

# **Fase superconductora**

# **Planteo termodinámico**

## Repaso de nociones termodinámicas

$$dU = TdS - W$$

variación energía interna  $\rightarrow dU$   
 calor recibido  $\rightarrow TdS$   
 variación entropía  $\rightarrow dS$   
 trabajo realizado  $\rightarrow W$

$$\delta W = \sum_i p_i dV_i$$

intensiva  $\rightarrow p_i$   
 extensiva  $\rightarrow dV_i$

Trabajo sobre un sistema al variar el campo magnético:  $\delta W_{mag} = VHdB$  [Veamos este término más en detalle](#)

### Trabajo sobre un sistema al variar el campo magnético:

Ejemplo: supongamos que el campo  $H$  está provisto por un solenoide que puede aproximarse como una inductancia ideal infinita, con  $n_1$  espiras por unidad de longitud, area  $S$  y largo  $L$ .

A tiempo  $t$  la corriente es  $i^0$ , de forma que el campo generado es:  $B^0(t) = \mu_0 H^0(t) = \mu_0 n_1 i^0(t)$

El flujo a través del solenoide es:  $\phi(t) = n_1 L S B(t)$  Donde  $B$  es el campo total, incluyendo el generado por muestra

Para cambiar el campo en  $dB$  en el tiempo  $dt$ , el generador de funciones debe entregar un trabajo que contrarreste la fem inducida:  $v(t) = -d\phi/dt$ . Es decir, en el intervalo  $dt$  el sistema recibe un trabajo:

$$\delta W = -v(t) i^0(t) dt = i^0(t) d\phi = \left( \frac{H^0}{n_1} \right) (n_1 L S dB) = V_t H^0 dB$$

$V_t = LS$  es el volumen total ocupado por el solenoide

## Repaso de nociones termodinámicas

### Trabajo sobre un sistema al variar el campo magnético:

El razonamiento anterior puede extenderse al campo  $H$  generado por cualquier fuente externa, y al caso en que tengamos una muestra en el interior del volumen que a su vez genere un campo adicional:

$$\bar{B} = \mu_0(\bar{H} + \bar{M}) \quad \text{y} \quad \bar{H} = \bar{H}_0 + \bar{H}_M$$

↑ Campo generado por el solenoide externo en ausencia de muestra

En una geometría sin FD:  $\bar{H} = \bar{H}_0$

$$\delta W_{total} = \iiint_{\text{espacio}} \bar{H}_0(\vec{r}) \cdot d\bar{B}(\vec{r}) d^3r$$

Es el trabajo que es necesario realizar para cambiar la distribución de campo de  $\bar{B}(\vec{r})$  a  $(\bar{B}+d\bar{B})(\vec{r})$ .

En ausencia de muestra, el trabajo necesario sería:

$$\delta W_0 = \iiint_{\text{espacio}} \bar{H}_0(\vec{r}) \cdot d\bar{B}_0(\vec{r}) d^3r$$

$$\Rightarrow \text{El trabajo asociado al material es: } \delta W = \delta W_{total} - \delta W_0 = \iiint_{\text{espacio}} [\bar{H}_0(\vec{r}) \cdot d\bar{B}(\vec{r}) - \bar{H}_0(\vec{r}) \cdot d\bar{B}_0(\vec{r})] d^3r$$

## Repaso de nociones termodinámicas

Trabajo sobre un sistema al variar el campo magnético:

$$\bar{B} = \mu_0(\bar{H} + \bar{M}) \quad \text{y} \quad \bar{H} = \bar{H}_0 + \bar{H}_M \quad \delta W_{muestra} = \delta W_{total} - \delta W_0 = \iiint_{\text{espacio}} [\bar{H}_0(\vec{r}) \cdot d\bar{B}(\vec{r}) - \bar{H}_0(\vec{r}) \cdot d\bar{B}_0(\vec{r})] d^3r$$

Consideremos una geometría sin FD y con  $\bar{H}(\vec{r}) = \bar{H}_0(\vec{r})$  y uniforme en todo el espacio de la muestra ( $\bar{H}_0$ ). En ese caso:

$$\begin{aligned} \bar{H}(\vec{r}) = \bar{H}_0(\vec{r}) = \frac{\bar{B}_0(\vec{r})}{\mu_0} &\Rightarrow \delta W_0 = \iiint_{\text{espacio}} \bar{H}_0(\vec{r}) \cdot d\bar{B}_0(\vec{r}) d^3r = \mu_0 \iiint_{\text{espacio}} \bar{H}(\vec{r}) \cdot d\bar{H}(\vec{r}) d^3r = \mu_0 \iiint_{\text{espacio}} \frac{dH^2(\vec{r})}{2} d^3r \\ \delta W_0 = \mu_0 \iiint_{\substack{\text{espacio} \\ \text{exterior}}} \frac{dH^2(\vec{r})}{2} d^3r + \mu_0 V \frac{dH_0^2}{2} \\ \delta W_{total} = \iiint_{\text{espacio}} \bar{H}(\vec{r}) \cdot d\bar{B}(\vec{r}) d^3r &= \mu_0 \iiint_{\substack{\text{espacio} \\ \text{exterior}}} \frac{dH^2(\vec{r})}{2} d^3r + \mu_0 \iiint_{\text{muestra}} \bar{H}_0 \cdot d(\bar{H}_0 + \bar{M}(\vec{r})) d^3r \\ \delta W_{total} = \delta W_0 + \mu_0 \bar{H}_0 \cdot \iiint_{\text{muestra}} d\bar{M}(\vec{r}) d^3r &\Rightarrow \boxed{\delta W_{muestra} = \mu_0 V \bar{H}_0 \cdot d\langle \bar{M} \rangle} \end{aligned}$$

