

NAZIV KOLEGIJA: Osnove fizike materijala

AUTOR PROGRAMA:

dr. sc. Ivan Kokanović, izvanredni profesor, PMF – Fizički odsjek, Sveučilište u Zagrebu

NAZIV DIPLOMSKOG STUDIJA: Integrirani preddiplomski i diplomski sveučilišni studij, smjer: nastavnički

CILJ KOLEGIJA: Primarni zadatak kolegija je da polaznicima studija omogući stjecanje potrebnog teorijskog i eksperimentalnog znanja iz fizike materijala, koje će omogućiti razumijevanje prirode mogućih stanja različitih materijala i svojstava koja oni u tim stanjima imaju. Također, u kolegiju trebaju biti izloženi neki jednostavniji modeli koji pružaju mogućnost objašnjenja mehanizama i kinetika različitih procesa u materijalu dođe li do promjene vanjskih uvjeta. Dakle, predloženi program budućim nastavnicima omogućuje:

- Zorno predočenje strukture raznovrsnih materijala na makro-, mikro-, nano-skali i na skali atomskih veličina.
- Upoznavanje jednostavnih metoda sinteze, kao i upoznavanje jednostavnijih metoda karakterizacije strukture, transportnih i magnetskih svojstava materijala.
- Znanstveno objašnjenje transportnih i magnetskih svojstava materijala.
- Praćenje novih rezultata istraživanja i spoznaja iz područja razvoja i primjene novih materijala.

OBAVEZE STUDENATA TOKOM NASTAVE I NAČINI NJIHOVA IZVRŠAVANJA: Kolegij omogućuje nastavniku da studentu pruži zadovoljstvo da sudjeluje u seminarskoj nastavi u obliku usmenog priopćenja ili u obliku seminarskog rada, i to sa sadržajem, koji je u uskoj svezi s programom i koji ga zanima. Studenti tokom semestra samostalno obrađuju jednu seminarsku temu. Tokom semestra održat će se pisana provjera znanja.

NAČIN POLAGANJA ISPITA: Konačna ocjena bit će temeljena na pokazanoj aktivnosti tijekom nastave, provjerom odgovora na postavljena pitanja tijekom pismene provjere i pokazanom znanju na završnom usmenom ispitu.

OBAVEZNA LITERATURA:

1. W. F. Smith, *Foundations of Materials Science and Engineering*, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 2004.

DOPUNSKA LITERATURA:

1. V. Šips, *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Školska knjiga, Zagreb, 1991.

NASTAVNI SADRŽAJI:

Teme koje će biti obuhvaćene i izložene tijekom predavanja su sljedeće:

Klasifikacija materijala prema strukturnim svojstvima i vrsti međuatomskih sila i energiji veze, upoznavanje kristalne, djelomično kristalne i nekristalne strukture materijala, kristalna difrakcija i recipročna rešetka i informacija o strukturi kristala sadržana u difrakcijskoj slici, defektnost kristalnih struktura i mikrostruktura materijala, ravnotežne i metastabilne faze, jedno-, dvo-, tro- i višekomponentni materijalni sustavi, određivanja strukture i svojstava materijala: nedestruktivnim i destruktivnim metodama, elektronska (električna, termoelektrična i magnetska) svojstva materijala, istraživanje i razvoj novih materijala, upoznavanje strukture i svojstava nekih poznatijih vrsta materijala: metala, poluvodiča, izolatura, keramike, polimera i kompozita, supravodljivost

2. Struktura materijala

Kada govorimo o čvrstim tijelima, razlikujemo kristalne i amorfne materijale. Na primjer, bakar, željezo, germanij, i natrij-klorid su kristali, a staklo, polimerizirane plastične mase, smola, guma i jantar amorfna tijela. Mikroskopski promatrano, kristali se od amornih tijela razlikuju visokim stupnjem regularnosti svoje strukture. Kada bismo zanemarili postojanje defekata, mogli bi reći da se u kristalima raspored strukturnih čestica prostorno pravilno ponavlja.

Prema tome, idealni kristal zamišljamo kao prostornu tvorevinu dobivenu beskonačnim ponavljanjem jednakih strukturnih jedinica. U svakoj elementarnoj strukturnoj jedinici kristala, nalazi se jedan atom ili više njih. Govoreći o idealnom kristalu pretpostavljamo da atomi miruju u svojim ravnotežnim položajima.

Osnovno svojstvo idealne kristalne rešetke je translacijska invarijantnost. Svaku idealnu kristalnu strukturu definiramo pomoću tri nekoplanarna vektora \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , sa svojstvom da se raspored atoma u okolini ne mijenja ako se od proizvoljne točke pomaknemo za vektor :

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.1.1.)$$

gdje je \vec{R} translacijski vektor rešetke, a \vec{a}_i su pripadni osnovni vektori. Za proizvoljno odabrani \vec{r} , u kristalu točke s radijus-vektorom \vec{r} i $\vec{r} + \vec{R}$ su iste. Pritom translacijski vektor \vec{R} definiran relacijom (2.1.1.) povezuje sve ekvivalentne točke kristala, a konstruiramo ga s različitim izborom vektora, koje nazivamo jednostavnim ili primitivnim translacijskim vektorima rešetke. Jednostavni translacijski vektori \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 ne moraju biti ni jednakog iznosa niti moraju tvoriti ortogonalan sustav, već oni određuju smjerove kristalografskih osi.

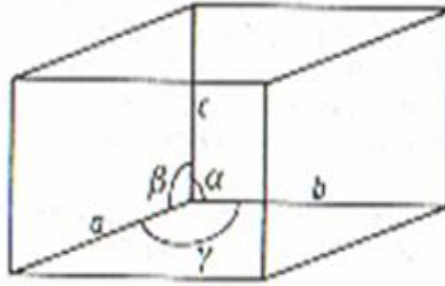
Beskonačan sustav točaka opisan relacijom (2.1.1.) definira Bravaisovu rešetku. Ona nastaje translacijom za vektor \vec{R} , pa je također nazivamo i translacijskom rešetkom. Strukturna jedinica s minimalnim volumenom od koje je izgrađena Bravaisova rešetka, naziva se primitivna (jednostavna) kristalna ćelija. Ona je određena jednostavnim translacijskim vektorima \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , a volumen joj je:

$$\Omega = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (2.1.2.)$$

Primitivnu kristalnu ćeliju definiraju jednaki atomi (ili atomske grupe) koji su smješteni samo u njezinim vrhovima. Te točke nazivamo čvorovima kristalne rešetke i svakoj ćeliji pripada jedan čvor. Izbor čvorova je prizvoljan, ali je bitno da se oni prostorno pravilno ponavljaju.

Često se jednostavna kristalna ćelija definira tako da čvor bude u njezinu središtu. Iz jednog čvora povlače se spojnice prema svim najbližim susjednim čvorovima, a one se raspolavljaju okomitim ravninama. Poliedar koji obuhvaća promatrani čvor nazivamo Wigner-Seitzovom ćelijom.

Nadalje, potrebno je definirati i najmanju strukturnu jedinicu kristala, to je elementarna ćelija. Ona može, ali i ne mora biti jednostavna (primitivna), tj. može sadržavati veći broj osnovnih čestica. Općenita elementarna ćelija prikazana je na slici (2.1.).



Slika 2.1. Elementarna ćelija

Ona će biti jednostavna ako su vektori \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , jednostavni. To je paralelepiped sa stranicama $a \equiv |\vec{a}_1|$, $b \equiv |\vec{a}_2|$ i $c \equiv |\vec{a}_3|$, te kutovima α , β , i γ . Tih šest veličina nazivamo parametrima rešetke.

Zahvaljujući pravilnom rasporedu čvorova, kristali se odlikuju određenim svojstvima simetrije. To su različite transformacije koje vraćaju kristal u početni položaj. Pa ih prema tome možemo podijeliti u operacije simetrije:

1. Translacija – rešetka je invarijantna s obzirom na \vec{R} .
2. Refleksija – kristal se zrcali na nekoj ravnini. Ravnina koja dijeli kristal na dva dijela, pri čemu je jedan dio zrcalna slika drugog dijela, naziva se ravninom simetrije kristala.
3. Rotacija – promatramo zakret kristala oko neke osi za određeni kut. Ako je kristal invarijantan prema zakretima za kut $360^\circ / p$ oko osi rotacije, tada tu os nazivamo os p -tog reda. U kristalu mogu postojati samo osi, prvog, drugog, trećeg, četvrtog i šestog reda; tj. kristal može biti invarijantan samo prema zakretima za 360° , 180° , 120° , 90° i 60° . Prema tome, ne možemo naći rešetku koja se poklapa sa samom sobom nakon rotiranja za neke druge vrijednosti kutova, kao što su $360^\circ / 5$ ili $360^\circ / 7$.
4. Inverzija – sastavljena je od rotacije za 180° i refleksije u ravnini koja je okomita na os rotacije. Potrebno je u konačnom rezultatu promijeniti predznak vektora \vec{r} u $-\vec{r}$.

Kombiniranjem pojedinih operacija simetrija mogu se konstruirati složenije transformacije.

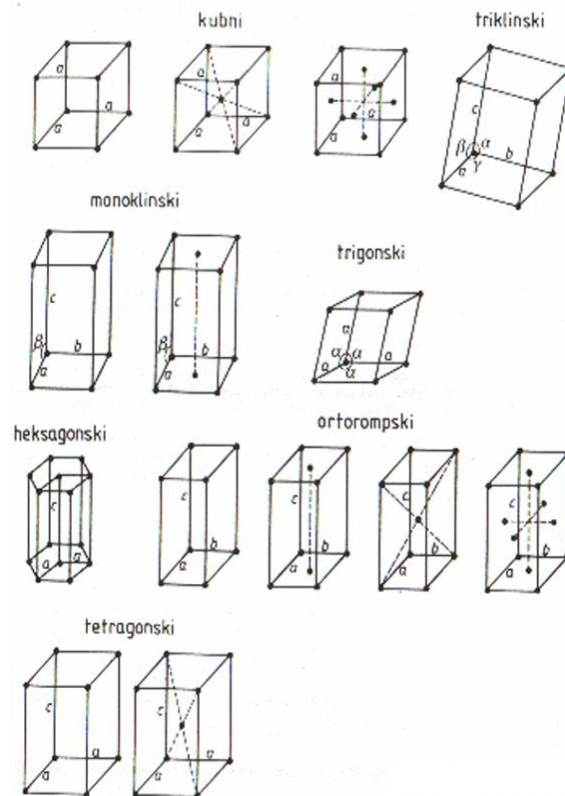
Svaka kristalna struktura pripada jednom od sedam kristalografskih sustava. Parametri koji obilježavaju pojedine sustave navedeni su u tablici (2.1.). Najopćenitiji sustav je triklinski, zbog toga što su svi parametri rešetke različiti.

KRISTALOGRAFSKI SUSTAVI	OSI I KUTOVI ELEMENTARNE ĆELIJE	OZNAKE REŠETKI
Kubni	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Tetragonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorompski	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Trigonski	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Heksagonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoklinski	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Triklinski	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

Tabela 2.1. Sedam kristalografskih sistema

Pojedini kristalografski sustav može se dalje granati na najviše četiri Bravaisove rešetke. One se razlikuju prema rasporedu čvorova u paralelepipedu. Jednostavna rešetka (P) sadrži čvorove samo u vrhovima paralelepipeda. U složenijim rešetkama čvorovi su smješteni također i u neke druge točke. Ovisno o tome da li su te točke središta svih ploha, središta gornje i donje baze ili središte paralelepipeda govorimo o plošno centriranoj (F), bazno

centriranoj (C) ili prostorno centriranoj (I) rešetki. Prema tome, ukupno postoji četrnaest Bravaisovih rešetaka koje su prikazane na slici (2.2.).



Slika 2.2. Bravaisove rešetke

2.2. Recipročna rešetka

Osnovne translacijske vektore rešetke smo označili s \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , koji ne moraju biti uzajamno okomiti. Ako sada definiramo tri vektora koji su okomiti na ravnine definirane parom vektora \vec{a}_1 i \vec{a}_2 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , te \vec{a}_3 i \vec{a}_1 , dobiti ćemo vektore koje možemo prikazati sljedećim relacijama :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 + \vec{a}_3}{\Omega} \quad (2.2.1.)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 + \vec{a}_1}{\Omega} \quad (2.2.2.)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{\Omega} \quad (2.2.3.)$$

gdje je Ω volumen elementarne ćelije prikazan relacijom (2.1.2.).

Vektori \vec{b}_1 , \vec{b}_2 i \vec{b}_3 su osnovni translacijski vektori recipročnog prostora. Oni su ortogonalni samo ako su \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 ortogonalni. Iz definicija tih vektora, slijedi da su vektori \vec{a}_i i \vec{b}_j

s različitim indeksima i i j okomiti. Skalarni produkt vektora \vec{a}_i s vektorom \vec{b}_j jednak je nuli za $i \neq j$, a za $i = j$ jednak je 2π . Prema tome možemo pisati :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.2.4.)$$

gdje je δ_{ij} Kroneckerov simbol :

$$\delta_{ij} = \{1 \quad i = j ; \quad 0 \quad i \neq j \quad (2.2.5.)$$

Kao što smo pomoću vektora \vec{a}_1, \vec{a}_2 i \vec{a}_3 konstruirali translacijski vektor rešetke \vec{R} , tako i u recipročnom prostoru tri vektora \vec{b}_1, \vec{b}_2 i \vec{b}_3 određuju translacijski vektor recipročne rešetke:

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad m_1, m_2, m_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.2.6.)$$

Jednako kao i idealna kristalna rešetka, recipročna rešetka je beskonačna i periodična. Dvije ekvivalentne točke recipročne rešetke su povezane translacijskim vektorom recipročnog prostora \vec{G} .

Koristeći relaciju (2.2.4.), dobivamo:

$$\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) \quad (2.2.7.)$$

Stoga možemo pisati :

$$e^{i\vec{R}\vec{G}} = 1 \quad (2.2.8.)$$

Volumen elementarne ćelije recipročnog prostora određen je relacijom :

$$\Omega_b = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.2.9.)$$

Uvrstimo li u relaciju (2.2.9.) definicijske relacije vektora \vec{b}_1, \vec{b}_2 i \vec{b}_3 , dobivamo :

$$\Omega_b = (2\pi)^3 / \Omega \quad (2.2.10.)$$

gdje je Ω volumen rešetke dan relacijom (2.1.2.).

Jednostavnu kristalnu ćeliju recipročnog prostora možemo konstruirati istim postupkom kao i Wigner-Seitzovu ćeliju. Promatrani čvor recipročne rešetke spoji se sa susjednim čvorovima, a ravnine koje raspolavljaju spojnice i na njih su okomite tvore granične plohe jednostavne (primitivne) ćelije. Jednostavnu ćeliju recipročnog prostora nazivamo prvom Brillouinovom zonom.

Translacijski vektori recipročnog prostora za kubne kristale.
Jednostavna kubna rešetka :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z} .$$

Plošno centrirana kubna rešetka :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) .$$

Prostorno centrirana kubna rešetka :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{z}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y}) .$$

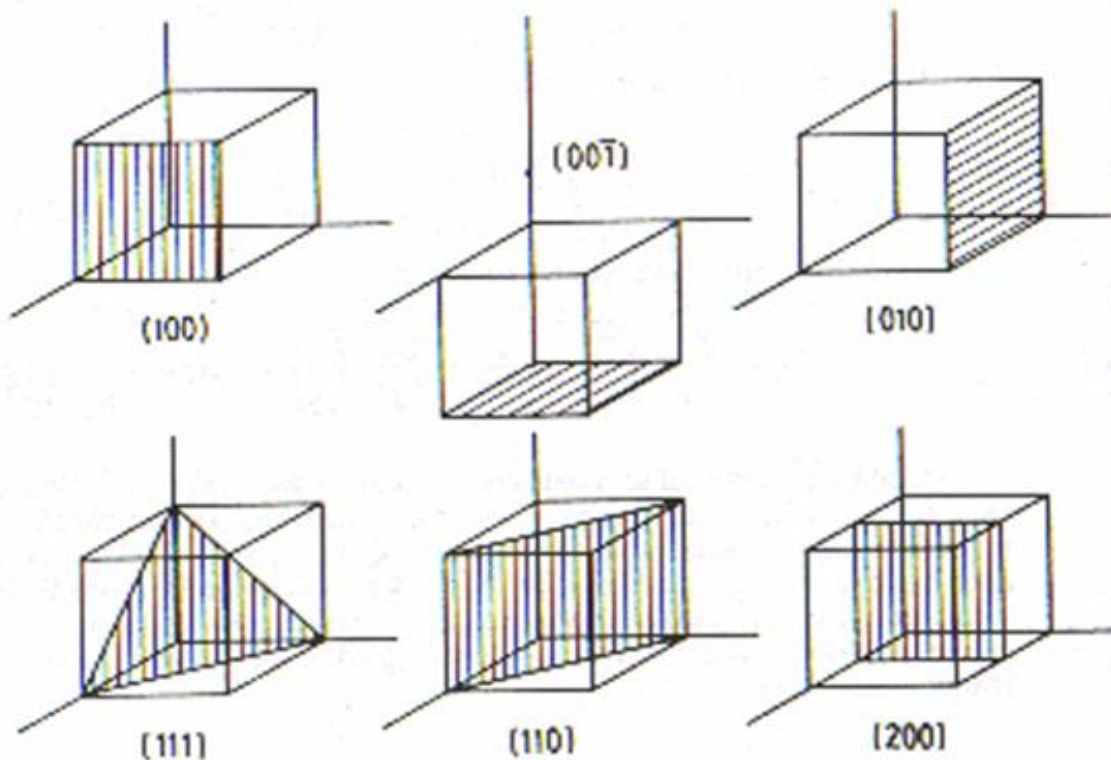
Recipročna rešetka jednostavnoj kubnoj rešetki je jednostavna kubna rešetka, a plošno centrirana i prostorno centrirana kubna rešetka recipročne su jedna drugoj. Drugim riječima, prva Brillouinova zona plošno centrirane kubne rešetke istog je oblika kao i Wigner-Seitzova ćelija u prostorno centriranoj kubnoj rešetki. I obrnuto, prva Brillouinova zona prostorno centrirane kubne rešetke i Wigner-Seitzova ćelija plošno centrirane kubne rešetke imaju jednaku strukturu.

2.3. Millerovi indeksi

Da bismo mogli proučavati kristalnu anizotropiju, moramo označiti pojedine ravnine i smjerove u kristalu. To činimo pomoću Millerovih indeksa. Ako imamo ravninu kojoj su odsječci na kristalografskim osima jednaki $s_1 a_1$, $s_2 a_2$ i $s_3 a_3$. Tada možemo definirati tri najmanja cijela broja h , k i l kojima je omjer jednak omjeru recipročnih vrijednosti brojeva s_1 , s_2 i s_3 :

$$\frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3} = h : k : l \quad (2.3.1.)$$

Brojeve h , k i l nazivamo Millerovim indeksima. Pišemo ih u obliku (hkl) i ta tri indeksa definiraju orijentaciju kristalnih ravnina. Ako je odsječak na nekoj osi negativan, tada to označimo povlakom iznad odgovarajućeg broja, npr. $(h\bar{k}l)$. Millerov indeks biti će nula u slučaju kada je odsječak na osi beskonačan. Na slici (2.3.) su prikazani Millerovi indeksi za kristal u kojem su odsječci na kristalografskim osima jednaki i okomiti.



Slika 2.3. Millerovi indeksi za neke ravnine u kubnim kristalima

Zbog kristalne simetrije veći broj kristalnih ravnina može biti ravnopravan, pa prema tome skup ekvivalentnih ravnina označavamo $\{hkl\}$. Tako u kristalima s kubnom simetrijom ravnine (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ i $(00\bar{1})$ su ravnopravne, te ih označavamo $\{100\}$.

Istim postupkom možemo definirati i smjerove u kristalu. Smjer radijus-vektora $r_1 \vec{a}_1 + r_2 \vec{a}_2 + r_3 \vec{a}_3$ određen je s tri broja r_1 , r_2 , i r_3 . Taj ćemo smjer označiti Millerovim indeksima $[uvw]$, gdje su u , v i w najmanji cijeli brojevi koji se međusobno odnose kao r_1 , r_2 , i r_3 .

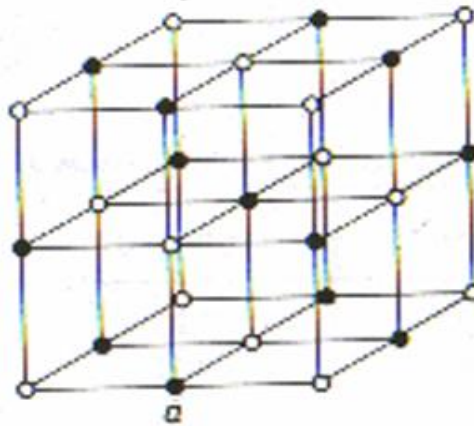
$$r_1 : r_2 : r_3 = u : v : w \quad (2.3.2.)$$

Skup ekvivalentnih smjerova označavamo $\langle uvw \rangle$.

2.4. Primjeri kristalnih struktura

2.4.1. Struktura tipa natrij-klorida, NaCl

Rešetka je sastavljena od dvije plošno centrirane kubne rešetke. Jednu rešetku definiraju ravnotežni položaji natrija, a drugu klor.



Slika 2.4. Struktura tipa strukture natrij-klorida

Koordinacijski broj (broj najbližih susjeda) je 6, a udaljenost prvih susjeda je $a/2$, gdje je a duljina brida elementarne ćelije. U kocki volumena a^3 postoji osam čvorova, od kojih polovica pripada pozitivnim ionima natrija, a polovica negativnim ionima klora. Kada ne bismo razlikovali ione natrija od iona klora, struktura tipa NaCl transformirala bi se u jednostavnu kubnu strukturu.

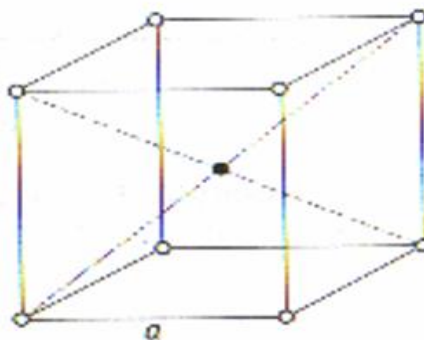
Kristali koji imaju raspored atoma kao i NaCl, navedeni su u sljedećoj tablici :

KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$	KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$
LiH	4.08	NaCl	5.63
MgO	4.20	AgBr	5.77
MnO	4.43	PbS	5.92
UO	4.92	KCl	6.29

Tabela 2.2. Duljina brida elementarne ćelije u rešetkama sa strukturom kristala NaCl

2.4.2. Struktura tipa cezij-klorida, CsCl

Rešetka je slična prostorno centriranoj kubnoj rešetki, a razlika je što čvor u središtu kocke popunjava ion suprotnog naboja. U strukturi tipa CsCl postoje dvije jednostavne kubne rešetke, od kojih jedna pripada ionima cezija, a druga ionima klora.



Slika 2.5. Struktura tipa CsCl

Kocki volumena a^3 pripadaju jedan pozitivan ion cezija i jedan negativan ion klora. Koordinacijski broj je 8, a udaljenost prvih susjeda $a\sqrt{\frac{3}{2}}$.

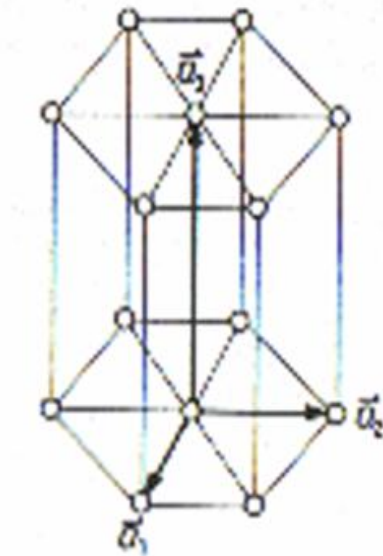
Predstavnici kristala koji imaju raspored atoma kao CsCl, navedeni su u tablici :

KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$	KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$
BeCu	2.70	TlBr	3.97
AlNi	2.88	CsCl	4.11
AgMg	3.28	TlI	4.20
LiHg	3.29		

Tabela 2.3. Duljina brida elementarne ćelije u strukturi CsCl

2.4.3. Heksagonska rešetka

Jednastavna heksagonska rešetka sastavljena je od pravilnih šesterostranih prizama. Čvorovi rešetke su u vrhovima i u središtima baza. Duljina stranice je a , a visina prizme c , te vrijedi da je $c > a$.



Slika 2.6. Jednastavna heksagonska rešetka

Iz slike vidimo da šesterostranu prizmu možemo rastaviti na tri jednake četverostrane prizme. Time smo dobili jednostavnu kristalnu ćeliju, koju možemo definirati s tri translacijska vektora :

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad \vec{a}_3 = c\hat{z} \quad (2.4.3.1.)$$

Svaki čvor ima 6 prvih susjeda na udaljenosti a .

Pretpostavimo da imamo dvije heksagonske podrešetke koje su međusobno pomaknute za vektor :

$$\vec{d} = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3 \quad (2.4.3.2.)$$

Uvrstimo li relaciju (2.4.3.1.) u (2.4.3.2.) dobivamo :

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \quad (2.4.3.3.)$$

Ako je iznos vektora pomaka d jednak stranici baze prizme, $d = a$, dobivamo gusto slagane heksagonsku strukturu u kojoj je omjer visine i stranice baze jednak :

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.6333\dots \quad (2.4.3.4.)$$

Elementarna ćelija gusto slagane heksagonske rešetke jednaka je kao i u jednostavne heksagonske, no razlika je što su u njoj smještene dva čvora. Svaki čvor udaljen je od šest prvih susjeda vlastite podrešetke za a , i od šest prvih susjeda druge podrešetke za d , što zbog $d = a$ pokazuje da je koordinacijski broj rešetke 12.

U realnim kristalima s heksagonskom strukturom postoje odstupanja od idealnog odnosa (2.4.3.4.). Obično se smatra da je kristalna struktura oblika gusto slagane heksagonske strukture ako se kvocijent c/a ne razlikuje od teorijske vrijednosti 1.633 za više od 10%. Ako su odstupanja veća, smatra se da koordinacijski broj nije 12, nego 6.

U tablici (2.4.) navedeni su neki kristali sa gusto slaganom heksagonskom strukturom. Osim cinka i kadmija, odstupanja od idealnog odnosa su jako vrlo mala.

KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$	$d/(10^{-10} \text{ m})$	c/a
Be	2.77	2.22	1.58
Mg	3.20	3.19	1.62
Ti	2.95	2.91	1.60
Zn	2.66	2.91	1.86
Ru	2.69	2.65	1.59
Cd	2.97	3.30	1.89
Er	3.74	3.73	1.63
Re	2.76	2.74	1.61
Os	2.72	2.68	1.58

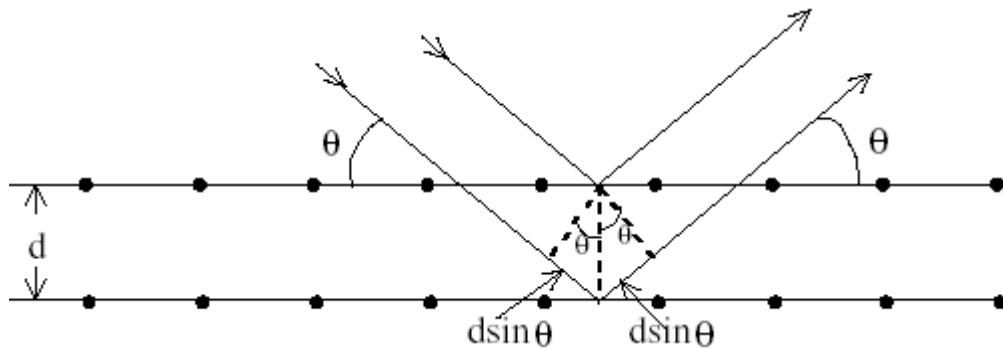
Tabela 2.4.

heksagonskom gusto slaganom strukturom

Kristali s

2.5. Proučavanje strukture kristala, Braggov zakon

Engleski fizičar W.L.Bragg je 1913. godine, pružio jednostavno objašnjenje za kutove koji su bili zapaženi pri difrakciji zraka na kristalu. Pretpostavimo da se upadni valovi pravilno reflektiraju od paralelnih ravnina u kristalu, i to tako da svaka ravnina reflektira samo mali dio zračenja. Difraktirane zrake se mogu uspostaviti samo kada reflektirane zrake od paralelnih ravnina, konstruktivno interferiraju kao na slici (2.7.). Promatramo elastično raspršenje, tako da se valna duljina upadnog zračenja ne mijenja pri refleksiji.



Slika 2.7. Difrakcija valova na dvije susjedne ravnine

Označimo li sa d udaljenost između susjednih kristalnih ravnina, a sa θ kut koji zatvara smjer širenja vala s graničnom plovom kristala, tada je razlika hoda zraka reflektiranih na dvije promatrane ravnine dana relacijom :

$$\delta = 2 d \sin \theta \quad (2.5.1.)$$

Maksimalni intenzitet reflektiranih zraka dobivamo ako je razlika hoda jednaka višekratniku valne duljine λ :

$$\delta = n \lambda \quad (2.5.2.)$$

Iz izraza (2.5.1.) i (2.5.2.) proizlazi Braggov zakon koherentne refleksije :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.5.3.)$$

Maksimalna valna duljina pri kojoj može biti ispunjen Braggov uvjet jednaka je dvostrukoj udaljenosti susjednih kristalnih ravnina, $\lambda \leq 2 d$. To praktički znači da je maksimalna valna duljina koja zadovoljava Braggov uvjet (2.5.3.) reda veličine 10^{-10} m. U tome je razlog zašto ne možemo koristiti vidljivu svjetlost.

Refleksija se događa na svakoj ravnini u kristalu, ali samo za određene vrijednosti upadnog kuta θ će se zrake reflektirane od paralelnih ravnina sabirati u fazi i dati difraktirani snop zraka.

Braggov zakon posljedica je periodičnosti prostorne rešetke i ne ovisi o rasporedu atoma koji se pridružuje svakom čvoru rešetke.

2.6.1. Difrakcija elektromagnetskog zračenja

Nekoliko godina kasnije (1917.) razvili su neovisno Hull u Americi i Debye i Scherrer u Njemačkoj "metodu praha" koja se do danas pokazala kao vrlo dobro sredstvo za mjerenje i proučavanje osnovnih veličina i svojstava kristala. Ona ima prednost pred drugim sličnim difrakcijskim metodama jer za nju nije potrebno imati monokristale.

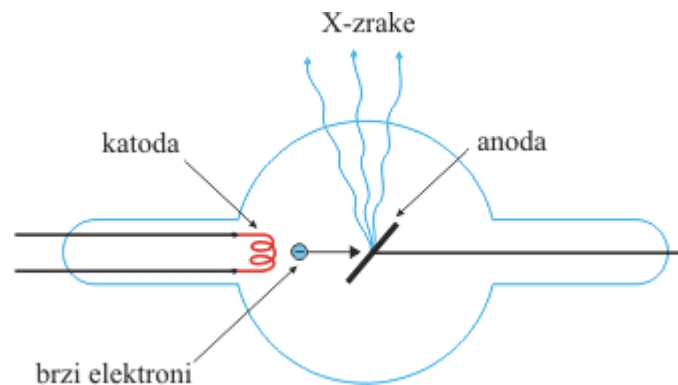
1. Laueova metoda

Kod Laueove metode monokristal je nepomičan u snopu x-zraka. Kristal difraktira samo one zrake, za koje valna duljina λ , zajedno sa razmakom između kristalnih ravnina d i upadnim kutom θ , Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi vrlo malih valnih duljina. Eksperimentirajući katodnim zrakama, 1895. godine ih je otkrio W.K.Röntgen i nazvao ih je X-zrakama, jer mu je njihova priroda bila potpuno nepoznata. Njemu su u čast te zrake poslije nazvane rendgenske zrake. Röntgen je uočio mnoge sličnosti novih zraka s vidljivom

svjetlošću : X-zrake se šire u pravcima, bacaju oštre sjene, djeluju na fotografsku ploču i u nekim tvarima izazivaju fluorescenciju. No, po nekim svojstvima činilo se da se razlikuju od svjetlosti. Zapazio je njihovu izvanrednu prodornost, nije ih mogao koncentrirati lećom, a pokusi s refleksijom i refrakcijom X-zraka mu nisu uspjeli. Tek kada je 1912. godine Max von Laue dokazao da se rendgenske zrake mogu ogibati, postalo je jasno da su i one transverzalni valovi kao i vidljiva svjetlost, od koje se razlikuju mnogo manjim valnim duljinama.

Najkraće valne duljine rendgenskih zraka zalaze u područje γ -zraka, dok se najdulje pokrivaju sa valnim duljinama ultravioletnog područja. Obuhvaćaju, dakle vrlo široko područje valnih duljina, od 0.001nm do 100nm.

Rendgenske zrake nastaju u rendgenskoj cijevi (slika 2.10.), sudarom katodnih zraka , tj. elektrona vrlo velikih brzina , sa čvrstim tijelom.



Slika 2.10. Rendgenska cijev

Rendgenska cijev se sastoji od: katode ili izvora elektrona; mete u koju elektroni udaraju, koja se obično naziva anoda; te uređaja za uspostavljanje visokog napona, koji ubrzava elektrone tako da oni dovoljno velikom brzinom udaraju u metu.

Za dobivanje rendgenskih zraka u praksi se najčešće upotrebljavaju dvije vrste rendgenskih cijevi. Stariji tip predstavlja cijev punjena plinom s hladnom katodom. Elektroni se u toj cijevi dobivaju električnim pražnjenjem plina pri niskom tlaku. Cijev s grijanom katodom (Coolidgeova cijev), u kojoj vlada visoki vakuum, koristi se elektronom koje emitira vruća katoda. Kao katoda upotrebljava se volframska spirala grijana električnom strujom. Anoda mora biti od metala koji imaju visoku točku taljenja i dobri su vodiči topline, jer se veći dio kinetičke energije elektrona pri sudaru s anodom pretvara u toplinu, a tek neznatni dio (1-2%) prelazi u energiju rendgenskih zraka. U cijevi nastaju dva oblika rendgenskih zračenja: kontinuirano i karakteristično zračenje. Prvo sadržava kontinuirani niz valnih duljina, dok karakteristično zračenje sadržava valne duljine ovisne o rednom broju atoma koji ih emitira, dakle elementu koji sadržava anoda.

Već je spomenuto da su X-zrake po prirodi elektromagnetski valovi, pa prema tome energiju jednog fotona X-zraka možemo izraziti relacijom :

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2.6.2.1.)$$

gdje je $h=6.626 \cdot 10^{-34}$ Js Planckova konstanta, a λ je valna duljina fotona. Valna duljina fotona je reda veličine 10^{-10} m, a energija potrebna za istraživanje kristala je u intervalu $1.6 - 8 \cdot 10^{-15}$ J.

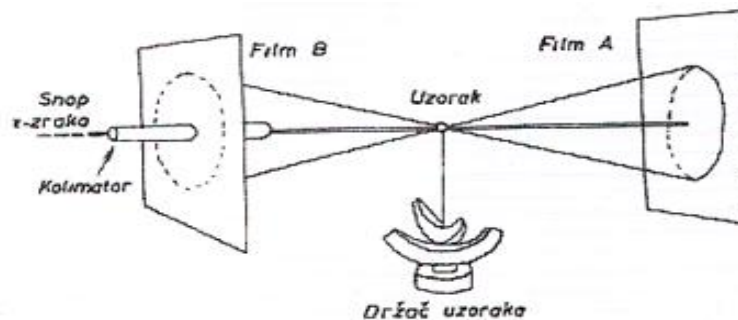
Ako se elektron nađe na putu elektromagnetskog vala, onda je pobuđen na vibracije i sam postaje izvorom novog elektromagnetskog vala iste frekvencije i valne duljine. Prema tome, kažemo da je elektron na taj način elastično raspršio upadni snop.

Budući da se atom sastoji od većeg broja elektrona koji okružuju pozitivno nabijenu jezgru, X-zrake se raspršuju na svim elektronima. Pa tako intenzitet raspršenih zraka ovisi o broju elektrona u atomu. No, nikada nas ne zanima raspršenje na jednom jedinom atomu, nego na nizu atoma, koji su pravilno raspoređeni u rešetki nekog kristala. Kada elektromagnetski val padne na rešetku, tada svaki element rešetke djeluje kao izvor novog vala, te svi novonastali valovi međusobno interferiraju.

U slučaju kada imamo zračenje vidljivog djela spektra, većih valnih duljina, superpozicija valova rezultira u običnu refrakciju. Prema tome, valna duljina zračenja mora biti usporediva ili manja od konstante rešetke, da možemo naći jedan ili više difraktiranih snopova.

Difrakcijske metode pomoću x-zraka

Primjena X-zraka u kristalografskim istraživanjima počinje 1912. godine kada je Laue otkrio, da kristali raspršuju X-zrake slično kao optička mrežica vidljivo svjetlo. Već sama ta činjenica je pokazala da se kristal mora shvatiti kao izvanredno pravilan niz atoma, koji tada djeluju kao optička rešetka za X-zrake. Nedugo nakon toga snimljena je i difrakcijska slika smrvljenih kristala, ali zadovoljav Braggov zakon. Ova metoda je pogodna za određivanje simetrije kristala i njegove orijentacije. Također se koristi i za proučavanje stupnja nesavršenosti kristala pri djelovanju mehaničkih i termičkih utjecaja.



Slika 2.11. Laueova rendgenska kamera

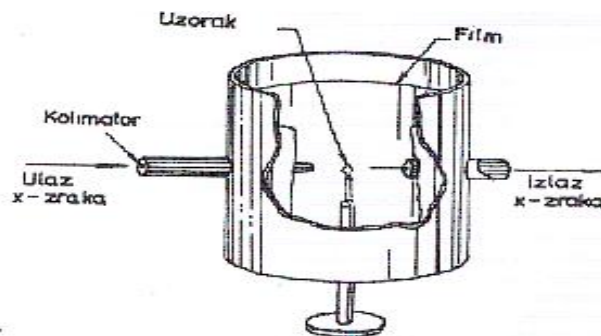
Laueova rendgenska kamera prikazana je na slici (2.11.). Koristi se izvor koji proizvodi snop x-zraka sa širokim spektrom valnih duljina ($0.2 - 2 \text{ \AA}$). Dugačka cijev sa malim otvorom (kolimator) omogućava dobivanje dobro definiranog snopa. Ravan film je postavljen da primi propuštene difraktirane zrake ili reflektirane difraktirane zrake. Skup točaka dobivenih na filmu naziva se difraktogram. Ako je kristal sa osi simetrije četvrtog reda orijentiran tako da mu je ta os paralelna sa upadnim snopom, tada će difraktogram pokazivati rotacijsku simetriju četvrtog reda.

Laueov difraktogram ima široku primjenu kod određivanja orijentacije kristala u pripremi za eksperimente sa čvrstim tijelima.

Laueova metoda se gotovo nikad ne koristi za određivanje kristalne strukture. Zbog širokog spektra valnih duljina, moguće je da za nekoliko snopova različitih λ dođe do refleksija različitih redova od jedne ravnine, tako da se mogu superponirati u jednu točku. Ovo otežava određivanje intenziteta reflektiranog snopa, pa prema tome i određivanje strukturne jedinice, tj. strukture kristala.

2. Metoda okretnog kristala

Kod ove metode se monokristal okreće oko nepomične osi, u snopu x-zraka. Pri promjeni upadnog kuta θ , razne ravnine u kristalu dolaze u položaj za refleksiju. Ova eksperimentalna metoda koristi se za određivanje strukture kada imamo monokristalični uzorak.



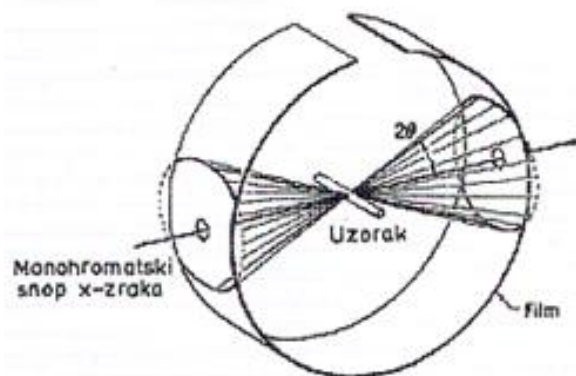
Slika 2.12. Kamera sa okretnim kristalom

Jednostavna rendgenska kamera sa okretnim kristalom prikazana je na slici (2.12.). Na osovini cilindra pričvršćen je uzorak kristala, a na unutrašnjoj strani cilindra nalazi se film. Upadni snop x-zraka je napravljen gotovo monokromatskim pomoću filtra ili pomoću refleksije od predhodnog kristala. Snop se difraktira od određene kristalografske ravnine, kad god u toku okretanja kristala vrijednost kuta θ zadovolji Braggovu jednadžbu.

Jedna od modificiranih metoda okretnog kristala je metoda oscilirajućeg kristala. Kod ove metode, kristal oscilira u graničnom kutnom intervalu, koji smanjuje mogućnost preklapanja refleksija, umjesto da se okreće za 360° .

3. Metoda kristalnog praha

Kod metode kristalnog praha upadno monokromatsko zračenje pada na uzorak od finog kristalnog praha ili na sitnozrnasti polikristalični uzorak, koji je stavljen u kapilarnu cijev tankih zidova. Ova metoda je naročito pogodna, jer ne zahtjeva monokristalične uzorke.



Slika 2.13. Rendgenska kamera za metodu kristalnog praha

Rendgenska kamera za metodu kristalnoga praha prikazana je na slici (2.13.). Kristalografske ravnine su tako orijentirane da sa upadnim snopom čine kutove θ , koji zadovoljavaju Braggovu jednadžbu.

X-zrake se raspršuju na uzorku u svim smjerovima za kut θ , tako da imamo niz plašteva stožaca sa vrhom u uzorku, na kojima postoji znatan intenzitet zračenja. Sjecište stožaca s filmom daje niz prstenova, koji su koncentrični s obzirom na osnovni snop. Nas

zanima, koji su to smjerovi θ , u koje se raspršuje upadni snop. Ako pretpostavimo, da je film kod snimanja usko priljubljen uz stijenke cijevi, onda mjereći polumjere dobivenih prstenova možemo lako izračunati pripadne kutove θ . Obično se koriste staklene cijevi (kugle) koje imaju standardni polumjer, koji iznosi $R=57.296$ mm ili $R= 57.296/2$ mm.

Kako je već prije napomenuto, X-zrake moraju biti monokromatske. Najčešće su to $\text{Cu } K_{\alpha}$ zrake koje imaju valnu duljinu 1.5\AA . One nastaju, kada se u rendgensku cijev stavi bakrena sonda. Tada se javlja kontinuirani rendgenski spektar i još dva dodatna maksimuma, koji odgovaraju $\text{Cu } K_{\alpha}$ i $\text{Cu } K_{\beta}$ radijaciji. Njihove valne duljine su približno jednake, ali se ipak želi jedna odstraniti. To se postiže na taj način, da se na put zrakama stavi tanka niklena pločica, koja dobro apsorbira $\text{Cu } K_{\beta}$ radijaciju, a propušta $\text{Cu } K_{\alpha}$. Tako se postiže monokromatizacija.

Pogreške kod ove metode mogu se podijeliti u sistematske i slučajne. Glavne sistematske pogreške su: greška u radijusu staklene cijevi, deformacija filma, apsorpcija snopa u uzorku te horizontalna i vertikalna divergencija snopa. Za svaku od ovih pogrešaka može se naći koliko utječe na rezultate mjerenja. One se mogu i djelomično ukloniti, ako se žele vršiti vrlo precizna mjerenja. Slučajne pogreške su one uobičajene, koje dolaze kod svakog mjerenja.

Jedna od važnijih primjena metode kristalnog praha je kod proučavanja faznih dijagrama legura, gdje specijalne kamere dopuštaju da se uzorak ispituje pri povišenim temperaturama.

4. Difrakcija neutrona i elektrona

Na razini atoma čestice tvari, na primjer elektroni, imaju čestična svojstva, tj. gibaju se poput točkasta tijela koje u svakom trenutku imaju određeni položaj u prostoru i određenu brzinu. Ali čestice tvari tijekom gibanja pokazuju i valna svojstva kao što su ogib i interferencija. Pokusi s česticama poput elektrona, to nedvojbeno pokazuju. Budući da takve čestice nisu neposredno dostupne našim osjetilima, o tome nemamo nikakvo iskustvo.

Dakle, čestice tvari pokazuju na razini atoma dvojnost ponašanja: u nekim fizikalnim pokusima pokazuju čestična svojstva, a u nekima valna. Zato se kaže da čestice tvari na razini atoma imaju valno-čestičnu prirodu. Posljedica je toga da gibanje čestica na razini atoma ne možemo opisati gibanjem čestice po nekoj putanji, kako se gibaju makroskopska tijela, koja su neposredno dostupna našim osjetilima.

Prema tome, u skladu sa valno-čestičnim dvojtstvom, elektronima je pridružena valna duljina λ , koja je obrnuto proporcionalna količini gibanja p , ($p=mv$),

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.6.3.1.)$$

gdje je h Planckova konstanta, m masa elektrona i v brzina elektrona. Dobiveni izraz zove se de Broglieva relacija, a tu valnu duljinu pridruženu elektronima nazivamo de Broglievom valnom duljinom.

Clinton J. Davisson i Lester H. Germer su 1927. godine iznijeli eksperimentalnu potvrdu de Broglieve hipoteze (2.6.3.1.) o valnim svojstvima katodnih zraka (elektrona). Pokazali su da se u elektronskoj cijevi mogu proizvesti elektroni velike brzine čije valne duljine odgovaraju valnim duljinama rendgenskog zračenja. Kao i za rendgensko zračenje, interferenciju i ogibne pojave katodnog zračenja treba tražiti pri refleksiji i prolazu kroz kristal. Prema tome, možemo reći da su val i čestica dva načina na koji se manifestira materija.

Neutroni

Energija jednog neutrona je :

$$E = h^2 / 2 m_n \lambda^2 \quad (2.6.3.2.)$$

gdje je $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ kg masa neutron, a λ valna duljina neutrona dana de Broglievom relacijom . Neutronsko raspršenje na kristalu prije svega je važno kod strukturnih istraživanja magnetskih kristala.

Elektroni

Energiju jednog elektrona možemo prikazati pomoću relacije (2.6.3.2.) u kojoj je umjesto mase neutrona stavljena masa elektrona $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg, a umjesto valne duljine neutrona govorimo o valnoj duljini elektrona . Valna duljina elektrona također je izražena preko de Broglieve relacije, koja pokazuje odnos između količine gibanja i valne duljine. Suprotno od neutrona, elektroni su nabijene čestice, pa na njih djeluje električno polje atoma. To je djelovanje vrlo jako. Stoga će dubina prodiranja elektrona u kristal biti bitno reducirana. Elektonsku difrakciju uglavnom primjenjujemo pri proučavanju svojstava površine i tankih slojeva kristala.

