# INTRODUZIONE ALLA SUPERCONDUTTIVITÀ ED ALLE SUE APPLICAZIONI INDUSTRIALI

### 1. STORIA DELLA SUPERCONDUTTIVITÀ

La scoperta della superconduttività avvenne fortuitamente nel 1911, in seguito a ricerche sulle tecniche criogeniche effettuate dal fisico olandese H. K. Onnes dell'Università di Leiden. Essendo riuscito a liquefare l'elio, Onnes poté studiare le proprietà elettriche dei materiali conduttori a bassissima temperatura (fino a 1 K), ottenendo un'improvvisa transizione nel diagramma resistenza - temperatura del mercurio (Fig. 1). In particolare la resistenza del provino considerato diminuiva con brusca transizione fino a valori non misurabili (dal valore di  $0.12\Omega$  a  $10^{-5}\Omega$  a 4.2 K). Onnes osservò che il mercurio passava in uno stato con proprietà elettriche completamente diverse da quelle note fino a quel momento e lo chiamò "stato superconduttivo".



Figura 1. - Andamento della resistenza elettrica in funzione della temperatura per il mercurio.

L'annullamento della resistenza al di sotto di un certo valore di temperatura era un aspetto molto affascinante di questa scoperta, essendo il caso in natura più vicino ad un "moto perpetuo". I portatori di carica potevano infatti muoversi indefinitamente senza perdere energia. Le ricerche di numerosi fisici e chimici hanno mostrato che 26 elementi metallici e circa 1000 leghe e composti presentano lo stato superconduttivo a basse temperature. Si riporta di seguito la cronologia delle principali scoperte relative alla superconduttività.

- 1898 James Dewar (Inghilterra) ottiene la liquefazione dell'idrogeno (20 K); l'elio rimane l'unico gas non ancora osservato in forma liquida.
- 1908 Onnes (Olanda) ottiene la liquefazione dell'elio (4.2 K).
- 1911 Onnes scopre la superconduttività del mercurio, si rende conto dell'importanza scientifica e commerciale della scoperta, ed avvia una vasta sperimentazione. Il tentativo di realizzare un avvolgimento superconduttivo si rivela però un fallimento: in presenza di correnti o campi magnetici elevati il metallo torna allo stato normale.
- 1933 Meissner e Ochsenfeld (Germania) scoprono che il superconduttore non è solo un conduttore perfetto, ma presenta anche la proprietà di impedire ai campi magnetici di penetrarlo sviluppando sulla propria superficie correnti di schermo (diamagnetismo perfetto o effetto Meissner).
- 1935 I fratelli London sviluppano due equazioni che descrivono macroscopicamente lo stato di resistenza nulla e l'effetto Meissner.
- 1950 Ginzburg e Landau propongono una teoria fenomenologica della superconduttività basata sulla teoria statistica delle transizioni di fase.

- 1957 Bardeen, Cooper e Schriffer sviluppano la teoria microscopica della superconduttività basata sulla meccanica quantistica nota come BCS Theory. Questa teoria costituisce tuttora la spiegazione più esauriente della superconduttività dei materiali metallici.
- 1961 Kunzler (Bell Labs) individua un gruppo di composti e leghe superconduttive capaci di portare correnti elevatissime (10<sup>6</sup>A/cm<sup>2</sup>) in campi molto intensi (30 T) risvegliando l'interesse per le applicazioni di potenza (superconduttori di tipo II).
- 1962 Josephson analizza ciò che accade tra due superconduttori separati da un sottile strato isolante (giunzione Josephson) ponendo le basi per le future applicazioni elettroniche della superconduttività.
- 1970 Vengono realizzati i primi magneti superconduttori affidabili.
- 1972 Bardeen, Cooper e Schriffer vincono il Premio Nobel.
- 1986 A seguito di lunghi studi sulle proprietà elettroniche delle perovskiti Muller e Bednorz ottengono la transizione allo stato superconduttivo ad oltre 30 K nel composto Ba - La - Cu -O: questo esperimento apre la strada ad una nuova classe di superconduttori che transiscono a temperature superiori a 90 K e che possono essere raffreddati con azoto liquido. Sono detti superconduttori ad alta temperatura critica (HTS).
- 1987 Muller e Bednorz vincono il Premio Nobel.
- 1988 Parkin scopre la superconduttività a 125 K nel composto Ti<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>.
- 1993 Scoperta della superconduttività a 135 K nel composto HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (che aumenta a 164K se il materiale è sottoposto ad una pressione di 31Gpa).

# 2. PROPRIETÀ MACROSCOPICHE DEI SUPERCONDUTTORI

La resistenza elettrica di tutti i metalli dipende dalle interazioni degli elettroni di conduzione con gli ioni del reticolo cristallino, che vibrano intorno alla loro posizione di equilibrio. Al diminuire della temperatura la resistenza diminuisce per via della diminuita ampiezza di vibrazione degli ioni del reticolo, ma, a causa dei difetti del reticolo, la resistenza tende ad un valore limite molto minore di quello usuale, ma comunque diverso da zero. Maggiore è il numero di difetti e maggiore è il valore limite. Secondo la regola di Matthiessen la resistività può essere espressa come somma di due contributi:

$$\rho = \rho_t + \rho_r$$

dove  $\rho_t$  è la componente termica generata dalle vibrazioni del reticolo e  $\rho_r$  è la componente residua dovuta alle impurezze della struttura. Un cristallo ideale portato allo zero assoluto presenterebbe resistività nulla, mentre un cristallo reale allo zero assoluto presenta la sola  $\rho_r$ .

