

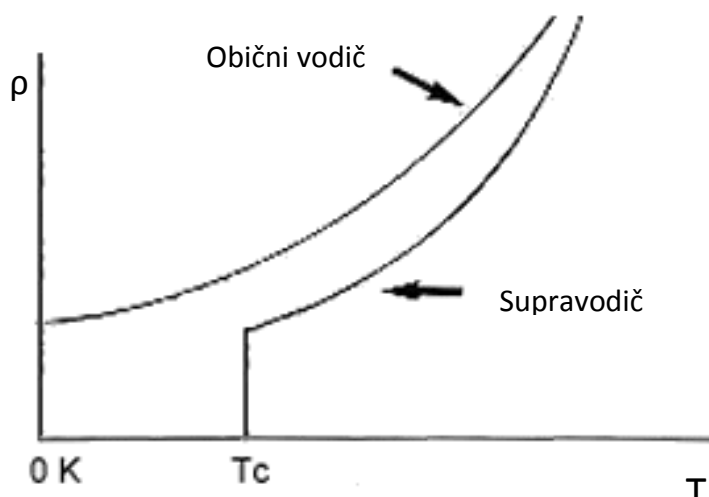
Supravodljivost

Sadržaj

1	Supravodljivost	2
1.1	Podjela supravodljivih materijala	3
1.2	Energijski procijep	3
1.3	Meissnerov efekt.....	3
1.3.1	Izotopni efekt	7
1.4	BCS teorija	8
1.5	Visokotemperaturni supravodiči.....	9
1.5.1	Kuprati.....	10
1.5.2	Supravodiči temeljeni na željezu.....	11
1.5.3	Istraživanja	12

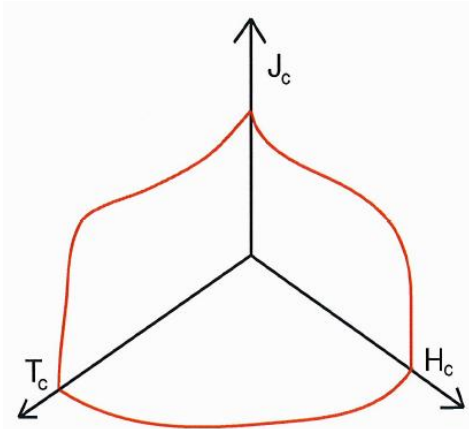
1 Supravodljivost

Supravodljivost je fenomen iščezavanja električnog otpora materijala usljed hlađenja materijala do određene temperature (slika 1.1). Temperaturu pri kojoj materijal postaje supravodljiv nazivamo kritičnom temperaturom i označavamo s T_c . Ovu pojavu prvi je uočio Kamerlingh – Onnes 1911. godine mjereći električni otpor žive za koju je $T_c = 4.2\text{ K}$.



1.1 Ovisnost električnog otpora kod vodiča i supravodiča

Supravodljivost ovisi o tri parametra: kritične temperature (T_c), kritičnog magnetskog polja (H_c) i kritičnoj gustoći struje (J_c) (slika 1.2). Ukoliko su svi parametri ispod kritičnih vrijednosti materijal će biti u supravodljivom stanju u suprotnom dolazi do razaranja supravodljivosti.



1.2 Međuovisnost struje, magnetskog polja i temperature

1.1 Podjela supravodljivih materijala

Postoji više kriterija za klasificiranje supravodiča:

- Prema fizičkim svojstima: tip I i tip II
- Teoriji koja ih objašnjava: konvencionalni (ukoliko za njih vrijedi BCS teorija ili njena preinaka) i nekonvencionalni
- Prema kritičnoj temperaturi: visokotemperaturni ($T_c > 77K$) i niskotemperaturni
- Prema materijalu: kemijski elementi (slika 1.3), slitine, keramike i organski supravodiči

POZNATI SUPRAVODLJIVI ELEMENTI

1	IA	1	H	IIA	2	He	0																														
2		3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																				
3		11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																				
4		19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
5		37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
6		55	Cs	56	Ba	57	*La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
7		87	Fr	88	Ra	89	+Ac	104	Rf	105	Ha	106	106	107	107	108	108	109	109	110	110	111	111	112	112												

