

# 9. SUPRAVODLJIVOST

## 9.1. 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.

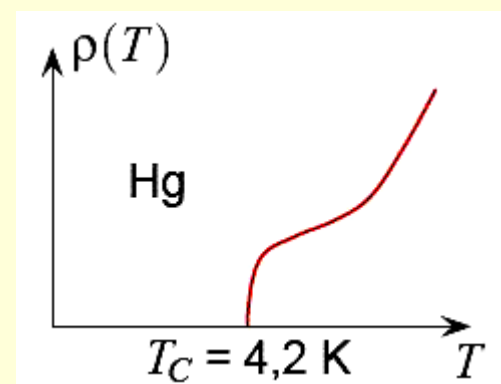
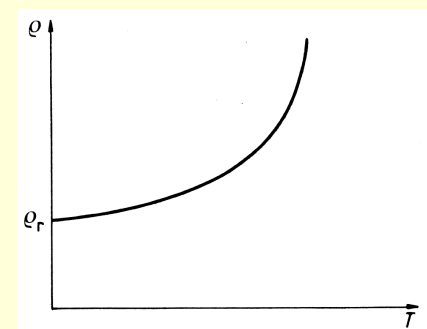
Onnes našao da otpor žive pada naglo na nulu (na nemjerljivo malu vrijednost) kod 4,2 K. Supravodljivo stanje – supravodljivost.

*(povijest⇒...)*

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.



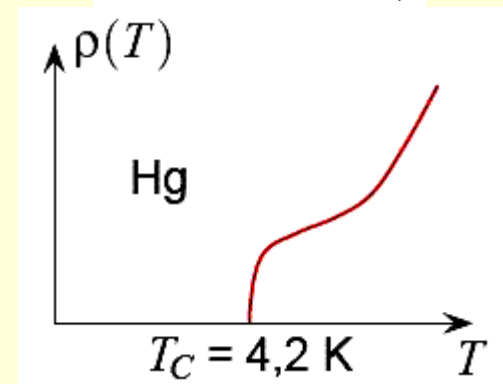
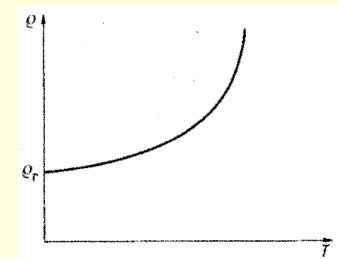
## **povijest**⇒...

Ukapljivanje helija 1908.g. (Kamerlingh Onnes, Leiden University). He dobiven grijanjem minerala monazita (fosfatni mineral  $(\text{Ce},\text{La})\text{PO}_4$ ) koji ponegdje (primjerice u Kanadi) sadrži i Th, koji je  $\alpha$  radioaktivan. Za dobivanje 360 litara plina potreban je bio "brod" minerala.

Započeli mjeriti električnu otpornost Pt i Au žica. Nakon toga odabrali Hg (1911.g.) radi čistoće (Matthiessenovo pravilo)

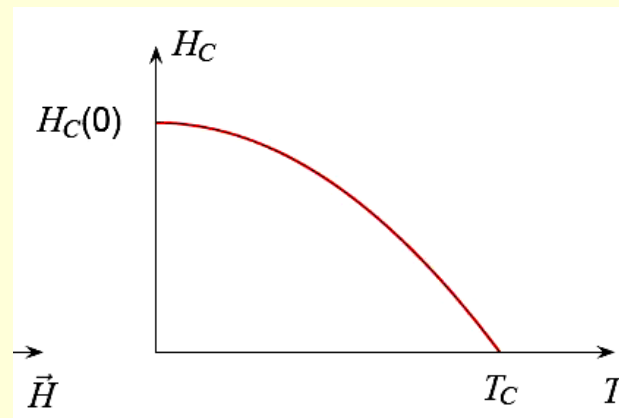
i stavili u cjevčicu oblika **U**. Na temperaturi tekućeg He otpor je nestao!!! Mislili da je došlo do kratkog spoja. Ponovili pokuse; događalo se isto. Napravili cjevčicu oblika **W**, opet otpor pao na nulu. Igrom slučaja otkrili razlog (porast tlaka u spremniku helija!!)

