

# Superconduttività ad alta temperatura

G. Torzo

Dipartimento di Fisica - Università di Padova

## ABSTRACT

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

## 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  $T_c$ . E' 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:  $H_c(T) \approx H_c(0)[1 - (T/T_c)^2]$ , 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  $B_{\text{int}} = (1 + 4\pi\chi)H_{\text{ext}} = 0$ .

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 anche 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<sup>1</sup>. 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<sup>2</sup>, e che può essere messo in evidenza osservando la forza repulsiva che si sviluppa tra un magnete permanente e un superconduttore alla transizione ( $T > T_c$ ) → ( $T < T_c$ ), 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<sub>3</sub>Sn...) 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 (Figura 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<sub>3</sub>Ge).

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 II tipo 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<sup>2</sup>). 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  $J_c > 1000 \text{ A/mm}^2$ ). 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 ( $T = 4.2 \text{ K} = -269 \text{ °C}$ ), e disponeva quindi dei mezzi necessari per intraprendere uno

<sup>1</sup> 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 indefinitamente invariato il flusso (e quindi  $B$ ) all'interno del conduttore “perfetto”.

<sup>2</sup> W.Meissner e R.Ochsenfeld, Naturwiss. 21,787(1933)

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  $\rho_r$  è il contributo dovuto alle collisioni degli elettroni con i fononi (vibrazioni reticolari) che si annulla per  $T=0$ , e  $\rho_i$  è il contributo dovuto alle collisioni con le impurezze. Riducendo il contenuto di impurezze egli si aspettava di poter misurare solo l'effetto di  $\rho_r$ .

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  $T=4.15$  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  $10^{-23}$   $\Omega$  cm (da confrontarsi con  $10^{-9}$   $\Omega$  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: $T_c=7.2$ K), Nb (1930: $T_c=9.2$ K), Nb<sub>3</sub>Sn (1954: $T_c=18.1$ K) e Nb<sub>3</sub>Ga (1971: $T_c=20.3$ K) fino a giungere nel 1973 alla lega di niobio-germanio, Nb<sub>3</sub>Ge, 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 tunneling<sup>3</sup>, ...

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 Nb<sub>3</sub>Ge e tutti gli sforzi compiuti nel decennio successivo per battere il "record" dei 23.3 K erano risultati vani.

---

<sup>3</sup> 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.

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 ( $\text{La}_{2x}\text{-Ba}_x\text{-CuO}_4$ ) con  $T_c \approx 30\text{K}$  ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$  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<sup>4</sup>, 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.<sup>5</sup>

Il secondo notevole passo avanti fu compiuto da Paul Chu, dell'università di Houston, che nel febbraio 1987 portò  $T_c$  a 93 K con una ceramica ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ) che fa parte di una vasta famiglia di materiali noti come perovskiti (figura 3). L'anno successivo vennero poi sintetizzate la ceramiche  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  con  $T_c \approx 110\text{ K}$ , e  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$  con  $T_c \approx 125\text{ K}$ .

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.

---

<sup>4</sup> 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 -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  $-mv$ , cosicché 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.

<sup>5</sup> Attualmente la ceramica con più alta  $T_c$  è  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_{2x+3}$  con  $T_c=125\text{ K}$

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.

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<sup>6</sup>. 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 ne 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  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . 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  $T_c=93$  K per  $x=1$ .

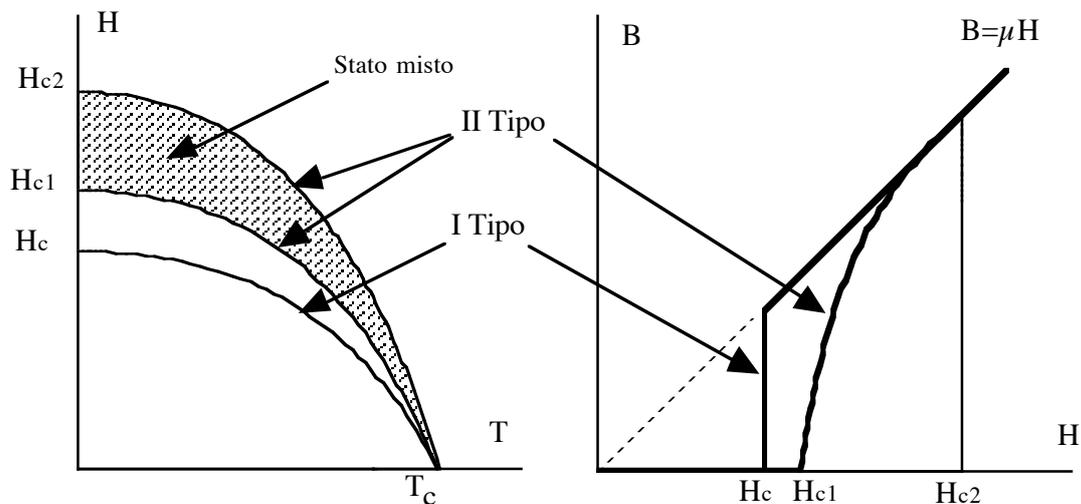
Un campione di questo materiale si ottiene a partire da tre composti chimici che contengono Ittrio, Bario e Rame :  $Y_2O_3$ ,  $Ba CO_3$  e  $CuO$ . Le polveri vanno mescolate nelle giuste proporzioni (cioè in rapporti molari di questi tre elementi 1:2:3) e ridotte in un mortaio a granelli finissimi (tipo talco). Vanno quindi riscaldate in atmosfera ossidante (flusso di aria) ad alta temperatura ( $\approx 950$  °C), e raffreddate molto lentamente. La ceramica dura e spugnosa che si ricava va di nuovo finemente triturrata, la polvere va fortemente pressata ( $1500 \div 10000$  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 ( $Ba CO_3$ ), 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  $950 \pm 25$  °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.

