( $T_c = 7.18^\circ\text{K}$ ) e di V ( $T_c = 5.30^\circ\text{K}$ ). Poiché, però, la taratura della termocoppia, fornita dalla casa costruttrice, non consentiva in maniera sufficientemente precisa l'accertamento della linearità della termocoppia stessa, nell'intervallo di temperature di nostro interesse, abbiamo ulteriormente proceduto a determinare sperimentalmente

la dipendenza funzionale  $V-T$  nell'intervallo  $7.2 \div 3.0^\circ\text{K}$ .

A questo scopo, poiché è noto l'andamento dei campi critici con la temperatura per un campione esteso di Pb, ci è stato possibile tarare la termocoppia tramite una misura di  $H_c$ .

In figura 3 è presentato il grafico di taratura della termocoppia; la linea a tratto continuo è stata determinata mediante un metodo di interpolazione di minimi quadrati non lineari con la relazione:

$$T = T_c - a (V - V_c) - (V - b)^c \quad (15)$$

dove  $a$ ,  $b$  e  $c$  sono stati usati come parametri ottenendo rispettivamente i valori:  $a = 93.8$ ,  $b = 1.7248$ ,  $c = 1.48$ . L'errore  $\Delta T$  sulla temperatura è stimato pari a  $0.02^\circ\text{K}$ .

La relazione (15) consente la conversione diretta tensione-temperatura per un qualsiasi campione, una volta nota la temperatura critica e la tensione corrispondente  $V_c$ . Questo consente di tenere in conto eventuali variazioni del gradiente dovute alla diversa natura dei supporti usati.

In figura 4 è riportato uno schema del criostato con il relativo accoppiatore al circuito a microonde.

Consideriamo ora cosa accade in cavità quando l'intensità del campo magnetico raggiunge il valore critico termodinamico  $H_c$ ; nella cavità risonante si crea uno squilibrio provocato dalla brusca variazione di impedenza a microonde di una delle sue pareti con conseguenti variazioni sia della frequenza di risonanza  $\nu_0$ , che del fattore di merito  $Q$ . Rappresentando l'impedenza del campione superconduttivo con una grandezza complessa  $Z = R + iX$ , come effettuato da Pippard, si può

