Pregled teorijskih modela visokotemperaturne supravodljivosti

Franić, Frida

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:473464

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

I TEHNOLOGIJE, ZAGREB

Smjer: Kemijsko inženjerstvo

ZAVRŠNI RAD

PREGLED TEORIJSKIH MODELA VISOKOTEMPERATURNE SUPRAVODLJIVOSTI

Mentor: **Student:**

Izv. Prof. Dr. Sc. Vladimir Dananić **Frida Franić**

Zagreb, 2015

Mojim roditeljima, koji nikada nisu prestali
vjerovati u mene i moj uspjeh
te su mi bili podrška sve ove godine.

Zahvale izv. prof. dr. sc. Vladimiru Dananiću na mentorstvu i prenesenom znanju te pomoći prilikom stvaranja ovog rada.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je napraviti pregled teorijskih modela visokotemperaturne supravodljivosti. Objasniti ključne pojmove vezane za supravodljivost kao što su odnos električnog otpora i magnetizacije sa promjenom temperature. Povezati najranija otkrića i začetke supravodljivosti sa današnjim otkrićima i teorijama.

Ključne riječi: supravodljivost, supravodiči, magnetizam, jakost magnetnog polja, kritična temperatura, električni otpor, visokotemperaturno.

SUMMARY

The aim of this paper is to make an overview of theoretical models of high-temperature superconductivity. Explain the key concepts related to superconductivity such as relations electrical resistance and magnetization with temperature. Connect the earliest beginnings of the discovery of superconductivity with today's discoveries and theories.

Key words: superconductivity, superconductors, magnetism, strength of the magnetic field, the critical temperature, electrical resistance, high temperature.

1. SADRŽAJ

1. UVOD 1

1.1. Kratka povijest otkrića supravodljivosti 1

1.2. Vrste supravodiča i njihove značajke 5

1.2.1. Supravodiči tipa I 5

1.2.2. Supravodiči tipa II 6

2. Magnetska i termodinamička svojstva supravodiča 13

2.1. Magnetska svojstva 13

2.1.1. Dijamagnetična aproksimacija 13

2.1.2. Supravodljiva elipsoida u magnetskom polju 15

2.1.3. Elipsoid sa srednjim stanjem 16

2.1.4. Struja inducirana u žici 17

2.1.5. Supravodljivi prsten 18

2.2. Termodinamička svojstva 20

2.2.1. Gibbsov termodinamički potencijal za supravodič 20

2.2.2. Slobodna energija i entropija u supravodljivom stanju 22

2.2.3. Latentna toplina prijelaza i specifična toplina 23

2.2.4. Magnetsko-kalorijski efekt 24

2.3. Međufazna granična energija 25

2.3.1. Supravodljiva područja 26

2.3.2. Makroskopski efekt područja 27

2.4. Energetski procjep supravodiča 28

3. Visokotemperaturni supravodiči 31

3.1. Kristalne strukture visokotemperaturnih supravodiča 31

3.1.1. YBaCuO supravodič 31

3.1.2. Bi-, Ti- , Hg- bazni visokotemperaturni supravodiči 32

3.2. Priprema i svojstva visokotemperaturnih supravodiča 33

3.3. Kuprati 34
3.4. Supravodiči s željeznom bazom 35
3.5. Najnovija istraživanja i pronalasci 36
4. Teorijski modeli visokotemperaturne supravodljivosti 37
4.1. Klasične teorije otpornosti 37
4.1.1. Srednji slobodni put elektrona 37
4.1.2. Mathiessenovo pravilo 38
4.2. Fenomenološke teorije supravodljivosti 39
4.2.1. Londonova teorija 39
4.2.2. Ginzburg-Landauova teorija 39
4.3. Mikroskopska teorija supravodljivosti 41
4.3.1. Bardeen-Cooper-Schriefferova teorija 41
4.4. BSC model primijenjen na supravodljivom tuneliranju 44
5. Popis simbola 46
6. Literatura 48
7. ŽIVOTOPIS 49

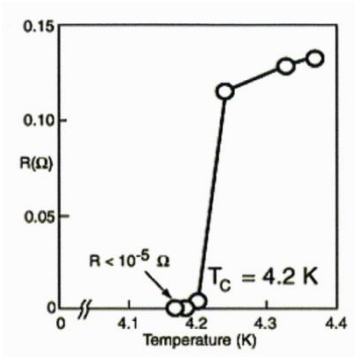
2. UVOD

2.1. Kratka povijest otkrića supravodljivosti

Supravodljivost je jedno od malobrojnih makroskopskih očitovanja kvantnomehaničkih zakona. Možemo ju opisati kao stanje pojedinih tvari koje se očituje prolaskom električne struje kroz tanku izolatorsku barijeru unutar njih bez električnog otpora i lebdjenju magneta iznad njihove površine. Mogućnost nastanka supravodljivosti imaju neki materijali pri jako niskim temperaturama (-200°C).[1]

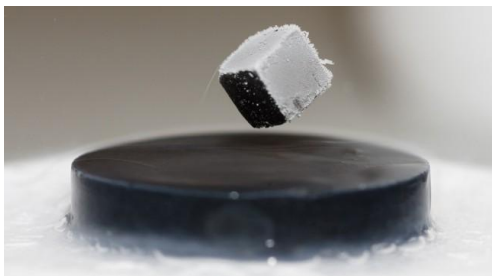
Otkriće supravodiča smatra se jednim od većih znanstvenih otkrića u povijesti, a može se pripisati nizozemskom fizičaru Heikeu Kamerlingh Onnesu (slika 1.), sa Sveučilišta Liden. Proučavajući ovisnost električnog otpora žive o temperaturi, došao je do spoznaje da na temperaturama nižim od 4,2K (-269°C) električni otpor opada na nemjerljivo malu vrijednost, što je vidljivo na grafikonu prikazanom na slici 2. Za svoje otkriće Onnes je 1913. godine dobio Nobelovu nagradu za fiziku. [2]

Slika 1. *Heike Kamerlingh* ***Onnes***

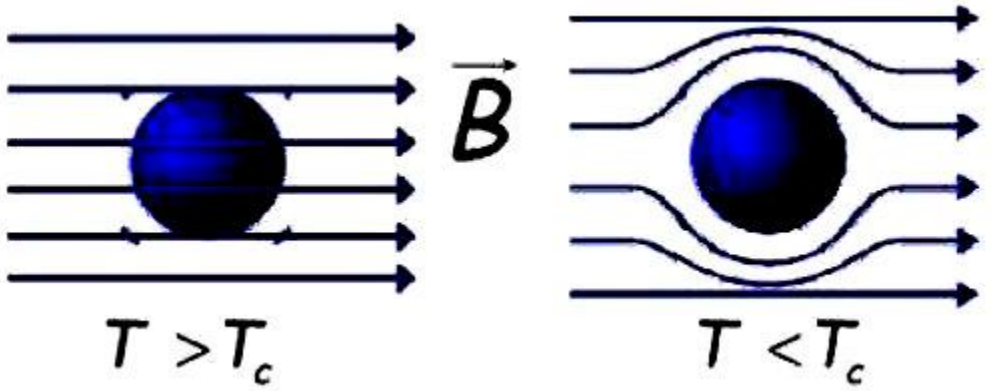


Slika 2. *Kamerlingh Onnesov rezultat mjerenja električne otpornosti žive o temperaturi*

1933. Godine njemački znanstvenici Walther Meissner i Robert Ochsenfeld napravili su sljedeći veliki korak u razumijevanju ponašanja tvari pri ekstremno niskim temperaturama. Otkrili su da se metali ohlađeni do supravodljivog stanja ponašaju kao savršeni dijamagneti, tj. u tankom površinskom sloju induciraju se struje koje stvaraju takvo magnetsko polje koje poništava vanjsko polje, te je u unutrašnjosti supravodiča magnetsko polje jednako nuli. Ako se na primjer na materijal, koji može biti supravodljiv na temperaturama višima od 100 K, postavi lagani magnet i ako se materijal polije ukapljenim dušikom, magnet će se podići iznad njega i lebdjeti (slika 3.).



Slika 3. *Lebdjenje magnetičnoga materijala iznad supravodiča jedan je "zaštitnih znakova" supravodljivosti.*



Slika 4. *Ako je temperatura iznad kritične, magnetske silnice prolaze kroz supravodljivi uzorak kao kroz normalne metale. Ako je temperatura ispod kritične, magnetske su silnice istisnute iz uzorka. To znači da je magnetska indukcija u supravodiču jednaka nuli.*

Općenito je magnetska indukcija ***B*** određena vanjskim poljem ***H*** i magnetizacijom ***M.***

$$B=\mu_0(H+M) \qquad (1)$$

U narednim desetljećima otkriveni su mnogi supravodljivi materijali, legure i spojevi; npr 1914.godine otkriveno je da nobij-nitrit postaje supravodljiv na 16K, a 1953. je godine vanadij-silicij pokazao svojstva supravodiča na 17,5K. Prva komercijalna supravodljiva žica, legura nobija i titana (NbTi), razvijena je od strane znanstvenika sa sveučilišta u Westinghouseu 1962. godine.

Brian D. Josepshon došao je do još jednog znanstveno teorijskog napretka 1962. godine, kada je predvidio da će struja teći između dva supravodiča i kada su oni međusobno odvojeni ne-supravodičem ili izolatorom. To se tumači kvantnomehaničkim tuneliranjem, a poznato je i pod nazivom „Josepshonov efekt“. Primjenjuje se u elektroničkim napravama kao što je SQUID (eng. **S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice), instrument namijenjen detektiranju najslabijih magnetskih polja.

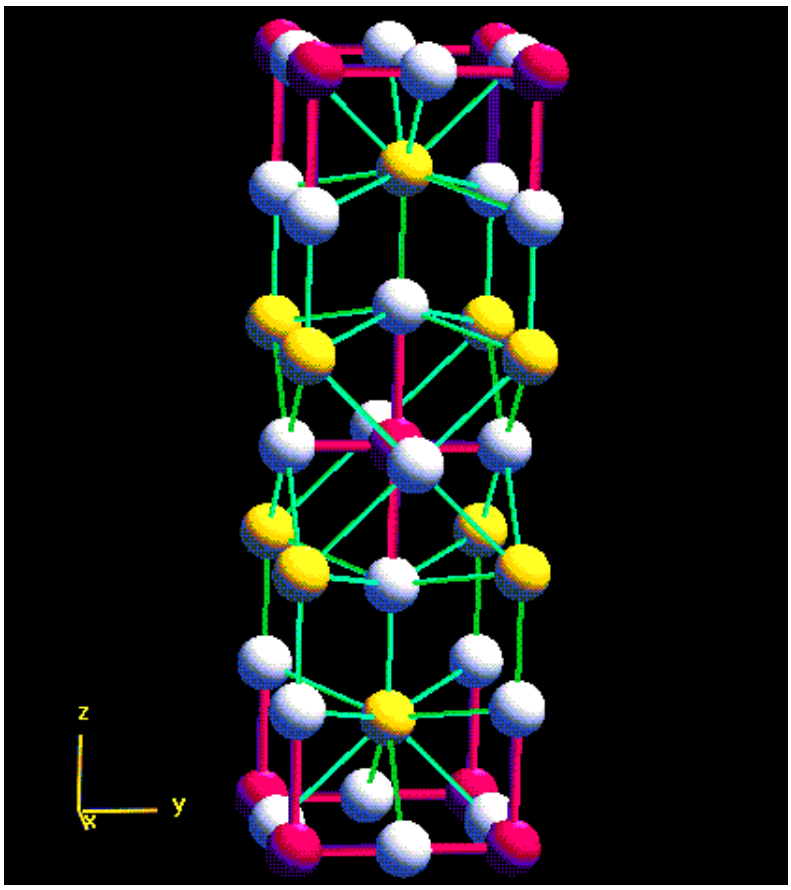
1964. Godine Bill Little predložio je organske supravodiče (na bazi ugljika), a 1980. Danski fizičar Klaus Bechgaard i tim od tri francuska istraživača uspješno su sintetizirali prvi supravodič, $(tetrametiltetraselenfulvalen)_2$-$PF_6$ (*skraćeno* $TMTSF_2$-PF_6), koji je morao biti ohlađen do 1.2K i podvrgnut visokom tlaku da bi došlo do supravodljivosti.

Zatim, 1986. istinski proboj u otkriću supravodljivosti napravili su Alex Müller i Georg Bednorz (Slika 5.), istraživači u IBM-ovom istraživačkom 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 izolatore. Dakle, istraživači ih nisu smatrali dobrim kandidatima za visokotemperaturne supravodiče. Spoj lantana, bakra, barija i kisika koji su sintetizirali Müller i Bednorz (Slika 6.), ponašao se na još do sada nerazumljiv način. Otkriće supravodljivosti bakrovog oksida (kuprati) omogućio je Mülleru i Bednorzu osvajanje Nobelove nagrade naredne godine. 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.

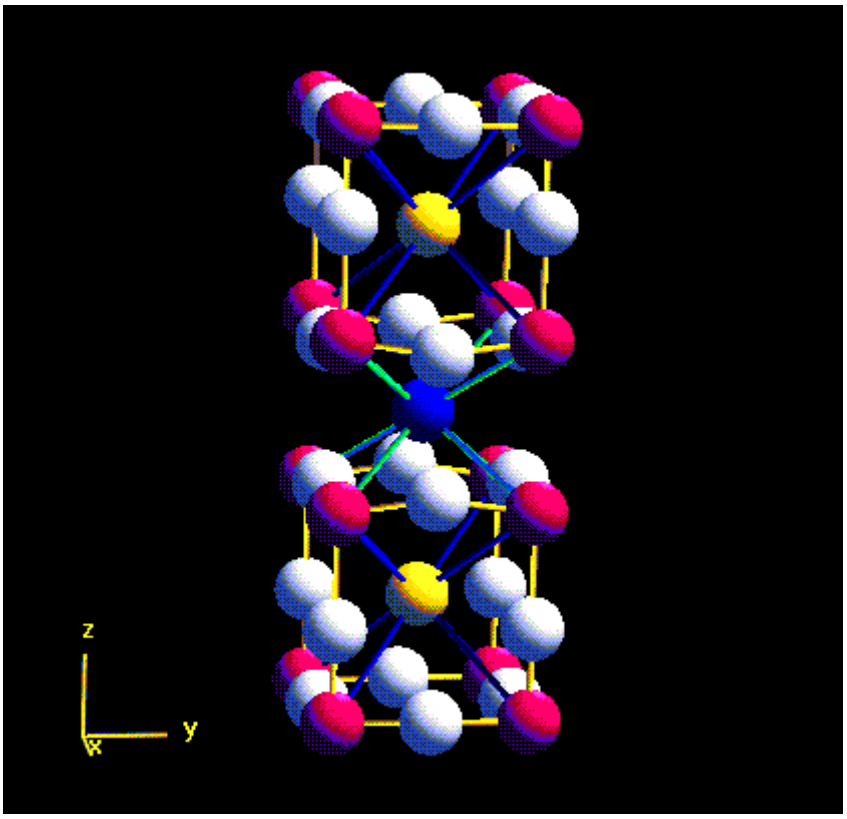
Müllerov i Bednorzov rezultat izazvao je nalet aktivnosti u području supravodljivosti. Znanstvenici diljem svijeta počeli su „kuhati“ keramike svih mogućih kombinacija u potrazi za supravodljivošću na što višim temperaturama.

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 ($CaTiO_3$)) keramike. Trenutne klase keramičkih supravodiča s najvišim temperaturnim prijelazima su živini kuprati. Prvu sintezu jednog od takvih spojeva postigao je 1993. godine na Sveučilištu u Coloradu tim A. Schillinga, te H.R. Ott u Zürichu u Švicarskoj. Svjetski rekord kritične temperature supravodljivosti imaju živini kuprati, s najviših izmjerenih 135K. [3][4].

Slika 5. *Alex Müller (lijevo) i Georg Bednorz (desno)*



Slika 6. *$(La,Ba)_2CuO_4$ visokotemperaturni supravodič, T_c= 38K*



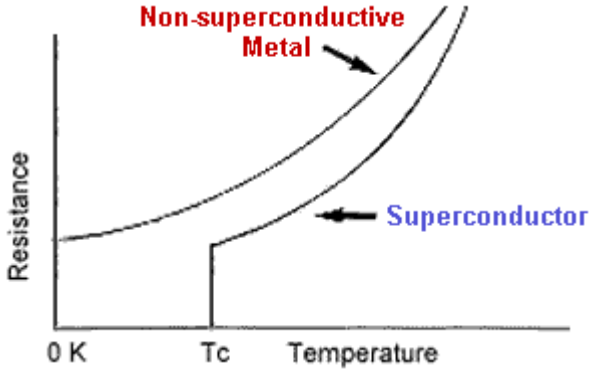
Slika 7. *$YBa_2Cu_3O_{7-d}$ supravodič, T_c=92K*

2.2. Vrste supravodiča i njihove značajke

Slabo magnetsko polje ne može prodrijeti u unutrašnjost glavnine supravodiča. Ta je pojava poznata pod nazivom Meissnerov efekt. Kada je primijenjeno magnetsko polje prejako, supravodljivost se razgrađuje. Supravodiče možemo podijeliti u dvije kategorije s obzirom na utjecaj magnetskog polja na njih.

