

Superconduttività ad alta temperatura

(Pervenuta versione finale il 14.4.90)

ABSTRACT

A short phenomenological description of the behavior of the "classical" low-temperature superconductors is given. A brief history of the progresses achieved during the past half century in the search of "high temperature superconductors" introduces to the recent discovery of the new ceramic superconductors. A "cheap-and-easy" recipe is given to produce samples of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ceramic, with a transition temperature above 90 K.

1. Una descrizione fenomenologica della superconduttività

Per superconduttività si intende l'azzeramento della resistività elettrica che certi materiali (quasi il 25% dei metalli e più di mille tra leghe e composti) esibiscono al di sotto di una certa temperatura critica T_c . È un fenomeno che si manifesta come passaggio di corrente attraverso un campione senza che ne risulti una apprezzabile differenza di potenziale ai capi, o come corrente che percorre un conduttore ad anello senza apprezzabile decadimento temporale (corrente persistente). Al di sopra di T_c i superconduttori si comportano come normali metalli, con resistenza crescente con T .

I materiali superconduttori si comportano diversamente dai conduttori normali non solo dal punto di vista elettrico ma anche da quello magnetico.

Innanzitutto la temperatura critica dipende dal valore del campo magnetico H in cui il campione è immerso: $T_c(H)$ cala al crescere di H . Espresso in altri termini ciò significa che per ogni temperatura $T < T_c$ esiste un campo critico $H_c(T)$ al di sopra del quale il materiale cessa di essere superconduttore. L'andamento di $H_c(T)$ è all'incirca parabolico: $H_c(T) = H_c(0) [1 - (T/T_c)^2]$, ove $H_c(0)$ è il campo critico a $T = 0$, e T_c è la temperatura critica a $H = 0$. Esiste anche un valore massimo di densità di corrente elettrica I_c al di sopra della quale il materiale cessa di essere superconduttore.

Inoltre un materiale superconduttore si comporta come perfettamente diamagnetico, cioè con suscettività $\chi = -1/4\pi$. Ciò significa che esso *esclude* dal proprio interno il flusso magnetico prodotto da campi esterni che siano minori del campo critico, ovvero $\vec{B} = (1 + 4\pi\chi) \vec{H} = 0$.

Va notato che questo comportamento differisce da quello che si potrebbe prevedere per un "conduttore perfetto" (che obbedisca cioè perfettamente alla legge di Faraday-Lenz). Per un "conduttore perfetto" le correnti indotte dall'accensione di un campo magnetico esterno, non essendo soggette a

dissipazione, si dovrebbero opporre al campo applicato creandone all'interno uno uguale ed opposto. L'effetto risultante sarebbe in questo caso di "esclusione" del campo come per un superconduttore. Tuttavia se un conduttore normale ($T > T_c$) venisse magnetizzato e poi fatto transire in uno stato di conduttore perfetto ($T < T_c$), il campo magnetico dovrebbe restare "intrappolato" anche quando il campo esterno venisse rimosso, per effetto delle correnti indotte (1). Ciò *non* avviene per un materiale superconduttore che invece, quando viene raffreddato al di sotto di T_c in presenza di campo magnetico, espelle le linee di forza di H dal proprio interno.

Questo è ciò che viene chiamato effetto Meissner (2), e che può essere messo in evidenza osservando la forza repulsiva che si sviluppa tra un magnete permanente e un superconduttore alla transizione ($T > T_c$) \rightarrow ($T < T_c$), o misurando la variazione della suscettività magnetica del campione alla transizione superconduttiva.

Le proprietà dei superconduttori fin qui sommariamente descritte si riferiscono ai materiali che esibiscono un comportamento del "I tipo" (Pb, Al, Zn, Sn, In, Hg).

Ci sono tuttavia dei superconduttori, detti del "II tipo" (ad esempio V, Nb, Nb_3Sn ...) per i quali esistono due valori di campo critico H_{c1} ed H_{c2} . Per $H < H_{c1}$ il comportamento è come per il I tipo; per $H > H_{c2}$ il comportamento è quello dei normali conduttori, e per valori di H intermedi ("stato misto") il campo gradatamente penetra il campione e si manifesta un effetto Meissner incompleto (Fig. 1).

