

Kratki osvrt na problem visokotemperaturne supravodljivosti

Neven Barišić*, Osor Slaven Barišić**

Razumijevanje mehanizma visokotemperaturne supravodljivosti pokazalo se izuzetno složenim problemom. Unazad tridesetak godina u ostvarivanju ovoga cilja uložen je izniman napor cjelokupne znanstvene zajednice, uključujući onu u Hrvatskoj koja je ostvarila niz zapaženih rezultata. Spomenimo samo nekoliko istraživanja, poput mjerenja anizotropije dubine prodiranja magnetskog polja¹, mikrovalne apsorpcije², modulacije strukture³, distribucije lokalnih struja⁴, transportnih svojstava⁵, nuklearne kvadropolne rezonance⁶ ili pak proučavanja uloge elektron-fononskog međudjelovanja⁷ te korelacija unutar modela s više elektronskih vrpca⁸.

Iako ni danas ne postoji suglasje oko objašnjenja visokotemperaturne supravodljivosti, treba naglasiti kako su u međuvremenu razvijene kako eksperimentalne, tako i teorijske tehnike koje su onda našle svoju primjenu i na brojnim drugim problemima iz područja čvrstog stanja. Stoga se može reći kako je visokotemperaturna supravodljivost bila jedan od ključnih zamašnjaka u razvoju koncepata na kojima se temelje mnoga današnja moderna istraživanja. O važnosti tih koncepata svjedoči i cijeli niz Nobelovih nagrada vezanih na supravodljivost ili na generalizaciju koncepata razvijenih unutar područja supravodljivosti na druge grane znanosti.

Sa svojih početnih 4 Kelvina, kada je supravodljivost otkrivena u elementarnoj živi (-270 Celzijeva stupnja, što je tek nešto malo iznad apsolutne nule), temperatura supravodljivog prijelaza je u međuvremenu dosegla polovicu sobne temperature od oko 150 Kelvina (-123 Celzijeva stupnja). Rekordna temperatura ostvarena je u $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ^{9,10} koji pripada obitelji materijala visokotemperaturnih supravodiča na bazi spojeva bakrenih oksida (skraćeno: kuprata).

Najnovija istraživanja pokazuju kako i jednostavniji materijali (H_2S) mogu postati supravodljivi na još višim temperaturama (200 Kelvina, odnosno -73 Celzija), ali ih je potrebno staviti pod ogromne tlakove od 1.5 milijuna atmosfera (150 GPa)¹¹. Tako što ih čini nepraktičnima za izravnu primjenu, pa su istraživanja visokotemperaturnih supravodiča na bazi spojeva bakrenih oksida (kuprata) i dalje od primarnog interesa. Ipak,

* Autor je docent na Tehničkom sveučilištu u Beču; e-pošta: neven.barisic@tuwien.ac.at

** Autor je znanstveni suradnik na Institutu za fiziku u Zagrebu; e-pošta: obarisic@ifs.hr

¹ J. R. Cooper, L. Forró, B. Keszeit, *Nature* **343**, 444 (1990).

² A. Dulčić, B. Rakvin, M. Požek, *Europhys. Lett.* **10**, 593 (1989).

³ D. Kunstelj, D. Babić, D. Bagović, B. Leontić, Z. Vučić, J. Gladić, *Phys. Stat. Sol. A* **165**, 467 (1998).

⁴ M. Prester, *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 333 (1998).

⁵ N. Barišić *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110**, 12235 (2013).

⁶ D. Pelc, M. Požek, V. Despoja, D. K. Sunko, *New J. Phys.* **17**, 083033 (2015).

⁷ S. Barišić, I. Batistić, J. Friedel, *Europhys. Lett.* **3** 1231 (1987); S. Barišić, J. Zelenko, *Solid State Commun.* **74**, 367 (1990).

