

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Stanislav Daniš

9 let vysokoteplotní supravodivosti

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 41 (1996), No. 4, 197--214

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139937>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1996

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

- [2] JUŠKEVIČ, A. P. (red.): *Istorija matematiki*. T. II, III. Nauka, Moskva 1970, 1972.
- [3] TODHUNTER, I.: *A History of the Mathematical Theory of Probability from the Time of Pascal to that of Laplace*. 1. vyd. Cambridge 1865, přetisk Chelsea Publ. Co. New York 1965.
- [4] MAJSTROV, L. E.: *Teorija verojatnostěj. Istoričeskij očerk*. Nauka, Moskva 1967.
- [5] CHRISTIANI HUGENII a Zulichem, dum viveret Zelhemi Toparchæ *Opera varia*. Volumen secundum. Lugduni Batavorum, MDCCXXIV.
- [6] HUYGENS, CH.: *Œuvres complètes*. T. XIV. M. Nijhoff, La Haye 1920.
- [7] PASCAL, B.: *Œuvres complètes*. T. I. Ollendorf, Paris (rok vydání neuveden; dle katalogu Národní knihovny v Praze r. 1923).
- [8] BERNOULLI, J.: *Wahrscheinlichkeitsrechnung. (Ars conjectandi)*. Oswald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 107, 108, Leipzig 1899.
- [9] GNĚDĚNKO, B. V.: *Kurs teorii verojatnostěj*. 4. vyd. Nauka, Moskva 1965.
- [10] DUTKA, J.: *Spinoza and the Theory of Probability*. Scripta mathematica 19 (1953), 1, 24–33.
- [11] FELLER, W.: *Vvedenije v teoriju verojatnostěj i jejo priloženija*. (Překlad z angličtiny). Mir, Moskva 1967.
- [12] HACKING, I.: *The Emergence of Probability*. Cambridge Univ. Press, London 1975.

9 let vysokoteplotní supravodivosti

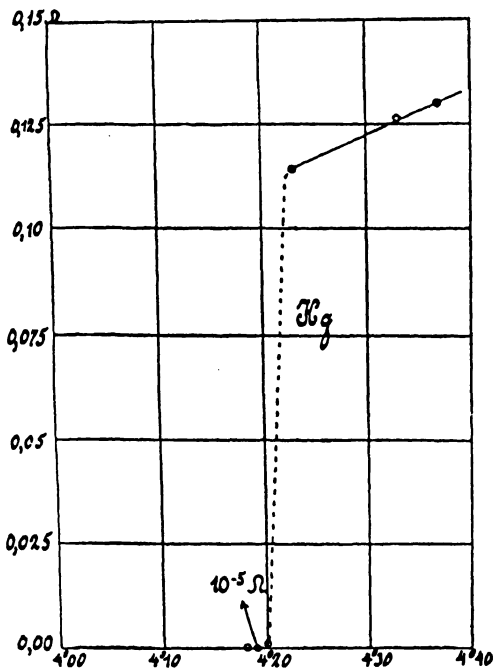
Stanislav Daniš, Praha

Roku 1986 ohlásili badatelé J. G. Bednorz a K. A. Müller z laboratoří IBM v Curychu možnou supravodivost v *keramické* sloučenině obsahující lanthan, baryum, měď a kyslík. Z této první vlaštovky se krátce nato stal jeden z významných fenoménů současné fyziky pevných látek [1]. Od objevu uplynulo již 9 let (článek byl napsán v roce 1995), pokusme se proto zde o jakési ohlédnutí. Jako v každém oboru lidské činnosti je i zde výběr z množství nových poznatků značně subjektivní, a kdyby tyto řádky psal jiný autor, zcela jistě by kladl důraz na některé jiné skutečnosti.

Trocha historie a teorie aneb abychom si rozuměli

Jev supravodivosti některých látek je znám vědcům už od roku 1911, kdy jej poprvé u rtuti pozoroval holandský fyzik Heike Kamerlingh-Onnes [2]. Na obr. 1 je ukázán průběh tohoto dnes již historického a slavného experimentu. Elektrický odpor rtuťového

Mgr. STANISLAV DANIŠ (1970) je doktorandem na MFF UK, pracuje v Sekci nízkých teplot Fyzikálního ústavu AV ČR v Řeži u Prahy. Zabývá se transportními vlastnostmi vysokoteplotních supravodičů a slabou supravodivostí.



Obr. 1. Teplotní závislost elektrického odporu rtuti. Při teplotě 4,15 K přechází rtuť do supravodivého stavu. Převzato z [2].

vlákná klesl při jisté teplotě na neměřitelně nízkou hodnotu. Tuto teplotu nazýváme *kritickou* a označujeme T_c . U rtuti dosahuje hodnoty 4,15 K. Tato hodnota není z původního Onnesova měření na obr. 1 patrná, jde o výsledek pozdějších přesnějších měření. Přitom teplotní interval, na kterém k tomuto přechodu dochází, je velice úzký. U čistých prvků činí několik milikelvinů. Kamerlingh-Onnes posléze zjistil, že elektrický odpor olova a cínu také klesá při určité teplotě na neměřitelně nízkou hodnotu. Ukázalo se, že jde o častý jev, a to nejen u kovových prvků, ale i u sloučenin a slitin. V tab. 1 jsou uvedeny hodnoty kritické teploty T_c pro některé prvky a slitiny. Všimněte si, že nepíšeme „elektrický odpor klesl na nulovou hodnotu“, ale „elektrický odpor klesl na neměřitelně malou hodnotu“. Tato opatrnější formulace je dána citlivostí fyzikálních měření. Jaký tedy je odpor supravodiče?

Proveďme klasický pokus. Vezměme např. olověný vodič a vyrobme z něj cívku. Snižme její teplotu pod T_c (např. ponořením do kapalného helia). Nyní nechme cívku protékat proud. Budeme tedy řešit sériový RL obvod, kde R je odpor supravodivé cívky a L je její indukčnost, s podmínkou, že proud v čase $t = 0$ je $I(0)$. Řešením jednoduché diferenciální rovnice dostáváme (proud je úměrný magnetickému poli, které vytváří cívka)

$$B(t) = B(0) \cdot \exp(-t/t_R), \quad (1)$$

kde $t_R = L/R$. Magnetické pole, resp. velikost vektoru magnetické indukce B bude tedy pro nenulovou hodnotu R klesat exponenciálně s časem. Podobný experiment provedl již Kamerlingh-Onnes. Modernější a citlivější přístroje odhadly měrný elektrický odpor supravodiče na $\rho \sim 10^{-25} \Omega \cdot \text{cm}$. Tato hodnota je o 14 řádů (tedy stobilionkrát) menší, než je měrný elektrický odpor mědi při $T = 20 \text{ K}$!

