

# **Nierozwiązana zagadka nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego**

Krzysztof Byczuk

Instytut Fizyki Teoretycznej

wykład inauguracyjny

*1 października 2002*



# Odkrycie nadprzewodnictwa

1911 - Heike Kamerlingh Onnes (Leida - Holandia)



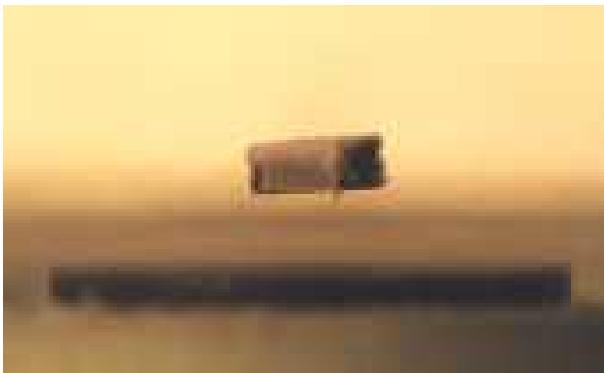
- Poniżej  $T_c = 4.15$  K opór rtęci spada do zera
- Inne nadprzewodniki: Al, In, Nb, Pb, ...
- Duży prąd lub zewnętrzne pole magnetyczne (ułamka tesli) niszczą nadprzewodnictwo

Nagroda Nobla - 1913

# Efekt Meissnera

1933 - **Meissner i Ochsenfeld** (Berlin - Niemcy)

Poniżej  $T_c$  słabe zewnętrzne pole magnetyczne jest całkowicie wypychane z próbki



lewitujący nadprzewodnik

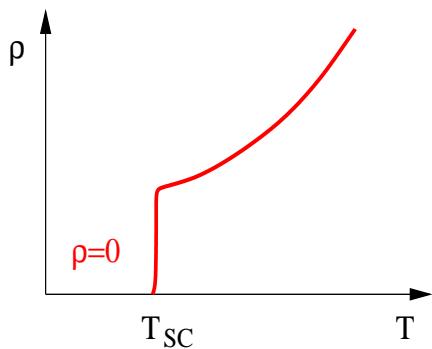


lewitujący magnes

# Definicja nadprzewodnictwa

nadprzewodnik → “zerowy, nieskończony, doskonały”

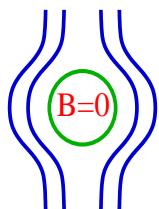
idealny przewodnik



zerowy opór:  $\rho = 0$

nieskończone przewodnictwo:  $\sigma = \infty$

idealny diamagnetyk



doskonały diamagnetyk:  $\chi = -1$



nadprzewodnik

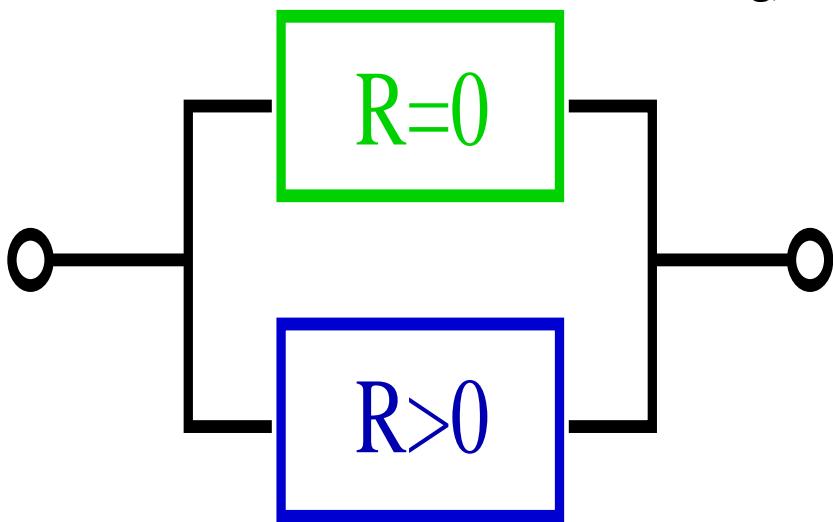
Jeden z niewielu idealnych stanów materii we Wszechświecie

# Początki teorii nadprzewodnictwa

1934 - Gorter i Casimer - “model dwucieczowy”

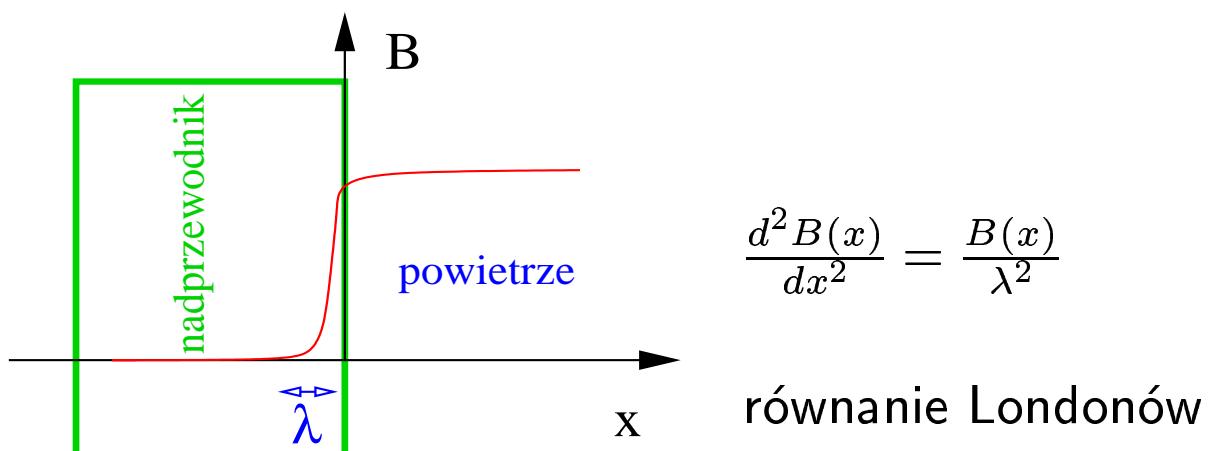
część elektronów jest w stanie normalnym, a część w stanie nadprzewodzącym

