

SUPRAVODLJIVOST

Uvod

Supravodljivost je otkrio H. Kamerlingh Onnes 1911.g. (NN 1913.g.) mjereći otpor žive na niskim temperaturama radi potvrde Matthiessenovog pravila.

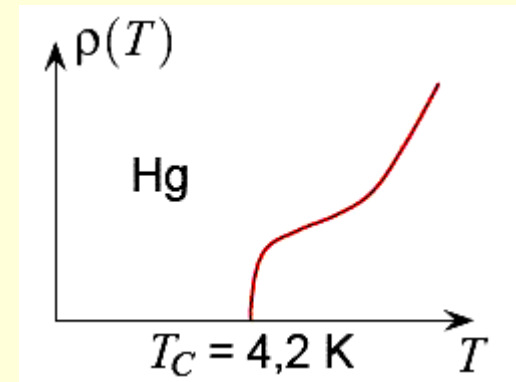
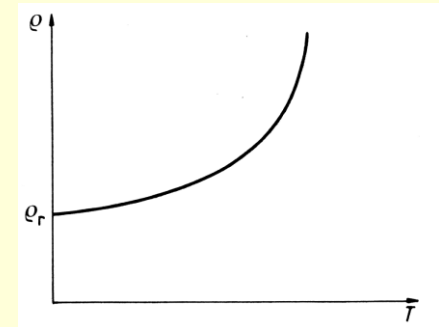
Onnes se ustvari bavio postizavanjem vrlo niskih temperatura i prvi je uspio ukapljiti helij.

Onnes našao da otpor žive pada na naglo na nulu (na nemjerljivo malu vrijednost) kod 4,2 K. Supravodljivo stanje – supravodljivost.

Uskoro je pojava supravodljivosti nađena i u mnogim drugim metalima.

Uočene su tri eksperimentalne činjenice:

1) Jednovalentni metali (dobri vodiči) nisu supravodiči. Metalima Cu, Ag, Au,.. ni danas nije nađena temperatura prijelaza u supravodljivo stanje.



KNOWN SUPERCONDUCTIVE ELEMENTS

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

■ BLUE = AT AMBIENT PRESSURE
■ GREEN = ONLY UNDER HIGH PRESSURE

SUPERCONDUCTORS.ORG

* Lanthanide Series

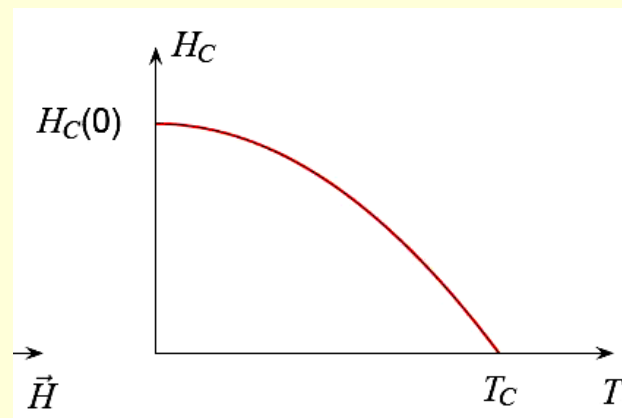
+ Actinide Series

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
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

2) Supravodiči u jakom vanjskom magnetskom polju, kod nekog kritičnog polja H_c gube svojstvo supravodljivosti. Temperaturnu ovisnost kritičnog polja se može prikazati relacijom

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

3) Feromagnetni nisu supravodiči.
(Fe, Ni, Co i slitine)

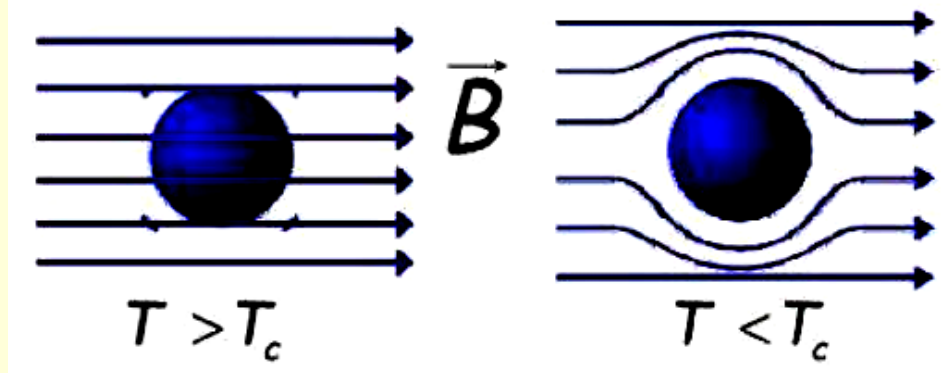


Najviša točka prijelaza je nađena za niobij (9,2 K; 1930. g.), a još više za slitine (Nb_3Ge ; 23,2 K; 1973.g.)

1963. g. su File i Milles mjerenjem pokazali da bi za gušenje struje u supravodljivom prstenu bilo potrebno više nego 10^5 godina. Danas se smatra da su supravodiči stvarno idealni vodiči s otpornošću točno jednakom nuli.

Meissnerov efekt

Ustanovili Meissner i Ochsenfeld 1933.g. Mjereći magnetsku indukciju supravodljivih cilindara u vanjskom magnetskom polju.



Iznad kritične temperature T_c magnetske silnice prolaze kroz supravodljivi uzorak kao kroz normalne metale.

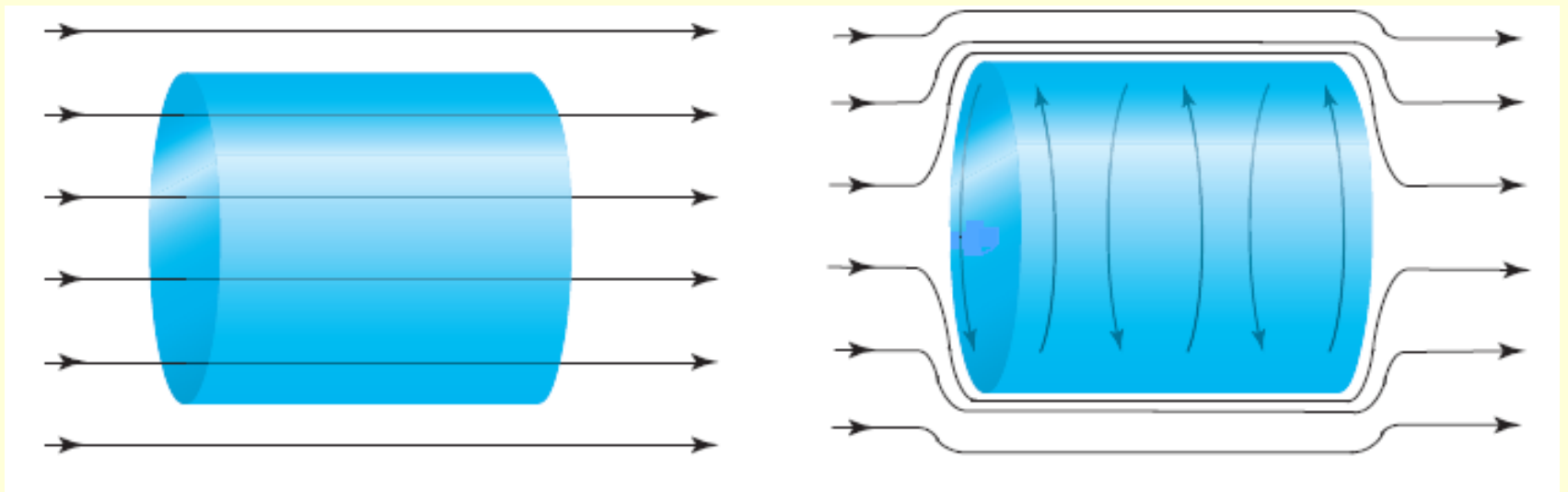
Ispod T_c magnetske silnice bivaju istisnute iz uzorka, znači da je magnetska indukcija u supravodiču jednaka nuli ($\mathbf{B}=0$).

Općenito magnetska indukcija je određena vanjskim poljem \mathbf{H} i magnetizacijom \mathbf{B}

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

Supravodljivost

Meissnerov efekt



$$\vec{B} = 0$$
$$\vec{M} = -\vec{H}$$

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

Magnetizacija je proporcionalna s vanjskim poljem $\vec{M} = \chi\vec{H}$

$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H}$ magnetska indukcija ($\vec{B}=0$), samo ako je $\chi = -1$

$$\vec{M} = -\vec{H}$$

U unutrašnjosti supravodiča inducira se magnetizacija koja djeluje suprotno od vanjskog magnetskog polja-karakteristika dijamagneta. U supravodičima inducirano polje potpuno poništava djelovanje vanjskog polja ($\chi = -1$) \Rightarrow supravodiči su idealni dijamagneti.

1986. dolazi do dramatičnog preokreta; dva Švicarca, J. Georg Bednorz i K. Alex Müller otkrivaju da keramički materijal $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ postaje supravodljiv na oko 35 K (NN 1987)(visokotemperaturni supravodiči)

Sljedeće iznenađenje se pojavljuje 1999.g. (WO_3 ; 91 K), a pogotovo 2003.g. s MgB_2 (39 K) jer je spadao u grupu niskotemperaturnih supravodiča.

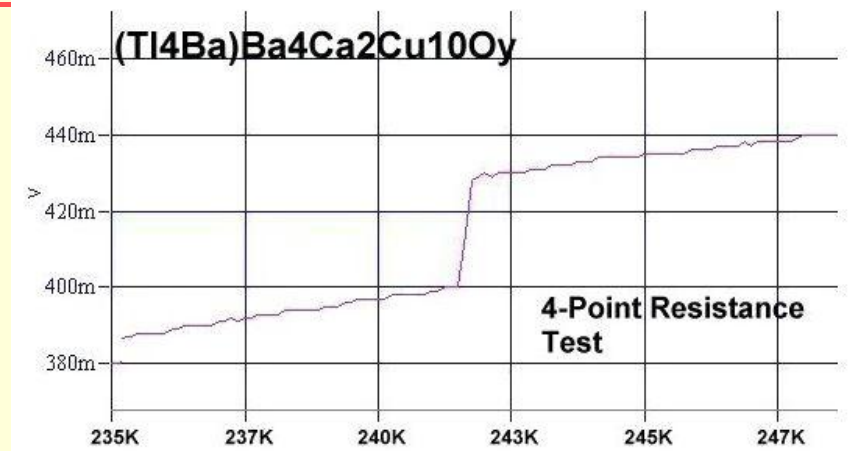
Kao niskotemperaturni supravodiči se u praksi najviše koriste žice NbN (16,6 K) i $\text{Nb}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}$ (9,8 K).