## Repaso de nociones termodinámicas

### Trabajo sobre un sistema al variar el campo magnético:

En una geometría sin FD y con  $\bar{H}(\bar{r})$  uniforme en todo el espacio de la muestra ( $\bar{H}_0$ ):

$$\delta W_{total} = \delta W_0 + \mu_0 V \bar{H}_0 \cdot d\langle \bar{M} \rangle = \mu_0 \iiint_{\text{espacio exterior}} \frac{dH^2(\bar{r})}{2} d^3r + \mu_0 V \left[ \frac{dH_0^2}{2} + \bar{H}_0 \cdot d\langle \bar{M} \rangle \right]$$

Este es el término a considerar en la energía interna, si se toma en cuenta el sistema completo

Si además la distribución de campo externo se puede aproximar por un campo uniforme en un volumen  $V_{ext}$  acotado (por ejemplo, el caso de un solenoide)

$$\delta W_{total} = \delta W_0 + \mu_0 V \bar{H}_0 \cdot d\langle \bar{M} \rangle = \mu_0 V_{ext} \frac{dH_0^2}{2} + \mu_0 V \left[ \frac{dH_0^2}{2} + \bar{H}_0 \cdot d\langle \bar{M} \rangle \right] = \mu_0 V_{ext} \frac{dH_0^2}{2} + \mu_0 V \bar{H}_0 \cdot d\langle \bar{B} \rangle$$

En el caso de muestra no magnética, el incremento de energía por prender el campo hasta  $H_0$  es:  $\Delta U = \mu_0 V_{total} \frac{H_0^2}{2}$

**Notación:** En lo que sigue, para simplificar la notación, mientras no se indique dependencia con  $\bar{r}$ ,  $\langle \bar{M} \rangle \equiv M$ ,  $\langle \bar{B} \rangle \equiv B$ .  
**Pero tengan en cuenta que son variables globales**

## Repaso de nociones termodinámicas: energía libre

$dU = TdS - pdV + VHdB$  donde el último término habla de campos promedios integrados

Entalpía:  $H = U + PV - VHB$

Energía libre de Helmholtz:  $F = U - TS \Rightarrow dF = -SdT - pdV + VHdB$

Energía libre de Gibbs:  $G = U - TS + PV - VBH \Rightarrow dG = -SdT + Vdp - VBdH$

$$VHdB \equiv \iiint_{\text{espacio}} \bar{H}(\vec{r}) \cdot d\bar{B}(\vec{r}) d^3r \quad VBdH \equiv \iiint_{\text{espacio}} \bar{B}(\vec{r}) \cdot d\bar{H}(\vec{r}) d^3r \quad VBH \equiv \iiint_{\text{espacio}} \bar{B}(\vec{r}) \cdot \bar{H}(\vec{r}) d^3r$$

Dependiendo de qué variables se controlan, conviene usar distintas funcionales de energías libres.  
Las variables no controladas se van a acomodar de forma de minimizar la energía libre.

Decimos que las variables controladas están “fijas”. (En realidad pueden variar pero toman el valor que queramos).  
Las variables no controladas están “libres”.

*El estado de equilibrio corresponde a un mínimo de la funcional de energía libre respecto de las variables “libres”.*

## Repaso de nociones termodinámicas: energía libre

Las variables controladas están “fijas”. (En realidad pueden variar pero toman el valor que queramos).

Las variables no controladas están “libres”.

*El estado de equilibrio corresponde a un mínimo de la funcional de energía libre respecto de las variables “libres”.*

Si controlo  $T$ ,  $V$  y  $B$  (o  $M$ ) minimizo la Energía libre de Helmholtz:  $dF = -SdT - pdV + VHdB$

Si controlo  $T$ ,  $p$  y  $H$  minimizo la Energía libre de Gibbs:  $dG = -SdT + Vdp - VBdH$

En geometrias sencillas basta con minimizar la funcional de la *densidad de energía libre*

Por unidad de masa:  $dg_m = -s_m dT + \frac{dp}{\rho_m} - \frac{B}{\rho_m} dH$   $\rho_m$  densidad