I tako je otkrivena supravodljivost.



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 ( $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ; 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.



# **Visokotemperaturna supravodljivost**

**seminar u utorak 17.12. u 12 sati**

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. ( $\text{WO}_3$ ; 91 K), a pogotovo 2003.g. s  $\text{MgB}_2$  (39 K) jer je spadao u grupu niskotemperaturnih supravodiča.

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

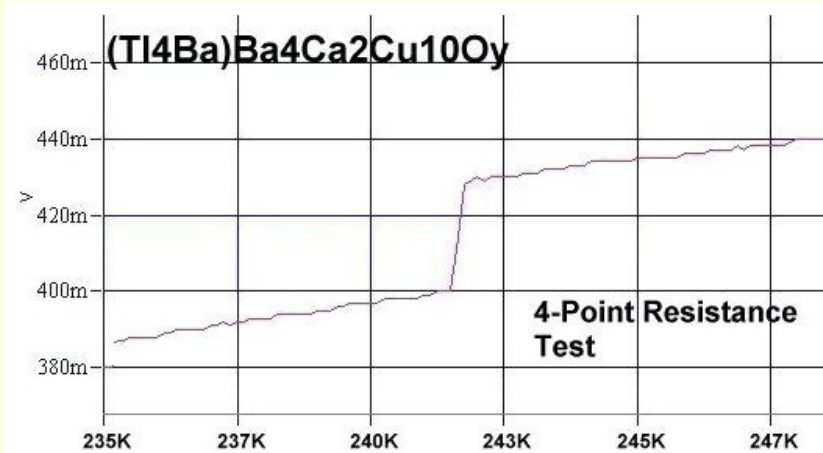
	Materijal	$T_C$ (K)		Materijal	$T_C$ (K)
1911	Hg	4,2	1980	$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$	$\sim 12$
1930	Nb	9,2		$(\text{BEDF-TTF})_2\text{ReO}_4$	
1953	$\text{V}_3\text{Si}$	17,5		$\text{UGe}_2$	$\sim 1$
1973	$\text{Nb}_3\text{Ge}$	23		$\text{URhGe}_2$	$\sim 1$
	$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$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

Puno zanimljivih detalja se može naći na

<http://www.superconductors.org>

18. 05. 2009.

240 K

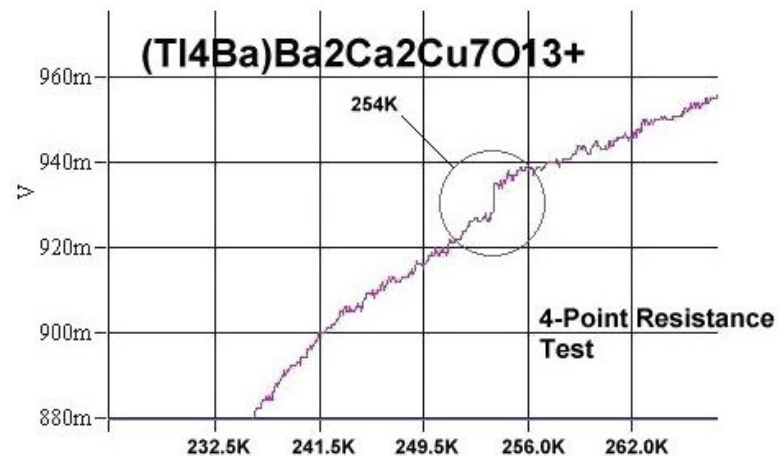


**Superconductivity Record Tops 240K**

10.10.2009.

