Pregled teorijskih i eksperimentalnih spoznaja o visokotemperaturno supravodljivim materijalima

Tašić, Aleksandar

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:714785

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-13**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Aleksandar Tašić

PREGLED TEORIJSKIH I EKSPERIMENTALNIH SPOZNAJA O VISOKOTEMPERATURNO SUPRAVODLJIVIM MATERIJALIMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj: izv. Prof. dr.sc. Vladimir Dananić

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. Prof. dr.sc. Vladimir Dananić

Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak - Murgić

Prof. dr. sc. Igor Sutlović

Zagreb, lipanj 2018.

Zahvala:

izv. prof. dr. sc. Vladimiru Dananiću na mentorstvu, savjetima, prenesenom znanju i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se svim prijateljima i prijateljicama koji su uvijek bili uz mene i s kojima dijelim nezaboravne uspomene tijekom svog odrastanja.

Zahvaljujem se i cijeloj svojoj obitelji što su mi uvijek pružali podršku i pomagali u mom radu.

Posebna zahvala mojim roditeljima, koji su nepresušni izvor podrške i bez kojih sve što sam postigao ne bi bilo moguće.

SAŽETAK

Supravodljivost je fenomen i fascinantno područje fizike kojeg znanstvenici diljem svijeta već stotinjak godina nastoje razviti i objasniti raznim metodama. Jedno od najimpresivnijih svojstva tvari koji su supervodiči jest da pri temperaturi koja je ispod njihove kritične temperature gube svojstvo električnog otpora. Uz pojavu tog svojstva istodobno dolazi i do pojave magnetskih efekta i stvaranja savršenih dijamagnetika. Cilj ovog rada je napraviti teorijski i eksperimentalni pregled spoznaja o visokotemperaturnoj supravodljivosti materijala. U radu će biti navedeni ključni pojmovi vezani za pojam supravodljivosti, a navest će se i neki primjeri visokotemperaturnih supravodiča te prikazati njihove karakteristike i strukturne oblike. Također će se pokazati modeli kojima su znanstvenici nastojali objasniti pojave i mehanizme supravodljivosti, a najpoznatiji model je BCS. Primjena fenomena supravodljivosti u području medicine, transporta, elektronike, proizvodnje struje itd. Značaj otkrića visokotemperaturnih supravodiča te otvaranje novih mogućnosti na ovom polju fizike. Potražnja za sve većom količinom energije u svijetu i nemogućnost transporta tolike količine energije konvencionalnim materijalima za posljedicu ima razvoj novih materijala supravodiča koji vode električnu energiju bez gubitka pri prijenosu.

Ključne riječi: supravodljivost, kritična temperatura, visokotemperaturno, magnetski efekti, BCS, električni otpor

SUMMARY

Superconductivity is a phenomenon and a fascinating area of physics that scientist around the world for hundreds of years try to develop and explain with various methods. One of the most remarkable characteristics of the superconducting substance is that at a temperature below it's critical temperature they lose their electrical resistence. Simultaneously, with the emergence of this performance comes the appearance of magnetic effects and the creation of perfect diamagnetics. The aim of this paper is to make a theoretical and experimental examination of informations about high - temperature superconductivity materials. In this paper the key terms related to superconductivity will be listed and there will also be some examples of high - temperature superconductors, and the aim is to show their characteristics and structural features. Also, the models that scientists have been trying to explain the phenomena and mechanisms of superconductivity in which the most famous model is BCS. The application of the phenomenon of superconductivity is used in medical, transportation, electronics, power generation services etc. The significance of the discovery of high - temperature superconductors, and opening up new possibilities in the field of physics. The demand for ever - increasing amounts of energy in the world and the inability to transport that energy with conventional materials, resulting in the development of new superconducting materials which lead electricity without loss in transmission.

Key words: superconductivity, the critical temperature, high - temperature, magnetic effects, BCS, electrical resistence

SADRŽAJ

1. UVOD ... 1

1.1. Povijesni razvoj i otkriće supravodljivosti ... 1

1.2. Vrste supravodiča i njihove značajke ... 4

1.2.1. Supravodiči I. vrste ... 5

1.2.2. Supravodiči II. vrste ... 6

2. Kritična struja supravodiča II. vrste ... 8

2.1. Magnetski vrtlozi supravodiča II. vrste ... 8

2.2. Mehanizmi zapinjanja magnetskih vrtloga ... 9

3. Termodinamička svojstva supravodiča ... 11

3.1. Gibbsov termodinamički potencijal za supravodič ... 11

3.2. Slobodna energija, entropija i latentna toplina prijelaza kod supravodiča ... 12

3.3. Međufazna granična energija ... 13

3.3.1 Supravodljiva područja ... 14

4. Visokotemperaturni supravodiči ... 15

4.1. Fazni dijagram visokotemperaturnih supravodiča ... 16

4.2. Priprema i svojstva visokotemperaturnih supravodiča ... 17

4.2.1.YBaCuO supravodič ... 18

4.3.Mottovi izolatori i prugasto uređenje ... 19

4.4. Kuprati ... 21

4.5. Najnovija saznanja o visokotemperaturnim supravodičima i pronalasci ... 23

5. Teorijski modeli visokotemperaturne supravodljivosti ... 26

5.1. Klasična teorija vodljivosti ... 26

5.2. Fenomenološke teorije supravodljivosti ... 28

5.2.1. Londonova teorija ... 28

5.2.2. Ginzburg - Landauova teorija ... 30

5.3. Mikroskopska teorija supravodljivosti ... 33

5.3.1. Bardeen - Cooper - Schriefferova teorija (BCS) ... 33

5.3.2. Primjena BSC modela na supravodljivom tuneliranju ... 35

5.3.3. Cooperovi parovi i Josephsonov efekt ... 37

6. Eksperimentalni dio ... 39

6.1. Karakterizacija visokotemperaturnih kupratnih supravodiča $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$ (Na-CCOC) i $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi-2212) ARPES I SI-STM spektroskopijom ... 39

6.2. Pripremanje uzorka $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ i $(YBa_2Cu_3O_{7-\delta})_{1-x}(Ag_2O)_x$ ... 44

6.3. Visokotemperaturni supravodič MgB_2 ... 47

7. ZAKLJUČAK ... 49

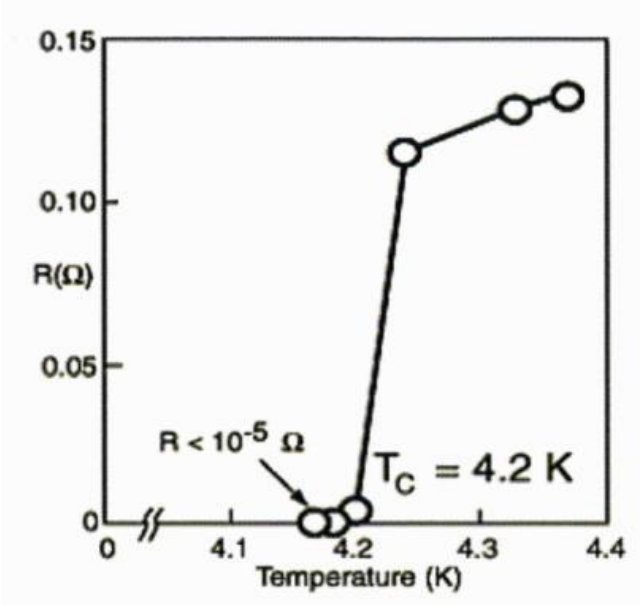
LITERATURA ... 50

ŽIVOTOPIS ... 52

1. UVOD

1.1. Povijesni razvoj i otkriće supravodljivosti

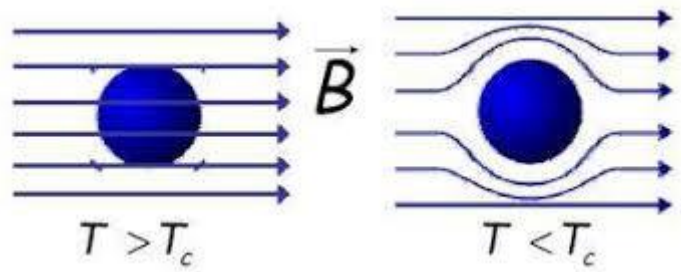
Supravodljivost je prvi puta opazio Heike Kamerlingh Onnes, 8. travnja 1911. na Sveučilištu u Leidenu kada je izmjerio nagli pad (praktički na nulu) otpora žive. Ovim eksperimentom otkriveno je prvo važno svojstvo supravodiča: električni otpor supravodiča naglo pada na nulu hlađenjem materijala ispod kritične temperature prijelaza T_c u supravodljivo stanje. Drugim riječima, materijali u supravodljivom stanju imaju savršenu vodljivost.[1] Proučavajući ovisnost električnog otpora žive o temperaturi, došao je do rezultata da na temperaturama nižim od 4,2K (-269^{0}C) električni otpor opada na nemjerljivo malu vrijednost, što je vidljivo na slici 1.1.[4] Za svoje otkriće Onnes je 1913. godine dobio Nobelovu nagradu za fiziku.[2]



Slika 1.1. Grafički prikaz Onnesovih rezultata mjerenja ovisnosti električne otpornosti o temperaturi

Eksperiment koji je Onnes proveo nedvojbeno je pokazao nestanak otpora živinog vodiča te je ovu novootkrivenu pojavu nazvao supravodljivost. Uvidjevši važnost svog otkrića i mogućnost komercijalne primjene, jer bi takav električni vodič mogao voditi struju na velike udaljenosti bez gubitaka, Onnes je proveo niz pokusa i na ostalim vodičima. Koristio se i olovnim vodičem kojeg je najprije rashladio na 4 K pa pustio struju kroz prsten tog olovnog vodiča. Nakon godine dana struja je još uvijek prolazila kroz prsten vodiča bez značajnog gubitka struje te je Onnes zaključio da supravodiči pokazuju stalnu struju. Fritz Walther Meissner i Robert Ochsenfeld otkrili su 1933. godine da se malo magnetsko polje, koje

postoji u supravodiču u normalnom stanju, izbacuje iz unutrašnjosti supravodiča prilikom hlađenja ispod temperature prijelaza. Magnetsko polje izbacuje se iz unutrašnjosti supravodiča neovisno o načinu hlađenja supravodiča uz prisustvo ili u odsustvu magnetskog polja ispod temperature prijelaza. Ova pojava se naziva Meissnerov efekt, a savršeni dijamagnetizam druga je bitna karakteristika supravodiča.[3] U tankom površinskom sloju unutar vodiča struja stvara magnetsko polje koje poništava vanjsko polje, a posljedica toga je da vrijednost magnetskog polja u unutrašnjosti vodiča poprima vrijednosti nule. To znači da ukoliko je temperatura iznad kritične temperature T_c, silnice magnetskog polja prolaze kroz supervodič kao i kroz druge metale. Ukoliko je temperatura ispod kritične, magnetske su silnice istisnute iz uzorka i magnetska indukcija u materijalu supravodiča je jednaka nuli, kao što je prikazano na slici 1.2.[4]



Slika 1.2. Magnetske silnice kada je temperatura T viša od kritične temperature T_c, i magnetske silnice kada je temperatura T niža od kritične temperature T_c.

Osim kritične temperature i kritičnog polja, postojanje supravodljivog stanja određeno je kritičnom strujom koja može teći kroz supravodič. Oko vodiča kojim teče struja stvara se magnetsko polje. Kada magnetsko polje struje koja teče supravodljivom žicom postane jednako kritičnom polju na površini žice, ovisno o tipu supravodiča, dolazi do poništenja supravodljivosti. To vrijedi za supravodiče prve vrste, dok je kod supravodiča druge vrste stvar kompliciranija.[1]

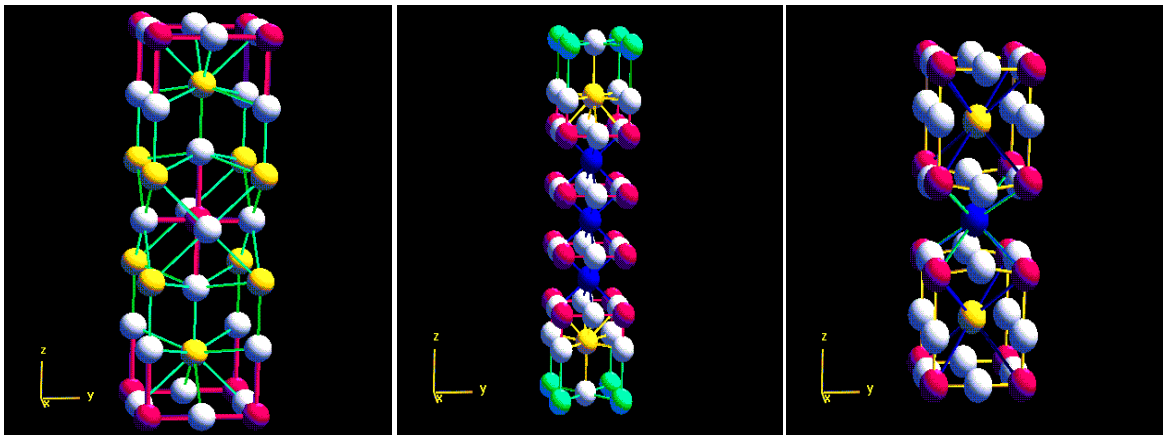
Tijekom narednih desetljeća došlo je do novih otkrića supravodljivih vodiča. To su bili spojevi na bazi nobijevih i vanadijevih spojeva pa je prva komercijalna supravodljiva žica, legura nobija i titana (NbTi), razvijena od strane znanstvenika sa sveučilišta u Westinghouseu 1962. godine. Iste godine, Brian D. Josepshon je došao do otkrića nakon što je predvidio da će struja teći izmežu dva supravodiča iako su oni odvojeni materijalom koji nije supravodič ili u slučaju da je taj materijal izolator. Ta je pojava poznata kao „Josepshonov efekt“. Godine 1964. Bill Little predložio je supravodiče na bazi ugljika, a 1980. godine Klaus Bechgaard i suradnici su proveli prvu uspješnu sintezu supravodiča $TMTSF_2$-PF_6

(tertametiltetraselenfulvalen)$_2PF_6$, koji je morao biti ohlađen do 1.2K i podvrgnut visokom tlaku da bi došlo do pojave supravodljivosti.[4]

Istinski proboj u otkriću supravodljivosti napravili su Alex Müller i Georg Bednorz 1986. godine (Slika 1.3.), istraživači u IBM-ovom laboratoriju Rüschlikon u Švicarskoj. Stvorili su krhki keramički spoj koji pokazuje svojstva supravodljivosti na do tada najviše poznatoj temperaturi, 30K. Ono što je učinilo ovo otkriće još izvanrednijim je činjenica što keramiku koristimo kao izolator. Istraživači ih nisu smatrali dobrim spojevima za visokotemperaturne supravodiče. Spoj lantana, bakra, barija i kisika koji su sintetizirali Müller i Bednorz (Slika 1.3.)[4], ponašao se na još do sada nerazumljiv način. Otkriće supravodljivosti bakrovog oksida (kuprati) omogućio je Mülleru i Bednorzu osvajanje Nobelove nagrade naredne godine.

Slika 1.3. Alex Muller i Georg Bednorz

Kasnije je otkriveno da male količine tog materijala pokazuju supravodljivost na temperaturama od 58K uz dodatak olova kao kalibracijskog standarda, što ovo otkriće čini još važnijim. Müllerov i Bednorzov rezultat izazvao je nalet aktivnosti u području supravodljivosti. Znanstvenici diljem svijeta počeli su „kuhati― keramiku svih mogućih kombinacija u potrazi za supravodljivošću na što višim temperaturama. U siječnju 1987. istraživački tim na Sveučilištu Alabama-Huntsville supstituirali su itrij za lantan u Müller-Bednorzovoj molekuli i postigli supravodljivost na nevjerojatnih 92 K. Po prvi je puta materijal (danas poznat pod nazivom YBCO) pokazivao svojstva supravodljivosti na temperaturi višoj od temperature ukapljivanja dušika. Naime, tekući je dušik uobičajena rashladna tekućina. To je i dodatna prekretnica zato što je to postignuto s pomoću egzotičnih i toksičnih elemenata uporabljenih kao baza perovskitske (kalcijev titanat (CaTiO3)) keramike. Trenutne klase keramičkih supravodiča s najvišim temperaturnim prijelazima su živini kuprati. Prvu sintezu jednog takvog spoja postigao je 1993. godine na Sveučilištu u Coloradu tim A. Schillinga te H.R. Ott-a u Zürichu u Švicarskoj. Svjetski rekord kritične temperature supravodljivosti nalazimo kod živinih kuprata, s najviših izmjerenih 135K.[4]



a) b) c)

Slika.1.4. Strukturni prikaz nekih visokotemperaturnih supravodiča:[2]

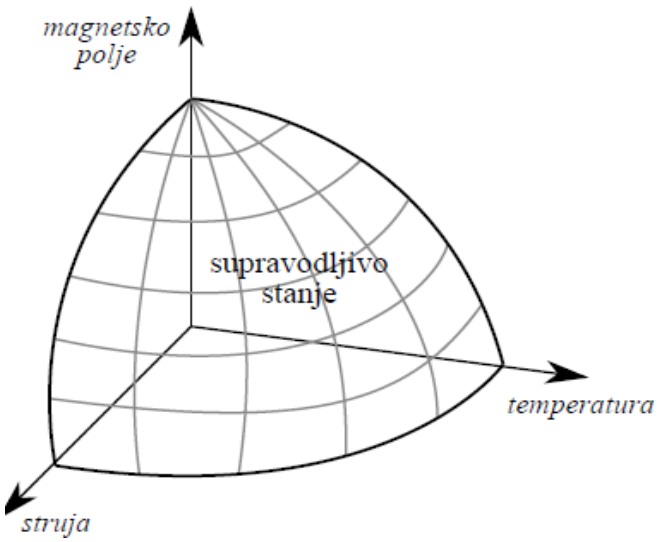
a) $(La,Ba)_2CuO_4$, Tc = 38 (K) b) $TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$, Tc = 112 (K) c) $YBa_2Cu_3O_7$-d, Tc = 92 (K)

1.2. Vrste supravodiča i njihove značajke

Supravodič se ponaša kao dijamagnet sve do određene kritične vrijednosti primjenjenog magnetskog polja H_c kada prelazi u normalno stanje. Kritično termodinamičko magnetsko polje H_c određeno je uvjetom da je razlika energija normalnog i supravodljivog stanja jednaka energiji magnetskog polja:[1]

$$F_n - F_s = \frac{\mu_0 H_c^2}{2} \qquad (1)$$

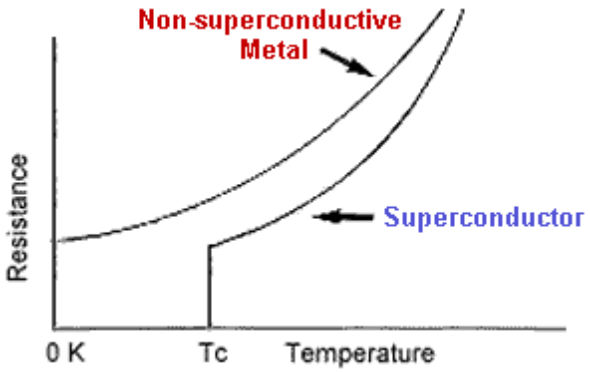
Supravodiči koji pokazuju ovakvo ponašanje u magnetskom polju su supravodiči I vrste. Za razliku od supravodiča I vrste, supravodiči II. vrste su savršeno dijamagnetični do vrijednosti magnetskog polja H_{c1}. Za polja koja su veća od donje kritične vrijednosti primjenskog magnetskog polja, magnetsko polje prodire u unutrašnjost supravodiča pri čemu nastaju magnetski vrtlozi, ali materijal ostaje u supravodljivom stanju. Međutim, ako primjensko magnetsko polje ima vrijednost u gornjem kritičnom polju H_{c2}, materijal prelazi u normalno stanje. Postojanje supravodljivosti određeno je utjecajem triju ključnih parametara, kako je prikazano na slici 1.5.[1] Kritičnom temperaturom, kritičnim magnetskim poljem i kritičnom strujom koja može teći kroz vodič. Odnosno supravodljivost može postojati samo unutar površine određene trima kritičnim faktorima: temperaturom, magnetskim poljem i gustoćom struje.[1]



Slika 1.5. Shematski prikaz kritičnih parametara i površine koja obuhvaća supravodljivo stanje.

