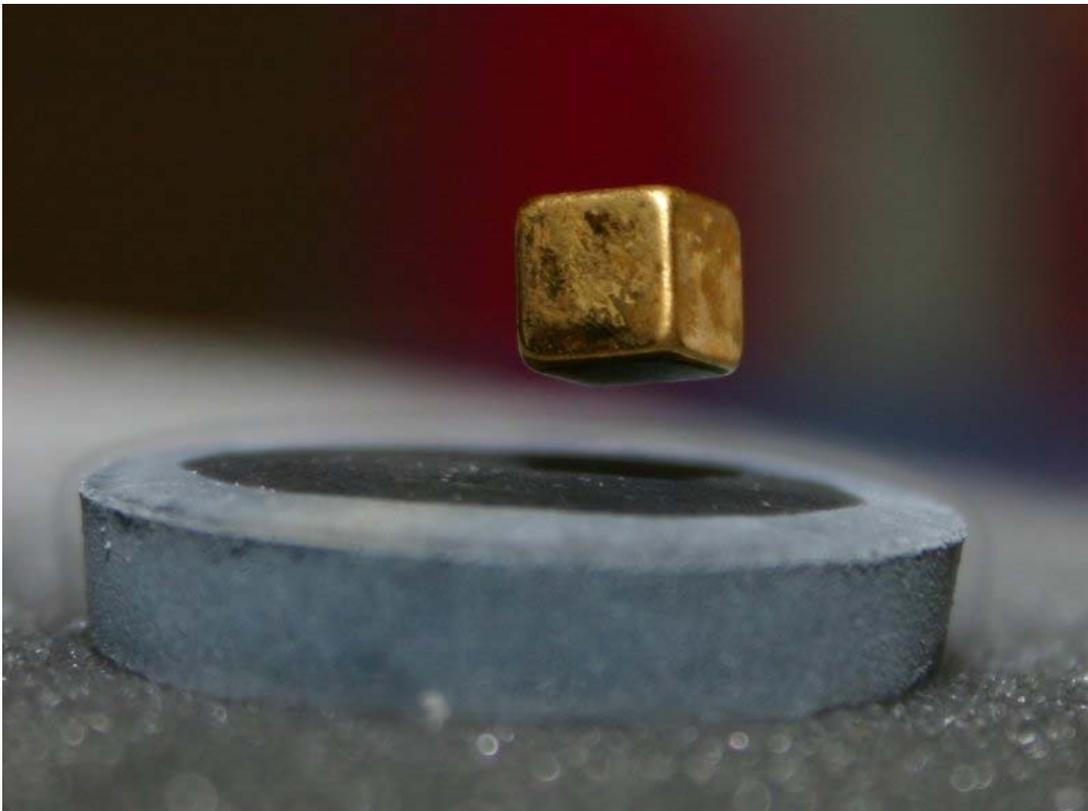


# MATERIALI SUPERCONDUTTORI



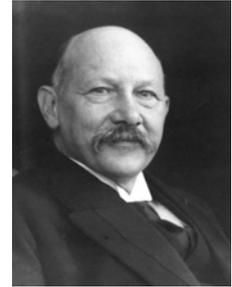
# Indice

<u>Cenni storici</u>	<u>pag. 3</u>
<u>Caratteristiche dei superconduttori</u>	<u>pag. 6</u>
<u>Effetto Meissner</u>	<u>pag. 6</u>
<u>Parametri critici</u>	<u>pag. 7</u>
<u>Effetto Josephson</u>	<u>pag. 11</u>
<u>La Teoria BCS</u>	<u>pag. 13</u>
<u>Superconduttività ad alta temperatura critica</u>	<u>pag. 15</u>
<u>Famiglia LBCO</u>	<u>pag. 16</u>
<u>Famiglia YBCO</u>	<u>pag. 17</u>
<u>Famiglia <math>A_2B_2Ca_nCu_{n+1}O_{2n+6}</math></u>	<u>pag. 18</u>
<u>Produzione dei superconduttori</u>	<u>pag. 20</u>
<u>Uso dei materiali superconduttori</u>	<u>pag. 22</u>
<u>Sistemi energetici</u>	<u>pag. 24</u>
<u>Magneti per la ricerca : LHC , ITER</u>	<u>pag. 27</u>
<u>Applicazioni biomediche</u>	<u>pag. 30</u>
<u>Applicazioni trasporto</u>	<u>pag. 32</u>
<u>Conclusioni</u>	<u>pag. 34</u>
<u>Bibliografia</u>	<u>pag. 35</u>

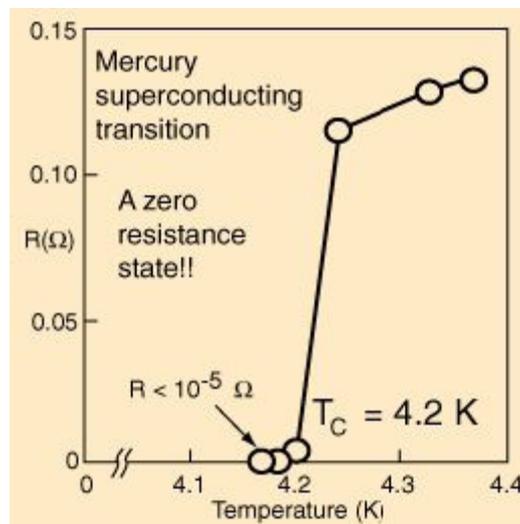
## Cenni storici

Nel 1908 il fisico olandese Heike Kammerlingh Onnes riuscì a condensare l'elio, l'ultimo tra i gas inerti ad essere condensato, alla temperatura di 4 °K. Grazie a questo risultato si aprono nuovi orizzonti all'esplorazione di regioni di temperatura precedentemente irraggiungibili.

H. K. Onnes iniziò a studiare le proprietà elettriche dei metalli a temperature molto basse.



Studiando le proprietà elettriche del mercurio a bassa temperatura, nel 1911, scoprì che la dipendenza della resistività rimane uguale a temperature alte e invece diventa bruscamente nulla in prossimità dello zero assoluto: aveva scoperto per la prima volta il fenomeno della superconduttività.



**Figura 1** *diagramma dell'andamento della resistenza del mercurio al variare della temperatura: si nota che alla temperatura di 4.2 k la resistenza crolla a zero*

A quel tempo vi erano due ipotesi a riguardo: la prima ipotesi voleva il "congelamento" degli elettroni all'abbassarsi della temperatura (tesi che vedeva tra i capofila Lord Kelvin), la seconda sosteneva il raggiungimento di un non ben definito valore minimo della resistenza (Onnes).

La seconda ipotesi suggeriva cioè una diminuzione della resistenza all'abbassarsi della temperatura permettendo alla corrente un flusso imperturbato o quasi.

Onnes fece passare una corrente attraverso un filo di mercurio purissimo misurando la resistenza al diminuire della temperatura: non osservò né il livellamento in basso della resistenza né tanto meno il congelamento degli elettroni, perché a 4.2 °K la resistenza scomparve totalmente. Onnes affermò che "il mercurio era passato in un nuovo stato che in base alle straordinarie proprietà elettriche può essere indicato come stato superconduttivo". L'esperimento non lasciò dubbi sulla scomparsa della resistenza nel filo di mercurio.

In uno dei suoi esperimenti Onnes fece passare una corrente in un filo chiuso raffreddato a 4°K. Un anno dopo la corrente ancora fluiva nel filo senza perdite misurabili. Onnes trovò che i superconduttori permettono l'esistenza di quelle che lui chiamò correnti persistenti, cioè correnti elettriche che continuano a fluire senza una differenza di potenziale che le sostenga.

I modelli quantistici sviluppati fino agli anni trenta riuscivano a spiegare la conduttività nei metalli normali, ma non lo stato superconduttivo. Infatti sino agli anni '50 i modelli teorici non riuscivano a stare al passo con i risultati sperimentali e riuscivano a spiegare solo gli effetti macroscopici.

### ***Evoluzione storica teorica e della ricerca di nuovi materiali***

Una teoria fenomenologica fu proposta da due studiosi russi, Vitalj L. Ginzburg e Ley D. Landau, osservando ciò che accadeva durante transizione dallo stato normale a quello di superconduzione. Riuscirono a formulare una serie di equazioni che descrivevano il fenomeno ma non riuscirono a spiegare a livello macroscopico perché questo si verificasse.

Nel 1957 tre fisici americani dell'Università dell'Illinois, John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer svilupparono un modello per la comprensione dei fenomeni fisici microscopici che avvengono nello stato superconduttivo.

Il modello si basa su considerazioni di meccanica quantistica e l'idea di base prevede che in un superconduttore gli elettroni condensino in uno stato quantistico di energia minima e viaggino collettivamente e coerentemente. Secondo questo modello gli elettroni di conduzione si propagano senza incontrare resistenza perché si muovono in coppie: le cosiddette coppie di Cooper.

Lo stato superconduttivo è caratterizzato dalla temperatura critica, insieme al campo magnetico critico e alla densità di corrente critica. A valori superiori della temperatura o del campo magnetico critici, le fluttuazioni termiche o quantistiche distruggono le coppie di Cooper e di conseguenza lo stato di superconduzione del metallo.

Nel 1972 i tre scienziati vinsero il premio Nobel per la Fisica per la teoria BCS ovvero la teoria microscopica della superconduttività.

Il fenomeno della superconduttività rimase relegato negli ambiti accademici viste le difficoltà tecniche per l'impiego dei materiali superconduttori legate alla bassissima temperatura, minore di 20 °K. Fu negli anni '80 crebbe l'interesse in quanto si scoprirono nuovi materiali superconduttori ad una temperatura critica sempre più elevata.

Fino al 1986 il "record" era detenuto da film sottili di Nb<sub>3</sub>Ge con T<sub>c</sub>=23,3°K.

Nel 1986 J. Georg Bednorz e K. Alex Muller, presso i laboratori IBM di Zurigo, conducevano esperimenti su una particolare classe di ceramiche a base di ossido di rame, chiamate perovskiti. Ottennero delle ceramiche di lantanio, bario, rame e ossigeno, La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, con temperatura critica > 30°K.

Ulteriori lavori portarono alla scoperta di nuovi materiali con più alta temperatura critica.

Nel 1987 fu prodotto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  con una temperatura critica  $T_c=93^\circ\text{K}$ .

Tali materiali ad alta temperatura critica rendono possibile l'impiego dell'azoto liquido ( $77^\circ\text{K}$ ) al posto dell'elio rendendo più sicuro efficiente e meno costoso il sistema refrigerante.

Il miglior superconduttore oggi conosciuto ha una temperatura critica di  $133^\circ\text{K}$  ed è composto da mercurio bario calcio rame ossigeno.

Vengono tuttavia studiati diversi materiali verso una  $T_c$  sempre più alta.

Una  $T_c$  di 52 K è stata riportata negli ultimi mesi del 2000 da H. Schon, C. Kloc e B. Batlogg, per un composto di  $\text{C}_{60}$ , mentre nel 2001 J. Akimitsu della Aoyama-Gakuin University (Tokyo) e collaboratori annunciano al simposio sugli ossidi dei metalli di transizione la scoperta di una transizione superconduttiva a  $T_c = 39\text{ K}$  nel diboruro di magnesio ( formula chimica  $\text{MgB}_2$ ).

