

POLITECNICO DI TORINO
Repository ISTITUZIONALE

La Storia Della Fisica Dello Stato Solito in Una Prolusione Di Eligio Perucca Del 1960 [The History of the Solid-State Physics in a Talk by Eligio Perucca of 1960]

Original

La Storia Della Fisica Dello Stato Solito in Una Prolusione Di Eligio Perucca Del 1960 [The History of the Solid-State Physics in a Talk by Eligio Perucca of 1960] / Sparavigna, Amelia Carolina. - (2016). [10.2139/ssrn.2853334]

Availability:

This version is available at: 11583/2653535 since: 2020-02-17T15:52:08Z

Publisher:

SSRN Elsevier

Published

DOI:10.2139/ssrn.2853334

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

La Storia della Fisica dello Stato Solido in una Prolusione di Eligio Perucca del 1960

(The history of the solid-state physics in a talk by Eligio Perucca of 1960)

Amelia Carolina Sparavigna

Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino

Abstract In questo articolo proponiamo un breve trattato di storia della fisica, che Eligio Perucca ha proposto come prolusione ai corsi del Politecnico di Torino per l'Anno Accademico 1960-1961. La prolusione si intitola "I Solidi nella Fisica di Oggi", dove "Oggi", per Perucca, è l'anno 1960. Nel breve spazio della prolusione, Perucca riesce a dare un quadro esaustivo dello sviluppo della fisica dello stato solido. E' anche interessante vedere come egli avesse compreso appieno l'importanza che lo studio dello stato solido stava assumendo nel panorama della fisica mondiale, in particolare per lo sviluppo di tutte quelle applicazioni tecnologiche che hanno contribuito a cambiare radicalmente la società umana / In this paper we present and discuss a short work on the history of physics that Eligio Perucca wrote for a talk during the opening ceremony of the Academic Year 1960-1961 at Turin Polytechnic. The talk was entitled "Solids in Today Physics," where "today" is the year 1960. In his talk, Perucca is giving a full picture of the evolution and increasing relevance of his contemporary solid state physics. It is also interesting to see that he recognizes the importance that the researches on the subjects of such physics have as origin of the technologies which are radically changing the human society.

Keywords: History of Physics, History of Science, Solid State Physics, Semiconductors, Condensed Matter Physics, Neutron Scattering, Isotope Effect, Electrons, Holes, Dislocations, Vacancies, Zone Melting.

Subject Areas: History of Science.

Submitted SSRN: 17/10/2016

1. Introduzione

Eligio Perucca (1890 - 1965) è stato professore e membro dell'Accademia dei Lincei. Ha insegnato Fisica Sperimentale al Politecnico di Torino. Ha svolto importanti ricerche di ottica, elettrostatica e di metrologia sperimentale. Grazie ad una ricerca sul lavoro di Perucca, fatta da Bart Kahr presso l'Università di Washington [1,2], noi sappiamo che il nostro professore di Fisica del Politecnico ha anticipato, in un articolo del 1919 pubblicato nel Nuovo Cimento [3], la scoperta di due effetti importanti: l'attività ottica indotta, normalmente attribuita a Pfeiffer [4], e l'assorbimento enantioselettivo su cristalli chirali, normalmente attribuito a Bonner [5]. Come ben spiegato in [1], Kahr e i suoi colleghi hanno ripetuto gli esperimenti di Perucca con strumenti moderni, ed in particolare proprio quegli esperimenti dove il fisico del Politecnico aveva misurato il potere rotatorio dei cristalli chirali di NaClO_3 , cresciuti in presenza di una miscela racemica di un blue dye. Il lavoro di Kahr ha confermato i risultati di Perucca.

Alcuni degli articoli scritti da Perucca sono dati nelle References [6-16], ed alcuni altri saranno menzionati alla fine di questo articolo. Da questa prima lista è chiaro il carattere sperimentale delle ricerche di Perucca, che egli ha anche concretizzato nei diversi volumi del suo libro di

"Fisica generale e sperimentale", pubblicato dalla UTET. Tra i riferimenti [6-16], lasciate che si segnali in particolare quella sul ruolo del campo elettrico nella tensione superficiale.

In questo articolo però vogliamo proporre e discutere un altro lavoro di Perucca, un breve trattato di storia della fisica, che lui ha presentato l'8 Novembre del 1960 come prolusione ai corsi del Politecnico di Torino per l'Anno Accademico 1960-1961 [17]. La prolusione si intitola "I Solidi nella Fisica di Oggi", e teniamo ben presente che quel "Oggi" significa l'anno 1960. Quindi, nel mio articolo, il lettore troverà l'esposizione della prolusione ed poi una discussione generale della fisica dello stato solido. Infine, saranno fatti alcuni commenti alla prolusione di Perucca, discussi con riferimenti bibliografici. La prolusione non viene riportata tal quale, e così i paragrafi originali saranno dati in corsivo.

2. Il Perucca e la Fisica dello Stato Solido nel 1960

Il Perucca inizia la sua prolusione con una nota su una questione. Da quanto tempo si parla di corpo "solido" e quando l'uso di questo termine è entrato nella Fisica? Ci dice il Perucca: *"la Fisica ha fondati motivi di definire come "solido" lo stato cristallino, cioè dotato di un reticolo periodico spaziale, e, se questo si estende regolare all'intero corpo solido in studio, questo è un "monocristallo". Da quanto tempo si dice così? ... Il più vecchio testo che io conosca, ove si afferma l'identità solido = cristallo è la "Fisica dei Corpi Ponderabili", la grande opera di Amedeo Avogadro."*

Perucca ci dice quindi che la Fisica dello Stato Solido è essenzialmente la fisica dei cristalli. Introduce poi la nozione di reticolo cristallino, di cristallo e di monocristallo. Poi prosegue ricordando che i materiali solidi sono comunemente fatti di microcristalli, e che esistono materiali amorfi *"come il vetro [che] non è solido perché non è cristallino. ... è ancora molto frequente la definizione di solido come "edificio stabile di atomi". Se l'edificio ha struttura periodica spaziale, il solido è cristallino. Se è ha struttura non periodica, il solido è amorfo; classico è l'esempio dei vetri. Comunque il fisico è nettamente orientato verso il connubio solido = monocristallo, anzi: solido = monocristallo ideale."* Il monocristallo è quindi un solido con un reticolo cristallino che si ripete sempre uguale ed indefinitamente.

Dei monocristalli si conoscono da tempo esempi naturali identificati dalla cristallografia con *"l'ideazione microscopica di Haiüy, [e] il gruppo delle 14 cellule elementari di Bravais. E la fisica dei solidi, del monocristallo, si sviluppava fino a 50 anni or sono [quindi siamo al 1910] fondandosi sulle leggi della cristallografia coordinate dall'idea di Bravais. Ma occorreva sostanzialmente la goniometria delle facce cristalline. Erano già possibili ricerche sulle proprietà interne del cristallo ed ogni capitolo della Fisica era stato chiamato a collaborare; si ebbero le proprietà vettoriali dei cristalli legate alla loro anisotropia: le proprietà elastiche, quelle termiche, talune proprietà elettriche e principalmente le proprietà ottiche."* Dell'ottica, Perucca menziona in particolare l'ottica polarimetrica.

Col primo decennio del Novecento, si apre *"una pagina nuova per la fisica del cristallo: è annunciata da Laue (1912), è iniziata sperimentalmente nello stesso anno col lavoro di Laue, Friedrich e Knipping; seguono i lavori dei Bragg, di Debye e Scherrer e di innumerevoli altri studiosi: la conoscenza della struttura cristallina si trae dalla diffrazione mediante i raggi X, cioè da un mezzo di indagine che è associato ad una lunghezza d'onda di dimensioni atomiche."*

Sostanzialmente, con la scoperta dei raggi X e lo sviluppo della relativa tecnica di diffrazione, la struttura del reticolo cristallino viene rivelata senza che sia necessaria l'osservazione di facce cristalline misurabili, ma, appunto, con la diffrazione dei raggi X.

Nell'intervallo fra le due guerre mondiali inizia a delinarsi in modo sistematico una nuova ricerca nell'ambito della fisica dei cristalli. Questa ricerca studia il ruolo delle imperfezioni - chimiche o geometriche o energetiche - del reticolo cristallino sulle proprietà del solido. *“Paladino fu Smekal, oggi spesso dimenticato, che con i suoi lavori sui Lockerstellen (1927) insiste sull'importanza di queste imperfezioni, almeno per quanto riguarda quelle proprietà del monocristallo che oggi si chiamano appunto defect sensitive (sensitive o sensibili alle imperfezioni).”* Alcuni lavori preannunciano altre proprietà sensibili alle imperfezioni, tra le quali la colorazione dei cristalli naturali ed artificiali e la fosforescenza.

Dal lavoro di Smekal del 1927 passa quasi un decennio, ma poi la fisica dei solidi si impone nella fisica moderna sia in ambito teorico che sperimentale. *“Dilaga in campo teorico con la felice applicazione (1931-1935) della meccanica ondulatoria al reticolato periodico atomico del monocristallo. Questa teoria porta alle così dette "bande (dei livelli) di energia" permesse che si dicono semplicemente "bande di energia" permesse per gli elettroni del reticolato atomico, alternate alle "bande di energia" proibite. Ciò che davvero è rilevante in questa teoria è che essa raccoglie in un unico schema il monocristallo isolante, quello a conduzione detta metallica, quello semiconduttore; nei monocristalli sono i tre tipi di conduzione elettronica oggi noti.”* E Perucca menziona due elementi chimici particolarmente importanti, che hanno il reticolo cristallino che ha cella di Bravais cubica: questi elementi sono il germanio ed il silicio.

Perucca comincia a trattare il tema dei difetti nei solidi cristallini. Ed inizia con le impurità, dicendo però una cosa: *“I fenomeni di cui tratteremo non giungono fino ad interessare il nucleo se non in problemi collaterali, come ad es. in talune analisi nelle quali si ricorre ai traccianti radioattivi, sicché non è ancora il caso di costringersi al monocristallo mononuclide, cioè formato da atomi aventi ugual nucleo”.* Del termine “mononuclide”, come anche del ruolo della purezza isotopica, ne parliamo in seguito in una specifica discussione del testo.