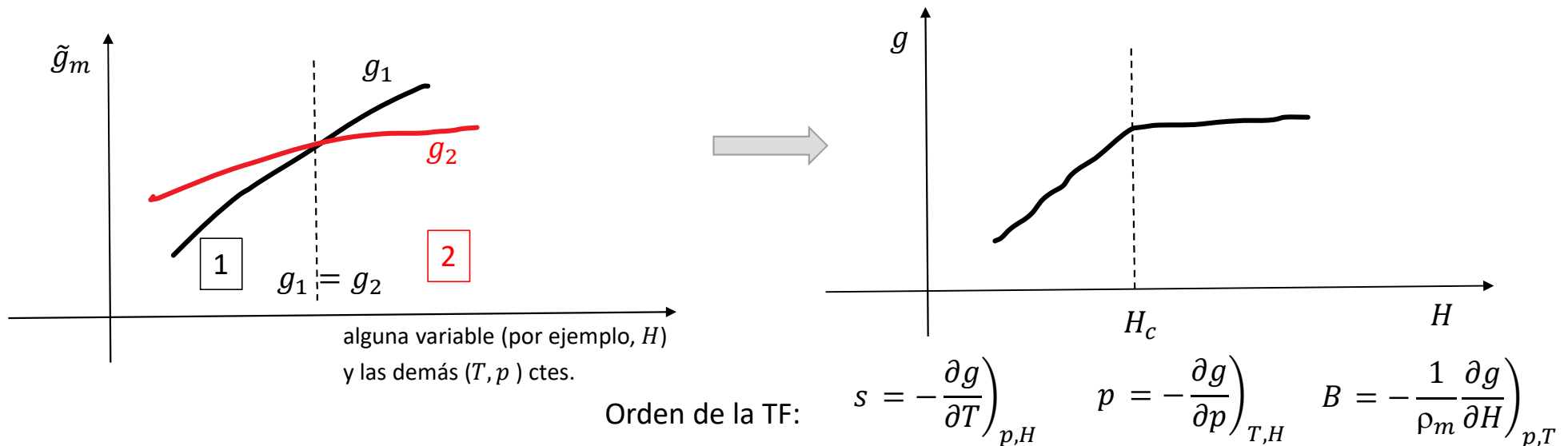
Por unidad de volúmen:  $dg_v = -s_v dT + dp - BdH$

## Repaso de nociones termodinámicas: transiciones de fases

El estado de equilibrio corresponde a un mínimo de la funcional de energía libre respecto de las variables "libres".

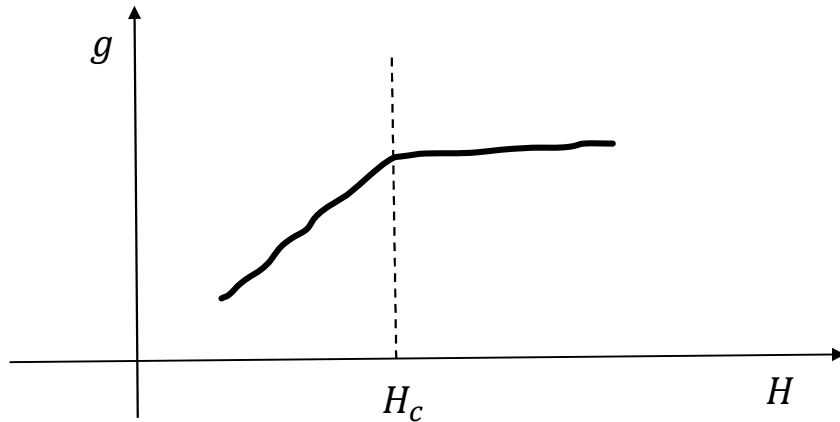
En la mayor parte de los problemas magnéticos se controla  $T$  y  $\bar{H}$ . Supongamos entonces que controlamos  $T, p$  y  $\bar{H}$   $\Rightarrow$  voy a tener un el estado de equilibrio en un mínimo de  $G$ . En geometrias sencillas y en problemas en los la masa y/o el volumen se conservan y se conocen, podemos trabajar con la densidad de energía libre de Gibbs intensiva  $g$ .

Por ejemplo:  $dg_m = -s_m dT + \frac{dp}{\rho_m} - \frac{B}{\rho_m} dH$   $\rho_m$  densidad

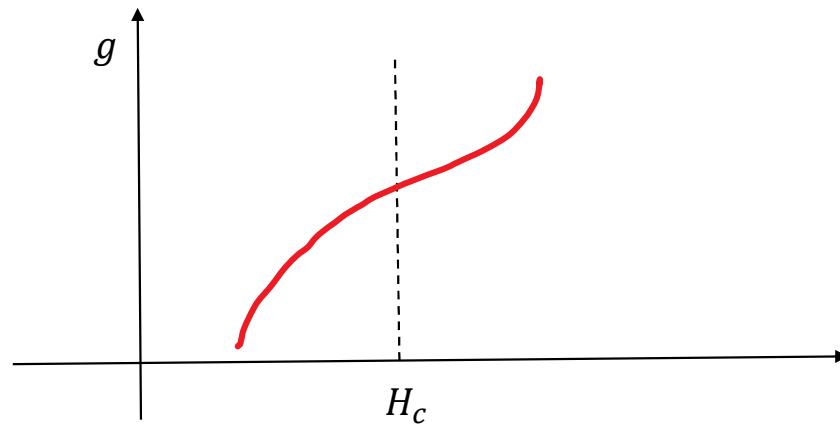




## Repaso de nociones termodinámicas: transiciones de fases



**Transición de 1er orden:** las derivadas son discontinuas



**Transición de 2do orden:** las primeras derivadas son continuas y las segundas derivadas discontinuas.

Por ejemplo, se observa una discontinuidad en el

calor específico:  $c_{p,H} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p,H} = -T \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_{p,H}$

$$s = - \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_{p,H} \quad p = - \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_{T,H} \quad B = - \left( \frac{1}{\rho_m} \frac{\partial g}{\partial H} \right)_{p,T}$$

## La transición normal-superconductor (N-S)

Por ahora vamos a despreciar las energías de pared N/S , no hay FD y suponemos que podemos considerar  $\lambda_L \sim 0$ .