I superconduttori del II tipo sono i più interessanti dal punto di vista applicativo in quanto hanno un campo critico molto maggiore che quelli del I tipo: il massimo per qualsiasi superconduttore del I tipo è circa 0.2 Tesla mentre ad esempio in materiali del II tipo la superconduttività può persistere fino a campi di decine di Tesla (37 Tesla per Nb_3Ge).

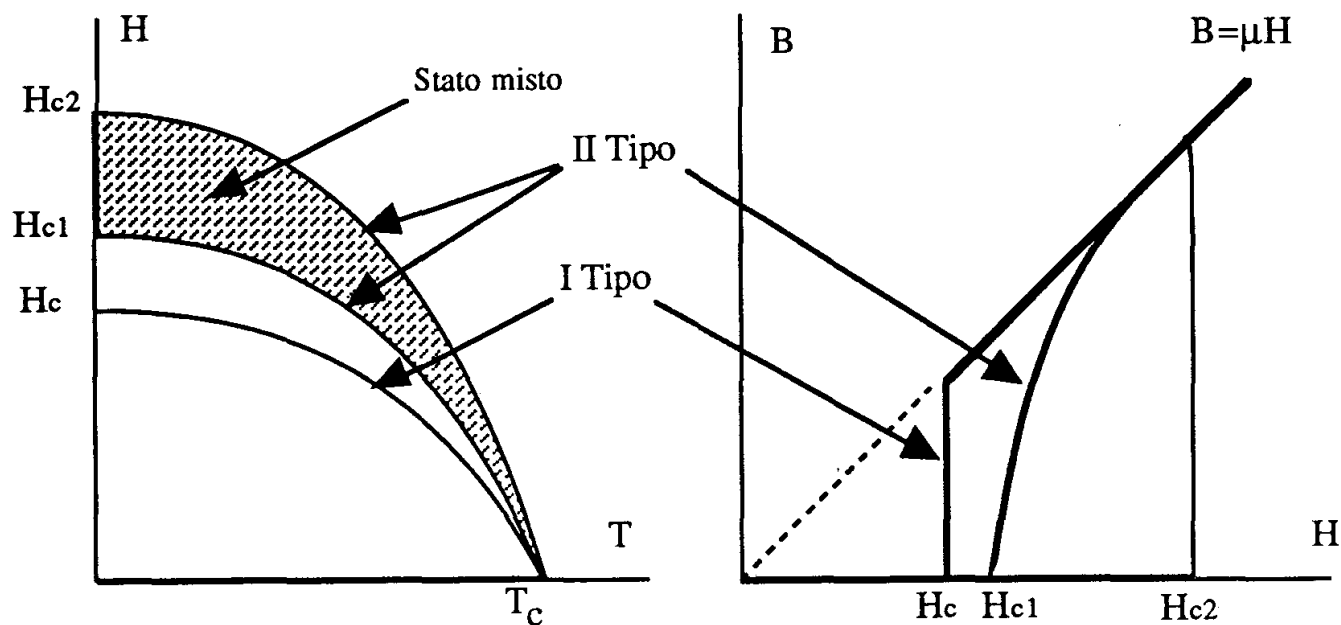


Fig. 1 - Andamento tipico dei campi critici H_c in funzione della temperatura T , e dell'induzione magnetica B in funzione del campo magnetico applicato H , per superconduttori del I e II tipo.

Nei superconduttori del I tipo il campo magnetico viene escluso dall'interno del campione per effetto delle correnti indotte che circolano alla superficie e che controbilanciano il campo applicato. In quelli del tipo II invece il campo penetra all'interno in modo discontinuo: per salti quantizzati di flusso magnetico ($\Phi_0 = hc/2e = 2 \times 10^{-7}$ gauss cm^2). Questi quanti di flusso sono legati a linee vorticali di corrente che prendono il posto delle correnti indotte superficiali dei superconduttori del I tipo. Questi vortici (filamenti microscopici di materiale non superconduttore circondati da materiale superconduttore), e la loro interazione con i difetti reticolari del materiale, sono all'origine della capacità di sopportare elevati campi magnetici e di conseguenza alte correnti critiche (fino a $J_c > 1000$ A/mm²). In particolare J_c è il livello di densità di corrente alla quale la forza di Lorentz sulle linee vorticali supera la resistenza microstrutturale al moto dei vortici. Le caratteristiche dei superconduttori del II tipo sono quindi legate alla presenza di difetti nel materiale; è infatti possibile trasformare un superconduttore del I tipo in un superconduttore del II tipo introducendovi opportune impurezze.