Elektroni i "valne pojave"

Mikroskop kao optički instrument, koristi svjetlost koju sakuplja optičkim lećama, te raspoznaje detalje veličine valne duljine. Prema tome, postavlja se pitanje: ne bismo li mikroskopom na rendgensku svjetlost, koja je vrlo male valne duljine, mogli razaznati pojedine atome?

U praksi je to nemoguće, neizvedivo, jer za rendgensku svjetlost nema leća. Zato mikroskopom na elektromagnetsko zračenje ne možemo opažati pojedinačne atome. No, da li ipak postoji kakav drugi val tako male valne duljine kao rendgenska svjetlost? Dosada nije otkriveno takvo valno gibanje; ali odgovor ipak postoji. S elektronima je to moguće i to pomoću elektronskog mikroskopa. Pri upotrebi elektronskog mikroskopa moramo imati na umu da elektronima sada pridjeljujemo i valna svojstva. Elektroni se sada gibaju određenim brzinama, koje postižemo primjenom različitog električnog napona, pa prema tome, elektroni imaju i određenu de Broglievu valnu duljinu.

NAPON	VALNA DULJINA
1 volt	1,23 nm
100 volta	0.123 nm
10 000 volta	0.0123 nm
1 milijun volta	870 fm
100 milijuna volta	12.4 fm
10 milijardi volta	0.123 fm

Tabela 7.1. Ovisnost valne duljine o električnom naponu

U tablici (7.1.) prikazane su de Broglieve valne duljine u ovisnosti o električnom naponu kojim ubrzavamo elektrone.

Elektronski mikroskop

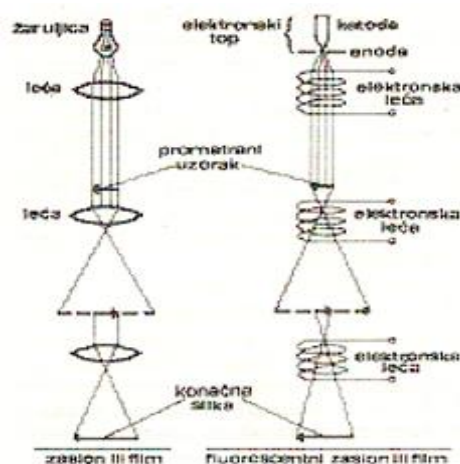
Elektronski mikroskop izumljen je u Njemačkoj 1932. godine, a širu namjenu stekao je tijekom ranih pedesetih godina. Umjesto vidljive svjetlosti i optičkih leća, koristi zrake elektrona i elektronske leće. Iz razloga što je valna duljina elektrona znatno kraća od one

fotona vidljive svjetlosti, granica razlučivosti elektronskog mikroskopa je puno manja od one svjetlosnog mikroskopa: oko 0.1-0.2 nm kod elektronskog mikroskopa u usporedbi s oko 200-350 nm kod svjetlosnog. Za posljedicu je i iskoristivo povećanje također veće: do 100000 puta elektronskog mikroskopa, u usporedbi s 1000 do 1500 puta kod svjetlosnog mikroskopa.

Zbog niske prodorne snage elektrona, uzorci koji se pripremaju moraju biti iznimno tanki. Uređaj koji se koristi za tu svrhu naziva se ultramikrotom. Opremljen je sa dijamantnim nožićem te može rezati presjeke debljine do 20 nm. Postojeći deblji preparati se također mogu promatrati elektronskim mikroskopom, ali je u tom slučaju potreban znatno veći pogonski napon kako bi se primjereno povećala prodorna snaga elektrona.

Elektronski mikroskop je po geometrijskom putu zraka i rasporedu leća analogan optičkom, slika (2.17.). Umjesto izvora svjetlosti postoji izvor elektrona, elektronski top. Čine ga elektrode koje daju uski snop elektrona jednolike brzine. Prva elektronska leća ima ulogu kondenzatora i usmjeruje snop elektrona na uzorak, a ulogu objektiva ima druga elektronska leća koja stvara prvu povećanu sliku uzorka. Slijedeće elektronske leće (jedna ili dvije) služe za daljnje povećanje slike, koju opažamo na fluorescentnom zaslonu ili filmu.

Primjena elektronskog mikroskopa vrlo je široka. Poznavanje strukture krutih tvari, o kojoj ovise njihova svojstva, može riješiti mnoge probleme kemije, fizike, metalurgije, geologije i biologije.



Slika 2.17. Elektronski mikroskop uspoređen s optičkim mikroskopom

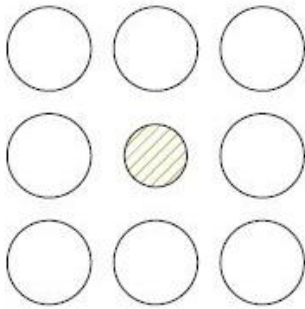
Dinamički defekti/pogreške/nepravilnosti kristalne rešetke

Dinamički defekti/pogreške/nepravilnosti kristalne rešetke nastaju pobuđivanjima kristalne rešetke:

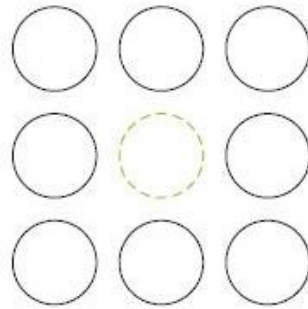
- fononi-kvanti titranja kristalne rešetke
- magnoni-kvanti spinskih valova u feromagnetima i antiferomagnetima
- plazmoni-kvantizirani valovi plazme sastavljeni od elektrona ili šupljina
- polaritoni-složena osnovna (elementarna) pobuđenja
- polaroni- kvantizirani polarizacijski valovi
- eksitoni-vezana električno neutralna stanja elektrona i šupljina

Statički defekti

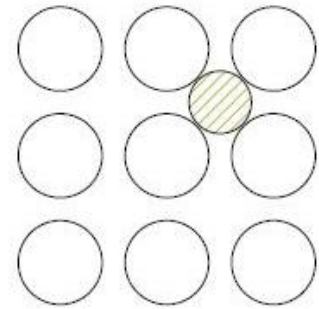
pogreške su nepravilnosti geometrijske strukture kristala nastale pri konstrukciji kristalne rešetke ili kasnijim postupcima (mehaničkim deformacijama, grijanjem, zračenjem, i drugo **Statički defekti** se klasificiraju prema svojim dimenzijama na:



Supstitucijska primjesa

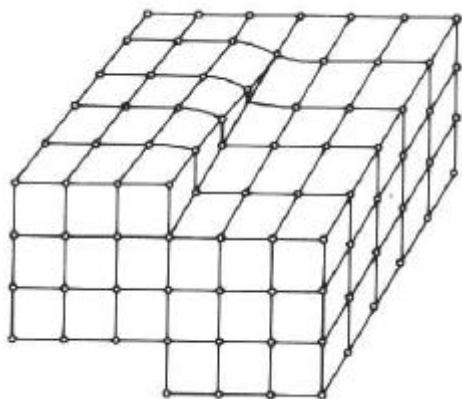
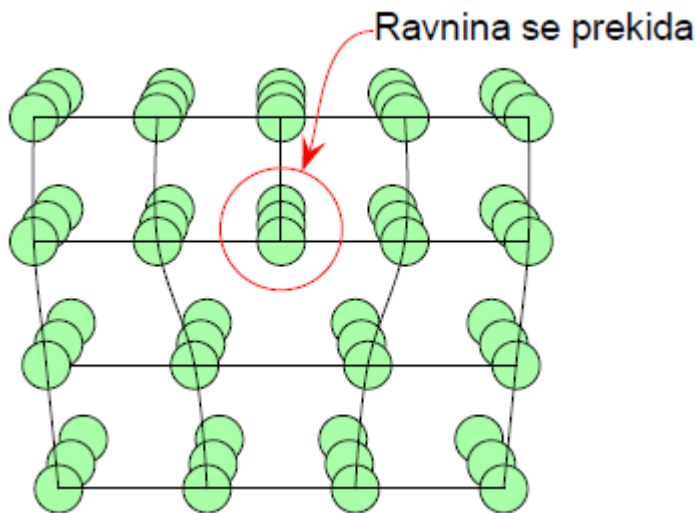


Vakancija



Intersticijska primjesa

"0"-dimenzijski ili točkasti defekti: praznine, interstijski atomi, supstitucijski atomi.....,



"jednodimenzijski" ili linijski defekti: dislokacije, odgovorne za mehanička svojstva, slika iznad bridne i vijčane dislokacije

"dvodimenzijski" defekti: granice zrna i površine kristala,

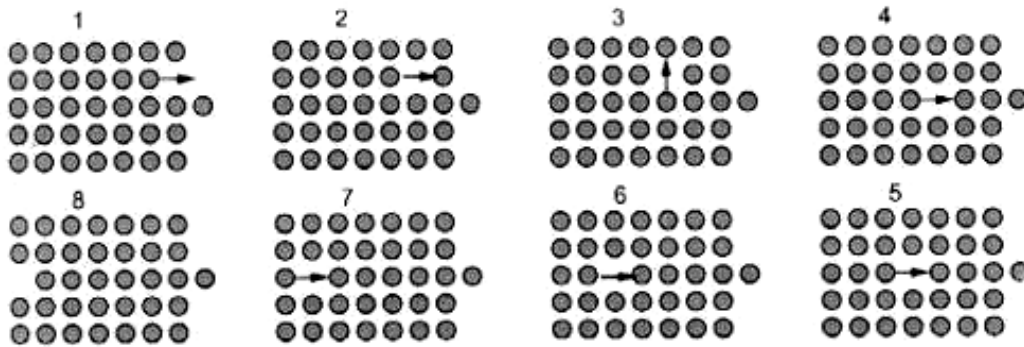
"trodimenzijski" ili volumni defekti: pukotine, rupe u kristalu, strana tijela –inkluzije.

Stvaranje praznine možemo zamisliti na dva načina:

a) atom odlazi iz regularnog mjesta rešetke na površinu i iza sebe ostavlja prazno mjesto.

Takav par (atom na površini+praznina) zove se **Schottkyev defekt (dominantni defekt)**.

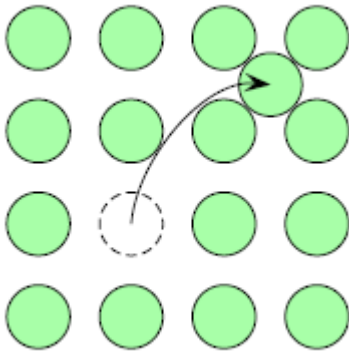
Na slici prikazano je stvaranje Schottkyevog defekta i dinamika gibanja praznine



b) ako intersticijski atom nastane pomakom vlastitog atoma iz regularnog položaja, gdje ostaje praznina dobivamo t.z. **Frenkelov defekt**

$$N_f = \sqrt{NN^*} N e^{-\frac{E_f}{2T k_B}}$$

$N_f \ll N, N^*$; N^* je broj intersticijskih položaja



Frenkelov defekt

Međuatomske veze u kristalima

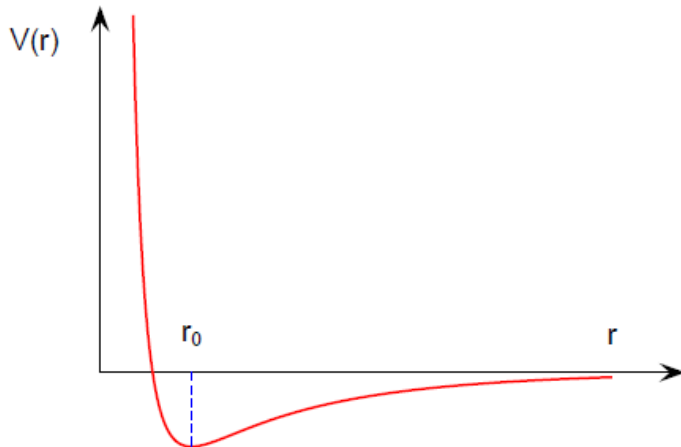
Kohezivna energija

Jakost veze koja drži atome u kristalu izražavamo pomoću kohezivne energije. Kohezivnu energiju definiramo kao prosječnu energiju, na jednu česticu, koja se na apsolutnoj nuli mora privesti kristalu da bismo ga disocirali na slobodne atome. Ako sa E označimo prosječnu energiju atoma u kristalu, a sa E_0 energiju izolirane čestice, tada je kohezivna energija jednaka

$$E_{\text{koh}} = E_0 - E \quad (1.1)$$

Vrijednost kohezivne energije izražavamo u elektronvoltima. Kristali s velikom kohezivnom energijom tale se na visokim temperaturama, a u kristalima s malom kohezivnom energijom temperatura tališta je niska. Dakle, jakost veze određuje niz fizikalnih svojstava kristala. Izgled potencijalne energije dvaju atoma kao funkcija udaljenosti prikazan je na slici 1.12. Na velikim udaljenostima između atoma sila iščezava i za potencijalnu energiju možemo reći da je jednaka nuli. Kad udaljenost među atomima postane dovoljno mala, međuatomsko privlačenje dolazi do izražaja te je potencijalna energija na tom dijelu negativna. Kako nastavljamo s približavanjem atoma tako i utjecaj odbojne sile postaje sve veći. Na udaljenosti r_0 privlačna i odbojna sila se poništavaju te je potencijalna energija minimalna. Na

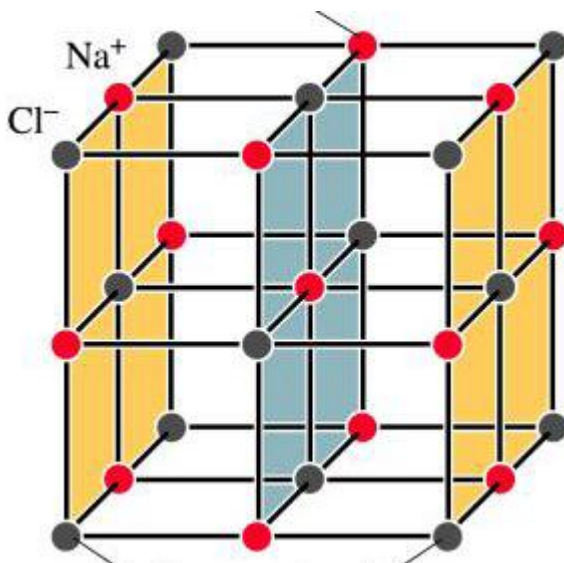
još manjim udaljenostima prevladava odbojna sila koja se naglo povećava sa smanjenjem udaljenosti između atoma.



Slika 1.1: Ovisnost potencijalne energije o udaljenosti između atoma

Ionska veza

Ionska veza karakteristična je za kristale sastavljene od pozitivnih i negativnih iona koji nastaju tako da jedan ili više elektrona nekog atoma prelazi u drugi atom. Ionska veza prevladava u kristalima većinom pri spajanju elemenata sa većom razlikom elektronegativnosti, kao što je npr. spajanje alkalijskih elemenata sa halogenim, a zovamo ih alkalijski halogenidi. Kristalni sustav u kojem prevladava ionska veza sastoji se od alternirajućih iona različitog naboja (slika 1.2). Ioni se u takvom kristalu privlače jakim kulonskim silama. Zbog jakih elektrostatskih sila kohezivne energije su u ionskim kristalima vrlo velike. Tipične kohezivne energije ionskih kristala su između 5 i 10 eV (talica 1.1).



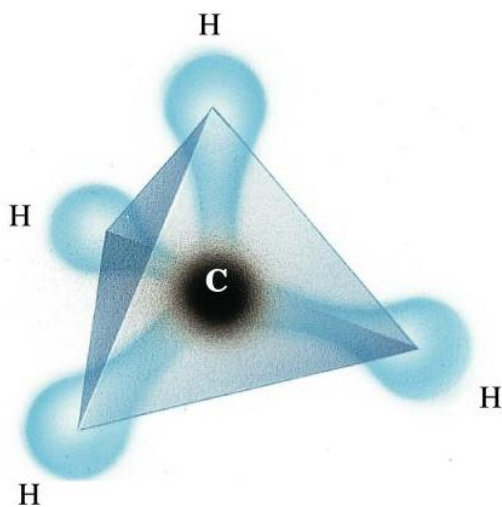
Slika 1.2: Struktura ionskih kristala

Kristal	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KF	RbI	RbBr	AgF	AgCl
E_{koh}/eV	8.59	8.20	7.93	7.50	7.20	7.11	8.24	6.46	5.63	9.45	8.93

Tabela 1.1: Kohezivne energije nekih ionskih kristala

Kovalentna veza

Kovalentna veza se najčešće uspostavlja između istovrsnih nemetala. U toj vezi atomi međusobno dijele jedan ili više zajedničkih elektronskih parova. Zajednički elektronski par(ovi) povezuju atome i pripadaju i jednoj i drugoj jezgri. Prema teoriji G. N. Lewisa kovalentna veza nastaje iz tog razloga što atomi međusobno povezani nastoje ostvariti elektronsku konfiguraciju plemenitog plina. Kovalentna je veza jaka (kao i ionska) slika 3, a energija kohezije je nekoliko eV (Tabela 1.2).



Slika 1.3: Kovalentna veza

Kristal	Si	Ge	B	SiC	C
E_{koh}/eV	4.64	3.86	5.81	12.27	7.37

Tabela 1.5: Kohezivna energija kod nekih kovalentnih kristala

Kovalentni kristali imaju male električne i toplinske vodljivosti ili su izolatori, a zbog odsutnosti iona su u vodi slabo topivi, veliki modul elastičnosti, čvrstoću i visoko talište, npr. Dijamant je najtvrdi poznati materijal.

Van derWaalsova veza

Privlačne sile između molekula nazvane su van der Waalsovima silama, a slaba veza koja nastaje tim privlačenjem naziva se van der Waalsovom vezom. Kristali u kojima van der Waalsove sile drže na okupu molekule su molekularni kristali. Karakteristika je tih sila da rastu s porastom veličine molekule (i molekularne mase), odnosno s porastom broja elektrona u molekuli. Van der Waalsove sile su efektivne samo na vrlo malim udaljenostima pa su i energije veze veoma niske (Tabela 1.3). Kako je energija veze niska dovoljno je dovesti malu energiju kako bi se razorila kristalna struktura, što je u skladu s činjenicom da se molekularni kristali tale na relativno niskim temperaturama. Van der Waalsovom vezu uspostavljaju

molekule u kojima su veze između atoma kovalentnog tipa (H₂, O₂, N₂, F₂, Cl₂) te u kristalima sačinjenih od atoma plemenitih plinova.

Kristal	Ar	Ne	Kr	Xe	H ₂	Cl ₂	Ch ₄
E_{koh}/eV	0.08	0.02	0.12	0.17	0.01	0.3	0.1

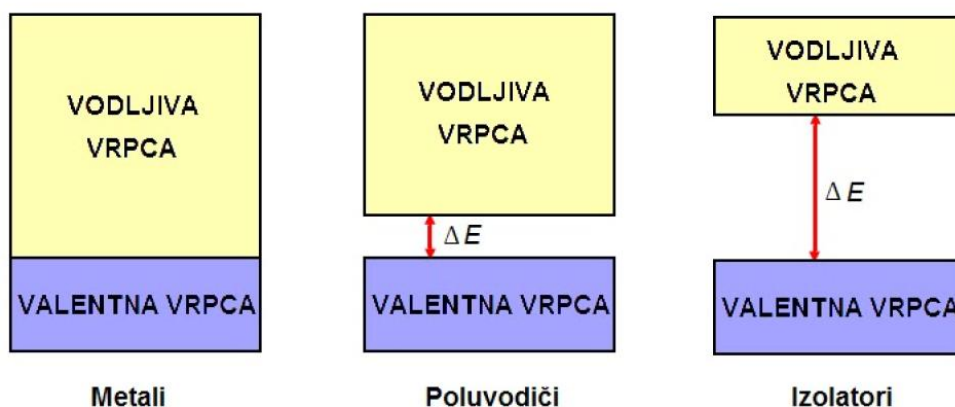
Tabela 1.3: Kohezivna energija kod nekih molekulskih kristala

Vodikova veza

U vodikovoj vezi atom vodika povezuje dva atoma, a najčešće se radi o atomima kisika, dušika, flora ili klora. Vodikova veza se uspostavlja tako da atomi preuzmu elektron od vodika pa nastaju proton i negativan ion. Radijus nastalog protona je približno 10⁵ puta manji od radijusa iona. Kohezivne energije u kristalima s vodikovom vezom iznosi između 0.1 i 0.2 eV. Zbog toga su temperature tališta tih kristala prilično niska.

Metalna veza

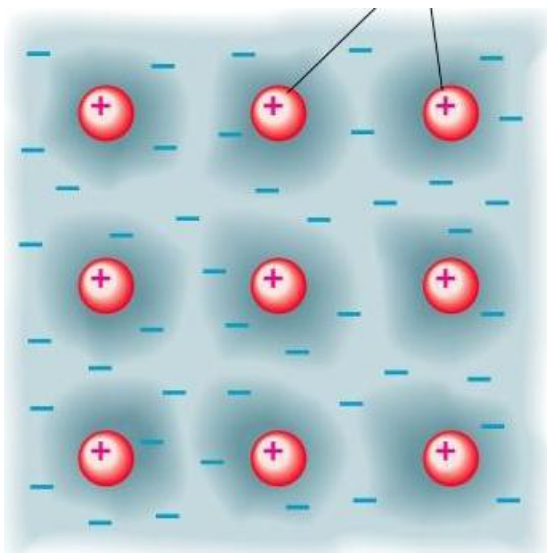
Metalna veza nastaje međudjelovanjem elektrona i pozitivnih iona. Slobodni elektroni nastaju tako da se vanjski elektroni atoma metala oslobađaju sila kojima su vezani za jezgru. Ta energija koja je potrebna da se elektroni oslobode tj. da pređu iz valentne u vodljivu vrpcu skoro zanemarivo mala kod metala, dok je kod materijala koje zovemo izolatori velika (slika 1.14). Nastali slobodni elektroni tvore plin kvazislobodnih elektrona koji svojim gibanjem povezuju pozitivne ione. Gibanjem kvazislobodnih elektrona objašnjavamo visok stupanj električne, a i toplinske vodljivosti. U tablici 1.4 navedene su kohezivne energije nekih metala. Kohezivne energije kod metala kreću se između 1 i 5 eV. U nekim metalima s velikom kohezivnom energijom osim metalne prisutna je i kovalentna veza.



Slika 1.4: Shematski prikaz energijskih vrpca u metalima, poluvodičima i izolatorima

Kristal	Li	Na	K	Rb	Cu	Ag	Au	Al	Fe	Co	Ni
E_{koh}/eV	1.56	1.13	1.00	0.82	3.51	2.95	3.77	3.34	4.29	4.38	4.42

Tabela 1.4: Kohezivne energije nekih metala



Slika 1.5 Metalna veza u kristalu

Amorfni materijali

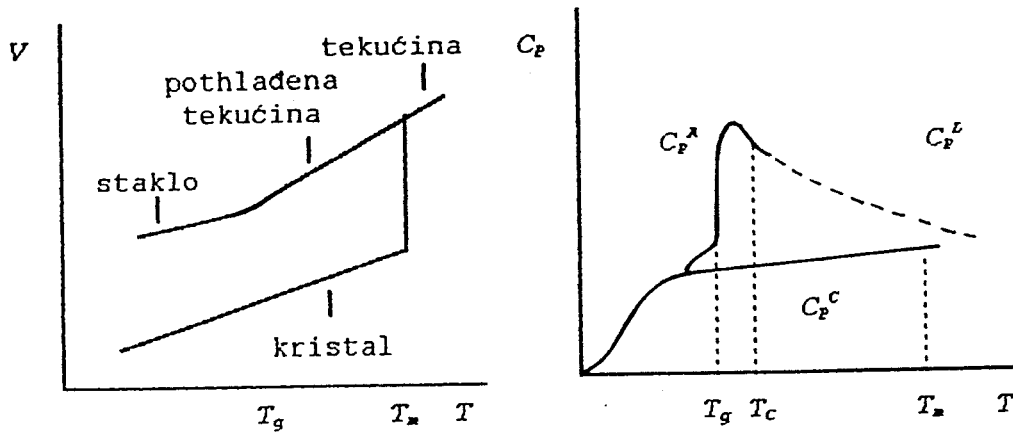
Kroz mnoga desetljeća u fizici čvrstog stanja su istraživanja bila usmjerena na proučavanje kristalnih sistema.

1960. godine Duwez i suradnici [1] su proizveli ultrabrzim kaljenjem iz taljevine amorfnu Au-Si metalnu slitinu čime su počela istraživanja u novom području znanstvenog i tehnološkog interesa, amorfnim metalima.

Amorfni metali su topološki neuređeni sistemi koji ne pokazuju prisustvo dugodosežnog uređenja periodične kristalne rešetke. Karakterizira ih uređenje kratkog doseg na udaljenostima nanometra. Zato se često nazivaju "metalnim staklima" ili nekristaliničnim slitinama.

Staklasti prelaz

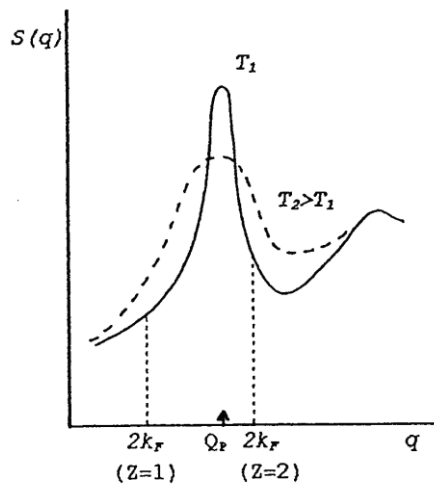
Dovoljno velike brzine hlađenja sprečavaju kristalizaciju tekuće faze tako da se zamrzne atomska konfiguracija koja postoji u tekućoj fazi. U procesu ostakljivanja volumen kontinuirano pada pri spuštanju temperature (slika 1). Kod temperature staklastog prelaza T_g nagib krivulje se mijenja kada pothlađena tekućina prelazi u staklo. Specifični toplinski kapacitet C_p skokovito pada kod temperature T_g , koja se iz tog razloga definira kao točka infleksije krivulje $C_p(T)$ (slika 1).



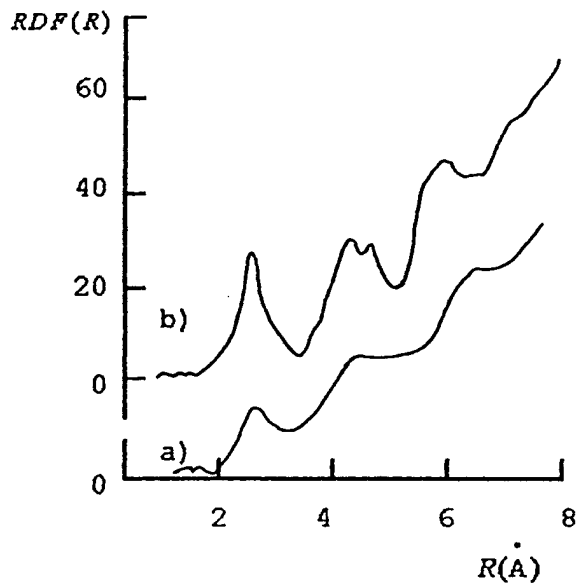
Slika 1. Promjena volumena i promjena specifičnog toplinskog kapaciteta u slučaju kristalizacije i ostakljivanja

Formiranje stakla odvija se lako u nekim nemetalnim materijalima kao što su silikati i polimeri. Priroda kemijskih veza u ovim materijalima ograničava brzinu kojom atomi i molekuli mijenjaju svoj položaj u tekućoj fazi tako da se ostakljivanje odvija pri malim brzinama hlađenja (10^{-2} K s^{-1}). U metalnim taljevinama preraspodjele atoma se odvijaju brzo tako da za proizvodnju metalnog stakla treba biti velika brzina hlađenja. Pri brzinama hlađenja većim od 10^5 K s^{-1} staklasti metal zadržava amorfnu strukturu u kojoj su atomi gusto pakovani s uređenjem kratkog doseg većim nego u tekućoj fazi.

Strukturalna ispitivanja metalnih stakala se vrše jednom od tehnika difrakcije x-zraka, elektrona, neutrona. Difraktogrami su u obliku niza vrhova različite širine i visine zbog neuređene strukture (slika 2).



Slika 2 Strukturni faktor metalnih stakala

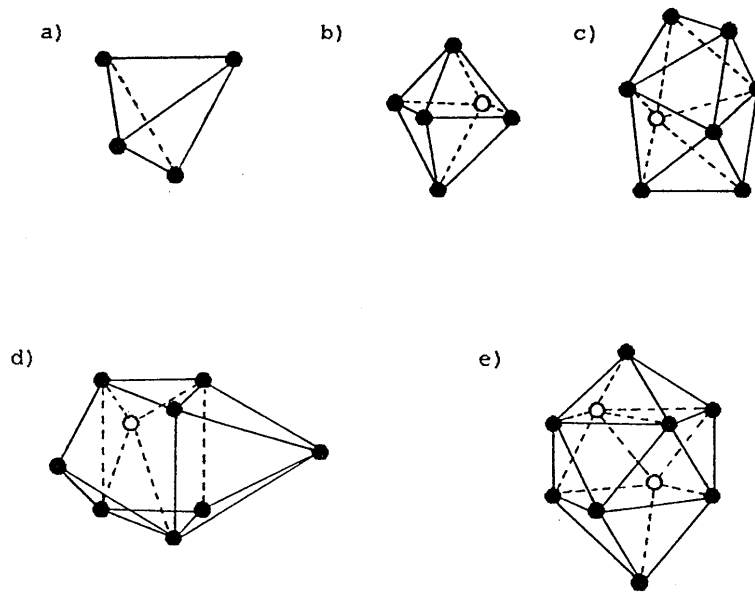


Slika 3 Funkcija radijalne distribucije za
 a) tekući metal
 b) metalno staklo

Informacije o strukturi u realnom prostoru sadržane su u funkciji radijalne distribucije, $RDF(r)$, koja se definiše kao prosječan broj atoma na udaljenosti od r do $r+dr$ od atoma proizvoljno odabranog kao ishodište.

Analize funkcije radijalne distribucije $RDF(r)$ [2] dobivene mjerenjem intenziteta refleksije rendgenske difrakcije u različitim amorfnim slitinama pokazuju relativno intenzivan prvi maksimum, te široki drugi maksimum sastavljen od dviju komponenata koji upućuje na uređenje kratkog doseg (slika 3).

Strukturu amorfnih metalnih sistema možemo danas uspješno opisati strukturnim modelima [2, 3,4]: mikrokristaliničan model [2] i Bernalov model gustog nasumičnog pakovanja krutih sfera [3]. Mikrokristaliničan model pretpostavlja postojanje diskretnih visoko uređenih područja reda-veličine nanometra, čija je atomska konfiguracija identična malom dijelu trodimenzionalnog kristala. Mikrokristaliti su orijentirani nasumično, bez korelacije, pa ne postoji uređenje dugog doseg. Ovaj model nije bio u mogućnosti opisati sve eksperimentalne rezultate pa se pošlo od strukture tekućine iz koje se kaljenjem dobiva metalno staklo. Tako je prihvaćen Bernalov model gustog nasumičnog pakovanja krutih sfera. Bernal je predložio model u kome se atomi tretiraju kao krute sfere, a njihova lokalna struktura se određuje uz ograničenja postavljena na popunjavanje prostora. Pakovanje je takvo da su preostale šupljine manje od volumena sfere. Ovakva struktura ima nekoliko postotaka manju gustoću od kristalnog gustog pakovanja. Bernal je šupljine klasificirao u pet tipova poliedara. Kod konstrukcije modela dozvoljena je mogućnost distorzije rubova poliedara za 20 %. Bernalove šupljine su prikazane na slici 4. Kvalitativnu usporedbu Bernalova modela napravio je Cargill na amorfnoj slitini $Ni_{76}P_{24}$. Slaganje se pokazalo dobrim i u mnogim drugim slučajevima te je Bernalov model prihvaćen kao najbolji model strukture metalnih stakala.



Slika 4. Bernalove šupljine

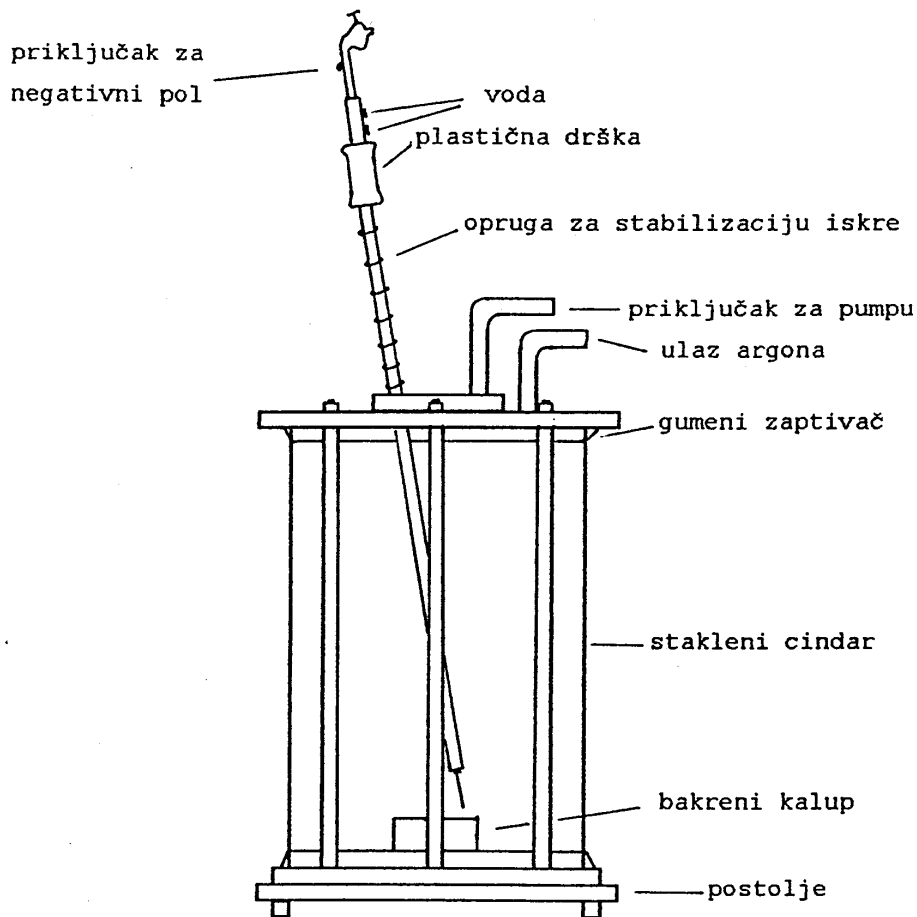
- a) a) tetraedarska
- b) b) oktaedarska
- c) c) dodekaedarska
- d) d) trostrana prizma
- e) e) Arhimedova antiprizma

Tehnike proizvodnje metalnih stakala

Metalna stakla mogu se proizvesti na različite načine: katodnim prskanjem, evaporacijom, bombardiranjem kristaliničnih materijala visoko energetskim ionima, depozicijom iz kemijske otopine ili elektrolita, hidriranjem kristaliničnih metala, ultrabrzim kaljenjem iz tekuće ili plinovite faze [1].

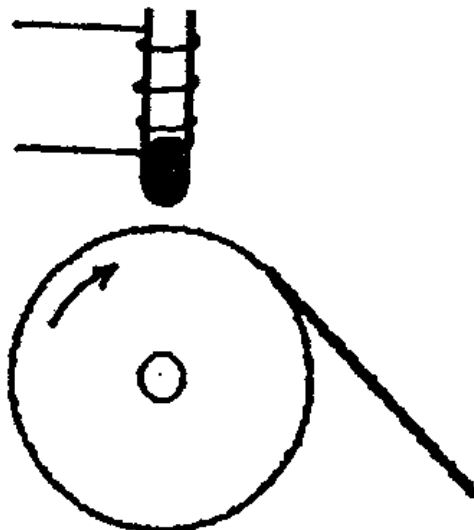
Tehnika dobivanja metalnih stakala ultrabrzim kaljenjem iz tekuće faze je najstarija, ali danas i najprihvatljivija tehnika proizvodnje stakala. Vremenom su razvijene različite varijante ove tehnike u smislu postizanja što veće efikasnosti i što većih brzina hlađenja.

Polazna slitina za proizvodnju amorfnih uzoraka priprema se u argonskoj peći (slika 5). Komponente se stavljaju u bakreni kalup koji se smješta unutar staklenog cilindra. Cilindar se ispumpa, a zatim se u njega upušta čisti argon čime se postiže inertna atmosfera. Komponente se tale električnim lukom, a hlađenjem se dobiva kristalinična slitina koja se zatim smješta u kvarcnu cijevčicu koja se nalazi unutar zavojnice visoko frekventnog generatora (slika 6). Puštanjem visoko frekventne struje kroz zavojnicu stvara se visoko frekventno magnetsko polje unutar zavojnice koje



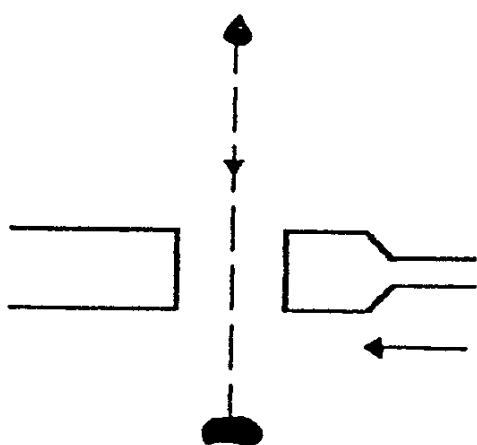
Slika 5 Argonska peć

inducira struje unutar slitine koje slitinu zagrijavaju i rastale. Talina se štrca na rotirajući kotač i pri kontaktu mlaza s bakrenom površinom kotača dolazi do zamrzavanja taline. Usljed centrifugalne sile slitina u obliku trake se odvaja od kotača. trake su obično širine 1 - 5 mm i debljine 20-50 μm . Promjena dimenzija se postiže promjenom veličine i oblika otvora na kvarcnoj cijevčici kroz koji se štrca slitina i brzine vrtnje kotača. Cijeli sistem se nalazi u inertnoj atmosferi.

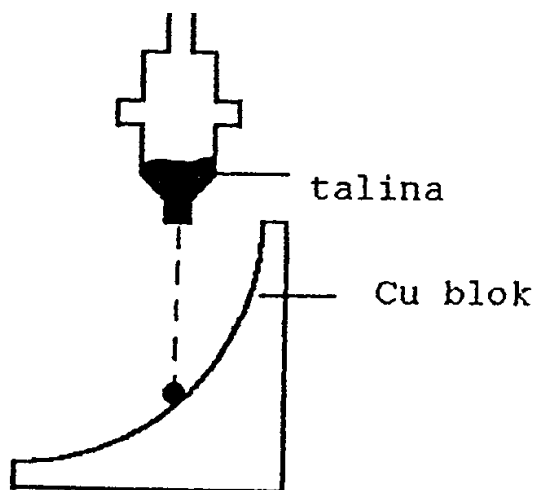


Slika 6 Tehnika dobivanja metalnih stakala ultrabrzim kaljenjem iz tekuće faze

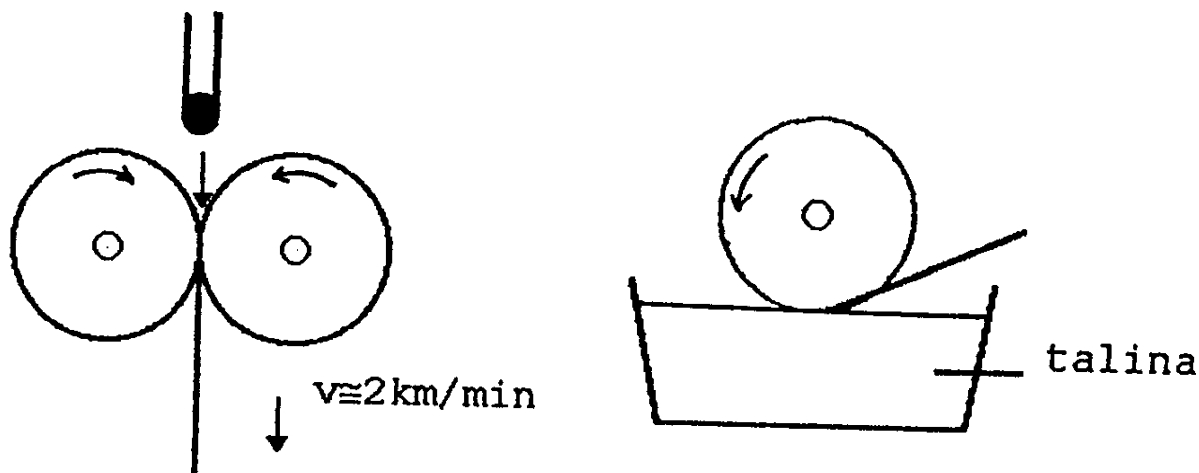
Ostale tehnike prikazane su na slici 7.



Klip i nakovanj tehnika



Pištolj tehnika



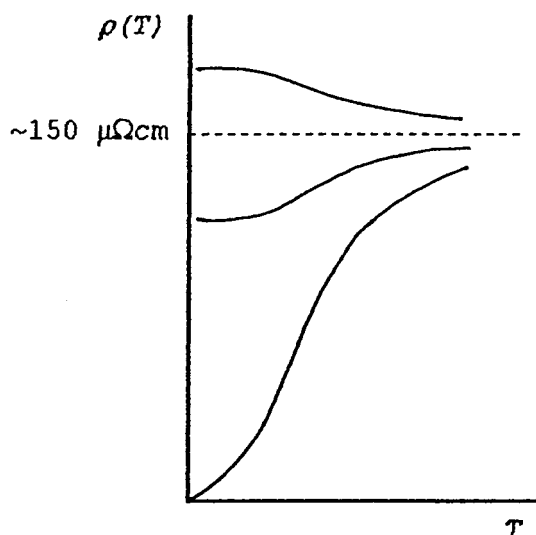
Tehnika izdvajanja iz tekućine

Mlin za brzo kaljenje

Slika 7 Tehnike za proizvodnju amorfnih slitina

Kod klip-nakovanj tehnike kapljica rastaljene slitine se spreša između dviju hladnih, bakrenih ploča, koje se sudaraju velikom brzinom. Kuglica rastaljenog metala, kod Pištolj tehnike, se akcelerira visokim tlakom plinovitog helija do velikih brzina i ispaljuje na hladnu bakrenu podlogu. Kod metode mlina za brzo kaljenje se taljevina ubrizgava u procjep između dvaju rotirajućih valjaka načinjenih od kromirane mjedi, te se dobivaju uzorci u obliku dugih traka glatke površine i jednolikog presjeka. Ovim metodama se mogu proizvesti veća količina uzoraka pogodnog oblika i dimenzija što je od izuzetnog značenja za tehnološku primjenu.

Metalna stakla pokazuju dobra mehanička, električna i magnetska svojstva, čija je kombinacija često tehnološki povoljnija nego u slučaju kristala.



Slika 8 Ponašanje otpornosti metalnih stakala

Većinu amorfnih slitina karakterizira visoki stupanj čvrstoće i tvrdoće te određeni stupanj elastičnosti.

Električna otpornost je visoka, 100-300 $\mu\Omega\text{cm}$ [5]. Dominantan doprinos otporu dolazi od raspršenja na neuređenoj strukturi pa je otpor slabo temperaturno ovisan. Temperaturni koeficijent otpornosti je manji nego kod kristalnih metala, a može biti pozitivan i negativan (slika 8). Neke amorfne slitine pokazuju blagi maksimum u električnom otporu na temperaturama ispod 50 K.

Prvo opažanje supravodljivosti amorfni metala dali su Buckel i Hilsch kod amornog Bi sa temperaturom supravodljivog prelaza 6 K. Danas su poznata mnoga niskotemperaturna supravodljiva metalna stakla.

Amorfni supravodiči pokazuju vrlo visoka gornja kritična magnetska polja.

Amorfne slitine koje sadrže krom vrlo su otporne na koroziju u dinamičkim i u statičkim uvjetima pa upućuju na mogućnost korištenja kao zaštite od korozije konvencionalnih metala.

Tanki filmovi metalnih stakala pokazali su se pogodnim za primjenu u magnetskim memorijama kompjutera.

Meki feromagnetizam, visoka magnetizacija saturacije, (1,7 T), visoka električna otpornost i čvrstoća odlične su karakteristike materijala za transformatorske jezgre. Upotrebom amornog FeSi gubici zbog vrtložnih struja se smanjuju i do pet puta, a riješen je i problem rada transformatora na visokim frekvencijama.

Neke amorfne slitine zbog svoje velike žilavosti kombinirane s visokom elastičnošću i čvrstoćom koriste se u proizvodnji automobilskih guma kao niti koje pojačavaju gumu, transmisione remene te cijevi podvrgnute visokom tlaku i koroziji.

Pored svih praktičnih primjena amorfni materijali imaju izuzetan značaj u razmatranju problema čisto fundamentalnog karaktera.

Literatura:

- [1] W. Klement Jr., R. H. Willens, P. Duwez, Nature, 187 (1960) 809.
- [2] G. S. Cargill III, Solid State Physics Series, Vol. 30. (1975) 227
- [3] J. D. Bernal, Nature, 185 (1960) 68.
- [4] D. E. Polk, Act. Metall. 20 (1972) 485.
- [5] J. H. Mooij Phys.Stat. Sol. (a) 17 (1973) 521.

Kristalizacija amorfni slitina

Amorfne materijale, metalna stakla možemo smatrati pothlađenim tekućinama odnosno taljevinama zbog čega su potencijalno podložna procesu kristalizacije. Kristalizacija stakla je mnogo sporiji proces nego kristalizacija taljevine te ga možemo po želji prekinuti ili usporiti reguliranjem temperature. Na taj način je moguće dobiti željenu strukturu radi postizanja određenih fizičkih svojstava koja se koriste u komercijalne svrhe.

Ukoliko metalno staklo grijemo u blizini, ali ispod temperature staklastog prijeleza T_g , staklo evoluirá prema novom metastabilnom stanju¹ čime mu se mijenjaju mnoga fizička svojstva (gustoća, modul elastičnosti, dobra magnetska svojstva...). Taj proces nazivamo opuštanje (relaksacija).