SUPERCONDUCTORS.ORG

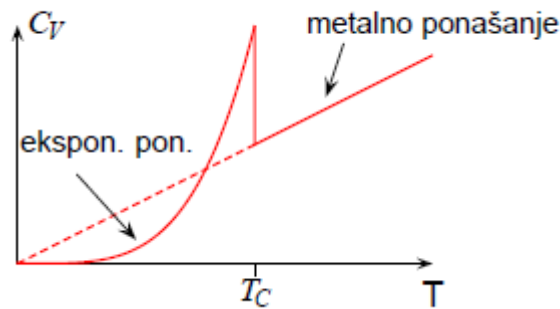
* LANTANIDI	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+ AKTINIDI	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

1.3 Supravodljivi elementi

1.2 Energijski procijep

Kod normalnih materijala elektronski doprinos toplinskom kapacitetu je proporcionalan temperaturi. Temperaturna ovisnost o toplinskom kapacitetu supravodiča pokazuje drugačija svojstva. Na temperaturi supravodljivog prijelaza toplinski kapacitet naglo raste a daljim snižavanjem temperature eksponencijalno pada prema nuli (slika 1.4). Za $T \ll T_c$ približno vrijedi:

$$C_V = Ae^{-\frac{B}{T}} \quad (1.1)$$



1.4 Ovisnost toplinskog kapaciteta o temperaturi u supravodiču

Iz krivulje ovisnosti toplinskog kapaciteta vidimo da se elektroni u supravodiču mogu pobuditi jedino dovođenjem dovoljne energije, odnosno pobuđena stanja supravodiča odvojena su od osnovnog stanja energijskim procijepom. Hipoteza o postojanju energijskog procijepa u supravodičima potvrđena je eksperimentalno mjerenjem apsorpcije u dalekom infracrvenom dijelu spektra. Apsorbiranje upadnog fotona od strane elektrona će se dogoditi tek onda kada elektron s dodatkom njegove energije može prijeći preko energijskog procijepa.

Označavanjem energijskog procijepa u supravodiču sa Δ imamo za uvijet apsorpcije:

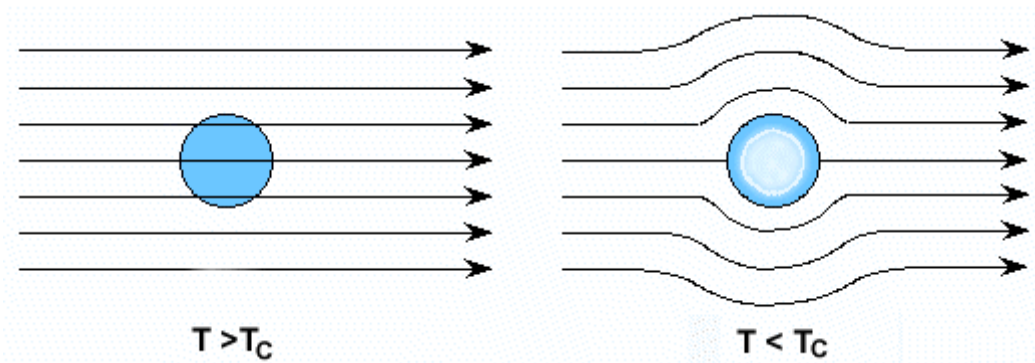
$$\hbar\omega \geq \Delta \quad (1.2)$$

Što za frekvenciju praga apsorpcije od $\omega \approx 10^{12} \text{ Hz}$ daje za širinu energijskog procijepa 10^{-3} eV . Takav uzak procijep elektroni će prelaziti već i pri malim temperaturama.

1.3 Meissnerov efekt

Ponašanje supravodljivog uzorka u vanjskom magnetskom polju su ispitali Meissner i Ochsenfeld 1933. godine. Otkrili su da uzorak u supravodljivom stanju istiskuje magnetske silnice iz unutrašnjosti, dakle magnetska indukcija u uzorku jednaka je nuli.

$$\vec{B} = 0 \quad (1.3)$$



1.5 Magnetske silnice u supravodiču ispod i iznad kritične temperature

Magnetsku indukciju uzorka određuje vanjsko polje i magnetizacija:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.4)$$