2. La scoperta della superconduttività e la ricerca di una T_c sempre più alta

La superconduttività fu messa in evidenza per la prima volta nel 1911 da un fisico olandese, Heike Kamerlingh Onnes, nel suo laboratorio di Leida.

Kamerlingh Onnes era riuscito tre anni prima a produrre la liquefazione dell'elio ($T = 4.2\text{K} = -269^\circ\text{C}$), e disponeva quindi dei mezzi necessari

per intraprendere uno studio sistematico delle proprietà elettriche dei metalli a bassa temperatura. Egli era interessato particolarmente all'effetto delle impurità sulla resistività residua dei metalli a bassa temperatura. Da misure compiute con diversi metalli si sapeva che la resistività è ben descritta dalla legge $\rho(T) = \rho_i + \rho_r(T)$, ove ρ_r è il contributo dovuto alle collisioni degli elettroni con i fononi (vibrazioni reticolari) che si annulla per $T = 0$, e ρ_i è il contributo dovuto alle collisioni con le impurezze. Riducendo il contenuto di impurezze egli si aspettava di poter misurare solo l'effetto di ρ_r .

Scelse quindi un campione di mercurio che, essendo liquido a temperatura ambiente, poteva essere prodotto con un elevato grado di purezza per distillazione. Ciò che si aspettava di misurare in definitiva era un calo progressivo e continuo della resistività al decrescere della temperatura, e invece a $T = 4.15\text{ K}$ misurò un crollo improvviso della resistenza del campione, con un salto di quattro ordini di grandezza nell'intervallo di 0.005 K (in figura 2 è riportata l'originale misura della resistenza del campione di mercurio in prossimità della transizione).

Era la scoperta di un nuovo stato della materia, lo stato superconduttivo. Ulteriori esperimenti provarono che la presenza di impurezze non modificava le proprietà superconduttive, e che per il mercurio il limite superiore della "resistività residua" nello stato superconduttore era $10^{-23}\ \Omega\text{ cm}$ (da confrontarsi con $10^{-9}\ \Omega\text{ cm}$ della resistività dei campioni più puri di rame).

Col passare degli anni si scoprirono nuovi metalli e leghe con comportamento superconduttivo a temperature via via crescenti: Pb (1913: $T_c =$

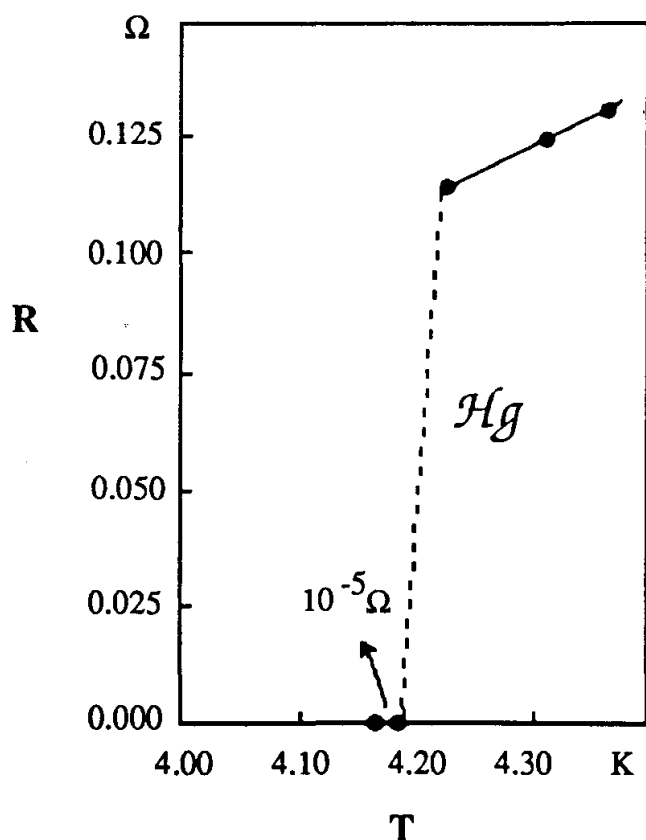


Fig. 2 - Misura della resistenza R di un campione di mercurio in funzione della temperatura T alla transizione superconduttiva, compiuta da Kamerling Onnes.