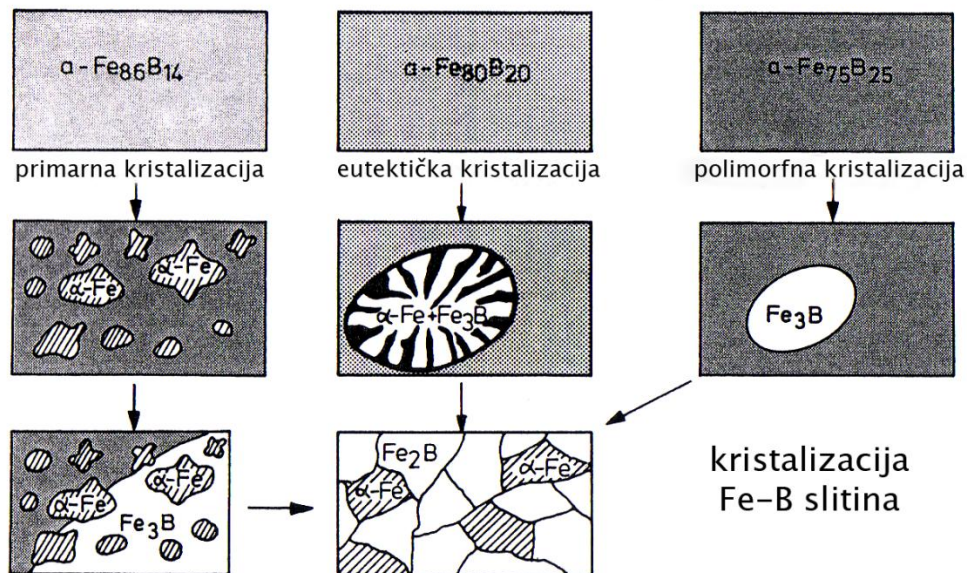
Postoje četiri načina kristalizacije stakala:

Polimorfna kristalizacija prilikom koje dolazi do razvoja jednofazne kristalne faze koja ima istu koncentraciju kao i amorfni materijal. Primjer ovakve kristalizacije je slitina $\alpha - Fe_{75}B_{25}$ gdje dolazi do nastanka Fe_3B .

¹ Termodinamički može biti stabilna samo kristalna struktura

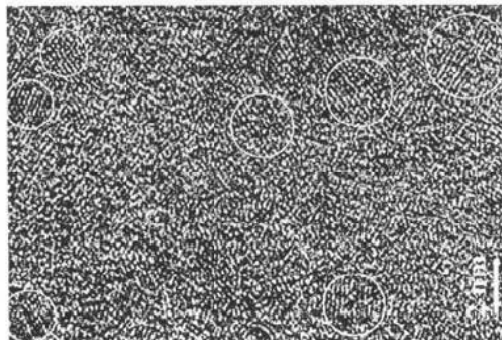
Primarna kristalizacija daje jednofaznu kristalnu fazu sastava koji se razlikuje od kemijskog sastava stakla. Kao primjer navedimo $\alpha - Fe_{86}B_{14}$ unutar koje nastaju kristalići $\alpha - Fe$ iz čega je vidljivo da početna amorfna slitina mijenja sastav, odnosno postaje siromašnija atomima željeza.

Eutektička kristalizacija tijekom koje dolazi do simultanog nastanka dviju kristalnih faza. Kao i kod polimorfne kristalizacije, tijekom ovog procesa ne dolazi do promjene sastava amorfne slitine. Primjer je $\alpha - Fe_{80}B_{20}$ gdje kristalizacijom nastaju $\alpha - Fe$ i Fe_3B . Zbrajanjem doprinosa objiju faza vidimo da ne dolazi do promjene u sastavu početne amorfne slitine.



Error! No text of specified style in document..1 **Kristalizacija Fe - B slitina**

Nanokristalna kristalizacija gdje dolazi do razvoja nanokristalne strukture u početnim stadijima. Nanokristaliti mogu rasti sve dok se čitava amorfna faza ne kristalizira, ili nakon početne nanokristalizacije preostala amorfna faza počinje kristalizirati u neku drugu kristalnu strukturu različitog sastava i strukture od početne nanokristalne.



Error! No text of specified style in document..2 **Nanokristalna kristalizacija (označena kružićima)**

Vodljivost materijala

Električnu vodljivost materijala općenito određuju dva fenomena – raspršenje elektrona na nepravilnostima rešetke u što ubarajamo i nečistoće u kemijskom sastavu i raspršenja elektrona na fononima (modovi titranja čvorova rešetke usljed termičkog pobuđenja). Otpor ovisi dakle o samoj strukturi materijala i temperaturi. Bitna razlika između amornih i kristaliničnih materijala jest ovisnost otpora o temperaturi. Kristalinične materijale

karakterizira pozitivni i veliki temperaturni koeficijent otpora dok je ta ovisnost kod amorfni anomalna u širom temperaturnom području. Mehanizam električne vodljivosti je suviše složen da bi se mogao egzaktno opisati pa taj problem tretiramo pomoću raznih aproksimativnih metoda.

Drudeov model

Kod opisivanja transporta elektrona teško je odrediti kad se kvantna teorija može zamijeniti klasičnom. Osnovni fizikalni argument je dovoljno precizno određivanje položaja i impulsa, a da se pri tome ne naruši princip neodređenosti. Relacije neodređenosti ne dopuštaju da se elektron lokalizira uz točnost od 1 Å. Obzirom da elektroni nisu vezani uz ione, takva lokalizacija nije potrebna.

U svom najjednostavnijem obliku kinetička teorija tretira molekule plina kao identične tvrde sfere koje se gibaju po ravnim linijama dok se ne sudare jedna s drugom. Pretpostavlja se da je vrijeme trajanja jednog sudara zanemarivo i da osim sila koje trenutno djeluju za vrijeme sudara, druge sile ne djeluju između čestica. Valentni elektroni se slobodno gibaju po metalu, a metalni ioni su nepokretni. Drude je primjenio kinetičku teoriju plinova na vodljive elektrone, koji se gibaju spram pozadine nepokretnih metalnih iona. Drudeov model transporta elektrona kroz kristalnu rešetku je najjednostavniji model, koji se temelji na četiri bazične pretpostavke:

1. Između sudara interakcija promatranog elektrona sa ostalim elektronima i ionima je zanemariva. Prema tome se elektron unutar kristala giba jednoliko u stohastički određenim smjerovima. Pri narinutom vanjskom električnom polju, smjer kretanja elektrona određen je Kulonskom interakcijom.
2. Sudari u Drudeovom modelu, kao i u kinetičkoj teoriji mijenjaju smjer gibanja elektrona. Prema ovom modelu sudari se odvijaju na ionima, dok se elektron - elektron raspršenje zanemaruje. Može se pokazati da je elektron – elektron raspršenje jedan od najmanje važnih mehanizama raspršenja u metalima.
3. Ovakav model pretpostavlja postojanje relaksacijskog vremena koje definiramo kao srednje slobodno vrijeme između dva sudara.
4. Pretpostavlja se da elektroni postižu termalnu ravnotežu sa svojom okolinom samo preko sudara

Kvantna mehanika je pokazala nedostatke ovog modela. Električni otpor materijala nije povezan sa raspršenjima na ionima, već ovisi isključivo o nečistoćama i raspršenjima elektrona na fononima. Sudari sa statičkim ionima su već uračunati u Schroedingerovoj jednadžbi, čija su rješenja Blochove valne funkcije. Ovaj efekt je lako objasniti ako se usredotočimo na valnu prirodu elektrona. Val se može propagirati bez atenuacije kroz periodičan raspršivač zbog koherentne konstruktivne interferencije raspršenih valova.

Prema Drudeovom modelu uzrok otporu su raspršenja elektrona na atomima rešetke. Kada na elektron ne djeluje vanjsko polje svi su smjerovi gibanja ravnopravni pa vektorski zbroj elektronskog mnoštva je jednak nuli. Ukoliko se uspostavi vanjsko električno polje dolazi do promjene brzine elektrona što možemo izraziti jednadžbom gibanja:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} \quad (1.1)$$

gdje m predstavlja masu elektrona, e iznos elektronskog naboja.

Integracijom jednadžbe (1.1) od t_1 do t_2 uz oznake

$$\begin{aligned}\bar{u} &= \bar{v}(t_2) - \bar{v}(t_1) \\ \Delta t &= t_2 - t_1\end{aligned}\tag{1.2}$$

Dobivamo:

$$\bar{u} = -\frac{e}{m} \bar{E}(t_2 - t_1)\tag{1.3}$$

Ukupna brzina elektrona jednaka je zbroju brzine kojom se elektron giba van vanjskog polja i doprinosa od vanjskog polja $\bar{v}' = \bar{v} + \bar{u}$. \bar{u} je usmjerena brzina čiji smjer ovisi o smjeru djelovanja vanjskog polja a nazivamo je driftna brzina (brzina zanošenja). S obzirom da se elektroni raspršuju oni gube ubrzanje dobiveno od vanjskog polja. Kada ne bi postojalo raspršenje na elektrone bi djelovala samo električna sila pa bi vodljivost neograničeno rasla. Vrijeme efektivnog ubrzanja elektrona jednako je vremenskom razmaku između dva uzastopna sudara. To vrijeme nazivamo relaksacijskim vremenom i označavamo ga sa τ . U tom slučaju, prosječna driftna brzina je dana izrazom:

$$\bar{u} = -\frac{e}{m} \bar{E} \tau\tag{1.4}$$

Kako je brzina zanošenja ovisna o sredini u kojoj se giba elektron i o električnom polju definiramo veličinu neovisnu o polju čiji je brojčani iznos jednak iznosu prosječne vrijednosti brzine zanošenja u jediničnom polju.

$$\mu \equiv \frac{|\bar{u}|}{E} = \frac{e\tau}{m}\tag{1.5}$$

Gustoća struje jednaka je umnošku driftne brzine i gustoće elektronskog naboja:

$$\vec{j} = e \cdot n \cdot \bar{u} = n \frac{e^2 \tau}{m} \vec{E}\tag{1.6}$$

Gdje nam n predstavlja gustoću mobilnih naboja.

Konstanta proporcionalnosti između električnog polja i gustoće struje je vodljivost.

Recipročna vrijednost vodljivosti je otpornost:

$$\sigma = \rho^{-1} = n \frac{e^2 \tau}{m} = en\mu\tag{1.7}$$

Na relaksacijsko vrijeme utječe stupanj uređenosti sustava. Kod sustava sa niskim stupnjem neuređenosti strukture relaksacijsko vrijeme je relativno dugo. Kao primjer možemo uzeti bakar čije relaksacijsko vrijeme iznosi $\tau = 10^{-9}$ s, a slobodni put elektrona $l = 0.3$ m pri temperaturi $T = 4$ K.

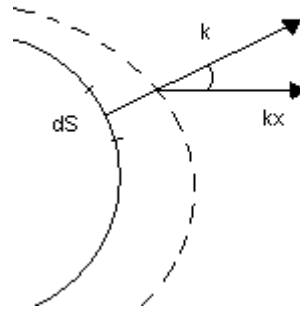
Boltzmannov model

Da bi mogli primjeniti Boltzmannov model, potrebno je prvo spomenuti ograničenja ovakvog formalizma. Elektronska raspršenja uzrokovana su nečistoćama, nepravilnostima rešetke i fononima. Dakle, elektron se neko vrijeme neometan giba kroz rešetku, a zatim se raspršuje na diskontinuetu. Da bi takvo gibanje opisali Boltzmannovim modelom, duljina prosječnog slobodnog puta l mora biti mnogo veća od polovine valne duljine elektrona.

Električno polje djeluje na elektron u stanju određenom valnim vektorom \vec{k} . Promjena valnog vektora, određena je Coulombovim zakonom:

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{e\vec{E}}{\hbar} \quad (1.1)$$

Elektronska stanja su prikazana fermijevom kuglom skiciranoj na slici 1.1. Ukoliko imamo narinuto električno polje iznosa E u x – smjeru, Fermijeva kugla je pomaknuta, a zbog raspršenja se pomaknuta kugla vraća u prvotni oblik.



slika 1.1

Kugla se u pomaknutom položaju nalazi kroz vrijeme τ , koje zovemo relaksacijsko vrijeme. Fermijeva ploha se tako pomiče za slijedeći iznos:

$$\delta k_x = \frac{eE\tau}{\hbar} \quad (1.2)$$

Infinitezimalni dio plohe doprinosi gustoći struje iznosom:

$$j = \frac{1}{4\pi^3\hbar} dS e^2 E \tau v \cos^2 \theta \quad (1.3)$$

$$\cos \theta = \frac{k_x}{k} \quad (1.4)$$

Doprinos vodljivosti infinitezimalnog dijela plohe je sada određena relacijom:

$$d\sigma = \frac{1}{4\pi^3\hbar} dS e^2 \tau v \cos^2 \theta \quad (1.5)$$

Umnožak brzine i relaksacijskog vremena nam daje srednji slobodni put l . Integriranjem prethodna relacija prelazi u slijedeći oblik:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^3\hbar} \int e^2 l \cos^2 \theta dS \quad (1.6)$$

Rješenje jednadžbe za slučaj konstantne vrijednosti srednjeg slobodnog puta iznosi:

$$\sigma = \frac{S_F e^2 l}{12\pi^3 \hbar} \quad (1.7)$$

Uvrštavanjem relacije za površinu fermijeve kugle dobiva se konačni izraz za vodljivost:

$$\sigma = \frac{e^2 (k_F l)^2}{3\pi^2 \hbar l} \quad (1.8)$$

Kubo – Greenwoodova formulacija

Ukoliko nije zadovoljen uvjet za duljinu prosječnog slobodnog puta, Boltzmannovu relaciju za vodljivost mijenjamo Kubo – Greenwoodovim izrazom:

$$\sigma(E) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m^2} |D_E|_{AV}^2 [N(E)]^2 \quad (1.9)$$

gdje je D_E matrični element :

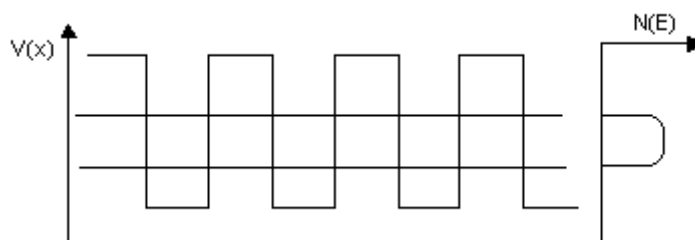
$$D_E = \int \psi_l^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_{l'} d^3 x \quad (1.10)$$

Indeksi l i l' valnih funkcija označavaju multiplete, situaciju u kojoj primjerice ista energijska stanja mogu imati različite orbitalne momente. Indeks 'av' u relaciji 1.9 označava srednju vrijednost matričnog elementa po svim različitim stanjima s istom energijom.

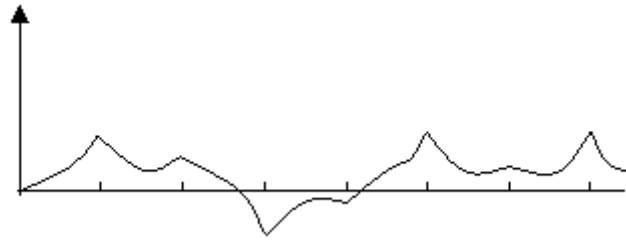
Zamislimo sad situaciju u kojoj je srednji slobodni put jednak međuatomskom razmaku. Valna funkcija bi usljed raspšenja na čvorovima imala slučajne vrijednosti amplituda i faza između svakog čvora:

$$\psi = \sum_n C_n e^{i\phi_n} \psi(r - a_n) \quad (1.11)$$

Slika 1.2 a prikazuje potencijal pravilne kristalne strukture sa distribucijom broja stanja, dok je na slici 1.2 b prikazana pripadajuća elektronska valna funkcija.



slika 1.2 a

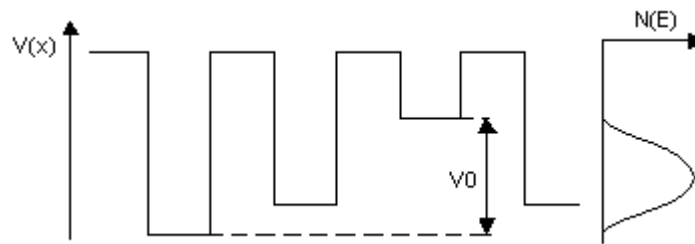


slika 1.2 b

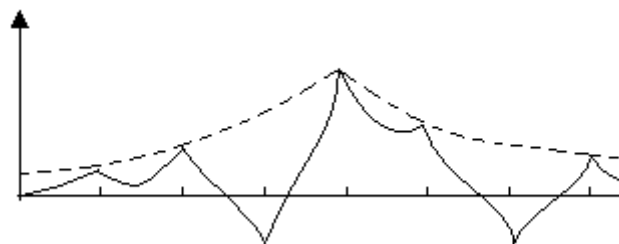
Razmotrimo sad materijale koji nemaju tako jednostavnu i uniformnu strukturu. Njih karakterizira variranje ionskog potencijala, a sustav opisujemo novim parametrom V_0 koji označava razliku između najnižeg i najvišeg potencijala zastupljenog u materijalu. Pojavljuju se lokalizirana stanja:

$$\psi = e^{-r/\xi} \sum_n c_n e^{i\phi_n} \psi_n(r-a) \quad (1.12)$$

Slika 1.3 prikazuje potencijale i pripadajuću valnu funkciju za slučaj pojave lokalizacije.

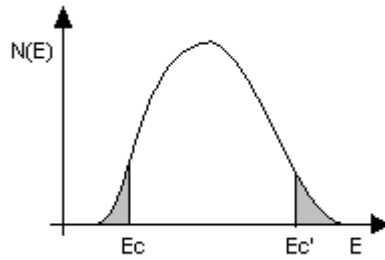


slika 1.3 a



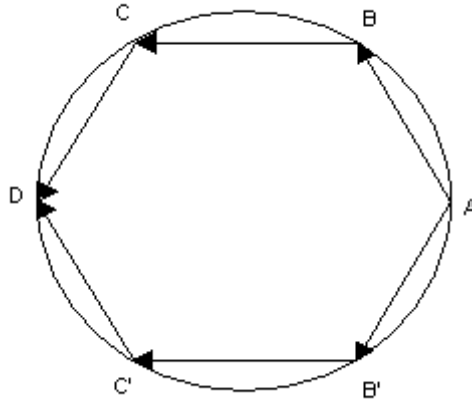
slika 1.3 b

Ukoliko su oscilacije u dubini potencijalnih jama prevelike, sve valne funkcije će biti lokalizirane, a makroskopski efekt ove pojave je vodljivost iznosa nula na temperaturi $T=0 K$. Ukoliko te oscilacije nisu veće od kritične, lokalizirana stanja će se pojaviti na rubovima krivulje raspodjele stanja po energijama, kako je prikazano na slici 1.4



slika 1.4

Ovaj proces se može razmatrati i u recipročnom prostoru. Elektronska valna funkcija se pri raspršenju rasprostire unatrag. Povratak iz točke A na slici 1.5 u točku B se osim direktnog raspršenja unatrag, može ostvariti i višestrukim raspršenjima. Na slici su prikazana dva puta, ACDB i AC'D'B. Obzirom da je valovima faza nepromijenjena, dolazi do konstruktivne interferencije u točki povratka B. Valna funkcija je direktno povezana sa vjerojatnosti nalaženja čestice u prostoru, pa nam pozitivna interferencija u ovom slučaju znači duplo veću vjerojatnost povratka elektrona u točku B. Bitno je napomenuti da se promatrana koherencija može realizirati jedino ukoliko su raspršenja elastična.



slika 1.5

Boltzmannova vodljivost materijala zbog ovog efekta se smanjuje :

$$\sigma = \sigma_B \left[1 - \frac{1}{(k_F l)^2} \left(1 - \frac{l}{L} \right) \right] \quad (1.14)$$

L nam u ovom izrazu predstavlja prosječnu duljinu puta između dva neelastična raspršenja, a σ_B predstavlja Boltzmannovu vodljivost.

Postoje pojave u materijalu koje narušavaju efekt lokalizacije. Među takve efekte ubrajamo spin – flip interakciju, gdje interagiraju spin elektrona i spin iona rešetke. Na koherenciju slično destruktivno djeluje i spin – orbit interakcija. Ukoliko su uračunati i ovi efekti, prema Fukuyama i Hoshinou vodljivost se modificira:

$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \left[3 \cdot \left(\frac{1}{D\tau_{SO}} + \frac{1}{4D\tau_i} \right)^{1/2} - \left(\frac{1}{4D\tau_i} \right)^{1/2} \right] \quad (1.15)$$

gdje smo sa τ_{so} označili relaksacijsko vrijeme spin – orbit interakcije, sa D difuzijsku konstantu, a sa τ_i relaksacijsko vrijeme neelastičnog raspršenja.

Ziman – Faberova teorija vodljivosti

Ziman – Faberova teorija vodljivosti se pokazala kao veoma uspješan model pri proučavanju svojsta metalnih stakala, a primjenjuje se u slučaju kad je srednji slobodni put elektrona mnogo veći od međuatomskog razmaka. Model se bazira na Botzmannovoj teoriji. Otpornost je dana relacijom:

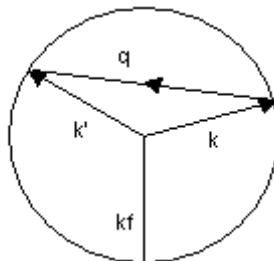
$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau} \quad (1.16)$$

Raspršenje u recipročnom prostoru je skicirano na slici 1.6. Ukoliko sa W označimo vjerojatnost prijelaza u ovisnosti o kutu, vrijeme relaksacije iz početne formule se može izraziti kao:

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos \theta) W(\theta) d\theta \quad (1.17)$$

gdje je:

$$1 - \cos \theta = 2 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^2 \quad (1.18)$$



slika 1.6

Matrični element prijelaza između stanja k i k' je:

$$V(\vec{k} - \vec{k}') = \langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle = \frac{1}{V_0} \int V(r) e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3 r \quad (1.19)$$

Sada možemo zapisati i vjerojatnost prijelaza:

$$W(\theta) = \frac{2\pi}{h} \left| \langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle \right|^2 \frac{1}{2} N(E_F) \frac{1}{4\pi} \quad (1.20)$$

Ukoliko V zapišemo kao sumaciju potencijala svih iona i uvrstimo u relaciju 1.19, matrični element pokazuje zanimljiva svojstva:

$$\langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle = \frac{1}{V_0} \sum_i \int V(\vec{r} - \vec{R}_i) e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3 r = v(\vec{q}) \frac{1}{N} \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} \quad (1.21)$$

Pošto smo prepoznali transformacijska svojstva prethodne jednadžbe, dobili smo zgodan izraz u recipročnom prostoru. Sada možemo matricni element povezati sa strukturnim faktorom, veličinom koju i eksperimentalno možemo dobiti:

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} \right|^2 \right\rangle \quad (1.22)$$

Na osnovu dobivenih izraza sada se lako može doći i do modificiranog izraza za otpornost kojim se koristimo u analizi neprijelaznih tekućih metala:

$$\rho = \frac{12\pi V_0}{e^2 \hbar v_F^2} \int_0^1 |v(q)|^2 |S(q)| \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.23)$$

Ova relacija će zahtijevati određene promjene kad istražujemo materijale drukčijeg sastava.

Ukoliko istražujemo binarne slitine, podintegralni umnožak $|v(q)|^2 |S(q)|$ se mora zamijeniti izrazom:

$$c_A c_B |v_A - v_B|^2 + c_A^2 |v_A|^2 S_{AA} + c_B^2 |v_B|^2 S_{BB} + 2c_A c_B |v_A v_B| S_{AB} \quad (1.24)$$

gdje su sa c označene koncentracije komponenti, sa v odgovarajući pseudopotencijali, a sa S parcijalni strukturni faktori.

Kad tekući metal sadrži prijelazne metale, raspršenja se definiraju matricom prijelaza koja uključuje fazne pomake za raspršenje na Fermijevoj plohi za potencijale koji se ne preklapaju, pa se u podintegralnoj funkciji član $|v(q)|^2$ mijenja sa:

$$t(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi \hbar^3}{m(2mE_F)^{1/2} V_0} \sum_l (2l+1) \sin \eta_l(E_F) e^{i\eta_l(E_F)} P_l(\cos \theta)$$

gdje je $\eta_l(E_F)$ fazni pomak za orbitalni kvantni broj l izračunat na Fermijevom nivou

Metali

Metali zauzimaju najveći dio periodnog sustava elemenata. Metali se mogu podjeliti prema svojem položaju u periodnom sustavu elemenata u nekoliko skupina: alkalijski metali, plemeniti metali, prijelazni metali prve grupe, itd. Tipična svojstva metala su da dobro provode električnu struju i toplinu, sjajne su površine, lako se deformiraju. Glavni razlog svim tim svojstvima je da se elektroni iz vanjskih ljuski atoma mogu slobodno gibati po cijelom kristalu.

Alkalijski metali

Zbog samo jednog elektrona u zadnjoj ljusci elektronskog omotača njihovih atoma, imaju najmanju energiju ionizacije od svih ostalih metala, što znači da su kemijski vrlo aktivni,

odnosno vrlo lako reagiraju s različitim elementima. Zbog toga se u prirodi nalaze samo u spojevima, dok se u elementarnom stanju moraju čuvati u posebnim uvjetima. Na primjer litij, natrij i kalij se, da ne bi reagirali s tvarima iz zraka, čuvaju u petroleju, a za rubidij i cezij ni to nije dovoljno pa oni se moraju čuvati u vakuumu. Zbog slabe metalne veze (po jedan elektron u zadnjoj elektronskoj ljusci), oni spadaju u najmekše metale i imaju vrlo niska tališta. Imaju malu gustoću i tvrdoću. Kristalna rešetka alkalijskih metala je volumno centrirana kocka. Porastom rednog broja atoma povećavaju se prosječne međuatomske udaljenosti, a opadaju energija vezanja i temperatura tališta metala.

Plemeniti metali

Atomi plemenitih metala su također jednovalentni, ali za razliku od alkalijskih kod njih valentni elektroni nisu toliko izrazito odvojeni od elektrona unutrašnjih ljuski. Jače se prekrivaju i elektronske orbitale unutrašnjih ljuski, što doprinosi većoj energiji kohezije. Energije kohezije plemenitih metala su tipično veće od energija kohezije alkalijskih metala. Plemeniti metali kristaliziraju u plošno centriranu kubnu rešetku.

Prijelazni metali prve grupe

Unutrašnja 3d ljuska prijelaznih metala 1. grupe nije sasvim popunjena, pa atomi imaju magnetski moment. Magnetska svojstva naročito su izražena u metalima željeza, kobalta i nikla. Kristalna rešetka može biti rešetka prostorno centrirana kubna, plošno centrirana kubna ili haksagonska gusto slagana. Kristalna struktura prijelaznih metala prve vrste se mijenja s promjenom temperature. Postoji veliki utjecaj elektrona iz 3d podljuske na energiju kohezije koja je kod te vrste metala velika, a i temperatura tališta im je visoka.

Poluvodiči

Znamo da se kristali različito ponašaju u vanjskom električnom polju. Dok su metali dobri vodiči električne struje, u izolatorima se svojstvo električne vodljivosti gotovo uopće ne primjećuje. Osim toga, promjene temperature različito utječu na električna svojstva metala, poluvodiča i izolatora. Dok se s porastom temperature u metalima električna vodljivost u većini slučajeva smanjuje u poluvodičima ona se povećava. Možemo reći da su poluvodiči materijali koji po svojim električnim svojstvima leže između vodiča i izolatora, ali to osnovno svojstvo, po kojem su dobili ime, ne određuje u cijelosti tu grupu materijala. Tako npr. unutar granica vodljivost poluvodiča postoje i ionski vodiči, razni elektroliti itd. S druge strane neki intermetalni spojevi koji bi po podrijetku i po iznosu električne vodljivosti na sobnoj temperaturi pripadali u vodiče, po karakteristikama pripadaju u poluvodiče; također i neki elementi (Silicij, Telur) koji po dijelu svojih svojstava pripadaju grupi metala, a to su vodiči, po karakteru vodljivosti pripadaju poluvodičima.

Klasična teorija nije uspjela objasniti razliku između metala, poluvodiča i izolatora brojem elektrona s energijom većom od potencijalne barijere koja razdvaja područja susjednih atoma jer elektroni mogu tunelirati između susjednih atoma pa su u kvantnoj teoriji električna svojstva kristala objašnjena postojanjem energetskih vrpca. Razlike su između električnog vodiča, poluvodiča i nevodiča (izolatora) u tome što je u poluvodiču ograničen broj mogućih stanja gibanja elektrona, kao što je to slučaj za elektrone u atomu. Elektroni atoma mogu imati slijed potpuno određenih vrijednosti energija prema kvantnim zakonima, i ne mogu poprimiti druge vrijednosti energija. Ujedinimo li atome u kristal, po Paulijevom principu dva elektrona u jednom kristalu ne mogu imati isto stanje. Tako osnovno stanje energije E_0 izoliranog atoma degenerira u dvoatomske molekule u dva podnivoa energije, a u kristalu u pojas energije s brojem podnivoa koji je jednak broju atoma u kristalu. Isto važi za pobuđene

nivoje energija E_1 i E_2 u izoliranom atomu koji u kristalu prelazi u pobuđeni ili vodljivi pojas energije.

Na temperaturi apsolutne nule elektroni u kristalu zauzimaju redom najniža energetska kvantna stanja poštujući Paulijev princip. Određen broj najnižih energetskih vrpca potpuno je popunjen, dok najviša zauzeta vrpca može biti djelomično popunjena. U kristalima s djelomično popunjenom valetnom vrpcom male količine energije koju dobije elektron djelovanjem električnog polja uzrokuju protjecanje električne struje pa kažemo da su kristali s djelomično popunjenom valetnom vrpcom dobri vodiči struje.

Potpuno drugačije ponašanje imamo kod kristala s potpuno popunjenom valetnom vrpcom, u tom slučaju vanjsko električno polje ne izaziva promjene u gibanju elektrona jer vrpca nema slobodnih stanja. Pri tome važnu ulogu ima širina energetskog procjepa između valetne i vodljive vrpce. Za izolatore ona je veličine reda od 5 eV do 10 eV.

Zagrijavanjem kristala termička energija koju primaju elektroni na vrhu valetne vrpce može postati dovoljna da njih prebaci u vodljivu vrpcu. Prelazi elektrona događati će se ako širina energijskog procjepa nije prevelika. Koncentracija efektivnih elektrona koji pod djelovanjem električnog polja sudjeluju u prijenosu električnog naboja znatno je manja nego u metalima, pa se ti kristali nazivaju poluvodičima. Tipični poluvodiči su germanij i silicij, sa širinom energetskog procjepa 0,8 eV odnosno 1,2 eV. Čisti uzorci germanija i silicija na apsolutnoj nuli ponašaju se kao izolatori dok na višim temperaturama pokazuju sposobnost električne vodljivosti.

Dodavanjem čistom poluvodiču primjesa stvaraju se nepravilnosti u periodičnosti potencijalne energije pa i na niskim temperaturama poluvodiči mogu prenositi električni naboj. Na taj način stvaraju se lokalizirani energetske nivoi u području zabranjenog energijskog procjepa između valetne i vodljive vrpce. Dok elektroni valetne vrpce ne mogu dosegnuti vodljivu vrpcu jer im je energija na sobnoj temperaturi preniska, to mogu postići elektroni lokaliziranog nivoa koji se nalazi pri vrhu zabranjenog energetskog procjepa. Ovi lokalizirani nivoi nazivaju se donorski nivoi, jer daju suvišni elektron u vodljivu vrpcu koja je normalno prazna. Takvi poluvodiči mogu voditi struju pod utjecajem električnog polja zahvaljujući vodljivost donorskih elektrona pa kažemo da imamo vodljivost n-tipa. Ako se pak lokalizirani nivoi nalaze pri dnu zabranjenog procjepa, nazivaju se akceptorski nivoi, jer primaju jedan elektron iz valetne vrpce, u kojoj ostaje šupljina odnosno manjak elektrona. Budući da tako valetna vrpca postaje nepopunjena, takav poluvodič može voditi struju u vanjskom električnom polju. Može se reći da struja potječe od tih šupljina sa po jednim pozitivnim nabojem i da poluvodič ima vodljivost pomoću šupljina ili vodljivost p-tipa. Dakle kod poluvodiča postoje dvije vrste nosilaca naboja: negativni elektroni i pozitivne šupljine koje se u električnom polju gibaju u protivnim smjerovima. Kod n-tipa poluvodiča veća je vodljivost elektrona, a kod p-tipa veća je vodljivost šupljina.

Kristale dijelimo dakle na metale, poluvodiče i izolatore ovisno o električnim osobinama. Na sobnim temperaturama tipične vrijednosti koeficijenta električne vodljivosti u metalima su $10^7 (\Omega\text{m})^{-1}$, u poluvodičima $10^{-5} (\Omega\text{m})^{-1}$ do $10^2 (\Omega\text{m})^{-1}$, a u izolatorima su manje od $10^{-5} (\Omega\text{m})^{-1}$.

Električna vodljivost poluvodiča povećava se s povišenjem temperature i približno je eksponencijalna funkcija temperature:

$$\sigma \approx e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$$

Veličina E_A određuje energiju koju treba dovesti nosiocu naboja da bismo ga doveli u pobuđeno stanje i naziva se energija aktivacije, k_B je Boltzmannova konstanta, a T označava

temperaturu. Nasuprot metalima u kojima se povišenjem temperature vodljivost smanjuje u poluvodičima se električna vodljivost povećava.

Možemo reći da je osnovna karakteristika poluvodiča visok stupanj osjetljivosti na vanjske uvjete. Promjene temperature, tlaka, stavljanje uzorka poluvodiča u vanjsko električno polje, dodavanje primjesa itd. može bitno promijeniti vodljivost poluvodiča.

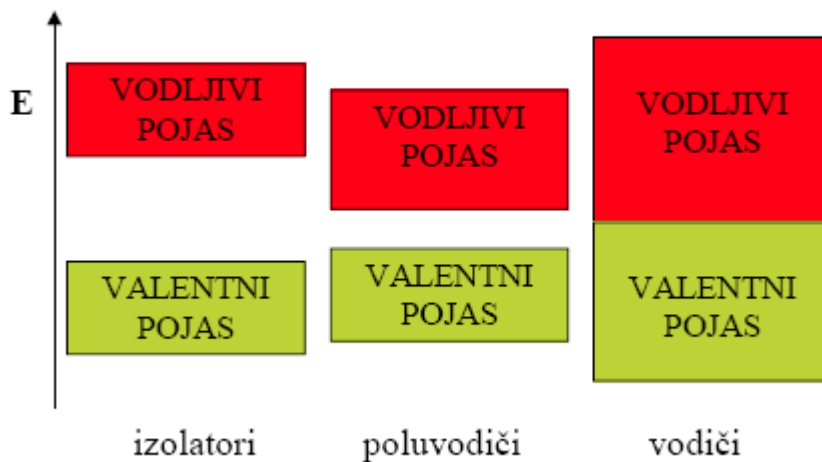
Posebne skupine poluvodiča čine materijali kojima otpor ima izrazitu temperaturnu zavisnost. Prvu skupinu čine različiti oksidi i sulfidi: uran-oksidi, bakar-oksidi, srebro sulfid i dr., a drugu skupinu čine karbidi s dodatcima gline i grafita (silicijev karbid). Izrađuju se u obliku štapova, pločica, cijevi različiti velečina i vodljivosti, te su naročito važni u pojedinim područjima elektrotehnike.

Bakar(I)-oksidi, selen, kadmij-sulfid, bizmut-sulfid i još neki materijali imaju osobito izraženu zavisnost vodljivosti od djelovanja svjetlosne energije, pa se primjenjuju za izvedbu fotočlanaka i fotootpornika. Ove naprave imaju široku primjenu u regulacijskoj tehnici i brojnim signalno-sigurnosnim uređajima.

Razvoj ispitivanja i primjene poluvodiča obično se dijeli na četiri razdoblja. U prvom do 1931, upotrebljavani su samo neki poluvodiči kao suhi ispravljači. Drugo razdoblje (1931.-1939.) karakterizirano je razvojem teorije čvrstog stanja i primjene kvantne mehanike za objašnjenje svojstava poluvodiča što je omogućilo utvrđivanje preciznih granica između vodiča, poluvodiča i izolatora, treće razdoblje vezano je uz napore u II. svjetskom ratu da se konstruira radar. Vakumske diode nisu prikladne za konstrukciju detektora centimetarskih radiovalova, pa se intenzivno istraživalo na novim suhim ispravljačima, tj. poluvodičkim diodama. Četvrto razdoblje koje počinje od 1948. pa do danas, kada je ispitivanje kristala germanija s pomoću dva metalna šiljka dovelo do otkrića tranzistora. To otkriće konačno je nedvojbeno pokazalo velike mogućnosti primjene poluvodiča u znanosti i tehnici i uvjetovalo brzi razvoj njihova ispitivanja i primjene. Moderna velika elektronička računala ne bi na klasičan način bila ostvariva, ne samo zbog glomaznosti nego i zbog sporosti. Konstruiran je niz elemenata kao zamjena za cijevi (razni tranzistori) ili čitavi sklopovi (integrirani krugovi) kao i niz elemenata koji u klasičnoj elektroničkoj industriji nisu ni postojali (npr. fotodiode).

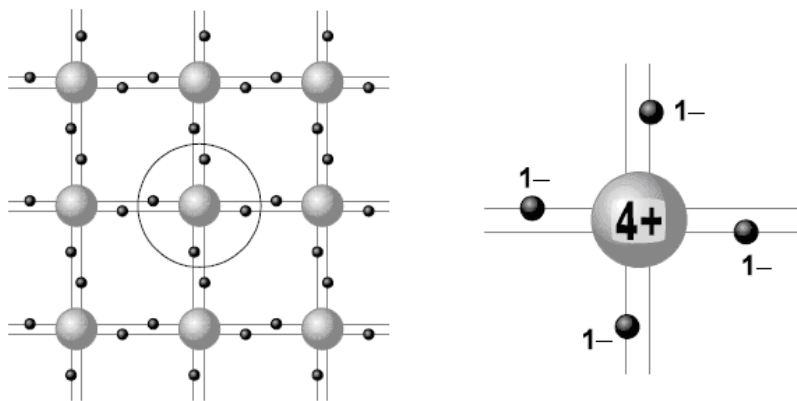
Kod nekih vrlo osjetljivih i preciznih mjernih instrumenata primjenjuju se poluvodički elementi sa izrazitim Hallovim efektom (E. H. Hall), posebno se to odnosi na razne tipove magnetometra.

U poluvodičima atomi formiraju kovalentne veze. Energetski procjep između valentnog i vodljivog pojasa je ispod približno 3eV. Na temperaturi apsolutne nule ($T=0$) svi elektroni u vanjskim ljuskama su vezani za svoje matične atome, pa nema slobodnih elektrona koji bi omogućili protok struje. Za razliku od širokog energetskog procjepa izolatora, uži energetski procjep poluvodiča omogućuje dijelu elektrona da pri povišenim temperaturama prijeđe u vodljivi pojas proizvodeći pritom električnu struju.



Slika :Dijagram energetske razine u izolatorima, poluvodičima i vodičima

Svojstvo poluvodljivosti vezano je pretežno uz kovalentne kristale IVB grupe Periodnog sustava elemenata od kojih su najvažniji predstavnici silicij (Si) i germanij (Ge). Svaki atom ima četiri prva susjeda, pri čemu dva dva susjedna atoma povezuje elektronski par suprotnih spinova.



Slika :Prikaz dvodimenzionalne rešetke atoma silicija ili germanija

Električna vodljivost poluvodiča povećava se s povišenjem temperature. Vodljivost poluvodiča približno je eksponencijalna funkcija temperature:

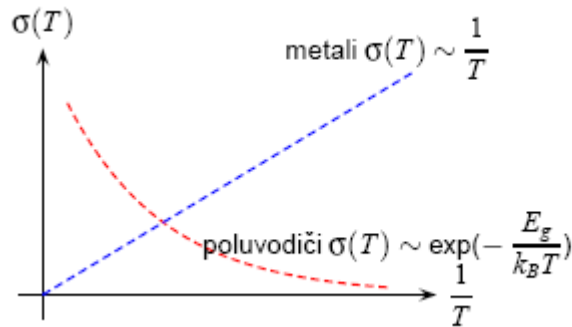
$$\sigma \sim e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$$

Veličina E_A određuje energiju koju moramo privesti nosiocu naboja da bismo ga doveli u pobuđeno stanje. Nazivamo je energijom aktivacije. Poznato je da je pri sobnim temperaturama vodljivost idealnog metala obrnuto proporcionalna s temperaturom:

$$\sigma \sim \frac{1}{T}$$

Nasuprot poluvodičima, u kojima povišenje temperature naglo povećava električnu vodljivost, zagrijavanjem metala električna se vodljivost smanjuje. Razlike između električne vodljivosti

metala i poluvodiča su goleme. Pri sobnim temperaturama električna vodljivost tipičnog metala je $10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, a u poluvodičima ona varira od 10^{-5} do $10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.



Slika2. Ovisnost vodljivosti o temperaturi za metale i poluvodiče

Širina zabranjenog pojasa

Energijski procijep poluvodiča mijenja se s promjenom temperature. U tablici 1. navedene su vrijednosti energijskog procijepa nekih poluvodiča pri sobnim temperaturama.

poluvodič	procijep (eV)	poluvodič	procijep (eV)	poluvodič	procijep (eV)
Si	1,12	CdS	2,4	GaN	3,40
Ge	0,66	ZnTe	2,1	GaAs	1,43
Se	2,10	CdTe	1,5	GaSb	0,67
Te	0,34	HgS	2,0	InP	1,35
CuBr	2,90	AlAs	2,4	InAs	0,35
AgI	2,80	AlSb	1,5	InSb	0,18

Tabela 1. Energijski procijep poluvodiča pri sobnim temperaturama

U većini poluvodiča energijskih procijep smanjuje se povišenjem temperature. Tabela 2. prikazuje vrijednost energijskog procijepa nekih poluvodiča pri apsolutnoj nuli temperature i pri 300 K. No valja napomenuti da postoje i poluvodiči u kojima energijski procijep raste zagrijavanjem uzorka.

poluvodič	$E_g(T=0)(\text{eV})$	$E_g(T=300\text{K})(\text{eV})$
Si	1,156	1,114
Ge	0,741	0,663
InP	1,421	1,351
GaAs	1,521	1,432
InAs	0,426	0,354

Tabela 2. Energijski procijep nekih poluvodiča pri 0 K i pri 300 K

U mnogim poluvodičima temperaturnu ovisnost energijskog procijepa možemo aproksimativno izraziti relacijom :

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T + T_0} \quad (1)$$

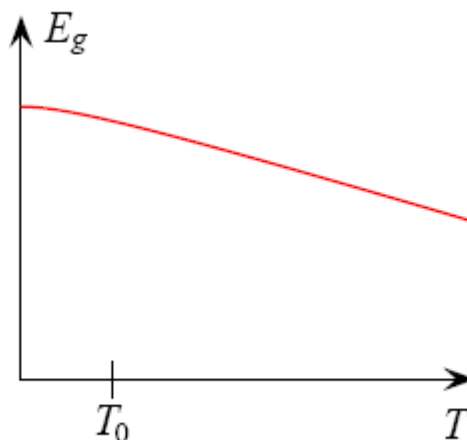
Pri niskim temperaturama približno će biti

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T_0}, \quad T \ll T_0 \quad (2)$$

a u suprotnom limesu visokih temperatura dobivamo

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T, \quad T \gg T_0 \quad (3)$$

Tipičnu krivulju temperaturne ovisnosti energijskog procijepa prikazali smo na slici 1. Kao što pokazuju relacije (2) i (3), energijski procijep tipičnog poluvodiča smanjuje se pri niskim temperaturama s kvadratom temperature, a pri visokim temperaturama kvadratna ovisnost transformira se u linearnu.



Slika 1. Temperaturna ovisnost energijskog procijepa u tipičnom poluvodiču

Vrste poluvodiča

Intrinsični poluvodič

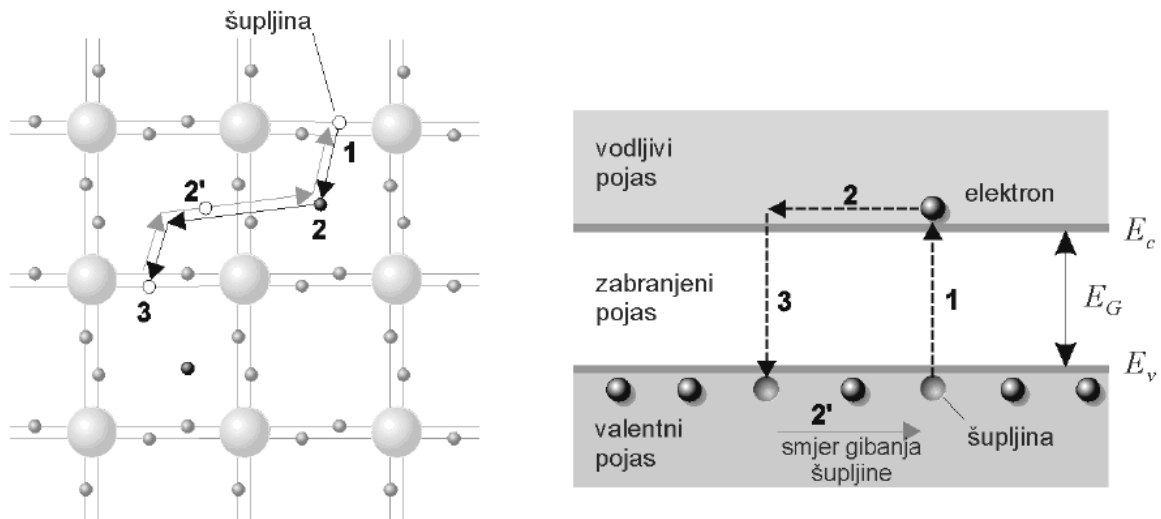
Poluvodič čija se kristalna rešetka sastoji od atoma jednog elementa, koji dakle nema nikakvih primjesa ostalih elemenata, naziva se *intrinzičan* ili *čist poluvodič*. Pretpostavlja se takođe da je kristal strukturno idealan, tj da je nastao pravilnim ponavljanjem osnovne geometrijske forme. To znači da su svi atomi na svojim normalnim položajima te da nema atoma u nekim među položajima. Naravno, takav je kristal idealiziran, ali predstavlja vrlo pogodan i koristan model za proučavanje osnovnih pojava. Ako se kristalna rešetka atoma projicira u ravninu, ona poprima oblik kao na slici. Četiri valentna elektrona raspoređena su između četiri susjedna atoma i udružena u parove, tvoreći na taj način kovalentne veze. Kad su sve veze kompletne, svi su valentni elektroni vezani uz svoje atome, oni se ne mogu gibati kroz kristal, nema dakle nosilaca i kroz kristal ne može teći struja. Takva situacija postoji na temperaturi apsolutne nule.