Magnetizacija je proporcionalna s vanjskim poljem:

$$\vec{M} = \chi\vec{H} \quad (1.5)$$

Gdje nam χ označava magnetsku susceptibilnost materijala. Kombiniranjem izraza (1.4) i (1.5) imamo:

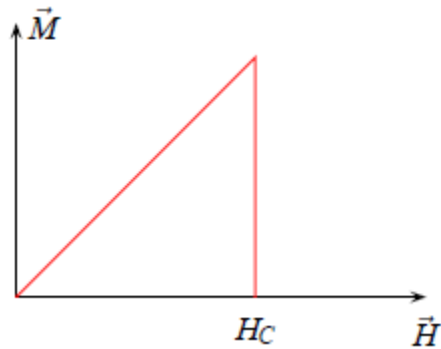
$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} \quad (1.6)$$

Da bi magnetska indukcija bila jednaka nuli, mora biti

$$\vec{M} = -\vec{H} \quad (1.7)$$

Magnetizacija u unutrašnjosti uzorka djeluje suprotno od smjera vanjskog polja što karakterizira dijamagnete. Dijamagnetski efekt je toliko jak u supravodičima da poništava djelovanje vanjskog polja pa supravodiče nazivamo idealnim dijamagnetima.

Proporcionalnost između vanjskog polja i magnetizacije u supravodiču postoji do kritičnog magnetskog polja H_c jer tada supravodič prelazi u normalno stanje (slika 1.6)



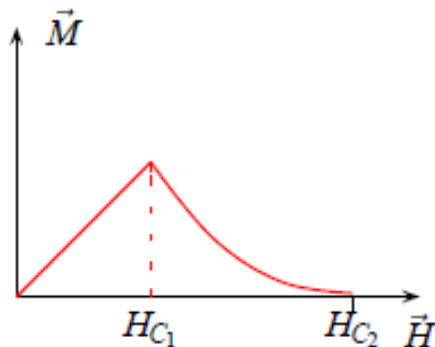
1.6 Supravodiči prve vrste

Temperaturnu ovisnost kritičnog polja možemo izraziti sa:

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1.8)$$

Supravodiče sa ovakvom ovisnošću o vanjskom polju nazivamo supravodičima prvog tipa (slika 1.6).

Supravodiče drugog tipa karakteriziraju dva kritična polja: donje kritično polje H_{c1} i gornje kritično polje H_{c2} . Ispod donjeg kritičnog polja uzorak se nalazi u supravodljivom stanju, između donjeg i gornjeg u mješanom, a iznad gornjeg kritičnog polja u normalnom stanju (slika 1.7).



1.7 Supravodiči druge vrste

1.3.1 Izotopni efekt

Prijelaz u supravodljivo stanje na različitim temperaturama različitih izotopa elemenata otkriveno je 1950. godine. Kritična temperatura opada s masom izotopa

$$T_c \approx \frac{1}{M^\alpha} \quad (1.9)$$

1.4 BCS teorija

BCS teorija je dobila naziv prema početnim slovima američkih fizičara koji su je razradili – Bardeen, Cooper i Schrieffer.

Na dinamičku interakciju dvaju elektrona koji se gibaju vodičem utječe kulonsko odbijanje i prisutnost pozitivnih iona. Uzmimo dva elektrona koji se gibaju vodičem. Prvi elektron prema Coulombovu zakonu privlači pozitivne ione koji se zbog svoje mase sporije gibaju u odnosu na elektrone. Na taj način dolazi do povećanja koncentracije pozitivnih naboja duž staze kojom je prošao prvi elektron. Taj poremećaj ostaje još neko vrijeme. Područje povećane ionske koncentracije privlači drugi elektron i on se giba prema trajektoriji prvog elektrona. Na taj način u vodičima se inducira i dodatno elektronsko privlačenje izazvano premještanjem pozitivnih iona.

Duž trajektorije elektrona se mijenja stupanj pobuđenosti kristalne rešetke. Harmonički oscilatori kojima opisujemo titranje prelaze pod utjecajem prolaska elektrona na nova kvantna stanja a svaki takav prijelaz je popraćen promjenom broja fonona. Kako elektroni u vodiču mogu stvarati i apsorbirati fonone, točnijom kvantnomehaničkom analizom se pokazuje da privlačenje elektrona je uzrokovano izmjenom fonona. Efektivno privlačenje elektrona postoji kada fononski inducirano privlačenje prevlada kulonsko odbijanje.