7.2K), Nb (1930: $T_c = 9.2$ K), Nb₃Sn (1954: $T_c = 18.1$ K) e Nb₃Ge (1971: $T_c = 20.3$ K) fino a giungere nel 1973 alla lega di niobio-germanio, Nb₃Ge, che ha una temperatura di transizione $T_c = 23.3$ K.

Per diversi anni la superconduttività restò un affascinante fenomeno che poteva essere studiato solo in pochi laboratori attrezzati per l'uso di bassissime temperature, ma con l'avanzare della tecnologia il costo dell'elio liquido divenne meno proibitivo, e si cominciarono a produrre i primi dispositivi che sfruttavano appieno le singolari proprietà elettriche e magnetiche dei materiali superconduttori: magneti potentissimi con basso consumo di energia, magnetometri SQUID, elaboratori elettronici a Josephson tunnelling (3), ...

La necessità di usare come refrigerante l'elio liquido, che anche se più accessibile restava comunque assai costoso, alimentava la competizione internazionale per la ricerca di materiali che presentassero una temperatura critica più alta: almeno superiore a 77K, la temperatura di liquefazione dell'azoto che è un refrigerante molto più economico, e molto più comodo da usare in quanto il suo calore latente di evaporazione è 60 volte quello dell'elio.

Tuttavia quello che era sembrato un lento ma costante processo di avvicinamento alla "superconduttività ad alta temperatura", si era fermato al Nb₃Ge e tutti gli sforzi compiuti nel decennio successivo per battere il "record" dei 23.3K erano risultati vani.

Le speranze di nuovi sostanziali progressi della ricerca in questo settore sembravano ormai frustrate dopo un decennio di vani tentativi quando, nel 1986 in un laboratorio dell'IBM di Zurigo, gli sforzi di due ricercatori, Alex Müller e Georg Bednorz, vennero finalmente coronati dal successo evidenziando il comportamento superconduttivo di un composto ceramico (La_{2x}-Ba_x-CuO₄) con $T_c \approx 30$ K (La₂CuO₄ drogato con Ba).

Müller e Bednorz erano giunti alla conclusione che non ci si potesse aspettare grandi novità con le leghe e decisero di prendere in esame gli ossidi metallici, materiali che esibiscono una forte interazione tra elettroni e reticolo cristallino, proprietà che, insieme alla densità di elettroni, è di grande importanza per il fenomeno della superconduttività.

In un conduttore normale gli elettroni che trasportano la corrente interagiscono con i nuclei del reticolo cedendo ad esso parte della loro energia. In un superconduttore, secondo la teoria BCS (4), diventano rilevanti le proprietà quantistiche degli elettroni: essi si muovono a coppie con gli spin a due a due antiparalleli. Infatti per effetto dell'interazione di un elettrone con i fononi (vibrazioni quantizzate del reticolo) si produce una distorsione del reticolo e quindi una regione di carica positiva che attrae un secondo elettrone. L'effetto complessivo è che due elettroni, che normalmente si respingono avendo entrambi carica negativa, attraverso l'interazione con il reticolo si attraggono e possono muoversi nel cristallo senza perdita di energia. Il modello BCS prevede pertanto una temperatura di transizione proporzionale al prodotto tra densità elettronica e forza di interazione elettrone-reticolo.

La strada aperta da Müller e Bednorz, che per questo ottennero il premio Nobel nel 1987, portò rapidamente alla scoperta di tutta una famiglia di materiali, ora indicati globalmente come *superconduttori ad alta temperatura*, con temperature di transizione superiori a quella dell'azoto liquido.