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \infty$$



1934 - Fritz London i Heinz London - “elektrodynamika”

pole magnetyczne wnika przy powierzchni nadprzewodnika na głębokość  $\lambda$  - głębokość wnikania



# Fenomenologiczna teoria nadprzewodnictwa

1950 - V. Ginzburg i L.D. Landau - “równanie Schrödingera” dla nadprzewodnika gdy  $T \lesssim T_c$

$$\alpha\Psi(\vec{r}) + \beta|\Psi(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2m^*} \left( \frac{\hbar}{2\pi i} \vec{\nabla} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right)^2 \Psi(\vec{r}) = 0$$

interpretacja:

$|\Psi(\vec{r})|^2$  - prawdopodobieństwo !

$e^* = 2e$  - ładunek dwa razy większy !

$m^* = 2m$  - masa dwa razy większa !

nadprzewodzące elektrony tworzą spójny (koherentny) kondensat kwantowy w skali makroskopowej

# Teoria Coopera pojedynczej pary

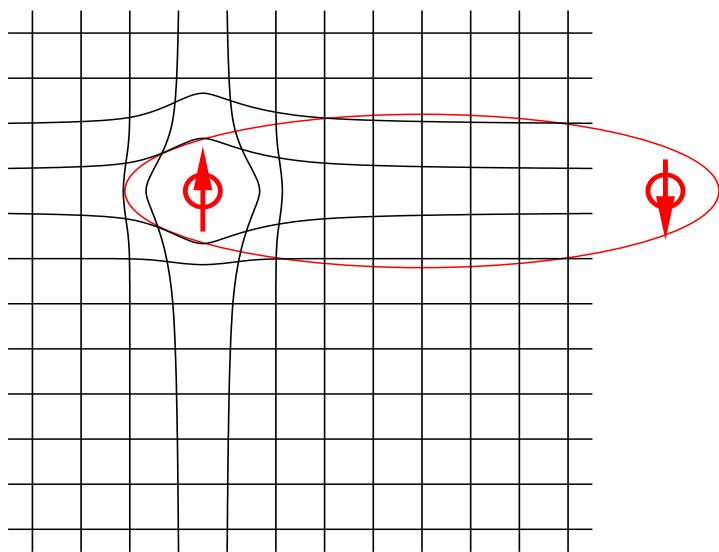
1956 - L. Cooper

ładunek              spin              elektron

$$O + \uparrow = \circlearrowright$$