⁸ E. Tutiš, H. Nikšić, S. Barišić, *Lect. Notes Phys.* **477**, 161 (1996) [From Quantum Mechanics to Technology, Ed. by Z. Petru, J. Przystawa, and K. Rapcewicz, Springer]

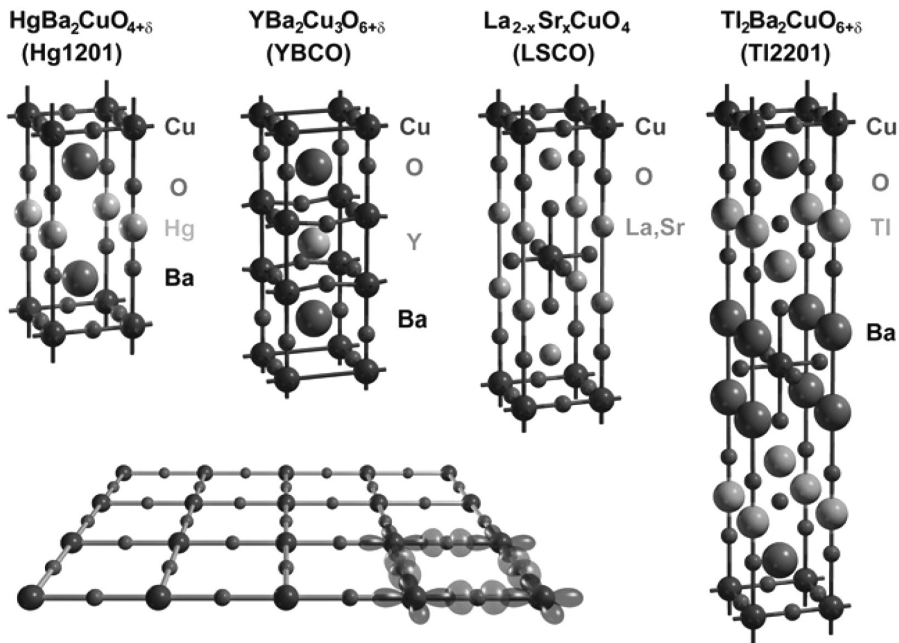
⁹ M. Nunez-Regueiro *et al.*, *Science* **262**, 97 (1993).

¹⁰ L. Gao *et al.*, *Phys. Rev. B* **50**, 4260 (1994).

¹¹ A. P. Drozdov *et al.*, *Nature* (2015), DOI: 10.1038/nature14964.

svaka vijest o novim supravodljivim materijalima i rekordno visokim temperaturama supravodljivog prijelaza razbudi maštu znanstvenika te daje nadu da se sobna supravodljivost može doseći u razmjerno skoroj budućnosti sa svim tehnološkim napretkom koji bi takav pronalazak izazvao.

Zadnjih godina značajnost i zanimljivost problema visokotemperaturne supravodljivosti privukla je akademika Barišića da sa svojom grupom predloži novi pristup kojim bi se objasnila pojava vrlo pokretnih nosioca naboja u granici kada je odbijanje među njima jako, kako ukazuju eksperimenti za kuprate. Ovdje ćemo, inspirirani njegovim primjedbama, pokušati sažeto opisati osnovno protuslovlje koje fiziku kuprata čini tako složenom.



Slika 1. Kristalna struktura četiriju spojeva iz obitelji kuprata⁴. Unatoč tome što su naočigled vrlo različiti (broj i tip atoma u jediničnoj ćeliji, duljina duž c-smjera, broj ravnina CuO₂, itd.), mnoga elektronska i magnetska svojstva su im istovjetna. Stoga se nameće zaključak da ta svojstva proizlaze iz ravnina CuO₂, koje se pojavljuju u svim kupratima. Jedna od tih ravnina prikazana je dolje lijevo gdje su također naznačene relevantne bakrena d_{xy} i kisikova p orbitala.

