

UNIVERSITA' DEGLI STUDI



DI PALERMO

**SUPERCONDUTTIVITÀ: STUDIO DELLA  
TRANSIZIONE SUPERCONDUTTIVA DI  
UN CAMPIONE DI BSCCO**

**Candidato**

Francesco Azzarello

**Relatore**

Prof. Aurelio Agliolo Gallitto

FACOLTA' DI SCIENZE MM. FF. NN.

LAUREA IN SCIENZE FISICHE  
ANNO ACCADEMICO 2011-12

*“Superconductors were not just better than ordinary conductors of electricity, they were of a completely different order, as strange and mysterious as a visitor from the planet Krypton wearing underpants over his trousers.”*

S. Blundell [1]

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>ii</b>
<b>1 Fenomenologia e modelli</b>	<b>1</b>
1.1 Proprietà fenomenologiche dei superconduttori . . . . .	1
1.2 Teorie fenomenologiche e microscopiche della superconduttività . . . . .	2
1.2.1 Modello a due fluidi . . . . .	2
1.2.2 Teoria di London . . . . .	3
1.2.3 Teoria di Ginzburg-Landau . . . . .	5
1.2.4 Teoria BCS . . . . .	7
1.3 Superconduttori di II tipo . . . . .	8
<b>2 Superconduttori ad alta temperatura critica</b>	<b>10</b>
2.1 Introduzione . . . . .	10
2.2 Pb-BSCCO . . . . .	10
<b>3 Misure di resistenza elettrica</b>	<b>13</b>
3.1 Apparato sperimentale . . . . .	13
3.1.1 Controllo della temperatura . . . . .	14
3.1.2 Sistema di misura della resistenza . . . . .	17
3.1.3 Procedura di misura . . . . .	17
<b>4 Risultati sperimentali e discussione</b>	<b>18</b>
<b>Conclusioni</b>	<b>24</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>25</b>

# Introduzione

Lo scopo di questo elaborato è quello di analizzare il fenomeno della superconduttività e di caratterizzare sperimentalmente la transizione superconduttiva di un campione di Pb-BSCCO, un superconduttore ad alta  $T_c$  avente una temperatura critica nominale di circa 110 K. Il campione studiato appartiene alla famiglia dei superconduttori a base di ossido di rame, cosiddetti *cuprati*, i quali sono caratterizzati dalla presenza di piani di ossido di rame, responsabili delle proprietà anisotropiche di questi materiali. Un'altra caratteristica dei superconduttori cuprati è la loro natura ceramica. Questi campioni ceramici sono costituiti da grani superconduttivi circondati da materiale amorfo, che può essere superconduttivo con proprietà differenti da quelle dei grani, metallo oppure isolante.

Nel Capitolo 1, introdurremo brevemente il fenomeno della superconduttività, analizzando i principali effetti che lo caratterizzano e faremo una panoramica delle principali teorie fenomenologiche e microscopiche proposte per spiegare le proprietà dei superconduttori.

Nel Capitolo 2, presenteremo i superconduttori di I tipo e di II tipo, dando una più dettagliata descrizione dei superconduttori ad alta temperatura critica (HTS), e in particolare descriveremo il composto a cui appartiene il campione analizzato sperimentalmente.

Nel Capitolo 3, descriveremo l'apparato sperimentale e i metodi di misura utilizzati per effettuare le misure di resistenza elettrica in funzione della temperatura, utili alla caratterizzazione della transizione superconduttiva del campione.

Nel Capitolo 4, mostreremo i risultati ottenuti nello studio dell'andamento con la temperatura della resistenza elettrica del campione ceramico di Pb-BSCCO. Infine, discuteremo i risultati ottenuti della resistenza in funzione della temperatura, focalizzando l'attenzione sui parametri che determinano la temperatura critica e la larghezza della transizione del campione studiato.

# Capitolo 1

## Fenomenologia e modelli

Nel 1911, Heike Kamerlingh Onnes conducendo esperimenti, nel suo laboratorio di Leiden, sulla resistività elettrica dei metalli a basse temperature, scoprì che il mercurio al di sotto della temperatura di 4 K presentava una resistenza elettrica nulla. Onnes chiamò questa nuova proprietà *suprageleider*, che può essere tradotto come *supraconduttività*, ma nel corso degli anni il termine mutò in *superconduttività*. La temperatura al di sotto della quale il campione manifestava proprietà superconduttive venne chiamata *temperatura critica*,  $T_c$ .

Alla luce di questa scoperta, vennero studiate le proprietà elettriche a bassa temperatura di molti materiali, scoprendo che gran parte di essi manifestavano le proprietà superconduttive e che i migliori superconduttori non erano necessariamente dei buoni conduttori a temperatura ambiente. Ulteriori studi sui superconduttori mostrarono che questi possedevano anche peculiari proprietà magnetiche, che discuteremo in seguito.

### 1.1 Proprietà fenomenologiche dei superconduttori

Le principali proprietà dei superconduttori sono: l'assenza di resistenza elettrica e la completa espulsione del campo magnetico.

La prima proprietà venne verificata raffreddando un anello superconduttore e collegandolo ad un generatore di tensione, una volta prodotta la corrente all'interno dell'anello venne rimosso il generatore; misurando l'intensità di corrente nella spira si constatò che l'intensità di corrente non decresceva nel tempo, confermando in questo modo che la resistenza elettrica dei superconduttori è zero.

Nel 1933 Walther Meissner e Robert Ochsenfeld scoprirono che i superconduttori espellono completamente il campo magnetico al loro interno. Ciò significa che un superconduttore in presenza di un campo magnetico genera delle correnti elettriche superficiali che

cancellano la densità di flusso all'interno del campione stesso. Questo effetto prende il nome di *effetto Meissner-Ochsenfeld* o semplicemente *effetto Meissner*.

La transizione alla fase superconduttiva avviene quando il superconduttore è raffreddato al di sotto di una certa temperatura, chiamata *temperatura critica*, che può assumere valori di pochi kelvin fino all'ordine del centinaio di kelvin a seconda del materiale. Tuttavia, la fase superconduttiva viene determinata anche dalla presenza di campi magnetici esterni; ovvero, se un superconduttore al di sotto della sua temperatura critica viene immerso in un campo magnetico sufficientemente intenso, il campione può portarsi nella fase normale. Il massimo campo magnetico che il campione può espellere è chiamato *campo magnetico critico*,  $H_c$ .

Nel corso degli studi a basse temperature sui vari materiali si scoprì che alcune leghe presentavano una temperatura critica ben più alta degli altri superconduttori. Nel 1936, Shubnikov studiando un campione di  $\text{PbTl}_2$  trovò due valori distinti per il campo magnetico critico. Questo nuovo gruppo di superconduttori venne chiamato superconduttori di II tipo, mentre i superconduttori che non presentavano due valori per il campo magnetico critico vennero denominati superconduttori di I tipo.

## 1.2 Teorie fenomenologiche e microscopiche della superconduttività

### 1.2.1 Modello a due fluidi

Alcune proprietà termodinamiche dei superconduttori possono essere spiegate dal modello a “due fluidi” sviluppato da Gorter e Casimir nel 1934. L'ipotesi fondamentale di tale modello è che, all'interno del superconduttore, al di sotto della temperatura critica, siano presenti due tipi di fluidi che trasportano la corrente: elettroni normali ed elettroni superconduttivi che attraversano il superconduttore senza subire scattering [2]. La concentrazione degli elettroni del campione sarà data quindi dalla somma delle due concentrazioni:

$$n = n_n + n_s, \quad (1.1)$$

dove:

$$n_n = n \left( \frac{T}{T_c} \right)^4, \quad (1.2)$$

$$n_s = n \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^4 \right]. \quad (1.3)$$

Come si può vedere, secondo tale modello, al diminuire della temperatura del campione al di sotto della temperatura critica, il numero di elettroni normali diminuisce in favore del numero di superelettroni. A  $T = 0$  la concentrazione di elettroni normali è nulla mentre la concentrazione di superelettroni è massima.