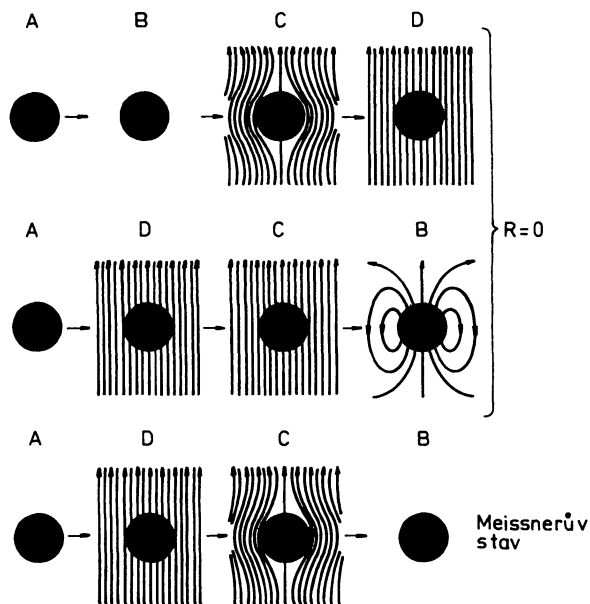
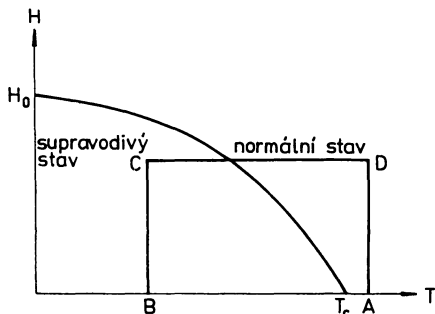
Jak je z uvedeného patrné, lze v cívce „zamrazit“ magnetické pole. To znamená, že v supravodiči mohou téci trvalé neboli *perzistentní* proudy. Jejich trvání bylo ze stejného experimentu odhadnuto na $3 \cdot 10^{99}$ roků (!), což je mnohem déle, než činí existence našeho Vesmíru.

Takže stačí, aby supravodivou cívku tekla dostatečně velký proud, a dostaneme velice silná a velice stabilní magnetická pole. Ukázalo se však, že existuje určitá hodnota magnetické indukce označovaná B_c , při které přechází supravodič do normálního

odporového stavu. Pro prvky je hodnota B_c poměrně nízká, pro sloučeniny a slitiny niobu může však dosahovat i několik Tesla. Hodnoty B_c pro $T = 0$ K jsou pro některé prvky a sloučeniny uvedeny v tab. 1.

Tab. 1. Kritické parametry supravodivých prvků, slitin a sloučenin pro $T = 0$ K, B_{c2} je uvedeno pro $T = 4,2$ K.

prvek	T_c [K]	B_c [T]	látka	T_c [K]	B_{c2} (4,2 K) [T]
Al	1,175	0,0105	Tc	7,8	0,14
Ga	1,08	0,0059	NbTi	10,6	12
Hg	4,15	0,0411	Nb3Sn	18,0	22
Pb	7,20	0,0803	Nb	9,3	0,2
Tl	2,38	0,0178	Nb3Ge	23,2	40
Sn	3,72	0,0305	V	5,4	0,14
W	0,015	0,0002	YBaCuO	90,0	200



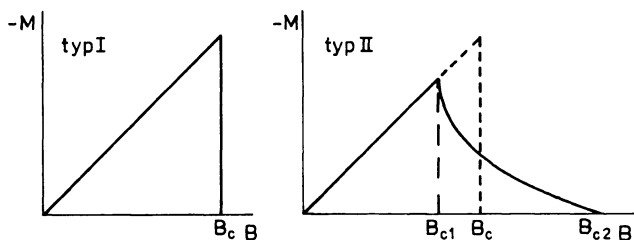
Obr. 2. Srovnání magnetických vlastností supravodiče a ideálního vodiče.

Dráha $ABCD$ — při aplikaci magnetického pole pod kritickou teplotou ($dB/dt \neq 0$) na povrchu vzniknou stínící proudy. Po překročení kritické teploty odpovídající danému poli stínící proudy vymizí. Toto chování je stejné pro supravodič i ideální vodič ($R \rightarrow 0$).

Dráha $ADCB$ — ideální vodič: po ochlazení vodiče pod kritickou teplotu v magnetickém poli zůstává magnetické pole ve vzorku. Teprve při jeho změně ($dB/dt \neq 0$) se v souladu se zákonem elektromagnetické indukce na povrchu ideálního vodiče vytvoří stínící proudy.

Dráha $ADCB$ — supravodič: při ochlazování supravodiče pod kritickou teplotu v magnetickém poli vzniknou na povrchu stínící proudy okamžitě po překročení T_c . Vymizí-li magnetické pole, vymizí i stínící proudy.

Pozorný čtenář si jistě všiml, že v tabulce 1 označujeme kritické pole pro prvky B_c a pro slitiny, sloučeniny a některé prvky — technecium, vanad a niob — B_{c2} . Dříve než si toto označení objasníme, seznámíme se s další charakteristickou vlastností supravodičů. A tou je tzv. Meissnerův–Ochsenfeldův jev neboli ideální diamagnetismus. Byl objeven roku 1933 [3] a odlišuje supravodič od tzv. ideálního vodiče. W. Meissner a R. Ochsenfeld tehdy zjistili, že supravodič vytlačuje ze svého nitra magnetické pole, a to zcela nezávisle na své historii, jde tedy o *vratný* děj. Rozdíl mezi supravodičem a ideálním vodičem je patrný z následujícího myšlenkového experimentu. Mějme dvě látky se stejnou závislostí odporu na teplotě, z nichž jedna bude mít pod kritickou teplotou vlastnosti ideálního vodiče (tj. $R \rightarrow 0$) a druhá bude pod teplotou T_c supravodičem (tj. $R \rightarrow 0$ a $\chi = -1$). Vezměme ideální vodič při teplotě $T < T_c$ a změňme vnější magnetické pole z *nulové* hodnoty na hodnotu B . Protože $dB/dt \neq 0$, vybudí se v ideálním vodiči stínící proudy, které vytěsní magnetické pole z jeho objemu. Provedeme-li stejný pokus se supravodičem, bude výsledek stejný. Nyní změňme podmínky experimentu. Ochlazujeme ideální vodič v magnetickém poli $B \neq 0$ pod teplotu T_c . Protože v tomto případě je $dB/dt = 0$, nemohou vzniknout stínící proudy. Zkusme nyní supravodič. Po ochlazení pod T_c vytěsní ze svého objemu magnetické pole, i když $dB/dt = 0$ (viz obr. 2)! Klasická elektrodynamika zde selhává na celé čáře. To je hlavní rozdíl mezi ideálním vodičem a supravodičem.



Obr. 3. Magnetizační křivky supravodičů I. a II. typu.

Magnetická susceptibilita pro $B < B_c$ dosahuje hodnoty $\chi = -1$. Magnetizační křivky jsou tedy popsány vztahem

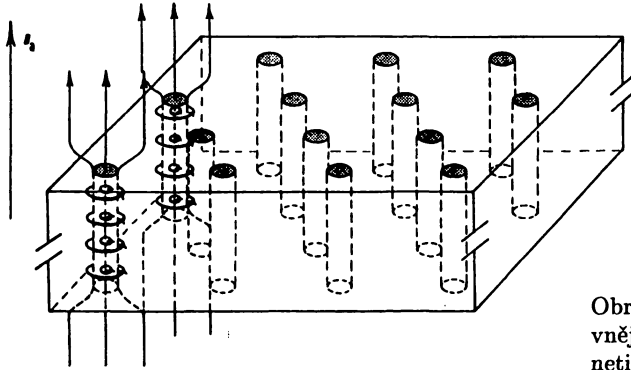
$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{B} = -\mathbf{H}, \quad (2)$$

kde \mathbf{H} je intenzita vnějšího magnetického pole, \mathbf{M} je magnetizace a \mathbf{B} je magnetická indukce. Podle chování supravodičů v magnetickém poli rozeznáváme supravodiče I. a II. typu. Jejich magnetizační křivky jsou uvedeny na obr. 3. I. typ supravodičů (převážně prvky) vykazuje ideální diamagnetismus až do hodnoty magnetického pole $B = B_c$. Po překročení této hodnoty přechází do normálního stavu. Supravodiče II. typu vykazují ideální diamagnetismus až do hodnoty $B = B_{c1}$. Po jejím překročení začne magnetické pole pronikat do objemu supravodiče a při $B = B_{c2}$ přechází supravodič do normálního stavu. Magnetické pole proniká do supravodiče ve formě tzv. *vírů*. V těchto vírech je *kvantován magnetický tok*. Kvantum magnetického toku se nazývá

fluxon a má hodnotu

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb.} \quad (3)$$

Víry jsou ve své podstatě oblasti nesupravodivého materiálu a jsou obklopeny supra-
vodivou složkou (viz obr. 4). Se zvětšující se intenzitou vnějšího magnetického pole
roste počet vírů, tj. zvyšuje se objem nesupravodivé složky. Při $B = B_{c2}$ přechází celý
objem do normálního stavu.