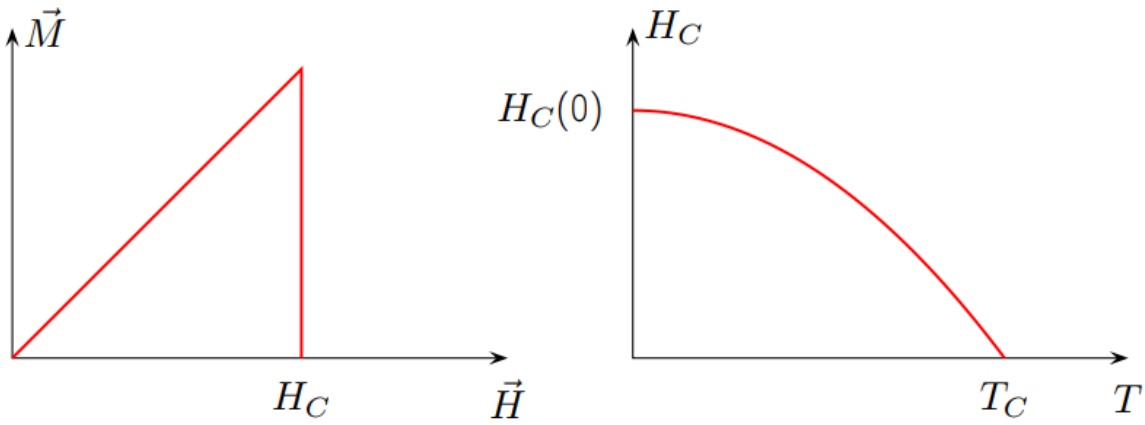
1.2.1. Supravodiči I. vrste

Supravodiči I. vrste postaju supravodljivi na niskim temperaturama. Imaju veoma nisko talište, a niske temperature omogućuju smanjenje utjecaja molekulskih vibracija i neometan protok elektrona. Za ovu vrstu supravodiča karakterističan je Meissnerov efekt, odnosno njihov savršeni dijamagnetizam. Uz savršeni dijamagnetizam pokazuju i vrlo oštar prijelaz u supravodljivo stanje kao što je prikazano na slici 1.6.[4] Supravodljivost se pojavljuje kod sve većeg broja elemenata, a uglavnom su to metali ili polumetali. Kao primjer supravodljivih elemenata navode se bizmut, molibden, berilij itd.



Slika 1.6. Prijelaz iz normalnog u supravodljivo stanje

Supravodiči I. vrste prestaju biti supravodljivi ako je iznos vanjskog polja veći od primjenjenog magnetskog polja H_c, kao što je prikazano na slici 1.7.[2]



Slika 1.7. Supravodljivost u ovisnosti o vanjskom i primjenskom magnetskom polju kod supravodiča I. vrste

$$H_c(T) \approx H_c(0)\ [\ 1- (\frac{T}{Tc})^2] \qquad (2)$$

1.2.2. Supravodiči II. vrste

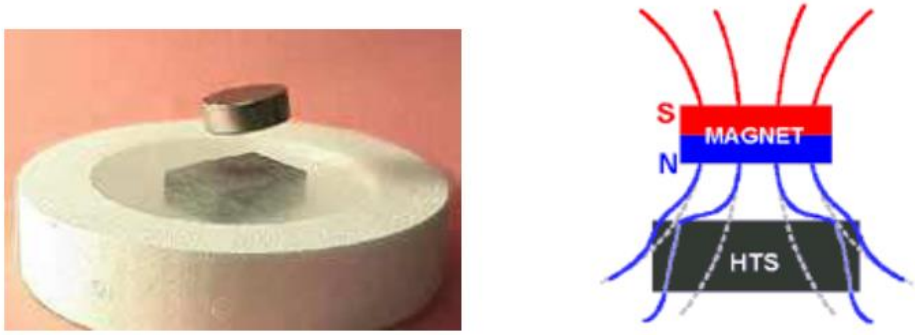
Karakteristično za supravodiče II. vrste je to da nisu savršeni dijamagnetici te da njihova supravodljivost uvelike ovisi o prisutnosti nečistoća. Primjer supravodiča II. vrste su tantal, vanadij, tehnecij, nobij i spojevi koji su prikazani u tablici 1.1.[2]

	T_c /K	H_c/T
NbTi	10	15
V_3Ga	14.8	2.1
NbN	15.7	1.5
V_3Si	16.9	2.4
Nb_3Sn	18.0	24.5
Nb_3Al	18.7	32.4
Nb_3Ge	23.2	38

Tablica 1.1. Primjeri nekih supravodiča II. vrste

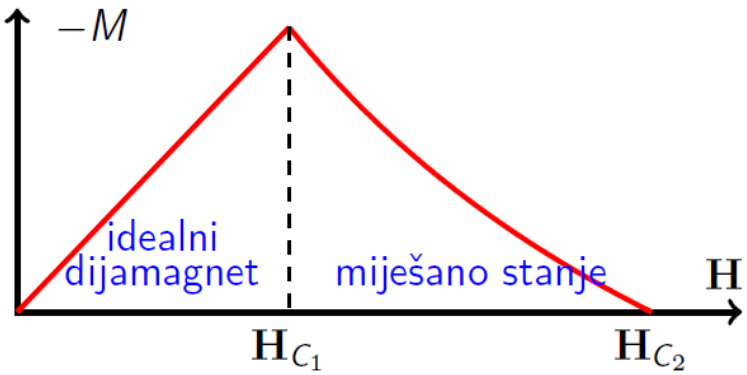
Karakteriziraju ih više točke tališta, a zadržavaju supravodljiva svojstva u jačim magnetskim poljima nego supravodiči I. vrste. Od supravodiča I. vrste se razlikuju i po tome što imaju širi magnetski prijelaz, a Meissnerova efekta nema ili je slab. Supravodiči druge vrste se mogu nalaziti u supravodljivom, miješanom ili normalnom stanju. Karakteristično je da u miješanom stanju materijal nema značajan električni otpor u uzorku supravodiča, ali vanjsko magnetsko polje može proći kroz uzorak supravodiča, što nije karakteristika pravog

supravodljivog stanja. Supravodiči II. vrste postižu više kritične temperature od supravodiča I. vrste, međutim mehanizam njihovog djelovanja još uvijek nije do kraja objašnjen, a pretpostavlja se da ključnu ulogu ima kristalna rešetka koja stvara strukturu u planarnim slojevima. U posljednjih 50 godina došlo je do otkrića značajnog broja supravodiča II. vrste koji imaju veliku tehnološku primjenu. Naime supravodiči II. vrste se koriste za prijenos električne energije na veće udaljenosti bez gubitaka, za pohranjivanje energije te kod uređaja kao što su detektori i mjerni uređaji. Isto tako supravodiči II. vrste nalaze primjenu u raznim granama medicine te za izradu računalnih čipova koji su bazirani na supravodičima (petaflop računala). Primjenjuju se i u transportu kod ultra brzih vlakova baziranih na magnetskoj levitaciji što je prikazano na slici 1.8.[2]



Slika 1.8. Prikaz levitiranja magneta iznad supravodiča

U supravodičima II. vrste magnetsko polje može djelomično prodrijeti u unutrašnjost supravodiča u miješanom stanju, pri čemu nastaju virovi ili vrtlozi koje još nazivamo i vorteksi. Vrtlozi se pojavljuju kada je iznos primjenskog magnetskog polja između gornje i donje kritične vrijednosti polja, odnosno $H_{c1} < H < H_{c2}$ kao što je prikazano na slici 1.9.[2]



Slika 1.9. Supravodljivost u ovisnosti o vanjskom i primjenskom magnetskom polju kod supravodiča II. vrste

U jezgrama virova nema supravodljivosti, a gustoća virova ovisi o jakosti magnetskog polja. Tok magnetskog polja kroz supravodljivi vrtlog je kvantiziran. Kvant toka magnetskog polja je:

$$\Phi_0=\frac{h}{2e}=2.076*10^{-15}\ \mathrm{T\ m^2}=2.076*10^{-15}\ \mathrm{Wb} \qquad (3)$$

Gustoća virova se povećava s povećanjem jačine magnetskog polja, a virovi se međusobno odbijaju i tvore pravilnu heksagonsku rešetku s mogućnošću da na rešetki postoje defekti. Supravodljivost u materijalu potpuno nestaje kada je $H_{c2} < H$. Kada supravodičem teče struja na magnetske vrtloge djeluje sila koja uzrokuje njihovo gibanje zbog čega se u supravodiču inducira električno polje te dolazi do disipacije energije. Prema tome da bi supravodičem II. vrste mogla teći struja (veća od struje koju stvara polje H_{c1}) bez disipacije nužno je spriječiti gibanje magnetskih vrtloga što se postiže uvođenjem određenih nehomogenosti u supravodič. Na taj način otvaraju se dovoljno velike vrijednosti gustoće kritične struje (npr. NbTi žice imaju $J_c \sim 10^6$ A/cm^2) čime se omogućava tehnološka primjena supravodiča.[5]

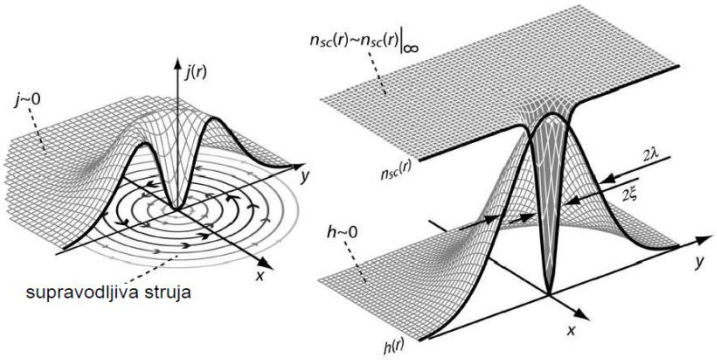
2. Kritična struja supravodiča II. vrste

Za tehnološku primjenu supravodiča od iznimnog značaja je maksimalna vrijednost struje koja se može proizvesti u određenom supravodiču. Supravodič mora imati kritičnu vrijednost magnetskog polja veću od vrijednosti magnetskog polja u kojem se primjenjuje kako bi u tom polju mogao voditi struju bez otpora. Na iznos gustoće kritične struje supravodiča II. vrste utječu gibanje i mehanizmi zapinjanja magnetskih vrtloga. Iz tipične vrijednosti kritičnog polja za supravodiče II. vrste $\mu_0 H_c \sim 0.1$ T i dubine prodiranja $\lambda \sim 1000$ A, proizlazi da je maksimalna teorijska vrijednost gustoće kritične struje $J_c \sim 10^8$ A/cm^2 uz uvjet da je gibanje magnetskih vrtloga u potpunosti spriječeno.[5] Ukoliko gibanje magnetskih vrtloga nije spriječeno dolazi do induciranja električnog polja E koje ja paralelno struji J, što za posljedicu ima nastajanje otpora i disipaciju energije. Do disipacije energije može doći i zbog zapinjanja magnetskih vrtloga na mjestima gdje postoje strukturne nečistoće i nepravilnosti u materijalu.

2.1. Magnetski vrtlozi supravodiča II. vrste

Magnetski vrtlozi nastaju prodiranjem magnetskog polja u supravodič kod određenih vrijednosti primjenjenog magnetskog polja. Magnetski vrtlog s velikom vrijednosti parametra κ ($\xi << \lambda$) sastoji se od srednjice polumjera $\sim \xi$ koja je u normalnom stanju i u kojoj je parametar uređenja jednak nuli. Oko srednjice teku supravodljive struje koje zasjenjuju magnetsko polje vrtloga do udaljenosti $\sim \lambda$ od središta vrtloga. Njihov se iznos smanjuje

eksponencijalno s udaljenošću od središta vrtloga.[1] Struktura jednog magnetskog vrtloga je prikazana na slici 2.1.[1]



Slika 2.1. Strukturni prikaz magnetskog vrtloga, j-supravodljive struje oko vrtloga, h-lokalno magnetsko polje, n_{sc}-gustoća supravodljivih elektrona

S porastom vrijednosti primjenjenog magnetskog polja pojavljuje se sve više vrtloga koji ulaze u supravodič te njihova gustoća raste i dolazi do međuinterakcija između vrtloga. Međudjelovanje između magnetskog polja jednog vrtloga i struje koja teče oko drugog vrtloga je odbojno te se vrtlozi nastoje maksimalno udaljiti pri čemu tvore pravilnu heksagonalnu rešetku u slučaju kada je primjenjeno magnetsko polje približno kritičnoj gornjoj vrijednosti H_{c2}. Udaljenost između tva susjedna vrtloga je jednaka:

$$a = \left(\frac{2\Phi 0}{\sqrt{3}B}\right)^{1/2} \qquad (4)$$

gdje je B primjenjena magnetska indukcija.[6]

2.2. Mehanizmi zapinjanja magnetskih vrtloga

Magnetski vrtlozi su posljedica nekih nehomogenosti i nepravilnosti, odnosno postojanja prostornih promjena u slobodnoj energiji u supravodičima, a njihova energija je promjenjiva ovisno o Lorentzovoj sili, zbog koje i dolazi do gibanja magnetskih vrtloga. Kada Lorentzova sila poprimi kritičnu vrijednost za određenu gustoću struje, magnetski vrtlozi se počinju gibati. Ovisno o jačini zapinjanja, zapinjanje magnetskih vrtloga možemo podijeliti na slaba i jaka zapinjanja. Kod slabih zapinjanja magnetskih vrtloga doći će do gibanja vrtloga i disipacije energije. Kod jakih zapinjanja može doći do pojave puzanja magnetskih vrtloga (engl. flux creep) kada su vrtlozi zapeti na centrima zapinjanja u supravodiču, ali imaju mogućnost preskakanja s jednog na drugi centar zapinjanja te je i kod pojave puzanja posljedica disipacija energije.[1] Makroskopska gustoća sile zapinjanja vrtloga F_p općenito ovisi

o elementarnoj sili zapinjanja na pojedini vrtlog f_p (koja ovisi o temperaturi), gustoći centra zapinjanja N_p i o gustoći magnetskih vrtloga, tj. primjenjenom magnetskom polju. Svaka nepravilnost površine, dislokacija ili granica zrna ima različit utjecaj na zapinjanje magnetskih vrtloga i disipaciju energije. Kod supravodiča II. vrste magnetske čestice unutar vodiča stupaju u interakciju s magnetskim vrtlozima što može uzrokovati poboljšanje kod zapinjanja vrtloga i povećanje gustoće kritične struje u supravodiču. Tijekom 60-ih godina prošlog stoljeća proučavan je utjecaj feromagnetičnih čestica raspršenih unutar uzorka niskotemperaturnih supravodiča. Uočeno je da dodavanje čestica željeza u slitinu Hg-13% In uzrokuje povećanje širine magnetske histereze koja je proporcionalna gustoći struje.[7,8] Povećanje histereze ovisno je o usmjerenju feromagnetičnih čestica te je jače kada su čestice paralelno orijentirane. Učinkovitost nanometarskih feromagnetskih centara zapinjanja (Ni ili Fe) je uočena i u NbTi žicama.[9] Pokazalo se da NbTi žica koja sadrži 2 % Ni ima jednaku gustoću kritične struje kao NbTi žice koje sadrže do 20% Ti čestica koje nisu magnetske čestice, ali su centri zapinjanja magnetskih vrtloga. Učinak nije u potpunosti jasan jer s jedne strane feromagnetične čestice smanjuju uređenje u supravodiču te se stvara efektivno veći volumen u zapinjanju magnetskih vrtloga. S druge strane uz površinu feromagneta u kontaktu sa supravodičem nastaju i Cooperovi parovi što dovodi do smanjenja magnetskog momenta. Više istraživanja je provedeno na supravodičima u formi tankih filmova, gdje su magnetske čestice smještene u pravilnoj rešetki na površini uzorka. Određivanje mehanizma zapinjanja je otežano, zbog brojnih parametara (veličina vrtloga, magnetska svojstva, interakcija između magnetskih vrhova, međusobna udaljenost magnetskih čestica itd.) koji kod tankog filma utječu na mehanizam zapinjanja vrtloga. Ispitivanje koje je provedeno na tankom filmu supravodiča Nb u kojem se nalaze pravilno raspoređene magnetske čestice Ni. Najefikasnije zapinjanje se ostvaruje na temperaturama prijelaza T_c, što znači da zapinjanje vrtloga značajno ovisi o temperaturi.

Razlozi zapinjanja magnetskih vrtloga na centrima zapinjanja, te mehanizam zapinjanja nisu u potpunosti objašnjeni na svim uzorcima supravodiča. Ako dođe do saznanja i potpunog objašnjenja na koji način djeluju mehanizmi zapinjanja vrtloga na nepravilnostima supravodiča, došlo bi do značajnog poboljšanja svojstava supravodiča te povećanje udjela primjene supravodiča u tehnologiji.

3. Termodinamička svojstva supravodiča

3.1. Gibbsov termodinamički potencijal za supravodiče

Primjenom termodinamičkih jednadžbi na fazne prijelaze u supravodičima dobivamo pregršt korisnih informacija o stanjima i svojstvima supravodiča. Kako za svaki makroskopski sustav tako i za supravodiče možemo i trebamo očekivati očitovanje različitih faza u supravodičima u različitosti odgovarajućih termodinamičkih veličina, kao što su entropija i slobodna energija. U tu svrhu trebamo samo ustanoviti entropiju i slobodnu energiju u dvjema fazama supravodiča: normalnoj i supravodljivoj. Spomenute se veličine mogu izvesti iz Gibbsovog potencijala *G* za supravodič:[4]

$$G=U+PV-TS \tag{5}$$

U gornjem izrazu, *P,V, T* imaju svoja klasična značenja tlaka, volumena i temperature, *U* je unutarnja energija, što je zbroj potencijalne i kinetičke energije svih čestica sustava. *S* je entropija koja je povezana sa *U, P i V* preko prvog zakona termodinamike

$$dU = TdS - PdV \tag{6}$$

Diferenciranjem *G* i uvrštavanjem *dU* iz jednadžbe (6), iz jednadžbe (5) dobivamo

$$dG=VdP - SdT \tag{7}$$

Sada se moramo prisjetiti da supravodič smatramo dijamagnetskim materijalom kod kojega je magnetizacija *M* uvijek suprotna unutarnjem magnetskom polju *H* i to tako da magnetska indukcija *B* posve iščezava. Drugim riječima, magnetizacija supravodiča posve poništava polje koje ju je stvorilo. Intuitivno je jasno da će u procesu poništavanja indukcije *B* morati biti obavljen određeni rad i taj rad također je dio rada što ga moramo uračunati u prvom zakonu termodinamike. Drugim riječima, nemamo samo mehanički rad zbog promjene volumena *V* nego i zbog drugih procesa. Općenito možemo govoriti o generaliziranim silama *Fi* i njima pridruženim generaliziranim koordinatama *Xi.* Generalizirana sila je određeno vanjsko polje, a pridružena generalizirana koordinata je veličina koja se može mijenjati pod utjecajem toga polja. Ako je vanjsko polje, magnetsko polje *H,* njemu pridružena generalizirana koordinata bit će lokalni magnetski moment koji je jednak umnošku volumena *V* i magnetizacije *dM.* Tako za rad *dWmag* pri magnetizaciji tijela imamo izraz:[4]

$$dW_{mag} = VHdM \tag{8}$$

Ovaj izraz za "magnetski rad" moramo računati pri stalnom volumenu zato što je rad zbog promjene volumena već uključen u mehanički rad *pdV.* Prvi zakon termodinamike sada ima oblik:

$$dU = TdS-pdV-VHdM \tag{9}$$

Definiramo „Gibbsovu magnetsku funkciju

$$G=U+VP-ST-VMH \quad (10)$$

Budući da je u unutrašnjosti supravodiča magnetska indukcija $B=0$, uvrštavanjem izraza za magnetizaciju $M=-H/4\pi$ i uvrštavanjem toga u izraz za Gibssovu energiju:

$$dG=Vdp-Sdt-VMdH \quad (11)$$

Za supravodič, s pretpostavkom da je primijenjeno polje paralelno s površinom duge tanke ploče ili cilindra tako da su unutarnje i vanjsko polje jednaki, dobivamo

$$dG=Vdp-SdT+VHdH/4\pi \quad (12)$$

Integriranjem ove jednadžbe pri konstantnoj temperaturi i tlaku dobivamo Gibbsov potencijal za supravodič u polju H[4,10]:

$$G_s(H)=G_s(0)+VH^2/8\pi \quad (13)$$

3.2. Slobodna energija, entropija i latentna toplina prijelaza kod supravodiča

Supravodiči u normalnom stanju imaju malu vrijednost magnetizacije M, a slobodnu energiju izražavamo kao razliku energije normalnog i supravodljivog stanja. Ako definiramo termodinamički potencijal konstantnim jer se promjena faze odvija pri konstantnoj temperaturi zbog dovoda topline, onda termodinamički potencijal možemo definirati jednadžbom:

$$G_s(0) = U_s - TS_s \quad (14)$$

Uvrštavanjem tog izraza u jednadžbu (13), možemo dobiti izraz koji prikazuje razliku slobodne energije F između normalnog i supravodljivog stanja:

$$F_n - F_s = (U_n - U_s) - T(S_n - S_s) = V\frac{Hc2}{8\pi} \quad (15)$$

Prvi član izraza je jednak magnetskom radu koji je potreban da se supravodič prevede iz supravodljivog u normalno stanje. Drugi član jednadžbe se odnosi na isporučenu toplinu.