e               $h/2$

para Coopera



i) deformacja sieci jonów

ii) przyciąganie

iii) stabilna para

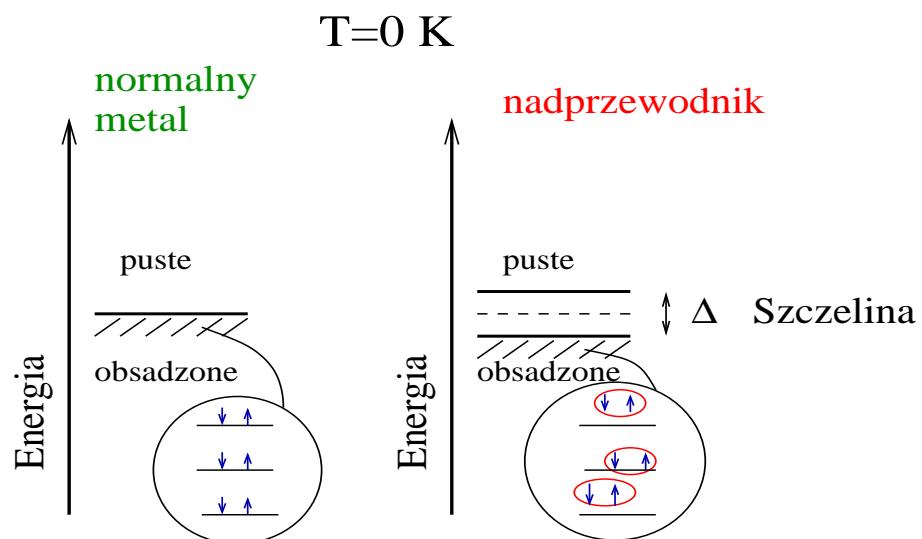
$$\xi = 10-10000 \text{ \AA}$$

# Teoria BCS nadprzewodnictwa

1957 - J. Bardeen, L. Cooper, R. Schrieffer

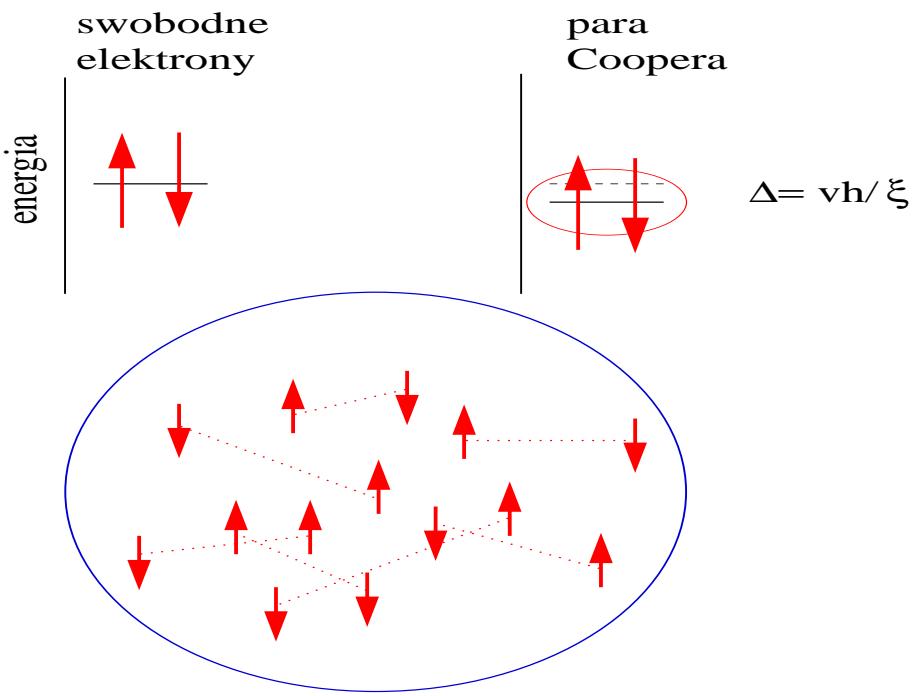


nadprzewodnictwo polega na niestabilności metalu  
pary elektronów kondensują w  $T_c$   
powstaje nowy stan termodynamiczny materii w  $T \leq T_c$

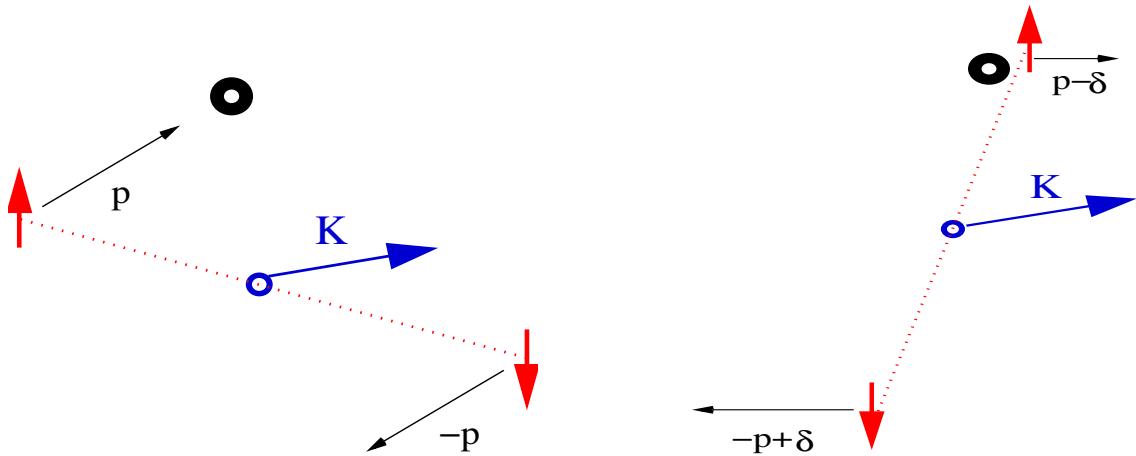


Nagroda Nobla -1972

# Dlaczego doskonale przewodzi ?



para Coopera ma przeciwnie spiny i przeciwnie pędy



# Co z tego mają płacący podatki ?

Zastosowania nadprzewodników:



MAGLEV, MLX01

nadprzewodzące  
elektromagnesy

14 kwietnia 1999  
osiąga  $617 \text{ km/h}$  !



MRI - magnetic resonance imaging

nadprzewodzące elektromagnesy

## MEGNETOENCEPHALOGRAPHY

SQUID - superconducting quantum interference device  
pomiar 100 miliardów razy słabszego pola magnetycznego  
niż za pomocą igły w kompasie