## 1.2.2 Teoria di London

Consideriamo un superconduttore a temperatura  $T < T_c$ , a cui è applicato un campo elettrico  $\mathbf{E}$ . Gli elettroni all'interno del superconduttore subiranno una forza  $\mathbf{F}$  data da:

$$\mathbf{F} = m \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \right) = e \mathbf{E}. \quad (1.4)$$

La corrente dei superelettroni è data da:

$$\mathbf{J}_s = n_s e \mathbf{v}_s, \quad (1.5)$$

che derivata rispetto al tempo da:

$$\frac{d\mathbf{J}_s}{dt} = n_s e \frac{d\mathbf{v}}{dt}. \quad (1.6)$$

Sostituendo  $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$  dall'Eq.(1.4), si ha:

$$\frac{d\mathbf{J}_s}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E}. \quad (1.7)$$

Dalle equazioni di Maxwell si ricava:

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{H}}, \quad (1.8)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{H} = \mathbf{J} + \dot{\mathbf{D}}, \quad (1.9)$$

dove  $\mathbf{H}$  è il campo locale;

inoltre, per un superconduttore  $\mathbf{J}$  va sostituito con  $\mathbf{J}_s$  e, a meno che i campi non varino molto rapidamente nel tempo, la corrente di spostamento  $\dot{\mathbf{D}}$  può essere trascurata rispetto a  $\mathbf{J}_s$ , si ha pertanto:

$$\nabla \wedge \mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{J}_s. \quad (1.10)$$

Ricapitolando, all'interno del superconduttore possiamo riscrivere le equazioni di Maxwell come:

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{H}}; \quad (1.11)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{J}_s. \quad (1.12)$$

Sostituendo la (1.7) nella (1.11), si ottiene:

$$\dot{\mathbf{H}} = -\frac{m}{n_s e^2} \nabla \wedge \dot{\mathbf{J}}_s. \quad (1.13)$$

Grazie alla (1.10) si può eliminare  $\mathbf{J}_s$ :

$$\dot{\mathbf{H}} = -\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \nabla \wedge \nabla \wedge \dot{\mathbf{H}}. \quad (1.14)$$

Usando l'identità:

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \mathbf{F} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{F}) - \nabla^2 \mathbf{F} \quad (1.15)$$

e ricordando che  $\nabla \cdot \mathbf{H} = 0$ , si ha:

$$\nabla^2 \dot{\mathbf{H}} = \lambda^2 \dot{\mathbf{H}}, \quad (1.16)$$

dove si è posto:

$$\lambda^2 = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2}. \quad (1.17)$$

Per capire meglio le implicazioni di questa equazione, supponiamo che un campo magnetico uniforme  $H_0$ , sia applicato parallelamente alla superficie piana di un superconduttore. Chiamiamo  $x$  la direzione perpendicolare al piano. In tal caso l'Eq. (1.16) sarà:

$$\frac{\partial^2 \dot{H}}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2} \dot{H}; \quad (1.18)$$

la soluzione con la condizione al contorno imposta da  $H_0$  sarà:

$$\dot{H}(x) = \dot{H}_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}. \quad (1.19)$$

Ciò significa che  $\dot{H}$  va a zero esponenzialmente, man mano che si procede verso l'interno del superconduttore, ossia: quando  $x \gg \lambda$ ,  $\dot{H}$  è pressoché nullo; per questo motivo,  $\lambda$  prende il nome di *lunghezza di penetrazione*. Tuttavia, queste equazioni non tengono conto delle proprietà magnetiche (effetto Meissner) dei superconduttori, per i quali anche  $H$  deve andare a zero rapidamente all'interno del superconduttore. Per questa ragione, nel 1935, i fratelli Fritz and Heinz London proposero che l'equazione per  $\dot{\mathbf{H}}$  valesse anche per  $\mathbf{H}$ , ossia :

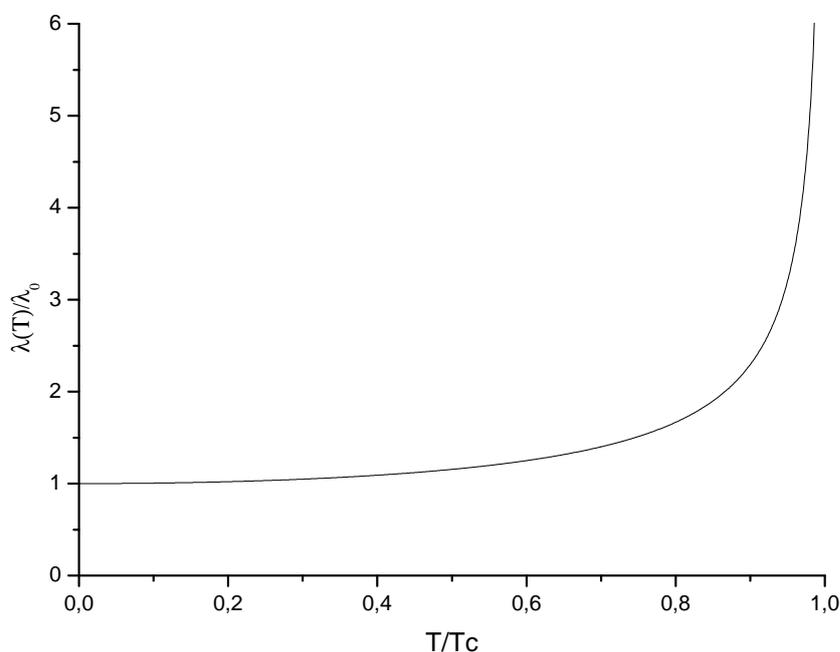
$$\nabla^2 \mathbf{H} = \lambda^2 \mathbf{H}. \quad (1.20)$$

L'Eq. (1.7) e la (1.20) descrivono l'assenza di resistenza elettrica e il diamagnetismo perfetto di un superconduttore; esse sono conosciute rispettivamente come *prima* e *seconda equazione di London*. [3]

Poiché la lunghezza di penetrazione di Eq. (1.17) dipende da  $n_s$  che nell'ambito del modello a due fluidi di Gorter e Casimir varia al variare della temperatura, si ottiene la seguente dipendenza:

$$\lambda^2(T) = \frac{\lambda_0^2}{1 - (T/T_c)^4} \quad (1.21)$$

dove  $\lambda_0 = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2}$  è la lunghezza di penetrazione a  $T = 0\text{K}$ . L'andamento di  $\lambda$  in funzione della temperatura è riportato in figura 1.1.



**Figura 1.1:** Dipendenza della lunghezza di penetrazione dalla temperatura.

### 1.2.3 Teoria di Ginzburg-Landau

La prima ipotesi della teoria Ginzburg-Landau è quella che il comportamento degli elettroni superconduttivi sia descritto da una funzione d'onda complessa  $\psi$ , dove  $|\psi|^2$  dà la densità degli elettroni superconduttivi. La seconda ipotesi è che l'energia libera dello stato superconduttivo differisce da quella dello stato normale per una quantità che può essere espressa in serie di potenze di  $|\psi|^2$ ; per campi magnetici modesti ci si ferma al secondo

ordine dell'espansione in serie [4]. Se  $\psi$  non è costante nello spazio, ciò porta un aumento di energia cinetica simile al termine cinetico dell'equazione di Schrödinger per la particella libera.