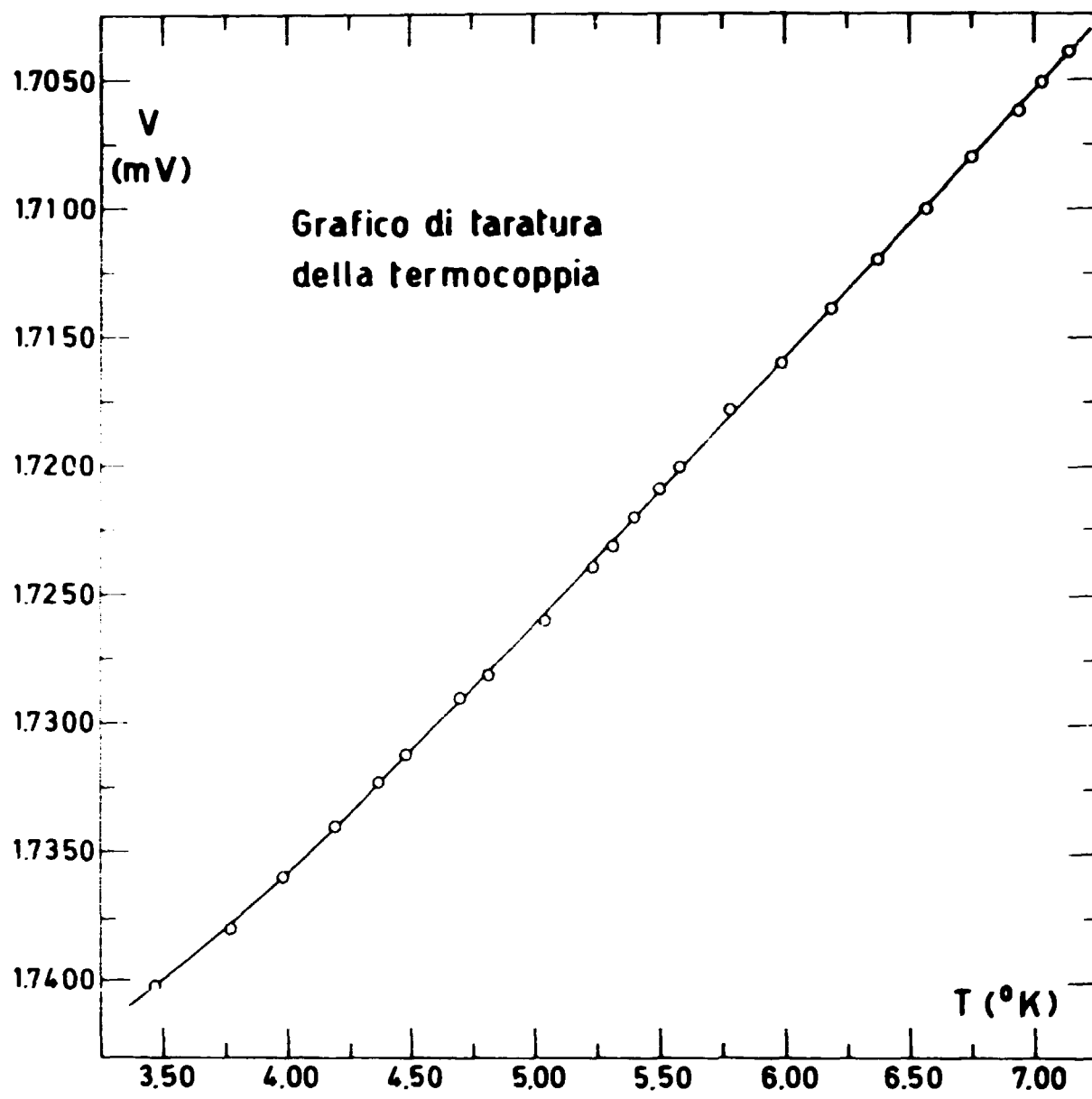


Fig. 3 - Grafico di taratura della termocoppia

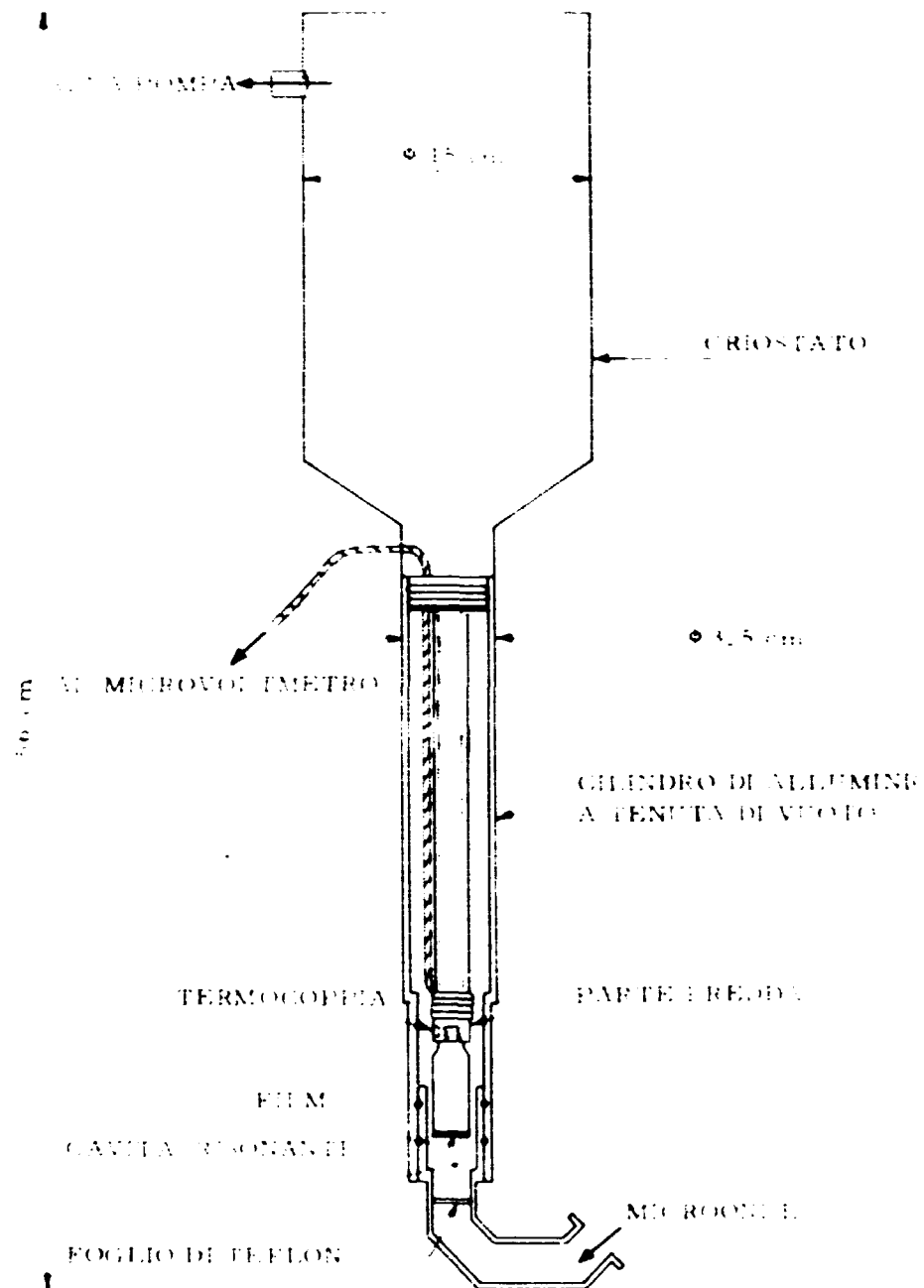


Fig. 4 - Rappresentazione schematica del criostato con relativo accoppiatore al circuito a microonde.

vedere che  $R$  è proporzionale al  $\Delta Q$  mentre  $X$  è proporzionale al  $\Delta \nu_0$ . La potenza a microonde riflessa dalla cavità risentirà di entrambi gli effetti, ma l'impiego di un ponte a microonde (Strand. Labs. Corporation mod. 602 A/K) ci consente di rendere tutto il sistema sensibile solo alle variazioni del fattore di merito, e quindi solo alle variazioni della resistenza  $R$  del campione in esame.

Il sistema modulante è ottenuto mediante l'introduzione di bobinette percorse da corrente alternata tra le espansioni polari del magnete.

Infine il segnale portante le informazioni, alla frequenza di modulazione del campo magnetico, è rivelato da un amplificatore lock-in, dopo essere stato opportunamente preamplificato, e viene quindi registrato su carta.

#### 4 - Criteri per la scelta dei campioni

La problematica presentata nell'introduzione ci ha indotto a studiare la risposta elettromagnetica di film superconduttivi, in presenza di un campo magnetico, a varie temperature e per diversi valori dello spessore del materiale.