**GENERATORY PRĄDU** - wydajność 99%

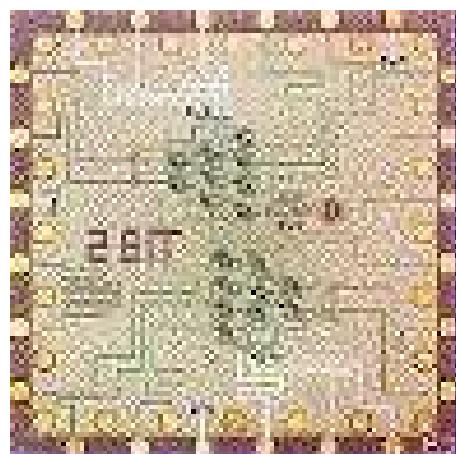
**NADPRZEWODZĄCE AKUMULATORY**

- prąd w zamkniętych obwodach

**NADPRZEWODZĄCE PRZEWODY ELEKTRYCZNE**



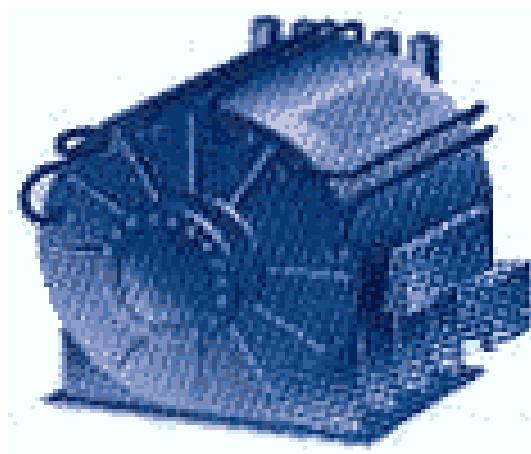
**PETAFLOP-owe KOMPUTERY**



**WYSKOWYDAJNE FILTRY** - telefony komórkowe

**SQUID** - detektory min i łodzi podwodnych

**NADPRZEWODZĄCE SILNIKI ELEKTRYCZNE**



**ANTENY NISKIEJ CZĘSTOŚCI** - łodzie podwodne

**“E-BOMBA”**

- krótki impuls elektromagnetyczny dużej mocy

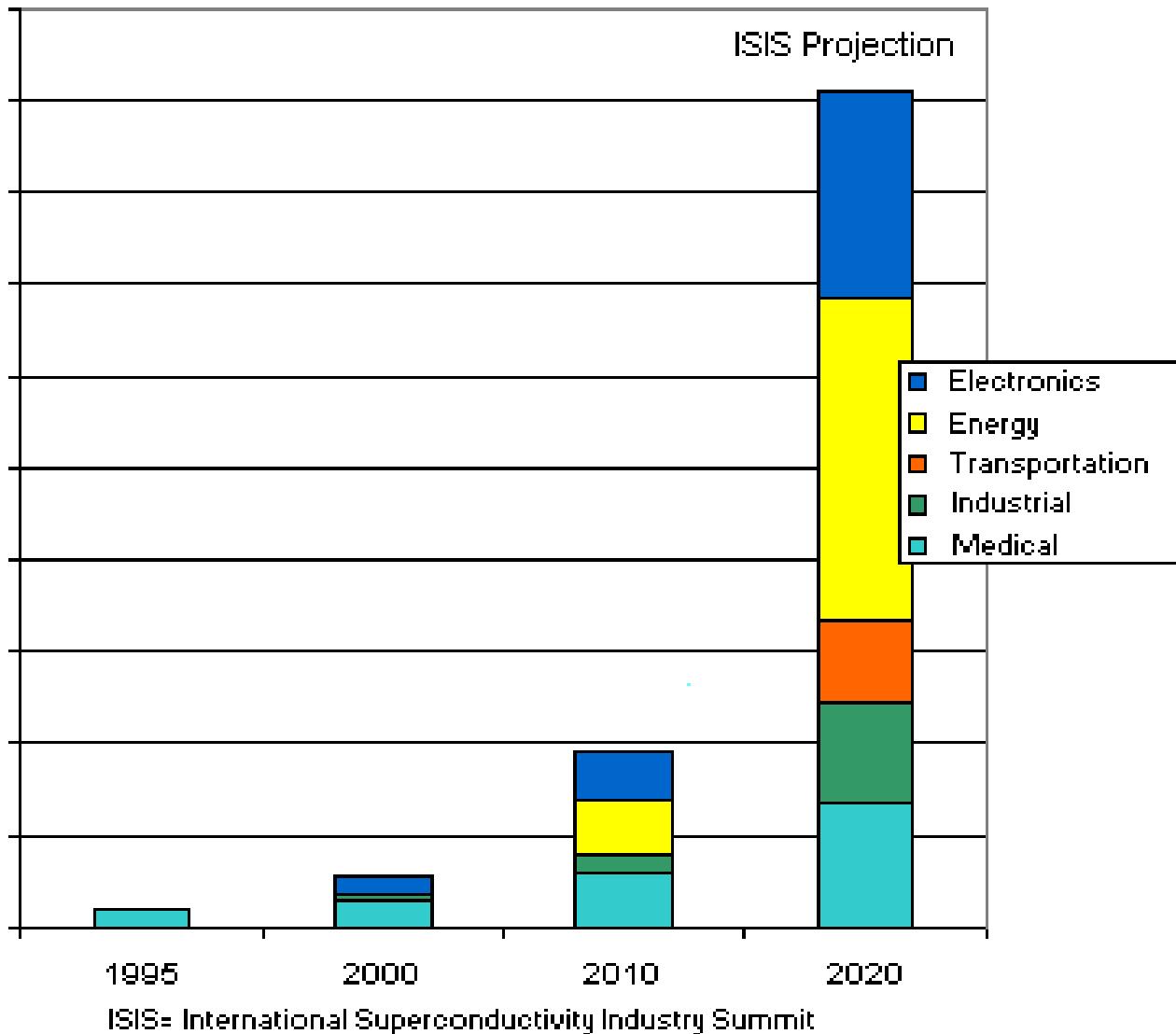
**ŻYROSKOP** - stabilizacja satelitów

**DETEKTORY ŚWIATŁA I PROMIENI X**

**ROUTER CYFROWY** - transmisja danych

# Przewidywania ekonomistów

Światowy rynek urządzeń nadprzewodzących wzrośnie w 2010 roku do 5 mld. US\$, a w 2020 do 38 mld. US\$.



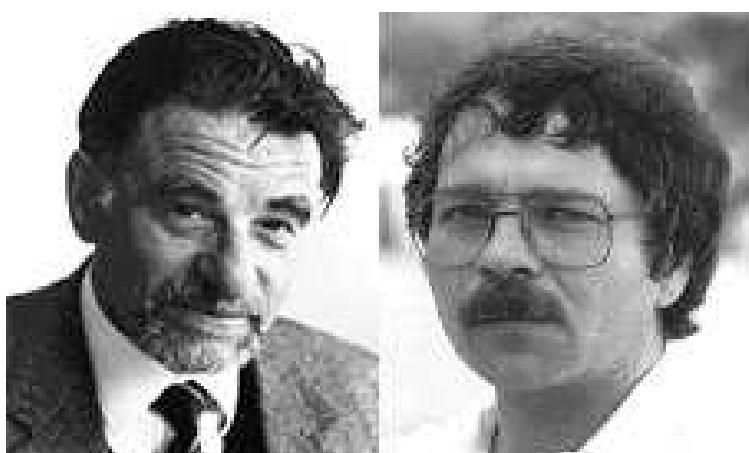
Im wyższe  $T_c$  tym lepiej !