Torniamo all'importanza delle imperfezioni nei cristalli ed alla loro influenza sulle loro proprietà fisiche. Dice Perucca, il *“loro studio impone al fisico di operare su monocristalli ideali, cioè esenti da tali imperfezioni, se si vuole che i risultati sperimentali diano le proprietà vere, dette anche “intrinseche”, della sostanza solida. Il limite di impurità (imperfezioni chimiche) saggiato con i più raffinati mezzi dell'analisi chimica classica non va oltre 1 su 10^5 come ordine di grandezza. .. In un reticolato cubico semplice ciò significa che in media si ha un atomo spurio su di una cinquantina di atomi di base messi in fila su di un asse cristallino. Ma, dato l'ordine di grandezza del lato della cellula di Bravais, si tratta ancora di circa 10^{18} atomi di impurità al $(\text{cm})^3$.”* Per quanto riguarda la presenza isotopica, Perucca ci ricorda che il *“germanio, elemento chimico, è miscela di cinque isotopi; il silicio, anch' esso elemento chimico, è la miscela di tre isotopi.”*

Con questi livelli di impurità, per alcune proprietà il monocristallo può definirsi buono, ma per altre, come il trasporto di carica nei semiconduttori, no assolutamente. *“Se ogni atomo di impurità fornisce al cristallo un portatore di elettricità con mobilità dell'ordine di solo $1(\text{cm})^2/(\text{sec.volt})$... il monocristallo puro potrebbe essere isolante, e quello detto puro dal chimico classico potrebbe già condurre degli ampères di corrente al $(\text{cm})^2$ sotto una intensità di campo elettrico dell'ordine di qualche decina di volt al centimetro.”* Quindi, il concetto di purezza è diverso in fisica e in chimica.

Secondo Perucca (e siamo agli anni '60), l'analisi spettroscopica classica controlla limiti di purezza migliori di un ordine di grandezza, cioè 1 atomo su 10^6 . La spettroscopia di massa arriva ad un atomo su 10^7 . Ma, secondo Perucca, con un opportuno bombardamento di neutroni su di un monocristallo mononuclide si potrebbe giungere a vedere impurità ridotte magari a qualche centinaio di atomi al $(\text{cm})^3$.

Ovviamente, c'è una domanda che ci possiamo porre. Si possono fare dei monocristalli puri così importanti per la ricerca sullo stato solido? Secondo Perucca, questa è una cosa semplice, almeno a parole, e risponde alla sua domanda con un'altra domanda: *“Chi non sa che il ghiaccio dell'acqua del mare è praticamente puro?”*

Se di una sostanza sono compresenti le due fasi, liquida e solida, e vi è la presenza di una qualche impurità, come per esempio cloruro di sodio nell'acqua, in condizioni di equilibrio le concentrazioni della impurità nel solido e nel liquido hanno un rapporto ben definito, caratteristico delle sostanze chimiche presenti e della concentrazione stessa. Questo rapporto è il fattore di ripartizione. Per impurità che abbassano il punto di solidificazione, questo fattore è minore di uno, il che significa che la concentrazione nella fase solida è minore. Per il sistema ghiaccio-acqua questo rapporto è $\ll 1$. Quindi, se nell'acqua è sciolto cloruro sodico al 2%, il suo ghiaccio ha una concentrazione di cloruro di sodio dell'1‰ del 2%, cioè del 2 su 100000.

Dopo questo esempio, Perucca ci spiega come viene realizzato il monocristallo col metodo Czochralski. *“Realizziamo il monocristallo per fusione; dal liquido impuro si trae il monocristallo per inserzione di un germe di esso nel liquido e per suo lento sollevamento con velocità ben determinata. Si ottiene il monocristallo (J. Czochralski, 1918). Per una data impurità, avente fattore di ripartizione favorevole (cioè < 1), partendo da un liquido che è dichiarato puro solo entro i limiti di cui è capace l'analisi chimica consueta, si trae un monocristallo ben più puro.”*

Infatti, nel 1952 si è fatto un passo avanti, con il metodo detto di “fusione per zona sospesa” (Pfann, 1952). Questo metodo si basa sull'uso di un monocristallo ottenuto col metodo Czochralski, monocristallo che abbia la forma di bacchetta lunga alcuni decimetri e di sezione dell'ordine del $(\text{cm})^2$. La bacchetta viene tenuta per gli estremi, in posizione verticale, in un forno a vuoto o in un ben determinato gas. Si scalda localmente una piccola parte bacchetta fino a fonderla, per un tratto di qualche mm. Spostando in altezza la zona di riscaldamento lungo l'asse della bacchetta, la zona fusa, che è “sospesa” per capillarità, si sposta lungo l'intera bacchetta. Da cui il nome del metodo. Col moto della zona fusa, dietro di essa, si riforma il monocristallo. Se il fattore di ripartizione ha il valore opportuno, il monocristallo che si riforma è più puro di prima. In questo modo, facendo fare alla zona sospesa alternativamente un moto nei due versi dell'asse del cristallo, la purificazione si esalta nella parte centrale della bacchetta. Le impurità sono spazzate e raccolte agli estremi della bacchetta. Con questo metodo, nei casi classici (germanio, silicio), le impurità si possono ridurre ad una su 10^{10} atomi. Questo non è il limite massimo, ma secondo Perucca, risulta ormai sufficiente per studiare i fenomeni di conduzione elettrica nei semiconduttori utilizzati nelle applicazioni. *“Ormai le impurità sono scese a 10^{13} atomi al $(\text{cm})^3$; si incontra nel monocristallo in media un solo atomo spurio ogni circa 2000 atomi messi in fila su di un asse del cristallo. Sono segnalate impurità ridotte ad 1 su 10^{14} In conclusione possiamo dire di disporre di mezzi per avere monocristalli purissimi e di poterne controllare le residue infime impurità.”*

Oltre alle impurità, un monocristallo ideale deve essere esente anche da imperfezioni geometriche, ed anche da imperfezioni fisiche, per esempio imperfezioni di carattere energetico. Partiamo dalle imperfezioni geometriche del reticolo, che sia già privo delle impurità chimiche. Queste imperfezioni geometriche (puntiformi) possono ridursi, in generale, alla presenza di una “lacuna” o di un “eccesso”. Una “lacuna” (in inglese; vacancy) è la sede spettante ad un atomo secondo il reticolo regolare, che è vuota, mentre un “eccesso” è un atomo interstiziale, che occupa un posto che nel reticolo regolare dovrebbe essere vuoto. Ci sono poi anche gli atomi di sostituzione, cioè atomi spuri, sostituiti nel reticolo cristallino nel giusto posto spettante ad un atomo della base (Perucca non parla delle imperfezioni “energetiche”, che

sono quelle che richiedono molta energia per essere prodotte, e che in Inglese sono definite come “bulk defects”).

“Molto spesso una di queste imperfezioni [puntiformi] costituisce un invito a formarsene altre contigue, che si dispongono lungo una linea, in particolare lungo una retta. L'imperfezione geometrica diviene una “dislocazione”; e di questa ve ne ha di nuovo due tipi: la dislocazione detta a spigolo (edge dislocation) e quella detta a vite (screw dislocation) ma non insistiamo”.

Se sono presenti queste imperfezioni geometriche, il monocristallo puro non è un monocristallo ideale. E quindi i ricercatori che si dedicano allo studio dei solidi, devono trovar metodi per rivelare la presenza di dislocazioni anche nei migliori monocristalli. *“Ma determinarne in scala atomica l'esistenza e la frequenza è un problema “formidabile”, così lo dice Mac Kay nel suo articolo sull'argomento apparso recentemente nel volume VI dell'imponente trattato di fisica sperimentale di Marton. Insomma, sono innumerevoli gli accorgimenti seguiti nella ricerca delle dislocazioni.”* Per Perucca, è solo da un paio d'anni che c'è a disposizione il microscopio elettronico che, raggiunti *“ormai ingrandimenti perfino di due milioni con l'equivalente potere separatore, riesce nell'esame di pellicole sottili cristalline a rivelare perfino i piani reticolari e rendere evidenti addirittura le singole dislocazioni. Fino a qual punto possa arrivare un esame ottico col microscopio interferenziale, magari a luce polarizzata ellitticamente (una vecchia hobby della mia giovinezza), non è ancor risaputo. Certamente la determinazione delle dislocazioni è tra i compiti più vivi della fisica dei solidi di oggi.”*

Tornando alla presenza delle dislocazioni nei monocristalli, Perucca nota che se col metodo di Czochralski si ottiene il monocristallo in modo che la sua direzione di accrescimento coincida con un asse cristallografico, le dislocazioni possono essere evitate. Questo fatto è stato determinato con le esperienze su cristalli di germanio e di silicio.

“Ma è proprio un bene disporre di monocristalli ormai davvero ideali?” Per alcuni fenomeni, la risposta è negativa. Essi sono la diffusione e la conduzione nei semiconduttori *“che vivono grazie alle dislocazioni, nel qual caso è evidente l'opportunità di non toglierne poi troppe”.* In alcuni casi quindi, conviene introdurre nel monocristallo purissimo, un certo numero di dislocazioni. Così come la ricottura del monocristallo, purché a temperatura non troppo alta, riduce le imperfezioni geometriche, la deformazione plastica, per esempio nella laminazione, le moltiplica e l'alta temperatura ne agevola la formazione. Vi è però *“una strada maestra per produrle comandandole abbastanza bene”*, e si ottiene quando il monocristallo viene sottoposto a delle radiazioni. Si ha quindi un “radiation damage” che dipende dal tipo di radiazione e dal tipo del monocristallo. E il danno da radiazioni non sempre si limita alla sola creazione di dislocazioni che possono essere utili. Il “radiation damage”, secondo Perucca, era, quando lui presentava la prolusione, un problema scottante sicché fra i vari Convegni dedicati alla fisica dei solidi, parecchi vertevano esclusivamente sul danno da radiazioni.