Il secondo notevole passo avanti fu compiuto da Paul Chu, dell'università di Houston, che nel febbraio 1987 portò T_c a 93K con una ceramica (YBa₂Cu₃O_{7-x}) che fa parte di una vasta famiglia di materiali noti come *perovskiti* (figura 3).

L'anno successivo vennero poi sintetizzate le ceramiche Bi₂Sr₂Ca_{x-1}Cu_nO_{2x+4} con $T_c \approx 110$ K, e TlBa₂Ca_{x-1}Cu_xO_{2x+3} con $T_c \approx 125$ K.

Produrre campioni superconduttori ad alta T_c è ormai una semplice operazione che può essere anche "fatta in casa" utilizzando solo componenti di costo contenuto, un forno ad alta temperatura, ed una pressa. Le difficoltà tecniche per un impiego di questi nuovi materiali in dispositivi d'uso pratico sono tuttavia ancora enormi: ad esempio queste nuove ceramiche non sono adatte alla costruzione di fili superconduttori, forma indispensabile per la realizzazione di magneti e per il trasporto di energia senza dissipazione.

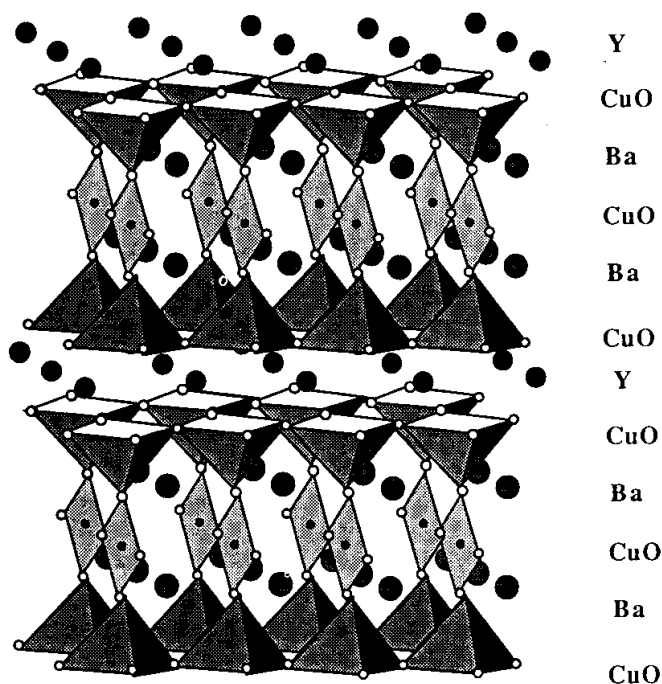


Fig. 3 - Struttura della Perovskite $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Anche dal punto di vista della comprensione teorica la strada da percorrere è probabilmente ancora molto lunga. La teoria BCS prevede che esista una banda di energia proibita per gli elettroni, cioè che sia necessaria una quantità finita di energia per rompere una coppia di Cooper: due tipi diversi di misura dell'ampiezza di questa "energy-gap" danno risultati discordanti tra loro. La tecnica del microscopio a scansione ad effetto tunnel fornisce un valore in buon accordo con la teoria BCS, mentre con il metodo della riflettività infrarossa si ottiene un valore di molto inferiore (5). Questa discordanza ha fatto avanzare l'ipotesi che per capire cosa sono veramente i "superconduttori ad alta temperatura" si debba alla fine proporre un meccanismo completamente diverso da quello invocato dalla classica teoria di Bardeen Cooper e Schrieffer.

3. Una ricetta per sintetizzare superconduttori con alta T_c del tipo "1-2-3"

Tra i nuovi superconduttori ad alta temperatura ce n'è uno che è possibile sintetizzare con una tecnica abbastanza semplice. Questo materiale, noto come superconduttore 1-2-3 per la proporzione in cui sono combinati i tre metalli che lo compongono, ha stechiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. La lettera x è un indice stechiometrico ($0 < x < 1$) che sta ad indicare il contenuto medio di atomi di ossigeno nel materiale: per $x = 1$ vi sono 7 atomi di ossigeno, 3 di rame e 2 di bario per ogni atomo di ittrio. La struttura cristallina di questa ceramica è riportata in figura 2. Si tratta di una sostanza di colore nero, di aspetto poroso, igroscopica e fragile, con temperatura critica che dipende da x e con limite superiore $T_c = 93\text{K}$ per $x = 1$.