Razliku u entropiji između normalnog i supravodljivog stanja možemo dobiti diferenciranjem jednadžbe (12), te uvrštavanjem u jednadžbu (14):

$$S_n - S_s = \frac{-Hc}{4\pi}\frac{dHc}{dT} \quad (16)$$

Pri temperaturi T=0 K, entropija supravodiča je prema Nernstovom zakonu neovisna o fazi jer se izjednačavaju vrijednosti entropije u normalnom i supravodljivom stanju, tj. $S_n=S_s$. Iz jednadžbe (16) vidljivo je da je entropija u normalnom stanju veća od entropije

supravodljivog stanja, jer kritično polje H_c ovisi o temperaturi na način da se smanjuje kritična vrijednost H_c s padom temperature.

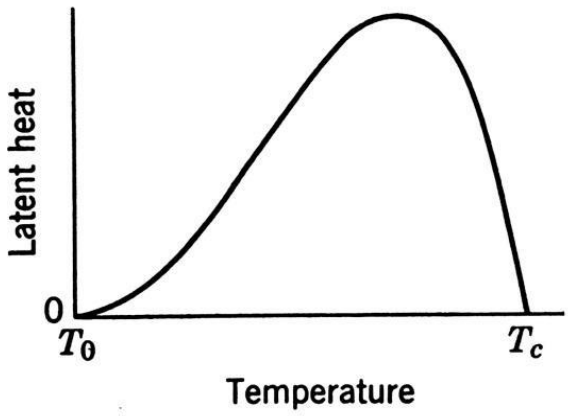
Jednadžbu za latentnu toplinu prijelaza iz supravodljivog u normalno stanje možemo izraziti pomoću jednadžbe (16) te ona glasi:

$$L = \frac{-THc}{4\pi}\frac{dHc}{dT} \tag{17}$$

Izraz je analogan Clausius-Clapeyronovom pravilu:

$$L = T\Delta V\frac{dP}{dT} \tag{18}$$

Koje opisuje ovisnost latentne topline prijelaza o promijeni tlaka s temperaturum i promjeni volumena s fazom.[4] Latentna toplina, kao i razlika entropije između normalnog i supravodljivog stanja, pri temperaturi T_c poprima vrijednost nula kako je prikazano na slici 3.1.[4] Vrijednost latentne topline prijelaza pri T_c upućuje da je došlo do promjene uređenja u većoj mjeri nego što je došlo da promjene stanja u supravodiču.

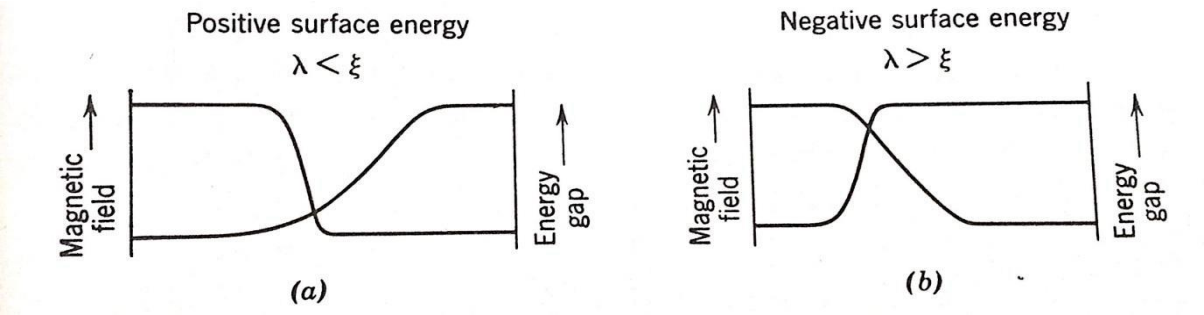


Slika 3.1. Ovisnost latentne topline prijelaza supravodiča o temperaturi

3.3. Međufazna granična energija

Međufazna granica se pojavljuje između normalnih i supravodljivih područja. Uvijet koji mora postojati da međufazna granica postoji je da korelacijska udaljenost ξ prelazi dubinu prodiranja λ. U supravodljivom području jačina magnetskog polja je nula, a u normalnom području jačina magnetskog polja poprima vrijednost H_c. Smjer magnetskog polja varira ovisno o λ, a varijacija energetskog procjepa je vezana uz korelacijsku udaljenost ξ. Kako

supravodljivo područje isključuje magnetsko polje H_c, ima nižu slobodnu energiju sustava. Zbog isključenog magnetskog polja, u supravodljivom području dolazi do prekida statične magnetske energije djelovanjem energije vezane uz spajanje superelektrona. Prekid se zbiva izvan međufazne granice zbog toga što statična magnetska energija raste većom brzinom nego što energija superelektrona pada. Posljedica toga je da je energija u unutarfaznoj granici veća od energije u području izvan faze. Stoga granica posjeduje pozitivnu površinsku energiju. Moguće je pripremiti i supravodljive materijale kod kojih imamo negativnu međufaznu energiju, a razlika između pozitivne i negativne međufazne granične energije je prikazana na slici 3.2.[4]



Slika 3.2. Međufazna granica s pozitivnom i negativnom površinskom energijom

Vrijedilo bi da je kod supravodljivih materijala koji imaju negativnu međufaznu energiju $\lambda>\xi$, a to bi bili supravodiči II. vrste. Međufaznu graničnu energiju možemo prikazati sljedećim izrazom:

$$\alpha=\frac{1}{8} H_c^2 \Delta \qquad (19)$$

Δ, energija procjepa je iz Ginzburg-Landauove teorije koja vrijedi za područje temperatura oko T_c izražen kao:

$$\Delta = \lambda f(\kappa)$$

Bezdimenzijski parametar κ ima utjecaj na jednolik pad funkcije $f(\kappa)$. U slučaju da bezdimenzijski parametar κ ima visoku vrijednost, $f(\kappa)$ se mora numerički procijeniti. Funkcija postaje negativna za vrijednosti $\kappa > 1/\sqrt{2}$, koje upravo odgovaraju supravodiču II. vrste.[4]

3.3.1 Supravodljiva područja

Odvojena područja pojavljuju se u središnjem dijelu u supravodiču s pozitivnom površinskom energijom jer takva struktura ima minimalnu slobodnu energiju. To se može argumentirati na

sljedeći način: kada supravodič uđe u središnje stanje, srednji interval gustoće toka raste do Hc. Doprinos statičnog magnetizma slobodnoj energiji približno je jednak magnetskoj energiji preuzetoj iz cijelog sustava supravodiča. Ako se dopusti da *H* prodire u supravodič potpuno ravnomjerno taj doprinos će se smanjiti. No, u supravodiču s pozitivnom međufaznom graničnom energijom, takva konfiguracija imat će veću energiju od one s naizmjeničnim supravodljivim i normalnim područjima. Za određeno tijelo statička magnetska energija je smanjena ako su područja jako uska, tako unutarnje polje postaje što je ravnomjernije moguće.[4]

S druge strane potpuni doprinos površinske energije međufazne granice smanjen je ako su područja široka, zato što svojom širinom smanjuju utjecaj ukupne granične površine, tj. omjer granične površine i volumena postaje zanemariv. Posloženost područja pronađenih u prirodi predočuju kompromis između oba čimbenika: volumne i površinske energije.[4]

4. Visokotemperaturni supravodiči

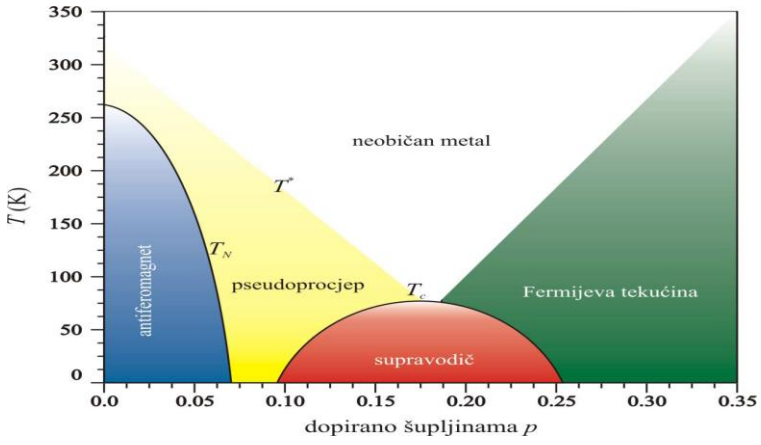
Visokotemperaturni supravodiči ili HTS (high-T_c) su materijali koji imaju supravodljivost na temperaturi T_c oko 30 K. Od 1960 do 1980 godine se smatralo da je temperatura od 30 K najviša teoretska moguća kritična temperatura T_c. Prvi visokotemperaturni supravodič je otkriven 1986. god. od strane IBM-ovih istraživača Karla Müller-a i Johannes Bednorz-a, koji su za to otkriće dobili Nobelovu nagradu 1987. god.[11] Izraz visokotemperaturni supravodič se tada odnosio na supravodiče kuprata (BSCCO - bizmut stroncij kalcij bakrov oksid) i (YBCO – itrij barij bakrov oksid). Visokotemperaturni supravodiči se mogu definirati na sljedeća dva načina u smislu supravodljivosti. Prvi „obični“ metalni visokotemperaturni supravodiči su do temperature 30 K koja je povijesno zadana prema BSC teoriji, a tako su se smatrali do otkrića supravodiča bakrova oksida 1986. god. Karl Müller i Johannes Bednorz su ispitivali vodljivost spoja lantan-barij-bakrovog oskida, te su došli do otkrića da je upravo keramika, za koju se pretpostavljalo da je izolator, ustvari supravodič. Druga definicija visokotemperaturnih vodiča su vodiči koji imaju prijelaznu temperaturu nižu od Fermijeve temperature za konvencionalne supravodiče kao što su živa ili olovo. Takva definicija obuhvaća široki spektar nekonvencionalnih supravodiča i upotrebljava se u kontekstu teoretskih modela.[12] 2008.god. su otkriveni supravodiči na bazi željeza, a za HTS supravodiče je ustanovljen prijelaz i do temperature od 138 K. Na slici 4.1.[12] prikazan je razvoj visokotemperaturnih supravodiča od otkrića supravodljivosti do kraja devedesetih godina prošlog stoljeća. Prvi visokotemperaturni supravodič koji je pronađen da ima kritičnu

temperaturu T_c veću od temperature točke vrelišta dušika je YBaCuO – itrij-barij-bakrov oksid. Neki znanstvenici smatraju da su visokotemperaturni supravodiči isključivo oni čija je kritična temperatura T_c viša od temperature tekućeg dušika od 77K.

Slika 4.1. Evolucija u otkrivanju visokotemperaturnih supravodiča s godinama

4.1. Fazni dijagram visokotemperaturnih supravodiča

Visokotemperaturna supravodljivost se tradicionalno veže uz kuprate, spojeve u kojima bakrov oksid tvori ravnine u čijem se prostoru između ravnina mogu dopirati elektronima ili šupljinama. Dopiranje se provodi unosom različitih drugih elemenata (Ca, O, Y itd.). Drugu skupinu HTS-a čine spojevi željeznih pniktida koji imaju niže temperature prijelaza. Na slici 4.2. je prikazan standardni fazni dijagram visokotemperaturnih supravodiča. Pri malim dopiranjima ti su materijali izolatori s antiferomagnetskim uređenjem ispod neke temperature T_n. Postupnim nanošenjem dopanada odbojna interakcija među nosiocima naboja se smanjuje i oni postaju delokalizirani. Dolazi do potiskivanja antiferomagnetizma, te materijal poprima svojstva lošeg metala. Na nekom stupnju dopiranja temperatura supravodljivog prijelaza postaje konačna ($T_c > 0$), i raste s daljim povećanjem dopiranja.[13]



Slika 4.2. Standardni fazni dijagram visokotemperaturnih supravodiča

U području nižeg dopiranja pojavljuju se i pseudoprocjep. Primjenom nuklearne magnetske rezonancije NMR i mjerenjem optičke vodljivosti uočena su neke karakteristične pojave za procjep. Rezultati mjerenja NMR pokazali su da dolazi do smanjenja elektronske susceptibilnosti sa smanjenjem temperature, a u optičkoj vodljivosti da dolazi do smanjenja spektralne težine s nižim vrijednostima frekvencije. Postoje brojne teze koje objašnjavaju ovisnost pseudoprocjepa i supravodljivosti, te još u potpunosti nije razjašnjeno da li je pseudoprocjep nužan uvijet supravodljivosti ili su to dvije odvojene pojave. S povećanjem temperature u točki T^* pseudoprocjep najviše dolazi do izražaja, a povećanjem do optimalnog dopiranja prelazi se u supravodljivo područje, pri kojoj kritična temperatura dopiranja $T_c(p)$ poprima najvišu vrijednost. Ukoliko je temperatura iznad temperature T^*, uzorak ulazi u područje neobičnog metala, čija se svojstva me mogu opisati sustavom efektivnih neintegrirajućih čestica (Fermijeva tekućina), kao što je to moguće u običnim metalima.[12] U tom području otpor pokazuje linearnu ovisnost o temperaturi, a neslaganje između transportnog ($1/T_t \propto T$) i Hallova vremena relaksacije ($1/T_h \propto T^2$) ukazuje da nosioci naboja nisu elektroni kao kod pravih metala. Povećanjem dopiranja iznad optimalnog T_c se smanjuje, isčezavaju pseudoprocjepi, a materijal poprima klasična svojstva metala. Kada je temperatura blizu T_c dolazi do značajnih prijelaza iz supravodljivog u normalno stanje, odnosno dolazi do supravodljivih fluktuacija. U slučaju da visokotemperaturni supravodič na optimalnoj vrijednosti dopiranja ima visoku vrijednost kritične temperature T_c, te malu vrijednost srednjice polumjera ξ, to omogućuje šire fluktuacijsko temperaturno područje. To znači i lakši opis ponašanja supravodljivih fluktuacija koje objašnjavaju pitanja vezana za pojave kod supravodljivosti HTS supravodiča i fenomenima koji se javljaju tijekom prijelaza iz supravodljivog u normalno stanje.

4.2. Priprema i svojstva visokotemperaturnih supravodiča

Najjednostavniji način pripreme visokotemperaturnih supravodiča je termodinamička reakcija čvrstog stanja koja uključuje miješanje, žarenje i sinteriranje. Odgovarajuće količine prethodnih prašaka, obično oksida i karbonata temeljito se miješaju u kuglastom mlinu. Alternativni načini pripreme homogene smjese je provođenje kemijskih procesa otopine kao što su talotenje, smrzavanje i primjena sol-gel metoda. Prašci se kalciraju po nekoliko sati u temperaturnom području od 800-950°C. Ohlađeni prašak nanovo se kalcira, postupak se ponavlja toliko puta dok se ne dobije homogena smjesa. Naknadno, puderi se sinteriraju i zbijaju u palete. Važnu ulogu u pripremi visokotemperaturnih supravodiča ima okolina prilikom sinteriranja kao što je temperatura, vrijeme žarenja, tlak i brzina hlađenja. Npr.