Obr. 4. Víry v supravodiči. B_a je vnější pole, šipky značí průběh magnetických siločar.

Magnetické víry v supravodičích poprvé teoreticky popsal ruský fyzik A. A. Abrikosov v roce 1957 [4]. Ve své práci ukázal, že termodynamické rovnováže odpovídá hexagonální uspořádání vírů (obr. 5), a zavedl pojem tzv. *vírové mřížky*. O vlastnostech vírové mřížky se dnes velice diskutuje (viz dále).

Jak však takový vír vypadá? Abychom mohli na tuto otázku odpovědět, musíme si zavést ještě dva důležité pojmy: koherenční délku a hloubku vniku magnetického pole. Pokusme se odvodit hloubku vniku magnetického pole. Označme v_s rychlost supravodivých elektronů¹⁾ a n_s jejich hustotu. Dále budeme ještě potřebovat Maxwellovy rovnice.

Pohybová rovnice supravodivých elektronů je

$$m \frac{dv_s}{dt} = -eE, \quad (4)$$

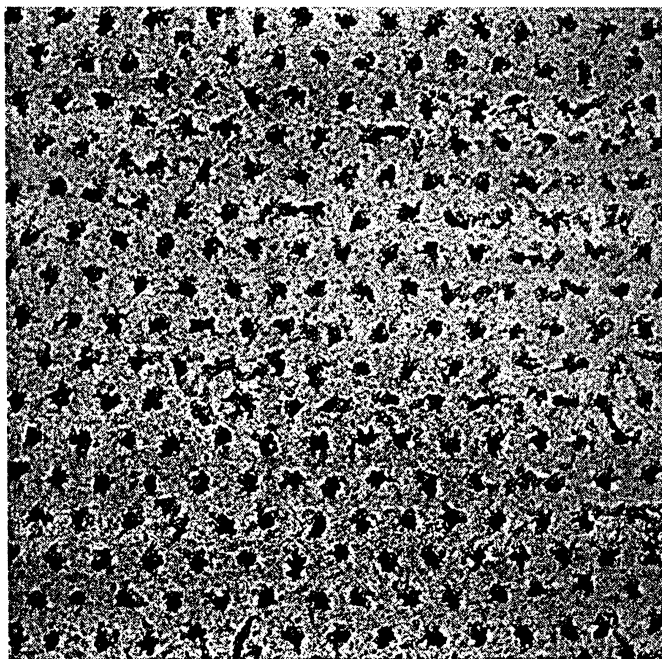
kde E je působící elektrické pole. Proudovou hustotu označme j ,

$$j = -en_s v_s. \quad (5)$$

Derivováním (5) podle času a dosazením za dv_s/dt do (4) dostáváme

$$\frac{d}{dt} j = \frac{n_s e^2}{m} E. \quad (6)$$

¹⁾ Pozn. red.: Na výslovné přání autora a z historických důvodů ponecháváme zde i dále termín „supravodivý elektron“.



Obr. 5. Hexagonální uspořádání vírů — fotografie z elektronového mikroskopu. Zvětšení 8300. Magnetické víry byly zviditelněny pomocí jemného feromagnetického prášku. Převzato z knihy KITTEL, CH.: *Úvod do fyziky pevných látek*, Academia 1985.

Nyní využijeme Maxwellovu rovnici $\text{rot } \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$ a aplikujeme na (6) operátor rotace. Po úpravách dostáváme

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\text{rot } \mathbf{j} + \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B} \right) = 0. \quad (7)$$

Vidíme, že výraz v závorce je na čase nezávislý, tj.

$$\text{rot } \mathbf{j} + \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B} = \text{konst.} \quad (8)$$

Jaká je ona konstanta? V roce 1935 provedli stejné odvození bratři Londonové [5] a „vybrali“ hodnotu konstanty rovnou nule. Obdrželi tedy rovnici

$$\text{rot } \mathbf{j} = -\frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B}. \quad (9)$$

Srovnáme-li (9) s Maxwellovou rovnicí $\text{rot } \mathbf{B} = \mathbf{j}$, zjistíme, že bratři Londonové odvodili symetrickou rovnici (stálé pole \leftrightarrow stálý proud). Aplikací operátoru rotace na rovnici $\text{rot } \mathbf{B} = \mathbf{j}$ a dosazením z (9) dostáváme

$$\text{rot rot } \mathbf{B} = -\frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B}. \quad (10)$$

Operátor rot rot je možno rozepsat podle vzorce $\text{rot rot} = \text{grad div} - \nabla^2$, kde ∇^2 je tzv. Laplaceův operátor ($\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$). Z Maxwellovy rovnice $\text{div } \mathbf{B} = 0$ plyne $\text{grad div } \mathbf{B} = 0$, a tak (10) můžeme psát ve tvaru

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B}. \quad (11a)$$

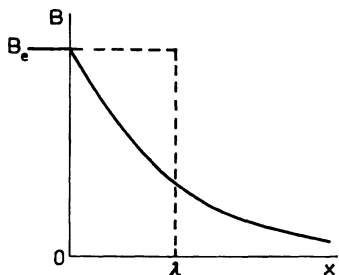
Podél osy x proniká magnetické pole do supravodiče podle vztahu

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} B = \frac{n_s e^2}{m} B. \quad (11b)$$

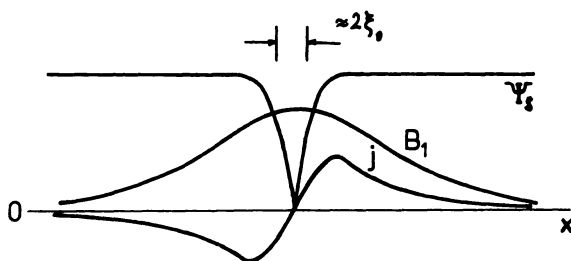
Řešením diferenciální rovnice (11b) je funkce

$$B(x) = B(0) \cdot \exp(-x/\lambda), \quad (12)$$

kde λ je hloubka vniku magnetického pole, $\lambda^2 = m/n_s e^2$. Dosahuje hodnoty $\lambda = 10$ až 100 nm. Magnetické pole tedy v supravodiči exponenciálně klesá (viz obr. 6). V povrchové vrstvě tloušťky $\sim \lambda$ také tečou supravodivé stínící proudy.



Obr. 6. Pokles magnetické indukce pod povrchem supravodiče — viz rovnice (12). B_e značí vnější pole, $B(0) = B_e$.



Obr. 7. Řez vírem, ψ_s je parametr uspořádání, ξ_0 je poloměr víru, B magnetická indukce a j hustota supraproudu. Převzato z knihy TAKÁCS, S.: *Supravodivost*, ALFA, 1979.

