

SUPRAVODIČI U NANOZNANOSTI

Dinko Babić

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

1. Uvod

Supravodljivost je pojava vođenja električne struje bez električnog otpora ispod neke temperature T_c . Taj fenomen poznat je već stotinjak godina, otkad je Kamerlingh Onnes opazio da električni otpor žive na $T = 4.15$ K naglo pada na nulu [1].

Od tog vremena do danas supravodljivost je proučavana intenzivno, i u smjeru razumijevanja mikroskopskih mehanizama koji je uzrokuju i u smjeru tehnološke primjene. Napredak je bio spor do 50-tih godina prošloga stoljeća. Tad Bardeen, Cooper i Schrieffer objašnjavaju supravodljivost kao makroskopsku manifestaciju privlačnog međudjelovanja elektrona koji se gibaju u parovima (tzv. BCS teorija) [2]. U isto vrijeme, u bivšem SSSR-u Ginzburg i Landau svojom termodinamičkom teorijom (tzv. GL teorija) započinju komplementarnu “revoluciju” u razumijevanju supravodljivosti [3]. To je bilo doba viske napetosti između dvaju svjetova, zapadnog i sovjetskog, pa se je protok znanstvenih informacija – što je bilo važno za daljnji napredak, s jedne na drugu stranu odvijao kao u nekom špijunskom romanu [4].

S tehnološke strane, razumijevanje mehanizma supravodljivosti vrlo je brzo dovelo do značajnih pomaka u sferi napredne tehnologije, što se je manifestiralo npr. u pravljenju vrlo osjetljivih magnetometara (tzv. SQUID – *superconducting quantum interference device*; supravodljiva naprava na principu kvantne interferencije), srednjefrekventnih rezonatora velikog faktora dobrote (omjer radne frekvencije f i širine radnog frekvencijskog pojasa Δf), detektora infracrvenog i radiofrekventnog elektromagnetskog zračenja, itd. Začudo, razvoj primjene supravodiča kao materijala za zavojnice za proizvodnju jakih magnetskih polja (zbog odsustva otpora, kroz supravodič se mogu propustiti jake struje bez da se žica ugrije) tekao je dosta neovisno o stupnju saznanja o fundamentalnim procesima vezanima uz supravodljivost; no, i te aktivnosti započete su u spomenuto doba [5].

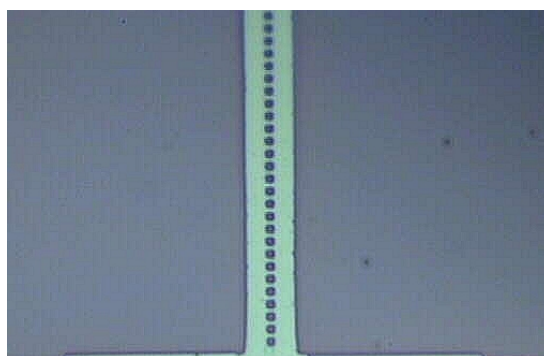
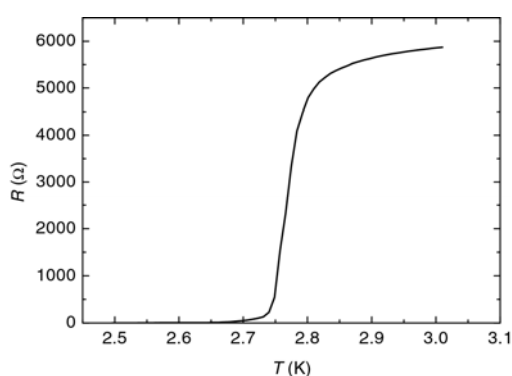
Godine 1986., kad je već izgledalo da se u istraživanjima supravodljivosti više ne može dogoditi išta spektakularno, Bednorz i Mueller otkrivaju supravodljivost u materijalima koje danas nazivamo visokotemperaturni supravodiči (VTS-i) [6]. Za razliku od do tada poznatih supravodiča, ovi materijali postaju su supravodljivi na “visokim” temperaturama, u rasponu od 30 K do 135 K (ostali materijali supravodljivi su do najviše 25 K). Visoki T_c bio je podgrijavao nadu da bi se ubrzo mogle ostvariti primjene supravodljivosti na temperaturi tekućeg dušika (77 K), koji je mnogo jeftiniji nego tekući helij (ukapljuje se na 4.2 K), dotadašnje osnovno rashladno sredstvo za supravodljive naprave i uređaje.