Toplinsko pobuđivanje slobodnih elektrona i šupljina

Porastom temperature pojačava se titranje atoma u kristalnoj rešetci. Zahvaljujući tome, poneki elektron iz kovalentnih parova dobiva dovoljnu količinu energije da se oslobodi iz svoje kovalentne veze. Taj oslobođeni elektron više nije vezan za određene atome pa se gotovo slobodno giba unutar kristala, te je on nosilac električne struje kroz kristal. Nastajanjem slobodnog elektrona u kristalu, njegovo prijašnje mjesto u kovalentnoj vezi ostaje prazno i nazivamo ga šupljinom. Šupljina zapravo znači manjak jednog elektrona potrebnog da se ostvari kovalentna veza između atoma. Ovaj proces oslobađanja jednog elektrona iz kovalentne veze, te nastajanje slobodnog elektrona i šupljine nazivamo toplinsko pobuđivanje slobodnog elektrona i šupljine. U čistom, tj. intrinzičnom poluvodiču slobodni elektroni i šupljine mogu nastati jedino toplinskim pobuđivanjem. Broj slobodnih elektrona jednak je broju šupljina. Kad na nekom mjestu u kristalu nastane šupljina, na tom mjestu ostaje višak od jednog pozitivnog naboja. Zato se šupljina ponaša kao nositelj pozitivnog naboja.

Rekombinacija slobodnog elektrona i šupljine

Pri sobnoj temperaturi, u kristalu se nalazi jednak broj slobodnih elektrona i šupljina. Kada neki slobodni elektron naleti na neku šupljinu i zaposjedne ju, na tom se mjestu ponovo uspostavlja kovalentna veza, nestaje šupljina a slobodni elektron postaje vezan. Ovakav proces u kojem su nestali slobodan elektron i šupljina, a uspostavila se kovalentna veza nazivamo rekombinacija slobodnog elektrona i šupljine. Rekombinacija je suprotan proces toplinskom pobuđenju. Pri toplinskom pobuđenju stvara se par slobodnog elektrona i šupljine, a pri rekombinaciji se poništava par slobodnog elektrona i šupljine. U procesu rekombinacije nestaju slobodni elektron i šupljina, pa ukupni naboj ostaje jednak ničiti. Zato možemo reći da se u procesu rekombinacije neutraliziraju negativni naboj slobodnog elektrona i pozitivni naboj šupljine.



Slika : Prikaz toplinskog pobuđivanja i rekombinacije para elektron-šupljina u dvodimenzionalnoj rešetci i energetsom dijagramu

N- vodljivost i P- vodljivost

Ako se suprotni krajevi kristala priključe na električni izvor, kroz kristal poteče struja. Nositelji struje pritom su i slobodni elektroni i šupljine. Slobodni elektroni gibaju se tada prema pozitivnom polu izvora. To je gibanje slično gibanju slobodnih elektrona u metalu. Vodljivost zbog gibanja slobodnih elektrona u kristalu zove se **N- vodljivost**. Istodobno se šupljine gibaju u suprotnom smjeru od slobodnih elektrona, tj. prema negativnom polu izvora. Dakle, električno polje izvora uzrokuje uzastopne male skokove jednog po jednog elektrona do susjedne šupljine. Pri svakom takvom skoku elektrona u smjeru pozitivnog pola izvora, šupljina se pomakne u suprotnom smjeru, tj. u smjeru negativnog pola izvora. Vodljivost zbog gibanja šupljina naziva se **P- vodljivost**. Vođenje struje u poluvodiču opisujemo pomoću gibanja šupljine zato jer je jednostavnije pratiti gibanje jedne šupljine nego mnogih elektrona koji jedan za drugim skaču od atoma s potpunim kovalentnim vezama do atoma s trenutačnim manjkom jednog elektrona u kovalentnoj vezi.

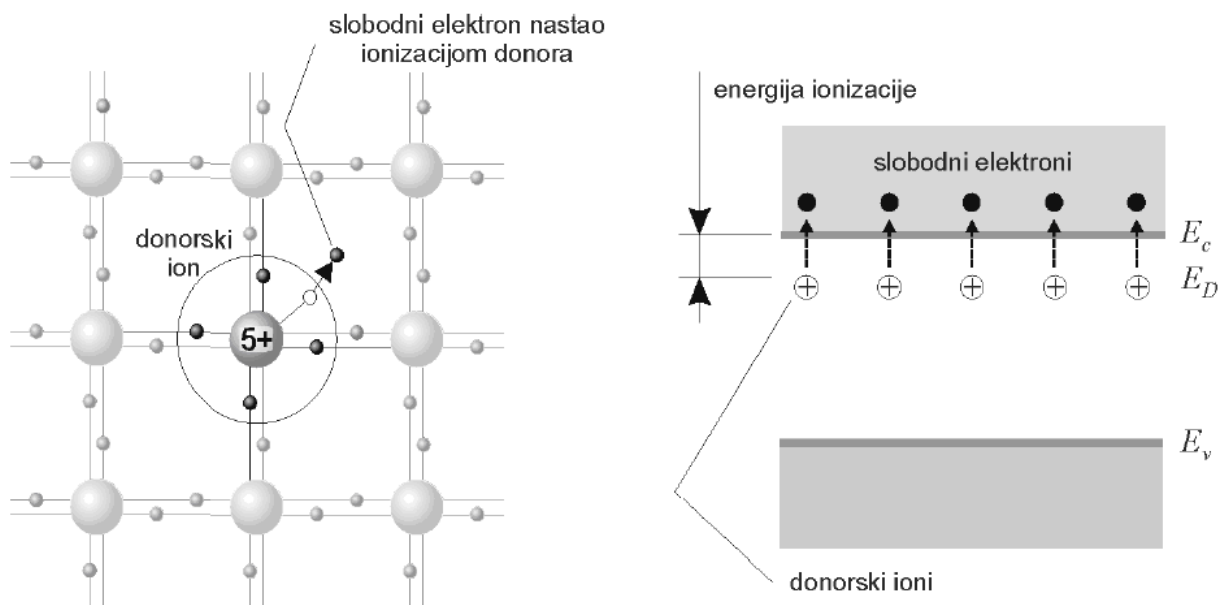
Ekstrinzični poluvodiči

Realni vodič nije čist, sadrži defekte u većoj ili manjoj mjeri. Ukoliko električna svojstva poluvodiča, a to je u prvom redu električna vodljivost, ovise o prisustvu nekog stranog elementa, onda se takav poluvodič naziva **ekstrinzični poluvodič** ili **primjesni poluvodič**. Atomi stranih elemenata, koji se obično nazivaju **primjese** ili **nečistoće**, ne daju se nikada u potpunosti odstraniti. Međutim, ukoliko je njihova koncentracija ekstremno niska, onda one ne utječu u većoj mjeri na električna svojstva poluvodiča. Naprotiv, ukoliko su nečistoće prisutne u većoj, nezanemarivoj koncentraciji njihov utjecaj na električna svojstva poluvodiča je dominantan unutar širokog intervala temperatura. Jedan od glavnih razloga zbog kojih su poluvodiči korisni u elektronici je taj da se njihova električna svojstva jako dobro mogu mijenjati u kontroliranom smjeru dodavanjem male količine nečistoća. Nečistoće mogu biti vrlo različite. U poluvodičkoj elektronici su od najvažnijeg značaja one nečistoće koje se namjerno i u točno određenoj koncentraciji, pomoću odgovarajućih tehnoloških

postupaka, dodaju siliciju ili germaniju. To su redovito nečistoće čiji su atomi peterovalentni ili trovalentni. Atomi nečistoća zauzimaju u kristalnoj rešetki pojedina mjesta gdje bi se u čistom poluvodiču nalazili atomi matičnog elementa, oni se dakle uključuju u kristalnu rešetku supstitucijom.

Poluvodiči N- tipa

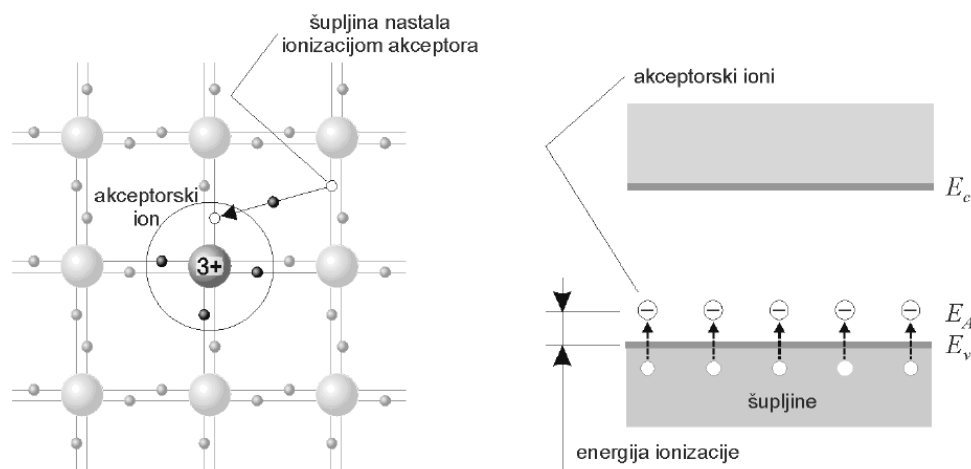
Ovaj tip poluvodiča nastaje kad se poluvodič onečisti ili dozira s peterovalentnim nečistoćama, među koje spadaju *dušik* (N), *fosfor* (P), *arsen* (As) i *antimon* (Sb). U kristalu germanija i silicija svaki atom okružuju četiri prva susjeda. Svakom atomu pripadaju četiri valentna elektrona. Pritom su dva susjedna atoma povezana s dva elektrona antiparalelnih spinova, što je osnovna karakteristika kovalentne veze. Što se događa kada regularni atom u kristalu zamijenimo sa atomom pete grupe elemenata? Četiri valentna elektrona primjesnog peterovalentnog atoma udružena su u valentne veze sa regularnim atomom. Preostali peti elektron je slobodan. U dijagramu energetske pojase prisustvo donorskih nečistoća ima za posljedicu nastajanje dodatnog energetskog nivoa unutar zabranjenog pojasa, i to pri njegovom vrhu. Taj nivo se naziva **donorsko nivo** E_D . Pri temperaturi apsolutne nule oni su popunjeni elektronima. Zagrijavanjem poluvodiča ili dodatkom neke druge energije omogućava se elektronima koji potiču od atoma nečistoća da prijeđu u vodljivi pojas i slobodno se gibaju kroz kristal. Peterovalentne nečistoće dakle daju elektrone u vodljivi pojas, pa se zbog toga nazivaju **donorske nečistoće**. Ionizirani donor ima pozitivan naboj. Naravno, zbog razbijanja valentnih veza stvaraju se takođe nosioci u parovima, i zbog toga će u poluvodiču postojati određena koncentracija šupljina. Koncentracija šupljina će biti puno manja od koncentracije elektrona, pa će *većinski nosioci* naboji biti elektroni a šupljine će biti *manjinski nosioci*. Upravo zbog toga što su elektroni većinski nosioci naboja ovaj tip poluvodiča se naziva **poluvodič N-tipa**. Kod visokih koncentracija donora diskretni donorski nivo širi se u vrlo uzak pojas energija koji ulazi u vodljivi pojas. Takav poluvodič s ekstremno visokom koncentracijom nečistoća ponaša se slično metalu, pa se naziva **degenerirani poluvodič**.



Slika: Dvodimenzionalni prikaz rešetke N-tipa poluvodiča

Poluvodiči P –tipa

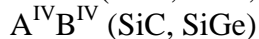
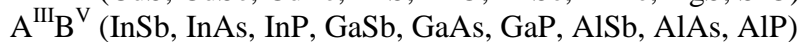
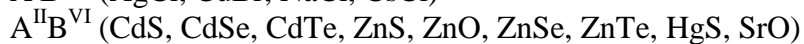
Taj tip poluvodiča nastaje kada se poluvodič onečisti ili dozira trovalentnim nečistoćama, među koje spadaju *bor* (B), *aluminij* (Al), *galij* (Ga) i *indij* (In). Trovalentnoj nečistoći nedostaje jedan elektron da kompletira valentnu vezu. Ona se kompletira na taj način da je popuni valentni elektron iz neke susjedne veze, čime se proces nastavlja. Umjesto valentnih elektrona pogodnije je promatrati šupljine, koje predstavljaju pozitivni naboj i gibaju se u smjeru suprotnom od gibanja valentnih elektrona. Budući da trovalentne nečistoće kompletiraju valentne veze primajući elektrone iz valentnog pojasa, nazivaju se **akceptorske nečistoće**. Pozitivne šupljine su *većinski nosioci* naboja, te je ovaj tip poluvodiča poznat pod nazivom **poluvodič P- tipa**. Akceptorske nečistoće uvode u dijagram energetskeg pojasa dodatni **akceptorski nivo** E_A , koji leži unutar zabranjenog pojasa. Budući da se akceptorske nečistoće lako ioniziraju primajući elektrone iz valentnog pojasa, mora akceptorski nivo ležati pri dnu zabranjenog pojasa.



Slika :Dvodomenzionalni prikaz rešetke P-tipa poluvodiča

Veliku grupu poluvodiča tvore binarni spojevi opće formule A_xB_y . Indeksima x i y smo označili redne brojeve grupa u periodičnom sustavu kojima pripadaju elementi atoma A i B . Najčešće je pritom $x + y = 8$.

Npr:



No postoje takođe i binarni poluvodiči kod kojih relacija $x + y = 8$ nije ispunjena.

Određivanje Fermijeve energije intrinzičnog poluvodiča

Energiju najvišeg zauzetog stanja pri temperaturi apsolutne nule nazivamo Fermijevom energijom (Fermijevom nivoom). Radi jednostavnosti valentnu i vodljivu vrpcu (pojas) aproksimirat ćemo energijskim nivoima. Energiju valentnog nivoa označit ćemo sa E_v , a vodljivog nivoa sa E_c . Raspodjela elektrona u valentnom pojasu određena je Fermi-

Diracovom funkcijom:

$$\rho_e(E_v) = \frac{1}{e^{\frac{E_v - E_F}{k_B T}} + 1} \quad (1)$$

k_B je Boltzmannova konstanta. Raspodjelu šupljina određujemo iz Paulijeva principa. Svako kvantno stanje popunjeno je bilo elektronom, bilo šupljinom. To znači da je:

$$\rho_e(E_v) + \rho_h(E_v) = 1 \quad (2)$$

Iz izraza (1) i (2) za raspodjelu šupljina na valentnom pojasu dobivamo:

$$\rho_h(E_v) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E_v - E_F}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_F - E_v}{k_B T}} + 1} \quad (3)$$

Za šupljine vrijedi ista raspodjela kao i za elektrone, samo se energije računaju sa suprotnim predznacima. To je razumljivo jer dodavanje šupljine znači uklanjanje elektrona. Funkcija raspodjele elektrona na vodljivom nivou jest

$$\rho_e(E_c) = \frac{1}{e^{\frac{E_c - E_F}{k_B T}} + 1} \quad (4)$$

U intrinzičnom poluvodiču broj šupljina u valentnom pojasu N_h jednak je broju elektrona u vodljivom pojasu N_e :

$$N_h = N_e$$

Prethodni izraz zahtijeva da funkcija raspodjele šupljina na valentnom nivou bude jednaka funkciji raspodjele elektrona na vodljivom nivou. Uvrštavanjem dobivamo:

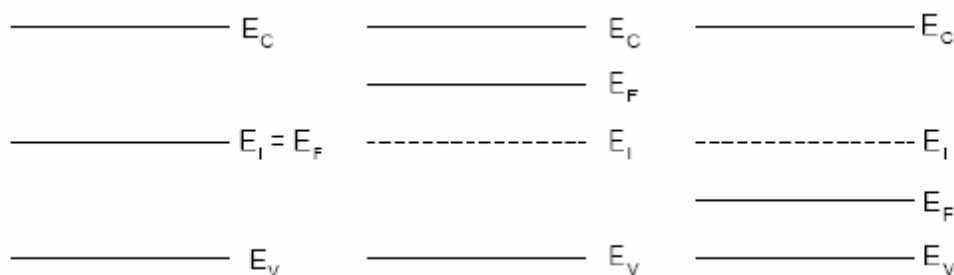
$$\rho_h(E_v) = \rho_e(E_c)$$

$$\frac{1}{e^{\frac{E_F - E_v}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_c - E_F}{k_B T}} + 1}$$

$$E_F - E_v = E_c - E_F$$

$$E_F = \frac{E_v + E_c}{2}$$

Izveli smo rezultat da se u intrinzičnom poluvodiču Fermijeva energija nalazi u sredini energijskog procjepa. Kod N-tipa i P-tipa poluvodiča nivo Fermijeve energije se mijenja.



Slika :Prikaz Fermijeve energije u intrinzičnom N-tipu i P-tipu poluvodiča

Električna vodljivost poluvodiča

Električna vodljivost jedna je od najznačajnijih osobina metala i poluvodiča i posve je razumljivo da su prva teorijska istraživanja nastojala objasniti tu pojavu. Drude je 1900. godine primjenom modela idelnog elektronskog plina izveo Ohmov zakon koji povezuje gustoću struje, \mathbf{j} , s električnim poljem \mathbf{E}

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (1)$$

gdje je faktor proporcionalnosti σ , električna vodljivost, određen izrazom

$$\sigma = \frac{Zn\tau e^2}{m} = ne\mu \quad (2)$$

gdje je μ pokretljivost elektrona, Zn koncentracija elektrona, τ relaksacijsko vrijeme, e naboj, m masa elektrona. U poluvodičima fizikalni uvjeti određuju ne samo pokretljivost nego i koncentraciju elektrona, pri čemu se koncentracija nosilaca naboja najčešće mijenja mnogo brže nego i koncentracija. treba istaknuti da razlikujemo ionske i elektronske poluvodiče. U ionskim poluvodičima nosioci naboja su ioni, a u elektronskim poluvodičima naboj prenose elektroni i šupljine. U ovome radu ograničiti ćemo se na elektronske poluvodiče.

Električnu vodljivost elektronskog poluvodiča u općenitom slučaju izražavamo relacijom:

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (3)$$

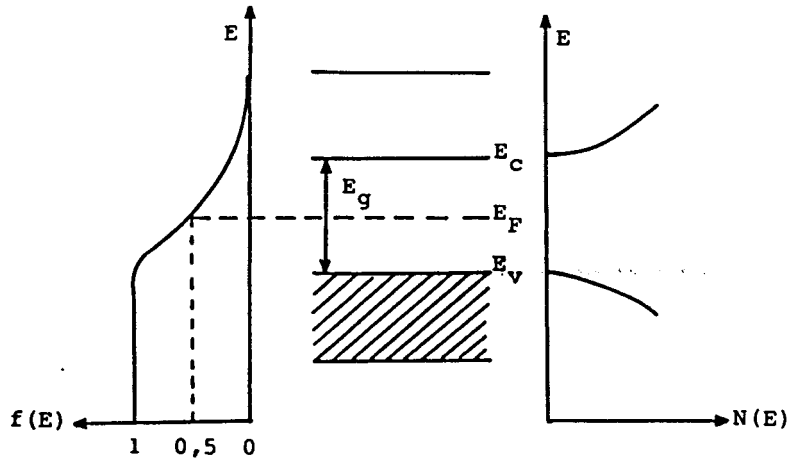
gdje su n i p koncentracije elektrona i šupljina, μ_e i μ_h njihove pokretljivosti, a e naboj elektrona. U pojedinim slučajevima relacija (3) dobiva jednostavniji oblik. Tako za intrinzični poluvodič, koji se definira jednakošću koncentracija $n = p = n_i$, ona prelazi u:

$$\sigma = n_i(e\mu_e + e\mu_h) \quad (4),$$

a za poluvodič n-tipa ($n \gg p$) ili za poluvodič p-tipa ($n \ll p$) u:

$$\sigma = ne\mu_e ; \quad \sigma = pe\mu_h \quad (5).$$

Možemo pogledati o čemu sve ovise gore spomenute veličine. Kao ishodište uzet ćemo zonski model poluvodiča prikazan na slici 1. Na apsolutnoj nuli vodljiva vrpca je odvojena od valetne vrpce procjepom širine E_g . Unutar toga procjepa nalazi se Fermijev nivo E_F za koji Fermijeva funkcija, (6), poprima vrijednost $\frac{1}{2}$.



Slika 1. Zonski model poluvodiča

$$f_e(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (6)$$

Od dna E_C vodljive vrpce elektronima stoji na raspolaganju niz kvantnih stanja čija gustoća raste kao korjenska funkcija energije:

$$N(E) = 2\pi(2m_e^*/h)^{3/2}(E-E_C)^{1/2} \quad (7)$$

gdje je m_e^* efektivna masa elektrona. Slično je u valentnoj vrpici, počevši od vrha E_V te vrpce gustoća stanja raste također kao korjenska funkcija:

$$N(E) = 2\pi(2m_h^*/h)^{3/2}(E_V-E)^{1/2} \quad (8)$$

gdje je m_h^* efektivna masa šupljina. Relacije (7) i (8) dovoljne su za izračunavanje koncentracija. Koncentraciju elektrona u vodljivoj vrpici dat će integral produkta $N(E)f_e(E)dE$ od dna do vrha vrpce. Kako je vjerojatnost zaposjednuća viših nivoa vrpce mala, gornja granica integracije se može protegnuti do beskonačnosti. To daje:

$$n = 2 \int_{E_C}^{\infty} N(E)f_e(E)dE \quad (9)$$

Faktor 2 dolazi zbog spina. Račun provodimo za dva slučaja. U prvom slučaju $(E_F-E_C)/k_B T < 1$, što znači da se Fermijev nivo nalazi barem za $k_B T$ ispod dna vodljive vrpce. Tada relacija (9) daje:

$$n = N_C e^{-\frac{E_C-E_F}{k_B T}} \quad (10)$$

Poluvodič se u tom slučaju pokorava Boltzmannovoj statistici pa ga nazivamo nedegeneriranim poluvodičem.

U drugom slučaju vrijedi $(E_F-E_C)/k_B T > 5$. Da bi vrijedila aproksimacija, Fermijev nivo mora biti iznad dna vodljive vrpce za barem $5 k_B T$. Opća relacija tada daje:

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_F - E_c)^{3/2} \quad (11)$$

Može se primjetiti da koncentracija elektrona u tom slučaju ne ovisi o temperaturi. Poluvodič nazivamo degeneriranim.

Potpuno anologi postupak primjenjuje se i kod izračunavanja koncentracija šupljina. Slično relaciji (9) integrira se produkt gustoće stanja (8) i fermijeve funkcije:

$$f_h = 1 - f_e \quad (12)$$

od dna do vrha valentne vrpce. I ovdje donju granicu možemo protegnuti u beskonačnost. U prvom slučaju $(E_v - E_F)/k_B T < -1$, što znači da se Fermijev nivo nalazi barem za $k_B T$ iznad vrha valentne vrpce. Tada je koncentracija šupljina dana:

$$p = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{k_B T}} \quad (13)$$

Poluvodič se u tom slučaju pokorava Boltzmannovoj statistici pa ga nazivamo nedegeneriranim poluvodičem.

U drugom slučaju vrijedi $(E_v - E_F)/k_B T > 5$. Da bi vrijedila aproksimacija, Fermijev nivo je duboko u valentnoj vrpci. Opća relacija tada daje:

$$p = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_h^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_v - E_F)^{3/2} \quad (14)$$

Može se primjetiti da koncentracija šupljina u tom slučaju ne ovisi o temperaturi. Poluvodič nazivamo degeneriranim.

Produkt koncentracije elektrona i koncentracije šupljina u nedegeneriranom poluvodiču ne ovisi od položaja Fermijevog nivoa:

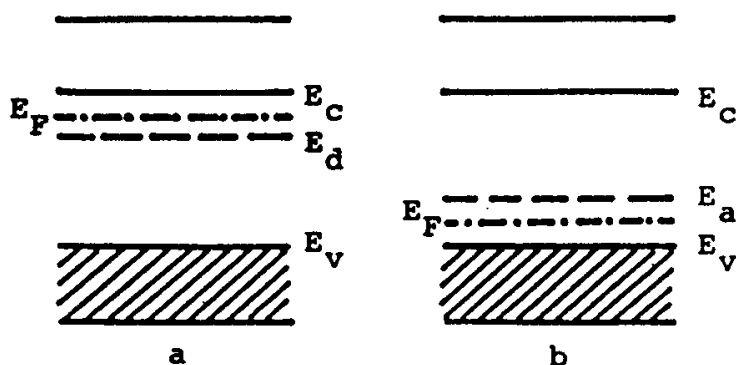
$$n \cdot p = N_c N_v e^{-\frac{E_c - E_v}{k_B T}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (15)$$

U slučaju intrinzičnog poluvodiča imamo da je koncentracija elektrona jednaka koncentraciji šupljina $n = p$, dakle svakom elektronu u vodljivoj vrpci odgovara jedna šupljina u valentnoj vrpci. Intrinzični poluvodič karakterizira još i tzv. intrinzična koncentracija nosilaca naboja $n_i = n = p$, najlakše je dobiti pomoću relacije (15):

$$n_i = (n \cdot p)^{1/2} = (N_c N_v)^{1/2} e^{-\frac{E_c - E_v}{2k_B T}} = (N_c N_v)^{1/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (16).$$

Vidi se da koncentracija nosilaca naboja raste približno eksponencijalno s temperaturom.

Pogledajmo slučaj dopiranog poluvodiča. U najjednostavnijem slučaju poluvodič n-tipa sadrži donore s relativno malom koncentracijom N_d , što znači da se u energetskom procjepu javlja diskretni donoski nivo udaljen za E_d od dna vodljive vrpce slika 2. U području niskih temperatura utjecaj pobuđenja elektrona iz valentne



Slika 2. Vrpčasti model dopiranog vodiča: n-tip (a), p-tip (b)

vrpce može se zanemariti. U vodljivu zonu preskaču samo elektroni s donorskog nivoa. U tom slučaju Fermijev nivo se nalazi približno na polovici razmaka između E_c i E_d . Obično je taj razmak veći od nekoliko $k_B T$, pa se može koristiti Boltzmannova statistika: koncentracija elektrona u vodljivoj vrpci dana je relacijom:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_F}{k_B T}} \quad (17)$$

Očito je da tu koncentraciju možemo izjednačiti u našem slučaju s koncentracijom N_d^+ ionizirajućih donorskih atoma:

$$N_d^+ = N_d (1 - f(E_d)) \approx N_d e^{-\frac{E_d - E_F}{k_B T}} \quad (18)$$

Posljednje dvije relacije jednoznačno određuju položaj Fermijevog nivoa:

$$E_F = \frac{E_d + E_c}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_d h^3}{2(2\pi m_e^* k_B T)^{3/2}} \right) \quad (19)$$

Fermijev nivo se na apsolutnoj nuli nalazi točno na polovici udaljenosti između donorskog nivoa i dna vodljive vrpce. S povišenjem temperature on se udaljuje od vodljive vrpce prelazi E_d i teži prema sredini energetskog procjepa. Osim toga, vidi se da položaj Fermijevog nivoa ovisi o koncentraciji donorskih atoma.

Slične relacije možemo izvesti i za poluvodič p-tipa. U tom slučaju pretpostavljamo da je poluvodič dopiran akceptorskim atomima s koncentracijom N_a , što će izazvati pojavu akceptorskog nivoa E_a unutar energijskog procjepa slika 2.

Pokretljivost elektrona i njena ovisnost o temperaturi direktno je određena relaksacijskim vremenom τ , a preko njega mehanizmom raspršenja elektrona. Razlikujemo:

raspršenje na rešetkinim vibracijama, (fononsko raspršenje), te raspršenje na defektima rešetke, neutralnim i ioniziranim nečistoćama. Za fononsko raspršenje karakteristično je da je ono izotropno, da srednji slobodni put elektrona ne ovisi o njegovoj brzini pokretljivost elektrona dana je relacijom:

$$\mu_e = A T^{-3/2} \quad (20)$$

gdje je A konstanta ovisna o materijalu. Slično pokretljivost šupljina dana je relacijom:

$$\mu_h = B T^{-3/2} \quad (21)$$

gdje je B konstanta ovisna o materijalu. Obje relacije pokazuju da je pokretljivost nosilaca naboja u slučaju fononskog raspršenja slabo promjenljiva s temperaturom i padajuća. Ostale vrste raspršenja ispoljavaju se u normalnim okolnostima tek na vrlo niskim temperaturama kad prestaje dominacija fononskog raspršenja. Kao najznačajniji centri raspršenja javljaju se u tom slučaju ionizirani primjesni atomi, osobito ako je njihova koncentracija u uzorku poluvodiča visoka. Razmatranje relaksacijskog vremena τ dovelo je Conwella i Weisskopfa do ovih rezultata:

$$\mu_e = C T^{-3/2} \quad ; \quad \mu_h = D T^{-3/2} \quad (22)$$

gdje su C i D konstante ovisne o materijalu. Relacije pokazuju da je pokretljivost nosilaca naboja u slučaju ovoga raspršenja također slabo promjenljiva s temperaturom, ali rastuća.

Za otpor R nekog materijala otpornosti ρ , konstantnog presjeka A i duljine l vrijedi jednadžba:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (23)$$

Otpornost materijala dana je sa:

$$\rho = \frac{1}{\sum_i n_i q_i \mu_i} \quad (24)$$

Gdje je n_i gustoća nosilaca naboja, q_i količina naboja jednog nosioca i μ_i pokretljivost naboja i -te vrste. Termistor je poluvodič, stoga se u njemu naboj prenosi samo elektronima, koncentracije n , i šupljinama, koncentracije p . Uz to, termistor je intrinzični poluvodič, pa vrijedi $n = p$. Stoga jednadžba (24) prelazi u:

$$\rho = \frac{1}{ne(\mu_e + \mu_h)} \quad (25)$$

Iz teorije vrpce i Fermi-Diracove statistike za koncentraciju elektrona u vodljivoj vrpce vrijedi jednadžba:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_G}{2kT}} \quad (26)$$

gdje je $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ Boltzmanova konstanta, T temperatura sistema, $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ Planckova konstanta, m_e^* efektivna masa elektrona, m_h^* efektivna masa šupljina, a E_G je energetski razmak između dna vodljive i vrha valentne vrpce. Iz teoretskih razmatranja Maxwell-Boltzmanove raspodjele brzina elektrona u vodljivoj vrpce za pokretljivost elektrona dolazi se do jednadžbe:

$$\mu_e = \frac{2h^4 c}{3E_{Dil}^2 (2\pi)^2 m_e^{*5} T^{\frac{3}{2}}} \quad (27)$$

gdje je $c = 9 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$, a E_{Dil} je pomak dna vodljive vrpce pri jediničnoj dilataciji. Ista jednadžba vrijedi za pokretljivost šupljina uz zamjenu $m_e^* \rightarrow m_h^*$.

Čestim mjerenjima došlo se do zaključka da teorija jako dobro opisuje ponašanje gustoće nosilaca naboja n i p , dok ovisnost pokretljivosti elektrona μ_e i šupljina μ_h o temperaturi prati jednadžbe:

$$\mu_e = CT^{-a} \qquad \mu_h = BT^{-a} \quad (28)$$

gdje su C i B koeficijenti neovisni o temperaturi, a a je konstanta za koju vrijedi $a \approx \frac{3}{2}$.

Uvrštavanjem jednadžbi (28), (26) i (25) u jednadžbu (23) dobiva se:

$$R = \frac{l}{2eA} \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} (C + B) T^{a-\frac{3}{2}} e^{\frac{E_G}{2kT}} \quad (29)$$

Zbog $a \approx \frac{3}{2}$ član $T^{a-\frac{3}{2}}$ se može zanemariti. Stoga, promatrajući samo temperaturnu ovisnost otpora, dobiva se jednadžba:

$$R = R_0 e^{\frac{E_G}{2kT}} \quad (30)$$

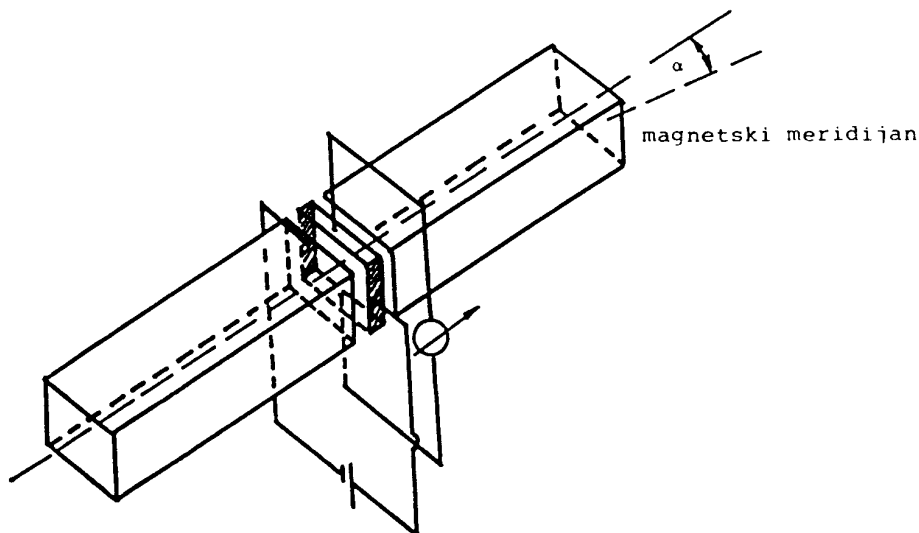
gdje je R_0 koeficijent neovisan o temperaturi.

1. HALLOV EFEKT

2. UVOD

Hallov efekt je otkriven još 1879. godine, ali dugo vremena nije imao većeg značenja u fizici sve do naglog razvoja poluvodiča kada se prišlo detaljnom proučavanju toga efekta. Hallova konstanta je jednostavnim zakonima vezana uz pokretljivost nosilaca naboja i njihovu koncentraciju u poluvodičima i metalima. Hallov efekt otkriven je prvo na metalima koji se odlikuje velikim koncentracijama nosilaca naboja i malom njihovom pokretljivošću, dakle, u uvjetima pod kojima je Hallov efekt jako mali. Poluvodiči posjeduju upravo suprotne karakteristike, relativno vrlo velike pokretljivosti i niske koncentracije nosilaca naboja. Hallov efekt kod poluvodiča zato je relativno vrlo velik i vrlo pristupačan za mjerenje i primjenu.

Kod nekih vrlo osjetljivih i preciznih mjernih instrumenata primjenjuju se poluvodički elementi sa izrazitim Hallovim efektom (E. H. Hall), posebno se to odnosi na razne tipove magnetometra i Hallov kompas slika 1.



Slika 1 Kompas na principu Hallovog efekta

Hallov kompas je u principu vrlo jednostavan uređaj. Između dva štapa od visoko permeabilnog materijala nalazi se uzorak poluvodiča sa strujnim i naponskim kontaktima na istom mjestu kao na slici 1. Ako uzorkom teče struja pojavit će se Hallov napon koji mjerimo galvanometrom. Visina tog napona ovisi o položaju uzorka prema magnetskom meridijanu. Napon je najviši kad je uzorak okomit na meridijan.

3. TEORIJSKI DIO

3.1 Hallov efekt u metalima

Proučavanje Hallovog efekta u metalima je znatno jednostavnije, a rezultate možemo kasnije primjeniti i na poluvodiče.

Promotrimo gibanje elektrona u homogenom konstantnom električnom i magnetskom polju. Možemo uzeti da osim sile električnog i magnetskog polja djeluje i sila trenja. Za nju ćemo pretpostaviti da je proporcionalna umnošku mase i brzine elektrona. Tada je prema Newtonovu zakonu gibanja:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) - \gamma m \vec{v} \quad (3.1.1)$$

Da bismo odredili fizikalno značenje konstante γ , možemo zamisliti da smo u vrijeme $t = 0$ isključili polje. Tada na elektron djeluje samo sila trenja i njegovo gibanje se prigušuje:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\gamma\vec{v} \quad (3.1.2)$$

nalazimo da je nakon isključivanja polja brzina elektrona:

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(0)e^{-\gamma t} \quad (3.1.3)$$

Konstanta γ određuje promjenu brzine. Što je γ manji, to će pad brzine prema nuli trajati dulje. Vrijeme nakon kojega se brzina smanji na e-ti dio početne vrijednosti brzine nazvati ćemo vremenom relaksacije i označiti ga sa τ . τ je dan relacijom:

$$\tau = \frac{1}{\gamma} \quad (3.1.4)$$

Zamislimo na trenutak da na elektron djeluje samo električno polje u smjeru x osi. Tada prema Newtonovu zakonu gibanja:

$$m \frac{v_x}{\tau} = e E_x \quad (3.1.5)$$

odnosno:

$$v_x = \frac{e\tau}{m} E_x \quad (3.1.6)$$

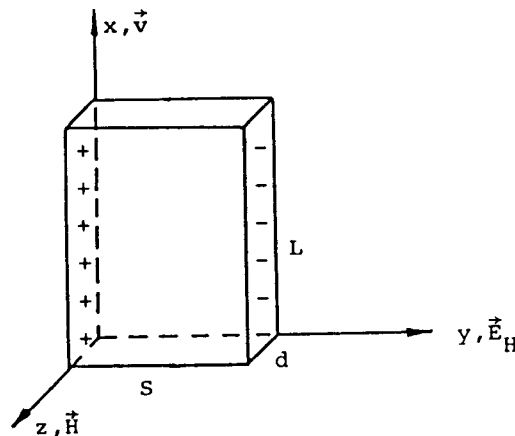
Brzina elektrona proporcionalna je intenzitetu električnog polja. Iznos faktora proporcionalnosti naziva se pokretljivost (mobilnost) elektrona:

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m} \quad (3.1.7)$$

Pokretljivost smo definirali kao iznos brzine dobivene primjenom jediničnog električnog polja. Temperaturna ovisnost pokretljivosti razmatrana je u poglavlju električne vodljivosti.

Možemo sada promotriti uzorak u obliku pravokutnog paralelepipeda dužine L, širine s i debljine d, slika 3.1.1. Magnetsko polje neka djeluje u smjeru osi z, a električno polje E u

smjeru x osi. Električno polje izaziva struju u uzorku u smjeru x osi pa su struja i magnetsko polje međusobno okomiti.



Slika 3.1.1 Uzorak metala ili poluvodiča u magnetskom i električnom polju

Pod takvim će uvjetima na elektrone u metalu, ako se oni gibaju brzinom \vec{v} , djelovati sila:

$$\vec{F}_M = e \vec{v} \times \vec{B} \quad (3.1.8)$$

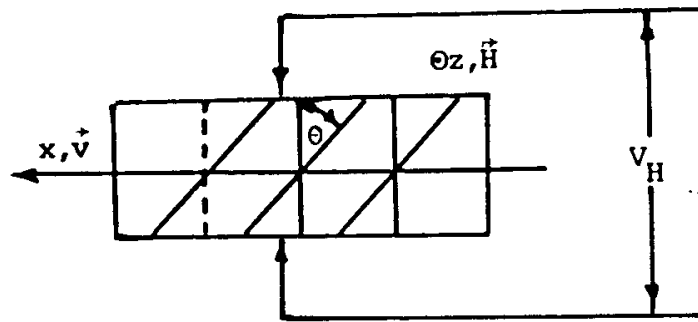
koja ima samo y-komponentu:

$$F_{My} = ev_x B \quad (3.1.9)$$

Zbog djelovanja te sile, elektroni će se otklanjati u smjeru ordinate, što će uzrokovati nagomilavanje negativnog naboja na desnoj površini uzorka. Tako stvoreni plošni naboj bit će nadalje uzrokom nastajanja električnog polja E_H , koje ima smjer ordinate, a zove se Hallovo polje, koje će na elektrone u gibanju djelovati silom :

$$F_E = eE_H \quad (3.1.10)$$

Proces nakupljanja naboja traje tako dugo, dok Hallovo polje ne počne djelovati na elektrone istom silom kao i magnetsko polje. Nakon postignute ravnoteže tih sila imamo i dalje tok elektrona u smjeru osi x, ali ekvipotencijalne plohe u uzorku nisu više okomite na smjer struje, već su prema starom položaju zakrenute za kut θ ili tzv. Hallov kut, slika 3.1.2.



Slika 3.1.2. Djelovanjem magnetkog polja, ekvipotencijalne plohe zakreću se za Hallov kut

Prislonimo li na lijevu i desnu plohu uzorka dva metalna šiljka i mjerimo razliku potencijala između njih, dobit ćemo napon V_H , koji zovemo Hallovim naponom. Polje E_H možemo pisati kao vektorski produkt:

$$\vec{E}_H = R_H \vec{i} \times \vec{B} \quad (3.1.11)$$

s konstantom proporcionalnosti R_H , bitnom za sva naša izlaganja, a koja se zove Hallova konstanta. Upravo opisana pojava nastajanja transferzalnog električnog polja E_H , odnosno napona V_H na uzorku u magnetskom polju naziva se Hallovim efektom. Ravnoteža sila na elektrone dozvoljava izjednačavanje relacija (3.1.9) i (3.1.10):

$$eE_H = ev_x B \quad (3.1.12)$$

Za Hallovo polje prema tome dobivamo:

$$E_H = v_x B \quad (3.1.13)$$

Ako upotrijebimo izraz za gustoću struje:

$$i = nev_x \quad (3.1.14)$$

možemo brzinu elektrona iz te relacije uvrstiti u (3.1.13) i usporedbom s relacijom (3.1.11) dobiti da je Hallova konstanta dana relacijom:

$$R_H = 1/ne \quad (3.1.15)$$

Poznavajući Hallovu konstantu možemo izračunati koncentraciju elektrona n . No to nije sve. Kombinacijom izraza (3.1.15) s poznatim izrazom za električnu vodljivost (2.2.5) dobivamo također važnu relaciju:

$$R_H \sigma = \mu_n \quad (3.1.16)$$

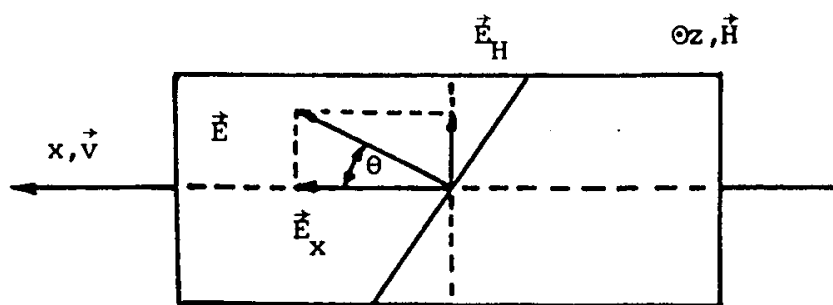
gdje je μ_n pokretljivost elektrona. Možemo zaključiti da mjereći Hallovu konstantu i električnu vodljivost vodiča pomoću relacije (3.1.16) možemo izračunati μ_n pokretljivost elektrona.

Pogledajmo još koliki je Hallov kut θ . Nakon uključivanja magnetskog polja stvara se polje E_H koje zajedno s poljem E_x daje rezultantno polje E tj. stvarno električno polje koje djeluje na elektrone, slika 3.1.2. Kut između E polja i E_x polja je i kut starih i novih ekvipotencijalnih ploha, dakle Hallov kut. Pošto pretpostavljamo da je kut θ malen, možemo pisati:

$$\operatorname{tg}\theta \approx \theta = E_H/E_x \quad (3.1.17)$$

Uvrštavanjem poznatih izraza za E_x i E_H , za Hallov kut dobivamo:

$$\theta = R_H \sigma B \quad (3.1.18)$$



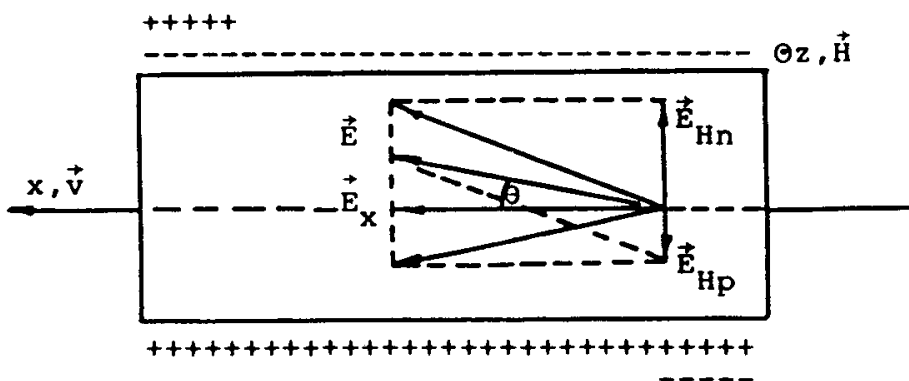
Slika 3.1.2. Vektorska slika električnih polja u uzorku metala pod djelovanjem magnetskog polja

Možemo primjetiti da je zakretanje ekvipotencijalnih ploha veće kod jačih magnetskih polja i u metalima s većom pokretljivošću elektrona. Budući je pokretljivost elektrona u metalima vrlo mala, Hallov kut je također malen čak i u slučaju jakih magnetskih polja. Hallov efekt u metalima se vrlo teško mjeri. Možemo zaključiti, da bi se na metalnom uzorku mogao mjeriti Hallov napon, moraju se upotrebiti vrlo jaka magnetska polja i jake struje kroz uzorak.

3.2 Hallov efekt u poluvodičima

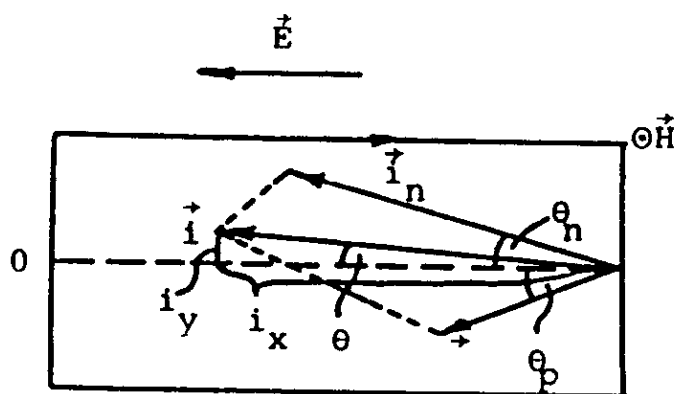
Kao nosioci naboja u poluvodiču javljaju se elektroni i šupljine. U vanjskom električnom polju šupljine se gibaju u suprotnom smjeru od elektrona nose pozitivni naboj, što znači da će magnetsko polje na njih djelovati silom u istom smjeru kao i silom na elektrone. Rezultat djelovanja polja na elektrone i šupljine bit će skupljanje negativnog naboja na desnoj površini uzorka, slika 3.1.1., ali i pozitivnog naboja na istoj površini. Za razliku od metala stvorit će se sada dva električna polja u smjeru osi y , ali suprotne orijentacije. Zbog nejednake koncentracije elektrona i šupljina u poluvodiču ta dva polja nisu

jednaka i ne poništavaju se. Dobiva se kao i prije neko polje E_H . Imati ćemo i dva Hallova kuta. Jedan za elektrone drugi za šupljine. Pod tim uvjetima možemo izvesti opći izraz za Hallovu konstantu kod poluvodiča. Kad se uključi struja i magnetsko polje, u uzorku će nakon ravnoteže nastati situacija prikazana na slici 3.2.1. Kao i u poglavlju 3.1, u smjeru osi x imat ćemo električno polje E_x , koje potječe od napona uključenog na krajevima uzorka poluvodiča. U osi y nastaju dva Hallova polja: E_{Hn} od



Slika 3.2.1. Hallov efekt u n-tipu poluvodiča

površinske raspodjele elektrona i E_{Hp} od površinske raspodjele šupljina. Odabrat ćemo n-tip poluvodiča. Elektrona imamo znatno više nego šupljina pa je i električno polje E_{Hn} veće. Ukupno električno polje dobivamo vektorskim zbrojem sva tri polja. Kao što smo već rekli u poglavlju 3.1, smjer struje kroz kristal ne poklapa se sa smjerom ukupnog polja već je otklonjen za kut θ od njega. Znamo da smjer ukupne struje leži longitudinalno i nema transverzalne komponente. Općeniti izraz za Hallovu konstantu izvest ćemo na osnovu vektorske slike gustoće struja. Cilj nam je izračunati kut θ iz tog dijagrama i posredstvom relacije (3.1.17) dobiti Hallovu konstantu.