L'effetto del campo magnetico è introdotto usando un teorema classico, sviluppato da Bohr e Leeuwen separatamente, il quale afferma che l'effetto di una forza di Lorentz ( $q\mathbf{v} \wedge \mathbf{H}$ ) sul moto di una particella carica in un campo magnetico è completamente determinato sostituendo il momento  $\mathbf{p}$  con  $\mathbf{p} - q\mathbf{A}$  (sostituzione minimale), dove  $\mathbf{A}$  è il potenziale vettore, tale che  $\mathbf{H} = \nabla \wedge \mathbf{A}$ .

Una semplice derivazione dell'equazione di Ginzburg-Landau si può ottenere tramite la densità di energia libera  $F_s$ .

$$F_s = F_n + \alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4 + \frac{1}{2}m \left| \left( -i\hbar\nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c} \right) \psi \right|^2 - \int \mathbf{M} d\mathbf{B}_a; \quad (1.22)$$

dove:

- $F_n$  è la densità di energia nello stato normale;
- $\alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4$  deriva dal considerare la transizione superconduttiva come una transizione al secondo ordine;
- $\left| \left( -i\hbar\nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c} \right) \psi \right|^2$  rappresenta il contributo dell'energia cinetica dovuto al passaggio da  $\mathbf{p}$  a  $\mathbf{p} - \frac{q\mathbf{A}}{c}$ ;
- $\int \mathbf{M} d\mathbf{B}_a$  rappresenta l'aumento di energia dovuto all'effetto Meissner.

Per ottenere il minimo di energia si minimizza la (1.22). In particolare, bisogna prendere l'integrale spaziale di  $\Delta F_s$ , ottenendo:

$$\int \Delta F_s dV = \int \left[ -\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2}m \left( -i\hbar\nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c} \right) \psi \left( i\hbar\nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c} \right) \right] \delta\psi^* + c.c. dV. \quad (1.23)$$

Integrando per parti il termine in  $(\nabla\psi)(\nabla\delta\psi^*)$ , se  $\delta\psi^*$  va a zero ai bordi. si ottiene:

$$\int (\nabla\psi)(\nabla\delta\psi^*) dV = - \int (\nabla^2\psi)\delta\psi^* dV. \quad (1.24)$$

Il minimo si ha quando:

$$-\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2}m \left( i\hbar\nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c} \right)^2 \psi = 0; \quad (1.25)$$

questa equazione è nota come *equazione di Ginzburg-Landau*. Partendo da tale equazione, si introduce la cosiddetta *lunghezza di coerenza*  $\xi$ . Esaminiamo il caso semplice

unidimensionale in cui  $\mathbf{A} = 0$  e considerando  $\beta|\psi|^2$  trascurabile rispetto ad  $\alpha$ , si ottiene l'equazione:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \alpha \psi, \quad (1.26)$$

che ha come soluzione:

$$\psi = \psi_0 e^{ix/\xi} \quad (1.27)$$

con  $\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\alpha}}$ . Per capire meglio il significato di  $\xi$ , si pensi al caso non lineare in cui non si può trascurare il termine  $\beta|\psi|^2$  rispetto ad  $\alpha$ :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \alpha \psi + \beta|\psi|^2 \psi = 0. \quad (1.28)$$

Fissiamo le condizioni al contorno tali che

- $\psi(0) = 0$ ,
- $\lim_{x \rightarrow \infty} \psi = \psi_0$ ;

ossia, consideriamo il caso di un materiale normale contiguo a un materiale superconduttivo. In seguito a tale scelta si ha la soluzione:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right). \quad (1.29)$$

Dunque all'interno del conduttore si ha  $\psi_0 = \sqrt{\alpha/\beta}$ , si deduce quindi che  $\xi$  rappresenta l'estensione della coerenza della funzione d'onda all'interno del mezzo nella fase normale. In generale,  $\xi$  indica la minima lunghezza entro cui può variare la funzione d'onda che descrive lo stato superconduttivo. La grandezza

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}, \quad (1.30)$$

dove  $\lambda$  è la lunghezza di penetrazione di London, è un importante parametro che caratterizza un superconduttore; infatti, essa permette di distinguere fra superconduttori di I tipo ( $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ ) e superconduttori di II tipo ( $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ ).

### 1.2.4 Teoria BCS

La teoria BCS prende il nome dalle iniziali dei suoi ideatori (Bardeen, Cooper, Schrieffer); essa fu la prima teoria a fornire una spiegazione microscopica della superconduttività. La teoria si basa su due concetti: esiste un potenziale attrattivo che favorisce la formazione di coppie di elettroni; il potenziale attrattivo è generato dall'interazione degli elettroni con

il reticolo. L'interazione elettrone-elettrone è mediata dallo scambio di un fonone il quale, inducendo una vibrazione, cambia la densità di carica locale del reticolo; l'interazione del reticolo con un altro elettrone porta alla correlazione dei due elettroni. Ciò si verifica soltanto se i due elettroni hanno momento opposto e spin antiparallelo. Due elettroni così accoppiati prendono il nome di *coppia di Cooper*: tale coppia ha spin totale nullo, dunque si comporta come un bosone. Questo sistema di bosoni a  $T < T_c$  è un condensato, dunque tutte le particelle (le coppie) occupano lo stato fondamentale e quindi il loro stato è descritto da una sola funzione d'onda.

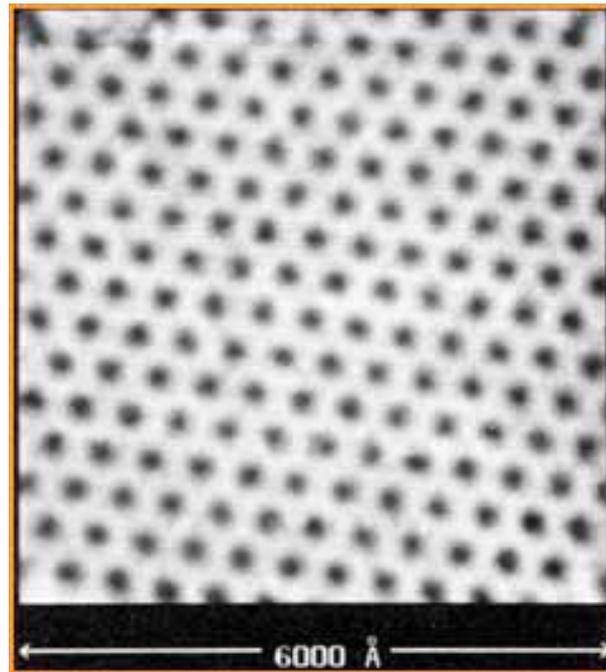
Il potenziale attrattivo fra i due elettroni è molto debole, dell'ordine di  $10^{-3}$  eV, dunque l'energia termica può rompere il legame e ciò è compatibile con il fatto che tale fenomeno si verifica a basse temperature. La teoria BCS permette di ricavare la lunghezza di coerenza di Ginzburg-Landau e la lunghezza di penetrazione di London.

