### POLITECNICO DI TORINO



## Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali Corso di Laurea Magistrale In Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

## Studio sperimentale del gap di energia in superconduttori non convenzionali a base di ferro

Relatore prof. Dario Daghero Laureanda Francesca Breccia

Marzo 2024

Al mio relatore

When you change the way you look at things, the things you look at change.

# Ringraziamenti

Ringrazio i miei genitori per avermi dato la libertà di scelta sul mio percorso accademico, per avermi compreso in ogni scelta che ho fatto, per avermi concesso di cambiare strada quando è stato richiesto, e per avermi permesso di frequentare e completare questo corso di studi, nonostante la miriade di vicissitudini che hanno caratterizzato la mia e la nostra piccola esistenza.

Ringrazio mio padre Giacomo, che mi ha regalato un DNA di difficile comprensione, ma che per una serie fortuita di eventi siamo destinati a condividere. Lo ringrazio perché, nonostante le difficoltà intrinseche di alcune realtà, ha sempre messo da parte se stesso per pensare agli altri, nonostante trovi difficoltà ad ammetterlo. Lo ringrazio perché mi ha insegnato l'autodeterminazione e mi ha regalato l'animo per affermarla, perché mi ha insegnato come vivere in modo autonomo, e come cavarmela da sola in qualsiasi situazione.

Ringrazio mia sorella Silvia, l'unica persona che mi è stata sempre vicino, che mi ha sempre sopportata nei miei momenti peggiori e con cui ho voluto sempre condividere i miei sorrisi, che mi ha seguita ovunque, e che ho voluto accanto a me sempre, che mi conosce e mi ha sostenuto come nessun altro, e che mi ha insegnato ad accettare la realtà degli eventi.

Ringrazio tutta l'istituzione del Politecnico di Torino e i professori che ho incontrato lungo il mio percorso, perché, oltre che fornirmi conoscenze scientifiche approfondite in merito a qualsiasi argomento, ognuno, in modo diverso, mi ha insegnato la forza, la resistenza, il coraggio e cosa significhi davvero la parola "conoscere".

Ringrazio in particolare il mio relatore, per avermi concesso l'opportunità di partecipare alla sua attività di ricerca di laboratorio - ringrazio anche Erik e Renato - per aver condiviso in modo approfondito una parte di mondo a me ignota, per avermi fornito tutto il materiale necessario per studiarla, per avermi accompagnata durante le misurazioni, per essere stato sempre partecipe e paziente, e per avermi dato fiducia sempre.

## Sommario

I superconduttori sono una classe di materiali che, al di sotto di una certa temperatura e di un certo campo magnetico (detti critici e caratteristici di ogni materiale) presentano due proprietà fondamentali: l'assenza di resistività elettrica (e dunque la possibilità di trasportare correnti continue senza dissipazione) e un diamagnetismo perfetto (ossia la completa esclusione ed espulsione del campo magnetico dal loro interno). Queste due caratteristiche sensazionali permettono il loro utilizzo in svariate applicazioni, tra cui treni a levitazione, reattori per fusione nucleare, acceleratori di particelle, macchine per risonanza magnetica nucleare, sensori biomagnetici e computer quantistici.

Molti elementi della tavola periodica e moltissimi composti, di livelli diversi di complessità, presentano proprietà superconduttive. Tuttavia, essi non assumono un comportamento identico e non esiste tuttora una teoria unica in grado di descriverli tutti in maniera completa. La teoria "classica", detta BCS dalle iniziali degli scopritori, chiarisce infatti il fenomeno della superconduttività per materiali superconduttori caratterizzati da un accoppiamento che può essere spiegato tramite un'interazione tra gli elettroni e i fononi. Esistono tuttavia molti materiali superconduttori caratterizzati da un accoppiamento che non può essere spiegato a partire dall'interazione elettrone–fonone, per i quali la teoria classica non risulta, dunque, valida.

I superconduttori detti non convenzionali sono caratterizzati da un meccanismo alla base della superconduttività ancora ignoto e dibattuto. La più recente classe di superconduttori non convenzionali scoperta (nel 2008) è quella dei superconduttori a base di ferro.

Questi superconduttori, che contengono tutti lo ione Fe, hanno normalmente temperature critiche intermedie, ma alcuni sistemi mostrano temperature critiche molto alte, confrontabili con quelle dei cuprati (detti anche superconduttori ad alta temperatura critica, o HTS) e, in generale, hanno proprietà peculiari e promettenti per future applicazioni.

Tutti i superconduttori a base Fe hanno una struttura cristallina stratificata, con strati atomici contenenti Fe (e un altro elemento, calcogeno o pnictogeno) nei quali si sviluppa la superconduttività, separati da strati più o meno spessi di altri elementi.

La particolare struttura cristallina di questi materiali, e il modo in cui essa determina la struttura elettronica, è in grado di influenzare molti dei parametri associati al fenomeno della superconduttività; in particolare, la struttura elettronica a bande può influire sul numero e sulla struttura dei gap di energia  $\Delta$  che un dato materiale può mostrare, oltre che sulla sua temperatura e densità di corrente critica.

Il gap di energia  $\Delta$  è la caratteristica fondamentale di un superconduttore. Esso consiste in un intervallo di energie proibite per gli stati di elettrone singolo, che si forma a cavallo

dell'energia di Fermi nello stato superconduttivo, ed è dovuto alla formazione di uno stato quantistico (detto *stato condensato*) popolato da coppie di Cooper formate da elettroni debolmente accoppiati. Il valore di  $\Delta$  è legato all'intensità dell'accoppiamento tra gli elettroni, e determina anche la maggior parte delle quantità caratteristiche del superconduttore di interesse in campi applicativi.

Studiare il gap di energia - determinandone il valore e la struttura – e il suo andamento in funzione di parametri caratteristici in superconduttori di cui è nota la struttura cristallina è quindi utile allo scopo di classificare uno specifico materiale superconduttore e di cercare di prevedere il comportamento di materiali superconduttori aventi strutture reticolari ed elettroniche simili.

In una visione più ampia, la conoscenza approfondita di queste caratteristiche dovrebbe condurre alla possibilità di realizzare materiali superconduttori aventi strutture stratificate sempre più controllate, allo scopo di ottenere un superconduttore con temperature di transizione e correnti critiche più elevate possibili, in modo da poter essere utilizzato per applicazioni di alta potenza.

Questo lavoro di tesi è dunque volto a studiare sperimentalmente i gap di energia che caratterizzano alcuni superconduttori non convenzionali a base di ferro, ossia quelli che appartengono alle famiglie scoperte più recentemente (a partire dal 2016): le cosiddette famiglie 1144 e 12442, così denominate a causa della stechiometria dei relativi composti.

Lo studio del gap di energia è stato effettuato principalmente su cristalli singoli di  $CaKFe_4As_4$ , appartenente alla famiglia 1144, e in parte su cristalli singoli di  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$ , che appartiene alla famiglia 12442. Diversi campioni di questi cristalli, sia non drogati sia drogati in Co (nel caso dell'1144) o in Ni (nel caso dell'12442) a diverse concentrazioni e sintetizzati in laboratori di sintesi specializzati, sono stati analizzati tramite la tecnica di spettroscopia Point–Contact.

In generale, tale tecnica non distruttiva permette di ottenere informazioni relative al meccanismo di scattering degli elettroni da parte di vibrazioni reticolari, mediante lo studio delle curve di conduttanza relative a contatti puntiformi tra metalli. Se il contatto è realizzato tra un metallo e un superconduttore, all'interfaccia della giunzione si verificano infatti fenomeni quantistici dovuti all'esistenza del gap superconduttivo, come il tunnel di quasiparticella o la riflessione di Andreev. Tali fenomeni danno origine a caratteristiche I–V e curve di conduttanza particolari, il cui studio analitico permette di risalire al numero, all'ampiezza e alla simmetria dei gap di energia.

Per l'analisi delle curve di conduttanza e la conseguente determinazione dei valori dei gap e della loro struttura ci si è avvalsi del modello teorico BTK 2D per superconduttori multibanda, ottenuto generalizzando il modello proposto dai fisici Blonder, Thinkam e Klapwijk e in grado di descrivere il comportamento di giunzioni superconduttive. Tale modello permette, infatti, di effettuare il fit delle curve di conduttanza sperimentali ottenute tramite misure di spettroscopia Point–Contact, e, nel caso in cui i fit previsti dal modello teorico siano in grado di replicare le curve di conduttanza reali, determinare in modo preciso il numero, l'ampiezza e la struttura dei gap di energia.

Effettuando le misurazioni su molteplici contatti di resistenze differenti relativi a diversi campioni dello stesso materiale ma caratterizzato da drogaggio in diversa concentrazione, si è quindi ottenuto l'andamento dei valori dei gap in funzione del drogaggio e della temperatura critica dei singoli cristalli. Ciò ha permesso di determinare l'andamento del "rapporto universale"  $2\Delta/kTc$ , in funzione della temperatura critica per i superconduttori appartenenti alla classe 1144, un parametro fondamentale per la classificazione dei superconduttori e del loro tipo di accoppiamento.

Tramite il successivo confronto degli andamenti ottenuti sperimentalmente relativi sia ai gap sia ad altri parametri utili alla classificazione dei superconduttori con gli andamenti ottenuti per diversi materiali superconduttori non convenzionali da diversi gruppi di ricerca è stato possibile comprendere come i superconduttori analizzati si posizionano nel quadro generale dei superconduttori a base ferro.

Nel Capitolo 1 si affronta il fenomeno della superconduttività in termini generali. Dopo una breve introduzione sulle proprietà dello stato superconduttivo e sull'accoppiamento mediato dall'interazione elettrone-fonone su cui si basa la teoria BCS per spiegare il fenomeno della superconduttività in superconduttori convenzionali, è stata introdotta la definizione del gap di energia  $\Delta$ , sulla base di un confronto tra la teoria microscopica BCS e la teoria semi-fenomenologica macroscopica di Ginzburg e Landau. Si è quindi presentata la classificazione dei materiali superconduttori, distinguendo tra i superconduttori di tipo I e II, i superconduttori ad alta e bassa temperatura critica e i superconduttori convenzionali e non convenzionali. In quanto questo lavoro di tesi è incentrato sullo studio dei gap energetici di alcuni superconduttori non convenzionali a base ferro, si è quindi ritenuto opportuno approfondire alcuni aspetti legati a questa classe di superconduttori, come le varie famiglie in cui essa è suddivisa e la generica struttura cristallina che caratterizza tutti i suoi composti. Facendo parte della classe di superconduttori non convenzionali, i superconduttori a base ferro sono caratterizzati da un meccanismo di accoppiamento differente rispetto a quello dei superconduttori convenzionali: esso risulta infatti mediato da fluttuazioni di spin, legate alla struttura elettronica del materiale. Per questo, dopo aver descritto brevemente l'accoppiamento superconduttivo non mediato da fononi, si è passati ad esaminare la struttura della superficie di Fermi dei superconduttori a base ferro, il fenomeno del nesting delle superfici di Fermi, il legame tra le superfici di Fermi e l'accoppiamento superconduttivo e la superconduttività multibanda. Infine, si è descritto, sempre in termini generali, il modo in cui i parametri cristallografici influenzano alcune delle proprietà superconduttive in questa classe di materiali superconduttori.

Nel **Capitolo 2** si approfondisce il mondo delle famiglie 1144 e 12442, alle quali appartengono i composti superconduttori analizzati in questo lavoro di tesi. In particolare, per entrambe le famiglie si descrive in modo più approfondito la struttura cristallina che caratterizza i loro composti e il modo in cui alcuni parametri reticolari influenzano le proprietà superconduttive; si tratta inoltre della particolare struttura assunta dalla loro superficie di Fermi e del loro ordinamento magnetico, spiegando come questo sia diverso nelle due famiglie e come si distingue da quello tipico di altri superconduttori a base Fe. Si spiega infine come il drogaggio in tali materiali vada ad influenzare sia l'ordinamento magnetico sia la struttura della superficie di Fermi, provocando conseguenze completamente diverse sullo stato superconduttivo rispetto al caso degli altri superconduttori a base ferro.

Nel Capitolo 3 si descrive la tecnica di misura utilizzata per effettuare le misure sperimentali in questo lavoro di tesi, cioè la tecnica Point–Contact. Dopo una breve introduzione, si chiarisce come tale tecnica non distruttiva sia in grado di fornire informazioni interessanti da un punto di vista spettroscopico, andando a spiegare quale dei possibili diversi regimi per differenti tipologie di contatto debba essere assunto dal contatto perché si verifichino i fenomeni quantistici dovuti all'esistenza del gap superconduttivo e quali debbano essere le caratteristiche geometriche del contatto per ottenere tale regime. Viene quindi descritto il fenomeno della riflessione di Andreev. In quanto la determinazione dei gap energetici e della loro struttura viene realizzata mediante un'analisi delle curve di conduttanza ottenute tramite la spettroscopia Point-Contact, viene presentato il modello teorico utilizzato per realizzare i fit delle curve sperimentali, cioè il modello BTK. Dopo aver introdotto i parametri utilizzati da tale modello per descrivere una giunzione metallosuperconduttore e le probabilità che si verifichi il fenomeno della riflessione di Andreev a seconda dei valori assunti da tali parametri, si presentano le equazioni attraverso cui il modello è in grado di calcolare i valori di conduttanza e conduttanza normalizzata relative alla giunzione superconduttiva, per replicare quelle sperimentali. In particolare, si descrive dapprima il modello BTK 1D, quindi la sua estensione al modello BTK 2D, che è in grado di mitigare alcune semplificazioni assunte dal primo e permettere la descrizione del caso di gap anisotropo. Si descrivono infine le estensioni del modello BTK 2D al caso multibanda e al caso di anisotropia del gap.

Il Capitolo 4 è relativo all'apparato sperimentale che è stato utilizzato per condurre le misure di spettroscopia Point–Contact. In questo capitolo si descrive in modo preciso la tipologia di cristalli analizzati durante le misure e le loro caratteristiche geometriche, il particolare tipo di supporto su cui i campioni dei cristalli devono essere montati per poter eseguire le misure e il metodo con cui i campioni sono stati montati su tale supporto, il sistema di realizzazione del contatto per spettroscopia Point–Contact e le diverse configurazioni di iniezione della corrente nel contatto. Viene presentato quindi l'inserto criogenico, ossia lo strumento su cui il supporto per il cristallo deve essere montato per consentirne l'introduzione all'interno del sistema di raffreddamento utilizzato per raggiungere le temperature criogeniche e per realizzare l'interfacciamento tra il contatto puntiforme realizzato sul cristallo e gli strumenti di misura. Dopo che i sistemi di raffreddamento utilizzati (dewar per stoccaggio di elio liquido e cryocooler Pulse-Tube) sono stati adeguatamente descritti, si passa alla trattazione degli strumenti di misura necessari per iniettare corrente nel campione, prelevare tensione da esso e misurare puntualmente la sua temperatura. Successivamente, viene descritto il programma di acquisizione dei dati relativi alle misure e il modo in cui esso rende possibile controllare le caratteristiche del contatto, misurare la temperatura a cui si trova il campione, ottenere le caratteristiche I–V relative al contatto esaminato, per misurarne, infine, le curve di conduttanza. Il capitolo si conclude con una descrizione del metodo con cui i dati ottenuti sperimentalmente sono stati successivamente elaborati: si introduce il programma utilizzato per realizzare la normalizzazione delle curve di conduttanza sperimentali e il loro fit sulla base del modello BTK 2D per superconduttori multibanda descritto nel Capitolo 3, e si spiega il metodo con cui i fit sono stati realizzati, ossia la procedura di fitting.

Nel Capitolo 5, infine, sono presentati i risultati ottenuti dalle misure sperimentali di Point-Contact eseguite su singoli cristalli del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> (appartenente alla famiglia 1144), non drogato e drogato in Co con diverse concentrazioni, e del composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  (appartenente alla famiglia 12442), non drogato e drogato in Ni. Dopo aver descritto il  $CaKFe_4As_4$  e le caratteristiche che lo accomunano agli altri composti appartenenti alla stessa famiglia, vengono presentati alcuni studi sperimentali presenti in letteratura relativi alla determinazione dei gap energetici e della loro struttura in relazione a composti della famiglia 1144, in modo tale da chiarire il motivo per cui è stato utilizzato precisamente il modello BTK 2D per realizzare i fit delle curve sperimentali; successivamente gli stessi risultati presenti in letteratura forniranno le basi per un confronto con quelli ottenuti dalle misure sperimentali relative a questo lavoro di tesi. Segue la presentazione di varie curve di conduttanza sperimentali ottenute tramite Point–Contact sul composto drogato e non drogato con i relativi fit realizzati, e il loro studio analitico; a partire dai risultati ottenuti tramite i fit di diverse curve di conduttanza, vengono quindi presentati diversi grafici relativi all'andamento dei gap energetici calcolati secondo il modello di fit in funzione di alcuni parametri caratteristici e in funzione del drogaggio, e quelli relativi al rapporto universale calcolato per il composto esaminato in funzione della sua temperatura critica. Tramite l'analisi dei grafici è stato infine possibile confrontare i risultati ottenuti con i dati relativi agli altri studi sperimentali presenti in letteratura su composti della stessa famiglia, per confermare alcune supposizioni relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, comprendere gli effetti del drogaggio sulle sue proprietà superconduttive e capire come esso si inserisce nel panorama dei superconduttori a base ferro appartenenti alle diverse famiglie. La stessa procedura di analisi è stata effettuata per il composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$ . Il capitolo si conclude una spiegazione dell'effetto dell'irraggiamento sul composto Rb-12442, accompagnata dai risultati ottenuti dalle prove sperimentali.

# Indice

El	enco	delle f	figure	XII
1	Il fe	enomer	10 della superconduttività	1
	1.1	Introd	uzione alla superconduttività	1
	1.2	La teo	ria BCS	3
		1.2.1	Accoppiamento superconduttivo mediato da fononi	4
		1.2.2	Il gap di energia e il parametro d'ordine	5
	1.3	Classif	icazione dei superconduttori	7
		1.3.1	Superconduttori di I e II tipo	7
		1.3.2	Superconduttori convenzionali e non convenzionali	9
		1.3.3	Superconduttori a bassa e alta temperatura critica	10
		1.3.4	Classificazione in base al tipo di materiale	10
	1.4	Superc	conduttori a base Fe	11
		1.4.1	Il Ferro	11
		1.4.2	I superconduttori a base Fe	11
		1.4.3	Famiglie e struttura	12
		1.4.4	Le famiglie 1144 e 12442	14
		1.4.5	Accoppiamento superconduttivo non mediato da fononi	14
		1.4.6	Struttura della superficie di Fermi	15
		1.4.7	Superconduttività multibanda	17
		1.4.8	Nesting delle superfici di Fermi	19
		1.4.9	Superfici di Fermi e accoppiamento superconduttivo	20
		1.4.10	L'importanza dei parametri strutturali	21
<b>2</b>	Le t	famigli	$e \ 1144 \ e \ 12442$	24
	2.1	La fan	niglia 1144	24
		2.1.1	La struttura cristallina	25
		2.1.2	L'ordinamento magnetico	27
		2.1.3	La superficie di Fermi	29
		2.1.4	Il drogaggio e l'ordinamento <i>hedqehoq</i> SVC	30
	2.2	La fan	niglia 12442	33
		2.2.1	La struttura cristallina	34
		2.2.2	La superficie di Fermi	35
		2.2.3	L'accoppiamento interlayer (interlayer pairing)	37
		2.2.4	Stato superconductivo e ordinamento antiferromagnetico	37

<ul> <li>3.1 Il principio del Point-Contact</li> <li>3.1.1 Rapporto di Knudsen e regime spettroscopico</li> <li>3.1.2 La tecnica Soft Point-Contact</li> <li>3.2 Il fenomeno di Andreev Reflection</li> <li>3.3 Modelli di fit delle curve</li> <li>3.3.1 Il modello BTK 1D</li> <li>3.3.2 Il modello BTK 2D</li> <li>3.3.3 Il modello BTK multibanda</li> </ul>		
3.1.1       Rapporto di Knudsen e regime spettroscopico       4         3.1.2       La tecnica Soft Point-Contact       4         3.2       Il fenomeno di Andreev Reflection       4         3.3       Modelli di fit delle curve       5         3.3.1       Il modello BTK 1D       5         3.3.2       Il modello BTK 2D       5         3.3.3       Il modello BTK multibanda       6		
3.1.2       La tecnica Soft Point-Contact       4         3.2       Il fenomeno di Andreev Reflection       4         3.3       Modelli di fit delle curve       4         3.3.1       Il modello BTK 1D       4         3.3.2       Il modello BTK 2D       4         3.3.3       Il modello BTK multibanda       4		
<ul> <li>3.2 Il fenomeno di Andreev Reflection</li></ul>		
3.3       Modelli di fit delle curve		
3.3.1       Il modello BTK 1D		
3.3.2    Il modello BTK 2D		
3.3.3 Il modello BTK multibanda		
3.3.4 Il modello BTK per simmetria d		
4 L'apparato sperimentale		
4.1 Il montaggio del campione $\ldots \ldots $		
4.1.1 Il supporto per il cristallo $\ldots \ldots \ldots$		
4.1.2 La realizzazione del contatto $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$		
4.1.3 L'inserto criogenico $\ldots \ldots \ldots$		
4.2 Il sistema di raffreddamento		
$4.2.1$ Il dewar per stoccaggio di elio liquido $\ldots \ldots \ldots$		
$4.2.2  \text{Il cryocooler}  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  $		
4.3 Il programma di acquisizione dati		
4.4 Elaborazione dei dati		
4.4.1 La normalizzazione delle curve		
4.4.2 La procedura di fitting $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$		
5 I risultati sperimentali		
5.1 Point–Contact in CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$		
5.1.1 Point–Contact in CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato con Co $(0.09)$		
5.1.2 Point–Contact in CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato con Co $(0.07)$		
5.1.3 Point–Contact in CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato con Co $(0.03)$ 10		
5.1.4 Point–Contact in CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> non drogato (undoped) $\ldots \ldots \ldots 10$		
5.1.5 Andamento dei gap per il composto $CaKFe_4As_4$ in funzione del dro-		
gaggio e della temperatura critica		
5.2 Point–Contact in RbCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> F <sub>2</sub>		
6 Conclusioni 13		
A Lista dei simboli 13		
Riferimenti bibliografici 13		

# Elenco delle figure

1.1	Scoperta della superconduttività (H.Kamerling–Onnes, 1911): la resistenza del mercurio diminuisce rapidamente in funzione della temperatura, fino ad annullarsi completamente quando $T = 4.2K$ .	1
1.2	Confronto tra un conduttore ideale e un superconduttore. In entrambi i casi si ha l'esclusione del campo magnetico applicato, ma solo nel caso del superconduttore si verifica la sua totale espulsione ("effetto Meissner")	2
1.3	Raffigurazione schematica della formazione della coppia di Cooper: intera- zione dell'elettrone con le vibrazioni reticolari del reticolo cristallino (inte- razione elettrone-fonone)	5
1.4	Andamento del gap superconduttivo nell'alluminio in funzione del rapporto tra la temperatura e la temperatura critica. Confronto tra l'andamento teo- rico previsto dalla teoria BCS (linea continua) e l'andamento sperimentale	0
1.5	(linea punteggiata): le due curve coincidono perfettamente Diagramma di fase per un superconduttore di tipo I e di tipo II. Rappresen- tazione dell'andamento del campo critico in funzione della temperatura per	7
	un superconduttore di tipo I (a) e di tipo II (b)	8
1.6	Rappresentazione dei flussoni e del reticolo di Abrikosov: a) Rappresenta- zione schematica dei flussoni: i flussoni si dispongono all'interno di zone di materiale allo stato normale dette <i>core</i> , circondate da supercorrenti superfi- ciali; b) Immagine realizzata tramite STM (Scanning Tunneling Microscopy) su un superconduttore (1995); si nota la disposizione regolare dei flussoni che dà origine al reticolo di Abrikosov.	9
1.7	Grafico delle famiglie di superconduttori in funzione dell'anno di scoper- ta. Varie famiglie di superconduttori rappresentate in funzione dell'anno di scoperta e della loro temperatura critica.	10
1.8	Rappresentazione della struttura cristallina delle famiglie di superconduttori a base Fe: le quattro famiglie presentano tutte una struttura stratificata.	12
1.9	Rappresentazione schematica della struttura delle famiglie di supercondut- tori a base Fe. Esempi di composti che appartengono alle varie famiglie, con la relativa struttura stratificata: strati conduttivi contenenti Fe si alterna- no a layer intermedi isolanti costituiti da elementi diversi a seconda della famiglia di appartenenza	13
1.10	Superficie di Fermi dell'MøB <sub>2</sub>	16
1.11	Superficie di Fermi del superconduttore a base Fe LaFeAsO	17

1.12	Andamento del gap energetico in funzione della temperatura per supercon- duttori a due bande (modello Suhl e Matthias): due diversi gap energetici associati alle due distinte bande seguono l'andamento caratteristico del gap in funzione della temperatura previsto dalla teoria BCS, nel caso in cui le bande non siano accoppiate (linee continue nere) e i gap chiudono su due diverse $T_c$ ; se le bande sono accoppiate e l'accoppiamento interbanda è forte si ha l'andamento rappresentato dalle linee tratteggiate blu, e i gap chiudono	
1.13	sulla stessa $T_c$ ; se l'accoppiamento tra le bande è debole, si ha l'andamento rappresentato dalle linee tratteggiate rosse. [61]	18 20
1.14	Rappresentazione dei piani superconduttivi nei superconduttori a base Fe. In alto è mostrato un piano superconduttivo generico dei supercondutto- ri a base Fe; in basso sono riportati gli strati superconduttivi relativi al superconduttore a base Fe FeSe appartenente alla famiglia 11	20
2.1	Rappresentazione dei difetti di crescita dei FeSCs (Famiglia 1144): a) Imma- gine STM dei difetti di crescita interlayer b) Rappresentazione schematica dei difetti di crescita interlayer. I difetti di crescita intrinseci nei super- conduttori a base Fe 1144 causano l'aumento della forza di pinning, che è	
2.2	responsabile dell'elevato valore di $J_c$ in questo tipo di superconduttori. [39] Parametri reticolari relativi a diversi composti appartenenti alla famiglia 1144: in figura sono riportati diversi superconduttori 1144 con i rispettivi parametri reticolari; si può notare che il valore del parametro reticolare c varia in modo più evidente nei diversi composti rispetto al parametro reticolare a. [46]	25 26
2.3	Struttura cristallina del CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> . Il CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> è caratterizzato da piani di Fe–As separati da piani di ioni Ca e ioni K alternati nello spazio; i piani Fe–As sono asimmetrici e i siti As <sub>1</sub> e As <sub>2</sub> non sono equivalenti: ciò risulta in una diversa distanza dei siti As dal piano Fe intermedio del piano Fe– As, h <sub>1</sub> e h <sub>2</sub> . Nel pannello a destra sono riportati i valori di h <sub>1</sub> e h <sub>2</sub> per lo stesso composto, di composizione stechiometrica (in alto) e drogato in Ni con x = 0.05 (in basso): essi diminuiscono in seguito al drogaggio con Ni, avvicinandosi al valore di h <sub>As</sub> = 1.38 Å in grado di ottimizzare la T <sub>c</sub> del	07
2.4	materiale	27
	tipico della famiglia 1144. $[20]$	28

2.5	Superficie di Fermi 3D del Ca KFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> $\ldots$	29
2.6	Superficie di Fermi 2D del CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> : a) Rappresentazione della struttura cristallina del CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> ; b) Rappresentazione della superficie di Fermi 2D del CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> . [41]	30
2.7	Confronto tra ordinamento SDW e ordinamento "hedgehog" SVC (Spin- Vortex Crystal order): a) Rappresentazione dell'SDW nei superconduttori a base Fe: gli atomi di Fe sono caratterizzati da momenti magnetici paralleli lungo una fila e con spin opposto tra una fila e l'altra; b) Rappresentazione dell'"hedgehog" SVC nella famiglia 1144: gli atomi di Fe sono caratterizzati da momenti magnetici non paralleli tra loro ed entranti o uscenti dai siti non equivalenti di As	31
2.8	Correnti di spin e campo elettrico tra gli atomi di As nel CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> : a) Struttura cristallina del composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> ; b) Rappresentazione sche- matica delle correnti di spin associate ai momenti magnetici degli atomi Fe e del campo elettrico da esse generato, in grado di accoppiare gli atomi di As appartenenti a siti non equivalenti di piani diversi	32
2.9	Struttura cristallina dei composti della famiglia 12442: a) Struttura del RbCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> F <sub>2</sub> , data dalla combinazione della struttura del CaFeAsF (1111) con quella del RbFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> (122): ne risulta una struttura a sandwich, con pia- ni di Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> doppi, alternati a piani di Ca <sub>2</sub> F <sub>2</sub> isolanti con layer intermedi di Rb; b) Struttura del composto generico ACa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> F <sub>2</sub> .	34
2.10	Superficie di Fermi 3D del KCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> F <sub>2</sub> . In a) è rappresentata la superficie di Fermi del KCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> F <sub>2</sub> con drogaggio intrinseco (valenza Fe = 2.25+) (hole–doped); in b) è mostrata la superficie di Fermi del KCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> F <sub>2</sub> drogato estrinsicamente (in Ni con x = 0.18) (valenza Fe < 2.25+): si può notare la differente dimensione dei raggi dei fogli cilindrici delle superfici holoniche ed elettroniche nei due casi, dovuta al drogaggio estrinseco con	
2.11	portatori di carica negativi. [22]	36 36
2.12	Diagramma di fase dei superconduttori a base Fe relativo alla famiglia 122 in funzione del drogaggio. In questo diagramma di fase, che può essere con- siderato qualitativamente rappresentativo di tutti i superconduttori a base Fe, il composto KCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> F <sub>2</sub> puro stechiometrico (intrinsicamente droga- to, con una concentrazione di 0.25 lacune per atomo di Fe) si colloca in corrispondenza della concentrazione $x = -0.25$ , che coincide con lo stato superconduttivo ( $T_c \approx 33K$ ) e l'assenza di un ordine magnetico a lungo raggio	38
3.1	Set–up sperimentale per misure di spettroscopia Point–Contact: a) Una pun- ta metallica viene premuta leggermente sulla superficie del materiale da	
	analizzare; b) Soft Point–Contact con colla in Ag in sostituzione della punta metallica. [53]	41

3.2	Rappresentazione schematica del contatto tra due elettrodi dello stesso me- tallo: su un foglio isolante posto tra i due metalli viene prodotto un orifizio circolare di raggio a; il contatto puntiforme si stabilisce in corrispondenza di tale orifizio (Branislav Nikolic, 1999). [49]	43
3.3	Schema dei diversi contributi alla corrente in contatto a punta: a) Contributo di ordine zero: assenza di scattering; b) Contributo del primo ordine: collisio- ne singola e moto inverso dell'elettrone attraverso il contatto; c) Contributo del secondo ordine: collisione doppia e moto inverso dell'elettrone attraverso il contatto (A.G.M. Jansen, 1980). [1]	44
3.4	Distribuzione dell'energia elettronica al centro di un contatto puntiforme nei diversi regimi: a) Regime balistico b) Regime intermedio c) Regime termico. [54]	47
3.5	Schema del supporto per cristallo in Soft Point–Contact: il cristallo singolo, fissato alla basetta tramite le piazzole di indio, è in contatto con il filo d'oro tramite la colla conduttiva in Ag; a seconda della direzione di iniezione della corrente si hanno le due configurazioni possibili: in alto, dove la corrente è iniettata lungo il piano $ab$ , il cristallo è posto di taglio rispetto alla basetta; in basso, dove la corrente è iniettata lungo l'asse $c$ , il cristallo è disposto parallelamente rispetto al supporto.	48
3.6	Trasporto delle cariche elettriche attraverso una giunzione ideale N–S a T = 0: gli elettroni con eV > $\Delta$ vengono normalmente trasmessi attraverso l'interfaccia sotto forma di quasiparticelle, mentre gli elettroni con eV < $\Delta$ vengono riflessi sotto forma di lacune, generando una coppia di Cooper nel superconduttore (Andreev reflection).[53]	50
3.7	Confronto tra giunzione N–N e giunzione N–S. In alto sono poste a confronto la caratteristica I–V di una giunzione ideale N–S a $T = 0$ nell'ipotesi di assenza di Andreev reflection per elettroni con energia maggiore del gap (linea blu) con quella di una giunzione N–N avente la stessa resistenza (linea tratteggiata); in basso è riportata la curva di conduttanza normalizzata per la stessa giunzione N–S, secondo il modello BTK. [54]	51
3.8	Rappresentazione delle probabilità di accadimento dei processi A e C in una giunzione N–S a T = 0 in presenza di barriera di potenziale secondo il modello BTK: probabilità di trasmissione dell'elettrone sotto forma di quasiparticella ELQ (caso C) e probabilità di Andreev reflection (caso A).	53
3.9	Rappresentazione delle probabilità di accadimento dei processi B e D in una giunzione N–S a $T = 0$ in presenza di barriera di potenziale secon- do il modello BTK: probabilità di riflessione speculare normale (caso B) e probabilità di trasmissione dell'elettrone nel superconduttore sotto forma di quasiparticella HLO (caso D)	54
		01

3.10	Esempi di curve di conduttanza normalizzata secondo il modello BTK: a) Andamento delle curve di conduttanza normalizzata al variare di Z: per Z = 0, la conduttanza è raddoppiata; per $Z > 0$ , la conduttanza presenta due picchi mentre diminuisce a zero-bias, all'aumentare di Z; b) Andamento delle curve di conduttanza normalizzata a $Z = 0.2$ al variare di T: al crescere della T la conduttanza diminuisce, mentre i picchi si arrotondano e finiscono con il fondersi in un unico massimo centrale. Si noti che in questo pannello non si è tenuto conto della riduzione dell'ampiezza del gap in funzione della temperatura, allo scopo di mostrare esclusivamente l'effetto del broadening termico sulle curve di conduttanza. [53]	55
3.11	Rappresentazione dell'angolo $\vartheta_N$ : nel caso del modello BTK 2D $\tau_N$ dipende dall'angolo $\vartheta_N$ , cioè l'angolo tra la direzione dell'elettrone incidente e la normale alla superficie.	57
3.12	Esempio di curva di conduttanza calcolata tramite il modello BTK utilizzan- do il parametro di broadening: la figura mostra un esempio di curva di con- duttanza normalizzata secondo il modello BTK 2D al variare del parametro di broadening: si noti l'attenuazione dei picchi associati ai gap all'aumentare del valore di tale parametro. [53]	59
3.13	Rappresentazione delle configurazioni s-wave anisotropa (a sinistra) e d- wave (a destra): in entrambe le configurazioni è necessaria l'introduzione del parametro $\vartheta$ , che differisce da $\vartheta_N$ tramite l'angolo di disallineamento $\alpha$ ; si noti che, mentre il gap s-wave anisotropo per diversi angoli $\vartheta$ assume diversa ampiezza ma mantiene lo stesso segno, il gap d-wave varia sia in ampiezza sia relativamente al segno al variare dell'angolo $\vartheta$ . [53]	61
3.14	Esempi di curve di conduttanza normalizzata al variare di Z con $\alpha = 0$ : a) Andamento della curva di conduttanza normalizzata con $\alpha = 0$ al variare di Z per simmetria del gap s-wave anisotropo (Figura 3.13a); b) Andamento della curva di conduttanza normalizzata con $\alpha = 0$ al variare di Z per simmetria del gap d-wave (Figura 3.13b). [53]	62
3.15	Esempio di curve di conduttanza normalizzata per il caso di un gap con simmetria d al variare di $\alpha$ e Z: le curve presentano un picco a zero-bias, che diviene più pronunciato all'aumentare di $\alpha$ da 0 a $\pi/4$ e all'aumentare del valore di Z. a) Curve di conduttanza per Z = 0.2; b) Curve di conduttanza per Z = 0.5	63
4 1		
4.1	l'ausilio dei pezzetti di indio al centro del <i>supporto in vetronite</i> ; sul supporto sono visibili le quattro piste conduttive in rame.	65
4.2	Foto al microscopio ottico del cristallo di $CaKFe_4As_4$ montato sul supporto: il cristallo è fissato al supporto tramite le due piazzole di indio, che lo serrano in direzione trasversale; le altre due piazzole di indio servono per realizzare il contatto con il filo d'oro.	65

4.3	Foto al microscopio ottico di un contatto realizzato per misure di Soft Point– Contact. In figura è mostrato il particolare del contatto realizzato su un cristallo per misure di Soft Point–Contact: a destra, sono ben visibili il cam- pione saldato ai due pezzetti di indio, il filo d'oro che entra in contatto puntiforme con la superficie del cristallo e la goccia microscopica di colla di Ag utilizzata per realizzare il contatto.	66
4.4	Foto al microscopio ottico di un contatto realizzato su un cristallo di $RbCa_2Fe_4A$ in $ab$ : il cristallo è disposto di taglio rispetto al supporto per iniettare corrente lungo il piano $ab$ .	$s_4F_2$
4.5	Foto al microscopio ottico del contatto realizzato su un cristallo di CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> in <i>c</i> : in figura è mostrato il particolare del contatto di un cristallo di CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> , disposto parallelamente al supporto per iniettare corrente lungo l'asse <i>c</i>	67
4.6	Testa del discendente criogenico: la testa è realizzata in rame, ed è caratteriz- zata da una zona leggermente incavata, dove viene alloggiato il supporto per il cristallo; si notano inoltre la contattiera elettrica e i cavetti in rame, neces- sari per iniettare corrente e prelevare tensione dal campione. Nell'estremità superiore del discendente, non visibile nella foto, è presente il connettore circolare per l'interfacciamento al sistema di acquisizione dei dati.	68
4.7	Foto del dewar di trasporto per stoccaggio di elio liquido. In figura è mostra- to il dewar per stoccaggio di elio liquido in cui è stato immerso il discendente: il discendente (in alto) entra perfettamente nell'apertura circolare del dewar; la valvola (2) serve a mantenere la corretta pressione nel dewar (leggermente superiore a quella ambiente, a causa dell'evaporazione dell'elio), monitorata tramite l'apposito manometro (3); la pinza ha il compito di fissare la po- sizione del discendente lungo l'asse z all'interno del bagno di elio liquido, in modo da controllare la posizione della testa del discendente, quindi la temperatura del campione.	70
4.8	Rappresentazione schematica del Cryocooler Pulse–Tube: a) Schema del cryocooler Pulse–Tube; b) Schema del ciclo a cui è sottoposto il fluido criogenico all'interno del cryocooler.	71
4.9	Schema del banco di misura: il generatore di corrente K220 immette corren- te tra i contatti 3 e 4, mentre il multimetro HP–3457A misura la tensione ai capi dei contatti 1 e 2; il multimetro Agilent 34410A misura la resisten- za del resistore in ossido di rutenio del termometro SMD convertendola in temperatura.	73
4.10	Pannello di controllo della giunzione: a sinistra, le aree di controllo e di presentazione, dove si impostano i valori di $I_{min}$ e $I_{max}$ , si stabilisce il numero di punti in cui eseguire la scansione, si leggono i valori della tensione, della corrente, della $R_{step}$ e della $R_{bias}$ ; a destra, i grafici relativi alla caratteristica V–I, in alto, e alla versione approssimativa della curva di conduttanza del contatto, in basso, eservicio della della curva di conduttanza del contatto.	75
		•••

4.11 Pannello di controllo per l'acquisizione di dati relativi all'Andreev reflection: a destra, la parte digitale del pannello, dove si leggono i valori di corrente, tensione,  $R_{step}$ ,  $I_{min}$ ,  $I_{max}$  e temperatura, ricavati dal pannello di controllo della giunzione; a sinistra, quattro grafici mostrano le caratteristiche I–V relative al contatto, e, al termine di ogni rampa di corrente, le curve di conduttanza ricavate tramite derivazione numerica: tramite i comandi Save, Lock e Break è possibile gestire l'acquisizione delle curve, mentre T e DeltaT indicano rispettivamente la temperatura a cui la curva e stata acquisita e l'errore nella sua acquisizione.

77

79

84

86

87

- 4.12 Esempio di rimozione della spreading resistance nelle curve di conduttanza: la curva in verde rappresenta la curva di conduttanza nello stato superconduttivo, la curva rossa coincide con la curva di conduttanza nello stato normale ottenuta in seguito alla rimozione della spreading resistance, la curva blu è la curva di conduttanza nello stato normale sperimentale: a) Shift nullo della curva normale che si sovrappone a quella corretta ottenuto imponendo una spreading resistance R = 0; b) Shift verso l'alto della curva di conduttanza normale ottenuto imponendo una spreading resistance R = 1.0; c) Shift verso l'alto della curva di conduttanza normale ottenuto imponendo una spreading resistance R = 1.3. Si noti come nei casi b e c ci sia anche un restringimento sulla scala orizzontale delle curve di conduttanza. . . . . . .
- 5.1 Superficie di Fermi del composto  $CaKFe_4As_4$ : a) Superficie di Fermi del composto  $CaKFe_4As_4$  puro stechiometrico; b) Superficie di Fermi del composto  $CaKFe_4As_4$  drogato in Ni con x = 0.05. [26] .....
- 5.2 Andamento di  $\lambda^{-2}$  in funzione della temperatura ( $\mu$ SR) per il composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico: in figura è rappresentato l'andamento sperimentale di  $\lambda^{-2}(T)$  (linea rossa punteggiata), proporzionale alla densità di superfluido del superconduttore; il fit della curva sperimentale è stato effettuato sia considerando un gap non nodale di simmetria s–wave (linea continua grigia) sia due gap non nodali di simmetria s±–wave (linea continua blu); si nota che il fit più accurato è realizzato tramite il modello relativo a due gap di simmetria s±–wave. A sinistra sono riportati i valori dei due gap calcolati tramite il modello s±–wave (P. K. Biswas et al., 2017). [35]
- 5.3 Andamento della densità di superfluido  $\rho_s$  in funzione del rapporto T/T<sub>c</sub> (TDR) e delle curve di conduttanza di tunneling in funzione della tensione (STM) per il composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico: a) Andamento della densità di superfluido  $\rho_s$  in funzione del rapporto T/T<sub>c</sub>, con relativo fit delle curve realizzato secondo un modello per gap multibanda di simmetria  $s\pm$ -wave (linea blu tratteggiata); b) Curve di conduttanza di tunneling realizzate tramite STM a bassa temperatura, con relativo fit delle curve realizzato secondo il modello BCS (linea continua sottile). Nell'inset della Figura a) sono riportati gli andamenti dei gap in funzione della temperatura ottenuti dai fit della curva relativa alla densità di superfluido (Kyuil Cho et al., 2017) [47].