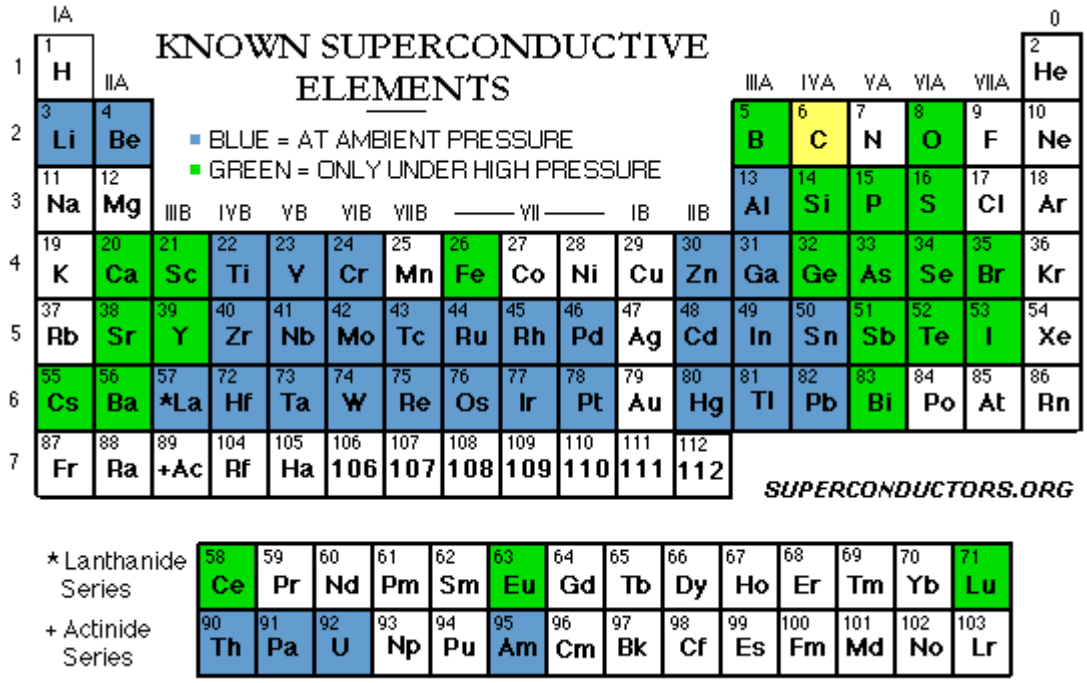
1.2.1 Supravodiči tipa I

Supravodiči tipa I uglavnom se sastoje od metala i polumetala. Zahtijevaju veoma niske temperature kako bi dovoljno usporili molekulske vibracije da protok elektrona bude neometan, što je zahtjev BCS-teorije. Supravodiči tipa I okarakterizirani su kao „meki“ supravodiči, zato što postaju supravodljivi na niskim temperaturama. Imaju niže točke tališta i puno su manje osjetljivi na nečistoće. Pokazuju vrlo oštar prijelaz u supravodljivo stanje (slika 8.) i savršen dijamagnetizam. Također ih karakterizira Meissnerov učinak. Za „tip I“-supravodiče karakteristično je i to da supravodljivost prestaje ako okolno magnetsko polje postane prejako, odnosno veće od H_c. Vrijednosti kritičnih magnetskih polja su $B_c < 0.1T$.



Slika 8. *Vrlo skokovit, oštar, prijelaz iz normalnog u supravodljivo stanje.*

Supravodljivost se pojavljuje u više od 20 metalnih neferomagnetičnih elemenata koji imaju između dva i osam valentnih elektrona, te u mnogim slitinama, kako supravodljivih tako i nesupravodljivih elemenata. Broj elemenata sklonih supravodljivosti još uvijek raste. Na primjer bizmut i berilij supravodljivi su kada isparavaju na niskim temperaturama, molibden pokazuje supravodljivost kada se uklone nečistoće željeza. Slika 9. Pokazuje tablicu sa elementima koji imaju svojstva supravodiča. Plavo obojeni elementi supravodljivi su pri normalnom tlaku, dok zeleno obojeni pokazuju supravodljivost pri visokom tlaku (npr. 2,5Mbar za T_c 14-22K). [5][6]



Slika 9. *Tablica elemenata koji pokazuju supravodljivost*

1.2.2 Supravodiči tipa II

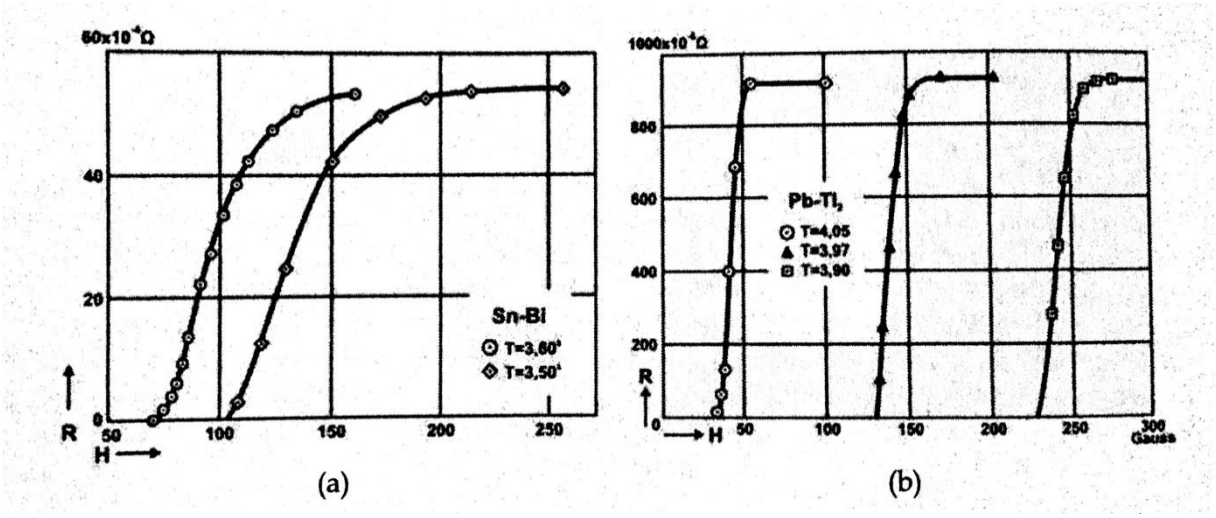
Elementi sa svojstvima supravodljivosti i visokim točkama tališta, kao primjerice tantal i nobij, uvelike ovise o prisutnosti nečistoća. Čak i pažljivo pročišćeni, ovi elementi, kao i mnoge supravodljive slitine i spojevi nisu savršeni dijamagnetici i posjeduju iznimno širok magnetski prijelaz. Takvi materijali poznati su još pod nazivom „tvrdi“ ili „tip II“-supravodiči. Oni zadržavaju svojstva supravodljivosti i u jakim magnetskim poljima B_c>20T. Za njih ne vrijedi BCS teorija, a Meissnerov je efekt slabo izražen ili ga nema. U današnje vrijeme supravodiči „tipa II“ imaju veliku primjenu u znanosti i tehnologiji.

Važno je spomenuti da svi supravodiči, od Nb_3Sn do kuprata, fulerena, MgB_2, sustavi na bazi željeza koji su bili otkriveni u posljednjih 50 godina, jesu supravodiči „tipa II“. Postižu više kritične temperature nego supravodiči „tip I“, ali još uvijek nepoznatim mehanizmom. Smatra se da je razlog tome što je kristalna rešetka strukturirana u planarnim slojevima. [7]

1.2.2.1 Otkriće supravodiča „tipa II“

Od važnosti je spomenuti istraživanje u trajanju od 8 godina, od 1929 (de Haas & Voogd) do 1936. kada su L. V. Shubnikov, V. I.Khotkevich,G.D.Shepelev i Yu.N.Ryabinin u Krakovu otkrili eksperimentalno pojavu „tip II“ supravodiča u monokristalnoj, jednofaznoj slitini. Teorijsko objašnjenje ove pojave zasnovane na eksperimentalnim podatcima je u Ginzburg-Landau teoriji, što ju je obrazložio A. A. Abrikosov 1957. godine.

Puno prije Meissnerovog efekta, W.J.De Haas i J. Voogd otkrili su razliku u ponašanju u primijenjenom magnetskom polju s električnim otporom polikristala na supravodljive slitine i na čiste supravodiče. Otkriveno je da u štapnim uzorcima slitina Bi + 37.5at%Tl, Sn + 58wt%Bi, Sn +28.1wt%Cd, Pb + 66.7at%Tl, eutektički Pb + Bi i u slitinama Pb-Bi (7wt%; 10wt%; 20wt%), Sn + 40.2wt%Sb, Pb + 15wt%Hg, Pb + 40wt%Tl, Pb + 35wt%Bi, postoji prekid supravodljivosti u širokom rasponu magnetskog polja, neovisno o tome je li polje paralelno, n=0 (slika10.) ili okomito, n=1/2 (slika 11.) s obzirom na os cilindričnog uzorka.



Slika 10. *Otpor supravodljivog dugačkog cilindra za polikristalnu Sn-Bi slitinu i Pb-Ti slitinu u longitudinalnom magnetskom polju*

Puno kasnije dokazano je kako u slučaju kada je magnetsko polje tangencijalno na površinu i u intervalu $H_{c2}<H<H_{c3}$ = 1,695 H_{c2}, na površini se uzorka uspostavi supravodljivi sloj debljine ξ. Problem histereze i „zamrznutog" magnetskog toka u tima i takvima supravodljivim slitinama, kako je kasnije utvrđeno, ovisili su o čistoći uzorka.

W.J.De Haas i J.Voogd zaključili su da su eutektički uzorci, na kojima su se provodila istraživanja, smjesa dviju faza, od kojih jedna zaposijeda cijeli uzorak kada električnog otpora nema. Razlika u ometanju supravodljivosti (npr. u leguri Pb +66%Tl i Pb+40wt%Tl) u odnosu na čiste supravodiče pripisuje se nehomogenosti slitine.

Otkriće kako eutektik Pb-Bi može sačuvati supravodljivost u pojedinim područjima po primjeni magnetskoga polja indukcije i do 2T potaknulo je De Hassa i Voogdsa da ožive san H.K. Onnesa o stvaranju magnetskog polja, koristeći se supravodljivom zavojnicom bez gubitka puno energije.

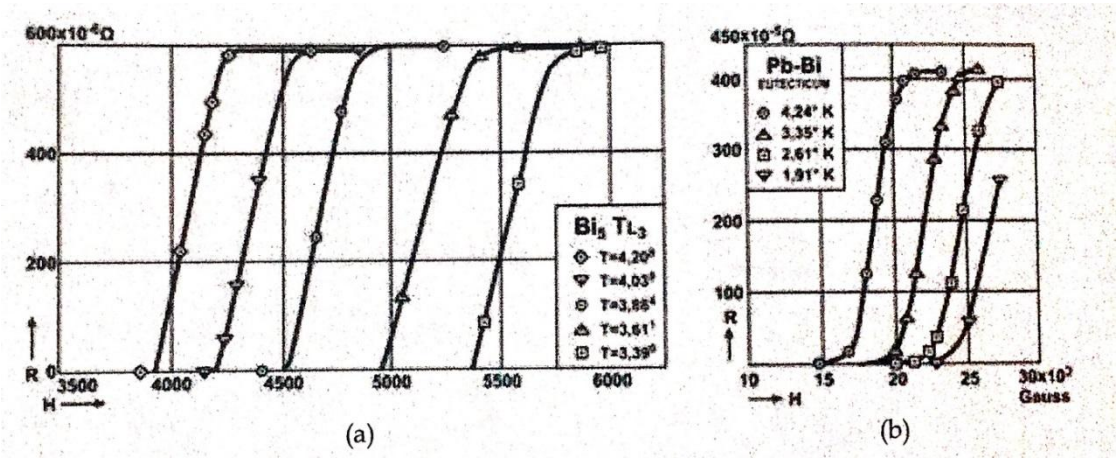
Naknadna eksperimentalna istraživanja pokazala su da su ne samo električna nego i magnetska svojstva u supravodljivim slitinama drugačija od svojstava u čistim supravodičima. U razmaku od 1934.-1936. godine vodila se uzbudljiva utrka između znanstvenika u pet zemalja, od kojih su četiri imali tekući vodik u svojim laboratorijima na istraživanju magnetskih svojstava supravodljivih slitina.

Poznavajući činjenicu da supravodiči posjeduju veliki magnetski moment, metode koje su koristili bile su zasnovane na standardnim magnetskim mjerenjima. Koristeći mjerač protoka ili balistički galvanometar, mjerenja su bila usmjerena prema dobivanju ovisnosti magnetizacije o naponu u zavojnici koja je okruživala uzorak.

Kanadski znanstvenici F.G.A. Tarr i J.O.Wilhem u svom radu 14. rujna 1934. godine objavili su rezultate svojih istraživanja magnetskih svojstava supravodljive žive, kositra i tantala, a također i slitine s eutektikom Pb+Sn(40wt%,63wt%,80wt%) i višefazne slitine Bi+27.1wt% Pb+22.9wt%Sn promatrane pod utjecajem magnetskog polja. Općenito se je istraživanje zasnivalo na pojačanju magnetskog toka kroz ravninu uzorka tijekom hlađenja uz konstantno magnetsko polje okomito na ravninu diska (n=1). Na temperaturi višoj od T_c do temperature koja odgovara $H_{c.}$, magnetski je tok u potpunosti protjeran iz uzorka čiste žive u uzorak komercijalno proizvedenog kositra, olova i tantala „Smrznuti tok“ bio je uočljiv. Meissnerov efekt ne postoji u legurama koje imaju više od jedne faze Pb+Sn (40wt%,63wt%,80wt%) i Bi+27wt%Pb+22,9wt%Sn.

T.C.Keeley, K.Mendelssohn, J.R.Moore predali su na objavu 26. listopada 1934. godine rezultate indukcijskog mjerenja u dugačkim cilindričnim uzorcima žive, kositra, olova i slitine Pb+Bi (1wt%,4wt%,20wt%),Sn+28wt%Cd,Sn+58wt%Bi paljenjem i gašenjem longitudinalnog magnetskog polja (n=0). Činilo se je kako „zamrznuti“ magentski tok ostaje u uzorku te je za čistu živu nula, ali *„mala količina druge supstance ima efekt „smrzavanja“ cijelog toka što uzorak posjeduje na H_c, kada je vanjsko polje isključeno.“* Autori su napomenuli kako na temperaturama nižima od T_c u uzorcima spomenutih slitina u longitudinalnom magnetskom polju *„uočeno je da u većini slučajeva promjena indukcije ne zauzima prostor u konačnom polju pri konstantnoj temperaturi, već je proširena kroz intervalno polje u iznosu 10-20 posto od praga vrijednosti.“*

U prosincu 1934. godine na zasjedanju Kraljevske Akademije, W.J.De Haas i J.M.Casmir-Jonker objavili su rezultate svojih istraživanja magnetskih svojstava na pažljivo pripremljenom polikristalu slitine Bi+37.5at.%Tl i Pb+64.8wt%Tl. Uzorci su bili cilindrični, 35mm dugački, 5mm promjera, s kanalom promjera 1mm koji prolazi duž osi. Primijenjeno magnetsko polje okomito je na os cilindra, n=1/2. Mjerenja magnetskog polja unutar uzorka obavljena su preko mjerenja električnog otpora minijaturne bizmutove žičice u sredini kanala. Bilo je vidljivo da su za obje slitine na temperaturi nižoj od T_c magnetska polja počela prodirati u supravodljivost legure tek nakon postizanja određene vrijednosti primijenjenog polja (slika 11.)

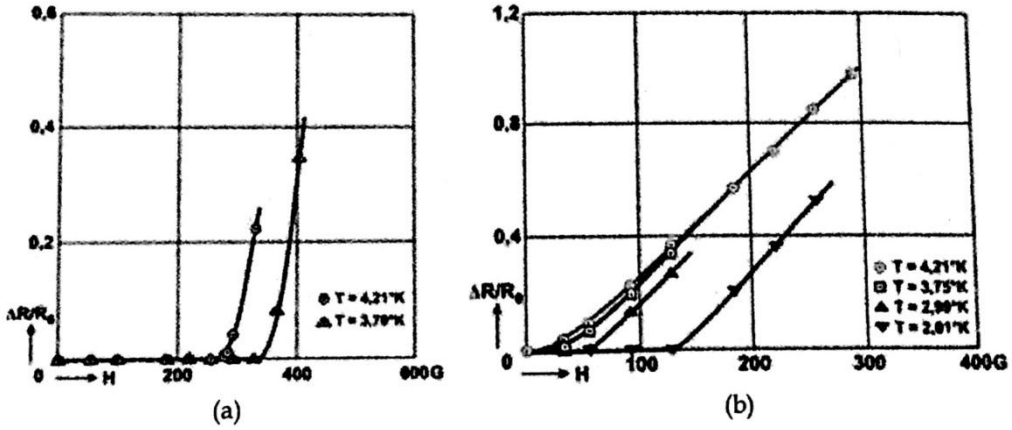


Slika 11. *Varijacije električnog otpora za cilindrične uzorke supravodljivih slitina Bi-Tl i Pb-Bi u poprečnom magnetskom polju pri različitim temperatura*

Tri su karakteristična polja u supravodljivim slitinama:

1) slabo polje s početnim prodiranjem magnetskog toka u slitine,
2) polje postupnog uspostavljanja električnog otpora i
3) polje potpunog prelaska slitine u normalno stanje.