$YBa_2Cu_3O_7$-x spoj je pripravljen kalciniranjem i sinteriranjem smjese Y_2O_3, $BaCO_3$ i CuO u odgovarajućem atomskom omjeru. Kalcinacija se vrši pri 900-950 ° C, dok se sinteriranje vrši pri 950 ° C u atmosferi kisika. Stehiometrija kisika u ovom materijalu je vrlo bitna za dobivanje supravodljivog $YBa_2Cu_3O_7$-x spoj. U vrijeme sinteriranja, formira se poluvodljivi tetragonalni spoj $YBa_2Cu_3O_6$ koji za vrijeme sporog hlađenja u atmosferi kisika prelazi u supravodljivi spoj $YBa_2Cu_3O_7$-x.[4]

Priprema Bi-, Ti- i Hg- baziranih visokotemperaturnih supravodiča puno je teža u odnosu na YBCO. Problemi u pripremi tih supravodiča nastaju jer oni posjeduju tri ili više faza koje imaju sličnu slojevitu strukturu. Dakle, sintetička izmiješanost prilikom rasta, i nedostaci kao što su pojavljivanje grešaka tijekom sinteze predstavljaju problem izolacije jedne supravodljive faze. Za Bi-Sr-Ca-Cu-O relativno je jednostavno pripremiti Bi-2212 ($T_c \approx 85$ K) fazu, ali je vrlo teško pripremiti jednu fazu Bi-2223 ($T_c \approx 110$ K). Bi-2212 faza pojavljuje tek nakon nekoliko sati sinteriranja na 860-870 ° C, a veći dio faze Bi-2223 je formiran nakon provođenja reakcije više od tjedan dana na 870 ° C. Iako, supstitucija Pb u Bi-Sr-Ca-Cu-O spoju unaprjeđuje rast HTS faze, potrebno vrijeme sinteriranja i dalje je dugo.[4]

4.2.1.YBaCuO supravodič

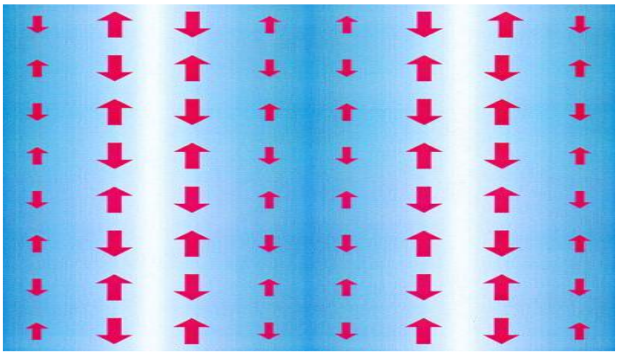
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (strukturni prikaz slika 1.5.c) Itrij-barij-bakrov oksid je supravodič kod kojeg je molarni odnos komponenata metala od kojih je sačinjen 1:2:3, a poznat je još i pod nazivom 123 supravodič. YBCO je jedan od najistraživanijih HTS supravodiča do danas, posebice zbog mogućnosti što se prilikom sinteze mogu dobiti kristali s vrlo malim udjelima nečistoće. Njega dio znanstvene zajednice smatra prvim pravim visokotemperaturnim vodičem, jer je prvi supravodič koji ima kritičnu temperaturu T_c iznad vrelišta tekućeg dušika od 77K, oko 94K na optimalnom dopiranju. Pri maksimalnoj temperaturi strukturaYBaCuO supravodiča je ortorompska, a supravodljivost koja ovisi i o dopiranosti (x=0.6) nastaje zbog strukturne promjene na tetragonalnu. Najznačajniji strukturni element u građi YBaCuO su ravnine bakrova oksida CuO_2, u kojima je upravo vodljivost najizraženija, a sa vršnim atomima kisika izvan ravnine CuO_2 i ostalim primjesama značajno utječu na elektronsku konfiguraciju u rešetki. Atomi kisika su smješteni između atoma bakra koji ze nalaze iznad CuO_2 ravnina. Jedinična ćelija $YBa_2Cu_3O_7$ se sastoji od pseudokubičnih pervoksitnih jediničnih ćelija, od kojih svaka pervoksitna ćelija u središtu ćelije sadrži Y ili Ba atom. Y se nalazi u središtnjoj jediničnoj ćeliji, dok se Ba nalazi u gornjoj i donjoj jediničnoj ćeliji. Y ravnina ima funkciju da služi kao razmaknica između CuO_2 plohe, u kojoj upravo spoj između atoma bakra i kisika

imaju najznačajniju ulogu u supravodljivosti. Cu atom se u ćeliji može nalaziti u dvije različite kordinacije, Cu(1) i Cu(2) u odnosu na kisik, a postoje četiri moguća mjesta na kojoj se nalazi kisik O(1), O(2), O(3), O(4). Utrostručena jedinična ćelija bi trebala imati do devet atoma kisika, međutim $YBa_2Cu_3O_7$ posjeduje sedam atoma kisika, te od toga i potječe naziv perovskitne strukture. Ovisno o dopiranju bakrovi atomi imaju stanje Cu^{1+} ako je uzorak nedopiran, a dopiranjem prelazi u Cu^{2+}, dok kisik prelazi u O^{2-} stanje.[13] Ovisno o smještaju kisikovih atoma, kisikov atom ionizira jedan ili dva bakrova atoma, koji je u tom slučaju susjedni bakrov atom u CuO_2 ravnini. Prilikom dopiranja kisikovi atomi su nasumično raspodijeljeni ispod i iznad CuO_2 ravnine, a ovisno o koncentraciji kisikovih atoma, stvaraju se periodični uzorci Cu-O, koji su i pokazatelj kvalitete uzorka supravodiča. Temperatura prijelaza T_c za YBCO ovisi o dopiranju, te pri toj temperaturi za neke supravodiče dolazi do novog uređenja, a raspodjela naboja nije više homogena nego poprima neke definirane oblike koje se nazivaju pruge. Iako je teško dokazati sa sigurnošću postojanje pruga za YBCO supravodič, mjerenje fluktuacija nabojnog uređenja daju naslutiti da one ipak postoje.

4.3.Mottovi izolatori i prugasto uređenje

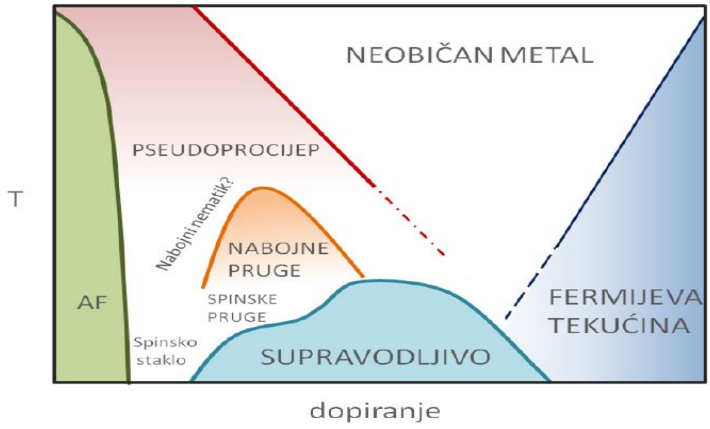
Klasična podjela materijala na vodiče i izolatore se objašnjava teorijom elektronskih vrpci. Prema toj teoriji električna svojstva nekog materijala ovisi o položaju Fermijevog nivoa, odnosno ako je zadnja vodljiva vrpca popunjena elektronima materijal će biti izolator, a ukoliko nije ona će biti vodič. Međutim 1937.god. su de Boer i Vermey uočili da spoj kobaltovog oksida (CoO), koji ima petnaest elektrona u ćeliji ima malu električnu vodljivost. Objašnjenje te pojave predložio je Mott 1949.god. tvrdivši da se interakcije između elektrona ne smiju zanemariti, te da dolazi do određene lokalizacije elektrona. To znači da se ukupni proces sastoji od dva procesa, preskakanja elektrona t, koja teži delokalizirati elektrona i kulonske interakcije U, koja ih nastoji razdoviti kako bi bili u zadanim stanjima. Svojstva sustava upravo određuje omjer kulonske interakcije i preskakanja elektrona U/t. Pojam Mottov izolator se odnosi na pojavu nastajanja izrazito velikog magnetootpora u uzorcima metalnih oksida, kod kojih se isto tako javlja supravodljivost. Bakar u ravnini CuO_2 u d orbitali ima devet elektrona (d^9), što znači da posjeduje jednu šupljinu po jediničnoj ćeliji. Te šupljine zbog kulonskih interakcija nisu vodljive te se energija izmjene elektrona smanjuje zbog sparenih elektrona suprotnog spinskog predznaka i dolazi do pojave antiferomagnetizma. Dopiranjem Mottovog izolatora dolazi do uništenja antiferomagnetske rešetke, i iz nastalog nereda, medu ostalim, nastaje supravodljiva faza. Za razliku od dopiranih

poluvodiča, u kojima se dodani naboj raspoređuje homogeno, u Mottovim izolatorima se javljaju nehomogene strukture.[14] Energija novonastalih šupljina se nastoji minimalizirati delokalizacijom, što rezultira homogenom raspodjelom kao kod Fermijeve tekućine. Međutim u Mottovim izolatorima interakcije među elektronima su značajne i postoji težnja da se naboji lokaliziraju. Kao rezultat nadmetanja ovih dviju težnji nastaje određena nehomogena struktura i prugasto uređenje. Prijedlog prugastog uređenja predložio je Emery sa svojim suradnicima, a prikazano je na slici 4.3.[14] Strelice prikazuju prugasto uređenje spinova, dok je plavom označena gustoća naboja. Dovoljno velik broj nastalih šupljina će za posljedicu imati metalno ponašanje uzorka, a pri malim dopiranjima će se zadržati antiferomagnetsko uređenje. Prijelaz između ova dva stanja nije moguće razdvojiti oštrom granicom. Emery je interpretirao pruge kao metalne rijeke, koje odvajaju antiferomagnetska područja.



Slika 4.3. Prikaz prugastog uređenja

Osim prijelaza između antiferomagnetizma i metalnog stanja koje je uzrokovano dopiranjem, važnu ulogu ima i promjena temperature. Na slici 4.4.[14] prikazan je fazni dijagram kuprata i promjena stanja prilokom dopiranja. Može se zaključiti da do pojave supravodljivog stanja prethode određeni dinamički ili statički procesi nabojnog uređenja, te da postoje određene interakcije između takvih prugastih uređenja i supravodljivosti.

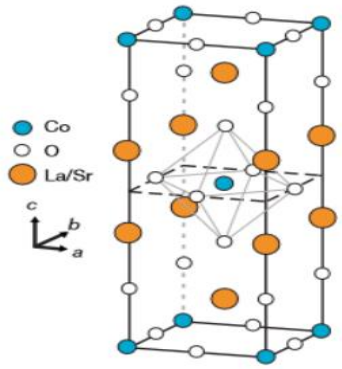


Slika 4.4. Tipični fazni dijagram za kuprate, prikaz ovisnosti temperature o dopiranju.

Promatranjem faznih dijagrama LBCO-a, LESCO-a (La2-x Eu0,2 Srx Cu O4), i u manjoj mjeri LSCO-a, uočljivo je kako je supravodljivost potisnuta upravo oko dopiranja p = 1/8, gdje je prugasto uredenje najizraženije. Zbog toga je uvriježeno mišljenje kako dolazi do kompeticije prugastog i supravodljivog stanja. Izravno međudjelovanje je u novije vrijeme i dokazano na YBCO-u.[14] Mjerenja koja su provedena na monokristalima LBCO-a pokazuju da se otpor u ravninama smanjuje i na temperaturama koje su značajno iznad temperature prijelaza. Za LBCO (p=1/8) supravodljiv prijelaz i Meissnerov efekt su potisnuti do temperature od 4 K, međutim otpornost u ravninama na temperaturi od 18 K pada na nemjerljivu razinu. Iz tog rezultata proizlazi zaključak da je supravodljivost u kupratima dvodimenzionalne prirode, te da prugasto uređenje potiče supravodljivost u ravnini. Bolje razumjevanje veze između nastajanja pruga i supravodljivosti bi u mogućnosti mogla pridonjeti objašnjenju mehanizma nastajanja supravodljivosti.

4.4. Kuprati

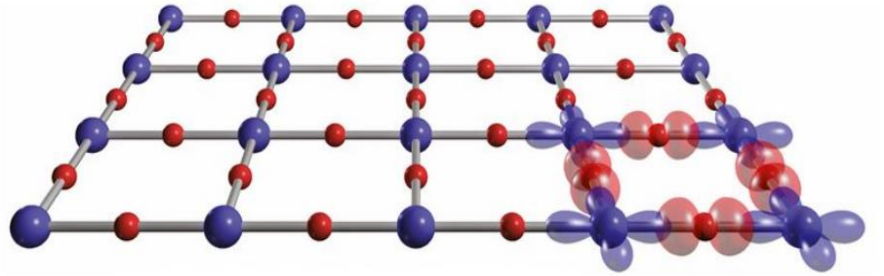
Nakon otkrića supravodljivih materijala, 1980.god. je došlo do do drugog značajnog otkrića da kuprati imaju kritičnu temperaturu veću od teoretske granice od 30K. Zajednička karakteristika kupratnih supravodiča jest ta da svi sadrže slojeve bakrova oksida, koji su dvodimenzionalne strukture. Svaki pojedinačni atom bakra ima gotovo popunjenju 3d orbitalu, a svaki je u kristalnoj rešetki kuprata koja ima oblik oktaedra okružen sa šest kisikovih atoma kao što je prikazano na slici 4.5.[15]



Slika 4.5. Prikaz kristalne rešetke kuprata sa središnjim atomom bakra

Unutar kristalne rešetke CuO_2 prisutni su i oni drugih elemenata (barija, stroncija itd.) koji imaju funkciju stabilizacije strukture i omogućuju dopiranje slojeva bakrova oskida. Na slici 4.6.[15] prikazan je 3d model gdje je sloj bakrova oksida sastavljen od $3d_{x^2-y^2}$, $2p_x$ i $2p_y$ orbitala koje se preklapaju s odgovarajućim $2p_x$ i $2p_y$ orbitalama kisika. Sistem orbitala teži k

najstabilnijem stanju, odnosno da bakar ima popunjenu d^{10} orbtalu. Međutim spektroskopskim metodama je utvrđeno da se to ne događa, već da elektroni nastoje popuniti $2p^5$ orbitalu kisika te tvoriti O^-, a ne Cu^{3+}. Razlog tome je što je potrebna puno veća energija da se napravi Cu^{3+} ion bakra.



Slika 4.6. 3d model preklakanje bakrovih i kisikovih orbitala u spojevima CuO_2

Ključna orbitala je $3d_{x^2-y^2}$ bakra koja posjeduje jedan elektron. Ta napola popunjena orbitala, prema teoriji energetskih vrpci treba biti vodič, međutim to se zbog Coulumbove energije koju je potrebno dovesti ne događa i ona je zapravo izolator. Ti izolatori su poznati pod nazivom Mottovi izolatori, a pokazuju svojstva antiferomagnetizma. Magnetska svojstva kupratnih supravodiča određena je čimbenicima kao što je temperatura ali i o količini i vrsti korištenog dopinga. Proces dopiranja se osniva na zamjeni nekih iona (npr. La^{3+} sa Sr^{2+}) čime iz bakra nastaje sloj bakrova oksida. Razlog tome je što Sr posjeduje elektron manje u zadnjoj ljusci od La, te se njegovim dodavanjem spoj proporcionalno dopira šupljinama. Da bi se narušio antiferomagnetizam kuprata potrebna je mala količina dopiranja, prilikom čega se stvaraju virovi i antivirovi spinske strukture. Daljnim povećanjem postiže se supravodljivo stanje ispod kritične temperature T_c. Temperatura supravodljivog prijelaza postiže svoj maksimum za vrijednost optimalnog dopiranja (x_{opt}). Ovisno o dopiranju kuprati možemo podijeliti u dva režima od kojih je prvo podopirano područje ($x<x_{opt}$) i nadopirano područje ($x>x_{opt}$). Ispod temperature T^* kuprati pokazuju različite anomalije koje odgovaraju energetskom procjepu. Kuprati supravodiča imaju pervoksitnu strukturu. Kemijske formule supravodiča općenito imaju brojeve koji zapravo opisuju koliko je dopiranja potrebno da se postigne supravodljivo stanje. Neke kuprate možemo kategorizirati prema elementima i broju slojeva bakrova oksida koje sadrže, pa tako možemo za YBCO i BSCCO napisati Y123 odnosno Bi 2201/Bi 2212 itd. Ovisno o tome koliko ima slojeva (n) u svakom supravodljivom bloku. Temperatura supravodljivog prijelaza doseže vrhunac pri optimalnoj vrijednosti dopiranja (p=0.16) i optimalnom broju slojeva u supravodljivom bloku, n=3.[4] Sličnost između nedopiranih kuprata antiferomagnetnog stanja kada je temperatura niska i supravodljivog

stanja kada je dopiranost optimalna, pri tome se misli na orbitalno stanje d orbitala bakra, ukazuje da su interakcije između elektona u kupratima jače od interakcije elektron-fonon. Nedopirani kuprati se općenito smatraju antiferomagneticima, a dopiranjem kuprati prelaze u metalno a potom i u supravodljivo stanje. Kuprate možemo podijeliti u nekoliko podklasa:[15]

- $La_{2-x}M_xCuO_4$ (LMCO), M=(Ba, Sr, Ca)
- $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO)
- $A_mM_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ A=(Bi, Tl, Hg), M=(Ba, Sr)
- $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$

U spojevima s Nd pronalazimo elektronsku vodljivost, dok su u ostalim spojevima nosioci naboja šupljine. Općenito, vrijednost kritične temperature supravodljivog prijelaza jako ovisi o dopiranju, koncentraciji kisika te ostalim oblicima nereda. Unatoč velikoj raznolikosti, kuprate povezuje zajednički strukturni element - CuO_2 ravnine jedinstvene elektronske i magnetske strukture. Supravodljivo stanje tvore singletni Cooperovi parovi d-simetrije nosioca naboja te popratno dolazi do otvaranja procjepa u spektru kao kod konvencionalnih BCS supravodiča, no tu sva sličnost prestaje.[14]

4.5. Najnovija saznanja o visokotemperaturnim supravodičima i pronalasci

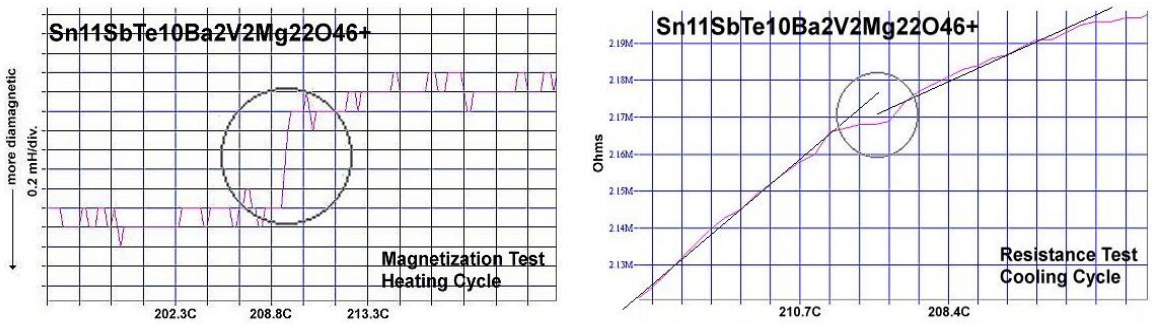
Pitanja na koji način se supravodljivost pojavljuje kod visokotemperaturnih supravodiča je aktualno i danas tridesetak godina nakon otkrića visokotemperaturnih supravodiča.

- Sveučilište u Cornell dana 21. kolovoza 2018.god. objavljuje da je sintentizirala La-hidrid (LaHx), laserskim zagrijavanjem lantana u struji vodika pri tlaku P=170Gpa. Uzorak je pokazao supravodljivost pri 209 K, a otpuštanjem tlaka na 150 Gpa se kritična temperatura T_c povećala na 215 K. Pronalazak se smatra velikim postignućem jer je kritična temperatura T_c viša od svih do sada ispitivanih hidrida. Najavljuju da nije preostalo dugo vremena do otkrića supravodljivosti pri sobnoj temperaturi.
- Sciencealert.com dana 9. travnja 2018.god. objavljuje da su fizičari na sveučilištu u Marylandu otkrili novu vrstu supravodljivosti. Supravodljivost se pojavila na neočekivanom materijalu i fenomen izgleda kao da se oslanja na interakciju elektrona koja se bitno razlikuje od parova elektrona do sada. Materijal je YPtBi i za razliku od drugih materijala čiji elektronski spinovi iznose 1/2, kod YPtBi elektroni imaju spin 3/2. Visoki spinovi su mogući u pojedinačnim atomima, međutim u čvrstoj tvari do sada nisu pronašli elektrone sa spinom 3/2, već su svi imali spin 1/2. YPtBi je prije par

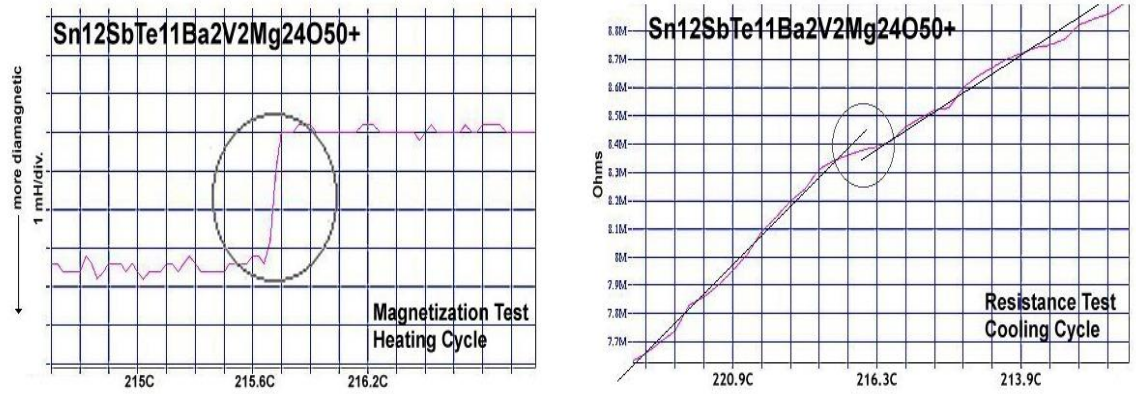
godina otkriven kao supravodič, što je bilo iznenađenje jer nije ispunjavao glavni kriterij, a to je da je relativno dobar vodič. Prema konvencionalnom razmišljanju YPtBi treba oko tisuću puta više mobilnih elektrona da bi postao supravodič pri 0.8 K. Međutim kada su znanstvenici snižavali temperaturu materijala, uvidjeli su da se supravodljivost svakako događa.