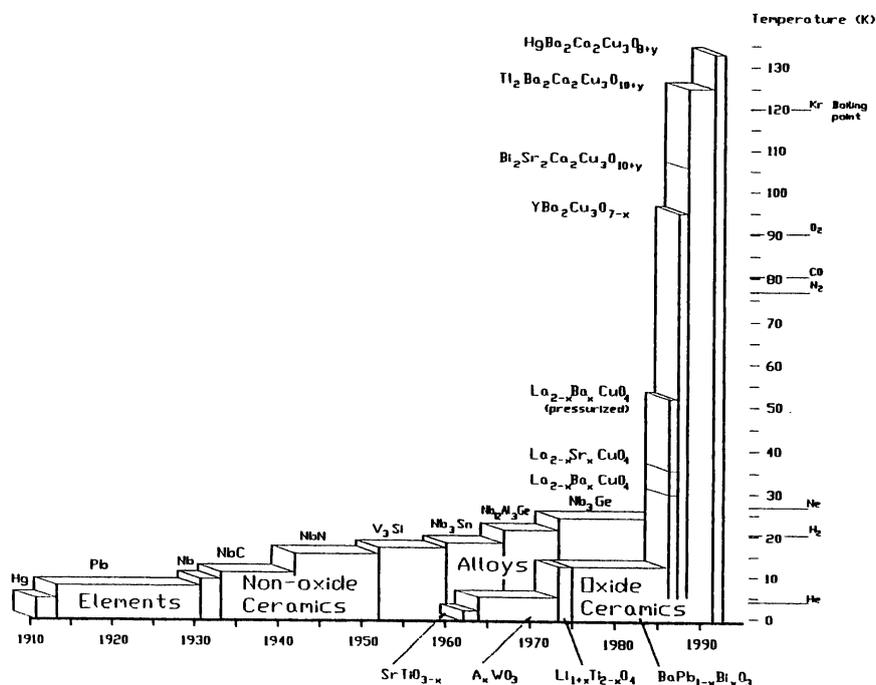


Figura 2 Evoluzione storica della temperatura critica nei superconduttori metallici, ceramici (ossidi e non), alloy

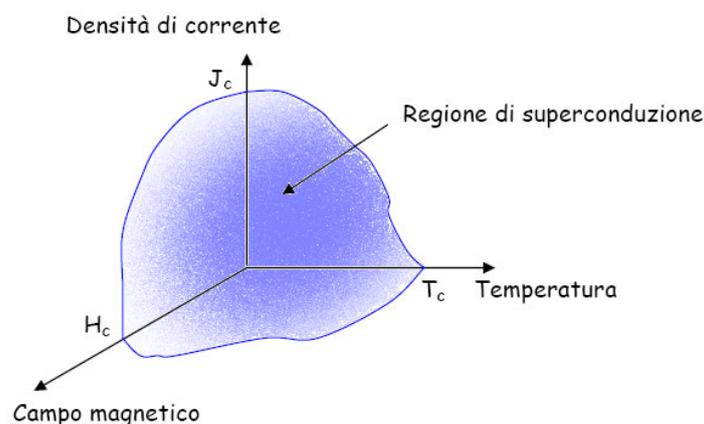
## Caratteristiche dei superconduttori

La maggior parte delle proprietà fisiche dei superconduttori variano da materiale a materiale, come ad esempio calore specifico, temperatura critica etc. D'altro canto, vi è una classe di proprietà che sono indipendenti dal materiale di base ad esempio tutti i superconduttori presentano resistività nulla quando non vi è applicato alcun campo magnetico. Infatti la resistenza è dovuta principalmente agli urti che si verificano tra gli elettroni in movimento all'interno del reticolo cristallino e gli ioni del reticolo che oscillano attorno alla loro posizione. Maggiore è la temperatura e maggiore è l'agitazione termica degli ioni del reticolo, provocando così un aumento della resistenza offerta dal materiale al passaggio della corrente. Diminuendo la temperatura quindi si ha una diminuzione dell'agitazione termica degli ioni e una conseguente diminuzione della resistenza che tuttavia non si annulla mai in quanto gli urti tra elettroni e ioni sono inevitabili anche se quest'ultimi sono fermi.

Nei superconduttori la conduzione di corrente non è dovuta al singolo elettrone ma alle coppie di Cooper. Queste coppie di elettroni viaggiano senza urti attraverso il reticolo atomico. Quindi si ha una conduzione senza dissipazione di energia.

È quindi intuitivo capire l'importanza della caratteristica dei superconduttori di avere, in particolari condizioni, resistenza nulla in quanto, in via teorica, è possibile trasportare corrente a qualsiasi distanza utilizzando fili di materiale superconduttore.

Lo stato superconduttore si verifica solo in determinate condizioni e in particolare viene individuato da tre parametri critici: la temperatura critica  $T_c$ , il campo magnetico critico  $H_c$  e la densità di corrente critica  $J_c$ . Ciascuno di questi parametri è strettamente dipendente dagli altri due. Per mantenere lo stato di superconduzione bisogna fare in modo che le tre grandezze siano tutte al di sotto del proprio valore critico, dipendente dal materiale. Considerando contemporaneamente i tre parametri, si definisce una regione che raggruppa gli stati superconduttivi al suo interno.



*Figura 3 Regione di superconduzione*

La **temperatura critica** detta anche temperatura di transizione  $T_c$  indica la temperatura al di sotto della quale il materiale entra nello stato di superconduzione. In pratica la formazione delle coppie di Cooper rimane stabile permettendo lo stato di superconduttività.

Al di sopra della temperatura critica il superconduttore riceve una energia termica sufficiente per far sì che le vibrazioni del reticolo diventino così grandi da rompere le coppie di Cooper facendo ritornare il materiale allo stato di conduzione normale.

I materiali superconduttori hanno diverse temperature critiche che dividono lo stato di conduzione in normale e superconduzione. Di seguito sono riportati nelle tabelle alcuni esempi di materiali (metalli e leghe composte) e le relative le temperature critiche.

Elemento	$T_c$ [°K]
Uranio ( U )	0,68
Gallio ( Ga )	1,1
Alluminio ( Al )	1,2
Indio ( In )	3,4
Stagno ( Sn )	3,7
Mercurio ( Hg )	4,2
Lantanio ( La )	4,9
Piombo ( Pb )	7,2
Niobio ( Nb )	9,3

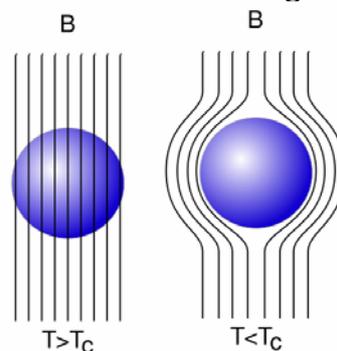
Composto	$T_c$ [°K]
$Nb_3Ga$	14,5
$Nb_3Ge$	23,2
$(La,Ba)_2CuO_4$	35
$YBa_2Cu_3O_7$	92
$Pb_3Sr_4Ca_3Cu_6O_x$	106
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	133

La **densità di corrente critica**  $J_c$ , indica la massima quantità di corrente trasportabile da un superconduttore. Un valore di corrente al di sopra di quello critico fa passare il superconduttore ad uno stato normale anche se al di sotto della temperatura critica. La densità di corrente critica  $J_c$  è una funzione della temperatura.

Il **campo magnetico critico**  $H_c$  è il valore massimo del campo magnetico sostenibile da un superconduttore.

Al campo magnetico critico si collega l'effetto Meissner-Ochsenfeld (anche noto più semplicemente come effetto Meissner) che si realizza quando un superconduttore viene immerso in un campo magnetico di intensità inferiore ad un certo valore critico. Il superconduttore manifesta un diamagnetismo perfetto, espellendo il campo magnetico dal suo interno; ciò avviene tramite la generazione di correnti superficiali che inducono, all'interno del superconduttore, un campo magnetico uguale e contrario a quello applicato. Questo vale, come nei conduttori metallici, sia per effetto della legge di Lenz quando si ha un campo magnetico variabile sia quando il campo magnetico è statico in quanto la resistenza del superconduttore è nulla.

Si ha quindi che il superconduttore espelle completamente il campo magnetico al suo interno se viene portato al di sotto della temperatura critica di transizione, mentre lo distorce in maniera tale da non permetterne nessuna penetrazione al suo interno nel caso in cui sia già nello stato superconduttore.



*Figura 4 Superconduttore immerso in un campo magnetico*

Questo effetto permette ad un magnete di levitare sopra un superconduttore senza mai toccarlo; tale principio è sfruttato per esempio per il trasporto ad alta velocità MAGLEV.

In base a queste proprietà possiamo dividere i materiali superconduttori in due tipologie :

- **I tipo** (solitamente metalli e alcune leghe metalliche) presentano una  $T_c$  molto bassa , un basso valore di  $H_c$  ed un'espulsione completa del campo magnetico. Se si supera il valore limite del campo magnetico esso penetra nel materiale distruggendo lo stato di superconduzione.
- **II tipo** (Niobio ,Vanadio e molte leghe ceramiche) presentano  $T_c$  molto più alte e sono caratterizzati dalla presenza di due valori critici per il campo magnetico. Oltre ad un primo valore di intensità  $B_1$  (solitamente molto basso) il materiale viene penetrato da linee di flusso del campo magnetico (flussoidi) distribuiti ordinatamente al suo interno in un reticolo esagonale (stato misto, o di Abrikosov). All'aumentare dell'intensità del campo magnetico, il numero di flussoidi aumenta fino a

portare alla distruzione della superconduttività ad un'intensità  $B_2$  normalmente molto più alta rispetto ai valori di campo critico per superconduttori di primo tipo.

Per distinguere la classe di appartenenza si fa riferimento a :

- **lunghezza di coerenza (LC)** ovvero la separazione spaziale degli elettroni all'interno di una coppia di Cooper, cioè le dimensioni medie della coppia. Nei superconduttori convenzionali, la lunghezza di coerenza può andare da alcune decine ad alcune centinaia di nanometri.
- **lunghezza di penetrazione (LP)** relativa all'effetto Meissner: le correnti indotte che creano il campo magnetico che si oppone a quello esterno applicato cancellandolo dall'intero materiale, decadono esponenzialmente in intensità all'aumentare della distanza dalla superficie del superconduttore; la distanza lungo la quale avviene questo decadimento è proprio la lunghezza di penetrazione. Nei superconduttori convenzionali essa può andare da qualche decina fino a qualche migliaio di nanometri.

### ***Tabella comparativa tra superconduttore di I° e II° tipo***

	Lc,lp	Tc	Hc	Jc
I° tipo	LC > LP	Pochi °K	Piccoli valori	Bassi valori
II° tipo	LC < LP	Tipicamente decine – centinaia di °K	Grandi valori	Grandi valori

I **superconduttori di tipo I** sono bassofondenti e fisicamente teneri. In questi materiali la lunghezza di coerenza è maggiore della profondità di penetrazione e di conseguenza questi materiali tendono ad essere superconduttori in condizioni di bassa temperatura e debole campo magnetico. Se il campo raggiunge l'intensità critica, entra nel materiale distruggendo lo stato di superconduzione.

Il mercurio, che è stato il primo metallo superconduttore scoperto, è un esempio di superconduttore del I tipo. La sua temperatura critica ha lo storico valore di 4.2 K. A questa categoria appartengono la maggior parte dei metalli che hanno temperature di transizione decisamente basse, pari a pochi Kelvin. Di seguito è riportata la tavola periodica in cui sono evidenziati i materiali con caratteristiche superconduttive, compresi il Vanadio, il Tecnezio e il Niobio che appartengono al tipo II.

**Figura 5** Tavola periodica degli elementi superconduttori finora conosciuti  
**in giallo** elementi superconduttori a pressione atmosferica  
**in rosso** elementi superconduttori a elevata pressione

	1A																		0
1	H	IIA																	2
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3	11 Na	12 Mg	IIIB									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4	19 K	20 Ca	21 Sc	IVB	VB	VIB	VII B	VII	IB	II B	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr			
5	37 Rb	38 Sr	39 Y								49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe			
6	55 Cs	56 Ba	57 La	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	+	104 Rf	105 Ha	106	107	108	109	110	111	112						

* Lantanidi	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
+ Attinidi	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Alcuni elementi possono entrare nello stato superconduttore se sottoposti a pressioni elevate (evidenziati in rosso): un esempio è il fosforo che è in grado di diventare superconduttore al di sotto di una temperatura compresa tra i 14 e i 22 K ma solo se sottoposto a pressioni dell'ordine di 250 Mbar. Non sono invece superconduttori materiali come il rame, l'oro e l'argento che sono invece ottimi conduttori. Dato che nel caso dei superconduttori di tipo I la superconduzione scompare in presenza di campi abbastanza modesti, questi materiali presentano uno scarso interesse dal punto di vista tecnologico.

