

Alessia Aprea¹, Angelo Maspero¹, Norberto Masciocchi¹,
Alessandro Figini Albisetti², Giovanni Giunchi²

¹Dipartimento di Scienza e Alta Tecnologia
Università dell'Insubria, sede di Como

²Edison SpA, R&D Division
Milano

alessia.aprea@uninsubria.it

MgB₂: SUPERCONDUTTIVITÀ E DROGAGGIO CON ADDITIVI AD ALTO CONTENUTO DI BORO

La possibilità di accrescere le potenzialità dei dispositivi elettrotecnici grazie all'impiego di nuovi materiali funzionali indirizza la ricerca accademica e industriale verso superconduttori ad "alta temperatura", quindi con maggiore applicabilità rispetto ai sistemi attualmente in uso. Il diboruro di magnesio (MgB₂), in forma pura o variamente drogato, si colloca fra questi materiali di alto valore tecnologico.

MgB₂: caratteristiche e proprietà superconduttive

La scoperta della superconduttività del diboruro di magnesio (MgB₂), avvenuta all'inizio del 2001 [1], si colloca nell'ambito della ricerca per lo sviluppo di materiali superconduttori in grado di operare ad *alta temperatura critica* - HTSCs - cioè a temperature che non richiedano l'utilizzo di He liquido come refrigerante. La possibilità di operare con un sistema più semplice e maneggevole (e di gran lunga meno costoso) garantirebbe una maggiore diffusione ed applicabilità dei materiali superconduttori, aumentando considerevolmente le performances dei dispositivi elettrotecnici. Nonostante siano da tempo noti altri HTSCs, MgB₂ dimostra numerosi vantaggi, quali: *i*) l'assenza di barriere al passaggio delle correnti tra i bordi di grano [N.d.R.: non è necessario sintetizzare un cristallo singolo perfetto mediante complessi e costosi metodi preparativi, come avviene per superconduttori come l'YBCO. Si lavora con materiale policristallino]; *ii*) la relativa abbondanza ed economicità delle materie prime; *iii*) la facile manifattura del materiale, accoppiata a densità molto bassa ed eccellenti proprietà meccaniche.

In particolare, MgB₂ è un superconduttore di tipo II: al di sotto della temperatura di transizione tra stato normale e stato superconduttivo ($T_c=39$ K), oltre alla scomparsa di resistenza elettrica, si osserva un particolare comportamento magnetico: applicando un campo magnetico esterno, MgB₂ mostra un diamagnetismo perfetto al di sotto di un

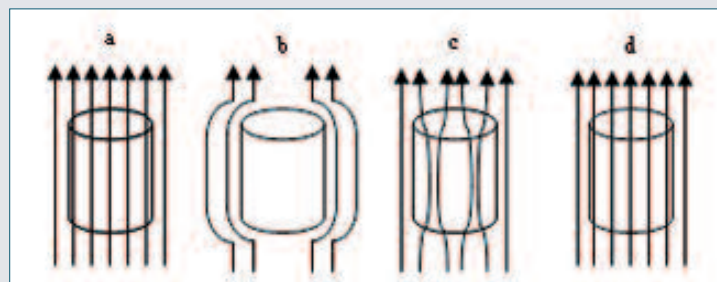


Fig. 1 - Disegno schematico del comportamento di un superconduttore di tipo II immerso in un campo magnetico: a) per $T > T_c$, il campo magnetico penetra nel superconduttore, b) per $T < T_c$ e $H < H_{c1}$, il superconduttore espelle il campo e si comporta come un diamagnete perfetto, c) per $T < T_c$ e $H_{c1} < H < H_{c2}$, il campo penetra secondo linee di flusso quantizzate, d) per $T < T_c$ ed $H > H_{c2}$, si perde il comportamento superconduttivo con completa penetrazione del campo magnetico