Il problema di partenza è stato quello della scelta del materiale superconduttore con cui effettuare le misure. La nostra scelta è caduta sul piombo per vari motivi:



a) il piombo è un materiale superconduttore di 1<sup>a</sup> specie, ma servendosi di film di spessore opportuno si può fare in modo che siano presenti simultaneamente o separatamente transizioni di fase del 1° e del 2° ordine. Pertanto è un materiale particolarmente favorevole per lo studio della forma della transizione di fase super-normale in funzione del campo;

b) il materiale è facilmente ottenibile con elevato grado di purezza; quello da noi usato ha una purezza 5N ed è stato fornito dalla Ventron;

c) il punto di fusione del Pb vale 327.5 °C ed è sufficientemente basso per assicurare la preparazione di campioni esenti da contaminazioni provenienti dai crogioli contenenti il materiale da evaporare;

d) la temperatura di transizione vale 7.18° K e pertanto, date le caratteristiche tecniche del nostro apparato criogenico, è sufficientemente alta per consentire misure su un largo intervallo di temperature (7.2 ÷ 3.0° K). Questo ha consentito, non solo di rivelare le alterazioni sulla forma della riga dovute alla presenza di superconduttività superficiale (transizione caratterizzata dal campo critico  $H_{c3}$ ), ma anche di studiare l'evoluzione dell'ordine della transizione di fase che si manifesta ad  $H_{cF}$ ;

e) le lunghezze caratteristiche  $\lambda(t)$  e  $\xi(t)$  di un superconduttore di Pb sono rispettivamente dell'ordine di 500 Å e 800 Å lontano da  $T_c$ . E' così possibile studiare le proprietà di film il cui spessore sia confrontabile con  $\lambda(t)$  e  $\xi(t)$ . Questo, come già accennato, è particolarmente interessante in quanto, in queste condizioni, la teoria non è in grado di fornire una descrizione quantitativa dei fenomeni.

I film sono stati preparati per evaporazione a bombardamento elettronico sotto un vuoto di  $10^{-7}$  mm Hg con un evaporatore Varian mod. 932-0017,

Il metodo generale di preparazione dei film, e gli accorgimenti necessari verranno descritti in un successivo rapporto<sup>(18)</sup>.

Lo spessore del film è stato determinato con un interferometro Wild mod. M20<sup>(\*)</sup>. Le frange di interferenza, una volta fotografate, sono state analizzate con un microdensitometro Joyce mod. MK III C<sup>(\*\*)</sup>.

Le misure sono state eseguite su film depositati su portacampioni di quarzo monocristallino o di rame elettrolitico. In ambedue i casi il portacampione costituisce il pistoncino d'accordo della cavità a microonde.

L'uso del quarzo è stato possibile in quanto presenta, alla temperatura dell'elio liquido, una conducibilità termica<sup>(19)</sup> di circa 2 cal/sec cm °K che è dello stesso ordine di grandezza di quella del rame (10 cal/sec cm °K). Bisogna notare che questo è vero soltanto se il quarzo presenta una struttura monocristallina; pertanto è stato verificato, in via preliminare, mediante misure di diffrazione a raggi X che il quarzo a nostra disposizione cristallizzasse nel sistema esagonale.

6 - Misura preliminare su un campione di spessore  $d = 15.000 \text{ \AA}$

Abbiamo iniziato la nostra serie di misure verificando che l'apparato sperimentale desse risultati corretti per un film di dimensioni notevoli, tale da poter essere assimilato ad un campione esteso, le

(\*) Wild Heerbrugg S.A. - CH-9435 Heerbrugg, Suisse.

(\*\*) Joyce-Loebl & Co., Limited Princesway, Team Valley, Gateshead II.

cui proprietà sono ben note.

Nella figura 5 è presentata una serie di curve differenziali in funzione del campo magnetico, a diverse temperature. Ciascuna di queste curve verrà da noi denominata picco di superconduttività. Il campo magnetico per cui la curva presenta il primo massimo corrisponde al campo critico di volume del film.

Le misure sono state effettuate su un film di spessore  $d = 15.000 \text{ \AA}$  depositato su quarzo.

Come si vede dalla figura 5 la forma della transizione superconduttiva risulta simmetrica in un intervallo di temperatura vicino  $T_c$ . Questo è dovuto alla sola presenza di una transizione di fase del 1° ordine ad  $H_{cF}$ , che, dato lo spessore del film, coincide entro gli errori con il campo critico termodinamico. Inoltre, al diminuire della temperatura, la struttura della curva si altera nella zona corrispondente a campi più alti di  $H_{cF}$ , a causa della presenza in seno al campione di superconduttività superficiale. Diminuendo ulteriormente la temperatura il picco di superconduttività mostra chiaramente due componenti: l'una dovuta ancora alla transizione del 1° ordine ad  $H_{cF}$  e l'altra dovuta ad una transizione di fase del 2° ordine ad  $H_{c3}$ .

Abbiamo eseguito su questa famiglia di curve una serie di misure di controllo. Per prima cosa abbiamo verificato che la legge di variazione con la temperatura del campo critico  $H_{cF}(t)$ , fosse quella dei campioni estesi. In figura 6 sono presentati i risultati sperimentali ottenuti, confrontati con l'espressione empirica:

$$H_c(t) = H_c(0) (1 - t^2) \quad (16)$$

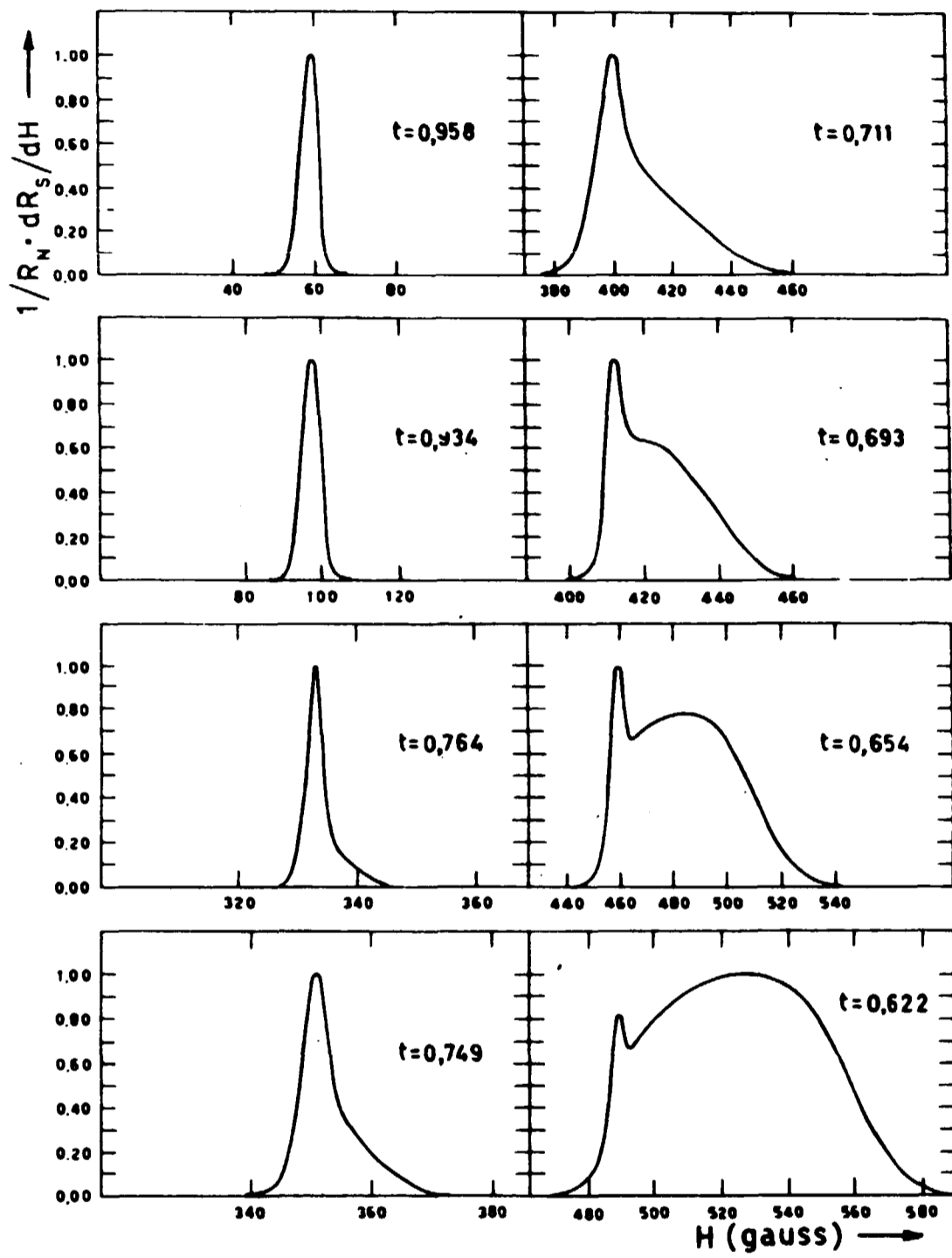


Fig. 5 - Picchi di superconduttività registrati a varie temperature per un film di Pb depositato su quarzo di spessore  $d = 15.000 \text{ \AA}$ . Le curve sono state normalizzate.