Certi metalli presentano però una caratteristica molto diversa: quando vengono raffreddati la loro resistenza decresce nel modo descritto fino ad un valore di temperatura detto **temperatura critica** (indicata con  $T_c$ ) o **di transizione**, quindi precipita bruscamente a valori non misurabili. Questi materiali sono detti superconduttori. La transizione avviene indipendentemente dallo stato di purezza del reticolo cristallino ed è inoltre una transizione di stato, dato che il calore specifico mostra una discontinuità in corrispondenza di  $T = T_c$ .

La presenza di resistività nulla non basta, da sola, a classificare un materiale come superconduttore, poiché qualsiasi conduttore tende, a temperature prossime allo zero assoluto, ad un valore prossimo a zero di resistività. La caratteristica macroscopica che distingue i superconduttori è il loro comportamento magnetico, diverso dalle predizioni dell'elettrodinamica classica nel caso di resistività nulla. Infatti, dsalla legge di Ohm in forma locale ( $\mathbf{E} = \rho \mathbf{J}$ ) segue che in un corpo di resistività nulla in cui la densità di corrente è finita, il campo elettrico deve essere nullo. Pertanto, utilizzando la legge di Faraday ( $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B}/\partial t$ ) si ricava che il vettore **B** è costante nel tempo all'interno del corpo stesso. Raffreddando un campione di materiale conduttore fino a farlo diventare un conduttore perfetto ( $\rho = 0$ ) e immergendolo successivamente in un campo magnetico statico, il vettore **B** si mantiene nullo all'interno del materiale (Fig. 2). Se invece il conduttore viene posto prima in un campo magnetico non nullo e poi viene raffreddato, il vettore B indotto al suo interno, diverso da zero, rimane costante anche dopo la rimozione del campo esterno. Lo stato di magnetizzazione di un conduttore perfetto non dipende quindi solo dalle condizioni esterne, ma anche dalla sequenza con la quale si è giunti a tali condizioni.



Fig.2 Schematizzazione della differenza di comportamento magnetico tra conduttori perfetti e superconduttori.

Un materiale nello stato superconduttivo presenta invece al suo interno  $\mathbf{B} = 0$  indipendentemente dal fatto che il campo magnetico esterno venga applicato prima o dopo il raffreddamento al di sotto della temperatura critica. Questo effetto di espulsione del campo magnetico esterno distingue un materiale superconduttore da un materiale perfettamente conduttore, e prende il nome di **effetto Meissner**. Esprimendo l'induzione magnetica in funzione della magnetizzazione **M** e del campo applicato **H**, si ha:

$$\mathbf{B} = \boldsymbol{\mu}_0 \left( \mathbf{H} + \mathbf{M} \right)$$

Questo implica che, per  $\mathbf{B} = 0$ , il vettore magnetizzazione è uguale ed opposto al vettore campo magnetico. Questo singolare comportamento è dovuto macroscopicamente alla circolazione di correnti in prossimità della superficie del materiale, dette **supercorrenti superficiali**, che danno luogo ad un campo di induzione magnetica interno uguale ed opposto a quello esterno, realizzando uno schermo magnetico (vedi Fig.3).

Le correnti di schermo superficiali sono presenti anche in un conduttore perfetto e spiegano la mancata penetrazione nel materiale di un campo magnetico applicato dopo il raffreddamento. Infatti, considerando il materiale superconduttore come non magnetico ( $\mu_r = 1$ ) ed omogeneo ed attribuendo il comportamento diamagnetico ( $\mu_r = 0$ ) alle correnti di schermo si può scrivere l'equazione di Ampére - Maxwell ( $\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}$ ) come:

# $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}$

Dal tale equazione si deduce che se  $\mathbf{B}$  è nullo all'interno del superconduttore lo deve essere anche  $\mathbf{J}$ . Di conseguenza una corrente di qualunque origine (di schermo o di trasporto) non può attraversare il corpo, ma solamente fluire sulla sua superficie esterna.



Fig. 3 Rappresentazione schematica delle correnti di schermo che compaiono sulla superficie di un provino di materiale superconduttore a forma di parallelepipedo posto con una direzione principale parallela al campo esterno.

Le correnti di schermo fluiscono, di fatto, in uno strato superficiale molto sottile di spessore 10 -100 nm con intensità decrescente fino a zero dall'esterno verso l'interno. Pertanto, anche il valore di induzione di un campione superconduttore immerso in un campo magnetico non può passare bruscamente dal valore esterno a zero, ma diminuisce gradualmente fino a zero, con legge esponenziale, nella regione superficiale in cui scorrono le correnti di schermo (vedi Fig. 4).

Lo spessore dello strato di materiale in cui scorrono le correnti viene detto **profondità di penetrazione** ( $\lambda$ ), poiché rappresenta la profondità fino alla quale penetra l'induzione magnetica esterna. Tale parametro, che indichiamo con  $\lambda$ , aumenta all'aumentare delle impurezze del materiale; dipende inoltre dalla temperatura secondo la legge sperimentale:

$$\lambda(T) = \frac{\lambda(0)}{\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}}$$

L'andamento della profondità di penetrazione in funzione della temperatura è mostrato in Fig. 5. Si può osservare che, per temperature molto inferiori a quella critica,  $\lambda$  non varia sensibilmente con la temperatura, mentre per temperature prossime al valore critico  $\lambda$  aumenta notevolmente con T fino a tendere all'infinito per T = T<sub>c</sub> (l'induzione magnetica penetra completamente all'interno del materiale che passa allo stato normale).