250 K

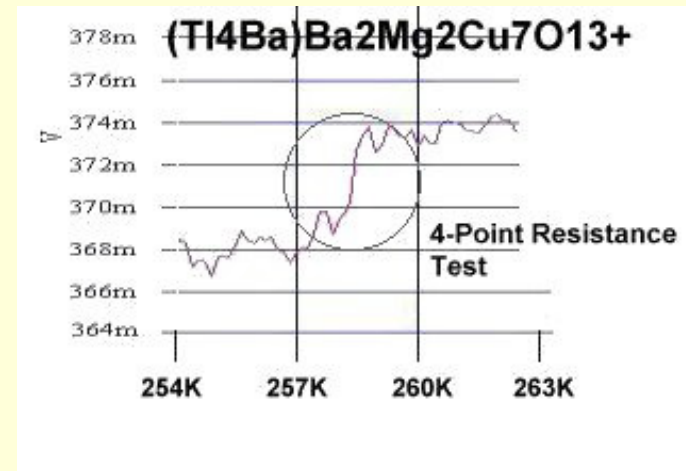
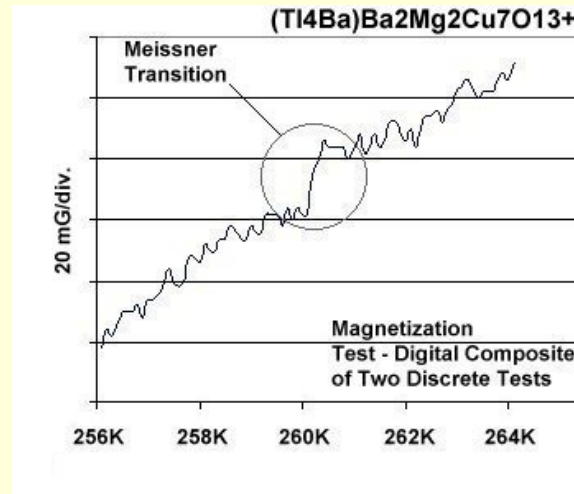
zamjena Ca sa Mg



**Superconductor World Record Surpasses 250K**

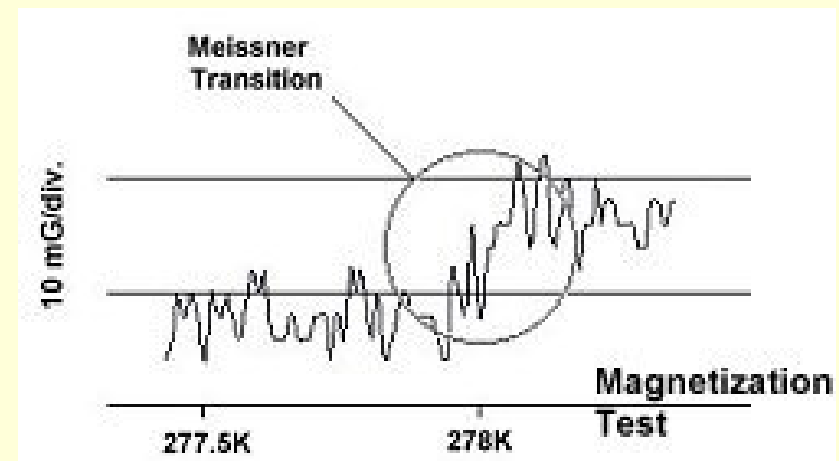
**High-Tc Reaches Household Freezer Temperatures**

14. 10. 2010.  
258 K

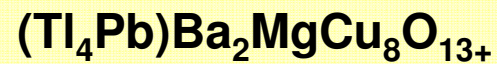


24.10.2010.  
265K (-8°C), (Ti<sub>4</sub>Ba)Ba<sub>2</sub>MgCu<sub>8</sub>O<sub>13</sub><sup>+</sup>