### Breve sguardo ai superconduttori del II tipo

I superconduttori di tipo II sono tecnologicamente più interessanti. Sono caratterizzati da una profondità di penetrazione maggiore della lunghezza di coerenza e pertanto rimangono nello stato di superconduzione anche dopo la penetrazione del campo magnetico.

I superconduttori di tipo II possono sopportare campi molto forti e quindi trasportare correnti più intense.

Negli anni '50 Aleksej A. Abrikosov pubblicò la teoria di base sul comportamento di un superconduttore convenzionale di tipo II in presenza di campo magnetico. Partendo dal lavoro di Ginzburg e Landau, Abrikosov riuscì a dimostrare che il comportamento magnetico di un superconduttore di tipo II al di sotto della temperatura critica dipende dalla intensità del campo applicato e dalla temperatura.

Un superconduttore convenzionale ha tre stati magnetici distinti:

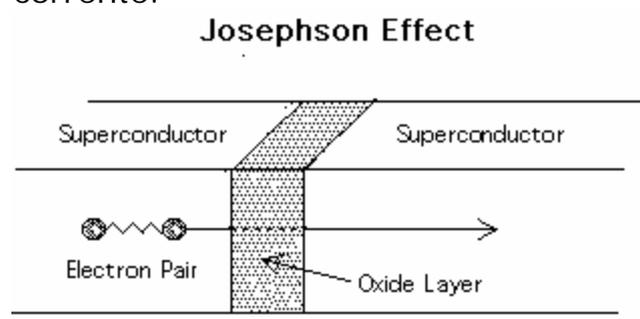
- I° stato, detto di Meissner, in cui il materiale espelle totalmente il flusso magnetico applicato. Esiste fino a che non si supera un certo campo, detto *campo critico inferiore*.
- II° stato si presenta se il campo applicato viene portato ad un livello più alto del campo critico inferiore. A questo punto il campo magnetico può ancora penetrare nel superconduttore, ma non completamente o uniformemente. La penetrazione nel materiale avviene per mezzo di *tubi di flusso discreti* che formano intrusioni tubolari del campione applicato. La meccanica quantistica dei superconduttori richiede che ogni tubo di flusso porti la stessa quantità di flusso magnetico (*quanto di flusso*).
- III° stato, si raggiunge se il campo magnetico arriva a un secondo e più alto campo critico. Al di sopra di questo valore lo stato superconduttivo viene totalmente distrutto.

Il materiale superconduttore mantenuto nel secondo stato è in grado di condurre molta più corrente rispetto ad un superconduttore di tipo I ed è per questo motivo che nelle applicazioni pratiche vengono preferibilmente utilizzati superconduttori di tipo II. La comprensione di questo fenomeno non è tuttavia completa e si ritiene che sia correlato con gli strati planari all'interno della struttura cristallina, anche se alcune recenti ricerche suggeriscono che la causa di tale fenomeno sia legata alle lacune lasciate dalla carenza di ossigeno tipica di questo tipo di materiali.

Alla categoria dei superconduttori di tipo II appartengono il Vanadio, il Tecnezio e il Niobio, mentre gli altri superconduttori con queste caratteristiche sono tutti composti o leghe metalliche. Anche le perovskiti di recente scoperta appartengono a questo tipo.

### Effetto Josephson

Per completare il discorso sulle caratteristiche dei superconduttori andiamo ad analizzare un importante effetto detto **effetto Josephson**. Nel 1962, Brian D. Josephson, ricercatore all'Università di Cambridge, studiò l'interazione tra due superconduttori separati da uno strato di materiale isolante che agisce da barriera al flusso di corrente.



Se la stessa cosa viene fatta con dei materiali conduttori si nota che applicando una differenza di potenziale ai capi della giunzione si ha una corrente che riesce a fluire attraverso la giunzione, proporzionale alla tensione applicata per effetto tunnel. Josephson giunse alla conclusione che nel caso lo spessore della

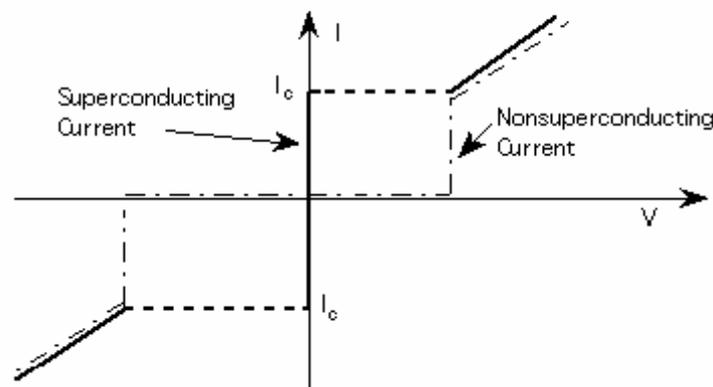
barriera non sia troppo grande le coppie di Cooper possono passare per effetto tunnel attraverso la barriera senza dividersi, e quindi la giunzione funziona come un debole superconduttore.

Gli effetti previsti da Josephson sono :

- effetto dc : prevede il passaggio di una corrente continua attraverso la giunzione anche in presenza di campi elettrici o magnetici esterni, a patto che la giunzione abbia spessore inferiore a  $10 \text{ \AA}$ .
- effetto ac : prevede che se si applica una tensione continua tra i due superconduttori viene generata una corrente di tipo ac
- effetto inverso ac : prevede che se si applica una tensione ac, si ha l'induzione di una corrente continua.

La corrente critica, vale a dire la supercorrente massima che può attraversare la giunzione, dipende dalla dimensione della giunzione, dal tipo di materiale superconduttore e dalla temperatura.

### Josephson Junction



Il grafico riportato qui sopra mostra l'andamento tensione-corrente all'interno della giunzione: in particolare si può notare la differenza tra il comportamento della supercorrente e quello della corrente di conduzione. La supercorrente può assumere qualsiasi valore tra  $I_0$  e  $-I_0$  quando la tensione applicata è nulla.

L'effetto Josephson ha trovato largo uso, per esempio nei seguenti settori: SQUID sensibilissimi magnetometri usati per misurare piccoli campi magnetici in ambito metrologico, in quanto fornisce un metodo riproducibile e preciso realizzazione di single-electron transistors, usati per la rivelazione di particelle.

## La Teoria BCS

Nel 1957 J.Bardeen, L.Cooper e J.Schrieffer misero a punto una teoria, che prese poi il nome dalle iniziali dei loro cognomi, capace di spiegare il fenomeno della superconduzione nei metalli a bassa temperatura (fino a 30°K).

La teoria Bcs propone che due elettroni si accoppino formando uno stato legato di natura bosonica chiamato coppia di Cooper responsabile della conduzione nei superconduttori. Gli elettroni di conduzione si propagano senza incontrare resistenza perché si muovono in coppie, le cosiddette coppie di Cooper. Gli elettroni interagiscono in modo dinamico con i fononi (vibrazioni degli atomi del reticolo).

L'interazione attrattiva fra i due elettroni è mediata dalle vibrazioni del retico cristallino, ovvero dallo scambio di un fonone. I fononi tendono a neutralizzare la repulsione coulombiana, che normalmente si esercita tra gli elettroni, producendo una debole forza attrattiva che li lega in coppie.

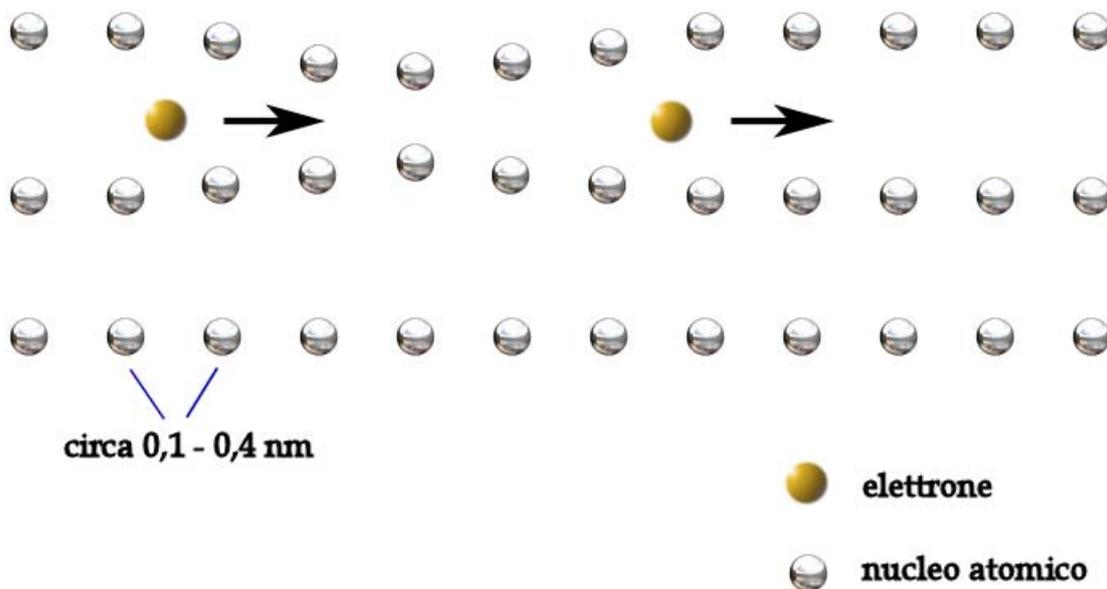


Figura 6 Rappresentazione della coppia di Cooper

Un elettrone che attraversa il reticolo cristallino ne causa una deformazione: un secondo elettrone viene a sua volta attratto dalla regione deformata creando così la coppia.

Gli ioni (cariche positive) sono attirati a causa dell'interazione coulombiana verso un elettrone di conduzione (carica negativa) che si muove attraverso il reticolo del solido, creando così una regione arricchita di carica positiva. Questa regione del reticolo attira a sua volta un altro elettrone che si trova nelle vicinanze. Il legame risultante tra i due elettroni è debole, con un'energia tipica di pochi millielettronvolt che è però sufficiente ad impedire che la coppia venga divisa a causa degli ostacoli della normale conduzione. Di conseguenza, le coppie di Cooper si propagano nel materiale senza incontrare resistenza.

L'intensità di questa interazione dipende fortemente dalla temperatura essendo il raffreddamento essenziale per bloccare le vibrazioni reticolari (i fononi). A temperature al di sopra del valore critico, le fluttuazioni termiche distruggono le coppie di Cooper e di conseguenza lo stato di superconduzione del metallo.

Un'utile analogia interpretativa è rappresentata da un sistema di due palline (gli elettroni) che si trovino su un tappeto morbido di gomma (il reticolo).

Se queste palline sono lontane l'una dall'altra ognuna indipendentemente deforma il tappetino creando una concavità attorno a sé. Se le mettiamo non troppo lontane l'una dall'altra si può osservare che le concavità così create si uniscono in una sola e le palline si portano sul fondo della comune concavità. Le dimensioni di queste coppie possono raggiungere centinaia ed anche migliaia di distanze interatomiche. Per questo sarebbe meglio pensarle non come coppie di elettroni legati l'un l'altro, come una stella binaria, ma piuttosto come propose P. Schrieffer, alla stregua di un ragazzo ed una ragazza che vanno insieme in discoteca ma ballano in diverse parti della sala, separati da centinaia di altri danzatori.

È bene rilevare che la coppia di Cooper è una struttura dinamica cioè esiste solo in moto.