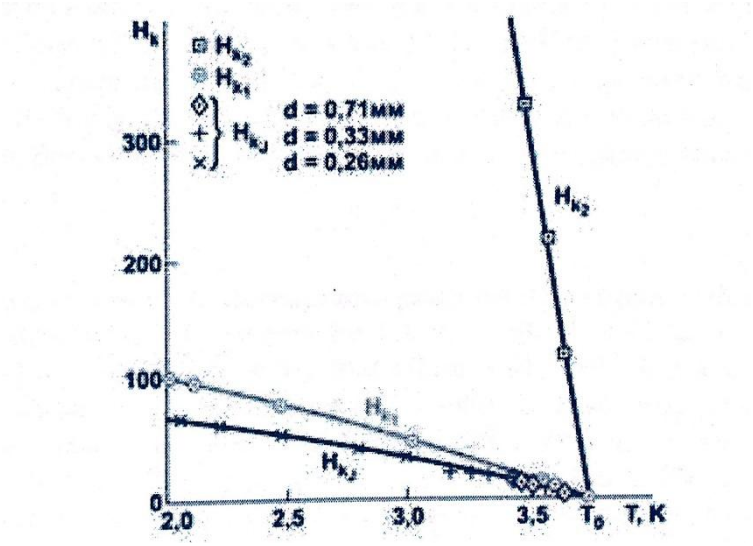
L.V.Shubnikov, koji je uspješno surađivao s W.J.De Hassom od jeseni 1926 do ljeta 1930., bio je upoznat sa njegovim istraživanjem supravodljivih legura. U radu objavljenom 27. siječnja 1935. Godine L.V.Shubnikov i Yu.N.Ryabinin podržali su postajanje početnog prodiranja polja u jedan kristal supravodljive slitine Pb+66,7at%Tl i u višefazni polikristal Pb-35%Bi. Potvrđeno je da je prije u polju H_{c1} postojala magnetska indukcija B=0 u slitini Pb + 66.7at.%Tl, dok se je u intervalu polja jakosti od H_{c1} do područja potpunog prekida supravodljivosti, koji je opisan sa H_{c2}, indukcija postupno povećavala s povećanjem primijenjenog polja. Autori su također izmjerili temperaturnu ovisnost H_{c1}, H_{c2} i područja kritične struje H_{cj} koja je djelovala ometajuće na supravodljivost (slika12.).



Slika 12. *Prodiranje magnetskog polja u supravodljivu slitinu Bi+37,5at.%Tl(lijevo) i Pb+64,8wt%tl(desno)*

Rad L.V.Shubnikova, V.I.Khotkevicha,G.D.Shepeleva i Yu.N.Ryabinina objavljen 11. travnja i 2. studenog 1936. godine sadržavao je rezultate temeljitog istraživanja temperaturnih intervala određenih magnetskih svojstava jednokristalnih metala i jediničnih kristala jednofaznih legura Pb-Tl (0,8; 2,5; 5; 15; 30; 50wt.%) i Pb-In (2; 8wt.%), koje su pažljivo žarene na temperaturama taljenja. To su legure koje su korištene za istraživanje supravodiča „tipa II“, budući da u području koncentracije nečistoća postoji područje krute otopine koje je stabilno do kriogenih temperatura, što otvara vidike za izradbu studije o učincima koncentracije (Slika 13.).

Visokokvalitetni pojedinačni kristali legura, koji su imali omjer duljina- promjer ≥ 10, rasli su prema Obreimov-Shubnikovoj tehnici. Magnetski moment uzorka u homogenom longitudinalnom magnetskom polju mjeren je preko odaziva balističkog galvanometra, za vrijeme brzog pomicanja uzorka preko granica zavojnice spojene na galvanometar.



Slika 13. *Ovisnost temperature o za jedan kristal Pb+66,7at.%Tl (Rjabinin & Shubnikow, 1935)*

L.V.Shubnikov i ostali otkrili su da:

1. postoji granica između koncentracije nečistoća u supravodljivim legurama prije nego što njihova magnetska svojstva nalikuju magnetskim svojstvima čistih supravodiča – postojanje Meissnerovog efekta na područjima manjim od kritičnih i nagli prekid supravodljivosti pojačavanjem magnetnog polja.
2. se s povećanjem koncentracije nečistoća iznad određene granice magnetska svojstva legura drastično mijenjaju u odnosu na one čistih supravodiča. Meissnerov efekt postoji samo do magnetskog polja H_{c1}, a na daljnjem području legure postaju supravodiči do H_{c2}, gdje magnetsko polje prodire u leguru.
3. se s povećanjem koncentracije nečistoća interval između H_{c1} i H_{c2} proširuje,
4. se neobična svojstva pronađena u supravodljivim slitinama ne mogu pripisati fenomenu histereze, zato što je povećanje i smanjenje polja reverzibilno, a histereza relativno mala.

5. je razlika između slobodne energije magnetizacije i običnog supravodiča opisana površinom ispod krivulje, sila F proprocionalna je integralu: $\Delta F = \int MdH$

   M predstavlja magnetizaciju,a razlika etropije dana je derivacijom: $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B$

6. je istraživanje na slitinama provedeno s pomoću X- zraka pokazalo da u njima ne postoji raspad krutih otopina, što je u suprotnosti sa starim teorijama da je supravodljivost povezana sa nečistoćama.

Premda su rezultati bili dostupni, isu bili prepoznati kao značajni i inovativni zato što njihov rad nije bio cijenjen još dugo vremena. Prvo priznanje za njihovo istraživanje objavljeno je 20 godina kasnije u radu A. A. Abrikosova. Na osnovi eksperimentalnih rezultata Shubnikova, Khotkevicha, Shepeleva I Ryabinina te Ginzburg- Landauove teorije konstruirao je A. A. Abrikosov teoriju supravodiča „tipa II“, koja može kvantitativno opisati eksperimentalne rezultate. Termodinamičko kritično polje H_c približno jednako geometrijskom prosjeku polja H_{c1} i H_{c2}:

$$\frac{H_c}{H_{c1}} \approx \frac{H_{c2}}{H_c} \approx \sqrt{2} * \kappa \tag{2}$$

S povećanjem vrijednosti κ smanjuje se vrijednost H_{c1} i povećava se vrijednost H_{c2}, sukladno s eksperimentalnim rezultatima Shubnikova i njegovih kolega. Abrikosov je pokazao da u području između H_{c1} i H_{c2} magnetski tok prodire u supravodljive slitine u obliku vorteks- strukture, oblikovane kao tokovi tankih cijevi s dimenzijama ξ, a ne kao slojevi u „tip I“ supravodičima. Svaka cijev toka nosi kvant magnetskog toka:

$$\phi_0 = \frac{hc}{2e} = 2{,}07 * 10^{-15} Wb, \tag{3}$$

A oko svake cijevi toka, u sloju debljine λ kruži struja. [8]

2 Magnetska i termodinamička svojstva supravodiča

Supravodljivo stanje ovisi o trima parametrima: kritičnoj temperaturi (T_c), kritičnoj gustoći struje (J_c) i kritičnom magnetskom polju (H_c). Materijal će biti u supravodljivom stanju samo ako su vrijednosti parametara niže od onih na kritičnoj temperaturi.

2.2 Magnetska svojstva

Jako magnetsko polje inducira prijelaz neovisno o geometriji uzorka samo kada je supravodič u obliku duge tanke žice ili trake, čija je najdulja os paralelna polju.

2.2.2 Dijamagnetična aproksimacija

Kako bi što bolje opisali feromagnetična i supravodljiva tijela, korisno je definirati magnetski moment po jedinici volumena M, u tekstu često korišten kao „magnetizacija“. Magnetsku osjetljivost definiramo:

$$\kappa = \frac{M}{H} \tag{4}$$

Gustoća magnetskog toka može se opisati:

$$B = H + 4\pi M \tag{5}$$

djeljenjem sa H i korištenjem jednadžbe 4, dobivamo:

$$\frac{B}{H} = \mu = 4\pi\kappa + 1 \tag{6}$$

μ predstavlja magnetsku permeabilnost.

Ovdje je odabran Gaussov sustav mjernih jedinica u kojemu polja **B** i **H** imaju istu mjernu jedinicu, ali imaju različite nazive za nju. Gustoća magnetskoga toka (indukcija magnetskoga polja) **B** izražava se u gausima (G), a jakost magnetskoga polja **H** u erstedima (Oe). Prijelaz u SI sustav mjernih jedinica ostvaruje se definicijama $1T=10^4$ G za indukciju **B** odnosno $1A/m=4\pi\cdot10^{-3}$ Oe za jakost magnetskoga polja **H.** [9][10]

Ako je tijelo permeabilnosti μ dovedeno u polje H_0, ono će postati magnet. Susjedno polje promijenit će svoju vrijednost no ostat će nesmetano na beskonačnoj udaljenosti od tijela. Magnetska polarizacija M tijela proizvest će unutrašnje polje u suprotnosti s vanjskim. Ako je tijelo oblika rotacijskoga elipsoida i ako je os simetrije paralelna sa H_0 (sada se promatra polje u beskonačnosti), može se dokazati da su unutrašnja magnetizacija i polje H_i jednoznačni svugdje i da vrijedi

$$H_i = H_0 - 4\pi NM \tag{7}$$

N predstavlja faktor demagnetizacije duž osi elipsoida paralelne s H_0 i funkcija je eliptičnosti. U slučaju općenite elipse, N se mijenja duž svake glavne osi.

Raspodjela polja oko supravodiča podvrgnuta vanjskom polju može se izračunati s pretpostavkom površinskog proboja struje. To je određeno zahtjevom da je polje unutar supravodiča jednako nuli. Pretpostavlja se da je s takvim postupkom unutar supravodiča permeabilnost μ = 1, tj. da magnetizacija M iščezava. Alternativna metoda koja dopušta da vidimo rezultate magnetske potencijalne teorije tretira supravodiče kao dijamagnete s μ = 0. Budući da je tada B=0, to osigurava nepostojanje magnetskoga polja unutar supravodiča kao što zahtjeva eksperiment, bez obzira što unutarnje polje H_i ne iščezava. Kako bi zadržali B=0, smatra se da je unutarnje polje svugdje za razliku od hipotetske unutarnje magnetizacije M. Iz jednadžbe 5 dobivamo

$$M = \frac{-H_i}{4\pi} \tag{8}$$

Površinski proboj struje sada je jednak nula. Njihova uloga zamijenjena je s hipotetskom strujom koja cirkulira kroz materijal, što generira magnetizaciju. Razlika ovih dviju ekvivalentnih matematičkih metoda dana je u tablici 1. [11]

Tablica 1

Djelovanje površinske struje	Dijamagnetično djelovanje
Izvan supravodiča $B = H_e$	$B = H_e$
Unutar supravodiča $\mu = 1, B = H = 0$	$\mu = 0, B = 0, H_i = -4\pi M$
Gustoća površinske struje $g = 1/4\pi H_e$	$g = 0$

2.2.3 Supravodljiv elipsoid u magnetskom polju

Elipsoidne dimenzije puno su veće naspram λ. Promatrajući supravodič kao dijamagnetik permeabilnosti nula možemo upotrijebiti jednadžbe (7) i (8) za unutarnje polje odnosno magnetizaciju. Rješavanjem tih dviju jednadžbi dobivamo

$$H_i = \frac{H_0}{(1-N)} \tag{9}$$

za unutarnje polje H_i , odnosno

$$M = \frac{-H_0}{4\pi(1-N)} \tag{10}$$

za magnetizaciju M.

Kako zahtijeva dijamagnetična aproksimacija magnetizacija i unutarnje polje elipsoide ujednačeni su posvuda i paralelni s H_0 u beskonačnosti. Polje H_e, koje je izvan supravodiča, posvuda na površini supravodiča ima samo tangencijalnu sastavnicu. Da to vrijedi za sva supravodljiva tijela vidimo s pomoću polja B, promatrajući ga s obje strane površine. Budući da je B=0 unutar supravodiča, normalna komponenta B izvana, tj. s vanjske strane površine, također mora biti nula. Stoga, na vanjskoj strani površine supravodiča B, a time i H_e, mora biti tangencijalno na površinu.

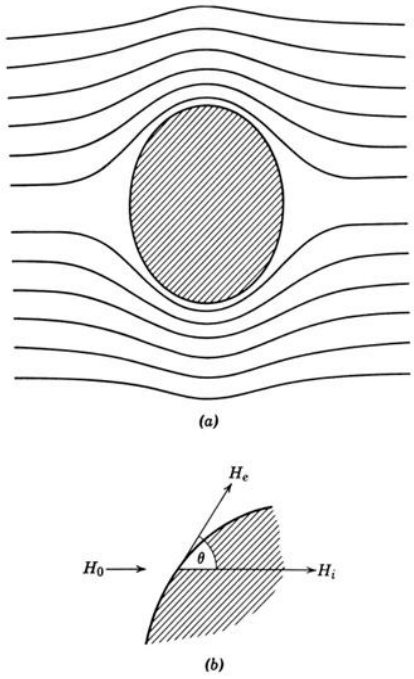
Linije toka oko eliptičnog supravodiča pokazane su na slici 14. H_e se može izračunati koristeći se činjenicom da je polje na površini tangencijalno na površinu. Stoga površina supravodljivog elementa čija tangenta zatvara kut θ s pravcem H_0 uz jednadžbu 9 daje odnos

$$H_e = H_0 \cos\theta / (1-N) \tag{11}$$

Ova jednadžba pokazuje da je H_e nula na polovima elipse gdje je θ =90°, i doseže maksimum na ekvatoru. N uvijek leži između nula i jedan, stoga ekvatorijalno polje Hm je uvijek veće ili jednako od primijenjenog polja H_0. Vrijednosti ekvatorijalnog polja H_0 prikazane su u tablici 2. za učestale geometrije.

Tablica 2

Smjer polja	Demagnetizacijski faktor, N	Ekvatorijalno polje $H_0/(1-N)$
Sferno	$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{2}H_0$
Normalno s osi cilindra	$\frac{1}{2}$	$2\,H_0$
Paralelno s osi cilindra	0	H_0
Normalno ravno, beskonačno tanko, pločasto	1	$\frac{H_0}{0}=\infty$
Paralelno ravno, beskonačno tanko, pločasto	0	H_0



Slika 14. *(a) Silnice magnetskog polja oko elipsoidnog supravodiča. (b) Smjer polja u blizini površine supravodiča.*

2.2.4 Elipsoid sa srednjim stanjem

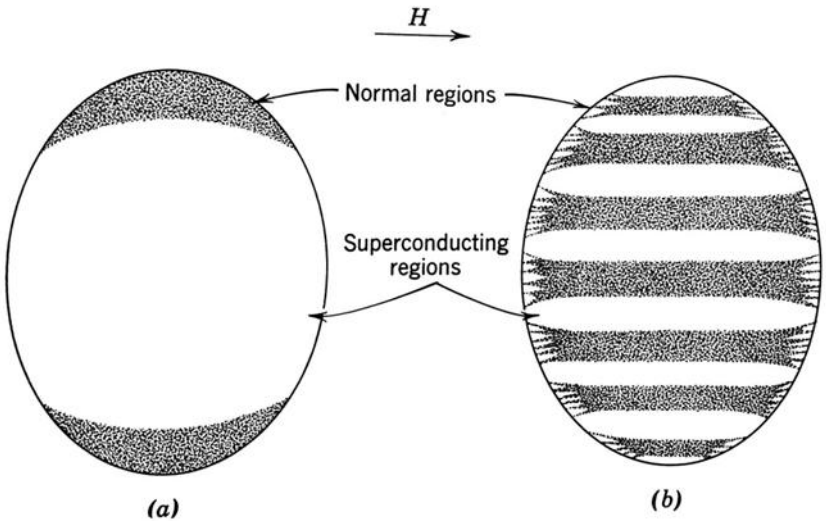
Jednadžba (11) nam pokazuje kada primijenjeno polje H_o povećamo do vrijednosti

$$H_0=H_c(1-N) \tag{12}$$

ekvatorijalno polje doseže H_c. Rotacijski elipsoid ne može u cjelini ostati supravodljiv. No, budući da je $H_o<H_c$ samo dio elipsoida postaje normalan. Elipsoid ulazi u područje srednjeg stanja koje je karakterizirano istovremenim postojanjem oba područja, kako je prikazano na slici 15.