Fig. 4 Andamento del modulo dell'induzione magnetica nello strato superficiale di un provino di materiale superconduttore di tipo I.



Fig.5 Andamento della profondità di penetrazione con la temperatura nel mercurio.

#### 3. IL MODELLO A DUE FLUIDI: ELETTRONI E SUPERELETTRONI

La conduzione di corrente senza perdite (resistività nulla) si verifica rigorosamente solo nel caso di trasporto di corrente continua: in alternata nasce una piccola resistenza che determina dissipazione di energia. Questo fenomeno può essere descritto supponendo che al di sotto della temperatura critica i portatori di carica siano suddivisi in due gruppi: un gruppo di elettroni uguali a quelli di conduzione normali che urtando con il reticolo cristallino generano una resistenza, un altro gruppo, detto di **superelettroni**, che possono muoversi nel materiale senza dissipazioni. Il rapporto tra le densità dei due gruppi di elettroni varia con la temperatura del materiale nel modo seguente:

 $T>T_c \rightarrow$  non vi sono superelettroni, ma solo elettroni di conduzione normali

 $T < T_c \longrightarrow$  contemporanea presenza di elettroni e superelettroni

 $T=0 \text{ K} \longrightarrow vi \text{ sono solo superelettroni}$ 

Il modello a due fluidi sopra descritto consente di interpretare la corrente elettrica come risultante della sovrapposizione dei moti di entrambi i tipi di elettroni. In corrente continua tutta la corrente è trasportata dai superelettroni. All'interno del materiale non può, infatti, esistere un campo elettrico, poiché esso accelererebbe indefinitamente i superelettroni che, per definizione, non risentono di alcuna forza che contrasti il loro moto. Questo causerebbe un aumento indefinito di corrente, contro l'ipotesi di corrente costante. Essendo necessariamente nullo il campo elettrico deve essere nulla anche la corrente dovuta agli elettroni normali, poiché per essa vale la legge  $\mathbf{E} = \rho \mathbf{J} \operatorname{con} \rho \neq 0$ . Questa situazione può essere compresa anche rappresentando il superconduttore con un circuito equivalente formato da due rami in parallelo, uno di resistenza nulla in cui scorrono i superelettroni, l'altro con resistenza diversa da zero percorso dagli elettroni normali: i superelettroni ovviamente cortocircuitano gli elettroni normali.

In corrente alternata deve invece essere presente un campo elettrico che acceleri gli elettroni, poiché essi variano continuamente il verso del loro moto. Il campo elettrico agisce sia sui superelettroni sia sugli elettroni normali. I superelettroni, a causa della loro inerzia, seguono con un certo ritardo le variazioni del campo elettrico applicato, comportandosi come un'induttanza. Anche gli elettroni hanno inerzia, ma l'induttanza ad essa corrispondente è trascurabile rispetto alla resistenza dovuta agli urti con il reticolo cristallino. Il circuito equivalente risulta quindi costituito dal parallelo tra una resistenza (elettroni normali) ed un'induttanza (superelettroni). Di conseguenza, mentre il trasporto in continua avviene senza perdite, in alternata si ha una certa dissipazione di energia. Questo fenomeno dissipativo è però di intensità molto limitata rispetto ad altri fenomeni di dissipazione che si hanno nei superconduttori reali, poiché la frazione di corrente che attraversa la resistenza è molto inferiore a quella che attraversa l'induttanza, per cui aumenta il contributo alla corrente totale dovuto agli elettroni normali (la corrente tende a passare anche attraverso la resistenza), ma questo fenomeno è trascurabile nelle normali applicazioni tecniche anche a frequenze elevate (a 1000 Hz la corrente trasportata dagli elettroni normali è circa  $10^{-8}$  volte la corrente totale).

# 4. PARAMETRI CRITICI DEI SUPERCONDUTTORI

La temperatura critica caratterizza il passaggio dallo stato normale a quello superconduttivo, ma non è l'unico parametro che governa tale transizione. Le proprietà superconduttive possono scomparire a temperature inferiori a quella critica poiché dipendono anche da altri fattori come la frequenza del campo magnetico in cui è immerso il superconduttore, l'intensità del campo applicato e la densità di corrente che attraversa il materiale.

 Frequenza critica. Se un superconduttore viene immerso in un campo elettromagnetico variabile nel tempo, esso mantiene le sue proprietà solo per frequenze inferiori ad un valore limite detto frequenza critica (≅ 10<sup>11</sup>Hz); superata tale frequenza la resistività cresce fino al valore caratteristico del metallo normale. Si può comprendere questo fenomeno considerando i superelettroni posizionati in uno stato energetico inferiore a quello degli elettroni normali: se la frequenza è sufficientemente alta, i fotoni del campo elettromagnetico hanno energia tale da eccitare i superelettroni fino alla banda di conduzione dove si comportano come elettroni normali. Questo fenomeno non crea problemi nelle applicazioni tecniche, poiché esse sono caratterizzate da frequenze molto inferiori a quella critica.