“Tra le particelle costituenti la radiazione danneggiante vanno ricordati in particolare i neutroni, cui spettano due proprietà vantaggiose: l'elevatissima capacità di penetrazione nei corpi e la produzione, nell'interazione con la materia, di reazioni nucleari che conducono alla formazione di isotopi dell'atomo colpito. Il nuovo atomo prodotto si rivelerà, poi, grazie alla sua radioattività. Ecco un caso dove le cose saranno semplici se il monocristallo sarà anche mononuclide. Insomma disponiamo oggi di monocristalli non ideali ma già tanto migliori di quelli di una decina di anni fa, da giustificare che si riprenda su di essi la determinazione delle proprietà fisiche”. Ovviamente, le proprietà che sono insensibili alle imperfezioni non cambieranno in granché. Esse sono proprietà che possono dirsi intrinseche alla materia base del monocristallo. Invece, dalle ricerche sulle proprietà sensibili alle imperfezioni, Perucca si aspetta

ancora molto. *“Facciamo una rapida rassegna. Cominciamo con la coesione e le proprietà meccaniche”*.

Dall'elasticità macroscopica, sappiamo che ci sono due deformazioni, che sono la compressione da pressione uniforme e lo scorrimento da sforzo di taglio. La compressione è stata seguita fino a pressioni dell'ordine di 200000 atmosfere, con riduzione di volume del solido fino a circa il 50 %. Si è così confermata, su scala macroscopica, l'anisotropia dei monocristalli non cubici. I moduli di compressibilità uniforme appaiono insensibili alle imperfezioni, ed hanno quindi valore intrinseco. Invece, lo scorrimento è molto sensibile alla presenza delle dislocazioni. Da questa sensibilità, dice Perucca, nasce il disaccordo, talvolta molto marcato, tra le previsioni teoriche e l'esperienza per i valori della resistenza alla trazione e del modulo di scorrimento. *“Da quasi mezzo secolo, infatti, sono stati descritti gli strani comportamenti dei monocristalli metallici, che sono plastici agli sforzi di taglio. In particolare anche il monocristallo cubico è anisotropo sotto questi sforzi. Dai monocristalli annunciati come privi di dislocazione scaturirà finalmente l'accordo tra teoria ed esperienza? E' una domanda ancor senza risposta.”*

Passiamo al fenomeno della diffusione, che non può essere sottovalutato data l'importanza tecnologica nei sempre più numerosi processi di sinterizzazione e di produzione dei fosfori e, a livello industriale, nei processi di sviluppo delle applicazioni tecniche dei semiconduttori. In tutti questi casi, la diffusione giuoca un ruolo di prim'ordine. Per le applicazioni dei semiconduttori, il monocristallo di germanio o di silicio purificato deve essere “drogato” e le piccole quantità della “droga” vengono distribuite nel monocristallo molto spesso per diffusione tra solidi.

“Come fisico puro vi dirò, poi, che gli studi sulla diffusione dei solidi, a cominciare dall'autodiffusione, cioè diffusione di un solido in se stesso, hanno ricevuto un recente fondamentale impulso dall'impiego dei traccianti radioattivi; in questo caso essi sono isotopi radioattivi delle sostanze diffondenti in studio. Teorico o tecnico che sia il nostro interesse per la diffusione, sta il fatto che, per interpretarla, si deve ricorrere alle imperfezioni geometriche del monocristallo. Senza lacune o eccessi di atomi, con la sola possibilità di sostituzioni di scambio, ben poco appiglio avrebbe l'esercito degli atomi invasori sul monocristallo ideale.

Chi sa se, ottenuto finalmente un monocristallo senza imperfezioni, se ne trarrà finalmente uno studio soddisfacente per il fenomeno puro della diffusione.”

Perucca passa poi a discutere brevemente il problema della conduzione termica, della capacità termica e del calore di sublimazione nei monocristalli, ossia del complesso delle proprietà termiche macroscopiche, che sono in primo piano nello studio termodinamico dei materiali. Le prime due sono caratteristiche del fenomeno di trasporto dell'energia nei solidi.

Nella fisica dello stato solido, di questi fenomeni termici si propone una interpretazione atomico-quantistica. Della conduzione termica si sottolinea il carattere vettoriale nel monocristallo non cubico. Della conduzione Perucca ci dice che *“questi fenomeni non hanno condotto a innovazioni profonde come in altri casi. D'altronde direi che le tre proprietà termiche qui indicate hanno tutte carattere intrinseco”*. Nella discussione che si farà della conduzione, si vedrà come le cose sono abbastanza diverse da questa affermazione.

Passiamo alle proprietà magnetiche. Perucca ci dice che accanto a quello dei semiconduttori, un altro campo è stato coltivato in modo fruttuoso, ed è il campo del magnetismo. Così i parametri ferromagnetici utili all'ingegneria, *“sono stati bene spesso profondamente mutati e non soltanto raffinati.”* Lo studio di ferriti e polveri ferromagnetiche ha condotto, come scrive *“Brooks nel trattato di Goldman su Science and Engineering Materials,”* alla “invenzione” di nuove sostanze magnetiche. La conoscenza dei domini ferromagnetici si è ampliata sino a potersi dire

sotto vari aspetti conclusa. L'origine teorica della interazione tra gli spin magnetici contigui si è perfezionata ed si è evoluta dal primo approccio di Heisenberg, e fornisce la spiegazione di fenomeni magnetici quali il ferrimagnetismo e l'antiferromagnetismo. Questo tipo di magnetismo è definito col termine di "magnetismo di Néel", il fisico di Grenoble che è stato proclamato Dottore in Ingegneria "honoris causa", dal Politecnico di Torino.

Meritano un accenno anche l'insieme delle sostanze ferromagnetiche, che, se non monocristalline, almeno hanno una magnetizzazione orientata, i magneti ad altissima resistenza elettrica, ed il ciclo di isteresi praticamente rettangolare ottenuto con le ferriti. In questo caso, l'isteresi e la forza coercitiva hanno un'importanza predominante. La loro origine è nell'esistenza delle imperfezioni. Quindi, dei materiali magnetici possiamo dire che la temperatura di Curie e la magnetizzazione di saturazione sono insensibili alle imperfezioni; esse sono proprietà intrinseche del materiale. La permeabilità magnetica iniziale, l'isteresi, e il campo coercitivo ne sono invece proprietà sensibili.

Fra tutto ciò che c'è di nuovo nel progresso del magnetismo, due fatti sperimentali vengono sottolineati da Perucca: 1) la capacità, con l'uso della diffrazione dei neutroni, di stabilire l'esistenza di domini ferromagnetici con magnetizzazione spontanea di saturazione, cosa non possibile con la diffrazione dei raggi X, e 2) la possibilità, col raffinamento del metodo delle polveri di Bitter, di determinare l'intersezione delle pareti di Bloch con il piano speculare del campione in studio microscopico. Ricordiamo che le pareti di Bloch sono le sottili pareti separanti i domini di Weiss contigui, nello spessore delle quali, spessore anche inferiore al micron, l'asse degli spin muta bruscamente orientazione.

Il tempo stringe e quindi Perucca non ci può parlare di superconduzione, della conduzione non elettronica e dell'effetto Hall. Nel tempo che gli rimane, Perucca parla di uno dei capitoli più brillanti della fisica dello stato solido, la conduzione nei semiconduttori, dove sono germanio e silicio a fare "gli onori di casa."

Partiamo dalla teoria delle bande di energia. In scala macroscopica rispetto alla scala atomica, i livelli energetici permessi per gli elettroni nel reticolo cristallino si raccolgono in bande così fitte di livelli di energia che si possono considerare continue. Le bande permesse di energia media via via crescente si possono accavallare. Ma c'è anche il caso che, al crescere dell'energia dei livelli, le bande si stacchino creando un intervallo di livelli energetici proibiti. Questi livelli proibiti costituiscono a loro volta una banda "proibita". Le bande di energia risultano allora alternativamente permesse e proibite.

A seconda della costituzione delle nuvole elettroniche e in accordo col principio di esclusione di Pauli, le bande permesse, a cominciare da quella di minor energia, vengono occupate da elettroni. Gli elettroni si sistemano su livelli energetici via via maggiori, fino a completare la banda. Si ottiene così una banda "piena". Se l'atomo dispone di ulteriori elettroni, essi passano ad occupare la banda superiore, e così via. Se si ha che la banda più "alta", cioè più energetica delle precedenti bande, è completamente occupata e la successiva banda permessa rimane vuota, il monocristallo è isolante. L'ultima banda completamente occupata è detta di "valenza", la successiva è la banda di "conduzione", che è vuota negli isolanti.

Se, contrariamente al caso degli isolanti, l'ultima banda è solo parzialmente occupata, si ha il conduttore metallico, e quest'ultima è la banda di conduzione. Lo schema accennato vale a 0 K, ossia allo zero assoluto. Per un metallo a temperatura via via più alta, la banda di conduzione, invece di contenere gli elettroni ben sistemati nei corrispondenti livelli di energia di valore gradualmente crescente, comincia a disordinarsi. Alcuni livelli energetici, più alti del limite di

energia valido per lo zero assoluto, cominciano a trovarsi occupati e livelli energetici più bassi di conseguenza liberi.

Però, *“un isolante continuerà a essere tale finché, a temperatura abbastanza alta, non spirerà di rivoluzione al punto che dall'energia del moto termico, un sensibile numero di elettroni, rapidamente crescente con la temperatura, riceve energia quanto occorre per saltare dalla banda di valenza a quella di conduzione”*. La banda di conduzione non è più vuota, e si ha una conduzione nei limiti concessi dal numero di elettroni che si trovano in questa banda. La banda di valenza, non più completamente piena, permette una analoga conduzione. Le lacune create nella banda di valenza sono “buchi” positivi, perché corrispondono ad atomi del reticolo cristallino che hanno perso l'elettrone saltato alla banda superiore. Attenzione, la conduzione della banda di valenza è ancora elettronica e la definiamo *“conduzione da buchi (positivi)”*.

L'isolante è divenuto un semiconduttore; nel nostro caso è un semiconduttore detto “intrinseco” perché ottenuto da un monocristallo puro, ideale, che sarebbe isolante a bassa temperatura. La caratteristica della semiconduzione è la duplice qualità di conduzione, entrambe da elettroni, ma rispettivamente di due tipi: quelli liberi e quelli associati ai buchi. I primi sono elettroni in eccesso giunti alla banda di conduzione, che dovrebbe essere vuota. I buchi corrispondono a elettroni scappati dalla banda di valenza.