Pojava VTS-a bila je iznenađujuća, jer ti su materijali redom kompleksni oksidi bakra i nekih drugih elemenata – dakle “keramike”, a ne metalne slitine koje su do tada činile 99 % poznatih supravodiča. Sa stanovišta mehanizma supravodljivosti, VTS-i su predstavljali potpuni novitet, jer se njihova supravodljiva svojstva opisuju bitno drugačijim pristupom nego što je do tada bilo uobičajeno. Iako su VTS-i doživjeli određene primjene, općenito nisu doveli do kvalitativnog pomaka u uporabi supravodiča u tehnologiji, zbog njihove inferiornosti u npr. mehaničkim svojstvima i maksimalnim strujama koje se kroz njih mogu propustiti a da se ne uništi supravodljivost.

U sjeni prave euforije nastale otkrićem VTS-a, kad se je golemi dio znanstvenih napora trošio u tom području, na krilima eksperimentalnih postupaka za minijaturizaciju naprava i uzoraka – sjetimo se da su 1980-te vrijeme prvih računala koja stanu na radni stol,

počelo se je razvijati novo znanstveno područje: mezoskopska fizika. Ime dolazi od *mesos* (grč. srednji), dakle radi se o fizici sustava koji su po svojim dimenzijama između mikrosvijeta (koji je, recimo, velik kao tipičan atom) i makrosvijeta (npr., dimenzija većih od debljine ljudske vlasi). Mezoskopska fizika je u zadnjih je 7-8 godina prerasla svoje prvotne okvire i postala osnova širokog interdisciplinarnog područja koje nazivamo *nanoznanost*. Nanoznanost uključuje istraživanja u fizici, kemiji, biologiji, medicini, elektronici... Glavno da je uzorak ili naprava mala! Pa, mijenja li se išta samo zato što smo nešto minijaturizirali? Odgovor je: itekako.

Kako su supravodiči zaista spektakularni materijali, prirodno je da se je prišlo istraživanjima vrlo malih supravodljivih sustava. Koliko je to “malo”? Današnje metode minijaturizacije i depozicije tankih planarnih struktura dozvoljavaju nam praviti uzorke koji su svega 100 nm široki i/ili dugački a manje od 1 nm tanki. Za usporedbu, 1 nm je duljina desetak atoma poredanih jedan do drugoga. Doduše, uzorci su najčešće nešto veći, a tako visoka rezolucija koristi se za dekoriranje finih strukturnih detalja.



Slika 1. Lijevo: Ovisnosti otpora amorfno supravodiča $\text{Nb}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ o temperaturi. Primjetite da sniženjem temperature R naglo padne s oko 6000 Ω na nulu. Desno: Zbog svojih dobrih svojstava u magnetskom polju i mogućnosti da ga se strukturira u vrlo male uzorke, ovaj materijal često se koristi u nanoznanosti. Na ovom primjeru, žica širine 5 μm i debljine 20 nm na Si/SiO_2 substratu perforirana je rupama promjera 800 nm, međusobno udaljenima 400 nm [7].

2. Pokušajmo razumjeti supravodljivost

Supravodljivost je kompleksan fenomen, i nije ju lako razumjeti ako se dobro ne poznaju osnove kvantne fizike mnogočestičnih sustava. Stoga ću svojstva supravodiča pokušati opisati krajnje jednostavnim, pomalo i humorističnim modelom, koji sam nazvao *model pijanaca*. Pogledajmo prvo što se opaža u pokusima sa supravodičima, ili slijedi iz njih:

- Iznad *kritične temperature* T_c supravodič pokazuje električni otpor R poput svakog normalnog vodiča⁺, dok je $R=0$ samo na temperaturama T manjima od T_c .
- Postoji maksimalna struja I_c (*kritična struja*) koja se može propustiti kroz supravodič a da se ne uništi supravodljivost. Pri $I > I_c$ supravodljivost iščezava.
- Postoji maksimalno magnetsko polje H_c (*kritično magnetsko polje*) pri kojem supravodljivost može opstati. Pri $H > H_c$ supravodljivost nestaje.