• **Campo critico** L'espulsione del campo magnetico esterno (effetto Meissner) avviene fino ad un valore del campo esterno, detto campo critico, oltre il quale si ha il passaggio del materiale allo stato normale. Tale andamento è mostrato in fig. 6 per il caso di un campo esterno applicato parallelamente ad una sbarretta di materiale superconduttore. Il campo critico dipende dalla temperatura decrescendo a partire da un valore iniziale  $H_{c0}$  fino ad annullarsi in corrispondenza della temperatura critica.



*Fig.6 Induzione magnetica B e magnetizzazione M all'interno di un materiale superconduttore del I tipo al variare del campo magnetico applicato.* 

• **Corrente critica.** La corrente critica è il massimo valore della corrente che può circolare in un superconduttore affinché esso non passi allo stato normale. A differenza dei parametri definiti in precedenza (campo, frequenza e temperatura critica), che sono caratteristiche intrinseche di un materiale, la corrente critica dipende anche dal particolare provino considerato (in particolare, come vedremo in seguito, dai trattamenti meccanici e termici subiti dal provino). La corrente critica del superconduttore è il valore in corrispondenza del quale, in qualunque punto del provino, l'intensità del campo magnetico totale (che è la somma sia del campo esterno applicato sia dell'autocampo) supera il valore critico: in queste condizioni il superconduttore transisce.

Le tre grandezze critiche importanti dal punto di vista tecnico (temperatura, campo e corrente) sono correlate da relazioni ricavate sperimentalmente e il cui andamento è mostrato in Fig. 7 per la lega NbTi ed i composti Nb<sub>3</sub>Sn e Nb<sub>3</sub>Ge. Tale grafico descrive una superficie nello spazio H-T-J che separa la fase superconduttiva da quella normale e può quindi essere considerato come un diagramma di fase del materiale.



*Fig. 7 Diagramma delle fasi per la lega Niobio Titanio e i composti Nb*<sub>3</sub>*Sn e Nb*<sub>3</sub>*Ge.* 

#### 5. I SUPERCONDUTTORI DEL II TIPO

In base al loro comportamento in presenza di campi magnetici esterni i superconduttori sono suddivisi in due categorie: 1) superconduttori di tipo I; 2) superconduttori di tipo II. Molti elementi presentano una superconduttività di tipo I, mentre quasi tutte le leghe appartengono alla II categoria. Il comportamento magnetico descritto nei paragrafi precedenti è quello dei materiali superconduttori del I tipo. Se si considerano sbarrette sottili di materiale di tipo II poste parallelamente al campo magnetico esterno si può osservare (vedi Fig. 8) che il passaggio dallo stato normale allo stato superconduttivo non avviene in maniera netta come nel caso dei materiali del I tipo. All'aumentare del campo il materiale rimane inizialmente in uno stato perfettamente diamagnetico, poi, raggiunto un valore di campo detto campo critico inferiore  $H_{c1}$ , il flusso magnetico comincia a penetrare all'interno del materiale portandolo in uno stato detto "stato misto".



Fig. 8 Andamento dell'induzione magnetica (a) e della magnetizzazione (b) in funzione del campo magnetico applicato per i superconduttori del II tipo. Si può notare una transizione dallo stato Meissner (B=0) allo stato normale più graduale rispetto a quella osservata per i materiali del I tipo

Il fenomeno dello stato misto si sviluppa a partire da piccole zone all'interno del materiale che transiscono allo stato normale e sono attraversate da un flusso magnetico. La meccanica quantistica dei superconduttori richiede che ogni tubo di flusso (detto flussoide) porti la stessa quantità di flusso magnetico, denominata "quanto di flusso" o "flussone".



Fig.9 Diagramma schematico delle supercorrenti che sostengono il flusso interno ai vortici.

Il flusso magnetico all'interno dei nuclei è sostenuto da un vortice di supercorrenti (mostrato in Fig.9), che separa la zona normale dalla zona superconduttiva. Questi nuclei normali si respingono a vicenda a causa delle interazioni elettromagnetiche e si dispongono ai vertici di esagoni regolari centrati, in una struttura periodica tale da minimizzare l'energia libera di Gibbs del sistema. Al cre-

scere dell'intensità del campo il numero dei nuclei normali aumenta in modo da incrementare il flusso totale concatenato con il provino; quando la distanza tra i nuclei diventa pari alle dimensioni dei nuclei stessi, le zone di materiale normale occupano tutta la superficie del campione.



Fig. 10 Confronto fra il diagramma delle fasi per i superconduttori del I tipo (a) e quelli del II tipo.

Il valore del campo per il quale si verifica questa transizione completa allo stato normale è detto campo critico superiore ed è indicato con  $H_{c2}$ . L'andamento del valore del campo critico inferiore e superiore in funzione della temperatura (vedi Fig. 10) consente di dividere il diagramma delle fasi dei superconduttori di tipo II in tre zone, rappresentative degli stati superconduttivo, misto e norma-le. Dal diagramma di Fig. 10, relativo al caso di barre sottili di materiale poste parallelamente al campo magnetico esterno, si può osservare che, mentre le fasi ottenibili con i superconduttori del II tipo sono tre, quelle ottenibili ai superconduttori del I tipo sono solamente due, una con campo nullo all'interno e una con campo completamente penetrato nel materiale.

