

SUPRAVODIVOSTĚ

Michal Maheř
Peter Kúš
Miroslav Grajcar
Andrej Plecenik

1996

PREDSLOV

Vznik týchto skrípt je reakciou na rastúci význam supravodivosti vo vedeckej a technickej praxi, súvisiaci najmä s objavmi v oblasti vysokoteplotnej supravodivosti, ako i na nedostatok odbornej literatúry na danú tému v slovenskom jazyku. Doteraz u nás vydané učebné texty Takács, S., Cesnak, L.: *Supravodivosť* (Alfa, Bratislava 1979) a Jánoš, Š.: *Svet v oblasti absolútnej nuly* (Alfa, Bratislava 1990) vzhľadom na časový odstup neobsahujú najnovšie vedecké poznatky a trendy v danej oblasti. Autori sa pokúsili túto medzeru vyplniť spracovaním najnovšej cudzojazyčnej literatúry a výsledkov publikovaných v zahraničných odborných časopisoch tak, aby skriptá pokrývali v celom rozsahu osnovy prednášok z oblasti supravodivosti na MFF UK v rámci študijného odboru fyzika tuhých látok, prípadne aj na príbuzných odboroch na iných univerzitách. Skriptá poskytujú prehľad najdôležitejších pojmov a vzťahov z teórie supravodivosti, charakterizujú jednotlivé triedy supravodivých materiálov, vybrané metódy technológie prípravy a diagnostiky supravodičov, ako aj prehľad súčasných i perspektívnych aplikácií týchto materiálov v praxi. Osobitný dôraz sa pritom kladie na opis súčasného stavu poznatkov a skúseností v oblasti vysokoteplotnej supravodivosti (vzhľadom na mimoriadnu dynamičnosť rozvoja najmä v tejto oblasti autori upozorňujú, že všetky uvedené informácie sa vzťahujú na čas napísania týchto skrípt, t.j. rok 1995-96).

Vysokoškolské skriptá vzhľadom na svoj obmedzený rozsah pochopiteľne nemôžu obsiahnuť problematiku supravodivosti v plnom rozsahu. Autori boli preto nútení upustiť od systematického odvodzovania vzťahov (s výnimkou kap. 2) a obmedziť sa na uvádzanie výsledných vzťahov a ich fyzikálnu interpretáciu. Taktiež prehľad technológií prípravy (kap. 6) a experimentálnych metód vyšetrovania supravodičov (kap. 7) zďaleka nie je úplný a ich výber bol čiastočne ovplyvnený existujúcim technickým vybavením laboratórií na MFF UK a iných podobných pracovísk v Bratislave. Taktiež prehľad aplikácií supravodivosti (kap. 8) má len informatívny charakter. (Každá z týchto tém by mohla byť predmetom samostatných skrípt.) Študenti, ktorí majú záujem o prehĺbenie svojich poznatkov, majú možnosť siahnuť po odporúčanej literatúre, uvedenej v priloženom zozname.

Keďže viaceré odborné pojmy nie sú zatiaľ v slovenskej terminológii celkom udomácnené, kvôli lepšej orientácii v cudzojazyčnej literatúre sú v niektorých prípadoch popri slovenských termínoch uvádzané aj ich anglické ekvivalenty. Autori vedení snahou vysvetliť jednoduchšie aj niektoré zložitejšie a rozsiahlejšie časti sa isto dopustili aj nepresností, za ktoré sa čitateľom ospravedlňujú. Zároveň budú povďační za všetky vecné a konštruktívne pripomienky. Osobitnou vďakou sú autori zaviazaní RNDr. Š. Beňačkovi, CSc. a RNDr. R. Hlubinovi, PhD. za starostlivé prečítanie textu, cenné pripomienky a podnety.

Bratislava, 1996

Autori

Obsah

1	HISTORICKÝ ÚVOD	4
2	MIKROSKOPICKÁ TEÓRIA SUPRAVODIVOSTI	7
2.1	NORMÁLNY STAV ELEKTRÓNŮV V KOVE	7
2.2	NESTABILITA NORMÁLNEHO STAVU. COOPERŮV MODEL	7
2.3	ELEKTRÓN-FONÓNOVÁ PRÍŤAŽLIVÁ INTERAKCIA	9
2.4	SPÁROVANIE ELEKTRÓNŮV	11
2.5	ZÁKLADNÝ SUPRAVODIVÝ STAV	13
2.6	PARAMETER ENERGETICKEJ MEDZERY	15
2.7	KONDENZAČNÁ ENERGIA	16
2.8	KOHERENČNÁ DĹŽKA	16
2.9	SUPRAVODIVÝ STAV PRI NENULOVÝCH TEPLŮTÁCH	17
2.10	HUSTOTA STAVŮV V SUPRAVODIVOM STAVE	18
3	ELEKTROMAGNETICKÉ VLASTNOSTI SUPRAVODIČŮV	19
3.1	SUPRAVODIVÝ PRÚD	19
3.2	LONDONOVE ROVNICE. MEISSNEROV JAV	19
3.3	FLUXOID, KVANTOVANIE MAGNETICKÉHO TOKU	20
3.4	NELOKÁLNA ELEKTRODYNAMIKA	21
3.5	TERMODYNAMICKÉ VELIČINY	22
3.6	TEÓRIA GINZBURGA-LANDAU	23
3.7	SUPRAVODIČE I. a II. TYPU	25
3.8	KRITICKÉ PRÚDY V SUPRAVODIČŮCH	30
4	SLABÁ SUPRAVODIVOSŤ	34
4.1	JOSEPHSONOVE ROVNICE. JOSEPHSONOVE JAVY	34
4.2	JOSEPHSONOVSKÝ SPOJ V MAGNETICKOM POLI	36
4.3	DYNAMIKA JOSEPHSONOVSKÉHO SPOJA	37
4.4	VOLTAMPÉROVÉ CHARAKTERISTIKY JOSEPHSONOVSKÉHO SPOJA	38
4.5	JOSEPHSONOVSKÉ SPOJE V SUPRAVODIVOM PRSTENCI	41
4.6	TYPY SLABÝCH SPOJOV	42
5	TYPY SUPRAVODIVÝCH MATERIÁLOV	45
5.1	KOVOVÉ SUPRAVODIVÉ PRVKY	45
5.2	INTERMETALICKÉ SUPRAVODIČE TYPU A-15	46
5.3	SUPRAVODIČE TYPU B1	47
5.4	SUPRAVODIČE S ŤAŽKÝMI FERMIÓNMI	48
5.5	FULLERÉNY	48
5.6	ORGANICKÉ SUPRAVODIČE	49
5.7	SUPRAVODIVÉ OXIDY KOVOV - VYSOKOTEPLŮTNÉ SUPRAVODIČE	50
6	TECHNOLÓGIA PRÍPRAVY VYSOKOTEPLŮTNÝCH SUPRAVODIČŮV	58
6.1	PRÍPRAVA OBJEMOVÝCH MATERIÁLOV VTS	58
6.2	PRÍPRAVA TENKÝCH VRSTIEV VTS	59
6.2.1	DC magnetronové naprašovanie	61
6.2.2	Epitaxia molekulárnym zväzkom - MBE	63
6.2.3	Pulzná laserová depozícia - laserova ablácia	63
6.3	PRÍPRAVA MONOKRYŠTÁLOV VTS	64
6.4	MODIFIKÁCIA FYZIKÁLNYCH VLASTNOSTÍ VTS	64

6.5	PRÍPRAVA SLABÝCH SPOJOV	65
6.5.1	Slabé spoje na objemových VTS materiáloch	66
6.5.2	Slabé spoje na tenkých vrstvách VTS	67
7	EXPERIMENTÁLNE METÓDY VÝSKUMU SUPRAVODIČOV	68
7.1	TUNELOVÁ SPEKTROSKOPIA	68
7.2	OPTICKÉ METÓDY MERANIA PARAMETRA ENERGETICKEJ MEDZERY	71
7.2.1	Absorpcia elektromagnetického žiarenia. IČ spektroskopia	71
7.2.2	Fotoemisná spektroskopia	72
7.2.3	Ramanova spektroskopia	72
7.3	ABSORPCIA ULTRAZVUKU	73
7.4	MERANIE MERNÉHO TEPLA	74
7.5	KNIGHTOV POSUV A RELAXÁCIA JADROVÉHO SPINU	74
7.6	MERANIE KRITICKEJ TEPLoty	77
7.7	MERANIE KRITICKEJ PRÚDOVEJ HUSTOTY	78
7.7.1	Transportné meranie.	78
7.7.2	Meranie statického magnetického momentu	79
7.7.3	Meranie indukovaného magnetického momentu	79
7.7.4	Meranie komplexnej striedavej susceptibility	80
7.8	MERANIE KRITICKÝCH MAGNETICKÝCH POLÍ	82
7.9	MERANIE MAGNETICKEJ HLĚBKY VNIKU	83
7.10	POVRCHOVÁ ANALÝZA	83
7.10.1	Rutherfordov spätný rozptyl (RBS)	84
7.10.2	Augerova elektrónová spektroskopia (AES)	85
7.10.3	Hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov (SIMS)	86
7.10.4	Fotoelektrónová spektroskopia (ESCA)	86
7.10.5	Röntgenová štruktúrna analýza	86
7.10.6	Elektrónová mikroskopia - štúdium morfológie povrchu	87
7.10.7	Rastrovací tunelová mikroskopia (STM)	87
8	APLIKÁCIE SUPRAVODIČOV	89
8.1	SILNOPRÚDOVÉ APLIKÁCIE SUPRAVODIČOV	89
8.2	SLABOPRÚDOVÉ APLIKÁCIE SUPRAVODIČOV	91
8.2.1	Supravodivé kvantové magnetometre	91
8.2.2	Supravodivé detektory žiarenia	94
8.2.3	Ďalšie vysokofrekvenčné aplikácie supravodičov	95
8.2.4	Supravodivé tranzistory	97
8.2.5	Supravodivé logické prvky a obvody	98
A	ODPORÚČANÁ LITERATÚRA	100
B	ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV	102

1 HISTORICKÝ ÚVOD

Už v priebehu 19. storočia bolo známe, že elektrický odpor kovov klesá so znižujúcou sa teplotou. Neexistencia kryogénnej techniky vytvárala priestor pre rôzne špekulatívne predstavy o správaní sa týchto materiálov pri teplote blížiacej sa k absolútnej nule. James Dewar tvrdil, že elektrický odpor čistých kovov bude postupne klesať k nulovej hodnote s klesajúcou teplotou a jeho hodnota bude nulová práve pri dosiahnutí absolútnej nuly. Lord Kelvin bol predstaviteľom inej skupiny teoretikov, ktorí predpokladali, že elektrický odpor sa bude s klesajúcou teplotou znižovať až po istú najnižšiu hodnotu a potom s ďalším poklesom teploty jeho hodnota bude narastať. Experimentálne tieto úvahy overil až v roku 1911 Heike Kamerlingh Onnes, tri roky po tom ako sa mu podarilo 10. 7. 1908 po prvýkrát skvapalniť hélium a toto využiť pre svoje fyzikálne experimenty. Tu treba poznamenať, že dosiahnutiu teploty 4,2 K pri atmosférickom tlaku predchádzali práce Olszewského a Wroblewského, ktorí v roku 1883 skvapalnili kyslík a dusík a v roku 1898 James Dewar vodík. Čo vlastne zistil Kamerlingh Onnes? Postupným ochladzovaním platinových a zlatých vzoriek do oblasti héliových teplôt zistil, že elektrický odpor klesá tak ako to predpovedal Dewar. Zlom však nastal keď totožný experiment urobil s ortuťou. Pri teplote približne 4,27 K odpor náhle začal prudko klesať a úplne vymizol pri teplote približne 4,22 K. Kamerlingh Onnes tak objavil nový stav, ktorý v roku 1913 vo svojej nobelovskej prednáške nazval *supravodivým stavom*. V nasledujúcich rokoch objavil supravodivosť v ďalších kovoch (cín (3,72 K), indium (3,40 K), olovo (7,19 K)), z ktorých sa dali robiť vodiče, čím okamžite vznikla možnosť reálnych aplikácií, napr. na generovanie silných magnetických polí. Experimenty však ukázali, že už pri relatívne malých prúdoch v cievkach navinutých napr. z cínu a pri teplote zodpovedajúcej supravodivému stavu bol tento rozrušený. Kamerlingh Onnes zomrel v roku 1926 a za svojho života sa nedočkal objavu silnoprúdových supravodičov.

V roku 1933 W. Meissner a R. Ochsenfeld objavili, že umiestnením supravodiča do magnetického poľa a ochladením pod teplotu prechodu do supravodivého stavu pôvodne prítomný magnetický tok je zo vzorky vytlačený, supravodič sa správa ako ideálne diamagnetikum s magnetickou indukciou vo vnútri vzorky rovnou nule. Vysvetlenie tohto javu, nazvaného po jeho objaviteľoch, predložili bratia F. a H. Londonovci v rokoch 1934-1935. Spomedzi ďalších mílnikov vo vývoji fenomenologických teórií treba spomenúť práce A. B. Pipparda (1953) a predovšetkým V. L. Ginzburga a L. D. Landaua (1950), predpovedajúce existenciu novej triedy supravodičov znášajúcich silné magnetické polia i prúdy - supravodičov II. typu, objavených v priebehu nasledujúcich rokov a teoreticky rozpracovaných A. A. Abrikosovom (1957).