Per chiarire il trasporto di carica nei semiconduttori, Perucca ricorre ad una analogia proposta da Shockley, premio Nobel per il “transistore” insieme con Bardeen e Brattain. Egli suggerisce di pensare, come analogia alle bande di energia, a due ampie rimesse per automobile. Una sia al piano terreno e l'altra al primo piano. Supponiamo che la rimessa al piano terreno sia piena e senza porte e che quella al primo piano sia vuota. *“Provatevi a rimuovere le automobili dal pianterreno; non vi riuscirete. La rimessa è l'analogo della banda di valenza piena; nella rimessa l'automobile, nel monocristallo l' elettrone, portatore di elettricità, sono bloccati”*. La rimessa superiore vuota rappresenta una banda di conduzione vuota. Immaginiamo di spostare qualche vettura dal piano terreno al primo piano, spendendo dell'energia per spostarle. Adesso, anche al piano terreno le automobili sono spostabili. Possiamo avere conduzione anche nella banda di valenza. Ora, un osservatore che si affacci al piano superiore è colpito da automobili che cambiano di posto. *“Esse sono così poche!”* Se lo stesso osservatore si affaccia al piano di sotto, è probabile che noti subito i pochi vani ancor disponibili (i “buchi”). Se vi sarà spostamento di automobili, egli vi dirà che sono i buchi a spostarsi. E' evidente però che dovrà riconoscere che un *“buco mosso in un verso”* è un'automobile *“mossa in verso opposto. Entrambi i movimenti sono movimenti di automobili sebbene qualche volta risulti comodo pensare piuttosto ai buchi”*. Questo è quello che capita nei semiconduttori: sono gli elettroni a spostarsi sia nella banda di conduzione sia nella banda di valenza. Per quest'ultima, che si preferisce parlare di moto dei buchi, che avviene in verso opposto a quello degli elettroni.

Perucca propone anche un'altra analogia, tratta da un volume di Dunlap sulla fisica dei semiconduttori. Si prendano due tubi di vetro uguali e chiusi agli estremi. Uno è colmo di piccole sferette, l'altro è vuoto. Il primo tubo rappresenta la banda di valenza piena, l'altro quella di conduzione, che è vuota. Si passino alcune sferette dal tubo pieno al tubo vuoto e si inclinino i due tubi. Capiterà che se si chiede ad uno studente di descrivere quello che vede, egli dirà vi dirà che nel tubo quasi vuoto le sfere sono discese, mentre nel tubo quasi pieno si è formato del vuoto in alto. La cosa è vera, ma l'osservato ha, per comodità, *“cambiato il soggetto”*, perché le sferette sono discese sia nel primo sia nel secondo tubo. Ed è così che, anche se nel semiconduttore sono sempre gli elettroni ad agire nella conduzione, sia che siano nella banda di conduzione o che appartengano alla banda di valenza, ci fa comodo pensarli, in

questo secondo caso, a buchi muovendosi in verso opposto. I buchi quindi si comportano come portatori di carica elementare positiva e di massa paragonabile a quella dell'elettrone.

Le applicazioni dei semiconduttori non sono fatte con il semiconduttore intrinseco finora discusso, ma con germanio e silicio drogati aggiungendo impurità in ragione di circa 1 atomo su 10^8 di base. Germanio e silicio sono elementi tetravalenti, e quindi hanno quattro elettroni di valenza. Si drogano con elementi accettori che sono trivalenti (per es. boro, alluminio, indio, gallio) o con elementi donatori che sono pentavalenti (per es. fosforo, arsenico, antimonio, bismuto). Questi atomi di impurità si inseriscono nel monocristallo come atomi di sostituzione creando, nell'insieme dei livelli di energia, dei nuovi livelli possibili che si inseriscono nella zona proibita tra banda di valenza e banda vuota.

I livelli di impurità portati dagli elementi accettori, sono disposti a ricevere elettroni perché sono atomi trivalenti in un reticolo dove gli atomi sono tetravalenti; questi nuovi livelli di energia captano elettroni dalla banda di valenza. Sono nuovi livelli permessi, che si trovano poco sopra al limite superiore della banda di valenza. Anche a temperature relativamente basse, degli elettroni saltano dalla banda di valenza a questi nuovi livelli permessi; l'atomo di impurità è accettore di elettroni e li prende dalla banda di valenza ove si formano altrettanti buchi. Nel semiconduttore drogato da un accettore si ha conduzione per buchi. Il semiconduttore si dice di tipo p (positivo). Invece, un atomo di impurità pentavalente crea nel cristallo un livello di energia nuovo, permesso, nella banda proibita, vicino al limite inferiore della banda di conduzione. Questo atomo di impurità, messo in un reticolo di atomi tetravalenti, ha un elettrone di troppo che cede facilmente perché vada nella banda di conduzione sovrastante. Si ha quindi trasporto di carica per elettroni soprannumerari ora esistenti nella banda di conduzione; l'atomo di impurità è donatore di elettroni. Il semiconduttore è tipo n (negativo).

A differenza di ciò che capita nel semiconduttore intrinseco, ora si ha una sola specie di conduzione, per elettroni o per buchi, a seconda del dato drogaggio. Ma non c'è tempo di parlare di come “*dal giuoco di laminette di germanio o di silicio,*” drogate tipo n o tipo p si hanno contatti tipo p-n o in successione p-n-p, e come se ne ottengano i raddrizzatori, le pile fotoelettroniche (le pile solari), i transistori. “*Ma chiunque abbia sentito qualcuno di questi nomi, magari abbia già fatto peccato di desiderio per una radiolina tascabile, a transistor,*” comprenderà quali successi si siano avuti con la fisica dei monocristalli, delle impurità ignote all'analisi chimica classica e delle proprietà sensibili alle imperfezioni.

E successi si sono avuti con la fotoconduzione e con i fosfori, un rompicapo a cui in passato veniva applicato il metodo del “*trial and error*”, descritto nell'articolo già citato di Brooks, e che significa “*prova*” e se il risultato è negativo, “*riprova*”. Molto si è fatto nel campo dei fosfori, luminosi per impurità, con una produzione che, dice Perucca, negli anni '60 domina il campo dell'illuminazione. E' una piccola produzione, forse, ma necessaria per l'oscilloscopio catodico e la televisione.

Infine Perucca elenca ancora alcuni materiali, su cui non si può dilungare: il fosforo monocristallino usato nei scintillatori proporzionali per radiazioni nucleari, i termistori e i cristalli ferro-dielettrico, e i vari materiali piezoelettrici. Ma Perucca deve terminare la sua prolusione, e conclude così. “*Non si diffonda la voce che io in qualche decina di minuti vi ho parlato della “fisica dei solidi”;* vi ho parlato di fisica dei solidi; la mia è una pennellata scarna, sull' esempio del macchiaiolo più spietato, per una scena che in questi anni è dominata da due capitoli della fisica: la fisica dei solidi, la fisica nucleare.

La fisica nucleare predomina; ma la fisica dei solidi è buona seconda. Mi è accaduto esattamente nove anni or sono, nel novembre 1951, di prender parte ad una missione

internazionale di studio, anzi di esserne messo a capo. Era auspice l'UNESCO; era tema: "il passaggio dei risultati della ricerca pura al campo dell'impiego industriale." Era desiderio che dalla missione si ottenessero dati capaci di giovare ad un più rapido trasferirsi delle nuove conoscenze dalla ricerca pura al campo delle applicazioni. All'occhio di coloro che proposero tale missione erano certamente presenti i parecchi casi nei quali vari decenni passarono tra la scoperta e la utilizzazione pratica; esempio classico: la piezoelettricità. Ed una conclusione sola vorrei trarre: per il progresso scientifico-tecnico più efficiente, ricerca pura e ricerca applicata devono entrambe essere ampiamente ed equamente alimentate da propri mezzi intellettuali e da propri mezzi economici. E collegate. E non sovrapposte. Altrimenti o le applicazioni brancolano nel buio dell'empirismo o la scienza pura si chiude nella sua torre di avorio. Due cose da deprecare entrambe."

3. La seconda rivoluzione scientifica

Come già sottolineato nell'introduzione, la prolusione si intitola "I Solidi nella Fisica di Oggi", e parla dello stato della fisica dello stato solido intorno all'anno 1960. E' interessante vedere, ed è evidente proprio nella conclusione, come Perucca comprenda appieno l'importanza che lo studio dello stato solido stava assumendo nel panorama della fisica mondiale. E si vede anche come questo studio stia avendo ricadute rivoluzionarie in ambito tecnologico.

Prima di integrare il quadro dato da Perucca della fisica dello stato solido, con una discussione che arrivi più vicina ai giorni nostri, notiamo che non c'è menzione di una importante scoperta nella prolusione di Perucca, ed è quella del laser. In effetti, il primo laser è stato realizzato nel 1960 da Theodore Maiman agli Hughes Laboratories [19,20]. Probabilmente Perucca conosceva l'esistenza di questo dispositivo, ma essendo una novità non lo ha inserito nella prolusione, che egli ha dedicato principalmente alla storia della fisica dello stato solido. Diciamo che è una di quelle cose di cui avrebbe voluto parlare, ma non ne ha avuto il tempo.

Per integrare la prolusione di Perucca, aiutiamoci con un articolo di Spencer Weart [20], che è stato direttore del Centro di Storia della Fisica dell'American Institute of Physics (AIP), dal 1971 and 2009. Questo eccellente articolo, di cui si invita la lettura, dal titolo "La seconda rivoluzione scientifica: fisica e chimica. La fisica della materia condensata", individua la nascita della fisica dello stato solido dopo la fine della Seconda guerra mondiale.