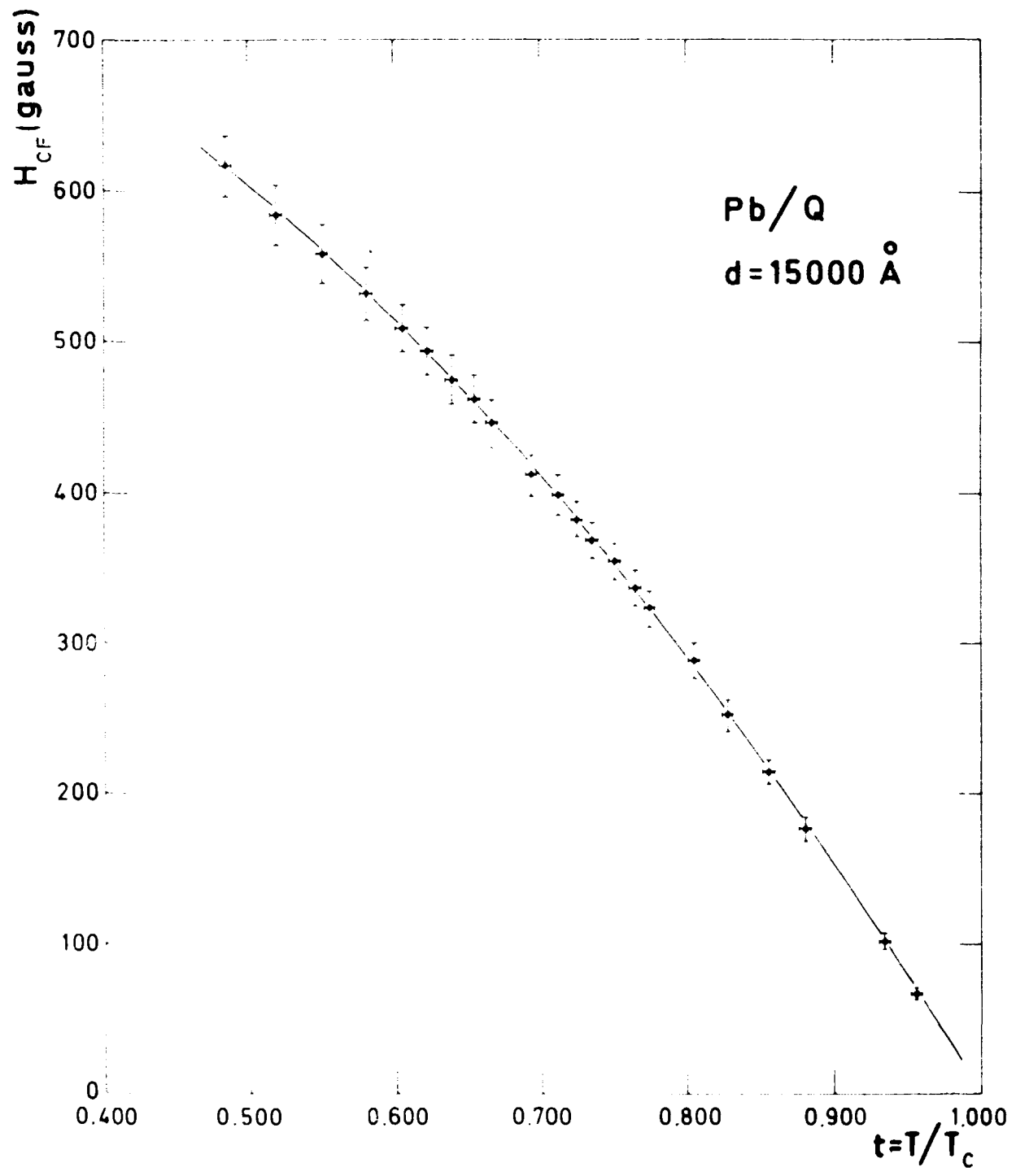


Fig. 6 - Andamento del campo critico  $H_{CF}$  in funzione della temperatura ridotta  $t$ , per un film di Pb di spessore  $d = 15.000 \text{ \AA}$ .

Come si vede dalla figura l'accordo con la relazione precedente è molto buono. L'errore sui campi critici è assunto pari al 2%. La curva a tratto continuo è stata ottenuta con un metodo di interpolazione di minimi quadrati non lineari usando come parametro il valore  $H_c(0)$ ; il migliore accordo è stato ottenuto per  $H_c(0) = 803$  gauss, che coincide con il campo critico estrapolato a  $T = 0^\circ\text{K}$  per il Pb. L'errore standard fornito dal metodo è di circa 2 gauss.

Consideriamo ora, una delle curve differenziali riportate in figura 5 ottenuta a basse temperature ( $t = 0,693$ ). In queste condizioni è sicuramente  $H_{c3} > H_{cF}$ , cioè siamo nelle condizioni in cui il campo critico superficiale è misurabile. Noi assumiamo per  $H_{c3}$  il valore del campo per cui la curva differenziale va a zero. Tale punto è stato valutato scegliendo il valore del campo magnetico in corrispondenza del quale l'ampiezza del segnale è comparabile con quella del rumore. L'errore su  $H_{c3}$  è stimato pari al 3%.

La conferma che il fenomeno che produce l'alterazione della forma di riga sia dovuto alla presenza di effetti superconduttivi superficiali, viene data dal confronto dei dati sperimentali (campi per cui le curve vanno a zero) con la relazione teorica (10) valida per  $H_{c3}$ .

Nella famiglia di curve della figura 5 si passa quindi al diminuire della temperatura, gradualmente da una situazione in cui la superconduttività superficiale non è certamente presente ad una in cui il fenomeno si manifesta. Si pone il problema di individuare un criterio che permetta di definire una temperatura critica  $t_{H_{c3}}$ , tale che per  $t > t_{H_{c3}}$  si ha soltanto superconduttività di volume, e per  $t \leq t_{H_{c3}}$  sia presente anche il fenomeno superconduttivo superficiale.

In una misura di tipo assoluto questo costituisce un problema

arduo, mentre in una misura di tipo differenziale l'informazione può essere più facilmente ricavata osservando le modificazioni che la forma di riga subisce. Infatti è possibile osservare variazioni di pendenza nella zona in cui la curva va a zero. Questo ci ha suggerito di misurare la quantità  $H^* - H_{cF}$  in funzione della temperatura;  $H^*$  è il campo magnetico in corrispondenza del quale le curve differenziali vanno a zero, indipendentemente dalla presenza o meno della superconduttività superficiale. In figura 7 sono presentati i risultati ottenuti da questa analisi.

Come si vede la differenza  $H^* - H_{cF}$  è dell'ordine di pochi gauss per  $t > t_{H_{c3}}$  mentre al di sotto di  $t_{H_{c3}}$  cresce rapidamente fino a raggiungere un valore dell'ordine di 100 gauss.

La prima temperatura per cui  $H^* - H_{cF}$  si discosta dal valore costante, viene assunta come temperatura critica. Naturalmente per  $t < t_{H_{c3}}$ ,  $H^*$  assumerà il significato fisico di campo critico superficiale  $H_{c3}$ . La temperatura critica così determinata è  $t_{H_{c3}} = 0.829$ .

Come abbiamo già specificato, le curve di figura 5, relative a temperature inferiori a  $t_{H_{c3}}$ , denotano la presenza simultanea di due transizioni, una del 1° ordine ad  $H_{cF}$  ed una del 2° ad  $H_{c3}$ ; il legame tra la forma della riga e il diverso ordine delle transizioni stesse sarà discusso in dettaglio nel seguito in sede di interpretazione e discussione dei risultati sperimentali.

In figura 8 sono riportati i valori sperimentali di  $H_{c3}$ , in funzione della temperatura, ottenuti per il campione di spessore  $d = 15.000 \text{ \AA}$  confrontati con l'espressione teorica(10).