Vyvrcholením teoretických prác tohto obdobia bola mikroskopická teória supravodivosti, ktorú uverejnili J. Bardeen, L. N. Cooper a J. R. Schrieffer v roku 1957 (BCS teória), v ktorej vysvetlili podstatu javu supravodivosti¹ - priťahovanie sa voľných elektrónov² prostredníctvom elektrón-fonónovej väzby a vytváranie tzv. Cooperových párov. Prvýkrát na túto možnosť poukázal už Fröhlich v roku 1950 v súvislosti s izotopickým javom - závislosťou teploty prechodu do supravodivého stavu - *kritickej teploty* - od hmotnosti iónov v izotopoch toho istého supravodiča. Autorom BCS teórie bola v roku 1972 udelená Nobelova cena. V roku 1973 bola udelená Nobelova cena I. Giaeverovi a B. Josephsonovi (spolu s L. Esakim) za ich práce zo začiatku šesťdesiatych rokov, týkajúce sa tunelových javov v supravodičoch (1960), slabej supravodivosti a Josephsonovho javu (1961), ktoré dokázali existenciu energetickej medzery a fázovej koherencie v supravodičoch ako ďalších základných atribútov supravodivého stavu a tým definitívne potvrdili platnosť mikroskopickej teórie BCS.

¹Od objavu supravodivosti po vysvetlenie jej podstaty uplynulo teda bezmála pol storočia. Zložitnosť tohto javu dokumentuje aj skutočnosť, že o jeho vysvetlenie sa pokúšali, a to neúspešne, aj A. Einstein a W. Heisenberg.

²Práve v tomto spočívala hlavná prekážka pri vypracovaní teórie supravodivosti. Aká príťažlivá interakcia je tak silná, že prevýši odpudivú coulombovskú interakciu medzi elektrónmi, keď bolo známe, že všetky typy interakcií pripadajúcich do úvahy v kovoch sú omnoho slabšie.

Súbežne s rozvojom fyzikálnych poznatkov o supravodičoch sa rozvíjali aj ich aplikácie, zamerané spočiatku predovšetkým na prenos veľkých prúdov a vytváranie silných magnetických polí. Vďaka objavu slabej supravodivosti sa možnosť aplikácii rozšírila na novú oblasť, kde sa používajú malé prúdy a slabé magnetické polia. Josephsonove javy vznikajúce medzi dvomi supravodičmi oddelenými obyčajne tenkou vrstvou dielektrika našli ideálne využitie v špičkovej meracej technike používanej napr. v zdravotníctve, metrológii či kozmickom výskume.

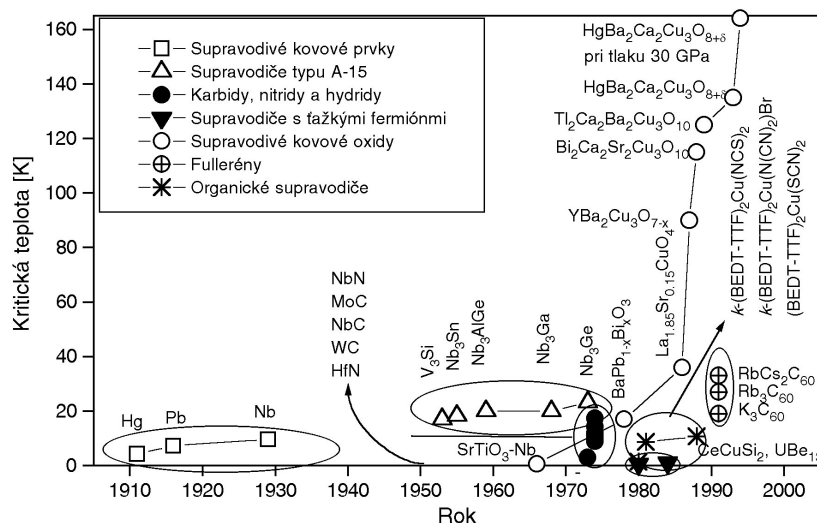
Zatiaľ posledná Nobelova cena za práce súvisiace s javom supravodivosti bola udelená v roku 1987 J. G. Bednorzovi a K. A. Müllerovi za objav *vysokoteplotnej supravodivosti*. Čo vlastne je vysokoteplotná supravodivosť? Aby sme mohli odpovedať na túto otázku musíme sa vrátiť do histórie. Po roku 1911 boli objavené supravodivé vlastnosti mnohých kovov a zliatín. Na základe získaných výsledkov sa ukazovalo, že tento efekt úzko súvisí s veľmi nízkymi teplotami. Rekord z hľadiska kritickej teploty T_c (keď vzorka vykazuje "nulový" odpor) medzi čistými kovmi držal niób s $T_c = 9,2$ K nameranou až v roku 1944. Mimoriadnym prínosom pri objavovaní nových supravodičov bola práca B. Matthiasa, ktorý so spolupracovníkmi systematizoval viac ako 700 nových supravodičov. Systematický prístup viedol v roku 1954 k objavu supravodivosti pri 18,1 K v Nb_3Sn a v roku 1965 pri 20,6 K v Nb_3Ga . V roku 1973 J. Gavalera na naprášených vrstvách Nb_3Ge nameril hodnotu $T_c = 23,2$ K. Táto hodnota bola až do objavu vysokoteplotných supravodičov maximálnou hodnotou kritickej teploty, aj napriek teoretickým predpokladom $T_c \cong 29$ K pre MoN a $T_c \cong 38$ K pre Nb_3Si , pre ktoré však experimentálne boli namerané len hodnoty 16 a 19 K. Vedecký výskum v tejto oblasti naznačoval, že získanie supravodiča s T_c v oblasti napr. dusíkových teplôt nie je zrejme možné. Táto skutočnosť viedla k zmene vedecko-výskumných programov v celom rade svetových laboratórií a technické aplikácie sa začali prevádzať na osvedčených supravodivých materiáloch ako Nb_3Sn resp. Nb_3Ge .

V 70-tych rokoch sa bádateľský výskum začína orientovať na materiály s perovskitovskou štruktúrou. Supravodivosť prvého z tejto skupiny - $SrTiO_3$ ($T_c = 0,3 - 0,5$ K) - bola objavená už v roku 1964, ale ďalšie, ako $LiTi_2O_4$ s $T_c = 11$ K a $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ s $T_c = 13$ K, až v rokoch 1973-74. Záujem o tieto materiály vychádzal z toho, že relatívne vysoká hodnota T_c je spojená s nízkou koncentráciou nosičov náboja (pre porovnanie kovové supravodiče s podobnou hodnotou T_c majú stokrát vyššiu koncentráciu). Nízka koncentrácia voľných elektrónov a vysoká hodnota T_c poukazovali na silnú interakciu priaznivú pre vznik Cooperových párov. Výskumu tejto kategórie materiálov sa venovali v laboratóriách firmy IBM v Zürichu aj J. G. Bednorz a K. A. Müller. 26. januára 1986 namerali na vzorke $LaBaCuO$ ochladenej po hélíovej teplote prekvapujúci priebeh elektrického odporu. Ten začínal klesať už v oblasti 30 K a "nulový" odpor bol zaznamenaný v okolí 10 K. V septembri 1986 vychádza v časopise *Zeitschrift für Physik* ich článok s veľmi opatrným názvom "Možná vysokoteplotná supravodivosť v Ba-La-Cu-O systéme"³. Skepticizmus, ktorý zavládol vo vedeckých kruhoch nemal dlhé trvanie. V novembri 1986 autori prezentujú údaje o Meissnerovom jave v $LaBaCuO$ potvrdzujúce existenciu supravodivého stavu v okolí 30 K. Ich výsledky nezávisle potvrdzuje S. Tanaka z univerzity v Tokiu, B. Batlogg z Bellových laboratórií a P. Chu v Houstone. Objav je vo vedeckých kruhoch akceptovaný. P. Chu a jeho kolegovia z univerzity v Houstone dokazujú, že T_c závisí od aplikovaného tlaku v procese prípravy a dosahujú hodnotu $T_c = 57$ K. Substitúciou Sr namiesto Ba zisťujú na $LaSrCuO$ materiáli hodnotu $T_c = 36$ K. Tento výsledok je veľmi dôležitý, lebo dokazuje, že nielen $LaBaCuO$ ale aj iné perovskity môžu mať T_c vyššie ako 30 K.

To čo nasleduje nemá v histórii materiálového výskumu a fyziky tuhých látok porovnanie. V desiatkach laboratórií na celom svete sa snažia o prípravu perovskitových materiálov s čo najvyššou hodnotou T_c . Na univerzite v Huntsville (Alabama) M. K. Wu so spolupracovníkmi, ako aj P. Chu z Houstonu, študujú možnosť zámény La aj Sr. Experimenty so zmesou Y-Ba-Cu-O vykazujú prechod do supravodivého stavu pri teplote nad 90 K. Hranica kvapalného dusíka je prekonaná! V nasledujúcom období je potvrdená zameniteľnosť Y celým radom lantanoidov,

³angl. "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System"

pričom T_c týchto materiálov je tiež vysoko nad teplotou kvapalného dusíka. H. Maeda z laboratórií Tsukuba v Japonsku objavuje supravodivosť BiSrCaCuO s $T_c = 105$ K (1987), A. M. Hermann z univerzity v Arkansase objavuje TlBaCaCuO s $T_c = 125$ K (1988). Vysokoteplotný supravodič s doteraz⁴ najvyšším T_c objavil A. Schilling v Laboratóriách pre výskum tuhých látok ETH v Zürichu. Ide o HgBaCaCuO s $T_c = 134$ K (1993).



Obr. 1: *Historický vývoj objavov supravodivých materiálov*

Výskum vysokoteplotnej supravodivosti patrí v súčasnosti bezpochyby medzi najdynamickejšie oblasti fyziky. Napriek tomu zostáva celý rad nevyriešených zásadných teoretických fyzikálnych otázok i technických problémov pri praktických aplikáciách, ako aj perspektív ďalšieho posuvu pracovných teplôt supravodičov smerom k izbovým teplotám. Možno právom očakávať, že výskum supravodivosti v blízkej i vzdialenejšej budúcnosti bude priestorom pre realizáciu ďalším generáciám vedeckých a technických pracovníkov.

⁴Údaj sa vzťahuje na dobu v ktorej vznikli tieto skriptá, t.j. rok 1995-96.

2 MIKROSKOPICKÁ TEÓRIA SUPRAVODIVOSTI

2.1 NORMÁLNY STAV ELEKTRÓNŮV V KOVE

Na popis elektricky vodivých vlastností kovov je možné použiť model voľných elektrónov. V tomto modeli sa pôsobenie periodického potenciálu kladne nabitých iónov mriežky na elektróny premieta do tzv. efektívnej hmotnosti elektrónov. Takéto elektróny potom už nie sú časticami v pôvodnom slova zmysle, ale hovoríme o kvázičasticách, ktorých hmotnosť m sa môže značne líšiť od hmotnosti voľného elektrónu. (V niektorých materiáloch je vhodnejšie opísať vodivostné vlastnosti pomocou fiktívnych kvázičastíc - dier, ktoré majú kladný náboj.) Tieto kvázičastice budeme považovať za voľné, s tým, že môžu interagovať s inými typmi kvázičastíc v tuhej látke, ako sú fonóny, magnóny, excitóny a pod. (v ďalšom sa budeme takmer výlučne zaoberať fonónmi). Kvázičastice sa snažia obsadiť stavy s čo najmenšou možnou energiou. V dôsledku Pauliho vylučovacieho princípu nemôžu byť dve kvázičastice s poločíselným spinom (fermióny) v rovnakom kvantovom stave, a tak kvázičastice obsadia všetky povolené stavy až do určitej energie $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ - Fermiho energie. Je dôležité si uvedomiť, že len kvázičastice s energiou blízkou Fermiho energii môžu interagovať s inými kvázičasticami (elektrónmi, fonónmi a pod.). Skutočne, nech $\hbar\omega$ je energia fonónu ktorý nepružne interaguje s elektrónom s energiou E . Po nepružnom rozptyle bude mať elektrón energiu $E + \hbar\omega$. Avšak prechod elektrónu z energetickej hladiny E na energetickú hladinu $E + \hbar\omega$ je možný len vtedy, ak na tejto hladine existujú neobsadené stavy. Pri teplote $T = 0$ sú však všetky stavy s energiou $E < E_F$ obsadené a teda elektróny s energiou menšou ako $E_F - \hbar\omega$ nemôžu interagovať s fonónmi s energiou $\hbar\omega$. V kovocho je maximálna energia fonónov (Debyeova energia) $E_D \cong 30$ meV, zatiaľ čo Fermiho energia je $E_F \cong 10$ eV, čiže len veľmi malá časť z celkového počtu elektrónov v kove sa môže zúčastniť na elektrón-fonónovej interakcii. Pri teplote $T > 0$ je časť elektrónov tepelne excitovaná nad Fermiho hladinu, čo spôsobí, že časť stavov pod E_F je neobsadená a časť stavov nad E_F je obsadená elektrónmi. Keďže tepelná energia je úmerná $k_B T$ (k_B - Boltzmanova konštant), v $k_B T$ -okolí Fermiho energie sa budú nachádzať obsadené i neobsadené stavy. Rozdelenie elektrónov pri rôznych teplotách je dané Fermiho-Diracovou rozdeľovacou funkciou

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left\{\frac{E - E_F}{k_B T}\right\}} \quad (1)$$

Takýto stav elektrónov v kove budeme nazývať *normálnym stavom*. Elektróny môžu byť rozptyľované inými kvázičasticami (najmä fonónmi, ktorých stredná energia je úmerná $k_B T$) s ľubovoľne malou energiou, čo vedie k nenulovému elektrickému odporu pri teplotách $T > 0$.