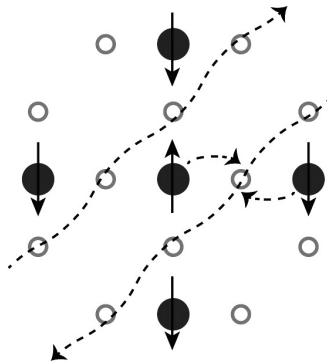
U znanstvenoj zajednici postoji suglasje kako ravnine sačinjene od atoma bakra i kisika (prikazane na slici 1) određuju najvažnija elektronska svojstva svih visokotemperaturnih supravodiča iz obitelji kuprata. U tim ravninama svaki atom bakra okružen je s četiri atoma kisika. Nosioci naboja popunjavaju one orbitale bakra i kisika koje imaju nižu energiju, što bi u slučaju kuprata bile bakrene d_{xy} orbitale. Svaka od njih može primiti po dva nosioca naboja različitih spinova, odnosno jedan sa spinom “gore” i jedan sa spinom “dolje”. Međutim, zajednička značajka kuprata je što kada se ova dva nosioca istovremeno nađu na d_{xy} orbitali dolazi do njihovoga međusobnog jakog kulonskog odbijanja, s pridruženom energijom koja je najveća energija u cijelom problemu (približno 10 eV). Ovakvo odbijanje znači kako će dinamika nosioca naboja ovisiti o

položaju drugih nosioca, odnosno kako će se oni međusobno korelirati. Odbijanje može biti toliko efikasno da se nosioci naboja međusobno blokiraju i jedan drugog potpuno sprječavaju u gibanju. Tada kažemo da su se zbog jakog odbijanja nosioci naboja lokalizirali.

Energiji odbijanja zbog koje se nosioci naboja nastoje urediti, odnosno lokalizirati, suprotstavljena je kinetička energija koja je u minimumu upravo u suprotnoj granici, kada su oni potpuno delokalizirani. Ovo može čudno zvučati, jer smo obično naviknuti da je kinetička energija minimalna kada tijela stoje. No, ne zaboravimo kako su nosioci naboja u našem slučaju kvantne čestice za koje vrijede pravila kvantne fizike. Već se iz Heisenbergove relacije neodređenosti, $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$, može vidjeti kako svaka lokalizacija kvantne čestice u prostoru nužno dovodi do povećanja njene kinetičke energije. Što je njezina lokalizacija jača, odnosno neodređenost u njenom položaju Δx manja, to je veća neodređenost u impulsu Δp . Povećanje neodređenosti u impulsu nužno povlači i povećanje kinetičke energije $\Delta E_{\text{kin}} \sim (\Delta p)^2$. Zato je za kvantne čestice, odnosno nosioce naboja u našem problemu, kinetička energija minimalna kada se oni mogu potpuno slobodno gibati, a neodređenost njihovog položaja Δx teži u beskonačnost. Ovisno o tome hoće li ponašanjem nosioca naboja dominirati kinetička energija ili ne, govorimo o metalnoj ili ionskoj granici u pojedinim materijalima.

Uobičajeno se kuprati promatraju u ionskoj granici, gdje se kinetički doprinosi smatraju malima. Takva razmišljanja proizlaze prvenstveno iz toga što su kuprati antiferomagnetski izolatori u slučaju polupopunjenja, kada broj nosioca naboja odgovara točno jednom naboju po atomu bakra. Naime, uz polupopunjenje, jako kulonsko odbijanje sprječava preskoke nosioca naboja s jednog na drugi atom bakra, budući da je svaki već zauzet drugim nosiocem naboja. Stanje u kojem se nosioci naboja na ovaj način lokaliziraju zbog jakog međusobnog odbijanja zovemo Mottovim izolatorom.

Za “smrznuti” Mottov izolator bi sve kombinacije spinova nosioca naboja na bakrenim atomima (“gore” i “dolje”) trebale biti ravnopravne, odnosno sustav bi trebao biti paramagnetičan. Međutim, eksperimenti pokazuju antiferomagnetsko uređenje spinova, pri kojem je svaki nosioc naboja na jednom bakrenom atomu okružen sa četiri susjedna atoma bakra na kojima su nosioci naboja suprotne orijentacije spina. Dakle, antiferomagnetsko uređenje spinova čini da je na svakom susjednom atomu bakra orijentacija spina nosioca naboja suprotnog smjera, kako je prikazano na slici 2.



Slika 2. Prikazan je dio CuO_2 ravnine s (ispunjeni crni krugovi) atomima bakra i (svijetli krugovi) atomima kisika. Antiferomagnetsko uređenje na atomima bakra (spinovi “gore” i “dolje”) pogoduje delokalizaciji nosioca naboja. Nosioci koji se gibaju po kisikovim atomima, ne osjećaju izravno jako kulonsko odbijanje.