Promjena energije elektrona zbog interakcije s fononom je mala jer su tipične energije elektrona puno veće od energije fonona. Iz Paulijeva principa slijedi da će međudjelovati samo elektroni čije su energije približno jednake Fermijevoj energiji E_F . Najveća vjerojatnost sparivanja elektrona je kada su im valni vektori i spinovi suprotni. Takva dva elektrona nazivamo Cooperovim parom. Cooperove parove karakteriziraju kvantna stanja $\vec{k} \uparrow$ i $-\vec{k} \downarrow$, rezultatni valni vektor je nula kao i rezultatni spin. Posljedica toga je da za njih vrijedi Bose – Einsteinova raspodjela, odnosno, za takve čestice ne vrijedi Paulijev princip pa se svi mogu nalaziti u istom kvantnom stanju.

Povišivanjem energije za iznos koji je jednak energiji energijskog procijepa dolazi do cjepanja Cooperovog para na dva individualna elektrona.

Jakost veze u Cooperovom paru određuje omjer T/T_c . Što je manji taj omjer, širi je energijski procijep te su elektroni jače vezani u Cooperovom paru.

Energijski procijep se sužava kako se T približava T_c i u limesu kada $T \rightarrow T_c$ ide u nulu.

Za širinu energijskog procjeka pri apsolutnoj nuli korištenjem modela slabe veze imamo:

$$\Delta(0) = 4\hbar\omega e^{-\frac{1}{g}} \quad (1.10)$$

Gdje bezdimenzionalni parametar g označava jačinu efektivnog privlačenja elektrona.

Temperatura prijelaza iz normalnog u supravodljivo stanje je dana s

$$k_B T_c = 1.134\hbar\omega e^{-\frac{1}{g}} \quad (1.11)$$

pri čemu pretpostavljamo da je $k_B T_c \ll \hbar\omega$ što je zadovoljeno u modelu slabe veze jer je tada $e^{-\frac{1}{g}} \ll 1$. Nadalje, to povlači da je T_c mnogo niža od Debeyeove temperature Θ koja je približno jednaka $\hbar\omega$.

Usporedbom relacija (1.10) i (1.11) dobijamo vezu između kritične temperature i energijskog procijepa:

$$\Delta(0) = 3.527 k_B T_c \quad (1.12)$$

Iz čega vidimo da je energijski procjep pri apsolutnoj nuli proporcionalan kritičnoj temperaturi.

1.5 Visokotemperaturni supravodiči

Visokotemperaturnim supravodičima smatramo supravodiče čija je temperatura supravodljivog prijelaza iznad 30 K. Prvi visokotemperaturni supravodič otkrili su Karl Müller i Johannes Bednorz 1986. godine. Izraz visokotemperaturni supravodič dugo se koristio kao sinonim za kuprate sve do otkrića supravodiča sa spojevima željeza (2008. godina). Najistraživaniji visokotemperaturni supravodiči danas su barij bakar oksid (YBCO) i bizmut stroncij bakar oksid (BSCCO).

U kontekstu visokotemperaturne supravodljivosti „visoka temperatura“ zadovoljava sljedeće uvijete:

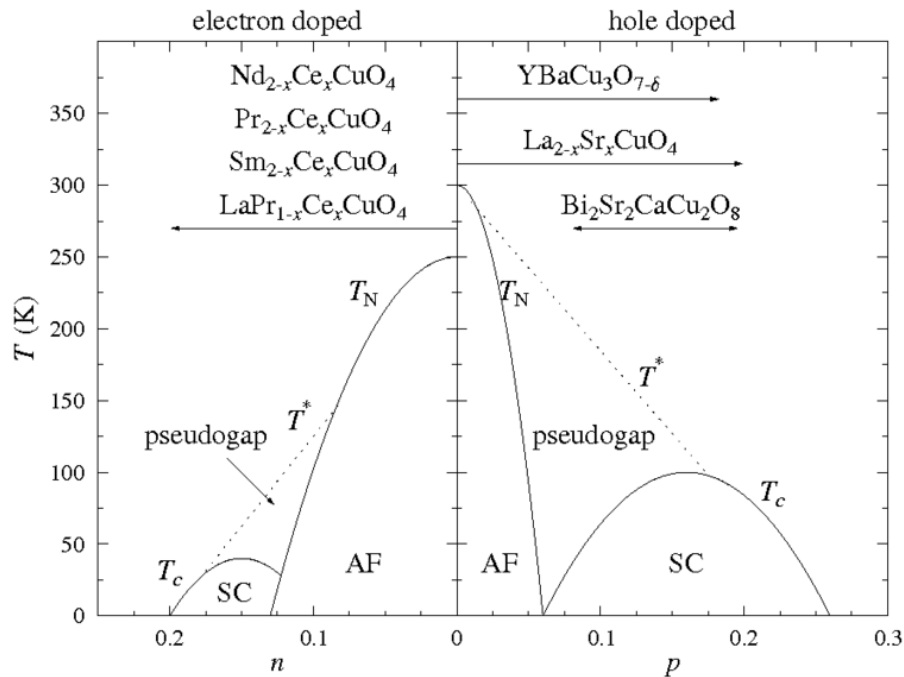
- To je temperatura iznad 30 K koja je povijesno uzeta kao gornja granica koju je teoretski predviđala BCS teorija
- Omjer T_c/T_F je veći nego u konvencionalnim supravodičima
- Temperatura iznad točke ključanja tekućeg dušika (77 K)

Visokotemperaturni materijali imaju veću tehnološku primjenu zbog više temperature prijelaza i veće otpornosti supravodljivosti na magnetska polja. Zbog svoje otpornosti na magnetska polja koriste se u izradi magneta unatoč svojoj krhkoj keramičkoj prirodi.

Ekperimentalna i teoretska istraživanja svojstava ovakvih materijala provode se više od dvadeset godina i unatoč otkrića mnogih svojstava ni danas ne postoji općeprihvaćena teorija koja u potpunosti objašnjava sva popratna svojstva tog fenomena.

1.5.1 Kuprati

Kupratnim supravodičima općenito smatramo kvazi – dvodimenzijalne spojeve čija svojstva određuju elektroni koji se gibaju po slabo vezanim ravninama bakar oksida. Prostor između slojeva bakar oksida najčešće popunjavaju Y, Ba, Sr, Bi, La, Nd ili drugi elementi koji stabiliziraju spoj i imaju ulogu donora. Ravnine ne moraju biti kristalografski ekvivalentne, pa osnovna ćelija može imati jednu, dvije ili više ravnina.



1.8 Fazni dijagram kupratnih supravodiča s elektronskim i šupljinskim dopiranjem

Na slici 1.8 prikazan je fazni dijagram kupratnih supravodiča s elektronskim i šupljinskim dopiranjem. Na dijagramu je vidljiva antiferomagnetska (AF) faza blizu dopiranja $p = 0$, supravodljiva (SC) oko dopiranja $p=0.16$ i faza pseudoprocijepa (područje ispod crtkane linije). Isto tako su prikazani i rasponi dopiranja za pojedine spojeve.