	Materijal	T_C (K)		Materijal	T_C (K)
1911	Hg	4,2	1980	$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$	~ 12
1930	Nb	9,2		$(\text{BEDF-TTF})_2\text{ReO}_4$	
1953	V_3Si	17,5		UGe_2	~ 1
1973	Nb_3Ge	23		URhGe_2	~ 1
	$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3, \dots$)	25-34		$\text{BrCs}_2\text{C}_{60}$	33
1986	$\text{La}_{2-x}\text{BaCuO}_{4+\delta}$	38		Cs_3C_{60}	40
	$\text{La}_{2-x}\text{SrCuO}_{4+\delta}$	40	1999	WO_3	91
1987	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	90	2003	MgB_2	39
1993	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_y$	125			

Puno zanimljivih detalja se može naći na detalja

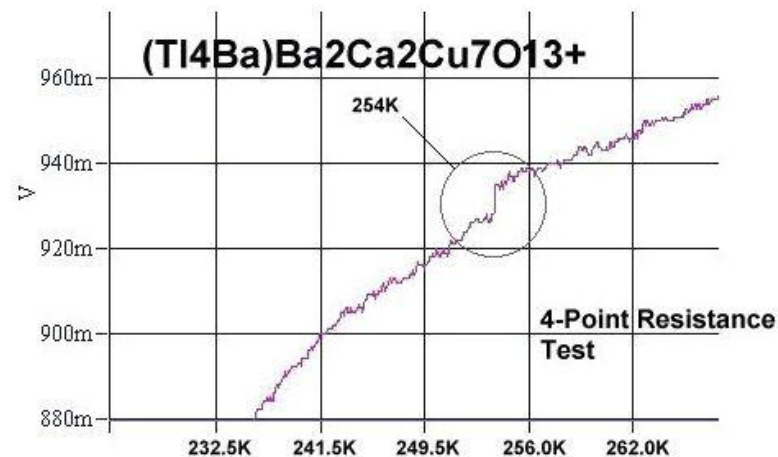
<http://www.superconductors.org>

18. 05. 2009.



Superconductivity Record Tons 240K

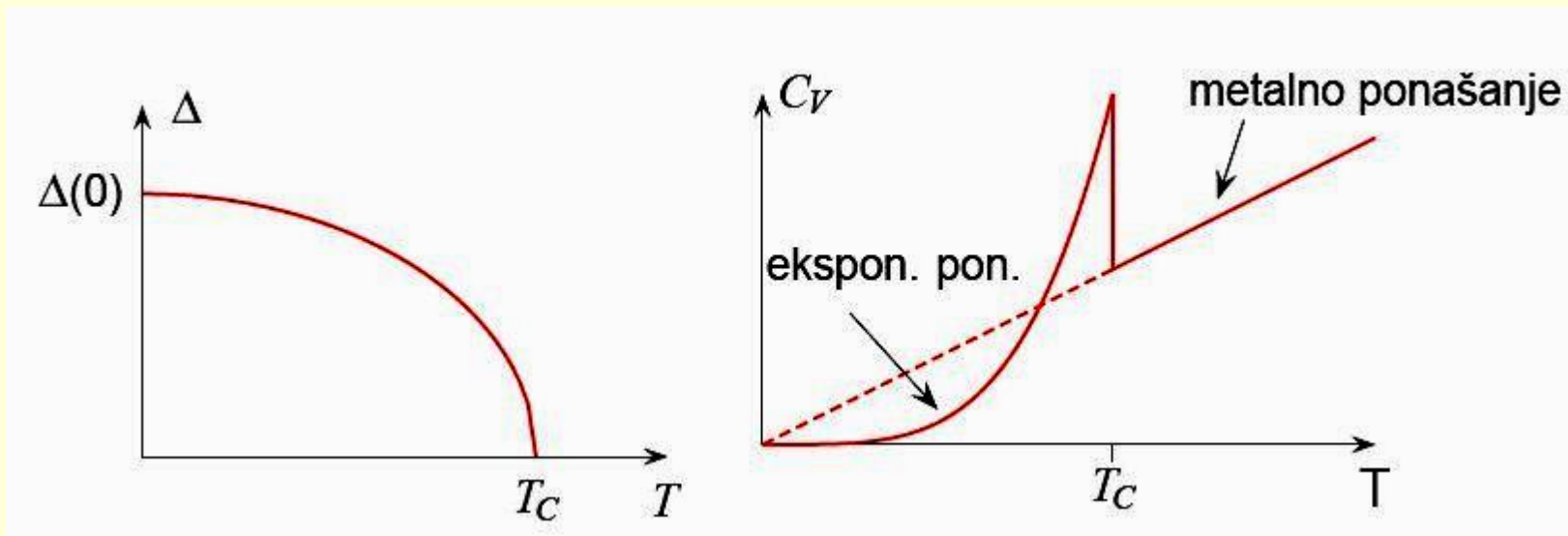
10.10.2009.



Superconductor World Record Surpasses 250K

High-Tc Reaches Household Freezer Temperatures

9.2. Energijski procijep



Kod normalnih metala elektronski doprinos toplinskom kapacitetu proporcionalan je s temperaturom. Kod supravodiča, u točki prijelaza kapacitet naglo poraste i eksponencijalno pada prema nuli prema relaciji

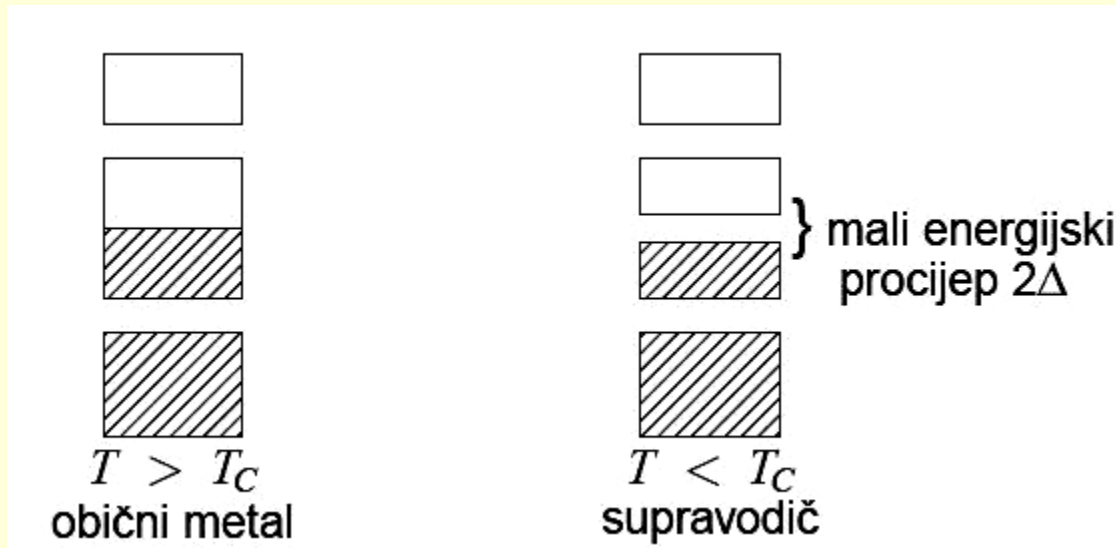
$$C_V \approx A e^{-\frac{2\Delta}{KT}}$$

što ukazuje na postojanje energijskog procijepa

Pokazuje se da između procijepa na nula kelvina $\Delta(0)$ i temperature supravodljivog prijelaza T_c postoji veza

$$\Delta(0) \approx 1,76KT_c \quad (\text{vrijedi samo za niskotemperaturne/klasične})$$

9.2. Energijski procijep



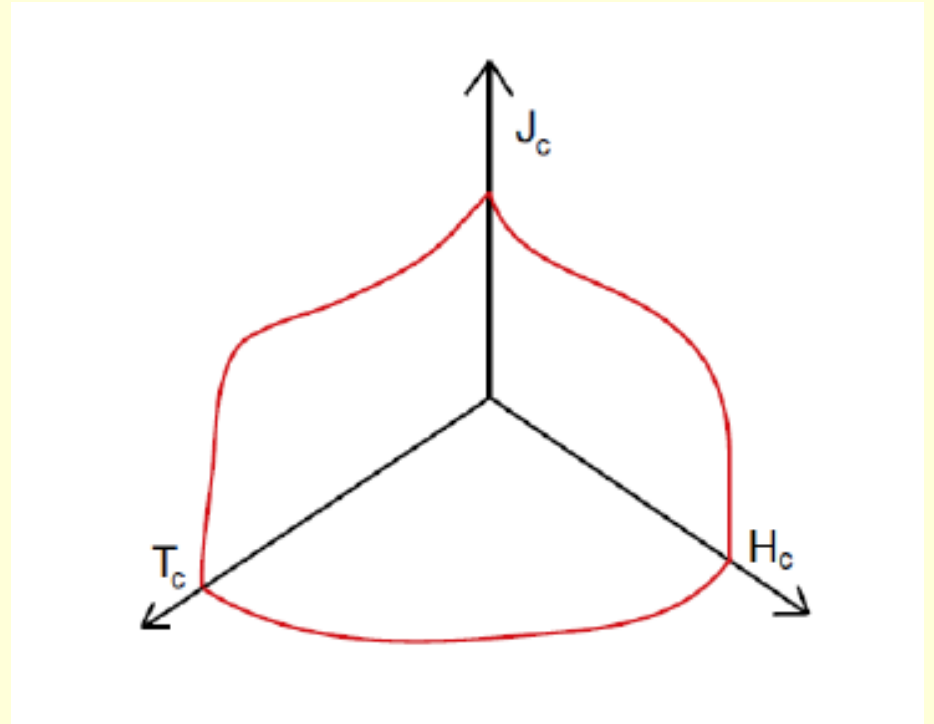
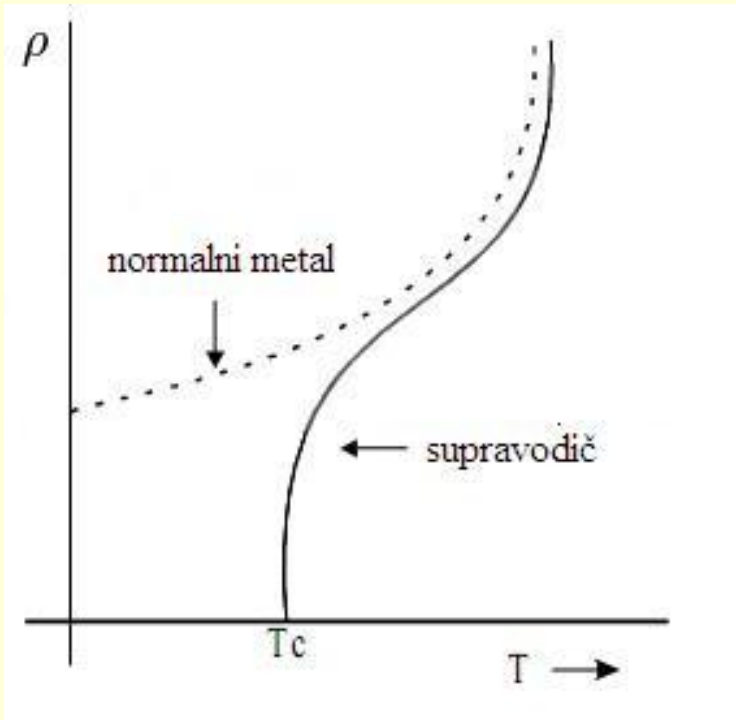
Da je taj procijep mali i da stvarno postoji može se pokazati/izmjeriti pomoću infracrvene apsorpcije.