Un campione di questo materiale si ottiene a partire da tre composti chimici che contengono Ittrio, Bario e Rame: Y_2O_3 , BaCO_3 e CuO . Le polveri vanno mescolate nelle giuste proporzioni (cioè in rapporti molari di questi tre elementi 1:2:3) e ridotte in un mortaio a granelli finissimi (tipo talco). Vanno quindi riscaldate in atmosfera ossidante (flusso di aria) ad alta temperatura ($\approx 950^\circ\text{C}$), e raffreddate molto lentamente. La ceramica dura e spugnosa che si ricava va di nuovo finemente tritata, la polvere va fortemente pressata ($1500\div 10000\text{ Atm}$: ad esempio usando una robusta morsa) e la pastiglia che si ottiene (fragile) va ricotta una seconda volta, con le stesse modalità.

Una ricetta per i componenti di partenza (che devono essere molto puri) è: per ogni grammo di ossido di Ittrio (Y_2O_3), 3.50 grammi di Carbonato di Bario (BaCO_3), e 2.11 grammi di Ossido di Rame (CuO), per produrre una pastiglia di circa 7 grammi di superconduttore. La temperatura va tenuta attorno a $950 \pm 25^\circ\text{C}$ per circa 12 ore ed il raffreddamento non deve superare la velocità di circa 100°C/ora . Va notato che le polveri sono tossiche e vanno adoperate con precauzione.

Campioni sotto forma di pastiglia (uno o due centimetri di diametro e pochi millimetri di spessore) possono anche essere acquistati ad un prezzo ragionevole da ditte specializzate (6).

NOTE

(1) Per la legge di Lenz le correnti indotte si opporrebbero alla variazione di flusso del campo magnetico, e non essendo possibile dissipazione tali correnti manterrebbero indefinitivamente invariato il flusso (e quindi B) all'interno del conduttore "perfetto".

(2) W. Meissner e R. Ochsenfeld, *Naturwiss.*, 21, 787 (1933).

(3) Lo SQUID ovvero Superconducting Quantum Interference Device è un dispositivo, costituito da due giunzioni Josephson in parallelo, atto a misurare piccolissime variazioni di campo magnetico; la giunzione Josephson, che è anche il principio di funzionamento degli elaboratori superconduttori, è sostanzialmente una sottilissima regione di conduttore normale che separa due regioni superconduttive. Per una spiegazione dettagliata di questi dispositivi si veda ad esempio J. Clarke, *Nature*, 333, 29 (1988) o J. Lamb: *New Scientist*, 61, ottobre 1987.

(4) La teoria BCS della superconduttività prende il nome da John Bardeen, Leon Cooper e John Schrieffer, premi Nobel nel 1972. Una spiegazione esplicita della teoria BCS richiederebbe molto più spazio di quello disponibile in questo articolo a carattere divulgativo; tuttavia i suoi elementi essenziali possono essere brevemente riassunti come segue. Gli elettroni della banda di conduzione in un superconduttore sono soggetti - a due a due - ad una debole forza attrattiva che produce la formazione di coppie (le *coppie di Cooper*). Le coppie non hanno interazione tra loro, ed obbediscono alla statistica di Bose-Einstein (spin totale = zero). Nello stato fondamentale la quantità di moto dei singoli elettroni può essere qualsiasi, ma ad ogni elettrone dotato di quantità di moto mv è associato un elettrone con quantità di moto $-mv$, cosic-

ché la quantità di moto della coppia è zero. Nel caso di corrente superconduttiva tutte le coppie hanno ugual quantità di moto $2mv_s$, ove v_s è la velocità di spostamento della coppia. Il solo modo di variare v_s è di applicare una forza uguale a tutte le coppie: l'interazione di un singolo elettrone con il reticolo non può quindi avere luogo.

H. DEGER

*Cattedra di didattica della Fisica,
Università di Monaco*

Dimostrazioni con superconduttori ad alta temperatura

(Traduzione a cura di Santino Bruzzone, Gruppo Rapporti con l'Estero dell'AIF)

ABSTRACT

Some experiments with home-made HT superconductors are reported.