5.4	Rappresentazione dei risultati di misure STM realizzate su cristalli singoli di CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Ni con $x = 0.05$ : a) Immagine STM della super-	
	ficie del cristallo e ordinamento SVC (inset): b) Andamento delle curve di	
	conduttanza di tunneling normalizzate in funzione della tensione realizzate	
	tramite STM, a temperature crescenti (dal basso verso l'alto); nell'inset è	
	mostrato l'andamento del gap in funzione di $T/T_c$ , che presenta un valo-	
	re massimo a bassa temperatura (1.5 meV) e diminuisce in funzione della	
	temperatura (José Benito LLorens et al., 2020) [26],	88
5.5	Andamento della profondità di penetrazione magnetica $\Delta \lambda$ e della densità	
	di superfluido $\rho_{\rm c}$ in funzione della temperatura per il composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub>	
	drogato in Ni con x = 0, x = 0.017 e x = 0.034; a) Andamento della $\Delta\lambda$ per le	
	diverse concentrazioni di drogaggio in funzione di $T/T_{e}$ con relativo fit (linea	
	rossa continua): b) Andamento della $\rho_{c}$ in funzione di T/T <sub>c</sub> per le diverse	
	concentrazioni di drogaggio: il fit (linea rossa continua) è stato realizzato	
	tramite l'analisi delle curve sperimentali con la teoria di Eliashberg (Daniele	
	Torsello et al. $2019$ [15].	89
5.6	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative	
	al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con $R_N = 16 \Omega$	91
5.7	Particolare della curva di conduttanza superconduttiva non normalizzata	
	relativa al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con $R_N = 16 \Omega$	92
5.8	Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub>	
	drogato in Co (x = 0.09) con $R_N = 16 \Omega$	92
5.9	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative	
	al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co ( $\dot{\mathbf{x}} = 0.09$ ) con R <sub>N</sub> = 167 $\Omega$	93
5.10	Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub>	
	drogato in Co (x = 0.09) con $R_N = 167 \Omega$	94
5.11	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative	
	al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con $R_N = 43 \Omega$	95
5.12	Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub>	
	drogato in Co (x = 0.09) con $R_N = 43 \Omega$	95
5.13	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative	
	al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con $R_N = 272 \Omega$	96
5.14	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative	
	al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con $R_N = 43 \ \Omega \ \ldots \ \ldots$	96
5.15	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative	
	al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.07) con $R_N = 16 \ \Omega \ . \ . \ .$	98
5.16	Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto $CaKFe_4As_4$	
	drogato in Co (x = 0.07) con $R_N = 16 \Omega$	98
5.17	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative	
	al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.07) con $R_N = 18 \Omega \ldots$	99
5.18	Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto $CaKFe_4As_4$	
	drogato in Co (x = 0.07) $R_N = 18 \Omega$	99
5.19	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative	
	al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.07) con $R_N = 34 \Omega \dots$	100
5.20	Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto $CaKFe_4As_4$	
	drogato in Co (x = 0.07) $R_N = 34 \Omega$	101

5.21	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con $R_N = 13 \Omega \ldots$ .	102
5.22	Particolare della curva di conduttanza superconduttiva non normalizzata relativa al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con $R_N = 13 \Omega$	102
5.23	Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con $R_N = 13 \ \Omega$	103
5.24	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto $CaKFe_4As_4$ drogato in Co (x = 0.03) con $R_N = 50 \Omega$ ; nell'inset è mostrato un ingrandimento della curva superconduttiva a 4.2K nell'intorno dello ZBP: si notano i due picchi della conduttanza per valori di tensione 1–2 meV.	103
5.25	Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con $R_N = 50 \ \Omega \ \ldots \ \ldots$	104
5.26	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con $R_N = 71 \ \Omega \ . \ . \ .$	104
5.27	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con $R_N = 25 \ \Omega \$	105
5.28	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> non drogato con $R_N = 22 \ \Omega \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	106
5.29	Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> non drogato con $R_N = 22 \ \Omega \ \ldots \ \ldots$	106
5.30	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> non drogato con $R_N = 23 \ \Omega \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	107
5.31	Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> non drogato con $R_N = 12.5 \ \Omega$	107
5.32	Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> non drogato con $R_N = 12.5 \Omega \dots \dots$	108
5.33	Andamento dei gap energetici per cristalli singoli di CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> caratteriz- zati da diverse concentrazioni di drogaggio in funzione della temperatura critica. In figura è mostrato l'andamento dei gap energetici $\Delta_1$ (in nero) e $\Delta_2$ (in rosso) relativi a cristalli di CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> drogato in Co con concentra- zioni x = 0.03, x = 0.07 e x = 0.09 (procedendo da destra verso sinistra); si può osservare la diminuzione della T <sub>c</sub> del composto CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> in funzione del drogaggio: 32–33K per x = 0.03, 26–28K per x = 0.07, 20–22K per x = 0.09	109
5.34	Andamento dei gap energetici per cristalli singoli di CaKFe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> in funzione della concentrazione di drogante Co. Il grafico mostrato in figura raffigura l'andamento dei valori dei gap energetici per il composto CaK $Fe_4$ As <sub>4</sub> drogato in Co in funzione della concentrazione di drogante (x = 0.03, x = 0.07, x = 0.09): si può notare che mentre il gap piccolo assume valori costanti per le varie concentrazioni di drogaggio (punti neri), il valore del gap grande sembra diminuire in funzione del drogaggio (punti rossi).	111

5.35 Andamento dei valori dei gap energetici relativi a campioni di  $CaKFe_cAs_c$ non drogato e drogato in Co con differenti concentrazioni di drogaggio in funzione della temperatura critica. Il grafico mostra l'andamento dei due gap energetici  $\Delta_1 \in \Delta_2$  per differenti concentrazioni di drogaggio (da destra verso sinistra: x = 0, x = 0.03, x = 0.07, x = 0.09) in funzione della T<sub>c</sub>: si nota la diminuzione della  $T_c$ , la diminuzione dei valori associati al gap grande (punti rossi) e la costanza dei valori associati al gap piccolo (punti neri) in funzione del drogaggio. 1125.36 Andamento del rapporto universale  $2\Delta/kT_c$  per cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogati in Co con differenti concentrazioni di drogaggio in funzione della temperatura critica. Nel grafico riportato in figura è mostrato l'andamento del  $2\Delta/kT_c$  in funzione di T<sub>c</sub>: i valori assunti dal gap grande sono tutti superiori a 3.53, da cui il CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> è caratterizzato da un accoppiamento forte; il 1135.37 Andamento del rapporto  $2\Delta/kT_c$  (universal ratio) in funzione della temperatura critica  $T_c$  per superconduttori a base Fe appartenenti a diverse famiglie: il grafico mostra l'andamento di  $2\Delta/kT_c$  in funzione della T<sub>c</sub> ottenute per diverse famiglie di superconduttori analizzati tramite PCAR (Point–Contact Andreev Reflection) e ARPES (angle–resolved photoemission spectroscopy); tutti i superconduttori a base Fe sono caratterizzati da un rapporto  $2\Delta_{max}/kT_c$  che è quasi il doppio rispetto al valore previsto dalla teoria BCS (3.53, linea tratteggiata) per accoppiamento debole; il rapporto  $2\Delta/kT_c$  aumenta al diminuire della T<sub>c</sub>, seguendo un andamento regolare. [19]114 1155.39 Andamento di  $\lambda^{-2}$  in funzione della temperatura per campioni policristallini del composto CsCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico: in figura è mostrato l'andamento di  $\lambda^{-2}$  con i relativi fit della curva; si osserva che i fit realizzati secondo i modelli s+d-wave (linea verde) e d+d-wave (linea blu) sono quelli che riproducono meglio la curva sperimentale a bassa temperatura (F. K. 117 5.40 Andamento della conduttività termica in funzione del rapporto  $H/H_{c2}$  per cristalli singoli di CsCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico: in figura è rappresentato il confronto tra l'andamento della conduttività termica in funzione del campo applicato relativo a cristalli singoli di CsCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico (linea rossa) con quello di altri superconduttori caratterizzati da diverse simmetrie del gap; le linee verde e rosa sono relative a superconduttori aventi simmetria del gap nodale, mentre le linee viola, gialla e blu a superconduttori aventi simmetria del gap non nodale s-wave: il CsCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> segue l'andamento previsto per superconduttori aventi simmetria del gap non nodale s-wave (Y. Y. Huang et al., 2018) [43]. . . . . . . . . . . . . . . . . 1185.41 Rappresentazione delle diverse configurazioni per il gap in varie simmetrie: a) Simmetria del gap non nodale  $s\pm$ -wave; b) Simmetria del gap con nodi accidentali s±–wave; c) Simmetria del gap nodale  $d_{x^2-y^2}$ –wave; d) Simmetria del gap nodale  $d_{xu}$ -wave. Quando proiettati sulle singole superifici di Fermi, i casi b) e c) corrispondono alla simmetria s+d-wave, il caso d) alla simmetria 119

5.42	Foto al microscopio ottico dei contatti puntiformi realizzati tramite un fi- lo d'oro su monocristalli del composto $RbCa_2Fe_4As_4F_2$ per misure Point– Contact: configurazione del contatto in modo da iniettare corrente lungo l'asse $c$ (a) e lungo il piano $ab$ (b)	119
5.43	Curve di conduttanza non normalizzata relativa alle misure di Point–Contact realizzate su monocristalli del composto $RbCa_2Fe_4As_4F_2$ non drogato: alcune curve mostrano un minimo allo zero–bias (a) mentre numerose curve mostrano un picco a zero–bias (b), riconducibile all'anisotropia del gap piccolo. [16]	120
5.44	Rappresentazione di un esempio di fit delle curve di conduttanza normalizza- ta relative a misure Point–Contact effettuate su monocristalli di RbCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> F non drogato nelle diverse configurazioni di iniezione della corrente in $c e ab$ : il modello utilizzato per il fit è relativo a un gap multiplo di simmetria s+d– wave. Le bande grigie corrispondono a intervalli di energia in cui le curve di conduttanza mostrano un andamento anomalo, dovuto probabilmente a un accoppiamento forte tra gli elettroni e le fluttuazioni di spin: in queste zone il modello BTK non è in grado di eseguire il fit, e per realizzarlo occorre inserire nel modello BTK come parametri per i valori dei gap quelli calcolati con la teoria di Eliashberg). [16] [63]	2 121
5.45	Rappresentazione di un esempio di fit delle curve di conduttanza normalizza- ta relative a misure Point–Contact effettuate su monocristalli di RbCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> F drogato in Ni con $x = 0.05$ nelle diverse configurazioni di iniezione della cor- rente in <i>c</i> e <i>ab</i> : il modello utilizzato per il fit è relativo a un gap multiplo di simmetria s+d–wave. [16] [63]	2 123
5.46	Andamento dei valori dei gap energetici relativi a monocristalli RbCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> F <sub>2</sub> non drogato e drogato in Ni con $x = 0.05$ in funzione della temperatura criti- ca. In figura è mostrato l'andamento dei gap energetici nel caso di composto drogato (a sinistra) e non drogato (a destra) ottenuti mediante il fit secondo modello BTK per gap multiplo di simmetria s+d-wave; si osserva la dimi- nuzione della T <sub>c</sub> del composto in seguito al drogaggio. Dal confronto con i valori dei gap teorici previsti dalla teoria BCS per simmetria s-wave (linea rossa tratteggiata) si nota che i valori del gap grande calcolati consideran- do il gap di simmetria s-wave sono generalmente superiori a quelli previsti teoricamente. [16] [63]	2 124
5.47	Rappresentazione di un esempio di fit delle curve di conduttanza normalizza- ta relative a misure Point–Contact effettuate su monocristalli di RbCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> F non drogato nelle diverse configurazioni di iniezione della corrente in $c \in ab$ : il modello utilizzato per il fit è relativo a un gap multiplo di simmetria d+d–wave.[16] [63]	2 125
5.48	Rappresentazione di un esempio di fit delle curve di conduttanza normalizza- ta relative a misure Point–Contact effettuate su monocristalli di RbCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> As <sub>4</sub> F drogato in Ni con $x = 0.05$ nelle diverse configurazioni di iniezione della cor- rente in $c e ab$ : il modello utilizzato per il fit è relativo a un gap multiplo di	2
	simmetria d+d-wave. [16] [63] $\ldots$	126

- 5.51 Fit della curve di conduttanza superconduttiva normalizzata alla curva normale relativi al composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  puro stechiometrico irradiato tramite bombardamento protonico di 3.5 MeV: il fit è stato realizzato tramite il modello BTK 2D per gap multiplo di simmetria d+d-wave (linea blu). 130
- 5.52 Andamento in funzione della temperatura dei valori dei gap energetici relativi al composto RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico irradiato tramite bombardamento protonico di 3.5 MeV calcolati secondo il modello BTK 2D per gap multiplo di simmetria d+d-wave: si nota una leggera diminuzione della T<sub>c</sub> rispetto al caso del composto RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> non irradiato. . . . 131

## Capitolo 1

# Il fenomeno della superconduttività

#### 1.1 Introduzione alla superconduttività

Il fenomeno della superconduttività consiste nell'annullamento della resistività elettrica di diversi metalli e leghe quando questi raggiungono temperature sufficientemente basse. Il fisico olandese Heike Kamerling Onnes osservò per la prima volta tale fenomeno nel 1911, quando si accorse che, facendo passare della corrente elettrica in un filo di mercurio purissimo raffreddato alla temperatura di 4.2 K, la resistività del materiale tendeva rapidamente a zero durante il suo raffreddamento (Figura 1.1). [73]



Figura 1.1: Scoperta della superconduttività (H.Kamerling–Onnes, 1911): la resistenza del mercurio diminuisce rapidamente in funzione della temperatura, fino ad annullarsi completamente quando T = 4.2K.

L'incredibile scoperta portò alla ricerca del fenomeno anche in altri metalli; presto si scoprì che anche lo stagno, il piombo e il gallio, nonostante non fossero dei buoni conduttori, erano caratterizzati dall'annullamento della resistività in corrispondenza di valori molto bassi di temperatura, differenti a seconda del metallo. Questi materiali presero il nome di superconduttori.

L'improvvisa e totale caduta della resistività a zero avviene quando il materiale conduttore viene raffreddato a temperature inferiori alla propria "temperatura di transizione", detta anche temperatura critica  $T_c$ , che è tipica del superconduttore.

Lo stato superconduttivo permane finché le condizioni che lo inducono sono mantenute, dopodiché avviene la transizione allo stato normale, che risulta estremamente netta, se il campione è un superconduttore naturale molto puro, mentre diviene più larga, quando il campione è impuro (ad esempio, una lega).



Figura 1.2: Confronto tra un conduttore ideale e un superconduttore. In entrambi i casi si ha l'esclusione del campo magnetico applicato, ma solo nel caso del superconduttore si verifica la sua totale espulsione ("effetto Meissner").

Oltre all'annullamento della resistività, un'altra proprietà peculiare dei superconduttori, quando si trovano al di sotto della loro temperatura critica, è il *perfetto diamagnetismo*, ossia la capacità di espellere dal proprio interno un campo magnetico applicato dall'esterno. Il fenomeno del perfetto diamagnetismo fu studiato nel 1933 dai fisici Meissner e Ochsenfeld, da cui prende il nome di *"effetto Meissner"* (Figura 1.2), i quali osservarono la completa espulsione del flusso magnetico presente all'interno di un superconduttore esteso posto all'interno di un campo magnetico quando il campione veniva raffreddato al di sotto della sua temperatura di transizione. Tale fenomeno è dovuto, in particolare, alla formazione di una corrente elettrica persistente superficiale, detta "corrente di schermaggio", in grado di indurre un campo magnetico tale da opporsi al campo magnetico applicato, dando origine, in questo modo, alla sua espulsione. [76] [48]

Occorre notare che la proprietà di perfetto diamagnetismo è indipendente da quella dell'annullamento della resistività. Il fatto che queste due proprietà sono caratteristiche distinte ed indipendenti tra loro è dimostrabile studiando il comportamento assunto da un conduttore ideale in presenza di un campo magnetico esterno. Il conduttore ideale (o conduttore perfetto) è un materiale che presenta tutte le caratteristiche di un materiale normale, ma ha resistività nulla al di sotto della  $T_c$ . Quando il conduttore ideale viene raffreddato al di sotto della sua temperatura critica, se si applica un campo magnetico dall'esterno quest'ultimo verrà escluso dal suo interno; se, invece, il campo magnetico esterno viene applicato quando il conduttore ideale si trova nel suo stato normale, anche dopo che questo è stato raffreddato al di sotto della  $T_c$  non si verifica alcuna espulsione del campo magnetico, che invece penetra completamente all'interno del materiale. Il conduttore ideale, pertanto, manifesta l'esclusione del campo magnetico applicato, ma non la sua espulsione. In un superconductore, invece, sia nel caso in cui il campo magnetico venga applicato quando il superconduttore si trovi nello stato superconduttivo al di sotto di  $T_c$ , sia nel caso in cui venga applicato quando si trovi nello stato normale e venga solo successivamente raffreddato, il campo magnetico non riesce a penetrare all'interno del materiale; il superconduttore, quindi, manifesta sia l'esclusione del campo magnetico applicato sia la sua espulsione (Figura 1.2). [62]

Di conseguenza, un materiale risulta superconduttore se e solo se entrambe le proprietà di perfetta conducibilità e perfetto diamagnetismo sono rispettate; la presenza di una sola delle due evidenze sperimentali non permette di asserire che il materiale in oggetto sia un materiale superconduttore.

#### 1.2 La teoria BCS

Il meccanismo che conduce allo stato superconduttivo è spiegato dalla teoria BCS, formulata da J.Bardeen, L. Cooper e R. Schrieffer nel 1957. Secondo tale teoria esiste un potenziale attrattivo tra gli elettroni di conduzione che permette di vincere la repulsione coulombiana tra cariche dello stesso segno.

A temperatura prossima allo zero, gli elettroni di un metallo si trovano ad occupare tutti gli stati quantizzati di energia disponibili seguendo la statistica Fermi–Dirac, sistemandosi in modo che ciascuno stato energetico sia occupato da al massimo due elettroni aventi spin opposto. Il primo stato energetico ad essere occupato è quello cui corrisponde un valore di energia minimo, che è diverso a seconda del metallo considerato; gli elettroni occupano progressivamente tutti i livelli energetici superiori fino a raggiungere l'ultimo stato energetico disponibile, cui corrisponde un valore di energia massimo, detto *energia di Fermi*. Solamente gli elettroni prossimi a questo livello energetico partecipano al fenomeno della conduzione elettrica, divenendo elettroni di conduzione; l'insieme degli elettroni che occupano i livelli dalla minima energia possibile fino all'energia di Fermi prende il nome di *mare di Fermi*, il quale è, a T = 0, estremamente stabile, in quanto tutte le posizioni energetiche disponibili sono occupate. Secondo L.Cooper, se due elettroni vengono aggiunti ad un mare di Fermi totalmente occupato a T = 0, questi, non essendoci posizioni energetiche occupabili, per sistemarsi all'interno del mare di Fermi sono costretti ad accoppiarsi, formando una coppia, che viene detta coppia di Cooper. Tale coppia, per collocarsi all'interno del mare di Fermi, deve necessariamente possedere un'energia totale inferiore all'energia di Fermi.

L'introduzione della coppia all'interno del mare di Fermi conduce ad una instabilità dello stesso, con il conseguente effetto macroscopico di condensazione di tutti gli elettroni che si trovino in prossimità del livello di Fermi in coppie di Cooper. Lo stato superconduttivo è proprio dovuto all'accoppiamento degli elettroni e alle proprietà della coppia di Cooper. I componenti della coppia, in quanto elettroni, quindi fermioni, devono obbedire al principio di esclusione di Pauli, ossia gli spin e i vettori d'onda degli elettroni che costituiscono la coppia devono essere opposti. Tuttavia, la coppia si comporta come una particella che obbedisce alla statistica di Bose–Einstein, assumendo comportamento simile a quello dei bosoni, anziché dei fermioni. [64] [65]

#### 1.2.1 Accoppiamento superconduttivo mediato da fononi

Il potenziale attrattivo tra gli elettroni che conduce alla formazione della coppia di Cooper può essere spiegato, a livello microscopico, mediante un'interazione debolmente attrattiva che, in molti superconduttori, è mediata dai fononi (ossia i modi di vibrazione quantizzati del reticolo cristallino). In particolare, gli elettroni, muovendosi nel reticolo cristallino, lungo il proprio cammino polarizzano gli ioni che costituiscono la struttura, eccitandola in termini quantistici. Quando il reticolo si rilassa tornando al suo stato di minimo energetico viene emesso un fonone, che viene assorbito successivamente da un elettrone. Mediante l'emissione dei fononi da parte del reticolo - causata dalla sua eccitazione da parte degli elettroni - e il loro assorbimento, gli elettroni interagiscono a tutti gli effetti tra loro (Figura 1.3).

Il fenomeno è dinamico, ossia si ha una continua generazione di fononi e un continuo assorbimento di essi da parte degli elettroni; è proprio questa interazione che dà origine all'accoppiamento tra gli elettroni, ossia alla formazione delle coppie di Cooper, che si generano e si distruggono in modo continuativo. Infatti, il legame tra le coppie di Cooper è estremamente debole e la distanza tipica tra i due elettroni che costituiscono la coppia è dell'ordine di 10<sup>4</sup> Å. In particolare, secondo la teoria BCS, l'energia di accoppiamento della coppia di Cooper a T = 0 è pari a  $3kT_c$ , e diminuisce all'aumentare della temperatura, fino ad annullarsi quando la temperatura raggiunge la temperatura critica, ossia quando si verifica la rottura della coppia. [64] [65]

Gli elettroni che formano le coppie sono dunque sempre differenti, come in una danza. Ciò che rimane costante è che, ad ogni istante di tempo e a temperatura nulla, ciascun elettrone di conduzione è sicuramente accoppiato ad un altro elettrone, dando origine ad una struttura in cui le coppie interagiscono tra loro in modo da ottenere uno stato stabile, detto *stato condensato*.

Se si considera l'interazione elettrone-fonone come mediatrice dell'accoppiamento degli elettroni singoli in coppie di Cooper, è possibile comprendere anche perché molti metalli che non sono buoni conduttori (mercurio, stagno, piombo...) presentano invece il fenomeno della superconduttività: infatti, nei metalli considerati buoni conduttori (oro, rame, argento), ma che non sono superconduttori, gli elettroni e i fononi interagiscono piuttosto debolmente



Figura 1.3: Raffigurazione schematica della formazione della coppia di Cooper: interazione dell'elettrone con le vibrazioni reticolari del reticolo cristallino (interazione elettrone– fonone).

gli uni con gli altri, e la conduzione degli elettroni viene più difficilmente influenzata dallo scattering da parte dei fononi, come invece accade nei cattivi conduttori.

#### 1.2.2 Il gap di energia e il parametro d'ordine

Se la teoria BCS chiarisce il fenomeno della superconduttività a livello microscopico, a livello macroscopico esso è spiegabile tramite la teoria semi-fenomenologica formulata nel 1950 dai fisici russi V. Ginzburg e L.D. Landau. Tale teoria si basa sulla determinazione dell'energia libera di un superconduttore in prossimità della sua transizione superconduttiva a temperatura nulla, da un punto di vista termodinamico. Questa energia viene espressa in termini di una funzione complessa  $\Psi$ , detta "parametro d'ordine", del tipo

$$\Psi = \sqrt{\rho} \cdot e^{i\varphi} \tag{1.1}$$

dove  $\varphi$  è la fase del vettore d'onda, comune a tutte le coppie di Cooper, che si comportano come bosoni, mentre  $\rho$  rappresenta la loro densità in un determinato punto, in termini macroscopici. In particolare si ha che

$$\rho = |\Psi|^2. \tag{1.2}$$

In assenza di corrente che circola nel superconduttore e di campo magnetico applicato dall'esterno, la funzione  $\Psi$  è la stessa per ogni superportatore presente nel materiale, da cui lo stato superconduttore diviene uno stato quantistico macroscopico. [51] [59]

Si può dimostrare che la teoria di Ginzburg e Landau, che descrive il fenomeno della superconduttività da un punto di vista macroscopico, è il limite per  $T \to T_c$  della teoria BCS, che descrive lo stesso fenomeno da un punto di vista microscopico. In questi termini, il parametro d'ordine macroscopico  $\Psi$  corrisponde, da un punto di vista microscopico, ad una quantità  $\Delta(\mathbf{k})$ .

Nel caso più semplice in cui  $\Delta(\mathbf{k})$  sia indipendente dal vettore  $\mathbf{k}$ , e sia, quindi, costante e pari a  $\Delta$ , il suo modulo  $|\Delta|$  corrisponde al gap di energia, ossia la semiampiezza di un intervallo di energia proibito agli elettroni sopra e sotto il livello di Fermi, in modo tale che l'energia totale di un elettrone di vettore d'onda  $\mathbf{k}$  sia quindi pari a

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2} \tag{1.3}$$

dove  $\epsilon_k$  rappresenta l'energia cinetica dell'elettrone, e l'ampiezza dell'intervallo di energia proibito agli elettroni singoli sia pari a 2 $\Delta$ . Ciò significa che, a T = 0, nel superconduttore non possono esistere elettroni singoli con energia minore di un valore  $|\Delta|$  rispetto all'energia di Fermi. Ne consegue che l'intervallo di energia compreso tra –  $\Delta$  e +  $\Delta$  costituisce una regione proibita per gli elettroni singoli, ed è popolata esclusivamente dalle coppie di Cooper.

Sulla base della teoria BCS è possibile calcolare come varia il gap  $\Delta$  al crescere della temperatura, ottenendo il tipico andamento illustrato in Figura 1.4. Secondo tale andamento,  $\Delta$  rimane costante finché non viene eccitato, mediante l'aumento della temperatura, un numero elevato di elettroni singoli, ossia fino a  $T = 0.4T_c$ . Al crescere della temperatura il valore del gap diminuisce fino a raggiungere un valore nullo quando  $T = T_c$ . Imponendo l'annullamento del gap in corrispondenza di  $T_c$  si può quindi calcolare  $T_c$ , ottenendo

$$kT_c = 1.13\,\hbar\,\omega_c \cdot e^{(-1/N(0)V_0)} \tag{1.4}$$

dove N(0) corrisponde alla densità degli stati elettronici al livello di Fermi (supponendo che le proprietà elettroniche del materiale siano descritte solo da essa),  $\hbar\omega_c$  è l'energia associata ai fononi (supponendo che sia identica per tutti i fononi) e V<sub>0</sub> rappresenta l'intensità del contributo alla diffusione degli elettroni da parte del reticolo cristallino.

Se è vero come si è detto, che secondo la teoria BCS l'energia di accoppiamento delle coppie di Cooper è pari a  $3kT_c$ , un parametro importante per lo studio dei superconduttori e per la loro classificazione è il rapporto  $2\Delta/kT_c$ , che è un numero puro, e che, nel caso di accoppiamento debole, vale 3.53. A supporto della teoria BCS si è visto, tramite misure



Figura 1.4: Andamento del gap superconduttivo nell'alluminio in funzione del rapporto tra la temperatura e la temperatura critica. Confronto tra l'andamento teorico previsto dalla teoria BCS (linea continua) e l'andamento sperimentale (linea punteggiata): le due curve coincidono perfettamente.

sperimentali dei gap energetici, che molti superconduttori convenzionali hanno tutti un valore di  $2\Delta/kT_c$  effettivamente prossimo a 3.53, mentre ciò non è vero per i superconduttori non convenzionali, che assumono valori tendenzialmente più alti.

#### 1.3 Classificazione dei superconduttori

La classificazione dei superconduttori può essere fatta sulla base di differenti criteri, come le proprietà fisiche, il loro comportamento in presenza di un campo magnetico, i materiali di cui sono costituiti, le loro applicazioni, la loro facilità di utilizzo o sul grado di conoscenza della teoria in grado di descriverli.

#### 1.3.1 Superconduttori di I e II tipo

A seconda del loro comportamento in presenza di un campo magnetico esterno, i superconduttori si distinguono in superconduttori di primo e secondo tipo.

I superconduttori di I tipo sono caratterizzati da un campo critico  $H_c(T)$  a T = 0 molto basso, al di sotto del quale il superconduttore si trova in stato Meissner. Al di sopra di  $H_c(T)$ , anche a temperatura inferiore alla sua temperatura critica, lo stato superconduttivo scompare e si verifica la transizione allo stato normale. Il campo critico  $H_c(T)$  varia con la temperatura, come mostrato in Figura 1.5a; la curva dell'andamento del campo critico rappresenta una linea di separazione di fase, e distingue lo stato superconduttivo dallo stato normale.



Figura 1.5: Diagramma di fase per un superconduttore di tipo I e di tipo II. Rappresentazione dell'andamento del campo critico in funzione della temperatura per un superconduttore di tipo I (a) e di tipo II (b).

I superconduttori di II tipo (materiali composti da atomi di tipo diverso, leghe e alcuni elementi superconduttori come niobio e vanadio) rappresentano la maggior parte dei superconduttori ad oggi conosciuti. Essi presentano generalmente  $T_c$  più elevate e sono caratterizzati da due diversi valori critici relativi al campo magnetico, ossia un campo critico inferiore  $H_{c1}(T)$  e un campo critico superiore  $H_{c2}(T)$ . Come mostrato in Figura 1.5b, è possibile distinguere tre stati nel loro diagramma di fase. [5] [7]

Per campi applicati inferiori a  $H_{c1}(T)$ , molto basso, il materiale si comporta come un superconduttore di tipo I, trovandosi nello stato Meissner con espulsione totale del campo applicato dall'interno del materiale.

Per campi applicati compresi tra  $H_{c1}(T)$  e  $H_{c2}(T)$ , il materiale si trova nello stato misto, ossia in uno stato in cui si ha una parziale penetrazione del campo all'interno del materiale, senza tuttavia che la superconduttività venga distrutta. Nei superconduttori di tipo II il campo applicato che penetra parzialmente all'interno del materiale si dispone in una griglia ordinata di tubi di flusso magnetico, detti *flussoidi*. All'interno dei *flussoidi* è presente una regione del materiale che si trova allo stato normale (detta *core*), mentre all'esterno dei *flussoidi* il materiale si trova nello stato superconduttivo. Nelle regioni adiacenti ai flussoidi circolano delle correnti a resistenza nulla su un percorso circolare, formando dei "vortici di corrente" (supercorrenti). Le supercorrenti inducono dei campi magnetici all'interno del *core* dei flussoidi, il cui flusso totale è quantizzato: ad ogni vortice è associato un singolo *quanto di flusso* detto *flussone* che vale  $2.07 \cdot 10^{-15}$  Wb. I *flussoni* si dispongono all'interno del materiale in modo da formare un reticolo periodico triangolare, detto *reticolo di Abrikosov*, in modo da minimizzare la propria energia di interazione, come mostrato in Figura 1.6b.

Per campi applicati superiori ad  $H_{c2}(T)$  il materiale transisce allo stato normale, anche trovandosi a  $T < T_c$ , e il fenomeno della superconduttività è distrutto. In particolare, la



Figura 1.6: Rappresentazione dei flussoni e del reticolo di Abrikosov: a) Rappresentazione schematica dei flussoni: i flussoni si dispongono all'interno di zone di materiale allo stato normale dette *core*, circondate da supercorrenti superficiali; b) Immagine realizzata tramite STM (Scanning Tunneling Microscopy) su un superconduttore (1995); si nota la disposizione regolare dei flussoni che dà origine al reticolo di Abrikosov.

transizione allo stato normale che si verifica in corrispondenza di  $H_{c2}(T)$ , avviene quando i flussoni sono costretti, a causa dell'elevato campo magnetico applicato, ad essere troppo vicini tra loro. Infatti, anche se i flussoni formano il reticolo di Abrikosov [6], la loro densità aumenta all'aumentare del campo, finché i *core* si sovrappongono parzialmente, e tutto il materiale torna nello stato normale.[5] [7]

I superconduttori di tipo II possiedono un campo critico superiore  $H_{c2}(T)$  generalmente molto più grande di quello dei superconduttori di tipo I, tale da consentire l'utilizzo di questi materiali per applicazioni che prevedono il raggiungimento di elevate correnti di trasporto, come i cavi superconduttori, o elevati campi magnetici, come i magneti superconduttori, altrimenti impossibile nel caso dei superconduttori di tipo I.

#### 1.3.2 Superconduttori convenzionali e non convenzionali

Una ulteriore classificazione permette di distinguere i superconduttori convenzionali dai superconduttori non convenzionali. Tale distinzione si basa sulla possibilità che il fenomeno della superconduttività possa essere spiegato tramite la teoria dell'accoppiamento superconduttivo mediato da fononi, in grado di giustificare la formazione delle coppie di Cooper della teoria BCS, oppure tramite formulazioni teoriche differenti, basate sull'individuazione di mediatori alternativi che conducano tuttavia allo stesso fenomeno di accoppiamento, quindi di formazione delle coppie di Cooper. In questi termini, fanno parte dei superconduttori non convenzionali i cuprati superconduttori ad alta  $T_c$  come l'YBCO, e i superconduttori a base ferro, che verranno classificati successivamente in modo più approfondito. [70] [66]

#### 1.3.3 Superconduttori a bassa e alta temperatura critica

I superconduttori possono essere suddivisi in superconduttori a bassa temperatura critica (LTS), di cui fanno parte tutti i superconduttori aventi una  $T_c$  inferiore a 77 K, e superconduttori ad alta temperatura critica (HTS), di cui fanno parte tutti i superconduttori aventi una  $T_c$  superiore a 77 K. Questa suddivisione è stata fatta per distinguere i superconduttori mentre gli HTS prevedono l'utilizzo di azoto liquido (temperatura di ebollizione pari a 77 K), la cui produzione è più semplice e meno costosa, gli LTS necessitano di un mezzo di refrigerazione avente una temperatura di ebollizione inferiore, come l'elio liquido (4 K), caratterizzato da sistemi di contenimento, produzione e utilizzo più elaborati. [31]

#### 1.3.4 Classificatione in base al tipo di materiale

In base alla tipologia di materiale, alla sua struttura chimica, fisica o cristallografica possono essere individuati molti elementi e composti superconduttori. Dei 76 elementi della tavola periodica, 53 sono superconduttori, con temperature critiche che spaziano da valori molto bassi, come i 35  $\mu$ K del Rh, a valori più alti, come i 20 K del Li. [58]



Figura 1.7: Grafico delle famiglie di superconduttori in funzione dell'anno di scoperta. Varie famiglie di superconduttori rappresentate in funzione dell'anno di scoperta e della loro temperatura critica.

Molti di essi diventano superconduttori solo quando sottoposti ad alte pressioni, ma non tutti i materiali formati da un solo elemento sono superconduttori nonostante vengano sottoposti ad altissime pressioni. Ad esempio, metalli nobili, come il rame, l'argento e l'oro, non possono diventare superconduttori neppure ad altissime pressioni, poiché essendo ottimi conduttori il loro accoppiamento elettrone-fonone è troppo debole.

Oltre agli elementi puri, numerose leghe sono superconduttrici. Un'altra famiglia di superconduttori, scoperta nel 1977, comprende i fermioni pesanti, materiali in cui gli elettroni di conduzione possiedono una massa efficace estremamente elevata, migliaia di volte quella di un elettrone libero: di questa famiglia fanno parte composti contenenti atomi di cerio, uranio e plutonio, e relativamente al meccanismo di accoppiamento sembra molto probabile la loro appartenenza alla classe dei superconduttori non convenzionali.

Essendo i superconduttori una classe di materiali in costante aggiornamento a partire dall'anno della loro scoperta, il 1911, nel grafico rappresentato in Figura 1.7 sono stati riportati i superconduttori citati in funzione dell'anno in cui sono stati scoperti, suddivisi per classi di appartenenza, con le rispettive temperature critiche.

#### 1.4 Superconductori a base Fe

#### 1.4.1 Il Ferro

Il ferro metallico, come fu scoperto da un gruppo di ricercatori dell'Università di Osaka nel 2001, quando viene sottoposto ad alte pressioni idrostatiche, diventa superconduttore; la sua  $T_c$  massima è di 2 K, e si ottiene sottoponendo il ferro metallico ad una pressione idrostatica di 21 GPa.

La scoperta è risultata innovativa in quanto secondo la teoria della superconduttività gli elettroni di una coppia di Cooper hanno spin opposto, mentre l'elemento ferro, avendo momento magnetico non nullo, induce un ordinamento ferromagnetico che tende ad orientare gli spin, ossia i momenti magnetici dei due elettroni che compongono la coppia di Cooper, in modo parallelo, e non opposto, come secondo il principio di accoppiamento della teoria BCS, per cui l'evidenza sperimentale della superconduttività in un composto contenente l'elemento ferro risulterebbe incompatibile con il fenomeno della superconduttività. In realtà, quando sottoposto a pressione elevata il ferro passa da una struttura bcc (cubica a corpo centrato) a una struttura hcp (esagonale compatta); tale struttura non è magnetica, e non presenta ordinamento ferromagnetico: di conseguenza la superconduttività risulta del tutto compatibile con il ferro sottoposto ad alta pressione.

#### 1.4.2 I superconductori a base Fe

Successivamente, nel febbraio 2008, un gruppo di ricerca giapponese scoprì una nuova classe di superconduttori, ossia i superconduttori a base ferro. I superconduttori a base Fe sono composti contenenti lo ione Fe, con il suo specifico momento magnetico non nullo, che sono in grado di manifestare superconduttività ad alta temperatura critica, in modo simile agli ossidi di rame, ossia i cuprati. Questa scoperta è risultata straordinaria in quanto fino a quel momento si credeva che il magnetismo fosse incompatibile con il fenomeno della superconduttività; più precisamente, che la presenza di un elemento avente momento magnetico non nullo nella struttura di un materiale (quale il ferro, ma anche il nichel e il cobalto) fosse non solo inutile ma anche deleteria per l'ottenimento di uno stato superconduttivo in tale materiale.

Contrariamente ad ogni aspettativa, fu scoperto il primo composto superconduttore a base Fe, ovvero il *LaFeAsO*, che, secondo la ricerca, una volta drogato con il fluoro, manifestava il fenomeno della superconduttività, con una  $T_c$  pari a 26 K. Da ulteriori studi emerse che anche altri composti simili, contenenti l'elemento Fe, manifestavano il fenomeno della superconduttività: un composto simile al *LaFeAsO*, ma contenente il samario al posto del lantanio, manifestava superconduttività con una  $T_c$  pari a 55 K, una temperatura critica molto elevata, la più alta mai osservata in un composto non cuprato. [24]

#### 1.4.3 Famiglie e struttura

La scoperta dei superconduttori a base Fe ha destato molto fermento nel mondo della ricerca, che si è dedicata nel tempo all'esplorazione di questa nuova classe di superconduttori contenenti l'elemento Fe. Negli anni, sono state definite 4 famiglie di composti superconduttori a base ferro: la famiglia "11", cui appartiene il FeSe, la famiglia "111", la cui formula generale è MFeAs, dove M è un metallo alcalino, la famiglia "122", la cui formula generale è MFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, dove M è un metallo alcalino-terroso (es. Ba, Sr), e la famiglia "111", la cui formula generale è ReFeAsO, dove Re è una terra rara. [25]



Figura 1.8: Rappresentazione della struttura cristallina delle famiglie di superconduttori a base Fe: le quattro famiglie presentano tutte una struttura stratificata.

Ciò che accomuna tutte le famiglie è la struttura stratificata, costituita da layer contenenti Fe e almeno un altro elemento, che può essere *pnictogeno*, quindi un elemento del gruppo V A, ad esempio P o As, oppure *calcogeno*, quindi un elemento del gruppo VI A, ad esempio Se o Te. I materiali che contengono P o As vengono da qui denominati *ferropnictidi*, mentre quelli contenenti Se o Te vengono chiamati *calcogenuri di ferro*. [37]

Tipicamente, in tutti i superconduttori a base Fe l'elemento Fe forma strati caratterizzati da una cella unitaria tetragonale in cui l'atomo di Fe è al centro del tetraedro e quattro atomi dell'elemento *pnictogeno* o *calcogeno* sono ai vertici del tetraedro.



Figura 1.9: Rappresentazione schematica della struttura delle famiglie di superconduttori a base Fe. Esempi di composti che appartengono alle varie famiglie, con la relativa struttura stratificata: strati conduttivi contenenti Fe si alternano a layer intermedi isolanti costituiti da elementi diversi a seconda della famiglia di appartenenza.

La caratteristica che contraddistingue gli strati degli atomi di ferro è la "corrugazione" della superficie dei piani Fe-elemento, dovuta al fatto che, a causa della particolare struttura della cella unitaria, l'elemento *pnictogeno* o l'elemento *calcogeno* sporgono fisicamente verso l'alto oppure verso il basso, e non sono contenuti nel piano Fe. La manifestazione della superconduttività sembra essere legata proprio a questa corrugazione della superficie.

Questo aspetto è di fondamentale importanza, perché la scoperta e la sintesi di nuovi superconduttori a base Fe ad alta temperatura critica è condotta proprio sulla base dell'individuazione dei parametri cristallografici che permettano di ottenere la più alta temperatura critica; tali parametri, come sarà spiegato più approfonditamente alla fine di questo capitolo, sono indissolubilmente legati all'entità della sporgenza degli elementi *pnictogeno* o *calcogeno* dal piano Fe.

A seconda della famiglia di appartenenza, la struttura differisce, inoltre, per l'alternanza dei piani cristallini. Infatti, come mostrato in Figura 1.9, mentre per gli 11 tutti gli strati contengono lo ione Fe, negli 111 tra i piani che contengono ferro si ha un layer intermedio costituito da soli atomi di metalli alcalini; negli 122, il layer intermedio che separa gli strati contenenti Fe è costituito da soli atomi di metalli alcalini di metalli alcalino-terrosi, mentre negli 1111 lo strato è costituito da atomi di una terra rara (es. La, Sm) e atomi di un altro elemento, di solito ossigeno. [60]

La presenza dei layer intermedi e gli elementi da cui tali strati sono composti influenzano in modo sostanziale il comportamento di questi materiali. In primo luogo, mentre lo strato che contiene l'elemento Fe è elettricamente *conduttivo*, tutti gli strati intermedi che contengono i metalli, i metalli alcalino-terrosi o le terre rare sono elettricamente *isolanti*.
In secondo luogo, mentre la cella unitaria è la stessa per tutte le famiglie, la distanza tra i piani Fe è differente nei diversi composti, a causa della presenza degli strati intermedi, e con essa anche il parametro reticolare lungo l'asse z è generalmente diverso. Ad esempio, se per i composti appartenenti alla famiglia 1111 il parametro reticolare c è pari a 0.8-0.9 nm e la distanza tra i piani Fe–As (nel caso in cui l'elemento *pnictogeno* sia l'arsenico) è pari a c, i composti che fanno parte della famiglia 122 sono caratterizzati da una distanza inferiore tra i piani di Fe–As, pari a 0.4-0.5 nm, circa la metà del parametro reticolare c. [24] Il parametro reticolare a è in generale identico per tutte le famiglie, è pari a circa 0.4 nm e non ha alcun effetto sulla superconduttività. Al contrario, il parametro reticolare c varia nei diversi composti appartenenti alla varie famiglie e dipende dagli elementi che costituiscono la struttura. Inoltre, anche il drogaggio del materiale e la pressione a cui esso è sottoposto sono in grado di modificare tale parametro. Alcuni studi hanno dimostrato che il valore assunto da questo parametro ha un effetto sul valore della temperatura critica che caratterizza lo stato superconduttivo [68], come verrà spiegato più dettagliatamente nell'ultima parte di questo capitolo.

#### 1.4.4 Le famiglie 1144 e 12442

Alle quattro famiglie di superconduttori a base Fe 11, 111, 122 e 1111 sopra riportate si sono aggiunte, nel 2016, la famiglia 1144 e la famiglia 12442, che differiscono dalle precedenti sia relativamente alla struttura cristallina sia all'ordinamento magnetico che caratterizza i diversi composti, come verrà spiegato in modo dettagliato più avanti.

#### 1.4.5 Accoppiamento superconduttivo non mediato da fononi

Nei composti a base Fe l'interazione elettrone-fonone è troppo debole per giustificarne l'alta temperatura critica. La formazione delle coppie di Cooper, che non viene esclusa dalle evidenze sperimentali, necessita quindi dell'individuazione di un mediatore diverso dall'interazione elettrone-fonone, in grado di giustificare l'accoppiamento tra gli elettroni e la relativa alta  $T_c$  che caratterizza i composti a base Fe. I composti col Fe sono generalmente superconduttori solo se vengono drogati con altri elementi, dando origine ai *ferropnictidi* e ai calcogenuri di ferro drogati. I ferropnictidi e i calcogenuri di ferro non drogati mostrano infatti un ordinamento antiferromagnetico che compete con lo stato superconduttivo, detto spin density wave (SDW), dove la direzione dei momenti magnetici risulta modulata periodicamente nello spazio. In particolare, si hanno file di atomi di Fe con spin paralleli all'interno di una fila e con spin opposti tra una fila e l'altra. In questo caso non si ha superconduttività. Quando tuttavia il composto genitore viene drogato tramite sostituzione parziale di una specie atomica con un'altra, si manifesta il fenomeno della superconduttività. Proprio il drogaggio è infatti responsabile del danneggiamento dell'ordinamento antiferromagnetico del composto puro, il quale provoca il passaggio da una configurazione stabile rigidamente ordinata ad una configurazione instabile, quindi flessibile, soggetta a fluttuazioni. [25] [60]

Se nei superconduttori convenzionali l'interazione elettrone-fonone è la causa dell'accoppiamento degli elettroni, nei superconduttori non convenzionali a base Fe si pensa che siano le fluttuazioni di spin a fungere da vettori dell'accoppiamento degli elettroni. In particolare, le fluttuazioni di spin inducono, nello spazio reale, un potenziale oscillante, che risulta attrattivo per alcune spaziature tra i portatori, che formano le coppie di Cooper. Una volta formatesi le coppie di Cooper, si ha il fenomeno della superconduttività.

#### 1.4.6 Struttura della superficie di Fermi

La superficie di Fermi, che rappresenta l'insieme dei punti del reticolo reciproco in cui l'energia degli elettroni ha lo stesso valore, ossia quello dell'energia di Fermi, assume, per i superconduttori a base ferro, una forma particolare, assimilabile a quella dei materiali cuprati. La somiglianza è dovuta al fatto che entrambe le strutture dei materiali, i cuprati e i superconduttori a base ferro, sono costituite da strati.

Per comprendere meglio questo concetto occorre partire da una spiegazione più dettagliata del significato fisico della superficie di Fermi. Quest'ultima viene definita nel reticolo reciproco, che differisce dal reticolo reale. Infatti, mentre il reticolo reale ha come coordinate le coordinate spaziali, il reticolo reciproco è costruito sulla base delle componenti del vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , che rappresenta il vettore d'onda dell'elettrone, e che è legato alla sua quantità di moto attraverso la relazione  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ . Le componenti spaziali del vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , ossia  $k_x$ ,  $k_y$ , e  $k_z$ , costituiscono le coordinate di un nuovo spazio, che prende il nome di spazio reciproco. Ogni punto che appartiene a tale spazio ha quindi le sue coordinate spaziali. Al vettore d'onda  $\mathbf{k}$  è associata una quantità di moto; considerando la relazione che lega la quantità di moto all'energia totale di un elettrone, ad ogni punto del reticolo reciproco è possibile quindi associare un valore di energia. Tutti i punti del reticolo reciproco a cui corrisponde lo stesso valore di energia costituiscono una superficie nello spazio reciproco; tutti i punti aventi un'energia uguale all'energia di Fermi ( $\mathbf{E}_F$ ) andranno quindi a costituire una superficie nel reticolo reciproco, che prende il nome di *superficie di Fermi* (FS).

A seconda della struttura elettronica del materiale, la superficie di Fermi assume una forma differente. Nel caso dei metalli semplici monovalenti, la superficie di Fermi assume la forma di una sfera, perché tutti gli elettroni possiedono lo stesso valore di energia cinetica. Il volume della sfera è  $(4/3)\pi k^3$  e tutti gli elettroni aventi vettore d'onda pari a **k** possiedono la stessa energia cinetica pari a  $\hbar^2 k^2/2m$  e si trovano, nel reticolo reciproco, sulla superficie di una sfera di raggio **k**. Se la valenza aumenta, tuttavia, la superficie di Fermi assume una forma più complicata. Ciò è dovuto al fatto che gli elettroni non sono più liberi, come nei metalli monovalenti, ma sono confinati; poiché confinati, la struttura a bande degli elettroni non è più sferica, ma presenta morfologie differenti ed è caratterizzata dalla comparsa di gap, stati di energia non occupabili.

Ad esempio, i cuprati, aventi una struttura stratificata, possiedono portatori di carica confinati ai piani di rame e ossigeno. Ne consegue che la superficie di Fermi non è sferica, ma cilindrica; infatti, superfici cilindriche nello spazio reciproco corrispondono a superfici piane nello spazio reale, che coincidono proprio con i piani di rame e ossigeno. Poiché i portatori di carica nei materiali cuprati sono confinati su piani, la loro superficie di Fermi nel reticolo reciproco assumerà dunque la forma di un cilindro. Ciò è vero, per analogia, per tutti i materiali stratificati; tutti i materiali aventi una struttura stratificata hanno almeno alcuni fogli della superficie di Fermi di forma cilindrica. Per fare un ulteriore esempio, il



Figura 1.10: Superficie di Fermi dell'MgB<sub>2</sub>

superconduttore MgB<sub>2</sub>, avente una struttura stratificata, ha in effetti una superficie di Fermi formata da due insiemi distinti di "fogli" non interconnessi, relativi alle bande  $\sigma$ e  $\pi$  (Figura 1.10). Mentre le bande  $\pi$  formano un reticolo tubolare tridimensionale, le bande  $\sigma$  formano dei cilindri, leggermente deformati al centro, perché le bande  $\sigma$  non sono perfettamente bidimensionali, quindi piane, nello spazio reale. Per confronto, i cuprati, che hanno una perfetta bidimensionalità nello spazio reale, sono caratterizzati da superfici di Fermi perfettamente cilindriche nel reticolo reciproco, invarianti lungo la direzione z.

La presenza di due gruppi distinti di superfici di Fermi nel superconduttore MgB<sub>2</sub> non interconnessi tra loro comporta la presenza di due gap di energia distinti. Se vi fosse una superficie di Fermi unica, si avrebbe una distribuzione continua di valori di gap, quindi un gap anisotropo, oppure un unico valore di gap, nel caso di gap isotropo. L'anisotropia del gap si verifica ad esempio nel caso del  $CaC_6$ , caratterizzato da superfici di Fermi intersecate tra loro, quindi interconnesse in modo da dare origine ad una unica superficie di Fermi continua.

Occorre tuttavia specificare che, nonostante sia vero che una unica superficie di Fermi continua dà origine ad una distribuzione continua di gap o ad un valore unico del gap, non è scontato che gruppi distinti della superficie di Fermi diano origine a diversi valori di gap, come avviene nel caso dell'MgB<sub>2</sub>.

Nel caso dei superconduttori a base ferro, anch'essi, come i cuprati, avendo una struttura stratificata, possiedono, nel reticolo reciproco, una superficie di Fermi cilindrica. Poiché tuttavia non sono caratterizzati da perfetta bidimensionalità nello spazio reale, a differenza dei cuprati, le superfici cilindriche presentano una deformazione, come si evince dalla Figura 1.11, dove è rappresentata la superficie di Fermi del LaFeAsO, superconduttore a base ferro. Inoltre, come nel caso dell'MgB<sub>2</sub> di cui si è discusso e come mostrato in Figura 1.11, i superconduttori a base Fe possiedono due insiemi distinti di superfici di Fermi; nel caso del LaFeAsO, un gruppo è costituito da fogli cilindrici coassiali attorno al punto  $\Gamma$  (corrispondente a (kx, ky) = (0,0)), che corrispondono a superfici di Fermi holoniche, associate ai portatori di carica positivi, ossia le lacune, e l'altro gruppo è formato da due cilindri che si intersecano attorno al punto M, che corrispondono a superfici di Fermi elettroniche, associate ai portatori di carica negativi, ossia gli elettroni. [54]



Figura 1.11: Superficie di Fermi del superconduttore a base Fe LaFeAsO

#### 1.4.7 Superconduttività multibanda

I superconduttori caratterizzati da una struttura elettronica in cui si ha una sola banda di energia in grado di attraversare il livello di Fermi e partecipare alla conduzione presentano una superficie di Fermi unica. In un sistema di questo tipo, si ha un solo gap di energia, nel caso di gap isotropo, o una distribuzione continua di valori di gap, nel caso di gap anisotropo: per rimuovere una coppia di Cooper dal condensato dovrà essere fornita energia pari a  $2\Delta$ , dove  $\Delta$  coincide con il gap di energia.