### 1.3 Superconduttori di II tipo

Come si è detto in precedenza, i superconduttori sono caratterizzati dall'effetto Meissner, per il quale un campione superconduttivo tende ad espellere campi magnetici esterni fino ad un certo valore  $H_c$  superato il quale il campione torna nella fase normale. Nel 1957 il fisico russo Alexei Abrikosov mostrò che la fase superconduttiva poteva non essere completamente distrutta in seguito all'applicazione di campi magnetici esterni. Per campi applicati maggiori di un certo valore di campo magnetico, chiamato *campo magnetico critico inferiore* ( $H_{c1}$ ), nel superconduttore si formano dei vortici di corrente, la cui parte centrale è composta da materiale normale, mentre la parte periferica è superconduttiva. Tali vortici prendono il nome di *vortici di Abrikosov*. Attraverso ognuno di questi vortici il flusso magnetico è dovuto alla supercorrente che circola nella zona periferica; esso è quantizzato ed ha un valore  $\phi_0 = 2 \cdot 10^{-15}$  Wb e per questo motivo è chiamato *flussone*. Un ulteriore incremento del campo magnetico esterno farà aumentare il numero dei vortici presenti nel materiale e dunque il flusso magnetico attraverso il superconduttore accrescerà in maniera discreta; inoltre, tali vortici si dispongono all'interno del superconduttore in maniera molto regolare, secondo un reticolo triangolare [5]. In Figura 1.2 è mostrato un reticolo triangolare di vortici di Abrikosov. Il superconduttore si trova in uno stato chiamato *stato misto*. Tuttavia, vi è un limite superiore al campo magnetico esterno (*campo critico superiore*,  $H_{c2}$ ), superato il quale si ha la totale distruzione della fase superconduttiva.

Nel caso in cui il superconduttore nello stato misto venga percorso da corrente, si ha un'interazione tra la corrente ed il campo magnetico dei flussoni, conseguentemente si

genera una forza di Lorentz che farà muovere i vortici. Il movimento di tali vortici comporta una variazione del flusso magnetico, che dà luogo ad un campo elettrico responsabile della dissipazione di energia e della comparsa di una resistenza elettrica. Tuttavia, se all'interno del campione vi sono difetti, si ha che quest'ultimi fungono da punti di ancoraggio per i vortici, fintanto che non si raggiunga un valore di corrente critica, tale da "strappare" il vortice dal difetto. Questo fenomeno di ancoraggio è meglio conosciuto come *pinning* dei flussoni.



**Figura 1.2:** Vortici di Abrikosov disposti secondo un reticolo triangolare

# Capitolo 2

## Superconduttori ad alta temperatura critica

### 2.1 Introduzione

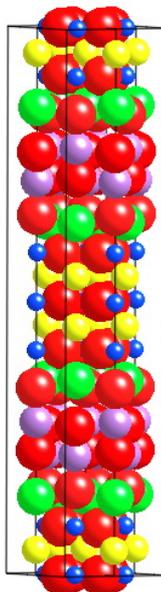
In seguito alle ricerche di de Haas and Voogd nel 1930 e soprattutto di quelle di Shubnikov nel 1936, iniziò lo studio delle proprietà elettriche e magnetiche di composti e leghe. Tuttavia, soltanto nel 1986, in seguito alla pubblicazione dell'articolo di Bednorz e Müller "*Possible High Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*" [6, 7] si aprì la strada verso i superconduttori con temperatura critica dell'ordine della temperatura di ebollizione dell'azoto (77 K).

Nell'anno seguente, il fisico statunitense Paul Chu scoprì un nuovo composto derivato dal La-Ba-Cu-O, nel quale gli atomi di lantanio erano sostituiti da atomi di ittrio. Questo composto ha formula chimica  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) e temperatura critica di circa 93 K. A partire da questa scoperta, si capì che l'ossido di rame ( $\text{CuO}_2$ ) è la base fondamentale per la superconduttività. Da qui ebbe origine una famiglia di superconduttori chiamati *cuprati*, a cui appartengono altri superconduttori ad alta temperatura critica (HTS), oltre il LaBaCuO e l' YBCO. Attualmente, il superconduttore con più alta temperatura critica a pressione ambiente è il  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  con una temperatura critica di circa 135 K.

### 2.2 Pb-BSCCO

In questo lavoro di tesi studieremo un superconduttore della famiglia dei cuprati. Il composto base ha formula chimica  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  e fa parte della più ampia serie di composti con formula chimica  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ , nota con il nome di BSCCO. Scoperto nel 1988, fu uno dei primi composti superconduttivi privi di terre rare. In corri-

spondenza della diversa proporzione tra le specie atomiche si hanno diversi tipi di BSCCO, ci si riferisce a questi diversi tipi usando la sequenza dei loro coefficienti stechiometrici. In Figura 2.1 è riportata la cella unitaria del composto BSCCO-2223.



**Figura 2.1:** Cella unitaria del composto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (BSCCO-2223) (Cu blu, Bi viola, O rosso, Sr verde, Ca giallo.)

A causa della presenza di piani  $\text{CuO}_2$  ed ella struttura a strati degli HTS, essi presentano proprietà anisotrope. In particolare, possiedono un'anisotropia nella resistività elettrica rispetto alle varie direzioni cristallografiche [8]. Dal drogaggio di BSCCO con atomi di piombo, i quali sostituiscono alcuni atomi di bismuto, si ottiene un composto del tipo  $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$  dove  $y$  solitamente non supera il valore di 0,6. La sostituzione del Bi con Pb migliora le proprietà meccaniche del materiale senza influire su quelle superconduttive. La quantità  $x$  di ossigeno indica che il campione non ha una quantità stechiometrica di ossigeno. I campioni vengono solitamente sottoposti a trattamenti di “annealing” in atmosfera di ossigeno: tale metodo consiste nel riscaldamento del campione fino ad una temperatura compresa fra i 500 e 800 °C, in atmosfera di  $\text{O}_2$  e a pressione controllata [9]. L'ossigenazione del campione è fatta per innalzare il valore del campo magnetico critico superiore e della temperatura critica.

Materiali di questo tipo sono sintetizzati di solito come pellet ceramici, che per la loro natura ceramica sono costituiti da grani dell'ordine dei micron e circondati da materiale amorfo. Altre imperfezioni tra cui “twin boundaries”, vacanze di ossigeno e difetti vari possono influenzare le proprietà superconduttive del composto, sebbene non influenzino le proprietà meccaniche.

Il superconduttore studiato in questo elaborato ha composizione chimica  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,26}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (Pb-BSCCO 2223). Il campione ha la forma di una bacchetta di dimensioni  $2 \times 3 \times 20 \text{ mm}^3$  ed è stato acquistato dalla CAN Superconductors [10] e ha una temperatura critica nominale di 110 K.

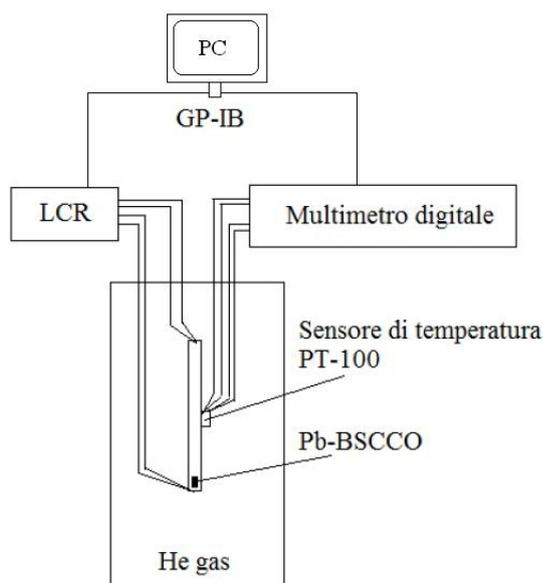
# Capitolo 3

## Misure di resistenza elettrica

Per caratterizzare un superconduttore si possono usare vari metodi. Quello più semplice è di misurare la resistenza elettrica del campione in funzione della temperatura. In questo modo si possono avere informazioni sulla transizione superconduttiva e in particolare si può determinare la temperatura critica e la larghezza della transizione superconduttiva stessa.