- Physicsworld.com dana 7.ožujka. 2018. godine javlja kako je Američko udruženje za fiziku (APS) objavilo da su otkrili da je grafen nekonvencionalni supravodič. Ultratanki materijal koji se sastoji od dvije ploče grafena može se lako prevesti iz Mottovog izolatora u supravodič. Listovi grafena se usmjere pod „magičnim kutem“ i u tom obliku se javljaju snažne interakcije između elektrona što za rezultat ima pojavu smanjenja električne vodljivosti. Nakon toga se može pretvoriti u supravodič s mogućnosću namještanja elektronske gustoće materijala. Namještanjem magičnog kuta može se izazvati lokaliziranost elektrona u rešetki grafena koji se u određenim uvijetima mogu tunelirati s jedne rešetke na drugu.
- Phys.org dana 18.siječnja 2018.god. objavljuje da je u novom istraživanju Sveučilišta u Coloradu otkriven pozitivan mehanizam povratne sprege supravodiča na bazi kuprata. Kada kuprati nisu u supravodljivom stanju imaju čudne elektronske korelacije, koje prelaskom u supravodljivo stanje nestaju. Konvencionalna supravodljivost bazirana na kvazi česticama ne može točno opisati supravodljivost kuprata. Postavilo se pitanje na koji način te čudne korelacije utječu na visokotemperaturnu supravodljivost. Rezultati novog istraživanja ukazuju da te čudne elektroneske korelacije ne nestaju sa pojavom supravodljivosti, već da pridonose i poboljšavaju supravodljivost elektronskim sparivanjem. Proces rezultira pozitivnu povratnu petlju, jer dolazi do konverzacije inkoherentnih metalnih korelacija u koherentne pritom povećavajući broj elektronskih parova supravodiča. Takave korelacije uvelike premašuju konvencionalne supravodiče i za kuprate bi supravodljivost mogla nastati nekonvencionalnim elektronskim uparivanjem zbog kvantnih fluktuacija. U budućnosti znanstvenike zanima mogu li nekonvencionalno elektronsko sparivanje integrirati i na druge meterijale te tako napraviti novu vrstu visokotemperaturnog supravodiča s boljim karakteristikama.
- Superconductors.org dana 7. kolovoza 2017.god. objavljuje otkriće formulacije visokotemperaturnih vodiča pri sobnoj temperaturi (RTS – room temperature superconductivity) . Kemijska formula tih supravodiča je $Sn_{11}SbTe_{10}Ba_2V_2Mg_{22}O_{46+}$ i $Sn_{12}SbTe_{11}Ba_2V_2Mg_{24}O_{50+}$. To su prvi supravodiči čija kritična temperatura prijelaza

T_c ide iznad 400 F, a T_c se pojavljuje na 482 K (209 ^{0}C, 408 F) i 489 K (216 ^{0}C, 420 F). Magnetizacijski i test otpornosti pokazuju da je došlo do stanja supravodljivosti u oba materijala a prikazani su na grafovima 4.7.a) i b). Na grafu magnetizacijskog testa se pri temperaturi T_c od 216 ^{0}C uočava Meissnerov efekt, do se pri približno sitoj temperaturi od 216 ^{0}C na testu otpornosti uočava nagli pad otpornosti.

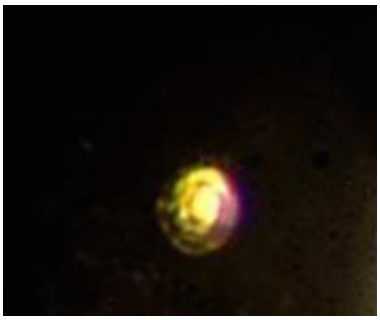


Slika 4.7. a) Grafički prikaz magnetskog testa i testa otpornosti za uzorak $Sn_{11}SbTe_{10}Ba_2V_2Mg_{22}O_{46+}$



Slika 4.7. b) Grafički prikaz magnetskog testa i testa otpornosti za uzorak $Sn_{12}SbTe_{11}Ba_2V_2Mg_{24}O_{50+}$

- Businessinsider.com dana 26.siječnja 2017.god. javlja da R. Dias i I. F. Silvera istraživači s Harvarda sintentizirali po prvi puta u povijesti metalni hidrogen prikazan na slici 4.8. „Ovo je sveti gral visokotlačnih procesa u fizici“ izjavio je Isac F. Silvera.



Slika 4.8. Prvi metalni hidrogen

Klasični periodni sustav dijeli elemente na metale i nemetale, prema kojem su metali dobri vodiči a nemetali izolatori. Silvera koji je pokušavao stvoriti metalni hidrogen punih 45 godina govori : „ Vodik je prešao iz prozirnog preko neprozirnog u crnu, te je konačno postao sjajan“. Ovo otkriće je iznimno značajno u području supravodljivosti, jer mnogi fizičari misle da metalni hidrogeni mogu biti supravodiči pri sobnoj temperaturi (RTS).

5. Teorijski modeli visokotemperaturne supravodljivosti

Nastajanje i mehanizme koji dovode do supravodljivosti se nastaju opisati različitim teorijskim modelima. Teorijske modele možemo podijeliti na klasične teorije vodljivosti koje opisuju vodljivost kod metala, a fenomenološke teorija i mikroskopske teorije pokušavaju objasniti supravodljivost. Najpoznatije fenomenološke teorije supravodljivosti su Londonova i Ginzburg - Landauova teorija, a pod mikroskopske teorije supravodljivosti spada Bardeen - Cooper - Schriefferova teorija poznatija kao BCS teorija.

5.1. Klasična teorija vodljivosti

Od otkrića elektrona 1897.god. nastojala se objasniti pojava vodljivosti elektrona. Otpor koji se javlja u metalu prilikom gibanja elektrona ovisi o nekoliko faktora kao što su temperatura, dimenzije uzorka i prisutnost nečistoća u uzorku. Već 1900.god. Paul Drude predlaže svoju teoriju električne i toplinske vodljivosti metala koju je bazirao na tada popularnu kinetičku teoriju plinova. Promatrao je metal kao plin slobodnih elektrona koji su nosioci vodljivosti u metalima, dok su pozitivno nabijene čestice imaju određenu masu i nisu pokretne. Dakle elektroni u metalima su odgovorni za vodljivost, a gibanje elektrona je potaknuto temperaturom. Uz vodljivost se javlja i omski otpor čija se vrijednost mijenja promjenom temperature, a otpor ovisi i o nečistoćama i nepravilnostima kristalne rešetke zbog raspršenosti elektrona. Otpor koji nastaje pri vodljivosti može se izračunati ako u pretpostavku uzmemo da vodljivi elektroni posjeduju određenu efektivnu masu i naboj. Pod

utjecajem električnog polja E , elektroni se počinju gibati u smjeru polja akceleracijom koji možemo iskazati kao:

$$Ee = m\dot{v} \tag{20}$$

dok srednju brzinu skretanja u smjeru primjenjenog polja E možemo izračunati kao:

$$\overline{v_d} = \frac{1}{2}\frac{Ee}{m}\tau \tag{21}$$

pri tome je τ vrijeme relaksacije ili sudara kod elektrona čija recipročna vrijednost predstavlja vjerojatnost raspršenja. Drudov model pretpostavlja da je τ neovisan o jakosti polja E te o brzini i položaju elektrona. Gustoća struje ovisi količini naboja koji je prenesen s obzirom na jedinicu površine i vremena u smjeru polja. Ako je n gustoća vodljivih elektrona otpor možemo izraziti kao:

$$\rho = \frac{m}{\frac{1}{2}ne^2\tau} \tag{22}$$

Iz srednjih vrijednosti τ i brzine elektrona moguće je odrediti srednji slobodni put elektrona koji možemo prikazati jednadžbom:

$$l = v_f\tau \tag{23}$$

Stoga otpor možemo i računati kao:

$$\rho = \frac{mv_f}{\frac{1}{2}ne^2}\frac{1}{l} \tag{24}$$

Pomoću jednadžbe (24) možemo vrlo dobro izračunati ovisnost otpora o temperaturi u metalima, jer samo srednji slobodni put elektrona l pokazuje ovisnost na promjenu veličine uzorka i nečistoće, dok drugi članovi jednadžbe nisu toliko osjetljivi.[4] Ukupni otpor metala se može prikazati kao zbroj različitih doprinosa otporu. U jednadžbu (24) uvrstima srednju frekvenciju raaspršenih sudara f, prilikom čega je f=1/τ. Ukupan otpor će biti zbroj otpora dva mehanizama, prilikom čega ćemo kao primjer frekvencije rasipanja zbog temperaturnih oscilacija označiti kao f_1, a frekvencija rasipanja zbog nepravilnosti rešetke f_2. Ukupni zbroj frekvencije rasipanja će biti frekvencija tih mehanizama, a otpor će se računati kao:

$$\rho = \frac{m}{\frac{1}{2}ne^2}f = \frac{m}{\frac{1}{2}ne^2}f_1 + \frac{m}{\frac{1}{2}ne^2}f_2 \tag{25}$$

ili skraćeno:

$$\rho = \rho_1(T) + \rho_r \tag{26}$$

Jednadžba (26) naziva se Mathiessenovim pravilom koja strogo vrijedi za metale. Vidljivo je da prvi član ovisi o temperaturi, a drugi član ρ_r je neovisan o temperaturi i naziva se preostalim otporom. Vodljivost je prema Drudeovoj teoriji jednaka izrazu:

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m} \tau \tag{27}$$

5.2. Fenomenološke teorije supravodljivosti

Fenomenološke teorije su nastojale opisati makroskopske pojave kod supravodiča kada je pod utjecajem električnog i magnetskog polja, te se za razliku od ranijih objašnjenja vodljivosti ne bazira na osnovnim kvantnim zakonitostima. Fenomenološke teorije dobro opisuju odsustvo otpora u supravodičima, međutim ne uzimaju u obzir kvantne efekte supravodljivosti. Teorije su u osnovi nastale kao težnja za objašnjenjem Meissnerovog efekta u supravodičima.

5.2.1. Londonova teorija

Braća Fritz i Heinz London su 1935.god. nastojali objasniti elektromagnetska svojstva supravodiča, a teorija nastoji objasniti pojavu Meissnerovog efekta. Teorija opisuje ponašanje supravodiča u magnetskom polju, a kreće s pretpostavkom da u supravodiču postoje supravodljivi i normalni elektroni. Koncentracija slobodnih elektrona je $n=n_s+n_n$, gdje je n_s koncentracija supravodljivih elektrona, dok je n_n koncentracija normalnih elektrona.[16] Struja koja nastaje pod utjecajem električnog polja uključuje samo supravodljive elektrone koji prolaze kroz kristalnu rešetku bez otpora, a normalni elektroni se zanemaruju. Kako se ti elektroni gibaju bez disipacije energije, Londonova teorija polazi od pretpostavke da se kod supravodiča otpor ne iskazuje Ohmovim zakonom J = σ*E , već da zamjeni i iskazuje pomoću drugog Newtonovog zakona:

$$n_s m_e \frac{\partial \boldsymbol{v}_s}{\partial t} = - n_s e \boldsymbol{E}. \tag{28}$$

Gustoća struje definirana izrazom:

$$\boldsymbol{J}_s = - n_s e \boldsymbol{v}_s. \tag{29}$$

Iz jednadžbe (28) i jednadžbe (29) dobije se izraz za prvu Londonovu jednadžbu:

$$\boldsymbol{E} = \frac{m_e}{n_s e^2} \frac{\partial \boldsymbol{J}_s}{\partial t} \tag{30}$$

Druga Londonova jednadžba se dobije uvrštavanjem prve Londonove jednadžbe u Maxwellovu jednadžbu, uz pretpostavku da je električno polje E u supravodiču zbog stacionarnog stanja jednako nuli. Maxwellova jednadžba dana je izrazom:

$$\mathrm{rot}\boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{31}$$

Uvrštavanjem prve Londonove jednadžbe se dobije izraz:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\mathrm{rot}\boldsymbol{J}_s + \frac{n_s e^2}{m_e}\boldsymbol{B}\right) = 0 \tag{32}$$

J predstavlja gustoću struje, B gustoću polja, n_s koncentraciju vodljivih elektrona, e i m predstavljaju naboj odnosno masu vodljivih elektrona. Londonovi su pretpostavili da izraz u zagradi ima vrijednost nula, a taj izraz je ujedno i druga Londonova jednadžba. Ako iz druge Londonove jednadžbe izrazimo B, imamo jednadžbu:

$$\boldsymbol{B} = -\frac{m_e}{n_s e^2}\mathrm{rot}\boldsymbol{J}_s \tag{33}$$

Provedbom supstitucije iz izraza (34), dobiju se sljedeće Londonove jednadžbe (35):

$$\lambda_L^2 = \frac{m_e}{n_s e^2 \mu_0} \tag{34}$$

$$\boldsymbol{E} = \mu_0 \lambda_L^2 \frac{\partial \boldsymbol{J}_s}{\partial t}, \quad \boldsymbol{B} = -\mu_0 \lambda_L^2 \mathrm{rot}\boldsymbol{J}_s \tag{35}$$

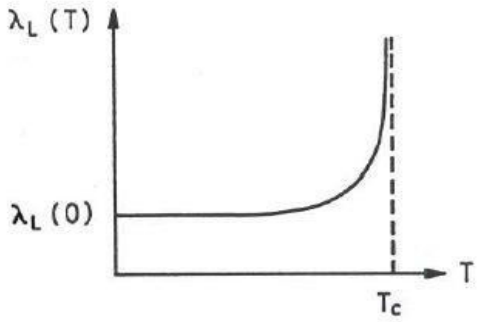
Ako se uzme u pretpostavku stalna vrijednost električnog polja E s vremenom, i da supravodič nema feromagnetska svojstva ($\mu_r \approx 0$) dobija se izraz četvrte Londonove jednadžbe koja ima oblik: $\mathrm{rot}\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{J}_s$ (36)

Iz jednadžbe (36) i Maxwellove jednadžbe se dobiju izrazi koji se moraju rješavati diferencijalnim jednadžbama, a kao rješenje tih jednadžbi dobije se izraz:

$$B = B_0 e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \tag{37}$$

Predviđanja iz druge Londonove jednadžbe da je vrijednost polja unutar supravodiča jednaka nuli s Meissnerovim efektom se pokazala djelomično točna, jer magnetska indukcije u određenoj mjeri prodire na izvjesnu dubinu s obzirom na površinu supravodiča. Mjera prodiranja magnetskog polja naziva se dubinom prodiranja λ_L. Dubina prodiranja ovisi o temperaturi tako da se povećava s vrijednosti $\lambda_L(0)$ pri temperaturi apsolutne nule, dok pri temperaturi T_c teži u beskonačnost kao što je prikazano na slici 5.1.[16] Pri temperaturi T = 0 K, koncentracija vodljivih iona n_s = n, dok će pri temperaturi T_c vrijednost n_s težiti nuli. Londonovu dubinu prodiranja računamo pomoću izraza (38):

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_e}{n_s e^2 \mu_0}} \tag{38}$$



Slika 5.1. Ovisnost Londonove dubine prodiranja o temperaturi

5.2.2. Ginzburg - Landauova teorija

Vitalij Lazarevič Ginzburg i Lav Davidovič Landau su 1950.god. razvili fenomenološku teoriju supravodljivosti, a temelj Ginzburg- Landaueve teorije je teorija faznih prijelaza drugog reda za prijelaz iz normalnog u supravodljivo stanje u odsustvu magnetskog polja koju je razvio sam Landau. Postojanje pozitivne međufazne granične energije ukazuje da se slobodna energija supravodiča poveća, ako je ψ "stupanj uređenosti" supravodljivog stanja prisiljen varirati tijekom male udaljenosti u prostoru. Kako bi taj izraz mogao vrijediti, izraz za $G_s(H)$ mora se izmjeniti uključenjem termina ψ.[4] Parametar ψ je makroskopska valna funkcija supravodiča, koji u normalnom stanju ima vrijednost nula, dok u supravodljivom je vrijednost različita od nule. Parametar uređenja je kompleksna valna funkcija koju možemo zapisati u obliku:

$$\psi(\vec{r}) = |\psi| \, e^{i\varphi(\vec{r})} \tag{39}$$

Fizičko značenje parametra uređenja je kvadrat apsolutne vrijednosti valne funkcije koja odgovara gustoći supravodljivih iona. GL teorija se bazira na pretpostavci da je u blizini temperature prijelaza parametar ψ ima malu i statičnu vrijednost. U tome slučaju gustoću Helmholtzove slobodne energije F može razviti u Taylorov red nakon čega dobijamo izraz:

$$F = F_{n0} + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar\nabla - e^* \vec{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{\mu_0 H^2}{2} \tag{40}$$

F_{n0} je slobodna energija u normalnom stanju, α i β su temperaturno ovisni koeficijenti, a četvrti član predstavlja kinetičku energiju.[1] Dvije nepoznanice u jednadžbi su $\psi(\vec{r})$ i $\vec{A}(\vec{r})$, te se

izvode dvije diferencijalne jednadžbe uz to da uvijet o minimalnoj slobodnoj energiji bude zadovoljen. Iz jednađžbe (40) standardnim varijacijskim postupkom, minimiziranje jednađžbe se provodi po ψ^* uz stalno ψ dobijamo izraz za prvu Ginzburg Landau jednadžbu:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}\left(-i\hbar\nabla - e^*\vec{A}\right)^2\psi = 0 \tag{41}$$

Ako minimiziranje jednadžbe (40) provodimo po $\vec{A}$, uz uvjet da je $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ i $\mu_0\vec{J} = \nabla \times \vec{B}$, dobijamo izraz za drugu Ginzburg - Landau jednadžbu:

$$\mu_0\vec{J} = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*}\vec{A}|\psi|^2 \tag{42}$$

Određivanje parametara α i β možemo provesti iz jednadžbe (40) ako pretpostavimo odsustvo polja i gradijenta valne funkcije, što je duboko unutar supravodiča gdje je gustoća supravodljivih iona stalna i ne mijenja se u prostoru. Tada jednadžba (40) porpima izraz:

$$F_s - F_n = \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 \tag{43}$$

Jednadžba (43) izgleda kao razvoj u red po $|\psi|^2$ gdje su zadržana samo prva dva člana. Ovakav razvoj u red je opravdan samo u blizini temperature prijelaza gdje parametar uređenja, odnosno gustoća supravodljivih elektrona $n_s = |\psi|^2 \rightarrow 0$. Parametar β u jednadžbi (43) mora biti pozitivan jer bi u protivnom slobodna energija bila minimalna za proizvoljno veliku vrijednost $|\psi|^2$. Nadalje, parametar α može biti pozitivan i negativan. U slučaju $\alpha > 0$, slobodna energija je minimalna za $|\psi|^2 = 0$, što odgovara normalnom stanju. S druge strane, u slučaju da je $\alpha < 0$, minimum slobodne energije se javlja za $|\psi|^2 = |\psi_0|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$, gdje je ψ_0 valna funkcija duboko u unutrašnjosti supravodiča. Uvrštavanjem prethodnog izraza u jednadžbu (43) dobije se:[1]

$$F_s - F_n = -\frac{\mu_0 H_c^2}{2} = -\frac{\alpha^2}{2\beta} \tag{44}$$

Hc označava kritičnu jakost polja, a pri temperaturi T_c parametar α(T) se mijenja iz pozitivne vrijednosti u negativnu, uzevši u obzir da je u normanom stanju $|\psi|^2 = 0$, pri temperaturi $T < T_c$. U supravodljivom stanju se taj minimum slobodne energije postiže kada $|\psi|^2$ nije jednak 0. Elektromagnetna svojstva supravodiča se mogu opisati dvjema karakterističnim duljinama:

duljinom koherencije ξ, koja opisuje prostorne promjene parametara uređenja i dubinom prodiranja λ, koja opisuje prostorne promjene magnetskog polja.[1] Ako za drugu Ginzburg - Landauovu jednadžbu (42) pretpostavimo da se parametar uređenja ne mijenja u prostoru u odsustvu polja dobijemo izraz:

$$\mu_0 \vec{J} = -\frac{e^{*2}}{m^*} \vec{A} \left|\psi_0\right|^2 \tag{45}$$

Isto kao i kod Londonove teorije dolazi se i do izraza za dubinu prodiranja oblika:

$$\lambda = \left(\frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} \left|\psi_0\right|^2} \right)^{1/2} \tag{46}$$

Karakterističnu duljinu koherencije ξ, možemo definirati izrazom:

$$\xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m^* \left|\alpha\right|} \tag{47}$$

Duljina koherencije ξ se može povezati s dubinom prodiranja λ i kritičnim poljem H_c te dobijamo izraz:

$$\xi = \frac{\hbar}{\sqrt{2}\mu_0 H_c e^* \lambda} \tag{48}$$

Iz izraza (47) možemo zaključiti da je ovisnost duljine koherencije u blizini T_c jednaka kao i kod dubine prodiranja, te su ove dvije duljine temperaturno neovisne, pa možemo definirati Ginzburg - Landauov parametar κ koji je dan sljedećim izrazom:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \tag{49}$$

Parametar κ ukazuje na vrijednost površinske energije na granici supravodljivog i normalnog područja. Površinska energija je pozitivna za $\kappa < 1/\sqrt{2}$, a negativna za vrijednosti $\kappa > 1/\sqrt{2}$. Pozitivna površinska energija je karakteristična za supravodiče I vrste, kod kojeg je supravodljivo područje stabilno i nema prodiranja magnetskog polja u unutrašnjost vodiča do kritičene vrijednosti polja H_c, kada prelaze iz supravodljivog u normalno stanje. Negativna površinska energija sugerira da se radi o supravodičima II vrste, kod kojih se unutar

supravodiča pojavljuju područja određenog magnetskog toka, a kod njih do prodiranja polja dolazi ispod kritične vrijednosti polja H_c.