2.2 NESTABILITA NORMÁLNEHO STAVU. COOPERŮV MODEL

Normálny stav elektrónov sa stáva nestabilným, ak medzi elektrónmi existuje príťažlivá interakcia, akokoľvek slabá (L. N. Cooper, 1956). Na ozrejmenie tohto efektu uvažujme normálny stav elektrónov pri teplote $T = 0$. K týmto elektrónom pridajme dva elektróny, medzi ktorými existuje príťažlivá interakcia. Tieto dva elektróny musia obsadiť stavy s energiou $E > E_F$, nakoľko všetky stavy s energiou nižšou ako E_F sú už obsadené. Zoberme najjednoduchší prípad, keď ťažisko týchto dvoch elektrónov je v pokoji, a teda ich (párová) vlnová funkcia Ψ závisí iba od ich relatívnych súradníc $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, teda $\Psi = \Psi(\vec{r})$. Túto funkciu môžeme rozložiť do Fourierovho radu

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}\} \quad (2)$$

kde $g(\vec{k})$ je amplitúda pravdepodobnosti, že jeden elektrón sa nachádza v stave s hybnosťou $\hbar\vec{k}$ a druhý v stave s hybnosťou $-\hbar\vec{k}$ (hybnosti musia byť rovnako veľké a opačne orientované, aby ťažisko oboch elektrónov bolo v pokoji). Keďže elektrónové stavy s energiou $E < E_F$ sú už obsadené, platí $g(\vec{k}) = 0$ pre $k < k_F$. Hodnoty $g(\vec{k})$ pre $k \geq k_F$ dostávame zo Schrödingerovej rovnice pre elektrónový pár

$$-\frac{\hbar^2}{m}\nabla_{\vec{r}'}^2\psi(\vec{r}') + V(\vec{r}')\psi(\vec{r}') = U\psi(\vec{r}') \quad (3)$$

kde U je vlastná hodnota energie elektrónového páru. Po dosadení výrazu (2) pre $\Psi(\vec{r}')$, vynásobením $\exp\{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'\}$ a preintegrovaním cez jednotkový objem nadobúda rovnica (3) tvar⁵

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m}g(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}')V_{kk'} = Ug(\vec{k}) \quad (4)$$

kde

$$V_{kk'} = \int_1 V(\vec{r}') \exp\{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}'\} d^3r' \quad (5)$$

je maticový element výmennej interakcie medzi dvoma elektrónmi, ktorá spôsobí ich rozptyl zo stavov s hybnosťami $\hbar\vec{k}, -\hbar\vec{k}$ do stavov s hybnosťami $\hbar\vec{k}', -\hbar\vec{k}'$. Uvažujme pre jednoduchosť existenciu konštantnej príťažlivej interakcie medzi elektrónmi (tzv. priblíženie BCS) v intervale energií $(E_F; E_F + \hbar\omega_D)$, t.j.

$$V_{kk'} = \begin{cases} -V_o & \text{pre } \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} < E_F + \hbar\omega_D \\ 0 & \text{pre ostatné } k, k' \end{cases} \quad (6)$$

Dosadením $V_{kk'}$ do (4) dostávame $g(\vec{k}) = C \left(-\frac{\hbar^2 k^2}{m} + U \right)^{-1}$, kde C je konštanta nezávislá na k . Pre \vec{k}, \vec{k}' odpovedajúce $V_{kk'} = -V_o$ platí $C = -V_o \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}')$. Dosadením $g(\vec{k})$ do posledného výrazu dostávame rovnosť $1 = V_o \sum_{\vec{k}'} \left[\frac{\hbar^2 k'^2}{m} - U \right]^{-1}$. Pre kontinuum stavov prechádza diskretný súčet na integrálny tvar

$$1 = V_o \int_0^{\hbar\omega_D} N(\epsilon') \frac{1}{2\epsilon' - U + 2E_F} d\epsilon' \quad (7)$$

kde $\epsilon' = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - E_F$ je energia elektrónu odpočítavaná od Fermiho energie a $N(\epsilon') = \frac{1}{2\pi^2} k'^2 \frac{dk'}{d\epsilon'}$ je hustota stavov (na jednotku energie) v jednotkovom objeme. Pre $\hbar\omega_D \ll E_F$ môžeme $N(\epsilon')$ považovať za konštantné a rovnajúce sa $N(0)$ (hustote stavov na E_F), a vzťah (7) ďalej zjednodušíť na tvar

$$1 = \frac{1}{2} N(0) V_o \ln \left| \frac{U - 2E_F - 2\hbar\omega_D}{U - 2E_F} \right| \quad (8)$$

Pre slabú interakciu $N(0)V_o \ll 1$ - *slabú väzbu* - môžeme zo vzťahu (8) priamo vyjadriť energiu U

$$U \cong 2E_F - 2\hbar\omega_D \exp \left\{ \frac{-2}{N(0)V_o} \right\} \quad (9)$$

Energia U je menšia než $2E_F$ a to znamená, že celková energia sústavy sa zníži v porovnaní s normálnym stavom s dvoma elektrónmi s energiami $E > E_F$. Keďže každá sústava sa snaží zaujať stav s čo najmenšou energiou, budú elektróny za prítomnosti príťažlivej interakcie medzi nimi vytvárať páry - *Cooperove páry* - a tým znižovať energiu sústavy. Už z jednoduchej fyzikálnej

⁵Využívajúc ortogonálnosť rovinných vln daného systému dostávame $\int_1 \exp\{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}'\} d^3r' = \delta_{kk'}$, kde 1 pod integrálom znamená, že integrujeme cez jednotkový objem, čím sa vyhneme problémom s normovacou konštantou.

analýzy je zrejmé, že takýto stav sa líši od normálneho stavu. Ten je za prítomnosti príťažlivej interakcie medzi elektrónmi nestabilný a prechádza do tohto nového stavu s nižšou celkovou energiou, do *supravodivého stavu*⁶.

Ostáva zodpovedať otázku, aká príťažlivá interakcia medzi elektrónmi môže spôsobiť v kovoch prechod do supravodivého stavu. V elektrónovom plyne totiž existuje silná odpudivá coulombovská interakcia medzi elektrónmi. Kandidátom na takúto príťažlivú interakciu je viac: fonóny, elektróny z rôznych pásov, spinové vlny (magnóny), polaróny a pod. *Izotopický jav*⁷ v supravodičoch naznačuje, že kmity mriežky hrajú dôležitú úlohu v spárovaní elektrónov, čo svedčí o význame *elektrón-fonónových interakcií*⁸.

2.3 ELEKTRÓN-FONÓNOVÁ PRÍŤAŽLIVÁ INTERAKCIA

V tomto článku načrtujeme jednoduchú fyzikálnu predstavu o príťažlivej elektrón-fonónovej interakcii. Predstavme si elektrón, ktorý sa pohybuje kryštalickou mriežkou kladne nabitých iónov. V dôsledku coulombovskej príťažlivej interakcie medzi záporne nabitým elektrónom a kladne nabitými iónmi dochádza k rozkmitaniu mriežky. Ak sa druhý elektrón pohybuje po tej istej dráhe ako prvý elektrón a je s ním vhodne sfázovaný, bude sa pohybovať v zníženom potenciáli kladne nabitých iónov⁹.

Situácia v reálnom kove však nie je taká jednoduchá. V kove je množstvo elektrónov, ktoré sa navzájom odpudzujú a zároveň sa snažia odtieniť ako elektrický potenciál, ktorý toto odpudzovanie spôsobuje, tak aj elektrický potenciál pochádzajúci od kladne nabitých iónov. Pokúsme sa analyzovať túto situáciu. Obmedzíme sa na model, v ktorom sa elektróny a kladne nabité ióny uvažujú ako dve navzájom sa prenikajúce kvapaliny. Ak v takejto kvapaline dôjde k rozptylu elektrónu v dôsledku emisie fonónu s hybnosťou $\hbar\vec{q}$ zo stavu \vec{k} do stavu $\vec{k} - \vec{q}$, spôsobí to poruchu $\delta\rho(\vec{r}, t)$ v celkovej hustote náboja. Systém sa snaží túto poruchu odtieniť, čo spôsobí zmenu v hustote náboja elektrónov $\rho_e(\vec{r}, t)$ a tá následne v hustote náboja iónov $\rho_i(\vec{r}, t)$. Celkovú hustotu tieniaceho náboja označme ako $\rho_s(\vec{r}, t) = \rho_e(\vec{r}, t) + \rho_i(\vec{r}, t)$. Pre elektrostatický potenciál ϕ platí Poissonova rovnica (v jednorozmernom prípade)

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho_T}{\varepsilon_0} \quad (10)$$

kde $\rho_T = \rho_s + \delta\rho$ a ε_0 je dielektrická konštanta (permitivita). Predpokladáme, že v ustálenom stave sú všetky komponenty navzájom sfázované a teda majú rovnaké vlnové dĺžky a frekvencie. Predpokladajme potom riešenie Poissonovej rovnice v tvare $\rho_T = (\delta\rho + \rho_s) \exp\{i(qx - \omega t)\}$, $\phi = \phi_q \exp\{i(qx - \omega t)\}$. Dosadením tohto riešenia do Poissonovej rovnice dostávame ϕ_q v tvare $\phi_q = (\delta\rho + \rho_s)/q^2\varepsilon_0 = \delta\rho/q^2\varepsilon(q, \omega)$, kde vplyv prostredia (t.j. elektrónov a kladných iónov) sme zahrnuli do *dielektrickej funkcie*

$$\varepsilon(q, \omega) = \varepsilon_0 \frac{\delta\rho}{\rho_T} \quad (11)$$

⁶Pripomínáme, že táto jednoduchá analýza len naznačuje možnosť existencie iného viac usporiadaného stavu s menšou energiou než je energia normálneho stavu. Mikroskopický opis takéhoto stavu uvádzame v čl. 2.5.

⁷Ak kmity mriežky hrajú dôležitú úlohu v mechanizme supravodivosti, zmenou izotopu (a tým hmotnosti) atómov v mriežke sa musí meniť T_c . Takýto (izotopický) jav sa skutočne pozoruje. Týmto modelom je možné tiež vysvetliť zdanlivo paradoxnú situáciu, že veľmi dobré vodiče prechádzajú do supravodivého stavu pri oveľa nižších teplotách (resp. neprechádzajú do supravodivého stavu vôbec) oproti niektorým oveľa horším vodičom.

⁸Takto budeme skrátene nazývať elektrón-elektrónovú interakciu sprostredkovanú fonónmi, ktorá vedie k nulovému elektrickému odporu. Treba mať na pamäti, že táto interakcia sa líši od interakcie jedného elektrónu s fonónom, ktorá vedie k nenulovému elektrickému odporu.

⁹Ako mechanický analóg si môžeme predstaviť napnutú elastickú blanu s dvoma ťažkými guľôčkami. Každá z nich svojou váhou zdeformuje elastickú blanu. Ak sú guľôčky dostatočne blízko seba, deformácie blany splynú a guľôčky sa spoja.

Výhodou zavedenia dielektrickej funkcie je zjednodušenie výpočtu amplitúdy rozptylu $V_{kk'}$. Zo vzťahu (5) s uvažovaním $V(\vec{r}) = -e\phi(\vec{r})$ dostávame

$$V_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon(q, \omega)q^2} \quad (12)$$

Celý problém sa teda zjednodušil na nájdenie priebehov funkcií $\delta\rho(q, \omega)$, $\rho_s(q, \omega)$, ktoré sú navzájom od seba závislé, čím sa problém stáva zložitejším. Keďže ióny sú oveľa ťažšie ako elektróny, musíme každú zložku uvážiť osobitne.