# Rewolucja nadprzewodząca 1986

do 1986:

- związki A15 -  $Nb_3Sn$  -  $T_c = 18.5\text{ K}$ ,  $V_3Si$  -  $T_c = 16.9\text{ K}$
- stechiometryczne warstwy -  $Nb_3Ge$  -  $T_c = 23.1\text{ K}$
- tlenki metali -  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  -  $T_c = 13\text{ K}$ ,  $LiTiO_3$  -  $T_c = 13\text{ K}$
- sole Bechgaard'a -  $(TMTSF)_2X$  ( $X = PF_6, ClO_4$ , etc.) -  $T_c = 1\text{ K}$
- .....

kwiecień 1986 - **A. Müller, G. Bednorz** z IBM w Zürichu, odkrywają nadprzewodnictwo w  $La_{1-x}Ba_xCuO_4$  -  $T_c = 30\text{ K}$  dla  $x = 0.25$



## Possible High $T_c$ Superconductivity in the Ba–La–Cu–O System

J.G. Bednorz and K.A. Müller  
IBM Zürich Research Laboratory, Rüschlikon, Switzerland

Received April 17, 1986

Metallic, oxygen-deficient compounds in the Ba–La–Cu–O system, with the composition  $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_y\text{O}_{5(3-y)}$ , have been prepared in polycrystalline form. Samples with  $x=1$  and  $0.75$ ,  $y>0$ , annealed below  $900^\circ\text{C}$  under reducing conditions, consist of three phases, one of them a perovskite-like mixed-valent copper compound. Upon cooling, the samples show a linear decrease in resistivity, then an approximately logarithmic increase, interpreted as a beginning of localization. Finally an abrupt decrease by up to three orders of magnitude occurs, reminiscent of the onset of percolative superconductivity. The highest onset temperature is observed in the  $30\text{ K}$  range. It is markedly reduced by high current densities. Thus, it results partially from the percolative nature, but possibly also from  $2D$  superconducting fluctuations of double perovskite layers of one of the phases present.

### I. Introduction

"At the extreme forefront of research in superconductivity is the empirical search for new materials" [1]. Transition-metal alloy compounds of A15 ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) and B1 ( $\text{NbN}$ ) structure have so far shown the highest superconducting transition temperatures. Among many A15 compounds, careful optimization of Nb–Ge thin films near the stoichiometric composition of  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  by Gavalev et al. and Testardi et al. a decade ago allowed them to reach the highest  $T_c = 23.3\text{ K}$  reported until now [2, 3]. The heavy Fermion systems with low Fermi energy, newly discovered, are not expected to reach very high  $T_c$ 's [4].

Only a small number of oxides is known to exhibit superconductivity. High-temperature superconductivity in the Li–Ti–O system with onsets as high as  $13.7\text{ K}$  was reported by Johnston et al. [5]. Their x-ray analysis revealed the presence of three different crystallographic phases, one of them, with spinel structure, showing the high  $T_c$  [5]. Other oxides like perovskites exhibit superconductivity despite their small carrier concentrations,  $n$ . In Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$ , with  $n=2\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ , the plasma edge is below the highest optical phonon, which is therefore unshielded

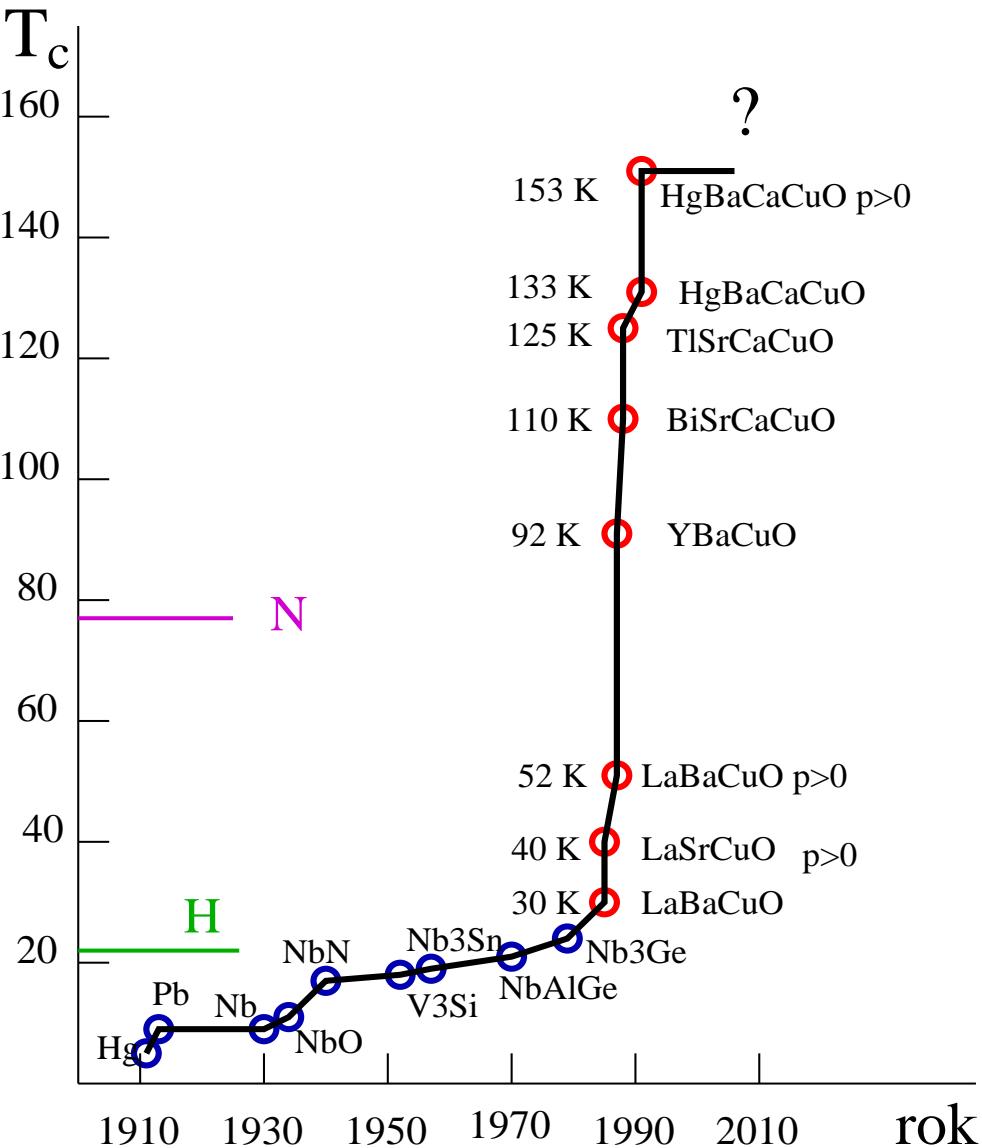
[6]. This large electron-phonon coupling allows a  $T_c$  of  $0.7\text{ K}$  [7] with Cooper pairing. The occurrence of high electron-phonon coupling in another metallic oxide, also a perovskite, became evident with the discovery of superconductivity in the mixed-valent compound  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  by Sleight et al., also a decade ago [8]. The highest  $T_c$  in homogeneous oxygen-deficient mixed crystals is  $13\text{ K}$  with a comparatively low concentration of carriers  $n=2.4\times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  [9]. Flat electronic bands and a strong breathing mode with a phonon feature near  $100\text{ cm}^{-1}$ , whose intensity is proportional to  $T_c$ , exist [10]. This last example indicates that within the BCS mechanism, one may find still higher  $T_c$ 's in perovskite-type or related metallic oxides, if the electron-phonon interactions and the carrier densities at the Fermi level can be enhanced further.