Zračenjem se utvrđuje frekvencija praga apsorpcije EMV frekvencije $\omega_c \approx 10^{12}$ Hz, što daje za širinu procijepa

$$\Delta \approx \eta\omega \approx 10^{-22} \text{ J} \approx 10^{-3} \text{ eV}$$

Supravodljivost

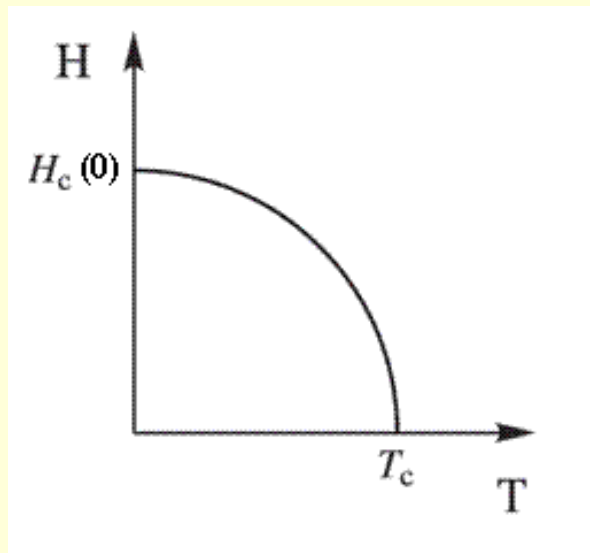
- H.Kamerlingh Onnes (1911.)



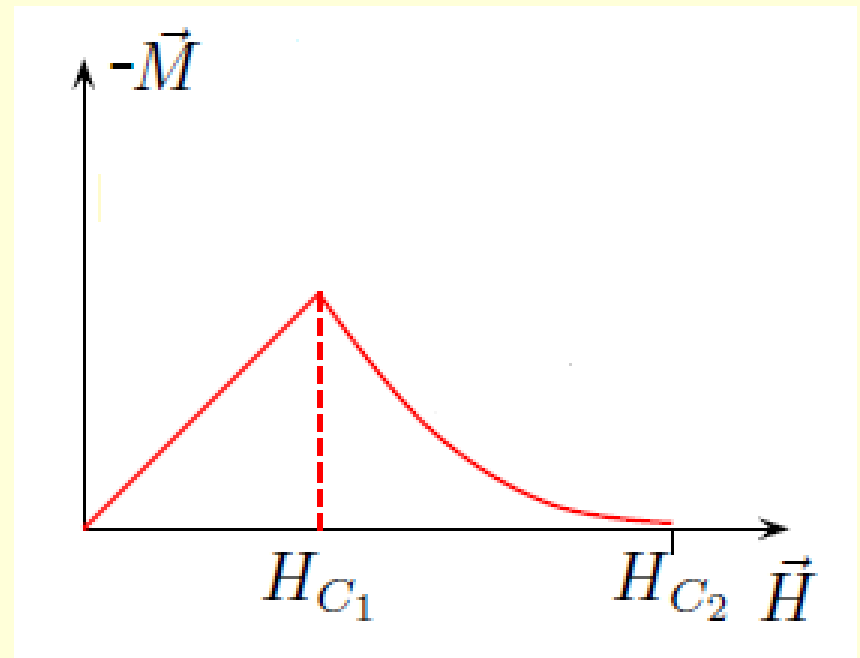
Supravodljivost

- Supravodiči prve vrste (H_C)

$$H_C(T) = H_C(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right]$$



- Supravodiči druge vrste (H_{C1}, H_{C2})



Izotopni efekt

1950. g. je eksperimentalno otkriveno svojstvo da izotopi istog element postaju supravodljivi pri različitim temperaturama-izotopni efekt.

Primjerice za živu:

Atomska težina	199,7	200,7	202,0	203,4
T_c (K)	4,161	4,150	4,143	4,126

Ako s M označimo atomsku masu izotopa, vrijedi približno relacija

$$T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}} = M^{-\alpha} \quad \text{gdje je } \alpha \approx 0.5$$

Element	Cd	Hg	Mo	Pb	Re	Sn	Tl	Zn	Ru	Nb ₃ Sn	Zn
α	0,5	0,5	0,3	0,5	0,4	0,5	0,6	0,44	0,0	0,08	0,0

Otkriće izotopnog efekta dovelo je do konačnog razumijevanja supravodljivosti u t.z. klasičnim ili niskotemperaturnim poluvodičima.

Objašnjenje visokotemperaturne supravodljivosti još nije pronađeno!!

Teorija supravodljivosti

1950. g. su u Fröhlich i Bardeen usvojim teorijskim radovima ukazali na moguće objašnjenje supravodljivosti. Oni se, nezavisno jedan od drugoga, pokazali međudjelovanje elektrona s fononima može inducirati elektron-elektron međudjelovanje uslijed kojeg se elektroni privlače.

Ispravnost njihovog zaključivanja bilo je otkriće izotopnog efekta. Prisjetimo se da je frekvencija titranja kristalne rešetke obrnuto proporcionalna s drugim korijenom iz mase atoma

$$\omega \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad \text{a izotopni efekt pokazuje} \quad T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

Što ukazuje da je kritična temperature supravodljivog prijelaza proporcionalna s frekvencijom titranja.

Na osnovu toga razviju se 1957.g. dvije ekvivalentne teorije objašnjenja
-J. Bardeen, L. Cooper, J. R. Schrieffer – BCS teorija (NN 1972;
Bardeen već 1956.g. za otkriće tranzistora)
- Ruski fizičar Bogoljubov sa suradnicima

Supravodljivost

BCS teorija

- Bardeen, Cooper, Schrieffer (1957.)
- Izotopni efekt

$$T_C \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$$

- Frekvencija titranja kristalne rešetke

$$\omega \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$$

- Elektronsko-fononska interakcija
- Cooperovi parovi ($\vec{s}, \vec{k} = 0$)
- Δ - energija vezanja

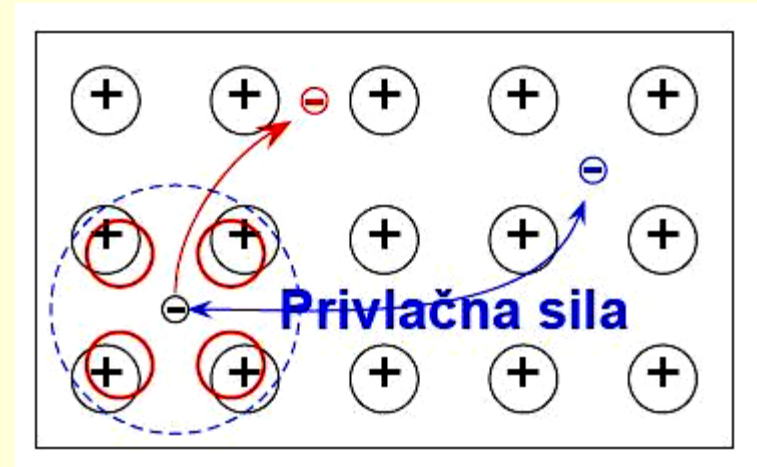
BCC teorija:

U supravodičima dolazi do sparivanja elektrona različitog spina i suprotnih impulsa.

Do sparivanja dolazi uslijed elektron-fononskog međudjelovanja. Elektroni se u principu odbijaju.

Međutim kako je titranje rešetke mnogo sporije od gibanja elektrona, nakon što prvi elektron prođe između iona, oni se počinju micati jedan prema drugome i lokalno stvaraju veću gustoću pozitivnog naboja, što privuče slijedeći elektron tako da se elektroni suprotnih spinova i valnih vektora prividno sparuju u parove $(\mathbf{k}1/2, -\mathbf{k}-1/2)$ - Cooperovi parovi, uslijed čega imaju cijelobrojni spin ("0") te više nisu fermioni, već bozoni i svi mogu biti u istom kvantnom stanju.

Da bi se razbio elektronski par na dva nezavisna elektrona potrebno je uložiti energiju 2Δ .



Na nekoj temperaturi ispod T_c a većoj od 0 K, uvijek je dio parova razbijen na individualne elektrone. Broj se povećava s temperaturom i za $T > T_c$ svi su elektronski parovi razbijeni-supravodič postaje normalni metal.