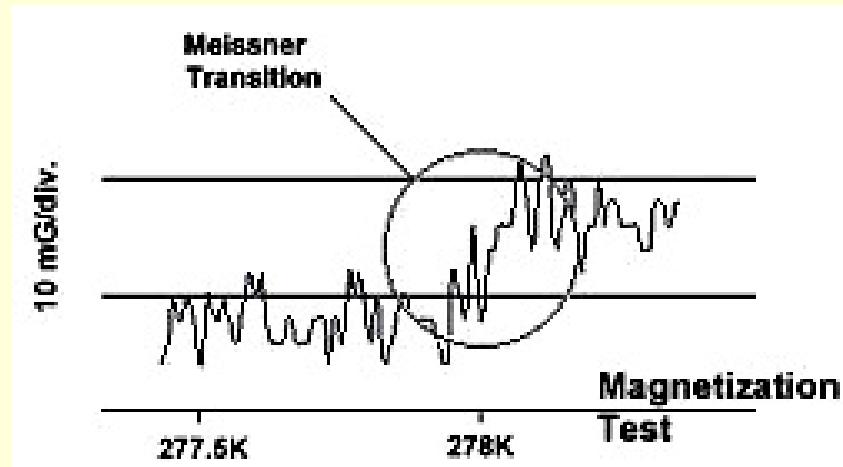
zamjena Ba sa Pb



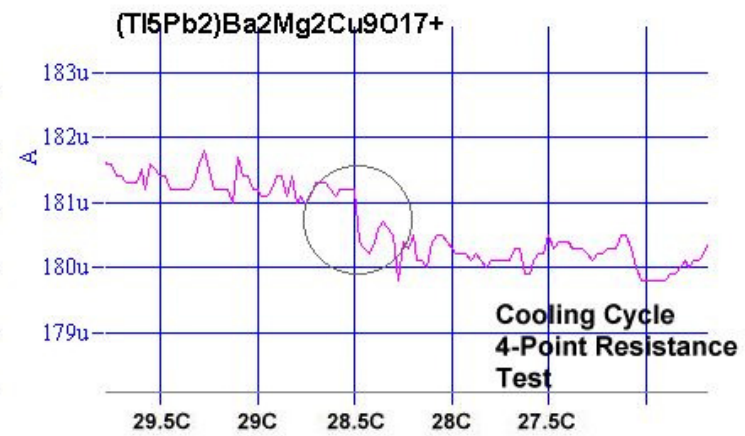
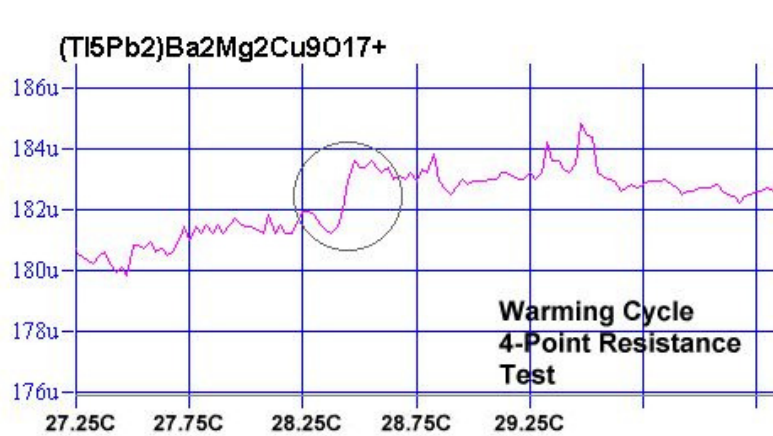
26.12.2010.



276K (3°C) !!!!!