5.3. Mikroskopska teorija supravodljivosti

Fenomenološke teorije dobro opisuju pojavu Meissnerovog efekta, te se postavljanjem malog broja empirijskih jednadžbi dobije dobar opis elektromagnetskih i drugih svojstava u supravodiču. Mikroskopska teorija supravodljivosti koju su postavili Bardeen, Cooper i Schrieffer 1957.god. omogućila je proračune koji su bolje opisali karakteristična svojstva supravodiča, uzimajući u obzir i kvantne efekte u supravodiča, što je razlikuje od fenomenoloških teorija. Mikroskopska teorija objašnjava pojave poput supravodljivog tuneliranje ili akustičnog slabljenja, pojave za koje fenomenološke teorije nemaju objašnjenje.

5.3.1. Bardeen - Cooper - Schriefferova teorija (BCS)

Bardeem - Cooper -Schriefferova teorija ili BCS teorija je prva mikroskopska teorija pojave supravodljivosti koja dobro opisuje svojstva klasičnih supravodiča, a za koju su 1972.god. John Bardeen, Leon Neil Cooper i John Robert Schhrieffer dobili Nobelovu nagradu za fiziku. Elektroni supravodiča prelaze u supravodljivo stanje pomoću privlačnih sila koje su uzrokovane elektron - fonon vezivanjem. Postavljanjem Hamiltonijana koji uzima u obzir međusobnu interakciju između elektrona i fonona, kvantizacija poprima sljedeći izraz:[13]

$$H = \sum_{\boldsymbol{k}} \varepsilon(\boldsymbol{k}) C^{\dagger}_{\boldsymbol{k}} C_{\boldsymbol{k}} + \sum_{\boldsymbol{p}} \omega(\boldsymbol{p}) b^{\dagger}_{\boldsymbol{p}} b_{\boldsymbol{p}} + \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{p}} g_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{p}} (b_{\boldsymbol{p}} + b^{\dagger}_{-\boldsymbol{p}}) C^{\dagger}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{p}} C_{\boldsymbol{k}} \tag{50}$$

ε (k) predstavlja disperziju slobodnih elektrona, ω(p) frekvenciju titranja fonona, $g_{k,p}$ - jačinu veze elektron - fonon, C_k^+, C_k i b_k^+, b_k su operatori stvaranja i poništavanja. Ako je razlika energije između dva elektrona manja od frekvencije titranja fonona, doći će do nastajanja privlačnih sila između elektrona i fonona. Kod takvih uvjeta elektroni suprotnih spinova se gibaju u parovima koji su poznati i pod nazivom Cooperovi parovi. Zbog međusobnog privlačenja elektrona sustav prelazi iz stanja više energije odnosno normalnog stanja u stanje niže energije tj. supravodljivo stanje. Svaki elektronski par se giba kroz kristalnu rešetku bez disipacije energije što može dovesti i do tuneliranja, dok se porastom temperature iznad kritične ne razdvoje elektronski parovi, prilikom čega dolazi do gubitaka i pojave otpora. Inicijator vezivanja elektrona je titranje kristalne rešetke, a prolaskom elektrona kroz rešetku dolazi do privlačenja iona rešetke što dovodi do povećanja gustoće pozitivnog naboja. Prije nego što se rešetka vrati u svoje normalno stanje, u tom području pozitivnog naboja dolazi do privlačenja drugog elektrona, što znači da dolazi do reakcije izmjene fonona. Fonon je kvant

titranja rešetke, koji se dešava u interakciji elektron - rešetka - elektron. Za valnu funkciju BCS-ovog osnovnog stanja se uzima da je $|v_k|^2$ vjerojatnost nalaska u stanju (k ↑, -k ↓), raspršenje k nužno tog oblika jer se virtualna fononska ramjena parova događa između elektrona koji posjeduju određeni moment. Vjerojatnost da je to stanje prazno $|u_k|^2 = 1 - |v_k|^2$, a ukupna valna funkcija se može pisati sljedećim izrazom:

$$|\Psi_G\rangle = \prod_{\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_1,\ldots,\boldsymbol{k}_M} (|u_{\boldsymbol{k}}| + |v_{\boldsymbol{k}}| \, e^{i\varphi(\boldsymbol{k})} C^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} C^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}) \, |\phi_0\rangle \tag{51}$$

gdje je $e^{i\varphi(k)}$ razlika u fazi između dva para. Odredimo li očekivanu vrijednost energije slijedi:

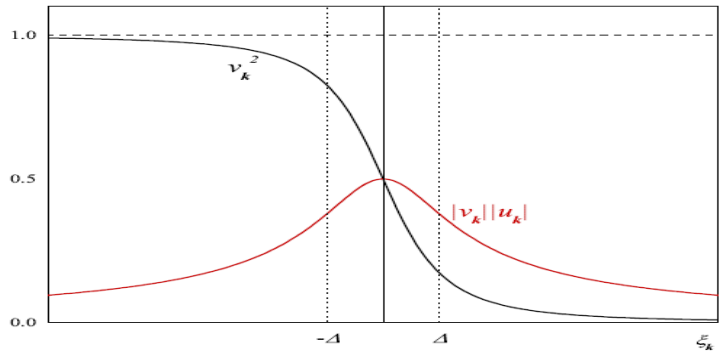
$$\langle \Psi_G | \, H - \mu N \, | \Psi_G \rangle = 2 \sum_{\boldsymbol{k}} \xi_{\boldsymbol{k}} v^2_{\boldsymbol{k}} + \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{p}} V_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{p}} u_{\boldsymbol{k}} v^*_{\boldsymbol{k}} u^*_{\boldsymbol{p}} v_{\boldsymbol{p}} \tag{52}$$

pri čemu smo uveli $\xi_k = \varepsilon(k) - \mu$ kao energiju elektrona pomaknutu od Fermijevog nivoa. U drugom članu zadnjeg izraza se nalazi uvjet za ostvarivanje supravodljivosti. Kada bi faza između dva para ovisila o k, tada bi u sumu ulazili doprinosi nasumičnih faznih pomaka ($e^{i(\varphi(p) - \varphi(k))}$) koji bi usrednjili cjelokupnu amplitudu vjerojatnosti u 0. Na taj način ova interakcija ne bi doprinosila Hamiltonijanu i njena uloga bi bila nebitna.[13] Kako bi parovi doprinosili Hamiltonijanu moraju imati istu fazu $\varphi(k) = \varphi_0$, odnosno moraju biti fazno koherentni. Ovisnost parametara $|v_k|^2$ vjerojatnost nalaska u stanju k i $|v_k|\,|u_k|$ vjerojatnost razbijanja para u stanju k, o energiji para ξ_k pri temperaturi T = 0 K prikazana je na slici 5.2.[13]

Definiramo jakost supravodljivog procjepa pri T = 0 K kao : $\Delta = \Delta_k = -\sum_p V_{p,k} u_p v_p$, i uvedemo supstituciju $u_k = \sin\theta_k$, $v_k = \cos\theta_k$ pri tome minimizirajući očekivanu vrijednost energije možemo napisati sljedeće izraze za parametre BCS modela:

$$v^2_{\boldsymbol{k}} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\xi_{\boldsymbol{k}}}{\sqrt{\Delta^2 + \xi^2_{\boldsymbol{k}}}}\right) \tag{53}$$

$$u^2_{\boldsymbol{k}} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\xi_{\boldsymbol{k}}}{\sqrt{\Delta^2 + \xi^2_{\boldsymbol{k}}}}\right) \tag{54}$$



Slika 5.2. Ovisnost parametara v_k^2 i $|v_k||u_k|$ o energiji para ξ_k pri T = 0 K

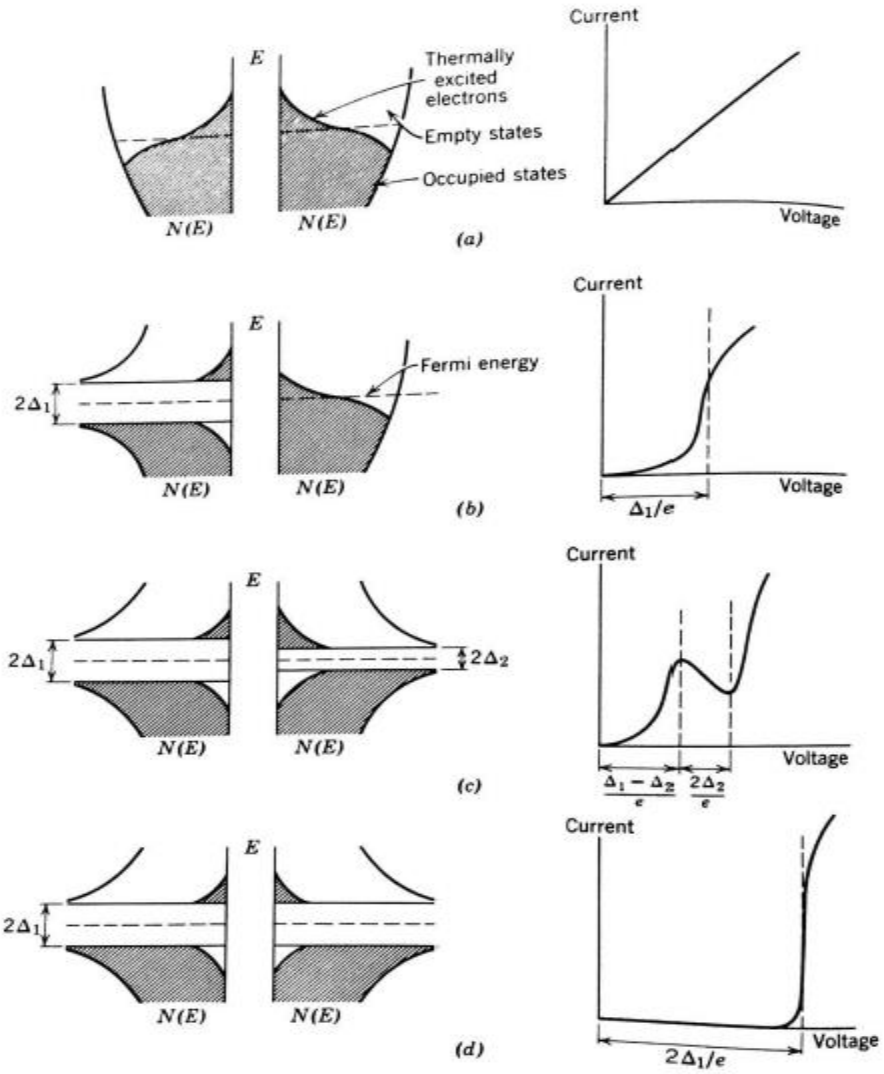
Doprinos fonona se moraju uzeti u sumu svih doprinosa, pri čemu se mora zadovoljiti da energija para bude manja od Debyeve energije $|\xi_k| < \hbar\omega_D$. Ukoliko dođe do slabog vezivanja procjep je temperaturno neovisan, a u blizini T_c procjep se zatvara vertikalnom tangentom, što se očituje stvaranjem zabranjenog područja na Fermijevom nivou. Zabranjena zona postoji između osnovnog i pobuđenog stanja, a širina zabranjene zone je energija koja je potrebna da se razbiju Cooperovi parovi. U prisutnosti vanjskog magnetskog polja dolazi do promjene kinetičke energije sustava:[13]

$$\frac{1}{2m^*}\left[\hbar^2(\nabla|\Psi(\boldsymbol{r})|)^2+(\hbar\nabla\varphi(\boldsymbol{r})-e\boldsymbol{A})^2|\Psi(\boldsymbol{r})|^2\right] \tag{55}$$

Veličina $\Psi(r) = |\Psi(r)|e^{\varphi(r)}$ je supravodljiva valna funkcija, tj. parametar uređenja u realnom prostoru, a A vektorski potencijal vanjskog magnetskog polja. Pri tome nastaje dijamagnetski odziv kao posljedica formiranja superstruja, koje prodiru u unutrašnjost supravodiča do Londonove dubine prodiranja λ_L. Londonova dubina prodiranja je sada određena mikroskopskim svojstvima sustava.

5.3.2. Primjena BSC modela na supravodljivom tuneliranju

Kada se dva metala približe jedan drugome vodljivi elektroni zbog svoje valne prirode mogu tunelirati iz jednog metala u drugi preko interventnog rascjepa. Ovisnost tunelirane struje o primjenjenom naponu snažno se mijenja ako jedan ili oba metala postanu supravodljivi. Ispitivanje tuneliranja između dva normalna metala prikazano je na slici 5.3.[4]. Slika 5.3.a) prikazuje njihovu gustoću stanja. Utjecajem vanjskog polja, Fermijevi nivoi tih dvaju metala su pomaknuti jedan na drugi i dolazi to protjecanja struje. Eksperimentalno je nađeno da struja tuneliranja varira linearno s naponom i da je dI/dVb gotovo neovisan o temperaturi.



Slika 5.3. Krivulje gustoće područja za različita spojeve tuneliranja blizu T = 0 K. Slučaj a) dva metala u normalnom stanju, b) jedan metal u normalnom, drugi u supravodljivom, c) dva različita supravodljiva metala d) dva jednaka supravodljiva metala

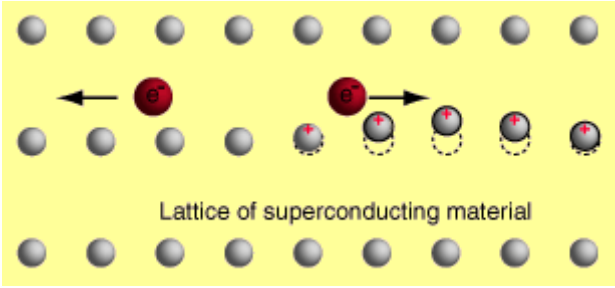
Slika 5.3.b) prikazuje pojavu krivulju u slučaju da jedan od tuneliranih metala postane supravodljiv. U tom slučaju struje je proporcionalna s produktom gustoće elektrona na određenoj energiji u emitiranom metalu i gustoći nesparenih područja na istom energetskom nivou u apsorbiranom metalu. Većina Fermijevih elektrona normalnog metala sada su u suprotnosti sa zabranjenim energijskim područjem supravodiča. Jasno je da se potencijal preko čvora mora povećati bilo u pozitivnom ili negativnom smislu prije nego što značajna struja tuneliranja potekne. Najveća vrijednost dI/dV se događa kod $eV = \Delta_1$. Ovaj fenomen omogućava jednostavni izračun energijskih rascjepa supravodiča.[4]

Slika 5.3.c) se može upotrijebiti za analiziranje tuneliranja između dva supravodiča koji imaju jako različite energijske rascjepe. Ukoliko primjenjeni potencijal smanjuje energiju elektrona metala 1 imajući pritom veći energijski rascjep, pojedini elektroni koji se temperaturno uzbude dužrascjepa metala 2 će sada biti u mogućnosti teći u prazna područja malo iznad rascjepa metala 1 što dovodi do prvog povećanja tunelirane struje prikazane na potencijalu. Međutim, ako se potencijal preko čvora dalje povećava, struja tuneliranja se smanji zbog smanjenja gustoće slobodnih područja u metalu 1 s povećanjem energije iznad rascjepa. Ovaj proces rezultira regijom negativnog nagiba u grafu struja - napon. Konačno ako se primjenjeni napon poveća na glavni dio nepobuđenih elektrona u metalu 2, doveden je nasuprot praznom području metala 1, što dovodi do velikog porasta struje prikazanog desnim krajem krivulje.[4] Ovakvo ponašanje vrijedi isključivo kada je temperatura niža od kritične temperature za dane supravodiče.