Strong electron-phonon interactions in oxides can occur owing to polaron formation as well as in mixed-valent systems. A superconductivity (metallic) to bipolaronic (insulator) transition phase diagram was proposed theoretically by Chakraverty [11]. A mechanism for polaron formation is the Jahn-Teller effect, as studied by Höck et al. [12]. Isolated  $\text{Fe}^{+4}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in octahedral oxygen environment

## Nagroda Nobla - 1988

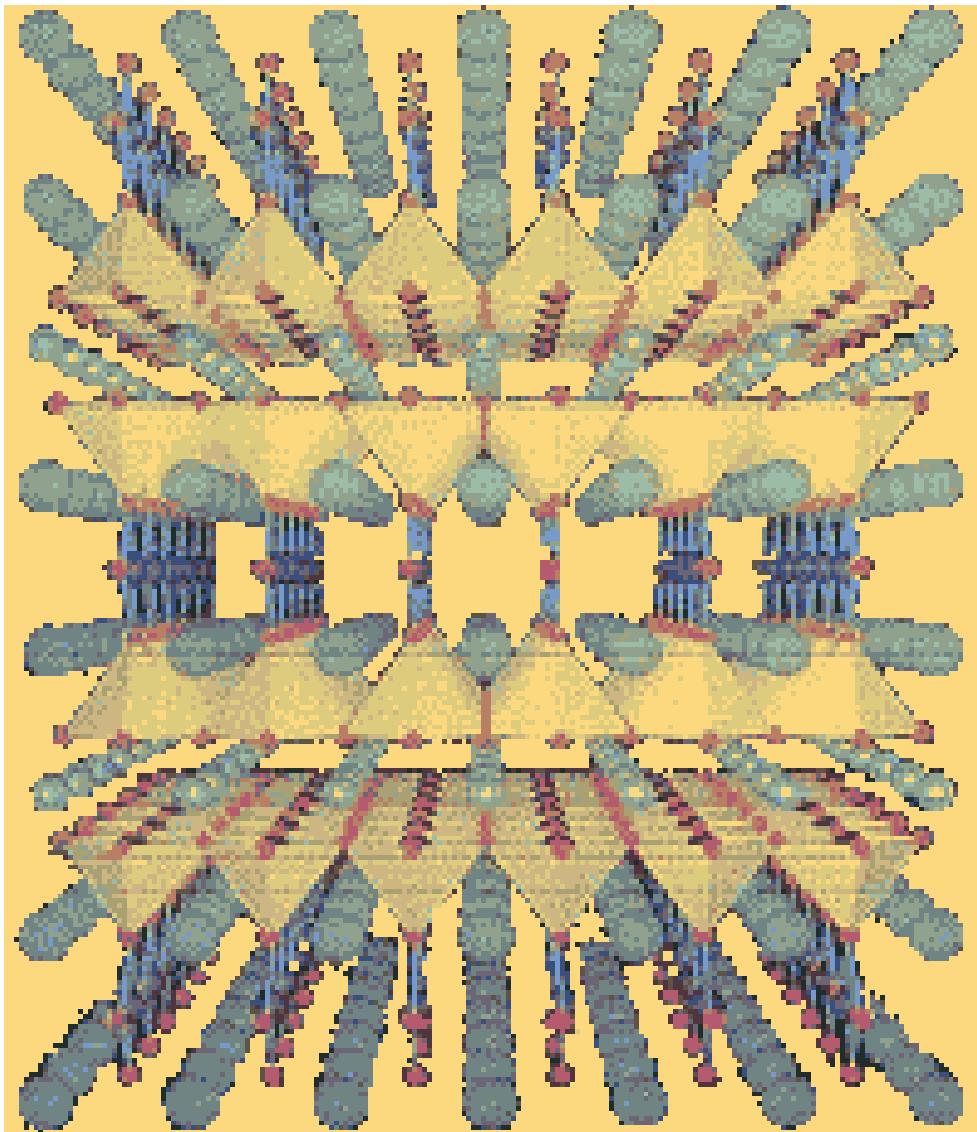
*"their work inspired a great number of other scientists to work with related materials"*

do 2002 roku ponad 100 000 publikacji na temat HTC !



Dlaczego nie 300 K ?