Consideriamo un elettrone in moto lungo un canale del reticolo cristallino alla velocità di Fermi,  $v_F$  di circa 10<sup>8</sup> cm/sec. Ad un certo istante, quando l'elettrone si trova tra due ioni vicini, questi subiscono un breve impulso dovuto all'attrazione coulombiana con l'elettrone stesso. La durata di questo impulso è all'incirca il tempo di transito dell'elettrone tra due ioni vicini e quindi pari a  $a/v_F$  con  $a$  distanza interatomica (10<sup>-8</sup> cm).

Durante questo intervallo di tempo gli ioni, che hanno una frequenza di vibrazione propria  $\omega$  tipicamente dell'ordine di 10<sup>13</sup> Hz, non cambiano praticamente posizione. Dopo mezzo periodo di vibrazione gli ioni si portano ad una distanza minima e in questa configurazione si crea nel reticolo cristallino un aumento locale di densità di carica positiva. A questo istante l'elettrone che ha creato tale aumento di carica, si trova già lontano, avendo percorso una distanza pari a molto più grande del parametro reticolare  $a$ . La nuvola di carica positiva in eccesso segue quindi come una scia l'elettrone, che passa tra gli ioni con velocità  $v_F$ . Questa nuvola positiva può attrarre un secondo elettrone, che peraltro si trova più vicino alla nuvola stessa che non al primo elettrone. Gli elettroni, dinamicamente collegati attraverso la nuvola di carica positiva, costituiscono le coppie di Cooper la cui dimensione è pari appunto a 10<sup>-4</sup> ÷ 10<sup>-5</sup> cm. Ecco quindi come le coppie di Cooper appaiono molto più "lunghe" del passo reticolare.

Con la teoria BCS abbiamo una valida e funzionale teoria della superconduzione nei metalli; il passo successivo, assai importante, sarebbe quello di trovare superconduttori a temperature più alte di quelle fatte registrare dai metalli, che non vanno oltre i 20 K, in modo da poterne sfruttare le incredibili capacità di conduzione senza dissipazione nelle applicazioni quotidiane, quali ad esempio, il trasporto di energia elettrica.

Il primo passo in questa direzione risale al 1986 nel quale fu scoperta la superconduttività ad alta temperatura critica.

## Superconduttività ad alta temperatura critica

Alla fine del 1986 George Bednorz e K. Alexander Müller dell'IBM Research Laboratory di Zurigo annunciarono che una particolare ceramica, un ossido di lantanio, bario e rame manifestava proprietà superconduttive alla temperatura record di 35 K (-238), che sebbene ancora piuttosto bassa era di circa 10 gradi più alta di quella dei migliori superconduttori metallici.

L'importanza di questo tipo di superconduttori sta nel fatto che avendo temperature critiche superiori a 77 K, è possibile utilizzare l'azoto liquido come refrigerante : meno costoso e meno difficile da maneggiare rispetto all'elio. Oggi, dopo anni di ricerche, e di grandi speranze, siamo arrivati ad avere superconduttori ceramici raffreddati a circa 220 K (-53 gradi centigradi), ma senza essere stati in grado di risolvere il problema di fondo: capire il meccanismo della superconduttività ad alta temperatura nei cuprati.

La teoria BCS, infatti, non è in grado di spiegare la superconduttività ad alte temperature negli ossidi di rame ( cuprati ).

Insomma funziona tutto bene nei metalli a bassissime temperature (il limite posto dalla BCS è intorno ai 40 K), ma quando si considerano composti del rame, come la ceramica scoperta dai ricercatori dell'IBM, le cose si complicano terribilmente. A temperature alte le interazioni tra elettrone e fonone, che il modello BCS considera trascurabili, diventano assai intense, tanto intense da distorcere pesantemente la struttura atomica del reticolo del materiale e distruggerne la superconduttività.

Inoltre nel modello BCS si assume che l'energia degli elettroni sia molto maggiore rispetto a quella dei fononi. Ciò non è più vero ad alte temperature, elettroni e fononi hanno velocità comparabili, oltre ad essere molto più ravvicinati tra di loro di quanto assunto dalla teoria BCS aumentando così i fenomeni di repulsione.

Gli scienziati hanno pensato a vari meccanismi per spiegare la superconduttività in queste condizioni e in questi materiali.

Sono stati ipotizzati altri mediatori dell'accoppiamento tra elettroni per sostituire i fononi ma nessun nuovo meccanismo è risultato realmente soddisfacente. Un'ipotesi piuttosto interessante coinvolge le fluttuazioni magnetiche degli atomi che costituiscono il materiale ceramico. Questi materiali hanno una struttura piuttosto complessa (costituiti da atomi di rame intervallati da atomi di ossigeno e di bario o itrio o simili elementi conosciuti con il nome di terre rare), attraverso i quali si muovono gli elettroni di conduzione, allineati uno in fila all'altro. Grazie alle interazioni magnetiche, che prenderebbero il posto delle vibrazioni reticolari viste nella teoria classica, una volta che si è mosso il primo degli elettroni della fila partono tutti gli altri come in una cascata. Ma ancora la teoria non è chiara né tanto meno completa.

Da tutto ciò sembrano emergere due risultati :

- la teoria BCS non è assolutamente utilizzabile ad alta temperatura;
- nessuna di queste nuove teorie esclude la possibilità di superconduttività a temperatura ambiente.

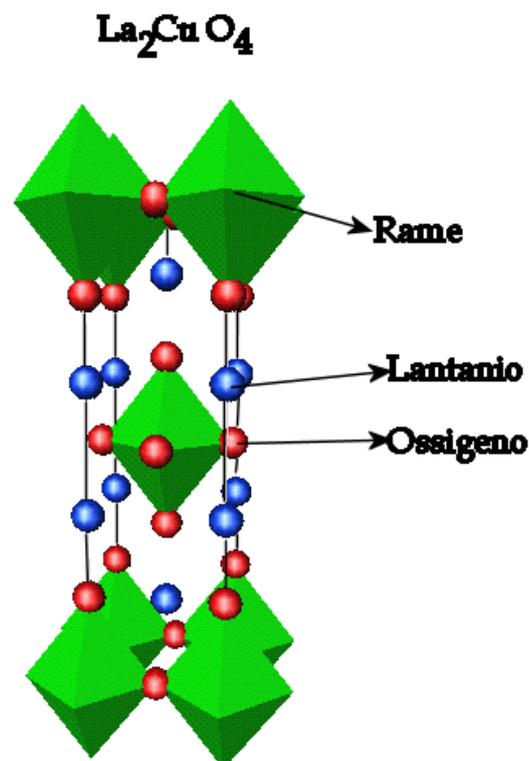
I superconduttori ad alta temperatura critica così come scoperti ricadono in un ristretto numero di sistemi. Tali sistemi si distinguono per la loro composizione

e struttura cristallina. Ogni individuo di una famiglia si distingue da un altro per la sostituzione di qualche elemento, pur conservando una struttura cristallina simile. Entriamo ora più in dettaglio andando ad analizzare alcuni di questi sistemi.

Andremo a descrivere alcuni composti oggetto di studi e ricerche tecnologiche in quanto hanno elevate temperature critiche anche se in realtà esistono centinaia di altri composti che hanno caratteristiche diverse e soprattutto temperature critiche basse ( perovskiti bismutate e perovskiti ). I composti che seguiranno fanno parte dei cuprati (contengono piani di atomi Cu-O).

### **Famiglia composti LBCO, $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ con $x < 0,5$ e $M = \text{Ba, Sr o Ca}$ .**

Tale famiglia non include sostituzioni di Lantanio La con lantanidi Ln, in quanto i due composti hanno strutture cristalline diverse: in particolare il composto  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ha l'elemento Cu coordinato ottaedricamente, mentre il composto  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  lo ha coordinato planarmente. Questi composti non possono essere drogati con droganti di tipo p per essere conduttori o superconduttori e generalmente gli ioni Ln sono solubili sino ad un limite del 10% di sostituzioni con La. In tutti questi casi però il drogaggio è accompagnato da una diminuzione della temperatura critica  $T_C$ . È invece possibile l'utilizzo di elementi appartenenti alla famiglia degli alcalini e alcalino-terrosi come drogati: per esempio  $\text{La}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{CuO}_4$  ha una temperatura critica  $T_C$  di circa 30 K ed è pseudo-tetragonale. Invece se  $M = \text{K}$  e  $x = 0,2$  il composto non è superconduttore sebbene la struttura sia ancora tetragonale.



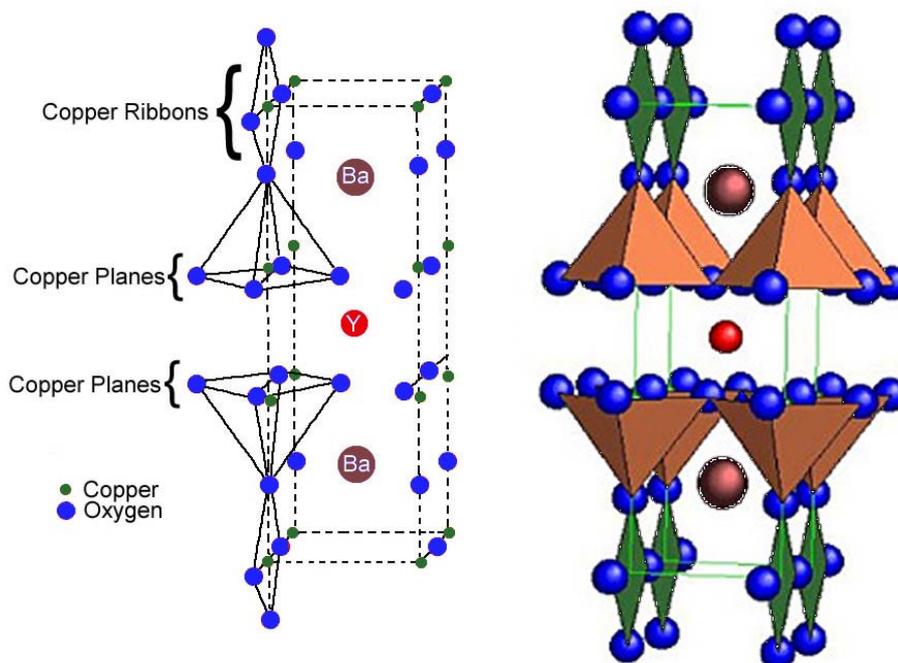
*Figura 7 Rappresentazione del composto  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( l'atomo di rame è interno al tetraedro )*

Il composto  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$  invece ha una temperatura di transizione  $T_C$  più elevata se viene preparato in una atmosfera ricca di ossigeno: in tal modo vengono ridotte le vacanze di ossigeno incrementando la quantità di lacune. Una caratteristica dei composti di tipo  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  è la dipendenza della temperatura critica  $T_C$  dalla pressione: per esempio la temperatura critica  $T_C$  del composto  $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$  passa dai 31 K a pressione atmosferica ai 36 K a pressioni dell'ordine dei 1,2 GPa. La forte dipendenza della temperatura critica dalla pressione non è però una caratteristica tipica dei superconduttori ad alta o bassa  $T_C$  ed il fenomeno non è ancora del tutto chiaro per quanto riguarda i sistemi LBCO.

### Famiglia composti YBCO

Rimpiazzando il lantanio La nei composti LBCO con l'ittrio Y fu scoperto il sistema Y-Ba-Cu-O che è caratterizzato da una temperatura di transizione molto alta. In particolare ha una  $T_C$  pari a 93 K e fu il primo composto scoperto ad avere una temperatura critica di transizione superiore alla temperatura dell'azoto liquido. Il composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ , chiamato comunemente Y123, può essere semiconduttore o superconduttore in base alla concentrazione di ossigeno: in particolare per  $d > 0.5$  il composto risulta essere un semiconduttore, mentre per valori di  $d$  inferiori a 0.5 presenta caratteristiche superconduttive. La temperatura critica  $T_C$  maggiore si ottiene per  $d = 0$ . La sensibilità all'ossigeno di questo composto risiede nella facilità con cui l'ossigeno migra dentro e fuori il reticolo cristallino e infatti i composti  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  hanno la medesima struttura cristallina sebbene presentino caratteristiche diverse.