I superconduttori aventi invece una struttura elettronica caratterizzata da più bande di energia, ottenute dalla sovrapposizione di orbitali atomici diversi, in grado di attraversare il livello di Fermi per partecipare alla conduzione, possono essere caratterizzati da più fogli della superficie di Fermi nello spazio reciproco e possono dare origine a superfici di Fermi disgiunte.

Se il sistema è caratterizzato da più bande che partecipano alla conduzione, e se le bande danno origine a superfici di Fermi disgiunte, alle diverse bande sono associati diversi gap di energia, ciascuno per ogni banda, che possono avere valori identici oppure differenti. In particolare, in un sistema avente due bande che attraversano il livello di Fermi e che danno origine a due superfici di Fermi disgiunte, si hanno due gap energetici, che possono avere la stessa ampiezza oppure diversa. Assumendo che i valori dei gap energetici siano distinti, in questo caso, per rompere una coppia di Cooper che appartiene alla banda 1 occorre fornire un'energia pari a  $2\Delta_1$ , dove  $\Delta_1$  è il gap associato alla banda 1, mentre per rompere una coppia appartenente alla banda 2 occorre fornire un'energia pari a  $2\Delta_2$ , dove  $\Delta_2$  rappresenta il gap energetico associato alla banda 2.

Per descrivere il comportamento dei superconduttori a due bande, in particolare l'andamento dei gap energetici in funzione della temperatura, i fisici H. Suhl e B.T.Matthias hanno formulato un modello (modello Suhl e Matthias), che permette di ottenere tale andamento tramite la risoluzione delle equazioni della teoria BCS applicate a un generico superconduttore a due bande (anche se nella realtà il suo comportamento non sarebbe descrivibile tramite la teoria BCS), ottenendo il risultato riportato in Figura 1.12 (che può essere confrontata con la Figura 1.1). [61]



Figura 1.12: Andamento del gap energetico in funzione della temperatura per superconduttori a due bande (modello Suhl e Matthias): due diversi gap energetici associati alle due distinte bande seguono l'andamento caratteristico del gap in funzione della temperatura previsto dalla teoria BCS, nel caso in cui le bande non siano accoppiate (linee continue nere) e i gap chiudono su due diverse  $T_c$ ; se le bande sono accoppiate e l'accoppiamento interbanda è forte si ha l'andamento rappresentato dalle linee tratteggiate blu, e i gap chiudono sulla stessa  $T_c$ ; se l'accoppiamento tra le bande è debole, si ha l'andamento rappresentato dalle linee tratteggiate rosse. [61]

Assumendo che la superconduttività sia dovuta ad un accoppiamento puramente intrabanda, quindi all'interno di una stessa banda, la superconduttività si manifesta con una  $T_c$  diversa per ogni gap energetico, quindi per ciascuna banda. Se invece l'accoppiamento è anche interbanda, ossia tra due bande diverse, si hanno due gap energetici distinti, ma associati alla stessa  $T_c$ . A seconda, poi, dell'intensità dell'accoppiamento interbanda, l'andamento dei gap in funzione della temperatura varia. Nel caso particolare riportato in Figura 1.12, l'andamento del gap più piccolo in funzione della temperatura mostra la caratteristica "coda" della curva dovuta ad accoppiamento interbanda debole (Figura 1.12, linea rossa tratteggiata), che non si ha in caso di accoppiamento forte, il quale è rappresentato invece dalla linea blu tratteggiata. Nel caso in cui le bande non siano accoppiate si ha l'andamento BCS classico, rappresentato dalle linee continue nere.

Per fare un esempio pratico, un composto superconduttore che presenta superconduttività multibanda è il composto MgB<sub>2</sub>, di cui è stata descritta la superficie di Fermi. Tale composto, superconduttore al di sotto di 39K, è caratterizzato, come si è accennato, da due insiemi di bande distinti: un insieme formato da 4 bande  $\sigma$ , che si formano in seguito alla sovrapposizione degli orbitali  $sp^2$ , delle quali solo 2 attraversano il livello di Fermi, e un insieme formato da 2 bande  $\pi$ , che si formano in seguito alla sovrapposizione delle bande  $p_z$ , e che attraversano entrambe il livello di Fermi. Facendo riferimento alla superficie di Fermi dell'MgB<sub>2</sub> già trattata, si può notare, inoltre, che i fogli della superficie di Fermi relativi a bande diverse non si intersecano mai; ne consegue, nello spazio reciproco, l'esistenza di due diversi insiemi di superfici di Fermi, uno cilindrico e uno che forma il reticolo tubolare tridimensionale (Figura 1.10), che non sono interconnessi tra loro. Se si assume che le bande appartenenti ai due insiemi siano caratterizzate da un comportamento simile all'interno dello stesso insieme, l'MgB<sub>2</sub> può essere descritto dal modello a due bande, che nel caso specifico vengono chiamate banda  $\sigma$  e banda  $\pi$ . Alle due bande sono associati due diversi gap energetici  $\Delta_{\sigma} \in \Delta_{\pi}$ . Riportando l'andamento in temperatura dei due gap, si è visto che questo corrisponde esattamente a quello previsto dal modello di Suhl e Matthias nel caso di accoppiamento interbanda forte. Di conseguenza, l'MgB<sub>2</sub> è in conclusione caratterizzato da due bande distinte che si accoppiano tramite un accoppiamento interbanda forte, il quale dà origine a due diversi gap energetici, che nel modello Shul e Matthias riportato in Figura 1.12 seguono l'andamento delle linee blu tratteggiate in funzione della temperatura, chiudendo su una  $T_c$  comune.

Molti superconduttori a base Fe, in particolare quelli appartenenti alle famiglie 1144 e 12442 che verranno descritti in modo più approfondito successivamente, sono tipicamente caratterizzati da più bande di energia che attraversano il livello di Fermi, da insiemi di superfici di Fermi non interconnessi nello spazio reciproco e da valori multipli dei gap energetici.

#### 1.4.8 Nesting delle superfici di Fermi

Come specificato precedentemente, i ferropnictidi e i calcogenuri di ferro non drogati sono caratterizzati da un ordinamento antiferromagnetico (AFM) che prende il nome di spin density wave (SDW), per il quale si hanno file di atomi di ferro con spin paralleli all'interno di una fila e spin opposti tra una fila e l'altra. Nello spazio reale, questa modulazione avviene con un certo periodo spaziale  $\lambda$ , cui è associato il vettore d'onda di modulo  $q = 2\pi/\lambda$ . Nello spazio reciproco, tale vettore d'onda ( $\mathbf{q} = (\pi, \pi, 0)$ ) connette il punto  $\Gamma$  con il punto M (Figura 1.13b). La traslazione del vettore  $\mathbf{q}$ , come si evince dalla Figura 1.13b, fa inoltre coincidere uno dei cilindri della superficie di Fermi attorno a  $\Gamma$  con uno dei cilindri della FS attorno ad M. Questo fenomeno è chiamato nesting, o annidamento, della superficie di Fermi.

Come è stato descritto in precedenza, la superconduttività nei *ferropnictidi* e *calcogenuri di ferro* nasce esclusivamente dal drogaggio del composto genitore con ordinamento magnetico a lungo raggio (SDW), per sostituzione parziale di una specie atomica con un'altra, in grado di danneggiare l'ordinamento antiferromagnetico del composto puro causando le fluttuazioni degli spin che permettono l'accoppiamento. Se è vero che quando si verifica il *nesting* delle FS nello spazio reciproco ciò corrisponde all'esistenza di un ordinamento AFM che compete con lo stato superconduttivo, è logico che un danneggiamento dell'ordinamento AFM causato dal drogaggio si manifesti anche nelle superfici di Fermi. Infatti, quando l'ordinamento AFM è danneggiato e sostituito dallo stato superconduttivo, le superfici di



Figura 1.13: Confronto tra la FS di un cuprato e di un superconduttore a base Fe. In a) è riportata la superficie di Fermi di un cuprato, in b) quella di un superconduttore a base Fe, con relativo fenomeno di *nesting* delle superfici holoniche e quelle elettroniche.

Fermi vengono modificate in modo tale che anche il fenomeno del *nesting* scompaia. In particolare, il drogaggio coincide con l'introduzione di portatori di carica positivi o negativi a seconda della specie drogante, quindi con la modifica delle strutture a bande nella struttura elettronica. La modifica delle bande elettroniche o holoniche dà origine, nello spazio reciproco, ad un aumento o una riduzione del raggio dei fogli cilindrici delle FS holoniche ed elettroniche, provocando la scomparsa della sovrapposizione perfetta dei cilindri, quindi del fenomeno del *nesting*. [69]

D'altra parte, la superconduttività può verificarsi indipendentemente dalla presenza o meno di *nesting* delle FS: essa nei supeconduttori a base Fe è dovuta, infatti, all'accoppiamento interbanda delle superfici holoniche ed elettroniche. L'accoppiamento intrabanda per i superconduttori a base Fe è infatti troppo debole per dare origine al fenomeno della superconduttività.

Infine, anche se il *nesting* delle superfici di Fermi è stato spesso associato alla possibilità di un accoppiamento superconduttivo tra le bande holoniche ed elettroniche, esistono casi, come verrà mostrato in seguito, in cui, anche in assenza di *nesting perfetto* delle FS, fluttuazioni di spin a cui i portatori sono soggetti, che corrispondono ai residui di un ordine antiferromagnetico, permettono comunque l'accoppiamento tra le bande, e, quindi, che si verifichi il fenomeno della superconduttività.

#### 1.4.9 Superfici di Fermi e accoppiamento superconduttivo

Si è visto come per i superconduttori a base Fe i mediatori dell'accoppiamento superconduttivo siano proprio le fluttuazioni di spin provocate dal danneggiamento dell'ordinamento antiferromagnetico dovuto al drogaggio, che generano, nello spazio reale, un potenziale oscillante, che risulta attrattivo per alcune spaziature tra i portatori. Passando al reticolo reciproco, i fisici teorici hanno dimostrato che tale interazione attrattiva si realizza, in particolare, quando i gap superconduttivi  $\Delta(\mathbf{k})$ , passando da un punto della superficie di Fermi ad un punto traslato del vettore **q** associato all'ordinamento antiferromagnetico del composto genitore, cambiano segno.

Ciò corrisponde, nello spazio reale, all'esistenza del potenziale oscillante, e, nello spazio reciproco, all'accoppiamento tra le bande holoniche e le bande elettroniche, ovvero l'accoppiamento interbanda. Per fare un esempio pratico, nel caso del composto LaFeAsO riportato in Figura 1.11, l'interazione attrattiva, e quindi la superconduttività, è possibile se il  $\Delta(\mathbf{k})$  è positivo, ad esempio, sui cilindri attorno al punto  $\Gamma$  e negativo sui cilindri attorno al punto M, che, come spiegato in precedenza, è traslato rispetto al punto  $\Gamma$  proprio del vettore  $\mathbf{q}$ , che regola nello spazio reale la modulazione dell'ordinamento SDW.

Mentre i superconduttori caratterizzati da una banda in grado di superare il livello di Fermi, quindi da unica superficie di Fermi nello spazio reciproco, presentano un solo gap di energia - nel caso di gap isotropo - o una distribuzione continua di valori di gap - nel caso di gap anisotropo - e una sola temperatura critica  $T_c$ , i superconduttori a base Fe presentano, generalmente, più bande nella struttura elettronica in grado di attraversare il livello di Fermi per partecipare alla conduzione; nello stato superconduttivo essi sono caratterizzati da un accoppiamento interbanda forte e hanno generalmente gap multipli con valori differenti associati ai gap.

Nel caso in cui si abbia accoppiamento interbanda, infine, tutti i gap chiudono in una sola  $T_c$  del superconduttore, come è il caso delle famiglie di superconduttori a base Fe studiati in questo lavoro di tesi, caratterizzati da gap multipli aventi ampiezza diversa e da una unica  $T_c$  comune. D'altra parte, un superconduttore che abbia gap multipli di valore diverso ma una sola  $T_c$  identica per i diversi gap, è sicuramente caratterizzato da accoppiamento interbanda.

#### 1.4.10 L'importanza dei parametri strutturali

I superconduttori a base Fe sono caratterizzati da una struttura stratificata, costituita da strati contenenti l'elemento Fe e almeno un altro elemento, *pnictogeno* o *calcogeno*. In base a tale struttura, un'altra caratteristica dei superconduttori a base Fe, oltre alla particolare forma delle superfici di Fermi e all'esistenza di gap multipli, parrebbe essere, secondo recenti ipotesi, la possibile influenza nella determinazione della struttura del gap (singolo o multiplo) e della temperatura critica del superconduttore da parte dei parametri cristallografici. Alcuni studi hanno dimostrato che la  $T_c$  del materiale superconduttore a base Fe dipende dal valore assunto dal parametro reticolare c, mentre non dipende dal parametro reticolare a. In particolare, minore è il valore di c più alta è la temperatura critica del superconduttore. [68]

Sulla base di questa considerazione, si è cercato un modo per diminuire il valore di questo parametro, sia sui superconduttori già scoperti, attraverso il drogaggio, sia sui superconduttori a base ferro da scoprire, individuando strutture stratificate che minimizzino il parametro reticolare lungo l'asse z. Tuttavia, è bene notare che il valore del parametro reticolare lungo l'asse z è legato anche alla distanza tra i piani contenenti Fe.

Nei superconduttori a base Fe caratterizzati da una struttura stratificata in cui sono presenti layer intermedi, la distanza tra i diversi piani contenenti Fe dipende da due fattori.



Figura 1.14: Rappresentazione dei piani superconduttivi nei superconduttori a base Fe. In alto è mostrato un piano superconduttivo generico dei superconduttori a base Fe; in basso sono riportati gli strati superconduttivi relativi al superconduttore a base Fe FeSe appartenente alla famiglia 11.

In primo luogo, la distanza tra i piani contenenti Fe è influenzata dalla dimensione degli ioni che costituiscono lo strato intermedio: maggiore sarà il numero atomico degli ioni degli strati intermedi, maggiore sarà la distanza tra i piani contenenti ferro.

In secondo luogo, essa dipende dalla distanza tra l'elemento pnictogeno o calcogeno legato al Fe nel piano Fe e, rispettivamente, gli elementi che costituiscono lo strato isolante (metalli alcalini, alcalino-terrosi e terre rare), da una parte, e l'elemento Fe, dall'altra. Tale distanza dipende a sua volta dall'interazione dell'elemento pnictogeno o calcogeno sia con gli elementi del layer intermedio sia con l'elemento Fe: più forte è l'interazione con entrambi, minore sarà la distanza tra i vari piani, minore sarà il valore del parametro reticolare c, maggiore sarà la temperatura critica.

Per meglio comprendere questo punto si considerino, ad esempio, superconduttori a base Fe appartenenti alla diverse famiglie ma contenenti tutti come elemento *pnictogeno* lo ione As nel piano Fe–As: l'interazione dello ione As con differenti ioni appartenenti al layer intermedio comporta una variazione della forza di legame e dell'angolo di legame tra lo ione As e lo ione Fe nel piano Fe–As; sono proprio questi due parametri, la distanza Fe–As e l'angolo di legame Fe–As–Fe ad avere un effetto rilevante su alcune caratteristiche dello stato superconduttivo.

In particolare, per questo tipo di superconduttore a base Fe sono stati individuati i seguenti valori dei parametri che ottimizzano la T<sub>c</sub> del materiale: l'angolo di legame Fe–As–Fe ottimale è di 109.5°, che corrisponde ad un riarrangiamento degli atomi di Fe e As in un tetraedro regolare, mentre il valore di h<sub>As</sub>, ovvero la distanza dell'elemento As dal piano contenente ferro, in grado di ottimizzare la T<sub>c</sub> del materiale è pari a 1.38 Å. [68]

Si vede quindi come la corrugazione della superficie dei piani Fe, ossia la misura in cui l'elemento *pnictogeno* o *calcogeno* "sporge" dal piano negli strati contenenti Fe, sia una delle chiavi per la ricerca di materiali superconduttori a base Fe con la più alta temperatura critica: essa dipende, in conclusione, dalla forza di legame tra l'elemento e il Fe, dalla lunghezza di tale legame e dall'angolo di legame Fe-pnictogeno-Fe o Fe-calcogeno-Fe.

# Capitolo 2 Le famiglie 1144 e 12442

#### 2.1 La famiglia 1144

La famiglia "1144" è una famiglia di superconduttori a base ferro scoperta nel 2016, la cui formula generale è  $AeAFe_4As_4$ , dove Ae è un metallo alcalino-terroso (es. La, Na, Ca, Sr, Eu), mentre A è un metallo alcalino (es. K, Rb, Cs).

La caratteristica peculiare dei composti appartenenti a questa famiglia, che li distingue dagli altri superconduttori a base Fe, è che il fenomeno della superconduttività si manifesta anche, e soprattutto, in assenza di sostituzione parziale dell'atomo Fe con atomi di altri elementi, ossia senza che avvenga alcun drogaggio del composto puro di composizione stechiometrica. I superconduttori della famiglia 1144, a causa della loro particolare struttura cristallina, sono infatti naturalmente caratterizzati da uno stato superconduttivo quando si trovano al di sotto della loro temperatura critica anche nella forma stechiometrica 1144, e da un ordinamento magnetico differente rispetto a quello dei composti delle altre famiglie quando si trovano al di sopra della T<sub>c</sub> o quando vengono drogati con atomi di altri elementi, come il Ni e il Co.

La T<sub>c</sub> di questa famiglia è, inoltre, mediamente elevata. Ad esempio, per il composto puro di composizione stechiometrica CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> la T<sub>c</sub> è pari a circa 35K. In generale, la temperatura di transizione T<sub>c</sub> di questi composti è simile a quella dei superconduttori a base Fe appartenenti alla classe 122 di tipo (La,Na) $Fe_2As_2$ ; anche il campo critico superiore  $H_{c2}$  è comparabile con quello dei superconduttori della classe 122.

Una proprietà molto interessante da un punto di vista applicativo della famiglia 1144 è l'alta densità di corrente critica  $J_c$ , ossia la massima densità di corrente che il superconduttore è in grado di sostenere prima di passare allo stato normale, e l'alto campo critico  $H_{c2}$ . [11] Poiché una densità di corrente superiore alla  $J_c$  comporta il depinning dei vortici di corrente e quindi il passaggio del materiale allo stato normale, l'alta densità di corrente critica è dovuta all'elevata forza di pinning dei vortici di corrente nello stato misto, che caratterizza i materiali appartenenti alla classe 1144. La forza di pinning, in particolare, è legata alla presenza di difetti strutturali nella struttura cristallina del superconduttore. Normalmente, essa viene aumentata artificialmente, introducendo come difetti strutturali superstrutture e stacking faults oppure tramite irraggiamento. Al contrario, i composti che appartengono alla famiglia 1144 sono naturalmente caratterizzati da difetti di crescita della struttura cristallina (Figura 2.1), i quali influenzano positivamente la forza di pinning,



Figura 2.1: Rappresentazione dei difetti di crescita dei FeSCs (Famiglia 1144): a) Immagine STM dei difetti di crescita interlayer b) Rappresentazione schematica dei difetti di crescita interlayer. I difetti di crescita intrinseci nei superconduttori a base Fe 1144 causano l'aumento della forza di pinning, che è responsabile dell'elevato valore di  $J_c$  in questo tipo di superconduttori. [39]

inducendo, di conseguenza, un'elevata densità di corrente critica, che li rende adatti per applicazioni di alta potenza. [39]

#### 2.1.1 La struttura cristallina

La struttura dei composti appartenenti alla famiglia 1144 è caratterizzata da una cella unitaria tetragonale primitiva, della quale i parametri reticolari differiscono a seconda degli elementi alcalini e alcalino-terrosi presenti nel composto. Ad esempio, per il composto (La, Na)CsFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, contenente Cs come metallo alcalino, si ha una struttura caratterizzata da una cella unitaria tetragonale avente i seguenti parametri reticolari: a = 3.880 Å e c = 13.60 Å, mentre per il composto (La, Na)RbFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, contenente Rb come metallo alcalino, si ha la stessa struttura costituita da una cella unitaria tetragonale, ma caratterizzata da diversi parametri reticolari: a = 3.861 Å e c = 13.26 Å[28]. In Figura 2.2 sono riportati diversi composti appartenenti alla famiglia 1144, con i rispettivi parametri reticolari: si può notare che il parametro reticolare a assume un valore molto simile per tutti i composti, mentre i valori assunti dal parametro reticolare c sono più variabili nei diversi composti.

In particolare, della famiglia 1144 fa parte il composto  $CaKFe_4As_4$ , al quale sono relative le misure sperimentali effettuate in questo lavoro di tesi, dove il metallo alcalino-terroso generico Ae corrisponde al Ca, mentre il metallo alcalino generico A corrisponde al K. La sua particolare struttura cristallina è caratterizzata da piani di  $Fe_2As_2$ , separati tra loro, in modo alternato, da layer formati dagli ioni alcalini K o dagli ioni alcalino-terrosi Ca, come mostrato in Figura 2.3. A seconda che gli ioni As dei piani Fe-As siano adiacenti al piano dello ione Ca o a quello dello ione K, la distanza dei piani Fe-As dagli interlayer di ioni cambia. Nello specifico, la distanza tra lo ione As e lo ione Ca è diversa da quella tra lo ione As e lo ione K nei differenti piani, per cui non si ha simmetria tra i piani: ciò

2 -	Le	famiglie	1144	e	12442
-----	----	----------	------	---	-------

	Lattice $(Å)$			
1144	Exp		Cal	
$BaCsFe_4As_4$	a=3.9	272	a=3.8618	
	c=14.1	346	c=14.2802	
$SrCsFe_4As_4$	a=3.9101		a=3.8509	
	c=13.7293		c=13.8921	
$SrRbFe_4As_4$	a=3.8971		a=3.8209	
	c=13.4175		c=13.6981	
$CaCsFe_4As_4$	a=3.8911		a=3.8265	
	c=13.4142		c=13.6048	
$CaRbFe_4As_4$	a=3.87579		a=3.7976	
	c=13.1	043	c=13.4460	
$CaKFe_4As_4$	a=3.8661		a=3.7865	
	c=12.8	8175	c=13.1135	
122	(s)	Latt	tice $(A)$	
BaBbb	()		0.000	
	Per Asi	a =	3.8512	
	$Fe_4As_4$	a=	3.8512 3.9903	
BaKF	Te <sub>4</sub> As <sub>4</sub>	a= c=1 a=	3.8512 3.9903 3.8480	
BaKF	$Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$	a= c=1 a= c=1	3.8512 13.9903 3.8480 13.6245	
BaKF BaNal	$Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$	a= c=1 a= c=1 a=	3.8512 13.9903 3.8480 13.6245 3.8324	
BaKF BaNal	$Fe_4As_4$ $Ge_4As_4$ $Fe_4As_4$	a= c=1 a= c=1 a= c=1	3.8512 3.9903 3.8480 3.6245 3.8324 2.8097	
BaKF BaNal SrKF	$Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$	a= c=1 a= c=1 a= c=1 a=	3.8512 3.9903 3.8480 3.6245 3.8324 2.8097 3.8187	
BaKF BaNal SrKF	$Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$	a= c=1 a= c=1 a= c=1 a= c=1	3.8512 3.9903 3.8480 3.6245 3.8324 2.8097 3.8187 3.3285	
BaKF BaNal SrKF SrNał	$Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$	a= c=1 a= c=1 a= c=1 a= c=1 a=	3.8512 3.9903 3.8480 3.6245 3.8324 2.8097 3.8187 3.3285 3.7849	
BaKF BaNal SrKF SrNał	$Fe_4As_4$ $Pe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Pe_4As_4$ $Fe_4As_4$	a= c=1 a= c=1 a= c=1 a= c=1 a= c=1	3.8512 3.9903 3.8480 3.6245 3.8324 2.8097 3.8187 3.3285 3.7849 2.8473	
BaKF BaNal SrKF SrNal CaNal	$Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$ $Fe_4As_4$	a= c=1 a= c=1 a= c=1 a= c=1 a= c=1 a=	3.8512 3.9903 3.8480 3.6245 3.8324 2.8097 3.3285 3.3285 3.7849 2.8473 3.9876	

Figura 2.2: Parametri reticolari relativi a diversi composti appartenenti alla famiglia 1144: in figura sono riportati diversi superconduttori 1144 con i rispettivi parametri reticolari; si può notare che il valore del parametro reticolare c varia in modo più evidente nei diversi composti rispetto al parametro reticolare a. [46]

dà origine a due diversi siti non equivalenti As, detti  $As_1$ , quello più vicino allo ione K, e  $As_2$ , quello adiacente allo ione Ca (Figura 2.3). La distanza dei siti non equivalenti di As dai due diversi ioni Ca o K dipende dall'interazione tra l'atomo di As e i diversi ioni, ed influenza la distanza degli ioni As dal piano intermedio di Fe, nel piano Fe–As ( $h_{As1}$  e  $h_{As2}$ ), che è differente nei diversi composti.

Sulla base di ciò che è stato detto precedentemente in relazione all'influenza dei parametri cristallografici sulla temperatura critica dei superconduttori, occorre dire, in aggiunta, che tali parametri, anche nel caso della famiglia 1144 e, in particolare, nel caso del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, possono essere modificati - in particolare ridotti - mediante drogaggio, come è mostrato in Figura 2.3, dove si può notare come i valori di  $h_{As1}$  e  $h_{As2}$  si riducano, in seguito al drogaggio del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> con Ni (x = 0.05). Infatti, se è vero, come si è detto, che il valore del parametro  $h_{As}$  che ottimizza la T<sub>c</sub> è pari a 1.38 Å, il drogaggio può essere utilizzato (escludendo le altre influenze sulla struttura elettronica e sulla densità degli stati del materiale) proprio per avvicinare i valori di  $h_{As1}$  e  $h_{As2}$  del composto puro stechiometrico a tale quantità.

Poiché le distanze interplanari nei diversi piani dello stesso composto sono differenti,



Figura 2.3: Struttura cristallina del CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>. Il CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> è caratterizzato da piani di Fe–As separati da piani di ioni Ca e ioni K alternati nello spazio; i piani Fe–As sono asimmetrici e i siti As<sub>1</sub> e As<sub>2</sub> non sono equivalenti: ciò risulta in una diversa distanza dei siti As dal piano Fe intermedio del piano Fe–As, h<sub>1</sub> e h<sub>2</sub>. Nel pannello a destra sono riportati i valori di h<sub>1</sub> e h<sub>2</sub> per lo stesso composto, di composizione stechiometrica (in alto) e drogato in Ni con x = 0.05 (in basso): essi diminuiscono in seguito al drogaggio con Ni, avvicinandosi al valore di h<sub>As</sub> = 1.38 Å in grado di ottimizzare la T<sub>c</sub> del materiale.

come mostrato in Figura 2.3, si ha rottura della simmetria cristallina. Tale rottura ha conseguenze sull'ordinamento antiferromagnetico del materiale, da cui deriva un comportamento totalmente diverso dal punto di vista della superconduttività dei composti che appartengono alla famiglia 1144 rispetto a quello precedentemente descritto relativo alle altre famiglie di superconduttori a base Fe.

#### 2.1.2 L'ordinamento magnetico

I superconduttori della famiglia 1144, in particolare il CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, non possiedono un ordinamento magnetico a lungo raggio al di sotto di T<sub>c</sub>. Poiché nei superconduttori a base Fe l'ordinamento antiferromagnetico è in competizione con lo stato superconduttivo, l'assenza di un ordinamento AFM (o SDW) al di sotto di T<sub>c</sub> nei superconduttori 1144 è il motivo per cui essi sono superconduttori anche in assenza di drogaggio, a differenza degli altri superconduttori a base Fe citati. Infatti, come precedentemente descritto, nei superconduttori a base Fe appartenenti alle altre famiglie, è proprio il danneggiamento dell'ordinamento antiferromagnetico SDW tipico dei superconduttori a base Fe la causa della comparsa dello stato superconduttivo, in quanto, quando questo avviene, si ha il passaggio da una configurazione stabile e ordinata ad una configurazione instabile e soggetta a fluttuazioni di spin. Sostanzialmente, nei superconduttori 1144 tale configurazione instabile e soggetta a fluttuazioni di spin in grado di indurre il potenziale oscillante attrattivo per i portatori che andranno di conseguenza a formare le coppie di Cooper è una condizione intrinseca dovuta alla particolare struttura cristallina; ciò li rende, quindi, differenti dalle altre famiglie di superconduttori a base Fe, le quali sono invece caratterizzate, in assenza di drogaggio, da un ordinamento antiferromagnetico SDW che, poiché stabile e ordinato, compete con lo stato superconduttivo.

Si noti che i mediatori dell'accoppiamento rimangono comunque le fluttuazioni di spin, esattamente come per gli altri superconduttori a base Fe. Ciò che cambia è che tali fluttuazioni di spin sono presenti nel composto puro stechiometrico, anziché nel composto drogato, come accade per le altre famiglie.



Figura 2.4: Diagramma di fase del composto  $CaKFe_4As_4$  e ordinamento "hedgehog" SVC (Spin–Vortex Crystal order): a) Diagramma di fase del composto  $CaKFe_4As_4$  in funzione del drogaggio in Ni e della temperatura: lo stato superconduttivo con  $T_c \approx 35K$  permane solo in assenza di drogaggio, mentre la  $T_c$  diminuisce gradualmente in funzione del drogaggio finché non compare l'ordinamento SVC, che sopprime lo stato SC una volta stabilizzatosi; b) Immagine topografica STM della superficie del CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato con Ni (x = 0.05); nell'inset è rappresentato l'ordinamento antiferromagnetico "hedgehog" SVC tipico della famiglia 1144. [26]

Ciò ha indotto a pensare che, nonostante l'ordinamento antiferromagnetico sia naturalmente assente in questo tipo di materiali, esso possa essere indotto e stabilizzato tramite una sostituzione parziale degli atomi di Fe con atomi di altri elementi, come il Ni e il Co, ovvero tramite lo stesso drogaggio che nei composti delle altre famiglie favorisce lo stato superconduttivo (Figura 2.4a). In queste condizioni, il drogaggio induce la soppressione dello stato superconduttivo, quando la concentrazione dell'elemento sostitutivo è tale da stabilizzare l'ordinamento antiferromagnetico SVC (Spin–Vortex Crystal order), ovvero il particolare tipo di ordinamento antiferromagnetico che caratterizza questa famiglia di superconduttori a base Fe, che verrà trattato in modo più approfondito successivamente, mentre provoca l'abbassamento della  $T_c$ , quando la concentrazione è tale da stabilizzare uno stato in cui coesistono l'ordinamento SVC con lo stato superconduttivo, come mostrato in Figura 2.4a. [47] [50]

#### 2.1.3 La superficie di Fermi

Come trattato precedentemente, i materiali aventi una struttura cristallina stratificata possiedono portatori di carica confinati ai piani: la loro superficie di Fermi nello spazio reciproco, di conseguenza, non è sferica, ma cilindrica, poiché una superficie cilindrica nel reticolo reciproco corrisponde a una superficie piana nello spazio reale, ovvero proprio ai piani di confinamento dei portatori di carica.

I composti che appartengono alla famiglia 1144, poiché hanno una struttura stratificata, avranno quindi una superficie di Fermi di forma cilindrica; essa inoltre non è perfettamente cilindrica, ma leggermente deformata, in quanto nello spazio reale non si ha perfetta bidimensionalità. In Figura 2.5 è riportata la superficie di Fermi 3D relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, che fa parte della famiglia 1144. [34]



Figura 2.5: Superficie di Fermi 3D del CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>

Come nel caso del LaFeAsO trattato in precedenza, anche i composti della famiglia 1144 sono caratterizzati da superfici di Fermi che appartengono a gruppi distinti, che presentano fogli cilindrici coassiali attorno al punto  $\Gamma$ , che corrispondono a superfici di Fermi holoniche, e fogli cilindrici che si intersecano attorno al punto M, che corrispondono a superfici di Fermi elettroniche (Figura 2.6b). La presenza di due gruppi distinti di superfici di Fermi non interconnessi suggerisce inoltre l'esistenza di due distinti gap di energia, associati ai diversi raggruppamenti delle FS (superconduttività multibanda).

In questo caso, la traslazione del vettore d'onda  $\mathbf{q}$  che connette il punto  $\Gamma$  al punto M non sembra far coincidere i cilindri della FS attorno al punto  $\Gamma$  con i cilindri della FS attorno al punto M, tramite il fenomeno di *nesting* della superficie di Fermi, a causa della differenza delle dimensioni radiali dei cilindri dei diversi raggruppamenti. L'assenza di *nesting perfetto* delle superfici di Fermi, che è generalmente indice della presenza di un ordinamento AFM, è legata all'assenza di un ordinamento antiferromagnetico nei superconduttori della famiglia 1144 in condizioni stechiometriche, quindi in assenza di drogaggio.

Tuttavia, anche nel caso dei composti della famiglia 1144 il fenomeno della superconduttività è dovuto al fenomeno dell'accoppiamento interbanda tra le bande holoniche ed elettroniche, che si verifica a causa delle fluttuazioni di spin; in particolare, l'interazione attrattiva tra i portatori si verifica quando, nello spazio reciproco, i valori del gap superconduttivo  $\Delta(\mathbf{k})$ , passando da un punto della superficie di Fermi a un punto traslato del



Figura 2.6: Superficie di Fermi 2D del CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>: a) Rappresentazione della struttura cristallina del CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>; b) Rappresentazione della superficie di Fermi 2D del CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>. [41]

vettore **q**, cambiano segno, che, nello spazio reale, corrisponde all'esistenza di un potenziale oscillante, il quale funge da mediatore dell'accoppiamento dei portatori in coppie di Cooper. I superconduttori a base Fe della famiglia 1144 sono infatti tipicamente caratterizzati da accoppiamento interbanda forte, per il quale presentano gap distinti associati ai diversi raggruppamenti delle bande, aventi tipicamente valori diversi, i quali seguono l'andamento previsto dal modello di Suhl e Matthias in funzione della temperatura e chiudono ad una  $T_c$  comune.

#### 2.1.4 Il drogaggio e l'ordinamento hedgehog SVC

I composti appartenenti alla famiglia 1144, in particolare il  $CaKFe_4As_4$ , a differenza dei superconduttori a base Fe delle altre famiglie non mostrano un ordinamento antiferromagnetico al di sotto della loro temperatura critica. Se però negli stessi composti si effettua una sostituzione parziale dell'atomo di Fe con Ni o Co (drogaggio con elettroni), si induce un ordinamento antiferromagnetico, che differisce, tuttavia, dallo SDW caratteristico dei superconduttori a base Fe. [8]

Come è stato descritto in precedenza, infatti, i *ferropnictidi* e i *calcogenuri di ferro* non drogati mostrano un ordinamento antiferromagnetico particolare, detto *spin density wave* (SDW), in cui la direzione dei momenti magnetici è modulata periodicamente nello spazio, con file di atomi di Fe aventi spin paralleli in una fila e opposti nell'altra (Figura 2.7a), e il drogaggio danneggia l'ordinamento antiferromagnetico inducendo lo stato superconduttivo. [13]

Nei composti appartenenti alla famiglia 1144, caratterizzati anch'essi dalla presenza dell'elemento Fe con il suo momento magnetico non nullo, non si ha, in condizioni pure stechiometriche, un ordine magnetico a lungo raggio. Per comprendere questa differenza essenziale tra le diverse famiglie, occorre distinguere le loro strutture cristalline. I superconduttori che appartengono alla famiglia 1144, in effetti, hanno una struttura in generale



Figura 2.7: Confronto tra ordinamento SDW e ordinamento "hedgehog" SVC (Spin–Vortex Crystal order): a) Rappresentazione dell'SDW nei superconduttori a base Fe: gli atomi di Fe sono caratterizzati da momenti magnetici paralleli lungo una fila e con spin opposto tra una fila e l'altra; b) Rappresentazione dell'"hedgehog" SVC nella famiglia 1144: gli atomi di Fe sono caratterizzati da momenti magnetici non paralleli tra loro ed entranti o uscenti dai siti non equivalenti di As.

diversa rispetto a quella delle altre famiglie di superconduttori a base Fe: essa è caratterizzata da una cella unitaria tetragonale primitiva con un gruppo spaziale tetragonale primitivo P4/mmm, diversa dalla cella unitaria, ad esempio, dei composti della famiglia 122, che è tetragonale a corpo centrato con gruppo spaziale a corpo centrato I4/mmm. [47] Inoltre, mentre nelle altre famiglie di superconduttori a base Fe i piani contenenti l'elemento Fe e l'elemento *pnictogeno* (o *calcogeno*) sono tipicamente simmetrici, i piani contenenti ferro nella famiglia 1144 non sono simmetrici, a causa della presenza di siti non equivalenti di As, As<sub>1</sub> e As<sub>2</sub>. Proprio l'asimmetria tra i piani contenenti ferro causata dai siti non equivalenti di As e la caratteristica struttura cristallina dei composti 1144 sembrano essere responsabili dell'assenza di un ordinamento antiferromagnetico nei composti della famiglia 1144 (es. CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>) puri stechiometrici e dell'induzione di un ordinamento antiferromagnetico *hedgehog* SVC (Spin–Vortex Crystal order) anziché l'SDW (Spin Density Wave order) tipico dei superconduttori a base Fe, quando questi vengono drogati.

L'ordinamento antiferromagnetico *hedgehog* SVC differisce dall'ordinamento antiferromagnetico SDW. Nell'ordinamento antiferromagnetico SDW, tipico delle altre famiglie di superconduttori a base Fe, gli atomi di Fe, come mostrato in Figura 2.7a, sono caratterizzati da momenti magnetici paralleli al piano Fe, e hanno spin opposti tra una fila di atomi di Fe e l'altra. Questa configurazione dei momenti magnetici è periodica nello spazio, in modo da generare un ordine a lungo raggio. [8]

Nell'ordinamento antiferromagnetico *hedgehog* SVC, tipico della famiglia 1144, e in particolare del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato, i momenti magnetici degli atomi di Fe, come mostrato in Figura 2.7b, non sono paralleli al piano Fe, ma sono rivolti verso gli atomi di As o si allontanano da essi, in modo alternato. In questo modo, il campo magnetico percepito dagli atomi di As è diverso nei due casi; nel caso SDW, tutti gli atomi di As, equivalenti, percepiscono un campo magnetico perpendicolare al piano, mentre nel caso hedgehog SVC, gli atomi di As nei diversi siti  $As_1 e As_2$  percepiscono un campo magnetico differente, che è nullo per i siti  $As_2$ .

Inoltre, per la particolare disposizione dei momenti magnetici del Fe, si instaurano delle correnti di spin tra gli atomi di Fe, che generano un campo elettrico ortogonale al piano Fe (Figura 2.8b), in grado di accoppiare i siti  $As_1 e As_2$  appartenenti a piani asimmetrici differenti, causando un'apparente interazione tra i piani Fe–As relativi a strati differenti lungo la struttura. [8]



Figura 2.8: Correnti di spin e campo elettrico tra gli atomi di As nel CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>: a) Struttura cristallina del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>; b) Rappresentazione schematica delle correnti di spin associate ai momenti magnetici degli atomi Fe e del campo elettrico da esse generato, in grado di accoppiare gli atomi di As appartenenti a siti non equivalenti di piani diversi.

Anche in questo caso la configurazione assunta dai momenti magnetici è periodica nello spazio e si ha quindi un ordine magnetico a lungo raggio; questo tipo di ordinamento magnetico, come il precedente, entra in competizione con lo stato superconduttivo, sopprimendolo totalmente una volta stabilizzatosi.

Relativamente alla stabilizzazione dell'ordinamento SVC, come mostrato in Figura 2.4a, si verificano condizioni diverse a seconda della concentrazione del drogaggio. In particolare, nel caso di drogaggio con Ni, per concentrazioni comprese tra 0.02 e 0.04 lo stato superconduttivo coesiste con l'ordinamento antiferromagnetico hedgehog SVC, che non si stabilizza del tutto, e il materiale mostra un abbassamento della T<sub>c</sub> in modo proporzionale alla quantità di Ni aggiunto, mentre per concentrazioni superiori a 0.05 l'ordinamento antiferromagnetico hedgehog SVC viene completamente stabilizzato, risultando nella soppressione totale dello stato superconduttivo. [8] [36]

Se è vero che la comparsa dell'ordinamento antiferromagnetico SVC è un effetto del drogaggio, occorre ricordare, per completezza, che il drogaggio è in grado di modificare molte delle caratteristiche della struttura cristallina, della struttura elettronica e della struttura delle superfici di Fermi nello spazio reciproco. In relazione alla struttura cristallina, gli elementi droganti entrano nella struttura in sostituzione degli atomi di Fe; essendo differenti nelle dimensioni, nelle proprietà chimiche e fisiche rispetto agli atomi di Fe, essi comportano una modifica nella struttura cristallina. In particolare, a seconda delle loro dimensioni e della loro carica, hanno effetto sulla distanza dei piani Fe–As dagli strati interlayer, quindi sul parametro di cella c, la cui riduzione generalmente comporta, come si è visto, un aumento della T<sub>c</sub>. Ciò in particolare sembrerebbe entrare in contraddizione con la diminuzione della T<sub>c</sub> che si verifica nei composti della famiglia 1144 in seguito a drogaggio, che è tuttavia spiegabile tramite la progressiva instaurazione dell'ordine magnetico a lungo raggio.

Per quanto riguarda invece la struttura elettronica, l'elemento dopante, se il drogaggio avviene per elettroni, comporta una modifica nella valenza del Fe dei piani Fe–As, che diminuisce in seguito a drogaggio, a causa dell'introduzione di portatori di carica negativi. Ciò ha effetto sulla struttura a bande, che si modifica di conseguenza.

La modifica della struttura a bande si ripercuote sulla struttura delle superfici di Fermi, che rimane identica, ma cambia la dimensione radiale dei cilindri associati alle superfici di Fermi holoniche ed elettroniche; infatti il drogaggio provoca un aumento del raggio dei cilindri delle superfici di Fermi elettroniche e una diminuzione di quello dei cilindri delle superfici di Fermi holoniche. Questa variazione delle dimensioni sembra favorire il *nesting* delle superfici di Fermi in seguito a drogaggio, che è compatibile con la comparsa di un ordinamento antiferromagnetico.

Infine, il drogaggio ha anche un effetto rilevante sulla struttura dei gap. Le misure effettuate in questa tesi e riportate nell'ultimo capitolo dimostrano che i valori del gap energetico più grande tendono a diminuire, complessivamente, in funzione del drogaggio, nel caso in cui l'elemento drogante sia il Co e per concentrazioni di Co che permettono la coesistenza dello stato superconduttivo con un possibile ordinamento antiferromagnetico SVC.

#### 2.2 La famiglia 12442

La famiglia "12442" è una famiglia di superconduttori a base ferro, la cui formula generale è  $ACa_2Fe_4As_4F_2$ , dove A è un metallo alcalino (es. K, Rb, Cs), oppure  $ALn_2Fe_4As_4O_2$ , dove Ln è un lantanide (Gd, Tb...) e A è ancora un metallo alcalino.

Si tratta di una famiglia "ibrida", sintetizzata appositamente a partire da famiglie di superconduttori già esistenti - in particolare, le famiglie 1111 e 122 - con il fine di creare nuovi superconduttori caratterizzati da più alta temperatura critica  $T_c$  e, in generale, migliori proprietà fisiche.

Ad esempio, il  $KCa_2Fe_4As_4F_2$  è un composto della famiglia 12442 avente come metallo alcalino lo ione K, che risulta dalla combinazione del composto CaFeAsF, appartenente alla famiglia 1111, e il composto  $KFe_2As_2$ , appartenente alla famiglia 122.

Successivamente, sono stati sintentizzati il RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> e il CsCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, tramite la combinazione del CaFeAsF con, rispettivamente, il RbFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> e il CsFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. La loro T<sub>c</sub> è mediamente elevata ed è pari a 33K per il KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, 30.5K per il RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> e 28.2K per il CsCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>.

#### 2.2.1 La struttura cristallina

La struttura cristallina di tutti i superconduttori appartenenti alla famiglia 12442 è contraddistinta da una struttura bilayer, formata da coppie di piani di Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> conduttivi separati da piani di Ca<sub>2</sub>F<sub>2</sub> isolanti che si alternano con piani isolanti del metallo alcalino (K, Rb o Cs), come mostrato in Figura 2.9. Si noti che la struttura a sandwich dei componenti della famiglia 12442 è molto simile a quella dei superconduttori HTS cuprati, dove si ha l'alternanza di piani di CuO<sub>2</sub>.[44] [45]

Inoltre, il reticolo cristallino è caratterizzato da una cella unitaria tetragonale a corpo centrato, differente dalla cella unitaria tetragonale primitiva dei superconduttori appartenenti alla famiglia 1144, con un gruppo spaziale tetragonale a corpo centrato di I4/mmm, che differisce da quello tetragonale primitivo della famiglia 1144 pari a P4/mmm [28], mentre è uguale a quello della famiglia 122.



Figura 2.9: Struttura cristallina dei composti della famiglia 12442: a) Struttura del RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, data dalla combinazione della struttura del CaFeAsF (1111) con quella del RbFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (122): ne risulta una struttura a sandwich, con piani di Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> doppi, alternati a piani di Ca<sub>2</sub>F<sub>2</sub> isolanti con layer intermedi di Rb; b) Struttura del composto generico ACa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>.

Come nel caso degli 1144, i siti di As non sono equivalenti, per cui i piani Fe–As sono asimmetrici, vale a dire che la distanza  $h_{As}$  dei siti As dal piano Fe–As differisce a seconda che si consideri il sito As<sub>1</sub>, vicino al piano K (o Rb, in Figura 2.9a), o il sito As<sub>2</sub>, vicino al piano Ca–F. [45]

Come è stato trattato precedentemente, nei superconduttori a base Fe caratterizzati da struttura stratificata, la temperatura critica e la struttura del gap sono largamente influenzate dai parametri cristallografici, e, in particolare, da quanto l'elemento legato al Fe nei piani Fe-elemento sporge da tale piano. In questo caso, come in quello della famiglia 1144, sono gli atomi dell'elemento *pnictogeno* As, e in particolare la loro distanza dal piano Fe-As e il loro angolo di legame con gli atomi di Fe (Fe-As-Fe) ad influire sulle caratteristiche relative alla superconduttività. Tale distanza dipende dalla forza di legame tra l'As e il Fe, che a sua volta dipende dall'interazione con gli elementi adiacenti negli strati interlayer.

Esattamente come per la famiglia 1144, i parametri reticolari, che influiscono sui parametri cristallografici da cui dipendono le proprietà fisiche, variano a seconda degli elementi che costituiscono la struttura cristallina e di come questi si arrangiano nella struttura.