All'epoca, osserva Weart, per molti fisici il nuovo settore della fisica dello stato solido appariva come un insieme incoerente e non molto promettente, fatto da studi su argomenti non considerati come fondamentali nel campo della fisica, perché più vicini alla tecnologia che non alla ricerca di base. Ma, già dagli anni Settanta, il numero di ricercatori impegnati in questo campo era così aumentato, da rendere il settore dello stato solido il maggior settore della fisica. E così abbiamo che un settore, che Perucca dava nel 1960 come buon secondo, è diventato in pochi anni il primo settore della fisica. Raggruppando insieme aree di interesse scientifico sotto il nome di "fisica della materia condensata", la fisica dello stato solido finì con avere una posizione dominante. Questo è anche dovuto all'importanza delle sue applicazioni tecnologiche ed industriali, cardini della società umana attuale.

Negli anni dopo la Seconda guerra mondiale vi erano diversi i gruppi che lavoravano sullo stato solido, ed in effetti, in [20], ritroviamo gli studi menzionati da Perucca [17]. A Strasburgo, un gruppo sotto la direzione di Louis Néel lavorava sul magnetismo [21-23]. A Gottinga, vi era Robert W. Pohl che studiava i "centri di colore", che danno ai cristalli puri la loro colorazione. Sotto la guida di Nevill F. Mott, all'Università di Bristol, si studiavano i difetti strutturali che determinano le proprietà meccaniche dei cristalli. A Mosca, ci ricorda Weart, c'era il gruppo di

ricerca costituito attorno alla figura di Lev Landau, che come molti altri gruppi, dai Paesi Bassi al Giappone, si concentrava sulla superconduttività. In America, Università di Chicago fondava l'Institute for the Study of Metals. Questo istituto derivava direttamente da un laboratorio che aveva avuto un ruolo determinante nel Progetto Manhattan. Partendo dai metalli, il laboratorio allargò progressivamente la ricerca fino a comprendere ogni genere di cristallo [20] .

Dopo la guerra, presso gli AT&T Bell Telephone Laboratories, fu intrapresa una vera e propria riorganizzazione che portò alla formazione di una divisione dedicata allo studio dello stato solido, dove William Shockley indirizzò la ricerca verso aree di interesse applicativo [20]. Ancora più ampia fu la ricerca del gruppo di Frederick Seitz, fondato a Urbana nel 1949 da [20]. Seitz coordinò le ricerche su una serie di temi che andavano dai centri di colore, ai difetti strutturali, alla superconduttività. Infine, nel 1951, John C. Slater costituì un gruppo di ricerca presso il Massachusetts Institute of Technology (MIT) chiamandolo, con lungimiranza, "Solid States and Molecular Theory Group" [20] .

Oltre alla grande disponibilità di fondi, fra i fattori che favorirono il rapido progresso della ricerca nel campo della fisica dello stato solido vi fu lo sviluppo di nuove tecniche di laboratorio, con una serie di strumenti decisamente più sensibili ed efficaci di quelli utilizzati in precedenza [20]. Ricordiamo, come ci dice Perucca, che il microscopio elettronico era già a disposizione della comunità scientifica. Esso era stato inventato da Ernst Ruska e Max Knoll nel 1931. L'esempio più significativo di nuova strumentazione postbellica, è quello che porta a sfruttare la risonanza di spin elettronico (EPR). Dopo la guerra molti fisici si resero conto che le conoscenze acquisite con lo sviluppo del radar e delle tecnologie alle microonde potevano essere utilmente impiegate nello studio dei solidi [20]. Così le misure con le microonde finirono col fornire informazioni molto importanti sulla disposizione degli elettroni nei materiali.

Entro la fine degli anni Quaranta la risonanza di spin elettronico era già stata osservata da diversi gruppi britannici, sovietici, statunitensi e altri ancora [20]. In effetti, l'EPR è stata osservata per la prima volta nella Kazan State University da Yevgeny Zavoisky nel 1944, e sviluppata indipendentemente da Brebis Bleaney a Oxford [24]. Altri gruppi poi iniziarono a cercare di sfruttare la risonanza di ciclotrone, riuscendoci nel 1953. Anche la risonanza di ciclotrone si rivelò di grande importanza per studiare molte proprietà dei solidi [20] .

Perucca ci ha parlato di neutroni nella sua prolusione. Ecco che cosa ci dice Weart. Per il Progetto Manhattan era stata creata una sorgente di fasci di neutroni a bassa energia. I fasci neutronici potevano essere utilizzati per valutare le proprietà dei cristalli, come fanno i raggi X nella cristallografia tradizionale. Ci sono però delle differenze considerevoli: i nuclei di idrogeno (protoni) potevano essere individuati soltanto con molta difficoltà dai raggi X, mentre erano in grado di diffondere bene i fasci di neutroni [20]. Durante gli anni Cinquanta, Clifford Shull utilizzò i neutroni prodotti dal Laboratorio di Oak Ridge per studiare l'idrogeno legato negli ibridi metallici e in altri cristalli [20,25]. Anche Bertram Brockhouse utilizzò i fasci neutronici per analizzare le proprietà dei reticoli cristallini, utilizzando il reattore canadese di Chalk River [20,26,27].

Abbiamo visto come Perucca abbia posto l'accento sulla purezza dei cristalli e sulla sua importanza per la ricerca. Perucca ci ha in effetti parlato di quello che Weart chiama "zone refining", conosciuta anche come "zone melting". La ricerca delle proprietà fondamentali dei materiali necessitava di campioni di elevata purezza. Era importante, secondo Weart, come anche secondo Perucca, che per le nuove applicazioni tecnologiche si avvalessero di studi su dei campioni ad alto livello di purezza, che potevano venire successivamente drogati, in modo controllato, con specifiche impurezze. Poco dopo la fine della guerra, si trovò la soluzione al problema, utilizzarono un solenoide a induzione per riscaldare una zona di una sbarra del

materiale da purificare rendendola quasi liquida [20]. Si muoveva più volte questa porzione di fuso lungo la sbarra non fusa, come ci ha ben spiegato Perucca, che ci ha chiarito nella prolusione anche il meccanismo che sta alla base del processo di purificazione [17]. Con questa tecnica, i laboratori della Bell riuscirono a produrre cristalli di germanio estremamente puro, con dimensioni che raggiungevano i 20 mm di diametro e i 100 mm di lunghezza [20]. Erano inoltre in grado di drogare i materiali con un livello di impurezze controllato con precisione, aggiungendo una piccola quantità di gas [20]. Nel 1950 un'azienda tedesca, la Siemens, applicò il metodo del zone refining al silicio [20].

In quel periodo, la fisica dello stato solido puntò in particolare allo studio dei semiconduttori ed alla relativa tecnologia, dove germanio e silicio erano di casa, come ci ha detto Perucca. Erano materiali relativamente facili da manipolare e quindi ideali per le applicazioni pratiche. “Nessuna di queste era oggetto di maggiore interesse della sostituzione dell'amplificatore a tubo a vuoto, fragile e costoso, con un dispositivo a stato solido. La fine della guerra rappresentò l'inizio di una competizione per determinare chi sarebbe riuscito a realizzare un tale dispositivo.” [20] E la competizione fu vinta dai Bell Laboratories. Alla fine del 1947, il teorico John Bardeen e lo sperimentale Walter Brattain, lavorando in un gruppo diretto da Shockley, riuscirono a ottenere la forte amplificazione di un segnale con un dispositivo a doppia giunzione. Il dispositivo era un frammento (chip) di germanio con due contatti, metallo-semiconduttore e semiconduttore-metallo, che venne battezzato 'transistor a contatti puntiformi' [20]. Shockley modificò il dispositivo, creandone uno fatto da tre strati di materiale a tre drogaggi differenti [20,28-30].

Questo è stato l'inizio di una rivoluzione industriale e sociale. Un'azienda associata alla Bell inserì il transistor nei commutatori telefonici. Poi la Texas Instruments iniziò a produrre una radio a transistor; nel 1955 anche la giapponese Sony iniziò a produrre radio con transistor [20]. Il passo successivo si ebbe con un'invenzione fondamentale, che fu realizzata nel 1958-1959 indipendentemente da Jack Kilby della Texas Instruments e da Robert Noyce della Fairchild Semiconductor nella Silicon Valley [20]. Kilby e Noyce trovarono come combinare diversi transistor su un chip di silicio, inventando così il circuito integrato [20,31,32]. La scoperta aprì la via ad una nuova industria che poté finanziare nuove ricerche nel campo dei semiconduttori. A sua volta, la nuova ricerca fornì all'industria nuovi dispositivi. Così, per tutti gli anni Sessanta, si ebbe l'invenzione di nuovi tipi di transistor [20]. Uno di questi fu realizzato nel 1958, ed era basato sulle ricerche di Leo Esaki della Sony, che avevano dimostrato l'esistenza del tunnelling dei portatori di carica, fenomeno che avviene in violazione delle leggi della fisica classica, ma in accordo con la meccanica quantistica. Esaki ha infatti realizzato il 'diodo a effetto tunnel' [20,33].

L'articolo [20] menziona anche la produzione di eterostrutture, costituite da una sovrapposizione di diversi strati sottili di materiale semiconduttore. Il contributo teorico sulle eterostrutture, premiato con l'assegnazione del premio Nobel per la fisica nel 2000, è dovuto a Herbert Kroemer e a Zhores Ivanovič Alferov, dell'Istituto Ioffe di Leningrado [20,34,35]. La realizzazione pratica delle eterostrutture ha portato al laser a stato solido, i cui primi esemplari sono del 1962 ed erano dispositivi all'arseniuro di gallio. Questo materiale, come il laser con esso realizzato, è diventato essenziale nella tecnologia della comunicazione con le fibre ottiche e in innumerevoli altre applicazioni [20,36]. Tra quelle più recenti citiamo i led per l'illuminazione [37,38], che hanno portato Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura a vincere il premio Nobel per la fisica del 2014.

Sia Weart che Perucca ci parlano di un altro settore della fisica dello stato solido che ha avuto “una spinta considerevole dall'enorme entusiasmo suscitato dalle applicazioni dei

semiconduttori” [20]. Questo settore fu lo studio dei difetti reticolari. Motivazioni aggiuntive a sostegno di questo tipo di studi, ci dice Weart come anche Perucca, vennero dall'industria nucleare. Le radiazioni erano infatti una delle cause principali della nascita dei difetti nei materiali, che ponevano problemi a chi costruiva i reattori nucleari [17,20] .