Povećanjem temperature dolazi do sve jačih sudara parova na preprekama (defekti rešetke: fononi,...) i ako je kinetička energija dovoljno velika (jakost struje) supravodljivost nestaje

$$2 \frac{mv^2}{2} - 2\Delta \geq 0 \cdot \text{ili} \cdot v \geq \sqrt{\frac{2\Delta}{m}}$$

Prema BCS teoriji temperatura prijelaza u supravodljivo stanje:

$$T_c = 1,134 \frac{\eta\omega}{K} e^{-\frac{1}{g}} \quad \text{gdje je } \omega \text{ srednja fononska frekvencija, a}$$

g jačina elektron-fononskog međudjelovanja.

Prosječna udaljenost elektrona u elektronskom paru je (duljina koherencije) $\delta \approx 10^{-6}$ do 10^{-8} m, što je mnogo veće od prosječne udaljenosti susjednih elektrona ($\approx 10^{-10}$ m). Znači unutar volumena radijusa 10^{-6} m, nalazi se ogroman broj parova, tj. parovi se međusobno prekrivaju. Procjena za broj parova N_{par}

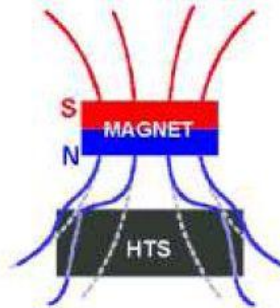
$$N_{par} = \delta^3 ZN = (10^{-6})^3 5 \cdot 10^{28} m^{-3} \approx 5 \cdot 10^{10}$$

Znači da nema smisla govoriti o individualnim parovima, već o kondenzatu elektronskih parova.

9.6. Primjena supravodljivosti

Prijenos električne struje na daljinu bez gubitaka

- Izrada elektromagneta za jako magnetska polja
- Magnetska levitacija kod ultrabrzih vlakova
- Mjerenja jako slabih magnetskih polja
- Električni generatori sa supravodljivim žicama
- Pohranjivanje energije
- Računalni čipovi bazirani na supravodičima
-



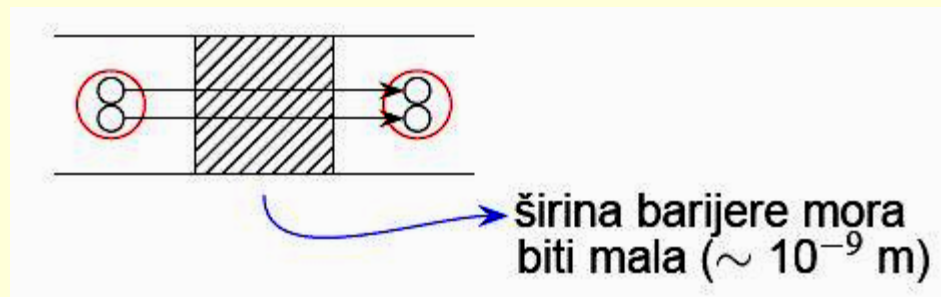
Primjer levitiranja malog magneta iznad suravodiča



Magnetsko levitirajući (MagLev) vlak "Yamanashi MLX01"
(brzina 581 km/h)

Josephsonov efekt

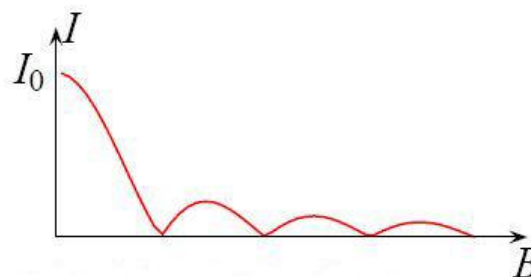
Josephson je 1962.g. izveo rezultat da Cooperovi parovi mogu tunelirati kroz usku barijeru izolatora koji razdvaja dva super vodiča (Josephsonov efekt; NN 1973.g.).



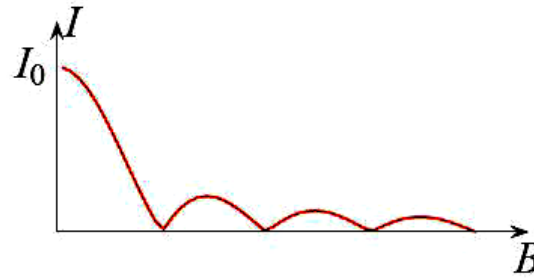
Prolazak parova uzrokuje struju protjecanja Cooperovih parova bez djelovanja vanjskog polja.

Ako kroz kontakt (izolator) uspostavimo magnetsku indukciju \mathbf{B} , tunelirajuća struja će biti određene magnetskim tokom Φ kroz kontakt izrazom

$$I = I_0 \left| \frac{\sin \frac{\pi \Phi}{\Phi_0}}{\frac{\pi \Phi}{\Phi_0}} \right|$$



$$I = I_0 \left| \frac{\sin \frac{\pi\Phi}{\Phi_0}}{\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}} \right|$$



gdje je Φ magnetski tok kroz kontakt, a Φ_0 je kvant magnetskog toka

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,068 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}$$

Josephsonov spoj omogućava precizno mjerenje omjera h/e .

Ima veliku primjenu u mjerenjima malih magnetskih polja (SQUID)

Ako se na Josephsonov spoj nametne napon tada dolazi do zračenja svjetlosti frekvencije

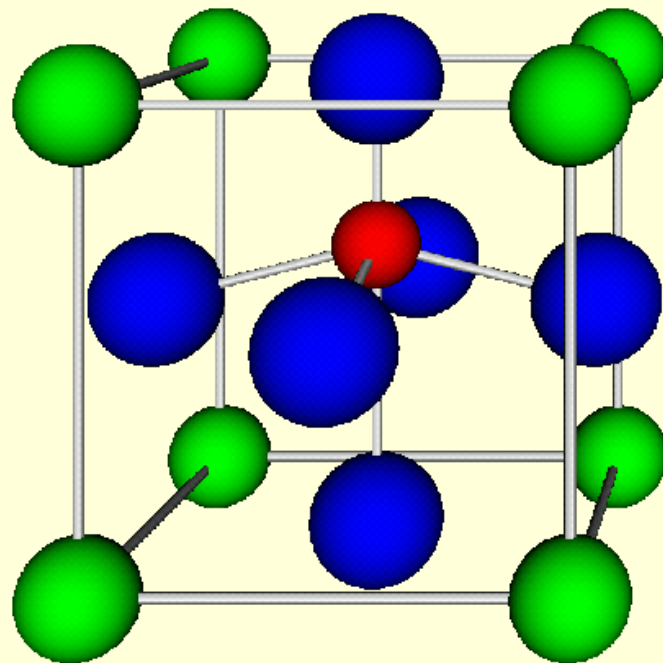
$$\omega = \frac{2eV}{\hbar}$$

Primjerice za $V = 10^{-3} \text{ V}$, $\omega \approx 3 \times 10^{12} \text{ Hz}$

Visokotemperaturni supravodiči

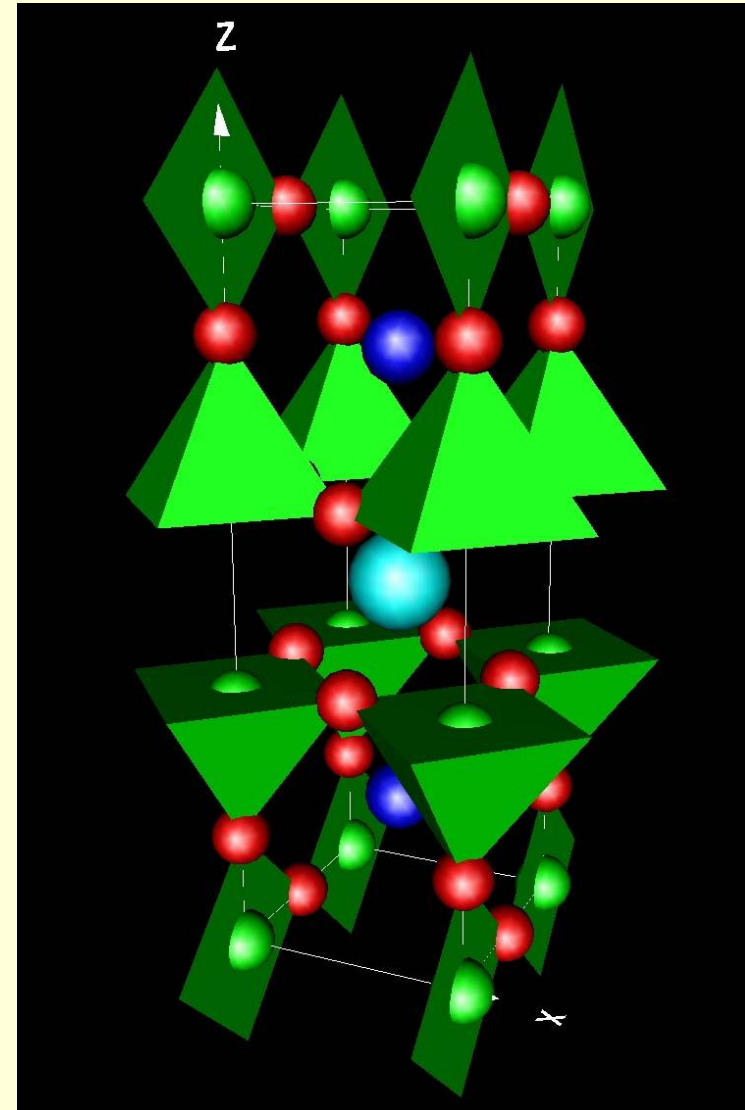
- Bednorz, Müller (1986.) - $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($T_c \approx 30\text{K}$)
- Perovskitna struktura – materijal tipa CaTiO_3
- Općenito ABX_3