In campioni reali di forma generica di superconduttori del I tipo è comunque possibile trovare zone normali, poiché la forma del provino può essere tale da determinare distribuzioni non uniformi di campo magnetico. In questo modo, pur avendo un campo magnetico esterno inferiore al valore critico, si può avere all'interno del provino un'alternanza di zone normali e zone superconduttive in equilibrio termodinamico. Questa configurazione, ben distinta da quella dello stato misto vista per i superconduttori del II tipo, viene detta "stato intermedio".

# 6. LE TEORIE SULLA SUPERCONDUTTIVITÀ

**Modello classico.** Il modello classico, sviluppato da London, non prende in considerazione i fenomeni quantistici che si verificano nei materiali superconduttori, ma descrive senza spiegarne l'origine le due principali caratteristiche di tali materiali, ovvero l'anomalo comportamento della resistenza a bassa temperatura e il diamagnetismo perfetto. Questi due fenomeni vengono descritti mediante due equazioni, dette equazioni di London. Con questo modello non è possibile prevedere l'esistenza dei flussoidi.

**Macroscopic Quantum Model (MQM).** Il modello quantistico macroscopico descrive tutti i portatori di carica con un'unica funzione d'onda e consente di prevedere l'esistenza dei flussoidi. In questo modello sono inclusi i risultati del modello classico, poiché da esso si possono ricavare le equazioni di London

**Teoria di Ginzburg Landau.** Oltre alle proprietà quantistiche ed elettromagnetiche già prese in considerazione dal modello MQM vengono introdotte le proprietà termodinamiche del sistema per lo studio della transizione di fase nel passaggio da materiale normale a superconduttore

**Teoria di Bardeen, Cooper e Schriffer (BCS).** Questo modello è quantistico e microscopico ed è l'unico in grado di descrivere come si forma lo stato superconduttivo. Pur fornendo una spiegazione dettagliata e coerente della superconduttività dei materiali metallici (bassa temperatura critica), non è in grado di descrivere il comportamento dei materiali ceramici (alta temperatura critica).

# 7. CONDUZIONE NEI SUPERCONDUTTORI

Il modello classico della superconduttività descrive con due equazioni (dette di London) i due fondamentali fenomeni che si manifestano nei superconduttori, ovvero la conducibilità perfetta e l'effetto Meissner. È quindi innanzitutto necessario cercare un modello fisico per il conduttore perfetto (senza perdite) dato che questa è l'evidenza sperimentale. Tuttavia, come si è visto, non è corretto definire il conduttore perfetto come un mezzo che soddisfa la relazione  $J = \sigma E$  con  $\sigma \rightarrow \infty$ . Di conseguenza si è cercata una diversa relazione di legame materiale tra J ed E. Il punto di partenza è il modello della conducibilità per un conduttore ohmico.

Si consideri dunque un mezzo lineare, omogeneo, isotropo tempo - invariante. Si supponga che i portatori di carica, cioè gli elettroni, non siano strettamente legati agli atomi del solido e che siano in equilibrio termodinamico tra loro in maniera simile al modello di un gas perfetto. Poiché ad ogni portatore di carica è associata una massa m, è possibile scrivere l'equazione del moto per ogni portatore, supponendo di trascurare le interazioni reciproche:

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_{em} + \mathbf{F}_{coll}$$

Il termine dovuto alle forze elettromagnetiche viene approssimato come  $\mathbf{F}_{em} \cong q\mathbf{E}$ , mentre il termine collisionale viene espresso tramite il tempo medio tra due collisioni successive  $\tau_{tr}$  (tr sta per trasporto), che permette di scrivere  $\mathbf{F}_{coll} \tau_{tr} = -m\mathbf{v}$ . L'equazione del moto di ogni elettrone assume quindi la forma:

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{m}{\tau_{tr}}\mathbf{v} = q\mathbf{E}$$

Si supponga ora che il campo elettrico imposto sia sinusoidale a pulsazione  $\omega$ . È possibile quindi scrivere questa ultima equazione in termini di fasori:

$$\underline{\mathbf{v}} = \frac{q\tau_{tr}}{m} \frac{1}{1 + j\omega\tau_{tr}} \underline{\mathbf{E}}$$

Da questa espressione è possibile ottenere il fasore della densità di corrente. Infatti, ricordando che J = nqv, e quindi  $\underline{J} = nq\underline{v}$ , si ottiene:

$$\underline{\mathbf{J}} = \frac{\boldsymbol{\sigma}_0}{1 + j\omega\boldsymbol{\tau}_{tr}} \underline{\mathbf{E}} = \boldsymbol{\sigma}(\omega)\underline{\mathbf{E}}$$

dove si è posto  $\sigma_0 = nq^2 \tau_{tr}/m$ . La dipendenza della conducibilità dalla frequenza risulta dunque essere:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + j\omega\tau_{tr}}$$

Benché questa espressione sia piuttosto generale, per un buon conduttore ohmico può essere ottimamente approssimata da  $\sigma(\omega) \cong \sigma_0$ . Infatti per il rame, ad esempio, risulta  $\tau_{tr} \approx 2.4 \cdot 10^{-14}$  s e quindi per frequenze minori di 1 THz la conducibilità del rame risulta essenzialmente indipendente dalla frequenza.

Una particolarità interessante di questo modello è che per frequenze molto maggiori di  $(1/\tau_{tr})$  la conducibilità risulta puramente complessa e quindi il materiale è privo di perdite. Dal punto di vista fisico questo significa che gli elettroni oscillano così rapidamente che non riescono a percorrere una distanza sufficiente per urtare un atomo del materiale. Quindi oscillano attorno ad un punto fisso comportandosi come dipoli. Di conseguenza le onde elettromagnetiche si possono propagare nel mezzo senza perdite.