La curva a tratto continuo è stata ottenuta con un metodo di interpolazione non lineare, avendo assunto come parametro  $\lambda$  ( $o, d$ ) e tenendo

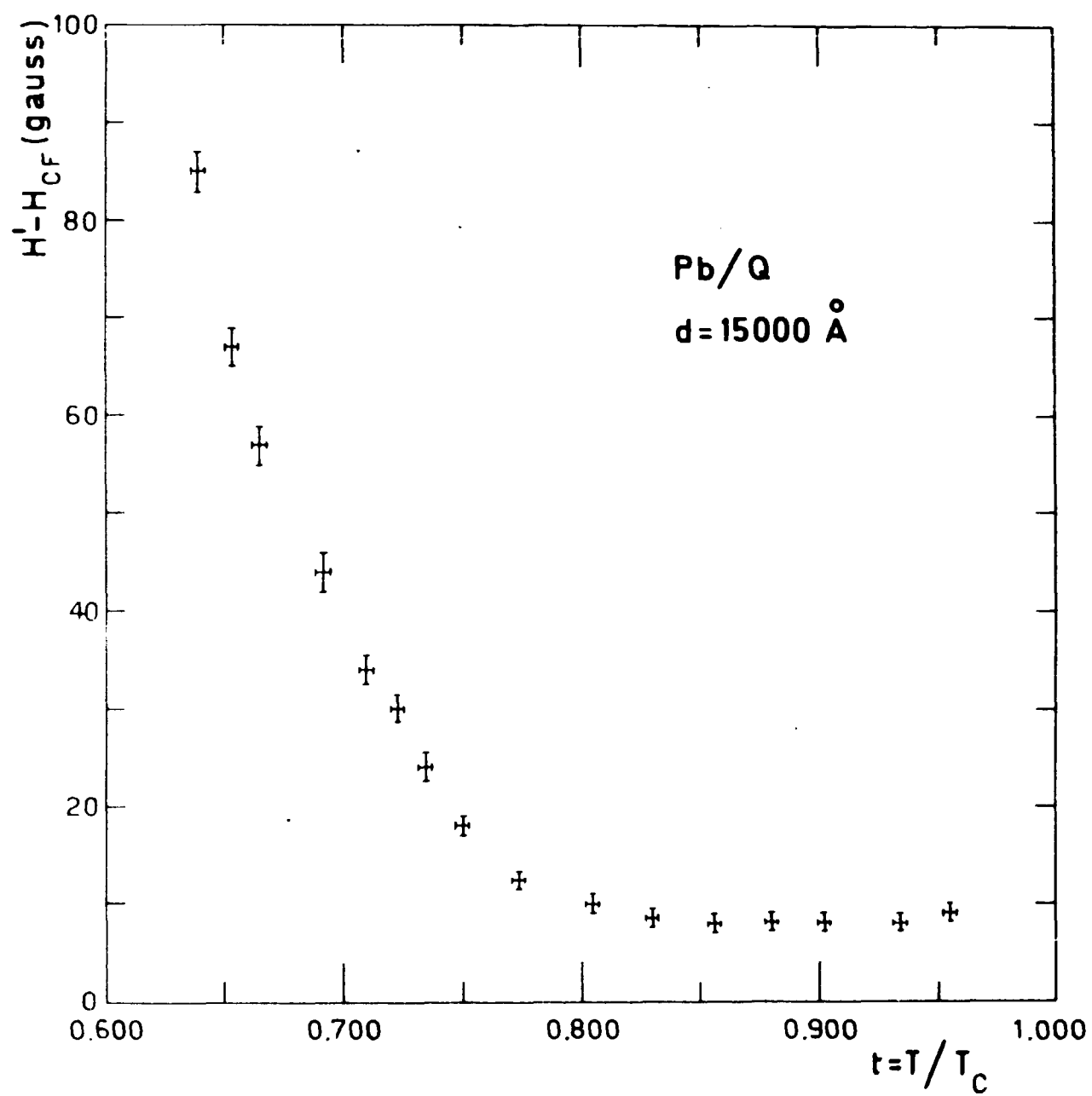


Fig. 7 - Andamento con la temperatura di  $H' - H_{CF}$  per un campione di spessore  $d = 15.000 \text{ \AA}$ .  $H'$  è il campo magnetico a cui la transizione superconduttiva va a zero;  $H_{CF}$  è il campo corrispondente al massimo del picco di superconduttività.