# Płaszczyzny miedziowo-tlenowe



wspólna cecha **wszystkich** nadprzewodników wysokotemperaturowych

$$T_c = T_c^0 + T_c' \cos \left( \frac{\pi}{p+1} \right)$$

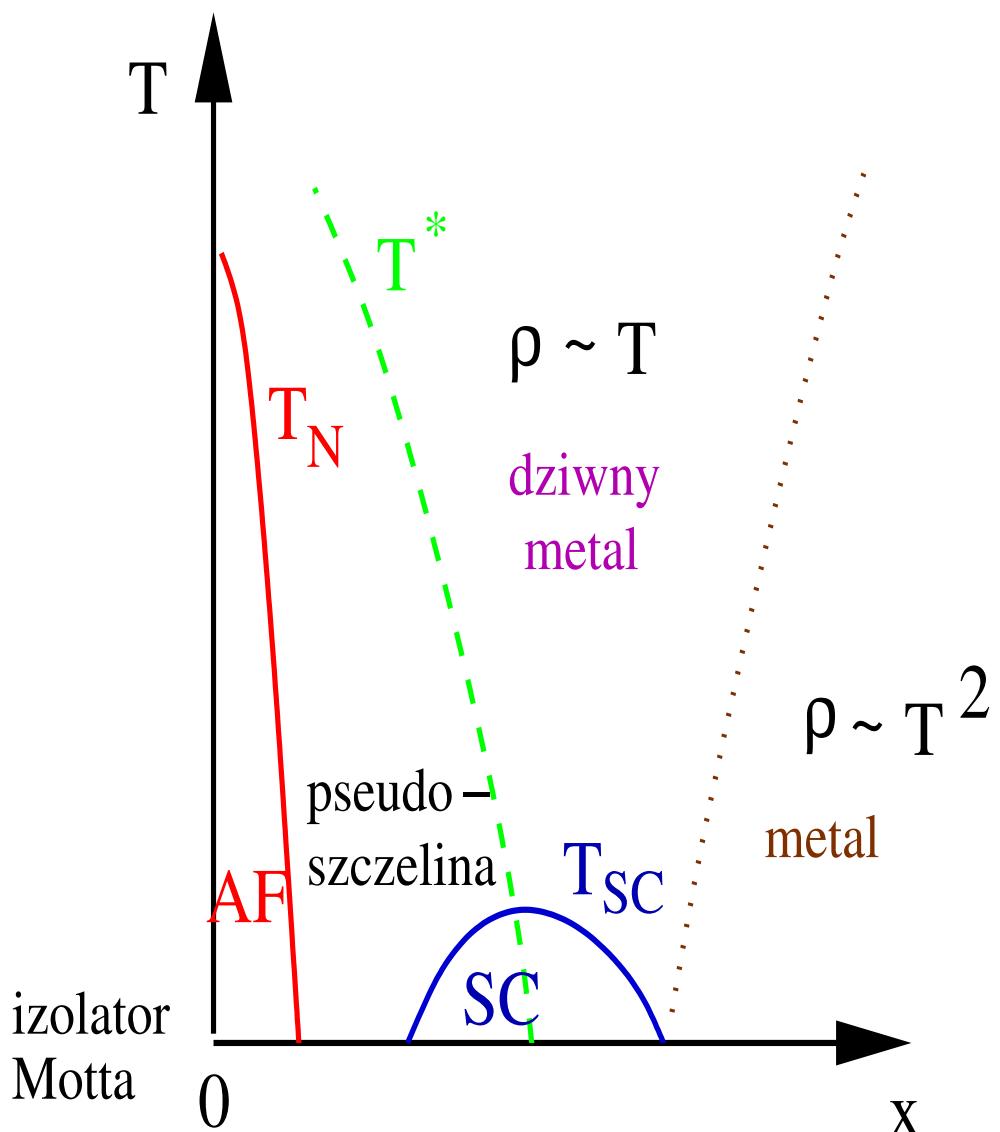
$p$  - liczba sąsiednich płaszczyzn

Table 1: Temperatura krytyczna w zależności od liczby płaszczyzn

| materiał  | $p$      | $T_c^{\text{exp}}$ | $T_c^0$ | $T'_c$ | teoria: $T_c$ |
|---|----------|--------------------|---------|--------|---------------|
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$                        | 1        | 0-20               | 10      | 148    | 10            |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$                      | 2        | 85                 | 10      | 148    | 84            |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ | 3        | 110                | 10      | 148    | 112           |
| —   | $\infty$ | —                  | 10      | 148    | 158           |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$                        | 1        | 0-80               | 41      | 126    | 41            |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCuO}_8$                      | 2        | 108                | 41      | 126    | 103           |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ | 3        | 125                | 41      | 126    | 128           |
| —   | $\infty$ | —                  | 41      | 126    | 167           |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_5$                        | 1        | 0-50               | 24      | 121    | 24            |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$             | 2        | 80                 | 24      | 121    | 84            |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$    | 3        | 110                | 24      | 121    | 107           |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$ | 4        | 122                | 24      | 121    | 122           |
| —   | $\infty$ | —                  | 24      | 121    | 145           |
| $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$                                 | 1        | 94                 | 94      | 59     | 94            |
| $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$             | 3        | 135                | 94      | 59     | 135           |
| —   | $\infty$ | —                  | 94      | 59     | 153           |

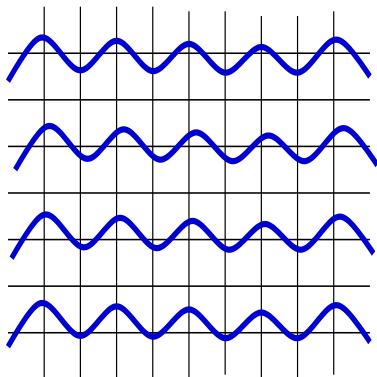
# Uniwersalny diagram fazowy

$La_{1-x}Sr_xCuO_4$  - gdzie  $La^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$   
zmiana  $x$  odpowiada zmianie elektronów przypadających  
na atom miedzi

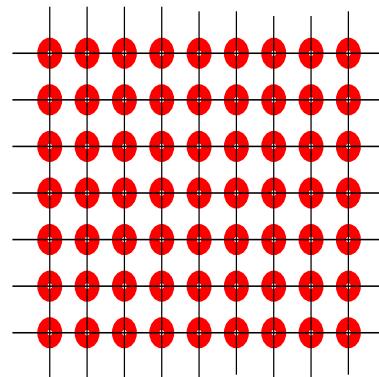


# Metal a izolator Motta

Orbitale walencyjne elektronów miedzi typu  $d^9$  mają mały promień, dlatego energia oddziaływania elektronów na tym samym atomie jest duża