Passando dai composti "genitori" (appartenenti alle famiglie 1111 e 122) ai composti stratificati 12442 generati dalla loro combinazione, lo spessore dei singoli strati cambia: ad esempio, nel caso del KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, lo spessore dello strato KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, che sarebbe, nel composto puro, pari a 6.931 Å, è ridotto a 6.871 Å, mentre la lunghezza dell'unità di CaFeAsF aumenta da 8.593 Å del composto puro a 8.632 Å nella struttura stratificata. [45]

In secondo luogo, la distanza tra i piani Fe–As, denominata come mostrato in Figura 2.9 " $d_{intra}$ ", e la distanza tra il piano Fe–As e il piano Ca–F, indicata con " $d_{inter}$ ", è diversa a seconda del metallo alcalino "A": passando dal K, al Rb e al Cs, la distanza interplanare " $d_{intra}$ " aumenta, mentre quella tra il piano conduttivo Fe–As e quello isolante Ca–F " $d_{inter}$ " diminuisce, a causa dell'aumento del numero atomico degli elementi (K = 19, Rb = 37, Cs = 55), quindi delle loro dimensioni. Parallelamente, si nota, all'aumentare di " $d_{intra}$ " e al diminuire di " $d_{inter}$ ", una diminuzione della T<sub>c</sub> dei superconduttori 12442. [55]

Infine, i siti As<sub>1</sub> e As<sub>2</sub>, come nel caso della famiglia 1144, non sono equivalenti; nel caso del KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, ad esempio, l'As<sub>1</sub>, più vicino al layer di K, ha una distanza dal piano Fe "h<sub>As1</sub>" pari a 1.405 Å, mentre l'As<sub>2</sub>, più vicino al layer CaF, ha una distanza dal piano Fe "h<sub>As2</sub>" di 1.436 Å. Gli angoli di legame As<sub>1</sub>–Fe–As<sub>1</sub> e As<sub>2</sub>–Fe–As<sub>2</sub>, per lo stesso composto, sono rispettivamente pari a 108.0° e 106.8°, non distanti dal valore ideale di 109.5° necessario per ottimizzare la T<sub>c</sub> del materiale. [45]

#### 2.2.2 La superficie di Fermi

Poiché i superconduttori a base Fe appartenenti alla famiglia 12442 sono caratterizzati da una struttura stratificata, essi avranno una superficie di Fermi, nello spazio reciproco, composta da fogli di forma cilindrica, come spiegato precedentemente, e come nel caso delle altre famiglie di superconduttori a base Fe.

Ad esempio nel caso del KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, e come mostrato in Figura 2.10b, si hanno cinque fogli cilindrici coassiali attorno al punto  $\Gamma$  nella zona centrale, che corrispondono a superfici di Fermi holoniche (hole–like), e quattro fogli cilindrici più piccoli attorno al punto M ai quattro angoli della zona di Brillouin, che corrispondono a superfici di Fermi elettroniche (electron–like). [22]

Relativamente al *nesting* della superficie di Fermi per i superconduttori 12442 i risultati sono controversi. Apparentemente, a causa della differenza tra la dimensione del raggio dei fogli cilindrici delle superfici di Fermi holoniche e quello dei fogli cilindrici delle superfici di Fermi elettroniche (che è molto più piccolo), non si ha, in seguito alla traslazione del vettore  $\mathbf{q}$ , come trattato precedentemente, una perfetta sovrapposizione dei cilindri, e, di conseguenza, apparentemente non si verifica il fenomeno dell'annidamento della superficie



Figura 2.10: Superficie di Fermi 3D del KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>. In a) è rappresentata la superficie di Fermi del KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> con drogaggio intrinseco (valenza Fe = 2.25+) (hole–doped); in b) è mostrata la superficie di Fermi del KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> drogato estrinsicamente (in Ni con x = 0.18) (valenza Fe < 2.25+): si può notare la differente dimensione dei raggi dei fogli cilindrici delle superfici holoniche ed elettroniche nei due casi, dovuta al drogaggio estrinseco con portatori di carica negativi. [22]

di Fermi (Figura 2.10a). Questo, come si vedrà in seguito, è del tutto compatibile con l'assenza di un ordine magnetico a lungo raggio nei superconduttori a base Fe della famiglia 12442.

Tuttavia, uno studio teorico sulle superfici di Fermi, del quale i risultati sono mostrati in Figura 2.10, dimostra che la superficie di Fermi di questi composti è caratterizzata da *nesting quasi-perfetto*, quando il vettore  $\mathbf{q}$  ( $\pi$ ,  $\pi$ , 0) riesce, collegando il punto  $\Gamma$  con il punto M, a sovrapporre alcuni cilindri della superficie di Fermi situati al centro attorno al punto  $\Gamma$  (hole–like) con alcuni cilindri della superficie di Fermi situati ai margini attorno al punto M (electron–like). [22]



Figura 2.11: Superficie di Fermi 2D del RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>. Rappresentazione della superficie di Fermi del RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> della famiglia 12442 in due dimensioni: si notano i 5 fogli cilindrici attorno al centro della zona di Brillouin (FS holoniche) e i 4 fogli cilindrici più piccoli agli angoli (FS elettroniche). [2]

Ciò appare vero in un superconduttore 12442 drogato estrinsicamente, come nel caso del  $KCa_2Fe_4As_4F_2$  drogato con, ad esempio, Ni, in cui il Fe assume una valenza inferiore a 2.25+ in seguito a drogaggio (electron-doped) (Figura 2.10b), mentre non è più vero nel caso dello stesso composto puro stechiometrico, caratterizzato da drogaggio intrinseco (hole-doped), ossia nel caso in cui il Fe abbia valenza pari a 2.25+.

La superficie di Fermi di questo ultimo composto è, infatti, caratterizzata da un raggio dei fogli cilindrici attorno al punto  $\Gamma$  tanto maggiore rispetto a quello dei fogli cilindrici attorno al punto M da non garantire la sovrapponibilità dei cilindri, quindi il *nesting perfetto* della superficie di Fermi. Proprio il drogaggio intrinseco sembra essere, quindi, il motivo per cui i superconduttori della famiglia 12442 non mostrano un ordinamento antiferromagnetico (il nesting è infatti indice di ordinamento AFM). Nonostante ciò, come è stato detto precedentemente, non vi è necessità che vi sia il *nesting perfetto* delle superfici di Fermi per avere il fenomeno della superconduttività, a patto che vi siano fluttuazioni di spin che garantiscano comunque l'accoppiamento interbanda, che è caratteristico anche dei superconduttori che appartengono alla famiglia 12442.

#### 2.2.3 L'accoppiamento interlayer (interlayer pairing)

Nei superconduttori HTS cuprati, non trattati in questo lavoro di tesi, il fenomeno della superconduttività è influenzato da un altro fenomeno, chiamato *accoppiamento interlayer* (interlayer coupling o interlayer pairing) che avviene tra i piani di CuO<sub>2</sub>; infatti, la T<sub>c</sub> in questi superconduttori dipende in maniera critica dal numero di layer di CuO<sub>2</sub> presenti all'interno di una stessa unità strutturale, che dipende dal loro accoppiamento all'interno di tale unità.

Da un recente studio è stato scoperto che anche i superconduttori della famiglia 12442, data la particolare struttura stratificata formata da bilayer di Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, che si alternano come i piani CuO<sub>2</sub> nei cuprati, potrebbero essere caratterizzati dallo stesso accoppiamento tra gli orbitali dei diversi piani di Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> alternati. [21]

In particolare, se nei superconduttori cuprati l'interazione tra gli orbitali di due layer di CuO<sub>2</sub> che si alternano nella stessa unità strutturale è in grado di dare origine a due fogli distinti della superficie di Fermi (band-splitting), la stessa cosa potrebbe valere per l'interazione tra gli orbitali di due layer di Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> alternati nella stessa unità strutturale. In effetti, al centro della zona di Brillouin, attorno al punto M, si hanno bande multiple della superficie di Fermi (cinque fogli per il RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, Figura 2.11), e questo potrebbe essere dovuto al fenomeno di band-splitting, causato dall'interazione tra i piani Fe-As (accoppiamento interlayer).

Questo ha conseguenze sul gap superconduttivo: ne risulta, infatti, un gap multiplo superconduttivo sulle diverse bande, con gap massimo situato solo su uno dei due raggruppamenti delle bande della superficie di Fermi.

#### 2.2.4 Stato superconductivo e ordinamento antiferromagnetico

Come nel caso della famiglia 1144, i superconduttori che appartengono alla famiglia 12442 sono superconduttori in condizioni stechiometriche, quindi senza che avvenga sostituzione parziale degli atomi di Fe con atomi di altri elementi. Ciò significa anche che, in condizioni stechiometriche, questi materiali non sono caratterizzati da alcun tipo di ordinamento magnetico, che li rende differenti dai composti delle famiglie 1111 e 122 dalle quali derivano, i quali sono invece caratterizzati da un ordinamento magnetico di tipo SDW, come precedentemente trattato, il cui danneggiamento tramite drogaggio è proprio la causa della comparsa dello stato superconduttivo.

Quando tali materiali vengono drogati, tuttavia, a differenza della famiglia 1144 che mostra la comparsa di un ordinamento antiferromagnetico di tipo SVC, i superconduttori a base Fe appartenenti alla famiglia 12442 non mostrano alcun tipo di ordinamento antiferromagnetico, né SDW, tipico delle altre famiglie di superconduttori a base Fe, né SVC, come nel caso della famiglia 1144 (nonostante si verifichi un *nesting quasi-perfetto* delle superfici di Fermi).



Figura 2.12: Diagramma di fase dei superconduttori a base Fe relativo alla famiglia 122 in funzione del drogaggio. In questo diagramma di fase, che può essere considerato qualitativamente rappresentativo di tutti i superconduttori a base Fe, il composto KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico (intrinsicamente drogato, con una concentrazione di 0.25 lacune per atomo di Fe) si colloca in corrispondenza della concentrazione x = - 0.25, che coincide con lo stato superconduttivo (T<sub>c</sub>  $\approx$  33K) e l'assenza di un ordine magnetico a lungo raggio.

Relativamente all'assenza di un ordinamento magnetico, occorre inoltre precisare che una caratteristica dei componenti della famiglia 12442, dovuta alla particolare struttura cristallina e al riarrangiamento degli atomi all'interno dei diversi piani (in particolare per quanto riguarda il composto  $KCa_2Fe_4As_4F_2$ ), è la ridistribuzione della carica all'interno della struttura, che modifica la valenza del Fe nei piani Fe–As. Quest'ultima, che sarebbe pari a 2.5+ nei composti puri di KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> e pari a 2+ nei composti puri di CaFeAsF, assume un valore medio pari a 2.25+. Ciò significa che il Fe nei piani Fe–As è intrinsicamente drogato, e il drogaggio, di cui i portatori sono le lacune (hole–doped), ha una concentrazione di 0.25 lacune per atomo di Fe (Figura 2.12). [55] [22] [44] [45]

Lo stato superconduttivo e l'assenza di ordinamento antiferromagnetico sembrano essere associati, in conclusione, proprio al drogaggio intrinseco di lacune (hole–doping) che caratterizza gli atomi di Fe, insieme alla particolare struttura stratificata del materiale.

#### Il drogaggio

Esattamente come per la famiglia 1144, la sostituzione parziale degli atomi di Fe con atomi di altri elementi (Ni, Co), non comporta, come invece avviene nelle altre famiglie di superconduttori a base Fe, la comparsa dello stato superconduttivo o il miglioramento delle sue proprietà; al contrario, esso induce la sua scomparsa o l'abbassamento della  $T_c$ , in funzione della concentrazione di drogaggio.

Tale fenomeno sembra essere dovuto in parte al fatto che l'introduzione di Ni o Co corrisponde all'inserimento di centri di scattering per impurezza, che inducono la graduale soppressione dello stato superconduttivo.

In realtà, tuttavia, poiché il drogaggio con Ni o Co coincide, oltre che con l'immissione di nuovi centri di scattering, con l'introduzione di elettroni nei piani Fe–As, esso provoca una diminuzione della valenza del Fe (ad es. nel caso di  $KCa_2Fe_4As_4F_2$  la valenza può diminuire rispetto al valore 2.25+ del composto puro stechiometrico con l'introduzione di elettroni). [22]

Se è vero, come si è detto, che il fenomeno della superconduttività in questa classe di materiali sembra essere legato al drogaggio intrinseco di lacune, appare ovvio che il drogaggio estrinseco tramite sostituzione degli atomi di Fe con Ni o Co, che introducono elettroni nella struttura elettronica causando una parziale o totale compensazione del drogaggio intrinseco, potrebbe essere parzialmente responsabile della soppressione dello stato superconduttivo.

Inoltre, poiché anche la struttura della superficie di Fermi sembra dipendere dal drogaggio intrinseco di lacune, occorre notare che il drogaggio estrinseco provoca una modifica della superficie di Fermi del composto drogato: in particolare, il raggio dei fogli cilindrici attorno al centro della zona di Brillouin e quello dei fogli cilindrici attorno ai suoi angoli viene bilanciato in seguito al drogaggio, in modo tale da ottimizzare la sovrapposizione degli stessi quando connessi dal vettore  $\mathbf{q}$ , causando quindi la comparsa di un *nesting quasi-perfetto* delle superfici di Fermi.

Sostanzialmente, il *nesting* della superficie di Fermi sembrerebbe essere più probabile, per i composti della famiglia 12442, nel caso di composto drogato estrinsicamente rispetto al composto puro stechiometrico.

Relativamente a questo fenomeno, poiché il *nesting* sembra essere associato all'ordinamento antiferromagnetico, nonostante si possa pensare che la maggiore probabilità che si verifichi il *nesting* potrebbe condurre ad una maggiore probabilità che si ottenga un ordinamento antiferromagnetico di tipo SDW o SVC anche in questo tipo di superconduttori, è stato dimostrato che i superconduttori a base Fe della famiglia 12442 mantengono l'assenza di ordinamento antiferromagnetico anche in presenza del *nesting quasi-perfetto* delle superfici di Fermi. Probabilmente, l'assenza di un ordine antiferromagnetico anche in presenza di *nesting perfetto* indotto dal drogaggio è dovuto al disordine intrinsecamente prodotto dalla disomogeneità del drogante, che è incompatibile con la realizzazione di un ordine a lungo raggio. Infatti, il disordine introdotto dal drogante sopprime ogni possibilità di transizione a un ordinamento antiferromagnetico.

Il diagramma di fase in funzione del drogaggio mostrato in Figura 2.12 è relativo al caso della famiglia 122. Tuttavia, poiché esso è spesso considerato, almeno qualitativamente, piuttosto generale e rappresentativo di tutti i superconduttori a base Fe, può essere utilizzato per comprendere meglio il comportamento dei superconduttori della famiglia 12442 in funzione del drogaggio. In condizioni stechiometriche (quindi in caso di drogaggio intrinseco con lacune) i superconduttori 12442 si collocano nella zona a sinistra del diagramma, dominata dallo stato superconduttivo. In caso di drogaggio estrinseco con elettroni (es. Ni, Co), è effettivamente possibile che per basse concentrazioni di drogante si stabilisca un ordinamento antiferromagnetico di tipo SDW.

In particolare, la comparsa dell'ordinamento SDW si ha in corrispondenza della compensazione del drogaggio intrinseco di 0.25 lacune per atomo di Fe realizzata tramite drogaggio estrinseco, cioè quando il drogaggio risulta complessivamente nullo. Ciò avviene, secondo recenti calcoli, in seguito alla sostituzione degli atomi di Fe con le specie Ni o Co utilizzando precise concentrazioni di drogante: nel caso del drogaggio in Co del KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, per arrivare a "drogaggio zero", ossia il drogaggio che corrisponde alla completa compensazione del drogaggio intrinseco di 0.25 lacune per atomo di Fe, la concentrazione di drogante necessaria è di x = 0.1 di Co, mentre nel caso del drogaggio in Ni del RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> la concentrazione di drogante è di x = 0.06 di Ni.

L'ordinamento SDW tuttavia scompare per concentrazioni maggiori, sostituito dallo stato superconduttivo. Inoltre, anche per concentrazioni di drogaggio che compensano il drogaggio intrinseco nella realtà l'ordinamento antiferromagnetico non compare mai effettivamente, a causa, come si è spiegato, del disordine introdotto dal drogante chimico, che ha un'influenza negativa sulla possibilità di realizzazione di un ordine a lungo raggio.

In conclusione, se il drogaggio estrinseco dei composti della famiglia 12442 è in grado di modificare la valenza del Fe e introdurre nuovi centri di scattering (sopprimendo lo stato superconduttivo e abbassando la  $T_c$ ), alterare la struttura elettronica a bande e plasmare la struttura della superficie di Fermi (favorendo il *nesting* delle superfici di Fermi), esso non sembra essere in grado di generare la comparsa di un ordinamento antiferromagnetico di alcun tipo.

### Capitolo 3

## La spettroscopia Point–Contact

#### 3.1 Il principio del Point–Contact

La tecnica di spettroscopia Point–Contact (detta PCS, da Point–Contact Spectroscopy) è una tecnica sperimentale che permette di ottenere informazioni relativamente al meccanismo di scattering degli elettroni di conduzione, tramite lo studio delle caratteristiche tensione–corrente I–V di contatti puntiformi tra metalli.



Figura 3.1: Set-up sperimentale per misure di spettroscopia Point-Contact: a) Una punta metallica viene premuta leggermente sulla superficie del materiale da analizzare; b) Soft Point-Contact con colla in Ag in sostituzione della punta metallica. [53]

La tecnica fu scoperta negli anni Settanta dal fisico ucraino I.K Yanson, ed inizialmente era utilizzata per lo studio dei metalli conduttori, in particolare per ottenere informazioni dirette sullo scattering degli elettroni di conduzione dovuto ai fononi, alle impurezze paramagnetiche e ai magnoni. La sua efficacia con i metalli conduttori ha condotto poi ad ulteriori studi e perfezionamenti, che hanno portato, successivamente, al suo utilizzo per lo studio dei materiali superconduttori.

Nel caso dello studio dei superconduttori, all'interfaccia metallo-superconduttore, a seconda dell'altezza della barriera di potenziale tra i due elettrodi, si presentano fenomeni quantistici come quello dell'Andreev reflection e dell'effetto tunneling relativo a quasiparticelle, rilevabili tramite l'analisi delle caratteristiche I–V. In particolare, la tecnica permette di determinare, mediante il successivo fit delle curve di conduttanza ottenute (realizzato sulla base di modelli teorici in grado di descrivere giunzioni superconduttive), l'ampiezza dei gap superconduttivi, la loro simmetria e le loro proprietà sia nello spazio reciproco sia in quello reale. [53]

Il vantaggio principale di questa tecnica è il suo essere non distruttiva; ciò consente, di conseguenza, di compiere diverse misure sullo stesso campione, senza che la sua superficie risulti danneggiata o alterata in seguito alle prove sperimentali.

Ad oggi esistono varie tipologie di Point–Contact: la più diffusa consiste nel premere leggermente una punta molto acuminata contro la superficie del materiale da esaminare, in modo da generare un contatto, caratterizzato da dimensioni più piccole rispetto al libero cammino medio degli elettroni; inoltre, poiché tale punta ha il fine di creare il contatto per iniettare corrente sulla superficie del metallo da esaminare, è necessario che essa sia metallica, e viene generalmente prodotta in oro, platino o rame.

#### 3.1.1 Rapporto di Knudsen e regime spettroscopico

Al fine di ottenere informazioni spettroscopicamente significative tramite la spettroscopia Point–Contact è necessario che siano rispettate alcune condizioni.

Nel caso più semplice di contatto normale, tali condizioni da rispettare sono governate dal valore assunto dal rapporto di Knudsen  $K = \ell/a$ , ovvero il rapporto tra il libero cammino medio degli elettroni nel metallo ( $\ell$ ) e il raggio del contatto (a), nel caso di un omo-contatto, ossia un contatto tra due elettrodi dello stesso metallo, che si stabilisce in corrispondenza di un orifizio circolare ottenuto su un foglio isolante posto tra essi (Figura 3.2). A seconda del valore assunto da K, infatti, possono essere individuati tre regimi: regime termico (o regime di Maxwell), regime balistico e regime diffusivo. In particolare, le informazioni spettroscopicamente utili vengono ottenute per valori di K in regime balistico e, con minore accuratezza, in regime diffusivo.

#### Regime termico

Il regime termico (o regime di Maxwell) è il regime che corrisponde a un valore di K molto piccolo, che si ha quando il raggio del contatto a è molto maggiore rispetto al libero cammino medio degli elettroni  $\ell$ . In questo caso, ossia per  $K \ll 1$  o  $\ell \ll a$ , la resistenza della giunzione, calcolata da Maxwell, corrisponde a

$$R_M = \rho/2a \tag{3.1}$$

dove  $\rho$  è la resistività del metallo e *a* il raggio del contatto. [49] [53]

L'espressione viene ricavata considerando il fatto che, quando la regione di contatto è molto grande, gli elettroni subiscono un processo di scattering anelastico, e il loro flusso



Figura 3.2: Rappresentazione schematica del contatto tra due elettrodi dello stesso metallo: su un foglio isolante posto tra i due metalli viene prodotto un orifizio circolare di raggio a; il contatto puntiforme si stabilisce in corrispondenza di tale orifizio (Branislav Nikolic, 1999). [49]

attraverso il contatto è regolato da un processo di diffusione, come avviene all'interno del materiale bulk. In queste condizioni è possibile supporre che valga la legge di Ohm nella sua forma locale  $\mathbf{j} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E}$ , da cui viene ricavata l'espressione della resistenza di Maxwell. Quando gli elettroni passano attraverso il contatto, la loro energia in eccesso viene quasi totalmente dissipata nell'area di contatto e ivi trasformata in calore, in funzione della tensione applicata, con conseguente innalzamento della temperatura dell'orifizio che costituisce il contatto. La massima temperatura raggiunta al centro del contatto, a data tensione V, è determinabile dalla seguente relazione

$$T_{max}^2 = T_{bath}^2 + V^2/4L ag{3.2}$$

dove  $T_{bath}$  è la temperatura esterna al contatto e L è il numero di Lorentz, ossia il rapporto tra la conduttività elettrica del materiale e quella termica.

Poiché la resistenza del contatto dipende dalla resistività del materiale e poiché l'innalzamento della temperatura comporta l'aumento della resistività nei metalli, in regime termico le curve di conduttanza presentano una forma a v rovesciata, e non contengono alcuna informazione interessante da un punto di vista spettroscopico.

#### **Regime balistico**

Al contrario, il regime balistico (o regime spettroscopico) è il regime che corrisponde a valori di K molto alti, che si hanno quando il raggio del contatto è molto più piccolo rispetto al libero cammino medio degli elettroni ( $\ell \gg a$  o  $K \gg 1$ ). In questo caso, quasi tutta la caduta di tensione V tra gli elettrodi è localizzata nella regione di contatto. Quando gli elettroni attraversano il contatto subiscono un'accelerazione e vengono quindi iniettati nel secondo elettrodo con massima energia in eccesso pari a eV senza che avvengano fenomeni di scattering. La resistenza del contatto prende il nome di *resistenza di Sharvin* ed è indipendente sia dal libero cammino medio sia dall'energia, manifestando un comportamento perfettamente ohmico. Essa risulta essere espressa dalla seguente formula

$$R_0 = R_S = \frac{4}{3} \frac{\rho \ell}{\pi a^2} \tag{3.3}$$

dove  $\rho$  è la resistività del materiale posto sotto osservazione. [49]

Poiché  $\rho \propto \ell^{-1}$ , la resistenza R è costante al variare della tensione, ed è quindi indipendente da essa, e dipende solo dalla geometria del contatto (cioè dal raggio del contatto *a*). La resistenza di Sharvin rappresenta la resistenza di ordine zero, ottenuta risolvendo l'equazione di Boltzmann, il che presuppone che gli elettroni siano trasmessi attraverso il contatto senza che vi sia alcuno scattering. In realtà questa è una semplificazione (*Sharvin limit*,  $K \gg 1$ ), in quanto gli elettroni che attraversano il contatto presentano sempre uno scattering anelastico, tipicamente con fononi o altre eccitazioni del sistema.



Figura 3.3: Schema dei diversi contributi alla corrente in contatto a punta: a) Contributo di ordine zero: assenza di scattering; b) Contributo del primo ordine: collisione singola e moto inverso dell'elettrone attraverso il contatto; c) Contributo del secondo ordine: collisione doppia e moto inverso dell'elettrone attraverso il contatto (A.G.M. Jansen, 1980). [1]

Per correggere questa situazione ideale, si tiene conto dello scattering associato a processi di singola collisione, mostrati in Figura 3.3b. Considerando che lo scattering anelastico degli elettroni che vengono respinti indietro (*backscattering*) attraverso il contatto fornisce un *contributo negativo* alla corrente, dovuto al passaggio di una minore quantità di elettroni attraverso il contatto rispetto alla condizione ideale di ordine zero, in quanto parte di essi viene respinta all'indietro, il risultato è un apparente aumento della resistenza.

La resistenza reale, pertanto, sarà maggiore rispetto alla resistenza di Sharvin, e la correzione del primo ordine alla corrente è data dalla seguente espressione

$$I^{(1)} = \frac{2\pi e}{\hbar} \Omega_{eff} N(0) \int_{0}^{eV} d\epsilon \int_{0}^{\varepsilon} d\epsilon' S(\epsilon - \epsilon')$$
(3.4)

dove  $N(\theta)$  è la densità degli stati al livello di Fermi,  $\Omega_{eff}$  è il volume effettivo nel quale avviene lo scattering anelastico degli elettroni ( $\Omega_{eff} = 8a^3/3$ ) che contribuiscono alla correzione del primo ordine e  $S(\varepsilon)$  è la funzione spettrale per l'interazione considerata. [53]

Nel caso dell'interazione elettrone-fonone, la funzione spettrale corrisponde a  $\alpha^2 F_P(E)$ , che coincide con la funzione di Eliashberg  $\alpha^2 F(E)$  [1] [4], pari al prodotto tra la densità degli stati associata ai fononi (F) e il quadrato dell'elemento della matrice di scattering relativa all'interazione elettrone-fonone ( $\alpha$ ) mediato sulla sfera di Fermi, leggermente modificata per mezzo di una funzione di "*efficienza*". La funzione di "*efficienza*" è pari a

$$\eta(\theta) = \frac{1}{2} \frac{(1-\theta)}{\tan \theta}$$
(3.5)

dove  $\theta$  è l'angolo di scattering tra le direzioni delle velocità dell'elettrone prima e dopo l'urto con un fonone (supponendo che lo scattering anelastico sia dovuto unicamente all'interazione elettrone-fonone) [1] [4].

A partire dalla derivata seconda della corrente rispetto alla tensione, che assume la seguente forma

$$\frac{d^2I}{dV^2} = \frac{4e^3m^2v_F}{3\pi\hbar^4}a^3\alpha^2 F_P(eV)$$
(3.6)

dove m è la massa dell'elettrone nel livello di Fermi e  $\nu_F$  è la velocità di Fermi, ossia la velocità assunta dalle particelle quando hanno un'energia cinetica pari all'energia di Fermi, è possibile, quindi, ottenere informazioni dirette sulla funzione spettrale elettrone–fonone.

#### **Regime intermedio**

Nel regime intermedio, che rappresenta una condizione intermedia tra il regime balistico e quello termico, la resistenza del contatto viene espressa mediante una formula di interpolazione tra i regimi balistico e termico, ottenuta dal fisico Wexler, avente la seguente espressione

$$R = \frac{4\rho\ell}{3\pi a^2} + \Gamma(K)\frac{\rho}{2a} \tag{3.7}$$

Come si può notare, il primo termine dell'espressione coincide con la resistenza di Sharvin, mentre il secondo termine coincide con la resistenza di Maxwell moltiplicata per il fattore  $\Gamma$ , che varia lentamente con il rapporto di Knudsen. Precisamente,  $\Gamma$  assume valori compresi tra 0.7 e 1, per valori di K variabili tra  $\infty$  (per cui  $\Gamma = 0.7$ ) e 0 (per cui  $\Gamma = 1$ ). Poiché il regime intermedio esclude valori infiniti di K, il valore di  $\Gamma$  è di solito considerato costante e pari a 1. A seconda del valore del raggio del contatto, prevale uno dei due termini. In particolare, nel caso di raggio di contatto piccolo prevale il termine balistico, mentre per raggio di contatto grande prevale quello termico. [53]

Ciò è vero nel caso di un omo-contatto, ossia di un contatto tra due elettrodi dello stesso metallo. Nel caso di un etero-contatto, quindi di un contatto tra due metalli diversi, l'espressione della resistenza diventa la seguente, supponendo una superficie di Fermi sferica per entrambi i metalli

$$R = \frac{2h}{e^2 a^2 (\min[k_{F,2}, k_{F,1}])^2} \Upsilon + \Gamma(K) \frac{\rho_1 + \rho_2}{4a}$$
(3.8)

dove

$$\Upsilon = \frac{4k_{F,1}k_{F,2}}{(k_{F,1} + k_{F,2})^2} \tag{3.9}$$

e dove a è il raggio del contatto,  $\rho_1 \in \rho_2$  sono i valori della resistività del metallo 1 e del metallo 2, mentre  $k_{F,1} \in k_{F,2}$  sono i moduli dei vettori d'onda di Fermi  $\mathbf{k}_{F1} \in \mathbf{k}_{F2}$  associati ai due metalli, che, nello spazio reciproco, rappresentano i raggi delle sfere che costituiscono rispettivamente la superficie di Fermi relativa al metallo 1 e al metallo 2. Entrambi i metalli hanno, infatti, superfici di Fermi sferiche, in quanto tutta la trattazione è basata, per semplificazione, sull'assunzione che il contatto avvenga tra metalli semplici, per i quali è valido il modello a elettroni liberi. [56]

#### **Regime diffusivo**

Il regime diffusivo rappresenta, infine, una condizione particolare che si verifica tra il regime balistico e quello intermedio. In questo caso, il libero cammino medio elastico degli elettroni  $\ell_e$  è piccolo in confronto alla dimensione del contatto, ma la lunghezza di diffusione  $\Lambda = (\ell_i \ell_e)^{1/2}$  per lo scattering anelastico rimane comunque maggiore rispetto alla dimensione del contatto, per cui, in queste condizioni, gli elettroni subiscono uno scattering prevalentemente elastico. [53]



Figura 3.4: Distribuzione dell'energia elettronica al centro di un contatto puntiforme nei diversi regimi: a) Regime balistico b) Regime intermedio c) Regime termico. [54]

Lo scattering elastico non provoca la dissipazione di energia nella zona di contatto, per cui non si ha riscaldamento del contatto, come nel caso del regime termico, ma ha effetto sulla distribuzione degli elettroni, che vengono ridistribuiti in modo isotropico sulla sfera di Fermi, in un guscio energetico di spessore eV (Figura 3.4b).

In questo regime, inoltre, lo scattering anelastico degli elettroni, che è comunque presente, assume un comportamento leggermente diverso rispetto al regime balistico. Infatti, il volume  $\Omega_{eff}$  in cui gli elettroni vengono respinti indietro attraverso il contatto è ridotto di un fattore  $a/\ell$  rispetto al regime balistico, in quanto la probabilità che l'elettrone, dopo aver attraversato il contatto, venga respinto indietro attraverso il contatto stesso si riduce a causa della simultanea presenza dello scattering elastico [53].

Infine, l'espressione della resistenza in regime diffusivo cambia rispetto al caso più generale intermedio in quanto cambia la forma della funzione di "*efficienza*" nella funzione spettrale. Ciò è dovuto al fatto che lo scattering elastico elimina alcuni requisiti legati alla conservazione del moto [53].

#### 3.1.2 La tecnica Soft Point–Contact

La tecnica PCS standard presenta alcune problematiche, come la difficoltà di assicurare la stabilità meccanica del contatto durante le misure in temperatura e la conseguente scarsa riproducibilità delle curve.

In effetti, una minima sollecitazione meccanica sulla punta, causata talvolta dai soli effetti di contrazione termica durante il raffreddamento, comporta la perdita del contatto e l'intera misurazione. Inoltre, può accadere che la pressione localmente applicata dalla



Figura 3.5: Schema del supporto per cristallo in Soft Point–Contact: il cristallo singolo, fissato alla basetta tramite le piazzole di indio, è in contatto con il filo d'oro tramite la colla conduttiva in Ag; a seconda della direzione di iniezione della corrente si hanno le due configurazioni possibili: in alto, dove la corrente è iniettata lungo il piano ab, il cristallo è posto di taglio rispetto alla basetta; in basso, dove la corrente è iniettata lungo l'asse c, il cristallo è disposto parallelamente rispetto al supporto.

punta, che può raggiungere valori molto elevati data la piccola estensione superficiale del contatto, danneggi o deformi localmente il materiale studiato, comportando l'alterazione delle misure.

Una tecnica non convenzionale, detta Soft Point–Contact, permette di risolvere queste problematiche. Essa consiste nell'utilizzare, come elettrodo, una goccia molto piccola (< 50  $\mu$ ) di colla conduttiva di argento, oppure una piccola porzione di indio appoggiata sulla superficie del materiale.

Anche se potrebbe sembrare che l'area di contatto generata dalla goccia in argento sia molto più grande di quella necessaria per assicurare il regime balistico, questa è tuttavia solo un'area di contatto apparente. L'area di contatto reale, poiché non tutta la superficie della goccia è in realtà a contatto con il materiale, è molto più piccola; essa è infatti formata da un parallelo di contatti nanoscopici, che danno origine alla resistenza complessiva. Se ne deduce che la resistenza dei singoli contatti può essere molto maggiore della resistenza "macroscopica", e quindi è possibile ottenere un parallelo tra contatti balistici o diffusivi anche se la resistenza totale del contatto è piuttosto bassa. Tale resistenza può essere modificata: applicando brevi impulsi di tensione alla giunzione, infatti, è possibile interrompere alcuni dei contatti nanoscopici e attivarne altri, variando in modo casuale la resistenza complessiva del contatto. La modifica della resistenza del contatto deve comunque essere effettuata in modo controllato, al fine di ottenere curve interessanti da un punto di vista spettroscopico. In particolare, i tipici valori della resistenza complessiva del contatto che permettono di osservare curve spettroscopicamente significative variano tra qualche  $\Omega$  e qualche centinaio di  $\Omega$ , per cui la sua alterazione va effettuata in modo da rimanere sempre all'interno di questo preciso intervallo di valori.

Se il materiale da analizzare è policristallino, il contatto viene posto su una superficie qualunque. Tuttavia, per eliminare eventuali strati ossidati o semplicemente sporchi, si espone una superficie "fresca" del materiale ottenuta mediante frattura. In questo caso il contatto avviene con più grani contemporaneamente, il che rende impossibile avere un'informazione precisa sulla direzione di iniezione della corrente rispetto agli assi cristallografici, la quale è tuttavia richiesta solo nel caso di gap anisotropo.

Se il materiale da analizzare è invece un singolo cristallo, il contatto viene posto in modo tale da iniettare la corrente alternativamente lungo l'asse c o lungo il piano ab (Figura 3.5). In questo caso occorre tenere sotto controllo anche la rugosità della superficie del cristallo tramite analisi al microscopio a forza atomica (AFM); infatti, la direzionalità della corrente viene assicurata solo nel caso in cui la superficie del cristallo abbia una bassa rugosità. [18]

#### 3.2 Il fenomeno di Andreev Reflection

Per descrivere che cosa avviene nella zona di contatto tra la punta dell'elettrodo conduttore e la superficie del materiale superconduttore analizzato tramite spettroscopia Point-Contact è opportuno introdurre il fenomeno dell'*Andreev reflection*.

Tale fenomeno può essere descritto partendo dal caso di una giunzione diretta metallo normale (N) – superconductore (S), indicata con NS, che si trovi a temperatura nulla. Per semplificazione, il superconductore ha gap isotropo e non vi è alcuna barriera di potenziale all'interfaccia tra il metallo normale e il superconductore, ossia il contatto è metallico puro.

Nel momento in cui si applica una tensione V a tale giunzione, possono verificarsi due condizioni, che si distinguono a seconda dei valori che tale tensione assume rispetto al gap del superconduttore.

1. Se la tensione V applicata alla giunzione è inferiore al gap normalizzato rispetto alla carica elementare, ossia  $V < \Delta/e$ , dove  $\Delta$  è il gap del superconduttore, nessun elettrone proveniente dal metallo normale sarà in grado di propagare all'interfaccia NS, perché, in tale intervallo di energia, nel superconduttore possono esistere soltanto le coppie di Cooper. D'altra parte, gli elettroni non possono neppure essere completamente riflessi nel metallo normale, altrimenti non si avrebbe alcun flusso di corrente tra il metallo normale e il superconduttore, come invece si verifica sperimentalmente. Tuttavia, in queste condizioni, una trattazione teorica dei fenomeni all'interfaccia basata sulle equazioni di Bogoliubov–De Gennes, ammette che è possibile che l'elettrone iniettato venga riflesso nel conduttore normale sotto forma di lacuna e che si abbia la contemporanea generazione di una coppia di Cooper nel superconduttore: tale fenomeno prende il nome di Andreev Reflection (Figura 3.6). Infatti, se è vero che un elettrone viene riflesso sotto forma di lacuna, è vero anche che ciò avviene garantendo la conservazione della carica e del momento totale, ma,


Figura 3.6: Trasporto delle cariche elettriche attraverso una giunzione ideale N–S a T = 0: gli elettroni con eV >  $\Delta$  vengono normalmente trasmessi attraverso l'interfaccia sotto forma di quasiparticelle, mentre gli elettroni con eV <  $\Delta$  vengono riflessi sotto forma di lacune, generando una coppia di Cooper nel superconduttore (Andreev reflection).[53]

perché ciò si verifichi, è necessario che nel superconduttore entrino 2 elettroni sotto forma di coppia di Cooper, che va ad aggiungersi al condensato. A livello macroscopico, il fatto che per ogni elettrone incidente si propaghi una carica pari a 2*e* nel superconduttore equivale a un raddoppio della conduttanza nel superconduttore. Ciò coincide, a tutti gli effetti, con la conversione di una corrente normale in supercorrente all'interfaccia metallo– superconduttore. Occorre inoltre dire che, poiché il vettore d'onda **k** rimane invariato, ma poiché la particella incidente è un elettrone mentre la particella riflessa è una lacuna, la velocità di gruppo  $(dE/dk)/\hbar$  è cambiata di segno; ciò significa che la lacuna non viene riflessa specularmente, ma il suo percorso all'interno del metallo normale segue esattamente lo stesso dell'elettrone incidente, a meno che non avvengano fenomeni di scattering.

Il fenomeno dell'Andreev reflection non comporta un aumento dell'entropia del sistema, in quanto l'elettrone e la lacuna fanno parte della stessa eccitazione fermionica all'interno del metallo normale, e il numero di occupazione rimane invariato durante tutto il processo. Ne segue che durante il processo non viene dissipata energia; dunque, non si ha alcuna resistenza elettrica all'interfaccia metallo-superconduttore.

2. Se, invece, la tensione V applicata è molto maggiore del gap normalizzato rispetto alla carica elettronica, ossia  $V \gg \Delta/e$ , si ha un numero fisso di elettroni con energia

compresa tra 0 e  $\Delta$  che subiscono la riflessione di Andreev, dando un contributo costante alla corrente attraverso la giunzione, che viene detta "corrente in eccesso" ed è indipendente dalla tensione applicata V.



Figura 3.7: Confronto tra giunzione N–N e giunzione N–S. In alto sono poste a confronto la caratteristica I–V di una giunzione ideale N–S a T = 0 nell'ipotesi di assenza di Andreev reflection per elettroni con energia maggiore del gap (linea blu) con quella di una giunzione N–N avente la stessa resistenza (linea tratteggiata); in basso è riportata la curva di conduttanza normalizzata per la stessa giunzione N–S, secondo il modello BTK. [54]

Tutti gli elettroni aventi energia maggiore di  $\Delta$  vengono invece normalmente trasmessi nel superconduttore, in modo tale che la conduttanza torni ad essere pari a quella di una ipotetica giunzione NN e la corrente dipenda dalla tensione applicata (Figura 3.7). [53]

Si consideri quindi la situazione in cui una corrente venga iniettata in un metallo attraverso una zona di contatto molto piccola e per mezzo di una punta molto sottile premuta delicatamente sulla superficie del materiale. Se il materiale è superconduttore e il contatto è piccolo, la densità di corrente in prossimità del contatto è sufficientemente grande da far transire un piccolo volume del superconduttore allo stato normale. In questo caso, anche per piccole tensioni applicate, gli elettroni, passando attraverso l'interfaccia, subiscono una riflessione di Andreev (per eV <  $\Delta$ ), e vengono riflessi indietro come lacune, passando attraverso il contatto e seguendo lo stesso percorso degli elettroni incidenti. Quando la tensione applicata supera il valore  $\Delta/e$ , mentre una parte degli elettroni subisce ancora la riflessione di Andreev, una grande parte degli elettroni riesce ad entrare nel superconduttore con energia superiore a quella del gap, senza mai ritornare nel contatto.

## 3.3 Modelli di fit delle curve

### 3.3.1 Il modello BTK 1D

Il comportamento delle giunzioni superconduttive viene descritto da un modello teorico, proposto da Blonder, Thinkam e Klapwijk nel 1982, e relativo, in particolare, a una giunzione superconduttiva caratterizzata da una piccola area di contatto e un'elevata densità di corrente: questo è infatti il caso più frequente in ambito applicativo. Tale modello prende il nome di modello BTK e fornisce un modello generalizzato per il fenomeno già descritto dell'Andreev reflection, che avviene all'interfaccia tra un metallo e un superconduttore.

Per descrivere il fenomeno dell'Andreev reflection in termini generali, il modello BTK fa riferimento alle equazioni di Bogoliubov e De Gennes, in grado di descrivere gli stati di quasiparticella nei superconduttori in cui il potenziale di accoppiamento è una funzione dello spazio. Tali equazioni permettono di determinare la corrente di probabilità dovuta alle eccitazioni di quasiparticella. [57]

Il modello nasce come modello 1D, dove tutti i momenti sono normali all'interfaccia e la barriera tra il metallo e il superconduttore viene rappresentata da un potenziale repulsivo  $U_0\delta(x)$  localizzato all'interfaccia, che entra nei calcoli tramite il parametro adimensionale

$$Z = \frac{U_0}{\hbar v_F} \tag{3.10}$$

dove  $v_F$  corrisponde alla velocità di Fermi.

In particolare, più il valore di Z è piccolo, minore è l'ostacolo posto dalla barriera, ovvero la barriera risulta più penetrabile tanto più piccolo è il valore del parametro adimensionale che la rappresenta. Un elettrone proveniente dal metallo normale, in questo caso, può subire quattro processi, secondo il modello BTK. Ad ogni processo è associata una certa probabilità di accadimento; le probabilità di accadimento dei quattro processi possono essere descritte come segue:

 $A \rightarrow probabilità di Andreev reflection: l'elettrone viene riflesso sotto forma di lacuna,$  $lungo il percorso dell'elettrone incidente; se <math>eV < \Delta$  questa probabilità decresce all'aumentare del valore di Z, quindi della barriera, mentre se  $eV > \Delta$  la probabilità è sempre bassa, in quanto l'elettrone viene trasmesso normalmente;

 $B \rightarrow probabilità di riflessione speculare normale: l'elettrone viene riflesso specularmente sotto forma di elettrone; tale probabilità cresce all'aumentare della barriera, quindi al diminuire della sua trasparenza;$ 

 $C \rightarrow$  probabilità di trasmissione nel superconductore sotto forma di quasiparticella di tipo elettrone (ELQ, electron–like quasiparticle); all'aumentare di Z, quindi della barriera tale probabilità decresce, mentre se  $eV < \Delta$  questa probabilità è sempre nulla;

## If a potential barrier is present $(Z \neq 0)$ four cases are possible:



Figura 3.8: Rappresentazione delle probabilità di accadimento dei processi A e C in una giunzione N–S a T = 0 in presenza di barriera di potenziale secondo il modello BTK: probabilità di trasmissione dell'elettrone sotto forma di quasiparticella ELQ (caso C) e probabilità di Andreev reflection (caso A).

 $D \rightarrow probabilità di trasmissione nel superconduttore con attraversamento della superficie di Fermi, sotto forma di quasiparticella di tipo buca (HLQ, hole–like quasiparticle) o riflessione anomala; se <math>eV < \Delta$  tale probabilità è sempre nulla, mentre se  $eV > \Delta$  tale probabilità risulta comunque piccola.

La somma delle quattro probabilità deve essere pari a 1. [57]

Introdotte le probabilità, è opportuno ottenere un'espressione della conduttanza della superficie metallo-superconduttore normalizzata rispetto alla conduttanza della superficie metallo-metallo, ovvero la conduttanza della stessa giunzione quando il superconduttore si trova allo stato normale, cioè  $G = (dI/dV)_{NS}/(dI/dV)_{NN}$  a T = 0; per fare questo si introducono alcuni parametri, quali la trasparenza  $\tau_N$  della barriera, definita come



Figura 3.9: Rappresentazione delle probabilità di accadimento dei processi B e D in una giunzione N–S a T = 0 in presenza di barriera di potenziale secondo il modello BTK: probabilità di riflessione speculare normale (caso B) e probabilità di trasmissione dell'elettrone nel superconduttore sotto forma di quasiparticella HLQ (caso D).

$$\tau_N = \frac{1}{1 + Z^2} \tag{3.11}$$

dove Z è il parametro adimensionale che descrive la barriera, e la funzione complessa

$$\gamma(E) = \sqrt{\frac{E - \sqrt{E^2 - \Delta^2}}{E + \sqrt{E^2 - \Delta^2}}} = \frac{E - \sqrt{E^2 - \Delta^2}}{\Delta}$$
(3.12)

Dalla soluzione delle equazioni di Bogoliubov–De Gennes e tramite l'ausilio di tali parametri, la conduttanza BTK può essere espressa come

$$\sigma(E) = \tau_N \cdot \frac{1 + \tau_N |\gamma(E)|^2 + (\tau_N - 1) + |\gamma(E)^2|^2}{|1 + (\tau_N - 1)\gamma(E)^2|^2}$$
(3.13)

Dividendo  $\sigma(E)$  per la trasparenza della barriera  $\tau_N$  si ottiene infine la conduttanza normalizzata  $G(E) = \sigma(E)/\tau_N$ .

Un esempio di conduttanza normalizzata calcolata usando il modello BTK è mostrato in Figura 3.10a per diversi valori di Z. Dallo studio delle curve si può notare che, nel caso di giunzione perfettamente trasparente (Z = 0), dove prevale il fenomeno dell'Andreev reflection, la conduttanza è, come detto precedentemente, doppia rispetto a quella dello stato normale se  $\Delta > eV$ . Quando Z > 0, a valori di  $\Delta \approx eV$  compaiono due picchi, la cui ampiezza cresce al crescere di Z, mentre la conduttanza a zero-bias (ZBC) si riduce. Infine, se Z > 10 la conduttanza normalizzata a T = 0 coincide con la densità degli stati di quasiparticella descritta dalla teoria BCS. Infatti, al diminuire della trasparenza della barriera il fenomeno della riflessione di Andreev diventa sempre meno probabile mentre aumenta la probabilità di un altro fenomeno quantistico, ossia l'effetto tunnel: gli elettroni hanno probabilità non nulla di passare attraverso la barriera di potenziale, a patto che trovino stati elettronici liberi, quindi solo nel caso in cui la loro energia sia maggiore del gap superconduttivo.



Figura 3.10: Esempi di curve di conduttanza normalizzata secondo il modello BTK: a) Andamento delle curve di conduttanza normalizzata al variare di Z: per Z = 0, la conduttanza è raddoppiata; per Z > 0, la conduttanza presenta due picchi mentre diminuisce a zero-bias, all'aumentare di Z; b) Andamento delle curve di conduttanza normalizzata a Z = 0.2 al variare di T: al crescere della T la conduttanza diminuisce, mentre i picchi si arrotondano e finiscono con il fondersi in un unico massimo centrale. Si noti che in questo pannello non si è tenuto conto della riduzione dell'ampiezza del gap in funzione della temperatura, allo scopo di mostrare esclusivamente l'effetto del broadening termico sulle curve di conduttanza. [53]

Il modello BTK, in conclusione, permette di riprodurre, mediante la variazione del parametro che descrive la trasparenza della barriera, tutte le diversi situazioni che possono verificarsi all'interfaccia NS, dal caso di pura Andreev reflection (Z=0) al caso di puro tunnel (Z > 10). Nonostante la sua veridicità, il modello BTK è basato su diverse semplificazioni e approssimazioni:

1. Tutti i calcoli sono realizzati a T = 0;

2. Essendo una trattazione unidimensionale, si assume che tutti gli elettroni incidano all'interfaccia con direzione identica e perpendicolare al piano dell'interfaccia, coincidente con la direzione, unidimensionale, della corrente;

3. La barriera è una barriera ideale, avente spessore nullo;

4. La superficie di Fermi è sferica su entrambi i lati;

5. La velocità di Fermi è identica su entrambi i lati;

6. Il superconduttore è omogeneo, isotropo e con gap di simmetria s;

7. L'interfaccia tra il metallo e il superconduttore è atomicamente piatta ed esente da difetti.

Per avere un modello più realistico è necessario mitigare alcune di queste semplificazioni.