### 3.1 Apparato sperimentale

In questo lavoro abbiamo misurato la resistenza elettrica di una barretta di Pb-BSCCO, al fine di caratterizzare il materiale di cui è costituita. A questo scopo, si è utilizzato l'apparato sperimentale rappresentato schematicamente in Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Schema a blocchi dell'apparato sperimentale.

L'apparato sperimentale è costituito da un LCR-meter e un multimetro digitale interfacciato al computer, per il controllo in modalità remota e l'acquisizione automatica dei dati.

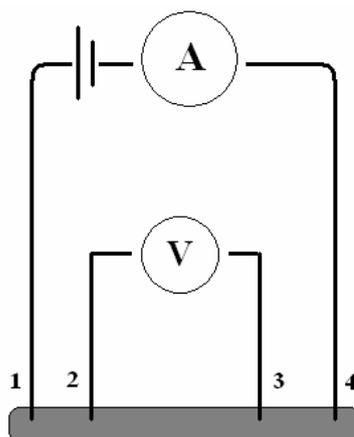
### 3.1.1 Controllo della temperatura

Per raffreddare il campione si è usato un vaso di Dewar riempito di azoto liquido. Il campione di Pb-BSSCO è inserito all'interno di un tubo d'acciaio chiuso ermeticamente il quale è riempito di He gas. Per mezzo di un palloncino di gomma riempito anch'esso di elio viene mantenuta la pressione costante all'interno del tubo. In Figura 3.2 è mostrato il discendente per il raffreddamento del campione.



**Figura 3.2:** Foto dell'tubo di acciaio (discendente) contenente il campione e il termoresistore.

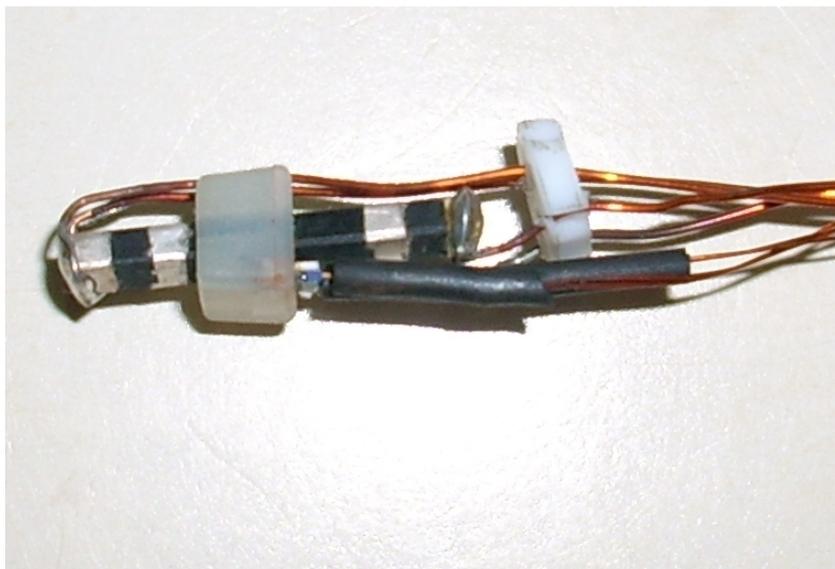
La resistenza elettrica del campione viene misurata dal LCR-meter, che permette di misurare i valori di resistenza con il metodo a quattro terminali. La configurazione utilizzata per questo metodo di misura è mostrata in Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Schema del metodo di misura a quattro terminali.

Come si può vedere, una coppia di fili è adibita alla misura della tensione mentre la seconda coppia alla misura dell'intensità di corrente, ciò permette di ricavare il valore di resistenza tramite la legge di Ohm. Poiché a basse temperatura un flusso di calore può causare un riscaldamento del campione, si utilizzano fili di piccolo spessore e dunque con resistenza non trascurabile. Ciò comporta una caduta di potenziale elevata rispetto a quella misurata dal voltmetro.

Il vantaggio dell'utilizzo del metodo a quattro terminali sta proprio nel fatto che non viene misurata la resistenza dei fili di collegamento. Inoltre, non viene misurata la caduta di potenziale nei fili in cui passa la corrente e, poiché la resistenza interna del voltmetro è molto grande ( $> 10^9$  Ohm), si può trascurare la corrente che circola nei fili per il rilevamento della tensione. In Figura 3.4 è mostrata una foto del campione con i collegamenti realizzati depositando sulle estremità uno strato di argento e sul quale sono state effettuate le saldature a stagno dei fili di rame.



**Figura 3.4:** Foto del campione di Pb-BSCCO e del termoresistore ai quali sono saldati i fili di collegamento. Il campione ha la forma di una bacchetta di dimensioni  $2 \times 3 \times 20 \text{ mm}^3$  e ha una temperatura critica nominale di 110 K.

La temperatura del campione è misurata tramite un termoresistore al platino, PT100, il quale ha una resistenza nominale di 100 Ohm a  $0^\circ\text{C}$ . Esso è fissato al campione e collegato al multimetro, utilizzando nuovamente il metodo a quattro terminali. Per ricavare i valori di temperatura ( $T$ ) corrispondenti alla resistenza ( $R_T$ ) del termoresistore, abbiamo supposto che la legge che lega queste due grandezze fosse lineare e abbiamo effettuato la calibrazione usando i seguenti dati:

$T$ (K)	$R_T$ $\Omega$
297,75	109,27
273,15	100,00
77,40	21,30

**Tabella 3.1:** Valori ottenuti per le grandezze  $T_c^{on}$ ,  $T_{c0}$ ,  $T_{c50\%}$  e  $\Delta T_c$ .

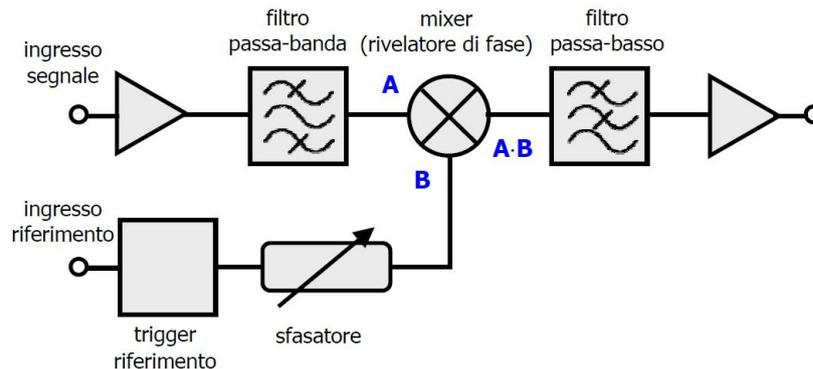
Dai dati in Tabella 3.1 si è ottenuta la seguente curva di calibrazione:

$$T = 2.5R_T + 24, \quad (3.1)$$

dove  $T$  è espresso in Kelvin e  $R_T$  in Ohm.

### 3.1.2 Sistema di misura della resistenza

Per poter misurare piccoli valori di resistenza elettrica abbiamo utilizzato il LCR-meter, il quale consente di risolvere impedenze elettriche estremamente piccole. Ciò è possibile in quanto tale strumento, effettuando misure in AC, riesce a isolare un segnale portante tramite un amplificatore lock-in. In Figura 3.5 è riportato uno schema a blocchi dell'amplificatore lock-in.