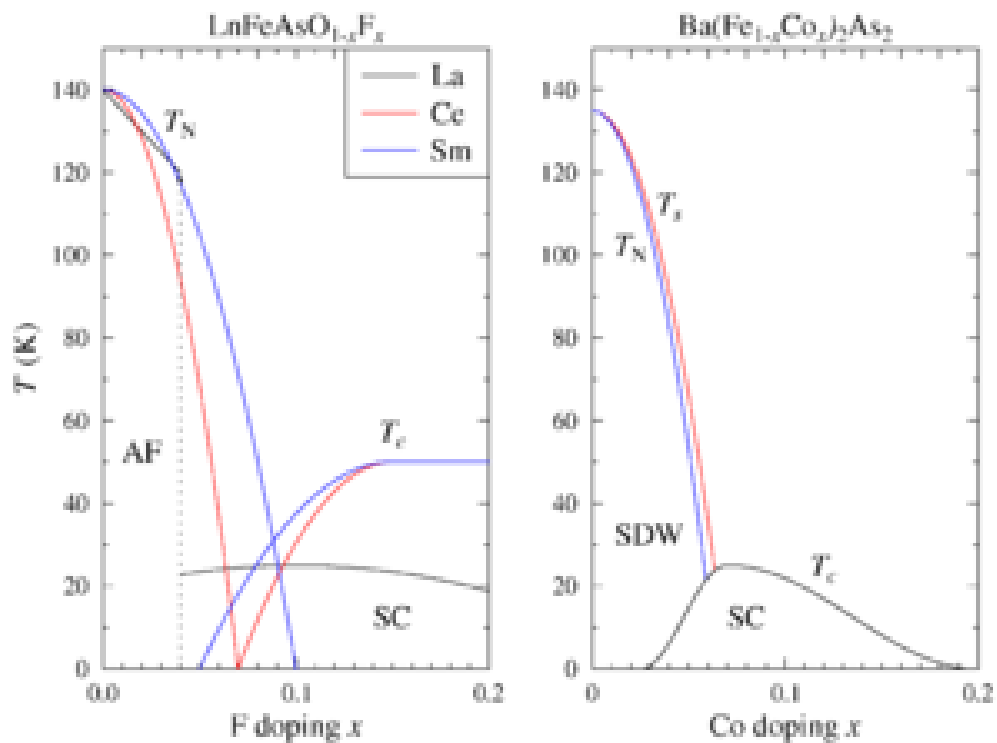
Struktura kuprata je perovskitna. Ravnine bakar oksida tvore pravokutne ćelije s O^{2-} ionima u vrhovima i s Cu^{2+} ionom u središtu. Dopiranje se postiže ubacivanjem pojedinog elementa na novu kristalografsku poziciju ili zamjenom elementa na već postojećoj, koja može biti i unutar i van bakar oksid ravnine.

1.5.2 Supravodiči temeljeni na željezu

Supravodiči koji se temelje na željezu posjeduju slojeve željeza i pnictogena kao što su arsen, fosfor ili nekog halogenog elementa. Prema kritičnoj temperaturi zauzimaju mjesto iza kuprata. Supravodljiva svojstva ovakvih spojeva otkrivena su 2006. godine kod LaFePO ($T_c = 4 \text{ K}$), a 2008. godine otkriven je analogan materijal LaFeAs(O, F) koji postaje supravodljiv pod tlakom pri temperaturi od 43 K. Postoji nekoliko vrsta supravodiča koji se temelje na željezu:

- LnFeAs(O, F) ili LnFeAsO_{1-x} koji se označavaju kao 1111 materijali

- $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ i srodni materijali sa željezo – arsenskim slojevima koje označavamo kao 122 tvarima. Zamjenom željeza sa kobaltom u ovakvim materijalima ne narušava se supravodljivo svojstvo.
- LiFeAs i NaFeAs
- FeSe sa malim van stohastičkim ili telurijским dopiranjem



1.9 Fazni dijagrami dopiranih supravodiča temeljenih na željezu

1.5.3 Istraživanja

Pitanje na koji način se pojavljuje supravodljivost u visokotemperaturnim supravodičima je jedno od većih danas. Unatoč intenzivnim istraživanjima, mehanizam formiranja elektronskih parova u kristalima ostaje nepoznat. Jedan od razloga je sama kompleksnost materijala zbog kojeg je postavljanje adekvatnog teoretskog modela izrazito težak.

Postoje dvije teorije visokotemperaturne supravodljivosti. Prva pretpostavlja da HTS dolazi od antiferomagnetskih fluktuacija u dopiranim sustavima. Prema ovoj teoriji, valna funkcija sparivanja kuprativnih HTS bi trebala imati $d_{x^2-y^2}$ simetriju. Stoga, određivanje da li valna funkcija sparivanja ima d – valnu simetriju je presudno za ispitivanje spinskog fluktuacijskog mehanizma. Odnosno, ako valna funkcija sparivanja nema d – simetriju, mehanizam sparivanja povezan sa spinskim fluktuacijama možemo odbaciti.

Prema drugoj teoriji, slojevita struktura koja se sastoji od BCS tipova (s – valna simetrija) supravodiča može poboljšati supravodljivost samu od sebe. Uvođenjem dodatne interakcije tuneliranja između slojeva ovaj model je uspio uspješno objasniti anizotropnu simetriju.