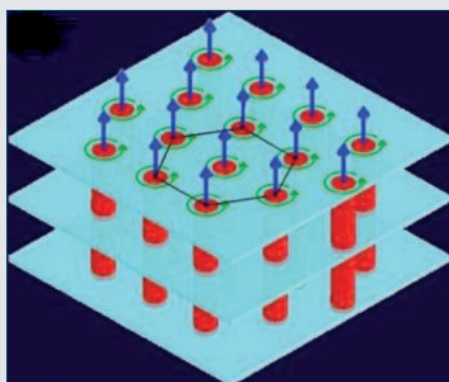


Fig. 2 - Rappresentazione schematica delle linee di flusso in un cristallo a maglia esagonale

linee di flusso, o *flussoni*, sono soggette a forze di Lorentz che ne provocano spostamenti laterali, dissipando energia ed ostacolando la completa realizzazione dello stato superconduttivo. In questo contesto nasce la necessità di un drogaggio dei materiali *HTSCs*, tramite l'inserimento di *centri di pinning* in grado di bloccare spazialmente le linee di flusso, evitando così dissipazione energetica durante il passaggio delle supercorrenti (Fig. 2).

Per meglio comprendere le proprietà di MgB_2 , e ottimizzarne la funzionalità, non si può non partire dall'analisi della sua struttura cristallina. MgB_2 contiene strati di boro e magnesio che, organizzati in un reticolo esagonale, si alternano lungo l'asse *c*. Gli atomi di boro si dispongono a nido d'ape in una struttura simile a quella della grafite: in questa forma allotropica del carbonio, di cui B^- è formalmente isoelettronico, ogni atomo è equidistante da altri tre; gli atomi di magnesio, invece, si collocano in corrispondenza del centro delle cavità definite da esagoni (eclissati) di boro, in un piano intermedio, come si potrebbe allocare un Mg^{2+} in un bis esa-apto $Mg(arene)_2$. La struttura cristallina del MgB_2 è mostrata in Fig. 3 [1, 2].

Si ritiene comunemente che la presenza del boro e, in particolare, la sua struttura a strati costituiscano un fattore decisivo per la presenza di una supercorrente ad "alta temperatura" in un composto binario. La pronunciata anisotropia strutturale di MgB_2 si manifesta anche a temperatura variabile e, mediante studi strutturali, si è misurato un coefficiente di espansione termica lungo *c* (definito da $1/T \partial c / \partial T$) di valore doppio rispetto a quella lungo l'asse *a* [1, 3]. Analogo comportamento si è osservato per misure di compressibilità, a *T* costante [3].

Calcoli teorici dimostrano che, al diminuire della temperatura, i forti legami covalenti B-B vengono mantenuti, mentre gli atomi di magnesio tendono a ionizzarsi e a trasferire gli elettroni di valenza alla banda di conduzione derivante dal reticolo di boro [4], proprio come nella semplificazione strutturale/stoichiometrica sopra evidenziata in analogia con la grafite. Pertanto, la superconduttività di MgB_2 è da attribuirsi essenzialmente alla natura metallica della struttura bidimensionale del sottoreticolo di boro che, con le sue alte frequenze vibrazionali caratterizzate da un'elevata temperatura di Debye di 920 K [5], determina l'alto valore di T_c osservato.

Nella sua forma cristallina ideale, ovvero puro e privo di difetti reticola-

ri diffusi, MgB_2 può essere però utilizzato (tipicamente alla temperatura di 20 K) solo a campi magnetici inferiori a 3 T, mentre il materiale superconduttore attualmente in commercio, il NbTi, sopporta campi fino a 7 T (se mantenuto a 4,2 K!). Si inserisce pertanto in questo contesto la ricerca di Edison SpA, che è orientata verso lo studio e la sperimentazione di diverse e innovative soluzioni che consentano di utilizzare efficacemente MgB_2 e incrementarne la corrente critica in presenza di alti campi magnetici (ovvero in condizioni operative auspicabili per i materiali superconduttori, non essendo praticamente utilizzabili gli elettromagneti classici a campi superiori a 1-2 T).