Elektróny majú veľmi malú hmotnosť, preto na každú poruchu reagujú takmer okamžite¹⁰ a snažia sa ju odtieniť. Naproti tomu ióny sú oveľa ťažšie, v procese odozvy elektrónov môžeme teda hustotu náboja iónov považovať za konštantnú a použiť Thomasovo-Fermiho priblíženie. Hodnota tieneneho coulombovského interakčného potenciálu od elektrónu v mieste \vec{r}_1 pôsobiaceho na elektrón v mieste \vec{r}_2 je¹¹

$$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} e^{-k_s|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (13)$$

kde $k_s = \{3e^2n/2\varepsilon_0E_F\}^{1/2}$ je inverzná Thomasova-Fermiho tieniaca dĺžka¹² (n je koncentrácia elektrónov). V dôsledku coulombovskej interakcie dochádza k rozptylu týchto dvoch elektrónov zo stavu $\vec{k}, -\vec{k}$ do stavu $\vec{k}', -\vec{k}'$, pričom $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$. Dosadením vzťahu (13) do (5) dostávame pre rozptylový maticový element $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ medzi stavmi \vec{k}, \vec{k}' vzťah

$$V_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0(k_s^2 + q^2)} \quad (14)$$

Vplyv prostredia (v tomto prípade vplyv ostatných elektrónov) možno zahrnúť do dielektrickej funkcie, ktorá má v tomto prípade tvar (porovnaním rovníc (12) a (14))¹³

$$\varepsilon(q, \omega)|_{\omega=0} = \varepsilon_0 \left(1 + \frac{k_s^2}{q^2} \right) \quad (15)$$

Pre elektrónovú odozvu dostávame potom z rovníc (11) a (15)

$$\rho_e = -\frac{k_s^2}{q^2}(\delta\rho + \rho_s) \quad (16)$$

Ióny sú oveľa ťažšie ako elektróny a preto reagujú na poruchu oveľa pomalšie. Aby sme počítali ich veľkú hmotnosť, výjdeme z pohybovej rovnice $M_i \frac{dv_i}{dt} = -Ze \frac{\partial\phi}{\partial x}$, kde M_i , Ze a v_i sú hmotnosť, náboj a rýchlosť iónov a $-\frac{\partial\phi}{\partial x}$ je elektrické pole. Túto rovnicu môžeme prepísať pomocou prúdovej hustoty iónov $j_i = (n/Z)(Ze)v_i$, kde n/Z je koncentrácia iónov, ako aj s využitím rovnice kontinuity $\frac{\partial\rho_i}{\partial t} + \frac{\partial j_i}{\partial x} = 0$ na tvar $\frac{\partial^2\rho_i}{\partial t^2} = \frac{Ze^2n}{M_i} \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}$. Riešením tejto rovnice s využitím (10) dostávame vzťah pre odozvu iónov

$$\rho_i = \frac{\omega_{pi}^2}{\omega^2}(\delta\rho + \rho_s) \quad (17)$$

kde $\omega_{pi} = (Ze^2n/M_i\varepsilon_0)^{1/2}$ je iónová plazmová frekvencia.

¹⁰Hodnota časovej konštanty, s ktorou elektróny reagujú na danú poruchu, je oveľa menšia ako prevrátená hodnota Debyeovej frekvencie určujúcej maximálnu frekvenciu fonónov.

¹¹V jadrovej fyzike je takýto potenciál známy ako Yukawov tienený potenciál.

¹²Tento vzťah je platný len pre pomaly sa meniace elektrostatické polia vzhľadom na vlnovú dĺžku elektrónu. Jeho odvodenie možno nájsť napr. v knihe: Ch. Kittel, Úvod do fyziky pevných látok, Academia 1985, str. 300.

¹³Naša analýza sa týka v tomto prípade elektrostatických polí a teda $\omega = 0$.

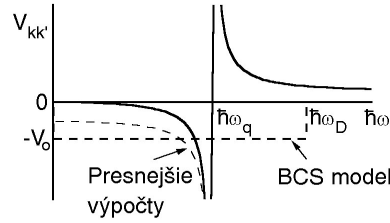
Výraz pre dielektrickú funkciu systému elektrónov a iónov získame dosadením výrazov (16) a (17) do vzťahu (11), teda

$$\varepsilon(q, \omega) = \varepsilon_0 \frac{\omega^2(k_s^2 + q^2) - \omega_{pi}^2 q^2}{\omega^2 q^2} \quad (18)$$

Je vhodnejšie vyjadriť tento vzťah pomocou vlastnej frekvencie iónov, t.j. bez poruchy vyvolanej rozptylom elektrónov, $\delta\rho = 0$, a teda podľa (11) $\varepsilon(q, \omega) = 0$. To je splnené vtedy ak $\omega^2 = \omega_q^2 = \omega_{pi}^2 q^2 / (k_s^2 + q^2)$. Vyjadrením vzťahu (18) pomocou ω_q a jeho dosadením do (12) dostávame vzťah pre rozptylový maticový element v konečnej podobe

$$V_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0(k_s^2 + q^2)} + \frac{e^2\omega_q^2}{4\pi\varepsilon_0(k_s^2 + q^2)(\omega^2 - \omega_q^2)} \quad (19)$$

Prvý člen zodpovedá tienenej odpudivej coulombovskej interakcii medzi elektrónmi. Druhý člen vzniká v dôsledku elektrón-fonónovej interakcie. Práve tento člen je zodpovedný za supravodivý stav. Graf závislosti $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ od rozdielu energií medzi začiatočným a konečným stavom v procese rozptylu¹⁴ je na obr. 2. Pre $\omega < \omega_q$ je $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ záporné, čo vedie k znižovaniu celkovej energie sústavy v dôsledku spárovania elektrónov prostredníctvom fonónov s frekvenciou nižšou ako ω_q .



Obr. 2: Závislosť interakčného potenciálu $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ od energie fonónu $\hbar\omega$ podľa vzťahu (19). Čiarkované čiary znázorňujú BCS priblíženie a presnejšie výpočty.

Model, podľa ktorého sme odvodili vzťah pre $V_{\vec{k}\vec{k}'}$, obsahoval mnohé zjednodušenia. Presnejšie výpočty ukazujú, že $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ je nenulové a záporné aj pre $\omega = 0$ (čiarkovaná krivka na obr. 2). Treba tiež poznamenať, že $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ vypočítané podľa vzťahu (19) nie je konštantné pre $\hbar\omega < \hbar\omega_D$, ako sme predpokladali v čl. 2.2. Ako však ukážeme v nasledujúcich článkoch, rozsah energií, v ktorom prebieha elektrón-fonónová interakcia v supravodivom stave, je omnoho menší ako Debyeova energia. Z tohto dôvodu nie je príliš dôležité, ako zvolíme hraničnú energiu pre aproximáciu $V_{\vec{k}\vec{k}'} = -V_0$. Z fyzikálneho hľadiska je však rozumné túto hraničnú energiu stotožniť s Debyeovou energiou.

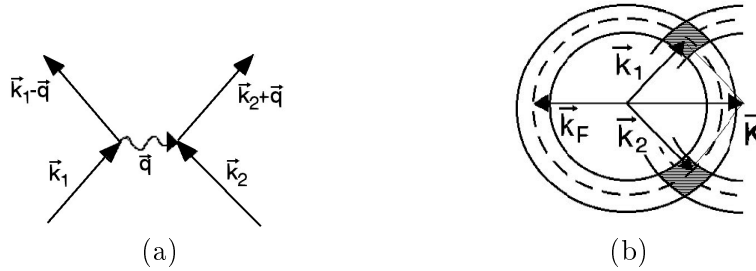
2.4 SPÁROVANIE ELEKTRÓNŮV

V čl. 2.2 sme ukázali, že ak medzi dvoma elektrónmi existuje vzájomná príťažlivá interakcia, znižuje sa celková energia systému. Keďže každá sústava sa snaží zaujať stav s čo najmenšou energiou, budú elektróny vytvárať páry. Najnižšia energia sústavy by sa dosiahla vtedy, ak by všetky elektróny boli spárované vzájomnou príťažlivou interakciou. Avšak elektróny hlboko pod Fermiho energiou sa nemôžu zúčastniť na takomto spárovaní nakoľko všetky stavy naokolo (v $\hbar\omega_D$ okolí) sú obsadené, takže elektróny sa nemôžu rozptýliť do iného stavu. Z energetického hľadiska je výhodné, aby elektróny nie príliš vzdialené od Fermiho hladiny prešli na Fermiho hladinu, kde sa môžu zúčastňovať spárovania. V takomto prípade celková zmena energie je $(E_F - E) - \Delta$,

¹⁴ ω zodpovedá frekvencii emitovaného (resp. absorbovaného) fonónu a zo zákona zachovania energie musí platiť $\hbar\omega = E_{\vec{k}+\vec{q}} - E_{\vec{k}}$.

kde člen $E_F - E$ vyjadruje energiu o ktorú sa zvýši celková energia sústavy keď elektrón prejde z energetickej hladiny E na vyššiu energetickú hladinu E_F , a člen $-\Delta$ vyjadruje o koľko sa zníži celková energia sústavy v dôsledku spárovania. Je zrejmé, že pre elektróny majúce energiu vyššiu ako $E_F - \Delta$ je energeticky výhodnejšie prejsť na Fermiho hladinu a spárovať sa navzájom.

Z matematického hľadiska je výhodné uvažovať, že všetky elektróny sú usporiadané v pároch avšak ku vzájomnej príťažlivej interakcii dochádza len medzi elektrónmi s energiou v rozsahu¹⁵ $E_F \pm \Delta$. Toto matematické zjednodušenie nemá žiaden vplyv na fyzikálne procesy v supravodičoch, nakoľko interakcií s inými kvázičasticami sa zúčastňujú len elektróny z okolia Fermiho hladiny.



Obr. 3: Výmena virtuálneho fonónu medzi elektrónmi v stavoch \vec{k}_1 , \vec{k}_2 (a) a dostupné stavy (vyšráfované) pre elektrón-fonónovú interakciu (b)

Teraz ukážeme, že je energeticky najvýhodnejšie ak sa spárujú elektróny s opačnými vlnovými vektormi. Pomocou kvantovej mechaniky sa dá tiež ukázať, že pre spárované elektróny je energeticky najvýhodnejšie ak majú opačne orientované spiny. Nech vlnová funkcia $\Psi(\vec{k}_{1\uparrow}, \vec{k}_{2\downarrow}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp\{i\vec{k}_{1\uparrow} \cdot \vec{r}_1\} \exp\{i\vec{k}_{2\downarrow} \cdot \vec{r}_2\}$ popisuje dvojicu neinteragujúcich elektrónov s opačnými spinmi¹⁶. Tento vzťah možno prepísať pomocou nových súradníc, zodpovedajúcich pohybu ťažiska tejto sústavy $\vec{r} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$, $\vec{K} = \vec{k}_{1\uparrow} + \vec{k}_{2\downarrow}$ a relatívnej vzdialenosti medzi elektrónmi $\vec{r}' = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, $\vec{k} = (\vec{k}_{1\uparrow} - \vec{k}_{2\downarrow})/2$, teda $\Psi(\vec{K}, \vec{k}; \vec{r}, \vec{r}') = \exp\{i(\vec{K} \cdot \vec{r} + \vec{k} \cdot \vec{r}')\}$. Výhodou tohto zápisu je, že vektor \vec{K} sa zachováva pre izolovanú sústavu a teda je konštantný aj napriek vzájomnej interakcii medzi elektrónmi. Vzájomnú interakciu medzi dvoma elektrónmi možno interpretovať tak, že elektrón v stave $\vec{k}_{1\uparrow}$ excituje fonón, ktorý absorbuje elektrón v stave $\vec{k}_{2\downarrow}$. Schematicky je tento proces¹⁷ znázornený na obr. 3a. Ako sme už spomenuli, iba elektróny s energiou v rozsahu $E_F \pm \hbar\omega_D$ sa môžu rozptyľovať na fonónoch, pričom vektor \vec{K} sa zachováva v procese rozptyľu¹⁸. Na obr. 3b sú medzikružím znázornené všetky stavy z $\hbar\omega_D$ okolia Fermiho hladiny, ktoré sa z energetickeho hľadiska môžu zúčastniť na interakcii, avšak len vyšráfované stavy spĺňajú podmienku $\vec{K} = \text{kont}$.

Z obr. 3b je zrejmé, že vyšráfovaná plocha bude najväčšia pre $\vec{K} = 0$. Čím väčší je počet dostupných stavov pre elektrón-fonónovú interakciu, tým väčšia je pravdepodobnosť, že k danej interakcii dôjde a o to viac sa zníži celková energia sústavy. Z energetickeho hľadiska je teda najvýhodnejšie, aby elektrónové páry vznikali medzi elektrónmi s opačným spinom a s rovnakými, ale opačne orientovanými vlnovými vektormi, teda $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2 = \vec{k}$. Takýto elektrónový pár - Cooperov pár - budeme označovať $\vec{k}_\uparrow, -\vec{k}_\downarrow$, ako je to zaužívané v kvantovej mechanike.

¹⁵Ako uvidíme v čl. 2.5, ku tvorbe Cooperových párov dochádza v dôsledku elektrón-fonónovej interakcie len v Δ -okolí E_F , hoci príťažlivá interakcia v priblížení BCS existuje v $\hbar\omega_D$ -okolí E_F , pričom $\hbar\omega_D \gg \Delta$. Parameter Δ bude zadefinovaný v čl. 2.5. Tento parameter určuje veľkosť energetickej medzery v excitačnom spektre elektrónov a je jedným z hlavných výsledkov BCS teórie.

¹⁶Pri exaktnom popise by vlnová funkcia takéhoto elektrónového páru mala byť antisymetrická vzhľadom na vzájomnú výmenu elektrónov. Z hľadiska fyzikálneho pochopenia problému by však zavedenie príslušných spinových funkcií predstavovalo neprimeranú komplikáciu.

¹⁷Proces výmeny fonónu je veľmi krátky. To znamená, že aj doba života takéhoto fonónu je veľmi krátka a teda jeho energia je daná s neurčitostou $\delta E \delta t \approx \hbar$. Takýto fonón nazývame virtuálnym fonónom.