Innanzitutto, è possibile simulare l'effetto della temperatura non nulla mediante un opportuno artificio matematico, che consiste nel calcolare dapprima la conduttanza a T = 0 e poi l'integrale di convoluzione di tale funzione con la distribuzione di Fermi alla temperatura desiderata. La Figura 3.10b mostra un esempio del risultato di tale calcolo, in cui la curva di conduttanza, per il caso di un superconduttore con un gap di 3 meV e Z = 0.2, è calcolata a diverse temperature. Come si vede, l'effetto della temperatura è in generale un arrotondamento delle curve.

Per rendere però più generale il modello, e, in particolare, per renderlo adatto a descrivere i casi in cui il gap superconduttivo sia anisotropo (ossia dipenda dalla direzione), risulta indispensabile utilizzare il cosiddetto modello BTK 2D sviluppato da Y. Tanaka e S. Kashiwaya.

## 3.3.2 Il modello BTK 2D

Il modello BTK 2D considera il caso, più realistico rispetto al modello BTK 1D, in cui la corrente di elettroni incidenti è ancora perpendicolare all'interfaccia tra il metallo e il superconduttore, ma i singoli elettroni possono raggiungere la superficie da qualsiasi direzione, purché la componente della velocità lungo la direzione normale  $(\vec{v} \cdot \vec{n})$  sia orientata verso il superconduttore e la componente del vettore  $\vec{k}$  parallela all'interfaccia rimanga costante in tutto il processo. [77]

In questo caso, la trasparenza  $\tau_N$  della barriera risulta dipendente da  $\vartheta_N$ , cioè l'angolo tra la direzione dell'elettrone incidente e la normale alla superficie, e assume la seguente espressione

$$\tau_N(\vartheta_N) = \frac{\cos^2\left(\vartheta_N\right)}{\cos^2\left(\vartheta_N\right) + Z^2} \tag{3.14}$$

Si noti che, quando  $\vartheta_N = 0$ , ossia quando la direzione di incidenza degli elettroni sulla superficie coincide con la normale alla superficie, l'espressione 3.14 corrisponde alla 3.11.



Figura 3.11: Rappresentazione dell'angolo  $\vartheta_N$ : nel caso del modello BTK 2D  $\tau_N$  dipende dall'angolo  $\vartheta_N$ , cioè l'angolo tra la direzione dell'elettrone incidente e la normale alla superficie.

Se Z = 0 tutte le quasiparticelle vengono trasmesse con la stessa probabilità ( $\tau_N \approx 1$ ), ma all'aumentare di Z non tutti gli elettroni vengono trasmessi: gli elettroni che incidono sulla superficie con un angolo  $\vartheta_N$  prossimo a  $\pi/2$ , quindi quasi parallelamente alla superficie, tendono ad essere riflessi dalla superficie ( $\tau_N \approx 0$ ), e ciò avviene tanto più grande è il valore di Z.

La conduttanza relativa all'insieme degli elettroni che incidono sulla superficie con una certa direzione definita da  $\vartheta_N$  assume la seguente espressione, diversa dalla 3.13

$$\sigma(E,\vartheta_N) = \tau_N(\vartheta_N) \cdot \frac{1 + \tau_N(\vartheta_N) |\gamma(E)|^2 + (\tau_N(\vartheta_N) - 1) |\gamma(E)|^2}{|1 + (\tau_N - 1)\gamma(E)|^2}$$
(3.15)

Occorre tuttavia specificare che tale equazione è valida solo nel caso di gap isotropo, ossia uguale in tutte le direzioni e indipendente dal vettore d'onda  $\vec{k}$  nello spazio reciproco. Se il gap è anisotropo, ovvero dipende dal vettore d'onda  $\vec{k}$  nello spazio reciproco, l'espressione rimane molto simile, ma occorre distinguere tra il gap "visto" dalle quasiparticelle di tipo elettronico (ELQ) ed il gap "visto" dalle quasiparticelle di tipo holonico (HLQ), le cui direzioni di propagazione sono identificate dall'angolo  $\vartheta$ , per gli elettroni, e dall'angolo  $(\pi - \vartheta)$ , per le buche, dove  $\vartheta$  è l'angolo azimutale al piano  $(k_x, k_y)$ . [77] Supponendo che x sia la normale all'interfaccia della giunzione e che la dipendenza del gap dal vettore  $\vec{k}$ avvenga solo in relazione alle sue componenti  $k_x \in k_y$ , le quasiparticelle di tipo elettronico (ELQ) vedono un gap  $\Delta_+ = \Delta(\vartheta)$  mentre le quasiparticelle di tipo holonico (HLQ) vedono un gap  $\Delta_- = \Delta(\pi - \vartheta)$ . In tal caso l'espressione 3.15 diviene

$$\sigma(E,\vartheta_N) = \tau_N \cdot \frac{1 + \tau_N |\gamma_+(E)|^2 + (\tau_N - 1)|\gamma_+(E)\gamma_-(E)|^2}{|1 + (\tau_N - 1)\gamma_+(E)\gamma_-(E)exp(i\varphi_d)|^2}$$
(3.16)

dove

$$\gamma_{\pm}(E) = \frac{E - \sqrt{E^2 - |\Delta_{\pm}|^2}}{|\Delta_{\pm}|} \tag{3.17}$$

mentre  $\varphi_d = (\varphi_- - \varphi_+)$ , i cui termini  $\varphi_{\pm}$  corrispondono alle fasi dei gap  $\Delta_{\pm}$ , che possono valere 0 o  $\pi$ , a seconda del segno del gap.

Infine, considerando il fatto che gli elettroni incidono sulla superficie da tutte le direzioni, ossia con diversi valori di  $\vartheta_N$ , per ottenere il valore della conduttanza normalizzata relativo a tutti gli elettroni incidenti occorre integrare l'espressione 3.15 su tutti gli angoli di incidenza  $\vartheta_N$  e dividerla per la barriera  $\tau_N$ , anch'essa calcolata per tutte le direzioni di incidenza. Si ottiene quindi la seguente espressione

$$G_{2D}(E) = \frac{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \sigma(E,\vartheta_N) \cos \vartheta_N d\vartheta_N}{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \tau_N(\vartheta_N) \cos \vartheta_N d\vartheta_N}$$
(3.18)

Il valore della conduttanza normalizzata dato dalla 3.18 è riferito al caso in cui T = 0; per ottenere il fit delle curve a temperature diverse secondo il modello BTK 2D, occorre effettuare, come già detto, una convoluzione della 3.18 con la funzione di Fermi.

#### Il parametro di broadening

Il modello BTK fornisce sicuramente una affidabile e corretta interpretazione delle misure sperimentali effettuate sui superconduttori.

Nonostante ciò, se si comparano i risultati ottenuti sperimentalmente relativamente alle curve di conduttanza con le curve ottenute tramite il modello BTK, si nota che, nella maggior parte dei casi, i massimi delle curve di conduttanza ottenute tramite il modello BTK risultano più piccati rispetto al caso reale: ciò significa che i picchi delle curve sperimentali, rispetto al modello BTK, hanno un'ampiezza più piccola e una maggiore estensione in energia.

Ciò è dovuto al fatto che, in realtà, le quasiparticelle hanno un tempo di vita finito, e quindi un'energia non ben definita. Ciò è vero intrinsecamente, ossia anche in un caso ideale, ma vari fattori estrinseci possono ulteriormente ridurre tale tempo di vita: si tratta principalmente di effetti di diffusione anelastica che si verificano in prossimità del contatto (e quindi sulla superficie del campione), i quali possono essere legati a difetti superficiali oppure a degradazione e contaminazione della superficie. [53]

Per tenere conto di questo effetto, si introduce il *parametro di broadening*  $\Gamma$ , che, se introdotto come parte immaginaria dell'energia nell'espressione della densità degli stati delle quasiparticelle, conduce alla correzione delle espressioni della conduttanza e della conduttanza normalizzata, che viene calcolata come segue

$$G_{2D}(E-i\Gamma) = \frac{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \sigma((E-i\Gamma),\vartheta_N) \cos\vartheta_N d\vartheta_N}{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \tau_N(\vartheta_N) \cos\vartheta_N d\vartheta_N}$$
(3.19)

In conclusione, per effettuare il fit delle curve di conduttanza acquisite a diverse temperature si procede nel seguente modo:

1. Si calcola  $G_{2D}(E)$  a T = 0, introducendo il parametro di broadening  $\Gamma$ ; in particolare, tale parametro viene introdotto sostituendo in tutte le formule precedentemente citate il termine  $(E - i\Gamma)$  al posto di E, come nell'espressione 3.19;

2. Sulla conduttanza normalizzata calcolata in questo modo, si effettua una convoluzione con la funzione di Fermi, per ottenere il fit a temperature diverse da T = 0;

3. Si confronta la curva teorica calcolata con quella sperimentale e si variano i parametri fino a quando non si ottiene una approssimazione sufficientemente buona. Nel nostro caso, si è usata una procedura iterativa che minimizza la somma degli scarti quadratici tra curva teorica e dati sperimentali.



Figura 3.12: Esempio di curva di conduttanza calcolata tramite il modello BTK utilizzando il parametro di broadening: la figura mostra un esempio di curva di conduttanza normalizzata secondo il modello BTK 2D al variare del parametro di broadening: si noti l'attenuazione dei picchi associati ai gap all'aumentare del valore di tale parametro. [53]

Nel modello BTK 2D, ai parametri  $\Delta$  e Z si aggiunge quindi il parametro  $\Gamma$ , che completa i parametri utilizzati per effettuare il fit; i tre parametri permettono, complessivamente, di

ottenere il fit delle curve di conduttanza per superconduttori isotropi con gap di simmetria s e anisotropi con gap di energia dipendente dall'angolo  $\vartheta$  a  $T \neq 0$ , ottenendo l'andamento delle curve in temperatura.

#### Soft Point–Contact e spreading resistance

Poiché in questo lavoro di tesi sono state effettuate misure in Soft Point–Contact, risulta necessaria una ulteriore precisazione.

In generale, per essere certi che le misure spettroscopiche siano attendibili, gli elettroni non devono perdere energia mentre attraversano gli elettrodi. Se almeno uno dei due elettrodi è altamente resistivo, gli elettroni, nell'attraversarlo, perderanno energia. In questo caso occorre introdurre un termine ulteriore, detto *spreading resistance*  $R_{SP}$ , da porre in serie con la resistenza del contatto, il quale provoca uno spostamento verticale delle curve di conduttanza e un loro stiramento sulla scala orizzontale, causando una sovrastima del gap, e quindi un'alterazione delle misure.

La tecnica Soft Point–Contact, che si basa, come già descritto, sull'utilizzo di una colla di argento per migliorare la stabilità meccanica del contatto, sembrerebbe comportare, a primo impatto, un aumento notevole della *spreading resistance*, alterando quindi le misure rispetto al caso di Point–Contact normale.

In realtà, la resistenza della goccia di argento è molto più piccola rispetto alla resistenza del contatto; infatti, se la resistenza del contatto varia tra qualche  $\Omega$  e alcune centinaia di  $\Omega$  ( $\approx 300 \Omega$ ), quella della goccia è dell'ordine di al massimo 100 m $\Omega$ , per cui il suo contributo alla *spreading resistance* è assolutamente trascurabile.

Invece, come vedremo, può non essere trascurabile la resistenza del campione quando è nello stato resistivo. In particolare, campioni piatti e molto sottili possono avere resistenza relativamente grande nonostante la resistività sia piccola. Questo effetto, puramente geometrico, fa sì che la resistenza dell'elettrodo superconduttivo, normalmente uguale a zero, possa arrivare ad essere confrontabile con la resistenza del contatto alle temperature prossime a  $T_c$  in cui inizia la transizione resistiva.

## 3.3.3 Il modello BTK multibanda

Il modello BTK 2D appena presentato, nel modo in cui è stato descritto, è relativo a superconduttori con un solo gap, che può essere isotropo (quindi avere simmetria s nello spazio reciproco), oppure anisotropo. Il modello BTK multibanda equivale al modello BTK 2D, ma tiene in considerazione superconduttori con gap multibanda. Si tratta in realtà di un'approssimazione, che consiste nell'ammettere che la conduttanza totale sia la somma pesata delle conduttanze parziali associate ai diversi gap. In generale questo non è vero, ma il calcolo più corretto richiede la conoscenza specifica della forma della superficie di Fermi e del valore del gap per ogni vettore d'onda  $\mathbf{k}$ . In ogni caso, l'approssimazione che useremo si è rivelata ottima in molti casi, a partire dall'MgB<sub>2</sub> per finire con i superconduttori a base di ferro.

In base a tale approximazione si hanno, quindi, due conduttanze indipendenti  $G_1$ , relativa alla banda 1, e  $G_2$ , relativa alla banda 2, calcolate secondo l'equazione 3.18, che

entrano nelle equazioni in modo pesato; il peso è un parametro libero che viene determinato dal fit delle curve sperimentali.

A T = 0, la conduttanza totale normalizzata è quindi data da  $G = \omega_1 G_1 + (1 - \omega_1) G_2$ , dove  $\omega_1$  è il peso della banda 1.

Per valori di  $T \neq 0$ , occorre effettuare la convoluzione della conduttanza totale normalizzata con la funzione di Fermi, come descritto in precedenza. Si ottengono, in questo modo, sette parametri per il fit:  $\Delta_1$ ,  $\Gamma_1$ ,  $Z_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Gamma_2$ ,  $Z_2 \ e \ \omega_1$ .

## 3.3.4 Il modello BTK per simmetria d

Tra le varie possibili forme di gap anisotropo, una particolarmente interessante e frequente in natura (tipica per esempio dei cuprati superconduttori) è la simmetria d. Nel caso di superconduttori a simmetria d vale ancora il modello BTK 2D, ma occorre tenere in considerazione, come è stato già anticipato, che il gap in questo caso è dipendente dall'angolo azimutale  $\vartheta$ , per cui si ha  $\Delta = \Delta(\vartheta)$ .

Ad esempio, il gap di energia di uno stato di simmetria  $d(x^2 - y^2)$  è pari a  $\Delta = \Delta_0 \cos(2\vartheta)$ ; ciò implica che il gap sia nullo per  $\vartheta = \pi/4$ , sia positivo per  $\vartheta < \pi/4$  e negativo per  $\vartheta > \pi/4$ .



Figura 3.13: Rappresentazione delle configurazioni s-wave anisotropa (a sinistra) e d-wave (a destra): in entrambe le configurazioni è necessaria l'introduzione del parametro  $\vartheta$ , che differisce da  $\vartheta_N$  tramite l'angolo di disallineamento  $\alpha$ ; si noti che, mentre il gap s-wave anisotropo per diversi angoli  $\vartheta$  assume diversa ampiezza ma mantiene lo stesso segno, il gap d-wave varia sia in ampiezza sia relativamente al segno al variare dell'angolo  $\vartheta$ . [53]

L'espressione della funzione complessa  $\gamma$  (equazione 3.12) diviene quindi dipendente da  $\vartheta$ , e assume la seguente forma

$$\gamma(E,\vartheta) = \sqrt{\frac{E - \sqrt{E^2 - \Delta(\vartheta)^2}}{E + \sqrt{E^2 - \Delta(\vartheta)^2}}}$$
(3.20)

Volendo ricavare la conduttanza normalizzata, vale ancora l'equazione 3.18, dove però sia  $\tau_N$  sia  $\Delta$  dipendono, in questo caso, da un parametro angolare, facendo attenzione al fatto che  $\vartheta_N$ , da cui dipende  $\tau_N$ , è l'angolo tra la direzione dell'elettrone incidente e la normale alla superficie di interfaccia, mentre  $\vartheta$ , da cui dipende  $\Delta$ , è l'angolo azimutale nel piano  $(k_x, k_y)$ . Poiché l'asse  $k_x$  non coincide necessariamente con la normale all'interfaccia, i due angoli  $\vartheta \in \vartheta_N$  in generale non coincidono. Si ha quindi un angolo di disallineamento, che descrive la differenza tra i due angoli, che viene indicato come  $\alpha$  (Figura 3.13).



Figura 3.14: Esempi di curve di conduttanza normalizzata al variare di Z con  $\alpha = 0$ : a) Andamento della curva di conduttanza normalizzata con  $\alpha = 0$  al variare di Z per simmetria del gap s-wave anisotropo (Figura 3.13a); b) Andamento della curva di conduttanza normalizzata con  $\alpha = 0$  al variare di Z per simmetria del gap d-wave (Figura 3.13b). [53]

Quando  $\alpha = 0$ , la normale all'interfaccia è in direzione dei "lobi" del parametro d'ordine, e le quasiparticelle ELQ di tipo elettrone e HLQ di tipo buca vedono un parametro d'ordine con lo stesso segno, cioè  $\Delta(\vartheta_N) = \Delta(-\vartheta_N)$ , per ogni valore di  $\vartheta_N$ . In questa situazione, le curve di conduttanza variano con Z nel modo riportato in Figura 3.14b.

Quando tuttavia  $\alpha \neq 0$ , quindi si ha disallineamento, si ha un certo intervallo di valori di  $\vartheta_N$  per cui il parametro d'ordine visto dalle ELQ ( $\Delta(\vartheta_N - \alpha)$ ) ha segno opposto rispetto a quello visto dalle HLQ ( $\Delta(-\vartheta_N - \alpha)$ ). Ciò comporta l'insorgenza di fenomeni di interferenza costruttiva tra le ELQ e le HLQ, i quali danno origine a stati legati di energia nulla. Ne consegue la comparsa di un picco a zero bias (detto ZBPC) nella curva della conduttanza normalizzata per ogni  $\alpha \neq 0$  e  $Z \neq 0$ ; tale picco diviene sempre più pronunciato all'aumentare di Z, e man mano che  $\alpha$  si avvicina a  $\pi/4$  (Figura 3.15).

Quando  $\alpha$  raggiunge il valore di  $\pi/4$ , ossia quando la direzione normale è nella direzione dei nodi, per qualunque valore di  $\vartheta_N$  si ha che  $\Delta(\vartheta_N - \alpha) = -\Delta(-\vartheta_N - \alpha)$ ; in questa condizione il picco ZBPC raggiunge la massima altezza.

Inoltre, confrontando la Figura 3.15a con la Figura 3.15b, relative a curve di conduttanza normalizzate con due diversi valori di Z, si può notare che il picco a zero-bias diviene più pronunciato per valori crescenti di Z per curve ottenute considerando lo stesso angolo di disallineamento  $\alpha$ .



Figura 3.15: Esempio di curve di conduttanza normalizzata per il caso di un gap con simmetria d al variare di  $\alpha$  e Z: le curve presentano un picco a zero-bias, che diviene più pronunciato all'aumentare di  $\alpha$  da 0 a  $\pi/4$  e all'aumentare del valore di Z. a) Curve di conduttanza per Z = 0.2; b) Curve di conduttanza per Z = 0.5.

Tali considerazioni saranno utili nella discussione delle curve di conduttanza ottenute su superconduttori a base di Fe appartenenti alla classe 12442 (Capitolo 5).

## Capitolo 4

## L'apparato sperimentale

## 4.1 Il montaggio del campione

Tutte le misure di Point–Contact e Soft Point–Contact effettuate in questo lavoro di tesi sono state compiute su diversi campioni del materiale superconduttivo di interesse (CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato con diverse percentuali di Co e non drogato), costituiti da singoli cristalli aventi la forma di un parallelepipedo di piccolo spessore, di dimensioni laterali dell'ordine di 0.5 x 0.5 mm e di spessore dell'ordine di 10  $\mu$ m. Per realizzare le misure di Point–Contact Spectroscopy su tali campioni è necessario, in primo luogo, che essi vengano montati su un particolare tipo di supporto; in seguito al montaggio si realizza il contatto puntiforme, dopodiché si posiziona il supporto sulla testa del discendente dell'inserto criogenico, un tubo metallico utilizzato per immergere il campione nel dewar per stoccaggio di elio liquido, in modo da raffreddare il campione al di sotto della sua temperatura critica per indurre lo stato superconduttivo. Anche le misure effettuate sui cristalli di RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, che verranno trattate nel Capitolo 5, sono state eseguite allo stesso modo.

### 4.1.1 Il supporto per il cristallo

Il supporto per il cristallo, come mostrato in Figura 4.1, è costituito da una base rettangolare di vetronite (Fiberglass), avente dimensioni molto piccole, caratterizzate da uno spessore di circa 0.5 mm e una superficie avente l'area di circa  $1 cm^2$ , in modo da adattarsi perfettamente alle dimensioni dei cristalli da analizzare.

Il supporto è già pronto per essere utilizzato, e viene preventivamente realizzato nel seguente modo: la superficie anteriore della base in vetronite viene ricoperta da un rivestimento molto sottile in rame, sul quale vengono ricavate le piste conduttive per realizzare i contatti elettrici; il rame ha il solo scopo di fornire le piste conduttive, di conseguenza, dopo che il circuito è stato tracciato, nei punti della superficie dove non sono presenti piste conduttive il rame viene successivamente rimosso, in modo da ottenere, alla fine, il circuito mostrato in Figura 4.1. Il circuito in rame fornisce, quindi, quattro piste conduttive, due delle quali sono posizionate in prossimità del cristallo, mentre le altre due si trovano ad una certa distanza dal cristallo, allineate con le prime. Dopo che queste sono state realizzate, lo strato di rame viene ricoperto di stagno, il quale permette di saldare le quattro estremità della base del supporto con dei sottili fili di rame: due dei quattro fili di rame serviranno





Figura 4.1: Schema del supporto per il cristallo: il *campione* viene posizionato attraverso l'ausilio dei pezzetti di indio al centro del *supporto in vetronite*; sul supporto sono visibili le quattro piste conduttive in rame.

successivamente a fornire corrente al campione, mentre gli altri due a prelevare tensione dal campione, in modo da ottenere le caratteristiche I–V del contatto.

A questo punto, sulle estremità delle due piste conduttive più vicine al cristallo si saldano due pezzetti di indio, aventi il compito di fissare il campione al supporto. Si utilizza l'indio per le sue proprietà di buona conducibilità elettrica ed estrema malleabilità a temperatura ambiente.



Figura 4.2: Foto al microscopio ottico del cristallo di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> montato sul supporto: il cristallo è fissato al supporto tramite le due piazzole di indio, che lo serrano in direzione trasversale; le altre due piazzole di indio servono per realizzare il contatto con il filo d'oro.

Infatti, modellando i due pezzetti di indio tramite l'ausilio di pinzette si ottiene l'alloggiamento per il campione, che viene quindi fissato sul supporto spingendo i blocchetti di indio verso il cristallo, il quale viene chiuso in una morsa, come mostrato in Figura 4.2, che impedisce movimenti di traslazione.

## 4.1.2 La realizzazione del contatto

Una volta montato il campione sul supporto, viene realizzato il contatto. Per fare questo, dapprima vengono saldati due ulteriori pezzetti di indio sulle due piste conduttive più distanti dal campione, in modo che siano allineati con il campione (Figura 4.2, in alto e in basso). Quindi, un filo sottile di oro, di diametro molto piccolo pari a 12.7  $\mu$ m, viene fissato sopra le due piazzole di indio, in modo tale da collegare le due piste conduttive tra loro, attraversando l'area sopra il campione.

Dopo aver disposto il campione e il filo correttamente, si realizza il contatto vero e proprio. Poiché il contatto deve avere dimensioni molto piccole (inferiori a 50  $\mu$ m di diametro) per rimanere nel regime balistico o diffusivo, l'operazione di realizzazione del contatto è molto delicata e deve essere effettuata con estrema precisione. Il contatto può essere realizzato sia senza l'ausilio di sostanze, semplicemente tendendo il filo d'oro che attraversa il campione fin quando non entra in contatto puntiforme con il campione stesso (Point–Contact), oppure tramite l'utilizzo di una goccia di colla conduttiva di argento (Soft Point–Contact); in questo ultimo caso, per creare l'elettrodo è necessario depositare la goccia di colla sia sul filo d'oro sia sul campione, in modo che il diametro della goccia sia < 50  $\mu$ m (Figura 4.3).



Figura 4.3: Foto al microscopio ottico di un contatto realizzato per misure di Soft Point– Contact. In figura è mostrato il particolare del contatto realizzato su un cristallo per misure di Soft Point–Contact: a destra, sono ben visibili il campione saldato ai due pezzetti di indio, il filo d'oro che entra in contatto puntiforme con la superficie del cristallo e la goccia microscopica di colla di Ag utilizzata per realizzare il contatto.

Le misure effettuate in questo lavoro di tesi sono state eseguite principalmente su contatti realizzati tramite colla di argento (Soft Point–Contact), ma alcune misure sono state compiute su contatti senza colla di argento (Point–Contact).

Il contatto realizzato con colla di argento è certamente più sicuro da un punto di vista strutturale, ma ha come sconveniente l'aggiunta di una resistenza ulteriore al contatto oro-campione, piccola ma non trascurabile, e difficilmente controllabile; d'altra parte, il



Figura 4.4: Foto al microscopio ottico di un contatto realizzato su un cristallo di  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  in ab: il cristallo è disposto di taglio rispetto al supporto per iniettare corrente lungo il piano ab.

contatto realizzato senza colla di argento, pur fornendo risultati più attendibili, è meno stabile da un punto di vista meccanico e termico, come trattato precedentemente.

Infine, si è visto che per ottenere i gap energetici di un campione costituito da un singolo cristallo è necessario controllare la direzione di immissione della corrente, che deve essere iniettata alternativamente lungo l'asse c o lungo il piano ab.



Figura 4.5: Foto al microscopio ottico del contatto realizzato su un cristallo di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> in c: in figura è mostrato il particolare del contatto di un cristallo di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, disposto parallelamente al supporto per iniettare corrente lungo l'asse c.

Questo accertamento viene fatto disponendo il cristallo in una direzione precisa rispetto al supporto, quindi ai contatti. In particolare, come trattato in precedenza, se la corrente deve essere iniettata lungo il piano *ab* il cristallo deve essere posizionato di taglio rispetto al supporto (Figura 4.4), mentre se la corrente deve essere iniettata lungo l'asse c, il cristallo deve essere disposto parallelamente rispetto al supporto, come mostrato in Figura 4.5. [18]

## 4.1.3 L'inserto criogenico

Ultimata la realizzazione del contatto, per poter effettuare le misure di Point–Contact occorre che il campione venga raffreddato fino alla temperatura dell'elio liquido (4K); infatti, la temperatura critica del CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> è circa 35K e, a causa della progressiva riduzione dell'ampiezza del gap in funzione della temperatura (che verrà trattata successivamente), per essere certi di misurare il valore "intrinseco" del gap in modo corretto, occorre che le misure vengano effettuate a temperature molto inferiori alla T<sub>c</sub> del superconduttore analizzato. Come si vedrà in seguito, il raffreddamento del campione è stato realizzato tramite la sua immersione in un dewar per stoccaggio di elio liquido di capacità pari a 30L. Di conseguenza, occorre uno strumento che permetta di immergere il campione nel dewar di elio liquido; tale strumento è chiamato discendente, ed è costituito da un tubo di acciaio non magnetico di lunghezza pari a circa un metro e mezzo e di diametro pari a 1 cm, ad una estremità del quale è fissata la testa (cold–head) porta campione, mostrata in Figura 4.6. In particolare, questa ultima parte è stata progettata, in forma e dimensioni, per entrare perfettamente attraverso l'apertura di un dewar per stoccaggio di elio liquido standard.

Il supporto viene quindi incollato alla testa del discendente tramite colla GE Varnish, una colla speciale costituita da resina fenolica, brevettata dalla General Electrics e specifica per applicazioni criogeniche, perché in grado di resistere a bassissime temperature e di assicurare isolamento elettrico garantendo al contempo un buon collegamento termico grazie alla alta conducibilità termica.



Figura 4.6: Testa del discendente criogenico: la testa è realizzata in rame, ed è caratterizzata da una zona leggermente incavata, dove viene alloggiato il supporto per il cristallo; si notano inoltre la contattiera elettrica e i cavetti in rame, necessari per iniettare corrente e prelevare tensione dal campione. Nell'estremità superiore del discendente, non visibile nella foto, è presente il connettore circolare per l'interfacciamento al sistema di acquisizione dei dati.

Per garantire una corretta misurazione ed effettuare l'andamento in temperatura, è necessario conoscere puntualmente a che temperatura si trova il campione. A questo scopo, sull'inserto criogenico vengono posti, in prossimità del campione ma sul lato opposto della testa, una contattiera elettrica e un resistore di ossido di rutenio (SMD) di resistenza

pari a 10 k $\Omega$  a temperatura ambiente; la sua resistenza è fortemente dipendente dalla temperatura, per questo è in grado di fungere da termometro quando connesso con il multimetro Agilent 34410A: tramite un file di calibrazione la resistenza del resistore viene puntualmente misurata e convertita in temperatura, in modo da ottenere la temperatura esatta a cui si trova il campione una volta che questo viene inserito all'interno del bagno di elio liquido.

La testa del discendente è realizzata in rame, in quanto, poiché il rame ha una elevata conducibilità termica permette di uniformare rapidamente la temperatura in prossimità del campione; inoltre, per evitare il contatto diretto tra il cristallo e l'elio liquido, il supporto incollato alla testa del discendente viene ulteriormente protetto mediante un cilindro cavo, filettato e avvitabile sulla testa, realizzato sempre in rame; infatti, poiché durante le misure si va ad iniettare corrente nel filo d'oro, il contatto diretto tra il supporto e l'elio liquido è da evitare in massima misura, per scongiurare la generazione di forti gradienti di temperatura, oltre che una misura errata della temperatura del campione.

All'interno del tubo che costituisce l'inserto criogenico vengono alloggiati i cavetti aventi il compito di portare la corrente al campione e di prelevare la tensione dal campione; tali cavetti sono opportunamente saldati sulla contattiera elettrica, sulla quale vengono saldati anche i cavetti che appartengono al supporto del campione. La saldatura dei cavetti viene effettuata completamente nell'estremità inferiore dell'inserto criogenico. Nell'estremità superiore i cavi si congiungono invece ad un connettore circolare a tenuta stagna, che permette l'interfacciamento del sistema con gli strumenti di misura comandati via software tramite il programma di acquisizione dati. I cavi che connettono il discendente agli strumenti di misura sono coassiali, in modo da minimizzare il rumore esterno.

## 4.2 Il sistema di raffreddamento

Dopo che il campione è stato montato, la testa viene chiusa ermeticamente avvitandovi il cilindro di rame, e il discendente viene quindi inserito nel sistema che contiene elio liquido, in modo da portare la temperatura del campione al di sotto della sua temperatura critica. Questo in generale può essere un criostato OXFORD, a misura controllata da apposito strumento, oppure, come nel caso delle misure effettuate in questa tesi, un dewar di trasporto per stoccaggio di elio liquido.

### 4.2.1 Il dewar per stoccaggio di elio liquido

Nel caso del dewar per stoccaggio di elio liquido, la misura della temperatura viene controllata puntualmente immergendo progressivamente il discendente nei vapori di elio; la procedura deve essere effettuata molto lentamente, in modo da evitare il più possibile l'evaporazione dell'elio ed assicurare che il raffreddamento avvenga in condizioni quasistatiche (ossia in modo che la temperatura del campione sia, in ogni istante, prossima a quella del bagno). Il dewar per stoccaggio di elio liquido si sviluppa in altezza, e il bagno di elio liquido è situato sul fondo del dewar; di conseguenza, si ha un certo gradiente termico lungo z, che verrà successivamente sfruttato per ottenere l'andamento in temperatura delle misure Point–Contact.



Figura 4.7: Foto del dewar di trasporto per stoccaggio di elio liquido. In figura è mostrato il dewar per stoccaggio di elio liquido in cui è stato immerso il discendente: il discendente (in alto) entra perfettamente nell'apertura circolare del dewar; la valvola (2) serve a mantenere la corretta pressione nel dewar (leggermente superiore a quella ambiente, a causa dell'evaporazione dell'elio), monitorata tramite l'apposito manometro (3); la pinza ha il compito di fissare la posizione del discendente lungo l'asse z all'interno del bagno di elio liquido, in modo da controllare la posizione della testa del discendente, quindi la temperatura del campione.

Il dewar per stoccaggio di elio liquido è mostrato in Figura 4.7: esso è realizzato in acciaio INOX resistente alle basse temperature ed è caratterizzato da un guscio esterno e da un contenitore interno isolato dall'esterno tramite una intercapedine in cui è praticato il vuoto. Il discendente viene inserito nell'apertura circolare del dewar, e la posizione verticale della testa del discendente all'interno del dewar viene stabilizzata tramite una pinza, che mantiene fissa la posizione del discendente per evitare la sua discesa accidentale all'interno del dewar; un sistema di valvole, mostrato in Figura 4.7, assicura il corretto funzionamento del dewar: la valvola di sinistra (1) è la valvola di entrata/uscita, che rimane sempre chiusa ed è utilizzata solo in fase di riempimento del dewar; la valvola posta al centro (2) è la valvola di sola uscita, e serve per regolare la pressione interna del dewar sia in fase di utilizzo (valvola aperta) sia dopo che il discendente è stato estratto e il dewar è stato chiuso (valvola chiusa); la pressione interna, leggermente superiore alla pressione ambiente, viene monitorata tramite l'apposito manometro situato sulla destra (3). Sul guscio esterno è situato l'accesso all'intercapedine per fare il vuoto, che rimane sempre chiuso (4).

Per evitare l'evaporazione dell'elio, le fasi di estrazione e immissione del discendente devono essere effettuate il più rapidamente possibile, ma con estrema cautela, poiché qualsiasi urto del discendente o dell'inserto criogenico con l'anello di entrata nel dewar possono causare la perdita definitiva del contatto tra il filo d'oro e il cristallo.

## 4.2.2 Il cryocooler

Nonostante la praticità di utilizzo del dewar per stoccaggio di elio liquido, questo è caratterizzato da alcune limitazioni, la più importante delle quali è senza dubbio la necessità di avere costante quantità di elio liquido a disposizione da utilizzare per il raffreddamento dei superconduttori, in modo da effettuare le misure in modo continuativo. Tuttavia, come si può immaginare, questo importante elemento conservato sotto forma di liquido all'interno del dewar non ha vita infinita, ma tende ad evaporare durante ciascuna misurazione, sia in seguito all'apertura e chiusura ciclica del sistema durante l'inserimento e l'estrazione del discendente, sia a causa del gradiente di temperatura che si instaura tra il tubo del discendente (che viene inserito dall'esterno quando ancora si trova a temperatura ambiente) e l'interno del dewar (che si trova invece a temperatura criogenica), sia a causa dell'isolamento dell'intercapedine, che non è perfetto.



Figura 4.8: Rappresentazione schematica del Cryocooler Pulse–Tube: a) Schema del cryocooler Pulse–Tube; b) Schema del ciclo a cui è sottoposto il fluido criogenico all'interno del cryocooler.

Di conseguenza, le misure possono essere effettuate solo in un lasso determinato di tempo, ossia fino all'evaporazione completa dell'elio all'interno del dewar, dopodiché per poter continuare lo studio sperimentale è necessario procurarsi ulteriore elio. Considerando questa necessità, e l'esigenza, non meno importante, di acquistare l'elio liquido da distributori esterni, con tutti i fattori logistici da prendere in considerazione, risulta chiaro che avere un sistema di raffreddamento alternativo, da utilizzare nei tempi di attesa o mentre il dewar per stoccaggio di elio liquido è già in uso per altre misure, rappresenta una valida soluzione al problema.

A tale scopo il laboratorio La.T.E.S.T offre la possibilità di utilizzare il cryocooler "Pulse–Tube" (Pulse–Tube cryocooler), un sistema di refrigerazione in grado di raggiungere temperature criogeniche mediante l'utilizzo di un fluido criogenico, tipicamente elio gassoso, che per raggiungere la sua temperatura di ebollizione viene sottoposto ad una serie di cicli di compressione ed espansione (Figura 4.8). Il cryocooler è stato utilizzato per realizzare misure di resistenza e di temperatura critica.

Il cryocooler Pulse-Type è un sistema di refrigerazione che sfrutta varie trasformazioni reversibili termodinamiche per ottenere la temperatura criogenica desiderata, in una serie di cicli. Come mostrato in Figura 4.8b, nel primo ciclo, un fluido criogenico gassoso, normalmente elio, viene inserito in modalità statica, a temperatura ambiente e ad una pressione tra 10 e 30 bar, all'interno delle due camere del cryocooler, cioè la camera di compressione (a sinistra della Figura 4.8b) e la camera di "pulsetube" (a destra della figura). Mediante l'azione di un pistone (che si muove da sinistra verso destra), il gas nella camera di compressione viene compresso, causando il simultaneo aumento della sua temperatura (trasformazione adiabatica). Il gas, compresso e scaldato, passa quindi attraverso uno scambiatore di calore  $(X_1)$ , grazie al quale, in seguito allo scambio di calore, si raffredda. A questo punto, il gas compresso entra in una zona del cryocooler detta "rigeneratore", all'interno della quale esso entra in contatto con un materiale poroso costituito da granulato, in grado di trattenere il calore del gas compresso (e di rilasciarlo nel ciclo opposto), ossia di agire nei confronti dell'elio gassoso come uno scambiatore di calore, a cui il gas è in grado di cedere calore; successivamente il gas passa attraverso un secondo scambiatore di calore  $(X_2)$ , a cui cede il calore residuo per tornare alla temperatura iniziale. Il gas a temperatura ambiente e compresso può entrare, infine, nella camera "pulsetube". All'interno di questa camera c'è elio gassoso a temperatura ambiente e alla pressione iniziale; quando la massa di gas compresso entra all'interno del "pulsetube" comprime il gas già presente nella camera provocando un aumento della sua pressione e della sua temperatura. In questo modo, si genera una zona detta "hot-head", associata alla massa di gas del "pulse-tube" che viene compressa e scaldata, e una zona detta "cold-head" associata alla massa del gas compresso che contemporaneamente si raffredda. La "hot-head", si sposta da sinistra verso destra, spinta dal gas compresso, ed è costretta ad attraversare un terzo scambiatore di calore  $(X_3)$ , una valvola di restrizione (chiamata "orifizio") e un sistema tubolare che impedisce il moto inverso, prima di raggiungere un contenitore volumetrico ed arrestare il suo moto. Mentre la "hot-head" procede verso il contenitore finale, il pistone si muove da destra verso sinistra, in modo da indurre l'espansione del gas (in particolare della "cold-head") all'interno del "pulsetube". Poiché a questo punto il gas si trova a temperatura ambiente, la sua espansione causa la diminuzione della sua temperatura al di sotto della temperatura ambiente. La "cold-head" in espansione si sposta dal "pulsetube" verso il rigeneratore (dove riassorbe il calore che aveva rilasciato preventivamente), per poi tornare nella camera di compressione. In questo modo, il secondo ciclo parte con un gas che si trova a temperatura inferiore rispetto alla temperatura iniziale. Ripetendo il ciclo numerose volte, si ottiene il fluido alla temperatura criogenica desiderata.

## 4.3 Il programma di acquisizione dati

Una volta che il campione è stato fissato al supporto, il supporto è stato disposto sulla testa del discendente e protetto tramite l'opportuno cilindro cavo, il discendente è stato inserito all'interno del dewar per stoccaggio di elio liquido e fatto scendere al suo interno progressivamente e lentamente fino a penetrare nel bagno di elio liquido, portando la temperatura del campione a quella dell'elio liquido, ossia 4.2 K, è possibile effettuare le misure di Point–Contact, in modo da acquisire le caratteristiche I–V relative ad ogni specifico contatto a diverse temperature e le relative curve di conduttanza differenziale.

Gli strumenti di misura utilizzati sono i seguenti:

1. Generatore di corrente Keithley 220: tale generatore è in grado di fornire correnti molto piccole in un ampio intervallo (quelle misurate variano tra 2 nA, fondo scala minimo, e 100 mA, fondo scala massimo), viene comandato dall'apposito pannello di controllo e può essere integrato a tutti i sistemi di misura che supportino l'interfaccia IEEE–488. La resistenza di uscita dello strumento è superiore a  $10^4 \Omega$ ;

2. Multimetro Agilent 34410A: questo tipo di multimetro consente di effettuare misure di tensione in continua da 100 nV a 1000 V, di corrente in continua da 10 nA a 3 A, di tensione e corrente alternata e di resistenze comprese tra 100  $\mu\Omega$  e 100 M $\Omega$ ;

3. Multimetro HP-3457A: dotato dell'interfaccia HP-IB, è uno strumento digitale che permette di misurare tensioni e correnti in continua, e di effettuare misure di resistenza. Ha una sensibilità in tensione continua di 10 nV.



Figura 4.9: Schema del banco di misura: il generatore di corrente K220 immette corrente tra i contatti 3 e 4, mentre il multimetro HP-3457A misura la tensione ai capi dei contatti 1 e 2; il multimetro Agilent 34410A misura la resistenza del resistore in ossido di rutenio del termometro SMD convertendola in temperatura.

I tre strumenti operano in contemporanea: mentre il generatore di corrente K220 immette corrente tra i contatti 3 e 4 posti sul supporto del campione, il multimetro HP-3457A, posto in configurazione voltmetro per la misurazione della tensione, misura la tensione ai capi dei contatti 1 e 2 (Figura 4.9). Nel campione viene iniettata corrente seguendo una serie di step fissati precedentemente tramite l'apposito pannello di controllo; il multimetro registra le tensioni uscenti dai contatti, in modo tale da poter costruire le caratteristiche I–V del contatto. La temperatura viene di volta in volta rilevata e registrata dal termometro SMD posto vicino al campione nell'inserto criogenico tramite il multimetro Agilent 34410A mediante l'apposito file di calibrazione.

Le misure vengono eseguite dapprima a temperatura pari a 4.2 K, quando la testa del discendente è completamente immersa nell'elio liquido. Si ottengono quindi le caratteristiche I–V e le curve di conduttanza a bassa temperatura; se analizzando le varie curve si nota la presenza di gap, e, quindi, di elementi di interesse spettroscopico contenuti all'interno delle curve, si procede con la realizzazione delle misure a temperature crescenti, mediante la progressiva risalita del discendente all'interno del dewar, controllata in modo da ottenere un aumento della temperatura del campione scandito da step di 2–4K, fino a raggiungere la temperatura critica del superconduttore. In questo modo si ottiene l'andamento in temperatura delle curve di conduttanza, e, quindi, un'osservazione completa del fenomeno superconduttivo.

Ultimato l'andamento in temperatura, si riporta il campione alla temperatura dell'elio liquido in modo da ottenere nuovamente le caratteristiche I–V e le curve di conduttanza a bassa temperatura, per assicurarsi del fatto che la tipologia di contatto non sia stata modificata dalle immissioni di corrente o da altri fattori esterni durante le misure e che tutte le curve di conduttanza ottenute siano relative allo stesso contatto che si è stabilito inizialmente (in particolare, avente la stessa resistenza).

Tre programmi, elaborati con il programma LabVIEW all'interno del gruppo TEST-SQUAD e che prendono il nome di *Virtual Instrument* (VI), hanno il compito di leggere la temperatura, controllare la giunzione, misurare le curve I–V del contatto e calcolarne la sua derivata.

#### Lettura della temperatura

La lettura della temperatura viene effettuata da un programma (SMDAgilent.VI) in grado di rilevare e registrare i valori di temperatura ottenuti mediante misure della resistenza del termometro SMD di ossido di rutenio da parte del multimetro Agilent 34410A. Le misure di resistenza vengono convertite in temperatura, e i valori della temperatura vengono quindi rappresentati simultaneamente in un grafico sul display digitale.

#### Controllo delle caratteristiche di contatto

In determinate situazioni, per esempio quando la caratteristica I–V del contatto non risulta interessante da un punto di vista spettroscopico, non si notano gap o le curve di conduttanza sono troppo basse per ottenere risultati attendibili, è opportuno procedere con la modifica delle caratteristiche del contatto, in particolare della sua resistenza. Tali modifiche vengono effettuate tramite un programma (Break Junction.VI), caratterizzato da un'area di controllo, un'area di presentazione e un'area grafica.

Nell'area di controllo si concentrano le funzioni di impostazione dei parametri di alimentazione e selezione della visualizzazione, come mostrato in Figura 4.10 (a sinistra). In particolare, si impongono dapprima due valori di corrente simmetrici di default  $I_{min}$  e  $I_{max}$ , tra i quali si vuole eseguire la scansione in corrente. Quindi, si stabilisce il numero dei punti



Figura 4.10: Pannello di controllo della giunzione: a sinistra, le aree di controllo e di presentazione, dove si impostano i valori di  $I_{min}$  e  $I_{max}$ , si stabilisce il numero di punti in cui eseguire la scansione, si leggono i valori della tensione, della corrente, della  $R_{step}$  e della  $R_{bias}$ ; a destra, i grafici relativi alla caratteristica V–I, in alto, e alla versione approssimativa della curva di conduttanza del contatto, in basso.

in tale intervallo ("number of points"), che corrisponde al numero di step (tipicamente 11 o 21): maggiore è questo numero, maggiore è il numero dei dati registrati, più precisa è la curva ottenuta. Il parametro NPLC (Number of Power Line Cycles) può variare tra 0.01 e 10 e determina la velocità con cui si vuole che le misure vengano effettuate, risultando in una perdita in accuratezza; ad esempio, per NPLC = 0.01 si ha la massima velocità di acquisizione ed elaborazione dei dati ma anche il massimo rumore delle curve ottenute, mentre per valori maggiori di NPLC l'acquisizione diviene più lenta, ma il rumore è ridotto.

Sul primo grafico del pannello di controllo (in Figura 4.10, in alto a destra) viene mostrata la caratteristica V–I, mentre nel grafico sottostante si ha la rappresentazione della curva  $\Delta I/\Delta V$ , che corrisponde ad una versione approssimativa della curva di conduttanza associata al superconduttore. Tenendo sotto controllo i due grafici, si è in grado di monitorare la qualità e la stabilità del contatto.

La corrente erogata ai capi dei cavi di alimentazione viene inoltre monitorata da un sistema di protezione associato al generatore di corrente; qualora la corrente superi il valore massimo sostenibile associato a 50 V di tensione (Figura 4.10, V-Limit), ciò viene immediatamente comunicato dal sistema: in questo caso occorre interrompere immediatamente le misure, in modo da non danneggiare in modo definitivo il contatto.

Nell'area di presentazione (Figura 4.10, in alto a sinistra), infine, è presente un display numerico in cui sono indicati i valori della tensione, della corrente, della resistenza incrementale ( $R_{step}$ ) e della resistenza di bias ( $R_{bias}$ ). Per ogni step di corrente, la resistenza incrementale è definita come

$$R_{step} = \frac{V_i - V_{i-1}}{I_i - I_{i-1}} \tag{4.1}$$

mentre la resistenza di bias è pari a

$$R_{bias} = \frac{V_i}{I_i} \tag{4.2}$$

dove  $I_i \in V_i$  corrispondono rispettivamente alla corrente immessa nel contatto e alla tensione prelevata dal contatto allo step i-esimo, mentre  $I_{i-1} \in V_{i-1}$  sono le stesse grandezze determinate per lo step precedente.