Slika 3.2.2. Vektorski prikaz gustoća struja.

Iz slike se može vidjeti da je:

$$\operatorname{tg}(-\theta) = i_y/i_x \quad (3.2.1)$$

Kut θ je jako malen, pa možemo pisati:

$$\operatorname{tg}(-\theta) = -\theta \quad (3.2.2)$$

odakle je:

$$\theta = -i_y/i_x \quad (3.2.3)$$

Transverzalna komponenta gustoće struje je iz slike jednaka:

$$i_y = -i_n \sin\theta_n + i_p \sin\theta_p \quad (3.2.4)$$

Kao i prije primjenjujemo aproksimaciju malih kuteva:

$$i_y = -(i_n \theta_n + i_p \theta_p) \quad (3.2.5)$$

Uvrštavanjem poznatih relacija za gustoću struje i kut θ dobivamo konačnu relaciju za tu komponentu struje:

$$i_y = -n e \mu_n^2 E_x B + p e \mu_p^2 E_x B \quad (3.2.6)$$

Longitudinalna komponenta i_x , u aproksimaciji malih kuteva, dana je relacijom:

$$i_x = i_n + i_p = (n e \mu_n + p e \mu_p) E_x \quad (3.2.7)$$

Podijelimo li relaciju (3.2.6) s relacijom (3.2.7), za Hallov kut dobivamo:

$$\theta = (-n e \mu_n^2 B + p e \mu_p^2 B) / (n e \mu_n + p e \mu_p) \quad (3.2.8)$$

Podijelimo li kut θ s produktom $B\sigma$ dobivamo Hallovu konstantu:

$$R_H = -(n \mu_n^2 - p \mu_p^2) / e (n \mu_n + p \mu_p)^2 \quad (3.2.9)$$

Dobivena relacija (3.2.9) pokazuje da između Hallove konstante i koncentracije nosilaca naboja kod poluvodiča ne postoji tako jednostavna veza kao kod metala. Da bi izračunali koncentraciju jedne vrste nosilaca naboja treba poznavati osim Hallove konstante još tri veličine, koncentraciju druge vrste nosilaca naboja i obje pokretljivosti.

Termoelektrični efekt

Seebeckov koeficijent, Peltierov koeficijent, Thomsonov koeficijent, Thomsonova jednadžba

UVOD

Ako su dva spoja dva različita materijala na različitim temperaturama, između njih se javlja razlika električnog potencijala, a sam efekt se zove termoelektrični efekt. Taj napon (često se zove i termonapon) je obično proporcionalan razlici temperatura dva spoja, a koeficijent proporcionalnosti se naziva Seebeckov koeficijent i karakteristika je danog para materijala. Učinkovitost takve pretvorbe toplinske energije u električnu je mala.

Termoelektrični efekt koji se manifestira kao električna struja u zatvorenoj petlji sastavljenoj od dva različita materijala čija se spojišta nalaze na različitim temperaturama (T_1 i T_2) naziva se Seebeckovim efektom. Na krajevima takve otvorene petlje javlja se razlika potencijala, koja se često naziva i termoelektromotornom silom (TEMF). Do nje dolazi uslijed termodifuzije nosioca naboja. Naime, uz postojanje temperaturnog gradijenta unutar petlje, nosioci naboja u toplijem dijelu imaju veće brzine od onih u hladnijem dijelu, te dolazi do difuzije: struja je jača u smjeru od toplijeg ka hladnijem spojištu. U kristalima srednja brzina elektrona iščezava, pa usmjerenog gibanja nema, ako nema neke vanjske razlike potencijala. Termodifuzija uzrokuje gomilanje naboja na krajevima svakog materijala, pa se u uzorku javlja električno polje koje je usmjereno tako da u ravnotežnom stanju zaustavlja daljnju difuziju nosioca naboja, a što rezultira TEMF. Seebeck je pokazao da je TEMF za male temperaturne razlike proporcionalan toj razlici:

$$\Delta U_0 = \alpha \Delta T = \alpha (T_{toplo} - T_{hladno}) \quad U_0 = \int \alpha dT, \quad (1)$$

gdje je α relativni diferencijalni Seebeckov koeficijent (RDSC). On ovisi o kombinaciji materijala u termočlanku, i o temperaturi.

Ako su oba spojišta na istoj temperaturi, skokovi potencijala na spojištima (Za pretpostaviti je da skokovi potencijala postoje jer su Fermijeve energije u različitim materijalima različite. Gustoća nosioca naboja u različitim materijalima je različita.) su jednakog iznosa a suprotnog smjera, pa je ukupna inducirana elektromotorna sila u takvoj petlji jednaka nuli. Uvođenjem temperaturne razlike među spojištima ruši se simetrija u skokovima potencijala na spojištima; skok potencijala je veći na toplijem spojištu, pa postoji konačna efektivna inducirana elektromotorna sila, tzv. termoelektromotorna sila.

U zatvorenoj petlji koja se sastoji od samo jedne vrste materijala Seebeckov efekt se ne može odrediti, budući da nema resultantne struje, i termoelektrični napon iščezava. To je posljedica konzervativnosti, tj. činjenice da se električno polje može izraziti gradijentom neke skalarne funkcije:

$$\vec{E} = -\nabla U. \quad (2)$$

Tražimo li gradijent od TEMF, rezultat je:

$$\nabla U = \alpha_1(T) \nabla T = -\vec{E}_T, \quad (3)$$

gdje je \vec{E}_T električno polje izazvano tim TEMF. Stoga, TEMF iščezava duž zatvorene petlje načinjene od samo jednog materijala:

$$U = -\oint \vec{E}_T \cdot d\vec{s} = 0. \quad (4)$$

U slučaju da je petlja sastavljena od dva metrijala, TEMF se može pisati kao:

$$U = -\int_1^V \vec{E}_T \cdot d\vec{s} - \int_2^V \vec{E}_T \cdot d\vec{s}. \quad (5)$$

Uvrštavanjem (3) u (5) dobiva se:

$$U = \int_1^V \alpha_1(T) \nabla T \cdot d\vec{s} + \int_2^V \alpha_2(T) \nabla T \cdot d\vec{s} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_1(T) dT + \int_{T_2}^{T_1} \alpha_2(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_1 - \alpha_2) dT = \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT, \quad (6)$$

gdje je α iz posljednje jednakosti ista veličina kao u (1). Iz (6) se vidi da je TEMF konačna za $\alpha_1 \neq \alpha_2$. No, Seebeckovog efekta opet neće biti ako nema temperaturne razlike među spojištima. Iz (6) je također vidljivo da TEMF ovisi samo o razlici temperatura spojišta, ne i o temperaturnoj distribuciji duž petlje.

U zatvorenoj petlji od dva materijala Seebeckov koeficijent nema apsolutnu vrijednost za pojedini od dva materijala, nego je njegov iznos karakteriziran svakim parom materijala posebno; naravno, ako je termonapon V_0 proporcionalan razlici temperatura ΔT toplog i hladnog spojišta,

$$V_0 = \alpha \Delta T, \quad (1)$$

što općenito ne mora biti ispunjeno. U teorijskim razmatranjima¹ može se dobiti izraz za apsolutnu vrijednost Seebeckovog koeficijenta α nekog materijala u obliku Pisarenkove formule:

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[-\frac{\xi}{kT} + \frac{1}{kT} \frac{\int_0^\infty E^{5/2} \tau' dE}{\int_0^\infty E^{3/2} \tau' dE} \right], \quad (2)$$

pri čemu je k Boltzmannova, T temperatura, e naboj elektrona, ξ veličina kojom se određuje položaj Fermijevog nivoa, τ vrijeme relaksacije, E energija i f' derivacija funkcije raspodjele po energiji. U slučaju nedegeneriranih poluvodiča, kod kojih se Fermijev nivo nalazi barem kT ispod dna vodljive vrpce, kao funkcija raspodjele se može uporabiti Boltzmannova raspodjela $f \sim \exp(-E/kT)$, eksponentna ovisnost vremena relaksacije $\tau \sim E^r$, $\xi = E_F - E_C$. E_F je položaj Fermijevog nivoa, a E_C položaj dna vodljive vrpce. Te dvije energije u n-tipu poluvodiča su povezane izrazom (3):

$$E_F = E_C - kT \ln \frac{N_C}{n}, \quad (3)$$

pri čemu je n koncentracija elektrona, a N_C efektivna gustoća stanja u zoni vodljivosti. Kada se sve navedeno uvrsti u Pisarenkovu formulu (2) i provede integracija, dobiva se:

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left(r + \frac{5}{2} + \ln \frac{N_C}{n} \right). \quad (4)$$

Za p-tip poluvodiča vrijedi analogan izraz:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(r + \frac{5}{2} + \ln \frac{N_V}{p} \right) \quad (5)$$

N_C i N_V su proporcionalni $T^{3/2}$, a n i p rastu eksponencijalno s temperaturom u temperaturnom području u kojem su se obavljala mjerenja (sobna temperatura), tako da se u tom području α smanjuje s temperaturom.

Magnetska svojstva materijala

Magnetizam općenito

U vanjskom magnetskom polju tvari se magnetiziraju. Tu pojavu opisujemo vektorskom veličinom magnetizacijom, koju definiramo kao srednju gustoću magnetskih dipola. Magnetizacija je proporcionalna magnetskom polju, a u najjednostavnijem slučaju (izotropni sustav), veza između magnetizacije i magnetskog polja je linearna:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.1)$$

Faktor proporcionalnosti χ je bezdimenzionalna veličina koju nazivamo magnetskom susceptibilnošću sustava. Ovisno o njihovim magnetskim svojstvima, tvari možemo podijeliti na jake i na slabe magnete. U jake magnete spadaju feromagnetni, antiferomagnetni i ferimagnetni, a u slabe dijamagnetni i paramagnetni. Magnetska susceptibilnost za dijamagnete je negativna, a za paramagnete pozitivna veličina. Kod slabih magneta postoje dvije grupe doprinosa magnetizaciji – atomski doprinos koji dolazi od djelovanja vanjskog polja na elektrone vezane u atomima, te doprinos vodljivih elektrona u metalima.

Elektroni kao magnetski dipoli

Gibanjem oko jezgre elektron proizvodi električnu struju, a ona proizvodi magnetsko polje. Prema tome, elektroni u atomima djeluju kao permanentni magnetski dipoli. Elektron koji se giba oko jezgre ima orbitalni moment impulsa

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (1.2)$$

Njemu je pridružen magnetski dipolni moment

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e\vec{l}}{2m} \quad (1.3)$$

Magnetskom momentu pridonosi i elektronski spin, \vec{s} . Spinski magnetski dipolni moment elektrona je

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e\vec{s}}{m} \quad (1.4)$$

U atomima se doprinosi pojedinih elektrona zbrajaju u rezultantni magnetski dipolni moment. U vanjskom magnetskom polju potencijalna energija magnetskog dipola $\vec{\mu}$ je

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1.5)$$

Atomski magnetizam

Atomski dijamagnetizam

Ako je vanjska ljuska atoma sasvim popunjena elektronima, magnetsko djelovanje se poništava, tj. ukupni magnetski dipolni moment atoma bit će jednak nuli. No, ako se atom nađe u vanjskom magnetskom polju, dolazi do promjene gibanja elektrona oko jezgre. Uključenjem magnetskog polja mijenja se magnetski tok kroz površinu što ju zatvara elektronska staza, inducira se dodatna struja koja pak inducira magnetske momente čija je orijentacija određena Lenzovim pravilom (suprotna orijentaciji vanjskog polja koje ih je stvorilo). Orbitalni moment impulsa \vec{l} počinje precesirati oko smjera vanjskog magnetskog polja frekvencijom

$$\vec{\omega}_L = -\frac{(-e)}{2m} \vec{B} \quad (1.6)$$

koju nazivamo Larmorovom frekvencijom. Tom frekvencijom oko smjera polja precesira i inducirani magnetski moment. Dodatna struja nastala uključenjem magnetskog polja jednaka je

$$I = \frac{-e}{T_L} = \frac{-e \omega_L}{2\pi} = -\frac{e^2 B}{4\pi m} \quad (1.7)$$

T_L je period Larmorovog periodičnog gibanja. Navedena struja proizvodi magnetski dipolni moment

$$\vec{\mu} = \vec{I} \times \vec{P} = -\frac{e^2 \rho^2 \vec{B}}{4m} \quad (1.8)$$

P je površina projekcije elektronske staze na ravninu okomitu na polje, ρ je radijus precesije. Postavimo li jezgru u središte koordinatnog sustava, općenito će vrijediti za kvadrat udaljenosti elektrona od jezgre:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (1.9)$$

Os z biramo u smjeru vektora magnetske indukcije. Kako je ρ radijus kružnice u ravnini okomitoj na \vec{B} , vrijedi $\rho^2 = x^2 + y^2$. Iz ravnopravnosti koordinatnih osi i gornjeg izraza slijedi

$$\overline{\rho^2} = \frac{2}{3} \overline{r^2} \quad (1.10)$$

Magnetizacija sustava jednaka je produktu koncentracije atoma i zbroju prosječnih vrijednosti magnetskih dipolnih momenata elektrona u atomu:

$$M = N \sum_i \overline{\mu_i} = -\frac{e^2 N B}{6m} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (1.11)$$

Iz izraza $M = \chi H$ i $B = \mu_0 H$ dobivamo izraz za magnetsku susceptibilnost:

$$\chi_d = \frac{M}{H} = -\frac{e^2 N \mu_0}{6m} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (1.12)$$

Magnetska susceptibilnost je negativna, dakle, efekt koji proizvode inducirani dipoli u atomima s popunjenom vanjskom ljuskom je *dijamagnetski*.

Atomski paramagnetizam

Ako je vanjska ljuska djelomično popunjena elektronima, atom će djelovati kao permanentni magnetski dipol. Zbrajanjem doprinosa pojedinih elektrona, dobivamo ukupan orbitalni angularni moment \vec{L} i ukupni spin podljuske \vec{S} . Njihov vektorski zbroj daje ukupni angularni moment podljuske

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.13)$$

Magnetsko polje postavljamo u smjeru z-osi. Energija magnetskog dipola u vanjskom polju je

$$E = -\vec{\mu}_z \vec{B} \quad (1.14)$$

μ_z je projekcija magnetskog dipola na smjer magnetskog polja i jednaka je

$$\mu_z = -g\mu_B J'_z \quad (1.15)$$

gdje je $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ ($= 0.9274 \cdot 10^{-23} \text{ J T}^{-1}$) Bohrov magneton ($\hbar/2$ je iznos spina elektrona), a g spektroskopski faktor

$$g = 1 + \frac{J'(J'+1) + S'(S'+1) - L'(L'+1)}{2J'(J'+1)} \quad (1.16)$$

Kvantni broj J'_z može poprimiti vrijednosti od $-J'$ do J' , pa se u stanju kvantnog broja J' energijski spektar magnetskog dipola sastoji od $2J' + 1$ ekvidistantnih nivoa razmaknutih za $g\mu_B B$.

Zbog jednostavnosti, uzimamo $L' = 0$, $S' = \frac{1}{2}$, iz čega proizlazi $J' = S'$; $g=2$; $J'_z = \pm \frac{1}{2}$

Uvrštavanjem u izraz za magnetski dipolni moment, dobivamo

$$\mu_{zi} = \pm \mu_B \quad (1.17)$$

Prosječna vrijednost komponente magnetskog dipola u smjeru polja jednaka je

$$\overline{\mu_z} = \frac{\sum_i \mu_{zi} e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad E_i = -\mu_{zi} B \quad (1.18)$$

Množeći gornji izraz s koncentracijom atoma, dobivamo magnetizaciju sustava:

$$M = N\mu_B \frac{e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}}} = N\mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{k_B T} \quad (1.19)$$

U slučaju niskih temperatura, odnosno termičke energije $k_B T$ mnogo manje od magnetske $\mu_B B$

$$\tanh \frac{\mu_B B}{k_B T} \approx 1 \quad (1.20)$$

Dobivamo magnetizaciju zasićenja $M = N\mu_B$, dok će u slučaju visokih temperatura (termičke energije mnogo veće od magnetske) približno vrijediti razvoj

$$e^{\pm \frac{\mu_B B}{k_B T}} = 1 \pm \frac{\mu_B B}{k_B T} \quad (1.21)$$

pa se izraz za magnetizaciju transformira u

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} B \quad (1.22)$$

Magnetska susceptibilnost

$$\chi_p = \frac{M}{H} = \frac{N\mu_0\mu_B^2}{k_B T} \quad (1.23)$$

je pozitivna, zaključujemo da djelomično popunjena ljuska daje paramagnetski efekt. Atomska paramagnetska susceptibilnost obrnuto proporcionalna s temperaturom poznata je kao Curieov zakon.

Vodljivi elektroni u metalima

U prethodnim razmatranjima uzimali smo u obzir samo lokalizirane elektrone, odnosno one vezane u atomu, no mjerenja su pokazala da dobiveni izrazi ne vrijede za niz metala, te da valja uzeti u obzir i doprinos vodljivih elektrona. Vodljivi elektroni daju i dijamagnetski i paramagnetski doprinos. Dijamagnetski doprinos dolazi od promjene orbite vodljivih elektrona u magnetskom polju, dok je paramagnetski doprinos rezultat djelovanja magnetskog polja na spin elektrona.

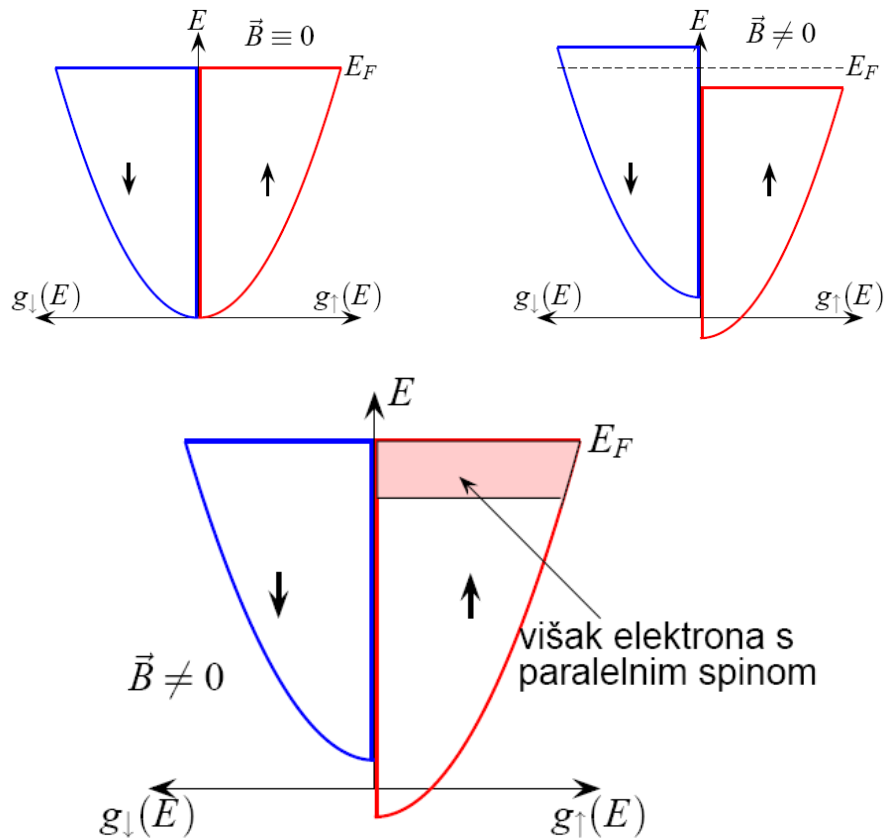
Iznos elektronskog spina je $\hbar/2$, pa iz relacije $\vec{\mu}_s = -\frac{e\vec{s}}{m}$ slijedi da svaki elektron djeluje kao magnetski dipol iznosa jednakog Bohrovu magnetonu $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$.

Razmatramo elektronski plin u općenitom periodičnom potencijalu. Pri temperaturi $T=0K$ u svakom orbitalnom stanju određenog valnog vektora \vec{k} ispod Fermijevog nivoa nalaze se dva elektrona suprotnih spinova. Elektroni su ravnopravno raspoređeni u oba spinska stanja, te je rezultatni magnetski moment elektronskog plina jednak nuli. Takav raspored ostaje praktički očuvan do temperature tališta metala, jer se povišenjem temperature funkcija raspodjele vodljivih elektrona mijenja tek neznatno.

Energija elektrona mijenja se u vanjskom magnetskom polju. Potencijalna energija magnetskog dipola je $E = -\vec{\mu}_B \vec{B}$ pa ovisno o spinskoj orijentaciji, odnosno o tome je li magnetski dipol paralelan ili antiparalelan s vanjskim poljem, za energiju elektrona valnog vektora \vec{k} u vanjskom polju dobivamo

$$E_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) = E(\vec{k}) \mp \mu_B B \quad (1.24)$$

Iz gornjeg izraza može se vidjeti da je energija elektrona paralelne spinske orijentacije (odnosno orijentacije magnetskog momenta) niža od energije elektrona antiparalelne orijentacije. Dio elektrona antiparalelne orijentacije preokrenut će svoje magnetske momente u energijski stabilnije stanje, odnosno u stanje niže energije. Zbog viška elektrona paralelne orijentacije magnetskog momenta javlja se rezultatna magnetizacija elektronskog plina. Kako je magnetizacija istog smjera kao i magnetsko polje, spinska susceptibilnost elektronskog plina je pozitivna. Iznos potencijalne energije $\mu_B B$ vrlo je malen pa se energija vodljivih elektrona čak i u ekstremno jakim magnetskim poljima mijenja vrlo malo te magnetsko polje preokreće spinove samo malom postotku elektrona. Za izračun magnetizacije treba nam broj elektrona kojima je magnetsko polje preokrenulo magnetske momente. Pretpostavljamo da se gustoća stanja u okolini Fermijeve energije mijenja vrlo sporo. Gustoću elektronske populacije dobivamo množenjem gustoće stanja $g(E)$ s funkcijom raspodjele $\rho(E)$. Obzirom da se funkcija raspodjele mijenja neznatno za sve energije manje od temperature tališta, možemo aproksimirati s Fermi-Diracovom funkcijom raspodjele pri apsolutnoj nuli (obzirom da su elektroni fermioni). Ona je za sve energije manje od Fermijeve jednaka 1, a za sve veće jednaka 0. Promjena gustoće elektronske populacije ograničena je na vrlo usko



Slika Paulijev Paramagnetizam

područje, približne širine $\mu_B B$ oko Fermijeve energije. Efektivna koncentracija vodljivih elektrona zbog kojih se sustav magnetizira jednaka je umnošku širine energijskog intervala s gustoćom stanja na Fermijevoj energiji.

$$N_{ef} = \mu_B B g(E_F) \quad (1.25)$$

Magnetizacija elektronskog plina jednaka je umnošku efektivne koncentracije i Bohrovog magnetona

$$M = N_{ef} \mu_B = \mu_B^2 g(E_F) B \quad (1.26)$$

Iz relacija $M = \chi H$ i $B = \mu_0 H$ dobivamo izraz za paramagnetsku susceptibilnost:

$$\chi_P = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) \quad (1.27)$$

Upotrijebimo li izraz za gustoću stanja na Fermijevom nivou iz Sommerfeldovog modela $g(E_F) = \frac{3ZN}{2E_F}$, gdje je ZN koncentracija vodljivih elektrona, za paramagnetsku susceptibilnost slijedi:

$$\chi_P = \frac{3ZN\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \quad (1.28)$$

Navedeni je rezultat za paramagnetsku susceptibilnost vodljivih elektrona izveo Pauli. Iskoristimo li relaciju $E_F = k_B T_F$, gdje je T_F Fermijeva temperatura, gornji izraz možemo pisati u obliku

$$\chi_P = \frac{3ZN\mu_0\mu_B^2}{2k_B T} \cdot \frac{T}{T_F} \quad (1.29)$$

Prvi faktor približno je jednak izrazu za atomsku paramagnetsku susceptibilnost, dok faktor T/T_F reducira susceptibilnost. Fermijeva temperatura za metale je vrlo velika pa je pri sobnim temperaturama dani omjer vrlo mali, a paramagnetska susceptibilnost vodljivih elektrona reda veličine dijamagnetske susceptibilnosti elektrona iz unutrašnjih ljusaka. Redukcija susceptibilnosti je posljedica Paulijeva principa – svako kvantno stanje može prihvatiti samo jedan elektron, pa se u magnetskom polju preokreću magnetski dipolni momenti samo elektronima s vrha energijske raspodjele.

Vanjsko polje djeluje i na orbitalnu valnu funkciju elektrona. Dok je izvan magnetskog polja staza slobodnog elektrona pravac, u magnetskom polju poprima oblik spirale oko smjera magnetskog polja. Zbog promjene elektronske staze inducira se struja, i magnetski dipolni moment orijentacije suprotne vanjskom polju (prema Lenzovu pravilu). Dijamagnetski doprinos susceptibilnosti vodljivih elektrona u metalima izveo je Landau:

$$\chi_d = -\frac{ZN\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \quad (1.30)$$

Rezultantna susceptibilnost dobiva se zbrojem paramagnetskog i dijamagnetskog doprinosa:

$$\chi = \chi_P + \chi_d = \frac{ZN\mu_0\mu_B^2}{E_F} \quad (1.31)$$

Ukupno djelovanje magnetskog polja na elektronski plin je paramagnetsko.

Gornji rezultat dobiven je izvedom u Sommerfeldovu modelu, no on pretpostavlja gibanje elektrona u potencijalnoj jami ravnog dna koju čini površina kristala, dok je realna situacija takva da na elektrone djeluje periodični potencijal rešetke. Kako bismo dobili što vjerniji rezultat, u razmatranje uključujemo aproksimaciju efektivne mase.

Efektivna masa u Paulijevu susceptibilnost ulazi preko gustoće stanja, dok se Bohrov magneton ne mijenja u odnosu na Sommerfeldov model, obzirom da okolina ne djeluje na elektronski spin.

$$g(E_F^*) = \frac{3ZN}{2E_F^*} \quad (1.32)$$

Fermijeva energija bit će

$$E_F^* = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \quad (1.33)$$

Iz toga slijedi za gustoću stanja

$$g(E_F^*) = \frac{m^*}{m} \cdot \frac{3ZN}{2E_F} \quad (1.34)$$

Paramagnetska susceptibilnost uz aproksimaciju efektivne mase

$$\chi_P^* = \mu_0\mu_B^2 g(E_F^*) = \frac{m^*}{m} \chi_P \quad (1.35)$$

Gdje je χ_P izraz za paramagnetsku susceptibilnost izveden u Sommerfeldovu modelu.

U izraz za dijamagnetsku susceptibilnost efektivna masa ulazi preko gustoće stanja i preko Bohrovog magnetona.

Dijamagnetska susceptibilnost uz aproksimaciju efektivne mase

$$\chi_d^* = -\frac{ZN\mu_0\mu_B^{*2}}{2E_F^*} = \frac{m}{m^*} \chi_d \quad (1.36)$$

Gdje je χ_d Landauov izraz za dijamagnetsku susceptibilnost vodljivih elektrona.

Obzirom da je brzina elektrona obrnuto proporcionalna efektivnoj masi (jednaka je omjeru impulsa i efektivne mase), iz proporcionalnosti brzine i Lorentzove sile slijedi da je i sila obrnuto proporcionalna efektivnoj masi, te će za manju efektivnu masu sila, odnosno deformacija elektronske staze, biti veća, a time veći i dijamagnetski efekt.

Rezultantna susceptibilnost vodljivih elektrona je

$$\chi^* = \chi_p^* + \chi_d^* = \chi_p^* \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right] \quad (1.37)$$

Ovdje smo iskoristili omjer $\frac{\chi_d^*}{\chi_p^*} = \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \frac{\chi_d}{\chi_p}$ te iz Sommerfeldova modela $\frac{\chi_d}{\chi_p} = -\frac{1}{3}$

Za dovoljno malu efektivnu masu dijamagnetski efekt bit će dominantan, no ako je efektivna masa približno jednaka ili veća od mase slobodnog elektrona, rezultatni efekt bit će paramagnetski.

U nekim sustavima postoji i Van Vleckov paramagnetizam. On nastaje u atomima u kojima je elektronski oblak nesimetrično raspoređen oko smjera magnetskog polja. On je to veći što su pobuđeni energijski nivoi bliži osnovnom energijskom nivou. Van Vleckova susceptibilnost usporediva je s atomskom dijamagnetskom susceptibilnošću.

Ukupna susceptibilnost metala jednaka je zbroju susceptibilnosti vodljivih elektrona i elektrona iz unutrašnjih podljusaka. U metalima s popunjenim podljuskama Van Vleckov paramagnetizam je zanemariv, a djelovanje vezanih elektrona je dijamagnetsko.

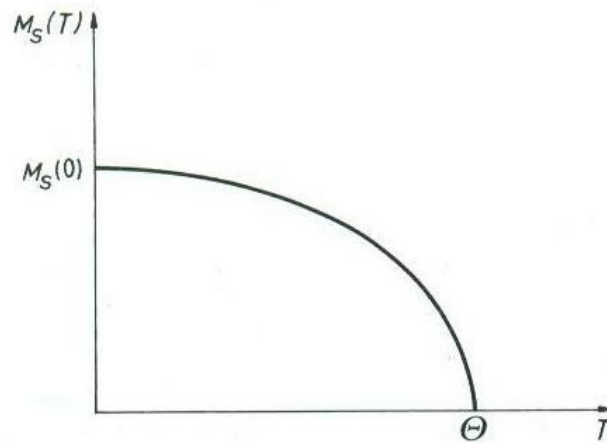
Većina izolatora i poluvodiča su dijamagneti, obzirom da je doprinos vodljivih elektrona zbog male koncentracije efektivnih nosilaca naboja zanemariv. Ako je koncentracija efektivnih nosilaca naboja velika, valja ubrojiti njihov doprinos. Rezultantni efekt ovisi o odnosu Paulijeve paramagnetske i Landauove dijamagnetske susceptibilnosti, ako je Paulijeva susceptibilnost veća, efekt je paramagnetski, u suprotnom je dijamagnetski.

Jaki magneti

Kao kod paramagneta i kod feromagneta postoje permanentni magnetski dipoli. No, za razliku od paramagneta, gdje je ukupni magnetski dipolni moment (time i magnetizacija) jednak nuli zbog podjednagog broja atoma s magnetskim dipolnim momentima u svakom smjeru, kod feromagneta postoji magnetizacija i bez djelovanja vanjskog polja, zahvaljujući visokom stupnju mikroskopskog uređenja sustava. Spontana magnetizacija kod feromagneta maksimalna je pri temperaturi apsolutne nule, smanjuje se zagrijavanjem, a potpuno iščezava pri Curieovoj temperaturi, kada feromagnet prelazi u paramagnet. Prema Weisssovoj teoriji srednjeg polja, spontana magnetizacija posljedica je međudjelovanja magnetskih dipola, odnosno svaki se magnetski dipol nalazi u usrednjenom polju svih ostalih magnetskih dipola koji ga okružuju.

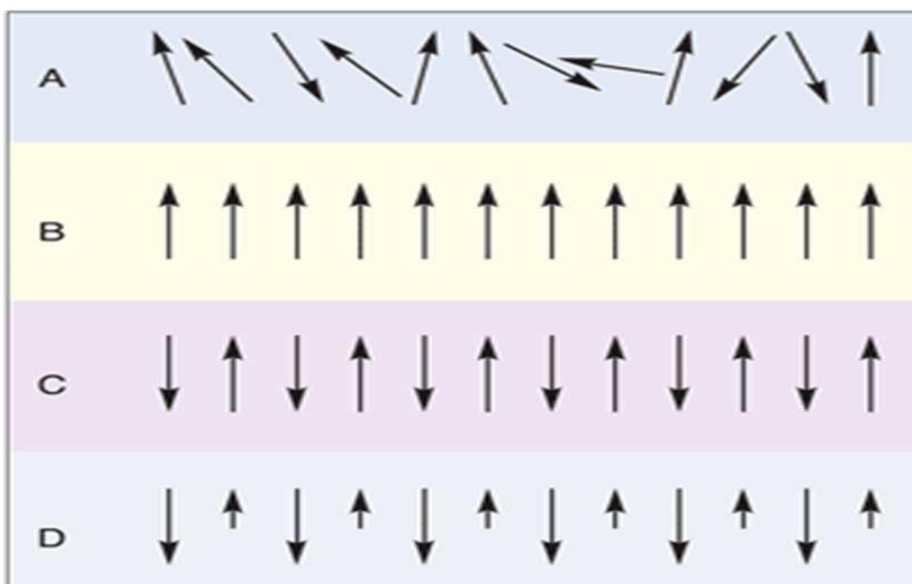
Unutrašnjost feromagneta sastavljena je od manjih područja uređene orijentacije magnetskih dipola koje nazivamo domenama. Pri temperaturi apsolutne nule svi su elementarni dipolu unutar domene postavljeni paralelno. Spontana magnetizacija ne mora se očitovati makroskopski, obzirom da se spontane magnetizacije pojedinih domena mogu poništavati.

Za razliku od feromagneta, gdje se magnetski dipoli nastoje postaviti paralelno uslijed spontane magnetizacije, kod antiferomagneta se javljaju dvije skupine magnetskih dipola koji se nastoje postaviti antiparalelno. Obzirom da je iznos dipolnih momenata jednak za obje skupine, pri temperaturi apsolutne nule magnetizacija antiferomagneta jednaka je nuli.



Slika Temperaturna ovisnost spontane magnetizacije u domeni

Ferimagnete karakteriziraju također dvije skupine antiparalelno postavljenih dipola, no zbog razlike u iznosu dipolnih momenata, pri apsolutnoj nuli će magnetizacija biti različita od nule.



Slika prikazuje različite magnetske materijale: paramagnetizam (A), feromagnetizam (B), antiferomagnetizam (C), ferimagnetizam(D)

Povijesni pregled razvoja supravodljivih materijala

Krajem 19. stoljeća postignut je veliki napredak u postizanju niskih temperatura. Upravo to je omogućilo pronalazak prvih supravodljivih materijala. Supravodljivost je otkrio nizozemski fizičar Heike Kammerlingh Onnes. Onnes je posvetio svoju znanstvenu karijeru istraživanju postizanja izuzetno niskih temperatura. Tako je 1908. godine uspješno promijenio agregatno stanje helija u tekuće ohladivši ga na -269°C ili 4.2 K. Onnes je tada proizveo nekoliko mililitara tekućeg helija i to je bio početak istraživanja na temperaturama koje ranije nije bilo moguće postići. Pronalazak tekućeg helija omogućio je znanstvenicima da dovedu i druge materijale na temperaturu blizu apsolutne nule.

Krajem prvog desetljeća 19. stoljeća Onnes počinje istraživati vodljivost elemenata u uvjetima izuzetno niskih temperatura. Prije toga bilo je poznato da se otpor metala smanjuje padom temperature, ali nije bilo poznato koliko je točno moguće smanjiti otpor smanjivanjem temperature i koliki bi otpor bio kada bi se metal ohladio na temperaturu blizu apsolutne nule. Neki znanstvenici, uključujući i samog Williama Kelvina, vjerovali su da bi se elektroni potpuno zaustavili pri temperaturi apsolutne nule. Drugi znanstvenici, uključujući Onnesa, bili su mišljena da bi pri tim uvjetima otpor sasvim nestao. Zagovarali su teoriju po kojoj bi otpor u navedenima materijalima polako opadao, samim time omogućavajući bolju vodljivost. Tvrdili su da bi pri vrlo niskoj temperaturi došlo do nestanka otpora, tj. kako bi se otpor smanjivao te u nekom trenutku dosegnuo zanemarivu razinu ili čak nestao. Onnes je počeo tako što je puštao električnu energiju kroz vrlo čistu žicu načinjenu od žive, te ustvrdio da smanjenjem temperature otpor u njoj neprekidno pada. Na njegovo iznenađenje nije došlo do disipacije, kao niti do zaustavljanja elektrona kako je to predlagao Kelvin. Pri temperaturi od 4.2 K otpor je jednostavno nestao. Električna energija je prolazila kroz živinu žicu i nije bilo gubitka energije, otpor je bio jednak nuli. Po Onnesu: „Živa je prešla u drugo stanje, što bi objasnilo njena izuzetna svojstva i može se nazvati supravodljivo stanje“. Eksperiment nije ostavljao mjesta sumnji. Svoje otkriće Onnes je nazvao supravodljivost.

Onnes je prepoznao važnost svog otkrića kao i potencijalne komercijalne primjene. Vodič bez otpora bio bi u stanju prenositi električnu energiju bez gubitaka. U jednom od svojih eksperimenata pustio je električnu energiju kroz prsten žive ohlađen na temperaturu od 4.2 K. Godinu dana poslije struja je i dalje tekla bez značajnijih gubitaka. Onnes je zaključio da supravodiči pokazuju osobinu koju je nazvao stalni tok električne energije. Za svoje otkriće Onnes je bio nagrađen Nobelovom nagradom 1913. godine.

Znanstvenici su tijekom godina nastavili istraživati fenomen supravodljivosti, pa su otkriveni i ostali metalni elementi koji pokazuju supravodljiva svojstva pri temperaturama bliskim apsolutnoj nuli (Tabela 1.1). Tako je 1913. godine otkrivena supravodljivost u olovu koje pri kritičnoj temperaturi T_c od 7.2K prelazi iz normalnog u supravodljivo stanje. Najveća kritična temperatura među čistim metalima otkrivena je 1930. u niobiju, $T_c = 9.2\text{K}$.

Kada u bilo kojem polju znanosti dođe do novoga otkrića, znanstvenici žele pronaći teoriju koja ga objašnjava. Tako su 1933. godine W. Meissner i R. Ochsenfeld otkrili da nestanak otpora u supravodljivom stanju nije jedino svojstvo koje materijali tada pokazuju. Otkrili su kako supravodiči pokazuju i zanimljivo magnetsko svojstvo: idealni dijamagnetizam. Materijal koji je ohlađen na temperaturu ispod kritične temperature i nalazi se u slabom vanjskom magnetnom polju, istisne magnetski tok iz svoje unutrašnjosti. Vitaliy Ginzburg i Lev Landau 1950. godine predložili su makroskopsku teoriju supravodljivosti koja može objasniti osnovna svojstva supravodljivih materijala, uključujući i visokotemperaturne okside. Eksperimentirajući sa supravodičima u vanjskom magnetnom polju Alexei Abrikosov 1957. godine dolazi do zaključka da postoje dvije vrste supravodljivih materijala, koje naziva supravodiči I i II vrste. Dok supravodiči I vrste u potpunosti izbacuju magnetski tok iz svoje

unutrašnjosti, supravodiči II vrste to mogu učiniti samo ako na njih djeluje slabo vanjsko magnetno polje, a u jakim vanjskim magnetnim poljima to čine djelomično.

POZNATI SUPRAVODLJIVI ELEMENTI

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be 0.023											B	C 15	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al 1.2	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti 0.40	V 5.4	Cr 3.0	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0.85	Ga 1.1	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr 0.61	Nb 9.3	Mo 0.92	Tc 7.8	Ru 0.49	Rh 0.0003	Pd 3.3	Ag	Cd 0.52	In 3.4	Sn 3.7	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La 4.9	Hf 0.13	Ta 4.5	W 0.015	Re 1.7	Os 0.66	Ir 0.11	Pt 0.0019	Au	Hg 4.2	Tl 2.4	Pb 7.2	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Dm	Rg	Uub						
↓																	
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
Th 1.4	Pa 1.4	U 0.20	Np	Pu	Am 0.60	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

- supravodljivi elementi
- supravodljivi elementi pod tlakom
- supravodljivi elementi samo u posebnom obliku
- nisu supravodljivi elementi

Tabela 1.1: Na periodnom sustavu označeni su supravodljivi elementi, ispod elemenata navedena je njihova kritična temperatura u kelvinima.

John Bardeen, Leon Cooper i Robert Schrieffer objavljuju 1957. godine mikroskopsku teoriju supravodljivosti, poznatiju kao BSC teorija, koja se temelji na stvaranju parova elektrona (tzv. Cooperovi parovi) uz pomoć titranja kristalne rešetke. Takvi parovi elektrona imaju suprotan spin i impuls, te kada materijal dođe na temperaturu ispod kritične, prestaje elektronsko odbijanje kulonskih sila i elektroni formiraju parove koji se gibaju usklađeno, a pri tom gibanju nema gubitaka energije.

Brian Josephson je sljedeći fizičar koji je 1962. godine napravio značajniji pomak k razumijevanju supravodljivosti. Predvidio je tuneliranje elektrona kroz tanku izolatorsku barijeru koja se nalazi između dva supravodiča, što bi omogućavalo tok struje kroz njih. To je kasnije potvrđeno i eksperimentalno, a efekt je danas poznat pod imenom Josephsonov efekt.

U 1970-tim godinama istraživanja su bila usmjerena k postizanju što viših kritičnih temperatura kod supravodljivih materijala. Iako je pojava supravodljivosti sada teorijski objašnjena i eksperimentalno potvrđena kod mnogih elemenata, bila je teško primjenjiva u svakodnevnom životu isključivo zbog svoje ograničenosti na niske temperature koje su se mogle postići sa skupim tekućim helijem. Cilj je dakle bio i ostao podići kritičnu temperaturu. Iz toga razloga znanstvenici su pokrenuli istraživanja s novim materijalima i spojevima, više se nisu ograničavali isključivo na same elemente. Tako 1964. godine Little pozornost skreće na organske materijale kao moguće visokotemperaturne supravodiče. 1973. godine Johnston

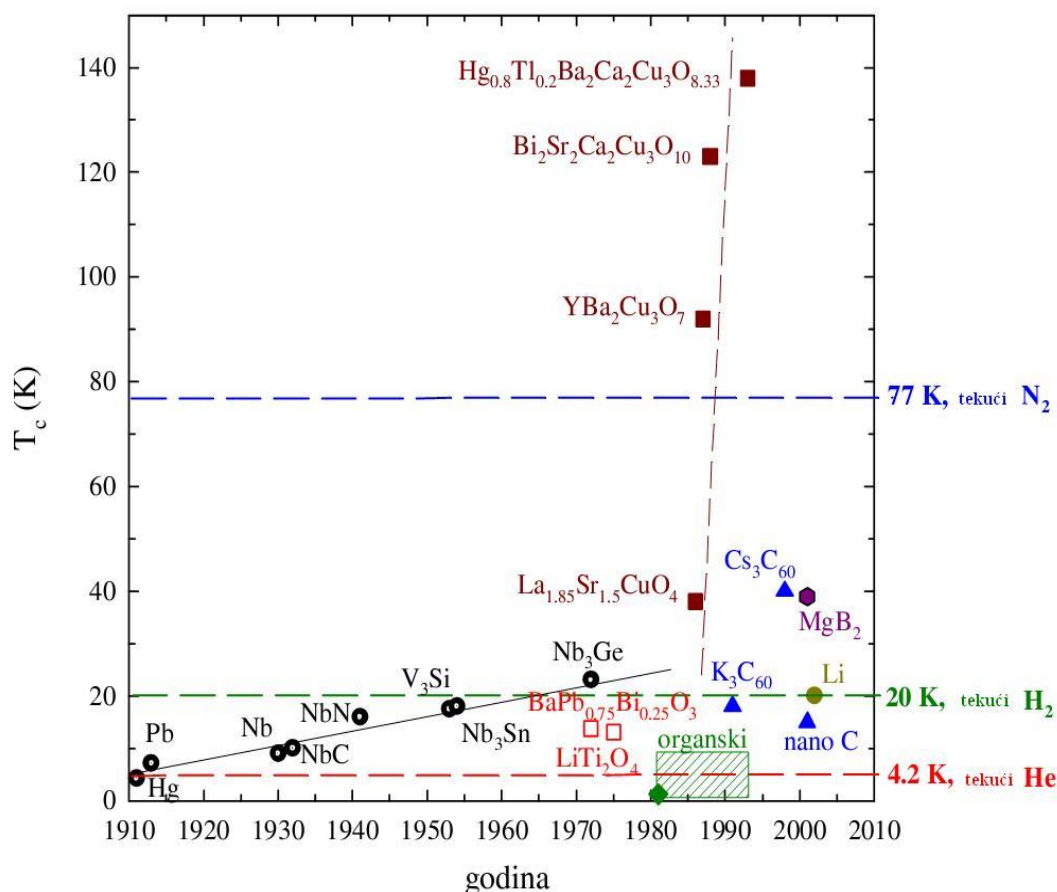
otkriva supravodljivost u LiTi_2O_4 sa kritičnom temperaturom od 13.7K, dvije godine kasnije Sleight pronalazi supravodljivost na 13K u spoju $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$.

Prvi visokotemperaturni supravodič, skraćenog imena LaBaCuO, otkrili su Georg Bendorz i Klaus Alex Muller 1986. godine. Perovskitna struktura $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ postizala je supravodljiva svojstva na temperaturama oko 30K. Pronalaskom ovog keramičkog spoja započelo je novo poglavlje u istraživanju supravodljivosti, znanstvenici počinju stvarati nove keramičke spojeve sa sve višim kritičnim temperaturama. Tako su znanstvenici došli do spoja $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ (zamjenili su barij sa stroncijem) i dobili kritičnu temperaturu oko 40K, a kada su pokušali promijeniti tlak povišili su temperaturu iznad 50K.

1987. godine Maw-Kuen Wu i Paul Chu pronalaze supravodljivost kod $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ keramike čija je kritična temperatura 92K. Konačno supravodljivost postaje dostupna na temperaturama tekućeg dušika (koji je jeftiniji od tekućeg helija), te izaziva ogroman interes u znanstvenim krugovima. Zbog svoje popularnosti dobiva i skraćeni naziv YBCO ili 123 spoj, njegova kristalna struktura razlikuje se od perovskitnih struktura jer sadrži dvije CuO_2 ravnine i CuO lance duž jednog kristalografskog smjera. Niti hrvatski znanstvenici nisu zaostajali za svjetskim trendovima, pa je tako zanimljiv podatak da je u Zagrebu supravodljivost postignuta u spoju $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ samo tjedan dana nakon službenog objavljivanja rada P. Chua. U daljnjem tekstu moći će se pronaći više informacija o ovom spoju.