**Fase normal:**

$\bar{M} = 0, \quad \bar{B} = \mu_0 \bar{H}$  en todo el espacio.

$$F_N(T, B) = F_N(T, 0) + \frac{(V + V_{ext})}{\mu_0} \frac{B^2}{2} = F_N(T, 0) + \mu_0(V + V_{ext}) \frac{H^2}{2}$$

$$G_N(T, H) = F_N(T, B) - \mu_0(V + V_{ext})H^2$$

$$\Rightarrow G_N(T, H) = F_N(T, 0) - \mu_0(V + V_{ext}) \frac{H^2}{2}$$

$$G = F - \iiint_{\text{espacio}} \bar{B}(\vec{r}) \cdot \bar{H}(\vec{r}) d^3r$$

**Fase superconductor:**

$\bar{B} = 0$  en la muestra,  $\bar{B} = \mu_0 \bar{H}$  afuera.

$$F_S(T, B) = F_S(T, 0) + \mu_0 V_{ext} \frac{H^2}{2}$$

$$G_S(T, H) = F_S(T, B) - \mu_0 V_{ext} H^2$$

$$\Rightarrow G_S(T, H) = F_S(T, 0) - \mu_0 V_{ext} \frac{H^2}{2}$$

En un experimento generalmente se controla  $T$  y  $H \Rightarrow$  en una transición a  $T$  fija, variando  $H : G_N(T, H_c) = G_S(T, H_c)$

$$F_N(T, 0) - \mu_0(V + V_{ext}) \frac{H_c^2}{2} = F_S(T, 0) - \mu_0 V_{ext} \frac{H_c^2}{2} \Rightarrow \boxed{F_N(T, 0) - F_S(T, 0) = \mu_0 V \frac{H_c^2}{2}}$$

Por unidad de volumen:

$$\boxed{f_N(T, 0) - f_S(T, 0) = \mu_0 \frac{H_c^2}{2}}$$

Energía de condensación de la fase superconductor por unidad de volumen

## La transición normal-superconductor (N-S): campo crítico $H_c$

$$f_N(T, 0) - f_S(T, 0) = \mu_0 \frac{H_c^2}{2}$$

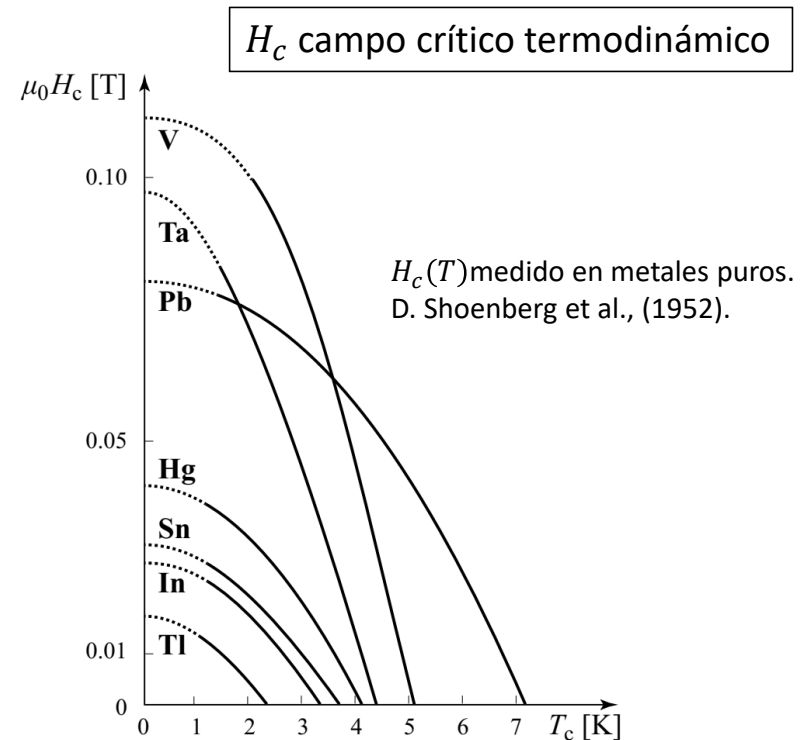
Energía de condensación de la fase superconductor por unidad de volumen

OJO:  $H_c$  va a ser el verdadero campo crítico solamente en muestras sin FD, macroscópicas ( $\lambda_L \sim 0$ ), en un campo uniforme.