#### Misura delle curve di Andreev reflection

Tutte le misure delle curve di Andreev reflection vengono registrate con un apposito programma in LabView (STS.VI), caratterizzato da un'area di controllo e un'area di presentazione.

Nell'area di controllo (Figura 4.11, a destra), in particolare, è possibile controllare tutti i parametri relativi all'esecuzione delle prove di misura: viene infatti richiesto l'inserimento dei valori  $I_{min}$  e  $I_{max}$  tra i quali scansionare la corrente e il numero di punti sui quali far avvenire la scansione (Point Number), tipicamente pari a 201. I valori tra i quali scansionare la corrente vengono impostati automaticamente attraverso un trasferimento dal pannello di controllo della giunzione, anche se possono essere comunque modificati successivamente. In questa area vengono inoltre riportati i valori di tensione, di corrente e di resistenza incrementale  $R_{step}$  associati alla misura.

Nel pannello di controllo si ottengono inoltre le curve caratteristiche I–V del superconduttore, realizzate alimentando la giunzione in corrente e misurando la tensione ai suoi capi (anche se è possibile pilotare il sistema in tensione, mediante un apposito comando del pannello di controllo).

Successivamente, tramite l'applicazione di un algoritmo di derivazione numerica alla caratteristica I–V acquisita, si ottengono i valori di conduttanza differenziale dI/dV.

Ad ogni misura effettuata, il pannello procede nel salvataggio dei dati, che avviene automaticamente una volta impostato il path di allocazione dei file e il prefisso di ciascun file. Ad ogni salvataggio il sistema associa un suffisso numerico progressivo, e procede nella creazione di tre differenti file, con tre diverse estensioni: di questi, il file .dat contiene tutti i valori di corrente e di tensione registrati, il file .der registra i valori della conduttanza differenziale ricavati automaticamente tramite l'algoritmo numerico, e il file .par riporta i parametri relativi ad ogni specifica misura compiuta. Alcuni dei parametri riportati nel file .par sono, ad esempio, il numero di punti acquisiti, i valori di  $I_{min}$  e  $I_{max}$  relativi alla corrente immessa nella giunzione, lo step di incremento della corrente, i valori di  $V_{min}$  e  $V_{max}$  relativi alla tensione prelevata dal contatto e la temperatura del campione associata ad ogni misurazione, espressa in K.

I dati conservati nei file di salvataggio vengono quindi rappresentati nell'area di presentazione del pannello, che è composta da una parte digitale e una parte grafica.

La parte grafica, in particolare, è costituita da quattro display, in cui vengono rappresentate le caratteristiche I–V acquisite secondo i parametri impostati per la misura. La scelta di  $I_{min}$  e  $I_{max}$ , in questo caso, risulta essenziale per modificare la scala dei grafici utilizzati per la rappresentazione delle curve (Figura 4.11).



Figura 4.11: Pannello di controllo per l'acquisizione di dati relativi all'Andreev reflection: a destra, la parte digitale del pannello, dove si leggono i valori di corrente, tensione,  $R_{step}$ ,  $I_{min}$ ,  $I_{max}$  e temperatura, ricavati dal pannello di controllo della giunzione; a sinistra, quattro grafici mostrano le caratteristiche I–V relative al contatto, e, al termine di ogni rampa di corrente, le curve di conduttanza ricavate tramite derivazione numerica: tramite i comandi Save, Lock e Break è possibile gestire l'acquisizione delle curve, mentre T e DeltaT indicano rispettivamente la temperatura a cui la curva e stata acquisita e l'errore nella sua acquisizione.

Tramite i comandi Lock, Save e Break, posti al di sopra di ciascun grafico, è possibile controllare quali delle curve ottenute acquisire in modo permanente.

Infatti, tramite il comando Lock si blocca temporaneamente una curva interessante ottenuta e le nuove acquisizioni vengono mostrate solo nei restanti tre pannelli. Questo risulta utile quando si è indecisi se salvare in modo definitivo la curva ottenuta o attendere il completamento dell'acquisizione successiva, ad esempio nel caso di individuazione di un rumore eccessivo nella curva considerata, oppure di un errore troppo elevato nella misurazione della temperatura. Tramite il comando Save si salvano i valori ottenuti e la relativa curva. Infine, mediante il comando Break è possibile interrompere un'acquisizione per cominciarne immediatamente una nuova, nel caso in cui quella precedente sia caratterizzata da anomalie, principalmente dovute alla stabilizzazione della temperatura, oppure del contatto.

Un altro elemento importante dell'area grafica è, infatti, il  $\Delta T$ , ossia l'errore sulla misurazione della temperatura durante l'acquisizione. Questo elemento è fondamentale ai fini dell'acquisizione, in quanto tutte le misure devono essere acquisite con una variazione di temperatura possibilmente nulla, per evitare l'acquisizione di curve poco attendibili. Tutte le curve effettuate in questo lavoro di tesi sono state acquisite con un  $\Delta T < 0.01$ . Accanto al  $\Delta T$  è sempre indicata la temperatura alla quale si sta eseguendo la prova, e il  $\Delta T$  individua sostanzialmente l'errore nella misurazione di tale temperatura.

Infine, il comando STOP (ALL) permette di interrompere istantaneamente e in modo definitivo tutte le misure. Questo comando viene utilizzato sia al termine del completamento della misurazione relativa ad un contatto, sia durante l'acquisizione delle curve quando l'iniezione della corrente nel contatto sta evidentemente causando il danneggiamento dello stesso, verificabile tramite le caratteristiche I–V. Se, infatti, il contatto viene involontariamente danneggiato durante la misurazione, cosa che può avvenire, ad esempio, quando l'iniezione della corrente nel contatto è troppo elevata, occorre interrompere la misurazione, riportare l'inserto criogenico a temperatura ambiente, estrarlo dal dewar per stoccaggio di elio liquido e procedere nella creazione di un nuovo contatto. Si noti che il danneggiamento del contatto non avviene solamente per un errore di iniezione della corrente, ma può avvenire anche tramite scariche di corrente esterne, ad esempio attraverso il contatto diretto tra il corpo umano con il dewar, durante il quale il corpo scarica corrente sul dewar. Talvolta, anche il semplice avvicinarsi al dewar in modo troppo repentino può far saltare il contatto, ossia modificarlo, rendendo inutili le caratteristiche I–V registrate fino a quel momento, o interromperlo definitivamente, ragione per cui occorre muoversi con la massima cautela attorno al dewar, evitando urti, movimenti bruschi ed indossando un bracciale antistatico.

## 4.4 Elaborazione dei dati

Ottenuti i valori della conduttanza differenziale tramite le misure Point–Contact, occorre, infine, analizzare i dati, mediante il confronto delle curve di conduttanza ottenute sperimentalmente con quelle teoriche relative al modello BTK 2D, tramite il fit delle curve, per dedurne il comportamento da un punto di vista spettroscopico; si individuano in questo modo il numero e la struttura dei gap energetici e se ne determinano i valori.

### 4.4.1 La normalizzazione delle curve

Prima di poter effettuare la procedura di fit, risulta necessaria la *normalizzazione* delle curve sperimentali ottenute per ciascun valore di temperatura. Per normalizzare le curve occorre dividere ciascuna curva di conduttanza ottenuta a una data temperatura T per le curve di conduttanza ottenute alla stessa temperatura ma quando il campione del materiale superconduttore si trova allo stato normale. Formalmente, lo stato normale si ottiene

applicando un campo magnetico superiore ad  $H_{c2}$  al campione che si trovi al di sotto della sua temperatura critica. Tuttavia, poiché nei superconduttori a base Fe il campo critico a bassa temperatura risulta irraggiungibile sperimentalmente, per eseguire la normalizzazione si effettua un procedimento approssimativo alternativo, che consiste nel dividere ciascuna curva ottenuta a partire dalla prima curva ottenuta quando il superconduttore si trova a 4.2K, quindi sicuramente nello stato superconduttivo, per la curva misurata a  $T_c$ , ossia quando il superconduttore si trova a tutti gli effetti nello stato normale. Questa soluzione è concettualmente corretta, ma non è precisa quando si ha a che fare con materiali caratterizzati da una variazione della conduttanza con la temperatura nello stato normale; nel caso dei superconduttori a base Fe si ha effettivamente una conduttanza normale dipendente dalla temperatura, e, di conseguenza, la procedura descritta risulta solo un'approssimazione.

Generalmente, la normalizzazione viene effettuata scegliendo come curva da normalizzare una delle curve ottenute nello stato superconduttivo a T = 4.2K (la prima, oppure quella che risulta più interessante da un punto di vista spettroscopico), che viene divisa per la prima curva, misurata per lo stesso contatto, ottenuta a  $T_c$ . La scelta viene fatta in base all'andamento delle curve di conduttanza: la prima curva misurata ad una temperatura intorno a  $T_c$  che mostri un andamento quasi costante della dI/dV in funzione della tensione per valori bassi di energia è la curva da utilizzare per normalizzare la curva superconduttiva, perché sicuramente il materiale si trovava, quando è stata fatta la misurazione, nello stato normale.



Figura 4.12: Esempio di rimozione della spreading resistance nelle curve di conduttanza: la curva in verde rappresenta la curva di conduttanza nello stato superconduttivo, la curva rossa coincide con la curva di conduttanza nello stato normale ottenuta in seguito alla rimozione della spreading resistance, la curva blu è la curva di conduttanza nello stato normale sperimentale: a) Shift nullo della curva normale che si sovrappone a quella corretta ottenuto imponendo una spreading resistance R = 0; b) Shift verso l'alto della curva di conduttanza normale ottenuto imponendo una spreading resistance R = 1.0; c) Shift verso l'alto della curva di conduttanza normale ottenuto imponendo una spreading resistance R = 1.3. Si noti come nei casi b e c ci sia anche un restringimento sulla scala orizzontale delle curve di conduttanza.

Prima di procedere con la normalizzazione, tuttavia, occorre considerare che talvolta le curve ottenute ad alta temperatura, quindi nello stato normale, sono caratterizzate da "code", per valori alti di energia, che non combaciano esattamente con quelle delle curve ottenute nello stato superconduttivo. In particolare, si verifica spesso uno spostamento verso il basso delle curve di conduttanza relative allo stato normale rispetto a quelle relative allo stato superconduttivo e uno stiramento sulla scala delle energie. Ciò significa che lo stesso contatto, che dovrebbe assumere gli stessi valori di conduttanza ai margini delle curve, assume invece valori più alti nello stato superconduttivo e valori più bassi nello stato normale: ciò coincide, apparentemente, con una maggiore resistenza del contatto nello stato normale.

Questo apparente aumento della resistenza del contatto è dovuto al fenomeno della spreading resistance, di cui si è precedentemente discusso nel Capitolo 3. Quando il campione si trova alla temperatura critica e passa allo stato normale, la corrente che attraversa il contatto, che fino a quel momento aveva incontrato solamente la resistenza del contatto, incontra una nuova resistenza, ossia la resistenza del campione, che nello stato normale generalmente (per campioni metallici) aumenta con la temperatura, a causa dell'aumento della sua resistività in funzione della temperatura. In questo modo, si ha un apparente aumento della resistenza del contatto: nella realtà la corrente sta attraversando una serie di resistenze: la resistenza del filo d'oro, la resistenza della colla di Ag, la resistenza del contatto e la resistenza del campione. Mentre la resistenza del filo d'oro e della colla di Ag sono sempre trascurabili, la resistenza del campione cambia all'aumentare della temperatura, man mano che ci si avvicina al suo stato normale. In corrispondenza dello stato normale, la resistenza totale del contatto coincide con la somma della resistenza del campione e quella del contatto. Poiché l'aumento della resistenza coincide con la diminuzione della conduttanza, lo spostamento verticale delle curve di conduttanza relative allo stato normale è tipicamente verso il basso, ossia verso valori più bassi di conduttanza, quindi valori più alti di resistenza. Inoltre, poiché a parità di corrente iniettata la resistenza è aumentata, la tensione registrata sarà maggiore (V = IR). Di conseguenza, oltre a subire uno spostamento verso il basso, le curve relative allo stato normale risulteranno anche allargate, con valori di conduttanza corrispondenti a valori di tensione più elevati.

In questo caso, prima di effettuare la normalizzazione, occorre restringere e traslare verticalmente la curva di conduttanza relativa allo stato normale, finché le sue code non combaciano, in corrispondenza di valori elevati di tensione, con quelle della curva ottenuta nello stato superconduttivo. In questo modo si effettua la rimozione della *spreading resistance*.

La normalizzazione e la rimozione della *spreading resistance* sono state effettuate, per le curve relative a questo lavoro di tesi, con il codice "condcorrection", sviluppato su MA-TLAB all'interno del gruppo TEST-SQUAD: il codice utilizza i dati che provengono dai file .dat e .der salvati dal pannello di controllo del programma di acquisizione dati. In particolare, si sceglie un valore iniziale approssimativo della *spreading resistance* e si procede manualmente per iterazione fino a raggiungere il valore ottimale in corrispondenza del quale si ottiene la sovrapposizione perfetta delle code delle due curve per valori elevati di tensione.

In Figura 4.12 è mostrato un esempio dell'effetto della *spreading resistance* relativa ad un contatto realizzato su un campione di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> sulle curve di conduttanza e del suo processo di rimozione tramite il codice "condcorrection". Si noti che la soluzione migliore è raffigurata in Figura 4.12b, in quanto la sovrapposizione tra le code delle curve deve avvenire, idealmente, in corrispondenza di valori di tensione molto elevati. Lo stesso codice permette di eseguire, subito dopo la rimozione della *spreading resistan*ce, la normalizzazione delle curve.

## 4.4.2 La procedura di fitting

Una volta effettuata la normalizzazione delle curve di conduttanza dello stato normale rispetto allo stato superconduttivo, si procede al fitting delle curve. Poiché il composto  $CaKFe_4As_4$  mostra, tipicamente, due gap con simmetria s, il fitting è stato eseguito con un codice sviluppato in MATLAB, sempre all'interno del gruppo TEST-SQUAD, sulla base del modello BTK 2D esteso alla superconduttività multibanda per superconduttori isotropi caratterizzati da due bande, proposto da Y. Tanaka e S. Kashiwaya, trattato ampiamente nel Capitolo 3.

Tale codice riprende la curva normalizzata tramite il codice "condcorrection", per ottenere il fit della curva di conduttanza sperimentale secondo il modello teorico BTK 2D.

Il fit della curva non è totalmente automatico, ma viene effettuato monitorando diversi parametri, che coincidono, in parte, con i parametri del modello teorico. Tramite processi di analisi di tali parametri ed iterazione sui loro valori, è possibile ottenere il fit ottimale della curva.

In generale, per un fit effettuato su un sistema a due bande, dal fit della curva si vogliono ottenere i valori dei gap energetici relativi alle due bande. Infatti, due parametri, D1 e D2, sono proprio i valori relativi ai gap  $\Delta_1 e \Delta_2$ ; per ottimizzare il processo di fitting, vengono imposti un limite superiore e un limite inferiore relativi ai valori del  $\Delta_1 e del \Delta_2$ , sulla base dei valori ottenuti da altre prove sperimentali effettuate su campioni dello stesso materiale.

Posto che le curve di conduttanza ottenute tramite Point-Contact sono relative a superconduttori a due bande, il parametro WP permette di pesare in modo diverso le due bande; se il sistema è monobanda, tale parametro avrà un valore pari a 1, mentre se il sistema è a due bande esso è sempre inferiore ad 1 (si noti che il parametro WP coincide con il parametro  $\omega_1$  del modello BTK 2D riportato nella sottosessione 3.3.3 del Capitolo 3, ossia il peso della banda 1 in un sistema a due bande). Anche relativamente a questo parametro si pongono un limite inferiore e un limite superiore; è poi il codice stesso a dare un peso diverso alle due bande all'interno di tale intervallo. Poiché, tuttavia, in un sistema a due bande un gap può essere molto più piccolo dell'altro, può accadere che quello più piccolo sia difficilmente misurabile. Se durante il fit delle curve si osservano valori molto più bassi dei valori previsti per il gap più piccolo è opportuno effettuare il fit in monobanda, ossia come se il superconduttore avesse una sola banda (WP = 1), quindi un solo gap, perché, in questo caso, i valori del gap più piccolo non sono comunque determinabili.

Due ulteriori parametri fondamentali per il fitting delle curve di conduttanza sono GP e ZP.

In particolare, il parametro GP coincide con il parametro di broadening  $\Gamma$ , descritto nel paragrafo relativo al modello BTK 2D nel Capitolo 3, il quale introduce una correzione alla curva di conduttanza normalizzata attenuando i picchi associati ai gap, che, come si è detto, risultano tipicamente più piccati nelle curve ottenute tramite il modello BTK rispetto a quelle sperimentali. Questo parametro viene variato in base al confronto tra le curve di fit ottenute e le curve sperimentali, è sempre maggiore di zero e viene fatto variare all'interno di un range di valori compresi tipicamente tra 0.01 e  $\Delta/2$ . Ciascuna banda ha il suo relativo parametro GP (GP<sub>1</sub> e GP<sub>2</sub>). Nella pratica, se la curva di fit ottenuta tramite il modello BTK presenta dei picchi associati ai gap aventi ampiezza troppo elevata, il parametro GP viene automaticamente corretto con valori più elevati, in modo che i picchi si attenuino e le curve sperimentali coincidano maggiormente con le curve di fit in corrispondenza dei picchi relativi ai gap.

Il parametro ZP, invece, coincide con il parametro adimensionale che nel modello BTK descrive l'entità dell'ostacolo posto dalla barriera (equazione 3.10) che entra nelle equazioni attraverso  $\tau_N$ , la trasparenza della barriera, espressa dall'equazione 3.14. Nelle curve sperimentali, maggiore è il valore di Z, minore è il valore della trasparenza della barriera; tipicamente, a Z > 0 compaiono due picchi, la cui ampiezza cresce al crescere di Z, mentre nella zona centrale, ovvero a zero-bias (V = 0) e nel suo intorno, la conduttanza normalizzata diminuisce all'aumentare del valore di questo parametro. Ciò coincide con una diminuzione della trasparenza della barriera, che, nella realtà, si riflette sulla probabilità di accadimento del fenomeno dell'Andreev reflection e di riflessione speculare normale degli elettroni. Se il valore del parametro Z viene aumentato all'interno del codice, nelle curve di fit si avrà, esattamente come nelle curve sperimentali, la comparsa di due picchi e l'aumento della loro ampiezza al crescere dei valori assunti dal parametro. Il parametro Z viene fatto variare in base all'andamento delle curve di conduttanza, in modo da far coincidere il più possibile le curve sperimentali con quelle del fit: se la curva sperimentale presenta chiaramente due picchi per bassi valori di tensione il parametro Z viene corretto automaticamente in modo che Z > 0, e il suo valore sarà tanto più grande quanto più grande sarà l'ampiezza dei picchi nella curva sperimentale; chiaramente ciò coincide anche con la diminuzione dei valori della conduttanza allo zero-bias. Il parametro Z assume tipicamente valori molto piccoli e sempre minori di 1. Anche in questo caso, ciascuna banda ha il suo relativo valore di ZP  $(ZP_1 \in ZP_2)$ .

Dopo aver scelto il numero di step di energia per effettuare il fit (parametro np = number of points), che definisce la precisione della curva, occorre decidere il range di valori di tensione all'interno del quale eseguire la procedura di fitting. Infatti, nonostante un fit ideale prevederebbe l'estensione del fit a tutta la curva di conduttanza, quindi a tutti i valori di tensione prelevati dal contatto durante le misure Point–Contact, spesso questo non è possibile, a causa di diversi fenomeni che possono rendere le "code" della curva, ossia i valori di conduttanza relativi ad elevati valori di tensione, particolarmente anomale. Quando ciò avviene, prendere in considerazione tutti i valori della tensione non solo rende difficoltoso il fit della curva, ma è errato da un punto di vista teorico, perché il modello BTK non tiene conto di tutti i possibili fenomeni fisici che avvengono realmente durante le misure. Ovviamente, occorre fare attenzione a non ridurre troppo il range dei valori di tensione, per evitare di escludere dai risultati la zona della curva di conduttanza in cui sono presenti i gap energetici.

Una volta definiti tutti i parametri, il codice procede con il fit delle curve, il primo step del quale è la simmetrizzazione delle curve; spesso, infatti, le curve di conduttanza ottenute non sono simmetriche. La simmetrizzazione viene effettuata automaticamente dal codice, ma quando la curva è particolarmente asimmetrica è necessario eseguire il fit separatamente dal lato destro e quello sinistro della curva.

Tramite la procedura di fitting è possibile ottenere, attraverso la variazione dei parametri, diversi risultati di fit delle curve sperimentali relative alla conduttanza, talvolta diversi tra loro, ciascuno caratterizzato dal suo errore; per questo motivo, una volta effettuati numerosi fit delle curve procedendo in modo iterativo sulla variazione dei parametri e dei loro limiti superiore e inferiore, è opportuno individuare il best–fit, che viene determinato andando a minimizzare la somma dei quadrati residui (SSR) associata a ciascun fit.

## Capitolo 5

# I risultati sperimentali

## 5.1 Point–Contact in $CaKFe_4As_4$

Il Ca<br/>KFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, appartenente alla famiglia 1144, è un superconduttore che presenta lo stato superconduttivo quando si trova nelle condizioni di composto puro stechiometrico, con una  $T_c$  di circa 35K.

Ciò è dovuto all'assenza di un ordinamento antiferromagnetico; la presenza di fluttuazioni di spin, legate all'assenza dell'ordine magnetico a lungo raggio, permette un accoppiamento forte tra le bande holoniche ed elettroniche, che dà origine al fenomeno della superconduttività ed è responsabile dell'alta  $T_c$  in questo tipo di materiali superconduttori.



Figura 5.1: Superficie di Fermi del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>: a) Superficie di Fermi del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico; b) Superficie di Fermi del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Ni con x = 0.05. [26]

Data la sua particolare struttura cristallina, trattata ampiamente in precedenza, il  $CaKFe_4As_4$  presenta una struttura elettronica caratterizzata da più bande di energia che attraversano il livello di Fermi per partecipare alla conduzione. Precisamente, si hanno quattro bande che partecipano alla conduzione, delle quali tre bande holoniche e una banda elettronica, che deriva dalla somma di due bande elettroniche equivalenti. Nel reticolo

reciproco, la struttura elettronica dà origine alla superficie di Fermi riportata in Figura 5.1a, caratterizzata da due gruppi di superfici di Fermi distinti: il gruppo nella zona centrale della zona di Brillouin, formato da tre fogli cilindrici deformati coassiali attorno al punto  $\Gamma$  - associato alle bande holoniche - e il gruppo ai bordi della zona di Brillouin, composto da fogli cilindrici coassiali attorno al punto M, associato alle bande elettroniche.

I due raggruppamenti non sono interconnessi, e in condizioni di composto puro stechiometrico non si ha il *nesting* della superficie di Fermi, a causa della differente dimensione radiale dei cilindri: infatti, è in tali condizioni che il CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> non presenta un ordinamento antiferromagnetico. Lo stato superconduttivo è dovuto ad un accoppiamento interbanda forte delle bande holoniche con quelle elettroniche; si ha un gap multiplo (due gap) ed entrambi i gap energetici chiudono su una  $T_c$  comune.

Dall'analisi delle curve di conduttanza ricavate tramite misure di Point–Contact su campioni di cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> non drogato e dal loro fit effettuato tramite il modello BTK 2D, ci si aspetta, quindi, la presenza di due gap energetici distinti aventi diversa ampiezza che chiudono su una  $T_c$  comune pari a circa 35K.

Il comportamento superconduttivo del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, sia puro stechiometrico sia drogato, non è stato ancora studiato da un punto di vista sperimentale in modo approfondito e completo, per cui in letteratura non è presente una elevata quantità di materiale con cui poter effettuare un confronto; tuttavia, i risultati degli studi sperimentali già effettuati su questo superconduttore non convenzionale a base ferro sembrano essere tutti coerenti in relazione al valore assunto dalla  $T_c$ , alla presenza di gap energetici multipli non nodali aventi ampiezza differente e simmetria s $\pm$  e al valore assunto dai due gap energetici.

Da uno studio sperimentale compiuto sulle proprietà superconduttive e magnetiche del CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico, relativo, in particolare, alla determinazione dell'andamento della profondità di penetrazione magnetica  $\lambda(T)$  in funzione della temperatura, realizzato attraverso misure di spettroscopia muonica (muon spin spectroscopy) su cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, è emerso che l'andamento della densità di superfluido ( $\rho_s \propto \lambda^{-2}$ ) relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico in funzione della temperatura risulta compatibile con un modello di gap multibanda non nodale di simmetria s $\pm$ ; in particolare, secondo tale studio il modello in grado di realizzare il fit più accurato della curva sperimentale  $\lambda^{-2}(T)$ , riportata in Figura 5.2, è relativo ad un superconduttore caratterizzato da due gap energetici, entrambi non nodali di simmetria s $\pm$ -wave (linea continua blu); secondo tale modello, i due gap hanno ampiezza differente: il valore del gap più grande  $\Delta_1$ è pari a circa 8.6 meV, mentre quello del gap più piccolo  $\Delta_2$  è pari a circa 2.5 meV; i valori sono stati ottenuti considerando un peso della banda  $\omega_1$ , relativa al gap più grande, pari a 0.68 [35].

In un altro studio sperimentale relativo a misure della profondità di penetrazione di London  $\Delta\lambda(T)$  e della densità di superfluido  $\rho_s$  (ottenute mediante TDR (Tunnel Diode Resonator)) e alla misura della conduttanza di tunneling (realizzata mediante Scanning Tunneling Microscopy (STM) a bassa temperatura), entrambe compiute su cristalli singoli del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico, è stato rilevato un comportamento simile. Infatti, l'andamento della profondità di penetrazione magnetica  $\Delta\lambda(T)$  e della densità di superfluido  $\rho_s$  in funzione del rapporto T/T<sub>c</sub> sembrano essere compatibili con la presenza di due gap non nodali di simmetria  $s\pm$  aventi ampiezza diversa, di cui quello più grande è caratterizzato da un valore di circa 6–10 meV e quello più piccolo ha un'ampiezza di circa 1–4 meV. Tale compatibilità è dimostrata dal fatto che per entrambe le curve sperimentali


Figura 5.2: Andamento di  $\lambda^{-2}$  in funzione della temperatura ( $\mu$ SR) per il composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico: in figura è rappresentato l'andamento sperimentale di  $\lambda^{-2}(T)$  (linea rossa punteggiata), proporzionale alla densità di superfluido del superconduttore; il fit della curva sperimentale è stato effettuato sia considerando un gap non nodale di simmetria s-wave (linea continua grigia) sia due gap non nodali di simmetria s±-wave (linea continua blu); si nota che il fit più accurato è realizzato tramite il modello relativo a due gap di simmetria s±-wave. A sinistra sono riportati i valori dei due gap calcolati tramite il modello s±-wave (P. K. Biswas et al., 2017). [35]

relative a  $\Delta\lambda(T)$  e  $\rho_s$  è stato eseguito un fit (espresso da una legge di potenza della temperatura) utilizzando un modello per gap multibanda di simmetria  $s\pm$ -wave (Figura 5.3a, linea tratteggiata blu), che ripercorre esattamente la curva sperimentale. Anche dalle curve di conduttanza di tunneling realizzate tramite STM a bassa temperatura (Figura 5.3b) è emersa la presenza di due gap aventi ampiezza diversa, pari a 8 meV, per il gap grande, e 3 meV, per il gap piccolo. [47]

Sulla base dei risultati delle prove sperimentali eseguite su cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico presenti in letteratura, dall'analisi delle curve di conduttanza ottenute tramite le misure di Point–Contact effettuate in questo lavoro di tesi ci si aspetta, quindi, che i cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico analizzati presentino gap multiplo non nodale con simmetria del gap s $\pm$  e due gap energetici di ampiezza differente, di cui uno più piccolo, avente ampiezza compresa tra 1 e 4 meV, e uno più grande, avente ampiezza compresa tra 6 e 10 meV. Per coerenza con i dati relativi al CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> presenti in letteratura, i fit delle curve di conduttanza relative alle misure Point–Contact sono stati realizzati utilizzando il modello BTK 2D multibanda per gap di simmetria s $\pm$ .

Il drogaggio del CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> per sostituzione degli atomi di Fe con gli elementi Co o Ni comporta, invece, un'alterazione della struttura elettronica; quest'ultima si modifica (in



Figura 5.3: Andamento della densità di superfluido  $\rho_s$  in funzione del rapporto T/T<sub>c</sub> (TDR) e delle curve di conduttanza di tunneling in funzione della tensione (STM) per il composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico: a) Andamento della densità di superfluido  $\rho_s$  in funzione del rapporto T/T<sub>c</sub>, con relativo fit delle curve realizzato secondo un modello per gap multibanda di simmetria  $s\pm$ -wave (linea blu tratteggiata); b) Curve di conduttanza di tunneling realizzate tramite STM a bassa temperatura, con relativo fit delle curve realizzato secondo il modello BCS (linea continua sottile). Nell'inset della Figura a) sono riportati gli andamenti dei gap in funzione della temperatura ottenuti dai fit della curva relativa alla densità di superfluido (Kyuil Cho et al., 2017) [47].

modo ancora non del tutto chiaro) in modo tale che, nel reticolo reciproco, i fogli cilindrici associati alle bande "di conduzione" holoniche ed elettroniche cambiano di dimensione, mantenendo comunque simile la loro struttura (Figura 5.1b). In particolare, il drogaggio comporta un aumento del raggio dei cilindri associati alle bande elettroniche e una diminuzione di quello dei cilindri associati alle bande holoniche, in modo da favorire la comparsa del *nesting* [26]. Il drogaggio coincide, peraltro, con la graduale comparsa di un ordinamento antiferromagnetico di tipo SVC, come spiegato in precedenza, che interrompe le fluttuazioni di spin, e dunque compete con lo stato superconduttivo.

Per concentrazioni di Ni o Co relativamente basse, lo stato superconduttivo è in grado di coesistere con l'ordinamento SVC, e la modifica della struttura elettronica causata dal drogaggio si riflette sulla  $T_c$ , che diminuisce in funzione della concentrazione dell'elemento drogante aggiunto in sostituzione degli atomi di Fe. Per concentrazioni elevate di drogaggio, invece, si ha la totale scomparsa dello stato superconduttivo, sostituito completamente dall'ordinamento antiferromagnetico SVC.

Come si potrà appurare dai risultati sperimentali e dal loro confronto con gli studi presenti in letteratura, la concentrazione di drogante in corrispondenza della quale si verifica la soppressione dello stato superconduttivo nel medesimo composto drogato dipende fortemente dal tipo di drogante.

Dall'analisi delle curve di conduttanza relative a campioni di  $CaKFe_4As_4$  drogato in Co con diverse concentrazioni, ottenute tramite misure di Point–Contact, ci si aspetta, dunque, la presenza di due gap energetici, in quanto fintanto che non si ha un ordine a

lungo raggio stabile permane un accoppiamento interbanda forte, e la diminuzione della  $T_c$  in funzione della concentrazione di Co aggiunto in sostituzione degli atomi di Fe.

A supporto di tali considerazioni, uno studio sperimentale effettuato su cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Ni con concentrazione pari a x = 0.05 relativo alla determinazione delle curve di conduttanza di tunneling ottenute tramite misure di Scanning Tunneling Microscopy ha rilevato la diminuzione della T<sub>c</sub> in funzione del drogaggio e la graduale formazione di un ordinamento antiferromagnetico SVC. Dallo studio delle curve di conduttanza misurate, il cui fit è stato realizzato tramite la costruzione della densità degli stati localizzata N(E), si è evinto, inoltre, che il CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Ni con x = 0.05 presenta un solo gap energetico (pari a 1.5 meV a bassa temperatura), il cui valore diminuisce in funzione della temperatura, come mostrato in Figura 5.4b, dove sono riportate le curve di conduttanza di tunneling normalizzate relative al composto drogato in Ni in funzione della tensione, ottenute per temperature crescenti. Questo risultato si pone in contraddizione con quelli ottenuti per il composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico, che mostra, al contrario, gap multipli [26].



Figura 5.4: Rappresentazione dei risultati di misure STM realizzate su cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Ni con x = 0.05: a) Immagine STM della superficie del cristallo e ordinamento SVC (inset); b) Andamento delle curve di conduttanza di tunneling normalizzate in funzione della tensione realizzate tramite STM, a temperature crescenti (dal basso verso l'alto); nell'inset è mostrato l'andamento del gap in funzione di T/T<sub>c</sub>, che presenta un valore massimo a bassa temperatura (1.5 meV) e diminuisce in funzione della temperatura (José Benito LLorens et al., 2020) [26].

Da un altro studio sperimentale effettuato su cristalli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico e drogato in Ni alle concentrazioni x = 0.017 e x = 0.034, incentrato sulla determinazione della densità di superfluido a partire dalla profondità di penetrazione di London  $\Delta\lambda(T)$ (ottenuta tramite misure TDR (tunnel-diode resonator) e MCR (microwave coplanar resonator)), e sulla successiva analisi dell'andamento di  $\Delta\lambda(T)$  e della densità di superfluido in funzione della temperatura realizzata mediante la teoria di Eliashberg, si è visto che il sistema CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Ni con concentrazioni inferiori a x = 0.034 risulta compatibile con un modello di gap multiplo non nodale di simmetria s±-wave. In tale studio i fit delle curve sperimentali, riportate in Figura 5.5, sono stati realizzati tramite la teoria di Eliashberg, e i risultati hanno dimostrato che sia il modello teorico, basato sulla soluzione delle equazioni di Eliashberg (modello a due bande), sia i relativi parametri utilizzati ( $\Delta_1$ = 2.76 meV e  $\Delta_2$  = 8.66 meV per x = 0,  $\Delta_1$  = 2.11 meV e  $\Delta_2$  = 6.82 meV per x = 0.017,  $\Delta_1$  = 1.14 meV e  $\Delta_2$  = 4.14 per x = 0.034) permettono di ottenere un fit che riproduce perfettamente le curve sperimentali; in questo modo è stato dimostrato che il composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Ni con concentrazioni inferiori a x = 0.034 assume la stessa simmetria del gap del composto puro stechiometrico; esso presenta, inoltre, una diminuzione dei valori dei gap energetici in funzione della concentrazione di drogaggio [15].



Figura 5.5: Andamento della profondità di penetrazione magnetica  $\Delta\lambda$  e della densità di superfluido  $\rho_s$  in funzione della temperatura per il composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Ni con x = 0, x = 0.017 e x = 0.034: a) Andamento della  $\Delta\lambda$  per le diverse concentrazioni di drogaggio in funzione di T/T<sub>c</sub> con relativo fit (linea rossa continua); b) Andamento della  $\rho_s$ in funzione di T/T<sub>c</sub> per le diverse concentrazioni di drogaggio: il fit (linea rossa continua) è stato realizzato tramite l'analisi delle curve sperimentali con la teoria di Eliashberg (Daniele Torsello et al., 2019) [15].

Sulla base dei risultati presenti in letteratura ci si aspetta, quindi, per i cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co, un comportamento differente rispetto al caso di campioni di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico, caratterizzato da una diminuzione della  $T_c$  in funzione della concentrazione di elemento drogante aggiunto e da una probabile diminuzione dell'ampiezza dei gap energetici in funzione della temperatura e della concentrazione di drogaggio. Relativamente alla simmetria del gap, invece, non è possibile fare previsioni. Infatti, come si è visto dagli studi in letteratura relativi a cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Ni, quest'ultima sembra dipendere dalla concentrazione di drogante e, come si vedrà, dal tipo di drogante; non si esclude tuttavia la modifica della simmetria del gap per diverse concentrazioni di drogante.

Come sarà dimostrato alla fine di questo capitolo, i risultati ottenuti tramite misure di Point–Contact su cristalli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico sono del tutto coerenti con

i risultati presenti in letteratura ricavati da prove sperimentali, metodologie di calcolo e modelli teorici differenti tra loro.

I risultati relativi alla determinazione dei gap energetici e della loro struttura ottenuti tramite misure di Point–Contact effettuate su cristalli di  $CaKFe_4As_4$  drogato in Co sono, invece, come si vedrà, coerenti solo da un punto di vista qualitativo con quelli ottenuti su cristalli di  $CaKFe_4As_4$  drogati in Ni presenti in letteratura; ciò è vero, in particolare, per quanto riguarda l'andamento della temperatura critica e l'andamento dei valori dei gap energetici in funzione della temperatura e, in parte, della concentrazione di drogaggio.

Inoltre, anche per il caso del composto  $CaKFe_4As_4$  drogato in Co è stato utilizzato come modello per il fit delle curve di conduttanza sperimentali il modello BTK 2D multibanda con gap in simmetria s±–wave, come nel caso del composto puro stechiometrico; sarà possibile verificare che il modello permette di realizzare dei fit che riproducono ottimamente le curve sperimentali.

Non è stato invece possibile effettuare un confronto diretto con risultati relativi alla struttura dei gap energetici per il composto  $CaKFe_4As_4$  drogato in Co, in quanto non sono ancora presenti in letteratura.

#### Point–Contact in $CaKFe_4As_4$

Le misure di Point–Contact sono state effettuate su campioni di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> non drogato, e drogato con atomi dell'elemento Co in sostituzione degli atomi di Fe alle concentrazioni di 0.03, 0.07 e 0.09.

L'analisi spettrometrica è stata compiuta principalmente tramite misurazioni di Soft Point–Contact, quindi utilizzando una goccia di colla di Ag per la realizzazione del contatto, anche se alcune misure sono state effettuate in Point–Contact.

I campioni di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> utilizzati per le misure sono costituiti da cristalli singoli. I cristalli drogati vengono sintetizzati tramite precipitazione in soluzione ricca in metalli di transizione ed arsenico ad alta temperatura. Dopo che precursori di arseniuri di metalli di transizione e metalli di transizione ricchi in Fe e Co sono stati sintetizzati, essi vengono inseriti all'interno del supporto Canfield Crucible Sets, il quale viene sigillato all'interno di un tubo metallico in tantalio, che viene introdotto in un'ampolla di silice fusa. L'ampolla viene posta in un forno e ivi mantenuta a circa 900°C per 1–2h, quindi i cristalli precipitati in soluzione vengono estratti dal supporto e depurati del residuo di liquido. [72]

I cristalli analizzati, come precedentemente trattato, hanno tutti la forma di parallelepipedo di piccolo spessore, di dimensioni inferiori al  $mm^3$  in volume (0.5x0.5mm di area superficiale x  $10\mu$ m di spessore), ed una superficie piana e lucente.

Alcune misure sono state effettuate su cristalli ottenuti per clivaggio del singolo cristallo. Le misure sui cristalli sono state eseguite sia iniettando la corrente lungo il piano *ab* sia lungo l'asse *c*, posizionando il campione di taglio rispetto al supporto, nel primo caso, e in direzione parallela al supporto, nel secondo caso, nonostante la presunta isotropia del gap, per non escludere una possibile modifica della simmetria del gap in seguito al drogaggio.

Dalle misure sperimentali si sono ricavate, come spiegato precedentemente, le curve di conduttanza relative ai diversi contatti (ognuno caratterizzato da una specifica resistenza) realizzati sui cristalli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, ottenute per valori crescenti della temperatura, fino al raggiungimento della  $T_c$  del superconduttore, quindi dello stato normale.

Si è quindi effettuato il fit delle curve sperimentali utilizzando il modello BTK 2D multibanda per gap di simmetria s $\pm$ -wave (trattato nel Capitolo 4), coerentemente con i dati presenti in letteratura.

Dall'analisi del fit è stato infine possibile ottenere l'andamento dei valori dei gap energetici in funzione della temperatura critica e della concentrazione di drogaggio, oltre che l'andamento del rapporto universale  $2\Delta/kT_c$  in funzione della temperatura critica, che ha permesso di comprendere come il CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> si inserisce nello scenario dei superconduttori a base Fe studiati finora.

#### 5.1.1 Point–Contact in CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato con Co (0.09)

Di seguito sono riportati alcuni esempi degli andamenti delle curve di conduttanza non normalizzate sperimentali in funzione della temperatura ottenuti mediante Soft Point– Contact e delle curve di fit effettuati tramite il modello BTK 2D per superconduttori multibanda con gap di simmetria s $\pm$ -wave relativi a campioni di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogati in Co con concentrazione pari a x = 0.09. Le curve di conduttanza sono relative a diversi contatti, aventi resistenza  $\mathbf{R}_N$  differente.



Figura 5.6: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con  $R_N = 16 \Omega$ 

Quasi tutte le curve ottenute per diversi campioni drogati in Co con x = 0.09 mostrano un anomalo andamento a cuspide, con un valore massimo assunto dalla conduttanza a zero-bias (V = 0). In tutte le curve la presenza del gap più grande risulta più evidente rispetto a quella del gap più piccolo, la quale spesso risulta non deducibile dall'analisi delle curve di conduttanza, ma riscontrabile da quella delle curve di fit.

In relazione alle curve di fit, occorre dire che dalla teoria del modello BTK 2D multibanda e relativo a gap di simmetria s-wave ci si aspetterebbe un comportamento differente,



Figura 5.7: Particolare della curva di conduttanza superconduttiva non normalizzata relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con  $R_N = 16 \Omega$ 



Figura 5.8: Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con  $R_N = 16 \Omega$ 

dato che per i valori delle barriere relative alle bande 1 e 2 sono sempre stati impostati valori di Z > 0; infatti, le curve di fit dovrebbero mostrare dei picchi in corrispondenza dei gap e una diminuzione della conduttanza in corrispondenza dello zero-bias.

Le curve di fit seguono tuttavia l'andamento delle curve di conduttanza, le quali, a causa del fenomeno dell'Andreev Reflection, dovrebbero mostrare due picchi in corrispondenza dei gap energetici e una diminuzione del valore della conduttanza a zero-bias; al contrario, esse presentano un andamento a cuspide con un picco per V = 0 e delle variazioni di pendenza della conduttanza in corrispondenza di valori ricorrenti.

Questa anomalia della curva di conduttanza potrebbe essere dovuta ad effetti termici (regime termico) oppure a correnti critiche associate ad anomalie nella giunzione di contatto.

Poiché tuttavia le variazioni di pendenza compaiono sempre in corrispondenza degli stessi valori di tensione, esse potrebbero essere riconducibili ai gap energetici, che sarebbero visibili se non si verificassero i fenomeni appena descritti. Infatti se tali variazioni di pendenza fossero dovute ad effetti termici o al superamento della corrente critica, la loro posizione rispetto ai valori di tensione dovrebbe variare con la resistenza del contatto, mentre essa risulta piuttosto ricorrente per tutti i contatti di diversa resistenza.

Un primo esempio dell'andamento delle curve di conduttanza per temperature crescenti relative ai campioni analizzati è mostrato in Figura 5.6. La curva non è molto alta, tuttavia essa mostra molte caratteristiche ricorrenti in quasi tutte le curve ottenute per diversi contatti in questa tipologia di campioni.



Figura 5.9: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con  $R_N = 167 \Omega$ 

Innanzitutto, la curva normale è leggermente traslata verso il basso e stirata lungo l'asse delle energie. Come è stato trattato nel paragrafo relativo alla normalizzazione delle curve, tale fenomeno è dovuto alla *spreading resistance*, ossia al fatto che, quando il superconduttore si trova nello stato normale, la corrente iniettata si trova a dover superare contemporaneamente la resistenza del materiale, che dipende dalla temperatura (per campioni metallici), e la resistenza del contatto; ciò conduce ad una resistenza maggiore ad alta temperatura, quindi ad una traslazione verticale verso il basso e ad un allargamento delle curve di conduttanza sulla scala delle energie. In secondo luogo, si nota un andamento a cuspide, che è caratteristico della quasi totalità delle curve ottenute per i campioni drogati con x = 0.09. Sono inoltre evidenti due buche, benché poco profonde, in corrispondenza di valori di tensione pari a circa 10–15 meV. Questi valori di energia sono troppo elevati per associare le due buche a gap energetici; se ne deduce che le buche sono dovute ai dips che occorrono a causa del superamento della corrente critica.



Figura 5.10: Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con  $R_N = 167 \Omega$ 

Per quanto riguarda l'individuazione dei gap energetici, si possono notare due spalle poco pronunciate sia in corrispondenza di valori di tensione intorno a 5–6 meV, sia per valori di tensione intorno a 1–3 meV. Le variazioni di pendenza dell'andamento delle curve di conduttanza sono maggiormente visibili in Figura 5.7, che riportata un particolare ingrandito della curva superconduttiva ottenuta per il campione a cui corrisponde l'andamento riportato in Figura 5.6. Effettuando il fit del curva secondo il modello BTK 2D, dopo aver rimosso una *spreading resistance* pari a 0.16  $\Omega$ , vengono rilevati due gap: uno più piccolo, pari a circa 1.6 meV, e uno più grande, pari a circa 5.9 meV. Il fit è stato eseguito imponendo una barriera per la banda 2 quasi triplicata rispetto a quella della banda 1, mentre il peso della banda 2 è stato imposto leggermente superiore rispetto alla banda 1 (Figura 5.8).

In Figura 5.9 è mostrato un secondo esempio dell'andamento in temperatura delle curve di conduttanza non normalizzata: la curva superconduttiva presenta un massimo del valore della conduttanza in corrispondenza dello zero-bias, mentre diminuisce per valori positivi e negativi della tensione. In questo caso, non sono presenti spalle evidenti che permettano di dedurre la presenza di gap; il gap più piccolo, che dovrebbe situarsi attorno a 2.5 meV è assente, mentre il gap più grande, che dovrebbe essere visibile intorno a 5 meV, è impercettibile; il primo cambiamento nell'andamento della curva si riscontra, infatti, intorno a 7-8 meV, mentre per energie maggiori l'andamento diviene caratterizzato dalla presenza dei dips, dovuti alla corrente critica, quindi non associati ai gap energetici. La curva di conduttanza decresce per temperature crescenti, fino ad assestarsi ad un valore quasi costante, associato allo stato normale. In questo caso, le code della curva superconduttiva si



Figura 5.11: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con  $R_N = 43 \Omega$ 

chiudono perfettamente su quelle della curva normale.



Figura 5.12: Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con  $R_N = 43 \ \Omega$ 

La presenza di gap è verificabile una volta normalizzata la curva di conduttanza ed eseguito il fit (Figura 5.10). Dal fit si evince, infatti, la presenza di due gap:  $\Delta_1$ , più piccolo,



Figura 5.13: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con  $R_N = 272 \Omega$ 

intorno a 2 meV, e  $\Delta_2$ , più grande, intorno a 5 meV. Durante il fit, è stato impostato un peso delle due bande quasi equivalente mentre è stata impostata una maggiore barriera per la banda relativa al gap più grande.



Figura 5.14: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.09) con  $R_N = 43 \Omega$ 

In Figura 5.11 è mostrato un andamento in temperatura della curva di conduttanza apparentemente molto irregolare, da cui non sono sicuramente deducibili informazioni a

partire dall'analisi delle curve di conduttanza non normalizzata; infatti, premesso che le spalle più evidenti compaiono a circa 15 meV, valore troppo elevato per essere associato ai gap energetici, le quali sono quindi ascrivibili a dips dovuti a corrente critica, sono presenti numerose variazioni della pendenza della conduttanza tra lo zero-bias e i dips, sia vicino a valori potenziali dei gap energetici sia in posizione casuale tra essi. Di conseguenza, in questo caso è obbligatorio, per effettuare l'analisi della curva, analizzare i risultati ottenuti tramite il fit (Figura 5.12). Anche in questo caso sono stati calcolati due gap, uno più piccolo, intorno a 2.8 meV, e uno più grande, intorno a 6.4 meV. Il peso è leggermente superiore per la banda 1, associata al gap più piccolo, mentre è stata impostata una barriera maggiore per la banda 2. Si noti che a differenza del caso precedente la curva normale è traslata verso il basso. Lo shift è stato corretto imponendo una traslazione verso l'alto della curva normale, rimuovendo una *spreading resistance* pari a 1.55  $\Omega$  (per il fit riportato in Figura 5.12).