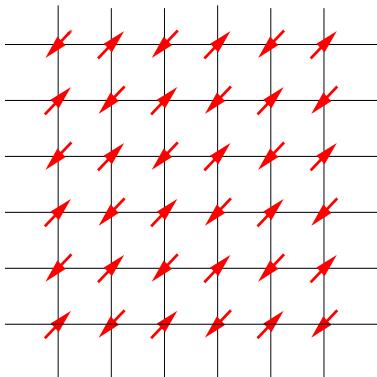


metal



izolator Motta

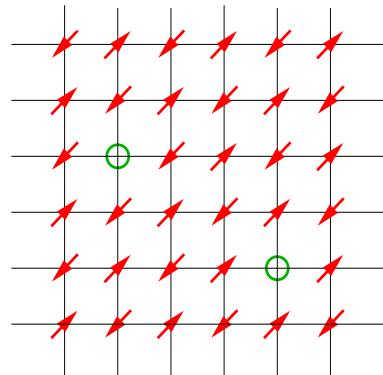
Antyferromagnetyczny izolator Motta



Energia oddziaływania >

energia kinetyczna !

Izolator Motta domieszkowany



# **Teoria nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego**

Sir N. Mott: “*Jest tyle teorii nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego ilu jest teoretyków*”

Oczekiwania od teorii - opisać jakościowo (ilościowo) diagram fazowy nadprzewodników miedziowo - tlenowych, wyjaśnić mechanizm nadprzewodnictwa, dlaczego  $T_c$  jest tak wysoka/niska, jaką rolę odgrywa dwu-wymiarowość w fizycznym układzie

**Czy elektrony w płaszczyznach miedziowo - tlenowych tworzą fundamentalnie nowy stan materii skondensowanej ?**

**TAK**

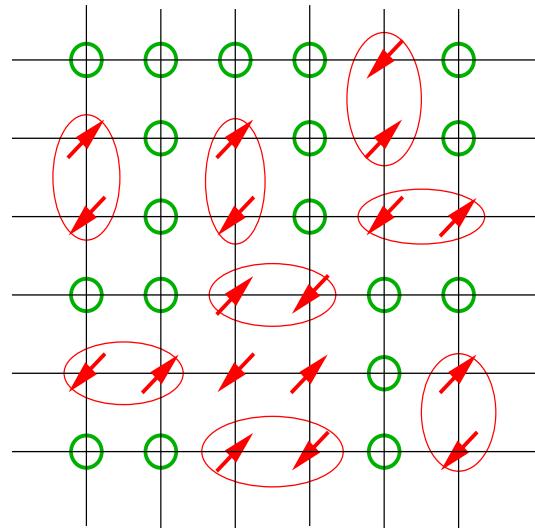
**Czy ich nietypowe własności wynikają tylko ze złożonej struktury chemicznej układu ?**

**NIE**

# Kilka teorii

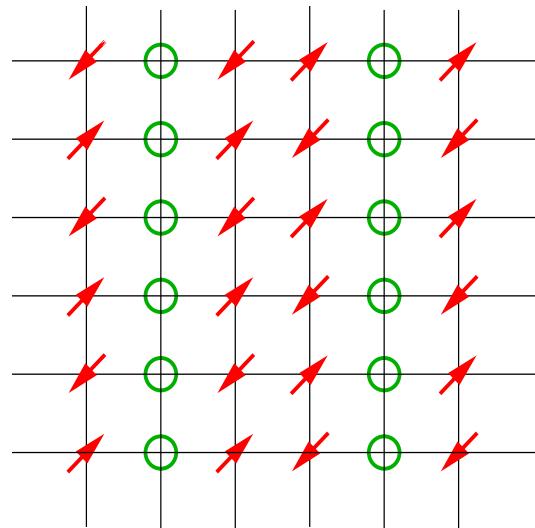
Teoria RVB

rezonujące wiązanie walencyjne

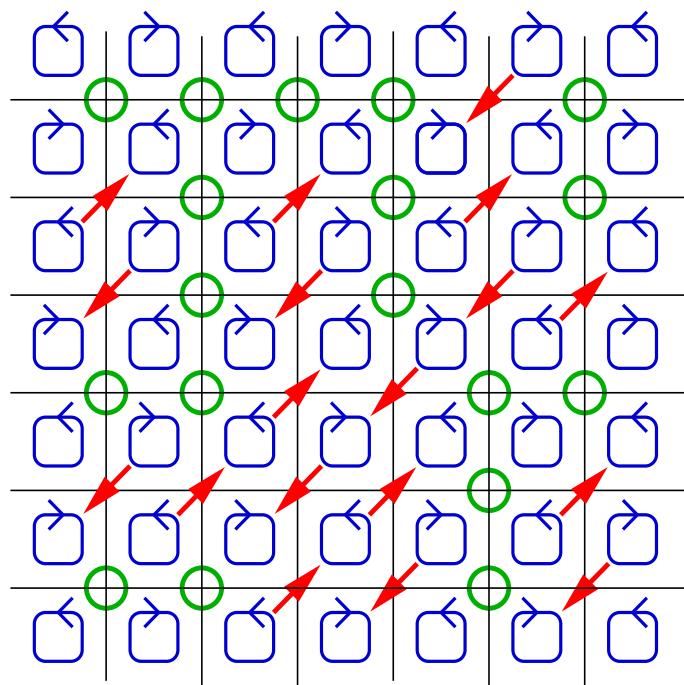


Teoria STRIPE'ÓW

stripe - pasek, tasiemka, wstążka



# Teoria PRĄDÓW SPONTANICZNYCH



Teoria ....

# Podsumowanie

- Nie rozumiemy nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego dlatego, że nie rozumiemy układów silnie oddziałujących cząstek.
- Poznaliśmy na razie tylko wierzchołek góry lodowej.
- Konieczne więcej doświadczeń, więcej teorii i fundamentalnych koncepcji !

Zapraszamy Państwa do wzięcia udziału w tej intelektualnej przygodzie

Nagroda Nobla - 20??