¹⁸Bezprostredným dôsledkom tohto javu je aj nulový elektrický odpor supravodiča.

2.5 ZÁKLADNÝ SUPRAVODIVÝ STAV

K opísaniu základného supravodivého stavu je potrebné určiť hamiltonián sústavy. Mikroskopická teória BCS (J. Bardeen, L. N. Cooper a J. R. Schrieffer, 1957) je založená na formalizme druhého kvantovania zavedením kreačných a anihilačných operátorov. Exaktné matematické zavedenie týchto operátorov nie je jednoduchou záležitosťou a výrazne presahuje rámec týchto skrípt. Kreačné a anihilačné operátory zavedieme preto tak, aby boli pre čitateľa fyzikálne zrozumiteľné, ale nebudeme sa zaoberať matematickou stránkou veci.

Kov v základnom stave, t.j. pri $T = 0$, má všetky stavy až po Fermiho energiu zaplnené a nad ňou prázdne. Na to, aby sme dostali elektrón do vzbudeného stavu, musíme ho premiestniť zo stavu \vec{k}_i pod Fermiho energiu do stavu \vec{k}_j nad Fermiho energiou. Zaveďme kreačné operátory $c_{\vec{k}_j}^*$ a anihilačné operátory $c_{\vec{k}_i}$, ktoré kreačujú resp. anihilujú elektrón v danom stave. Ak N označuje základný stav normálneho kovu s energiou U_n , potom ľubovoľný vzbudený stav môžeme zapísať pomocou kreačných a anihilačných operátorov ako $(\prod_{\vec{k}_i, \vec{k}_j} c_{\vec{k}_i} c_{\vec{k}_j}^*)N$. Celková energia vzbudeného stavu (pri zanedbaní všetkých interakcií) sa dá vyjadriť ako $U = \sum_{\vec{k}_j} \epsilon_{\vec{k}_j} - \sum_{\vec{k}_i} \epsilon_{\vec{k}_i} + U_n$.

Ako sme ukázali v čl. 2.2, každá príťažlivá elektrón-fonónová interakcia prispieva k potenciálnej energii supravodivého stavu. Takáto interakcia je znázornená na obr. 3. Vo formalizme kreačných a anihilačných operátorov to zodpovedá zániku elektrónového páru v stave $\vec{k}_\uparrow, -\vec{k}_\downarrow$ a jeho vzniku v stave $\vec{k}_\uparrow + \vec{q}, -\vec{k}_\downarrow - \vec{q}$. Celkovú potenciálnu energiu (redukovanú vzhľadom na normálny stav, pričom predpokladáme $V_n = 0$) potom dostaneme sumovaním cez všetky možné stavy

$$V_{red} = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}\vec{k}'} c_{\vec{k}'\uparrow}^* c_{-\vec{k}'\downarrow}^* c_{-\vec{k}_\downarrow} c_{\vec{k}_\uparrow} \quad (20)$$

kde $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$. Vzhľadom na to, že všade vystupujú dvojice operátorov $c_{\vec{k}'\uparrow}^* c_{-\vec{k}'\downarrow}^*$ a $c_{-\vec{k}_\downarrow} c_{\vec{k}_\uparrow}$, je vhodné zaviesť namiesto operátorov pre jednotlivé elektróny operátory pre elektrónové páry, $b_{\vec{k}}^* = c_{\vec{k}_\uparrow}^* c_{-\vec{k}_\downarrow}^*$, $b_{\vec{k}} = c_{-\vec{k}_\downarrow} c_{\vec{k}_\uparrow}$, kde $b_{\vec{k}}^*$ je kreačný operátor, ktorý kreačuje elektrónový pár a $b_{\vec{k}}$ je anihilačný operátor, ktorý ho anihiluje. Stav sústavy $|0\rangle$, ktorý neobsahuje častice, nazývame vákuum. Preto $b_{\vec{k}}|0\rangle$ je nulový vektor. Celkový spin takýchto operátorov je nulový a častice opísané týmito operátormi sa správajú podobne ako bozóny. Napriek tomu treba mať na pamäti, že Cooperove páry sú tvorené elektrónmi pre ktoré platí Pauliho vylučovací princíp. Výhoda tohto zápisu je v tom, že nepotrebujeme poznať analytický tvar operátorov $b_{\vec{k}}^*$, $b_{\vec{k}}$ ale stačí poznať komutačné vzťahy pre $b_{\vec{k}}^*$, $b_{\vec{k}}$. Pomocou nich potom môžeme vyjadriť hamiltonián základného supravodivého stavu¹⁹.

Pomocou nových operátorov môžeme redukovanú kinetickú a potenciálnu energiu (t.j. energiu vzhľadom na normálny stav) prepísať na tvar

$$K_{red} = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} (\hat{n}_{\vec{k}_\uparrow} + \hat{n}_{-\vec{k}_\downarrow}) - 2 \sum_{|\vec{k}| < k_F} \epsilon_{\vec{k}} \quad V_{red} = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}\vec{k}'} b_{\vec{k}'}^* b_{\vec{k}} \quad (21)$$

S využitím komutačných vzťahov môžeme vyjadriť celkový redukovaný hamiltonián v tvare²⁰

$$H_{red} = 2 \sum_{|\vec{k}| < k_F} |\epsilon_{\vec{k}}| b_{\vec{k}}^* b_{\vec{k}} + 2 \sum_{|\vec{k}| > k_F} \epsilon_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^* b_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V_{\vec{k}\vec{k}'} b_{\vec{k}'}^* b_{\vec{k}} \quad (22)$$

¹⁹Komutačné vzťahy majú tvar $[b_{\vec{k}'}, b_{\vec{k}}^*] = (1 - \hat{n}_{\vec{k}'\uparrow} - \hat{n}_{-\vec{k}'\downarrow}) \delta_{\vec{k}\vec{k}'}$, $\{b_{\vec{k}'}, b_{\vec{k}}\} = 2b_{\vec{k}'} b_{\vec{k}} (1 - \delta_{\vec{k}\vec{k}'})$, kde $\hat{n}_{\vec{k}}$ je operátor počtu častíc, ktorý má vlastnosť $\hat{n}_{\vec{k}}|\Psi\rangle = n_{\vec{k}}|\Psi\rangle$, a $n_{\vec{k}}$ je vlastná hodnota operátora $\hat{n}_{\vec{k}}$ určujúca obsadenosť jednočasticového stavu \vec{k} . Odvodenie komutačných vzťahov ako aj bližšie informácie o formalizme kreačných a anihilačných operátorov môže čitateľ nájsť v knihe Haken, H.: Kvantová teória tuhých látok, Alfa, Bratislava 1987.

²⁰Keďže predpokladáme, že elektróny vystupujú vo vlnovej funkcii v pároch, môžeme písať $\hat{n}_{\vec{k}_\uparrow} + \hat{n}_{-\vec{k}_\downarrow} = 2b_{\vec{k}}^* b_{\vec{k}}$, kde $b_{\vec{k}}^* b_{\vec{k}}$ je operátor počtu párov $\vec{k}_\uparrow, -\vec{k}_\downarrow$.

Faktor 2 vyjadruje skutočnosť, že každý stav môže byť obsadený dvoma elektrónmi s opačnými spinmi.

Ako sme už naznačili, za prítomnosti príťažlivej interakcie medzi elektrónmi je energeticky výhodnejšie zmeniť obsadenie elektrónových stavov charakteristické pre normálny stav. Zameriame sa preto teraz na energetické rozdelenie elektrónových párov v supravodivom stave. Podľa teórie BCS základný supravodivý stav možno opísať vlnovou funkciou

$$|\Psi\rangle = \prod_{\vec{k}} [u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^*] |0\rangle \quad (23)$$

kde $v_{\vec{k}}^2$, $u_{\vec{k}}^2$ je pravdepodobnosť obsadenia, resp. neobsadenia stavu $\vec{k}_{\uparrow}, -\vec{k}_{\downarrow}$ elektrónovým párom, pričom musí platiť $v_{\vec{k}}^2 + u_{\vec{k}}^2 = 1$. Kreačný operátor $b_{\vec{k}}^*$ teda vytvára elektrónový pár v stave $\vec{k}_{\uparrow}, -\vec{k}_{\downarrow}$ s pravdepodobnosťou²¹ $v_{\vec{k}}^2$.

Energia supravodivého základného stavu vzhľadom na normálny stav je stredná hodnota redukovaného hamiltoniánu

$$U_{red} = \langle \Psi | H_{red} | \Psi \rangle \quad (24)$$

S využitím (22), (23) a komutačných vzťahov dostávame

$$U_{red} = 2 \sum_{|\vec{k}| > k_F} \epsilon_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^2 + 2 \sum_{|\vec{k}| < k_F} |\epsilon_{\vec{k}}| u_{\vec{k}}^2 + \sum_{\vec{k}\vec{k}'} V_{\vec{k}\vec{k}'} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} u_{\vec{k}'} v_{\vec{k}'}, \quad (25)$$

Rovnovážny stav odpovedá minimálnej energii. Minimalizáciou U_{red} vzhľadom na $v_{\vec{k}}^2$, $\partial U_{red} / \partial (v_{\vec{k}}^2) = 0$, dostávame

$$v_{\vec{k}}^2 = 1 - u_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{\sqrt{\Delta_{\vec{k}}^2 + \epsilon_{\vec{k}}^2}} \right] \quad (26)$$

kde parameter $\Delta_{\vec{k}}$ je definovaný ako

$$\Delta_{\vec{k}} = - \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}\vec{k}'} v_{\vec{k}'} u_{\vec{k}'} \quad (27)$$

a nazývame ho *parametrom energetickej medzery*. Zavedením novej veličiny

$$E_{\vec{k}} = \sqrt{\epsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta_{\vec{k}}^2} \quad (28)$$

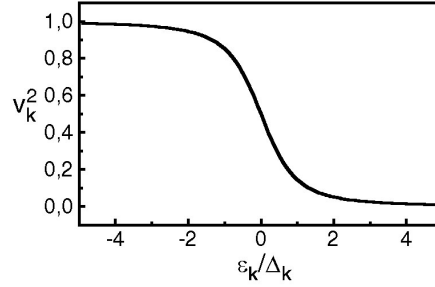
dostávame pre pravdepodobnosť výskytu elektrónového páru v stave $\vec{k}_{\uparrow}, -\vec{k}_{\downarrow}$ a pre parameter energetickej medzery výrazy

$$v_{\vec{k}}^2 = 1 - u_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\epsilon_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right] \quad (29)$$

²¹V kvantovej mechanike je stav elektrónového páru určený lineárnou kombináciou pravdepodobností obsadenia a neobsadenia daného stavu (rov. (23)). Ak by sme sa túto skutočnosť pokúšali interpretovať klasicky, museli by sme predpokladať, že v danom časovom okamihu elektrónový pár v danom stave buď je alebo nie je. Pod pravdepodobnosťou obsadenia daného stavu sa rozumie pravdepodobnosť s akou nájdeme daný stav obsadený za určitý dlhý časový úsek (vzhľadom na čas, za ktorý dôjde k rozptylu elektrónu do iného stavu). Je potrebné si uvedomiť, že vytváranie Cooperových párov je dynamický proces. Elektróny sú rozptyľované fonónmi do nových stavov. Pôvodné stavy ostávajú neobsadené až pokiaľ ich neobsadí ďalší Cooperov pár. To ale znamená, že stavy zúčastňujúce sa elektrón-fonónovej interakcie nemôžu byť so 100% pravdepodobnosťou obsadené Cooperovým párom, pretože takéto elektróny by neinteragovali, teda nebola by medzi nimi príťažlivá interakcia. Ako sme už spomínali, stavy hlboko pod Fermiho hladinou sa nezúčastňujú spomínanej interakcie a teda budú 100% obsadené elektrónovým (nie však Cooperovým) párom. (Zo vzťahu (23) vidieť, že všetky stavy sú opísané cez elektrónové páry, teda ak je obsadený stav \vec{k}_{\uparrow} , je obsadený aj stav $-\vec{k}_{\downarrow}$, a naopak, ak je stav \vec{k}_{\uparrow} neobsadený, je neobsadený aj stav $-\vec{k}_{\downarrow}$.)

$$\Delta_{\vec{k}} = - \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{\Delta_{\vec{k}'}}{2E_{\vec{k}'}} \quad (30)$$

Rovnicu (30) nazývame *rovnicaou energetickej medzery*. Graf závislosti v_k^2 od k , resp. ϵ_k , pri $T = 0$ je na obr. 4.



Obr. 4: Pravdepodobnosť obsadenia stavu k elektrónovým párom pri $T = 0$

Už z jednoduchšej fyzikálnej analýzy spárovania elektrónov je zrejmé, že elektróny nebudú obsadzovať všetky stavy pod Fermiho hladinou, ale tie z nich, ktoré nie sú príliš ďaleko od Fermiho hladiny, nad ňu prejdú, aby sa mohli zúčastniť elektrón-fonónovej interakcie a tým znížiť energiu sústavy. To spôsobí nenulové obsadenie stavov elektrónov nad Fermiho hladinou aj pri teplote $T = 0$, ktoré pripomína rozdelenie elektrónov v normálnom stave pri nenulovej teplote. Hodnota v_k^2 sa líši od 1 resp. 0 len v intervale energií $\approx \pm \Delta_k$ (okolo $\epsilon_k = 0$), čo znamená, že len v tomto intervale energií môže dochádzať k elektrón-fonónovým interakciám.