Nel regime di campi intermedi, $H_{c1} < H < H_{c2}$, le

ri diffusi, MgB_2 può essere però utilizzato (tipicamente alla temperatura di 20 K) solo a campi magnetici inferiori a 3 T, mentre il materiale superconduttore attualmente in commercio, il NbTi, sopporta campi fino a 7 T (se mantenuto a 4,2 K!). Si inserisce pertanto in questo contesto la ricerca di Edison SpA, che è orientata verso lo studio e la sperimentazione di diverse e innovative soluzioni che consentano di utilizzare efficacemente MgB_2 e incrementarne la corrente critica in presenza di alti campi magnetici (ovvero in condizioni operative auspicabili per i materiali superconduttori, non essendo praticamente utilizzabili gli elettromagneti classici a campi superiori a 1-2 T).

Drogaggio di MgB_2

Per cercare di migliorare le prestazioni funzionali di MgB_2 si è quindi tentato di modificare alcune caratteristiche (micro)strutturali, per esempio mediante l'aggiunta di additivi, o droganti, in grado da un lato di incrementare la connettività dei grani all'interno del MgB_2 [6], e dall'altro di generare i cosiddetti *centri di pinning*, che localizzino spazialmente i flussoni, aumentando così le prestazioni superconduttive ad alti campi magnetici.

L'aggiunta di additivi può essere sostanzialmente condotta con due modalità: *i*) tramite l'introduzione di sostanze carboniose, inducendo

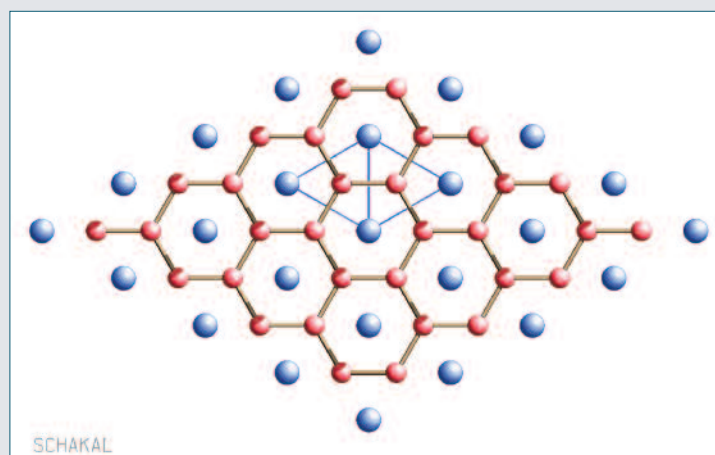


Fig. 3 - Struttura cristallina di MgB_2 con atomi di boro in rosso e atomi di magnesio in azzurro. La cella cristallina, di simmetria esagonale, è mostrata con linee azzurre. Sopra, vista lungo l'asse *c* ([001]), sotto, vista laterale, approssimativamente lungo [110]

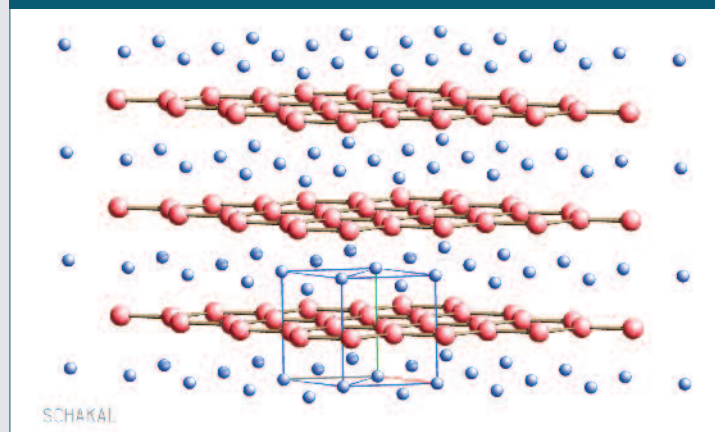




Fig. 4 - Oggetti di MgB_2 di varia forma e taglia ottenuti mediante la tecnica di Mg-RLI