Durante gli anni Cinquanta la linea principale di ricerca era costituita dallo studio dei centri di colore nei cristalli degli alogenuri alcalini. “La disponibilità di cristalli puri, trasparenti e di considerevoli dimensioni rese facile la realizzazione di studi ottici”, ed i ricercatori avevano anche a disposizione la risonanza di spin elettronico per studiarne le proprietà elettriche, magnetiche e meccaniche [20] . Tra l'altro, con la risonanza dello spin elettronico si iniziava anche a studiare la superficie di Fermi dei metalli. Lo studio dei centri di colore non produsse però alcuna applicazione pratica, se non negli anni Settanta, con i rivelatori a semiconduttore ad alta sensibilità [20].

Oltre ai difetti puntiformi del reticolo cristallino, c'erano poi i difetti estesi, le dislocazioni, e la loro importanza nella plasticità dei metalli di cui ci ha parlato Perucca, e che anche Weart discute. Verso la metà degli anni Cinquanta i microscopi elettronici confermarono il ruolo delle dislocazioni nei metalli, mostrando che le deformazioni che si muovevano con esse. I microscopi elettronici fornivano anche l'evidenza della grande varietà di difetti che si trova sulle superfici dei cristalli. Lo studio di questi difetti sembrava essere importante per capire se potevano fornire portatori di carica aggiuntivi ai semiconduttori oppure intrappolare tali portatori, alterando le proprietà dei diversi dispositivi [20]. Tutti questi problemi furono superati quando si iniziò a produrre transistor mediante l'ossidazione di un wafer di silicio, così da avere la superficie fondamentale per il dispositivo coincidente con l'interfaccia dell'ossido col silicio. Gli studi dei difetti interni e di quelli superficiali continuò, con applicazioni nei settori della catalisi e dei lavori meccanici a sforzo elevato [20].

Con le dislocazioni, Weart introduce il tema dei fenomeni collettivi, tramite la seguente osservazione: “Quando un piano di dislocazioni reticolari atomiche si sposta attraverso il reticolo stesso, in realtà i singoli atomi si muovono pochissimo. Il movimento riguarda effettivamente una configurazione geometrica astratta, ossia si è in presenza di quello che viene chiamato 'moto collettivo'.” [20] Tra gli studi sui fenomeni collettivi, Weart ci ricorda quelli di Landau del 1945 e ci dice che Landau fece “un audace passo in avanti,” quando realizzò che per spiegare certi fenomeni si doveva considerare l'esistenza di stati quantizzati relativi all'intero oggetto macroscopico, come per esempio, nel caso dell'elio superfluido.

Passiamo all'altro tema discusso dal Perucca, quello del magnetismo. E torniamo indietro al 1932, quando Néel aveva spiegato il fenomeno dell'antiferromagnetismo, come dovuto a coppie di atomi con momenti magnetici opposti, che formavano due differenti sottoreticoli compenetranti nel cristallo. Con la diffrazione neutronica, nel 1949, l'ipotesi di Néel venne confermata. Vi erano però dei materiali dove l'origine del forte magnetismo restava da spiegare, e questi materiali erano le ferriti. Molto importanti per le applicazioni tecnologiche, esse erano studiate dai laboratori della Philips nei Paesi Bassi [20]. Nel 1948, con analisi ai raggi X delle strutture cristalline presso la Philips, Néel spiegò ferrimagnetismo delle ferriti. Il modello di Néel fu confermato pochi anni dopo con la diffrazione a neutroni [20].

Come sottolineato in [20], la ricerca sul magnetismo raggiunse un punto di svolta con la scoperta dei granati ferromagnetici (ossidi di ferro e di terre rare), avvenuta in modo indipendente nel 1956 e nel 1957 rispettivamente nei Bell Laboratories e a Grenoble in Francia. Le sezioni sottili di granato risultavano trasparenti, e così, mediante l'uso della microscopia in luce polarizzata si era in grado di vedere la struttura dei domini magnetici, domini che, come abbiamo visto prima, affascinavano anche Perucca. Dopo queste ricerche sul magnetismo, dai

laboratori uscirono i nastri magnetici per registrare voci e musica ed immagini e poi anche il “reticolo di microscopiche ciambelle di ferrite” che erano le prime memorie dei computer [20].

Con gli anni Cinquanta inizia anche l'era delle quasiparticelle. Con lo studio dei semiconduttori, compaiono gli elettroni come “onde di Bloch”, e i “buchi” nelle bande di energia dei semiconduttori. Dall'interazione dell'elettrone col reticolo ionico nasce l'eccitone, che è un elettrone accoppiato con un buco (o lacuna). Verso la metà degli anni Cinquanta si accertò l'esistenza del fonone, il quanto della vibrazione reticolare [20]. Il gruppo di Brockhouse riuscì a determinare, con un fascio di neutroni diffuso da un cristallo, che i neutroni eccitavano in esso dei moti vibrazionali. “Brockhouse fece sembrare i fononi entità reali almeno quanto i neutroni stessi.” [20]. Ulteriori ricerche lo portarono a rivelare i magnoni, le vibrazioni reticolari nei materiali magnetici [39]. Appare poi il polarone, che è un elettrone che muovendosi interagisce con altri elettroni in modo indiretto attraverso gli ioni del reticolo cristallino [20].

Questo studio sulle eccitazioni collettive prodotte dalle interazioni tra elettroni e reticolo ionico preparava le basi per comprendere un altro fenomeno molto importante, la superconduttività [20]. Per quanto riguarda il suo studio sperimentale, esso trasse profondo beneficio quando, poco dopo la fine della guerra Samuel C. Collins inventò di un efficiente apparato per produrre elio liquido [20,40]. Con questo fluido, si potevano fare nuovi esperimenti, come per esempio quelli di Pippard con le microonde [41], che così scoperse così l'effetto pelle anomalo.

Un altro passo fondamentale per lo studio della superconduttività venne dall'uso degli isotopi, fornita dalla ricerca sul nucleare [20]. Come ci spiega Weart, nel 1950 “alcuni esperimenti mostrarono che la transizione superconduttiva osservata negli isotopi più leggeri del mercurio avviene a temperature più alte.” La scoperta di questo effetto, detto 'effetto isotopico', mostrò che la superconduttività dipende fondamentalmente dall'interazione tra gli elettroni e il reticolo. Ossia, come mostrato da Bardeen, essa viene dall'interazione tra gli elettroni e i fononi.

Lo scopo della ricerca era, tra le altre cose, trovare applicazioni pratiche spettacolari del fenomeno. Però, senza una teoria generale, non vi era altro da fare che applicare quello che Perucca chiama il “trial and error”, ossia fare tentativi con un'infinità di materiali. Notiamo che già verso la fine degli anni Quaranta, John Hulm e Bernd Matthias dell'università di Chicago University avevano trovato una ricetta pratica per aumentare la temperatura della transizione superconduttiva, e la ricetta era quella di unire certi tipi di materiali per formare dei nuovi composti [20,42]. Dopo essersi trasferito ai laboratori della Bell, Matthias iniziò a utilizzare la tavola periodica per la scelta tra le innumerevoli combinazioni possibili. Nel 1954, scoprì un composto di niobio e stagno (Nb_3Sb) con superconduttività fino a una temperatura di 18 K, che conduceva supercorrenti anche in presenza di elevati campi magnetici [20]. Lo scopo era infatti quello di avere un materiale utile per fare i cavi degli avvolgimenti dei magneti superconduttori. Questo tipo di magneti ebbe però come unico sbocco il suo uso per gli acceleratori di particelle ad alta energia [20].

Anche nell'Unione Sovietica si lavorava sulla superconduttività. Per la teoria, a Mosca erano Vitalij Lazarevič Ginzburg e Landau a determinare una funzione d'onda utile al calcolo della superconduttività. Nel 1952, un giovane fisico teorico unitosi al gruppo di Ginzburg e Landau, Aleksej Alekseevič Abrikosov, avanzò l'ipotesi dell'esistenza dei superconduttori, distinti da quelli tradizionali, e che la maggior parte dei superconduttori utilizzati nei laboratori fosse del nuovo tipo. Tuttavia, per la situazione geopolitica che esisteva, i risultati di Abrikosov ebbero una diffusione rilevante solo all'inizio degli anni Sessanta [20,43,44].

Nel 1951 Bardeen aveva lasciato i laboratori della per poter studiare liberamente la superconduttività [20]. Egli iniziò a lavorare con J. Robert Schrieffer e Leon N. Cooper che erano esperti di quantizzazione dei campi. Cooper propose che elettroni con spin opposto potessero legarsi, grazie alla presenza dei fononi, in una coppia, la “coppia di Cooper” appunto. Questa coppia è un bosone. E i bosoni possono condensare. Schrieffer trovò la funzione d'onda per le coppie di Cooper e nel 1957 i tre fisici completarono la loro teoria che è conosciuta come teoria BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) della superconduttività [20,45].

Questa teoria BCS non rispetta l'invarianza di gauge [20]. Tuttavia, questo problema si risolve con la rottura della simmetria, un concetto da poco introdotto nella fisica delle particelle, che ha poi portato alla scoperta del bosone di Higgs [46].

Nel 1963, con la teoria BCS trionfante, sembrava che la superconduttività fosse stata finalmente compresa. Però, nel 1987, si è venuti a scoprire che delle ceramiche (YBCO) presentano superconduttività fino a temperature superiori ai 90 K. Questi materiali non erano discutibili con la teoria BCS, e mostravano che il campo poteva dare ancora molte sorprese e che forse si poteva arrivare al superconduttore a temperatura ambiente [20]. Ad un tal conduttore non si è arrivati, ma si sono ottenuti risultati fondamentali sul tunneling.

E' così che Weart, nella sua discussione, ritorna a Esaki e al tunnelling nelle giunzioni a semiconduttore. Ivar Giaever investigò la teoria BCS per quanto riguarda il gap proibito che separa le coppie di Cooper dai livelli continui di energia. Nel 1960 egli misurò il tunnelling tramite un campione fatto da due strati di superconduttore separati da uno strato di spessore microscopico di materiale normale [20,47]. La ricerca di Giaever attrasse l'interesse di Brian Josephson. Nel 1962 dimostrò che i due strati di materiale superconduttore non sono necessariamente indipendenti, perché le loro fasi possono essere collegate secondo la meccanica quantistica [20,48]. Gli esperimenti collegati all'effetto Josephson portarono inoltre alla misurazione precisa di alcune delle costanti fondamentali della fisica [49]. Dato che l'effetto Josephson è sensibile ai campi magnetici, una applicazione dell'effetto è stata la realizzazione di un dispositivo superconduttivo a interferenza quantistica, detto SQUID [20].