Širina lamine manja je od cm i ovisi o dimenzijama uzorka i o međufaznoj površinskoj energiji. Teoretski su ju prikazali Peierls (1936) i H. London (1936), a eksperimentalno su brojni istraživači potvrdili da se srednja magnetizacija po volumenu supravodiča u srednjem području sama prilagođava tako da polje u beskonačnosti bude jednako H_c. Takvo je stanje dovoljno za određivanje magnetske krivulje za supravodič specifičnog oblika (slika 15.) Pojačavanjem primijenjenog polja na supravodič sa nule, M linearno raste sukladno sa jednadžbom (10). Iz jednadžbi (10) i (12) nalazimo da je M na početku srednjeg stanja neovisno o N, i da je:

$$M = \frac{-H_c}{4\pi} \qquad \text{za} \qquad H_0 = H_c(1-N)$$



Slika 15. *(a) Hipotetsko središnje stanje elipsoida. (b) Stvarno središnje stanje elipsoida.*

Daljnjim pojačavanjem primijenjenog polja, M se može odrediti iz Peierls-Londonovog kriterija, koristeći jednadžbu (7). Nalazimo u skladu s tim da je za $H_i=H_c$

$$M = \frac{-(H_c - H_0)}{4\pi N} \tag{13}$$

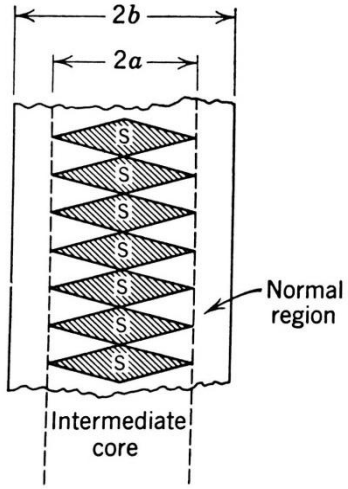
Stoga M pada linearno od svoje maksimalne vrijednosti kako se H_o povećava te doseže vrijednost nula pri $H_0=H_c$. Treba napomenuti kako gustoća toka, kao mjera prodiranja magnetskih silnica u supravodič, linearno raste od nula na početku srednjeg stanja do pune vrijednosti kad je $H=H_c$, što je opisano jednadžbama (5) i (13), dajući B_i u srednjem području

$$B_i = \left(H_c - \frac{H_c - H_0}{N} \right) \tag{14}$$

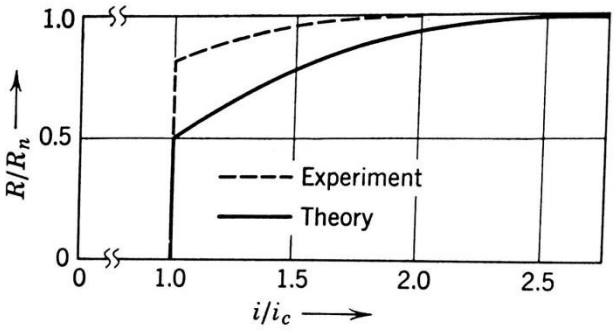
2.2.5 Struja inducirana u žici

Kao što je predvidio Silsbee 1916. otpor se pojavljuje u pažljivo kaljenoj žici koja prenosi struju kada površinsko polje uslijed struje prelazi H_c. Prijelazni je proces vrlo složen. Najjednostavnija početna pretpostavka je sljedeća: kada površinsko polje prijeđe H_c struja se povlači u supravodljivu jezgru znatno manjeg polumjera od polumjera žice, ostavljajući pritom vanjski omotač normalnim. Pomnija razmatranja pokazuju da je jednostavna slika nemoguća, zato što je polje na granici između normalnog i supravodljivog polja jednako H_c, pa bi polje vanjskog područja moralo biti slabije od toga. U tom slučaju područje nije u stanju normalne vodljivosti.

Vjeruje se da je domena strukture tijekom prijelaza sastavljena od unutrašnjosti u središnjem području okružena normalnim područjem. Struktura unutrašnjosti shematski je prikazana na slici 16, koju je pretpostavio F. London (1937), a eksperimentalno potvrdio Makei (1958), koji je umetnuo magnetski otpornu bizmutovu sondu u utor izrezan na žici koja provodi struju.



Slika 16. *Središnje stanje strukture žice koja provodi struju.*

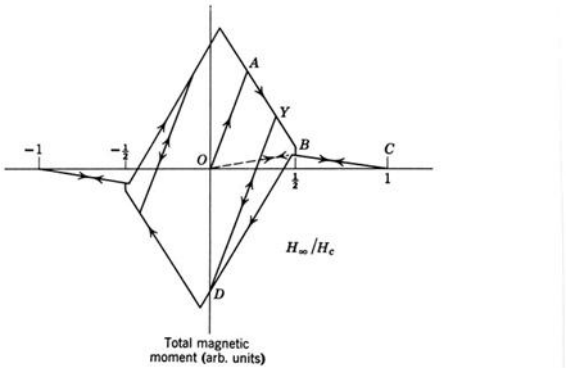


Slika 17. *Promjena otpora povezana s prijelazom struje u kositrenoj žici.*

Stoga, kako je prikazano na slici 17, otpor će rasti diskontinuirano s $\frac{1}{2}R_0$ iz jednadžbe $\frac{R}{R_0} = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{1 - 1/\mu^2})$ kako će kritična struja rasti i jednoliko se povećavati prema maksimalnoj vrijednosti daljnjim povećavanjem struje. Eksperimentalni rezultati dobiveni su na krivulji općenitog oblika, no isprekidan skok u otporu za kositar vidljiv je bliže $0{,}8R_o$ nego $0.5R_o$. Scott je pronašao da omjer otpora varira obrnuto s promjerom žice za indij. Kauper (1952) je pripisao ovo neslaganje povećanja otpornosti rasipanju vodljivih elektrona na granici faza.

2.2.6 Supravodljivi prsten

Supravodljive ćelije za digitalnu pohranu koriste filmove za gašenje tokova koji su tanji od dubine prodiranja. Ti filmovi ne ispunjavaju Slisbeeov kriterij; stoga iako ćelije strogo ovise o induciranoj ili ubrizganoj struji, gotovo su nepromijenjena od pridruženog magnetskog polja. Poučno je razmotren suprotni ekstrem, prikazan na ponašanju stupčastog toka glavnine supravodljivog prstena. Ovo podržava Silsbeejev kriterij, tako da njegovo ponašanje ovisi o primijenjenom polju kao i o cirkulirajućoj struji. Slika 18 prikazuje magnetski moment takvog prstena kao funkciju primijenjenog polja u neznatno idealiziranom obliku.



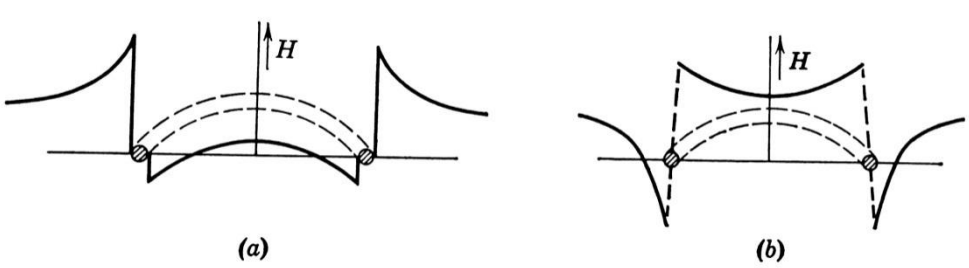
Slika 18. *Magnetizacijska krivulja supravodljivog prstena.*

Ako je na područje okomito na ravninu prstena primijenjeno magnetsko polje, u njemu se inducira struja *i* kako bi spriječila prodiranje toka. Prsten tada razvija magnetski moment, kako je prikazano linijom *OA*. Raspodjela polja prikazana je shematski na slici 19a. treba istaknuti kako unutar prstena postoje polja oba polariteta, iako je ukupni tok prodiranja nula. Promjena toka unutar prstena duž linije *OA* je potpuno reverzibilna i inducirana struja dana je izrazom:

$$Li = \pi b^2 H_\infty \tag{15}$$

gdje je H_∞ primijenjeno polje (u beskonačnosti), L induktivitet prstena za površinsku struju, a b je polumjer poprečnog presjeka prstena.

Ako je inducirana struja ravnomjerno raspoređena u prstenu, induktivitet će biti nešto veći, i dan izrazom: $L' = 4\pi b\left(\ln\frac{8b}{4} - \frac{7}{4}\right)$.



Slika 19. *Raspodjela magnetskog polja u supravodljivom prstenu i oko njega, podvrgnutom vanjskom polju. (b) Magnetsko polje u prisutnosti zarobljenog toka.*

U području *OA* na slici 18, površina polja maksimalna je duž vanjskog ekvatora prstena kako je prikazano na slici 19a. Kada je polje jednako H_c , inducirana je struja prisiljena smanjiti se s pojačanim poljem. To odgovara odsječku *AY*. Utvrđeno je da je promjena toka duž *AY* nepovrativa. Zato što je primijenjeno magnetsko polje smanjeno, magnetski moment prstena prati put *YD,* koji ima isti nagib kao i put *OA.*

Kako se primijenjeno polje povećava u blizini $\frac{1}{2}H_e$ inducirana struja pada na nulu. Za polja između $\frac{1}{2}H_e$ i H_c prsten je u središnjem stanju i magnetski moment prati put *BC*. U tom području ponašanje prstena ne razlikuje se od rezanog prstena i približava se pravom cilindru. Kada se primijenjeno polje spusti opet ispod $\frac{1}{2}H_e$ struja se inducira u prstenu tako da zadrži tok kroz njega na vrijednosti na kojoj prsten postaje supravodljiv. Polje je prikazano shematski na slici 19b i prikazuje maksimum na unutarnjoj strani prstena. Inducirana se struja duž *BD* može izračunati s pretpostavkom da je polje unutar prstena jednako H_c. Ako je

$$H_c \approx 2\mathrm{H}_\infty - \frac{2\mathrm{i}}{a} \tag{16}$$

onda je

$$i = -a\left(\frac{1}{2}H_c - H_\infty\right) \tag{17}$$

Preciznija jednadžba od jednadžbe (17) sadrži omjer *a/b,* koji je po pretpostavci mali u odnosu na 1, tj. vrijedi *a/b<<1*, i glasi:

$$i = \frac{\pm a\left[\frac{1}{2}H_c - H_\infty\left(1 \mp \alpha\right)\right]}{1 \pm \beta} \tag{18}$$

gdje su $\propto = a/4b$ i $\beta = 2 \propto (1 + \ln 2/\propto)$. Kako a/b postaje zanemarivo mala, razlika postaje sve manja i maksimalno inducirana struja približava se kritičnoj struji beskonačnog cilindra. Iz jednadžbi (17) i (18) vidljivo je da inducirana struja uvijek dostiže svoju po iznosu maksimalnu vrijednost za iščezavajuće vanjsko polje H_∞. Međutim, slika 18 pokazuje da ukupni magnetski moment, za razliku od inducirane struje, ne dostiže svoju maksimalnu vrijednost za $H_\infty=0$. [12]

2.3 Termodinamička svojstva

2.3.2 Gibbsov termodinamički potencijal za supravodič

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:

$$G = U + PV - TS \tag{19}$$

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

$$dU = TdS - PdV \tag{20}$$

Diferenciranjem *G* i uvrštavanjem *dU* iz jednadžbe (20), iz jednadžbe (19) dobivamo

$$dG = VdP - SdT \tag{21}$$

Sada se moramo prisjetiti da supravodič smatramo dijamagnetskim materijalom 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 F_i i njima pridruženim generaliziranim koordinatama X_i. [1] 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 dW_{mag} pri magnetizaciji tijela imamo izraz:

$$dW_{mag} = VHdM \tag{22}$$

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:

$$dU = TdS - pdV - VHdM \tag{23}$$

Definiramo „Gibbsovu magnetsku funkciju“

$$G = U + VP - ST - VMH \tag{24}$$

Budući da je u unutrašnjosti supravodiča magnetska indukcija *B=0,* iz jednadžbe (5) možemo izraziti magnetizaciju $M=-H/4\pi$, i uvrstiti ju u izraz za Gibssovu energiju:

$$dG = Vdp - SdT - VMdH \tag{25}$$

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

$$dG = Vdp - SdT + VHdH/4\pi \tag{26}$$

Integriranjem ove jednadžbe pri konstantnoj temperaturi i tlaku dobivamo Gibbsov potencijal za supravodič u polju *H* [15] ,

$$G_s(H) = G_s(0) + VH^2/8\pi \tag{27}$$

gdje je:

$$G_s(0) = U_s - TS_s \tag{28}$$

---

1 Generalizirane sile ne moraju imati mjernu jedinicu *N*, kao što ni generalizirane koordinate ne moraju imati mjernu jedinicu *m.* Međutim, umnožak generalizirane sile i pridružene generalizirane koordinate mora imati mjernu jedinicu *J.*

Gibbsova slobodna energija kada vanjsko polje *H* iščezava.

2.3.3 Slobodna energija i entropija u supravodljivom stanju

Za supravodiče u normalnom stanju *M* je neznatan, pa je zato *G* neovisno o polju i može se pisati:

$$G_n = U_n - T S_n + P V_n \tag{29}$$

Termodinamički potencijal je definiran tako da ostaje konstantan tijekom promjene faze zbog dovoda topline pri konstantnoj temperaturi i polju. Stoga

$$G_s(0) = U_s - TS_s \tag{30}$$

Koristeći jednadžbu (27) dobivamo

$$G_n = G_s(0) + V\frac{H_c^2}{8\pi} \tag{31}$$

Razlika slobodne energije *F* između normalnog i supravodljivog stanja je

$$F_n - F_s = (U_n - U_s) - T(S_n - S_s) = V\frac{H_c^2}{8\pi} \tag{32}$$

Prvi član pokazuje da magnetski rad mora biti obavljen na supravodiču da ga prevede u normalno stanje. Drugi član općenito pokazuje da toplina također mora biti isporučena

Pri apsolutnoj nuli, Nernstov zakon ukazuje da entropija materijala mora biti neovisna o fazi. Pri *T=0*, S_n=S_s je

$$U_n(0) - U_s(0) = \frac{H_c^2(0)}{8\pi} \tag{33}$$

$H_c(0)$ vrijedi za kritično polje pri apsolutnoj nuli. Prema BCS modelu, razlika U_n-U_s pri *T=0* jednaka je energiji povezivanja superelektrona, što je izračunato 3,52kT_c za elektronski par. Stoga pri *T=0, n* označava broj superelektronskih parova po jedinici volumena

$$u_n - u_s = 3{,}52\, kT_c n \tag{34}$$

gdje su $u_{n,s}$ unutarnje energije jediničnoga volumena.

Možemo izračunati razliku u entropiji između normalnog i supravodljivog stanja, diferenciranjem jednadžbe (26) i primjenom u jednadžbu (31) dobivamo izraz

$$S_n - S_s = \frac{-H_c}{4\pi}\frac{dH_c}{dT} \tag{35}$$

za promjenu entropije jediničnoga volumena. Budući da kritično polje H_c opada s temperaturom, jednadžba (35) pokazuje da je entropija normalnog stanja uvijek veća od entropije supravodljivog stanja. Tako i mora biti, budući da je rešetka u supravodljivom stanju zgusnutija i uređenija. Budući da u jednadžbi (32) prvi član iščezava na temepraturi apsolutne nule i budući da je $H_c(0)\neq 0$, također je vidljivo da će pri $T=0$ (dH_c)/dT isto tako iščezavati. Iz tog razloga, eksperimentalne krivulje za kritično polje se mogu ekstrapolirati do apsolutne nule sa sigurnošću.

2.3.4 Latentna toplina prelaska i specifična toplina

Iz jednadžbe (35) vidimo da je latentna toplina prijelaza iz supravodljivog u normalno stanje

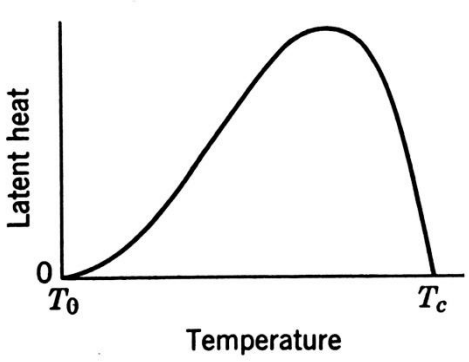
$$L = \frac{-TH_c}{4\pi}\frac{dH_c}{dT} \tag{36}$$

Izraz je analogan Clausius-Clapeyronovom pravilu

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

koje opisuje ovisnost latentne topline prijelaza faze prvog reda o promjeni tlaka s temperaturom i o promjeni volumena s fazom.

Slika 20. prikazuje latentnu toplinu prijelaza za supravodič, i njezino nestajanje pri T=0 zbog Nernstovog teorema, ali i pri T_c jer tada nestaje H_c.



Slika 20. *Latentna toplina prijelaza za supravodič u ovisnosti o temperaturi*

Činjenica da su latentna toplina L , a tako i S_n-S_s nula pri T_c svojstveno je faznom prijalzu koji uključuje promjenu uređenja više nego promjenu stanja. Takvi prijelazi poznati su kao prijelazi „drugog reda“. Oni su u suprotnosti s prijelazima „prvog reda“ kao što su taljenje i vrenje, ili

prijelazima supravodiča u magnetskom polju. Drugi primjeri drugorednih faznih prijelaza su prijelaz suprafluida tekućeg helija i feromagnetski-paramagnetski prijelazi koji se događaju na Currievoj točki.