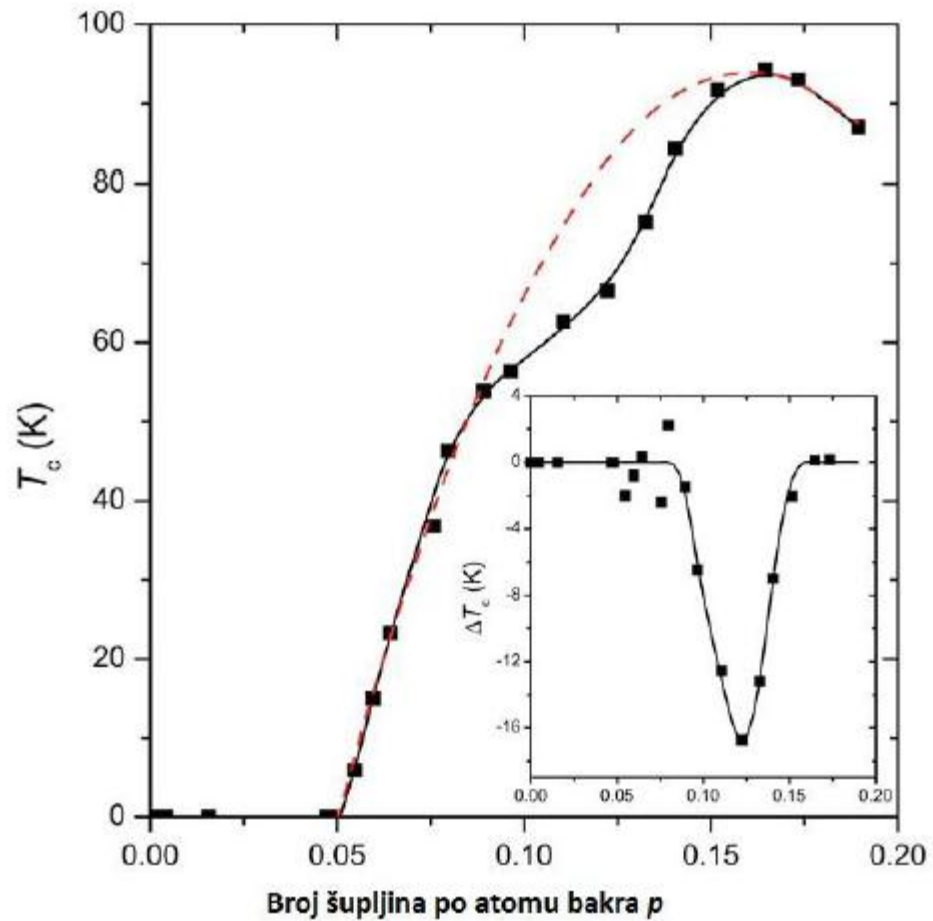
- **Kuprati** – deformirana perovskitna struktura s manjkom kisika
- CuO_2 ravnine
- Pogodniji za tehnološku primjenu (supravodiči 2.vrste)



YBCO

- M.K.Wu i suradnici, P.Chu i suradnici (1987.)
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)
→ YBCO; Y123; 123
- $T_C \cong 92\text{K}$
- Deformirana perovskitna struktura
- Slojevi: $\text{CuO} - \text{BaO} - \text{CuO}_2 - \text{Y} - \text{CuO}_2 - \text{BaO} - \text{CuO}$
- 4 kristalografske pozicije kisika

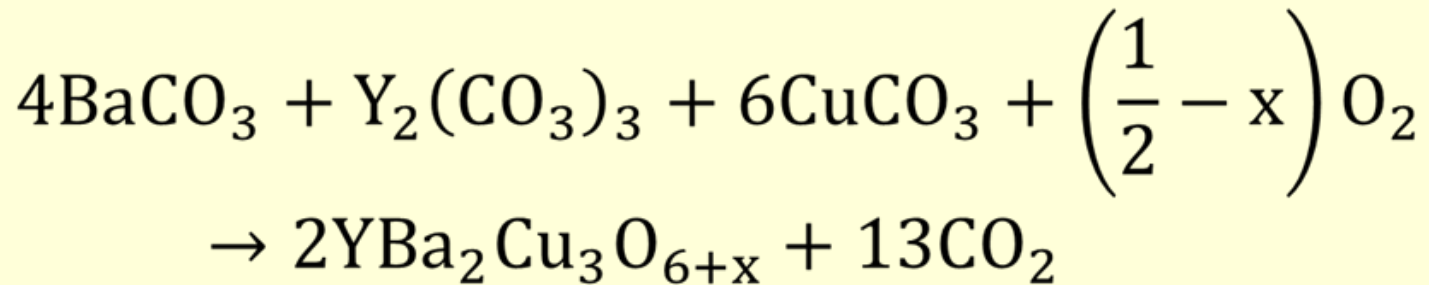




YBCO

Sinteza

- Zagrijavanjem smjese metalnih karbonata



- Moderna sinteza – oksidi i nitrati
- Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO
- Prešanje, dugotrajna termička obrada