2.6 PARAMETER ENERGETICKEJ MEDZERY

Teraz ozrejníme fyzikálny význam parametra energetickej medzery a odvodíme vzťah pre jeho výpočet. Vytvoríme kvázičasticu v stave \vec{k} (napr. rozrušením Cooperovho páru po nepružnej zrážke s fotónom). To ale znamená, že stav $-\vec{k}$ musí byť prázdny. Pred vytvorením kvázičastice boli stavy $-\vec{k}$, \vec{k} s pravdepodobnosťou v_k^2 obsadené elektrónovým párom. Rozdiel v kinetickej energii medzi stavom pred a po vytvorení kvázičastice v stavoch $-\vec{k}$, \vec{k} je $\epsilon_k(1 - 2v_k^2)$. Po vytvorení kvázičastice v stave \vec{k} sa stavy $-\vec{k}$, \vec{k} nemôžu zúčastňovať na spárovaní, čo spôsobí rozdiel v potenciálnej energii $2u_k v_k \Delta_k$ (pozri vzťahy (25) a (27)). Celkový rozdiel energií je potom $\epsilon_k(1 - 2v_k^2) + 2u_k v_k \Delta_k = E_k$ (pozri vzťahy (28) a (29)). Na vytvorenie kvázičastice v stave $|k\rangle$ musíme teda dodať energiu E_k - *excitačnú energiu kvázičastice*. Najmenšia hodnota E_k , odpovedajúca $\epsilon_k \rightarrow 0$, je rovná parametru energetickej medzery Δ_k , odkiaľ pochádza aj jeho názov. Treba si uvedomiť, že v supravodiči nemôžeme vytvoriť len jednu kvázičasticu. Aby sme ju vytvorili, musíme "roztrhnúť" Cooperov pár, čím vzniknú dve kvázičastice, na čo treba energiu $2\Delta_k$.

Pri odvodení vzťahu pre parameter energetickej medzery uvažujeme opäť najjednoduchší prípad, keď $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ a $\Delta_{\vec{k}}$ sú konštantné v $\hbar\omega_D$ -okolí Fermiho energie a inak sú nulové, t.j.

$$V_{kk'} = \begin{cases} -V_0 & |\epsilon_{\vec{k}}|, |\epsilon_{\vec{k}'}| < \hbar\omega_D \\ 0 & |\epsilon_{\vec{k}}|, |\epsilon_{\vec{k}'}| \geq \hbar\omega_D \end{cases} \quad \Delta_k = \begin{cases} \Delta & |\epsilon_{\vec{k}}|, |\epsilon_{\vec{k}'}| < \hbar\omega_D \\ 0 & |\epsilon_{\vec{k}}|, |\epsilon_{\vec{k}'}| \geq \hbar\omega_D \end{cases} \quad (31)$$

Pre kontinuum stavov môžeme sumu (27) s využitím vzťahov (31) prepísať na integrál

$$\Delta = \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{V_0 \Delta N(\epsilon) d\epsilon}{2\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{V_0 \Delta N(\epsilon) d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \quad (32)$$

Keďže v kovoch je $\hbar\omega_D \ll E_F$, platí približne $N(\epsilon) \cong N(0)$ v tomto intervale energií, a po integrovaní dostávame

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh(1/N(0)V_o)} \quad (33)$$

Pre slabú väzbu $N(0)V_o \ll 1$ možno tento vzťah ďalej zjednodušiť na tvar

$$\Delta = 2\hbar\omega_D \exp\left\{\frac{-1}{N(0)V_o}\right\} \quad (34)$$

Pre klasické supravodiče sú typické hodnoty Δ okolo 1 meV.

2.7 KONDENZAČNÁ ENERGIA

Rozdiel celkovej energie elektrónov v supravodivom a normálnom stave určuje *kondenzačnú energiu* prechodu do supravodivého stavu. Rozdiely kinetických a potenciálnych energií pre jednotkový objem možno vyjadriť zo vzťahov (25), (28) a (29)

$$K_s - K_n = N(0)\Delta^2 \left[\frac{1}{N(0)V_o} - \frac{1}{2} \left(1 - \exp\left\{\frac{-2}{N(0)V_o}\right\} \right) \right] \quad V_s - V_n = -\frac{\Delta^2}{V_o}$$

nakoľko $V_n = 0$. Kondenzačnú energiu potom môžeme v priblížení slabej väzby vyjadriť v tvare

$$U_{kond} = U_s - U_n = -\frac{1}{2}N(0)\Delta^2 \left[1 - \exp\left\{\frac{-2}{N(0)V_o}\right\} \right] \cong -\frac{1}{2}N(0)\Delta^2 \quad (35)$$

Fyzikálnou úvahou môžeme dospieť k podobnému výsledku. Stav na Fermiho hladine s hustotou $N(0)$ v dôsledku elektrón-fonónovej interakcie nemôžu byť úplne obsadené, pravdepodobnosť obsadenia na E_F je 1/2. Keďže na spárovaní sa zúčastňujú len elektróny z Δ -okolía E_F , ich počet v jednotkovom objeme je $\approx N(0)\Delta$. Na každý elektrón prislúcha väzbová energia Δ , pre kondenzačnú energiu dostávame teda hodnotu $\cong N(0)\Delta^2/2$.

2.8 KOHERENČNÁ DĹŽKA

Vlnová funkcia Cooperovho páru je daná vzťahom (2). Rozsah energií, v ktorých je pravdepodobnosť nájdenia Cooperovho páru odlišná od 0, je približne 2Δ , a teda $g(\vec{k}) \neq 0$ len pre \vec{k} z intervalu energií $|\epsilon_{\vec{k}}| < \Delta$. Z kvantovej mechaniky je známe, že vlnová funkcia daná vzťahom (2) s $g(\vec{k}) \neq 0$ len pre k z intervalu $(k, k + \delta k)$ tvorí vlnový balík, ktorého rozmer ξ_o spĺňa vzťah neurčitosti $\delta k \xi_o \geq 1$. δk môžeme určiť zo vzťahu $\delta k = 2\Delta \frac{\partial k}{\partial \epsilon_k} = \frac{2\Delta}{\hbar v_F}$, čo vedie ku $\xi_o = \frac{\hbar v_F}{2\Delta}$. Túto veličinu nazývame *koherenčnou dĺžkou*. Presnejšie výpočty dávajú vzťah pre koherenčnú dĺžku v tvare

$$\xi_o = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta} \cong 0,18 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c} \quad (36)$$

Pre klasické supravodiče sú hodnoty ξ_o zväčša rádu 10^{-7} m. Avšak v objeme $1\mu\text{m}^3$ je niekoľko miliónov Cooperových párov. Je zrejmé, že energeticky najvýhodnejšie bude ak budú navzájom sfázované. To spôsobí, že vlnové funkcie všetkých Cooperových párov budú kmitať s frekvenciou $\omega = 2E_F/\hbar$ s rovnakou fázou, môžeme ich teda opísať jedinou vlnovou funkciou

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})| \exp\{i\Theta(\vec{r})\} \quad (37)$$

kde $\Theta(\vec{r})$ je fáza vlnovej funkcie Cooperových párov.

2.9 SUPRAVODIVÝ STAV PRI NENULOVÝCH TEPLOTÁCH

Doterajšia analýza supravodivého stavu bola robená pre prípad $T = 0$. Pri nenulových teplotách budú v dôsledku tepelných kmitov mriežky niektoré Cooperove páry "roztrhnuté" čím vzniknú nové kvázičastice. Vznik kvázičastice v stave \vec{k}_\uparrow , znamená že stav \vec{k}_\uparrow je určite obsadený a stav $-\vec{k}_\downarrow$ je určite prázdny. Tieto stavy sú potom vyňaté zo stavov, do ktorých sa môžu rozptyľovať Cooperove páry, čo znižuje pravdepodobnosť rozptylu a tiež sa znižuje celkový počet elektrónov, ktoré sa zúčastňujú na prítlačivej elektrón-fonónovej interakcii. To má za následok celkové zníženie absolútnej hodnoty kondenzačnej energie. Táto je určená parametrom energetickej medzery, a je teda zrejmé, že so vzrastajúcou teplotou bude Δ klesať. Odvodenie teplotnej závislosti parametra energetickej medzery ako aj nového rozdelenia elektrónových párov pri $T \neq 0$ vyžaduje minimalizáciu Helmholtzovej voľnej energie $F_s = U_s - TS_s$, kde S_s je entropia supravodivého stavu, určená výlučne existenciou kvázičastíc²². Pravdepodobnosť obsadenia stavu \vec{k} kvázičasticou je g_k . Pravdepodobnosť obsadenia páru $-\vec{k}, \vec{k}$, ak ani jeden zo stavov $-\vec{k}, \vec{k}$ nie je obsadený kvázičasticou, je v_k^2 , pričom pravdepodobnosť, že ani jeden zo stavov $-\vec{k}, \vec{k}$ nie je obsadený kvázičasticou, je $1 - 2g_k$. Potom celkovú energiu supravodivého stavu môžeme napísať v tvare²³

$$U_s = 2 \sum_k \epsilon_k v_k^2 (1 - 2g_k) + 2 \sum_k \epsilon g_k + \sum_{kk'} V_{kk'} u_k v_k u_{k'} v_{k'} (1 - 2g_k)(1 - 2g_{k'}) \quad (38)$$

Prvý člen určuje kinetickú energiu elektrónových párov, druhý člen kinetickú energiu kvázičastíc a tretí člen potenciálnu energiu elektrón-fonónovej interakcie Cooperových párov. Entropiu S_s môžeme vyjadriť známym vzťahom zo štatistickej fyziky

$$S_s = -2k_B \sum_k [g_k \ln g_k + (1 - g_k) \ln(1 - g_k)] \quad (39)$$

Po dosadení do výrazu pre Helmholtzovu voľnú energiu a následnej minimalizácii F_s vzhľadom na v_k^2 a g_k dostávame už známe vzťahy (28) a (29), ako aj

$$g_k = \frac{1}{1 + \exp\{E_k/k_B T\}} \quad (40)$$

čo je Fermiho-Diracova rozdeľovacia funkcia vzhľadom na energiu kvázičastíc E_k , a

$$\Delta_k = - \sum_{k'} V_{kk'} u_{k'} v_{k'} (1 - 2g_{k'}) = \sum_{k'} \frac{V_{kk'} \Delta_{k'}}{2E_{k'}} \tanh\left(\frac{E_{k'}}{2k_B T}\right) \quad (41)$$

čo v BCS priblížení možno pre kontinuum stavov prepísať na integrál

$$\frac{1}{N(0)V_o} = \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(T)}/2k_B T)}{2\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(T)}} d\epsilon \quad (42)$$

Rovnica (42) je implicitným vyjadrením teplotnej závislosti parametra energetickej medzery, zobrazenej na obr. 5a. Z obr. 5a vidieť, že $\Delta(T)$ je prakticky konštantná až do teploty $T_c/2$. V blízkosti T_c sa dá odvodiť explicitný vzťah $\Delta(T) \cong 1,74\Delta(0)\sqrt{1 - T/T_c}$. Pre $T \rightarrow T_c$ platí $\Delta \rightarrow 0$ a z rov. (42) dostávame

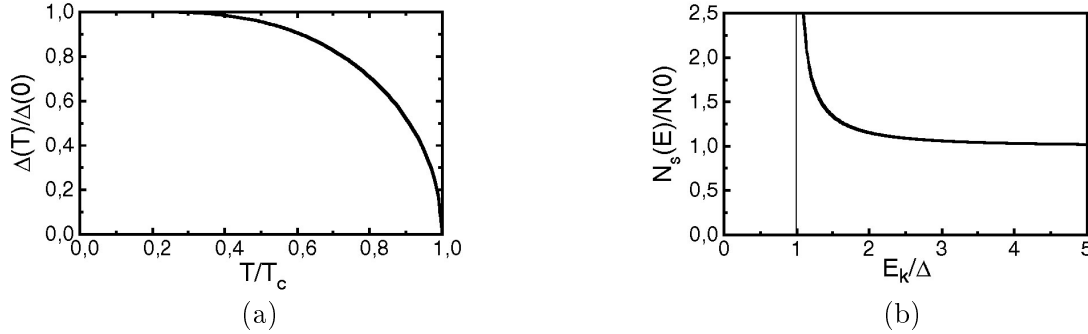
$$k_B T_c = 1,13\hbar\omega_D \exp\{-1/N(0)V_o\} \quad (43)$$

²²Entropia základného stavu pri $T = 0$ je nulová.

²³Faktor 2 v rovnici (38) zohľadňuje, že stav môže byť obsadený dvoma elektrónmi s opačnými spinmi.