⁺ Za materijale koji vode struju a nisu supravodljivi uvriježen je naziv *normalni vodiči*.

- D. Supravodič izbacuje nametnuto magnetsko polje manje od H_c (to se naziva *Meissnerov efekt*) tako da se magnetsko polje smanjuje od ruba uzorka prema unutrašnjosti, te iščezava na udaljenosti λ (*dubina prodiranja magnetskog polja*) od ruba.
- E. Supravodljivost je posljedica usuglašenog (koherentnog) gibanja dvaju elektrona koji čine par. Par ostaje zajedno na putu duljine ξ (*duljina koherencije*), a zatim svaki član para nađe novog “partnera”, s kojim je opet zajedno na putu duljine ξ , itd.

2.1 Model pijanaca

Kao što znamo, prekomjerna količina popijenog alkoholnog pića dovodi ljude u pijano stanje, koje se, između ostalog, manifestira u lošoj koordinaciji pokreta. Pijanac nedovoljno kontrolira svoj hod, pa često udari o kakvo drvo, zid, automobil, i slično, te se svaki put malo povrijedi. To udaranje u predmete i sakupljanje modrica možemo zamisliti kao *otpor* idealnom gibanju, tj. onome bez sudaranja. Slično je i s električnim otporom – koji se može shvatiti kao otpor idealnom gibanju elektrona.

No, ako se zajedno nađu dva pijanca, oni se mogu zagrliti i jedan drugome pomoći u izbjegavanju sudara, pa time izbjeći povrede, tj. otpor. Njihovo hodanje u zagrljaju i izbjegavanje prepreka analogno je izbjegavanju prepreka dvaju elektrona koji međudjeluju privlačno i gibaju se zajedno.

Kako se, međutim, elektroni mogu privlačiti, kad znamo da se inače odbijaju električnom silom? Pogledajmo stoga što bi se dogodilo ako naša dva pijanca ne simpatiziraju jedan drugoga. Tad je potreban netko treći da ih nagovori da hodaju zajedno, jer im je to bolje nego da se stalno sudaraju sa svim i svačim; ta treća osoba – inače u dobrim odnosima s oba pijanca, je posrednik. Pri zajedničkom gibanju elektrona posrednik je pozitivno nabijen ion (privlači elektrone) u pozadini.

Pokušajmo sad vidjeti može li pretpostavljeno ponašanje pijanaca i analogija s elektronima objasniti prije navedena svojstva supravodiča A-E.

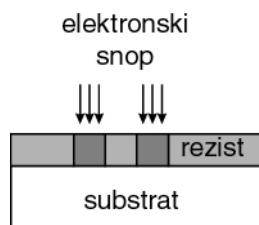
- A. Vruće je (visoka temperatura), što dodatno doprinosi pijanstvu i teturanju pijanaca pojedinačno. Bez obzira kako se posrednik trudio, ne može istovremeno dovesti pijance dovoljno blizu pa se oni ne mogu zagrliti. Kad postane hladnije posrednik uspije oba pijanca uhvatiti za ruku i nagovoriti ih da se zagrlite. Dakle, da bi se pijanci gibali bez otpora, mora biti dovoljno hladno. Isto vrijedi za elektrone.
- B. Struja parova elektrona proporcionalna je brzini kojom se gibaju. Mislite li da će pijanci moći trčati vrlo brzo, iako su zagrljeni? Očito ne – pri nekoj brzini će se zagrljaj razvrgnuti, i pijanci će nastaviti sakupljati modrice.
- C. Magnetsko polje, kako je navedeno, smeta supravodljivosti. Pretpostavimo da se je na cesti skupilo dosta pijanaca, koji hodaju zagrljeni u parove. Neki ljudi počnu ih špricati vatrogasnim šmrkovima. Ako su mlazovi dovoljno jaki, parovi pijanaca počet će se raspadati. Sad zamislite da su mlazovi silnice magnetskog polja...
- D. Ljudi opet špricaju masu zagrljenih pijanaca vatrogasnim šmrkovima. Ako su mlazovi dovoljno slabi, pijanci u prvim redovima će se smočiti ali će ostati zagrljeni, pa će njihova tijela djelomice zakloniti one u drugom redu, ovi one u trećem redu, itd., a u nekom redu dovoljno duboko u masi pijanci neće ni osjetiti vodu. U našoj slici mlazovi su i dalje silnice magnetskog polja.
- E. Ne zaboravimo da se pijanci u paru ustvari ne podnose. Da bi spriječio moguću tučnjavu, posrednik dozvoljava dvojici da čine par samo na ograničenom putu; potom slaže nove parove, čeka dok svađa ne dosegne opasnu razinu, potom opet preslaže parove. itd.