una parziale sostituzione di atomi di boro con atomi di carbonio [7]; *ii*) tramite la dispersione, all'interno della matrice di MgB_2 , di fasi chimicamente e cristallograficamente distinte, a formare un conglomerato che non alteri la natura strutturale di MgB_2 [8] ma ne riduca fortemente le dimensioni dei grani. *Ça va sans dire*, in entrambi i casi è necessario che la distribuzione degli additivi sia chimicamente omogenea e spazialmente uniforme.

L'impiego di additivi ricchi in carbonio (carbon black, carburo di silicio, idrocarburi e altri materiali organici), per parziale sostituzione di B con C, può generare però, contemporaneamente, un accumulo di materiale inerte per la superconduttività sui bordi di grano, riducendo la connettività fra i grani superconduttivi e, di riflesso, anche la densità di corrente. L'effetto finale di tale trattamento è l'aumento delle prestazioni di MgB_2 ad alti campi magnetici, a scapito della corrente critica a bassi campi. Ovviamente tale drogaggio non può superare un valore limite di concentrazione, altrimenti si produrrebbe un forte abbattimento della superconduttività.

Alternativamente, in linea con la seconda tipologia di drogaggio, si possono aggiungere specie chimiche di composizione e struttura ben definite, sotto forma di particelle solide di dimensioni nanometriche, che non modifichino direttamente il reticolo di MgB_2 , ma che si possano disperdere omogeneamente nella matrice generando un'estesa e controllata difettualità su scala nanometrica. Per questo tipo di drogaggio sono stati scelti composti contenenti ioni dotati di un (forte) momento magnetico, in modo che tali *impurezze magnetiche* siano in grado di dare una maggiore interazione con le linee di flusso del campo magnetico. In letteratura si trovano già alcuni esempi di impiego di questo sistema di drogaggio con composti inorganici di metalli di transizione (TiB_2 [9], $Mg_2Ni_5B_4$ [10]); l'utilizzo di composti binari delle terre rare ad alto contenuto di boro, quali EuB_6 , GdB_6 , SmB_6 , già noti per le loro notevoli proprietà magnetiche, è attualmente oggetto di studio e, da risultati preliminari, sembra portare all'auspicato miglioramento nelle prestazioni di MgB_2 .

Preparazione di oggetti di MgB_2

Per un uso pratico e massivo di MgB_2 è importante, sia da un punto di vista meccanico che per il mantenimento delle proprietà superconduttive, che il manufatto possieda una densità pari almeno al 90% del suo valore teorico ($2,63 \text{ g cm}^{-3}$). Tale valore viene normalmente raggiunto per compattazione indotta termicamente in processi convenzionali di sinterizzazione del MgB_2 (*hot pressing*), sottoponendo cioè i precursori (Mg e B elementari) contemporaneamente ad alte pressioni e alte temperature, condizioni tali da indurre però la decomposizione parziale di MgB_2 a formare magnesio metallico e MgB_4 [11, 12].

Edison SpA ha recentemente messo a punto una tecnica alternativa per ottenere manufatti di MgB_2 di elevata densità. Questa tecnica, denominata *Reactive Liquid Mg Infiltration* (Mg-RLI), consiste nel far reagire per infiltrazione e a relativamente bassa temperatura il Mg liquido con la polvere di boro in un contenitore metallico sigillato a pressione atmosferica, in modo da evitare la decomposizione del MgB_2 [13]. Tale processo di RLI si può pertanto effettuare in forni convenzionali e, a differenza delle tecniche di *hot pressing* finora utilizzate, consente di ottenere oggetti di varia forma e taglia, in modo semplice ed economico (Fig. 4).