Koherenční délku zavedl A. B. Pippard roku 1953 ve své nelokální teorii [6]. Zapišme Pippardovu rovnici

$$\text{rot } j = - \int K(r - r') B(r') dr', \quad (13)$$

kde $K(r - r')$ je korelační funkce, pro kterou platí $K > 0$ pro $|r - r'| < \xi_0$, kde ξ_0 je *koherenční délka*. Srovnajme (13) s lokální rovnicí (9) a hned pochopíme rozdíl. Pippard předpokládá, že proud v místě r není určen jen magnetickým polem v témže bodě, nýbrž v okolí o poloměru ξ_0 . Hodnota parametru ξ_0 se pohybuje v intervalu 1–1000 nm.

Nyní už máme vše potřebné, abychom mohli provést řez vírem v supravodiči. Jeden takový řez je uveden na obrázku 7. ψ_s zde značí vlnovou funkci supravodivých elektronů a platí $|\psi_s|^2 \sim n_s$. Vidíme, že ψ_s se mění na vzdálenosti ξ_0 , která nám udává „poloměr“ víru. Magnetické pole dosahuje v centru víru maxima a stínící proudy tečou ve vrstvě tloušťky λ od „okraje“ víru. A ještě jednu velice důležitou poznámku. Každý takový vír nese pouze jedno kvantum magnetického toku. Z termodynamických úvah, které zde nebudeme uvádět, vychází, že energeticky výhodnější jsou 2 víry po jednom fluxonu než jeden vír s dvěma fluxony.

Poměr právě zavedených konstant λ a ξ určuje velice důležitý parametr κ :

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}. \quad (14)$$

Parametr κ poprvé zavedli Landau a Ginzburg ve své teorii termodynamických přechodů pro případ přechodu do supravodivého stavu. Hodnotou parametru κ se rozlišují supravodiče I. a II. typu:

$$\begin{aligned} \text{I. typ: } & \kappa < 0,7, \\ \text{II. typ: } & \kappa > 0,7. \end{aligned} \quad (15)$$

Teorie Ginzburga a Landaua je vhodná zejména pro oblasti v blízkosti přechodu do supravodivého stavu (tj. pro $T \sim T_c$) a pro svou názornost a jednoduchost se dodnes používá i pro teploty poněkud vzdálenější od T_c .

Skutečný kvantově mechanický popis podala až teorie Bardeena, Coopera a Schrieffera z roku 1957 [7], označovaná jako teorie BCS. Základní ideou teorie BCS je *párování elektronů* s opačnými hybnostmi a spiny ve formě *Cooperových párů*. Elektrony se přitahují vlivem výměnné fononové interakce, tj. interakce elektronu s vibračním kvantem mřížky — fononem, která překoná coulombovské odpuzování. „Poloměr“ Cooperova páru je asi $\xi_{CP} \sim 100\text{--}1000\text{ nm}$, a to znamená, že v „bublině“ jednoho Cooperova páru je více než 10^6 dalších párů. Pro supravodivost je tedy charakteristické *silné překrytí Cooperových párů*. Základní stav je (podle teorie BCS) popsán *makroskopickou vlnovou funkcí*

$$\psi_s = |\psi_s| \cdot e^{i\Phi}, \quad |\psi_s|^2 = \frac{1}{2}n_s, \quad (16)$$

kde n_s je hustota Cooperových párů. Na roztržení (porušení) Cooperova páru je třeba dodat určitou energii (např. magnetickým polem — překročením B_c , resp. B_{c2}), což odpovídá mezeře Δ v energetickém spektru supravodiče. Ta je důsledkem *kondenzace Cooperových párů* na nižší energetickou hladinu, než jakou obsazují nespárované elektrony.

Nebudeme se zde zabývat podrobnými odvozeními. Uvedeme jen některé důležité výsledky:

$$k_B T_c = 1,13 \hbar \omega_D \cdot e^{-1/N_0 V_0}$$

ω_D je Debyeova frekvence kmitů mříže, N_0
a V_0 určují tzv. Fermiho mez, \hbar je Planckova,
 k_B Boltzmannova konstanta

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1,76$$

určuje šířku energetické mezery pro $T = 0$ K ze znalosti T_c

$$\Delta(T) = 1,74 \Delta(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}$$

teplotní závislost energetické mezery

$$B_c(T) \sim B_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$$

teplotní závislost kritického pole (platí i pro B_{c1} a B_{c2})

$$\left. \frac{c_s - c_n}{c_n} \right|_{T_c} = 1,43$$

skok v měrné tepelné kapacitě při přechodu do supravodivého stavu (viz tabulka 2)

Mnoho fyziků si však posteskl, že BCS je „špatná“ teorie. Popisuje supravodivost v existujících látkách, ale nepředpovídá, která látka může a která naopak nemůže být supravodičem.

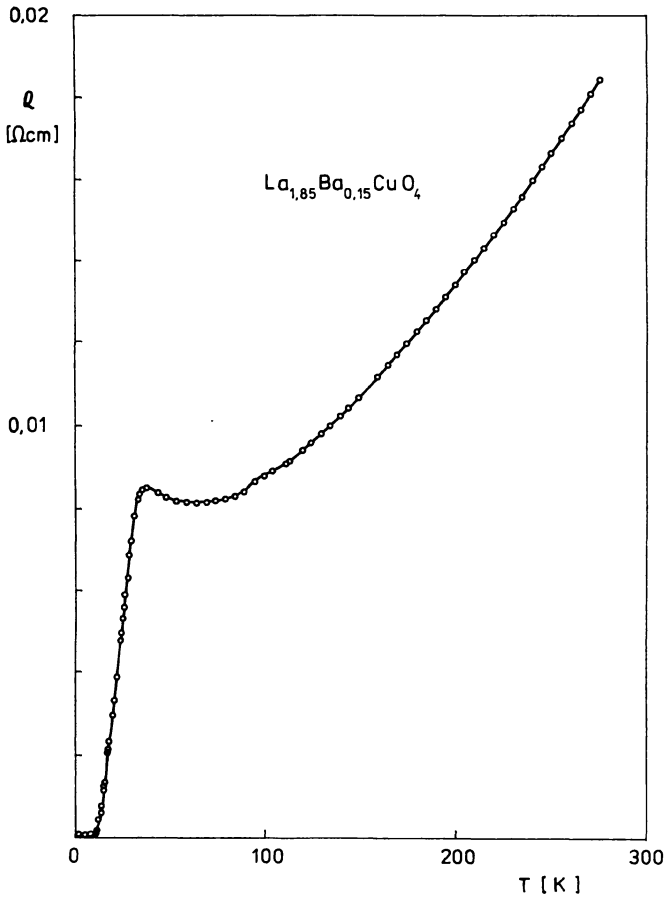
Tab. 2. Experimentální hodnoty skoku měrné tepelné kapacity pro některé supravodivé prvky.

prvek	$[(c_s - c_n)/c_n]_{T_c}$
Al	1,4
Ga	1,4
Hg	2,4
Nb	1,9
Pb	2,7
Zn	1,3

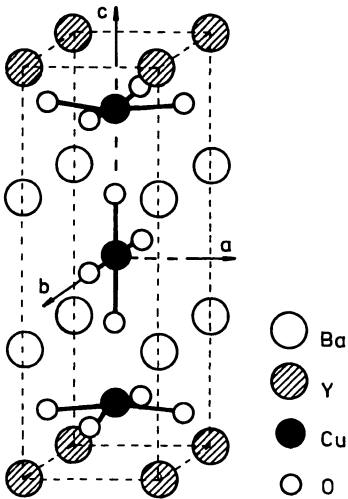
Po teoretickém úvodu se věnujme již jevu nazvanému