**Milestone Superconductivity Above 0 Celsius**  
***The First Material Capable of Superconductivity in Permafrost***

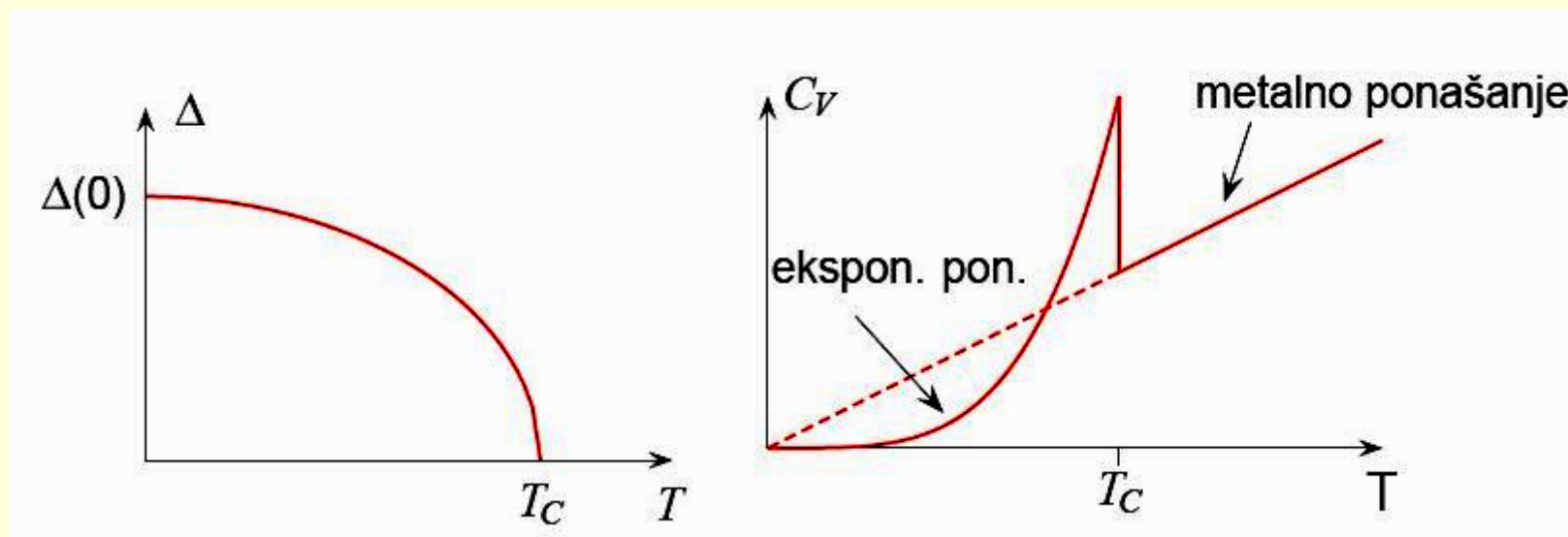


## Room-Temperature Superconductivity *in a Copper-Oxide*

*"For the first time, a cryostat actually had to be heated to observe a superconductive transition."*

6 December 2011  
UPDATED December 9  
Superconductors.ORG

## 9.2. Energijski procijep



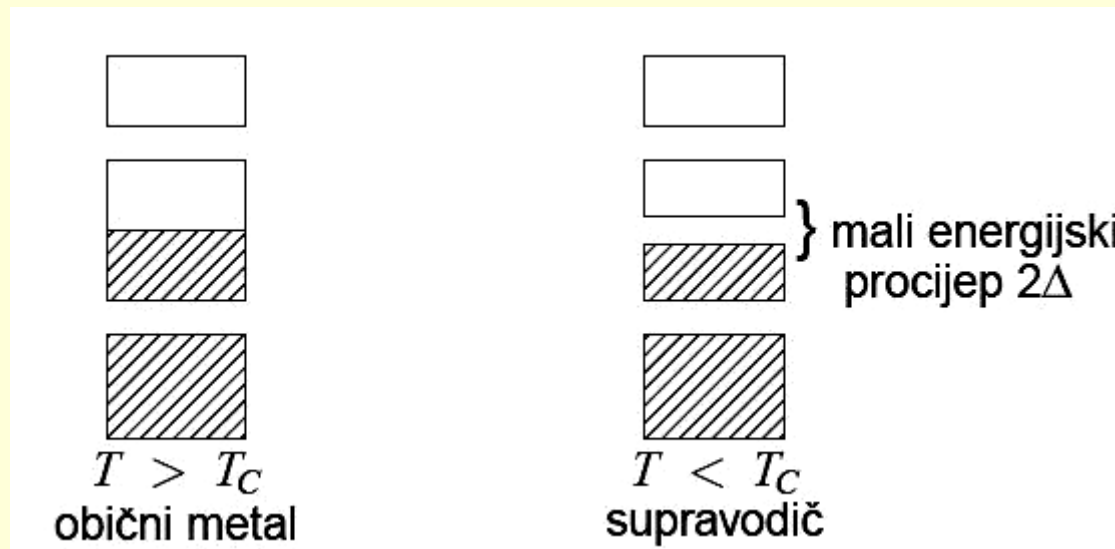
Kod normalnih metala elektronski doprinos toplinskom kapacitetu proporcionalan je s temperaturom. Kod supravodiča, u točki prijelaza kapacitet naglo poraste i eksponencijalno pada prema nuli prema relaciji