5.3.3. Cooperovi parovi i Josephsonov efekt

Ideja na kojoj se BCS teorija bazira je da je supravodljivost kvantno - mehanička pojava utemeljena na korelaciji pojedinih elektrona. Kada dođe do korelacije elektrona, elektronski parovi se spoje i formiraju Cooperov par. Cooperovi parovi su zapravo superelektroni koji imaju dvostruko veću masu ($2m_e$) i naboj ($q = 2e$) od naboja elektrona. Prosječna udaljenost između tih dvaju sparenih elektrona se naziva duljinom koherencije ξ, a ona kao i energija vezivanja $|\xi_k|$ Cooperovog para ovisi o vrsti materijala. Duljina koherencije je u većini slučajeva veća od interatomskih udaljenosti u kristalnoj rešetki, pa Cooperovi parovi nisu strogo vezani elektroni, već se između elektrona koji čine Cooperov par mogu nalaziti i drugi elektroni. Takva konstitucija omogućava izmjenu parova, pa može doći do nastajanje novih Cooperovih parova u nekom vremenu $h / 2\ \xi_k$. To znači da Cooperov par nije trajna veza već da dolazi do više kratkotrajnih međudjelovanja, a uzrokuje veću vjerojatnost nalaženje Cooperovog para unutar duljine koherencije ξ. Ukoliko se želi postići sprečavanje pojave supravodljivosti, ključnu ulogu ima kritična temperatura T_c. Kritična temperatura je specifična za svaki materijal, a pojava supravodljivosti se može spriječiti na način da se elektronima da veća energija od energije vezanja Cooperovih parova. Kod uzoraka u supravodljivom stanju energija zauzetih stanja postaje manja prilikom stvaranja Cooperovih parova, a kao posljedica toga je stvaranje zabranjene zone između zauzetih i pobuđenih stanja. Upravo širina zabranjene zone ukazuje na energiju koju je potrebno uložiti da dođe do razbijanja Cooperovih parova, kako nalaže BCS teorija pri temperaturi $T = 0$ K. Drugi način poništavanja supravodljivosti je kinetička energija koja stvara kritičnu gustoću struje. I

magnetsko polje u kojem se nalazi supravodljiv materijal je bitan čimbenik, jer se pri vrijednosti kritičnog magnetskog polja (H_c, B_c) supravodljivost također poništava. Cooperovi parovi u supravodiču nastaju zbog lokalnih nepravilnosti u kristalnoj rešetki, a nepravilnosti su posljedica gibanja elektrona kao što je prikazano na slici 5.4.[4]. Deformacija je zapravo povećenje pozitivne gustoće naboja djelujući privlačno na elektrone u okolini. Elektron koji je izazvao deformaciju u kristalnoj rešetki, djeluje u posredstvu kristalne rešetke na elektron koji se nalazi unutar duljine koherencije ξ. Unutar duljine koherencije se nalazi više elektrona, međutim do sparivanja i nastajanja Cooperovih parova može doći samo kod onih elektrona oko Fermijeve razine. Drugi uvjet koji mora biti ispunjen da dođe do nastajanja Cooperovih parova je očuvanje količine gibanjaelektrona u interakciji, a najveći mogući broj parova je kod suprotno orijentiranih elektrona. Sa gledišta toplinske provodnosti, supravodič je slab toplinski vodič jer se elektroni u supravodljivom stanju mogu gibati kroz kristalnu rešetku bez disipacije energije, odnosno izmjene energije s okolinom. Kako su elektroni suprotnog naboja, par je u stanju mirovanja jer je zbroj količina jednak nuli, sve dok se na njega ne narine određeno električno polje. Cooperovi parovi su bozoni, za razliku od elektrona koji su fermioni, što znači da im je spin jednak nuli i da za njih ne vrijedni Paulijevo načelo. To znači da neograničen broj Cooperovih parova može biti u istom stanju, i da ih se može opisati istom valnom funkcijom, a rezultat toga je nastajanje superstruje. Superstruja je pojava koja nastaje gibanjem velikog broja parova u istom smjeru, u kojem su sve točke vodiča u fazi, te dolazi do koherencije vala. To je zapravo poveznica na mikro i makro razini, a ta veza se očitije u pojavi interferencije od kojih je najpoznatiji Josephsonov učinak.



Slika 5.4. Prikaz Cooperovih parova

Brian Josephson je predvidio da će doći do tuneliranja Cooperovih parova bez otpora između dva supravodiča iako se između njih nalazi izolacijski sloj najčešće nekog oksida. Iako nema vanjskog napona na spoju supravodiča dolazi do struje, čiji iznos ovisi o razlici u fazi između valnih funkcija koje opisuju Cooperove parove. Valna funkcija Cooperovih parova opisana je valnom funkcijom $\psi = \psi_0 e^{i\phi}$, pri čemu svi Cooperovi parovi imaju istu fazu ϕ. U slučaju da

imamo spoj supravodiča čija je faza jednog supravodiča ϕ_1, a drugog supravodiča ϕ_2, Josephson je struju i napon tuneliranja na Josephsonovu spoju opisao sljedećim izrazom:

$$I(t) = I_o \sin(\phi_2 - \phi_1) = I_o \sin \phi(t) \quad U(t) = \frac{h}{2e} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} \tag{56}$$

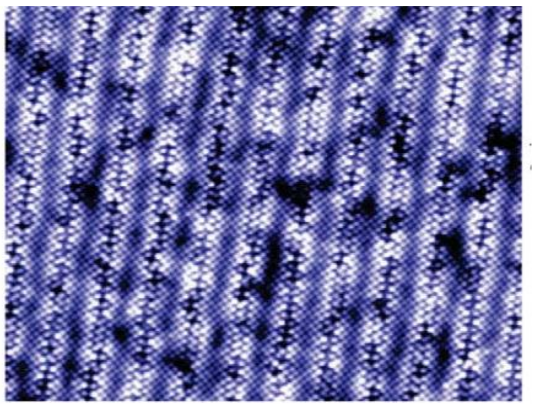
I_0 je maksimalna i konstantna struja kada je napon jednak nuli, a ovisi o dodirnoj plohi između supravodiča i izolatora, temperaturi i magnetskom polju. Cooperovi parovi su bozoni koji su kao i fotoni opisani jednim jedinim valom. Josephson je pretpostavio da kod supravodiča dolazi do preklapanja valnih funkcija pri tuneliranju Cooperovih parova, što znači da dolazi do interferencije u Josephsonovu spoju. Ukoliko se dva Josephsonova spojeva ubace u supravodljivu petlju se dobije uređaj kojim se demonstrira supravodljiva kvantna interferencija (engl. SQUID). Struja u takvoj petlji je jednaka zbroju struja kroz svaki Josephsonov spoj pojedinačno. SQUID je jedan od najosjetljivijih instrumenata, detektor za mjerenje magnetskih polja. Instrument može detektirati izrazito male promjene magnetskog toka, te može detektirati promjenu magnetskog toka čak i za jedan kvant magnetskog toka koji se naziva i flukoson. SQUID-om se mogu mjeriti i jako male promjene magnetskih polja u živim bićima, a koristi se za snimanje moždanih i srčanih valova.

6. Eksperimentalni dio

6.1. Karakterizacija visokotemperaturnih kupratnih supravodiča $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$ (Na-CCOC) i $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi-2212) ARPES I SI-STM spektroskopijom

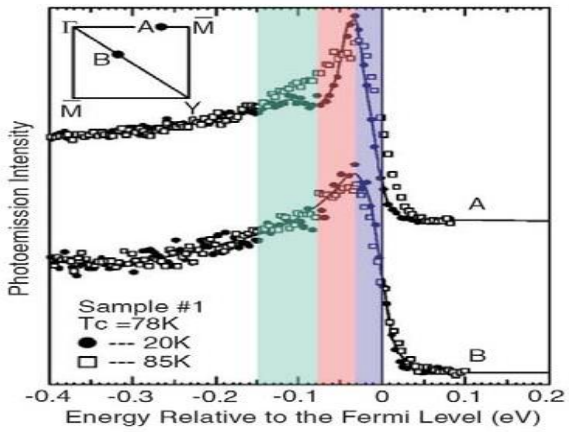
Za razvoj teorije koja bi poslužila u razvoju visokotemperaturnih supravodiča sa što višom kritičnom temperaturom T_c, potrebno je poznavanje mehanizma uparivanja kuprata i faznog dijagrama kupratnih visokotemperaturnih supravodiča. Elektronske strukture supravodiča koja se nalazi u pobuđenom stanju mogu biti detaljno okarakterizirane pomoću dvije spektroskopijske tehnike, ARPES (Angel - Resolved Photoemission Spectroscopy) kutnorazlučiva fotoelektronska spektroskopija i SI - STM (Spin - polarized scanning tunneling microscopy) pretražno tunelirajuća mikroskopija s polariziranim spinovima. Kutno razlučiva fotoelektronska spektroskopija je pogodna tehnika za proučavanje svojstva elektrona, korištenjem visokointenzitetnog ultraljubičastog i rendgenskog zračenja pri analiziranju uzorka. Elektronski spektometar potom analizira kinetičku energiju i smjer elektrona, omogućivši tako određivanje početnih kvantnih stanja elektrona u čvrstom uzorku. Prednost ARPES-a je mogućnost direktnog izdvajanja elektrona određene energije i zamaha elektrona. Na taj način pruža informaciju o tipu elektronskih interakcija u čvrstom stanju, što

ga čini idealnim alatom u proučavanju materijala kao što su visokotemperaturni supravodiči. Pretražno tunelirajuća mikroskopija s polariziranim spinovima za razliku od kutnorazlučive fotoelektronske spektroskopije koja proučava k prostore, proučava r prostore kuprata. Kao rezultat se dobije prostorni raspored proporcionalan lokalnoj gustoći stvarnih elektronskih stanja. Provedeno istraživanje kupratnih spojeva $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$ (Na-CCOC) i $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi-2212), ukazuje da navedeni kuprati posjeduju različite kristalografske strukture, kemijske konstituente i dopirajuća mjesta koja leže između slojeva CuO_2. Na - CCOC posjeduje sloj CuO_2 u kojem se nalazi savršena kubična rešetka s primjeson natrijevih atoma koji dolaze na mjesto gdje je bio smješten atom kalcija. Bi - 2212 za razliku od Na - CCOC-a ima dvostruki sloj bakrova oksida, iznad kojeg se nalaze slojevi SrO i BiO čija je topografija prikazana na slici 6.1.[17]



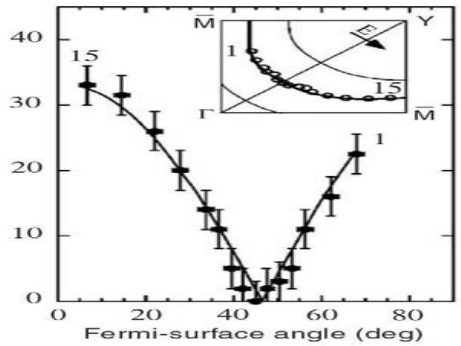
Slika 6.1. Prikaz topografske slike BiO na površini Bi - 2212

Kutnorazlučiva fotoelektronska spektroskopija i pretražnotunelirajuća mikroskopija s polariziranim spinovima daju izvrstan prikaz površine obaju slojeva, prilikom čega se dobije veliki broj podataka koji služe za usporedbu tih metoda. Osnovna svojstva elektronske strukture kuprata provedenih ARPES i SI - STM se mogu klasificirati u tri glavne kategorije. Stanje kvazi čestice u blizini d orbitale imaju energiju $|E| < 30$ meV. Stanje oko maksimalnog supravodljivog procjepa blizu antičvorova je u razmaku od $30 < |E| < 80$ meV. Stanje visokih energija $|E| > 80$ meV koji se odnose na interakcije između elektrona i fonona odnosno bozona. Na slici 6.2.[17] prikazani su energetski rasponi tih triju stanja, prikazanih u obliku ljubičastog, crvenog i zelenog područja. To je ujedno i prikaz doprinosa ARPES i SI - STM metoda u objašnjenju prirode elektronskih stanja u svakom o triju područja koji su označeni na slici.



Slika 6.2. Prikaz ARPES spektra antičvora (A) i čvora (B) u funkciji temperature.

Karakteristika ispitivanih visokotemperaturnih supravodiča jest da posjeduju čvorove, te se time omogućava da se elektroni mogu dovesti u pobuđeno stanje utjecajem vrlo male energije koja može biti i temperatura blizu temperature 0 K. Prisutnost takvih niskoenergetskih stanja je zabilježeno metodom ARPES kao grupa dobro definiranih kvazi čestica s malim energetskim procjepom koji odgovara vrijednosti kuta oko 45^0 kao što je prikazano na slici 6.3.[17]

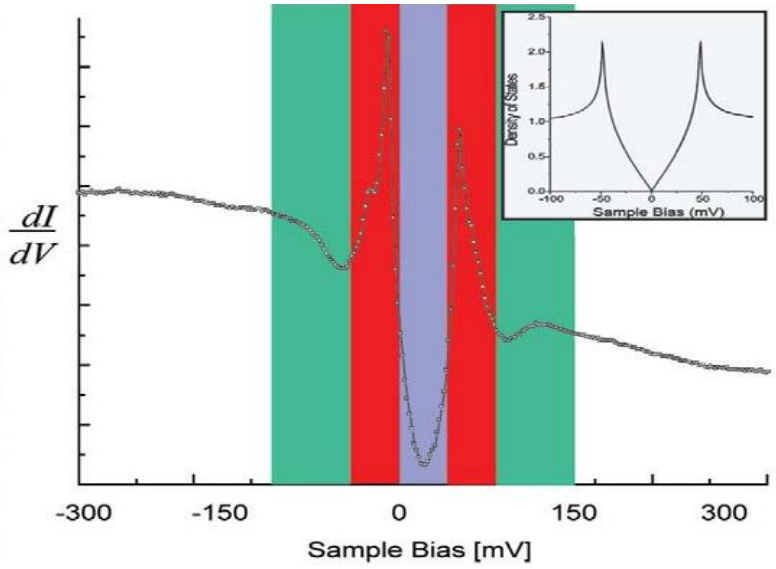


Slika 6.3. Prikaz kuta energetskog procjepa kvazi čestica oko Fermijeve površine

Područja energetskih procjepa imaju znatan utjecaj na elektronska i termodinamička svojstva ispitivanih visokotemperaturnih supravodiča, koja se manifestiraju u vrijednostima specifične topline, toplinske vodljivosti i prijenosu naboja.

Veza između SI - STM i ARPES-a za elektronske strukture kod supravodiča u čvorovima, se oslanja na Fermijevu površinu do granice Brillouinove zone. U tom području se istražuju takozvana antinodalna stanja gdje je energetski procjep maksimalan. Antinodalna stanja su direktno povezana sa stanjem visoke energije područja koja se mjeri pomoću SI - STM, zbog

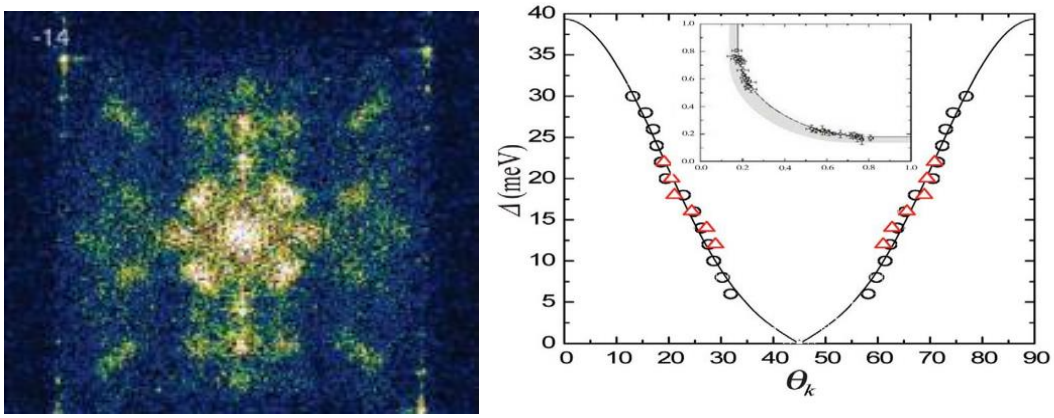
njihove velike gustoće u tom području gdje su i odgovarajuće energije antinodalnog stanja. Kako bi se riješili brojni od postojećih problema u visokotemperaturnoj supravodljivosti, potrebno je razviti sofisticiranije metode i integrirati informacije izvučene iz SI - STM i APRES-a.[17] Glavni zadatak je pronaći funkciju spektra koja se u potpunosti slaže sa svakim detaljem elektronske stukture. Tipični spektar diferencijalne vodljivosti za ti ekvivalentan područja prikazan je na slici 6.4.[17]



Slika 6.4. Prikaz tipičnog diferencijalnog vodljivog spektra u ovisnosti o prednapona uzorka pri temperaturi T = 4 K, s prikazom triju ekvivalentnih zona

Ljubičasta boja označava prvu zonu u kojoj je $|E| < 30$ meV, crvena zona pokazuje $30 < |E| < 80$, a zelena stanje energije kada je $|E| > 80$ meV.

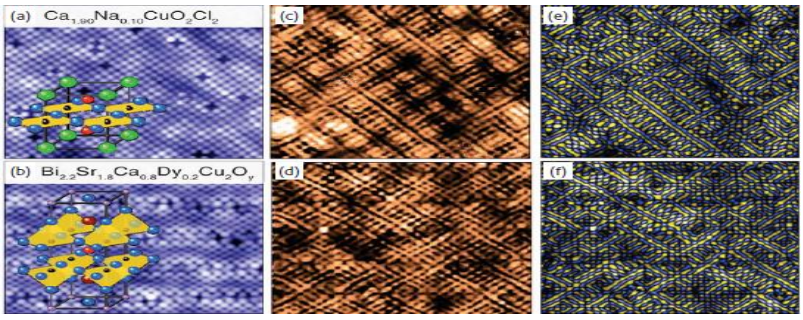
Poremećaja rešetke atoma i elastično raspršenje rezultira promjenom magnetskog momenta što kod kvazi čestica izaziva pojavu interferencije koja može prikazana pomoću SI - STM kao modulacija diferencijalne tunelne provodljivosti s valnom duljinom $\lambda = 2\pi / |\vec{q}|$. Kada se pomoću SI - STM detektira lokalna gustoća elektrona, određeni obrisi mogu se prikazati analizom pomoću Fourierovih transformacija koji daju realnu sliku prostornog rasporeda i raspršenja elektrona kao što je prikazano na slici 6.5.a) i b).[17] Tehnika je poznata i pod nazivom FT - STS.



a) b)

Slika 6.5. a) Prikaz Fourierove transformacije i realne slike prostorne gustoće i raspršenja elektrona b) Prikaz raspršenja blizu Fermijeve površine k prostora snimljeno ARPES-om u grafu supervodljivog energetskog procjepa izvučenog iz r prostora pomoću SI - STM.

Usporedbom podataka ARPES s podacima dobivenih SI - STM daju jednostavna objašnjenja zašto antinodalna stanja nedostljedna u ka prostoru kada se mjerenje vrši pomoću ARPES-a. Pri dopiranju p < 14% pojavljuje se statična elektronska struktura u r prostoru neovisna velikim energijama. Pri malim postotcima dopiranja koja uključuju viša energetska stanja, dolazi do promjene simetrije prilikom čega se smanjuje mogućnost rotacije C_4 atoma i njegove elektronske strukture u svakoj bakrovoj orbitali do C_2. Nastaje Cu - O - Cu centrirana veza koja pokazuje da su antinodalna područja kvazi lokalizirana u r prostoru, koji su nastali uslijed raspršenja pri niskim dopiranjima. Na slici 6.6. su prikazane površine ispitivanih uzorka u ovisnosti o količini dopiranja.[17]



Slika 6.6. a) i b) Topografski prikaz ispitivanih kupratnih visokotemperaturnih supravodiča, c) i d) Prikaz elektronske strukture SI - STM antinodalnih područjaili pseudoprocjepa prilikom promjene rotacione simetrije C_4 atoma prilikom čega nastaje Cu - O - Cu centrirana

veza bez pravilnih struktura C_2 atoma, e) i f) Laplacianovi filteri c i d slike gdje je centrirana veza C_2 atoma jasnije izražena.