Ono što je važno upamtiti jest da je supravodljivost posljedica gibanja elektrona u parovima, što im omogućuje da izbjegn timer sudare u kojima se gubi energija. Ti su sudari, općenito, raspršenja na nesavršenostima kristalne strukture te na termički pobuđenim valovima pozadinskih atoma (fononima).

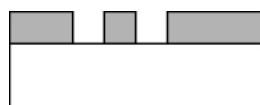
3. Kako načiniti uzorak malim?

Pojavom poluvodičke tehnologije ne samo da je došlo do kvalitativno novog načina funkcioniranja elektroničkih uređaja, već je 60-tih godina započeto s razvojem tehnika koje su danas dovele do vrlo izražene minijaturizacije, općeprisutne u svakodnevn timer uređajima poput mobilnog telefona. Spomenute su metode našle svoju ulogu i u nanoznanosti, gdje su potom još usavršene, pa danas te nove tehnike oplemenjuju postupke proizvodnje u industriji. Bez obzira na raznolikost specijalističkih pristupa, najosnovnija metoda pravljenja mezoskopskih uzoraka je *litografija elektronskim snopom*.

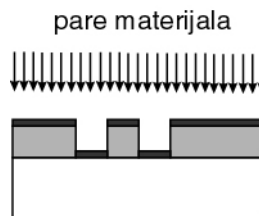
Litografija (grč. *litos* = kamen, *grafien* = pisati) je postupak koji je ljudima odavno poznat, a koristio se za izradu ploča za tiskarski postupak, urezivanjem motiva u kamenu koji bi zatim ostavljao otisak na papirnat timer podlozi. Današnja litografija u nanoznanosti sličan je ali ne i istovjetan postupak: ovdje se željeni motiv ucrtava u tanak sloj neke plastike (*rezist*) na tvrdoj, glatkoj podlozi (*substrat*; npr. staklo, kvarc, safir, silicij, silicijev dioksid itd.) i onda se to koristi za deponiranje tankog (*planarnog*) sloja nekog materijala na substrat. Motiv se ucrtava računalno kontroliranim i vrlo fokusiranim snopom elektrona u skanirajućem elektronskom mikroskopu (SEM). Depozicija materijala vrši se kondenziranjem para željenog materijala na substratu. Pogledajmo kako teče proces proizvodnje nanostrukture:



Slika 2a. Na substrat (npr. safir) nanese se tanki sloj nekog polimera (rezist), npr. polimetil-meta-akrilata (PMMA), koji se sastoji od dugačkih isprepletenih molekula ("špageta"). Jako fokusirani snop elektrona (promjera 10 - 20 nm) reže "špagete" na točno odabranim dijelovima substrata (osjenčano tamnije), dok ostatak rezista ostaje netaknut.

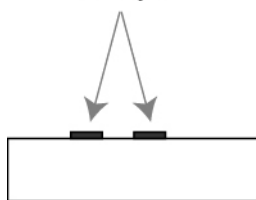


Slika 2b. Dio koji je bio eksponiran elektronima (kratki "špageti") odstrani se pogodnim otapalom (npr. 4-metil-2-pentanon-izobutilmetilketon i izopropanol u omjeru 1:3), te preostane maska kroz koju se na substrat može deponirati neki materijal.