**Figura 3.5:** Schema a blocchi di un amplificatore lock-in.

Al fine di separare il segnale portante di un'onda dal rumore modulante, si confronta l'onda modulata con un opportuno riferimento: se il riferimento possiede la stessa frequenza e fase del segnale modulante, usando un filtro passa basso con un'appropriata frequenza di taglio si ottiene il segnale portante con notevole riduzione del rumore.

### 3.1.3 Procedura di misura

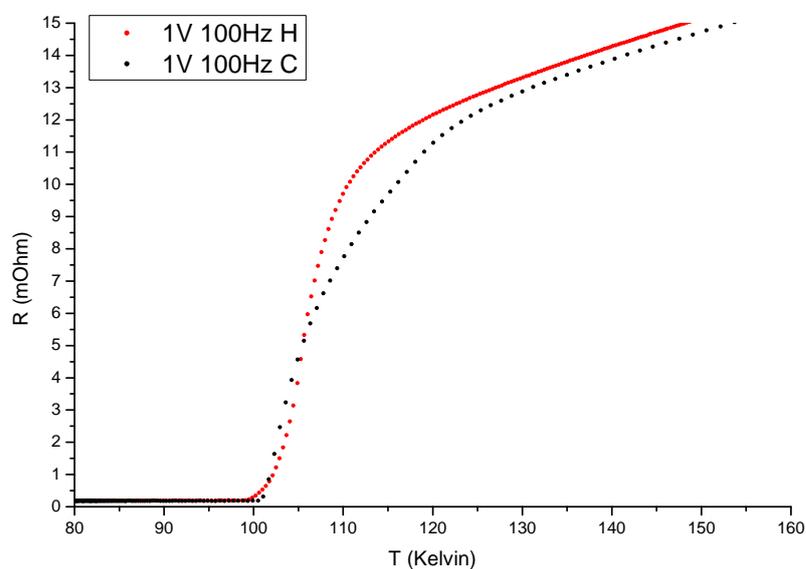
Le misure acquisite automaticamente da un computer al quale sono collegati i due strumenti tramite porta GP-IB (General Purpose Interface Bus). Il controllo degli strumenti in modalità remota è effettuato grazie al software di interfacciamento basato sull'ambiente di sviluppo HP-VEE (Hewlett-Packard - Visual Engineering Environment). Tale software permette inoltre di acquisire misure in tempo reale.

Le misure sono state prese al variare della temperatura, inserendo il discendente contenente il campione nel vaso di Dewar oppure estraendolo dal vaso. In entrambi i casi è stato necessario attendere che il campione termalizzasse con l'ambiente circostante e ciò veniva controllato tramite il software d'interfacciamento in tempo reale. Infine, sono state effettuate misure della resistenza del campione variare della frequenza e dell'intensità della corrente di alimentazione.

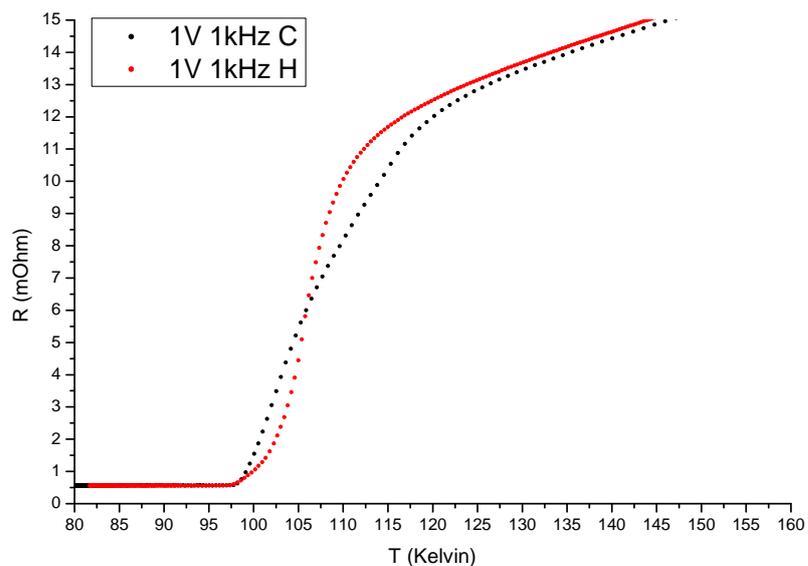
# Capitolo 4

## Risultati sperimentali e discussione

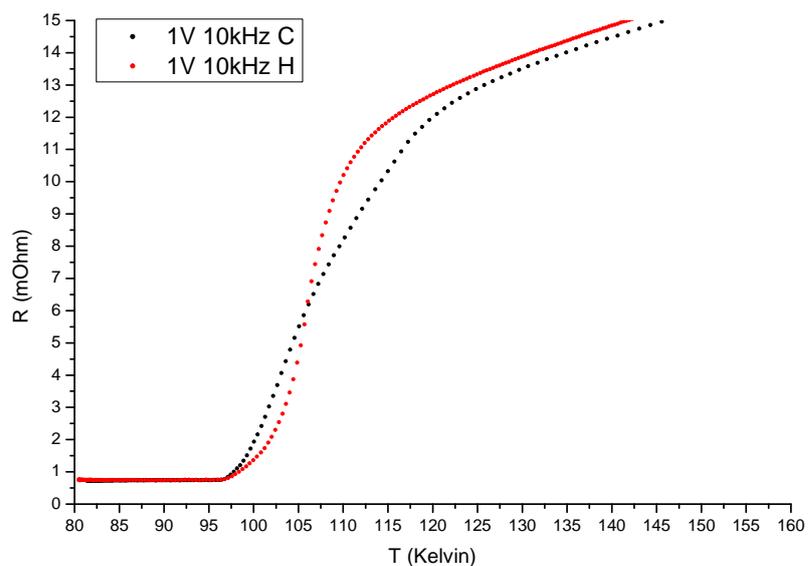
In questo capitolo verranno riportati i principali risultati sperimentali riguardanti l'andamento con la temperatura della resistenza elettrica,  $R$ , di un campione di Pb-BSCCO in funzione della temperatura. Le misure di  $R$  sono state effettuate al variare della temperatura sia riscaldando sia raffreddando il campione, a fissata frequenza e ampiezza della corrente di eccitazione dell'LCR-meter. Nelle Figure 4.1 - 4.6 sono riportate le curve di  $R(T)$  al variare della frequenza (100 Hz, 1 kHz, 10 kHz) e dell'ampiezza (1 V, 0,1 V). Le curve si riferiscono ai dati acquisiti riscaldando (H) il campione e ai dati ottenuti facendo raffreddare (C) il campione, a fissata frequenza e ampiezza della corrente di eccitazione.



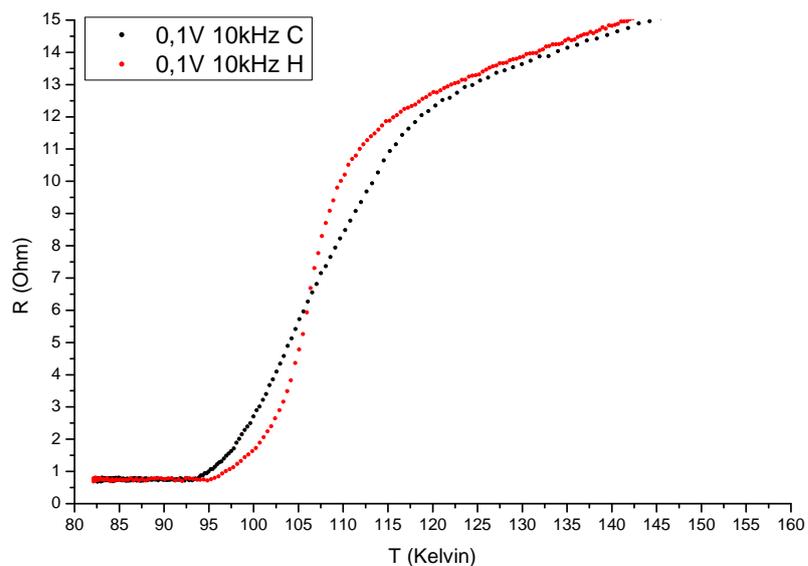
**Figura 4.1:** Resistenza in funzione della temperatura alla frequenza di 100 Hz e ampiezza 1 V, ottenute in fase di riscaldamento (H) e in fase di raffreddamento (C).