Promjena pri Tc karakteristična je za prijelaze drugog reda, što dovodi do nejednaakosti kod specifične topline. To se može vidjeti kada se derivira jednadžba (35),

$$\frac{dS_n}{dT}-\frac{dS_s}{dT}=\frac{-1}{4\pi}\left[H_c\frac{d^2H_c}{dT^2}+\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2\right] \tag{37}$$

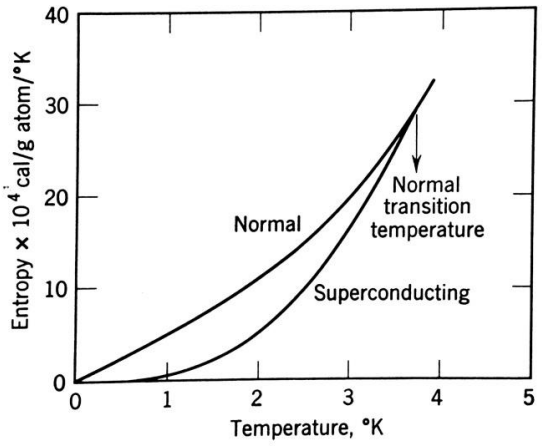
Odnosno, razlika između specifične topline za normalno i supravodljivo stanje je

$$C_n-C_s=\frac{-T}{4\pi}\left[H_c\frac{d^2H_c}{dT^2}+\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2\right] \tag{38}$$

i različita je od nule za *T>0,* premda H_c iščezava za T= T_c, ali $\frac{dH_c}{dT}$ ne iščezava.

2.3.5 Magnetsko-kalorijski efekt

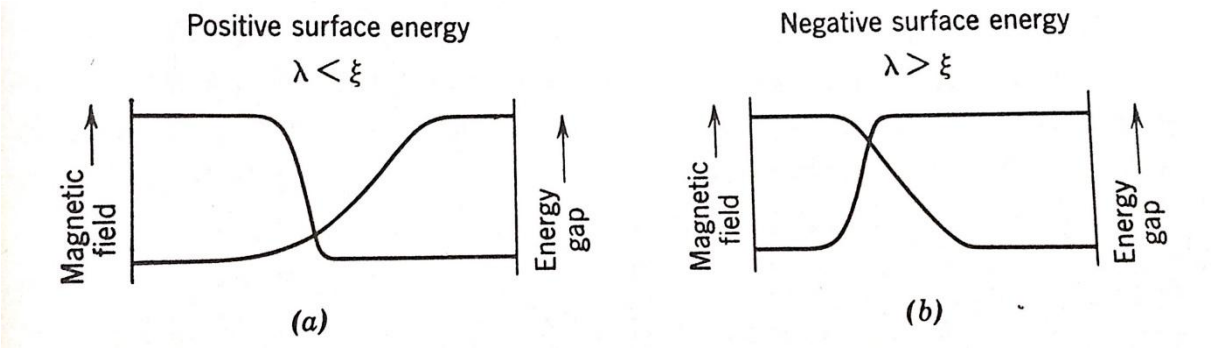
Postojanje topline prijelaza nagovještava da će se supravodiču koji je bio adijabatski izoliran sniziti temperatura kada se uz magnetsko polje dovede u normalno stanje. Pad temperature može se procijeniti krivuljama kako je prikazano na slici 21, prikazujući zavisnost entropije o temperaturi za normalan i supravodljiv kositar. Ako je supravodič niskog demagnetizacijskog faktora na temperaturi 2K izložen slabo rastućem magnetskom polju, on će se početi hladiti kada je kritično polje s približnih 210 oersteda prekoračeno. Krivulje ukazuju da se u tom slučaju supravodič može ohladiti do minimalne temperature, približno 1K, pod uvjetom da je primijenjeno magnetsko polje preraslo kritično polje za tu temperaturu (≈ 280Oe)



Slika 21. *Entropija kositrene sfere u normalnom i supravodljivom stanju (podatak od Keesoma i van Laera (1938), nacrtane od Shoenberga)*

2.4 Međufazna granična energija

Međufazne granice mogu postojati u supravodičima u kojima korelacijska udaljenost ξ prelazi dubinu prodiranja λ. One se pojavljuju u središnjem stanju između normalnih područja u kojima je jačina magnetskog polja H_c, i supravodljivog područja iz kojeg je polje isključeno. Razlike u jačini polja i u energetskom procjepu ili gustoći supravodiča duž linije provučene kroz granice prikazane su shematski na slici 22. Pretpostavlja se da smjer magnetskog polja varira ovisno o λ, dok energetski procjep superelektrona varira ovisno o ξ.



Slika 22. *(a) Međufazna granica s pozitivnom površinskom energijom. (b) Nemoguća granica s negativnom površinskom energijom*

Normalno stanje posjeduje Helmholtzovu slobodnu energiju F_n po jedinici volumena. Supravodljivo područje ima nižu slobodnu energiju F_s, zato što isključuje magnetsko polje H_c, odnosno magnetsku energiju po jedinici volumena u ukupnoj energiji sustava.

Stoga, u supravodljivom području energija povezivanja zbog superelektrona prekida statičnu magnetsku energiju zbog isključenog magnetskog polja. Taj se prekid ne događa unutar granice, jer duž bilo koje linije provučene iz normalnog do supravodljivog stanja, statična magnetska energija raste puno brže nego što energija superelektrona opada. Slobodna energija po jedinici volumena za unutarfaznu granicu zbog toga je veća od one u područjima sa svake strane. Može se pretpostaviti da granica posjeduje pozitivnu površinsku energiju α po jedinici površine.

Konačno postojanje međufaznih graničnih energija podupire postojanje odvojenih supravodljivih i normalnih područja, te raznih magnetskih histereza i učinaka nadhlađenja (*supercooling)*.

Ustanovljeno je da korelacijska udaljenost čistog supravodiča smanjena u prisutnosti nečistoća koje skraćuju srednji slobodni put elektronima u normalnom metalu. Zbog toga je moguće pripremiti supravodljive slitine za koje vrijedi Λ>ξ . Hipotetska granica za taj slučaj prikazana je na slici 22b. Takve granice imale bi slobodnu energiju manju nego u bilo kojem od područja. Iz tog razloga za materijale sa kaže se da posjeduju „ negativnu međufaznu graničnu energiju“.

Oni su poznati pod nazivom supravodiči „tipa II“. Međufaznu graničnu energiju povoljno možemo prikazati jednadžbom

$$\alpha = \frac{1}{8} H_c^2 \Delta \tag{39}$$

Δ posjeduje dimenziju duljine, i istog je reda veličine kao i debljina granice. Teoretski prikaz granične energije može se dobiti iz Ginzburg-Landauove fenomenološke teorije koja vrijedi za temperature blizu T_c. Pronađeno je da je Δ dana izrazom

$$\Delta = \lambda f(\kappa) \tag{40}$$

κ je bezdimenzijski parametar opisan izrazom $\kappa = \frac{2\sqrt{2e}}{hc} H(0) \lambda^2(0) \left[1 + \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$

uočavamo da κ slabo ovisi o temperaturi. Za vrijednosti κ koje nisu male, *f(κ)* se mora numerički procjeniti. Funkcija jednoliko pada s porastom κ i postaje negativna za $\kappa > 1/\sqrt{2}$. Negativne vrijednosti odgovaraju supravodiču tipa II.

2.4.2 Supravodljiva područja

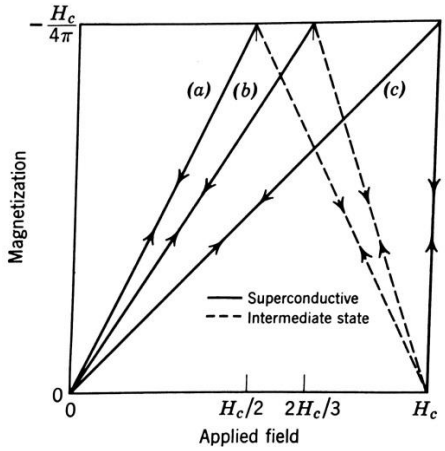
Odvojena područja pojavljuju se u središnjem dijelu u supravodiču s pozitivnom površinskom energijom jer takva struktura ima minimalnu slobodnu energiju. To se može argumentirati na sljedeći način: kada supravodič uđe u središnje stanje, srednji interval gustoće toka raste do H_c. Doprinos statičnog 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. 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.

2.4.3 Makroskopski učinak područja

MAGNETSKA HISTEREZA. Magnetske krivulje elipsoida, prikazane na slici 23, sadrže uzorke dosta velike u odnosu na ljestvicu strukturnih područja u središnjem području. Usporedbom veličine uzorka sa razmakom područja, međufazna granična energija prevladava statičnu magnetsku

energiju i energiju povezivanja superelektrona. Pod tim uvjetima izgled središnjeg dijela sklon je „zaostajanju“ zbog viška energije potrebne za formiranje međufazne granice.

Za žicu promjera L* zaostali prijelaz faze postat će zamjetan kada $L^* \sim D$ gdje je D razmak domene.



Slika 23. *Varijacije srednjeg magnetizma s poljem za nekoliko geometrija. (a) poprečni cilidar, (b) sfera i (c) longitudinalni cilindar*

U skladu s tom procjenom, Andrew (1948) otkriva da poprečno polje pri kojem žica od kositra ulazi u središnje područje varira između 0,54H_c za 0,105cm promjera do 0,67H_c za promjer 0,0027cm i neovisna je o temperaturi. Za jako uske žice (1.2×10^{-4} cm promjera), Lutes i Maxwell(1955) otkrili su da središnje stanje uopće ne pojavljuje i da žica ide ravno iz supravdoljivog u normalno stanje. Pri 1,96K do prijelaza dolazi kod $H=0,67H_c$.

PARAMAGNETIČNI UČINAK. Steiner i Schoeneck otkrili su da kada struja prođe kroz supravodljivi cilindar sa slabim longitudinalnim poljem prelazi kritičnu vrijednost, longitudinalni tok u šipki umjesto da postaje manji od toka u normalnom području on postaje veći; to je zbog toga što se šipka ponaša kao paramagnetik radije nego dijamagnetik. Čini se da je taj učinak razlog spiralnom protoku struje na površini šipke. [13]

2.5 Energetski procijep supravodiča

Supravodljivi procijep se može definirati kao energija između osnovnog stanja supravodiča i energije kvazi čestičnog postojanja. Prijašnje pretpostavke o postojanju takvog procijepa, eksperimentalno su dokazana temperaturnom ovisnošću specifične topline prijelaza ispod temperature T_c, kako je izmjerio Corak.

Prva spektroskopska mjerenja energetskog procjepa izvršio je s mikrovalovima na aluminiju Biondi i Glover na olovu primjenjujući infracrvene tehnike. U isto vrijeme, mikroskopska teorija

supravodljivosti, BCS teorija, predviđa omjer vrijednosti supravodljivog procijepa na prijelazu temperatura 1,76 što se odlično slaže s spektroskopskim mjerenjima.

Za konvencionalne supravodiče spektroskopija tuneliranja bila je popularno oružje za mjerenja procijepa, ali za nove visokotemperaturne supravodiče, sa njihovim većim procjepima, infracrvena i fotoemisijska spektroskopija igrale su puno veću i važniju ulogu. Supravodljiv procijep ima temeljni utjecaj na odziv supravodiča na alternativno magnetsko polje. Dolazni foton se može apsorbirati samo ako se njegova energija i kutna količina gibanja (angularni moment) mogu prenijeti na supravodič. Zahtjeva se da je energija fotona $h\nu > 2\Delta$, tj. više nego dva puta veća od energije procijepa.

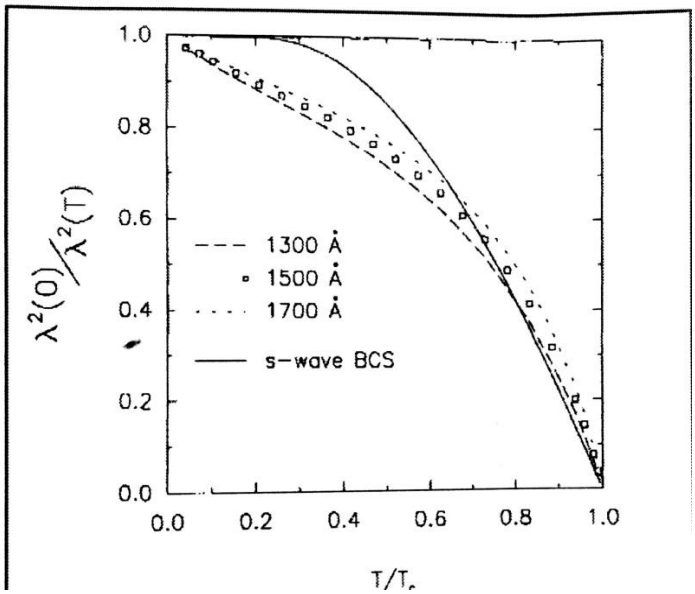
Prema Andersonovom teoremu, supravodljiv rascijep i u prisustvu nečistoća ima istu vrijednost za sve točke na Fermijevoj površini, odnosno drugim riječima izotropičan je. Razumije se, teorem vrijedi za dovoljno male koncentracije nečistoća.
Otkrićem visokotemperaturnih supravodiča ustanovljeno je da procjep tih materijala ima nekoliko novih svojstava. Ranije infracrvena spektroskopija pokazala je jako mali raspršeni omjer, smještajući materijale u čistu granicu, što je otežavalo određivanje širine procjepa.

Mikroskopska mjerenja dubine prodiranja s promjenom temperature, provedena na Sveučilištu British Columbia, prikazana su na slici 24. Uvjerljivo prikazuje da je procjep izrazito antiizotropičan po količini gibanja (prostornom momentu), idući na nula za elektrone koji putuju u određenom smjeru i propustljiv za procijep veličine koja se razlikuje za $\left(k_x^2 - k_y^2\right)$ oko Fermijeve površine. To odgovara d-valovima supravodljivog područja s čvorovima u odnosu na izotropske procjepe s-valova konvencionalnih supravodiča. Proračuni ukazuju na nepostojanje početka apsorpcije na 2Δ u d-valovima supravodiča, za razliku od s-valova u supravodiču. Konačni rezultat je sljedeći: ako postoji značajni početak apsorpcije, onda je njezina najčešća značajka povezivanje energije procijepa s bozonima koji djeluju kao ljepilo, spajajući nositelje supravodljivosti.

Još jedan komadić slagalice koji okružuje prirodu procijepa visokotemperaturnih supravodiča dolazi iz nekoliko nagađanja, da procijep ostaje u normalnom stanju na temperaturama višim od temperatura supravodljivog prijelaza. Prvi dokaz tome je eksperiment s NMR-om, koji prikazuje procjep kao disperziju gustoće stanja na Fermijevoj površini ispod temperature T*, koja je viša od T_c na nižim dopiranim nivoima, ali se približava T_c, kod optimalnog dopiranja. Prvotno je bila nazvana „spin gap“, a kasnije je preimenovana u „pseudogap“.

O prirodi „pseudogapa“ se još uvijek aktivno raspravlja. Dva su glavna pristupa. Jedan pristup je da je „pseudogap“ jednostavno prethodnik supravodljivom procijepu, gdje se formiraju parovi elektrona ali su u nemogućnosti stvoriti koherentno supravodljivo područje zbog toplinskih titranja.

Druga pretpostavka je da je „pseudogap“ potpis potpuno nove kvantne faze, koja se upotpunjuje sa supravodljivošću. Nije moguće odrediti koji pristup je točniji, ali grupa znanstvenika radi na tome. [14]



Slika 24. *Ovisnost relativne dubine prodiranja o relativnoj temperaturi.*

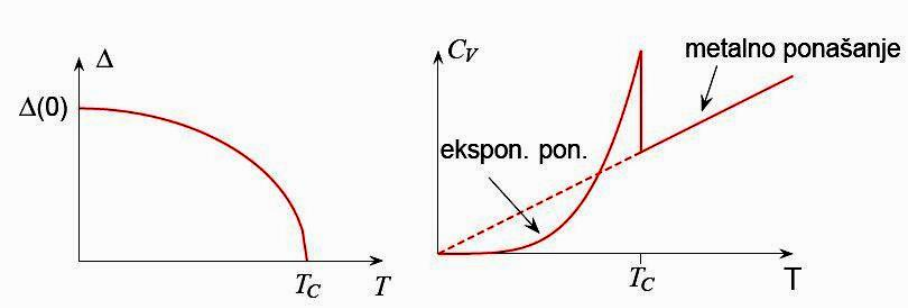
Kod normalnih metala elektronski doprinos toplinskom kapacitetu proporcionalan je s temperaturom. Kod supravodiča, u točki prijelaza kapacitet naglo poraste i eksponencijalno pada prema nuli prema relaciji

$$C_v \approx Ae^{-\frac{2\Delta}{KT}} \tag{41}$$

što ukazuje na postojanje energijskog procijepa. Između procijepa na nula kelvina Δ(0) i temperature supravodljivog prijelaza T_c postoji veza

$$\Delta(0) \approx 1{,}76T_c \tag{42}$$

(vrijedi samo za niskotemperaturne/ klasične supravodiče) [15]



Slika 25. *Prikaz energetskog procijepa*

3. Visokotemperaturni supravodiči

Visokotemperaturni supravodiči (skraćeno high-ili HTS) su materijali koji pokazuju supravodljivost na neobično visokim temperaturama. Znanstvenici Georg Bednorz i K. Alex Müller kada su proučavali vodljivost spoja lantanum-barij-bakar-okisida otkrili su da je keramika za koju se smatralo izolatorom ustvari supavodič. Kritična temperatura od 30K bila je do tada najviša izmjerena. Njihovo otkriće pokrenulo je val istraživanja o ponašanju supravodiča na temperaturama i do 125K. Bednorz i Müller za svoje istraživanje osvojili su Nobelovu nagradu.