Quest'ultima osservazione è la base della nuova relazione di legame materiale. Si supponga dunque che la densità di corrente **J** nel superconduttore sia il risultato di un trasporto di particelle cariche. Questa volta però si supponga che i portatori di carica non siano elettroni, dato che questo ci porterebbe alla legge di Ohm. Consideriamo quindi l'esistenza del portatore di carica cui abbiamo fatto riferimento nel modello a due fluidi, il superelettrone. La densità di corrente prodotta dal moto di questi superelettroni deve essere priva di perdite. In altre parole i superelettroni non devono risentire delle collisioni. Questa condizione è equivalente a porre  $\omega >> (1/\tau_{tr})$  e tuttavia questa condizione deve valere anche per  $\omega = 0$ . L'unico modo di ottenere questa condizione è supporre dunque  $\tau_{tr}$  $\rightarrow \infty$ . Si ottiene quindi:

$$\sigma^*(\omega) = \lim_{\tau_{tr} \to \infty} \left( \frac{n^* q^{*2} \tau_{tr}}{m^*} \frac{1}{1 + j\omega\tau_{tr}} \right) = \frac{1}{j\omega} \frac{n^* q^{*2}}{m^*} = \frac{1}{j\omega} \cdot \frac{1}{\Lambda}$$

Dove si è posto  $\Lambda = m^*/n^*q^{*2}$ . La relazione tra fasori è dunque  $\underline{\mathbf{E}} = j\omega (\Lambda \underline{\mathbf{J}})$  da cui si ottiene, nel dominio del tempo:

$$\mathbf{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\Lambda \mathbf{J})$$

Questa relazione di legame materiale viene detta <u>prima equazione di London</u>. Naturalmente questa equazione non è stata dimostrata, dato che solo l'evidenza sperimentale rende valido questo risultato. In realtà si è data solo una plausibile argomentazione a sostegno di questa equazione.

Si consideri ora il Teorema di Poynting applicato al volume V di bordo  $\partial V$ :

$$\int_{\partial \mathbf{V}} \mathbf{E} \times \mathbf{H} \cdot \mathbf{n} \, d\mathbf{S} + \int_{\mathbf{V}} \left( \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \right) d\mathbf{V} = 0$$

Per ottenere questo risultato si sono utilizzate solo le leggi di Maxwell. Si supponga ora che le relazioni di legame materiale siano:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$$
,  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}$ ,  $\mathbf{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\Lambda \mathbf{J})$ 

Sostituendo, e considerando A indipendente dal tempo, è possibile scrivere:

$$\int_{\partial \mathbf{V}} \mathbf{E} \times \mathbf{H} \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{dS} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d} t} \int_{\mathbf{V}} \left( \frac{1}{2} \varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{H}^2 + \frac{1}{2} \Lambda \mathbf{J}^2 \right) \mathrm{dV} = 0$$

Superconduttività - 10

Come si può notare il termine dissipativo è assente. L'energia viene immagazzinata quindi, in un sistema totalmente superconduttivo, in tre forme distinte: energia associata al campo elettrico, energia associata al campo magnetico, energia associata alla densità di corrente. Quest'ultimo termine può essere facilmente interpretato come densità di energia cinetica associata ai superelettroni. Dalle definizioni date risulta infatti:

$$\frac{1}{2}\Lambda \mathbf{J}^2 = \mathbf{n}^* \left(\frac{1}{2}\,\mathbf{m}^*\,\mathbf{v}^{*2}\right)$$

Si è visto quindi come la prima legge di London giustifichi l'assenza di perdite in un superconduttore. Si intende ora giustificare l'altro fondamentale aspetto dei superconduttori: **l'effetto Meissner**. Il superconduttore non può essere attraversato da alcun flusso magnetico (diamagnetismo perfetto) e conseguentemente le correnti che lo percorrono sono soltanto superficiali. Questo vale solamente per i superconduttori del I Tipo, poiché come visto i superconduttori del II Tipo permettono una parziale penetrazione del flusso. Limitandoci ai soli superconduttori di Tipo I, dalla legge di Faraday e dalla prima equazione di London si deduce la seguente equazione:

$$-\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{E} = \nabla \times \frac{\partial}{\partial t} (\Lambda \mathbf{J}) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times (\Lambda \mathbf{J}) + \mathbf{B}) = 0$$

Integrando questa equazione rispetto al tempo si otterrebbe una costante di integrazione dipendente dalle variabili spaziali. Supponendo che sia esistito un tempo in cui nel materiale non erano presenti né correnti, né campo magnetico, è possibile scrivere:

$$\nabla \times (\Lambda \mathbf{J}) = -\mathbf{B}$$

Questa espressione, nota come <u>seconda equazione di London</u>, equivale a postulare l'espulsione del flusso del campo magnetico dal superconduttore. Questa equazione descrive quindi un fenomeno fisico nuovo, non deducibile dalle equazioni di Maxwell e dalle relazioni di legame materiale già viste.