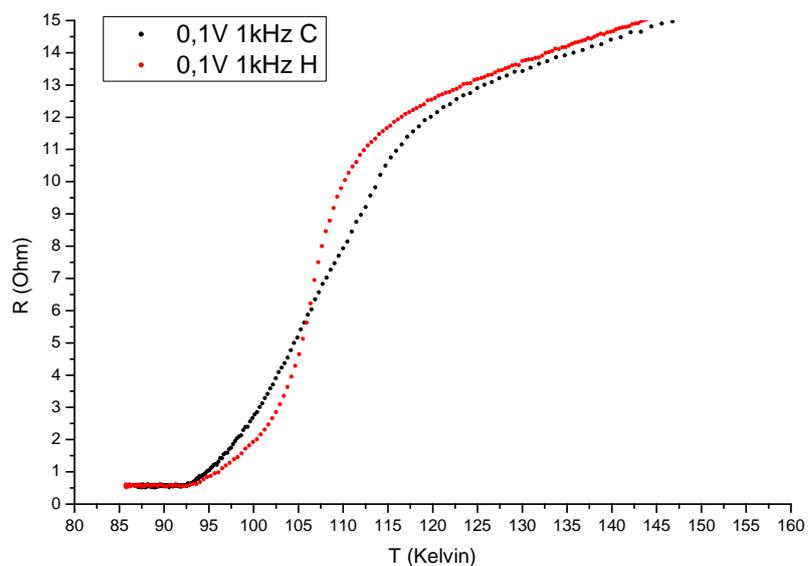
**Figura 4.2:** Resistenza in funzione della temperatura alla frequenza di 1 kHz e ampiezza 1 V, ottenute in fase di riscaldamento (H) e in fase di raffreddamento (C).



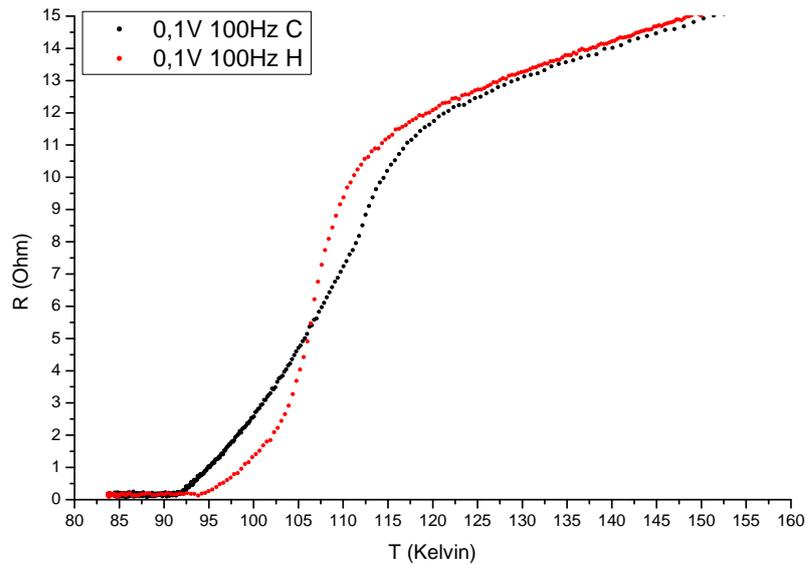
**Figura 4.3:** Resistenza in funzione della temperatura alla frequenza di 10 kHz e ampiezza 1 V, ottenute in fase di riscaldamento (H) e in fase di raffreddamento (C).



**Figura 4.4:** Resistenza in funzione della temperatura alla frequenza di 10 kHz e ampiezza 0,1 V, ottenute in fase di riscaldamento (H) e in fase di raffreddamento (C).

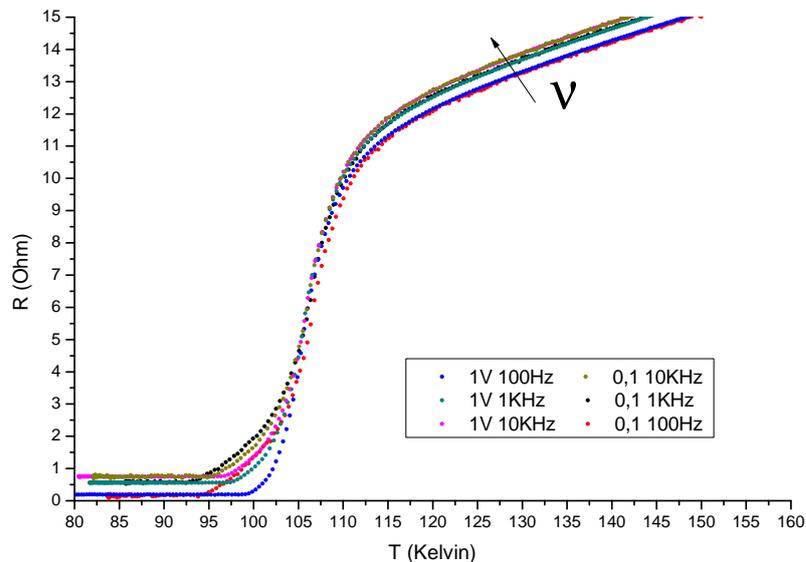


**Figura 4.5:** Resistenza in funzione della temperatura alla frequenza di 1 kHz e ampiezza 0,1 V, ottenute in fase di riscaldamento (H) e in fase di raffreddamento (C).



**Figura 4.6:** Resistenza in funzione della temperatura alla frequenza di 100 Hz e ampiezza 0,1 V, ottenute in fase di riscaldamento (H) e in fase di raffreddamento (C).

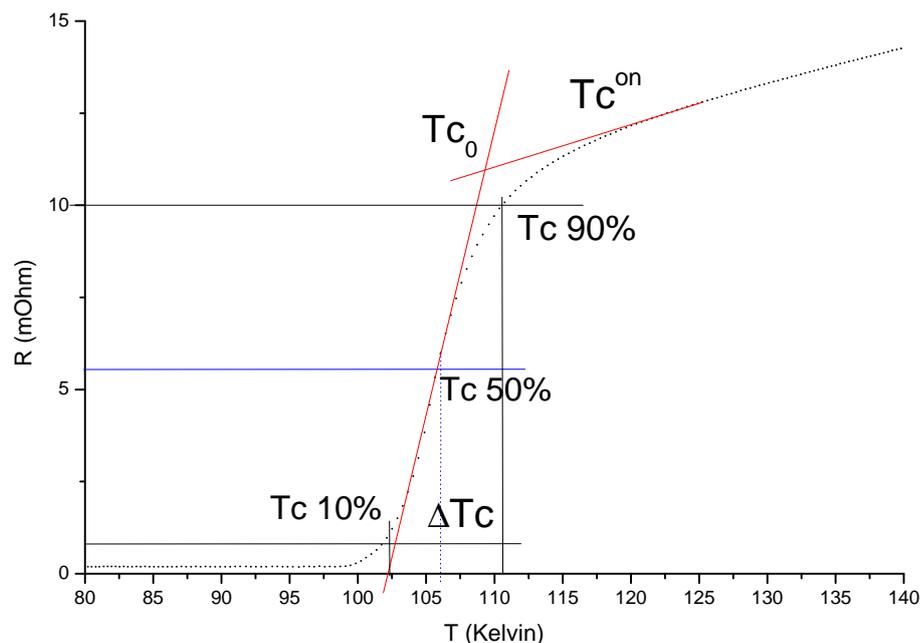
Dal confronto fra le curve riportate, si nota che le curve  $R(T)$  acquisite riscaldando il campione presentano un andamento più regolare, dovuto probabilmente alla migliore termalizzazione del campione stesso. Per questa ragione, analizzeremo soltanto i dati ottenuti durante la fase di riscaldamento, riportati in Figura 4.7 al variare della frequenza e dell'ampiezza della corrente di eccitazione.