---

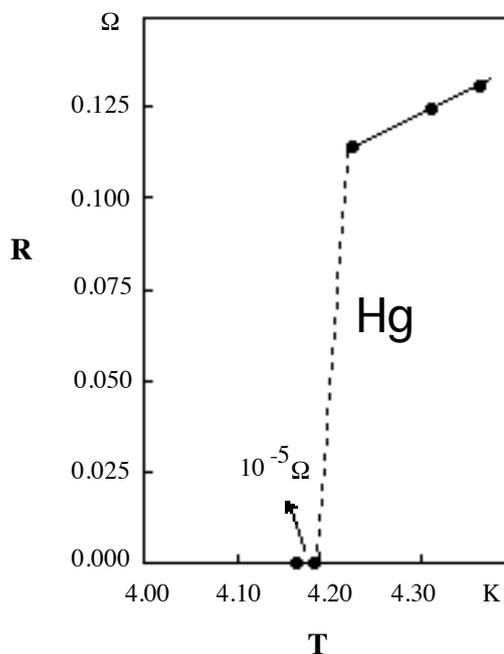
<sup>6</sup> M. Kenward, New Scientist, 46, maggio 1987.

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<sup>7</sup>.



**Figura 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



**Figura 2**

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

<sup>7</sup> 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 £.

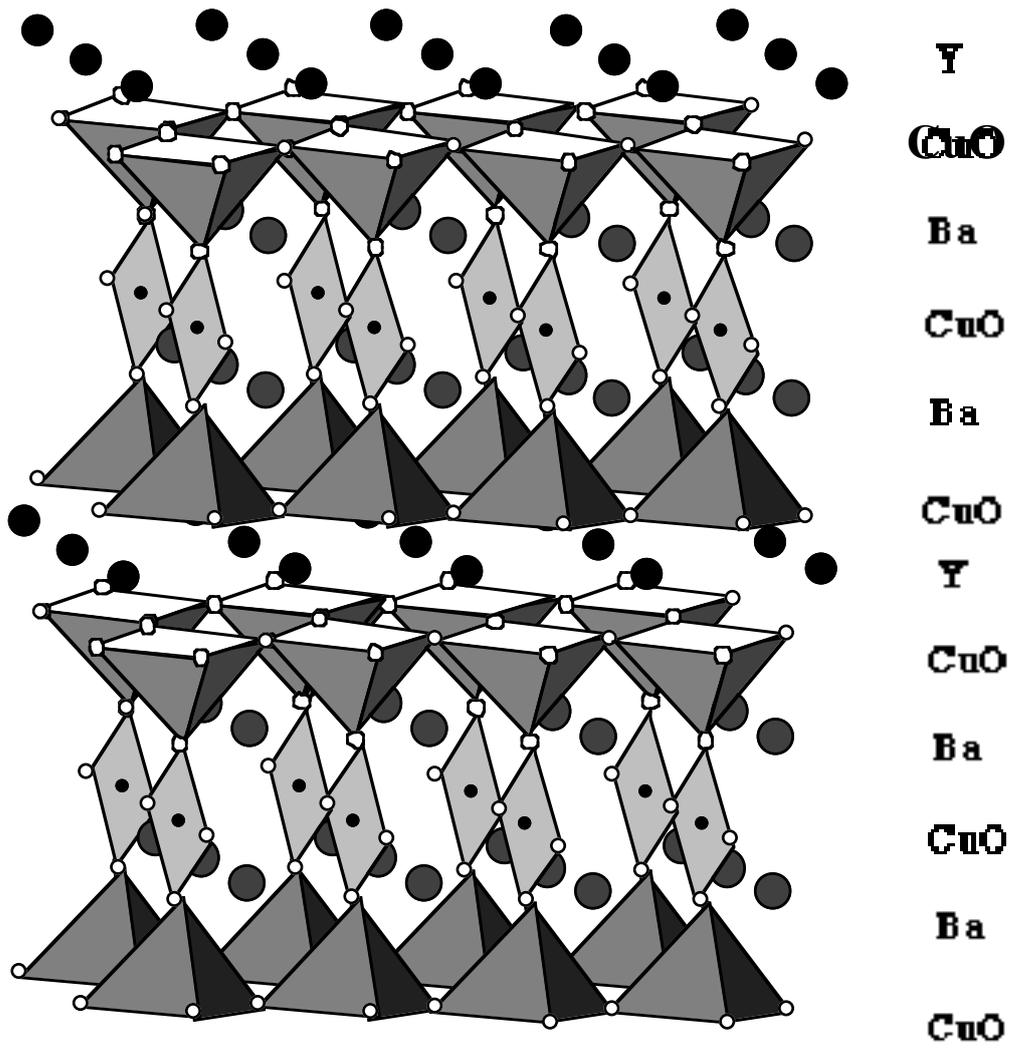


Figura 3 Struttura della Perovskite YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>