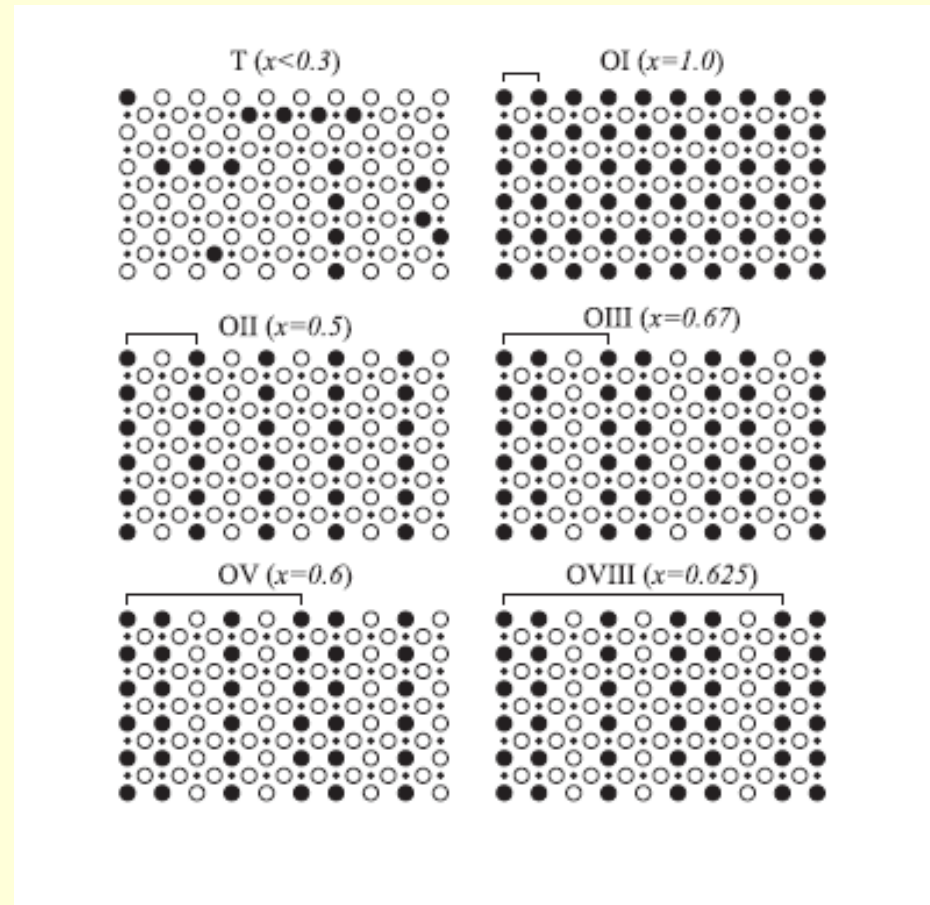
YBCO

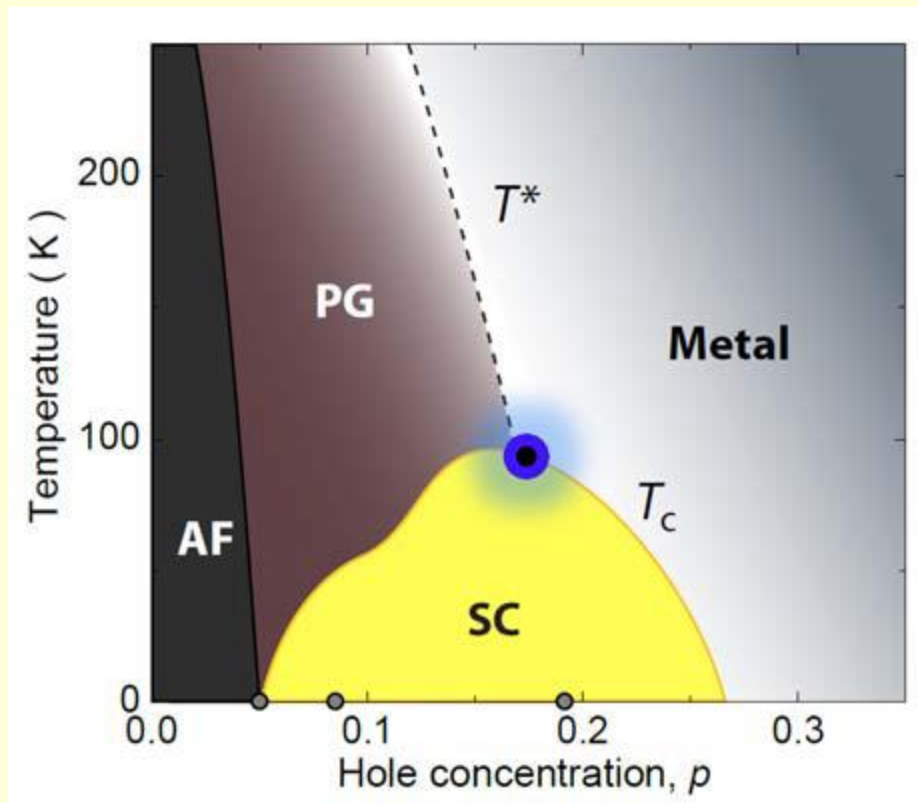
Dopiranje

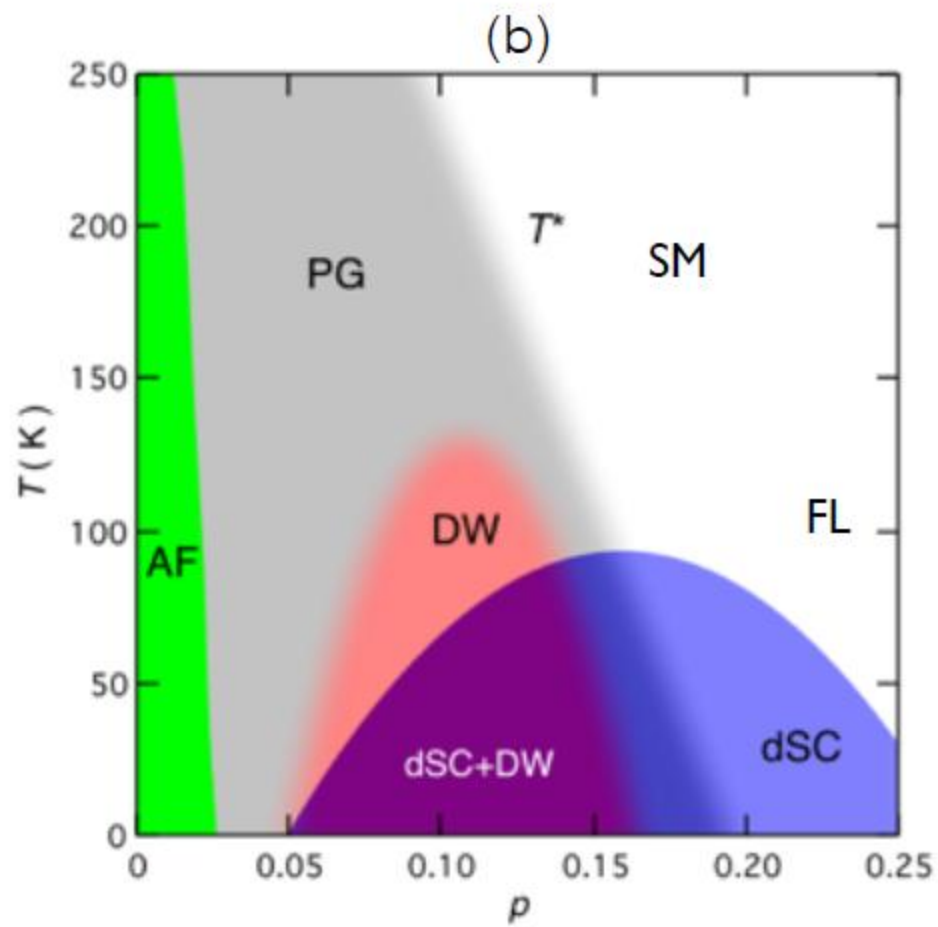
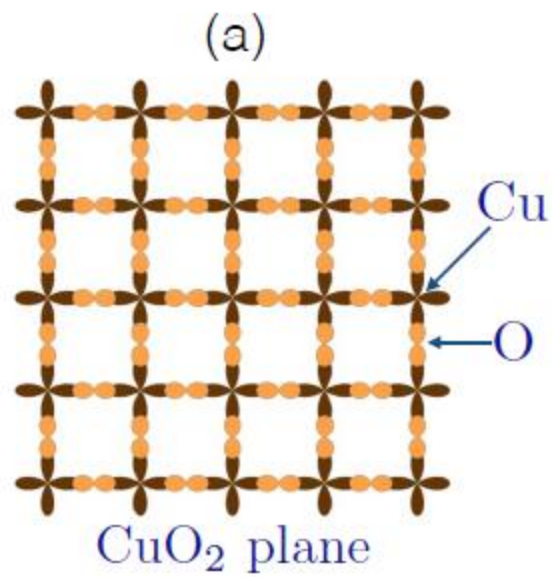
- Promjena koncentracije nosioca naboja
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$
- $x < 0.35$ – izolator
- $x > 0.35$ – SC, promjena kristalne strukture
- $x = 0.93$ optimalno dopiranje
- Kritična temperatura ovisna o koncentraciji kisika (odstupanje pri $p=0.12$)

$$1 - \frac{T}{T_{C,max}} = 82.6(p - 0.16)^2$$

- ○ prazna pozicija kisika
- ● popunjena pozicija kisika







YBCO

Karakteristike

- Kritična temperatura (OD)
 $T_C = 92.6K$

- Duljina koherencije

$$\xi(T) = \frac{\xi_0}{\sqrt{1 - \frac{T}{T_C}}}$$

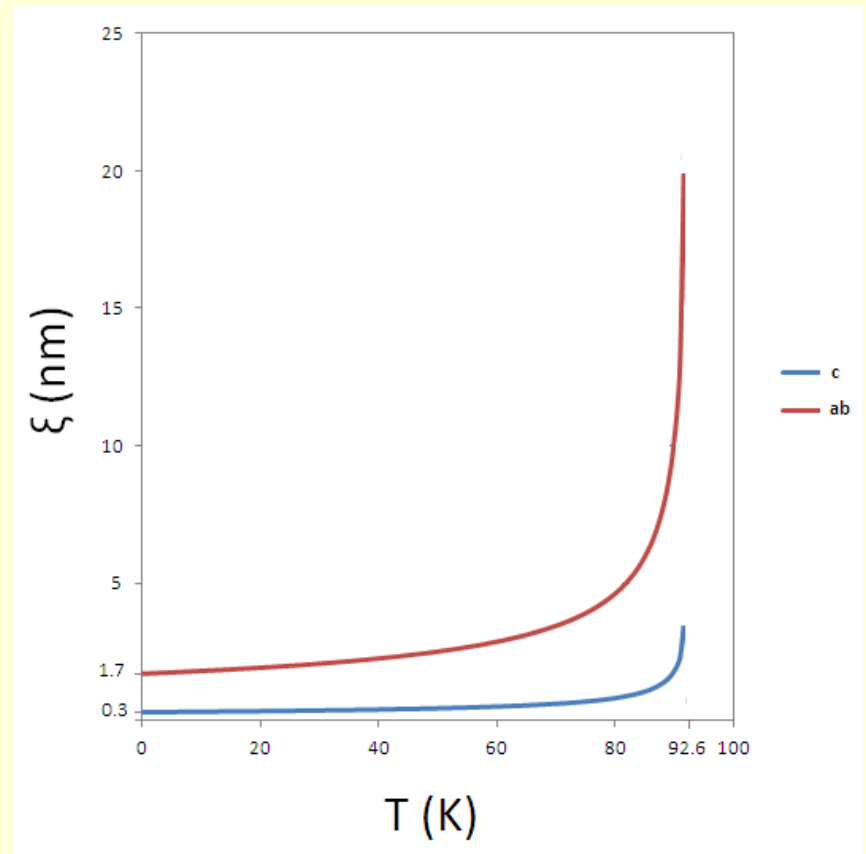
$$\xi(0)_{ab} \cong 1.7nm ; \xi(0)_c \cong 0.3nm$$

- Gornje kritično polje
(magnetska indukcija)