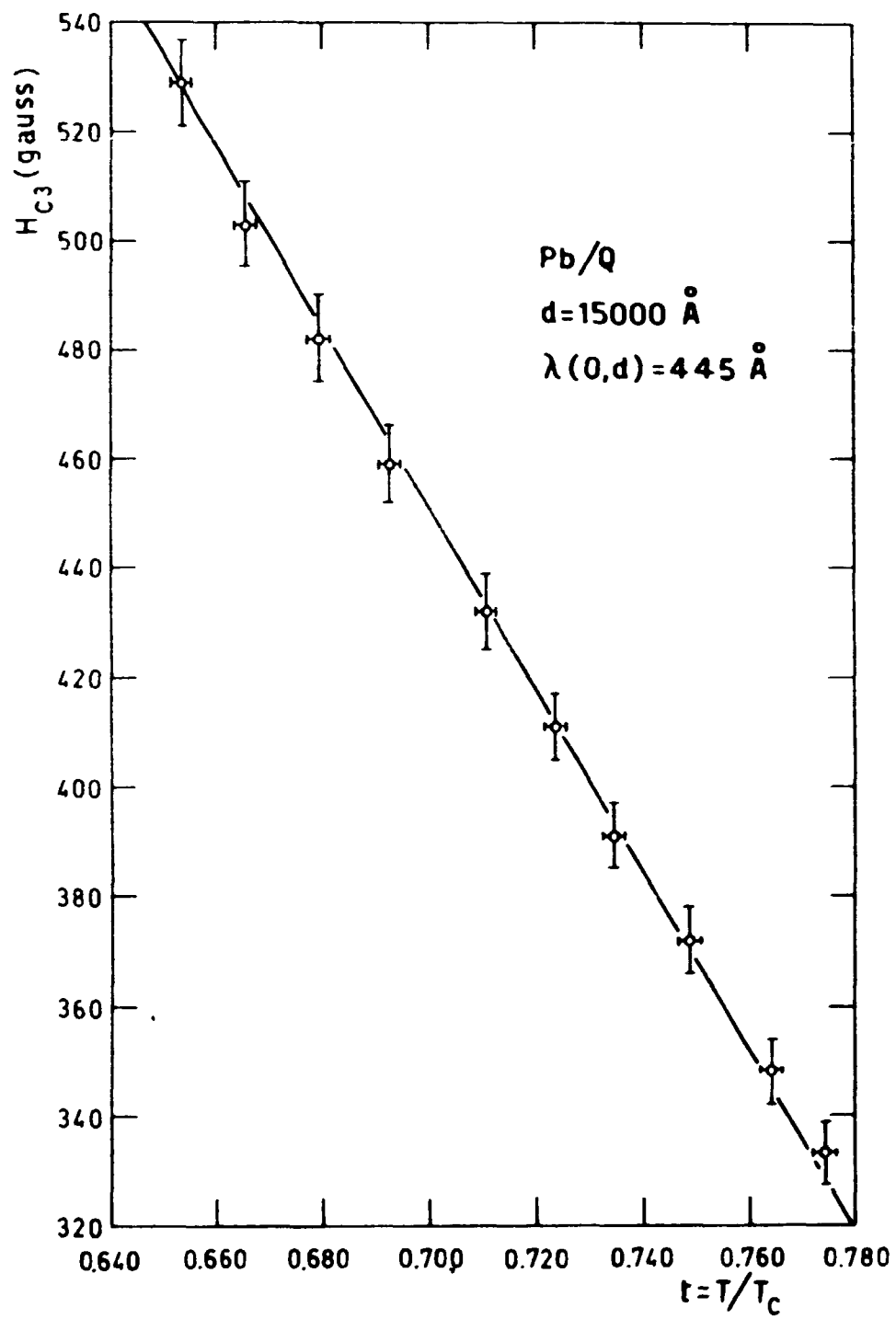


Fig.8 - Andamento con la temperatura del campo critico superficiale  $H_{C3}$  per un film di Pb di spessore  $d = 15.000 \text{ \AA}$ .

conto del valore  $H_c(0)$  precedentemente determinato. Il valore ottenuto per  $\lambda(0, d)$  è di  $445 \pm 5 \text{ \AA}$ . In questo caso l'errore standard risulta di 3 gauss.

E' stata inoltre effettuata una misura su un campione di spessore  $d = 15.000 \text{ \AA}$ , depositato su un supporto di rame, preparato contemporaneamente a quello di cui abbiamo presentato i risultati.

Infatti è noto che se un superconduttore viene posto in contatto con un metallo normale le sue proprietà superconduttive vengono drasticamente alterate<sup>(20-23)</sup>. Pur tuttavia sperimentalmente abbiamo osservato che i due campioni non presentano differenze significative né nei valori dei campi critici, né nella forma delle transizioni. L'assenza di apprezzabili differenze nel comportamento dei film depositati su supporti di rame o di quarzo sembra essere una proprietà generale per i nostri campioni, e pertanto i supporti dei due tipi verranno nel seguito considerati equivalenti.

Questo è giustificato tenendo conto del fatto che sulla superficie del supporto di Cu è sempre presente uno strato di ossido, che fa sì che non esista contatto metallico diretto tra il film superconduttivo ed il rame. Pertanto le condizioni al contorno richieste dalla teoria di S. James e De Gennes sono rispettate, come era stato osservato da Fisher<sup>(24)</sup>.

In definitiva, le misure effettuate su campioni di spessore  $d=15.000 \text{ \AA}$  ci hanno permesso di trarre le seguenti conclusioni:

a) validità della legge di variazione del campo critico con la temperatura propria dei campioni estesi;

b) buon accordo del valore osservato per la temperatura critica  $t_{H_{c3}}$  con i valori esistenti in letteratura<sup>(25)</sup>;

c) possibilità di rivelare la superconduttività superficiale e quindi di determinare la lunghezza di penetrazione  $\lambda$  (o  $d$ ) dalla determinazione sperimentale della dipendenza del campo critico  $H_{c3}$  dalla temperatura.

Gli autori desiderano ringraziare il dr. E. Tabet per alcune stimolanti discussioni ed i Sigg. M. Flamini e A. Rosati per l'appassionante assistenza tecnica durante le misure e per la preparazione dei campioni.