Slika 2c. Kroz masku se prema substratu usmjere pare nekog materijala. Na substratu se te pare kondenziraju u čvrstu tvar.

planarna struktura
materijala



Slika 2d. Ostatak rezista odstrani se nekim agresivnim otapalom, npr. acetonom. Na substratu ostane samo planarna struktura materijala kojeg smo deponirali, i to točno onog oblika koji smo definirali pri ozračivanju elektronima.

Ovim je postupkom, na primjer, proizveden uzorak prikazan na slici 1.

4. Efekt blizine: tipičan primjer mezoskopske supravodljivosti

Do sada smo razmotrili jednostavnu sliku supravodljivosti te način proizvodnje malih uzoraka, tj. postupak minijaturizacije. U ovome poglavlju posvetit ćemo se jednoj konkretnoj pojavi koja se u cijelosti manifestira samo u malim uzorcima, tj. specifična je za mezoskopsku supravodljivost. Spomenuti se fenomen pojavljuje i u ostalim sustavima malih dimenzija, npr. ugljikovim nanocjevčicama s električnim kontaktima napravljenima od aluminijske (koji je supravodič), te je stoga poopćenje od mezoskopske fizike do nanoznanosti u širem kontekstu prirodno.

4.1 Koje supravodiče najčešće koristimo u nanoznanosti?

Kako je postupak minijaturizacije osjetljiv sam po sebi, u nanoznanosti teži se koristiti što jednostavnije materijale, čija svojstva nisu osjetljiva na strukturne ili kompozicijske nepravilnosti. Na primjer, VTS-i su kompleksni materijali, što čini njihovu upotrebu kao supravodiča u nanostrukturama kompliciranom.

Stoga se danas u tu svrhu najčešće koriste dva metala čija su supravodljiva svojstva u velikim uzorcima vrlo dobro poznata: niobij (Nb) i aluminij (Al). Niobij ima relativno visoki $T_c = 9.1 \text{ K}$ i $H_c = 0.2 \text{ T}$, pa se koristi u pokusima na nešto višim temperaturama i jačim magnetskim poljima. Aluminij ima $T_c = 1.1 \text{ K}$ i $H_c = 0.01 \text{ T}$, pa je pogodan za pokuse samo na niskim temperaturama i u vrlo malim magnetskim poljima. Opet, on je tehnološki vrlo podesan za pravljenje najmanjih mogućih struktura. Dodatno svojstvo aluminija je da on spontano stvara na svojoj površini 1-2 nm debeli sloj aluminijevog oksida, pa ako se želi proizvesti supravodič prekriven tankim izolatorskim slojem – Al je pravi izbor.

Žele li se proučavati svojstva malih supravodiča u jačim magnetskim poljima, tzv. miješano stanje, za to su pogodne intermetalne slitine niobija – poput Nb-Ge amorfno stanje prikazanog na slici 1. Takvi supravodiči mogu podnijeti magnetska polja i do nekoliko tesla.

4.2 Normalan vodič u kontaktu sa supravodičem

Pretpostavimo da neki normalan vodič, npr. zlato[#], stavimo u bliski kontakt sa supravodičem, npr. niobijem. Tad će se dogoditi nešto zanimljivo: ako je temperatura dovoljno niska, parovi supravodljivih elektrona proširit će se u unutrašnjost zlata, iako je zlato

[#] Zanimljivo, najveći broj metala na niskim temperaturama postane supravodljiv čak i ako nisu vrhunski normalni vodiči. Najpoznatiji izuzeci su zlato, srebro i bakar, koji do najnižih temperature koje možemo postići u laboratoriju – a to je vrlo blizu apsolutne nule, ne prelaze u supravodljivo stanje. A bakar, srebro i zlato su najbolji normalni vodiči!

za njih “neprijateljski teritorij”. To će rezultirati većim supravodljivim volumenom nego što je volumen niobija. Tu pojavu nazivamo *efektom blizine* (eng. proximity effect). Efekt blizine uzrokuje da se one pojave koje ovise o volumenu supravodiča jače manifestiraju.