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

što ukazuje na postojanje energijskog procijepa

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

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



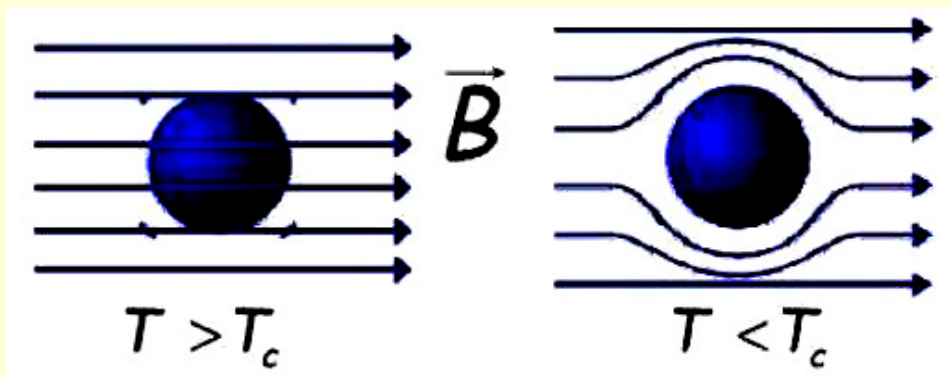
Da je taj procijep mali i da stvarno postoji može se pokazati/izmjeriti pomoću infracrvene apsorpcije.

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

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

### 9.3. 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  $\mathbf{M}$

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

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

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.

## 9.4. Izotopni efekt

1950. g. je eksperimentalno otkriveno svojstvo da izotopi istog elementa 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 <sub>3</sub> Sn	Zn
$\alpha$	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!!**

## 9.5. Teorija supravodljivosti

1950. g. su u Fröhlich i Bardeen u svojim teorijskim radovima ukazali na moguće objašnjenje supravodljivosti. Oni se, nezavisno jedan od drugoga, pokazali da 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 temperatura supravodljivog prijelaza proporcionalna s frekvencijom titranja  $\Rightarrow \omega \sim T_c$

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

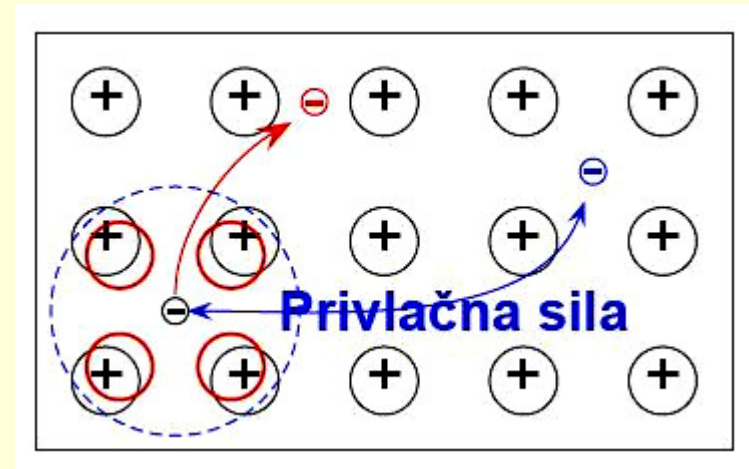
## BCC teorija:

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  $2\Delta$ .