Analizzando la struttura cristallina dell' Y123 si osserva che gli atomi di Cu occupano due posti in ciascun lato dei piani Ba-O e in un lato i piani CuO<sub>2</sub> racchiudono tra se l'atomo Y.



*Figura 8 Rappresentazione del Y123*

La struttura negli altri lati dei piani Ba-O dipende dalla stechiometria. In particolare per  $d=0$  gli atomi Cu-O formano catene lineari e la struttura cristallina è ortorombica: tale composto risulta superconduttore alla temperatura critica  $T_C$  pari a 93 K. Invece per  $d=1$  gli atomi di Cu sono "intrappolati" dai piani BaO, lasciando così vacanti i posti di 4 atomi di ossigeno: il reticolo cristallino risulta così tetragonale ed il composto non è più superconduttore.

Sostituendo l'ittrio con altri elementi appartenenti alle terre rare si ottengono tutta una serie di nuovi composti che mantengono la stessa struttura cristallina ma con valori di temperatura critica  $T_C$  diversi.

Composto	$T_C$ [°K]
$YBa_2Cu_3O_{7-d}$	93.4
$NdBa_2Cu_3O_{7-d}$	95.3
$SmBa_2Cu_3O_{7-d}$	93.5
$EuBa_2Cu_3O_{7-d}$	94.9
$GdBa_2Cu_3O_{7-d}$	93.8
$DyBa_2Cu_3O_{7-d}$	92.7
$HoBa_2Cu_3O_{7-d}$	92.9
$ErBa_2Cu_3O_{7-d}$	92.4
$TmBa_2Cu_3O_{7-d}$	92.5
$YbBa_2Cu_3O_{7-d}$	87.0
$LuBa_2Cu_3O_{7-d}$	89.5

### **Famiglia $A_2B_2Ca_nCu_{n+1}O_{2n+6}$**

Per ottenere nuovi composti a temperatura critica più elevata occorre passare a sistemi del tipo  $A_2B_2Ca_nCu_{n+1}O_{2n+6}$  dove A può essere Bismuto o Tallio, mentre B può essere Stronzio o Bario. Il parametro n invece assume valori pari a 0,1,2,3 e 4. Ad esempio il composto  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  ha una temperatura critica pari a 125 K ma a causa della tossicità e della volatilità del Tallio nella forma  $TlO_3$ , necessaria alla sinterizzazione del materiale, si preferisce il composto Bi2223 avente caratteristiche migliori a discapito di una  $T_C$  leggermente inferiore pari a 110 K. La molteplicità di fase di questi sistemi è il maggior problema nella sintesi di materiale omogeneo. Sono di seguito riportate le temperature critiche di alcuni composti appartenenti a questo tipo di superconduttori.

Composto	acronimo	Tc [°K]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Bi2223	110
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Bi2212	80
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	Bi2201	10
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$	Tl2234	107
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Tl2223	125
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$	Tl2212	98
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	Tl2201	80
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13-d}$	Tl245	105
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11-d}$	Tl234	121
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-d}$	Tl223	120
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-d}$	Tl223	78
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{5-d}$	Tl201	10

La struttura cristallina dei sistemi  $\text{A}_2\text{B}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6}$ , è simile a quella dell'Y123 con n pari a 1, avendo gli atomi di rame organizzati in piramidi quadrate, aventi 5 atomi, comprese tra due atomi di Calcio. Per n=2 invece la struttura prevede tre strati di  $\text{CuO}_2$  compresi tra due strati di Calcio. Nello strato centrale di  $\text{CuO}_2$  gli atomi di Rame sono disposti planarmente ai vertici del quadrato.

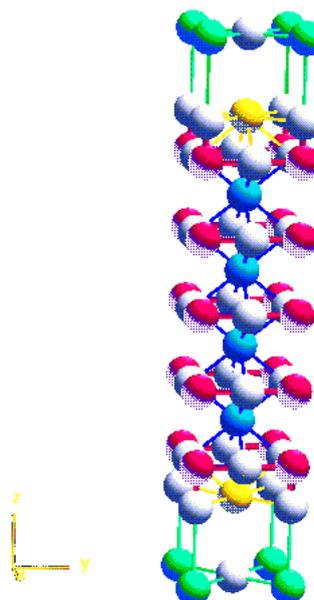
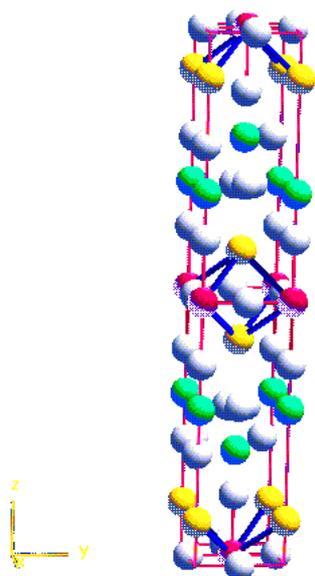


Figura 9 Esempi di composti Famiglia  $\text{A}_2\text{B}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6}$

## Produzione dei superconduttori

Il processo di fabbricazione dei composti ceramici superconduttori parte dalla preparazione di polveri, che costituisce la fase più critica, dopo la temperatura e il tempo di processo, nella preparazione di composti omogenei. La lavorazione delle polveri comprende sia l'analisi della grandezza delle particelle, sia le quantità da miscelare. La velocità di reazione è incrementata notevolmente da una precisa e accurata preparazione delle polveri.

Il processo di fabbricazione parte dalle polveri, costituite da composti stabili con un grado di purezza ben definito, che vengono, prima della reazione vera e propria, cotte assieme a composti intermedi per raffinarle o ottenere polveri con un grado di purezza maggiore. Questo processo iniziale, detto calcinazione, prevede un riscaldamento del materiale sotto il punto di fusione: la decomposizione è di tipo endotermico e la velocità di questo processo dipende principalmente dalla velocità di reazione tra le superfici reagenti (che dipende dal bilanciamento tra calore scambiato e gas che ne fuoriesce), dalla velocità di trasferimento del calore e dalla velocità di movimento dei gas.

Il processo di fabbricazione prevede poi la sinterizzazione per ottenere i componenti finali che prevede la reazione tra grani di particelle adiacenti che si legano. La velocità di reazione dipende dalla velocità di trasporto dei reagenti nelle interfacce, dalla velocità di reazione nelle interfacce e dalla velocità di trasporto dei prodotti fuori dalle interfacce. Il fattore che limita tale processo è di solito la lentezza dei meccanismi di trasporto o delle reazioni chimiche. Occorre poi ripetere più volte i processi di miscelazione, pressaggio e macinazione per ottenere composti finali omogenei.

Oggigiorno l'attività di ricerca sui materiali superconduttori riguarda principalmente la fabbricazione di film sottili di materiali a bassa e ad alta temperatura di transizione nell'ottica della realizzazione di dispositivi per l'elettronica. I film sottili vengono fabbricati mediante Ablazione e Deposizione da Laser Impulsato (PLAD): un fascio di radiazione laser incide su un materiale bersaglio, in forma di pasticca e della stessa composizione chimica del film che si vuole far crescere, causando il rilascio a velocità supersonica di atomi, ioni, molecole ed aggregati molecolari in diversi stati elettronici che vengono raccolti su un substrato cristallino che, tenuto ad una caratteristica temperatura, favorisce la crescita epitassiale del film. Tutto il processo può essere effettuato in alto vuoto o in ambiente di gas. Lo spessore di materiale depositato, tipicamente di alcune centinaia di nanometri, dipende dalla geometria e dai parametri del sistema di deposizione. Allo stato attuale si è in grado di depositare film sottili di materiale superconduttore su piccola e grande area.

Per analizzare un esempio concreto di questo tipo di lavorazione, studiamo il procedimento seguito dall'Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi, che ha sede a Potenza, e che svolge lavorazioni di questo tipo. I materiali più studiati nei loro laboratori sono soprattutto nitrato di niobio (NbN) e diboruro di magnesio (MgB<sub>2</sub>), tra quelli a bassa T<sub>c</sub>, e BiSrCaCuO e REBaCuO (RE= Y, Nd, Sm, Gd, Eu) tra quelli ad alta T<sub>c</sub>. Questi ultimi vengono depositati in una camera apposita in cui la direzione del fascio laser è tenuta fissa e il substrato, attaccato ad un blocco metallico riscaldabile, è dotato di una lenta

movimentazione x-y tale da permettere il ricoprimento completo e quasi uniforme dello stesso substrato "spazzolando" il fascio laser con spot di circa 2mm x 2mm. I film sottili vengono caratterizzati dal punto di vista strutturale, morfologico, elettrico e della composizione chimica. La struttura viene studiata per mezzo della Diffrazione dei Raggi X (XRD), la morfologia mediante il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) e la composizione chimica con la Spettroscopia a Dispersione di Energia (EDS). Infine la misura di resistenza elettrica in funzione della temperatura, dalla temperatura ambiente fino a quella dell'elio liquido, caratterizza funzionalmente il film.



Un aspetto di ulteriore interesse nel processo di interazione laser-materia è la comprensione della cinetica del processo di evoluzione temporale del plasma (plume): tali studi vengono condotti sulla base di dati sperimentali di Spettroscopia Ottica di Emissione (OMA) e di Spettroscopia di Massa a Tempo di Volo (TOFMS).

## Uso dei materiali superconduttori

Come già detto grazie alla recente scoperta dei superconduttori ad alta temperatura critica, che permettono l'utilizzo di refrigeranti meno pericolosi dell'elio liquido, l'utilizzo dei materiali superconduttori si è fatto strada nell'utilizzo odierno.

L'applicazione principe dei materiali superconduttori è senza dubbio la realizzazione di magneti aventi campi molto intensi, che possono raggiungere diversi Tesla. Un normale elettromagnete è costituito da un nucleo in materiale ferromagnetico (di solito ferro dolce) su cui è avvolto un solenoide, ovvero una bobina di molte spire di filo elettrico. Lo scopo dell'elettromagnete è di generare un campo magnetico da una corrente elettrica. L'intensità del campo magnetico generato è essenzialmente proporzionale al numero di spire che costituiscono l'avvolgimento ed alla corrente circolante. L'aumento del numero di spire e quindi della lunghezza del filo riduce però la corrente circolante (a parità di tensione) in conseguenza della legge di Ohm. Per ovviare al problema si dovrebbe aumentare la sezione del filo. Si deve inoltre considerare il problema del calore prodotto per effetto Joule ed al suo smaltimento. Se al posto del filo di rame si utilizzano fili di materiale superconduttore le perdite vengono praticamente annullate e si può ovviare a questi problemi. Tali magneti sono costituiti da una o più spire di cavo superconduttore immerse in un liquido refrigerante, nelle quali viene indotta una elevatissima corrente, che poi permane per lungo tempo producendo un campo magnetico costante e di intensità elevata.

I cavi utilizzati per la costruzione di magneti superconduttori in applicazioni ad elevato campo magnetico sono costituiti da numerosi strand avvolti in stadi successivi con diversi passi di avvolgimento.



Strand superconduttivo

Gli strand sono fili conduttori costituiti da un elevato numero di filamenti superconduttivi (alcune centinaia o migliaia) inseriti in una matrice di metallo normale. I filamenti superconduttivi hanno diametri tipici di alcuni micrometri, mentre gli strand hanno un diametro tipico attorno al millimetro.

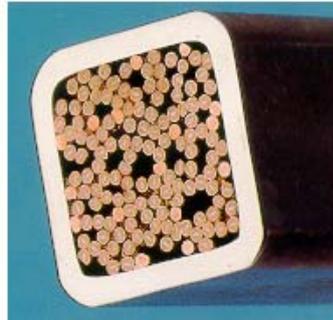
Nei cavi piatti di tipo Rutherford, utilizzati nei magneti per acceleratori di particelle, gli strand sono avvolti con un determinato passo di trasposizione e deformati fino ad avere una sezione rettangolare, come mostrato in figura. Questi cavi vengono direttamente inseriti in elio liquido per la refrigerazione.