Vysokoteplotní supravodivost

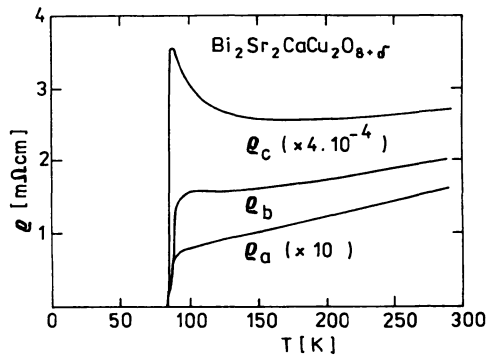
V roce 1986 byl v časopise *Zeitschrift für Physik* otištěn článek autorů J. G. Bednorze a K. A. Müllera nazvaný „Možná vysokoteplotní supravodivost ve sloučenině Ba–La–Cu–O“ (Possible High T_c Superconductivity in the Ba–La–Cu–O System) [8]. Na obr. 8 je uvedena jimi naměřená teplotní závislost elektrického odporu *keramické* sloučeniny $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$. Pokles elektrického odporu pod teplotu 35 K byl interpretován jako počátek supravodivosti. Reakce na jejich článek byly zprvu značně skeptické, ale poté co byly výsledky potvrzeny laboratořemi v Japonsku a ve Spojených státech amerických, nebylo pochyb, že jde o reálný jev. O rok později byla syntetizována sloučenina stechiometrického vzorce $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ s kritickou teplotou okolo 90 K. Tím se splnil sen mnoha vědců připravit supravodič s kritickou teplotou nad bodem varu kapalného dusíku (77 K). Později byly objeveny další keramické materiály na bázi Bi, Sr, Ca, Cu a O s $T_c \sim 120$ K a na bázi thalia s $T_c \sim 150$ K.



Obr. 8. Teplotní závislost rezistivity pro keramickou sloučeninu La-Ba-Cu-O, převzato z [8].



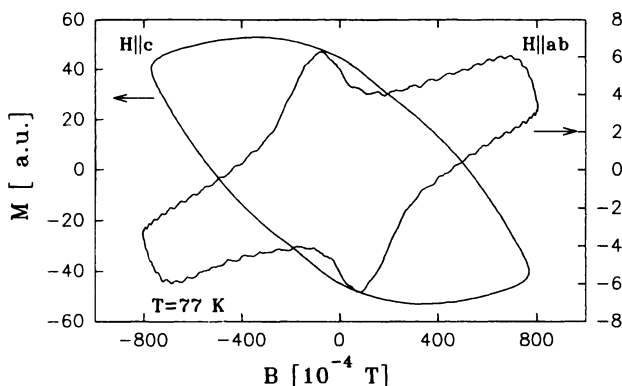
Obr. 9. Struktura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.



Obr. 10. Anizotropní chování rezistivity pro monokrystal, j značí hustotu proudu podél jednotlivých krystalografických os.

Krystalová struktura vysokoteplotního supravodiče $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ je uvedena na obrázku 9. Nejen tento, ale i ostatní vysokoteplotní supravodiče se vyznačují ortorombickou strukturou ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Velmi důležité jsou roviny CuO_2 , které, jak se ukazuje, jsou patrně odpovědné za supravodivost. Měření transportních vlastností na monokrystalech odhalila silnou anizotropii, jak je patrné z obr. 10 a 11. Průběh teplotní závislosti rezistivity je jiný pro proud rovnoběžný s osou c než s osou a (u $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ je $a \sim b$). Anizotropní vlastnosti budou komplikovat využití nových materiálů při stavbě supravodivých magnetů.

Zprvu „alchymistická vlna“ brzy opadla (nové materiály se samozřejmě hledají dál). V současné době se velká pozornost věnuje již zmiňované vírové mřížce (anglicky *vortex lattice* nebo *flux line lattice*). My se zde pokusíme o stručný přehled poznatků týkajících se vlastností vírové mřížky.



Obr. 11. Anizotropie magnetizace patrná z hysterézních smyček, a.u. značí libovolné jednotky (poměrné měření).

Představme si ideální monokrystal supravodiče II. typu, tj. monokrystal bez poruch krystalové mřížky, v magnetickém poli o indukci B , $B_{c1} < B < B_{c2}$. V supravodiči tedy budou existovat oblasti normálního stavu — víry. Stav supravodiče pak nazýváme *smíšený*. Nechť protéká supravodičem konstantní proud j . Na víry tak působí Lorentzova síla

$$F_L = j \times B \quad (17)$$

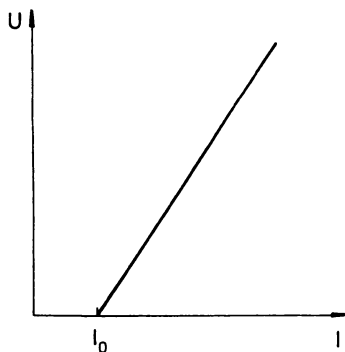
a to znamená, že se v supravodiči indukuje napětí, resp. elektrické pole E

$$E = B \times v, \quad (18)$$

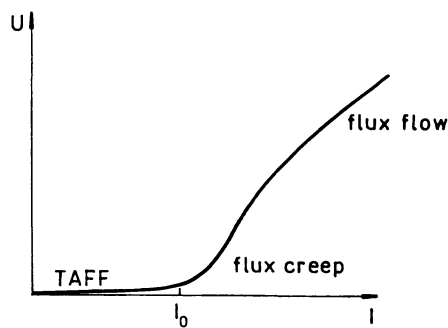
kde v je rychlost pohybu vírů. Přestože je materiál stále v supravodivém stavu, objevuje se na něm napětí, které charakterizuje ztráty ve vzorku. Supravodič přejde do normálního stavu až po překročení kritické proudové hustoty j_c .

Jsou-li v materiálu přítomny nějaké nehomogenity, např. dislokace, vakance, příměsi, hranice zrn atd., může se na nich vírová mřížka zachytit. A právě zachycení (angl. *pinning* — kotvení, zachycení) vírové mřížky má za následek vysoké hodnoty kritických magnetických polí a proudů v supravodičích II. typu (např. Nb_3Ge , Nb_3Sn ...).

Jak se kotvení vírové mřížky projeví v elektrických vlastnostech? Nejlépe bude, když si vliv kotvení ukážeme na voltampérových charakteristikách. Pro případ, že



Obr. 12. Modelová voltampérová charakteristika pro supravodič bez kotvících center.