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:

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

$g$  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  $N_{par}$

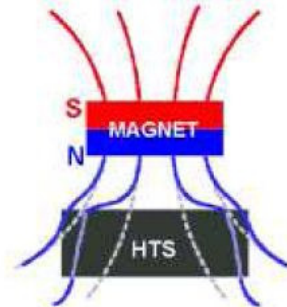
$$N_{par} = \delta^3 ZN = (10^{-6})^3 5 \cdot 10^{28} m^{-3} \approx 5 \cdot 10^{10}$$

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
- .....



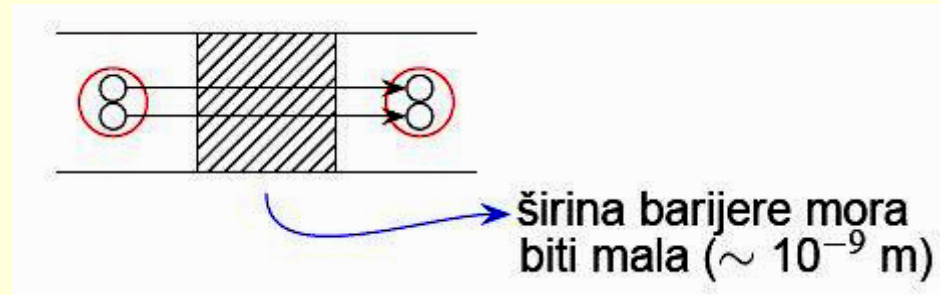
Primjer levitiranja malog magneta iznad suravodiča



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

## 9.7. Josephsonov efekt

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

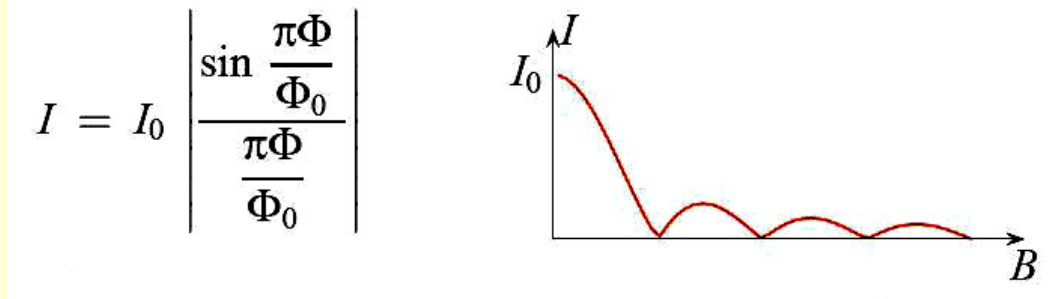


Prolazak parova uzrokuje struju protjecanja Cooperovih parova bez djelovanja vanjskog polja.

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

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

The graph shows the current  $I$  as a function of the magnetic field  $B$ . The current starts at its maximum value  $I_0$  at  $B=0$  and exhibits a series of oscillations that decay in amplitude as  $B$  increases. The oscillations are periodic in  $B$  and are characteristic of the Josephson effect in a junction.



gdje je  $\Phi$  magnetski tok kroz kontakt, a  $\Phi_0$  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  $V = 10^{-3} \text{ V}$ ,  $\omega \approx 3 \times 10^{12} \text{ Hz}$

**Zahvaljujem na prisustvovanju predavanjima**

**u utorak 17.12. u 12 sati**

**obavezno prisustvovanju seminaru, nakon toga potpisi i vježbe**

**Prije dolaska na usmeni ispit dužni su predati zadatke sa predavanja:**

**Bašić Matija 1 do 5**

**Bažon Goran 1 do 5**

**Đukić Boni 1 do 5**

**Frntić Filip 1 do 5**

**Martinko Ines 1 do 5**

**Prcela Iva 1 do 5**

**Rubčić Marko sve!!**

**Test br. 2**

**20.01.2012. u 12 sati**

**Do 26.12. bit će oglašen na webu popis studenata oslobođenih pismenog ispita**