Experimental (ley empírica): 
$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

Element	Al	Cd	Ga	La	Pb	Sn	Ta
$T_c$ [K]**	1.175	0.517	1.083	4.880	7.196	3.720	4.470
$\mu_0 H_c(0)$ [mT]	10.6	2.88	5.03	103	81.2	30.7	86

Manguin- Kahn, *Superconductivity* (2017)



## La transición normal-superconductor (N-S)

En muestras sin FD, macroscópicas, en un campo uniforme la transición N-S va a ocurrir en el campo:

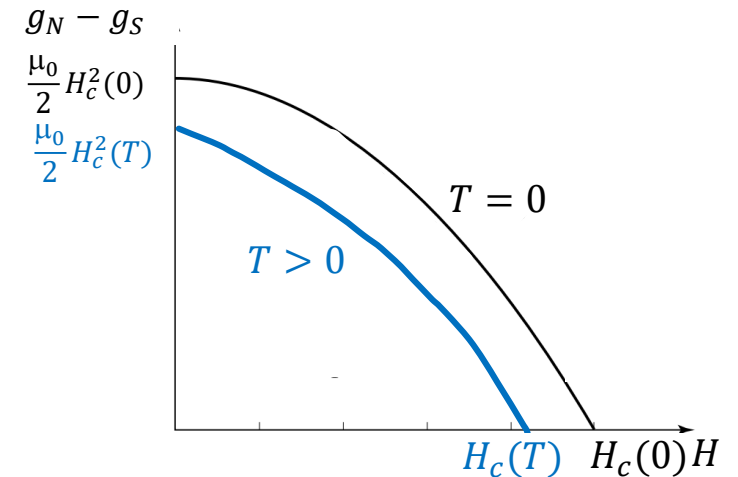
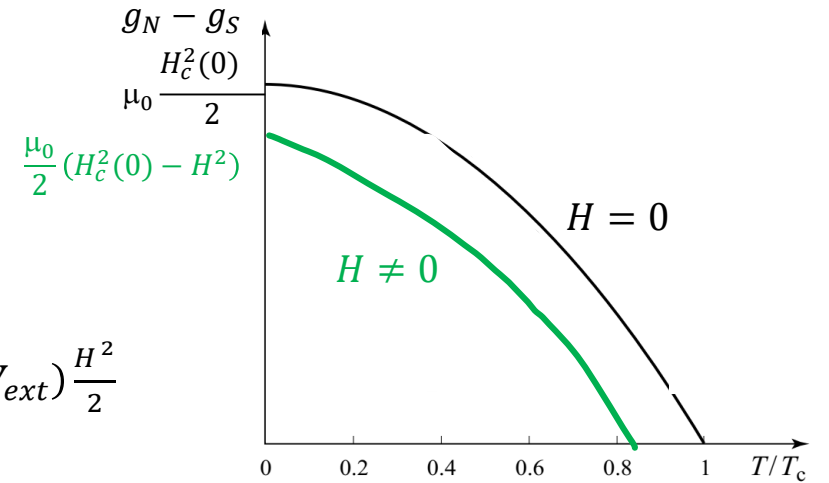
$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

$$G_S(T, H) = F_S(T, 0) - \mu_0 V_{ext} \frac{H^2}{2} \quad \text{y} \quad G_N(T, H) = F_N(T, 0) - \mu_0 (V + V_{ext}) \frac{H^2}{2}$$

$$\Rightarrow G_N(T, H) - G_S(T, H) = F_N(T, 0) - F_S(T, 0) - \mu_0 V \frac{H^2}{2}$$

$$g_N(T, H) - g_S(T, H) = f_N(T, 0) - f_S(T, 0) - \mu_0 \frac{H^2}{2}$$

$$g_N(T, H) - g_S(T, H) = \mu_0 \frac{H_c^2(T)}{2} - \mu_0 \frac{H^2}{2} = \frac{\mu_0}{2} (H_c^2(T) - H^2)$$



## La transición normal-superconductor (N-S)

Es una transición de fase de 1er o 2do orden?

Hay calor latente?

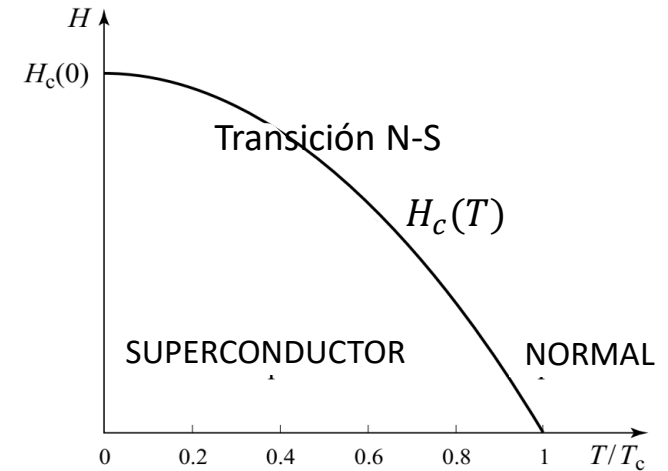
$$s = - \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right)_{p,H}$$