1988. godine znanstvenici istražuju supravodljivost kod bakrenih oksida bizmuta i talija. Raveau zamjenjuje lantan s bizmutom i dobiva spoj $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ s kritičnom temperaturom ispod 10K. Dodavanjem ili zamjenom elemenata otkriveni su novi spojevi sa sve višim kritičnim temperaturama: za spoj $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{10}$ izmjerena je T_c oko 110K, za spoj $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$ dobivena je $T_c=123\text{K}$, dok je $T_c=138\text{K}$ pronađena kod spoja $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$.

Dalje dolazi do otkrića novih supravodljivih materijala kao što su fulereni (K_3C_{60} , Cs_3C_{60}) ili magnezijev diborid (MgB_2). Tek 2002. godine dolazi do značajnijeg otkrića supravodljivosti litija, uz primjenu vrlo visokih tlakova. 2008. godine pronađena je supravodljivost u kupratu Sn-In-Pb-Tm na kritičnoj temperaturi od oko 195K.



Slika 1.1: Pregled supravodiča.

Osnovna svojstva supravodiča

Teorije koje objašnjavaju pojavu supravodljivosti iznimno su komplicirane i bitno je naglasiti kako do danas ta pojava još uvijek nije u potpunosti objašnjena. Ipak, dokazano je da svi supravodljivi materijali pokazuju dva najvažnija svojstva:

1. u supravodiču nestaje električni otpor kada njegova temperatura padne ispod kritične temperature (T_c):

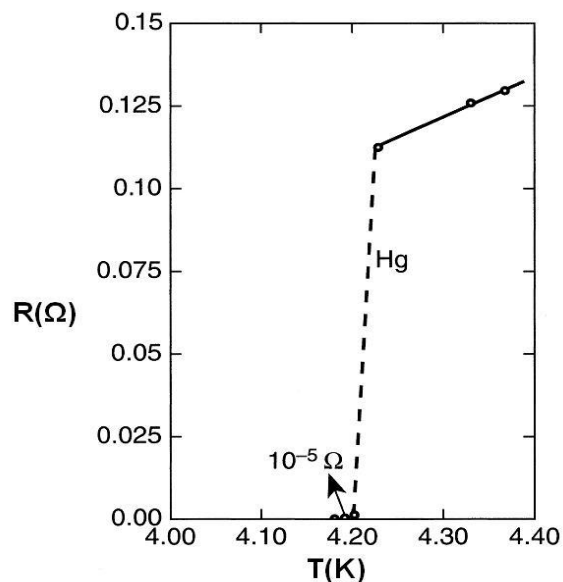
$$\rho = 0 \text{ za } T < T_c,$$

2. supravodič postaje savršeni dijamagnetik, te magnetsko polje biva izbačeno iz supravodiča, tj. dolazi do odsustva magnetske indukcije:

$$B = 0 \text{ unutar vodiča za } T < T_c, B_{c1} > B.$$

Nestanak električnog otpora

Prije nego što krenem objašnjavati kako supravodiči nemaju električnog otpora, te zbog toga mogu provoditi električnu struju bez energetskih gubitaka, spomenut ću prvo što se događa kada električna struja teče kroz obične vodiče. Kada struja teče kroz obični električni vodič, dolazi do gubitka energije (točnije električna energija se pretvori u neki drugi oblik energije), na primjer u električnoj žarulji, zbog otpora, električna energija se pretvori u toplinsku i svjetlosnu energiju. U metalnim vodičima, kao što su aluminij ili bakar, električna struja nastaje prolaskom elektrona, koji se nalaze u vanjskim energetskim ljuskama, od jednog do drugog atoma. Ti atomi su raspoređeni u kristalnu rešetku koja titra unutar metalnog vodiča. Što je viša temperatura metala, to će jače kristalna rešetka titrati. U svakom vodiču postoje male nepravilnosti ili nečistoće u rešetki. Dok elektron prolazi kroz kristalnu rešetku, sudarit će se s takvim nečistoćama prilikom čega će izgubiti energiju u obliku topline. Ovakvo svojstvo gubitka energije objašnjava se pojavom električnog otpora koji je svojstvo svakog materijala, a ovisi o njegovoj kristalnoj rešetki. Kod supravodiča situacija je drugačija. Kada materijal prijeđe u supravodljivo stanje, nečistoće u rešetki i dalje postoje, ali električnog otpora nema. Otpornost jednaka nuli, odnosno neograničena vodljivost električne struje, opažena je u supravodičima pri svim temperaturama koje su niže od kritične temperature T_c .

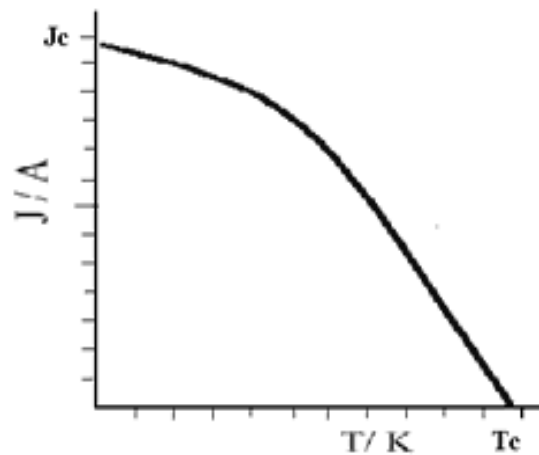


Slika 1.2: Temperaturna ovisnost električne otpornosti žive.

Danas se smatra da su supravodiči stvarno idealni vodiči s otpornošću točno jednakom nuli. To bi značilo da električna struja, jednom uvedena u strujni krug načinjen od supravodljivih materijala, može gotovo beskonačno dugo teći tim krugom. Zanimljiv eksperiment napravila su dvojica znanstvenika, File i Miles 1963. godine s ciljem da ispitaju koliko bi vremena trebalo proteći da struja prestane teći kroz zatvoren prsten načinjen od supravodljivog materijala. Procijenili su da je vrijeme gušenja struje u takvom prstenu veće od 100 000 godina. Naravno, kako supravodljivost postoji samo u ograničenom rasponu temperature, magnetnog polja i jakosti struje, ta tri parametra mogu uništiti supravodljivost ako bilo koji prijeđe svoju kritičnu vrijednost.

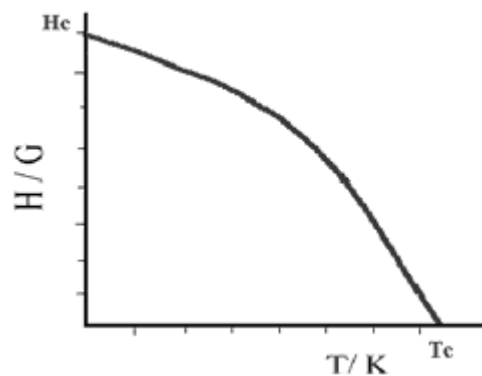
Prolaskom struje kroz supravodič, kada je on na temperaturi ispod kritične temperature T_c , ne dolazi do gubitka energije jer nema električnog otpora. Kako u supravodičima nema otpora, oni mogu provoditi kroz tanke žice jake struje. Ali kada struja dosegne jačinu kritične struje J_c , dolazi do gubitka supravodljivosti te se javlja otpor, iako je temperatura i dalje

ispod kritične. Otkriveno je da su kritična temperatura i kritična gustoća struje međusobno ovisne.



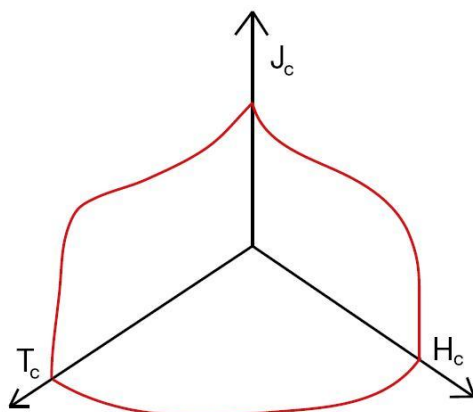
Slika 1.3: Ovisnost kritične temperature o Kritičnoj struji.

Dok električna struja teče supravodičem, oko njega se stvara magnetno polje. Što je veća jakost struje, to će veće biti i magnetno polje. Stoga, postoji određeno magnetno polje uslijed kojega će materijal izgubiti supravodljiva svojstva i prijeći u normalno vodljivo stanje uz pojavu otpora. Takvo polje, bilo da je uzrokovano prolaskom struje kroz vodič ili je supravodljivi materijal unutar vanjsko primjenjenog magnetnog polja, naziva se kritično magnetno polje H_c .



Slika 1.4: Odnos temperature i magnetskog polja u supravodičima.

Dakle, supravodljivo stanje definiraju tri parametra: kritična temperatura (T_c), kritično magnetsko polje (H_c) i kritična gustoća struje (J_c). Ti parametri su međusobno ovisni, a supravodljivost postoji ako je svaki od njih niži od kritične vrijednosti koje su karakteristične za svaki materijal.



Slika 1.5: Fazni dijagram ovisnosti T_c , H_c i J_c . Najviše vrijednosti za H_c i J_c su za $T = 0$ K, a najviša vrijednost T_c je za $H = 0$ i $J = 0$.

1.2.1 Meissnerov efekt²

1933. godine Walther Meissner i Robert Ochsenfeld otkrili su drugo vrlo važno svojstvo supravodiča: njihov idealni dijamagnetizam. Eksperimentirali su sa supravodičem u blizini magnetskog polja i promatrali što se događa sa tim magnetskim poljem kada se supravodič ohladi ispod svoje kritične temperature. Dobili su rezultate koji se nisu poklapali sa mišljenjem tadašnjim znanstvene zajednice. U formiranju mišljenja znanstvenici su se vodili zaključcima dvaju zakona: Ohmovog i Faradayevog zakona. Ohmov zakon kaže da je napon u vodiču jednak produktu struje koja kroz njega teče i električnog otpora samog vodiča, dok Faradayev zakon govori o induciranom naponu unutar vodiča koji se nalazi u promjenjivom magnetskom polju. Međutim, supravodič ne može biti pod induciranim naponom, jer bi tada zbog činjenice da otpora nema i Ohmovog zakona, morala teći beskonačna struja. Iz toga su zaključili da se magnetsko polje unutar supravodiča ne mijenja s vremenom. Kada materijal postane supravodljiv, u trenutku prijelaza kritične temperature, ono magnetsko polje koje se tada nalazi u njemu, ne bi se promijenilo sve dok materijal ne prestane biti supravodljiv, bilo je mišljenje nekih znanstvenika. Svoje argumente potkrijepili su formulama: ako imamo Ohmov zakon ($U = IR$) napisan kao

$$E = \rho J,$$

gdje su E električno polje, ρ otpornost i J električna gustoća struje u materijalu. Sada uzmemo u obzir Maxwellovu jednadžbu

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}.$$

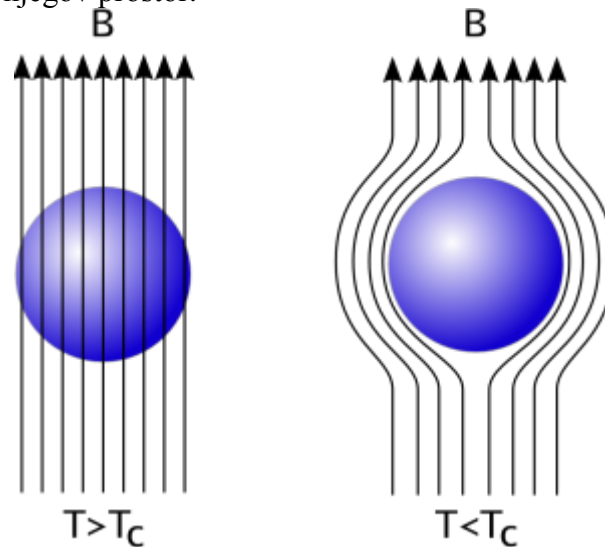
Ako nema otpornosti, nema niti električnog polja, pa imamo

$$\frac{\partial B}{\partial t} = 0.$$

Dakle, na temelju izvoda može se zaključiti kako magnetska indukcija mora biti konstanta u vremenu.

² Efekt je nazvan Meissner-Ochsenfeldov, po znanstvenicima koji su ga otkrili, međutim danas je poznat po nazivu Meissnerov efekt.

To bi značilo da bi supravodič „zarobio“ magnetsko polje koje se u njemu nalazi i držao ga takvim sve dok mu temperatura ne postane viša od kritične. Suprotno očekivanjima, Meissner i Ochsenfeld uspjeli su pokazati da magnetsko polje nije zarobljeno unutar supravodiča, već biva istisnuto iz njega. Naime, ako se supravodič ohladi ispod kritične temperature i stavi pod utjecaj nekog vanjskog magnetnog polja, on neće dozvoliti silnicama magnetnog polja da uđu u njegov prostor.



Slika 1.6: Istjerivanje slabog magnetnog toka iz unutrašnjosti supravodljivog materijala.

Supravodiče možemo nazvati i „magnetskim ogledalima“, jer zbog svojih dijamagnetskih svojstava proizvode polje jednakog intenziteta, ali suprotnog pola. I ovu tvrdnju možemo potkrijepiti izvodom. Magnetska indukcija materijala određena je vanjskim poljem \vec{H} i magnetizacijom \vec{M}

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

gdje je μ_0 permeabilnost vakuuma. Ako u gornju jednadžbu uračunamo da je magnetizacija proporcionalna s vanjskim poljem ($\vec{M} = \chi \vec{H}$, magnetska susceptibilnost materijala označena je sa χ) dobit ćemo izraz

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H}.$$

Da bi magnetska indukcija bila jednaka nuli, magnetska susceptibilnost mora biti jednaka -1 i tada ćemo imati

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

U unutrašnjosti supravodiča inducira se magnetizacija koja djeluje suprotno od smjera vanjskog magnetnog polja. Taj efekt toliko je jak da inducirano polje poništava djelovanje vanjskog polja. Povećanjem vanjskog magnetnog polja povećava se iznos magnetizacije u supravodiču. Takva proporcionalnost vrijedi samo do kritičnog magnetnog polja H_c , jer tada supravodič prelazi u normalo stanje.

Vrste supravodiča

Danas poznate supravodljive elemente i spojeve moguće je podijeliti na više načina: prema kritičnoj temperaturi prijelaza u supravodljivo stanje, prema kemijskom sastavu i prema njihovim fizikalnim svojstvima.

1.3.1 Podjela supravodiča prema kritičnoj temperaturi

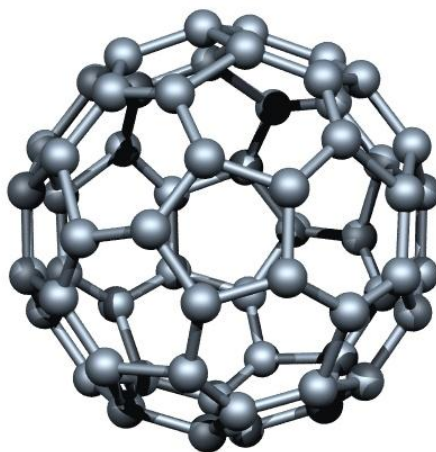
Jedna od podjela je prema kritičnoj temperaturi (T_c) prijelaza u supravodljivo stanje pomoću koje supravodiče dijelimo na niskotemperaturne ili LTS (*low temperature superconductors*), visokotemperaturne ili HTS (*high temperature superconductors*) supravodiče. U LTS skupinu spadaju supravodiči s kritičnom temperaturom ispod 25K, otkriveni do 1986. godine.

HTS se odnosi na oksidne supravodiče od kojih su prvi otkriveni 1986. godine kada su Georg Bendorz i Klaus Alex Muller primjetili supravodljivi prijelaz u LaBaCuO uzorku. Perkovskitna struktura $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ spoja dovela je do revolucije u supravodljivosti s kritičnom temperaturom oko 38K. Najpoznatiji HTS je $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$, za $0.0 < x < 0.4$ spoj je izolator, a za $0.4 < x < 1.0$ spoj postaje supravodič. Važne činjenice koje su zajedničke za HTS:

- Proces dobivanja HTS oksida je isti kao kod pravljenja keramika (iako su obične keramike uobičajeno izolatori, HTS keramike su supravodljive).
- Kritične temperature HTS oksida kreću se oko 100K, što je za čitav red veličina veće od ostalih supravodljivih materijala.
- HTS oksidi mogu podnijeti vrlo visoka magnetska polja bez uništenja supravodljivosti, npr. $\sim 100\text{T}$ je potrebno da bi se supravodljivost uništila pri 4.2K.

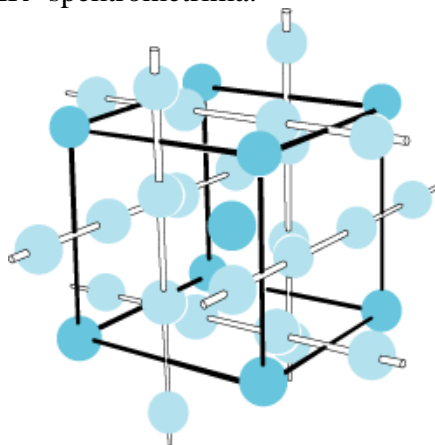
Podjela supravodiča prema kemijskom sastavu

Drugi način podjele je prema kemijskom sastavu supravodiča, pa imamo supravodljive elemente, slitine i spojeve, organske supravodiče i okside s visokim kritičnim temperaturama. Najvišu kritičnu temperaturu od elemenata ima niobij ($T_c=9.2\text{K}$). Zanimljivo je da metali koji su dobri vodiči (npr. bakar, srebro, zlato) nisu supravodiči, što je najbolji pokazatelj da supravodljivost ne funkcionira na istim principima kao i obična vodljivost. Za najjednostavniji element, vodik, postoji predviđanje prema kojem bi pri visokom tlaku od oko 2-3Mbar postao gusta krutina s metalnim svojstvima i prema proračunima temeljenim na BSC teoriji smatra se da bi takav oblik vodika bio supravodljiv sa kritičnom temperaturom od čak 240K. Elementi koji su supravodljivi uz uvjet da su pod visokim tlakom su: P, As, Se, Y, Sb, Te, Cs, Ba, Bi, Ce i U. Čak i poluvodiči Si i Ge mogu biti supravodljivi pod visokim tlakom od oko 2kbar s kritičnim temperaturama od 7K za silicij i 5.3K za germanij. 1991. godine otkrivena je supravodljivost kod ugljika i to u obliku fullerena. Ako se fullerene C_{60} dopira alkalijskim metalima kao što su kalij ili rubidij, on postaje supravodljiv na temperaturama $T_c=18\text{K}$ za K_3C_{60} i $T_c=30\text{K}$ za Rb_3C_{60} .



Slika 1.7: Shematski prikaz molekule fullerena. Fullereni su građeni od ugljikovih molekula koje sadrže 60 i više atoma ugljika, a otkriveno je da postane supravodljiv kada se dopira sa K ili Cs.

Kod slitina i spojeva najbolja svojstva pokazuju A_3B spojevi s A-15 kristalnom strukturom. Atomi A su atomi prijelaznih elemenata (npr. Nb, V), dok atomi B elemenata nisu prijelazni (npr. Sn, Al, Ga, Si, Ge, Ir, Pt, Au). Kombiniranjem su dobiveni supravodljivi spojevi V_3Si s $T_c = 17K$ ili Nb_3Ge s $T_c = 23.2K$, dok je spoj Nb_3Sn našao i svoju praktičnu primjenu u MRI³ skenerima i NMR⁴ spektrometrima.



Slika 1.8: Shematska struktura A_3B spoja s A-15 kristalnom strukturom.

Skupina organskih supravodiča je nedavno otkrivena. Naziv organski spojevi se tradicionalno odnosi na spojeve koji sadrže ugljik kemijski vezan sa mnoštvom drugih elemenata, kao što su dušik, vodik, kisik, selen, sumpor itd., pri čemu se izgrađuju vrlo kompleksne strukture. Iako se originalno riječ organski odnosila na spojeve dobivene od biljaka ili životinja, razvoj sintetičke organske kemije omogućio je sintezu ogromnog broja novih spojeva koji nisu nikad bili povezani sa živim organizmima. Neki od tih spojeva pokazali su se i supravodljivima. 1980. godine K. Bechgaard i D. Jerome sintetizirali su $[TMTSF]_2PF_6$ spoj čija je kritična temperatura bila 1K. Ova vrsta supravodiča pokazuje

³ Magnetic Resonance Imaging

⁴ Nuklearna Magnetska Rezonancija

kvazi jednodimanzionalna svojstva uz malu koncentraciju nosilaca naboja. Spoj je oblika $[\text{TMTSF}]_2 \text{X}$. Organski supravodiči sastoje se od planarnih molekula (obično TMTSF, tj. tetra metil tetra selen fulvalen) i neorganskih akceptorskih aniona ($\text{X} = \text{ClO}_2, \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{TAF}_6$). Spojevi spadaju u skupinu organskih soli, jer dvije molekule doniraju elektron anionu X. TMTSF molekule se slažu u skupine i duž tih skupina je najveća vodljivost elektrona, zato je vodljivost desetak puta bolja uzduž lanca nego kada je okomita na lance molekula. Da bi se postigla supravodljivost, spojeve je potrebno staviti pod visok tlak. Druga generacija organskih supravodiča ima kvazi dvodimenzionalan karakter i molekule oblika $[\text{BEDT-TTF}]_2 \text{X}$, gdje je X anion poput $\text{I}_3, \text{IBr}_2, \text{AuI}_2$. Organski supravodiči su zanimljivi jer imaju sličnosti sa supravodljivim oksidima, imaju male dimenzije i malu koncentraciju elektrona.

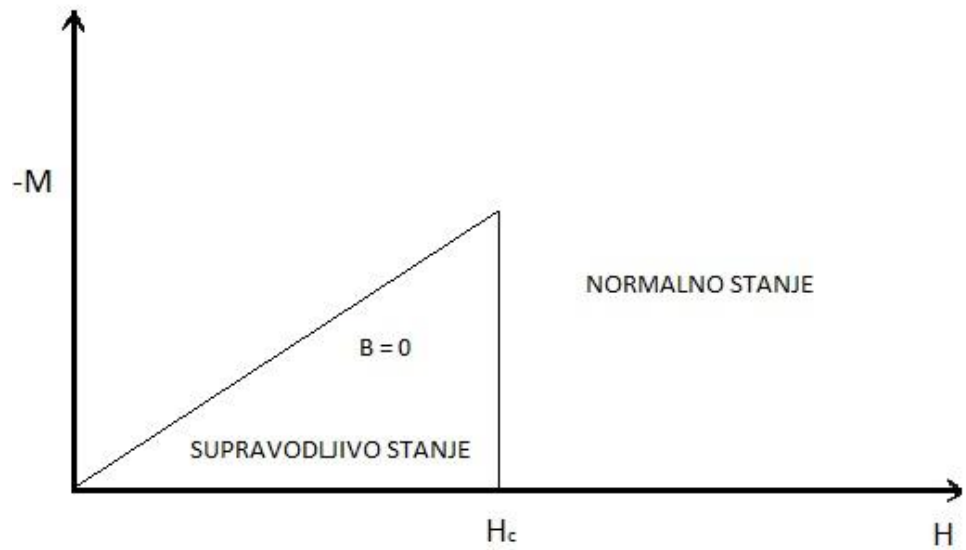
Podjela supravodiča prema fizikalnim svojstvima

Treći način na koji možemo podijeliti supravodiče je zapravo osnovni i najčešće korišten način zasnovan na njihovim fizikalnim svojstvima, pa ih tako dijelimo na supravodiče I i II vrste.

a) Supravodiči I vrste:

prvi su pronađeni, te se u starijoj literaturi još nazivaju „meki“ ili „čisti“ supravodiči. Osnovne karakteristike supravodiča I vrste su:

- (i) supravodljivo stanje ($\rho = 0$) postoji za $H < H_c$ (vrijednost vanjskog magnetnog polja pri kojem nestaje supravodljivo stanje naziva se termodinamičko kritično magnetsko polje H_c), čije vrijednosti su vrlo male.
- (ii) Za $H < H_c$ materijal postaje idealni dijamagnet, jer uz pomoć Meissnerovog efekta iz svoje unutrašnjosti izbacuje magnetsko polje. Također ih karakterizira i oštar prijelaz u supravodljivo stanje. Kako se poveća vanjsko magnetno polje tako se poveća iznos magnetizacije u supravodiču. Takav odnos vrijedi samo do kritičnog magnetskog polja H_c , jer tada supravodič prelazi u normalno stanje. Kao što je prikazano na slici 1.9, kada vanjsko magnetno polje dosegne kritičnu vrijednost H_c , iznos magnetizacije u vodiču naglo iščezava.

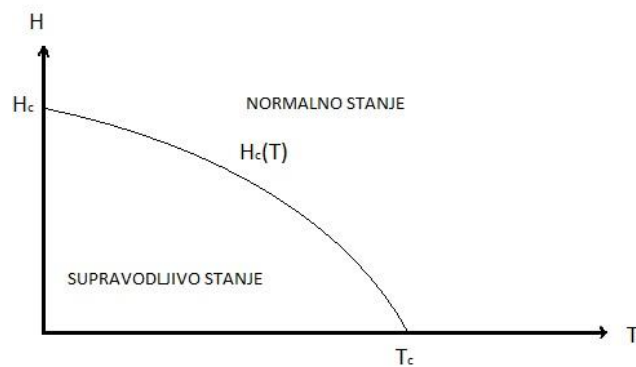


Slika 1.9: Negativna magnetizacija kao funkcija magnetskog polja za supravodiče I vrste. Negativan predznak ukazuje na to da uzorak postaje idealan dijamagnet koji izbacuje tok iz svoje unutrašnjosti ($B = 0$, odgovara $M = -H$, na $H = H_c$ supravodljivost iščezava i $M = 0$).

- (iii) Ovisnost kritičnog magnetskog polja o temperaturi, kao što je prikazana na slici 1.10, dana je jednačom:

$$H_c = H_c(0) \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right\},$$

gdje je $H_c(0)$ veličina dobivena ekstrapolacijom na temperaturi $T_c = 0\text{K}$.



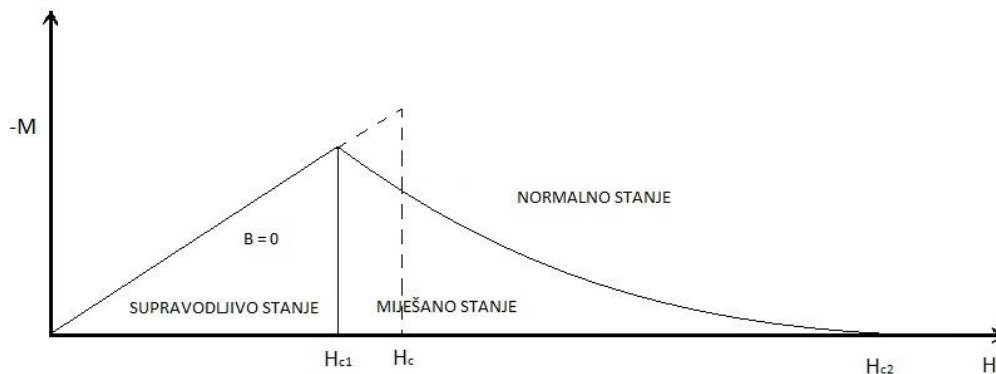
Slika 1.10: Shematski dijagram $H_c(T)$ za supravodiče I vrste.

Zanimljiv primjer supravodiča I vrste je ugljik, koji nije supravodljiv u normalnom obliku (amorfni, dijamant, grafit), ali ugljikove nanocijevčice prelaze u supravodljivo

stanje na temperaturi od 15K. Utjecaj vanjskog tlaka na povišenje (ili sniženje, npr. Nb) kritične temperature poznat je već duže vrijeme, utvrđeno je da velik broj elemenata postaje supravodljiv pod pritiskom, npr. germanij ($T_c = 5.35\text{K}$ pri 115kbar), fosfor ($T_c = 5.8\text{K}$ pri 170kbar), kositar ($T_c = 3\text{K}$ pri 120kbar), litij ($T_c = 20\text{K}$ pri 40GPa). Praktična korištenje supravodiča I vrste je vrlo ograničena, jer su vrijednosti kritičnih magnetskih polja vrlo male, zbog toga su za praktične primjene značajniji supravodiči II vrste.

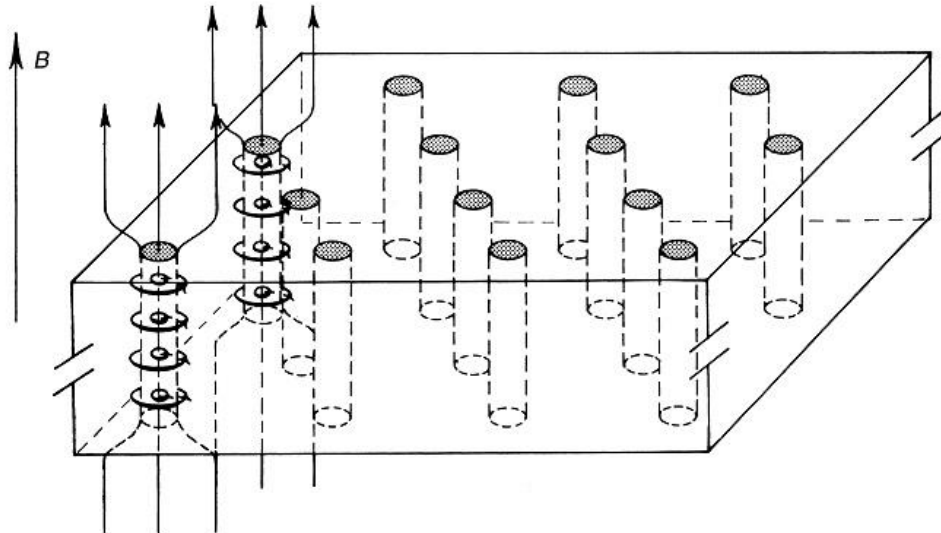
b) Supravodiči II vrste:

su materijali u kojima pored „čistog“ supravodljivog stanja postoji i postepeni prijelaz iz supravodljivog u normalno stanje, tj. pojavljuje se miješano stanje. Dakle, u supravodičima II vrste razlikujemo tri stanja. Supravodiči II vrste karakterizirani su sa dva kritična magnetska polja. Ispod donjeg kritičnog polja materijal je u supravodljivom stanju, između donjeg i gornjeg kritičnog polja u miješanom stanju, a iznad gornjeg kritičnog polja u normalnom stanju. Krivulja magnetiziranja supravodiča II vrste prikazana je na slici 1.11.



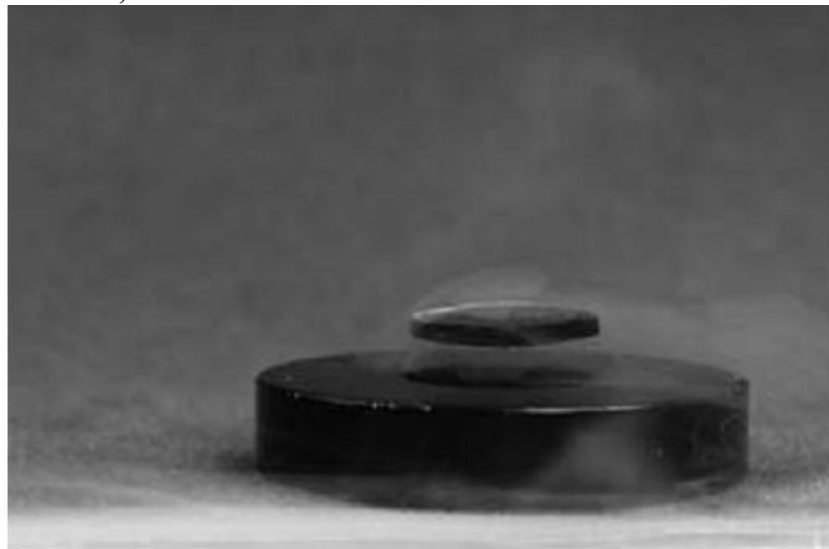
Slika 1.11: Negativna magnetizacija kao funkcija vanjskog magnetskog polja u supravodičima II vrste: za $H < H_{c1}$ materijal je idealni dijamagnet, za $H > H_{c2}$ supravodljivost je razorena, u miješanom stanju $H_{c1} < H < H_{c2}$ materijal je kao cjelina supravodljiv, iako postoje normalni dijelovi kroz koje prodire magnetsko polje.

Pri donjem kritičnom polju H_{c1} , magnetizacija uzorka počinje slabiti, no time se ne gubi svojstvo idealne vodljivosti ($\rho = 0$), to se dogodi tek kada vanjsko magnetno polje dosegne vrijednost gornjeg kritičnog magnetskog polja H_{c2} . Za $H < H_{c1}$, magnetska indukcija je u potpunosti izbačena iz supravodiča i on se zapravo ponaša kao supravodič I vrste. Iznad H_{c1} supravodič djelomično izbacuje magnetsko polje iz sebe, ali i dalje zadržava supravodljivost. Magnetska indukcija u potpunosti prodire u supravodič i uništava supravodljivost ako iznos vanjskog magnetskog polja prijeđe iznos gornjeg kritičnog magnetskog polja ($H > H_{c2}$). Miješano stanje se nalazi u intervalu $H_{c1} < H < H_{c2}$, materijal je kao cjelina supravodljiv, a Meissnerov efekt samo djelomičan, jer postoje normalni dijelovi kroz koje prodire magnetsko polje u obliku suprastrujnih vrtloga (Slika 1.12).



Slika 1.12: Prodiranje magnetskog toka u supravodiču II vrste. Na dva vrtloga označen je magnetski tok i struje.

Redovito su gornja kritična magnetska polja H_{c2} u supravodičima II vrste mnogo veća od kritičnih polja H_c u supravodičima I vrste. To znači da svojstvo supravodljivosti u supravodičima II vrste ostaje očuvano do mnogo većih vrijednosti vanjskog polja. Stoga su oni prikladni za konstrukciju uređaja koji se koriste u jakim magnetskim poljima. S druge strane, vrijednosti H_{c1} su niže od onih za supravodiče I vrste. Pojava miješanog stanja najljepše se manifestira u eksperimentima s levitacijom: ako se pomoću supravodiča I vrste levitira magnet, nije moguće postići njegov stabilan položaj iznad supravodiča. Ali ako koristimo supravodič II vrste za levitaciju magneta, njegov stabilan položaj postiže se bez problema upravo zbog postojanja miješanog stanja, jer magnetsko polje prodire kroz uzorak gdje je „uhvaćeno“ (*trapped*). Pojava takvog učvršćenja toka (tzv. *flux pinning*) omogućuje stabilizaciju magneta iznad supravodiča II vrste, kao što se vidi na slici 1.13.



Slika 1.13: Levitacija supravodiča iznad magneta.

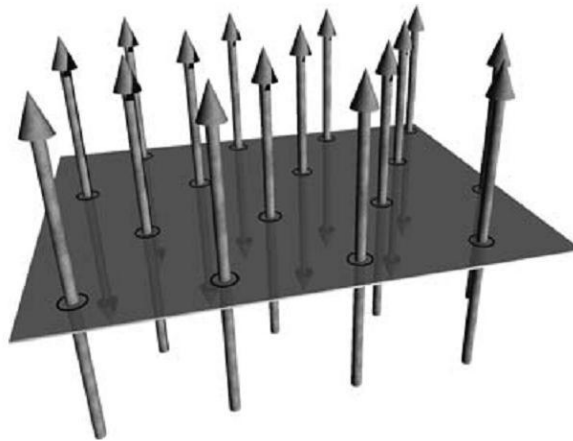
Suprastrujni vrtlozi se međusobno odbijaju i tvore pravilnu heksagonsku rešetku (Slika 1.14). Ako se ti vrtlozi gibaju, otpornost u supravodiču prestaje biti

nula. No, ako u supravodiču postoje prikladne nečistoće, one mogu učvrstiti vrtloge u mjestu i zaustaviti njihovo gibanje dok električna struja prolazi pokraj njih. Takvo učvršćenje toka je vitalno za primjenu supravodiča II vrste u praksi. Promjeri takvih vrtloga u tipičnim supravodičima su 100nm (Slika 1.15). U jezgri vrtloga, koja nije supravodljiva, je $B \neq 0$. Jezgra je okružena supravodljivim područjem, kojim teku suprastruje, te one održavaju magnetsko polje unutar jezgre vrtloga. Svakom vrtlogu pripada magnetski tok

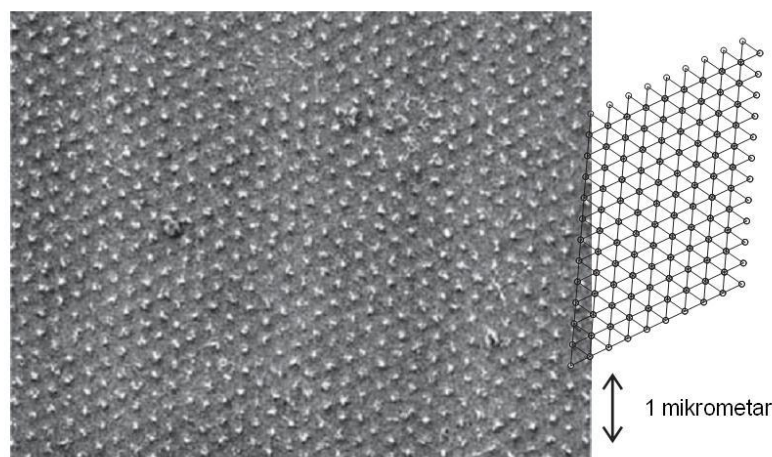
$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.067 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2,$$

gdje je h Planckova konstanta, a e naboj elektrona. Tok magnetskog polja kroz supravodljivi vrtlog je kvantiziran. Magnetska indukcija B je izravno povezana s n , brojem vrtloga po m^2 :

$$B = n\Phi_0.$$



Slika 1.14: Shematski prikaz vrtloga unutar supravodljivog materijala. Strelice prikazuju magnetska polja raspoređena u heksagonsku rešetku, a oko linija magnetskih polja teku suprastruje, koje ujedno i štite supravodljiva svojstva u ostatku materijala.



Slika 1.15: Vrtlozi unutar supravodiča MgB_2 , sa strane se nalazi skica heksagonske rešetke po kojoj se vrtlozi raspoređuju.

Osim tri elementa (vanadija, tehnicija i niobija) svi drugi supravodiči II vrste su legure i spojevi, uključujući HTS oksidne materijale. Supravodljivi kuprati (oksidi bakra) postigli su

zapanjujuće visoke T_c , ako se uzme u obzir da je do 1985. godine najviša poznata T_c dostizala samo 23K. Nedavno otkriveni perovskiti (metalni oksidi keramičkih spojeva, obično imaju omjer 2 atoma metala na svaka 3 atoma kisika) također pripadaju ovoj skupini supravodiča. Oni postižu više T_c od supravodiča I vrste pomoću mehanizma koji još uvijek nije u potpunosti objašnjen. Pretpostavlja se da je viša T_c povezana s postojanjem ravnina građenih od atoma CuO_2 unutar kristalne strukture spoja.

Teorijska razmatranja supravodljivosti

Teorijsko objašnjenje supravodljivosti dogodilo se tek pola stoljeća nakon eksperimentalnog otkrića samog fenomena. 1957. godine znanstvenici Bardeen, Cooper i Schrieffer objavljuju prvu uspješnu teoriju supravodljivosti, poznatu kao BSC teorija. To je tzv. mikroskopska teorija supravodljivosti, jer promatra sustav koji se sastoji od mnoštva čestica. Druga i najkompletnija teorija supravodljivosti je Ginzburg-Landauova (GL) makroskopska teorija supravodljivosti. Za razliku od BSC teorije, GL teorija promatra sustav kao cjelinu. Teorija ne sadržava objašnjenje mikroskopskog mehanizma supravodljivosti, kao BSC teorija. Umjesto toga, promatraju se makroskopska svojstva supravodiča pomoću termodinamičkih argumenata. Ova teorija naziva se još i fenomenološkom, jer daje objašnjenje fenomena bez zadiranja u mikroskopski mehanizam. Pokazano je kako postoji veza između ove dvije teorije, no o tome ću u kasnijim poglavljima. Kako je osnova BSC teorije da između dva elektrona u kristalnoj rešetci postoji privlačna sila zbog djelovnja fonona, krenimo od toga kako je uopće moguće privlačenje između dvije čestice istoimenih naboja s obzirom na postojanje Coulombove sile.

Cooperovi parovi

Kako bismo mogli razumjeti privlačnu silu između dva elektrona, moramo razmotriti kakva se interakcija događa između elektrona i kristalne rešetke.

Otkriće koje je doprinjelo razumijevanju supravodljivosti je izotopni efekt. Godine 1950. eksperimentalno je utvrđena činjenica da različiti izotopi istog elementa postaju supravodljivi pri različitim temperaturama. Kritična temperatura supravodiča opada s porastom mase izotopa:

$$T_c \propto \frac{1}{M^\alpha},$$

gdje je M atomska masa izotopa, a α je oko 0.5. Kao i sama supravodljivost, izotopni efekt je otkriven na izotopima žive. U Tabeli 2.1 prikazana je ovisnost kritične temperature žive o relativnoj atomskoj masi izotopa A_r .

A_r	199.7	200.7	202.0	203.4
T_c/K	4.161	4.150	4.143	4.126

Tabela 2.1 Ovisnost kritične temperature o relativnoj atomskoj masi živinih izotopa.

Otkriće izotopnog efekta konačno je razriješilo dilemu da li pojavu supravodljivosti uzrokuje međudjelovanje samih elektrona ili međudjelovanje elektrona i kristalne rešetke. Znamo da je frekvencija titranja kristalne rešetke obrnuto proporcionalna s drugim korijenom mase atoma:

$$\omega \propto \frac{1}{\sqrt{M}}.$$

Ako u izraz za ovisnost kritične temperature o masi izotopa uvrstimo da je $\alpha = 0.5$, možemo pisati:

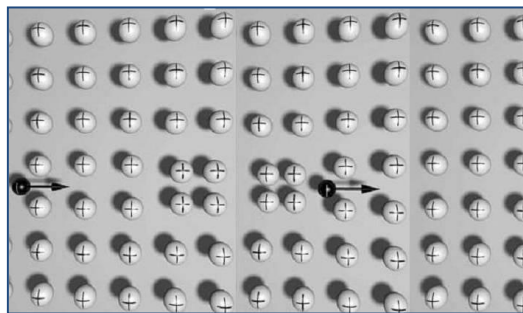
$$T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

Usporedba dvije relacije govori nam da je kritična temperatura supravodljivog prijelaza proporcionalna s frekvencijom titranja. Izotopni efekt pokazuje da titranje kristalne rešetke utječe na stvaranje supravodljivog stanja.

Druga činjenica je da ako među elektronima postoji mala privlačna sila, oni ne mogu formirati normalni metal sa standardnim metalnim svojstvima. Leon Cooper uočio je da ako elektroni formiraju parove dobivamo sasvim drugačija svojstva. Kako u metalu postoji mnoštvo elektrona, Cooper je problem interakcije sveo na interakciju dva elektrona, dok su svi ostali elektroni „zamrznuti“ u mjestu. Cooper je pokazao kako je za interakciju između dva elektrona potrebno manje energije nego da oni ostanu svaki za sebe. Taj par elektrona, danas poznat kao Cooperov par, giba se usklađeno. Dok postoji način da se privlačna interakcija dogodi između dva elektrona, ma koliko ona bila slaba, sustav će težiti k tome sparivanju.

Međutim, ostaje i dalje problem privlačne interakcije između dva elektrona. Što to dovede dva elektrona do uparivanja kada konvencionalna znanost govori da se istoimeni naboji odbijaju i stoga bi između njih morala postojati odbojna Coulombova sila? Cooper je shvatio da bi rješenje toga problema moglo biti povezano sa tzv. elektron fonon interakcijom. To je interakcija između elektrona i vibracije kristalne rešetke. (Vibracije kristalne rešetke se zovu fononi i fizičari o njima razmišljaju kao o čestici.) Takvu elektron fonon interakciju već je proučavao Frölich.

Ne samo da se elektroni međusobno odbijaju, nego ih i privlače pozitivno nabijeni ioni u metalu. Stoga će elektrona malo deformirati kristalnu rešetku prilikom prolaska kroz nju, tako što će pozitivne ione, od kojih je kristalna rešetka građena, privući bliže svojoj putanji. Ionima treba više vremena za reakciju i povratak u početni položaj, jer im je masa puno veća od mase elektrona. Tako će pozitivni ion ostati u novom položaju još neko vrijeme nako što elektron već prođe. Takvo izobličenje kristalne rešetke očituje se kao pozitivno nabijeno područje i može rezultirati time da privuče drugi elektron putanjom onog prvog. Tako će se dva elektrona gibati usklađeno.



Slika 2.1: Na slici je prikazana skica kristalne rešetke sa pozitivno nabijenim ionima. Negativno nabijeni elektron u supravodiču iskrivljuje kristalnu rešetku sa pozitivnim ionima prilikom prolaska pored njih. Kako težim ionima treba više vremena da se vrata u početni položaj, nastaje pozitivno nabijeno područje. To pozitivno nabijeno područje privlači drugi

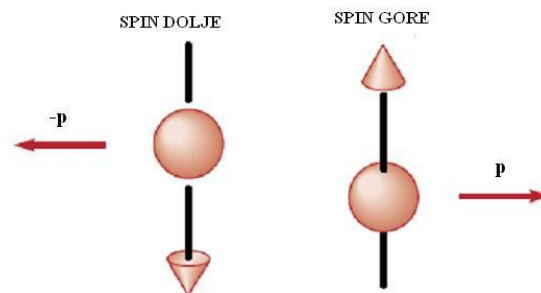
elektron, istom putanjom kojom je prošao prvi, te se elektroni gibaju usklađeno i tvore Cooperov par.

Elektron koji je izazvao deformaciju kristalne rešetke djeluje posredstvom te iste rešetke na drugi elektron unutar razdaljine koja se naziva duljina koherencije ($\delta \approx 10^{-6}$ m). Ona je desetak tisuća puta veća od prosječne udaljenosti između susjednih elektrona, koja približno iznosi 10^{-10} m. Iz toga proizlazi da se u volumenu koherencije nalazi mnoštvo elektrona koji su vezani u Cooperove parove. Prekrivenje Cooperovih parova ističe kolektivni karakter fenomena supravodljivosti.