## Bibliografia

- 1) V.L.Ginzburg , L.D.Landau - J.Exp. Theor. Phys. USSR 20, 1064 (1950)
- 2) D.St.James, P.G. De Gennes - Phys. Letters 7, 306 (1963)
- 3) P.L.Indovina, S.Onori, E.Tabet - Spettroscopia modulata della superconduttività superficiale di film di Pb., Rapporti dei Laboratori di Fisica dell'Ist. Sup. Sanità, ISS 70/6.
- 4) P.L.Indovina, S.Onori, E.Tabet - Solid State, comm. 8, 1721 (1970)
- 5) M.Flamini, P.L.Indovina, A.Rosati - Uno spettrometro a microonde per la rivelazione a sensibilità di fase di transizioni superconduttive, ISS 70/5
- 6) P.Cardona, B.Rosenblum- Phys. Letters 8, 308 (1964); Phys. Letters 2, 220 (1964)
- 7) E.Krätzig, K.Walther e W.Schilz - Phys. Letters 30A, 411 (1969)
- 8) R.H.White, M.Tinkam - Phys. Rev. 136, A 203 (1964)
- 9) G.D.Cody, R.E.Miller - Phys. Rev. 173, 481 (1968)
- 10) J.M.Lock - Proc. Roy. Soc. London A208, 391 (1951)
- 11) A.I.Sha l'nikov - Soviet Phys. J.E.T.P. 10, 630 (1940)
- 12) L.Landau. E.Lifchitz - Mecanique statistique, p.512
- 13) L.P.Gor'kov - Soviet Phys. J.E.T.P. 9, 1364 (1959)
- 14) V.L.Ginzburg - Soviet Phys. J.ET.P. 7, 78 (1958)
- 15) L.A.Medvedeva, M.P.Orlova e A.G.Rabin'kin - Cryogenics, p.316 Agosto 1971
- 16) R.Berman, D;J.Huntley - Cryogenics 3, 70 (1963)
- 17) D.N. Finnemore - Rev. Sci. Instrum. 36, 136 (1965)
- 18) E.Di Crescenzo, M.Flamini, A.Rosati- Rapporti dei Laboratori di Fisica dell'Ist. Sup. Sanità, ISS 72/7 (in corso di stampa)
- 19) Editor Victor J. Johnson, Properties of materials at low temperature, (Pergamon Press, 1961)
- 20) H.Meissner - Phys. Rev. 117, 672 (1960) IBM Journal (Gennaio 1962) p.71
- 21) Groupe de supraconductivité d'Orsay. Quantum Fluids - Proc. of the Sussex Univ. Symp. 1965 (D.F.Brewer, ed.) North-Holland, Amsterdam, (1966)

- 22) C.F.Hempstead, Y.B.Kim - Phys. Rev. Letters 12, 145 (1964)
- 23) S.Gygax, R.H.Kropschot - Phys. Letters 9, 91 (1964)
- 24) G.Fisher, R.Klein e J.P.Mc Envoy - Solid State communication 4, 361 (1966)
- 25) A.C.Rose-Innes, E.H.Rhoderick - Introduction to superconductivity p.209 Pergamon Press (1969)

Riassunto - Risposta elettromagnetica di film superconduttivi di Pb in funzione del campo magnetico nella regione delle microonde. Parte I.

Questo fascicolo è il primo di due rapporti sullo studio delle proprietà magnetiche di film superconduttivi. La problematica verte sul comportamento dei campi critici per film spessi e film sottili ed anche nel caso più interessante in cui lo spessore del film è paragonabile alle grandezze microscopiche del superconduttore. Viene affrontato, inoltre, il problema dello studio della temperatura a cui nasce la superconduttività superficiale al variare dello spessore. E' presentata una serie di misure su un campione di Pb di 15.000 Å che mostrano le informazioni che si possono ottenere con la nostra tecnica differenziale ad alta risoluzione operante nella regione delle microonde.

Abstract - Magnetic field dependence of the microwave properties of Pb superconductive films. Part. I

This paper is the first of two reports concerning magnetic properties of superconducting films. The problem is the behaviour of critical magnetic fields in thin and thick films and also in the more interesting situation when the film thickness is of the same order as the microscopic quantities of the superconductor. In addition to this we study the dependence of  $t_{H_{c3}}$  on the film thickness. We report measurements on a 15.000 Å Pb sample showing the information obtained by means of a high sensitivity differential technique working in the microwave range.

I "Rapporti dei Laboratori di Fisica dell'Istituto Superiore di Sanità" pubblicano:

notizie su ricerche in corso, i cui risultati anche parziali si abbia interesse a rendere noti immediatamente, senza attendere la loro pubblicazione regolare su riviste specializzate;

resoconti su ricerche eseguite, più estesi e dettagliati di quanto non si possa fare su riviste specializzate;

contributi di carattere tecnico, risultati di calcoli, grafici, tabelle numeriche, ecc., che, per quanto utilissimi al ricercatore, non si possono per ragioni di spazio o di costo o per ragioni tecniche pubblicare a stampa;

corsi di lezioni e seminari, resoconti di attività e simili:

discussioni di problemi di fisica applicata alla Sanità Pubblica, con particolare riguardo ai controlli di Stato, e relativa documentazione.

Il materiale pubblicato si riferisce esclusivamente ad attività svolte nei Laboratori di Fisica: la eventuale collaborazione di altri Laboratori o Istituzioni è in ogni caso chiaramente indicata in nota al titolo, nella prima pagina del testo.

Ogni rapporto può essere citato facendo riferimento alla sigla stampata in alta a destra nella prima pagina di copertina. Per esempio: ISS 61/16 sta per "Ricerche in corso al 31 marzo 1961".

La data stampata in copertina a pie' della prima pagina è quella della consegna alla tipografia del testo pronto per la stampa.

Ogni lavoro, prima della pubblicazione, è di solito oggetto di discussione in seminari o riunioni di laboratorio ed il testo scritto viene preventivamente approvato dal Capo dei Laboratori di Fisica.

La riproduzione parziale o totale dei "Rapporti ISS" deve essere preventivamente autorizzata dal Capo dei Laboratori di Fisica.

A cura del Servizio Documentazione dei Laboratori di Fisica.