La disponibilità di raggiungere temperature molto basse, permetteva, oltre le ricerche sulla superconduttività, anche lo studio della superfluidità e del comportamento dell'elio. Si iniziò con lo studiare il “secondo suono” che si propaga attraverso l'elio superfluido, generato da variazioni di temperatura invece che di pressione, come capita nel suono ordinario [20]. Esperimenti fatti a Mosca nel 1944 confermarono tale suono e Landau ne diede una spiegazione teorica quantizzando degli stati dell'intero liquido, invece che degli atomi costituenti. Con Landau, l'elio liquido diventa la sede di eccitazioni quali i fononi, i rotoni ed i vortici quantizzati [20,50]. La presenza di queste eccitazioni venne confermata dalla diffusione dei neutroni. Ricordiamo anche un risultato degli anni Cinquanta ottenuto da Richard P. Feynman: un superfluido posto in un recipiente cilindrico ruotante diventa sede di vortici quantizzati [20,51]. Esperimenti del 1960 confermarono la teoria di Feynman [20].

Sempre alla fine della guerra, oltre all'elio quattro, c'erano a disposizione anche piccole quantità dell'isotopo 3 dell'elio. Questo tipo di elio diventa superfluido [52], come formulato da Landau nel 1958 [20]. Anche se la liquefazione dell'³He era già avvenuta nel 1948 a Los Alamos, la sua superfluidità fu realizzata solo nel 1971, da ricercatori a Cornell che riuscirono a raffreddarlo fino al punto di transizione. Infatti il campione doveva essere raffreddato fino ad appena 2 millesimi di grado sopra lo zero assoluto [20].

Dopo aver parlato della superfluidità dell'elio 3, la Referenza 20 inizia a discutere della ricerca sulle transizioni fase, citando Ernest Ising e il suo modello di magnetismo che egli aveva

introdotto negli anni Venti, e Lars Onsager che riuscì, negli anni della seconda guerra mondiale, a risolvere il modello di Ising in due dimensioni, calcolandone la funzione di partizione. Dopo la guerra, la soluzione di Onsager funse da stimolo ad approfondire lo studio delle transizioni di fase. Negli anni Cinquanta alcuni teorici si dedicarono a cercare soluzioni per il caso tridimensionale, che corrispondeva effettivamente al caso dei materiali reali. La soluzione esatta non si è trovata ma si sono sviluppate tecniche di calcolo numerico per affrontare i problemi a molti corpi ed i fenomeni complessi coi computer [20]. Questi calcoli prevedevano e simulavano fenomeni che poi venivano ricercati sperimentalmente [20].

Un settore quindi che cominciò a dare risultati interessanti fu proprio quello dei fenomeni critici che si hanno alle transizioni di fase. Sperimentalmente, essi erano studiati con laser e neutroni. Finalmente si arrivò anche a lavorare sui cristalli liquidi, materiali già noti dal XIX sec. ma non ancora ben studiati [20]. Un ricercatore, Pierre-Gilles de Gennes, lasciò lo studio delle fasi magnetiche per dedicarsi allo studio delle mesofasi dei cristalli liquidi [20,53]. Con altri gruppi europei, americani e giapponesi, si arrivò così a definire molti nuovi materiali di grandissima utilità per lo sviluppo di tecnologie, come i display a cristalli liquidi, che divennero presto universalmente diffusi negli orologi da polso [20,54] e in molti altri strumenti. Essendo i cristalli liquidi materiali fluidi ed anisotropi, essi sono facilmente e velocemente comandabili con un campo elettrico. Se detto campo è comandato tramite una matrice di punti si ottiene un display [54] (anche l'autrice ha contribuito alla ricerca nel campo dei cristalli liquidi, con alcune tra le sue ricerche proposte in [55-58]).

Concludiamo coi cristalli liquidi questa integrazione al discorso di Perucca e torniamo alla sua prolusione, senza però tralasciare un'osservazione importante di Weart. Egli nota nel suo articolo che già all'inizio degli anni Settanta, ed in molti settori, si poteva pensare di progettare materiali per dispositivi tecnologici. Però, come dice Weart, "soltanto pochi e tra i più sagaci si resero conto che questi fisici stavano aprendo una nuova epoca nella storia della civilizzazione umana: quella che ben presto sarebbe stata chiamata l'era dell'informazione." [20] Possiamo dire che Perucca aveva notato l'importanza per la tecnologia della fisica dello stato condensato almeno un decennio prima.

4. Alcune osservazioni sulla prolusione di Perucca

La prolusione di Perucca è ovviamente diversa da un articolo, come quello di Weart, sulla storia della fisica. La prolusione è una lezione che contiene alcuni elementi didattici. Per esempio, Perucca ci spiega molto bene come vengono purificati i materiali con lo "zone melting", ed anche cosa sono i "buchi" nei semiconduttori. E' molto interessante la discussione della tecnica di purificazione dei materiali, basata sul coefficiente di ripartizione. Sul metodo dello "zone refining" o "zone melting", Perucca ci ricorda che è un metodo trovato da William Gardner Pfann nei laboratori della Bell nel 1952 [59]. Poi ci parla anche di Smekal. Adolf Smekal è stato un fisico teorico austriaco che ha lavorato sui solidi. E' conosciuto per la predizione dello scattering inelastico di fotoni, ossia dell'effetto Smekal-Raman [60]. In verità Perucca ci ricorda Smekal per la sua teoria dei "pori" (Lockerstellen) nei cristalli, ossia delle vacanze reticolari che possono diffondere nel cristallo [61].

Perucca discute anche di isotopi. Ritenendo che gli effetti isotopici non fossero molto rilevanti, egli pensava che non fosse necessaria l'analisi di cristalli isotopicamente puri, in particolare per quanto riguarda i problemi termici. Ossia riteneva che la conducibilità termica non dipendesse dagli isotopi presenti nei cristalli. Questo però non è vero. Il carbonio ^{12}C isotopicamente puro ha una conducibilità termica che è, a temperatura ambiente, il doppio di quella già molto alta

del diamante normale. A basse temperature, la conducibilità termica aumenta poi di un ordine di grandezza. Anche il germanio ed il silicio mostrano l'aumento della conducibilità al crescere della purezza isotopica [62-64]. Come ha sottolineato Weart, questo è dovuto al fatto che i fononi, i modi di vibrazione collettivi, sono fortemente influenzati dai difetti del reticolo, anche se solo isotopici.

Concludiamo con un commento sul termine “mononuclide”, cioè “formato da atomi aventi ugual nucleo”, che troviamo nella prolusione. Esso, come troviamo in una nota al testo in [17], è stato coniato al Politecnico di Torino da Francesca Demichelis (1920-1995), che per molti anni ne ha diretto il Dipartimento di Fisica e i corsi di Dottorato. La discussione sul termine “mononuclide” è stato presentato della Demichelis sul Nuovo Cimento [65]. Di lei, ricordiamo ancora che è ha per molti anni collaborato con Perucca e che con lui ha pubblicato sulla rivista Nature un articolo di ricerca sperimentale sui raddrizzatori all'ossido di rame [66] (in [67-74], sono dati i riferimenti ad altre pubblicazioni di Perucca). Intuendone, come Perucca, il ruolo fondamentale per lo sviluppo tecnologico, Francesca Demichelis, orientò il Dipartimento di Fisica del Politecnico di Torino verso la fisica dello stato condensato.

References

- [1] Viterbo, D. (2008) Eligio Perucca: Serendipity across the Atlantic, *International Union of Crystallography*, 16(2). Available from <http://www.iucr.org/news/newsletter/volume-16/number-2/eligio-perucca>
- [2] Kahr, B., Bing, Y., Kaminsky, W., & Viterbo, D. (2009). Turinese stereochemistry: Eligio Perucca's enantioselectivity and Primo Levi's Asymmetry. *Angewandte Chemie International Edition in English* 48(21), 3744-8.
- [3] Perucca, E. (1919). Nuove osservazioni e misure su cristalli otticamente attivi (NaClO_3). *Il Nuovo Cimento* (1911-1923), 18(1), 112-154.
- [4] Pfeiffer, P., & Quehl, K. (1931). A new effect in solutions of optically active substances. *Chem Ber*, 64, 2667-2671.
- [5] Bonner, W. A., Kavasmaneck, P. R., Martin, F. S., & Flores, J. J. (1974). Asymmetric adsorption of alanine by quartz. *Science*, 186(4159), 143-144.
- [6] Perucca, E. (1913). Analisi di vibrazioni luminose debolmente ellittiche e descrizione di un nuovo apparecchio a penombra. *Il Nuovo Cimento* (1911-1923), 5(1), 351-380.
- [7] Perucca, E. (1913). Sull'analizzatore ellittico di Bravais—Zakrzewski. *Il Nuovo Cimento* (1911-1923), 6(1), 179-193.
- [8] Perucca, E. (1921). Sulla elettrizzazione del mercurio detta per strofinio, Nota I. *Il Nuovo Cimento* (Serie 1911-1923), 21(1), 34-50.
- [9] Perucca, E. (1921). Sulla elettrizzazione del mercurio detta per strofinio, Nota II. *Il Nuovo Cimento* (Serie 1911-1923), 21(1), 275-301.
- [10] Perucca, E. (1922). Sull'effetto Volta nel vuoto e nei gas molto rarefatti. *Il Nuovo Cimento* (Serie 1911-1923), 23(1), 105-131.
- [11] Perucca, E. (1922). Sull'influenza di un campo elettrico sulla tensione superficiale. *Il Nuovo Cimento* (Serie 1911-1923), 23(1), 191-198.
- [12] Perucca, E. (1922). Über die Analyse elliptischpolarisierten Lichtes. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 8(1), 63-63.
- [13] Perucca, E. (1923). Le idee vecchie e nuove sull'effetto Volta. *Il Nuovo Cimento* (Serie 1911-1923), 25(1), 195-211.
- [14] Perucca, E. (1925). Alcune esperienze elementari di scarica nei gas rarefatti e una modificazione alla provetta di McLeod. *Il Nuovo Cimento* (Serie 1924-1942), 2(3), 287-294.