Cavo Rutherford per acceleratori di particelle



Nei cavi di tipo CICC (Cable in Conduit Conductors) utilizzati per i magneti per la fusione termonucleare controllata, gli strand sono avvolti in diversi stadi di avvolgimento e inseriti in un condotto massiccio di alluminio od acciaio. L'elio refrigerante scorre in circolazione forzata all'interno del condotto, bagnando gli strand superconduttivi.



Cavo CICC per la fusione

Sia nei cavi Rutherford che in quelli di tipo CICC, gli strand vengono trasposti al fine di ridurre le perdite in corrente alternata dovute alla circolazione di correnti indotte durante rampe di campo o di corrente. La trasposizione è tuttavia incompleta, in particolare quando sono presenti forti gradienti longitudinali del campo magnetico applicato al cavo. In presenza di rampe di corrente, necessarie per il funzionamento dei magneti per acceleratori di particelle e per il funzionamento dei magneti da fusione, si generano pertanto correnti indotte. La sovrapposizione delle correnti indotte alla corrente di trasporto e gli effetti resistivi dovuti a diverse resistenze degli strand ai giunti determinano una distribuzione di corrente non uniforme tra i diversi strand del cavo, che può causare la transizione dallo stato superconduttivo allo stato normale (quench) di uno strand prima che la corrente complessiva raggiunga il valore della corrente critica teorica del cavo. Questo fenomeno prende il nome di "ramp rate limitation", essendo particolarmente rilevante durante le rampe di corrente. Un ulteriore fenomeno indesiderato dovuto alla distribuzione non uniforme di corrente è la distorsione del campo magnetico generato dal cavo, che deve essere compensata per un corretto funzionamento dei magneti per acceleratori di particelle. Lo studio dell'elettrodinamica dei magneti superconduttori è pertanto condizione necessaria per un progetto accurato dei magneti stessi. Il limite principale di questi sistemi è quindi il campo magnetico stesso, che oltre una certa soglia provoca la scomparsa dell'effetto superconduttore.

Riassumendo i campi di applicazioni sono molteplici e ne citiamo solo alcuni:

- Sistemi per energia elettrica
- magneti per la ricerca
- applicazioni biomediche
- mezzi di trasporto

## Sistemi per l'energia elettrica:

### Cavi di trasmissione energetica

In questo caso viene sfruttata la caratteristica di resistenza quasi nulla per veicolare in particolari cavi ingenti quantità di energia elettrica con dimensioni del mezzo trasportatore relativamente piccole.

I cavi per il trasporto di energia possono essere utilizzati sia in regime continuo che alternato e sono caratterizzati da perdite praticamente nulle nel primo e perdite non trascurabili ma molto ridotte nel secondo. Il vantaggio principale è la possibilità di trasportare correnti di intensità maggiore rispetto ai normali cavi in rame e tensioni elevate senza perdite per dissipazione, riducendo così notevolmente gli sprechi di energia che si hanno per esempio lungo le normali linee di trasmissione.

Il limite di queste applicazioni è l'elevato costo per il raffreddamento del cavo superconduttore.

Il primo cavo realizzato con superconduttore ad alta temperatura critica ad essere usato per la distribuzione elettrica è stato realizzato a Detroit, Michigan negli Stati Uniti. Sono stati posati 3 cavi di 122 metri realizzati per conto dell'italiana Pirelli in una stazione della metropolitana. I tre cavi sostituiscono 9 cavi in rame (del peso 11,340 kg contro i 480 dei cavi in superconduttore) ed hanno una temperatura critica di 93°K venendo così raffreddati con azoto liquido che scorre in un tubo che li avvolge.

Ogni cavo è in grado di trasportare correnti dell'ordine dei 2400A in regime alternato a una tensione di 24kV, tre volte superiore la capacità di un comune cavo in rame. La posa di questi cavi è stato il primo passo di un progetto che prevede una rete di distribuzione capace di alimentare 14000 utenti.



Superconducting cable being pulled in underground circuit.

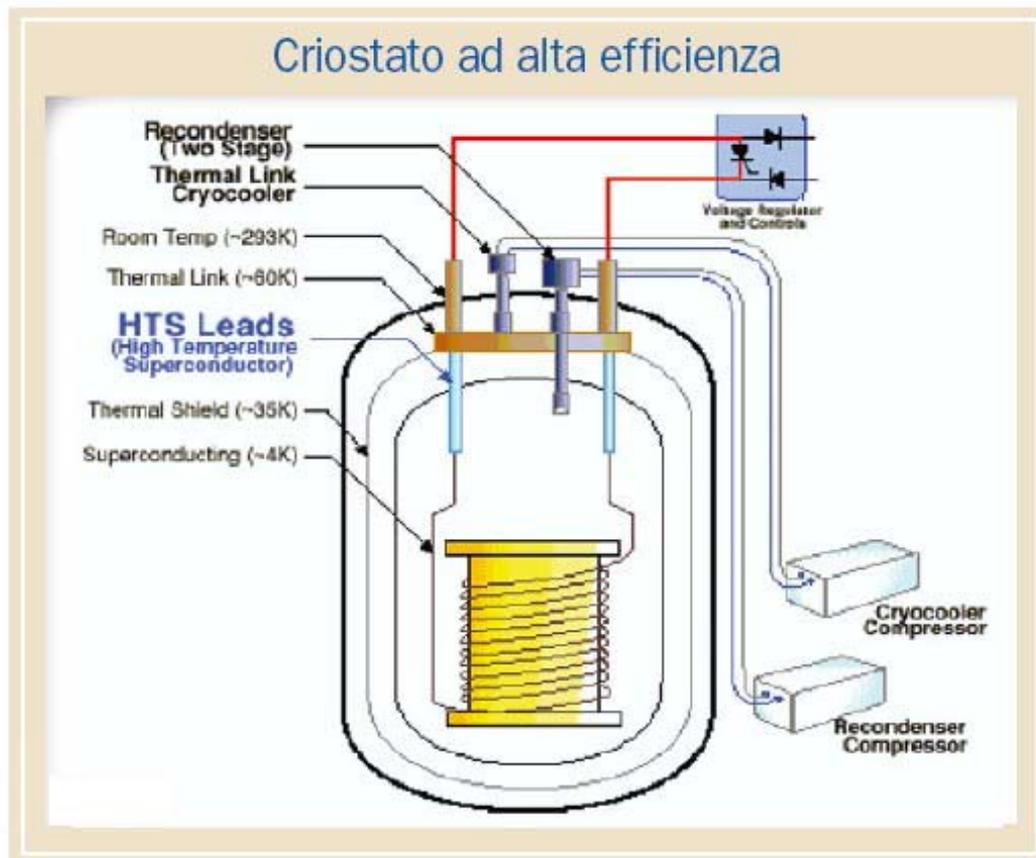


Refrigeration system for superconducting cable.

### Accumulatori a superconduttori

Questa tecnologia per l'accumulo energetico è stata sviluppata, tra i primi, dalla società American Superconductivity Inc., denominata SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage) è basata sull'accumulo di energia in forma di campo magnetico per mezzo di potenti magneti superconduttivi.

Si può accumulare energia con una perdita nell'ordine dello 0.1% all'ora (per il sistema di raffreddamento) rispetto ai volani sottovuoto che hanno perdite dell'1% all'ora e sono considerati già sistemi molto efficienti nel ciclo giornaliero.



Attualmente si sono costruiti sistemi con decine di MW di potenza e con capacità energetica nell'ordine delle centinaia di kWh. Teoricamente, una bobina del raggio di 150-500 metri potrebbe accumulare 5000 MWh di energia e restituirla in 5 ore.

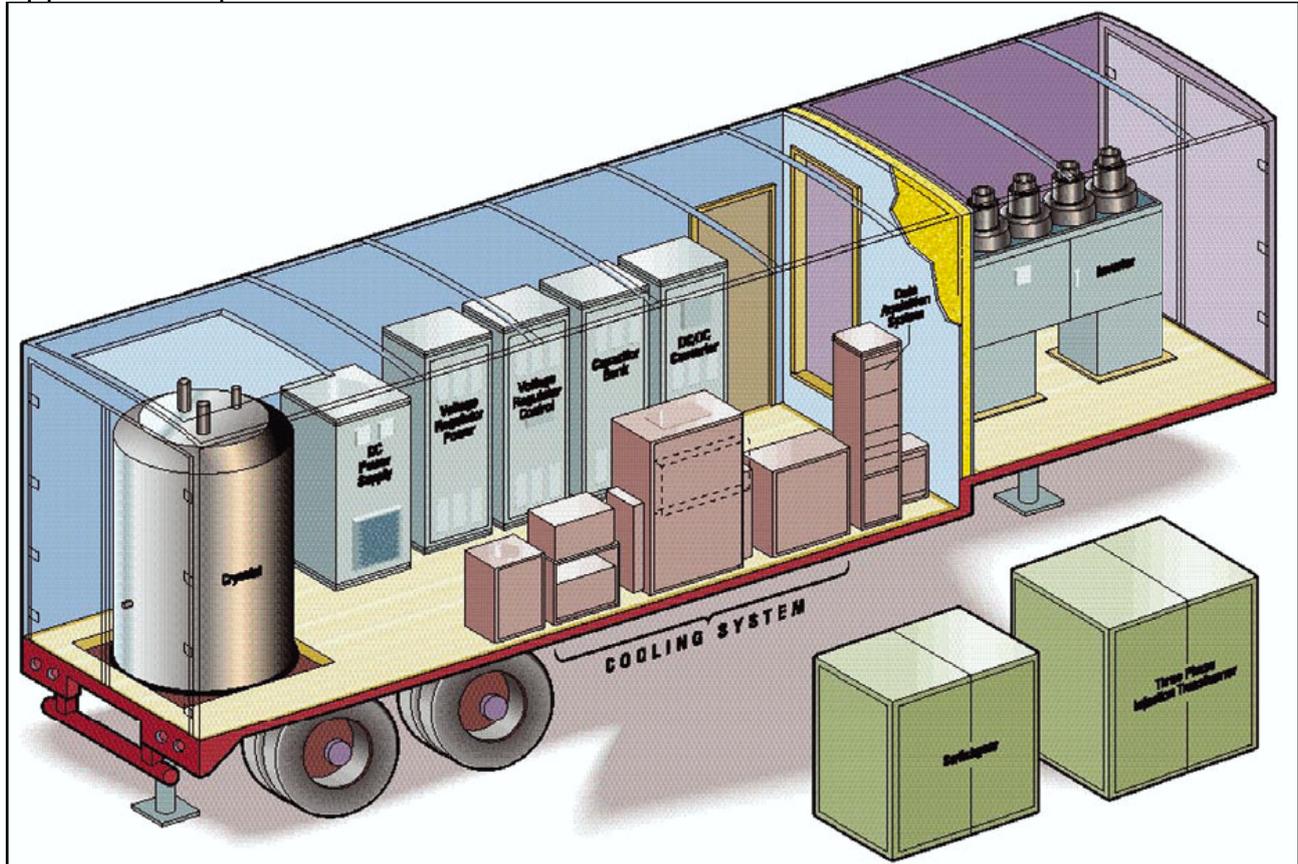
Il sistema SMES alimenta istantaneamente l'impianto con la sua energia accumulata e stabilizza la tensione al verificarsi degli abbassamenti di tensione. L'accumulatore a superconduttori immagazzina l'energia elettrica in una bobina avvolta su un nucleo magnetico, entrambi mantenuti a temperatura criogenica all'interno di un contenitore isolato termicamente. Un raddrizzatore trasforma la tensione alternata della rete e carica la bobina che, trovandosi in stato superconduttivo, non offre alcuna resistenza ohmica al passaggio della corrente e, quindi, non crea perdite termiche.