„Obični“ ili metalni supravodiči imaju prijelaze na temperaturama ispod 30K(-243,2°C), kod HTS-a je zamijećen prijelaz na temperaturama od 138K(-135°C). Do 2008. godine samo određeni spojevi bakra i kisika (takozvani kuprati) imaju svojstva HTS-a. Pojam visokotemperaturni supravodič naizmjenično se koristi sa kuprat-supravodič za spojeve kao što su bizmut-stroncij-kalcij-bakrov oksid (BiScCaCuO) i itrij-barij-bakrov oksid (YBaCuO). Međutim, sada je poznato da nekoliko spojeva na bazi željeza pokazuju supravodljivost pri visokim temperaturama.

3.1. Kristalne strukture visokotemperaturnih supravodiča

Kristalna struktura svih visokotemperaturnih kupratnih supravodiča sastoji se od ravnina bakrova oksida (slojeva CuO_2) koji leže u kristalografskoj ravnini ab. Slojevi su razdvojeni drugim atomima koji stvaraju ukupnu kristalnu strukturu, a ujedno služe kao donori naboja za (supra)vodljivost u CuO_2 ravninama. Što je više slojeva CuO_2 to je kritična temperatura viša. Ovakva struktura uzrokuje veliku anizotropiju u normalnim i supravdoljivim svojstvima, budući da su nosioci električne struje rupe izazvane na mjestima kisika u slojevima CuO_2. Električna vodljivost vrlo je anizotropna,mnogo više kada je vodljivost paralelna s ravninom CuO_2, nego kada je okomita na nju. Općenito, kritična temperatura ovisi o kemijskom sastavu, kationima supstitucije i sadržaju kisika.

3.1.1 YBaCuO supravodič

Itrij-barij-bakrov oksid ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$, slika 7.) je prvi supravodič za kojeg je nađeno da ima $T_c > 77$ (točka vrelišta tekućeg dušika). Omjeri triju različitih metala u supravodiču u molarnom su omjeru od 1 do 2 do 3 za itrij na barij do bakra. Prema tome, često se još naziva 123 supravodljivim.

Jedinična ćelija $YBa_2Cu_3O_7$ sastoji se od tri osnovne pseudokubične perovskitne jedinične ćelije. Svaka perovskitna jedinična ćelija sadrži Y ili Ba atom u središtu; Ba u donjoj jediničnoj ćeliji, Y u središnjoj i Ba u gornjoj jediničnoj ćeliji. Sve kutove jedinične ćelije zauzima Cu sa dvije različite koordinacije Cu(1) i Cu(2) u odnosu na kisik. Postoje četiri moguća kristalografska

mjesta za kisik O(1), O(2), O(3) i O(4). Koordinacija poliedra Y i Ba s obzirom na kisik su različite. Utrostručenje jedinične perovskitne ćelije dovodi do devet atoma kisika, dok u $YBa_2Cu_3O_7$ ih je sedam. Odatle naziv preovskitna struktura sa manjkom atoma kisika. Prisutnost dva sloja CuO_2 jedna je od ključnih osobina jedinične ćelije YBCO. Uloga Y ravnine služi kao razmaknica između dvije CuO2 plohe. Cu-O lanci igraju važnu ulogu u supravdoljivosti.

Maksimalna T_c je blizu 92 K x ≈ 0,15, a struktura je ortorombska. Supravodljivost nestaje pri x ≈ 0,6, zbog strukturne preobrazbe YBCO od ortorombske na tetragonalnu.

3.1.2 Bi-, Ti- , Hg- bazni visokotemperaturni supravodiči

Strukture Bi-, Ti-, Hg- baznih supravodiča slične su YBCO. Perovskitskih karakteristika s prisutnošću CuO2 slojeva. Međutim, za razliku od YBCO, Cu-O lanci nisu prisutni u ovim supravodičima, te imaju tetragonalnu strukturu.

Bi–Sr–Ca–Cu–O sustav ima tri supravodljive faze koje tvore homogeni niz $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n+x}$ (n = 1, 2 i 3). Faze su Bi-2201, Bi-2212 i Bi-2223 s temperaturama prijelaza 20, 85 i 110K. Sustav numeriranja predstavlja broj atoma za Bi, Sr, Ca i Cu. Dvije faze su tetragonalne strukture koja se sastoji od dvije presječene kristalografske jedinične ćelije. Jedinična ćelija ovih faza je Bi-O ravnina slagana na način da Bi atom u jednoj ravnini sjedi točno ispod kisikovog atoma u drugoj ravnini. Atom kalcija tvori sloj u unutrašnjosti CuO_2 sloja u Bi-2212 i Bi-2223; u fazi Bi-2201 ne postoji sloj koji sadrži kalcij. Tri faze razlikuju se međusobno po broju CuO_2 slojeva. U fazi 2201 Cu atom tvori oktaedarsku strukturu s obzirom na atom kisika, dok je u 2212 piramidalni raspored. U 2223 strukturi, Cu ima dvije koordinate u odnosu na kisik. Jedan Cu atom vezan s četiri atoma kisika u ravnoj kvadratnoj konfiguraciji i drugi Cu atom koordiniran s pet atoma kisika u piramidalnom rasporedu.

Tl–Ba–Ca–Cu–O supravodič ; prva serija Tl-baziranih supravodiča koji sadrži jedan Tl-O sloj ima opću formulu $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$, dok druga serija s dva Tl-O sloja ima formulu $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ s n = 1, 2 i 3. U strukturi Ti-2201 postoji jedan CuO_2 sloj sa sekvencom slaganja (Tl–O) (Tl–O) (Ba–O) (Cu–O) (Ba–O) (Tl–O) (Tl–O). U Tl-2212 postoje dva Cu-O sloja sa slojem kalcija između. Tl-2223 ima tri CuO_2 sloja razmaknuti između sebe slojem Ca. Supravodiči sa Tl- bazom povećavaju T_c povećanjem broja CuO_2 slojeva. Međutim, vrijednost T_c smanjuje nakon četiri CuO_2 sloja, u $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$, i u $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ spojevima smanjuje se nakon tri CuO_2 sloja.

Hg–Ba–Ca–Cu–O supravodič; kristalna struktura $HgBa_2CuO_4$ (Hg-1201), $HgBa_2CaCu_2O_6$ (Hg-1212) i $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$ (Hg-1223) slična je Tl-1201, Tl-1212 i TI-1223, s Hg umjesto Tl. Važno

je napomenuti kako je Tc Hg-spoja sa jednim CuO2 slojem puno viša od istog Tl spoja. U Hg baziranim supravodičima također se Tc povećava sa brojem slojeva CuO_2. Za Hg-1201,

Hg-1212 i Hg-1223, vrijednosti Tc su 94, 128 i rekordna vrijednost pri tlaku okoline 134 K. Opaženo je da T_c od Hg-1223 povećava na 153 K pod visokim tlakom označava da je T_c ovog spoja je vrlo osjetljiva na strukturu spoja.

Tablica 3. *Kritična temperatura (Tc), kristalna struktura i broj bakar oksid ravnina u nekim HTSC materijalima*

Spoj	Notacija	Tc (K)	Br. Cu-O ravnina u jediničnoj ćeliji	Kristalna struktura
YBa2Cu3O7	Y123	92	2	ortorompska
Bi2Sr2CuO6	Bi2201	20	1	tetragonalna
Bi2Sr2CaCu2O8	Bi2212	85	2	tetragonalna
Bi2Sr2Ca2Cu3O6	Bi2223	110	3	tetragonalna
Tl2Ba2CuO6	Tl2201	80	1	tetragonalna
Tl2Ba2CaCu2O8	Tl2212	108	2	tetragonalna
Tl2Ba2Ca2Cu3O10	Tl2223	125	3	tetragonalna
TlBa2Ca3Cu4O11	Tl1234	122	4	tetragonalna
HgBa2CuO4	Hg1201	94	1	tetragonalna
HgBa2CaCu2O6	Hg1212	128	2	tetragonalna
HgBa2Ca2Cu3O8	Hg1223	135	3	tetragonalna

3.2. 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 taloženje, 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 YBa2Cu3O6 koji za vrijeme sporog hlađenja u atmosferi kisika prelazi u supravodljivi spoj $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

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, je relativno 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.

„Visokotemperaturno“ ima dvije definicije u kontekstu supravodljivosti:

1. Iznad povijesno teorijske granice od 30K dozvoljeno od strane BCS teorije. Također iznad 23K što je bio rekord od 1973. godine sve do otkrića materijala od bakrovih oksida, 1986.
2. Temperatura prijelaza je veća od dijela Fremijeve temperature za konvencionalne supravodiče poput elementarne žive ili olova. Ova definicija obuhvaća širi izbor nekonvencionalnim supravodiča i koristi u kontekstu teorijskih modela.

Za neke autore pojam „visokotemperaturno“ je rezerviran za materijale koji imaju kritičnu temperaturu višu od temperature tekućeg dušika (77K ili -196°C). Međutim, mnogi materijali nedavno otkriveni imaju temperaturu nižu od 77K ali ih se svejedno smatra visokotemperaturnima.

3.3. Kuprati

Općenito se kuprati smatraju djemičnim dvodimenzionalnim materijalima sa supravodljivim svojstvima određenima elektronima koji se kreću unutar slojeva slabo vezujućih CuO_2- susjedni slojevi sadrže ione poput lantana, barija, stroncija ili drugih atoma koji stabiliziraju strukturu, te doping elektrona ili rupa na slojevima bakar-okisda. Ne dopirani ili roditelj spojevi su Mottovi izolatori s dalekosežnim antiferomagnetskim redoslijedom pri niskim temperaturama.

Kuprat supravodiči usvojili su perovskitnu strukturu. Ravnine bakar oksida su šahovska polja sa kvadrima od O^{2-} iona i Cu^{2+} ionom u centru svakog kvadrata. Jedinična ćelija rotira za 45° od tih kvadrata. Kemijske formule supravodljivih materijala općenito sadrže djelomične brojeve kojima opisuju „dop“ potreban za supravodljivost. Postoji nekoliko grupa kupratnih supravodiča koje se mogu kategorizirati prema elementima koje sadrže i broju susjednih slojeva bakar-oksida u svakom supravodljivom bloku. Na primjer, YBCO i BSCCO alternativno se mogu pisati Y123 i Bi2201 / Bi2212 / Bi2223 ovisno o broju slojeva u svakom supravodljivom bloku (n).

Temperatura supravodljivog prijelaza doseže vrhunac pri optimalnoj vrijednosti dopiranja (p = 0,16) i optimalnom broju slojeva u svakom supravodljivom bloku, n=3.

Mogući mehanizmi supravodljivosti u kupratima još uvijek su predmet rasprave i daljnjeg istraživanja. Identificirani su određeni aspekti zajednički svim materijalima. Sličnosti između antiferomagnetnog stanja pri niskim temperaturama ne dopiranih materijala i supravodljivog stanja koji nastaje na „dopu“, prvenstveno orbitralno stanje $d_{x^2-y^2}$ Cu^{2+} iona ukazuju da su elektron-elektron interakcije značajnije od elektron-fonon interakcije u kupratima- činjenica da je supravodljivost nekonvencionalna. Najnoviji radovi provedeni na istraživanju Fremijeve površine pokazuju da se gnjezdište pojavljuje na četiri mjesta u antiferomagnetičnoj Brillouinovoj zoni gdje postoje valovi spina, te da je energija supravodljivog procjepa na tim mjestima veća. Slabi učinci izotopa opaženi su za većinu kuprati za razliku od konvencionalnih supravodiča dobro opisanih BCS teorijom.

Sličnosti i različitosti u elektron dopiranim i nedopiranim kupratima:

- Prisutnost pseudogapa najmanje do optimalnog dopinga
- Različite naklonosti u Uemuraovom sadržaju odnose se na temperaturu prijelaza gustoće suprafluida. Inverzni kvadar Londonove dubine prodiranja čini se proporcionalan kritičnoj temperaturi za veliki broj ne dopiranih kuprat supravodiča. Konstanta proporcionalnosti drugačija je za praznina dopirane i elektron dopirane kuprati. Linearno kretanje podrazumijeva da je izgled ovih materijala dvodimenzionalan.
- Univerzalna značajka u obliku pješčanog sata u pobuđenim spin kupratima mjerena je pomoću neelastične difrakcije neutrona.
- Nernstov učinak očituje se i u supravodljivoj i u pseudogap fazi.

3.4. Supravodiči sa željeznom bazom

Supravodiči sa bazom željeza sadrže slojeve željeza ili elemenata 15. skupine PSE kao što su arsen i fosfor ili halkogeni elementi. Kategorija je to sa drugom najvišom kritičnom temperaturom iza kuprati. Interes za njihova supravodljiva svojstva počela je u 2006. otkrićem supravodljivosti u LaFePO na 4 K, ali dobila mnogo veću pozornost u 2008. godini kada je pronađeno da analogni materijal LaFeAs(O,F) postaje supravodljiv pri 43K pod tlakom. Najviše kritične temperature postignute su u tankim filmovima FeSe, gdje je nedavno zabilježena kritična temperatura iznad 110K.

Većina supravodiča na bazi željeza pokazuje prijelaz iz tetragonalne u ortorombsku strukturu pri niskim temperaturama uslijed magnetskih zahtjeva, slično kupratnim supravodičima. Međutim,

oni su više slabiji metali od Mottovih izolatora, posjeduju pet umjesto jedne grupe na Fermijevoj površini.

Ostali materijali koje se ponekad smatra visokotemperaturnim supravodičima

Magnezijev diborid s vremena na vrijeme naziva se visokotemperaturni supravodič zbog njegove kritične temperature od 39K, što je iznad povijesno očekivanih za BCS supravodiče. Međutim, to se smatra najvišom konvencionalnom temperaturom, povećanje proizlazi zbog dvije odvojene grupe na Fermijevoj površini.

Fuleren supravodiči u kojima je alkalni metalni atom interkaliran u C_{60} molekulu pokazuju supravodljvost do 38K za spoj Cs_3C_{60}.

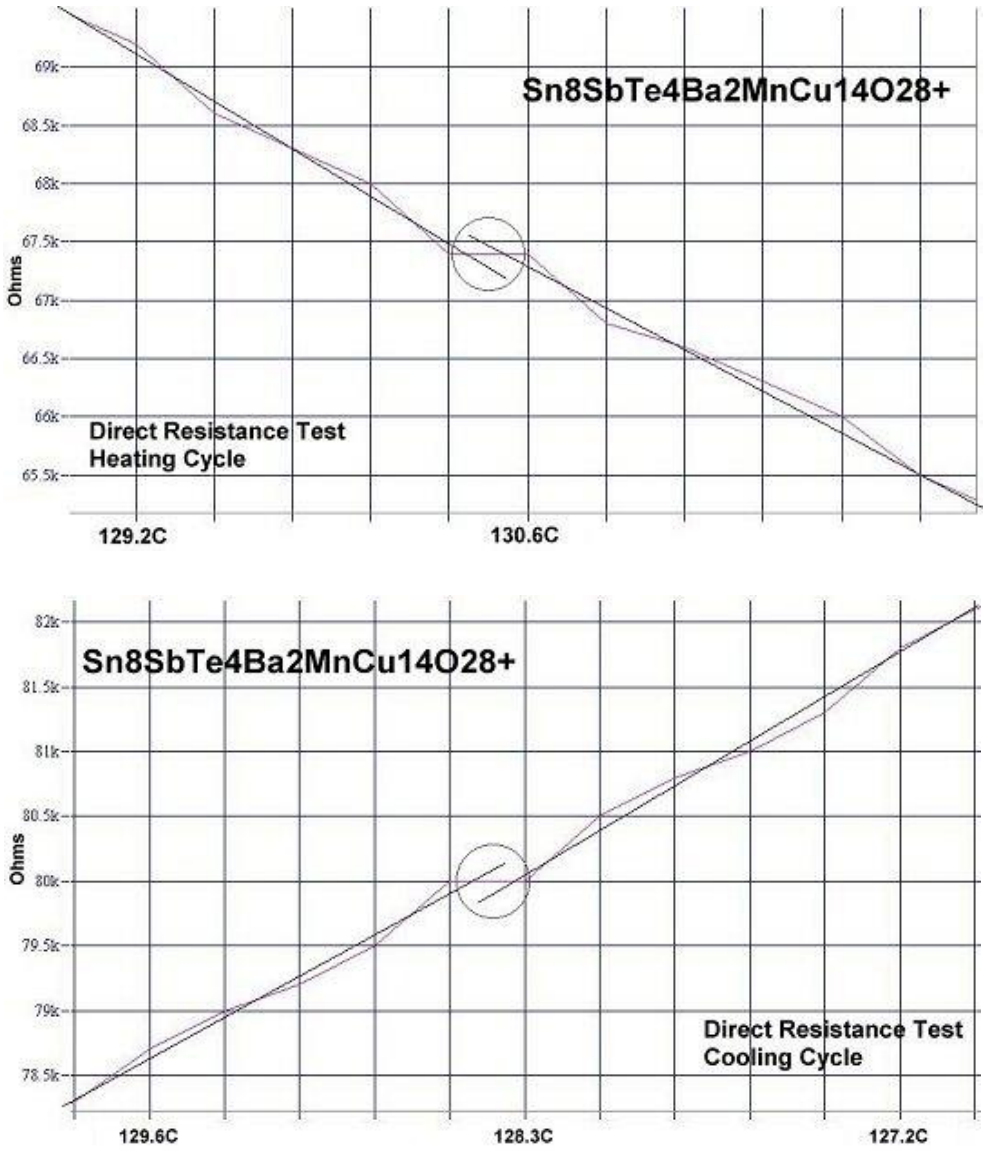
Pojedine organske supravodiče i spojeve teških formiona smatra se visokotemperaturnim supravodičima zbog visoke kritične temperature relativne prema Fermijevoj površini, neovisno o tome što su vrijednosti T_c manje od mnogih konvencionalnih supravodiča. Ovaj opis više odgovara zajedničkim aspektima supravodljivih mehanizma nego svojstava.