$$\Delta s = s_N - s_S = - \left. \frac{\partial}{\partial T} (g_N(T, H) - g_S(T, H)) \right)_{p,H} = - \frac{\mu_0}{2} \frac{\partial}{\partial T} (H_c^2(T))$$

$$\Delta s = - \frac{\mu_0}{2} \frac{\partial}{\partial T} (H_c^2(T)) = - \mu_0 H_c(T) \frac{\partial H_c}{\partial T} = \mu_0 H_c(T) H_c(0) \frac{T}{T_c^2}$$

$$\Delta s = \begin{cases} 0 & \text{en } T = T_c; (H_c = 0) \\ > 0 & \text{si } T < T_c; (H_c(T) > 0) \end{cases} \quad \Delta s \text{ no depende de } H$$

$$\longrightarrow \begin{cases} 1er \text{ orden si } T = T_c \\ 2do \text{ orden si } T < T_c \end{cases}$$



$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

$$g_N(T, H) - g_S(T, H) = \frac{\mu_0}{2} (H_c^2(T) - H^2)$$

## Calor específico

$$c = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p,H} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = -T \left. \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right|_p \quad \text{Calor específico por unidad de volumen a } p \text{ cte}$$

Para  $T > T_c$ ,  $c = c_N(T)$  y para  $T < T_c$ ,  $c = c_S(T)$

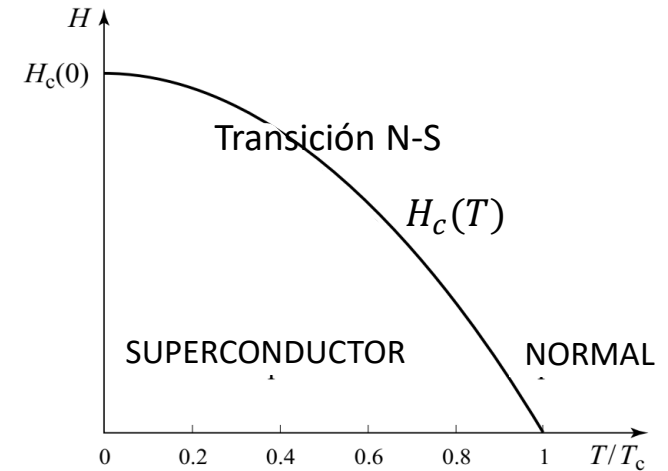
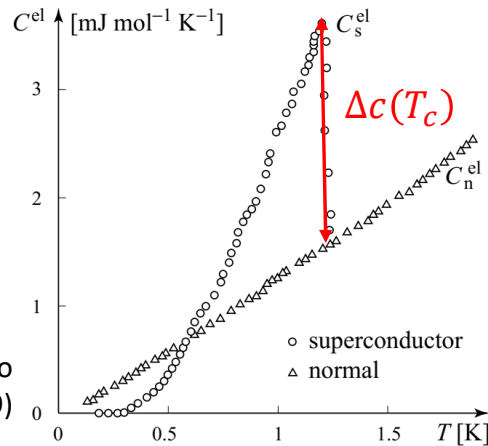
$$\Delta c = c_N - c_S = T \frac{\partial \Delta s}{\partial T} = 2\mu_0 T \frac{H_c^2(0)}{T_c^2} \left[ 1 - 3 \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

$\Delta c$  es la diferencia de calor específico entre la fase N y la fase S y no depende de  $H$ .

$$\Delta c(T_c) = -4\mu_0 \frac{H_c^2(0)}{T_c}$$

Hay una discontinuidad de  $c$  en  $T_c$

Contribución a  $c$  del sistema electrónico en aluminio. N. E. Phillips (1959)