Queste due equazioni costituiscono il modello classico della superconduttività, poiché, come si è visto, sono state ricavate senza considerazioni quantistiche. Tali equazioni descrivono fenomenologicamente quello che accade nei superconduttori del I tipo, ma non sono in grado di descrivere la penetrazione di flusso magnetico quantizzato che si verifica nei superconduttori di II tipo. Introducendo però il potenziale vettore A all'interno della seconda equazione di London ( $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ ) è semplice mostrare che il vettore AJ è dato dalla somma di  $-\mathbf{A}$  con il gradiente di una funzione scalare. Si può dimostrare, utilizzando la meccanica quantistica, che tale funzione scalare è proporzionale alla fase  $\theta$  della funzione d'onda  $\Psi$  dei portatori di carica. Si ha dunque la relazione:

$$\Lambda \mathbf{J} = -\mathbf{A} + \frac{\mathbf{h}}{4\pi \mathbf{e}} \nabla \boldsymbol{\theta}$$

dove h è la costante di Plank ed e la carica dell'elettrone. Integrando tale relazione su una linea chiusa esterna al superconduttore (dove quindi J è nullo) e ricordando che ogni fase angolare è determinata a meno di un numero intero di angoli giro, si ottiene:

$$\oint_{C} \Lambda \mathbf{J} \cdot d\mathbf{l} + \oint_{C} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \frac{h}{4\pi e} (2\pi n) \qquad \Rightarrow \qquad \int_{S_{C}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{n} \, dS = n \Phi_{0}$$

Il flusso magnetico che attraversa il superconduttore è quindi quantizzato: esso è sempre un multiplo intero del *flussoide*  $\Phi_0 = h/2e = 2.0678 \cdot 10^{-15}$  Wb. Questo notevole risultato sperimentale viene attualmente applicato nella costruzione di flussometri molto precisi (SQUID, Superconducting Quantum Interference Device). Per esempio uno SQUID di area 1 cm<sup>2</sup> può rilevare campi di induzione fino a 2  $\cdot 10^{-11}$  T, il che è ampiamente sufficiente per ogni applicazione tecnica.

#### **8. TEORIA BCS: CENNI**

La teoria BCS descrive con accuratezza il comportamento dei materiali superconduttori a bassa temperatura critica. Il problema iniziale che questa teoria si pone è la comprensione della natura fisica dei nuovi portatori di carica presenti in questi materiali, che abbiamo finora chiamato superelettroni. Per comprendere questo punto occorre analizzare l'interazione tra gli elettroni di conduzione e gli ioni costituenti il reticolo cristallino. Quando un elettrone di conduzione passa in prossimità di uno ione del reticolo cristallino, tra le due particelle si manifesta un'interazione attrattiva dovuta al segno opposto delle rispettive cariche elettriche. Lo ione, che in condizioni di equilibrio si trova ad eguale distanza dagli ioni circostanti del reticolo cristallino, sotto l'azione della forza di attrazione dell'elettrone, si sposta in direzione dell'elettrone avvicinandosi ad alcuni degli ioni circostanti. Si viene così a creare una zona di maggiore densità di carica positiva che si muove come un'onda elastica attraverso il reticolo. Essa possiede una certa quantità di moto ed energia fornite dall'elettrone. Un altro elettrone che si trovi a passare in prossimità della zona di eccesso di carica positiva, è sottoposto a sua volta ad una forza attrattiva. Complessivamente i due elettroni sono sottoposti ad una forza attrattiva, mediata dalla loro interazione con il reticolo cristallino, che compete con la forza di repulsione elettrostatica. L'esistenza di questa forza di interazione (la cui rappresentazione è schematizzata in fig. 11) è strettamente legata alla differenza tra l'inerzia degli ioni del reticolo cristallino e quella degli elettroni.

In effetti, se gli ioni spostati dagli elettroni tornassero immediatamente nella loro posizione di equilibrio, la durata temporale dell'adden-samento di carica elettrica non sarebbe sufficiente a creare l'interazione attrattiva. Tuttavia gli ioni si muovono molto più lentamente degli elettroni, ed una volta spostati dalla loro posizione originaria rimangono nella nuova posizione per un certo tempo anche quando l'elettrone causa dello spostamento si è allontanato: per questo si forma la disomogeneità locale di carica. Al diminuire della temperatura l'agitazione termica diminuisce e il maggiore tempo di permanenza degli ioni nella posizione di non equilibrio facilita il meccanismo di interazione attrattiva descritto.



Fig. 11 Schema di rappresentazione della creazione di una disomogeneità locale di carica.

Al diminuire della temperatura aumenta quindi la probabilità che la forza attrattiva diventi superiore a quella repulsiva e che gli elettroni creino uno stato di legame (detto **coppia di Cooper**) e si comportino come superelettroni. Affinché si manifesti il fenomeno della superconduttività è necessario che si formi un numero sufficiente di coppie di Cooper: questo avviene in corrispondenza della temperatura critica. Gli elettroni della coppia di Cooper interagiscono solo se loro distanza è inferiore ad un certo valore (caratteristico di ciascun superconduttore) che prende il nome di "lunghezza di coerenza". I due elettroni della coppia di Cooper non perdono energia interagendo con il reticolo cristallino e si scambiano, attraverso il reticolo, energia e momento. Le coppie di Cooper si trovano quindi in un livello energetico tale da impedire la dissipazione.