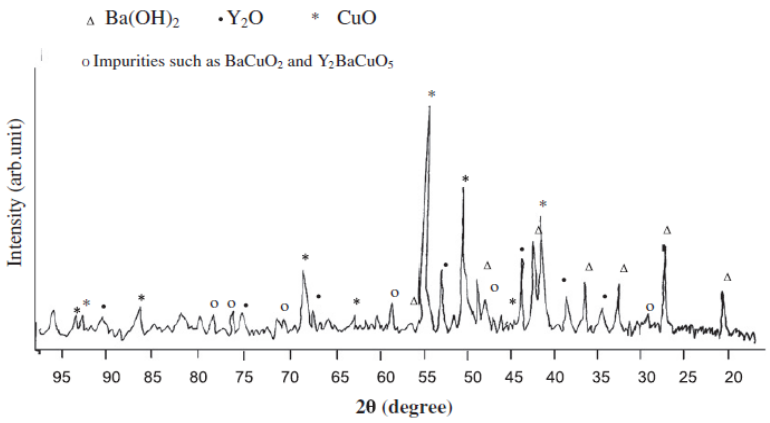
6.2. Pripremanje uzorka $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ i $(YBa_2Cu_3O_{7-\delta})_{1-x}(Ag_2O)_x$

Pripremanje više uzoraka visokotemperaturnog vodiča $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ i $(YBa_2Cu_3O_{7-\delta})_{1-x}(Ag_2O)_x$ u odgovarajuće omjere oksida BaO, CuO i Y_2O_3 uz žarenje na 900 ^{0}C bez dodatka Ag_2O. Priprema drugog visokotemperaturnog supravodiča se razlikuje u temperaturi žarenja, te ona iznosi 930 ^{0}C, uz dodatak Ag_2O. Priprema visokotemperaturnog keramičkog supravodiča Y-Ba-Cu-O stehiometrijskog omjera 1:2:3 se provodi iz 99,99% (Y_2O_3, Ba, CuO) koji su prethodno podvrgnuti sušenju u trajanju od tri sata. Reakcije pripreme $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ u procesu žarenja su:

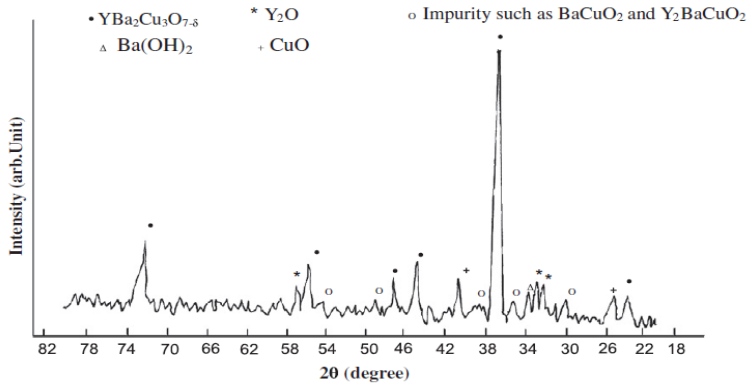
a) $Y_2O_3 + 4BaCO_3 + 6CuO \rightarrow 2YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + 4CO_2$

b) $2\ Y_2O_3 + 8BaCO_3 + 12CuO \rightarrow 2YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + 5BaCu_2O_2 + BaO + 8CO_x + 3O_2$

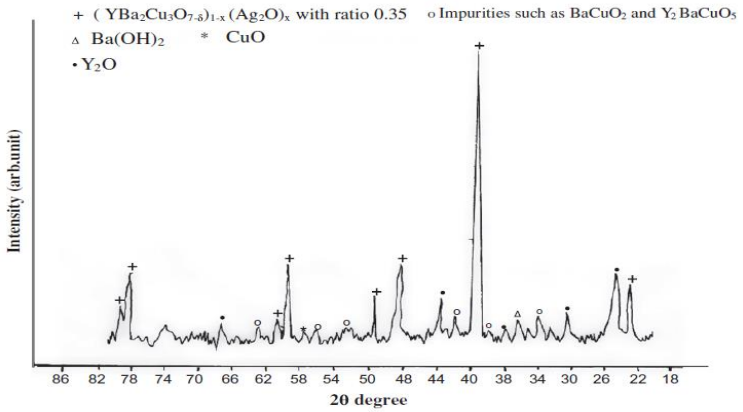
Mjerenje mase svakog reaktanta se provodi pomoću analitičke vage, a potom se pristupa miješanju reaktanata upotrebom tarionika od porculana te se provodi homogenizacija smjese dodavanjem dostatne količine 2-propanola. Sušenje se provodi u peći u trajanju od 1h pri T = 60 ^{0}C. Smjesa se stavi u aluminijsku posudicu, a potom u peć na visoku temperaturu 850 ^{0}C. Prah se zagrijava na temperaturu od 840 ^{0}C 14h brzinom 60 ^{0}C/h, a proces zagrijavanja se regulira programom koji je povezan s peći. Temperatura peći se povećava postupno 5 ^{0}C/min, do tomperature 900 - 950 ^{0}C prilikom čega je potrebno riješiti se preostalog CO_2 iz uzorka. Potom slijedi hlađenje peći 5 ^{0}C/min koji se naziva kalcinacija, i taj se proces pojavljuje pri temperaturi (900 $\pm$ 5) ^{0}C u struji kisika. Prah koji se dobije procesom kalcinacije se prevodi u stanje fine strukture i kalupira se u 1 - 3.5 mm debljine i promjera 12 - 18 mm koristeći hidrostatski tlak od 0.3 - 0.6 Gpa. Priprema $(YBa_2Cu_3O_{7-\delta})_{1-x}(Ag_2O)_x$ primjenom primjerene smjese Ag_2O s čistoćom od 99,99% se miješa s kalciniranim prahom $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pritom dobivajući nekoliko uzorka Ag_2O. Nastali produkt se stavlja u aluminijsku posudicu i kalcinira pri temperaturi od 930 ^{0}C (25 - 48)h. Korištenjem beskontakne metode mjerenja prijenosa topline T_c uzorak se smješta u vakumsku komoru prikačenu na nehrđajući čelik koji se hladi tekućim dušikom. Kuglica $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ je testirana pomoću X - zraka, beskontaktnom metodom, a prethodno se u centru uzorka napravila rupa od 6mm. Grafovi rendgenske difrakcije na uzorcima su prikazani slikama 6.7, 6.8 i 6.9.[18]



Slika 6.7. Prikaz rendgenske difrakcije uzorka početnog praha $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$



Slika 6.8. Prikaz rendgenske difrakcije uzorka konačnog praha $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

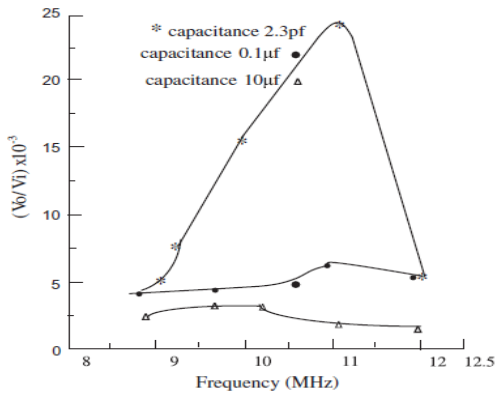


Slika 6.9. Prikaz rendgenske difrakcije uzorka početnog praha $(YBa_2Cu_3O_{7-\delta})_{1-x}(Ag_2O)_x$, s udjelom Ag_2O, 0.35%

Rengenskom difrakcijom se pokazalo čistoća početnih i završnih materijala i pokazano je da uzorci imaju ortorombsku kristalnu strukturu. Također na grafu rendgenske difrakcije su uočljivi karakteristični pikovi Y_2O_3, BaO i CuO. Dobivene su i vrijednosti konstante rešetke te one kod početnog praha $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ iznose a = 3.286 A°, b = 3.8905 A°, c = 11.6723 A°, V = 173.7428 A^3, dok su kod konačnog praha te konstante a = 3.833518 A°, b = 3.883116 A°, c = 11.68488 A°, V = 173.94107 A^3. Vrijednost konstanti kod uzorka $(YBa_2Cu_3O_{7-\delta})_{1-}$

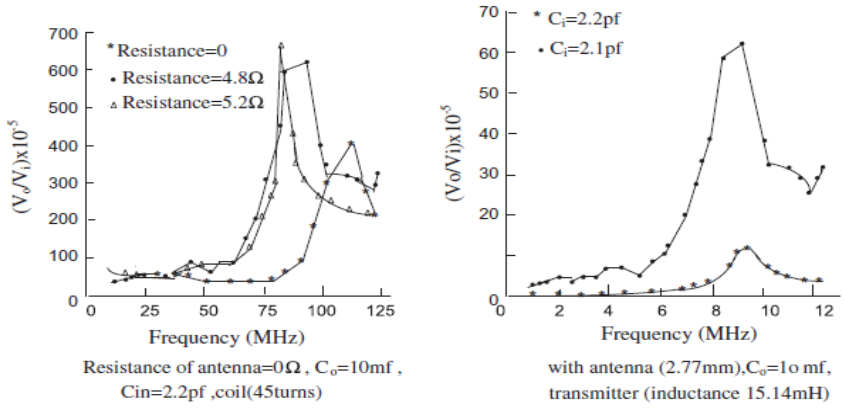
$_x(Ag_2O)_x$, s udjelom Ag_2O od 0.35% iznose a = 3.89801 A°, b = 3.957447 A°, c = 11.89909 A°, V = 183.5573 A^3.

Mjerenjem ovisnosti kapaciteta i rezonantne frekvencije dobiveni su rezultati prikazani na slici 6.7.[18]



Slika 6.7. Grafički prikaz ovisnosti kapaciteta i frekvencije s obzirom na omjer V_{out} / V_{in}

Iz grafičkog prikaza za uzorak YBCO promjera 3.73 mm i indukcije 1.023 MH, vidljivo je da se povećanjem kapaciteta smanjuje rezonantna frekvencija, te dolazi do povećanja vrijednosti omjera V_{out} / V_{in}. Indukcija može biti povećana korištenjem feritne jezgre, ali to dovodi do smanjenja rezonantne frekvencije i povećava zaprimljeni signal zavojnice. Dobiveni su i rezultati uzorka YBCO promjera 1.23 cm koji pokazuju ovisnost otpora i frekvencije kao što je prikazano na slici 6.8.[18]

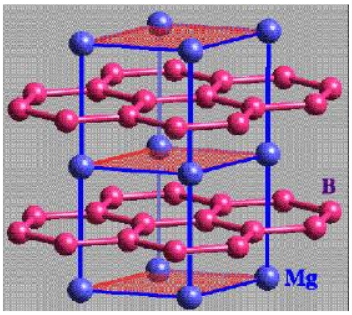


Slika 6.8. Grafički prikaz ovisnosti otpora i frekvencije s obzirom na omjer V_{out} / V_{in}

Na grafičkom prikazu vidljiv je omjer primljenog signala kao funkcija ulazne frekvencije. Uočava se pojava pikova, koji kada se preklapaju s prethodnim pikovima dovode do pojačanja primljenog signala. Upravo ta pojava omogućava uzorku da postane supravodič te mu omogućuje prolaz struje visokog napona. Iz grafičkog prikaza je također vidljiva i promjena omjera V_{out} / V_{in} s promjenom otpora, jer povećanjem otpora dolazi i do povećanje omjera V_{out} / V_{in}. Iz desnog grafa je vidljivo ono što je već prije ustanovljeno, da se porastom kapaciteta smanjuje rezonantna frekvencija.

6.3. Visokotemperaturni supravodič MgB_2

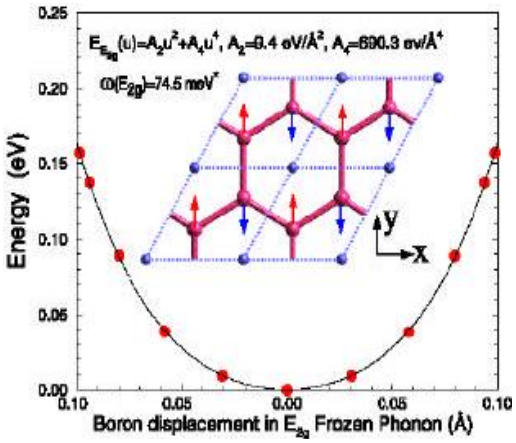
MgB_2 je spoj koji je poznat još od 1950-ih god. međutim tek je posljednjih godina otkriveno da ima supravodljiva svojstva, s kritičnom temperaturom T_c = 39K. MgB_2 za razliku od drugih sličnih spojeva ima dvostruko veću kritičnu temperaturu, što je probudilo interes za ispitivanjem njegovih supravodljivih svojstava. Razlog velikog interesa je njegova jednostavnost, a ima heksagonalnu kristalnu strukturu. Borovi atomi u spoju MgB_2 tvore ravninu u obliku grafita, a te su ravnine odvojene heksagonalnim slojevima Mg atoma kao što je prikazano na slici 6.9.[19]



Slika 6.9. Strukturni prikaz MgB_2

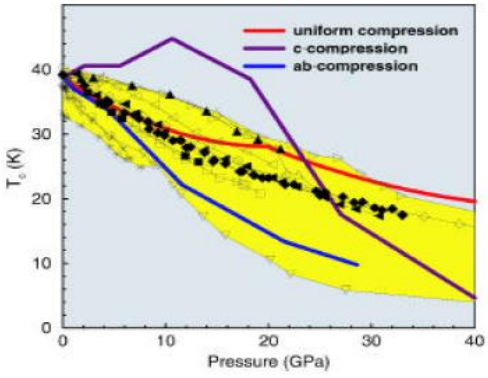
Za razliku od drugih supravodiča nema komplikacija u vezi elektrona d i f orbitale, nema izraženog spina elektrona i stabilne je strukture. Sve ga to čini idealnim za testiranje raznih teorija kojim se pokušava objasniti supravodljivost. Važno je razumijeti kako se supravodljivost pojavljuje pri relativno visokim temperaturam u tako jednostavnom spoju. Iako je kritična temperatura niža o kritične temperature kuprata, MgB_2 je važan u smislu supravodiča jer se sastoji od laganih i jeftinih materijala, te posjeduje veoma mali kontaktni otpor. Postoje razmišljanja da bi i drugi diboridi mogli pokazivati bolja svojstva od MgB_2, međutim do sada se prilikom dopiranja drugih elemenata to nije pokazalo, a najbolje rezultate pokazuje kada se kao primjesa koristi aluminij. Mehanizam supravodljivosti MgB_2 može se objasniti konvencionalnom BSC teorijom, odnosno dolazi do elektron - fonon ili nekog neobičnog mehanizma prilikom elektronskog sparivanja. Rezultati pokazuju da dolazi do proširenja vrpce blizu fermijevog nivoa, u kojem najznačajniju ulogu ima $p_{x,y}$ orbitala σ veze B atoma, koja je djelomično popunjena. Borovi fononi u ravnini su neharmonični te se naslućuje da su u toj ravnini jako povezane na sigma veze borova atoma. Prilokom grupiranja fonona, koji se povezuju s cijepanjem borovih sigma veza na koje utječu E_{2g} fononi, dok na druge vrpce oni ne utječu. Doprinosi gustoći elektronskih stanja na fermijevoj razini su od dvije σ i π veze. Iz sp_xp_y hibridnih orbitala bora sp^2 hibridizacijom nastaju σ veze, a π veze

nastaju iz p_z orbitale borova atoma. Karakteristično za MgB_2 je to da je to za sada jedini supravodič u kojem postoje dva supravodljiva energetska procjepa, koji nastaju vezivanjem elektrona iz σ i π veze s E_{2g} fononima. Energetski procjep je veći kod elektronskih stanja u σ vezi, jer kod njih dolazi do jačeg sparivanja s fononima. Na slici 6.9.[19] prikazana je neharmoničnost kao krivulja ukupne energije kako se B atomi kreću prema fononima u centralnoj zoni. Potencijal pokazuje vrlo jaku neharmoničnost. Rješavanjem Schrödingerove jednadžbe za neharmonični potencijal predaje se energija fonona od (E_{2g}) = 74,5 meV.



Slika 6.10. Prikaz krivulje ukupne energije kao funkcija odstupanja borovih atoma za energiju E_{2g}, a ukazuje na neharmoničnost u potencijalu

Provedeno je i nekoliko eksperimenata koji pokazuju utjecaj tlaka na kritičnu temperaturu supravodiča. Utjecaj tlaka se ispitivao jednodimenzionalno duž c osi i dvodimenzionalno na ravninu ab. Rezultati su pokazazali da je došlo do porasta energije u ravnini s povećanjem tlaka, a da se gustoća površine na Fermijevom nivou smanjuje. Također i veza elektron - fonon pokazuje promijene s porastom tlaka. Na slici 6.10.[19] prikazuje se ovisnost kritične temperature s obzirom na način na koji utječe tlak.



Slika 6.10. Ovisnost T_c o tlaku s obzirom na formu djelovanja tlaka

7. ZAKLJUČAK

Prije stotinjak godina došlo je do otkrića fenomena supravodljivosti što je prouzročilo stvaranjem ogromnog interesa za to područje. Supravodljivost spada među najfascinantnije pojave u materijalima, jer mogućnost da struja može teći kroz supravodič bez otpora, odnosno bez gubitka energije je od iznimne važnosti. Veliki korak u težnji da se supravodljivost učini komercijalno primjenjivom je pronalazak visokotemperaturnih HTS supravodiča. Razumjevanje principa odnosno mehanizma visokotemperaturne supravodljivosti je izuzetno složen problem, a ni danas ne postoji suglasnost i opće prihvaćeno objašnjenje visokotemperaturne supravodljivosti. Razvoj koncepta i modela koji opisuju fenomen supravodljivosti su iznimno važni, a tome svjedoče i brojne Nobelove nagrade znanstvenika. Možemo ustvrditi da će otkriće točnog mehanizma i koncepta visokotemperaturne supravodljivosti dovesti do velikog napretka u svim područjima djelovanja ljudske zajednice. Visokotemperaturna supravodljivost je i danas aktualna tema, a o tome svjedoče brojni izvještaji, koji ukazuju da će u bliskoj budućnosti postojati supravodič koji će imati vrijednost kritične temperature sličnu vrijednosti sobne temperature

.

LITERATURA

1. N.Novosel, *Magnetska svojstva odabranih nanočestica i njihov utjecajna supravodljivost magnezijeva diborida*, Disertacija, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb, 2012.

2. www.superconductors.org/history.htm , srpanj 2018

3. M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill, Inc., 1996, New York, 2-5.

4. F. Franić, *Pregled teorijskih modela visokotemperaturne supravodljivosti*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.

5. M. Cyrot, D. Pavuna, *Introduction to Superconductivity and High*-Tc *Materials*, World Scientific, 1992, Singapore, 18-52.

6. M. Gilić, *Osnovni modeli razumijevanja supravodljivosti*, Diplomski rad, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb, 2010.

7. T. H. Alden, J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 3551–3556.

8. C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* 36 (1964) 31–39.

9. N. D. Rizzo, J. Q. Wang, D. E. Prober, L. R. Motowidlo, B. A. Zeitlin, *Appl.Phys. Lett.* 69 (1996) 2285–2287.

10. J. G. Bednorz, K. A. Mueller, *Possible high TC superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Zeitschrift für Physik B 64 (2), 1986, 189-193.

11. http://www.sciam.com/article. cfm?id=iron-exposed-as-high-temp-superconductor (kolovoz 2018.)

12. H. Eschrig, *Theory of superconductivity*, institute of Theoretical Physics, Dresden University of Technology, 2001.

13. M. S. Grbić, *Proučavanje supravodljivih fluktuacija i pseudoprocjepa u visokotemperaturnim supravodičima mikrovalnom metodom*, Doktorski rad, Prirodoslovno - matematički fakultet, Zagreb, 2011.

14. M. Doslić, *Istraživanje nabojnih i supravodljivih korelacija u kupratima pomoću nelinearne vodljivosti*, Diplomski rad, Prirodoslovno - matematički fakultet, Zagreb, 2014.

15. T. Kingsman, *High temperature cuprate superconductor*, Diplomski rad, University of Birmingham, 2015.

16. A. Nikolić, *Usporedni prikaz Ginzburg - Landauove i BCS teorije superprovodnosti*, Diplomski rad, Prirodoslovno - matematički fakultet, Novi Sad, 2016.

17. K. M. Shen , J.C.Seamus Davis , *Cuprate high - T_c superconductors*, Cornell University , New York, USA, Sci.11 (2008), 14-22.

18. W. M. Faisal, *High Tc superconducting fabrication of loop antenna*, Alexandria University, Faculty of Engineering & Petroleum, Yemen, Sci 51, (2012) , 171-184.

19. T. Yildirim, *The suprising superconductor*, Nist Center for Neutron Research, Gaithersburg , USA (2002), 40-45.

ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Aleksandar Tašić

[redacted]

[redacted]

Obrazovanje:

- 1997-2004. Osnovna škola Mladost, Zagreb
- 2004-2008. Prva gimnazija, Zagreb
- 2009-2016. Preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije sveučilišta u Zagrebu
- 2016-2018. Diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije sveučilišta u Zagrebu