**Figura 4.7:** Confronto fra le curve di  $R(t)$  ottenute riscaldando il campione da  $T \approx 77$  K a  $T \approx 200$  K.

Dalle curve di Figura 4.7, si nota che l'andamento con la temperatura della resistenza ottenuto alla stessa frequenza è pressoché simile, indipendentemente dal valore della tensione di eccitazione. Tuttavia, a basse temperature, quando i valori della resistenza del campione sono confrontabili con il limite di sensibilità del LCR-meter, si nota una discrepanza significativa tra i due andamenti.

All'aumentare della frequenza, si ha anche un aumento del valore di soglia del LCR-meter, probabilmente causato da effetti parassiti presenti nel sistema di misura e dipendenti dalla frequenza. A queste frequenze, una eventuale dipendenza della resistenza elettrica del campione dalla frequenza non è rivelabile. Per queste ragioni, al fine di caratterizzare il campione di Pb-BSCCO verrà analizzato soltanto il set di dati ottenuti alla frequenza di 100 Hz e ampiezza 1 V. Dall'analisi di questa curva si possono ricavare i parametri che caratterizzano la transizione superconduttiva. La procedura seguita per determinare i parametri caratteristici della transizione superconduttiva è schematizzata in Figura 4.8.



**Figura 4.8:** Schematizzazione della procedura utilizzata per ricavare  $T_c^{on}$ ,  $T_{c0}$ ,  $T_{c50\%}$  e  $\Delta T_c$ .

I parametri caratteristici della transizione superconduttiva sono:  $T_c^{on}$ ,  $T_{c0}$ ,  $T_{c50\%}$  e  $\Delta T_c$ . Questi parametri forniscono una indicazione delle proprietà del campione, in quanto:  $T_c^{on}$  indica la temperatura alla quale si iniziano a manifestare le proprietà superconduttive;  $T_{c50\%}$  e  $T_{c0}$  danno una stima della temperatura critica;  $T_{c10\%}$  e  $T_{c90\%}$  determinano, invece, la larghezza della transizione  $\Delta T_c$ .

---

In Tabella 4.1 sono riportati i valori dei parametri caratteristici della transizione superconduttiva, ottenuti dall'analisi della curva di  $R(T)$  del campione studiato.

$T_c^{on}$ (K)	$T_{c0}$ (K)	$T_{c50\%}$ (K)	$\Delta T_c$ (K)
127	110	106	11

**Tabella 4.1:** Valori dei parametri  $T_c^{on}$ ,  $T_{c0}$ ,  $T_{c50\%}$  e  $\Delta T_c$

Analizzando i valori ottenuti, si nota che il campione di Pb-BSCCO studiato mostra una larga transizione superconduttiva che può essere giustificata sulla base delle proprietà del campione. Come abbiamo visto nel Capitolo 2, il campione è costituito da materiale ceramico, caratterizzato da regioni superconduttive (grani cristallini) circondati da regioni amorfe (non superconduttive). Questa particolare struttura microscopica del campione è responsabile principalmente della larga transizione superconduttiva.

Un altro fattore rilevante che causa un allargamento della transizione è dovuto alla termalizzazione del campione, in quanto le relativamente grandi dimensioni del campione (vedi Figura 3.4) rendono difficile il processo di termalizzazione. In questo caso, parti dello stesso campione potrebbero trovarsi a temperature diverse e quindi contribuire in modo differente alla resistenza elettrica misurata, dando luogo a un allargamento della curva di  $R(T)$ .

# Conclusioni

L'obiettivo di questo elaborato è stato lo studio del fenomeno della superconduttività e la caratterizzazione sperimentale della transizione superconduttiva di un tipico superconduttore ad alta temperatura critica.

Dapprima, abbiamo descritto il fenomeno della superconduttività e le principali teorie fenomenologiche e microscopiche proposte per spiegare le proprietà dei superconduttori. Abbiamo descritto, quindi, i superconduttori di I e di II tipo e, in particolare, i superconduttori ad alta temperatura critica a base di ossido di rame, scoperti nel 1986 da Bednorz e Muller.

Successivamente, abbiamo caratterizzato la transizione superconduttiva di un campione ceramico di Pb-BSCCO, misurando la resistenza elettrica del campione in funzione della temperatura. Questo superconduttore appartiene alla famiglia dei superconduttori ad alta  $T_c$  a base di ossido di rame e ha una  $T_c$  nominale di circa 110 K.

Per misurare la resistenza elettrica del campione, abbiamo usato un LCR-meter nella configurazione a quattro terminali. Dopo avere effettuato varie prove sperimentali per determinare le condizioni ottimali, abbiamo acquisito le curve di  $R(T)$ . Dall'analisi delle curve acquisite, abbiamo ricavato i valori dei parametri  $T_c^{on}$ ,  $T_{c0}$ ,  $T_{c50\%}$  e  $\Delta T_c$ . I valori ottenuti sono i seguenti:  $T_c^{on} \approx 127$  K,  $T_{c0} \approx 110$  K,  $T_{c50\%} \approx 106$  K e  $\Delta T_c \approx 11$  K. Questi parametri danno informazioni sulla transizione superconduttiva del campione investigato.

I risultati dell'analisi mostrano che il valore della temperatura critica ottenuto è confrontabile con il valore nominale del materiale. La larghezza della transizione superconduttiva, invece, è indicativa del fatto che il campione investigato è un composto ceramico costituito da regioni cristalline superconduttive circondate da regioni amorfe non superconduttive.

# Bibliografia

- [1] S. Blundell, *Superconductivity: A Very Short Introduction*, Oxford University Press, Oxford 2009.
- [2] A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Pergamon Press, Londra 1969.
- [3] E. A. Lynton, *Superconductivity*, Methuen's, London, 1969.
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics - 7th ed.*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1996.
- [5] A. Rigamonti e A. Varlamov *Magico caleidoscopio della fisica*, Edizioni La Goliarica Pavese, Pavia 2007.
- [6] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Possible High  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*, Z. Phys. B - Condensed Matter **64** (1986) 189.
- [7] K. A. Muller, J. G. Bednorz, *The Discovery of a Class of High-Temperature Superconductors*, Science **237** (1987) 1133.
- [8] M. Cyrot and D. Pavuna *Introduction to Superconductivity and High- $T_c$  Materials*, World Scientific, Singapore 1992.
- [9] A. Otto, G. N. Riley, Jr., W. L. Carter, *Process of Annealing BSCCO-2223 Superconductors*, U.S. Patent n.5, 661, 144, 1997.
- [10] Sito web: [www.can-superconductors.com](http://www.can-superconductors.com).