Daljnijim proučavanjem može se vidjeti da elektron koji je izazvao deformaciju kristalne rešetke djeluje samo sa elektronima s jednakom količinom gibanja suprotnog smjera (Slika 2.2). Više je razloga takvom ponašanju elektrona. Zbog toga što u međudjelovanju sudjeluju samo elektroni iz tanke ljuske oko Fermijevog nivoa E_F , a širina tog nivoa određena je energijom koju elektron u prosjeku daje i prima od kristalne rešetke. Što znači da se u interakciji mogu mijenjati smjerovi količina gibanja elektrona, ali im iznosi moraju ostati isti. Drugi razlog je zakon očuvanja ukupne količine gibanja, točnije u supravodljivom stanju u interakciji mora biti sačuvana ukupna količina gibanja \vec{p} u interakciji:

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2,$$

gdje je \vec{p}_1 količina gibanja prvog elektrona prije interakcije, \vec{p}_2 količina gibanja drugog elektrona prije interakcije, \vec{p}'_1 količina gibanja prvog elektrona poslije interakcije, \vec{p}'_2 količina gibanja drugog elektrona poslije interakcije.



Slika 2.2: Elektroni s jednakom količinom gibanja suprotnog smjera.

Cooperov par nije trajna veza između dva određena elektrona, privlačenje je rezultat ogromnog broja kratkotrajnih međudjelovanja s izmjenom količina gibanja među elektronima unutar duljine koherencije. Kao rezultat tog privlačenja dobijemo povećanu vjerojatnost nalaženja elektrona sa suprotnim količinama gibanja unutar razdaljine koja određuje veličinu Cooperova para. Eksperimentima je opaženo da kad čisti metali prijeđu u supravodljivo stanje opaža se pad toplinske vodljivosti, to veći što je temperatura niža od kritične temperature metala. Snižavanjem temperature sve je više elektrona vezano u Cooperove parove, tj. sve je manje elektrona koji slobodno međudjeluju s kristalnom rešetkom. Zaključuje se da elektroni u Cooperovim parovima prelaze u stanje u kojem se kroz kristalnu rešetku kreću bez izmjene energije s okolinom. Nesavršenosti i titranje kristalne rešetke koje raspršuju elektrone u normalnom stanju ne utječe na Cooperove parove. Zanimljivo je kako titranje rešetke, koje dijelom doprinosi otpornosti u normalnom stanju, je odgovorno za mehanizam koji veže elektrone u Cooperove parove što dovodi do prijelaza u supravodljivo stanje.

Ovo rješenje ujedno odgovara na zagonetku o tome zašto supravodljivost postižu metali koji su loši vodiči električne struje (npr. živa, olovo, koritar), dok metali koji su dobri vodiči, stoga bi se za njih moglo zaključiti da su supravodljivi, zapravo to nisu (kao npr. bakar, zlato, srebro). U metalima koji su dobri vodiči, interakcija između elektrona i fonona je slaba, pa pri provođenju električne struje elektron ne ometa rasprešenje od fonona. Međutim, upravo ta slaba interakcija elektrona i fonona znači da nije moguće postići supravodljivo stanje u metalu, jer se ne može inducirati dovoljno snažno elektronsko privlačenje za formiranje Cooperovih parova.

Bardeen Cooper Schriefferova mikroskopska teorija supravodljivosti

Za postavljanje ove opsežne i komplicirane teorije bila su potrebna nova otkrića i saznanja, posebno sa područja kvantne fizike kao na primjer Fermi-Diracova statistika, Paulijev princip, zatim otkriće izotopnog efekta, te konačno Cooperovih parova, koji čine osnovu BSC teorije. Supravodljivo stanje je kolektivno stanje Cooperovih parova, te zbog kondenzacije svih Cooperovih parova u isto kvantno stanje, sustav se ponaša kao jedan veliki kvantno-mehanički sistem ili molekula koja je kvantizirana na mikroskopskoj razini. Kondenzirano stanje Cooperovih parova predstavljeno je jednom jedinom valnom funkcijom koja se proteže duž čitavog volumena uzorka u supravodljivom stanju. Cooperov par je bozon (kao cjelina ima spin nula), pa svi Cooperovi parovi mogu biti u istom kvantnom stanju za razliku od elektrona koji su fermioni, te zbog Paulijevog principa ne mogu zauzimati isto kvantno stanje istovremeno. Posljedica toga je da se mnoštvo parova može nalaziti kao bozoni u istom stanju gibanja, pa jedna valna funkcija, s određenim valnim vektorom i valnom duljinom, opisuje gibanje parova u makroskopskim područjima supravodiča.

Kako BSC teorija objašnjava supravodljivost?

Prva stvar koju treba uočiti je da elektroni ne postanu naglo imuni od sudaranja s kristalnom rešetkom ili drugim elektronima (što je razlog postojanja otpora u normalnom stanju), nego to jednostavno ne utječe na protok električne struje. Dva elektrona u supravodljivom paru imaju količine gibanja jednakih iznosa i suprotnih smjerova, te par kao cjelina putuju kroz materijal. Svi takvi parovi se gibaju kroz supravodič koherentno. Ako i dođe do raspršenja elektrona, na primjer na fononu, elektronima se mijenjaju spinovi, ali njihovo gibanje biva nepromijenjeno. To se događa zbog velike uštede energije ako se svi parovi gibaju koherentno kroz supravodljivi materijal. Jednostavno je potrebno previše energije da bi se jedan par izdvojio iz toka s ostalima. Takva električna struja koja se dobije iz koherentnog gibanja parova elektrona jednom pokrenuta može teći beskonačno.

Štoviše, nije ispravno razmišljati o samo jednom paru elektrona u izolaciji. Zbog međusobne interakcije između parova elektrona i njihovog koherentnog gibanja, nemoguće je zapravo promatrati samo jedan par elektrona. Zbog raspršenja jedan par elektrona prelazi u drugi par u kojemu se mijenjaju spinovi elektrona, ali se paru nije promijenila ukupna količina gibanja.

Kako je matematički prikaz BSC teorije vrlo kompliciran, u ovom ću radu samo skicirati osnove te teorije.

Nestabilnost normalnog stanja

Kada je interakcija među elektronima privlačna, sustav normalnih elektrona je nestabilan s obzirom na stvaranje Cooperovih parova. Parovi koji se stvore zbog slabe privlačne interakcije elektrona na Fermijevom moru nisu vezani. Energija elektrona u njima je i dalje blizu Fermijeve, dakle dominantno kinetička. Ključni razlog, zašto ipak dolazi do

destabilizacije, jest da je energija elektrona malo manja od Fermijeve, pa je elektronima povoljnije provoditi vrijeme u parovima malo ispod Fermijeve energije, nego kao slobodnima na Fermijevoj energiji. Budući da se energija destabilizacije mjeri u odnosu na Fermijevu energiju, za nju je bitno postojanje mnoštva. Kad ga ne bi bilo, dva fermiona u praznom prostoru ne bi bez uvjetno stvarala vezano stanje, energije manje od nula, nego samo za privlačne interakcije jače od nekog kritičnog iznosa. Sve dok sustav ne postigne ravnotežu nastavit će se kondenzacija u parove, odnosno sve dok se sustav ne promijeni toliko da je energija vezanja za drugi par jednaka nuli. Parovi elektrona mogu biti svi u istom stanju pri niskim temperaturama. Cijela BSC teorija leži na modelu čije su glavne pretpostavke:

- Dva elektrona energije $\varepsilon \approx \varepsilon_F$ stvaraju korelirano stanje energije $\varepsilon < \approx \varepsilon_F$ bez obzira koliko je slaba privlačna interakcija među njima.
- Tako korelirani parovi elektrona mogu koherentno superponirati, te stvoriti makroskopsku valnu funkciju u kojoj svi parovi imaju istu fazu. To je moguće jer su kvantni brojevi para kao cjeline bozonski, pa je valna funkcija simetrična u parovima, iako je antisimetrična u originalnim fermionima.
- Interakcije u normalnom i supravodljivom stanju su identične, a uzima se u obzir samo efektivna zasjenjena interakcija. Što to znači? Temeljno gledano, jedina sila koja djeluje na elektrone je kulonska, koja je jaka, dugog doseg i odbojna. Priroda metalne veze je u tome da se može dobiti na energiji delokalizacije ako se valne funkcije elektrona u susjednim atomima međusobno preklapaju. Mjera tog dobitka je koliko je jedinična ćelija, odnosno njen volumen po atomu, veći od slobodnog metalnog atoma. To uvećanje znači da je kulonska sila malo popustila i dozvolila elektronu da prijeđe u susjednu ćeliju, kroz područje u kojem mu kinetička energija može biti mala, jer elektron ne mora izbjegavati druge elektrone u ionskim orbitalama. Kulonska sila to popuštanje uvjetuje preciznom kompenzacijom naboja preko većih udaljenosti, takozvanim zasjenjenjem: čim jedan elektron napusti jediničnu ćeliju, već mora drugi ući, jer je energija povezana s nekompenziranim nabojem vrlo visoka. Ovo znači da je efektivna sila među elektronima ne samo manja nego bi bila u slobodnom prostoru, već i kraćeg doseg. Najjednostavnija energija takvog zasjenjenja kaže da će umjesto potencijskog kulonska sila dobiti tzv. Yukawin oblik, odnosno u inverznom prostoru kulonski će potencijal biti

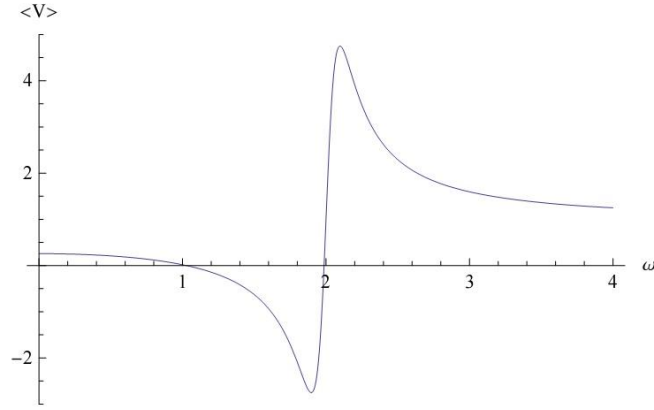
$$U_q = \frac{4\pi e^2}{q^2 + q_{TF}^2},$$

gdje je q_{TF}^2 Thomas-Fermijev valni vektor, mjera doseg zasjenjene kulonske sile.

- Doista postoji interakcija elektrona u metalima koja je efektivno privlačna, a do nje dolazi zbog vezanja elektrona na vibracije kristalne rešetke. Neprestano titranje kristalne rešetke dovodi do toga da ravni valovi elektrona nisu stacionarna stanja, te su mogući prijelazi uzrokovani raspršenjem na fononima. Ponovno ću se poslužiti najjednostavnijim modelom za prikaz ovog procesa, tako da je

$$\langle k, -k | V | k+q, -k-q \rangle = U_q + \frac{2|W_q|^2}{\hbar} \frac{\omega_q}{\omega^2 - \omega_q^2}$$

gdje je ω_q disperzija fonona. To je shematski prikazano na slici 2.3, na kojoj se vidi da možemo dobiti privlačnu interakciju za $\omega_{\min} < \omega < \omega_q$, ako U_q nije prevelik.



Slika 2.3: Shematski prikaz interakcije među elektronskim parovima na nekom valnom vektoru sa dodatnim gušenjem. Vidi se područje privlačenje na srednjem rasponu frekvencija.

- Efektivna interakcija jednaka je nuli, osim kada dva elektrona valnih vektora k i k' , imaju energije blizu Fermijeve energije. Tada je privlačna interakcija uzeta kao konstanta ($-V$). Ako je ξ_k energija mjerena od Fermijeve energije, odnosno od kemijskog potencijala μ , tada vrijedi:

$$\xi_k = \varepsilon_k - \mu$$

Za elektrone koji se privlače vrijedi uvjet da energije oba elektrona moraju zadovoljiti kriterij $|\xi_k|$ i $|\xi_{k'}| < k_B \Theta_D$, gdje je Θ_D Debayeva temperatura definirana jednadžbom:

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}.$$

Cooper je prvi primjetio da bi ovakav stabilan plin elektrona postao posve nestabilan kada bi umjesto odbojne postojala privlačna sila među elektronima. U svojim razmatranjima postavio je dva elektrona suprotnog valnog vektora neposredno iznad Fermijeve površine i tražio valnu funkciju za ta dva elektrona oblika

$$\psi(r_1 - r_2) = \sum_k g(k) e^{ik(r_1 - r_2)},$$

gdje je $g(k)$ amplituda vjerojatnosti nalaženje elektrona sa impulsom $\hbar k$ i odgovarajućeg elektrona s impulsom $-\hbar k$. Za vrijednosti $|k| < k_F$, $g(k) = 0$ jer su sva stanja ispod k_F popunjena elektronima. Uz pretpostavku da se elektroni privlače, Cooper je tražio valnu funkciju i energiju jednog para elektrona. Otkrio je da se elektroni uvijek vežu u parove. Energija para mjerena od Fermijeve energije je

$$E = 2E_F + \varepsilon,$$

gdje je energija ε negativna (u odnosu na Fermijevu) i dana izrazom

$$\varepsilon = -2\hbar\omega_D e^{-\frac{2}{N(E_F)V}}.$$

$\hbar\omega_D$ je karakteristična energija privlačnog potencijala (energija fonona), a V je jakost potencijala. U ovom slučaju do povezivanja elektrona dolazi i ako je potencijal vrlo mali. Ovako povezani elektroni čine Cooperove parove.

Znači, moguće je vezanje elektrona u parove. Ali, što dovodi do toga sparivanja? Do odgovora dolazimo promatrajući električno nabijeni medij, kao što je elektronski plin, kada mu dovedemo probni naboj, a problem razmatramo preko dielektrične konstante.

Osnovno BSC stanje

U osnovnom stanju smatramo da su elektroni uvijek u parovima: jedan s valnim vektorom k i gornjim spinom, a drugi s valnim vektorom $-k$ i donjim spinom. U normalnom stanju na $T = 0K$, sva su stanja popunjena do Fermijevog valnog vektora k_F . Iznad k_F , sva su stanja prazna. Trojica fizičara su razmatrala parove elektrona u k stanjima iznad k_F . Kinetička energija je izgubljena jer se kinetička energija parova iznad k_F povećava, ali dobivena je potencijalna energija. Neka je v_k vjerojatnost amplitude stanja $(k, -k)$ koje je popunjeno i u_k vjerojatnost amplitude praznog stanja, prema tome da bi se sačuvala vjerojatnost mora vrijediti:

$$v_k^2 + u_k^2 = 1.$$

Kinetička energija mjerena od Fermijevog nivoa je

$$E_{kin} = 2 \sum_k \xi_k v_k^2.$$

Potencijalnu energiju pišemo kao

$$E_{pot} = -V \sum_{kk'} v_k u_k v_{k'} v_{k'},$$

gdje je $-V$ privlačni potencijal između dva elektrona. Ovaj potencijal premješta parove iz stanja $(k, -k)$ u stanje $(k', -k')$. Stoga je početno stanje $(k, -k)$ zauzeto i stanje $(k', -k')$ prazno ili obrnuto. Vjerojatnost amplitude je $u_k v_k$ za početno i $u_{k'} v_{k'}$ za konačno stanje. BSC teorija pokazuje da energija sustava neće porasti, već će se smanjiti, ako se neki od parova elektrona nalaze iznad k_F . Matematički problem je minimalizirati ukupnu energiju

$$E = E_{kin} + E_{pot}$$

s obzirom na vjerojatnost amplitude.

Pogledajmo što se događa sa valnom funkcijom, koja u BSC teoriji izgleda ovako:

$$|BSC\rangle \equiv \prod_k (u_k + v_k a_{\uparrow}^{\dagger}(k) a_{\downarrow}^{\dagger}(-k)) |0\rangle.$$

Primjetimo da se po naravi fermiona isto stanje može napisati simetrično između čestica i šupljina, ako se za referentno stanje uzme Fermijevo more $|\psi_F\rangle$:

$$|BSC\rangle = \prod_{k>k_F} (u_k + v_k a_{\uparrow}^{\dagger}(k) a_{\downarrow}^{\dagger}(-k)) \prod_{k<k_F} (u_k a_{\uparrow}(k') a_{\downarrow}(-k') + v_k) |\psi_F\rangle,$$

v_k je vjerojatnost nalaženja čestičnog para iznad Fermijeve površine, a u_k vjerojatnost nalaženja šupljinskog para ispod Fermijeve površine. Najčudnija je osobina ove valne funkcije da ne čuva broj čestica. Kontrolni parametar (koji osigurava makroskopski zadan broj čestica uz zanemarive fluktuacije) u ovoj funkciji je broj vremenski invertiranih parova koji kontrolira specifična kombinacija parametara v_k i u_k , koja se zove *potencijal sparivanja*. Fizikalna pozadina takvog opisa je da parovi i u realnom sustavu neprestano nestaju i nastaju, jedino je važno kojom učestalošću to čine, a ne da li spremnik iz kojeg dolaze (elektronska vrpca) ima zadan broj čestica, ili kemijski potencijal. Potencijal sparivanja označavamo:

$$\Delta = V \sum_k u_k v_k.$$

Pomoću njega može se izraziti kvazičestična energija

$$E_k = \pm \sqrt{(\varepsilon(k) - \mu)^2 + \Delta^2},$$

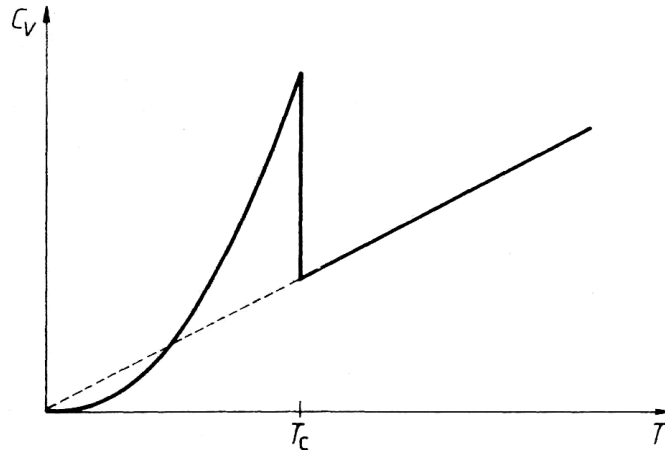
što je energija elektrona ili šupljine dodanog na osnovno stanje. Ta energija sadrži procjep u spektru.

Energijski procijep

Postojanje energijskog procjepa najbolje se vidi na Slici 2.4. Elektronski doprinos toplinskom kapacitetu normalnih metala proporcionalan je s temperaturom. Takva ovisnost ne vrijedi i za toplinski kapacitet supravodiča. Na temperaturi prijelaza iz normalnog stanja u supravodljivo toplinski kapacitet naglo raste, a daljnjim sniženjem temperature pada prema nuli. Pri temperaturama $T < T_c$ temperaturnu ovisnost toplinskog kapaciteta supravodiča približno izražava relacija

$$C_V = A e^{-\frac{B}{T}}.$$

Iz krivulje temperaturne ovisnosti toplinskog kapaciteta zaključujemo da elektrone u supravodiču možemo pobuditi tek ako im privedemo dovoljnu energiju, odnosno pobudena stanja supravodiča odvojena su od osnovnog stanja energijskim procijepom.



Slika 2.4: Temperaturna ovisnost elektronskog toplinskog kapaciteta u supravodiču.

Potvrdu ispravnosti hipoteze o egzistenciji energijskog procjepa u supravodičima dobivamo zahvaljujući znanstvenicima Rolfe Glover i Michael Tinkham koji su 1956. godine mjerili apsorpciju elektromagnetskih valova u infracrvenom dijelu spektra. Eksperimentalno je utvrđeno da supravodič ne apsorbira elektromagnetske valove niskih frekvencija. Apsorbicija nastaje tek pri kritičnoj frekvenciji ω_c , a njezina približna vrijednost je 10^{12} Hz. Elektron će apsorbirati foton ako se dodatkom njegove energije može prijeći preko energijskog procjepa. Niskoenergijski fotoni, kojima je energija manja od širine energijskog procjepa, ne mogu pobuditi elektrone, stoga je uvijet za apsorpciju elektromagnetskog vala

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

Ako znamo frekvenciju praga apsorpcije elektromagnetskog vala $\omega_c \approx 10^{12}$ Hz, za širinu energijskog procjepa dobivamo:

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

Dakle, minimaliziranjem ukupne energije dolazi se do spoznaje kako u supravodičima postoji energijski procjep Δ . To je energija koja je potrebna za razbijanje Cooperovog para na dva individualna elektrona. Dok se pri temperaturi iznad T_c sva pobuđena stanja nadovezuju na osnovno, ispod T_c pobuđena stanja su odvojena od osnovnog stanja energijskim procjepom, koji je smješten oko Fermijeve energije. Ako pogledamo Sliku 2.5, možemo uvesti

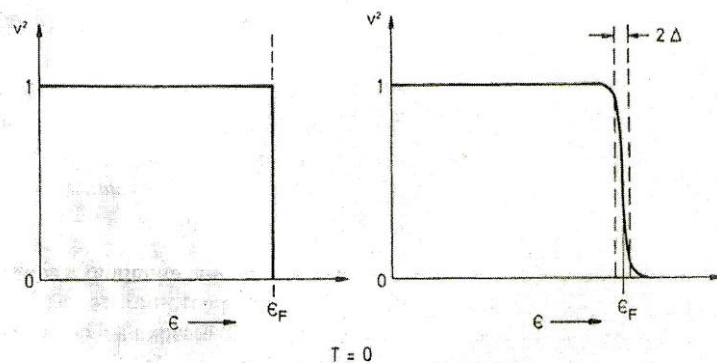
$$v_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_k}{E_k} \right),$$

gdje je

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}$$

I

$$\Delta = V \sum_k u_k v_k$$



Slika 2.5: (a) Popunjenost stanja k u normalnom stanju i (b) u supravodljivom stanju.

Δ je fundamentalna veličina, koju su uveli Bardeen, Cooper i Schrieffer, te zamjenjuje energiju vezanja, koju je uveo Cooper. Δ ovisi o temperaturi i ispunjava relaciju poznatu kao *samosuglasna BSC jednadžba*:

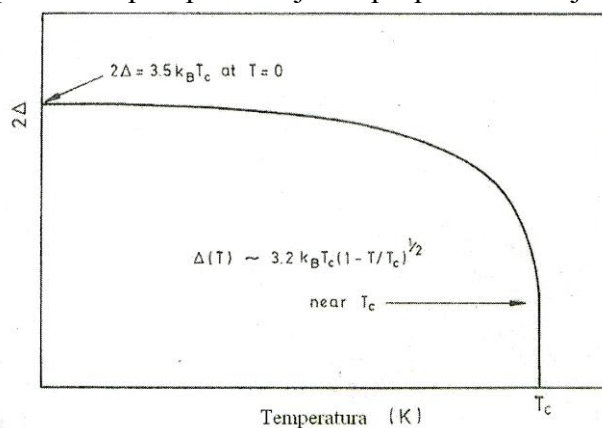
$$\frac{1}{VN(E_F)} = \int_0^{\omega_D} d\xi (\xi^2 + \Delta^2)^{-1/2} \tanh \left[\frac{1}{2k_B T} (\xi^2 + \Delta^2)^{1/2} \right].$$

Kad je $\Delta(T) = 0$, odnosno $T = T_c$, energija normalnog i supravodljivog stanja je jednaka.

Veza između $\Delta(0)$ i T_c je dana sljedećom relacijom:

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 3.52.$$

Energijski procijep supravodiča pri apsolutnoj nuli proporcionalan je kritičnoj temperaturi.



Slika 2.6: Temperaturna ovisnost energijskog procijepa $\Delta(T)$.

Bardeen, Cooper i Schrieffer povezali su širinu procijepa Δ s termodinamičkim magnetskim poljem $H_c(T)$:

$$\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2(T) = \frac{1}{2} N(E_F) \Delta^2(T).$$

Blizu T_c vrijedi aproksimativna formula za $\Delta(T)$:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \text{ za } T \leq T_c.$$

Što je omjer temperatura manji, to su elektroni u Cooperovom paru jače vezani, pa će energijski procijep biti širi. Širina energijskog procijepa je najveća pri temperaturi apsolutne nule, povišenjem temperature energijski procijep postaje sve uži i u granici $T \rightarrow T_c$ teži prema nuli.

Prema predviđanjima BSC teorije dolazi se do formule za kritičnu temperaturu:

$$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D e^{-\frac{1}{\lambda_{ep}}}.$$

Bezdimenzionalni parametar međudjelovanja $\lambda_{ep} = N(E_F)V$ za konvencionalne supravodiče iznosi približno 0.3. ω_D je Debyeova frekvencija koja se može naći iz fononskog doprinosa specifičnom toplinskom kapacitetu. Umjesto ω_D može se koristiti Debyeova temperatura θ_D kojoj je raspon od 100K do 500K. Uz takav raspon Debyeve temperature i bezdimenzionalnog parametra dolazimo do maksimalne vrijednosti za kritičnu temperaturu prema BSC teoriji $T_c \sim 25K$. BSC teorija dobro objašnjava niskotemperaturne supravodiče, međutim zbog svoje ograničenosti na temperature do 25K nije dobra i za visokotemperaturne supravodiče.

2.3 Ginzburg Landauova makroskopska teorija supravodljivosti

Otkriće visokotemperaturnih supravodiča pokreće pitanja o mehanizmu sparivanja elektrona koji, do tada uspješna, BSC teorija nije uspjela objasniti jer ona ne podržava postojanje visokotemperaturne supravodljivosti. Stoga se pobudilo zanimanje za Ginzburg Landauovu (GL) teoriju koju su dvojica znanstvenika postavila sedam godina prije nego je BSC teorija objavljena. BSC teorijom je teško tretirati kompleksne aspekte supravodljivosti, nadalje, relacije u Londonovom modelu nisu primjenjive u situacijama kada broj supravodljivih elektrona (n_s) varira, ne postoji veza n_s s primjenjenim poljem ili strujom. Zato trebamo model koji povezuje n_s s vanjskim parametrima, pri čemu se koristi Landauova teorije faznih prijelaza II vrste. Ginzburg i Landau prvo izvode dvije jednačbe koje se koriste za računanje distribucije polja i varijacije broja supravodljivih elektrona. Jedan od najvećih uspjeha ove teorije je predviđanje postojanja supravodiča II vrste, tj. visokotemperaturne supravodljivosti, stoga se ova teorija smatra najkompletnijom teorijom supravodljivosti. GL teorija daje dobar opis ponašanja kritičnih supravodljivih parametara, međutim niti ona ne odgovara na pitanje mehanizma sparivanja, već se bazira na razmatranju makroskopskih svojstava supravodljivosti pomoću termodinamičkih argumenata. To niti malo ne umanjuje njenu vrijednost, jer se pokazalo kako postoji veza između BSC i GL teorije.

Lev Gorkov pokazao je kako je Ginzburg Landauovu teoriju moguće izvesti iz BSC teorije. Fenomenološki koeficijenti koje su uveli Ginzburg i Landau moguće je povezati sa veličinama uvedenima u mikroskopskoj teoriji. Prva od njih je duljina koherencije. U mikroskopskoj teoriji poznata je kao BSC duljina koherencije i dana izrazom

$$\xi_0 = 0.18 \frac{\hbar v_F}{k_B T},$$

gdje je v_F Fermijeva brzina (reda veličine 10^6 m/s u većini metala). ξ_0 predstavlja duljinu koju prijeđe Cooperov par prije nego elektroni promijene partnera i vežu se u nova $(k, -k)$ stanja. Za kritičnu temperaturu od oko 10K duljina koherencije iznosi $\xi_0 \sim 1800 \text{ \AA}$. Ova duljina ne ovisi o temperaturi. Relacija za temperaturno ovisnu duljinu koherencije u GL teoriji ovisi o srednjem slobodnom putu l_e elektrona. Postoje dva granična slučaja: za čisti materijal kada je srednji slobodni put mnogo veći od BSC duljine koherencije

$$\xi(T) = 0.74 \xi_0 \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2},$$

a za suprotan slučaj vrijedi relacija

$$\xi(T) = 0.85 \sqrt{\xi_0 l_e} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2}.$$

Iz toga slijedi važna posljedica: ξ_0 je prilično ne osjetljiva na primjese jer kada postoje primjese u supravodiču u obliku nemagnetskih nečistoća, one bitno ne mijenjaju T_c i v_F . Međutim, opadanjem srednjeg slobodnog puta dodavanjem primjesa opada i GL duljina koherencije $\xi(T)$.

Ako promatramo dubinu prodiranja, prvo moramo uzeti u obzir Londonovu dubinu prodiranja: $\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n e^2}}$. Za dubinu prodiranja u GL teoriji imamo dva granična slučaja

$$\lambda(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \lambda_L \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\lambda(T) = 0.64 \lambda_L \sqrt{\frac{\xi_0}{l_e}} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Za razliku od duljine koherencije (koja opada kako srednji slobodni put postaje kraći dodavanjem primjesa), dubina prodiranja se povećava. Vrlo je važan Ginzburg Landau parametar $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$, koji je dan za dvije granice

$$\kappa = 0.96 \frac{\lambda_L}{\xi_0},$$

$$\kappa = 0.715 \frac{\lambda_L}{l_e}.$$

Ginzburg Landauov parametar κ se povećava s opadanjem srednjeg slobodnog puta. Zbog toga ako supravodiču I vrste dodamo primjese možemo od njega dobiti supravodič II vrste.

Ginzburg Landauova slobodna energija

Ginzburg i Landau krenuli su sa idejom da supravodič sadrži supravodljive elektrone gustoće n_s i nesupravodljive elektrone gustoće $n - n_s$, gdje je n ukupna gustoća elektrona u metalu, te su izabrali kvantnomehaničku valnu funkciju $\psi(r)$ za opis supravodljivih elektrona. Ta funkcija je kompleksni skalar, nazvana je parametar uređenja i izgleda ovako

$$\psi(r) = |\psi(r)| e^{i\varphi(r)}.$$

Parametar uređenja ima nekoliko bitnih svojstava: faza $\varphi(r)$ povezana je sa suprastrujom koja teče kroz materijal u točki r na temperaturama ispod T_c ; u supravodljivom stanju $\psi \neq 0$, a u normalnom stanju $\psi = 0$; modul parametra uređenja $|\psi|^2$ odgovara gustoći supravodljivih elektrona n_s u točki r . Ginzburg i Landau koristili su sljedeću formu Helmholtzove gustoće slobodne energije

$$F_s(r, T) = F_n(r, T) + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m} |(-i\hbar\nabla - 2eA)\psi|^2 + \frac{\mu_0 h^2}{2},$$

$$F_s(T) = \int_V F_s(r, T) d^3r,$$

gdje s označava supravodljivo stanje, a n normalno stanje. Izraz za slobodnu energiju uvodi dva fenomenološka parametra: α i β ; četvrti član u toj jednadžbi je energija povezana s varijacijama ψ u prostoru, prema tome $A(r)$ je vektorski potencijal u točki r , dok je h mikroskopsko polje u istoj točki. Koeficijenta $2e$ u četvrtom članu jednadžbe nije bilo u originalnoj jednadžbi, umjesto njega stajao je e^* , jer u vrijeme objavljivanja GL teorije nije bilo poznato da u fenomenu supravodljivosti sudjeluju parovi elektrona čiji je naboj upravo $2e$. Iz Landauove teorije preuzeli su izraze za fenomenološke parametre

$$\alpha = \alpha(T - T_c),$$

$\beta =$ pozitivna konstanta, neovisna o T .

Minimaliziranjem izraza za slobodnu energiju po ψ dolazi se do dvije važne GL jednadžbe:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2 + \frac{1}{2m}(-i\hbar - 2eA)^2\psi = 0,$$

$$J = \nabla \times h = \frac{e}{m} [\psi(-i\hbar\nabla - 2eA)\psi + c.c.].$$

Prva jednadžba daje parametar uređenja, a druga opisuje suprastruje kroz vodič. Preko ovih jednadžbi možemo pronaći parametre GL teorije: ξ , λ i κ .

Termodinamičko kritično polje

Promatrajući prvu GL jednadžbu bez magnetskog polja u homogenom slučaju dobivamo

$$|\psi_0|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}.$$

Rješenja imamo samo za $T < T_c$ gdje je $\alpha = \alpha(T - T_c)$ negativno, odnosno supravodljivost se javlja kada temperatura dođe ispod kritične. Dalje slijedi

$$F_s(T, 0) - F_n(T, 0) = -\frac{\alpha^2}{2\beta}$$

i za kritično magnetsko polje tada imamo

$$\mu_0 H_c^2 = \frac{\alpha^2}{\beta}.$$

Dubina prodiranja magnetskog polja

Ako primjenimo slabo magnetsko polje i pretpostavimo da možemo zanemariti varijacije ψ , iz druge GL jednadžbe dobit ćemo

$$J = \nabla \times h = -\frac{4e^2}{m} A |\psi_0|^2.$$

Dobivamo Londonovu jednadžbu ako uzmemo

$$\frac{1}{\lambda^2} = 4e^2 \frac{|\psi_0|^2}{m} \mu_0.$$

λ je zapravo Londonova dubina prodiranja magnetskog polja. Uz pomoć λ moguće je izračunati distribuciju struje i magnetskog polja:

$$\mu_0 \nabla \times h = -\frac{1}{\lambda^2} A$$

λ ovisi o temperaturi, $\psi_0 \rightarrow 0$ na T_c , $\lambda \rightarrow \infty$; pri prijelazu u supravodljivo stanje polje potpuno prodire u uzorak.

Duljina koherencije

Jednadžba koja definira prostor supravodljivosti izgleda ovako:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m|\alpha|},$$

a veličina ξ zove se duljina koherencije i to je duljina preko koje parametar uređenja $\psi(r)$ varira. Duljina koherencije je veličina koja divergira, tj. $\xi \rightarrow \infty$, kada $T \rightarrow T_c$ ($\alpha \rightarrow 0$). Omjer duljine koherencije i dubine prodiranja zovemo Ginzburg Landau parametar κ i on ne ovisi o temperaturi:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}.$$

Ako GL jednadžbe primjenimo na određeni supravodič, možemo odrediti fenomenološke parametre α i β kao funkcije kritičnog magnetskog polja i Londonove dubine prodiranja:

$$\alpha = -\frac{4e^2}{m} \mu_0 H_c^2 \lambda^2,$$

$$\beta = \left(\frac{4e^2}{m} \right)^2 \mu_0^3 H_c^2 \lambda^4.$$

Konačno dolazimo do relacije koja povezuje sve parametre karakteristične za supravodič:

$$H_c(T) \lambda(T) \xi(T) = \text{const.} = \frac{\hbar}{2e\mu_0\sqrt{2}}.$$

Supravodiči II vrste

GL teorija smatra se najkompletnijom teorijom supravodljivosti upravo zbog predviđanja postojanja supravodiča II vrste. To su supravodiči koji imaju dva kritična magnetska polja H_{c1} i H_{c2} . Za supravodiče I vrste, na temperaturi ispod T_c , prijelaz iz supravodljivog u normalno stanje u pravilu se događa na H_c i to se još zove prijelaz prvog reda, za razliku od supravodiča II vrste kod kojih do prijelaza dolazi na H_{c2} i to se naziva prijelaz drugog reda. Za prijelaz drugog reda dobivamo

$$H_{c2} = \kappa\sqrt{2}H_c.$$

Sada treba promotriti dva graničan slučaja:

1. Ako je $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$, onda je $H_{c2} < H_c$, odnosno opadanjem polja supravodljivo stanje se pojavljuje na i ispod H_c i magnetski tok je u potpunosti istjeran iz supravodiča. To je obilježje supravodiča I vrste.
2. Ako je $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$, onda je $H_{c2} > H_c$, odnosno supravodljivost se pojavljuje na i ispod H_{c2} , a kako tok nije u potpunosti istjeran iz supravodiča imamo supravodiče II vrste.

Supravodiči II vrste minimaliziraju magnetsku energiju da bi postigli $B = 0$ tako što stvaraju male cilindre, koji se nazivaju vrtlozi, u miješanom supravodljivom stanju.

Josephsonov efekt

B. Josephson je 1962. godine teorijski izveo dokaz da su elektroni u supravodičima vezani u Cooperove parove, te da tako povezani tuneliraju kroz usku barijeru koja separira dva supravodiča. On je zapravo teoretski pokazao što se događa kada se dva supravodiča dovedu u kontakt. Njegovi teorijski rezultati uskoro su potvrđeni i eksperimentalno godinu dana kasnije (Rowell i Anderson). Tuneliranje je proces koji nastaje zbog valne prirode elektrona, a predstavlja prolaz elektrona kroz prostore zabranjene zakonima klasične fizike zbog prisutne energetske barijere. Tuneliranje Cooperovih parova predstavlja struju koja teče bez vanjskog napona na spoju, a ovisi o razlici u fazi između valnih funkcija koje opisuju Cooperove parova u supravodičima. U supravodiču stanje svih Cooperovih parova opisano je jednom jedinom valnom funkcijom $\psi = |\psi| e^{i\varphi}$, svi Cooperovi parovi u jednom supravodiču djeluju koherentno te imaju istu fazu φ . Valna funkcija proteže se cijelim supravodičem i reprezentira golemi broj parova. Ako valna funkcija opisuje samo jednu česticu (ili malo njih), kvadrat amplitude, tj. gustoću vjerojatnosti ($|\psi|^2 = \psi^* \psi$), nije moguće dovesti u vezu s gustoćom naboja. Čestica detektirana na bilo kojoj lokaciji nosi cijeli naboj, pa ga drugdje više ne može biti. Ako je faza u jednom supravodiču φ_1 a u drugom φ_2 , Josephson je pokazao da je struja tuneliranja opisana relacijom

$$I = I_{maks} \sin(\varphi_1 - \varphi_2),$$

pri čemu amplituda struje I_{maks} ovisi o parametrima barijere. Debljina barijere je približno 10^{-9} m, odnosno jednaka je duljini nekoliko međuatomskih razmaka. U Josephsonovu spoju tanki sloj izolatora dobiva svojstva supravodiča. Kroz njega teče električna struja bez djelovanja vanjskog polja.

Visokotemperaturni supravodiči

Za visokotemperaturne supravodiče (HTS) uobičajeno je da imaju komplicirane kristalne strukture. Većina supravodljivih spojeva sastoji se od najmanje tri različita kemijska elementa, a materijali sa najvišim kritičnim temperaturama imaju i do sedam elemenata u svojim kristalnim strukturama.

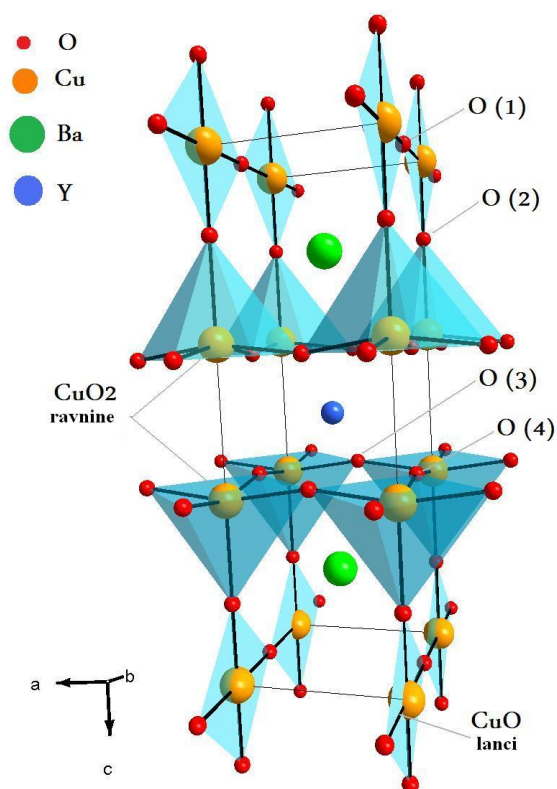
U ožujku 1987. godine objavljeni su nezavisni rezultati dvije skupine znanstvenika (P. Chu i suradnici, te M. K. Wu i suradnici) o otkriću supravodljivosti u spoju Y-Ba-Cu-O na kritičnoj temperaturi od 92 K. Na tiskovnoj konferenciji nisu objavili detalje oko spoja, a za prijavljeni patent nije se znalo kome zapravo pripada sve do 2000. godine. Otkrićem spoja otvorile su se nove i jeftinije mogućnosti za primjenu supravodljivosti, jer je supravodljivost od tada bilo moguće postići i na temperaturama tekućeg dušika. Znanstvenici su vrlo brzo pronašli točan kemijski sastav, danas dobro poznati $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, koji se skraćeno označava kao 123 spoj ili popularno YBCO. Otkriće ovog spoja dovodi do spektakularnog razvoja istraživanja visokotemperaturne supravodljivosti. Zanimljiv je i podatak da je u prve 4 godine istraživanja objavljeno oko 18000 radova u tom području. Samo tjedan dana nakon

službenog objavljivanja rada P.Chua u *Physical Review Letters*, 08.03.1987. postignuta je supravodljivost u Zagrebu na spoju $YBa_2Cu_3O_7$.

YBCO je spoj koji spada u kategoriju visokotemperaturnih supravodiča, te ima mnogo prednosti, u usporedbi sa drugima, koje olakšavaju njegovu primjenu:

- to je jedini poznati stabilni spoj koji se sastoji od četiri elementa, a da mu je kritična temperatura iznad 77K,
- u svojoj strukturi nema otrovnih elemenata,
- od svih visokotemperaturnih supravodiča najmanje je anizotropan, te može podnijeti veće gustoće struje pri višim magnetskim poljima,
- na kritičnoj temperaturi od 92 K YBCO spoj ima kritično magnetsko polje više 100T,
- ako se koristi u obliku tankih filmova, kritična gustoća struje iznosi $J_c > 1 \text{MA/cm}^2$.

Kristalna struktura YBCO spoja razlikovala se od do tada poznatih perovskitnih struktura, jer sadržava dvije CuO_2 ravnine, te CuO lance duž jednog kristalografskog smjera, što se može vidjeti na Slici 3.2.

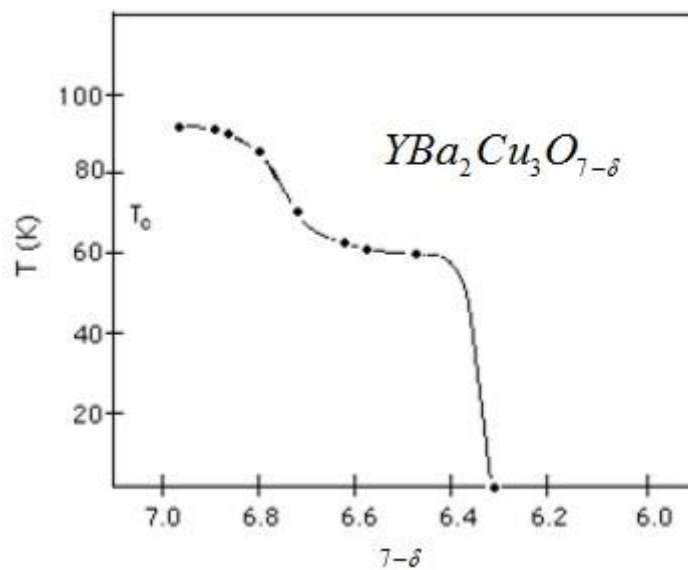


Slika 3.2: Skica YBCO jedinične ćelije sa označenim CuO lancima i CuO_2 ravninama.

Jedinična ćelija spoja $YBa_2Cu_3O_7$ sastoji se od tri pseudokubične elementarne perovskitne jedinične ćelije. Svaka perovskitna jedinična ćelija sadrži Y ili Ba atom u centru: Ba u sredini donje jedinične ćelije, Y u centru srednje i Ba u sredini gornje jedinične ćelije. Dakle, Y i Ba složeni su u nizu $[Ba-Y-Ba]$ duž c-osi kristalografskog smjera. Svi kutevi jedinične ćelije popunjeni su sa atomima Cu, koji se rasprostire u dva smjera, Cu(1) i Cu(2) u odnosu na kisik. Atomi kisika u ćeliju se mogu razmjestiti na četiri mjesta: O(1), O(2), O(3) i O(4). Utrostručivanje perovskitne jedinične ćelije omogućuje razmještaj 9 atoma kisika, međutim spoj $YBa_2Cu_3O_7$ ima samo 7 atoma kisika, pa ima defektnu perovskitnu strukturu. Jedinična ćelija spoja $YBa_2Cu_3O_7$ dakle nastaje naslagivanjem slojeva $(CuO)(BaO)($

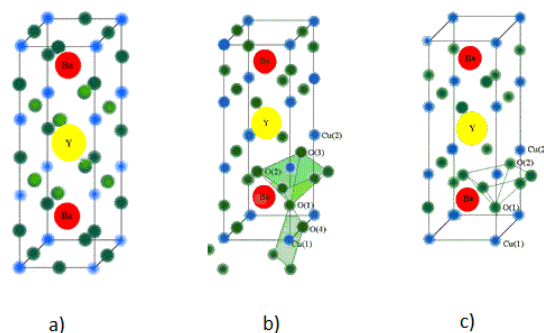
CuO_2)(Y)(CuO_2)(BaO)(CuO). Glavni značaj u jediničnoj ćeliji $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ imaju dva sloja CuO_2 . Uloga Y ravnine nalazi se u razdvajanju dvije CuO_2 ravnine. U YBCO spoju CuO lanci imaju važnu ulogu. CuO lanci predstavljaju osnovu pomoću koje se postiže visokotemperaturna supravodljivost. Spoj sadrži tri CuO_2 ravnine prilikom pri kritičnoj temperaturi prijelaza u supravodljivo stanje. Slojevi između CuO_2 ravnina na samo da stabiliziraju kristalnu strukturu, nego služe i kao rezervoari naboja tvoreći Cooperove parove sa nabojima iz bakar oksida. Zato u ovom slučaju udio kisika igra vrlo važnu ulogu.

Jedna od najzanimljivijih karakteristika $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ spoja je ovisnost kristalne strukture i supravodljivih svojstava o δ , tj. o udjelu kisika. Kada je $\delta = 0$ tvar je supravodič sa kritičnom temperaturom oko 92 K. Povećanjem δ kritična temperatura pada i do sljedećeg supravodljivog platoa dolazimo na temperaturi od 60K. Nakon $\delta = 0.6$ dolazi do naglog pada supravodljivosti.



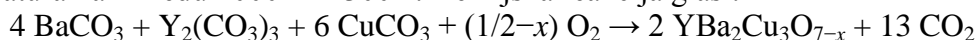
Slika 3.3: Na grafu je prikazano mijenjanje električnih svojstava promjenom ravnoteže električnih naboja između ravnina dopiranjem kisikom u spoju $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. U rasponu $0.0 < x < 0.2$ materijal je supravodič sa kritičnom temperaturom na 92K, za raspon $0.3 < x < 0.55$ imamo supravodič na kritičnoj temperaturi od 60K, dok u rasponu od $0.6 < x < 1.0$ materijal postaje izolator.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ je za razliku od drugih visokotemperaturnih supravodiča koji imaju perovskitnu strukturu, kako sam već napomenula, defektan perovskit čija se formula ako se napiše u obliku $(\text{YBa}_2)(\text{Cu}_3)(\text{O}_{7-\delta})$ može usporediti sa $(\text{A}_3)(\text{B}_3)\text{O}_9$ koja odgovara idealnoj trostrukoj perovskitnoj strukturi (Slika 3.4 a). Međutim, supravodljiv YBCO ima nedostatak kisikovih atoma koji što se više poveća uzrokuje jaču deformaciju koja na kraju dovodi do promjene strukture jedinične ćelije. Utvrđeno je kako je jedinična ćelija $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ortorompska (Slika 3.4 b) s parametrima ćelije $a = 0.38189\text{nm}$, $b = 0.38849\text{nm}$ i $c = 1.16762\text{nm}$, dok je ćelija $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ tetragonska (Slika 3.4 c) s dimenzijama $a = 0.38570\text{nm}$ i $c = 1.18194\text{nm}$.