Ovo antiferomagnetsko uređenje se objašnjava preko “malog” kinetičkog doprinosa u odnosu na energiju kulonskog odbijanja. Naime, neovisno o jakosti odbijanja, zbog Paulijeveg principa isključenja dva nosioca naboja s istom orijentacijom spina nikad se ne mogu naći u istoj orbitali atoma bakra. Međutim, ako nosioci naboja imaju suprotne orijentacije spina onda se oni, ma koliko kinetički doprinos bio mali, mogu ipak posjećivati. Ovakvo posjećivanje (delokalizacija) smanjuje kinetičku energiju nosioca naboja, čime se favorizira antiferomagnetsko spinsko uređenje. To je ujedno i inspiracija mnogim teorijskim razmatranjima koja upravo antiferomagnetsko uređenje spinova na atomima bakra uzimaju kao izvorište, aproksimirajući cijeli opis elektronskih svojstava kuprata s jednom orbitalom po jediničnoj ćeliji,^{12,13} bez izravnog razmatranja drugih (kisikovih) orbitala.

Nosioci naboja u kupratima, međutim, unatoč jakog kulonskog odbijanja pokazuju i svojstva vrlo pokretnih čestica čim se njihova koncentracija (broj) dopiranjem promijeni u odnosu na polupopunjenje. Važno je zato primijetiti kako osim o jačini kulonskog odbijanja korelacije između nosioca naboja izravno ovise i o tome kako će se oni raspodijeliti između bakrenih i kisikovih orbitala. Zbog jakog odbijanja, nosioci naboja nastojat će izbjegavati već zauzete orbitale bakra. Stoga, jake korelacije (odbijanje) na bakrenim orbitalama mogu učiniti energetski povoljnijima kisikove orbitale i kada su one početno na višim energijama od nezauzetih bakrenih. Štoviše, preko izravnih preskoka između kisikovih orbitala nosioci naboja se mogu delokalizirati, potpuno izbjegavajući jako odbijanje na atomima bakra, što dodatno snižava njihovu kinetičku energiju. Eksperimenti, čini se, ukazuju upravo na ovakvu situaciju u kupratima.

Važnost izravnog razmatranja kisikovih orbitala naglašena¹⁴ je u radovima akademika Barišića. Tako je nedavno pokazano kako unatoč jakog odbijanja na bakrenim atomima dio spektra nosioca naboja oko Fermijeveg nivoa, koji je od temeljne važnosti za razumijevanje najvažnijih fizikalnih svojstava, može zadržati metalno ponašanje kada se u model uključe kisikovi stupnjevi slobode. Naime, izračunati su spektri¹⁵, od kojih jedan vidimo na naslovnici ovoga broja, pokazali kako oko Fermijeveg nivoa μ spektralna težina zadržava oštrinu, što odgovara metalnom ponašanju vrlo pokretnih nosioca naboja. Tek na višim frekvencijama u odnosu na Fermijev nivo vidimo da spektralna težina postaje “razmazana”, “nemetalna”. Metalno ponašanje vrlo je detaljno istraženo, i najnoviji eksperimentalni rezultati jasno sugeriraju istovremeno postojanje vrlo pokretnih i lokaliziranih nosioca naboja¹⁶, dualnost koju je akademik Barišić istraživao smatrajući je od temeljne važnosti za mehanizam visokotemperaturne supravodljivosti. Stoga će istraživanja koja je akademik Barišić vodio i ideje koje je podijelio sa svojim suradnicima zasigurno biti osnova za daljnji rad i u budućnosti.

¹² P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987).

¹³ F. C. Zhang, T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (R) (1988).

¹⁴ S. Barišić, O. S. Barišić, *J. Supercond. Nov. Magn.* **25**, 669 (2012); G. Nikšić, I. Kupčić, O. S. Barišić, D. K. Sunko, S. Barišić, *Ibid.* **26**, 12 (2013).

¹⁵ O. S. Barišić, S. Barišić, *Physica. B, Condensed matter.* **460**, 141 (2015).

¹⁶ N. Barišić *et al.*, arXiv:1507.07885.