Obr. 13. Modelová voltampérová charakteristika pro supravodič s kotvícími centry.

v supravodiči II. typu (nyní se budeme zabývat pouze supravodiči II. typu) nejsou přítomna záchytná centra, je VA charakteristika zachycena na obrázku 12, vnější pole je nulové. Po překročení určité hodnoty proudu I_0 , potřebné na vytvoření víru²⁾, roste napětí s proudem lineárně. VA charakteristika supravodiče se záchytnými centry je zachycena na obr. 13. Vidíme, že přítomnost center způsobila nelinearitu VA křivky. Teoretický popis voltampérových charakteristik podali v šedesátých letech američtí vědci Kim a Anderson [9]. Základní myšlenkou jejich práce je představa tepelné aktivace pohybu vírové mřížky. Zjednodušeně řečeno, každé záchytné centrum představuje pro vírovou mřížku jakousi energetickou bariéru, na jejíž překonání je třeba dodat určitou energii. Část energie můžeme dodat elektrickým proudem a další dodáním tepla. Frekvence přeskoků přes energetickou bariéru o výšce E je pak úměrná $\exp(-E/k_B T)$. U „klasických“ supravodičů provozovaných za heliových teplot (~ 4 K) je tedy efekt tepelné aktivace o mnoho menší než u vysokoteplotních supravodičů, které se používají za teplot značně vyšších (~ 77 K). Pokusme se o odvození výsledného vztahu Kima a Andersona. Označme ν frekvenci přeskoků víru přes energetickou bariéru představovanou záchytným centrem. Frekvence přeskoků ν je pak dána jako rozdíl přeskoků ve směru řídicí Lorentzovy síly $J \times B$ a proti jejímu směru

$$\nu = \nu_0 e^{-(U+\delta U)/k_B T} - \nu_0 e^{-(U-\delta U)/k_B T}, \quad (19)$$

kde ν_0 je tzv. charakteristická frekvence, U je *aktivační energie kotvení*, k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota a

$$\delta U = J B v l \quad (20)$$

je práce vykonaná při přeskoku úseku víru o objemu V a délce skoku l . Zavedením „heuristického“ parametru $J_c = U/(Bvl)$ — kritická proudová hustota — a ρ_c (rezistivita při $J = J_c$) a použitím vztahů (18), (19) a (20) dostáváme vztah pro VA charakteristiky

$$E = B \cdot v = B v l \quad (\text{velikosti!!})$$

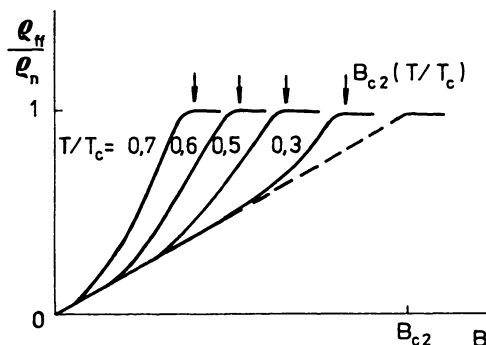
$$E(J) = 2 \rho_c J_c e^{-U/k_B T} \sinh \left(\frac{J}{J_c} \cdot \frac{U}{k_B T} \right) \quad (21)$$

²⁾ Přesně řečeno: I_0 je proud, který v okolí supravodivého vodiče vytvoří pole intenzity H_{c1} .

kde $E(J)$ je elektrické pole. Pro malé hodnoty proudové hustoty $J \ll J_c$ dostáváme oblast, kde E lineárně závisí na proudové hustotě. Tato oblast se označuje zkratkou TAFF (Thermal Assisted Flux Flow — tepelně aktivované tečení vírů).

V českém jazyce zatím neexistují ekvivalentní termíny, a tak se zde budeme držet terminologie anglické.

V této oblasti je pohyb vírů difuzní. Pro $J \gg J_c$ se dostáváme do oblasti tzv. *flux flow*. Mezi nimi se nachází oblast označovaná jako *flux creep*. Věnujme se nyní jmenovaným oblastem poněkud podrobněji.



Obr. 14. Závislost rezistivity ve flux-flow režimu ρ_{FF} na magnetickém poli.

Flux Flow: V tomto režimu se vírová mřížka pohybuje a disipace energie je téměř ohmická. Nastává pro $J > J_c$ a je lineárně závislá na magnetickém poli (viz obr. 14). Průběh rezistivity v závislosti na magnetickém poli lze pro režim flux flow snadno odvodit. Pro $J > J_c$ můžeme sílu kotvení zanedbat, neboť Lorentzova síla je pro velká J podstatně vyšší. Pohyb vírové mřížky je disipativní, tj.

$$J\Phi_0 = \eta v. \quad (22)$$

Vztah (22) byl odvozen ze (17), pro vír je $\Phi = \Phi_0$. Parametr η se nazývá viskozita. Elektrický odpor, který je charakteristický pro pohyb vírové mřížky, je v režimu flux flow dán vztahem

$$\rho_{FF} = \frac{E}{J} = B \frac{\Phi_0}{\eta}, \quad (23)$$

kde η experimentálně nezávisí na proudu a slabě závisí na magnetickém poli. Tím se vysvětluje ohmické chování flux flow a jeho linearita v magnetickém poli. Mikroskopické teorie poskytují pro η vztah

$$\eta = \frac{\Phi_0 B_{c2}}{\rho_n},$$

tj.

$$\rho_{FF} = \rho_n \frac{B}{B_{c2}},$$

kde ρ_n je odpor v normálním stavu extrapolovaný pro danou teplotu z lineární části teplotní závislosti odporu.

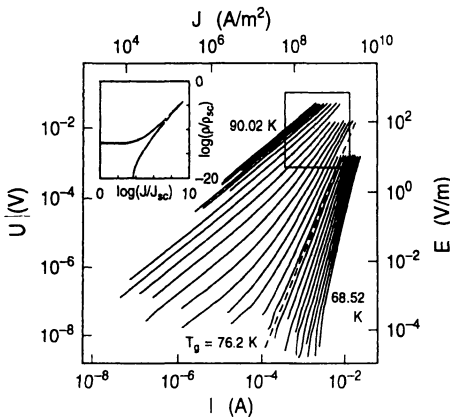
Flux Creep: Je vyvolán pohybem vírové mřížky v důsledku tepelných fluktuací — ρ_{FC} tak silně závisí na teplotě (viz (21)) a je nelineární.

TAFF: Tepelně aktivovaný flux flow se objevuje pouze u vysokoteplotních supravodičů pro $J \ll J_c$. Pojmenování je poněkud matoucí, protože tento jev je stejného fyzikálního původu jako flux creep.

Úpravami (21) dostáváme pro jednotlivé oblasti voltampérové charakteristiky vztahy

$$\begin{aligned}
 E(J) &= 2J\varrho_c U/k_B T \exp(-U/k_B T) & J \ll J_c & \text{TAFF} \\
 E(J) &= J\varrho_c \exp[(J/J_c - 1)U/k_B T] & J \sim J_c & \text{Flux creep} \\
 E(J) &= \varrho_{FF}(J^2 - J_c^2)^{1/2} \sim J\varrho_{FF} & J \gg J_c & \text{Flux flow}
 \end{aligned} \tag{24}$$

Porovnáním teoretické křivky podle modelu Kima a Andersona a experimentální křivky však zjistíme určitý nesoulad. Vysokoteplotní supravodiče se ve svých fyzikálních vlastnostech poněkud liší od „klasických“ supravodičů II. typu, pro které byl Kimův–Andersonův model původně určen. Lepší shody je možné dosáhnout, budeme-li předpokládat logaritmickou závislost aktivační energie kotvení na proudu [10], tj. $U(j) = U_0 \ln(j_c/j)$. Aktivační energie diverguje pro $J \rightarrow 0$ a pro $J = J_c$ je $U = 0$. Měření VA charakteristik v pikovoltové oblasti však ukazuje značný rozpor mezi K-A modelem a experimentem (viz obr. 15). Ukazuje se totiž, že víry lze popsat jako částice — bosony. Částicový popis vírů přímo implikuje jejich kolektivní chování. Ve světové odborné literatuře se v současné době diskutují dva modely — model kolektivního tečení vírů (collective creep model) a model vírového skla (vortex glass model). Nastíháme alespoň základní myšlenky. Zde je třeba upozornit, že teprve objev supravodičů s „vysokými“ kritickými teplotami umožnil širší a hlubší zkoumání kolektivního chování vírů.