Jedna od tih pojava je pojačani magnetski moment uzoraka koji se sastoje od hibrida supravodič/normalan vodič. Kao što smo već vidjeli u poglavlju 2, magnetsko polje opada od ruba supravodiča prema unutrašnjosti. To znači da je supravodič diamagnet *magnetizacije* M , tj. gustoće magnetskog momenta μ , u suprotnom smjeru od smjera primjenjenog magnetskog polja H , pa time i suprotnog predznaka:

$$M = -CH, \quad (1)$$

gdje je C konstanta manja ili jednaka 1. Izolirani supravodič volumena V_s ima magnetski moment $\mu_s = MV_s$. Stavimo li taj supravodič u blizak kontakt s normalnim vodičem, dogodit će se efekt blizine pa će se volumen supravodiča efektivno povećati za ΔV_s , to jest u pokusu će se mjeriti magnetski moment

$$\mu = M(V_s + \Delta V_s) > \mu_s. \quad (2)$$

Efekt blizine pojava je vezana uz površinu kontakta dvaju materijala. Pokazuje se da supravodljivi parovi prodiru u normalan vodič do udaljenosti $\sim \xi$ (vidjeti poglavlje 2), što tipično iznosi 1 μm ili manje, pa da bi ΔV_s bio znatan u odnosu na V_s moramo hibrid supravodič/normalan vodič načiniti malim. Zaista, efekt blizine vrlo je slab u makroskopskim uzorcima, a smanjimo li naš uzorak na mikrometarske ili submikrometarske dimenzije on postaje vidljiv.

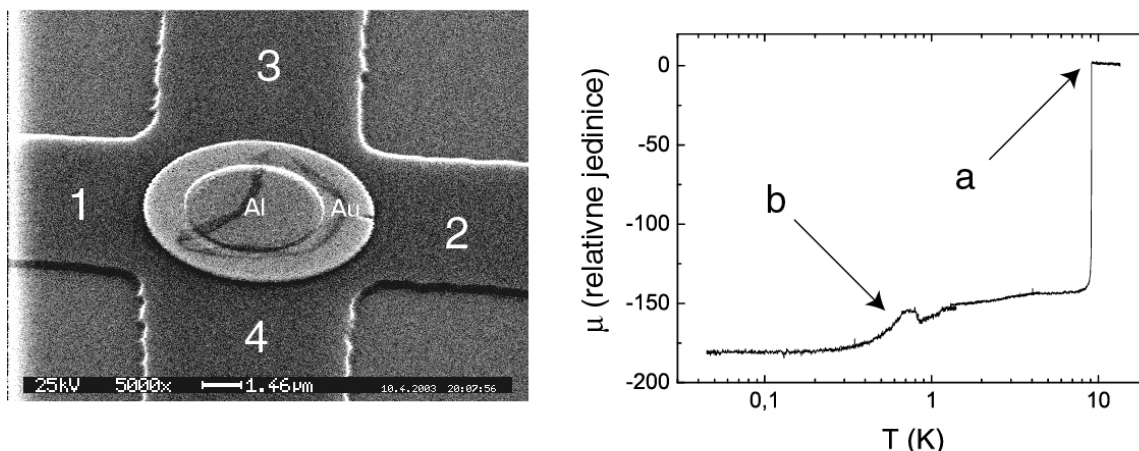
4.3 Eksperimentalna provjera efekta blizine

Osim što za opažanje efekta blizine treba načiniti vrlo mali hibridni uzorak supravodič/normalan metal, potrebno je osmisliti i metodu mjerenja tako malog i lokaliziranog magnetskog momenta. Danas se u tu svrhu koristi jedan drugi proizvod nanoznanosti – nanostrukturirani n-GaAs/i-GaAsAl poluvodič. Bez ulaženja u detalje, specifičan električni odziv u magnetskom polju (tzv. Hallov napon V_H) tog materijala vrlo je osjetljiv na magnetsko polje. V_H raste linearno s magnetskim poljem.