Riassunto

Con poca spesa e con l'usuale strumentazione dei laboratori scolastici è possibile fare una dimostrazione nella quale la scomparsa della resistenza ohmica alla temperatura dell'azoto liquido (77K) diventa immediatamente visibile. L'allestimento dei contatti richiede uno speciale metodo che viene descritto in tutti i particolari. L'apparecchiatura e la condizione della prova vengono descritte con l'indicazione dei valori tipici. Informazioni specialistiche di fondo consentono una visione approfondita delle problematiche connesse alla misura di conducibilità alle basse temperature.

Introduzione

A poco tempo dalla scoperta non è più un problema pensare di applicare nella lezione di fisica il superconduttore ad alta temperatura. Campioni dei tipi 1-2-3 ($YBa_2Cu_3O_7$) sono forniti da diversi produttori di materiale scolastico (1): però si possono anche preparare da sé servendosi di materiali usuali in laboratori scolastici [1]. È anche possibile fare un gran numero di dimostrazioni assai semplici che si basano sulle proprietà magnetiche delle sostanze (materiali perfettamente diamagnetici - Effetto Meissner-Ochsenfeld).

Meno noto è il fatto che con poca spesa e con usuali apparecchi scolastici è possibile fare una dimostrazione nella quale la scomparsa della resistenza ohmica alla temperatura dell'azoto liquido (77K) è immediatamente visibile. Ciò dipende dal fatto che generalmente si ritiene difficile mantenere contatti durevoli sulle superfici porose di questi materiali sintetici.

(1) J.G. Bednorz la definisce come la prima applicazione commerciale della sua scoperta.

(2) Questa è una presentazione semplificata. Inoltre compare nei superconduttori di tipo II un cosiddetto "effetto di spillaggio".

(5) M. Kenward, *New Scientist*, 46, maggio 1987.

(6) Ad esempio la Colorado Superconductor Inc., Fort Collins, Co 80526 U.S.A. e la Goodfellow Technology, Cambridge, CB44DJ U.K., forniscono kits adatti ad esperimenti dimostrativi per le scuole (levitazione di un magnetino sopra una pastiglia YBaCuO raffreddata con azoto liquido) ad un costo rispettivamente di 100\$ e 37.5 £.

Infatti la messa a punto dei contatti esige uno speciale metodo [2] che in seguito verrà descritto in tutti i dettagli. Secondo l'esperienza diretta dell'autore, studenti universitari e studenti liceali bravi, dopo solo pochi tentativi magari malriusciti, sono in grado di predisporre contatti ineccepibili [3].

L'autore ha presentato tutte le dimostrazioni qui descritte a Monaco nel settembre 1988 in una Conferenza internazionale dell'ICPE, il cui tema era: L'insegnamento della fisica moderna: Stato solido.

Esperimenti senza contatti elettrici

Gli esperimenti qui di seguito descritti si adattano bene al fine di fare prove sulla superconduttività su campioni prodotti da soli o provenienti da altre fonti.

Prove di oscillazione

Una prova fondamentale ed al tempo stesso molto attraente si ha quando il campione raffreddato con azoto liquido (77K) rimane sospeso in oscillazione sopra un magnete, a forma di anello, di notevole intensità. Il fenomeno si spiega nel modo seguente: all'avvicinarsi del campione pre-raffreddato al magnete, nascono in esso delle correnti di induzione: nella condizione di superconduzione esse non si smorzano cosicché agisce in senso repulsivo un momento magnetico permanente (legge di Lenz) e il campione oscilla. A poco a poco esso si scalda a partire dalle zone periferiche, la resistenza ohmica che così subentra porta alla scomparsa della corrente e perciò del momento magnetico, il campione cade giù. La distribuzione a forma di vaso (2) del campo magnetico dell'anello fa sì che il campione oscillante trovi una sua collocazione stabile. Per raggiungere la più grande altezza possibile nell'oscillazione è conveniente prendere il diametro interno dell'anello magnetico della stessa dimensione del diametro del campione. La prova qui descritta non va confu-