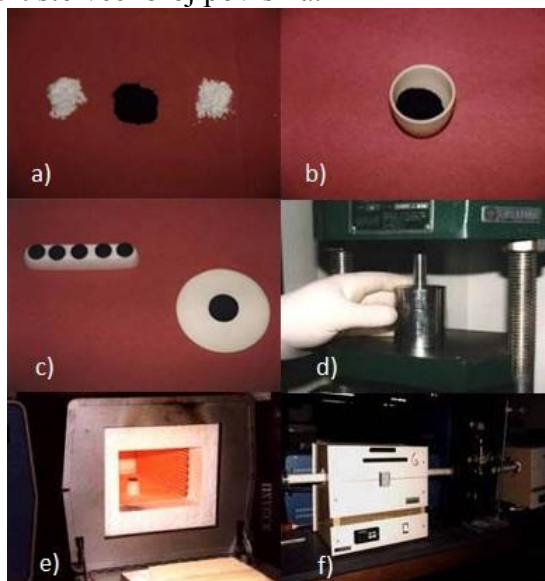


Slika 3.4: a) $YBa_2Cu_3O_9$, idealna perovskitna struktura; b) $YBa_2Cu_3O_7$, s nedostatkom dva atoma kisika; c) $YBa_2Cu_3O_6$, s nedostatkom tri atoma kisika.

Relativno čisti YBCO spoj prvi puta je sintetiziran grijanjem metalnih karbonata na temperaturama između 1000K i 1300K. Kemijska reakcija glasi:



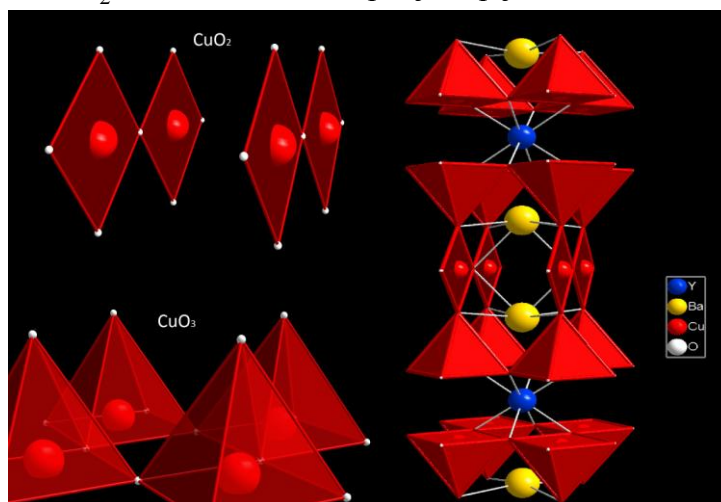
Danas se u sintezi za pripremu spoja koriste polazne supstancije Y_2O_3 , $BaCO_3$ i CuO , koje se pomiješaju i mrve u ahatnom tarioniku dok se ne postigne zadovoljavajuća homogena smjesa (slika 3.5 a i b). Nakon toga se uzorak spreša u pastilu uz pomoć hidrauličke preše (slika 3.5 c i d). Uzorak se zatim tri puta termički obradi, s tim da je treća termička obrada provedena u struji kisika (slika 3.5 f). Kako ova vrsta reakcije spada u kemijske reakcije u čvrstom stanju potrebno je između svake termičke obrade uzorak ponovno dobro smrviti i prešati u pastilu kako bi se dovelo u kontakt što veći broj površina.



Slika 3.5: a) Polazne supstancije Y_2O_3 , $BaCO_3$ i CuO ; b) homogeni uzorak; c) uzorak sprešan u palete; d) hidraulička preša; e) peć za termičku obradu uzorka; f) peć za termičku obradu uzorka s dovodom kisika.

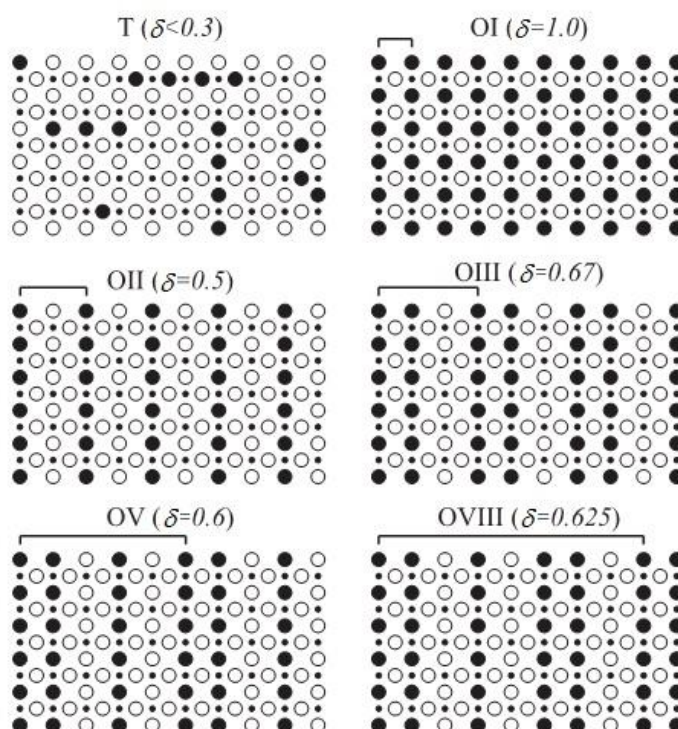
YBCO je poseban i po tome što se mogu sintetizirati veliki kristali s vrlo malim udjelom nečistoća i nereda (manje od 100 ppm). Također, dopiranjem kisikom se može pokriti cijelo područje od nedopiranog izolatora $\delta = 0.0$ do naddopiranog vodiča $\delta = 1.0$ (ako promatramo spoj u obliku $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$). Atomi kisika se smještaju između bakrovih koji se nalaze iznad CuO_2 ravnine i tako tvore Cu-O lance (slika 3.6). U nedopiranom uzorku su dva bakrova atoma u Cu^{1+} stanju, dopiranjem oni prelaze u Cu^{2+} dok kisik

prelazi u O^{2-} stanje. Ako se sljedeći atom kisika smjesti daleko od prvoga on će opet ionizirati dva bakrova atoma, međutim ako se smjesti na susjedni položaj preostaje mu samo jedan bakar za ionizaciju pa on ionizira i susjedni atom bakra iz CuO_2 . Kako Cu-O lanci postaju duži tako se CuO_2 ravnine sve više dopiraju šupljinama.



Slika 3.6: Kristalna struktura spoja $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ sa označenim i istaknutim CuO_2 i CuO_3 ravninama.

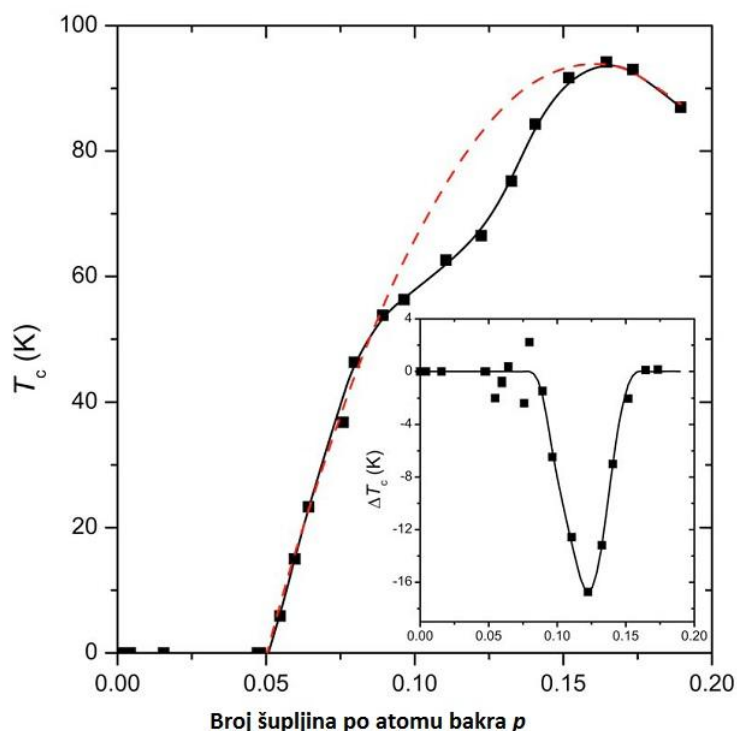
Kod početnog dopiranja atomi kisika su nasumično raspoređeni unutar ravnine ispod i iznad CuO_2 ravnina, ali do tvorbe lanaca dolazi polaganim postupkom napuštanja. Ovisno o koncentraciji kisika lanci tvore različite uzorke i raspoređuju se u različite Bravaisove rešetke, pa tako imamo faze kao što su orto-I, orto-II ili orto-III, čija razina uređenja određuje kvalitetu uzorka. Na slici 3.7 prikazani su strukturalni elementi pojedinih faza.



Slika 3.7: Periodični uzorci i imena pripadnih faza Cu-O lanaca u YBCO kristalu. T označava nasumičan razmještaj kisika (tetragonalna simetrija), a O različite ortorombske faze Cu-O

lanaca s tipičnim dopiranjem za pojedinu fazu. \circ označavaju prazne, a \bullet popunjene pozicije kisika.

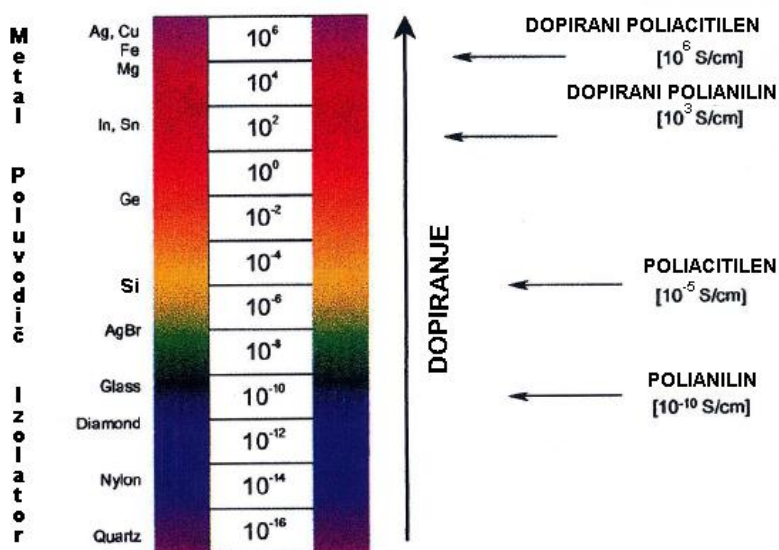
Iz grafa na slici 3.8 vidljivo je kako se kritična temperatura ponaša u odnosu na broj šupljina po atomu bakra. No, prvo da razjasnim još jednom kako se te šupljine stvaraju. Postepenim dodavanjem atoma kisika u materijal grade se Cu-O lanci. Svaki atom kisika privuče dva elektrona, pa postane negativno nabijen ion (O^{2-}). Oba elektrona dolaze iz Cu-O ravnina. Ako ovakav materijal usporedimo sa početnim imamo u CuO_2 ravninama manje elektrona nego ih je bilo u $YBa_2Cu_3O_6$ spoju. Na taj način stvore se šupljine, tj. elektroni koji nedostaju u CuO_2 ravnini. Povećavanjem broja šupljina materijal postane supravodljiv negdje oko $p = 0.05$, što znači da postoje 0.05 šupljina na svaki atom bakra. Kako povećavamo broj šupljina tako raste i kritična temperatura prijelaza sve do $p \approx 0.16$ kada dolazi do maksimalne vrijednosti od oko 90K. Ako se broj šupljina po bakrovom atomu poveća i dalje, kritična temperatura se počne smanjivati. Kritična temperatura u YBCO spoju je vrlo dobro opisana parabolikom ovisnošću o dopiranju $1 - T/T_{c,max} = 82.6(p - 0.16)^2$, no u grafu je zanimljiva pojava tzv. 60K-faze ili 60K-platoa. Naime, u okolici $p = 0.12$ vidljivo je znatno odstupanje, te se oko tog dopiranja ovisnost $T_c(p)$ izravnavava, a kritična temperatura je oko 60K. Na tom dopiranju dolazi do novog uređenja gdje raspodjela naboja prestaje biti homogena, te dolazi do fluktuacije nabojnog uređenja. Iz grafa je također vidljivo kako je optimalno dopiran uzorak sa 0.16 šupljina po atomu bakra. Na drugom grafu na slici 3.8 prikazana je ovisnost razlike maksimalne kritične temperature i trenutne temperature uzorka o broju šupljina po atomu bakra i ponovno je jasno vidljiv 60K-plato oko $p = 0.12$.



Slika 3.8: Graf ovisnosti kritične temperature o broju šupljina po atomu bakra.

Polimeri

Nobelova nagrada 2000. godine dodjeljena je A. MacDermidu, A. Heegeru i H. Shirakawi za otkriće električne vodljivosti u konjugiranim polimerima [1]. Otkriće je publicirano 1976 godine, a postignuto je dopiranjem konjugiranog polimera poliacetilena. Poliacitilen je u osnovnom, nedopiranom stanju, imao vodljivost reda veličine 10^{-5} (S/cm), dok mu je nakon dopiranja vodljivost porasla na 10^5 (S/cm), odnosno za deset redova veličine (slika 1.1) [2]. Otkriće je vrlo značajno jer je rasplinulo dotadašnje uvjerenja da su polimeri (plastike) tvrdi izolatori i time se otvorilo novo istraživačko područje na granici kemije i fizike čvrstog stanja [3].

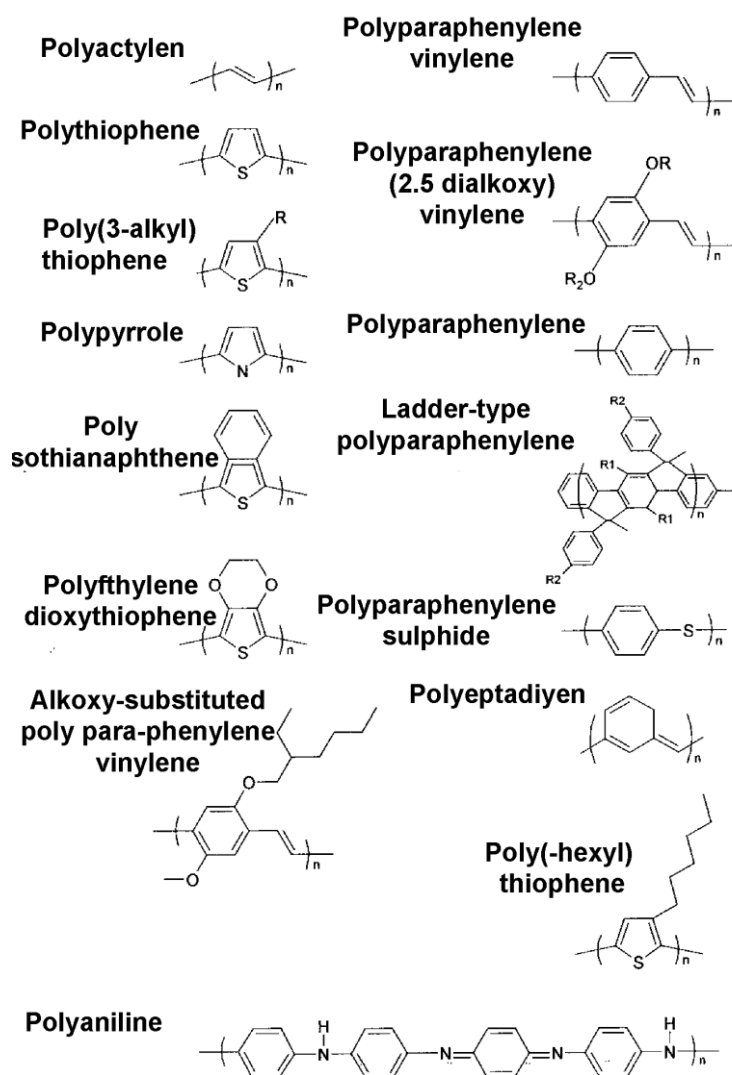


Slika 1.1: Prikaz električne vodljivosti poliacetilena i polianilina prije i nakon dopiranja. Na grafu se vidi ogroman skok u vodljivosti nakon dopiranja.

Sa stajališta fizike čvrstog stanja vodljivi polimeri zanimljivi su jer omogućuju istraživanje niza fenomena koji su povezani sa neuredenošću sustava, kao naprimjer: jednodimenzionalna vodljivost (duž lanca molekule), Andersonova lokalizacija, Peierlesova nestabilnost, metalizolator prijelaz itd. Mnogi vodljivi polimeri posjeduju dobra poluvodička svojstva jer im energetske procjepi leže u optičkom području ($E_G = 1.5 - 3 \text{ eV}$), te ih to čini idealnim za optoelektroničke uređaje koji rade u optičkom području elektromagnetskog zračenja [4]. Do danas je otkriven relativno velik broj polimera koji se mogu prevesti u vodljivo (metalno) stanje (slika 1.2).

Njihova je zajednička karakteristika da u nedopiranom stanju spadaju u grupu takozvanih π -konjugiranih polimera. To su polimeri koji se sastoje od alternirajućih jednostrukih (dužih) i dvostrukih (kraćih) ugljik-ugljik (C-C) odnosno ugljik-dušik (C-N) kovalentnih veza. Jednostruke kovalentne veze su σ veze, odnosno sp^2 hibridizacija. Dvostruke kovalentne veze se sastoje od σ i π veza, pri čemu π veze nastaju prekrivanjem susjednih p_z orbitala. P_z orbitale nastaju od valentnih elektrona koji nisu spareni u π vezu. Tako stvorene π veze bi se protezale duž cijele molekule i omogućile bi delokalizaciju π -elektrona 1 duž cijele "kraljeznice" polimera, odnosno došlo bi do stvaranja polupopunjene valentne vrpce [3-5]. No, polimeru je "isplativije" otvoriti energetske procjep oko Fermijevog nivoa svojom strukturalnom distorzijom (Peierlsove nestabilnosti), i tako smanjiti energiju. Distorzija se očituje u različitim duljinama alternirajućih jednostrukih i dvostrukih

kovalentnih veza, što uzrokuje cijepanje vrpce [11]. Cijepanjem se stvaraju, π -vrpca niže energije koja je popunjena i π^* -vrpca više energije koja je prazna, odnosno $\pi - \pi^*$ energetski procjep, čija širina u slučaju poliacetilena iznosi oko 1.5 eV.



Slika 1.2: Strukturne formule nekoliko konjugiranih polimera koji se mogu dopiranjem prevesti u vodljivo stanje. Na meru poliacetilena se vrlo jasno vide alternirajuće jednostruke i dvostruke kovalentne veze.

Na taj način u nedopiranom stanju dobiva se izolatorsko odnosno poluvodičko ponašanje polimera. Iz ovog primjera vidi se važnost π -veza u vodljivim polimerima. Dodatan razlog zašto konjugirani polimeri nisu vodljivi u nedopiranom stanju leži u tome što nosioci naboja ne mogu "preskočiti" sa jednog na drugi lanac molekule. U samom početku istraživanja dopiranih konjugiranih vodljivih polimera glavni cilj istraživanja bio je razumjevanje fundamentalnih procesa u njima, dok je danas glavni cilj istraživanja njihova tehnološka primjena. To je posebice došlo do izražaja nakon otkrića polimerne LED (light emitting diode) 1990 godine, od strane Richarda Friend-a [3]. Ovisno o dopiranju konjugirani polimeri mogu se nalaziti u izolatorskom, poluvodičkom ili u metalnom području vodljivosti, pa im je moguća tehnološka primjena vrlo široka. Odnosno razvija se cijelo novo područje elektronike i mikroelektronike u kojem se poluvodiči i metali nastoje zamjeniti polimerima (plastikama). Tako se od poliparafenil-vinil (PPV) ili polipirol (PPy), koji imaju poluvodičko ponašanje u

nedopiranom stanju, izrađuju polimerne LED (PolyLED). Zaslone izrađeni od takvih dioda imaju četiri do pet puta veći luminizitet nego današnji LCD zaslone i samim time manju potrošnju energije, a pošto su izrađeni od plastike vrlo su savitljivi i naravno jeftini. Jedan od najviše obećavajućih vodljivih polimera je polianilin [8], koji je tema ovog predavanja. Polianilin ima relativno dobru vodljivost (u dopiranom stanju), jednostavno i jeftino se sintetizira, termalno i kemijski

je stabilan, a može se dobiti i u topivom obliku čime je jako procesibilan. Moguće su mu upotrebe u antikorozijskoj zaštiti, elektrostatičkoj zaštiti uređaja, u izradi tranzistora sa efektom polja itd. S druge strane poliacetilen iako ima najveću vodljivost od svih vodljivih polimera, (samo red veličine manju vodljivost od bakra) nema nikakvu predviđenu tehnološku primjenu zbog svoje vrlo složene sinteze i brze degradacije na zraku. Konjugiranim vodljivim polimerima obuhvaćeno je područje od tvrdih izolatora pa do dobrih vodiča električne struje. Jedino područje u koje se još nije "zakoračilo" je supravodljivost. Mnogi istraživači pa i sam nobelovac Alan J. Heeger, nadaju se da će i do tog otkrića doći. Razlog optimizmu leži u tome što u dopiranim konjugiranim polimerima postoje iste elektron fonon interakcije koje su odgovorne za supravodljivost u metalima. Jedan od glavnih razloga zbog kojeg još nema napretka na tom području leži u kvaliteti materijala. Moralo bi se postići takvo uređenje materijala u kojem će srednji slobodni put nosilaca naboja bio mnogo veći od duljine monomera polimera što je jedan od većih izazova na ovom području [3].

Struktura polianilina

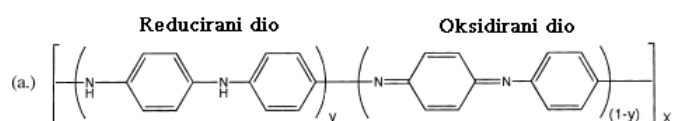
Polianilin je poznat već od 1862. godine, ali zanimanje za njegovu masovnu primjenu započinje nakon 1987. godine kada ga je A.G. MacDiarmid sa suradnicima uspio dopiranjem prevesti u vodljivo stanje [9] [10]. Tehnološki je zanimljiv jer je vrlo stabilan, lako se sintetizira, ima nisku cijenu proizvodnje i može se otapati u organskim otapalima [8]. Polianilin se uglavnom proizvodi direktnom oksidacijskom polimerizacijom anilina ($C_6H_5NH_2$), pri čemu se koriste kemijska ili elektrokemijska oksidacija [12]. Osnovna strukturalna (gradevna) jedinica polianilina je mer, dat na slici 2.1a. Molekulu polianilina dobija se spajanjem vrlo velikog broja indentičnih merova $n \gg 1$. Parametar y (sa slike 2.1a) nosi informaciju o prosječnoj oksidaciji molekule, može se kontinuirano mijenjati od vrijednosti $y = 1$ pa do $y = 0$ ovisno o uvjetima oksidacije [10] [13]. Svako oksidacijsko stanje dobiva se miješanjem triju osnovnih oksidacijskih stanja [13]:

- u slučaju $y = 0$ molekula polianilina se sastoji od potpuno oksidiranih merova, slika 2.1c, takvo stanje se naziva pernigranilinska baza (PB) 1;
- u slučaju $y = 0.5$ molekula polianilina se sastoji od jednakog broja oksidiranih i reduciranih merova (polu-oksudirana faza); takvo stanje se naziva emeraldinska baza (PANI-EB) slika 2.1d;
- u slučaju $y = 1$ molekula polianilina se sastoji od potpuno reduciranih merova; takvo stanje naziva se leukoemeraldinska (LE) baza slika 2.1b.

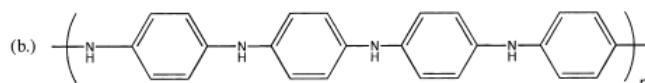
Sva oksidacijska stanja mogu postojati u dva oblika; oblik baze ili soli. Tretiranjem polianilinske baze sa protonskom kiselinom, naprimjer sa 1M HCl, ona prelazi u emeraldinsku sol [9]. Boja dobivenog polianilina ovisi o stupnju oksidacije; leukoemeraldinska baza je svjetlo-smede boje, pernigranilinska baza je plavo-ljubičaste boje, dok je emeraldinska baza plave boje koja hidrokloriranjem prelazi u smaragdno zelenu boju. Polianilin je u volumnom (bulk) stanju vrlo krto, odnosno nema elastično područje deformacije, čemu je uzrok mala molekularna masa molekulskih lanaca [14]. Da mu se svojstva približe svojstvima standardnih plastika dopirani polianilin se može ukorporirati u

matricu nekog drugog polimera (plastike), te se na taj način dobiva vodljivi polimer mnogo boljih mehaničkih karakteristika [13].

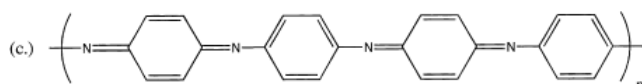
Opći oblik strukturne formule oksidiranog polianilina



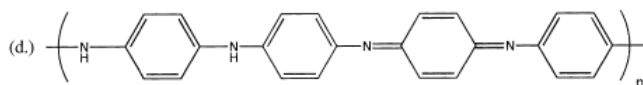
Potpuno reducirana baza polianilina (Leukoemeraldinska baza, svijetložute boje)



Potpuno oksidirana baza polianilina (Perniganilinska baza, plavo-ljubičaste boje)



Poluoksidirana baza polianilina (Emeraldinska baza, plave boje)

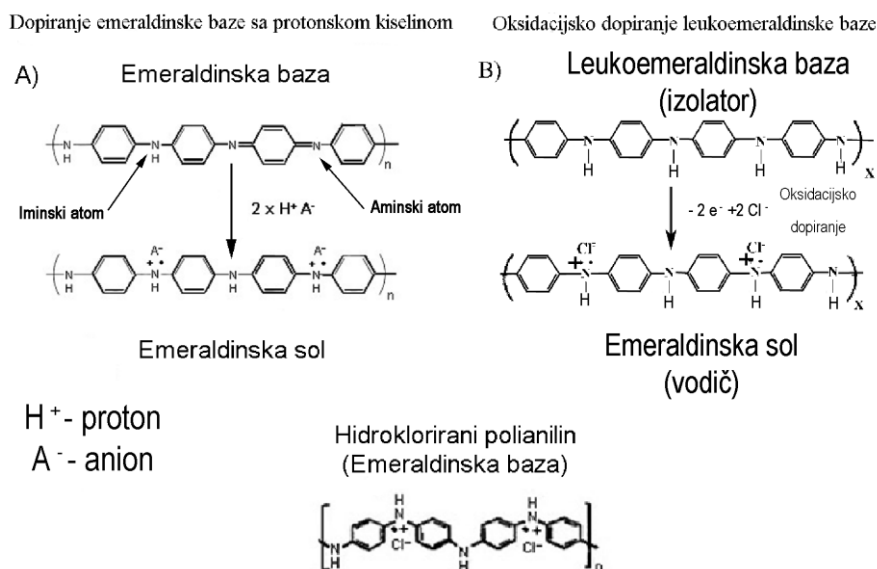


Slika 2.1: a) Opći oblik strukturne formule polianilinske baze, b) Potpuno reducirana polianilinska baza ($y = 1$), c) Potpuno oksidirana polianilinska baza ($y = 0$), d) Emeraldinska baza ($y = 0.5$)

Dopiranje polianilina i njegova električna vodljivost

Svi konjugirani polimeri u nedopiranom stanju su izolatori ili poluvodiči, ali samo neki od njih imaju svojstvo da se dopiranjem mogu prevesti u vodljivo (metalno) stanje. Dopiranjem se postiže konačna gustoća stanja na Fermijevom nivou ili stvaranje novih energetskih stanja (akceptorskih ili donorskih) unutar energetskog procjepa, što pak dovodi do pomicanja Fermijevog nivoa odnosno povećanja broja elektrona (šupljina) u vodljivoj (velentnoj) vrpici pa time i velikog porasta vodljivosti [15]. Dopiranje se može vršiti na nekoliko načina kao naprimjer; redoks dopiranje, fotodopiranje, injekcija naboja na granici metala i poluvodičkog polimera te ne-redoks dopiranje. Redoks dopiranje je najčešća metoda dopiranja. Tom vrstom dopiranja se mijenja broj π elektrona u kralježnici polimera. Postoje dvije vrste redoks dopiranja; oksidacijsko (p-tip) dopiranje kojim se smanjuje broj π elektrona u kralježnici polimera i redukcijsko (n-tip) dopiranje kojom se povećava broj π elektrona u kralježnici polimera. Obje vrste dopiranja mogu se vršiti kemijski ili elektrokemijski, pri čemu je kemijsko dopiranje mnogo jednostavnije jer se može vršiti u procesu sinteze polimera, ali se time smanjuje mogućnost kontrole stupnja dopiranja. Elektrokemijsko dopiranje vrši se nakon polimerizacije i omogućuje dobro kontroliranje stupnja dopiranja, jer dopiranje ovisi o razlici napona na elektrodama [13]. Ne-redoks dopiranje se razlikuje od redoks dopiranja u tome što se broj π elektrona u kralježnici polimera ne mijenja. Takva metoda dopiranja omogućava vrlo lako dopiranje jer je potrebno polimer samo uroniti u

otopinu protonske kiseline i pustiti da molekule protonske kiseline difundiraju u polimer, stupanj oksidacije se određuje kiselošću otopine.



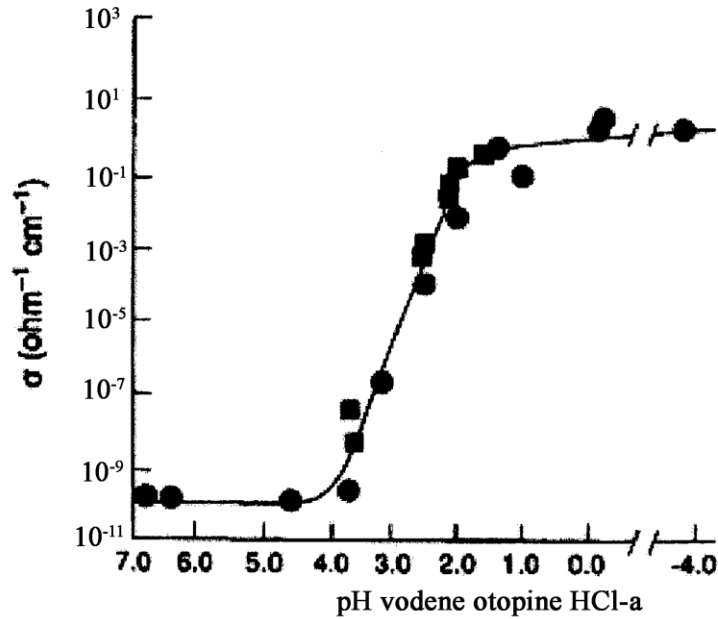
Slika 2.2: A) Prikaz prevođenja emeraldinske baze u emeraldinsku sol dopiranjem protonskom kiselinom.

B) Oksidacijsko dopiranje leukoemeraldinske baze koja nakon dopiranja prelazi u emeraldinsku sol.

Polianilin se u vodljivo stanje može prevesti na dva načina;

- Oksidacijom (kemijski ili elektrokemijski) leukoemeraldinske baze 2 slika 2.2b;
- Protonacijom emeraldinske baze (najčešće korištena metoda dopiranja polianilina) slika 2.2a.

Protonacija emeraldinske baze omogućava vrlo lagano dopiranje koje je moguće izvesti već prilikom procesa polimerizacije, tako da se polimerizacija odvija u kiselj otopini protonske kiseline. U slučaju naknadnog dopiranja emeraldinske baze jednostavno se uroni u otopinu protonske kiseline. Za dopiranje odnosno protonaciju najčešće se koriste vodene otopine klorovodične kiseline (HCl), sulfatne kiseline (H₂SO₄), DBSA itd. [3]. Otopina protonske kiseline vrši protonizaciju iminskih dušikovih (N) atoma, jer se ti atomi mnogo lakše protoniraju nego aminski atomi [15]. Protonirana mjesta postaju pozitivno nabijena što dovodi do privlačenja negativnih disociranih iona iz otopine protonska kiseline (Cl⁻, HSO₄⁻, DBSA⁻). Na taj način dobiva se polikation sa jednim anionom po meru (cijeli sistem je neutralan) odnosno emeraldinska sol polianilina (PANI-ES) [3]. Na slici 2.3 prikazana je ovisnost vodljivosti polianilina o stupnju dopiranja tj. pH-vrijednosti vodene otopine HCl-a. Sa slike je vidljiv veliki skok u vodljivosti, oko deset redova veličine koji je posljedica dopiranja. Sam prijelaz je ograničen na malo područje vrijednosti pH (između pH=4 i pH=2). Ostalo područje je saturirano odnosno vodljivost gotovo ne ovisi o pH otopine HCl-a. Osim promjene u vodljivosti dopiranjem se mijenja i boja polianilina, emeraldinska baza je plave boje, dok je emeraldinska sol smaragdno zelene boje. Vodljivost dopiranog polianilina ovisi o tri parametra; stupnju oksidacije (o kojem ovisi broj iminskih i aminskih dušikovih atoma), vrsti protonske kiseline i pH otopine te kiseline.



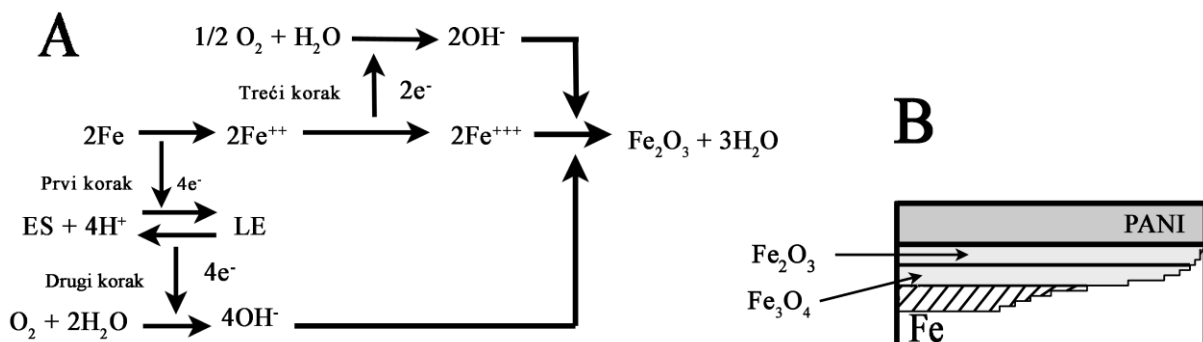
Slika 2.3: Prikaz ovisnosti vodljivosti hidrochloriranog polianilina o pH-vrijednosti otopine HCl-a koja je služila za dopiranje [9].

Primjena polianilina

Antikorozivna zaštita metala

Polianilin (PANI-ES) se pokazao dobar u antikorozivnoj zaštiti čelika (željeza), razlog tome je što se ponaša kao plemeniti metal. U elektrokemijskom nizu blizu je srebra, odnosno plemenitiji je od čelika, bakra i aluminija. Polianilin nanesen na površinu čelika uzrokuje dva pozitivna efekta u zaštiti od korozije;

- elektrokemijski potencijal površine nakon nanošenja polianilina poraste do 800 mV, što je gotovo jednako elektrokemijskom potencijalu srebra;
- na dodirnoj površini polianilina i čelika dolazi do stvaranja gustog oksidnog sloja Fe_2O_3 (slika 2.5), koji ima jednaku ulogu kao oksidni slojevi na aluminiju Al_2O_3 ili bakru CuO .



Slika 2.5: A) Shematski prikaz reakcije na dodirnoj površini polianilina i željeza. Prvi korak; polianilin (PANI-EB) oksidira željezo Fe Fe^{2+} i prelazi u LB. Drugi korak; kisik re-oksidira LB i stvara PANI-EB. Treći korak; daljnja oksidacija Fe^{2+} Fe^{3+} čime se stvara željezni oksid Fe_2O_3 . B) Prikaz sloja Fe_2O_3 na granici polianilina i čelika.

Tim procesima brzina korozije u čeliku usporena je od 10 do 1000 puta [20]. Kao antikorozivna zaštita polianilin se na čelik može nanositi elektrokemijski ili otopljen u otapalu kao premaz. Kod korištenja premaza otopljeni polianilin se nanese na površinu i pusti da otapalo isparava. Tako se dobije čvrsti film polianilina debljine od 1 do 200 μm [21] [22]. Polianilin se može koristiti za antikorozivnu zaštitu bakra (Cu) ili srebra (Ag), koji se koriste u mikroelektronici kao vodiči struje ili za zaštitu od elektromagnetskih interferencija. U prisutstvu vlažnog zraka, visokih temperatura i vanjskog napona dolazi do korozije i otapanja bakrenih i srebrnih vodiča npr. na "tiskanim pločicama" (printed circuit board). Prekrivanjem tih vodiča tankim filmom polianilina vrlo dobro se neutralizira njihova degradacija [23].

Antistatička zaštita

Elektrostatički naboj (ESN) i elektrostatičko pražnjenje (ESP) stvaraju ozbiljne probleme u mikroelektroničkoj industriji. Samo u S.A.D-u šteta zbog ESP iznosi preko petnaest milijardi dolara godišnje. Iznos elektrostatičkog napona može iznositi čak do stotinu volti. To je mnogo više od napona na kojima rade čipovi i tranzistori. Elektrostatički naboj privlači čestice prašine iz zraka što uzrokuje kontaminaciju površina elektroničkih elemenata čije površine moraju ostati besprijekorno čiste prilikom proizvodnje. Trend povećanja gustoće integriranih krugova dovodi do smanjivanja površine i debljine aktivnih elemenata što uzrokuje povećanu osjetljivost na negativne ESP efekte [23].

Najtipičniji primjer zaštite od ESP je plastična ambalaža koja služi za transport elektroničkih komponenti, kao naprimjer: čipova, dijelova elektroničkih uređaja itd. U današnje vrijeme površine takvih ambalaža prekrivaju se ionskim vodičima, sistemima punjenim ugljikom ili se površina metalizira. Presvlake od ionskih vodiča imaju malu površinsku vodljivost i osjetljive su na vlažnost zraka. Kod sistema punjenih ugljikom potrebna je velika količina ugljika da se postigne zadovoljavajuća vodljivost čime je otežan proces recikliranja takve ambalaže. Metalne presvlake su najbolje rješenje ali su skupe. Vodljivi polimeri, posebice polianilin, predstavljaju alternativno rješenje zaštite protiv ESP. Njihova je prednost u tome što im se vodljivost može mijenjati, stabilni su za razliku od ionskih vodiča i imaju nisku cijenu proizvodnje. Polianilin se može pomiješati sa termoplastikama i termosmolama što daje smjesu sa izrazito dobrim ESP svojstvima [24] [23].

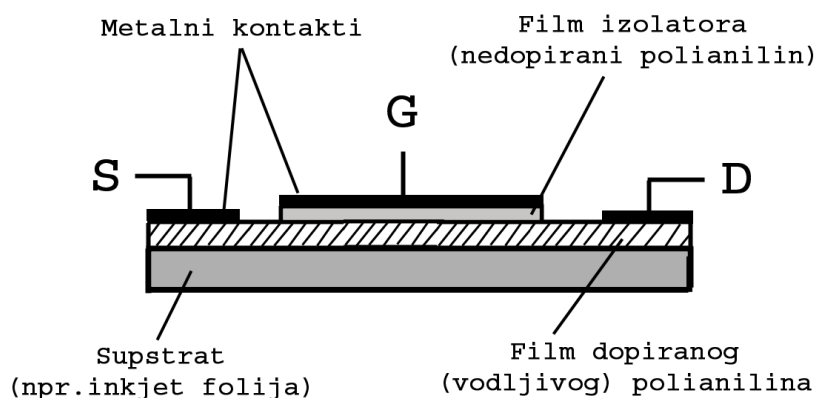
Litografija elektronskim snopom

Litografija je osnovna metoda u proizvodnji čipova jer omogućava gusto "pakiranje" integriranih krugova na silicijski supstrat (wafer). Danas se najčešće koristi fotolitografija, dok se elektronska litografija koristi u izradi maski za fotolitografiju i čipova nove generacije gdje je potrebna još veća gustoća pakiranja integriranih krugova [25]. Kod elektronske litografije dobro fokusirana elektronska zraka direktno "piše" po tzv. risistu, pa nije potrebna maska jer je put elektronske zrake kompjutorski voden. Ovakva metoda omogućuje rezoluciju do desetinke nanometra [26]. Prilikom procesa elektronske litografije dolazi do statičkog nabijanja "resista" što može dovesti do distorzije elektronske zrake a samim time i do pojave grešaka. Za rješavanje tog problema koriste se vodljivi slojevi materijala koji se nalaze iznad ili ispod tzv. risista. Vodljivi polimeri pokazali su se kao dobar materijal za izradu vodljivih slojeva. Polianilin je bio prvi polimer korišten u tu svrhu [27]. Tanki vodljivi slojevi polianilina nanose se "spin coating-om" otopine emeraldinske baze ili emeraldinske soli. Film emeraldinske baze mora se nakon nanošenja dopirati. Dopiranje se vrši na dva načina, uranjanjem u vodenu otopinu protonske kiseline nekoliko sati (čime se dobija homogeno dopiranje po cijeloj dubini filma), ili se koriste soli ukorporirane u polianilin koje pod utjecajem ultraljubičastog ili elektronskog zračenja djeluju kao dopandi [28]. Kod

skenirajućeg elektronskog mikroskopa polianilin se koristi za izradu maski koje omogućuju visoku rezoluciju mikroskopa jer odvođe inducirani naboj sa uzorka [23].

Polimerni tranzistori i čipovi

Polimerni čipovi u svojim performansama mnogo su slabiji od čipova načinjenih od Si, Ge ili GaAs. Razlog leži u maloj mobilnosti nosilaca naboja. No, polimerni čipovi zbog niske cijene, fleksibilnosti i jednostavne proizvodnje idealni su za masovnu primjenu u slučajevima gdje nisu potrebne performanse klasičnih čipova. Jedna od zanimljivijih primjena plastičnih čipova leži u "elektroničkim barkodovima", odnosno uporabi u supermarketima gdje bi se ugradnjom čipova u ambalažu proizvoda u jednom mahu putem kompjutera na blagajni mogla očitati ukupna cijena svih proizvoda, što je trenutno riješeno skupljim optičkim čitačima. Za ovu namjenu ne mogu se koristiti klasični čipovi zbog visoke cijene proizvodnje. Od dopiranog polianilina mogu se izraditi i tranzistori sa efektom polja (FET Field-Effect Transistor), točnije rečeno MIP-FET (Metal-Insulator-Polymer FET). Skica takvog tranzistora data je na slici 2.6. Mijenjanjem napona na G (gate) mijenja se iznos struje koja prolazi između S (source) i D (drain).



Slika 2.6: Skica MIP-FET-a, gdje su S-source, D-drain, G-gate

- [1] T. A. Huber, A Literature Survey of Polyaniline, Part 1, Polyaniline as a Radar Absorbing Material, izvor: <http://pubs.drdc-rddc.gc.ca/pubcg1/>
- [2] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Luis, S. C. Gau i A. J. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett., 39 (1977) 1098.
- [3] A. J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, Nobel Lecture, 2000.
- [4] G. G. Wallace, P. C. Dastoor, D. L. Officer i C. O. Too, Chem. Innovation, Vol.30, No. 1, (2000) 14-22.
- [5] A. J. Epstein, Electrical conductivity in conjugated polymers, izvor: <http://www-physics.mps.ohio-state.edu/>.
- [6] P. Bastiaansen, Polymer electronics - plastic chips and luminous plastic, izvor: <http://www.research.philips.com>.
- [7] R. Nietski, Ber.11 (1878) 1093.
- [8] Y. Cao, P. Smit i A. J. Heeger, Synth. Met. 48 (1992) 91-97.
- [9] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang i A. F. Richter, Synth. Met. 18 (1987) 285-290.
- [10] A. Pud, N. Ogurtsov, A. Korzhenko i G. Sapoval, Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1701-1753.

- [11] Nobel Prize in Chemistry Salutes the Discovery of Conducting Polymers, izvor: <http://www.physicstoday.org/pt/vol-53/iss-12/p19.html>
- [12] E.M.Genies, A.Boyle, M.Lapkowski, C.Tsintavis, Synth.Met. 13 (1986) 193.
- [13] Alan G. MacDarmid, "Synthetic metals": A novel role for organic polimers, Nobel Lecture, 2000.
- [14] Gang Liu, Michael S. Freund, Macromoleculs, 30 (1997) 5660-5665.
- [15] Conducting polymers as radar absorbing materials, izvor <http://www.nserc.ca/>
- [16] K. T. Tzou ,R. V. Gregory, Synth. Met 69 (1995) 109-112
- [17] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A.J. Heeger i P. Smith, Synth. Met 26 (1988) 383
- [18] Shi-Jian Su, N Kuramoto, Sinth. Met. 108 (2000) 121-126.
- [19] Y. Long, Z. Chen, N. Wang, Z. Zhang i M. Wan, Physica B, 325 (2003) 208-213.
- [20] B. Wessling, Organic metals - a new family of materials with a broad scope of application potential, izvor: <http://www2.ormcon.de>
- [21] L. B. Johnson, Polyaniline compounds for protection against corosion, izvor <http://www.nasatech.com/Briefs/Nov00/MS22647.html>
- [22] D. V. Berry, J. Electorchem. Soc, 132 (1985) 1022
- [23] M. Angelopoulos, Conducting polymers in microelectronics, izvor: <http://www.research.ibm.com>
- [24] V. G. Kulkarni, J. C. Canpbell i W. R. Mathew, Synth.Met, 57 (1993) 3780.
- [25] L. F. Thompson, C. G. Wilson i M. J. Bowden, Introduction to Microlithography, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington DC, 1994.
- [26] J. M. Ryan, A. F. Hoole, i A. N. Broers, J. Vac. Sci. Technol. B13, No. 6, (1995) 3035.
- [27] M. Angelopoulos, J. M. Shaw, R. D. Kaplan, i S. Perreault, J. Vac. Sci. Technol. B7, No. 6, (1989) 1519.
- [28] M. Angelopoulos, J. M. Shaw, K. L. Lee, W. S. Huang, M. A. Lecorre i M. Tissier, J. Vac. Sci. Technol. B7, No. 6, (1991) 3428.