- [15] Perucca, E. (1925). Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 34(1), 120-130.
- [16] Perucca, E. (1926). Sulla variazione dell'effetto Volta con la temperatura. *Il Nuovo Cimento (Serie 1924-1942)*, 3(1), 254-258.
- [17] Perucca E. (1961). I solidi nella fisica di oggi. *Annuario del Politecnico di Torino, Prolusione ai Corsi*. Vincenzo Bona 1961, Torino.
- [18] Maiman, T. H. (1960). Optical and microwave-optical experiments in ruby. *Physical Review Letters*, 4(11), 564.
- [19] Townes, C. H. (2003). *The first laser. A Century of Nature: Twenty-One Discoveries that Changed Science and the World*. Chicago: University of Chicago Press. Pages 107–112.
- [20] Weart, S. R. 2004. La seconda rivoluzione scientifica: fisica e chimica. La fisica della materia condensata, *Storia della Scienza*. Treccani.it, [http://www.treccani.it/enciclopedia/la-seconda-rivoluzione-scientifica-fisica-e-chimica-la-fisica-della-materia-condensata_\(Storia-della-Scienza\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/la-seconda-rivoluzione-scientifica-fisica-e-chimica-la-fisica-della-materia-condensata_(Storia-della-Scienza)/)
- [21] Néel, L. (1948). Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetism and antiferromagnetism. *Ann. Phys*, 3, 137-198.
- [22] Smart, J. S. (1955). The Néel theory of ferrimagnetism. *American Journal of Physics*, 23(6), 356-370.
- [23] Néel, L. (1970) Magnetism and the local molecular field. Nobel Lecture, December 11, 1970.
- [24] Vv.Aa.(2016). Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_paramagnetic_resonance
- [25] Shull, C. G. (1994). Early development of neutron scattering. Nobel Lecture, December 8, 1994.
- [26] Brockhouse, B. T., & Iyengar, P. K. (1958). Normal modes of germanium by neutron spectrometry. *Physical Review*, 111(3), 747.
- [27] Brockhouse, B. N. (1994). Slow neutron spectroscopy and the grand atlas of the physical world. Nobel Lecture, December 8, 1994.
- [28] Bardeen, J. (1956). Semiconductor research leading to the point contact transistor. Nobel Lecture, December 11, 1956.
- [29] Brattain, Q. H. (1956). Surface properties of semiconductors. Nobel Lecture, December 11, 1956.
- [30] Shockley, W. (1956). Transistor technology evokes new physics. Nobel Lecture, December 11, 1956
- [31] Kilby, J. S. C. (2001). Turning potential into realities: The invention of the integrated circuit (Nobel lecture). *ChemPhysChem*, 2(8-9), 482-489.
- [32] Noyce, R. N., & Hoff, M. E. (1981). A history of microprocessor development at Intel. *IEEE Micro*, 1(1), 8-21.
- [33] Esaki, L. (1973). Long journey into tunneling. Nobel Lecture, December 12, 1973.
- [34] Kroemer, H. (2001). Nobel lecture: quasidelectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks. *Reviews of modern physics*, 73(3), 783.
- [35] Alferov, Z. I. (2001). Nobel Lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology. *Reviews of modern physics*, 73(3), 767.
- [36] Sparavigna, A. C. (2014). Light-emitting diodes in the solid-state lighting systems. *International Journal of Sciences*, 3(11), 9-17.
- [37] Akasaki, I., Amano, H., Sota, S., Sakai, H., Tanaka, T., & Koike, M. (1995). Stimulated emission by current injection from an AlGaIn/GaN/GaInN quantum well device. *Japanese journal of applied physics*, 34(11B), L1517.

- [38] Amano, H., Asahi, T., & Akasaki, I. (1990). Stimulated emission near ultraviolet at room temperature from a GaN film grown on sapphire by MOVPE using an AlN buffer layer. *Japanese journal of applied physics*, 29(2A), L205.
- [39] Watanabe, H., & Brockhouse, B. N. (1962). Observation of optical and acoustical magnons in magnetite. *Physics Letters*, 1(6), 189-190.
- [40] Collins, S. C. (1947). A helium cryostat. *Review of Scientific Instruments*, 18(3), 157-167.
- [41] Pippard, A. B. (1947). The surface impedance of superconductors and normal metals at high frequencies. II. The anomalous skin effect in normal metals. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 191(1026), 385-399.
- [42] Hulm, J. K., Kunzler, J. E., & Matthias, B. T. (1981). Road to superconducting materials. *Physics Today*, 34(1).
- [43] Abrikosov, A. A. (1957). Magnetic properties of superconductors of the second group. *Sov. Phys.-JETP (Engl. Transl.)(United States)*, 5(6).
- [44] Abrikosov, A. A. (2004). Nobel Lecture: Type-II superconductors and the vortex lattice. *Reviews of modern physics*, 76(3), 975.
- [45] Bardeen, J., Cooper, L. N., & Schrieffer, J. R. (1957). Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5), 1175.
- [46] Higgs, P. W. (2014). Nobel lecture: evading the Goldstone theorem. *Reviews of Modern Physics*, 86(3), 851.
- [47] Giaever, I. (1960). Electron tunneling between two superconductors. *Physical Review Letters*, 5(10), 464.
- [48] Josephson, B. D. (1962). Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics letters*, 1(7), 251-253.
- [49] Williams, E. R., Steiner, R. L., Newell, D. B., & Olsen, P. T. (1998). Accurate measurement of the Planck constant. *Physical Review Letters*, 81(12), 2404.
- [50] Donnelly, R. J. (2009). The two-fluid theory and second sound in liquid helium. *Phys. Today*, 62(10), 34-39.
- [51] Feynman, R. P. (1955). Chapter II: Application of quantum mechanics to liquid helium. *Progress in low temperature physics*, 1, 17-53.
- [52] Leggett, A. J. (2004). Nobel Lecture: Superfluid He 3: the early days as seen by a theorist. *Reviews of modern physics*, 76(3), 999.
- [53] de Gennes, P. G. (1992). Soft matter (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31(7), 842-845.
- [54] Sparavigna, A. C. (2013). James Fergason, a pioneer in advancing of liquid crystal technology. *arXiv preprint arXiv:1310.7569*.
- [55] Sparavigna, A., Lavrentovich, O. D., & Strigazzi, A. (1994). Periodic stripe domains and hybrid-alignment regime in nematic liquid crystals: Threshold analysis. *Physical Review E*, 49(2), 1344.
- [56] Sparavigna, A., Lavrentovich, O. D., & Strigazzi, A. (1995). Magnetic field effect on periodic stripe domains in nematic liquid crystals. *Physical Review E*, 51(1), 792.
- [57] Montrucchio, B., Sparavigna, A., & Strigazzi, A. (1998). A new image processing method for enhancing the detection sensitivity of smooth transitions in liquid crystals. *Liquid crystals*, 24(6), 841-852.
- [58] Palffy-Muhoray, P., Sparavigna, A., & Strigazzi, A. (1993). Saddle-splay and mechanical instability in nematics confined to a cylindrical annular geometry. *Liquid Crystals*, 14(4), 1143-1151.
- [59] Pfann, W. G. (1952). Principles of zone-melting. *Trans. AiME*, 194(1), 747-753.

- [60] Smekal, A. (1923). Zur Quantentheorie der Dispersion. Die Naturwissenschaften. 11, Nr. 43, 1923, S. 873-875.
- [61] Smekal, A. (1927). Über die Größenordnung der ideal gebauten Gitterbereiche in Realkristallen. Annalen der Physik, 388(16), 1202-1206.
- [62] Anthony, T. R., Banholzer, W. F., Fleischer, J. F., Wei, L., Kuo, P. K., Thomas, R. L., & Pryor, R. W. (1990). Thermal diffusivity of isotopically enriched C 12 diamond. Physical Review B, 42(2), 1104.
- [63] Sparavigna, A. (2002). Influence of isotope scattering on the thermal conductivity of diamond. Physical Review B, 65(6), 064305.
- [64] Omini, M., & Sparavigna, A. (1997). Effect of phonon scattering by isotope impurities on the thermal conductivity of dielectric solids. Physica B: Condensed Matter, 233(2), 230-240.
- [65] Demichelis, F. (1949). On a Nomenclature Question. Nuovo Cimento, 6(5), 397-398.
- [66] Perucca, E., & Demichelis, F. (1949). New Method for the Measurement of the Thickness of the Barrier Layer in Rectifiers. Nature, 163, 21-22.
- [67] Perucca, E. (1938). Ricerche sulle pellicole metalliche sottili—VII. Il Nuovo Cimento (1924-1942), 15(6), 365-376.
- [68] Perucca, E. (1930). Conduzione elettrica di pellicole metalliche spruzzate catodicamente. Il Nuovo Cimento (1924-1942), 7(1), 50-68.
- [69] Perucca, E. (1928). Ein gründliches Experiment über die Kontakttheorie der Triboelektrizität.—Voltaeffekt erster Art und elektrische Doppelschichten beim Kontakt. Zeitschrift für Physik, 51(3-4), 268-278.
- [70] Perucca, E. (1929). On the superficial properties of mercury. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 7(42), 418-419.
- [71] Perucca, E. (1935). A simplified half-shadow elliptic detector of the Bravais biplate type. Journal of Scientific Instruments, 12(1), 8.
- [72] Perucca, E., & Deaglio, R. (1931). Über den photoelektrischen Effekt im Cu_2O -Cu-Gleichrichter. Annalen der Physik, 402(3), 257-261.
- [73] Perucca, E. (1934). Die Konduktanz dünner Metallschichten und die oberflächliche Leitfähigkeit der Metalle. Zeitschrift für Physik, 91(9-10), 660-669.
- [74] Perucca, E. (1957). La vita e l'opera di Amedeo Avogadro. Il Nuovo Cimento Series 10, 6(1), 10-27.