In un tipico procedimento di preparazione di un oggetto di MgB_2 si usa un contenitore di acciaio in cui viene posta la polvere di boro (pressa fino a raggiungere una densità di circa $1,3 \text{ g cm}^{-3}$) a contatto con una riserva di magnesio; il contenitore viene chiuso e sigillato, in modo che non ci sia alcuno spazio vuoto al suo interno. L'intero oggetto è quindi sottoposto ad un trattamento termico, con temperature tipicamente tra 750 e $850 \text{ }^\circ\text{C}$, per una durata che può andare da 30 minuti ad alcune ore. A trattamento ultimato, il contenitore viene raffreddato e quindi rimosso: in questo modo si recupera il manufatto di MgB_2 che occupa circa lo stesso spazio inizialmente occupato dalla polvere di boro.

L'esperienza da noi accumulata negli ultimi anni ci suggerisce che, per ottenere degli oggetti uniformi e senza difetti, sono necessari alcuni delicati accorgimenti, brevemente descritti nella seguente procedura: *i*) impaccare omogeneamente la polvere di boro; *ii*) scegliere opportunamente la forma e le dimensioni del contenitore di acciaio, in modo da bilanciare la crescente pressione interna legata all'espansione volumetrica del diboruro di magnesio in divenire; *iii*) disporre i reagenti in modo da fare avvenire l'infiltrazione con la minima perturbazione possibile; *iv*) controllare lo stress termico dovuto all'espansione/contrazione del contenitore e prodotto MgB_2 , che può provocare cricche o vere e proprie fratture.

La procedura sopra descritta permette un facile ottenimento di manufatti di MgB_2 puro, dalle caratteristiche funzionali proprie di materiale con minima difettività. Facendo proprie le osservazioni sperimentali e i desiderati miglioramenti funzionali sopra descritti (in particolare, la possibilità di operare in campi magnetici superiori ai 5 T), Edison SpA sta ora incentrando la propria ricerca sul drogaggio del MgB_2 mediante esaboruri di elementi delle terre rare. Una volta sintetizzati sotto forma di materiale nanocristallino, che può essere quindi disperso in

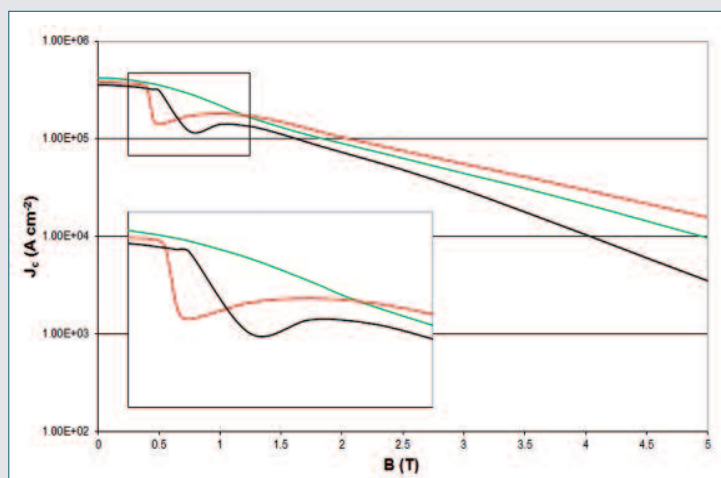


Fig. 5 - Andamento della densità di corrente al variare del campo applicato per tre campioni di MgB_2 ottenuti mediante tecnica RLI. In nero un campione senza alcun drogante; in rosso, un campione drogato con C-Black; in verde, un campione drogato con SmB_6 [14]

maniera omogenea nella polvere di boro nella fase di allestimento della miscela di sintesi, intendiamo inserire tali composti nella matrice di MgB_2 , sfruttando sempre la tecnica Mg-RLI.