Teoretski rad Neila Ashcrofta iz 1968., predvidio je da će kruti metalni vodik pri ekstremno visokom tlaku postati supravodič pri sobnoj temperaturi zbog njegove iznimno velike brzine zvuka i očekuje se snažno povezivanje kondukcijskih elektrona i vibracije rešetke. Predviđanja se još treba eksperimentalno provjeriti.

Svi poznati HTS pripadaju supravodičima „tipa II“. U suprotnosti sa vodičima „tipa I“ koji potiskuju sva magnetna polja zbog Meissnerovog efekta , „tip II“ dopušta prodiranje magnetnog polja u unutrašnjost u kvantiziranim jedinicama toka stvarajući „rupe“ ili „cijevi“ od normalnih metalnih područja u glavnini supravodljivog dijela zvanog vorteks. Slijedom toga visokotemperaturni supravodiči mogu izdržati snažnija magnetna polja. [16][17][18]

3.5. Najnovija istraživanja i pronalasci

9. ožujka 2015 godine superconductors.org objavio je pronalazak dva nova supravodiča sa temperaturom prijelaza većom od 100 stupnjeva iznad sobne temperature. Tako su $Sn_9SbTe_3Ba_2MnCu_{14}O_{28+}$ i $Sn_8SbTe_4Ba_2MnCu_{14}O_{28+}$ 23. i 24. pronađeni spojevi sa supravodljivošću višom od sobne temperature. Potvrde o supravodljivosti ova dva materijala napravljena su mnogobrojnim testiranjima otpora i magnetizacije. Srednja T_c u osam mjerenja otpora Sn8SbTe4 iznosila je128.8 °C. Osam mjerenja magnetizacije istog materijala, dala su srednju temperaturu od 129.4 °C. Slika 26 pokazuje grafove mjerenja otpora za $Sn_8SbTe_4Ba_2MnCu_{14}O_{28+}$ prilikom grijanja i hlađenja. [19]



Slika 26. *Grafički prikaz rezultata mjerenja otpora prilikom grijanja (gore) i hlađenja (dolje)*

4. Teorijski modeli visokotemperaturne supravodljivosti

4.1. Klasične teorije otpornosti

4.1.1 Srednji slobodni put elektrona

Cijela obrada metalne otpornosti zahtjeva pojmove i terminologiju kvantne mehanike, uočena je ovisnost otpornosti metala na nečistoće, temperaturu i dimenzije uzorka što se može objasniti na temelju jednostavnog poluklasičnog modela prema Drudeu. Prema tome, dijelić elektrona u metalu koji je otprilike jednak broju iona, tvori elektronski „oblak“ koji nije vezan za niti jedan pojedini ion. Takvi elektroni koji posjeduju slučajno gibanje zbog temperaturne uzbuđenosti rešetke odgovorni su za metalnu vodljivost. Omski otpor oscilira sa temperaturom iona rešetke, nečistoćama i sojevima koji čine rešetku nepravilnom zbog raspršenosti elektrona

Kako bi izračunali otpor, pretpostavlja se da vodljivi elektroni posjeduju efektivnu masu *m* i efektivni naboj *e,* obje vrijednosti razlikuju se od vrijednosti za vakuum. Pod utjecajem primijenjenog električnog polja E, elektroni skreću u smjeru polja sa akceleracijom

$$Ee = m\dot{v} \tag{43}$$

Srednja brzina skretanja u smjeru primijenjenog polja je

$$\overline{v_d} = \frac{1}{2}\frac{Ee}{m}\tau \tag{44}$$

Za sve temperature vrijedi $\overline{v_d} \ll v_f$, stoga je τ, interval između raspršenja skoro je neovisan o E. Gustoća struje jednaka je naboju elektrona prenesenog kroz jedincu površine po jedinci vremena u smjeru polja. Ukoliko je n gustoća vodljivih elektrona, otpor je jednak

$$\rho = \frac{m}{\frac{1}{2}ne^2\tau} \tag{45}$$

Iz srednje vrijednosti intervala τ između sudara elektrona koja dovodi do raspršenja i brzine elektrona moguće je odrediti srednju udaljenost putovanja *l* između raspršenih sudara. To je poznato kao *srednji slobodni put* (elektrona) $l = v_f\tau$

Jednadžba 46 vrlo je korisna za tumačenje ovisnosti otpora o temperaturi i nečistoćama u normalnim metalima, jer je nađeno da niti jedan član osim *l* ne pokazuje osjetljivost na nečistoće, dodane nečistoće ili na promjene veličina uzorka.

$$\rho = \frac{mv_f}{\frac{1}{2}ne^2}\frac{1}{l} \tag{46}$$

4.1.2 Mathiessenovo pravilo

Doprinos otpornosti metala zbog različitih mehanizama raspršivanja su gotovo linearni. Pravilo se može izvesti pisanjem jednadžbe 46 kao srednje frekvencije f između raspršenih sudara, to je

$$f = 1/\tau \tag{47}$$

Pretpostavimo li da je frekvencija rasipanja zbog jednog mehanizma kao na primjer temperaturnih oscilacija iona rešetke f_1, te ako je zbog drugog mehanizma kao na primjer nepravilnosti rešetke f_2, ukupna frekvencija rasipanja tada je zbroj frekvencija ta dva mehanizma. $\rho = \frac{m}{\frac{1}{2}ne^2} f = \frac{m}{\frac{1}{2}ne^2} f_1 + \frac{m}{\frac{1}{2}ne^2} f_2$ stoga se može pisati

$$\rho = \rho_1(T) + \rho_r \tag{48}$$

$\rho_1(T) = \frac{m}{\frac{1}{2}ne^2} f_1$ je doprinos otpornosti zbog oscilacija u rešetki,a $\rho_r = \frac{m}{\frac{1}{2}ne^2} f_2$ zbog nepravilnosti. Prvi član varira sa temperaturom i nestaje pri apsolutnoj temperaturi, drugi je član neovisan o temperaturi. Pošto je pri apsolutnoj temperaturi otpornost jednaka ρ_r, naziva se preostali otpor. Njegova veličina mjera je sojeva i nečistoća prisutnih u vodiču. Jako čistim, pojedinačnim kristalima preostali otpor može biti mali kao 10-30 % vrijednosti sobne temperature. Jednadžba 48 je Mathiessenovo pravilo, vrijedi strogo za prave metale. Feromagnetni metali imaju dodatni doprinos otpornosti zbog magnetizacije, koji postaje mjerljiv pri niskim temperaturama.

4.2 Fenomenološke teorije supravodljivosti

4.2.1 Londonova teorija

Prateći otkriće Meissnerovog učinka, postalo je jasno da se elektromagnetna svojstva supravodiča ne mogu jednostavno predvidjeti pisanjem Maxwellove jednadžbe za metale i pretpostavkom da je otpor jednak nuli. Braća F. i H. London (1935) uspjeli su pokazati da većina elektromagnetnih svojstava supravodiča uključujući Meissnerov učinak uz dodatak Maxwellovoj jednadžbi bi iznosio

$$\frac{ne^2}{mc}\mathbf{H} + \operatorname{curl}\mathbf{J} = 0 \tag{49}$$

J predstavlja gustoću struje, H polja, n,e,m predstavljaju gustoću, naboj i masu vodljivih elektrona. U kombinaciji s Maxwellovim jednadžbama, jednadžba 49 dovodi do izraza

$$H = H_0 e^{-x/\lambda} \tag{50}$$

$$\lambda^2 = \left(\frac{mc^2}{4\pi n e^2}\right) \tag{51}$$

Λ predstavlja dubinu prodiranja. Jednadžba 49 predviđa da će polja pasti na nulu unutar supravodiča u suradnji s Meissnerovim učinkomte da će to biti eksponencijalno s opadanjem λ. Predviđanje se potvrdilo približno točnim. Dubina prodiranja može se izračunati eksperimentalno. Varira s temperaturom, povećavajući se s vrijednosti λ(0) pri apsolutnoj nuli prema beskonačnosti pri T_c. Eksperimentalno, temperaturna ovisnost λ dana je izrazom

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda(0)} = \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^{-1/2} \tag{52}$$

Što nagovještava da su Lonodnove jednadžbe temeljnog značenja. Na svom početku, Londonova teorija se nije mogla opravdati nigdje osim na fenomenološkim temeljima. F. London ubrzo je istaknuo kako jednadžba iz fenomenološke teorije upućuje da moment supravodiča ostaje nepromijenjen u prisutnosti magnetnog polja. Predložio je da to može biti razlog zbog postajanja „velikog raspona“ u supravodiču koji održava moment elektrona konstantnim tijekom velikih udaljenosti u prostoru.

4.2.2 Ginzburg-Landauova teorija

Već smo prije spomenuli kako je za glavninu supravodiča u polju H, Gibbsova slobodna energija po jedinici volumena

$$G_s(H) = G_s(0) + \frac{H^2}{8\pi} \tag{53}$$

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 fenomen mogao vrijediti, izraz za $G_s(H)$ mora se izmijeniti uključenjem termina ψ.

Na temelju kvantno mehaničkih dogovora Ginzburg i Landau (1950) pretpostavili su izmjenu slobodne energije, i izraz bi izgledao

$$G_s(H) = G_s(0) + \frac{H^2}{8\pi} + \frac{1}{2m}\left[-i\hbar\nabla\psi - \frac{e^*}{c}A\psi\right]^2 \tag{54}$$

gdje m i e* označuju efektivnu masu i naboj superelektrona. Parametar uređenosti ψ je općenito kompleksna veličina, što zapravo znači da se, kao i svaki kompleksni broj, definira s

dva realna broja. Prije nego što se jednadžba može upotrijebiti, potrebno je odrediti Gs(0) eksplicitno kao funkciju parametra uređenosti ψ. Prema općoj teoriji faznih prijelaza drugog reda, slobodna energija supravodiča u blizini kritične temperature se može izraziti Taylorovim razvojem po parametru uređenosti. Jasno je da ćemo u tom razvoju zadržati što manji broj članova, ali i dovoljan njihov broj tako da što bolje kvalitativno i kvantitativno opišemo promjenu slobodne energije. Iz razmatranja simetrije problema i činjenice da razvoj do kvadratičnoga člana u parametru uređenosti kvalitativno ne može opisati fazni prijelaz drugoga reda, kao „najmanji“ netrivijalni model Ginzburg i Landau postuliraju slobodnu energiju opisanu izrazom:

$$G_s(0) = G_n(0) + \alpha(T)\psi^2 + \tfrac{1}{2}\beta(T)\psi^4 \tag{55}$$

Riješit ćemo jednadžbu 54 za jednostavni slučaj beskonačne supravodljive plohe koja leži u ravnini y-z. Za primijenjeno polje H pretpostavlja se da je u smjeru Z, tako A ima samo komponentu y osi koja ovisi o x. Stoga $H = dA/dx$. Gradijent ψ leži u smjeru x, tako je $A \cdot grad\,\psi = 0$.

Pod tim uvjetima izraz za G_s(H) postaje

$$G_s(H) = G_s(0) + \frac{1}{8\pi}\left(\frac{dA}{dx}\right)^2 + \frac{1}{2m}\left[\hbar^2\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{e^*A}{c}\psi\right)^2\right] \tag{56}$$

Potrebno je naći funkcije ψ i A koje smanjuju volumen integrala G_s(H), što postižemo riješavanjem dvije Eulerove jednadžbe iz kojih proizlazi

$$\psi_x \equiv \frac{d\psi}{dx} \quad \text{i} \quad A_x \equiv \frac{dA}{dx}$$

Jednadžba 57 i 58 sačinjavaju dvije temeljne jednadžbe Ginzburg-Landauove teorije. Riješavaju pitanja raznih graničnih stanja, uključene su u izračun međufazne granične energije, nadhlađenja, kritičnog polja tankih filmova, varijacija dubine prodiranja sa poljem i svojstvima supravodiča pri visokim frekvencijama.

$$\frac{d^2A}{dx^2} = \frac{4\pi e^{*2}}{mc^2}\psi^2 A \tag{57}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{\kappa^2}{\lambda_L{}^2}\left[-\left(1 - \frac{\frac{1}{2}A^2}{H_c^2\lambda_L^2}\right)\psi + \frac{\psi^3}{\psi_0^2}\right] \tag{58}$$

Najvažnija pretpostavka teorije je postojanje supravodiča „tip II“ koji ostaju supravodljivi iznad termodinamičkog kritičnog polja. Pretpostavka je bazirana na činjenici da jednadžba 55 može posjedovati „non-zero“ rješenje za ψ u polju $H_e \geq H_c$. Za to rješenje vrijedi $\psi \ll \psi_0$. Slično je Schrodingrovoj jednadžbi za harmonični oscilator, s realnim periodičkim rješenjima.

Pošto Ginzburg-Landauova teorija predviđa negativnu međufaznu graničnu energiju za $\kappa > 1/\sqrt{2}$, rješenje upućuje da će ta vrsta materijala ostati supravodljiva sve do $H_1 > H_c$ bez izlaganja Meissnerovom učinku.

4.3 Mikroskopska teorija supravodljivosti

Fenomenološke teorije dobre su u proračunima za moga elektromagnetska i ostala svojstva supravodiča u pogledu malog broja empirijskih jednadžbi koje opisuju ponašanje u normalnim metalima. Dublje razumijevanje supravodiča postignuto je s pojavom mikroskopske teorije Bardeen, Cooper i Schrieffer iz 1957 godine. Pomoću te teorije bilo je moguće izvesti proračune za jedinstvena svojstva supravodiča u pogledu kvantne mehanike. Teorija također objašnjava efekte kao što su akustično slabljenje i supravodljivo tuneliranje, za koje ne postoje fenomenološka objašnjenja.

4.3.1 Bardeen-Cooper-Schriefferova teorija

BCS teorija ili Bardeen-Cooper-Schriefferova teorija(1957.) prva je mikroskopska teorija supravodljivosti. Razvoju mikroskopske teorije supravodljivosti pripomogle su i olakšale mnoge eksperimentalne činjenice. Jedna od njih je bazirana na uspješnom proračunu modela dvije tekućine za termodinamička svojstva supavodiča. To je učinilo vjerojatnim da je dio vodljivih elektrona u supravodiču kondenzirano u fazi niže energije. Činjenica da supravdoljivo stanje može postojati samo ispod kritične temperature Tc upućuje kako razlika energija između faza na apsolutnoj nuli mora biti reda kTc za elektron, k predstavlja Boltzmanovu konstantu. Za kritičnu temperaturu od 4K, Energetska razlika puno je manja od Fermijeve energije Ef, koja je reda 3-10 eV. Eksperimentalni pronalazak da elektronski dio specifične topline supravodiča očituje eksponencijalnu ovisnost o temperaturi blizu apsolutne nule, upućuje da faza kondenziranih elektrona mora biti odvojena od normalne faze energetskim rascjepom, to jest da je potrebna određena minimalna energija Δ da pobudi pojedini elektron iz kondenzirane u normalnu fazu.

Prateći prijašnje neuspjele pokušaje za identifikaciju niskotemperaturne supravodljivosti za koje se vjerovalo da su povezani sa supravodljivošću, Fröhlich je 1952. razvio teoriju koja je pokušala prikazati da elektron može kondenzirati u nisko energetsko stanje pri niskoj temperaturi ako iskrivi susjedni dio rešetke. Teorija se kasnije pokazala netočnom, no jedna od njezinih pretpostavki-ovisnost kritične temperature o izotopskoj masi je eksperimentalno potvrđena za živu odmah.