Obr. 15. Voltampérové charakteristiky v pikovoltové oblasti. Převzato z [13]. Model TAFF viditelně nesouhlasí s experimentálními hodnotami. Model TAFF předpokládá, že pro malé proudy je VA charakteristika lineární, viz vztah (24). Na tomto obrázku jsou znázorněny VA křivky v logaritmické škále pro teploty od 90,02 K do 68,52 K. Přerušovaná čára označuje VA křivku pro $T = T_G = 76,2$ K (ta je v log. škále lineární, viz (29)). J_{sc} a ϱ_{sc} označují škálovací hodnoty proudové hustoty a rezistivity.

Teorie kolektivního tečení předpokládá, že teplotně aktivovaný objem vírové mřížky závisí na proudové hustotě a roste nade všechny meze pro $J \rightarrow 0$. Důsledkem je divergence aktivační energie a napětí podle vztahu

$$U \sim V \sim \frac{1}{J^\alpha}, \quad \alpha > 0, \tag{25}$$

a tudíž elektrický odpor pro $J \rightarrow 0$ klesá na nulovou hodnotu. Tento výsledek obdržíme pro náhodné rozdělení kotvících míst a vírová mřížka je popisována jako elastické médium.

Teorie vírového skla je poněkud složitější. Základní idea je tato: pokud existuje teplota T_G , při které dochází k „zeskelnění“ vírové mřížky, pak charakteristická délka ξ_G , která charakterizuje teplotně aktivovaný objem vírové mřížky, diverguje jako

$$\xi_G \sim |T - T_G|^\nu, \quad (26)$$

$\nu \sim 1$ pro $T \approx T_G$. Elektrické pole je škálované podle vztahu

$$E\xi_G^{z-1} = f_\pm(J\xi_G^{D-1}), \quad (27)$$

kde $z \approx 4$, D určuje prostorovou dimenzi vírové mřížky a $f_\pm(x)$ je škálovací funkce. Pro $x \rightarrow 0$ platí $f_+(x) = \text{konst}$ ($T > T_G$) a $f_-(x) \rightarrow \exp(-x^\mu)$ ($T < T_G$). Při $T = T_G$ je předpokládána voltampérová charakteristika ve tvaru

$$E \sim J^{(z+1)/(D-1)} \quad (28)$$

a tedy

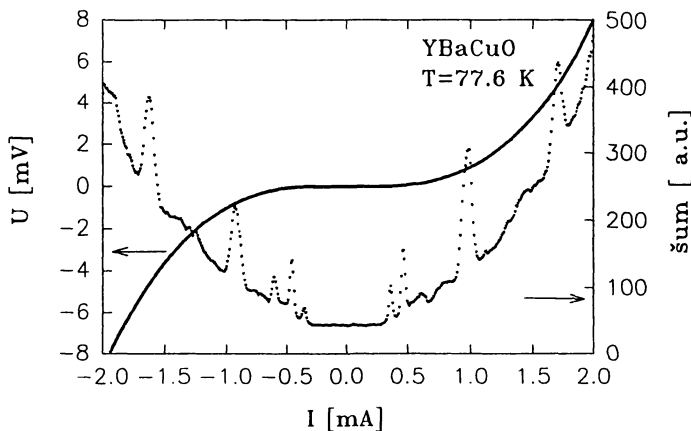
$$\begin{aligned} \rho &\sim J^{(z+1)/(D-1)} && \text{pro } T = T_G, \\ \rho &\sim \exp[-(J_1/J)^\mu] && \text{pro } T < T_G. \end{aligned} \quad (29)$$

Stav vírového skla se nemůže objevit pro dvourozměrnou vírovou mřížku.

Situace se tak nadále komplikuje. A aby všechno bylo ještě složitější, vstupuje na scénu rovněž *vrstevnatost* nových vysokoteplotních materiálů. Už v roce 1974 vypracoval japonský fyzik Tachiki model tzv. *intrinického kotvení* [11]. V tomto modelu slouží jako záchytné centrum periodický potenciál vrstevnaté krystalové mřížky. Nové materiály (viz strukturu YBaCuO na obr. 9) jsou však vrstevnaté pouze podél krystalografické osy c , což už dává tušit silné anizotropní vlastnosti. A opravdu. Experimentálně bylo zjištěno, že B_{c2} pro $\mathbf{B} \parallel c$ je vyšší než B_{c2} pro magnetické pole rovnoběžné s rovinami ab . Stejně anizotropní chování platí i pro kritické proudy.

A na závěr této kapitoly ještě jedna zajímavost. Měříme-li spolu s VA charakteristikami u vysokoteplotního supravodiče i šum, zjistíme, že jeho intenzita převyšuje úroveň pozadí, tedy šumu tepelného původu (viz obr. 16). To je důkazem chaotického chování vírů. V poslední době teoretikové studují modely popisující víry jako částice solitony³⁾, které nesou po jednom kvantu magnetického toku Φ_0 . Víry, solitony vznikají a zanikají v párech vír–antivír, a to rychle a symetricky. Pokud tuto symetrii nějak porušíme (elektrickým proudem, magnetickým polem), dostaneme smíšený stav supravodiče. Pohybující se víry se mohou uspořádat do větších skupin — „vláček“, které jsou při pohybu energeticky výhodnější. Při pohybu vírů vzniká mezi nimi přitažlivá interakce. Důležitá je zde idea *kondenzace vírů a přitažlivé interakce mezi nimi*. Tento model se

³⁾ Ve fyzice se částice popisují pomocí vln. Každá částice je popsána tzv. vlnovým klubkem. Řešením časové Schrödingerovy rovnice vychází, že se takové klubko v čase rozplývá.



Obr. 16. Voltampérová a šumová charakteristika supravodiče. První pík v šumové charakteristice je interpretován jako přechod přes kritický proud j_c , a.u. opět značí libovolné jednotky. Další píky v šumové charakteristice odpovídají patrně oblastem, ve kterých došlo k „odtržení“ vírových vláken, tj. magnetických vírů, od kotvících center.

v současné době rozpracovává a experimentálně ověřuje také v sekci nízkých teplot Fyzikálního ústavu v Řeži.

Nové materiály

První léta existence vysokoteplotní supravodivosti byla ve znamení honby za nejvyšší kritickou teplotou. Důsledkem bylo mnoho nejrůznějších materiálů s vyššími nebo nižšími kritickými teplotami a nejrozmanitějšího složení. Různé substituce již „ověřených“ sloučenin odhalily a odhalují velice zajímavé jevy.

Dnes známe mnoho látek, které jsou vysokoteplotními supravodiči. Jmenujme např. skupinu látek 214 (čteno dva-jedna-čtyři) — Nd_2CuO_4 s kritickými teplotami okolo 30 K, známou skupinu 123, jejímž nejznámějším zástupcem je $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Yttrium je možné nahradit prakticky jakýmkoli lanthanoidem mimo praseodym a cer, které supravodivost potlačují. Skupina vizmutových supravodičů je značně rozsáhlá, neboť bylo zkoušeno mnoho substitucí a dopování jinými prvky (např. olovem), které jen málo měnily supravodivé vlastnosti. Později se ukázalo, že náhrada vizmutu thaliem vede k dalšímu vzrůstu kritické teploty, tentokrát až na 125 K. Thalium je však značně toxické, a tak se thaliové supravodiče připravují na světě jen v několika laboratořích. Rok 1993 přinesl fyzikům další supravodič. Obsahuje rtuť, baryum, vápník, měď a kyslík. Kritická teplota sloučeniny stechiometrického složení $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ dosahuje za normálního atmosférického tlaku hodnoty $T_c = 133$ K. Při tlaku 13 GPa vzroste T_c na hodnotu 140 K a pro vyšší tlaky klesá. Pro směs fází $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ (1223) a $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+x}$ (1234) byl naměřen pokles odporu už při teplotě 156 K. Kritická teplota ~ 90 K byla také pozorována u sloučenin, kde rtuť byla substituována vizmutem. T_c sloučeniny $(\text{Hg}_{0,67}\text{Bi}_{0,33})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_{7-x}$ dosahuje hodnoty 92 K.