Nelle Figure 5.13 e 5.14, infine, sono riportati due esempi di andamento delle curve di conduttanza non normalizzate, caratterizzate anch'esse da un andamento a cuspide con un picco evidente della conduttanza a zero-bias. Il contatto in Figura 5.13 è caratterizzato da un andamento che presenta un picco molto elevato a zero-bias e due buche profonde per valori alti di tensione (10 meV) non associabili a gap energetici ma dovuti ai dips della corrente critica; il gap più piccolo risulta invisibile dall'analisi della curva di conduttanza non normalizzata mentre appaiono due piccole spalle situate a circa 5 meV, che potrebbero essere dovute al gap più grande. Da un andamento del genere, in realtà, è difficilmente deducibile l'associazione delle spalle ai gap energetici; tuttavia data la ricorrenza della comparsa delle spalle in corrispondenza degli stessi valori di tensione per diversi campioni analizzati, si suppone esse siano dovute al gap più grande. L'andamento mostrato in Figura 5.14 è molto simile, anche se le buche sono assenti, la curva è più asimmetrica e la *spreading resistance* è praticamente nulla. Anche in questo caso sono presenti delle piccole spalle in corrispondenza di valori di tensione pari a 4–5 meV, forse ascrivibili al gap più grande.

#### 5.1.2 Point–Contact in CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato con Co (0.07)

L'andamento delle curve di conduttanza non normalizzata dei campioni drogati in Co con concentrazione x = 0.07 è molto simile a quello dei campioni drogati con x = 0.09. Anche in questo caso, infatti, l'andamento è a cuspide, con un picco della conduttanza sempre presente a zero-bias; una diminuzione graduale della conduttanza per temperature superiori a 4.2 K porta la curva di conduttanza ad assestarsi ad un valore quasi costante per tensioni basse in corrispondenza dello stato normale, con una traslazione verticale variabile a seconda della *spreading resistance* del contatto.

In Figura 5.15 è riportato un esempio: la curva presenta il picco a zero bias e buche per valori elevati di tensione (circa 15 meV) associate a dips dovuti alla corrente critica. La curva presenta inoltre delle piccole spalle, ma ben pronunciate, per valori di tensione pari a circa 5–6 meV, associabili, forse, al gap energetico più grande, e piccole, ma ancora visibili, variazioni nella pendenza della curva in corrispondenza di valori di tensione di 2–3 meV.

In assenza degli effetti termici o di corrente critica che modificano la forma della curva superconduttiva l'andamento prevederebbe la diminuzione dei valori della conduttanza a



Figura 5.15: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.07) con  $R_N = 16 \Omega$ 



Figura 5.16: Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.07) con  $R_N = 16 \Omega$ 

zero-bias e le piccole spalle invisibili potrebbero divenire dei picchi ben visibili riconducibili ai gap.

Tramite il fit della curva, ottenuto tuttavia dando quasi la maggioranza del peso alla banda 1 (W1 = 0.84), si sono calcolati due gap, dei quali quello più piccolo pari a circa 3.0 meV e quello più grande pari a circa 6.3 meV (Figura 5.16).



Figura 5.17: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.07) con  $R_N = 18 \Omega$ 



Figura 5.18: Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.07) R<sub>N</sub> = 18  $\Omega$ 

L'andamento riportato in Figura 5.17, per un diverso contatto, mostra un andamento quasi identico al precedente, con evidenti piccole spalle sia in corrispondenza di valori della tensione pari a 2–3 meV, associabili al gap piccolo, sia pari a 5–6 meV, accomunabili al gap grande.

Per avere informazioni precise risulta quindi necessario effettuare il fit delle curve, che è stato realizzato dopo aver rimosso una *spreading resistance* pari a 0.7  $\Omega$ , ed è mostrato in Figura 5.18. Nonostante l'impossibilità di fittare perfettamente il picco a zero-bias, il fit risulta comunque soddisfacente. Il peso della banda 1 è nettamente superiore a quello della banda 2 e la barriera imposta per la banda 1 è la metà rispetto alla banda 2. Risultano due gap, di cui quello più piccolo, relativo alla banda 1, pari a 2.4 meV e quello più grande, relativo alla banda 2, pari a 4.5 meV.



Figura 5.19: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.07) con  $R_N = 34 \Omega$ 

In Figura 5.19 è riportato l'andamento delle curve di conduttanza non normalizzata relative ad un contatto diverso rispetto ai casi precedenti. Anche in questo caso si ha un andamento a cuspide, con un massimo molto pronunciato a zero-bias, le caratteristiche buche dovute ai dips causati dalla corrente critica a circa 10 meV e una leggera traslazione verticale della curva normale dovuta alla *spreading resistance*. Anche in questo caso analizzando attentamente la curva è possibile individuare la presenza di spalle poco pronunciate in corrispondenza di valori di tensione intorno a 5–6 meV e 2–3 meV.

Da una prima analisi, si può dedurre che le spalle situate ad energie inferiori siano dovute al gap piccolo, relativo alla banda 1, e quelle situate a energie superiori siano dovute al gap grande, relativo alla banda 2. Per un'analisi più precisa è opportuno, tuttavia, effettuare il fit delle curve. Si è ottenuto il fit mostrato in Figura 5.20: il peso della banda 1 è, come nei



Figura 5.20: Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.07)  $R_N = 34 \Omega$ 

casi precedenti, pari a circa 0.84, mentre le barriere imposte per le due bande sono simili tra loro. Si sono calcolati i due gap,  $\Delta_1$  pari a circa 3.4 meV e  $\Delta_2$  pari a circa 6.0 meV.

### 5.1.3 Point–Contact in CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato con Co (0.03)

Per i campioni di cristalli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co alla concentrazione x = 0.03 gli andamenti delle curve di conduttanza in funzione della temperatura sono nettamente differenti rispetto ai casi dei campioni drogati in Co con concentrazioni x = 0.07 e 0.09, e hanno un andamento che rispecchia maggiormente quello teorico.

Da tutte le misure effettuate si sono infatti ottenuti andamenti non caratterizzati da picchi a zero-bias; al contrario, compaiono due picchi nell'intorno dello ZBP (zero-bias), mentre si ha una diminuzione della conduttanza in corrispondenza di questo valore.

La Figura 5.21 mostra uno dei molteplici andamenti ottenuti su questi campioni; la curva superconduttiva è caratterizzata da spalle molto larghe, che corrispondono a valori di tensione pari a 4–5 meV, che possono essere riconducibili al gap grande associato alla banda 2. La presenza del gap piccolo è invece evidente nella zona quasi piatta attorno allo zero, che si ottiene nel modello BTK 2D nel caso di un gap s e piccoli valori di Z. Anche in questo caso ad energie elevate (circa 15 meV) compaiono le buche associate ai dips dovuti alla corrente critica, e la curva normale è traslata in modo evidente verso il basso. In seguito ad una normalizzazione effettuata rimuovendo una *spreading resistance* pari a 0.95  $\Omega$  si è ottenuto il fit mostrato in Figura 5.23, da cui sono stati ricavati i valori dei gap energetici  $\Delta_1$  pari a circa 2.2 meV e  $\Delta_2$  pari a circa 6.0 meV.

Dalle misure di Point–Contact effettuate su un secondo contatto si è invece ottenuto l'andamento mostrato in Figura 5.24, anch'esso come il precedente caratterizzato da due picchi nell'intorno dello ZBP, più evidenti nelle curve di conduttanza non normalizzata, e in



Figura 5.21: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con  $R_N = 13 \Omega$ 



Figura 5.22: Particolare della curva di conduttanza superconduttiva non normalizzata relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con  $R_N = 13 \Omega$ 

corrispondenza di valori di tensione pari a 1–2 meV, e una diminuzione della conduttanza in corrispondenza dello ZBP.

Nell'inset della Figura 5.24 è mostrato un particolare della curva di conduttanza superconduttiva non normalizzata relativa a questo contatto, di resistenza pari a 50  $\Omega$ , ottenuta ingrandendo la curva superconduttiva nell'intorno dello ZBP: l'ingrandimento permette di visualizzare distintamente i picchi tra 1 e 2 meV, associabili al gap energetico più piccolo, e la diminuzione della conduttanza a V = 0, e rappresenta in modo perfetto il tipico



Figura 5.23: Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con  $R_N = 13 \ \Omega$ 



Figura 5.24: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con  $R_N = 50 \Omega$ ; nell'inset è mostrato un ingrandimento della curva superconduttiva a 4.2K nell'intorno dello ZBP: si notano i due picchi della conduttanza per valori di tensione 1–2 meV.



Figura 5.25: Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con  $R_N = 50 \ \Omega$ 



Figura 5.26: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con  $R_N = 71 \Omega$ 

andamento delle curve di conduttanza dovuto al fenomeno della riflessione di Andreev.

Le spalle associabili ai gap energetici più grandi sono invece totalmente scomparse (la



Figura 5.27: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co (x = 0.03) con  $R_N = 25 \Omega$ 

prima variazione di pendenza si nota per valori di energia pari a circa 8.5 meV) e tramite il fit ottenuto rimuovendo una spreading resistance di 1.0  $\Omega$  sono emersi il gap piccolo  $\Delta_1$  pari a 2.7 meV e quello più grande  $\Delta_2$  pari a 6.5 meV (Figura 5.25). Il fit non segue l'andamento della curva ad energie elevate perché la curva reale è caratterizzata da bruschi cali di conduttanza dovuti ai dips causati dalla corrente critica, mentre per energie inferiori ripercorre perfettamente la curva normalizzata.

In Figura 5.26 e 5.27 sono infine riportati due andamenti delle curva di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative sempre al composto  $CaKFe_4As_4$  drogato in Co con x = 0.03; in entrambi è riscontrabile il tipico andamento dovuto alla riflessione di Andreev nell'intorno dello zero-bias.

#### 5.1.4 Point–Contact in CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> non drogato (undoped)

Infine, sono stati ricavati gli andamenti delle curve di conduttanza in funzione della temperatura per campioni di cristalli di  $CaKFe_4As_4$  non drogati.

Per quasi tutte le misure effettuate è risultato un andamento a cuspide della conduttanza per temperature crescenti, simile a quello dei cristalli drogati con Co a concentrazioni x = 0.07 e 0.09. Anche in questo caso alcune curve presentano spalle più larghe in corrispondenza di valori di tensione pari a 5–6 meV, ascrivibili al gap grande (Figura 5.28 e Figura 5.30) mentre il gap piccolo non è immediatamente riscontrabile dall'analisi delle curve di conduttanza superconduttive non normalizzate. Per il caso del contatto riportato in Figura 5.28 è stato ottenuto, in seguito alla rimozione di una *spreading resistance* pari a 1.3  $\Omega$ , il fit mostrato in Figura 5.29, da cui sono stati ricavati valori di  $\Delta_1$  circa pari a 2.7 meV e  $\Delta_2$  circa pari a 5.4 meV.



Figura 5.28: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> non drogato con  $R_N = 22 \ \Omega$ 



Figura 5.29: Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> non drogato con R<sub>N</sub> = 22  $\Omega$ 

Nel caso del campione avente l'andamento delle curve di conduttanza mostrato in Figura 5.31, dopo aver rimosso una *spreading resistance* pari a 5.0  $\Omega$  è stato realizzato il fit riportato in Figura 5.32, con valori del gap associato alla banda 1 pari a circa 1.5 meV e del gap



Figura 5.30: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> non drogato con R<sub>N</sub> = 23  $\Omega$ 



Figura 5.31: Curve di conduttanza non normalizzata per temperature crescenti relative al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> non drogato con  $R_N = 12.5 \ \Omega$ 



Figura 5.32: Fit della curva di conduttanza normalizzata relativa al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> non drogato con  $R_N = 12.5 \ \Omega$ 

associato alla banda 2 pari a circa 6.4 meV.

## 5.1.5 Andamento dei gap per il composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> in funzione del drogaggio e della temperatura critica

L'analisi dei fit realizzati per le curve di conduttanza normalizzata relative ai numerosi campioni di cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, drogati in Co con concentrazioni differenti e non drogati, ottenute tramite misure di spettroscopia Point–Contact ha permesso di comprendere, in primo luogo, che il modello BTK 2D multibanda per gap di simmetria  $s\pm$  è in grado di riprodurre con grande accuratezza, sia nel caso di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico sia nel caso di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co, le curve sperimentali; se ne può dedurre che il composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> è in entrambi i casi caratterizzato da due gap energetici di simmetria  $s\pm$ –wave, aventi ampiezza differente, di cui uno più grande, di ampiezza variabile per diverse concentrazioni di drogaggio, pari a 5–7 meV per x = 0, 7–8 meV per x = 0.03, 5–6 meV per x = 0.07 e x = 0.09, e uno più piccolo, di ampiezza pari a 1.5–3 meV, che non varia molto per le diverse composizioni.

Il risultato relativo al composto  $CaKFe_4As_4$  puro stechiometrico è del tutto compatibile con i dati presenti in letteratura, mentre i risultati riguardanti la struttura e i valori dei gap relativi al composto  $CaKFe_4As_4$  drogato in Co con diverse concentrazioni non sono comparabili con dati presenti in letteratura, in quanto finora non sono stati ancora compiuti studi sperimentali a riguardo.

In ultima istanza, dai risultati ottenuti relativamente ai valori dei gap calcolati tramite i fit realizzati con il modello BTK 2D delle curve di conduttanza è stato possibile effettuare un'analisi del modo in cui la temperatura critica del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> varia in funzione della concentrazione di drogaggio, e dell'andamento dei valori dei gap energetici in funzione della T<sub>c</sub> e della concentrazione di drogaggio.

In primo luogo, è stato possibile rilevare che, come previsto dalla teoria e dai risultati dei diversi studi sperimentali eseguiti sul composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Ni presenti in letteratura, la temperatura critica  $T_c$  diminuisce in funzione della concentrazione di drogante anche nel caso di drogaggio in Co: come mostrato in Figura 5.33, per tutti i campioni del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co con concentrazione x = 0.03 (a destra della figura) la temperatura critica si attesta intorno ai 32–33 K, una temperatura inferiore di qualche grado rispetto a quella dei campioni di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> puro stechiometrico (che è invece pari a 35–36K). In corrispondenza di concentrazioni di drogaggio superiori, la temperatura critica diminuisce nettamente rispetto al caso puro stechiometrico, assumendo valori di 26–28K per i campioni di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co con x = 0.07 (al centro della figura), fino a raggiungere valori compresi nell'intervallo 20–22K per i campioni di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co con x = 0.09 (a sinistra della figura), con una diminuzione di circa 15K rispetto alla temperatura critica rilevata per il composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> non drogato (Figura 5.35, a destra).



Figura 5.33: Andamento dei gap energetici per cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> caratterizzati da diverse concentrazioni di drogaggio in funzione della temperatura critica. In figura è mostrato l'andamento dei gap energetici  $\Delta_1$  (in nero) e  $\Delta_2$  (in rosso) relativi a cristalli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co con concentrazioni x = 0.03, x = 0.07 e x = 0.09 (procedendo da destra verso sinistra); si può osservare la diminuzione della T<sub>c</sub> del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> in funzione del drogaggio: 32–33K per x = 0.03, 26–28K per x = 0.07, 20–22K per x = 0.09.

Tale risultato è perfettamente coerente con l'andamento teorico previsto, in quanto il drogaggio influisce sulla struttura elettronica del materiale: il Co introduce portatori di carica negativi nella struttura, modificando la struttura delle bande e, nel reticolo reciproco, le dimensioni dei cilindri della superficie di Fermi, provocando una graduale riduzione delle fluttuazioni di spin dovuta alla progressiva formazione di un ordine magnetico a lungo raggio, che corrisponde all'ordinamento antiferromagnetico di tipo SVC, la cui stabilizzazione coincide con la scomparsa dello stato superconduttivo.

A tal proposito, si può notare che, almeno fino a concentrazioni di Co pari a 0.09, lo stato superconduttivo non risulta soppresso; dunque, con tali concentrazioni non si ha sicuramente la stabilizzazione di un ordine magnetico a lungo raggio. Tuttavia, la diminuzione della  $T_c$  in funzione del drogaggio potrebbe essere dovuta ad una graduale formazione di un ordinamento antiferromagnetico SVC, che potrebbe, per concentrazioni ancora maggiori di Co, sostituire completamente lo stato superconduttivo, interrompendo le fluttuazioni di spin che, favorendo l'accoppiamento forte tra le bande, ne permettono l'esistenza.

Inoltre, il risultato ottenuto in merito all'andamento della  $T_c$  in funzione del drogaggio risulta perfettamente in linea, da un punto di vista qualitativo, con i risultati degli studi sperimentali presenti in letteratura e trattati in precedenza relativamente al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Ni [26]. Infatti, in tutti i casi la  $T_c$  diminuisce in funzione della concentrazione di drogaggio.

Tuttavia, dal confronto con lo studio sperimentale sul composto  $CaKFe_4As_4$  drogato in Ni con x = 0.05 tramite STM [26], i cui risultati sono riportati sia in Figura 5.4 sia in Figura 2.4, si può rilevare come l'effetto del drogaggio in Ni sulla temperatura critica del CaKFe\_4As\_4 sia più consistente rispetto a quello del drogaggio in Co sullo stesso composto.

Infatti, per ottenere la stessa diminuzione della temperatura che si ha nel caso di drogaggio in Co per concentrazioni abbastanza elevate di drogante (x = 0.09) sono sufficienti bassissime concentrazioni dell'elemento drogante Ni; osservando la Figura 2.4, è evidente che mentre per concentrazioni di Ni pari a x = 0.03 la temperatura diminuisce già di 10K, assestandosi intorno a 20K (una riduzione che nel caso di drogaggio in Co si ottiene solo a partire dalla concentrazione x = 0.09), per concentrazioni di Ni pari a x = 0.07 e x = 0.09 lo stato superconduttivo nel CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> è ormai stato completamente soppresso e sostituito dall'ordinamento antiferromagnetico SVC.

Il drogaggio in Co ha quindi un effetto più blando sulla temperatura critica, e per ottenere un effetto analogo a quello del Ni occorre raggiungere concentrazioni più elevate.

Oltre alla riduzione della temperatura critica in funzione del drogaggio, un altro risultato interessante si osserva relativamente all'andamento dei valori dei gap energetici in funzione della temperatura critica e della concentrazione di drogaggio.

Come mostrato in Figura 5.34 (ma riscontrabile in modo evidente anche in Figura 5.33), i valori relativi al gap più grande ( $\Delta_2$ ) diminuiscono in funzione della concentrazione di drogaggio, mentre i valori del gap più piccolo ( $\Delta_1$ ) appaiono più o meno costanti per tutte e tre le concentrazioni di drogante. Da un'analisi più attenta, tuttavia, si può notare che la diminuzione dei valori del gap grande sembra particolarmente accentuata passando da una concentrazione di Co pari a x = 0.03 a una concentrazione pari a x = 0.07, mentre l'andamento appare quasi costante nel passaggio dalla concentrazione x = 0.07 alla concentrazione x = 0.09.

Un altro dettaglio che si può notare dal grafico mostrato in Figura 5.34 è che l'intervallo dei valori assunti dal gap energetico più grande sembra ridursi in funzione della concentrazione di drogante; infatti, man mano che la concentrazione di drogaggio aumenta, i valori del gap più grande sembrano concentrarsi in intervalli via via più piccoli, ossia la distribuzione dei valori del gap energetico più grande si riduce e il gap più grande assume valori più



Figura 5.34: Andamento dei gap energetici per cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> in funzione della concentrazione di drogante Co. Il grafico mostrato in figura raffigura l'andamento dei valori dei gap energetici per il composto CaK $Fe_4$ As<sub>4</sub> drogato in Co in funzione della concentrazione di drogante (x = 0.03, x = 0.07, x = 0.09): si può notare che mentre il gap piccolo assume valori costanti per le varie concentrazioni di drogaggio (punti neri), il valore del gap grande sembra diminuire in funzione del drogaggio (punti rossi).

uniformi. La stessa analisi può essere effettuata relativamente ai valori del gap più piccolo, in particolare nel passaggio dalla concentrazione di Co pari a x = 0.07 alla concentrazione di x = 0.09, dove le distribuzioni dei valori dei due gap energetici sono molto simili tra loro. Invece, nel caso di concentrazione di drogaggio x = 0.03 la distribuzione dei valori del gap più grande è maggiore rispetto a quella dei valori associati al gap più piccolo, cioè il gap più grande assume valori maggiormente diversi tra loro.

L'andamento dei valori dei gap energetici relativi sia ai campioni di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co sia non drogato in funzione della temperatura critica  $T_c$  è riportato in Figura 5.35, dove si può rilevare una sostanziale costanza dei valori attribuiti al gap piccolo e l'evidente diminuzione dei valori corrispondenti al gap grande. Tuttavia, da un'analisi più accurata si può notare anche che mentre il gap grande sembra in generale diminuire con il drogaggio (la diminuzione è evidenziata dalla linea retta nera), esso sembra aumentare in modo evidente passando dai campioni di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> non drogato ai campioni di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato con x = 0.03 (a cui tuttavia corrisponde anche la massima distribuzione dei valori del gap), mentre i valori assunti dal gap grande a concentrazioni pari a x = 0.07 e x = 0.09 sono comunque inferiori rispetto ai campioni di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> non drogato.

Questi risultati sono perfettamente in accordo con la teoria, che prevede la diminuzione dei valori del gap in funzione della  $T_c$ .

Infatti, la diminuzione dei valori dei gap energetici (che risulta più accentuata per il



Figura 5.35: Andamento dei valori dei gap energetici relativi a campioni di CaKFe<sub>c</sub>As<sub>c</sub> non drogato e drogato in Co con differenti concentrazioni di drogaggio in funzione della temperatura critica. Il grafico mostra l'andamento dei due gap energetici  $\Delta_1$  e  $\Delta_2$  per differenti concentrazioni di drogaggio (da destra verso sinistra: x = 0, x = 0.03, x = 0.07,x = 0.09) in funzione della T<sub>c</sub>: si nota la diminuzione della T<sub>c</sub>, la diminuzione dei valori associati al gap grande (punti rossi) e la costanza dei valori associati al gap piccolo (punti neri) in funzione del drogaggio.

gap grande) in funzione del drogaggio (Figura 5.34) è dovuta proprio al fatto che la  $T_c$ diminuisce in funzione del drogaggio e che il  $\Delta(T)$  diminuisce, secondo la teoria BCS, al diminuire della temperatura critica  $T_c$ : infatti, minore è la probabilità di accoppiamento minore è la  $T_c$  del superconduttore, minore è il valore dell'ampiezza  $2\Delta$  dell'intervallo di energia proibito agli elettroni. Il drogaggio estrinseco coincide, in conclusione, con una minore probabilità di accoppiamento, che si manifesta sia nella diminuzione della  $T_c$  sia in quella dei valori dei gap energetici; ciò è assolutamente compatibile con la progressiva formazione di un ordine magnetico a lungo raggio, che sopprimerà, una volta stabilizzatosi del tutto in corrispondenza di concentrazioni di Co più elevate, lo stato superconduttivo.

Nonostante il valore del gap diminuisca in funzione della  $T_c$ , come previsto dalla teoria BCS, considerando l'andamento del rapporto universale  $2\Delta/kT_c$  ("universal ratio"), che fornisce una "misura" dell'entità dell'accoppiamento superconduttivo [52] [23], in funzione della temperatura critica  $T_c$ , riportato in Figura 5.36, si nota un graduale aumento in funzione della concentrazione di drogaggio, dovuto al fatto che mentre i valori dei gap energetici diminuiscono in funzione della concentrazione di drogaggio e della  $T_c$ , la  $T_c$  del materiale decresce in modo più forte.

Il rapporto  $2\Delta/kT_c$ , come spiegato nel Capitolo 1, è un numero puro ed è una grandezza di fondamentale importanza per tutti i superconduttori; infatti, mentre i valori dei gap  $\Delta$ 



Figura 5.36: Andamento del rapporto universale  $2\Delta/kT_c$  per cristalli singoli di CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogati in Co con differenti concentrazioni di drogaggio in funzione della temperatura critica. Nel grafico riportato in figura è mostrato l'andamento del  $2\Delta/kT_c$  in funzione di  $T_c$ : i valori assunti dal gap grande sono tutti superiori a 3.53, da cui il CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> è caratterizzato da un accoppiamento forte; il rapporto  $2\Delta/kT_c$  aumenta al diminuire della  $T_c$ .

e della temperatura critica  $T_c$  sono estremamente variabili tra diversi superconduttori, anche quando essi appartengono alla stessa classe e alla stessa famiglia, il valore del rapporto  $2\Delta/kT_c$  è una quantità costante e universale, che dipende esclusivamente dall'"entità" dell'accoppiamento. Questo valore vale, infatti, 3.53 per tutti i superconduttori caratterizzati da un accoppiamento debole [52], nonostante essi siano caratterizzati da valori di  $\Delta \in T_c$ differenti, mentre è > 3.8 per tutti i superconduttori caratterizzati da un accoppiamento forte (considerando il rapporto  $2\Delta_{max}/kT_c$  dove  $\Delta_{max}$  corrisponde al gap più grande nel caso di superconduttore multibanda) [23].

I superconduttori a base Fe (in generale, i superconduttori non convenzionali) sono tutti caratterizzati da un valore del rapporto  $2\Delta_{max}/kT_c$  (dove  $\Delta_{max}$  corrisponde al gap più grande) superiore a 3.8, da cui si deduce che i superconduttori a base Fe presentano tutti un accoppiamento forte [23].

Inoltre, essi, come mostrato in Figura 5.37, presentano tutti un andamento crescente del valore del rapporto  $2\Delta/kT_c$ , sia relativamente al gap grande (linea rossa e arancione) che al gap piccolo (linea blu), al diminuire della temperatura critica T<sub>c</sub>, e i risultati mostrati in Figura 5.36 per il composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> risultano perfettamente coerenti con il comportamento generale degli altri superconduttori a base Fe; il superconduttore CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> è infatti caratterizzato, come gli altri superconduttori a base ferro, da un accoppiamento forte.



Figura 5.37: Andamento del rapporto  $2\Delta/kT_c$  (universal ratio) in funzione della temperatura critica T<sub>c</sub> per superconduttori a base Fe appartenenti a diverse famiglie: il grafico mostra l'andamento di  $2\Delta/kT_c$  in funzione della T<sub>c</sub> ottenute per diverse famiglie di superconduttori analizzati tramite PCAR (Point–Contact Andreev Reflection) e ARPES (angle–resolved photoemission spectroscopy); tutti i superconduttori a base Fe sono caratterizzati da un rapporto  $2\Delta_{max}/kT_c$  che è quasi il doppio rispetto al valore previsto dalla teoria BCS (3.53, linea tratteggiata) per accoppiamento debole; il rapporto  $2\Delta/kT_c$  aumenta al diminuire della T<sub>c</sub>, seguendo un andamento regolare. [19]

Andando a confrontare, infatti, l'andamento ottenuto per il rapporto  $2\Delta/kT_c$  in funzione della temperatura critica  $T_c$  relativo al composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> con quello ottenuto tramite numerosissime misure spettroscopiche, sia di PCAR (Point–Contact Andreev Reflection) sia di ARPES (Angle–Resolved Photoemission Spectroscopy) [19], realizzate su moltissimi superconduttori a base Fe appartenenti a diverse famiglie (Figura 5.37), appare evidente che dai dati ottenuti tramite le misure di Point–Contact effettuate in questo lavoro di tesi, il comportamento del CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> appartenente alla famiglia 1144 risulta perfettamente in linea con quello di tantissimi altri superconduttori a base Fe tra quelli analizzati finora.

# 5.2 Point–Contact in $RbCa_2Fe_4As_4F_2$

Come trattato in precedenza, tutti i superconduttori appartenenti alla famiglia 12442, di cui fa parte il composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$ , sono superconduttori in condizioni stechiometriche; il composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  puro stechiometrico si trova naturalmente, quando raffreddato al di sotto della sua  $T_c$ , nello stato superconduttivo. Ciò sembra essere dovuto alla particolare

struttura cristallina che caratterizza questi composti, che li rende intrinsicamente drogati con lacune (hole–doped).

Nel caso del composto RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, il drogaggio intrinseco di lacune (0.25 lacune per atomo di Fe) modifica la struttura elettronica in modo tale che, nello spazio reciproco, la superficie di Fermi assuma la struttura mostrata in Figura 5.38. Si hanno, dunque, due gruppi distinti della superficie di Fermi, ciascuno costituito da molteplici fogli cilindrici concentrici; il gruppo posizionato nella zona centrale della zona di Brillouin, caratterizzato da fogli cilindrici concentrici attorno al punto  $\Gamma$ , è associato a superfici di Fermi holoniche (hole–like), mentre quello situato nelle zone ai bordi della zona di Brillouin, caratterizzato da fogli cilindrici concentrici attorno al punto M, è associato a superfici di Fermi elettroniche (electron–like) [16] [22].



Figura 5.38: Superficie di Fermi 2D del composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$ 

I due raggruppamenti della superficie di Fermi associati alle bande holoniche ed elettroniche non presentano il fenomeno di *nesting* perfetto, a causa della differente dimensione del raggio dei cilindri appartenenti ad essi; i superconduttori della famiglia 12442, compreso il RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, non sembrano mostrare, in effetti, alcun tipo di ordine magnetico di lungo raggio [22].

Nonostante non si abbia *nesting* perfetto, si ha comunque, al di sotto di  $T_c$ , lo stato superconduttivo, provocato da un accoppiamento interbanda forte causato da fluttuazioni di spin.

Nello stato superconduttivo il composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  è caratterizzato da una  $T_c$  di circa 33K. [42] [16]

Si è visto, inoltre, che nei composti appartenenti a questa famiglia di superconduttori il drogaggio estrinseco influenza lo stato superconduttivo. Infatti, il drogaggio modifica la struttura elettronica, e quindi la struttura della superficie di Fermi nello spazio reciproco; in particolare, se il drogaggio avviene tramite portatori di carica negativi, tale modifica avviene in modo tale da aumentare la dimensione del raggio dei cilindri delle superfici di Fermi elettroniche e diminuire quella del raggio dei cilindri delle superfici di Fermi holoniche, provocando un bilanciamento tale da indurre un *nesting quasi-perfetto* delle superfici di Fermi [22]. Nonostante ciò, anche in caso di drogaggio non si verifica la comparsa di un ordinamento antiferromagnetico, come invece avviene negli altri superconduttori a base ferro.

Seppure non sia presente un ordine magnetico a lungo raggio, la modifica delle superfici di Fermi causata dal drogaggio ha come conseguenza la graduale soppressione dello stato superconduttivo in funzione della concentrazione di drogaggio. Il drogaggio coincide, infatti, con una diminuzione graduale della  $T_c$  in funzione della concentrazione di drogante, fino alla scomparsa totale dello stato superconduttivo per concentrazioni elevate di drogaggio (anche in assenza di un ordinamento antiferromagnetico). La concentrazione di drogaggio in grado di sopprimere lo stato superconduttivo dipende sia dal superconduttore sia dall'elemento drogante [42] [22].

Uno studio sperimentale condotto sul composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  drogato in Ni suggerisce che la diminuzione graduale della  $T_c$  per concentrazioni crescenti di drogaggio sia dovuta all'introduzione di disordine nella struttura elettronica, che contribuisce al disaccoppiamento tra le bande. Il disordine introdotto nella struttura elettronica sarebbe inoltre, secondo il medesimo studio, responsabile dell'assenza di un ordinamento antiferromagnetico, perché incompatibile con la formazione di un ordine magnetico a lungo raggio stabile [42].

Per quanto riguarda la simmetria del gap relativa ai composti superconduttori appartenenti alla famiglia 12442, i risultati sono controversi.

Uno studio sperimentale effettuato su campioni policristallini del composto CsCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico incentrato sulla misura della profondità di penetrazione magnetica  $\lambda(T)$  in funzione della temperatura, realizzato tramite spettroscopia muonica (muon-spin rotation,  $\mu$ SR), ha rilevato che l'andamento della  $\lambda(T)$  in funzione della temperatura risulta compatibile con un modello associato ad un superconductore caratterizzato da gap multiplo nodale di simmetria s+d-wave oppure d+d-wave.

In Figura 5.39 sono riportati i risultati di tale studio sperimentale. Le considerazioni relative alla simmetria del gap sono state fatte sulla base della ricerca del modello in grado di realizzare il fit migliore per la curva sperimentale  $\lambda^{-2}(T)$ ; tale modello risulta relativo ad un superconduttore caratterizzato da gap multiplo nodale, sia di simmetria s+d-wave, ossia avente due gap energetici di cui uno isotropo di simmetria s-wave e l'altro anisotropo di simmetria d-wave, sia di simmetria d+d-wave, cioè avente due gap energetici entrambi anisotropi di simmetria d-wave. Al contrario, i modelli associati a superconduttori caratterizzati da gap singolo (d-wave) o gap multiplo non nodale (s±-wave, come il caso del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>) vengono esclusi, in quanto non permettono di riprodurre la curva sperimentale in modo completo, soprattutto a bassa temperatura. Inoltre, a partire dal modello s+d-wave è stata calcolata l'ampiezza dei gap che permette di realizzare il fit della curva: si hanno due gap energetici, di cui uno più grande, pari a circa 7.5 meV, e uno più piccolo, pari a circa 1.5 meV [67].

Atri studi sperimentali analoghi, sempre relativi allo studio della profondità di penetrazione magnetica realizzato tramite spettroscopia muonica, hanno dimostrato che anche il composto  $KCa_2Fe_4As_4F_2$  puro stechiometrico assume lo stesso comportamento; secondo tali studi, il superconduttore K-12442 sarebbe infatti caratterizzato, come il Cs-12442, da due gap energetici nodali di simmetria s+d-wave. [33]

In contrapposizione a tali risultati, lo stesso anno è stato effettuato un diverso studio sperimentale su monocristalli di  $CsCa_2Fe_4As_4F_2$  puro stechiometrico, inerente alla determinazione dell'andamento della conduttività termica in funzione di un campo magnetico



Figura 5.39: Andamento di  $\lambda^{-2}$  in funzione della temperatura per campioni policristallini del composto CsCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico: in figura è mostrato l'andamento di  $\lambda^{-2}$ con i relativi fit della curva; si osserva che i fit realizzati secondo i modelli s+d-wave (linea verde) e d+d-wave (linea blu) sono quelli che riproducono meglio la curva sperimentale a bassa temperatura (F. K. K. Kirschner et al., 2018) [67].

applicato, tramite misure della conduttività termica a bassa temperatura dei monocristalli sottoposti a valori crescenti di campo magnetico applicato fino al raggiungimento del campo critico  $H_{c2}$ , ossia fino alla comparsa dello stato normale. Secondo tale studio, i cui risultati sono mostrati in Figura 5.40, confrontando l'andamento della conduttività termica in funzione del campo magnetico applicato relativo al composto CsCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (linea rossa) con quello di altri superconduttori aventi simmetrie del gap note e diverse tra loro, si può notare che l'andamento del superconduttore Cs–12442 segue esattamente quello di altri superconduttori caratterizzati da una simmetria del gap non nodale s–wave (linea gialla, linea blu e linea viola), mentre differisce drasticamente da quello di altri superconduttori caratterizzati del gap nodale (linea verde e linea rosa). Se ne è dedotto che la simmetria del gap del composto CsCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> è non nodale s–wave (più precisamente, poiché caratterizzato da gap multipli, da una simmetria s±–wave, simile a quella del CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>). [43] Tale risultato si pone in contrasto con quello ottenuto dalle misure sperimentali di spettroscopia muonica.

A supporto di questo studio, misure sperimentali di spettroscopia ottica hanno confermato la simmetria non nodale del gap. [12]

Sulla base delle evidenze sperimentali relative a monocristalli di  $CsCa_2Fe_4As_4F_2$  puro stechiometrico alcuni hanno speculato sulla possibilità che i risultati sperimentali coerenti con una simmetria del gap nodale fossero alterati dal fatto che le prove sperimentali sono state eseguite su campioni policristallini e non su monocristalli, e sulla possibilità che la simmetria del gap fosse influenzata dalla presenza, nel campione policristallino, di impurezze dei composti genitori KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> e CsFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, i quali sono caratterizzati da simmetria



Figura 5.40: Andamento della conduttività termica in funzione del rapporto  $H/H_{c2}$  per cristalli singoli di  $CsCa_2Fe_4As_4F_2$  puro stechiometrico: in figura è rappresentato il confronto tra l'andamento della conduttività termica in funzione del campo applicato relativo a cristalli singoli di  $CsCa_2Fe_4As_4F_2$  puro stechiometrico (linea rossa) con quello di altri superconduttori caratterizzati da diverse simmetrie del gap; le linee verde e rosa sono relative a superconduttori aventi simmetria del gap nodale, mentre le linee viola, gialla e blu a superconduttori aventi simmetria del gap non nodale s-wave: il  $CsCa_2Fe_4As_4F_2$  segue l'andamento previsto per superconduttori aventi simmetria del gap non nodale s-wave (Y. Y. Huang et al., 2018) [43].

del gap nodale [42].

Per chiarire il mistero relativo alla simmetria del gap dei composti della famiglia 12442, nel gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto questo lavoro di tesi (TEST–SQUAD) si è pensato di eseguire misure di spettroscopia Point–Contact su campioni di monocristalli di RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico e del composto RbCa<sub>2</sub>(Fe<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>)<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (Rb–12442 drogato in Ni con x = 0.05), alle quali si è partecipato durante questo lavoro di tesi.

Sulla base dei disparati e contrastanti risultati presenti in letteratura, le possibili configurazioni per la simmetria del gap relativamente alla famiglia 12442, mostrate in Figura 5.41, sono descritte da diversi modelli: un modello caratterizzato da gap multipli non nodali di simmetria s $\pm$ -wave, un modello caratterizzato da gap multipli con nodi accidentali di simmetria s $\pm$ -wave oppure un modello caratterizzato da gap multipli nodali di simmetria s $\pm$ -wave (in caso di un solo gap nodale) o d+d-wave (in caso di entrambi i gap nodali); queste configurazioni verranno considerate e discusse per lo studio della simmetria del gap del RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> tramite l'analisi delle curve di conduttanza.

I cristalli sono stati sintetizzati per precipitazione, a partire da una miscela di RbAs, CaAs, Fe<sub>2</sub>As, Ni<sub>2</sub>As, CaF<sub>2</sub>, miscelata in una scatola a guanti in atmosfera di Argon, per eliminare tracce di ossigeno e umidità. Dopo essere stata sigillata in un tubo di acciaio



Figura 5.41: Rappresentazione delle diverse configurazioni per il gap in varie simmetrie: a) Simmetria del gap non nodale s±-wave; b) Simmetria del gap con nodi accidentali s±-wave; c) Simmetria del gap nodale  $d_{x^2-y^2}$ -wave; d) Simmetria del gap nodale  $d_{xy}$ wave. Quando proiettati sulle singole superifici di Fermi, i casi b) e c) corrispondono alla simmetria s+d-wave, il caso d) alla simmetria d+d-wave. [63]

inossidabile, la miscela è stata introdotta all'interno di un forno preriscaldato a 1000 °C e ivi mantenuta per 20h. Successivamente è stata preraffreddata lentamente fino a 900 °C, per poi essere sottoposta ad un processo di raffreddamento rapido in acqua, che ha indotto la precipitazione di cristalli aventi la forma di parallelepipedi di piccolo spessore e dimensioni in volume inferiori al  $mm^3$ ; i cristalli sono quindi stati separati dalla fase principale tramite risciacqui in acqua deionizzata [40].

La forma dei cristalli singoli su cui sono state effettuate le misure di Point–Contact è quella di un parallelepipedo di piccolo (pochi  $\mu$ m) spessore, e la loro superficie è piatta e perfettamente lucida (Figura 5.42).



Figura 5.42: Foto al microscopio ottico dei contatti puntiformi realizzati tramite un filo d'oro su monocristalli del composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  per misure Point–Contact: configurazione del contatto in modo da iniettare corrente lungo l'asse c (a) e lungo il piano ab (b).

Data la possibile anisotropia del gap, le misure sono state effettuate iniettando corrente sia lungo il piano ab sia lungo l'asse c, come mostrato in Figura 5.42.

In particolare, le misure effettuate iniettando corrente lungo l'asse c sono state compiute ponendo il cristallo in direzione parallela rispetto al supporto, scegliendo come superficie di esposizione quella più lucida e il più possibile esente da difetti agli angoli, in modo da minimizzare il contributo nella conduzione da parte del piano ab; le misure effettuate iniettando corrente lungo il piano ab sono invece state eseguite ponendo il cristallo di taglio rispetto al supporto, mentre la scelta delle superfici per il contatto in ab è stata casuale, considerando il fatto che quando il contatto è posto in ab, per la natura estesa e piatta della superficie del cristallo prevale il contributo alla corrente del piano ab, mentre quello lungo l'asse c è trascurabile.



Figura 5.43: Curve di conduttanza non normalizzata relativa alle misure di Point–Contact realizzate su monocristalli del composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  non drogato: alcune curve mostrano un minimo allo zero–bias (a) mentre numerose curve mostrano un picco a zero–bias (b), riconducibile all'anisotropia del gap piccolo. [16]

Mediante le misure di Point–Contact si sono ottenute le curve di conduttanza relative ai cristalli non drogati di  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$ , mostrate in Figura 5.43.

Le misure effettuate iniettando corrente lungo il piano ab dei cristalli di RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico hanno prodotto le curve di conduttanza riportate in Figura 5.43a e 5.43b; analizzando le curve in corrispondenza di bassi valori di tensione (nell'intorno dello zero-bias), in alcune curve si nota un minimo a forma di V a zero-bias (V=0), e due variazioni nell'andamento della curva, precisamente in corrispondenza di energie pari 2.7–3.0 meV e a 5–6 meV, mentre in altre curve si nota un massimo a zero-bias (V=0), ossia un aumento locale del valore della conduttanza, e due spalle della curva in corrispondenza di energie pari a 2.5 meV e 5 meV.

Il picco a zero-bias, in particolare, sembra suggerire la presenza di un gap anisotropo nodale, mentre la frequenza di comparsa di spalle in corrispondenza delle stesse energie potrebbe essere riconducibile ai gap energetici. [63] [16]

Sulla base dell'analisi delle curve di conduttanza, che suggeriscono la presenza di due gap energetici di cui almeno uno nodale, il fit delle curve è stato realizzato secondo il modello BTK 2D multibanda (due bande) per gap anisotropo di simmetria d, ossia, come precedentemente trattato, andando a considerare, per la determinazione del valore della conduttanza normalizzata, la dipendenza dall'angolo azimutale  $\theta$  da parte del gap, supponendo dapprima una simmetria s+d-wave, dove solo un gap è nodale, e successivamente una simmetria d+d-wave, dove entrambi i gap sono nodali.

I risultati ottenuti per i fit realizzati secondo modello BTK 2D multibanda per simmetria s+d-wave sono mostrati in Figura 5.44.



Figura 5.44: Rappresentazione di un esempio di fit delle curve di conduttanza normalizzata relative a misure Point–Contact effettuate su monocristalli di RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> non drogato nelle diverse configurazioni di iniezione della corrente in c e ab: il modello utilizzato per il fit è relativo a un gap multiplo di simmetria s+d–wave. Le bande grigie corrispondono a intervalli di energia in cui le curve di conduttanza mostrano un andamento anomalo, dovuto probabilmente a un accoppiamento forte tra gli elettroni e le fluttuazioni di spin: in queste zone il modello BTK non è in grado di eseguire il fit, e per realizzarlo occorre inserire nel modello BTK come parametri per i valori dei gap quelli calcolati con la teoria di Eliashberg). [16] [63]

Dall'analisi dei fit in s+d-wave si nota che, per configurazioni in cui la corrente è iniettata lungo il piano ab, la curva di conduttanza è caratterizzata da due spalle evidenti per valori di energia pari a 5 meV e spalle pronunciate per valori di energia più piccoli, intorno a 2.5 meV. Le prime, che corrispondono al gap energetico più grande, sono associate ad un gap isotropo s-wave; le seconde, che corrispondono al gap più piccolo, sono associate
ad un gap anisotropo d-wave. L'associazione dei gap alla loro simmetria è dovuta alla scelta dei parametri durante il fit. Il picco a zero-bias è associato al gap d-wave. [16]

Relativamente alle curve ottenute per configurazioni in cui la corrente è iniettata lungo l'asse c, si nota ancora la presenza di spalle in corrispondenza di valori di energia pari a 5 meV, dovute al gap s-wave, e un cambiamento nell'andamento della curva a valori più bassi di energia ( $\approx 3$  meV), quando ha inizio l'andamento a cuspide, dovuto al gap d-wave. I fit realizzati in simmetria s+d-wave, in conclusione, riproducono bene le curve di conduttanza relative alle due diverse configurazioni di iniezione della corrente ottenute tramite misure Point-Contact su cristalli di RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico.

Le stesse misure sono state quindi effettuate su cristalli di  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  drogato in Ni con concentrazione pari a 0.05. Le misure sul composto drogato sono state realizzate con lo scopo di comprendere l'effetto del drogaggio sulla simmetria del gap, ossia quello di verificare se la simmetria si mantiene identica in seguito al drogaggio oppure se si modifica.

Il fit relativo alle curve di conduttanza dei cristalli drogati, mostrato in Figura 5.45, mostra un andamento molto simile a quello dei cristalli non drogati, caratterizzato da spalle in corrispondenza di valori di energia pari a 5 meV e da un andamento a cuspide in corrispondenza dello zero-bias, attribuibili a due diversi gap energetici, di cui uno avente ampiezza maggiore e simmetria non nodale s-wave e l'altro avente ampiezza minore e simmetria nodale d-wave, localizzato in corrispondenza dell'intorno dello zero-bias.

L'esecuzione di numerose misure e l'analisi delle relative curve di conduttanza ha condotto, quindi, all'individuazione del range di energia (2.5–3 meV) per il gap più piccolo di simmetria d–wave e il range di energia (5–6 meV) per il gap più grande di simmetria s–wave.

L'andamento dei valori dei gap energetici relativi ai diversi campioni analizzati in funzione della temperatura critica T<sub>c</sub> (ottenuti utilizzando un modello per gap multiplo di simmetria s+d-wave) è mostrato in Figura 5.46, dove vengono confrontati i valori di  $\Delta_1$  (gap grande di simmetria s-wave) e  $\Delta_2$  (gap piccolo di simmetria d-wave) relativi a misure effettuate con direzione della corrente iniettata sia lungo il piano *ab* sia lungo l'asse *c* per cristalli drogati (a sinistra) e non drogati (a destra); si può concludere che il drogaggio del RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> con Ni in concentrazione pari a 0.05 conduce ad un evidente abbassamento della T<sub>c</sub>, come ci si aspetta per questa famiglia di superconduttori a base Fe, passando da una T<sub>c</sub>  $\approx 31$ K (30–33K), per il composto RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> non drogato, a una T<sub>c</sub>  $\approx 21$ K (19–22K) per lo stesso superconduttore drogato.

Confrontando l'andamento dei valori del gap energetico più grande di simmetria s-wave (calcolato secondo il modello BTK) in funzione della temperatura critica con l'andamento previsto dalla teoria BCS (linea rossa tratteggiata) per gap di simmetria s-wave non nodale (isotropo), si nota che il  $\Delta_1$ , più grande, assume valori generalmente superiori rispetto ai valori teorici. Questo non deve stupire in quanto, nei sistemi a due bande, anche quando sono descritti dalla teoria BCS di Suhl e Matthias, uno dei due gap è generalmente più grande del valore BCS, mentre l'altro è più piccolo.