Nekoliko godina kasnije, Cooper (1956) izračunava da elektronski parovi mogu kondenzirati u nisko energetsku fazu ako postoji barem mala privlačnost između njih. Nedugo zatim, Bardeen, Cooper i Schrieffer (1957) su uspjeli pokazati da takva privlačnost postoji između parova elektrona zbog elektron-fonon interakcije. U kvalitativnim odnosima privlačna sila između dvaju elektrona se

može tumačiti deformacijom rešetke prouzročene dvama elektronima. Drugim riječima, dva elektrona mogu svojim prisustvom u blizini istoga mjesta toliko izobličiti rešetku da to izobličenje povratno djeluje na njih tako da ukupna sila među njima postane privlačna—elektroni sami proizvedu svoju privlačnu silu.

Bardeen, Cooper i Schriefer pretpostavljaju da privlačna interakcija koja povećava supravodljivost zauzima mjesto između elektrona suprotnih spinova i jednakih ali suprotnih momenata. Parovi tih elektrona mogu biti nosioci struje. Struja odgovara srednjoj brzini elektrona *v*. Virtualna fononska razmjena parova događa se između elektrona koji posjeduju moment i . Utvrđeno je, krivulja gustoće stanja kondenziranih elektrona, koja je u normalnoj fazi približna paraboli mijenja se u supravodljivoj fazi, kao što prikazuje slika 27.

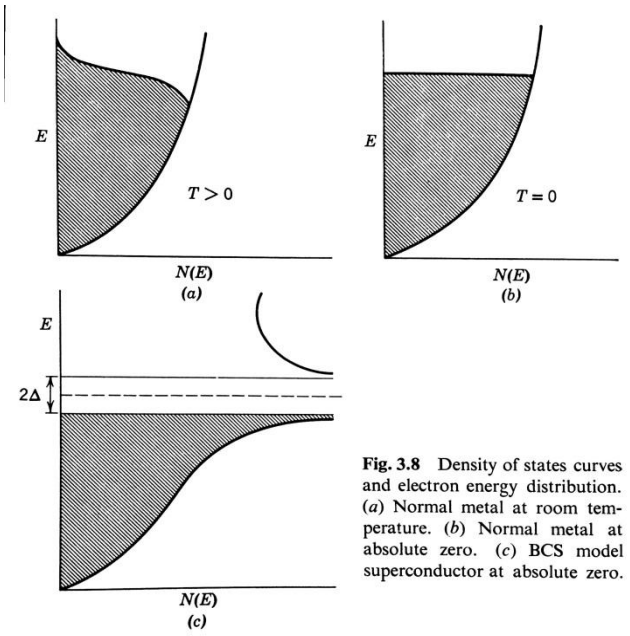


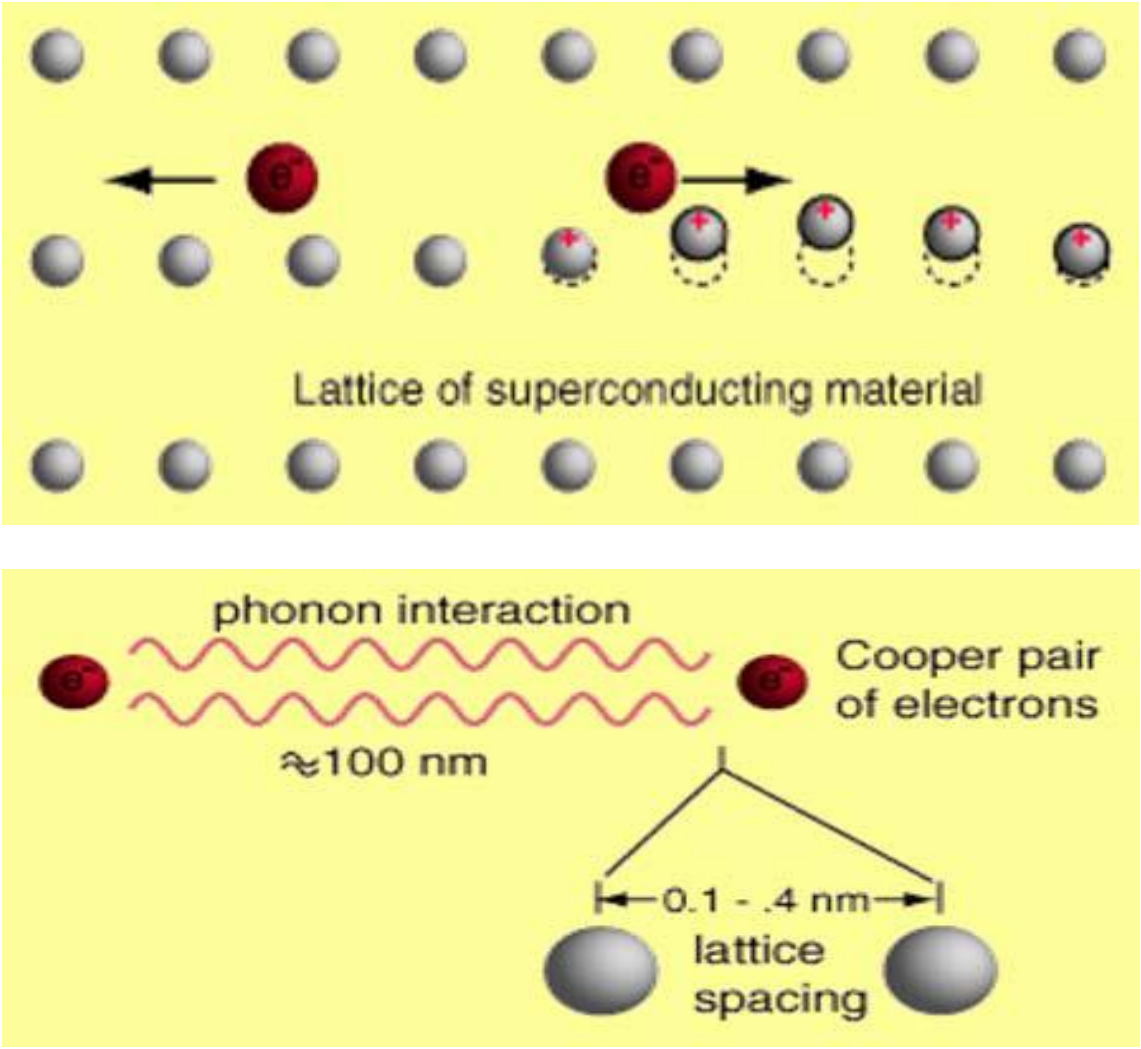
Fig. 3.8 Density of states curves and electron energy distribution. (*a*) Normal metal at room temperature. (*b*) Normal metal at absolute zero. (*c*) BCS model superconductor at absolute zero.

Slika 27. *Krivulje gustoće područja i energije iskrivljenja elektrona (a) normalni metal pri sobnoj temperaturi. (b) normalni metal pri apsolutnoj nuli (c)BCS model supravodiča pri apsolutnoj nuli*

U tom području zabranjene energije, širine 2Δ pojavljuje se regija centralno s Fermijevom energijom normalnog stanja. Regija naziva se energetski procjep. Gustoća područja teži prema beskonačnosti pri $E=E_f \pm \Delta$. Usprkos promjeni raspodjele energetske krivulje, ukupni broj područja ispod Fermijeve razine je nepromijenjen. Stoga, pri T=0, svi elektroni imaju energiju jednaku ili manju od $E_f - \Delta$, i spojeni su zajedno u virtualne parove. Pojedini elektroni pri $T>0$ se uzbude preko rascjepa; to odgovara normalnoj komponenti modela dvije tekućine.

Drugim riječima, elektroni pri prolasku kroz rešetku privlače njezine ione, što rezultira povećanjem gustoće pozitivnog naboja u tom području, dok se rešetka ne vrati u ravnotežno

stanje privlači druge elektrone. U takvim uvjetima elektroni kojima su spinovi i količine gibanje suprotni gibaju se u parovima (Cooperovi parovi), a svaki par elektrona na međusobnoj udaljenosti od približno 100 nm giba se kroz kristalnu rešetku bez gubitka energije i može tunelirati kroz izolatorsku barijeru. Porastom temperature atomi rešetke sve jače titraju, iznad kritične temperature razdvajaju elektronske parove, elektroni se više ne mogu gibati bez gubitaka i pojavljuje se električni otpor. Za razvoj BCS-teorije John Bardeen, Leon Neil Cooper i John Robert Schrieffer dobili su Nobelovu nagradu za fiziku 1972. [20][21]

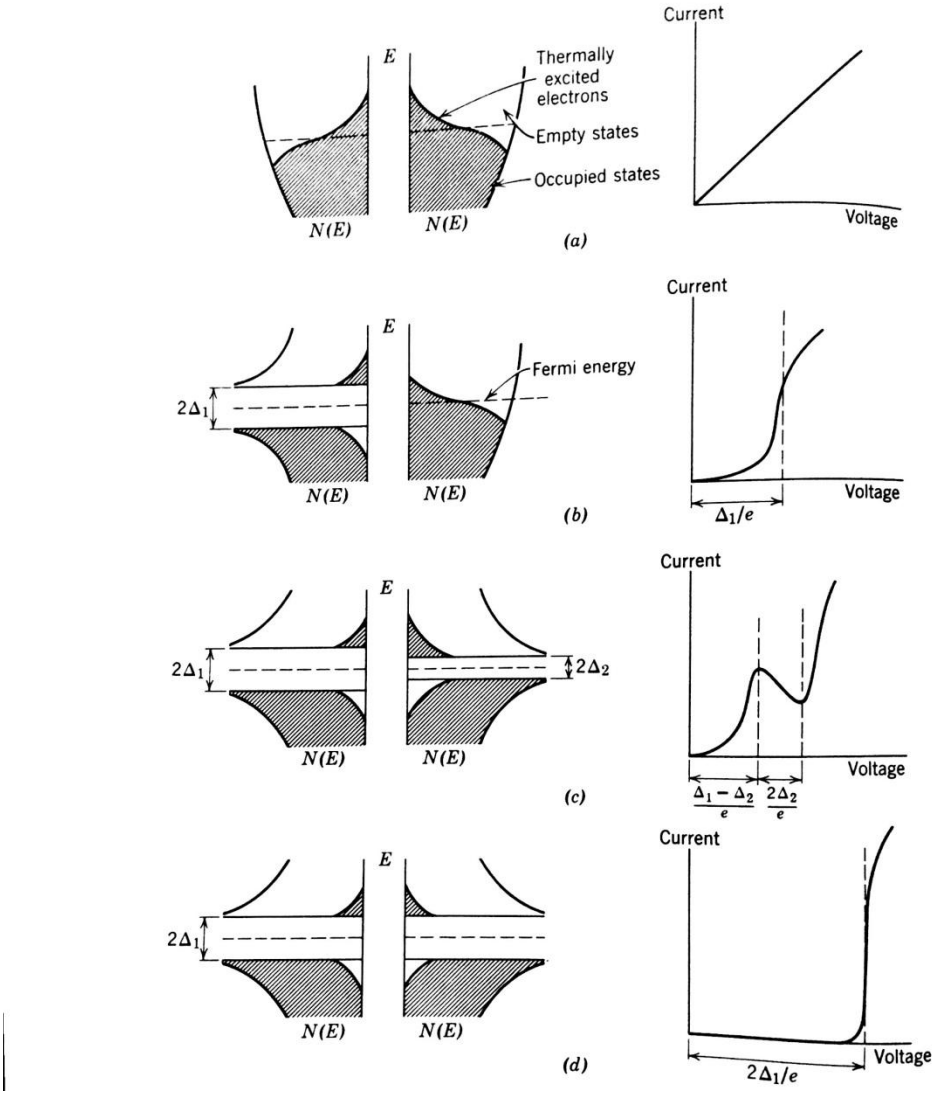


Slika 28. *Putovanje Cooperovih parova kroz kristalnu rešetku*

4.4 BSC model primijenjen 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 primijenjenom naponu snažno se mijenja ako jedan ili oba metala postanu supravdoljivi.

Ispitivanje tuneliranja između dva normalna metala olakšano je uz sliku 29a, koja predstavlja njihovu krivulju gustoće stanja. Ako je vanjsko polje primijenjeno preko dva metala, Fermijevi nivoi pomaknuti su u odnosu jedan na drugi i struja teče. Eksperimentalno je nađeno da struja tuneliranja varira linearno s naponom i da je dI/dV gotovo neovisno o temperaturi.



Slika 29. *Krivulja gustoće područja za različita čvorišta tuneliranja blizu apsolutne nule. (a) oba normalna metala, (b) jedan normalan jedan supravodljiv (c) oba supravodljiva metala (d) dva jednaka supravodljiva metala*

Slika 29b prikazuje promjenu krivulje u slučaju ako jedan od tuneliranih metala postane supravodljiv. U ovom slučaju struja je proporcionalna s produktom gustoće elektrona na određenoj energiji u emitiranom metalu i gustoća nesparenih područja na istom energetskom nivou u absorbiranom metalu. Većina Fermijevih elektrona normalnog metala sada su u suprotnosti sa zabranjenim energijskim područjem supravodiča. Jasno je da se potencijal preko čvora mora povećati na bilo u pozitivnom ili negativnom smislu prije nego što značajna struja tuneliranja potekne. Najveća vrijednost dI/dV događa se kod $eV=\Delta_1$. Ovaj fenomen omogućava jednostavni izračun energijskog rascjepa supravodiča.

Slika 29c se može upotrijebiti za analiziranje tuneliranja između dva supravodiča koji imaju jako različite energijske rascjepe. Ukoliko primijenjeni potencijal smanjuje energiju elektrona metala 1 imajući pritom veći energijski rascjep ,pojedini elektroni koji se temperaturno uzbude duž rascjepa metala 2 će sada biti u mogućnosti teći u prazna područja malo iznad rascjepa metala 1. Dovodi do prvog povećanja tunelirane struje prikazane na potencijalu Međutim, ako se potencijal preko čvora dalje poveća, struja tuneliranja se smanji zbog smanjenja gustoće slobodnih staja u metalu 1 s povećanjem energije iznad rascjepa. Ovaj proces rezultira regijom negativnog nagiba u grafu struja-napon. Konačno ako se primijenjeni 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.

Zaključci su reprezentativni za situacije u kojima je temperatura puno niža od kritične temperature uključenih supravodiča. [22]

5. Popis simbola

a - Unutarnji promjer prstena

B - magnetska indukcija, gustoća magnetnog polja

b – polumjer poprečnog presjeka

C_n – specifična toplina normalnog stanja

c_v – toplinski kapacitet (v=konst)

E – primijenjeno vanjsko električno polje

G - Gibbsov potencijal

H – vanjsko polje. jakost magnetnog polja

H_c – kritično magnetno polje

H_i – unutarnje polje

J – gustoća struje

L – induktivitet, latentna toplina

M – magnetizacija

N – demagnetizacijski faktor

S_n – entropija normalnog stanja

S_s – entropija supravodljivog stanja

T – temperatura

U – unutarnja energija

P – rad

v_d – srednja brzina

V – volumen

α – međufazna granična energija, konstanta

β – konstanta

κ – magnetska osjetljivost

μ_0 - magnetska permeabilnost

ξ – dimenzije cijevi

θ – kvant magnetskog toka

6. Literatura

1. https://hr.wikipedia.org/wiki/Supravodljivost , travanj 2015
2. www.superconductors.org/history.htm , travanj 2015
3. www.superconductors.org/history.htm , travanj 2015
4. Marina Gilić, Supravodljivost, msever.fizika.rg
5. https://en.wikipedia.org/wiki/Type-I_superconductor , travanj 2015
6. Veron L. Newhouse, Applied superconductivity ,1964, 7-8, 54-57
7. www.superconductors.org/type1.htm , travanj 2015
8. www.superconductors.org/type2.htm , travanj 2015
9. A.G.Shepelev, The discovery of type II superconductors, 2008, 18-41
10. http://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian_units , svibanj 2015
11. Veron L. Newhouse, Applied superconductivity,1964, 28-29
12. Veron L. Newhouse, Applied superconductivity, 1964, 30-40
13. Veron L. Newhouse, Applied superconductivity, 1964, 40-54
14. Tom Timusk, The superconducting energy gap, La Physique au Canada, Vol. 67, No. 2, 2011, 99-100
15. Marina Gilić, Supravodljivost, msever.fizika.org
16. http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/hitc.html , svibanj 2015
17. www.pmf.unzg.hr
18. https://en.wikipedia.org/wiki/High-temperature_superconductivity , svibanj 2015
19. http://www.superconductors.org/400K_SC.htm , lipanj 2015
20. Veron L. Newhouse, Applied superconductivity ,1964, 62-96
21. http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/bcs.html , svibanj 2015
22. Veron L. Newhouse, Applied superconductivity ,1964, 96-99

7. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 3. rujna 1991. godine u Zagrebu. Završila sam osnovnu školu kralja Tomislava, nakon čega sam upisala Gornjogradsku gimnaziju u Zagrebu, opći smjer. Maturirala sam 2010. godine. Iste godine sam upisala preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Tijekom školovanja paralelno sam učila ruski jezik u centru za strane jezike Sputnik. Također sam tijekom akademske godine 2014/15 bila član studenske udruge eSTUDENT. Nakon položenih ispita, 2015. izradila sam završni rad na Zavodu za fiziku, pod naslovom Pregled teorijskih modela visokotemperaturne supravodljivosti.