Appena caricata con una corrente di alcune migliaia di ampere, la bobina viene cortocircuitata da un semiconduttore, mantenuto anch'esso a temperatura

criogenica, e la corrente circola in continuazione, esercitando la funzione di volano elettrico.

Il nucleo a temperatura criogenica acquista una permeabilità molto elevata; come risultato si ottiene l'accumulo di un'elevata quantità d'energia, immediatamente disponibile e scaricabile in uno spazio ristretto.

L'energia immagazzinata sotto forma di corrente continua viene ceduta, quando necessario, al sistema a corrente alternata tramite un inverter ed opportuni dispositivi di controllo a commutazione.



*Figura 10 Sistema compatto di un sistema SMES montato su camion*

Esiste un'applicazione in Italia presso gli stabilimenti di Agrate-Milano della società STMicroelectronics. Due unità SMES da 10 MW complessivi e vengono usati per proteggere i delicati processi produttivi dei chip da momentanee diminuzioni della tensione di alimentazione.

Un'interessante sviluppo è rappresentato dall'utilizzo di SMES come accumulo di energia proveniente da fonti rinnovabili come solare ed eolico per svincolare dalla variabilità di carico durante il giorno.

## Magneti per la ricerca

In questo caso i materiali superconduttori vengono usati per le loro proprietà magnetiche. Si riescono ad ottenere intensi campi magnetici fino alle decine di Tesla.

### Acceleratori di particelle

Un recente esempio è l'LHC del CERN: Il Large Hadron Collider ormai nelle fasi finali di costruzione presso il CERN di Ginevra per collisioni tra protoni e tra ioni pesanti.

La sua entrata in funzione prevista per il luglio 2007 è slittata all'estate 2008 inizialmente con energie inferiori ai 10 TeV

È stato costruito all'interno del tunnel sotterraneo di 27 km originariamente costruito per ospitare il Large Electron Positron collider (LEP).

I componenti più importanti sono gli oltre 1600 magneti magneti superconduttori raffreddati ad elio liquido alla temperatura di 1,9°K che realizzeranno campi magnetici attorno agli 8 T.



**Figura 11 Tunnel del LHC il tubo blu contiene i cavi superconduttori**



Figura 12 Particolare interno del tubo

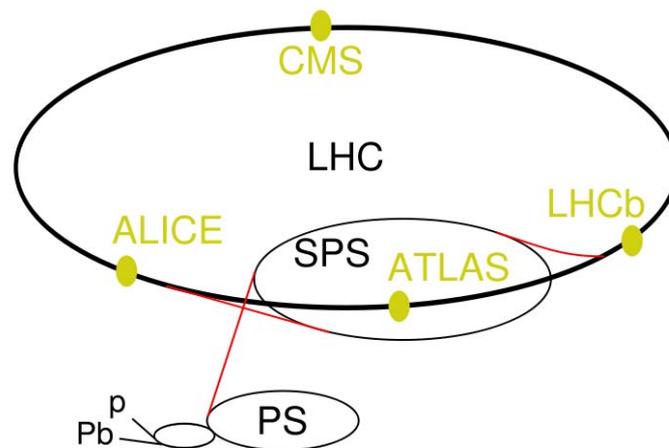


Figura 13 Schema di principio del LHC

Il programma scientifico di LHC prevede sei esperimenti, attualmente per gran parte installati, ed nella fase finale di collaudo. I due esperimenti più grandi sono ATLAS ( A Toroidal LHC ApparatuS), CMS ( Compact Muon Solenoid ) che rivelatori di enormi dimensioni ed avanzata tecnologia realizzati da collaborazioni internazionali comprendenti oltre 2000 fisici. L'esperimento LHCb è invece progettato per studiare la fisica dei mesoni B, mentre ALICE è ottimizzato per lo studio delle collisioni tra ioni pesanti. I due rivelatori più piccoli sono TOTEM e LHCf, specializzati per studiare le collisioni che producono particelle a piccolo angolo rispetto alla direzione dei fasci.

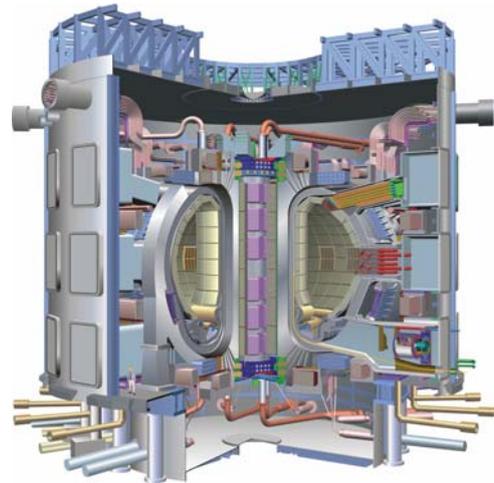
Tra gli scopi principali degli studi sarà cercare fra queste particelle tracce dell'esistenza del bosone di Higgs e di nuove particelle.

### Fusione nucleare

Anche in questo caso il ruolo svolto dai materiali superconduttori è quello di realizzare bobine magnetiche per confinare il plasma con campi magnetici .

**ITER** (che in origine significava International Thermonuclear Experimental Reactor, e in seguito è stato usato con il significato originale latino, cammino) è un progetto internazionale che ambisce a costruire un reattore a fusione con un bilancio positivo di energia.

Nello specifico ITER è un reattore deuterio-trizio. Verrà costruito a Cadarache, nel Sud della Francia da un consorzio di Unione Europea, Russia, Cina, Giappone, Stati Uniti d'America, India e Corea del Sud. Il costo previsto è di 10 miliardi di euro. Il progetto finale è ancora in fase di elaborazione.



Il reattore a fusione ITER è una sperimentazione che deve fornire indicazioni sulla fisica del plasma che permetta di avere una reazione di fusione stabile. Inoltre in ITER verranno testate alcune soluzioni tecnologiche necessarie per la futura centrale elettrica a fusione (DEMO)

I dati tecnici sono i seguenti:

- Altezza edificio: 24 m
- Larghezza edificio: 30 m
- Raggio esterno del plasma: 6,2 m
- Raggio interno del plasma: 2 m
- Temperatura di plasma:  $1,5 \cdot 10^8$  K
- Potenza in uscita: 500-700 MW
- Volume di plasma: 837 m<sup>3</sup>
- Superficie del plasma: 678 m<sup>2</sup>
- Campo magnetico toroidale al raggio maggiore del plasma: 5,3 T
- Durata dell'impulso di fusione: >300 s
- Rendimento: >10

Attraverso queste specifiche tecniche ITER viene pensato per produrre energia in quantità almeno 10 volte superiore a quella necessaria per innescare il processo di fusione e sostenerlo.

Il superamento della soglia del bilancio energetico (criterio di Lawson) della fusione è un obiettivo primario fino ad ora mai raggiunto e propedeutico a un uso della fusione in termini di energia per uso civile.

In una fase iniziale l'energia in sovrappiù prodotta dal plasma sarà asportata con uno shielding blanket (mantello schermante) refrigerato ad acqua. Almeno fino al 2025 non è previsto l'inserimento nella macchina di un breeding blanket (mantello per la produzione di trizio). Il trizio necessario per il mantenimento della reazione di fusione (circa 240 g/d) dovrà essere approvvigionato da fonti esterne (i reattori a fissione classe CANDU, moderati ad acqua pesante).

Il primo plasma dovrebbe essere generato, secondo la tabella di marcia entro la fine del 2016 e dovrebbe portare le sperimentazioni verso un mantenimento di questo stato per qualche minuto.

Il magnete toroidale e solenoide centrale verranno realizzati in Nb<sub>3</sub>Sn (Strand superconduttore avanzato; sei industrie europee qualificate) mentre i magneti poloidali saranno in NbTi.

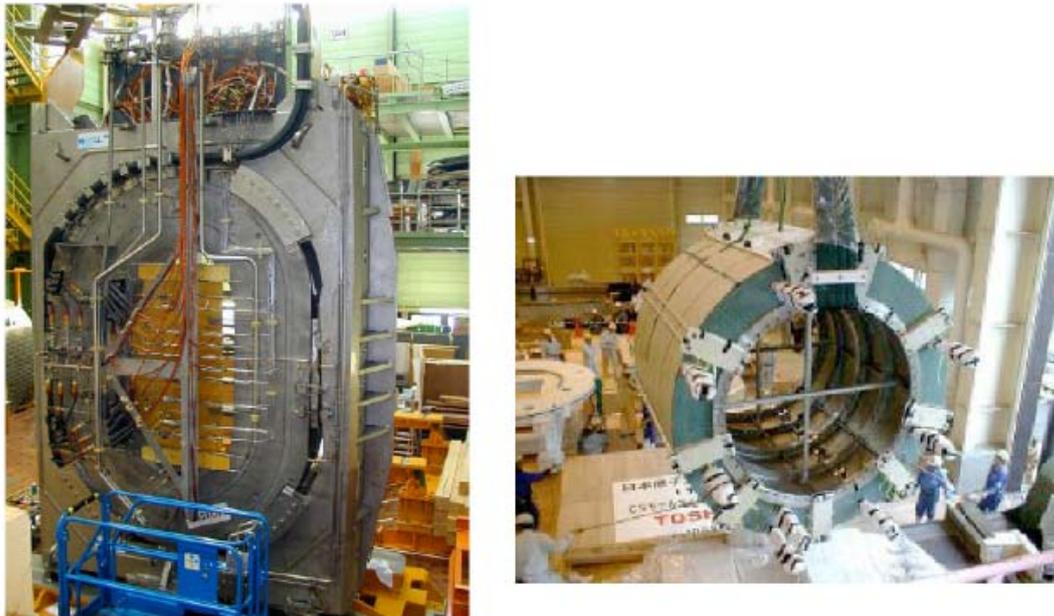


Figura 14 Prototipi dei magneti impiegati in ITER

### Applicazioni biomediche

Altro ambito nei quali i materiali superconduttori, usati come magneti, è per la realizzazione di strumenti MRI, Magnetic Resonance Imaging o semplicemente RM Risonanza Magnetica.



Figura 15 Esempio di macchina per la risonanza magnetica nucleare

Il principio di funzionamento si basa sul sottoporre il paziente ad un forte campo magnetico statico. L'intensità del campo magnetico può variare dai decimi di Tesla, per piccole macchine dedicate allo studio delle articolazioni, a 3 Tesla per le macchine attualmente in commercio per scopi diagnostici. Alcune macchine per la risonanza magnetica funzionale attualmente in commercio raggiungono campi di 7 T, mentre nell'ambito sperimentale sono in sviluppo dispositivi da 8 e 9 T.

Nel campo magnetico statico, gli spin dei protoni all'interno dei tessuti tendono ad allinearsi alle linee di forza (in modo parallelo o antiparallelo); poiché gli spin allineati in senso parallelo sono in numero superiore, i tessuti vengono a possedere una leggera magnetizzazione totale. Questo allineamento non è mai totale, ma piuttosto gli spin dei vari protoni incominciano a mostrare una precessione attorno alla direzione del campo magnetico.

Questa precessione mostra una frequenza tipica detta frequenza di Larmor che si trova nell'ordine dei MHz e quindi nel campo della radiofrequenza (per un campo di 1 T, la frequenza è di 42 MHz per l'atomo di idrogeno); se allora sul paziente viene applicato un campo magnetico rotante a questa esatta frequenza e di energia sufficiente, è possibile ruotare la magnetizzazione dei protoni di un angolo arbitrario (detto flip angle) che dipende dal tipo di immagini che si desidera ottenere.

Il fornire questa energia alla stessa frequenza di precessione è il fenomeno che dà il nome (risonanza) al metodo; si tratta dello stesso principio per cui fornendo la spinta al momento giusto, si può aumentare l'ampiezza delle oscillazioni di un'altalena, seppur applicato a livello atomico.