čo porovnaním s rovnicou (34) pre $T = 0$ dáva vzťah²⁴

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 3,52 \quad (44)$$



Obr. 5: Závislosť parametra energetickej medzery na teplote (a) a hustota vzbudných stavov zo základného supravodivého stavu (b)

2.10 HUSTOTA STAVOV V SUPRAVODIVOM STAVE

Z predchádzajúceho textu je zrejmé, že rozdelenie kvázičastíc s energiami E_k v supravodivom stave je ovplyvnené existenciou energetickej medzery. Celková hustota stavov v supravodivom a normálnom stave sa musí zachovávať, teda $N_s(E_k)dE_k = N_n(\epsilon)d\epsilon$, z čoho možno pomocou rov. (28) priamo vyjadriť supravodivú hustotu stavov $N_s(E_k) = N_n(\epsilon)E_k/\sqrt{E_k^2 - \Delta^2}$. Z tohto vzťahu vyplývajú dve skutočnosti: a) supravodivá hustota stavov $N_s(E_k)$ sa líši od normálnej hustoty stavov $N(0)$ výraznejšie len v intervale energii $(0, 2\Delta)$ a vykazuje singularitu pri $E_k = \Delta$ (pozri obr. 5b); b) $N_s(E_k)$ je imaginárna ak $E_k < \Delta$. Fyzikálny zmysel má však len reálna časť. Navyše $\Delta \ll E_F$, takže v tomto intervale môžeme nahradiť normálnu hustotu stavov $N_n(\epsilon)$ konštantou $N(0)$. S ohľadom na tieto skutočnosti možno pre supravodivú hustotu stavov písať

$$N_s(E) = N(0) \operatorname{Re} \left\{ \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \right\} \quad (45)$$

Z obr. 5b je tiež zrejماً existencia *energetickej medzery* v spektre kvázičastíc o šírke 2Δ .

²⁴Pomer $2\Delta(0)/k_B T_c$ bol zmeraný experimentálne tunelovou spektroskopiou i meraním elektromagnetickej absorpcie a výsledky ukazujú, že pre supravodiče so slabou väzbou je zhoda medzi výsledkami BCS teórie a experimentálnymi hodnotami v rámci 30%.

3 ELEKTROMAGNETICKÉ VLASTNOSTI SUPRAVODIČOV

3.1 SUPRAVODIVÝ PRÚD

Z predchádzajúcej kapitoly vieme, že vodivostné elektróny v okolí Fermiho energie vytvárajú v supravodičoch Cooperove páry. Takéto viazané páry sa správajú ako bozóny, ktoré na rozdiel od nespárených elektrónov (fermiónov) môžu všetky obsadzovať ten istý kvantovomechanický stav. Navyše amplitúda pravdepodobnosti obsadenia n -násobne obsadeného stavu ďalším párom je \sqrt{n} -krát väčšia než pre neobsadený stav. Možno teda očakávať, že všetky páry sa budú nachádzať v rovnakom stave opísanom jedinou vlnovou funkciou danou vzťahom (37). V takomto prípade pravdepodobnostná interpretácia vlnovej funkcie prechádza na klasickú a súčin $\Psi\Psi^* = |\Psi|^2$ môžeme chápať priamo ako hustotu častíc (párov) $n_s(\vec{r})$, nesúcich náboje $q_s = -2e$. Analogicky, kvantovomechanická hustota toku pravdepodobnosti náboja prechádza priamo na prúdovú hustotu

$$\vec{j}_s = \frac{q_s}{2m_s} \left\{ \Psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q_s \vec{A} \right) \Psi + \Psi \left(\frac{\hbar}{-i} \nabla - q_s \vec{A} \right) \Psi^* \right\} = \frac{n_s q_s}{m_s} (\hbar \nabla \Theta - q_s \vec{A}) \quad (46)$$

kde m_s je hmotnosť Cooperovho páru. Supravodivý prúd je teda určený vektorovým potenciálom \vec{A} a gradientom fázy vlnovej funkcie, ktorý sa tu stáva reálnou (fyzikálne merateľnou) veličinou. V neprítomnosti poľa ($A = 0$) priamo dostávame $\vec{j}_s \sim -\nabla\Theta$, keďže $q_s < 0$. Fáza vlnovej funkcie pre Cooperove páry teda pôsobí analogicky ako skalárny potenciál ϕ pre elektróny v normálnom kove či excitované kvázičastice v supravodiči, kde²⁵ $\vec{j}_n \sim \vec{E} = -\nabla\phi$.

3.2 LONDONOVE ROVNICE. MEISSNEROV JAV

Rovnica (46) je kalibračne invariantná, o čom sa možno ľahko presvedčiť dosadením transformačných vzťahov $\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \nabla\chi$, $\Theta \rightarrow \Theta + \frac{q_s}{\hbar}\chi$ do pravej strany (46). Vhodnou kalibráciou (výberom skalárnej funkcie χ) možno však zabezpečiť, aby $\nabla\Theta = 0$. Potom rovnica (46) prechádza na

$$\vec{j}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{A} \quad (47)$$

kde $\lambda_L^2 = \frac{m_s}{\mu_0 q_s^2 n_s}$. Jednoznačnosť pravej strany rovnice (47) je daná takouto kalibráciou. Pre kvázi-stacionárny prúd platí $\nabla \cdot \vec{j}_s = -q_s \frac{\partial n_s}{\partial t} \cong 0$, je preto výhodné zvoliť \vec{A} tak aby platilo $\nabla \cdot \vec{A} = 0$. Potom z rovníc (46) dostávame $\nabla^2 \Theta = 0$. Pre jednoducho súvislý (kompaktný, bez dier) supravodič jediným prirodzeným riešením tejto Laplaceovej rovnice je $\Theta = \text{kont.}$ v celom objeme supravodiča. Zložky kolmé na povrch supravodiča sú určené vzťahom $A_{\perp} = -\mu_0 \lambda_L^2 j_{s\perp}$ (pre izolovaný supravodič $A_{\perp} = 0$). Takúto kalibráciu nazývame *londonovskou*.

Pre jednoducho súvislý supravodič je rovnica (47) kompaktným vyjadrením *1. a 2. Londonovej rovnice* (F. a H. London, 1935), ktoré sú známejšie v tvare (aplikovaním $\frac{\partial}{\partial t}$ a rot na rovnicu (47))

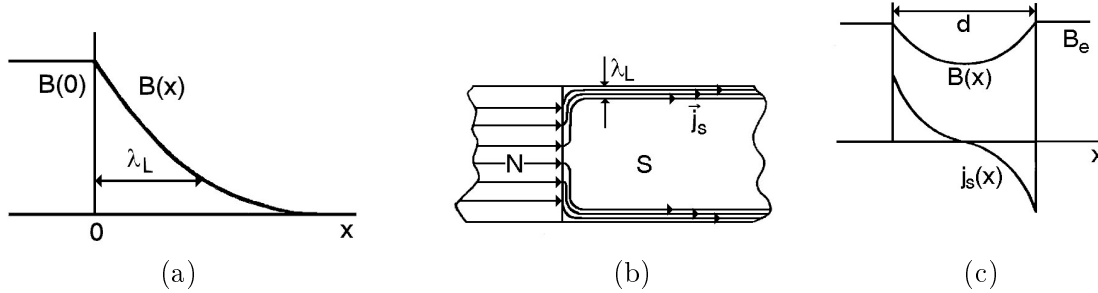
$$\frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{E} \quad (48)$$

$$\nabla \times \vec{j}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{B} \quad (49)$$

²⁵V tejto i nasledujúcej kapitole, ako i v ostatných fenomenologických úvahách, budeme písmenom E označovať intenzitu elektrického poľa. Naproti tomu pri mikroskopickom opise týmto symbolom označujeme energiu stavu.

Prvá z týchto rovníc²⁶ opisuje elektrický odpor supravodiča. Pre jednosmerný prúd je $E = 0$, odpor je teda nulový. Pre striedavé prúdy zas nenulové elektrické pole urýchľuje excitované kvázičastice, čo vedie ku stratám ich zrážkami a teda k nenulovému elektrickému odporu v supravodiči.

Druhá z Londonových rovníc je matematickým vyjadrením *Meissnerovho javu* (W. Meissner a R. Ochsenfeld, 1933) - vypudenia magnetického poľa z objemu supravodiča. Vonkajšie magnetické pole indukujú na povrchu supravodiča supravodivé prúdy, ktoré svojimi účinkami kompenzujú vonkajšie pole a odtienia tak vnútro supravodiča. V kvázistacionárnom prípade môžeme rovnicu (49) prepísať do tvaru $\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}$. Napr. pre supravodivý polpriestor s rozhraním $x = 0$ tejto rovnici vyhovuje priebeh magnetického poľa (ale aj j_s a A) v supravodiči ($x > 0$) v tvare $B(x) = B(0) \exp\left\{\frac{-x}{\lambda_L}\right\}$ (obr. 6a). λ_L teda charakterizuje vnikanie magnetického poľa a prúdu do supravodiča a nazýva sa *londonovskou hĺbkou vniku*. V dôsledku Meissnerovho javu aj transportný prúd v supravodiči (obr. 6b) tečie len v povrchovej vrstve o hrúbke $d \approx \lambda_L$. Naopak, v tenkej vrstve o hrúbke $\approx \lambda_L$ (obr. 6c) je pole odtienené len nepatrne. Iným dôsledkom Meissnerovho javu je *levitácia* - vznášanie sa supravodiča nad magnetom (alebo naopak).



Obr. 6: Vnikanie magnetického poľa (a) a supravodivého prúdu (b) do objemu supravodiča a do tenkej vrstvy hrúbky d (c) v Meissnerovom stave

3.3 FLUXOID, KVANTOVANIE MAGNETICKÉHO TOKU

Pre supravodič v tvare prstenca obopínajúcejho nesupravodivú oblasť (dieru) nemusí byť $\Theta = \text{kont.}$ jediným riešením Laplaceovej rovnice $\nabla^2 \Theta = 0$, ako je tomu v prípade jednoducho súvislého supravodiča. V rovnici (46) môže teda byť člen $\hbar \nabla \Theta$ nenulový, avšak požiadavka jednoznačnosti vlnovej funkcie Cooperových párov v každom bode supravodiča vedie na jednoznačnosť fázy Θ v každom bode s presnosťou na $2\pi n$, kde n je celé číslo. Pre integrál po uzavretej krivke pozdĺž prstenca musí teda platiť²⁷ $\oint \nabla \Theta \cdot d\vec{l} = 2\pi n$. Potom z rovnice (46) dostávame

$$\frac{m_s}{n_s q_s \hbar} \oint \vec{j}_s \cdot d\vec{l} + \frac{q_s}{\hbar} \Phi = 2\pi n \quad (50)$$

kde $\Phi = \oint \vec{A} \cdot d\vec{l}$ je magnetický tok cez plochu obopnutú integračnou krivkou. Výraz na ľavej

²⁶Vo všeobecnosti platí $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla \phi$ a teda z rovnice (46) dostávame $\mu_0 \lambda_L^2 \frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} - \vec{E} = \nabla \phi + \frac{\hbar}{q_s} \nabla \frac{\partial \Theta}{\partial t}$. Táto rovnica je kalibračne invariantná, keďže $\phi \rightarrow \phi - \frac{\partial \chi}{\partial t}$. Kalibračne invariantnú hustotu náboja v Thomasovom-Fermiho priblížení možno vyjadriť v tvare $\rho = -\frac{3}{\mu_0 \lambda_L^2 v_F^2} \left(\phi + \frac{\hbar}{q_s} \frac{\partial \Theta}{\partial t} \right)$, odkiaľ dostávame $\mu_0 \lambda_L^2 \frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} - \vec{E} = -\frac{\mu_0 \lambda_L^2 v_F^2}{3} \nabla \rho$. V objeme kovu v kvázistacionárnom prípade nedochádza ku zhusteniu náboja, teda $\nabla \rho \cong 0$, čo vedie ku rovnici (48).

²⁷Je to všeobecná podmienka pre kvantovomechanickú časticu pohybujúcu sa po uzavretej dráhe, často interpretovaná prostredníctvom rovnosti dĺžky (obvodu) uzavretej dráhy celočíselnému násobku (de Broglieho) vlnových dĺžok pre danú časticu.

strane rovnice (50) sa nazýva *fluxoid* a nadobúda len kvantované hodnoty. Ak hrúbka prstenca je oveľa väčšia než λ_L , potom integračnú dráhu môžeme viesť v hĺbke prstenca, kde $j_s = 0$. Rovnica (50) sa potom redukuje na rovnicu *kvantovania magnetického toku* (F. London, 1950)

$$\Phi = n\Phi_0 = n \frac{h}{|q_s|} \quad (51)$$

kde $\Phi_0 = \frac{h}{|q_s|} = \frac{h}{2e} \doteq 2,07 \cdot 10^{-15}$ Wb je *elementárne kvantum magnetického toku*. V prípade tenkého prstenca (hrúbka stien $\leq \lambda_L$) nie je kvantovaný magnetický tok ale celý fluxoid. Ide o unikátny prejav kvantovomechanickej podstaty javu v makroskopickej mierke.

Treba si uvedomiť, že magnetický tok Φ v uzavretom supravodivom prstenci, spĺňajúci rovnicu (51), pozostáva z príspevku Φ_e tvoreného vonkajším magnetickým poľom a z príspevku LI_s od tieniacich supravodivých prúdov I_s v prstenci s indukčnosťou L , teda

$$\Phi = \Phi_e + LI_s \quad (52)$$

Keďže Φ_e môže nadobudnúť ľubovoľnú hodnotu, v prstenci musí cirkulovať taký celkový prúd²⁸ I_s , aby bola splnená podmienka (51). Pre nulové vonkajšie pole $\Phi_e = 0$ dostávame z rovnice (51), (52) $I_s = \Phi/L = n\Phi_0/L$. Takýto prúd nazývame *perzistentným*²⁹.