Fig. 12 Gap energetico tra il livello delle coppie di Cooper e i livelli energetici del reticolo cristallino (in corrispondenza dei quali si trovano gli elettroni normali)

La differenza di energia  $\Delta$  che separa lo stato quantico delle coppie di Cooper dal più basso stato quantico degli elettroni normali è la stessa energia necessaria per scindere i due elettroni della coppia. Questa energia può essere fornita da un campo magnetico esterno, che raggiunge il suo valore critico quando l'energia ad esso associata è pari a  $\Delta$ . Per valori di campo superiori le coppie di Cooper si sciolgono e il materiale diventa normale. Il doppietto elettronico può anche essere distrutto fornendo energia con onde elettromagnetiche. In particolare è sufficiente che ai fotoni dell'onda incidente sia associata un'energia pari a hv =  $\Delta$  per rompere il legame e liberare i due elettroni normali. Di qui la spiegazione dell'esistenza di un valore di frequenza critica sopra il quale non è possibile lo stato superconduttivo.

Come visto precedentemente l'aumento di temperatura determina la formazione di un minor numero di coppie di Cooper. Anche l'ampiezza del gap diminuisce all'aumentare della temperatura secondo la legge:

$$\frac{\Delta(\mathrm{T})}{\Delta(0)} = 1.74 \cdot \left(1 - \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T_c}}\right)^{1/2}$$

Si può osservare che l'energia del gap si annulla in corrispondenza della temperatura critica, come mostrato in Fig. 13 insieme ad un confronto con i dati sperimentali.



Fig.13 - Dipendenza del gap energetico dalla temperatura per vari materiali.

# 9. IL "PINNING" DEI FLUSSOIDI

Nei materiali "ideali", privi di difetti ed impurezze, la corrente scorre come si è visto in precedenza solo in uno strato superficiale delimitato dalla profondità di penetrazione. Da ciò deriva una bassa densità di corrente ingegneristica (rapporto tra corrente totale e sezione del conduttore) anche ricorrendo all'utilizzo di film sottili. I superconduttori di tipo I non sono utilizzabili in modo conveniente nelle applicazioni pratiche per via del valore di campo critico molto basso che li caratterizza e per il fatto che non vi sono modi per incrementare la densità di corrente ingegneristica.

Il campo critico superiore dei superconduttori puri del II tipo è notevolmente più elevato del campo critico dei superconduttori del I tipo, ed è anche possibile aumentare con accorgimenti tecnici la densità di corrente. Tale grandezza in questi materiali è limitata da un fenomeno diverso da quello descritto per i superconduttori del I tipo, ovvero dall'interazione dei flussoidi con la corrente di trasporto. Ponendo, infatti, un superconduttore di tipo II in un campo magnetico esterno superiore al campo critico inferiore H<sub>c1</sub>, in esso si forma un sistema ordinato di nuclei normali: se all'interno del campione scorre una corrente di trasporto ortogonale agli assi dei flussoidi, nasce una forza di Superconduttività - 13 interazione (forza di Lorentz) tra i nuclei e la corrente che tende a mettere in moto i flussoidi. Tale forza (per unità di volume) è diretta perpendicolarmente al vettore densità di corrente e al vettore induzione magnetica:  $\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B}$ .

Associata al movimento dei flussoidi vi è sempre dissipazione. Questo può essere compreso a livello macroscopico considerando un volumetto a forma di parallelepipedo di materiale superconduttore del II tipo attraverso cui scorre la corrente di trasporto i generata da un generatore di corrente indipendente esterno (vedi Fig. 14). La forza di Lorentz spinge i vortici a muoversi nella direzione x a velocità u . Si consideri il contorno tracciato in figura 14: la legge di Faraday applicata a tale contorno afferma che la tensione che appare ai capi del tratto di linea che attraversa il materiale superconduttore è pari alla derivata temporale della quantità di flusso che taglia tale tratto di linea. In un intervallo  $\Delta t$ , tale quantità di flusso è data dal prodotto tra il flusso associato a ciascun vortice (flussone  $\Phi_0$ ) e il numero di vortici che attraversano la linea nel tempo  $\Delta t$ , ovvero:

$$\Delta \Phi = \Phi_0 n_v h u \Delta t$$

dove  $n_v$  è il numero di vortici per unità di superficie. Si ottiene quindi per la tensione V ai terminali del generatore esterno la seguente espressione:

$$V = \frac{d\Phi}{dt} = \Phi_0 n_v hu$$



*Fig. 14 Schematizzazione della generazione di tensione ai capi di un provino di materiale superconduttore del secondo tipo dovuto al movimento dei vortici.* 

Questa tensione è analoga a quella generata dalle linee di flusso che si muovono in un generatore o in un motore elettrico. La potenza erogata del generatore esterno (Vi) si dissipa nel superconduttore, pertanto la potenza dissipata  $P_d$  è pari a:

# $\mathbf{P}_{\mathrm{d}} = \mathbf{i} \, \boldsymbol{\Phi}_{\mathrm{0}} \, \mathbf{n}_{\mathrm{v}} \, \mathbf{h} \, \mathbf{u}$

Le osservazioni sperimentali rivelano che, per una corrente di trasporto costante ed un campo applicato costante, la tensione e la potenza dissipata sono costanti durante il movimento dei vortici. Ciò implica che i vortici si muovono a velocità costante, ovvero che su di essi agisce una forza frenante che si oppone alla forza di Lorentz. È proprio tale forza frenante, dovuta all'insorgere di un campo elettrico diverso da zero all'interno dei nuclei normali, che, fungendo da forza d'attrito, è la responsabile in termini microscopici della dissipazione.