Nonostante il modello s+d-wave sia in grado di realizzare un fit molto accurato delle curve di conduttanza, un ragionamento compiuto in merito alle simmetrie assumibili dal gap energetico e ai risultati di altre tecniche spettroscopiche riportati in letteratura ha condotto alla supposizione che anche il modello d+d-wave potesse essere preso in considerazione per descrivere la simmetria del gap del RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>. [63]



Figura 5.45: Rappresentazione di un esempio di fit delle curve di conduttanza normalizzata relative a misure Point–Contact effettuate su monocristalli di RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> drogato in Ni con x = 0.05 nelle diverse configurazioni di iniezione della corrente in c e ab: il modello utilizzato per il fit è relativo a un gap multiplo di simmetria s+d–wave. [16] [63]

Posto che secondo misure di ARPES il gap piccolo è localizzato sulle bande holoniche della superficie di Fermi al centro della zona di Brillouin, per descriverne la simmetria sono state considerate le quattro configurazioni di simmetria possibili rappresentate in Figura 5.41.

Poiché dall'analisi delle curve di conduttanza e dai relativi fit eseguiti secondo il modello BTK 2D multibanda per simmetria s+d-wave risulta che il gap piccolo è nodale, le configurazioni possibili sono quelle relative a un gap con nodi accidentali (quindi s-wave) oppure un gap nodale (quindi  $d_{x^2-y^2}$  oppure  $d_{xy}$ ).

Nel caso in cui il gap avesse nodi accidentali, si avrebbe una complessiva simmetria del gap multiplo del superconduttore di tipo s $\pm$ -wave, con un gap non nodale di simmetria s-wave associato alle bande elettroniche e un gap con nodi accidentali di simmetria s-wave associato alle bande holoniche. Questo modello è apparentemente tutto sommato compatibile con i risultati delle misure di Point-Contact, perché il gap avente nodi solo accidentali nelle curve di conduttanza figurerebbe a tutti gli effetti come nodale.

Tuttavia la situazione cambia quando si va a considerare il composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$ drogato; infatti, come è stato precedentemente spiegato, il drogaggio comporta una modifica della struttura elettronica, e, quindi, della superficie di Fermi, causando una diminuzione



Figura 5.46: Andamento dei valori dei gap energetici relativi a monocristalli RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> non drogato e drogato in Ni con x = 0.05 in funzione della temperatura critica. In figura è mostrato l'andamento dei gap energetici nel caso di composto drogato (a sinistra) e non drogato (a destra) ottenuti mediante il fit secondo modello BTK per gap multiplo di simmetria s+d-wave; si osserva la diminuzione della T<sub>c</sub> del composto in seguito al drogaggio. Dal confronto con i valori dei gap teorici previsti dalla teoria BCS per simmetria s-wave (linea rossa tratteggiata) si nota che i valori del gap grande calcolati considerando il gap di simmetria s-wave sono generalmente superiori a quelli previsti teoricamente. [16] [63]

dei raggio dei fogli cilindrici associati alle bande holoniche.

Se il gap piccolo avesse nodi accidentali, la riduzione della dimensione del raggio dei fogli cilindrici delle superfici di Fermi holoniche farebbe, ad un certo punto, scomparire i nodi, risultando in un gap non nodale (Figura 5.41b). Inoltre occorre dire che l'aggiunta di drogante al materiale aumenta in maniera notevole anche il disordine, noto per il suo effetto deleterio sui nodi accidentali, per cui l'aggiunta di drogante dovrebbe complessivamente far scomparire i nodi, se questi fossero accidentali.

Ciò dovrebbe tuttavia corrispondere alla scomparsa, nelle curve di conduttanza ottenute dalle misure Point–Contact, delle caratteristiche associate al gap nodale; al contrario, tali caratteristiche persistono anche nel caso del composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  drogato in Ni.

Data la persistenza delle caratteristiche associate ad un gap nodale, il gap piccolo non può essere non nodale con nodi accidentali, e i nodi del gap devono essere in qualche modo protetti dalla simmetria del gap, in modo che se anche i fogli cilindrici delle bande holoniche diminuiscono di dimensioni, i nodi siano comunque presenti. Questo è il caso delle simmetrie  $d_{x^2-y^2} e d_{xy}$ .

Nel caso in cui il gap (piccolo) nodale fosse di simmetria  $d_{x^2-y^2}$ , non si avrebbero

nodi sulle superfici di Fermi associate alle bande elettroniche (Figura 5.41c), per cui il superconduttore avrebbe due gap energetici, di cui uno nodale di simmetria d–wave e uno non nodale di simmetria s–wave, e la simmetria complessiva del gap multiplo sarebbe s+d–wave.

Questa possibilità è confermata dalla riproducibilità delle curve sperimentali di conduttanza da parte del modello BTK 2D per gap multiplo in simmetria s+d-wave.



Figura 5.47: Rappresentazione di un esempio di fit delle curve di conduttanza normalizzata relative a misure Point–Contact effettuate su monocristalli di  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  non drogato nelle diverse configurazioni di iniezione della corrente in c e ab: il modello utilizzato per il fit è relativo a un gap multiplo di simmetria d+d–wave.[16] [63]

D'altra parte, se il gap (piccolo) nodale fosse di simmetria  $d_{xy}$ , anche le superfici di Fermi associate alle bande elettroniche presenterebbero dei nodi (Figura 5.41d); di conseguenza, si avrebbero due gap energetici nodali, e l'unica simmetria del gap multiplo in grado di riprodurre questo caso è la simmetria d+d-wave.

La conferma di questa seconda possibilità è fornita dal fatto che il modello BTK 2D per gap multiplo di simmetria d+d-wave riproduce in modo molto attendibile le curve di conduttanza [63].

Sulla base di queste considerazioni, sono stati realizzati i fit per le stesse curve di conduttanza normalizzate, sia relative ai cristalli di  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  non drogato sia drogato, mediante il modello BTK 2D multibanda per simmetria d+d-wave, ossia considerando entrambi i gap nodali di simmetria d-wave.



Figura 5.48: Rappresentazione di un esempio di fit delle curve di conduttanza normalizzata relative a misure Point–Contact effettuate su monocristalli di RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> drogato in Ni con x = 0.05 nelle diverse configurazioni di iniezione della corrente in c e ab: il modello utilizzato per il fit è relativo a un gap multiplo di simmetria d+d–wave. [16] [63]

I risultati sono riportati in Figura 5.47, per cristalli di  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  non drogato, e in Figura 5.48, per cristalli di  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  drogato.

Entrambi i fit, sia quelli effettuati con un modello per simmetria s+d-wave riportati in precedenza, sia per simmetria d+d-wave, sembrano riprodurre bene le curve di conduttanza normalizzate.

Mediante i fit realizzati con il modello BTK 2D multibanda per simmetria d, considerando entrambi i gap nodali d–wave, sono stati quindi ottenuti i valori dei gap energetici, il cui andamento in funzione della temperatura critica è riportato in Figura 5.49.

Come si può osservare, in questo caso i valori del gap energetico più grande risultano più vicini all'andamento previsto dalla teoria BCS per gap di simmetria d–wave (linea rossa tratteggiata).

A supporto di questo studio sperimentale, nel medesimo gruppo di ricerca è stato effettuato uno studio sperimentale parallelo relativo alla determinazione della profondità di penetrazione magnetica di London  $\lambda$ , realizzato sugli stessi cristalli di RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico e drogato in Ni con x = 0.03 e x = 0.05, mediante misure CPWR (Coplanar Waveguide Resonator). A partire dalla misura di  $\lambda$ , si è ricavato l'andamento della densità di superfluido normalizzata  $\rho_s$  (( $\lambda(T = 0)/\lambda$ )<sup>2</sup>) in funzione della temperatura; il risultato è



Figura 5.49: Andamento dei valori dei gap energetici relativi a monocristalli RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> non drogato e drogato in Ni con x = 0.05 in funzione della temperatura critica. In figura è mostrato l'andamento dei gap energetici nel caso di composto drogato (a sinistra) e non drogato (a destra) ottenuti mediante il fit d+d-wave. Dal confronto con i valori dei gap teorici previsti dalla teoria BCS per simmetria d-wave (linea rossa tratteggiata) si nota che i valori del gap grande calcolati considerando il gap nodale di simmetria d-wave sono perfettamente in linea con quelli previsti teoricamente. I valori dei gap calcolati a partire da un fit delle curve di densità di superfluido secondo un modello di fit d+d-wave (punti e rombi grigi) sono coerenti con quelli ottenuti tramite il modello BTK 2D per le misure di Point-Contact. [16] [63]

mostrato in Figura 5.50. Realizzando il fit di tale andamento, in tale studio si è dimostrato che esso è perfettamente compatibile con il modello di fit BCS per due gap di simmetria d+d-wave. [16]

Confrontando infine i valori dei gap energetici d-wave ricavati da tale modello con quelli ottenuti tramite misure Point-Contact (il confronto può essere effettuato in Figura 5.49, dove i punti grigi e i rombi grigi rappresentano i valori dei gap ottenuti dallo studio della densità di superfluido), si è osservata la perfetta coerenza tra i risultati dei due studi sperimentali, dimostrando che il composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  può essere descritto tramite un modello che prevede due gap energetici entrambi di simmetria d-wave (d+d-wave).

Lo studio sperimentale sui monocristalli di RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico e drogato in Ni con x = 0.05 basato su misure di Point–Contact ha permesso di concludere che il composto Rb–12442, appartenente alla famiglia 12442, è probabilmente caratterizzato da due gap energetici nodali di simmetria d+d–wave, anche se non è da escludere la simmetria s+d–wave con un gap piccolo nodale d–wave e un gap grande non nodale s–wave, a causa della possibilità di realizzare fit attendibili con il modello BTK 2D multibanda per gap



Figura 5.50: Andamento della densità di superfluido normalizzata  $\rho_s$  in funzione della temperatura per monocristalli di RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> non drogato e drogato in Ni con diverse concentrazioni e relativo fit: il fit delle curve sperimentali relative alla  $\rho_s(T)$  è stato realizzato considerando i modelli BCS per simmetrie s+d-wave e d+d-wave; si può notare che entrambi i modelli risultano validi per la riproduzione delle curve sperimentali. Nell'inset è raffigurato l'andamento dei valori dei gap energetici in funzione della concentrazione di drogaggio (Daniele Torsello, 2022). [16] [63]

anisotropo relativo ad entrambe le configurazioni di simmetria del gap.

Il RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico è caratterizzato da una T<sub>c</sub> pari a 30–33K e la T<sub>c</sub> diminuisce in seguito al drogaggio in Ni con x = 0.05, fino a raggiungere 19–22K. Entrambi i composti, sia drogato sia non drogato, presentano due gap energetici, i cui valori diminuiscono in funzione della temperatura critica, come previsto dalla teoria; in particolare, i gap energetici sono caratterizzati, per il composto puro stechiometrico, da valori compresi nell'intervallo 1.5–2.5 meV, relativamente al gap piccolo, e nell'intervallo 4.5–7 meV, relativamente al gap grande.

I risultati, infine, non si pongono in contrasto con gli altri studi sperimentali effettuati sui composti appartenenti alla famiglia 12442 [67] [33] [21]; al contrario, confermano i risultati ottenuti tramite misure di spettroscopia muonica, ponendosi un passo avanti rispetto ad essi, dimostrando l'attendibilità della supposizione di un gap di tipo nodale di simmetria d–wave per entrambi i gap energetici. In realtà, misure di fotoemissione risolta in angolo (ARPES) potrebbero dare una conferma definitiva a questo risultato, ma non sono ancora state condotte su questo composto specifico, neanche su cristalli stechiometrici.

Una volta realizzate le misure di Point–Contact su  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  drogato e non drogato, ed averne determinato la possibile simmetria del gap e gli effetti del drogaggio, si è pensato di compiere un altro studio sperimentale relativo all'effetto dell'irraggiamento sul composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$ .

#### Superconduttori a base Fe e irraggiamento

Studiando l'effetto dell'irraggiamento sui superconduttori a base Fe, in particolare quelli appartenenti alla famiglia 122, è stato dimostrato che esso comporta una serie di effetti positivi su alcune proprietà superconduttive dei superconduttori a base Fe, al punto da renderlo uno strumento valido per la loro ottimizzazione.

L'irraggiamento sarebbe infatti in grado di dare origine a dei difetti nella struttura cristallina tali da agire come centri di pinning per i vortici di corrente nello stato misto, provocando un aumento della forza di pinning, e quindi della densità di corrente critica Jc [17], analogamente a quanto discusso nel Capitolo 2 in relazione ai difetti strutturali dei composti appartenenti alla famiglia 1144.

Nonostante questo risultato raggiunto sia promettente da un punto di vista applicativo, è stato rilevato che l'irraggiamento sembra avere un effetto negativo relativamente alla temperatura critica dei superconduttori, che, invece, diminuisce nei composti irradiati. In realtà, tuttavia, alcuni studi sperimentali hanno verificato che in alcuni casi l'irraggiamento sembra provocare, oltre che l'aumento della densità di corrente critica, un parallelo aumento della temperatura critica [20], rendendo l'effetto complessivo dell'irraggiamento sui superconduttori a base Fe ancora materia di dibattito.

#### L'irraggiamento nel $RbCa_2Fe_4As_4F_2$

Sulla base dei risultati relativi agli effetti dell'irraggiamento sulle proprietà superconduttive dei superconduttori a base Fe, è stato compiuto un successivo studio sperimentale di Point–Contact su campioni di monocristalli di  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  puro stechiometrico precedentemente irraggiati presso l'Istituto di Fisica Nucleare, nei Laboratori nazionali di Legnaro tramite bombardamento protonico con energia pari a 3.5 MeV.

Lo scopo delle misure, in questo caso, è stato quello di comprendere come l'introduzione di difetti strutturali influenzi la temperatura critica del composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  e la struttura del gap superconduttivo. Infatti, oltre che agire come centri di pinning per i vortici di corrente, i difetti forniscono anche nuovi centri di scattering per gli elettroni; di conseguenza, si è pensato che la loro introduzione nella struttura cristallina potesse comportare anche un effetto sui fenomeni di Andreev reflection e di effetto tunneling verificabile tramite spettroscopia Point–Contact.

In particolare, si è voluto comprendere se i risultati ottenuti tramite le misure Point– Contact per il composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  puro stechiometrico precedentemente descritto fossero validi anche nel caso di composto irraggiato, ossia se il composto fosse ancora descrivibile da un modello relativo a un gap multiplo di simmetria d+d–wave, o se l'irraggiamento avesse modificato totalmente la simmetria del gap.

Con questo fine sono state eseguite misure di Point–Contact sui cristalli stechiometrici irraggiati, da cui ricavare le relative curve di conduttanza per poter analizzare da un punto di vista spettroscopico i campioni irradiati.

Dopo aver verificato l'impossibilità di realizzare il fit con un modello BTK 1D relativo a gap singolo, sia di simmetria s-wave sia di simmetria d-wave, in analogia con i risultati



Figura 5.51: Fit della curve di conduttanza superconduttiva normalizzata alla curva normale relativi al composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  puro stechiometrico irradiato tramite bombardamento protonico di 3.5 MeV: il fit è stato realizzato tramite il modello BTK 2D per gap multiplo di simmetria d+d-wave (linea blu).

ottenuti per il composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  non irradiato, il fit delle curve di conduttanza sperimentali è stato successivamente eseguito utilizzando il modello BTK 2D per gap multiplo di simmetria d+d-wave. [20]

Come mostrato in Figura 5.51, anche in questo caso il modello sembra consentire la realizzazione di fit delle curve sperimentali di elevata accuratezza; è stato possibile dimostrare, in tal modo, che l'irraggiamento non ha apparentemente alcun effetto sul numero e sulla simmetria del gap, che rimane invariata prima e dopo l'irraggiamento.

Costruendo l'andamento dei gap in funzione della temperatura, si è potuto constatare che l'irraggiamento, pur non avendo effetto sulla struttura dei gap, causa una leggera diminuzione della temperatura critica  $T_c$ , che si attesta attorno ai 28–29K, come mostrato in Figura 5.52; considerando però che la temperatura critica del RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> è di 32– 33K, si può dedurre che anche l'effetto su di essa scaturito dall'irraggiamento è piuttosto irrilevante, e quindi concludere che l'introduzione dei difetti causata da un irraggiamento almeno fino a 3.5 MeV non ha sostanzialmente alcun effetto sulle proprietà superconduttive considerate. [20]

Il motivo per cui il composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$  resiste bene agli effetti dell'irraggiamento non è ancora chiaro. Questa proprietà, tuttavia, risulta particolarmente significativa, perché, se confermata con altri tipi di irraggiamento, potrebbe indicare l'adattabilità di



Figura 5.52: Andamento in funzione della temperatura dei valori dei gap energetici relativi al composto RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico irradiato tramite bombardamento protonico di 3.5 MeV calcolati secondo il modello BTK 2D per gap multiplo di simmetria d+d-wave: si nota una leggera diminuzione della T<sub>c</sub> rispetto al caso del composto RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> non irradiato.

questo composto anche in contesti in cui l'irraggiamento è inevitabile (reattori a fusione, per esempio, o applicazioni spaziali).

Naturalmente, la ricerca su questi materiali è per ora ben lontana dal renderli effettivamente utilizzabili in ambito applicativo e si concentra ancora sulla loro caratterizzazione e sullo studio delle loro proprietà particolari.

# Capitolo 6 Conclusioni

Lo studio sperimentale realizzato in questo lavoro di tesi è incentrato sull'analisi dei gap energetici relativi a due composti superconduttori non convenzionali a base di ferro, appartenenti alle famiglie scoperte più recentemente, ossia le famiglie 1144 e 12442.

In particolare, si sono analizzati i gap energetici del composto  $CaKFe_4As_4$ , che appartiene alla famiglia 1144, e del composto  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$ , che fa parte della famiglia 12442.

Lo scopo è stato quello di determinare il numero dei gap energetici, la loro simmetria e la loro ampiezza nel caso di composto puro stechiometrico, e quello di comprendere come il drogaggio (in Co, per il Ca/K–1144 e in Ni, per il Rb–12442), realizzato con diverse concentrazioni di elemento drogante, influisce sulle proprietà superconduttive dei due composti, ponendo particolare attenzione all'andamento della loro temperatura critica  $T_c$ , del rapporto universale  $2\Delta/kT_c$ , della struttura dei gap energetici e dell'ampiezza di questi ultimi in funzione della concentrazione di drogaggio.

Lo studio sperimentale è stato compiuto per un motivo preciso: i superconduttori a base Fe appartenenti alle due famiglie sembrano assumere un comportamento tutt'ora dibattuto, e diversi studi sperimentali presenti in letteratura relativi a composti di queste due famiglie sono giunti a conclusioni spesso discordanti tra loro.

Il fine ultimo è dunque quello di attenuare le discordanze tra i risultati, per apportare un contributo utile alla futura determinazione di un modello che sia in grado di descrivere in maniera univoca il comportamento dei superconduttori a base ferro appartenenti ad una stessa famiglia e delle condizioni esatte che consentano l'ottimizzazione delle caratteristiche dei loro composti per renderli interessanti da un punto di vista applicativo.

#### Il composto $CaKFe_4As_4$ :

• Il composto puro stechiometrico CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> manifesta naturalmente il fenomeno della superconduttività, con una temperatura critica  $T_c = 35-36K$ .

Poiché il modello BTK 2D per superconduttori a due bande con simmetria s $\pm$ -wave del gap riproduce in modo accurato le curve di conduttanza normalizzata ricavate da misure di Point-Contact, se ne deduce che, in condizioni pure stechiometriche, il superconduttore CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> è caratterizzato da due gap energetici distinti di cui un

gap più piccolo di ampiezza  $\Delta_1 = 1.5$ –3 meV e un gap più grande di ampiezza  $\Delta_2 = 5.5$ –7 meV.

La simmetria del gap è s $\pm$ -wave, con entrambi i gap non nodali di simmetria s.

• Il drogaggio del CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> in Co, almeno fino alla concentrazione di Co pari a 0.09, non comporta la soppressione dello stato superconduttivo.

Tuttavia, per valori crescenti di concentrazione di drogaggio si verifica una diminuzione graduale della  $T_c$  del superconduttore: questo risultato potrebbe essere dovuto alla formazione progressiva di un ordine magnetico a lungo raggio, che corrisponde all'ordinamento antiferromagnetico SVC; quest'ultimo, infatti, riducendo le fluttuazioni di spin che favoriscono l'accoppiamento, induce lentamente la soppressione dello stato superconduttivo.

• Nel caso del composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> drogato in Co con varie concentrazioni, il modello BTK 2D per superconduttori multibanda con simmetria del gap s±–wave è in grado di riprodurre le curve di conduttanza sperimentali in modo accurato per tutte le concentrazioni di drogaggio.

Se ne deduce che il composto  $CaKFe_4As_4$  drogato è, come il composto puro stechiometrico, probabilmente caratterizzato da due gap energetici distinti, di ampiezza differente e di simmetria s±-wave, e quindi che il drogaggio in Co non modifica la simmetria del gap (almeno fino alla concentrazione di Co pari a 0.09).

• Nonostante la simmetria del gap sia mantenuta, i valori dei gap energetici diminuiscono in funzione del drogaggio; questo risulta vero, in particolare, per il gap grande, la cui diminuzione è più evidente rispetto al caso del gap piccolo. Questo risultato è perfettamente in accordo con la teoria, secondo cui i valori del gap energetico diminuiscono con la temperatura critica  $T_c$ .

Se è vero, infatti, che la temperatura critica diminuisce in seguito al drogaggio, per via della riduzione delle fluttuazioni di spin che favoriscono l'accoppiamento dovuta alla graduale formazione di un ordine magnetico a lungo raggio, questo deve necessa-riamente risultare nella diminuzione dell'ampiezza dell'intervallo di energie proibite ai singoli elettroni ( $2\Delta$ ), per cui l'accoppiamento degli elettroni diviene sempre meno probabile all'aumentare delle concentrazioni di drogaggio.

• Se è vero che la temperatura critica  $T_c$  diminuisce e che l'accoppiamento è reso meno probabile in seguito al drogaggio, come risulta dalla diminuzione dei valori dei gap energetici, il "rapporto universale"  $2\Delta/kT_c$  aumenta, invece, in funzione del drogaggio; ciò avviene in quanto la diminuzione della  $T_c$  per concentrazioni di elemento drogante via via superiori risulta più drastica rispetto a quella dell'ampiezza dei gap energetici.

Ciò significa, in particolare, che se anche lo stato superconduttivo risulta meno stabile, in quanto "sopprimibile" per temperature critiche inferiori, il gap energetico, pur diminuendo in ampiezza in funzione del drogaggio, risulta comunque "persistente". In altri termini, l'accoppiamento rimane comunque "forte", e sempre più forte, rispetto alla diminuzione della  $T_c$  dello stesso superconduttore, man mano che la concentrazione di drogaggio aumenta (almeno fino alla stabilizzazione dell'ordinamento antiferromagnetico SVC, che coincide con la soppressione totale dello stato superconduttivo).

- Poiché il "rapporto universale"  $2\Delta_{max}/kT_c$  (relativo al gap grande) assume valori compresi tra 5 e 6 (> 3.8) per il composto puro stechiometrico, e crescenti in funzione del drogaggio, si può dedurre che il composto CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> è caratterizzato da un accoppiamento forte.
- Il drogaggio in Co ha un effetto qualitativamente simile al drogaggio in Ni, in quanto entrambi gli elementi droganti comportano la diminuzione della  $T_c$  e la relativa riduzione delle ampiezze dei gap energetici; tuttavia, questo lavoro ha dimostrato che l'efficacia del drogaggio in Co è ridotta rispetto a quella del drogaggio in Ni. Infatti, la diminuzione della temperatura critica avviene più lentamente nel caso di drogaggio in Co e la stabilizzazione dell'ordine magnetico a lungo raggio (con la conseguente scomparsa dello stato superconduttivo) avviene a concentrazioni sicuramente superiori a 0.09.

### Il composto $RbCa_2KFe_4As_4F_2$ :

• Il composto puro stechiometrico RbCa<sub>2</sub>KFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> si trova naturalmente nello stato superconduttivo, con una temperatura critica  $T_c = 30-32$ K.

Ciò sembra dovuto alla particolare struttura cristallina del composto, che lo rende intrinsicamente drogato con lacune.

• Il drogaggio del RbCa<sub>2</sub>KFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> in Ni, almeno fino ad una concentrazione di Ni pari a 0.05, non induce la soppressione dello stato superconduttivo; a tale concentrazione di drogaggio corrisponde, tuttavia, una consistente diminuzione della T<sub>c</sub> del superconduttore.

La diminuzione della  $T_c$  in seguito al drogaggio nei composti 12442 sarebbe dovuta all'introduzione di disordine nella loro struttura elettronica che contribuisce al disaccoppiamento tra le bande, e alla diminuzione del numero di portatori di maggioranza, essendo il composto drogato intrinsicamente con lacune, che comporta la deformazione delle superfici di Fermi; il disordine sfavorisce inoltre la formazione di un ordine magnetico a lungo raggio in questa famiglia di composti, che non è stata effettivamente ancora verificata.

- Corrispondentemente alla diminuzione della temperatura critica, il drogaggio in Ni comporta una diminuzione dell'ampiezza dei gap energetici in funzione della concentrazione di drogaggio, coerentemente con le previsioni teoriche che prevedono la riduzione dell'ampiezza del gap al diminuire della temperatura critica.
- Data la persistenza nelle curve di conduttanza sperimentali ottenute tramite misue di Point-Contact sul composto RbCa<sub>2</sub>KFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico e drogato in Ni di strutture riconducibili a un gap nodale, si può dedurre che almeno un gap del RbCa<sub>2</sub>KFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> sia nodale di simmetria d-wave; questo implica che anche il secondo gap potrebbe essere d-wave.

Data la capacità del modello BTK 2D per superconduttori multibanda con simmetria del gap d+d-wave di realizzare fit molto accurati delle curve di conduttanza, si deduce che il  $RbCa_2KFe_4As_4F_2$  potrebbe essere caratterizzato da due gap energetici di differente ampiezza, entrambi nodali e di simmetria d-wave.

Tale risultato si pone un passo avanti rispetto a quelli relativi ad altre prove sperimentali presenti in letteratura, e misure in ARPES sono necessarie per ottenere una sua conferma.

- Poiché il modello BTK 2D per superconduttori multibanda con gap di simmetria d+d– wave è in grado di riprodurre in modo accurato anche le curve di conduttanza relative al composto RbCa<sub>2</sub>KFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> drogato in Ni con concentrazione pari a 0.05, si può concludere che il drogaggio (in queste concentrazioni) non apporta alcuna modifica alla simmetria del gap, che equivale a quella del composto puro stechiometrico.
- Mentre l'irraggiamento dei superconduttori a base Fe è noto per migliorare alcune sue proprietà superconduttive, si è verificato che il composto RbCa<sub>2</sub>KFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> puro stechiometrico non risulta particolarmente alterato in seguito ad irraggiamento; infatti, la temperatura critica diminuisce molto poco e la struttura del gap non viene modificata.

Ciò risulta di significativa importanza, in quanto dimostra la possibilità che avrebbe il composto  $RbCa_2KFe_4As_4F_2$  di essere utilizzato in applicazioni che prevedano la presenza di un irraggiamento, mantenendo inalterate le sue proprietà.

Questo risultato è tuttavia relativo ad un irraggiamento protonico di energia pari a 3.5 MeV, per cui non è in grado di descrivere che cosa potrebbe avvenire per energie di irraggiamento superiori o tipi di irraggiamento diversi; a questo proposito, sarebbe utile effettuare ulteriori studi su cristalli sottoposti a tipi di irraggiamento diverso, al fine di dimostrare l'estensione del risultato raggiunto.

# Appendice A Lista dei simboli

- $T_c$  temperatura critica del superconduttore (K)
- $\Delta$  gap di energia del superconduttore (eV)
- $H_c$  campo critico del superconduttore (T)
- $H_{c1}$  campo critico inferiore del superconduttore di tipo II (T)
- $H_{c2}$  campo critico superiore del superconduttore di tipo II (T)
- $\Gamma$  centro delle superfici di Fermi holoniche
- M centro delle superfici di Fermi elettroniche
- K rapporto di Knudsen (adm)
- $\ell$  libero cammino medio dell'elettrone (m)
- a raggio del contatto (m)
- $R_M$  resistenza del contatto in regime termico ( $\Omega$ )
- $R_S$  resistenza di Sharvin in regime balistico ( $\Omega$ )
- $\Omega_{eff}$  volume effettivo in cui avviene lo scattering anelastico degli elettroni  $(m^3)$
- $\alpha^2 F_P(E)$  funzione di Eliashberg modificata
- $\eta(\theta)$  funzione di efficienza (adm)
- $\nu_F$  velocità di Fermi (m/s)
- $k_F$  raggio della superficie di Fermi  $(m^-1)$
- Z parametro che descrive la barriera della giunzione (adm)
- $\sigma(E)$  conduttanza BTK ( $\Omega^{-1}$ )
- $\tau_N$  trasparenza della barriera (adm)

G(E) - conduttanza BTK normalizzata ( $\Omega^{-1}$ )

 $\vartheta_N$  - angolo di incidenza tra gli elettroni e la normale alla superficie (rad)

 $\Gamma$  - parametro di broadening

 $R_{SP}$  - spreading resistance ( $\Omega$ )

 $G_1$ - conduttanza BTK normalizzata relativa alla banda 1 nel modello BTK multibanda  $(\Omega^-1)$ 

 $G_2$ - conduttanza BTK normalizzata relativa alla banda 2 nel modello BTK multibanda  $(\Omega^-1)$ 

 $\omega_1$  - peso della banda 1 nel modello BTK multibanda (pct)

 $\vartheta$  - angolo azimutale (rad)

 $\alpha$ - differenza tra l'angolo di incidenza e l'angolo azimutale (rad)

 $R_{step}$  - resistenza incrementale ( $\Omega$ )

 $R_{bias}$  - resistenza di bias ( $\Omega$ )

GP1 - parametro che descrive il parametro di broadening per la banda 1 del modello BTK 2D multibanda

GP2 - parametro che descrive il parametro di broadening per la banda 2 del modello BTK 2D multibanda

ZP1 - parametro che descrive il parametro della barriera per la banda 1 del modello BTK 2D multibanda (adm)

ZP2 - parametro che descrive il parametro della barriera per la banda 2 del modello BTK 2D multibanda (adm)

WP1 - parametro che descrive il peso della banda 1 del modello BTK 2D multibanda (pct)

WP2 - parametro che descrive il peso della banda 2 del modello BTK 2D multibanda (pct)

D1 - parametro che descrive il gap 1 del modello BTK 2D multibanda (meV)

D2 - parametro che descrive il gap 2 del modello BTK 2D multibanda (meV)

 $\lambda$  - profondità di penetrazione magnetica (A/m)

 $\rho_s$  - densità di superfluido (adm)

### Bibliografia

- A. P. van Gelder A. G. M. Jansen e P. Wyder. «Point-contact spectroscopy in metals». In: Journal of Physics C: Solid State Physics 13 (1980). DOI: 10.1088/0022-3719/ 13/33/009.
- [2] H. Ghosh A. Ghosh S. Ghosh. «Electron correlation induced orbital selective Lifshitz transition in new hybrid 12442 iron based superconductors». In: Computational Materials Science (2020). DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109802.
- [3] H. Ghosh A. Ghosh S.Sen. «1144 Fe based superconductors: natural example of orbital selective selfdoping and chemical pressure induced Lifshitz transition». In: *Computational Materials Science* 186 (2021). DOI: 10.1016/j.commatsci.2020. 109991.
- [4] P. Wyder A. M. Duif A. G. M. Jansen. «Point-contact spectroscopy». In: Journal of Physics: Condensed Matter 1 (1989). DOI: 10.1088/0953-8984/1/20/001.
- [5] A. A. Abrikosov. «On the magnetic properties of superconductors of the second group». In: Journal of Experimental and Theoretical Physics, Soviet Physics-JETP 5 (1957), pp. 1174–1182.
- [6] A. A. Abrikosov. «The magnetic properties of superconducting alloys». In: Journal of Physics and Chemistry of Solid 2 (1957), pp. 199–208. DOI: 10.1016/0022-3697(57)90083-5.
- [7] A. A. Abrikosov. «Type II superconductors and the vortex lattice». In: Nobel Lecture, Materials Science Division, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Ave., Argonne, IL 60439, USA (2003).
- [8] William R. Meier et al. «Hedgehog spin-vortex crystal stabilized in a hole-doped ironbased superconductor». In: npj Quantum Materials 3 (2017). DOI: 10.1038/s41535-017-0076-x.
- [9] A. Bhattacharyya et al. «A brief review on SR studies of unconventional Fe and Cr-based superconductors». In: Science China Physics, Mechanics Astronomy 61 (2018). DOI: 10.1007/s11433-018-9292-0.
- [10] Akira Iyo et al. «New-Structure-Type Fe-Based Superconductors: CaAFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> (A = K, Rb, Cs) and SrAFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> (A = Rb, Cs)». In: J. Am. Chem. Soc. 138 (2016), pp. 3410–3415. DOI: 10.1021/jacs.5b12571.
- [11] Andrea Masi et al. «Superconducting properties of 1144 type iron-based superconductors by mechanochemically assisted synthesis». In: MRS Advances 18 (2021). DOI: 10.1557/s43580-021-00151-9.

- [12] B. Xu et al. «Band-selective clean-limit and dirty-limit superconductivity with nodeless gaps in the bilayer iron-based superconductor  $CsCa_2Fe_4As_4F_2$ ». In: *Phys. Rev. B*, 125119 99 (2019).
- Bin Xu et al. «Optical observation of spin density wave fluctuations in Ba122 iron based superconductors». In: *Phys. Rev. B* 94 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94. 085147.
- [14] C.H. Lee et al. «Relationship between crystal structure and superconductivity in iron-based superconductors». In: *Solid State Communications* 152 (2012), pp. 644– 648. DOI: 10.1016/j.ssc.2011.12.012.
- [15] Daniele Torsello et al. «Analysis of the London penetration depth in Ni-doped CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>». In: Phys. Rev. B, 094513 100 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.100.094513.
- [16] Daniele Torsello et al. «Nodal multigap superconductivity in the anisotropic iron based compound RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>». In: *npj Quantum Materials* 7 (2022). DOI: 10. 1038/s41535-021-00419-1.
- [17] Daniele Torsello et al. «Scaling laws for ion irradiation effects in iron based superconductors». In: Sci Rep 11, 5818 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-84699-4.
- [18] Dario Daghero at al. «Superconductor Science and Technology». In: Low Temp. Phys. 39 (2013), pp. 199–210. DOI: 10.1063/1.4794994.
- [19] Dario Daghero et al. «Effects of isoelectronic Ru substitution at the Fe site on the energy gaps of optimally F-doped SmFeAsO». In: Superconductor Science and Technology, 25 (2012). DOI: 10.1088/0953-2048/25/8/084012.
- [20] Dario Daghero et al. «Unusually weak irradiation effects in anisotropic iron based superconductor RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>». In: Sec. Condensed Matter Physics 11 (2024). DOI: 10.3389/fphy.2023.1336501.
- [21] Dingsong Wu et al. «Spectroscopic evidence of bilayer splitting and strong interlayer pairing in the superconductor KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>». In: *Phys. Rev. B*, 224508 101 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.101.224508.
- [22] Guangtao Wang et al. «Self hole doping induced superconductivity in KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>». In: Europhysics Letters 116 (2016). DOI: 10.1209/0295-5075/116/37003.
- [23] H. Miao et al. «Universal  $2\Delta_{max}/kT_c$  scaling decoupled from the electronic coherence in iron-based superconductors». In: *Phys. Rev. B* 98, 020502(R) (2018). DOI: 10. 1103/PhysRevB.98.020502.
- [24] Hideo Hosono et al. «Exploration of new superconductors and functional materials and fabrication of superconducting tapes and wires of iron pnictides». In: Science and Technology of Advanced Materials 16 (2015). DOI: 10.1088/1468-6996/16/3/ 033503.
- [25] Hideo Hosono et al. «Recent advances in iron-based superconductors toward applications». In: materialstoday 21 (2018), pp. 278–302. DOI: 10.1016/j.mattod.2017.09.006.

- J. B. LLorens et al. «Anisotropic superconductivity in the spin vortex antiferromagnetic superconductor CaK(Fe<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>)<sub>4</sub>As<sub>4</sub>». In: *Phys. Rev. B*, *L060506* 103 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.L060506.
- [27] Junichi Ishida et al. «Effects of disorder on the intrinsically hole-doped iron-based superconductor KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> by cobalt substitution». In: *Phys. Rev. B*, 174522 96 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.174522.
- [28] Kenji Kawashima et al. «Superconductivity in a New 1144-Type Family of (La,Na)AFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> (A = Rb or Cs)». In: J. Phys. Chem. Lett. 9 (2018), pp. 868-873. DOI: 10.1021/acs.jpclett.8b00162.
- [29] Kyuil Cho et al. «Nodeless multiband superconductivity in stoichiometric single crystalline CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>». In: *Phys. Rev. B 95*, 100502 (2017) (2017). DOI: 10.1103/ PhysRevB.95.100502.
- [30] Kyuil Cho et al. «Nodeless multiband superconductivity in stoichiometric singlecrystalline CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>». In: *Physical Review B* 95 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB. 95.100502.
- [31] L.J. Masur et al. «Industrial high temperature superconductors: perspectives and milestones». In: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 12 (2002). DOI: 10.1109/TASC.2002.1018604.
- [32] Lu Cao et al. «The As-surface of an iron-based superconductor CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>». In: Nano Research, SpringerNature 14 (2021), pp. 3921–3925. DOI: 10.1007/s12274-021-3316-0.
- [33] M. Smidman et al. «Nodal multigap superconductivity in  $KCa_2Fe_4As_4F_2$ ». In: *Phys. Rev. B*, 060509(R) 97 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.060509.
- [34] Matthew Bristow et al. «Competing pairing interactions responsible for the large upper critical field in a stoichiometric iron-based superconductor, CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>». In: *Phys. Rev. B* 101 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.101.134502.
- [35] P. K. Biswas et al. «Signature of multigap nodeless superconductivity in CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>». In: *Phys. Rev. B* 95, 140505(R) (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.140505.
- [36] Qingping Ding et al. «Hedgehog Spin-Vortex Crystal Antiferromagnetic Quantum Criticality in CaK(Fe,Ni)<sub>4</sub>As<sub>4</sub> Revealed by NMR». In: *Phys. Rev. Lett.* 121 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.137204.
- [37] R. M. Fernandes et al. «Iron pnictides and chalcogenides: a new paradigm for superconductivity». In: *Nature* 601 (2022), pp. 35–44. DOI: 10.1038/s41586-021-04073-2.
- [38] S. Teknowijoyo et al. «Enhancement of superconducting transition temperature by pointlike disorder and anisotropic energy gap in FeSe single crystals». In: *Phys. Rev. B*, 064521 94 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.064521.
- [39] Shigeyuki Ishida et al. «Unique defect structure and advantageous vortex pinning properties in superconducting CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>». In: *npj Quantum Materials* 27 (2019).
   DOI: 10.1038/s41535-019-0165-0.

- [40] T. Wang et al. «Single Crystal Growth and Extremely High H<sub>c2</sub> of 12442 Type Fe Based Superconductor KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>». In: *Phys. Chem. C 2019* 123 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b04624.
- [41] Tao Xie et al. «Odd and Even Modes of Neutron Spin Resonance in the Bilayer Iron Based Superconductor CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>». In: *Physical Review Letters* 120 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.267003.
- [42] Xiaolei Yi et al. «Single crystal growth and effects of Ni doping on the novel 12442type iron-based superconductor RbCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>». In: New Journal of Physics 22 (2020). DOI: 10.1088/1367-2630/ab9427.
- [43] Y. Y. Huang et al. «Multigap nodeless superconductivity in CsCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> probed by heat transport». In: *Phys. Rev. B*, 020502 (2019) 99 (2019). DOI: 10.1103/ PhysRevB.99.020502.
- [44] Z.C. Wang et al. «Crystal Structure and Superconductivity at about 30 K in ACa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (A = Rb, Cs)». In: Science China Materials 60 (2016). DOI: 10.1007/s40843-016-5150-x.
- [45] Zhi-Cheng Wang et al. «Superconductivity in KCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub> with Separate Double Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Layers». In: J. Am. Chem. Soc. 138 (2016). DOI: 10.1021/jacs.6b04538.
- [46] M. C. Nguyen B. Q. Song. «Stability of the 1144 phase in iron pnictides». In: Phys. Rev. B, 094105 97 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.094105.
- [47] V. Borisov B. Q. Song M. Xu. «Construction of A-B hetero-layer intermetallic crystals: case studies of the 1144-phase TM-phosphides (TM=Fe, Ru, Co, Ni)». In: *Phys. Rev. Materials*, 094802 5 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.094802.
- [48] J. Bardeen. «Theory of the Meissner Effect in Superconductors». In: Phys. Rev., 1724 97 (1955). DOI: 10.1103/PhysRev.97.1724.
- [49] Philip B. Allen Branislav Nikolic. «Electron transport through a circular constriction». In: Phys. Rev. B, 3963 60 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.60.3963.
- [50] A. Masi; A. Duchenko; A. Angrisani Armenio; A. Augieri; M. Bellusci; G. Celentano. «Aliovalent Substitution in 1144 Iron Based Superconductors: Effect on Structure and Superconducting Properties». In: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 33 (2021). DOI: 10.1109/TASC.2021.3138955.
- [51] M. Cyrot. «Ginzburg-Landau theory for superconductors». In: Reports on Progress in Physics, IOP Publishing Ltd 36 (1973). DOI: 10.1088/0034-4885/36/2/001.
- [52] M. Molina D. C. Mattis. «Ratio  $2\Delta_0/kT_c$  in superconductivity». In: *Phys. Rev. B*, 12565 44 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevB.44.12565.
- [53] R. S. Gonnelli D. Daghero. «Probing multiband superconductivity by point contact spectroscopy». In: Superconductor Science and Technology 23 (2010). DOI: 10.1088/ 0953-2048/23/4/043001.
- [54] Dario Daghero. «Experimental study of unconventional gap features in novel superconductors». Tesi di dott. Politecnico di Torino, 2002.
- [55] D.Daghero E.Piatti D.Torsello. «Spectroscopic studies of the superconducting gap in the 12442 family of iron-based compounds». In: Low Temp. Phys. 49 (2023), pp. 770– 785. DOI: 10.1063/10.0019688.

- [56] R. Maynard G. Deutscher. «Bok, J., Deutscher, G., Pavuna, D., Wolf, S.A. (eds) The Gap Symmetry and Fluctuations in High-Tc Superconductors.» In: vol. 371. NATO Science Series: B, Springer, Boston, MA, 2002. Cap. From the Andreev Reflection to the Sharvin Contact Conductance. DOI: 10.1007/0-306-47081-0\_27.
- [57] T. M. Klapwijk G. E. Blonder M. Tinkham. «Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion». In: *Phys. Rev. B, American Physical Society* 25 (1981). DOI: 10.1103/PhysRevB.25.4515.
- [58] J.E. Hirsch G.W. Webb F. Marsiglio. «Superconductivity in the elements, alloys and simple compounds». In: *Physica C: Superconductivity and its Applications* 514 (2015), pp. 17–27. DOI: 10.1016/j.physc.2015.02.037.
- [59] V. L. Ginzburg. «On Superconductivity and Superfluidity». In: ChemPhysChem 5 (2004), pp. 930–945. DOI: 10.1002/cphc.200400182.
- [60] K. Kuroki H. Hosono. «Iron-based superconductors: Current status of materials and pairing mechanism». In: *Physica C: Superconductivity and its Applications* 514 (2015), pp. 399–422. DOI: 10.1016/j.physc.2015.02.020.
- [61] L. R. Walker H. Suhl B. T. Matthias. «Bardeen-Cooper-Schrieffer Theory of Superconductivity in the Case of Overlapping Bands». In: *Physical Review Letters*, *American Physical Society* 3 (1959). DOI: 10.1103/PhysRevLett.3.552.
- [62] F. S. Henyey. «Distinction between a Perfect Conductor and a Superconductor». In: Phys. Rev. Lett. 49, 416 (1982). DOI: 10.1103/PhysRevLett.49.416.
- [63] «Nodal multigap superconductivity in the iron-based compound  $RbCa_2Fe_4As_4F_2$ ». In: 2023.
- [64] J. R. Schrieffer J. Bardeen L. N. Cooper. «Microscopic Theory of Superconductivity». In: Phys. Rev. 106, 162 56 (1957). DOI: 10.1103/PhysRev.106.162.
- [65] J. R. Schrieffer J. Bardeen L. N. Cooper. «Theory of Superconductivity». In: Phys. Rev., 1175 108 (1957). DOI: 10.1103/PhysRev.108.1175.
- [66] J. B. Ketterson K. H. Bennemann. Superconductivity: Conventional and Unconventional Superconductors. Vol. 1. Springer Berlin, Heidelberg, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-73253-2.
- [67] Franziska K. K. Kirschner. «Two gap superconductivity with line nodes in CsCa<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>F<sub>2</sub>». In: *Phys. Rev. B*, 060506(R) 97 (2018). DOI: 0.1103/PhysRevB.97.060506.
- [68] A. S. Sefat L. M. N. Konzen. «Lattice Parameters Guide Superconductivity in Iron-Arsenides». In: Journal of Physics: Condensed Matter 29 (2017). DOI: 10.1088/ 1361-648X/aa4e03.
- [69] I. I. Mazin M. D. Johannes. «Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals». In: *Physical Review B, American Physical Society* 77 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.165135.
- [70] A. P. Drozdov M. I. Eremets. «High-temperature conventional superconductivity». In: *Phys. Usp. 59 1154i* 59 (2016). DOI: 10.3367/UFNe.2016.09.037921.
- [71] F. Marsiglio. «Eliashberg theory: A short review». In: Annals of Physics 417 (2020).
  DOI: 10.1016/j.aop.2020.168102.

- [72] William Richard Meier. «Growth, properties and magnetism of CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>». Tesi di dott. Iowa State University, Condensed Matter Physics, 2018.
- [73] H. Kamerlingh Onnes. Research notebooks, 56,57. Kamerlingh Onnes Archive, Boerhaave Museum, Leiden, the Netherlands, 1911.
- [74] Michael Tinkham. Introduction to superconductivity. 2nd edition. Dover Publications, Mineola, N.Y., 2004.
- [75] Laura H. Greene Wei-Cheng Lee. «Recent progress of probing correlated electron states by point contact spectroscopy». In: *Reports on Progress in Physics* 79 (2016). DOI: 10.1088/0034-4885/79/9/094502.
- [76] Gregor Wentzel. «Meissner Effect». In: Phys. Rev., 1488 (1958). DOI: 10.1103/ PhysRev.111.1488.
- S. Kashiwaya. Y. Tanaka. «Theory for tunneling spectroscopy of anisotropic superconductors». In: *Phys. Rev. B*, 2667 53 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.53.2667.
- [78] I. K. Yanson. «Point-Contact Spectroscopy of Superconductors». In: Quantum Mesoscopic Phenomena e Mesoscopic Devices in Microelectronics, Springer, Dordrecht, 2000. Cap. 5. DOI: 10.1007/978-94-011-4327-1\_5.
- [79] I. K. Yanson Yu. G. Naidyuk. «Point-Contact Spectroscopy». In: Izdatelstwo Znanije, Serija Fizika 12 (1989). DOI: 10.48550/arXiv.physics/0312016.