Ještě další prvky byly substituovány na místa rtuti (např. praseodym, měď) a vápníku (také praseodym), avšak výčet všech nových materiálů a jejich vlastností by si vyžádal samostatný článek.

Časopis *Science* uveřejnil 17. prosince 1993 článek [12], ve kterém autoři popisují možnou supravodivost v tenkých vrstvách Bi-Sr-Ca-Cu-O s $T_c \sim 250$ K. Rovněž příprava této vrstvy je velice zajímavá. Jak už bylo napsáno, jsou pro vysokoteplotní supravodivost důležité roviny CuO_2 . Pomocí technologie sekvenčního laserového napařování (angl. *sequentially imposed layer epitaxy*) lze přímo na podložce vytvářet tenkou vrstvu a řídit její růst na úrovni atomových rovin. Stejnou technologií byla připravena i tato vrstva. Na podložku z SrTiO_3 vyhřívanou na teplotu 500°C se po jednotlivých rovinách nanasla vrstva vizmutového supravodiče o celkové tloušťce 30 nm. Každá elementární buňka obsahuje 8 rovin CuO_2 . Baryum, stroncium a vápník byly nanášeny z Knudsenových cel, měď byla napařována elektronovým dělem. Struktura povrchu byla sledována v reálném čase pomocí difrakce rychlých elektronů (RHE-ED). Stechiometrický vzorec vytvořené vrstvy byl stanoven jako $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_7\text{Cu}_8\text{O}_x$. Rentgenovou strukturní analýzou byla určena vzdálenost přilehlých CuO_2 rovin na 0,338 nm. Autoři uvádějí, že kromě supravodivé fáze je ve vzorku přítomna další fáze, kterou je izolátor. Struktura nového supravodiče není zatím známa. Kritická proudová hustota při teplotě 235 K dosahuje hodnoty $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Magnetická měření odhalila diamagnetické vlastnosti pod teplotou 290 K. Zastoupení fáze vykazující Meissnerův jev bylo odhadnuto na 10 %, za předpokladu $B_{c1} \sim 10 \text{ mT}$.

Další zprávy o tomto supravodiči zatím nejsou k dispozici. Avšak technika sekvenční depozice se v poslední době hojně využívá při přípravě tenkých vrstev supravodičů a polovodičů. A nyní

Místo závěru —

návod, jak si vysokoteplotní supravodič připravit

Nejznámějším a také poměrně snadno připravitelným vysokoteplotním supravodičem je $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Na jeho přípravu je zapotřebí oxid yttritý (nebo oxid jiného lanthanoidu mimo Ce a Pr), oxid barnatý (nebo také uhličitan, dusičnan, hydroxid) a oxid (uhličitan, dusičnan) měďnatý. Na asi 3,5 g supravodiče je potřeba

0,565 g Y_2O_3 ,
1,533 g BaO,
1,193 g CuO.

Výchozí suroviny důkladně smícháme ve třecí misce. Mezitím si vyhřejeme pec na asi 980°C . Smíchané oxidy vložíme do pece v korundovém kelímku a necháme v ní asi 10 hodin. Potom směs vyndáme a znovu v třecí misce rozetřeme na jemný prášek. Prášek slisujeme do tabletky nebo trámku a necháme vyžítat při stejné teplotě, tj. 980°C několik hodin. V peci pak vzorek pomalu ochlazujeme (rychlost chlazení by měla být menší než 100°C za hod). Tím je supravodič připraven.

Supravodivost můžeme otestovat pomocí Meissnerova jevu. Do malé Petriho misky, kterou položíme na kousek pěnového polystyrenu, vložíme připravený supravodič a nalijeme trochu kapalného dusíku. Ten se dá v malém množství získat z transfúzních stanic nebo z chirurgických ordinací. Po prochlazení misky a vzorku vložíme pinzetou nad vzorek kousek magnetu. Pokud je vzorek v supravodivém stavu, bude se magnet vznášet, levitovat nad vzorkem.

Pokud nemáte ve školní laboratoři sloučeniny lanthanoidů, můžete si připravit supravodič vizmutový. Potřebujete k tomu opět pícku, třecí misku a oxid (uhličitan, dusičnan) vizmutitý. V třetí misce smíchejte

1,165 g Bi_2O_3 ,
0,500 g CaCO_3 ,
0,738 g SrCO_3 ,
0,762 g CuO .

Mezitím si pícku vyhřejte na teplotu 875°C . Směs nasypete do korundového kelímku a nechte vyžít několik hodin (někteří autoři doporučují žít až 60 hodin). Vzniklou černou hmotu rozetřete na jemný prášek a slisujte do tabletky nebo trámku. Tabletku poté vyžít ještě několik hodin při teplotě 870°C . Obecně platí, že čím déle budete vzorek žít v peci, tím lepší vlastnosti bude vzorek mít. Při žití však nesmíte překročit teplotu 890°C , protože při této teplotě směs taje. Supravodivé vlastnosti můžete opět ověřit Meissnerovým jevem.

L i t e r a t u r a

- [1] GREGOR, VL., KUZNÍK, J., ODEHNAL, M., ŠEBEK, J.: Pokroky mat., fyz. a astr. 33 (1988), 65.
- [2] KAMERLINGH-ONNES, H.: Leiden Comm. 120b, 122b, 124c (1911).
- [3] MEISSNER, W., OCHSENFELD, R.: Naturwissenschaften 21 (1933), 787.
- [4] ABRIKOSOV, A. A.: Žurnal eksp. i teor. fiziki, tom 32 (1957).
- [5] LONDON, F., LONDON, H.: Proc. Roy. Soc. (London) A149 (1935), 71.
- [6] PIPPARD, A. B.: Proc. Roy. Soc (London) A216 (1953), 547.
- [7] BARDEEN, J., COOPER, L. N., SCHRIEFFER, J. R.: Phys. Rev. 108 (1957), 1175.
- [8] MÜLLER, K. A., BEDNORZ, J. G.: Z. Phys. B — Cond. Matter 64 (1986), 189.
- [9] ANDERSON, P. W.: Phys. Rev. Lett. 9 (1926), 309.
- [10] ZELDOV, E.: Appl. Phys. Lett. 56 (1990), 680.
- [11] TACHIKI, M., TAKAHASHI, S.: Solid State Commun., Vol. 70 (1989), No. 3, 291–295.
- [12] LAGUËS, M. et al: Evidence Suggesting Superconductivity at 250 K in Sequentially Deposited Cuprate Film. Science, Vol. 262 (1993), No. 5141, p. 1850.
- [13] GAMMELL, P. L.: Phys. Rev. Lett., Vol. 66 (1991), No. 7.

Práce o supravodivosti v českém jazyce:

TAKÁCS, S, CESNAK, L.: *Supravodivost*. ALFA, 1979.

ODEHNAL, M.: *Supravodivost a jiné kvantové jevy*. Academia, Praha 1992.

KITTEL, CH.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha 1985, kapitola 12.