Come anticipato, alcune misure preliminari di magnetizzazione su conglomerati costituiti da isole di LnB_6 omogeneamente disperse nel superconduttore MgB_2 , hanno effettivamente dimostrato che l'aggiunta di questi additivi garantisce valori di densità di corrente (J_c) elevati anche ad alti campi magnetici. Questo effetto è visibile anche per dopanti quali il C-Black (Fig. 5), tuttavia è stato riscontrato come gli esaboruri siano capaci anche di stabilizzare le forti correnti a campi bassi. Nel riquadro piccolo di Fig. 5 è stata ingrandita la zona a campi

bassi dove solitamente sono presenti *flux jumps* (instabilità del sistema dovute a correnti troppo elevate). Per il campione senza drogaggio (nero) e per quello contenente il C-Black (rosso) l'instabilità è rilevabile nel minimo; per il campione contenente esaboruro di samario (verde), invece, questa instabilità è stata eliminata completamente.

Conclusioni

Realizzare materiali superconduttori altamente performanti per dispositivi elettrotecnici di elevata potenza è tema di grande rilevanza nell'ambito della ricerca scientifica accademica e industriale. La sintesi e l'ottimizzazione delle proprietà funzionali del boruro di magnesio si collocano perfettamente in tale tematica, dato che MgB_2 garantisce sia elevate proprietà di superconduzione che una (inizialmente inaspettata) facilità di lavorazione, permettendo l'allestimento di oggetti di varie forme e dimensioni, che consentono, di riflesso, una maggiore versatilità da un punto di vista applicativo. Il drogaggio con composti caratterizzati da un forte momento magnetico, quali gli esaboruri degli elementi della transizione f , attivi come centri di pinning, potrebbe garantire un incremento della connettività all'interno del MgB_2 e quindi migliori prestazioni di superconduzione anche ad alti campi magnetici. Infine, l'impegno che il chimico può fornire nell'individuare un'ottimale strategia di sintesi di additivi nanostrutturati, può condurre ad un deciso abbattimento dei costi, con un rilevante *fall-out* tecnologico, economico ed occupazionale.

Ringraziamenti: Si ringrazia la Regione Lombardia, programma BOSS (Borides Overdopants Synthesis for Superconductors), Dote Ricerca Applicata, per il contributo economico a questo progetto.

Bibliografia

- [1] J. Nagamatsu *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, 2001, **14**, R115.
- [2] H.J. Choi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1434.
- [3] J.D. Jorgensen *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 224522.
- [4] J. Kortus *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 4656.
- [5] Y. Wang *et al.*, *Physica C*, 2001, **365**, 179
- [6] a) D.R. Nelson, V.M. Vinokur, *Phys. Rev. B*, 1993, **48**, 13060; b) J.W. Simonson *et al.*, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2010, **23**, 417; c) X. Wan *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2001, **65**, 012502.
- [7] Z.X. Shi *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, 2011, **24**, 065015.
- [8] a) M.A. Susner *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, 2011, **24**, 012001; b) E.W. Collings *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, 2008, **21**, 103001, c) C.H. Cheng *et al.*, *Physica C*, 2010, **470**, 1092.
- [9] Y. Zhao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 1640.
- [10] Q. Zhao *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, 2009, **22**, 0750241, and references therein.
- [11] a) G. Giunchi, *Int. J. Mod. Phys. B*, 2003, **17**, 453; b) G. Giunchi *et al.*, *Cryogenics*, 2006, **46**, 237.
- [12] a) D. Yang *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, 2003, **16**, 576; b) Z.Y. Fan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 87; c) S.C. Yan *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**, 2184.
- [13] Edison SpA, *It. Pat Appl. no.* MI2001A000978, 11/05/2001
- [14] A. Figini Albisetti *et al.*, Synthesis and characterization of transition and rare-earth elements doped MgB_2 bulk samples, Superconductive Centennial Conference, 2011, The Hague.

ABSTRACT

MgB_2 : Superconductivity and Doping with high Boron Content Additives

The possibility of increasing the performances of electrical devices through the use of new functional materials drives the academic and industrial research toward "high temperature" superconductors, with wider applicability than currently available systems. Magnesium diboride (MgB_2), pure or variously doped, represents a valuable example.