Pogledajmo uzorak na slici 3. Lijevo je hibridni uzorak Al/Au na “križu” načinjenom od n-GaAs/i-GaAsAl. Promjer hibridnog uzorka je svega nekoliko μm , a debljina desetak nm. Ohladimo uzorak na vrlo nisku temperaturu i nametnemo malo vanjsko magnetsko polje. Kroz n-GaAs/i-GaAsAl propuštamo struju između terminala 1 i 2, a napon V_H mjerimo između terminala 3 i 4., te polako grijemo uzorak. Ako je hibrid supravodljiv, onda on zasjeni nametnuto magnetsko polje tako da ga križ “slabije osjeća”, i mjereni napon V_H je manji nego kad nema supravodiča na križu, pa tako posredno mjerimo magnetski moment μ supravodiča. Prikazani postav predstavnik je najmanjih poznatih magnetometara!

Na slici 3 desno pokazan je rezultat jednog takvog pokusa, gdje je opažen znatan efekt blizine. Pokazalo se je da je efekt bolje opaziv zamijeni li se aluminij niobijem, pa se prikazani rezultat odnosi na takav uzorak. Magnetski moment izražen je u relativnim jedinicama, jer točna vrijednost ovisi o suptilnim konverzijskim konstantama između μ i V_H ; no, nas ionako zanima možemo li opaziti efekt blizine, a ne precizne numeričke vrijednosti. Primjetite da je μ negativan, tj. odgovara diamagnetizmu – kako se i očekuje za supravodič. U točki **a** dolazi do skokovitog porasta (negativnog) μ . Temperatura na kojoj se to zbiva je oko 9 K, što je blisko T_c niobija, pa zaključujemo da točka **a** odgovara *supravodljivom prijelazu niobija*. Na nižoj temperaturi, u točki **b**, dolazi do drugog, nešto manjeg “prijelaza”: u toj

točki supravodljivi parovi počinju prodirati u zlato, volumen ΔV_s nije više zanemariv, pa μ poraste u skladu s izrazom (1). Na još nižim temperaturama ΔV_s dosegne svoju maksimalnu vrijednost, te μ postane maksimalan i konstantan.



Slika 3. Lijevo: SEM fotografija hibridnog Al/Au uzorka na malom n-GaAs/i-GaAsAl magnetometru. Desno: Rezultat mjerenja na sličnom uzorku, gdje je umjesto Al korišten Nb [8].

Zaključak

Supravodljivost je jedna od najfascinantnijih pojava u kondenziranoj materiji. Pustimo li električnu struju kroz supravodič, ona će teći bez otpora, to jest bez gubitaka energije. Fizikalna pozadina supravodljivosti je kompliciran mnogočestični sustav parova elektrona koji se gibaju bez disipativnih sudara. Pored već postojećih primjena supravodiča kao materijala za, na primjer, jake magnete i sofisticirane detektore, u zadnjih nekoliko godina oni nalaze istaknuto mjesto u nanoznanosti. Mnoga fundamentalna svojstva supravodljivosti danas nam postaju razumljiva upravo zbog mogućnosti eksperimentiranja s uzorcima vrlo sitnih dimenzija – gdje pojedine pojave postaju izražene. S druge strane, zbog svojih osobitih svojstava supravodiči su već danas sastavni dijelovi prototipnih nanotehnoloških naprava, za koje se očekuje da će predstavljati okosnicu razvoja tehnologije u 21. stoljeću

Literatura

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Akad. van Wetenschappen **14**, 113, 818 (1911).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper i J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162 (1957).
- [3] V. L. Ginzburg i L. D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **32**, 1442 (1957).
- [4] P. W. Anderson, u *Superconductivity*, urednik R.D. Parks, Marcel Dekker, New York, 1969., str. 1343.
- [5] J. E. Kunzler, E. Buehler, F. S. L. Hsu i J. H. Wernick, Phys. Rev. **131**, 2486 (1961).
- [6] J. G. Bednorz and K. A. Mueller, Z. Phys. B **86**, 189 (1986).
- [7] D. Babić, J. Bentner, C. Suergers i C. Strunk, radovi u pripremi.
- [8] J. Bentner, doktorska disertacija u pripremi.