$$B_{C2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)}$$

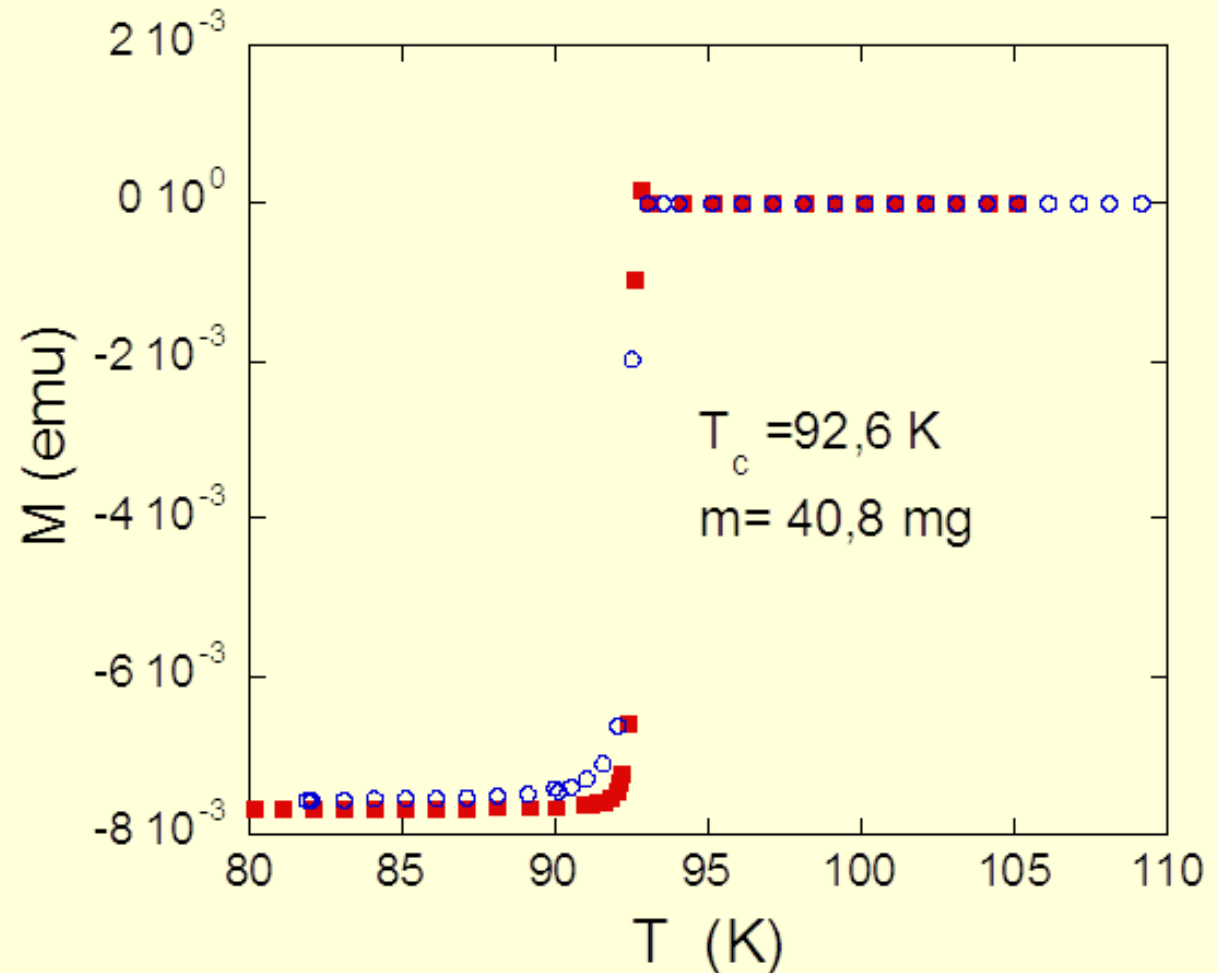
$$B_{C2}(ab) \cong 114T ;$$

$$B_{C2}(c) \cong 3662T$$

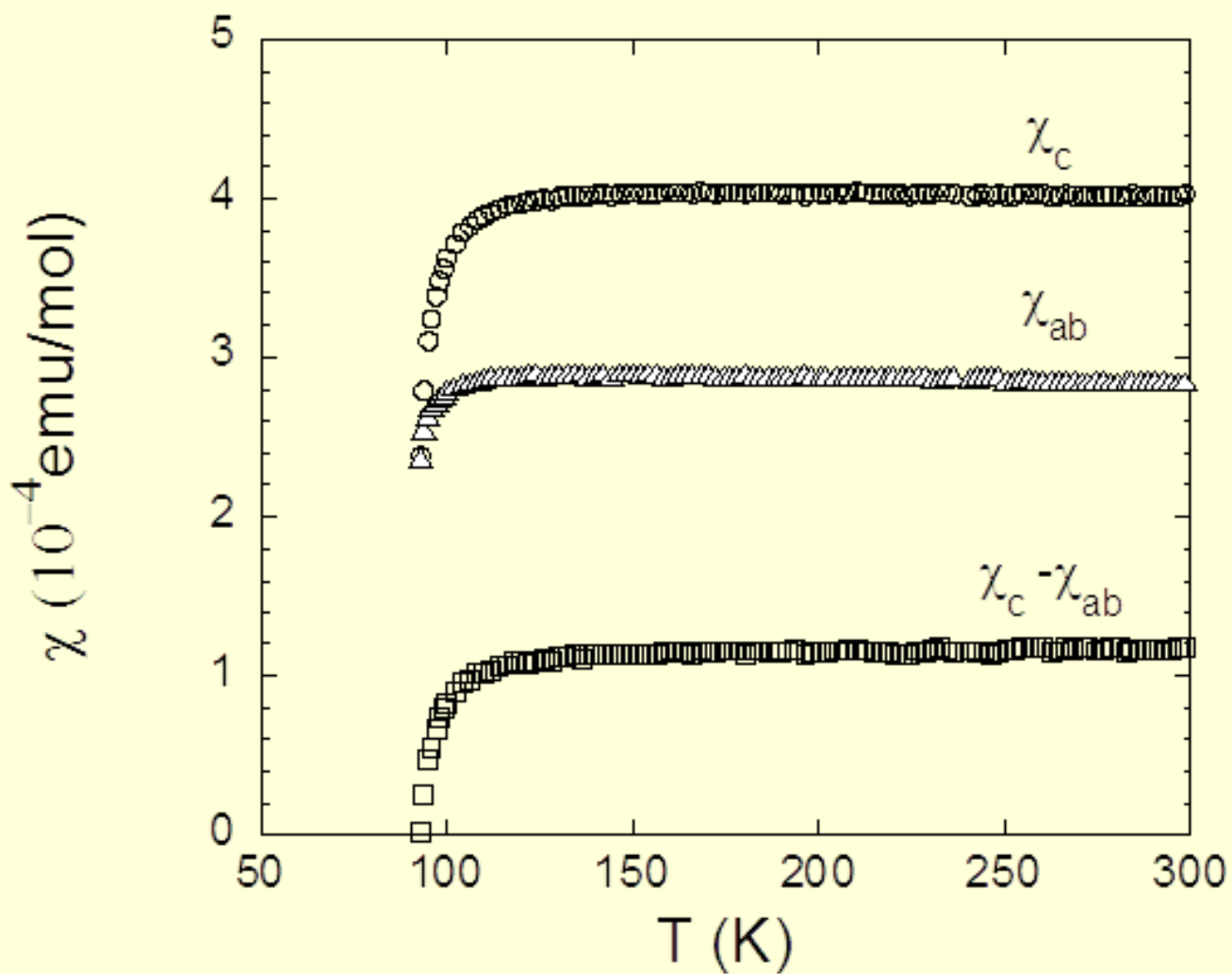


Magnetska svojstva YBCO monokristala

- Ovisnost magnetizacije o temperaturi pri konstantnom vanjskom magnetskom polju (mag.indukciji) $B = 10^{-3} T$



Magnetska svojstva YBCO monokristala



Magnetska svojstva YBCO monokristala

- $B = 5T$

- Ukupna magnetska susceptibilnost

$$\chi_v(T) = \chi_v^{core} + \chi_v^{VV} + \chi_v^{FL} + \chi_v^P$$

- χ^{core} dijamagnetski član (vezani elektroni)
- Van Vleckova paramagnetska susceptibilnost

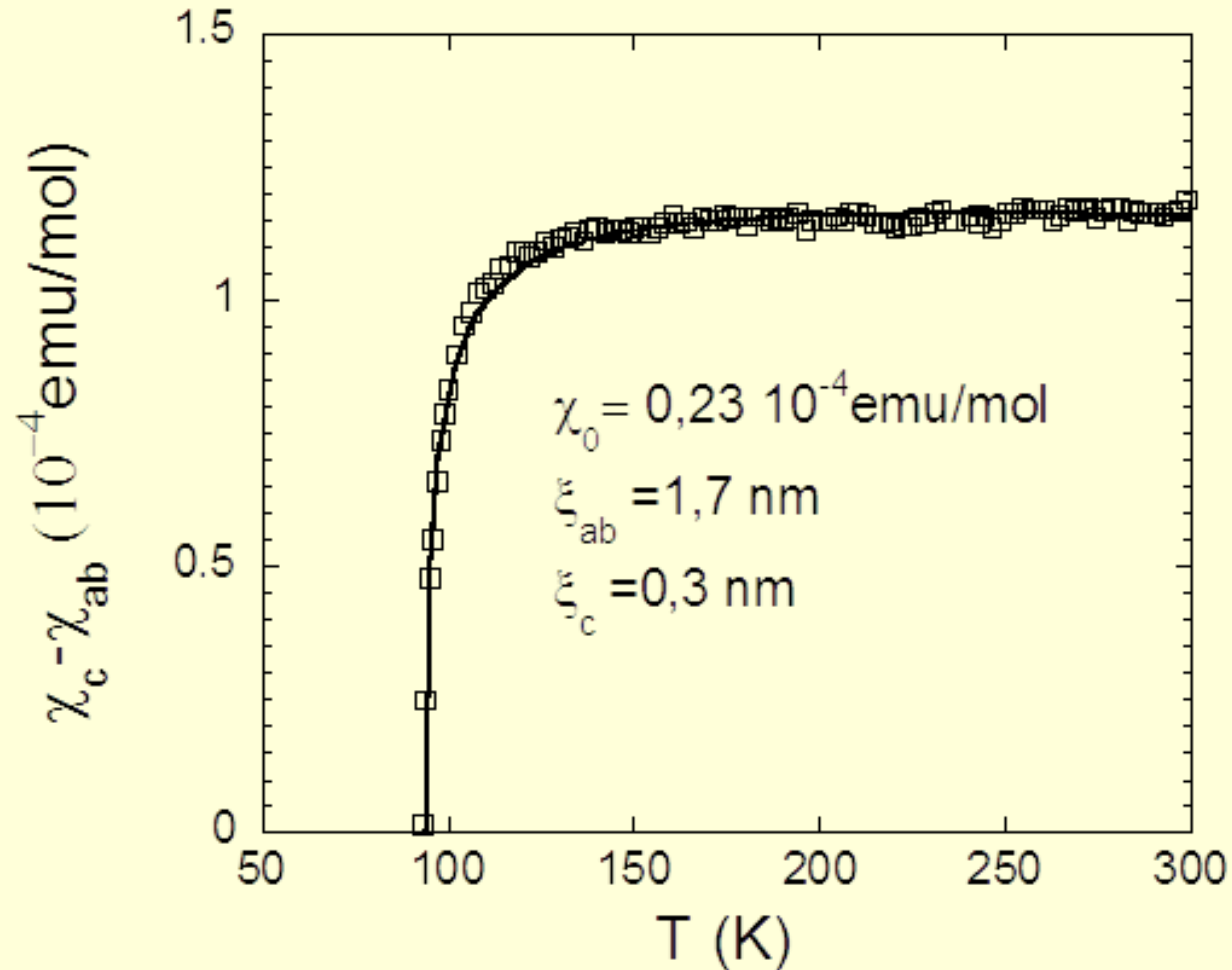
$$\chi_p = 2N\mu_0 \sum_{l \neq 0} \frac{|\int \psi_l^* \mu_z \psi_0 d^3r|^2}{E_l - E_0}$$

- Fluktuacijski član

$$\chi_c^{FL} = -\frac{\pi k_B T}{3\Phi_0^2} \frac{\xi_{ab}^2}{s \sqrt{1 + (2\xi_{ab}/\gamma^s)^2}} \quad ; \gamma = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c}, s = 1.17nm$$