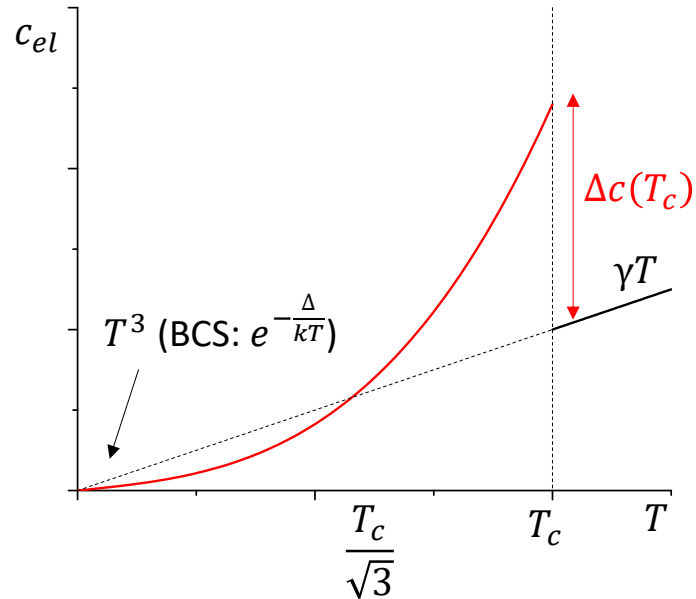


$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

$$g_N(T, H) - g_S(T, H) = \frac{\mu_0}{2} (H_c^2(T) - H^2)$$

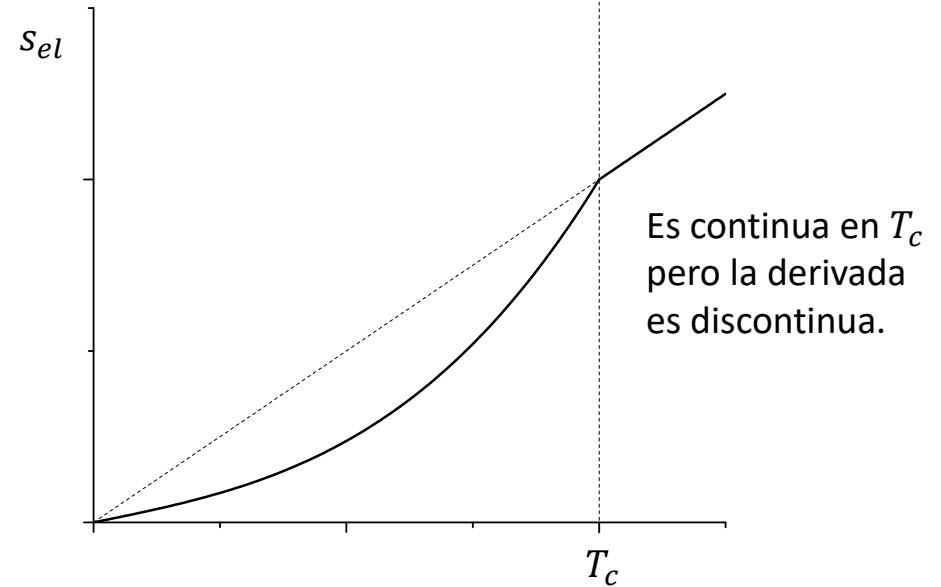
$$\Delta s = \mu_0 H_c(T) H_c(0) \frac{T}{T_c^2}$$

## La transición normal-superconductor (N-S)



$$\Delta c = 2\mu_0 T \frac{H_c^2(0)}{T_c^2} \left[ 1 - 3 \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

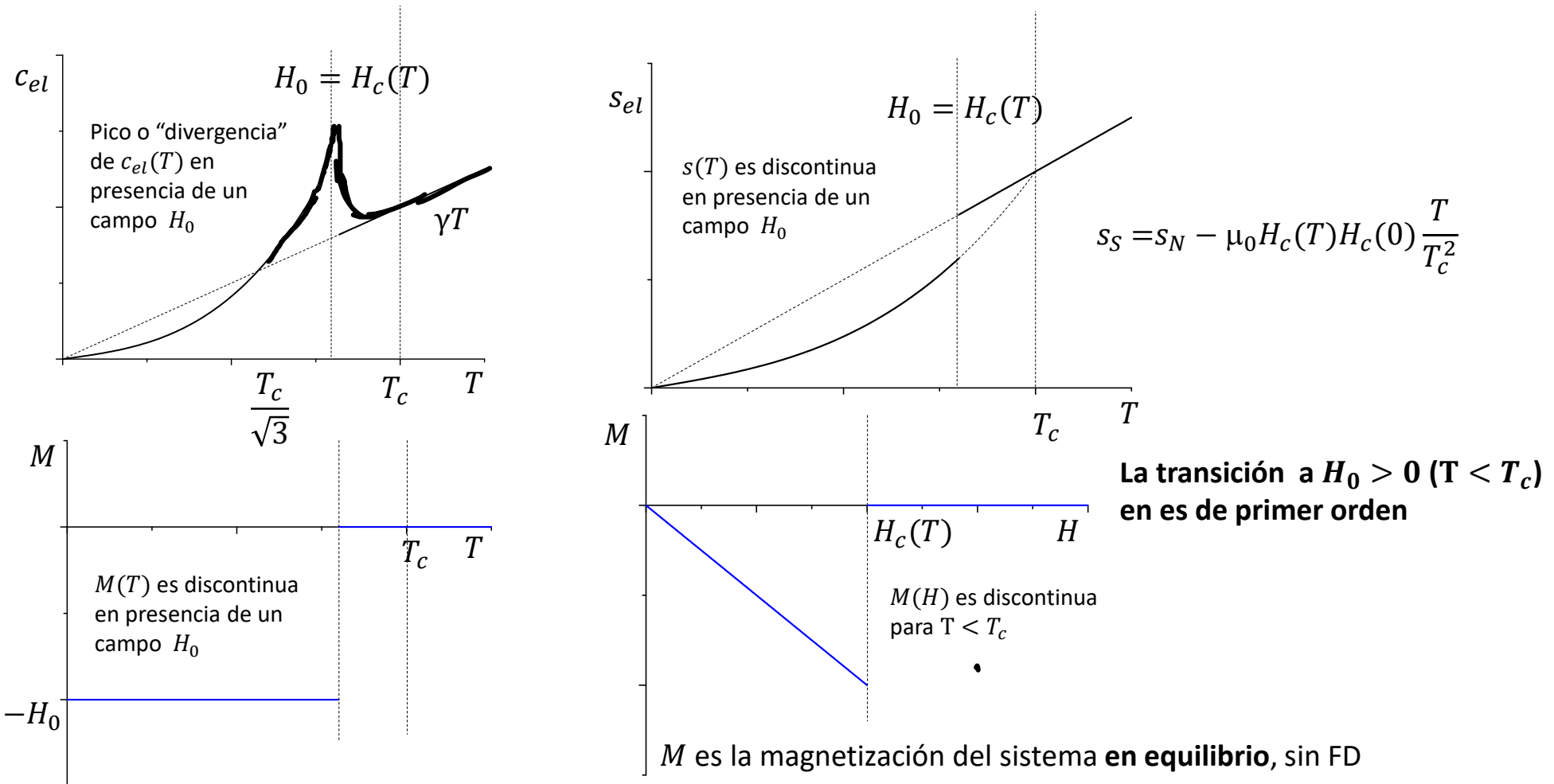
$$\Delta c(T_c) = -4\mu_0 \frac{H_c^2(0)}{T_c}$$