Dopo l'impulso, man mano gli spin dei protoni tenderanno a tornare al loro stato iniziale di allineamento lungo il campo (fenomeno di rilassamento); tramite una bobina ricevente viene misurato l'andamento della magnetizzazione nel piano perpendicolare al campo magnetico principale (Free Induction Decay, o FID). Tale rilassamento avviene con due costanti di tempo distinte: la prima, indicata con  $T_1$ , indica la rapidità con cui si ricostruisce la magnetizzazione diretta lungo la direzione del campo principale, e dipende dall'interazione tra protoni e le molecole circostanti (rilassamento spin-reticolo), la seconda, indicata con  $T_2$ , indica la rapidità con cui si distrugge la componente di magnetizzazione trasversale in condizioni ideali, e dipende dall'interazione mutua di protoni vicini (rilassamento spin-spin). In situazioni reali, la componente trasversale viene distrutta a causa della perdita di coerenza di fase tra i vari protoni del campione osservato, con un tempo chiamato  $T_2^* < T_2$ . Essendo espressione di proprietà fisiche diverse, queste costanti sono in generale indipendenti l'una dall'altra, e funzioni dell'intensità del campo magnetico.

In teoria, sarebbe possibile effettuare misurazioni rilevando il segnale emesso da una grande varietà di nuclei atomici, come ad esempio il sodio, il fosforo, il carbonio e l'idrogeno, impostando la frequenza di risonanza delle bobine a radiofrequenza al valore appropriato. Tuttavia in campo diagnostico viene attualmente usato quasi esclusivamente l'idrogeno come fonte di segnale.

Uno scanner commerciale è principalmente formato da elementi che creano campi magnetici statici oppure variabili nel tempo e nello spazio, coordinati da una complessa elettronica di controllo.

Tali elementi sono:

- Il magnete principale, la cui funzione è creare un campo magnetico statico e omogeneo di elevata intensità per permettere la polarizzazione dei nuclei.
- Le bobine a radiofrequenza, che generano il campo magnetico rotante alla frequenza di Larmor. Le bobine di gradiente, che generano campi

magnetici che variano linearmente nello spazio, indispensabili alla generazione di immagini.

- Varie bobine ausiliarie, che servono a compensare per eventuali inomogeneità o per modificare in altro modo le geometrie dei campi principali.

Nel nostro caso ci soffermiamo sul primo componente : il magnete principale. È il componente più grande e costoso dello scanner, e tutto il resto può essere considerato ausiliario ad esso. La sua funzione è quella di creare un campo magnetico costante nello spazio e nel tempo. La specifica più importante di un magnete per l'imaging a risonanza magnetica è l'intensità del campo prodotto. Campi magnetici di maggiore intensità aumentano il rapporto segnale rumore (SNR) dell'immagine, permettendo risoluzioni più alte o scansioni più rapide. Tuttavia, intensità più alte richiedono magneti più costosi e con costi di manutenzione più elevati, oltre ad avere bisogno di misure di sicurezza più accurate. Al momento campi magnetici a 1,5 T sono considerati un buon compromesso tra costo e prestazioni per l'uso clinico generale. Sta comunque iniziando l'introduzione di campi magnetici a 3T soprattutto per applicazioni di risonanza magnetica funzionale cerebrale o per l'imaging cardiaco.

Per ottenere questi elevati campi magnetici sempre più spesso si ricorre all'uso di materiali superconduttori. Vengono costruiti degli elettromagneti a superconduttore, in genere di forma toroidale, con una lega di niobio-titanio raffreddata da elio liquido a 4K. Si ottengono intensità di campo molto alte con ottime caratteristiche di stabilità. La costruzione di un tale magnete è estremamente costosa, e l'elio per il raffreddamento è costoso e molto difficile da maneggiare. Tuttavia, nonostante il costo, magneti a superconduttore raffreddati ad elio sono i più comunemente usati negli scanner moderni. Nonostante l'isolamento termico, il calore presente nell'ambiente attorno allo scanner causa una lenta ebollizione ed evaporazione dell'elio liquido. Di conseguenza è necessario un regolare rabboccamento del livello di elio. Per questo motivo, un criostato può essere usato per ricondensare l'elio che evapora. Sono anche attualmente disponibili scanner privi di raffreddamento ad elio, in cui il cavo del magnete è direttamente raffreddato dal criostato.

Con lo stesso principio di funzionamento si realizzano macchine per la spettrografia dei materiali.

## **Mezzi di trasporto**

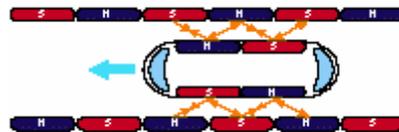
### MAGLEV

Una importante applicazione nel trasporto ad alta velocità è il treno a levitazione magnetica. Il maglev (questo è l'acronimo utilizzato per questo tipo di treno) è un treno in cui il veicolo che trasporta i passeggeri viaggia sospeso su un cuscino d'aria sopra una rotaia guida, senza toccarla, usando forze elettromagnetiche tra magneti superconduttori installati a bordo del veicolo e bobine a terra. Di conseguenza il maglev è in grado di viaggiare a velocità elevatissime con un consumo di energia ragionevole e un livello di rumore accettabile

Le bobine sono installate ai lati della rotaia guida e quando i magneti superconduttori a bordo del treno passano ad alta velocità in prossimità del centro delle bobine inducono una corrente elettrica all'interno di esse, facendole diventare elettromagneti temporanei. Come risultato si ha che vi sono forze che spingono verso l'alto il magnete superconduttore e forze che lo tirano a se, facendo levitare il treno.



Le bobine poste una di fronte all'altra sono connesse al di sotto della rotaia guida creando un loop. Quando un veicolo in movimento, che è un magnete superconduttore, si sposta lateralmente induce una corrente elettrica nel loop: in tal modo si genera una forza repulsiva che agisce nelle bobine dalla parte più vicina al treno e una forza attrattiva che agisce nelle bobine della parte più lontana dal treno. Così facendo il treno viaggia sempre al centro della rotaia guida. Per quanto riguarda invece la propulsione del treno si sfruttano le forze attrattive e repulsive delle bobine di propulsione poste sulle pareti a lato della rotaia guida.



Le bobine di propulsione, alimentate da una corrente trifase fornita da una sub-stazione, generano un campo magnetico che si sposta lungo la rotaia guida. I magneti superconduttori a bordo sono attratti e respinti dal campo magnetico in movimento permettendo al treno di muoversi lungo la direzione stabilita. Questa tecnologia è chiamata EDS, cioè a sospensione elettrodinamica. Esiste anche un altro tipo di tecnologia realizzativa, denominata EMS, a sospensione elettromagnetica: utilizza elettromagneti montati sull'estremità di una coppia di strutture poste sotto il treno che avvolgono i fianchi e la parte inferiore della rotaia guida. I magneti, attirati verso i binari laminati in ferro, sorreggono il treno. Questo sistema però è instabile, perché bisogna controllare costantemente la distanza tra il treno e il binario, che deve essere sempre di 10cm.

L'utilizzo di magneti superconduttori è stato, per vari motivi, molto importante nello sviluppo di queste tecnologie. Per esempio gli elettromagneti convenzionali in grado di generare grandi campi magnetici hanno un elevato peso: per far levitare un treno molto pesante sarebbe quindi necessario un campo magnetico molto intenso con un conseguente incremento della quantità di corrente necessaria. Utilizzando magneti a superconduttore si hanno invece elettromagneti efficienti.

Grazie alla tecnica della sospensione magnetica l'unica forza che si oppone al moto del treno è quella dovuta all'attrito con l'aria, potendo raggiungere alte velocità e non consumando i binari, in modo da eliminare elevati costi di

manutenzione della rete ferroviaria. Inoltre ha un consumo di energia ragionevole e un livello di rumore accettabile, riducendo così anche l'impatto ambientale. Sebbene la velocità del maglev permetterebbe a questa tipologia di treno di competere con il trasporto aereo anche nei lunghi percorsi, l'elevato costo per la realizzazione delle infrastrutture ne ha limitato attualmente l'utilizzo a brevi tratte molto frequentate. L'unica applicazione commerciale pratica odierna si trova a Shanghai dove una linea a maglev collega la città con l'aeroporto. La linea è lunga 30 chilometri e viene percorsa dal treno in 7 minuti e 20 secondi con una velocità massima di 431 km/h e una velocità media di 250 km/h.



## Conclusioni

Il ruolo che dei materiali superconduttori riveste grande importanza nell'impatto sulla vita odierna. Molti aspetti legati ai superconduttori sono ancora da comprendere pienamente soprattutto quanto riguarda la loro fabbricazione. I principi di funzionamento sono semplici, è invece complicato l'aspetto realizzativo, riguardante la produzione, la gestione e l'impatto ambientale. L'utilizzo dei materiali superconduttori introduce problemi legati, per esempio, al raffreddamento: i refrigeranti necessari al funzionamento a bassissime temperature costituiscono un problema per utilizzi in larga scala in applicazioni di uso comune, in quanto eventuali problemi o malfunzionamenti potrebbero provocare conseguenze molto gravi.

Un problema, non trascurabile, è l'elevato costo delle tecnologie utilizzanti superconduttori che ne frenano l'uso in svariati settori dovuto soprattutto alla difficoltà realizzativa.

Si comprende quindi che per un largo utilizzo di questi materiali è necessaria una ricerca tecnologica basata sulla realizzazione di materiali ad alte temperature critiche, meglio se prossime alla temperatura ambiente, e sull'ottimizzazione delle fasi produttive dei materiali stessi. Le recenti scoperte di materiali HTC, ad alte temperature di transizione, rappresentano quindi un punto di partenza per le applicazioni future ed è sicuramente l'aspetto su cui puntare. Lo scopo quindi è quello di trovare nuovi composti con alte temperature critiche e relativamente facili da realizzare in larga scala.

La necessità di puntare su questi materiali per il futuro nasce non tanto per rimpiazzare applicazioni attualmente funzionanti in maniera discreta, ma soprattutto per poter avanzare tecnologicamente in alcuni campi in cui sono stati avvicinati, se non addirittura sono stati raggiunti, i limiti fisici per i quali non è più possibile spingersi oltre.

Lo scopo è quindi quello di trovare delle tecnologie in grado di essere allo stesso tempo efficienti ed economicamente vantaggiose. Recenti scoperte contribuiscono alla comprensione dei fenomeni e a intraprendere nuove strade verso nuovi materiali (fullereni ) ma c'è ancora molto lavoro da fare.

## Bibliografia

- [1] A. Bourdillon e N.X. Tan Bourdillon, "High Temperature Superconductors Processing and Science", Accademic Press, 1994
- [2] Michael Tinkham, "Introduction to Superconductivity", second edition, McGraw- Hill, 1996
- [3] D.A. Cardwell, "High-Temperature Superconducting Materials"
- [4] V. Angelli, "Fisica degli stati condensati", Università di Bari, cap.12
- [5] Power Tecnology – Novembre 2001 (SMES)
- [6] [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)
- [7] [www.risorsehitech.it/elettronica/guide/superconduttori](http://www.risorsehitech.it/elettronica/guide/superconduttori)
- [8] [www.physnet.uni-hamburg.de/home/vms/reimer/htc/pt5.html](http://www.physnet.uni-hamburg.de/home/vms/reimer/htc/pt5.html)
- [9] [www.imip.cnr.it/potenza/potenza3.htm](http://www.imip.cnr.it/potenza/potenza3.htm)
- [10] <http://public.web.cern.ch>
- [11] [www.rtri.or.jp/rd/maglev/html/english/maglev\\_introduction\\_E.html](http://www.rtri.or.jp/rd/maglev/html/english/maglev_introduction_E.html)
- [12] [www.o-keating.com/hsr/maglev.htm](http://www.o-keating.com/hsr/maglev.htm)

[13] [www.superconductors.org](http://www.superconductors.org)

[13] [www.iter.org](http://www.iter.org)

[14] [phycomp.technion.ac.il/~ira/superconductors.html](http://phycomp.technion.ac.il/~ira/superconductors.html)