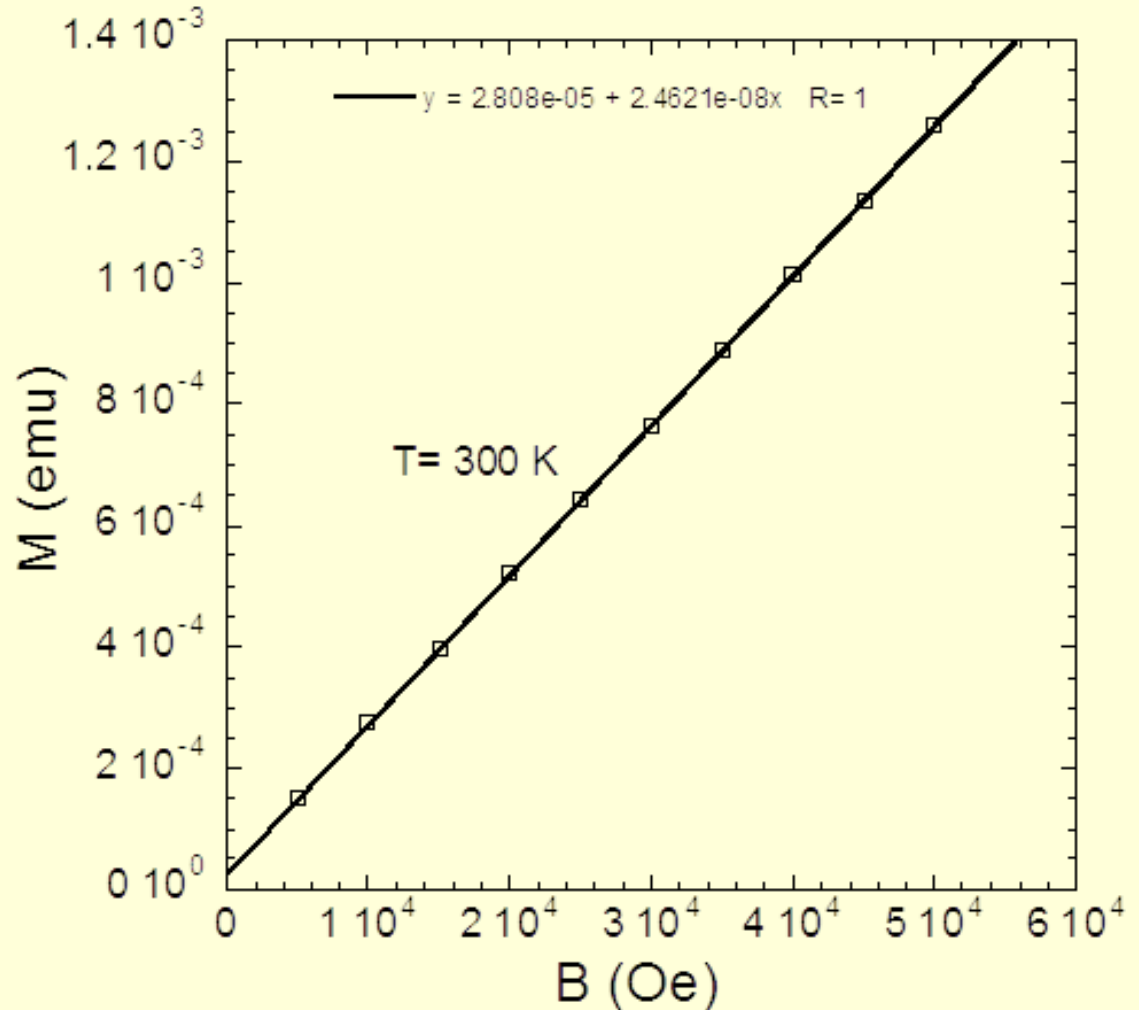
- χ_v^P doprinos vodljivih elektrona (paramagnetski)

Magnetska svojstva YBCO monokristala



Magnetska svojstva YBCO monokristala

- Ovisnost magnetizacije o magnetskoj indukciji



Magnetizam

- Elektroni – magnetski dipoli
- Orbitalni magnetski dipolni moment

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e\vec{l}}{2m}$$

- Spinski magnetski dipolni moment

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e\vec{s}}{m}$$

- Magnetizacija

$$\vec{M} = \chi\vec{H}$$

- Slabi magneti (dijamagneti, paramagneti); jaki magneti (feromagneti, antiferomagneti, ferimagneti)

Magnetizam

Atomski dijamagnetizam

- Magnetizacija

$$M = -\frac{e^2 NB}{6m} \sum_i \overline{r_i^2}$$

- Magnetska susceptibilnost

$$\chi_d = -\frac{e^2 N \mu_0}{6m} \sum_i \overline{r_i^2}$$

Atomski paramagnetizam

- Magnetizacija

$$M = \frac{N \mu_B^2}{k_B T} B$$

- Magnetska susceptibilnost

$$\chi_p = \frac{N \mu_0 \mu_B^2}{k_B T}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} (= 0.9274 \cdot 10^{-23} \text{JT}^{-1})$$

Magnetizam

Vodljivi elektroni u metalima

- Paramagnetski doprinos

$$\chi_P = \frac{3ZN\mu_0\mu_B^2}{2E_F} = \frac{3ZN\mu_0\mu_B^2}{2k_B T} \cdot \frac{T}{T_F}$$

- Dijamagnetski doprinos

$$\chi_d = -\frac{ZN\mu_0\mu_B^2}{2E_F}$$

- Rezultantna susceptibilnost

$$\chi = \chi_p + \chi_d = \frac{ZN\mu_0\mu_B^2}{E_F}$$

- Uz primjenu aproksimacije efektivne mase

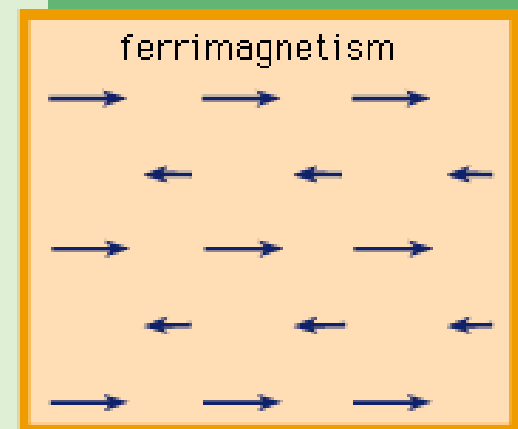
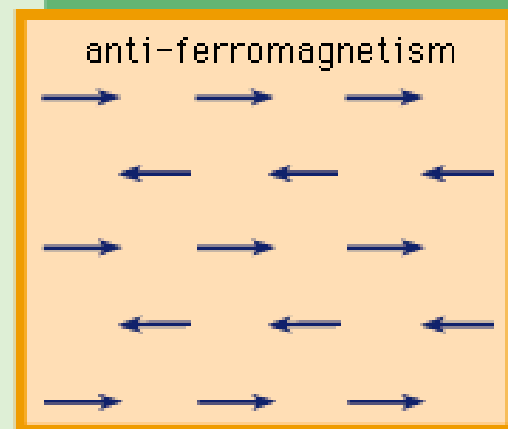
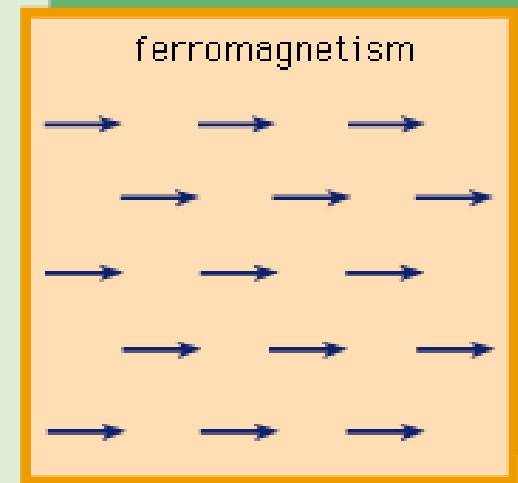
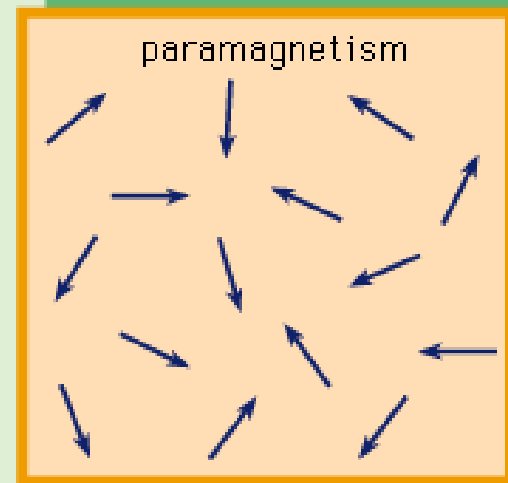
$$\chi^* = \chi_p^* + \chi_d^* = \chi_p^* \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right]$$

Magnetizam

Jaki magneti

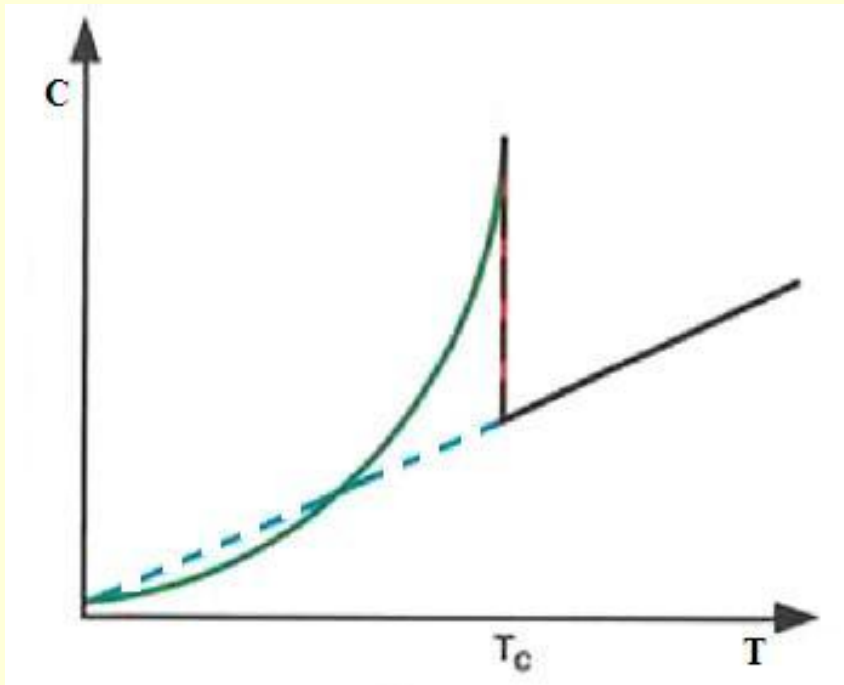
- Feromagnetni
- Antiferomagnetni
- Ferimagnetni

By courtesy of the IEEE



Supravodljivost

Energijski procijep



- Elektronski toplinski kapacitet, za $T < T_c$
- Uvjet apsorpcije elektromagnetskog vala

$$C_V = Ae^{-\frac{B}{T}}$$

$$\hbar\omega \geq \Delta$$

$$\Delta = \hbar\omega_c \approx 10^{-22} J \approx 10^{-3} eV$$