$$s_S = s_N - \mu_0 H_c(T) H_c(0) \frac{T}{T_c^2}$$

La transición a  $H = 0$  ( $T_c$ ) en es de segundo orden

## La transición normal-superconductor (N-S)





## La transición normal-superconductor (N-S)

$$\Delta c = T \left. \frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right|_{p,H} = -T \left. \frac{\partial^2 \Delta g}{\partial T^2} \right|_p$$

$$\Delta c(T_c) = -4\mu_0 \frac{H_c^2(0)}{T_c}$$

El salto en  $\Delta c$  se puede medir por calorimetría o calcular a partir de mediciones magnéticas ( $H_c(T)$ )

Table 4.5 - Specific heat jump at the superconducting transition in zero field<sup>5</sup>  
Direct measurement (by calorimetry) and indirect determination by measurement of  $H_c(T)$  (magnetometry) and application of equation (4.32)

Material	Sn	In	Tl	Ta	Pb
$T_c$ [K]*	3.72	3.41	2.38	4.47	7.2
$C_s^{\text{el}} - C_n^{\text{el}}$ [ $10^{-3}$ J mol $^{-1}$ K $^{-1}$ ] Calorimetric measurement	10.6	9.75	6.2	41.5	52.6
$C_s^{\text{el}} - C_n^{\text{el}}$ [ $10^{-3}$ J mol $^{-1}$ K $^{-1}$ ] Magnetic measurement	10.6	9.62	6.15	41.6	41.8

Manguin- Kahn, *Superconductivity* (2017)

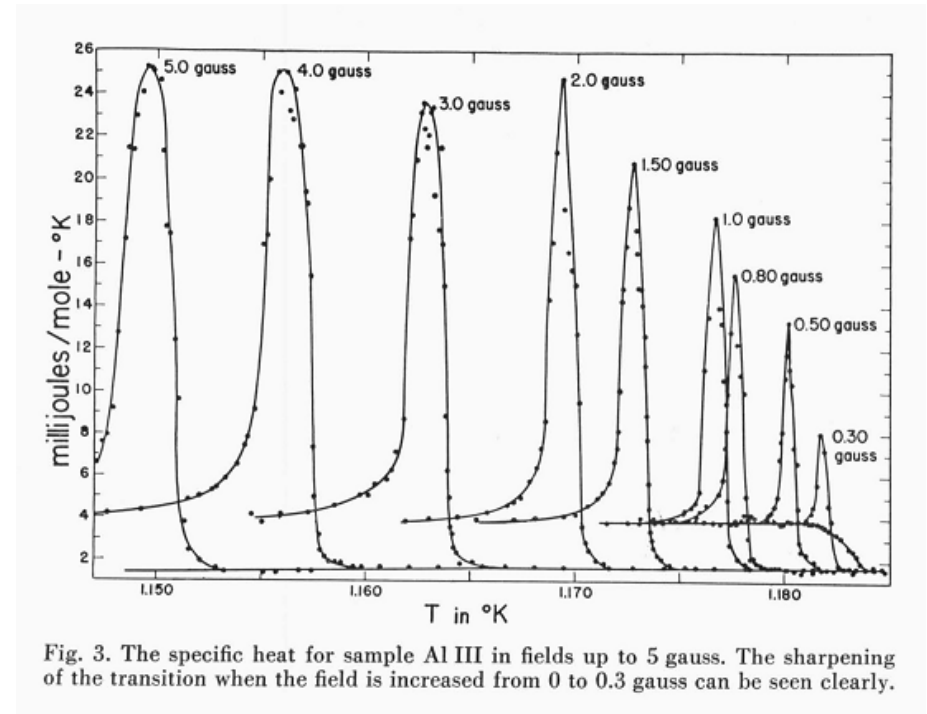


Fig. 3. The specific heat for sample Al III in fields up to 5 gauss. The sharpening of the transition when the field is increased from 0 to 0.3 gauss can be seen clearly.

Calor específico en función de  $T$  en muestras de Al medido por calorimetría a distintos campos. D. C. Rorer et al. 1962