3.4 NELOKÁLNA ELEKTRODYNAMIKA

Londonove rovnice (48) a (49) pre Cooperove páry sú analógom Ohmovho zákona pre normálne elektróny a doplnené Maxwellovými rovnicami sú základom "klasickej" elektrodynamiky supravodičov. Sú to však vzťahy lokálne, teda dávajú do súvisu prúdovú hustotu \vec{j}_s v danom bode s vektormi $\vec{A}, \vec{B}, \vec{E}$ v tom istom bode. Toto je dobré priblíženie len ak sú tieto polia približne konštantné v okolí daného bodu, určenom *koherenčnou dĺžkou* supravodiča ξ , pričom platí $\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{a}{l}$, kde ξ_0 je koherenčná dĺžka pre čistý supravodič (možno ju stotožniť s koherenčnou dĺžkou BCS), l je stredná voľná dráha elektrónov v kove, a $a \approx 1$ je číselná konštanta. Ak sa však polia prudko menia na vzdialenosti $\approx \xi$, je potrebné lokálne vzťahy (napr. rov. (47)) nahradiť integrálnymi výrazmi, teda (A. B. Pippard, 1953)

$$\vec{j}_s(\vec{r}) = -\frac{3}{4\pi\xi_0\mu_0\lambda_L^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\vec{R}(\vec{R} \cdot \vec{A}(\vec{r}'))}{R^4} \exp\left\{\frac{-R}{\xi}\right\} d^3r' \quad (53)$$

kde $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}'$. Vzhľadom na člen $\exp\left\{-\frac{R}{\xi}\right\}$ budú príspevky k integrálu nenulové len pre \vec{r}' z ξ -okolia bodu \vec{r} .

Pre väčšinu čistých kovov ("čistá" limita, $l \gg \xi_0$) platí $\xi \cong \xi_0 \gg \lambda_L$ (kde λ_L charakterizuje priestorovú zmenu vektorov \vec{A}, \vec{B}). Londonove rovnice teda musia byť nahradené nelokálnym vzťahom (53). Magnetický tieniaci účinok supravodiča (Meissnerov jav) je zoslabený a je charakterizovaný veličinou $\lambda \cong (\lambda_L^2 \xi_0)^{1/3} > \lambda_L$. Výnimku tvoria supravodiče s veľmi malou hodnotou ξ_0 , pre ktoré aj v "čistej" limite platí $\xi \cong \xi_0 \ll \lambda_L$, a lokálna teória Londonovcov je veľmi dobrým priblížením.

²⁸Pri náraste Φ_e celkový supravodivý prúd I_s odtieňuje vnútro prstenca, takže $\Phi_e > \Phi$. Naopak, pri poklese Φ_e má I_s tendenciu *zachytiť* pole v prstenci, teda $\Phi_e < \Phi$. Maximálna veľkosť odtieneného, resp. zachyteného toku LI_s je daná maximálnou hodnotou I_s (pozri čl. 3.8). Pre masívny prstenec spravidla platí $LI_s \gg \Phi_0$.

²⁹Meraním Φ v uzavretom supravodivom prstenci možno experimentálne dokázať nulovosť jednosmerného elektrického odporu v supravodiči v Meissnerovom stave. Ak by totiž odpor bol nenulový, musel by I_s , a teda aj Φ , v čase *spojiť* klesať, čo je v rozpore s podmienkou kvantovania magnetického toku v prstenci.

Pre znečistené kovy ("špinavá" limita, $l \ll \xi_0$) dostávame $\xi \ll \xi_0, \lambda_L$, a lokálne vzťahy (47)-(49) sú opäť dobrým priblížením, magnetická hĺbka vniku sa však oproti londonovskej zväčšuje, $\lambda \cong \lambda_L \left(\frac{\xi_0}{\xi}\right)^{1/2} \gg \lambda_L$.

Vo všetkých prípadoch magnetická hĺbka vniku³⁰ závisí od teploty prostredníctvom teplotnej závislosti koncentrácie Cooperových párov n_s . *Dvojkvapalinový model* (C. J. Gorter a H. B. G. Casimir, 1934) predpokladá závislosť $\frac{n_s(T)}{n_s(0)} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4$, v tomto priblížení teda dostávame $\frac{\lambda(T)}{\lambda(0)} = \left\{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right\}^{-1/2}$.

3.5 TERMODYNAMICKÉ VELIČINY

Z predchádzajúceho textu vieme, že ak sa supravodič nachádza vo vonkajšom magnetickom poli, tečú po jeho povrchu tieniace prúdy, ktoré odtieňujú vnútro supravodiča. Takýto stav má oproti základnému supravodivému stavu v nulovom magnetickom poli väčšiu energiu o príspevok energie tieniacich prúdov. Ak táto energia - *diamagnetická energia* - prevýši hodnotu kondenzačnej energie supravodivého stavu, stáva sa supravodivý stav energeticky nevýhodným a nestabilným.

Objemová hustota Helmholtzovej voľnej energie vzorky vo vonkajšom magnetickom poli \vec{B}_e je $f = f_0 + \frac{B^2}{2\mu_0}$, kde f_0 je hustota voľnej energie vzorky bez prítomnosti poľa a $\frac{B^2}{2\mu_0}$ je hustota energie magnetického poľa \vec{B} vo vnútri vzorky. V normálnom (nemagnetickom) stave, $B = B_e$, platí pre objemovú hustotu Helmholtzovej voľnej energie $f_n = f_{n0} + \frac{B_e^2}{2\mu_0}$, zatiaľ čo v supravodivom (ideálne diamagnetickom) stave dostávame $f_s = f_{s0}$, lebo $B = 0$ v objeme supravodiča³¹. Pri štúdiu fázových prechodov v magnetickom poli je výhodné popri Helmholtzovej voľnej energii F zaviesť Gibbsovú voľnú energiu G o hustote $g = f - \frac{\vec{B} \cdot \vec{B}_e}{\mu_0}$. V normálnom a supravodivom stave teda platí $g_n = f_n - \frac{B_e^2}{\mu_0} = f_{n0} - \frac{B_e^2}{2\mu_0}$ a $g_s = f_s = f_{s0}$. Keď B_e dosiahne hodnotu *termodynamického kritického poľa* B_c , nastáva fázový prechod zo supravodivého do normálneho stavu³². Rovnováha fáz pri $B_e = B_c$ je určená podmienkou³³ $g_n = g_s$. Z tejto rovnosti dostávame definičný vzťah pre B_c

$$f_{n0} - f_{s0} = \frac{B_c^2}{2\mu_0} \quad (54)$$

Pri $T = 0$ sa ľavá strana rovnice (54) redukuje na rozdiel vnútorných energií. Takto sme však v čl. 2.7 definovali kondenzačnú energiu U_{kond} . S uvažovaním rovnice (35) teda dostávame

$$B_c(T = 0) = \sqrt{\mu_0 N(0)} \Delta(T = 0) \quad (55)$$

Teplotná závislosť $B_c(T)$ je určená³⁴ rovnicou (54), prakticky sa však veľmi nelíši od jednoduchej závislosti $B_c(T) = B_c(0)[1 - (T/T_c)^2]$.

Rovnosť Gibbsových voľných energií (resp. ich diferenciálov) v jednotkovom objeme pri rovnováhe fáz pri $B_e = B_c(T)$ môžeme vyjadriť prostredníctvom entropií supravodivého a normálneho

³⁰ V ďalšom texte kvôli všeobecnosti pre magnetickú hĺbku vniku index L nebudeme používať.

³¹ V prípade objemovej vzorky možno vnikanie poľa na povrchu do hĺbky $\approx \lambda$ zanedbať.

³² Fázový prechod pri B_c nastáva len v tzv. supravodičoch I. typu (pozri čl. 3.7).

³³ Predpokladajme, že pri rovnováhe fáz je časť objemu V_n v normálnom stave a časť V_s v supravodivom stave. Pre celkovú Gibbsovú voľnú energiu systému potom platí $G = V_n g_n + V_s g_s$. Podmienka rovnováhy je podmienkou minima voľnej energie, teda $dG = 0$. Keďže celkový objem vzorky je konštantný, musí platiť $dV_n = -dV_s$. Odtiaľ priamo plynie $g_n = g_s$.

³⁴ Treba si uvedomiť, že vzťah (55) bol odvodený len pre $T = 0$ a nemožno ho jednoducho použiť pre nenulové teploty dosadením $\Delta(T)$. Napriek tomu tento vzťah naznačuje teplotnú závislosť B_c .

stavu³⁵ $-S_n dT - B_c dB_c / \mu_0 = -S_s dT$, odkiaľ pre rozdiel entropií plynie

$$S_n - S_s = -\frac{B_c}{\mu_0} \frac{dB_c}{dT} \quad (56)$$

Keďže $\frac{dB_c}{dT} < 0$, entropia normálneho stavu je vyššia ako v supravodivom stave. Entropia je mierou neusporiadanosti daného systému, supravodivý stav je teda viac usporiadaný ako normálny stav (elektróny v supravodivom stave sa usporiadávajú do Cooperových párov). Entropiu daného stavu nevieme merať, vieme však merať niektoré veličiny, ktoré od nej závisia. Merné teplo súvisí s entropiou podľa vzťahu $c = T \frac{dS}{dT} = -T \left(\frac{d^2 G}{dT^2} \right)_{B_e, p}$. Využitím vzťah (56) môžeme vyjadriť rozdiel merného tepla v supravodivom a normálnom stave pri teplote T_c ($B_c(T = T_c) = 0$)

$$c_s(T_c) - c_n(T_c) = \frac{T_c}{\mu_0} \left(\frac{dB_c}{dT} \right)_{T=T_c}^2 \quad (57)$$

Takýto skok merného tepla je teda sprievodným javom fázového prechodu medzi supravodivým a normálnym stavom pri T_c , a možno ho experimentálne merať.

3.6 TEÓRIA GINZBURGA-LANDAUA

Rozsah platnosti londonovskej elektrodynamiky je ohraničený podmienkou, že koncentrácia Cooperových párov je priestorovo homogénna a nezávislá na magnetickom poli. V blízkosti rozhraní a v dostatočne silnom magnetickom poli však tento predpoklad neplatí. Keďže existencia Cooperových párov v supravodiči predstavuje isté usporiadanie vodivostných elektrónov, môžeme na popis priestorovo závislej koncentrácie Cooperových párov zaviesť *parameter usporiadania* $\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})| \exp\{i\Theta(\vec{r})\}$, pričom $|\Psi(\vec{r})|^2 = n_s(\vec{r}) \neq 0$ pre $T < T_c$. Takto zavedený parameter usporiadania korešponduje klasickej interpretácii kvantovomechanickej vlnovej funkcie pre Cooperove páry, preto ho nazývame tiež *pseudovlnovou funkciou*³⁶. V ustálenom stave je v každom bode supravodiča hodnota $\Psi(\vec{r})$ daná podmienkou minima voľnej energie. Objemovú hustotu Helmholtzovej voľnej energie supravodiča pre T blízke T_c možno vyjadriť v tvare (V. L. Ginzburg a L. D. Landau, 1950)

$$f_s = f_{n0} + \alpha(T) |\Psi(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2} \beta(T) |\Psi(\vec{r})|^4 + \frac{1}{2m_s} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\vec{r}) - q_s \vec{A}(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) \right|^2 + \frac{B^2(\vec{r})}{2\mu_0} \quad (58)$$

Druhý a tretí člen vo výraze (58) sú prvé párne členy Taylorovho rozvoja f_s podľa $|\Psi(\vec{r})|$ v okolí T_c v nulovom magnetickom poli³⁷ a predstavujú hustotu kondenzačnej energie supravodivého stavu. V ustálenom stave bez prítomnosti magnetického poľa ($B, A = 0$) a v "nekonečnej" hĺbke od rozhrania (teda mimo oblasť priestorových zmien $\Psi(\vec{r})$) pre hodnotu parametra usporiadania platí $|\Psi_\infty|^2 = -\frac{\alpha(T)}{\beta(T)}$, čo vyplýva z minimalizácie f_s podľa $|\Psi|^2$. Podmienka minima f_s ($\partial^2 f_s / \partial (|\Psi|^2)^2 > 0$) súčasne vedie na $\beta(T) > 0$, a teda $\alpha(T) < 0$, pre $T < T_c$. Je teda zrejmé, že kondenzačná energia je "záporná". Pre $T = T_c$ musí byť $\alpha(T_c) = 0$. Dosadením $|\Psi_\infty|^2$ do (58) dostávame $f_s(T) - f_{n0}(T) = -\alpha^2(T) / 2\beta(T)$. Keďže $|\Psi|^2 = n_s$, dá sa magnetická hĺbka vniku

³⁵Z definície $G = U - TS - \int \vec{B} \cdot \vec{B}_c / \mu_0 dV + pV$. Uvážením 2. vety termodynamickéj a za predpokladu, že $p, V = \text{kont.}$ v tuhej látke, dostávame (v jednotkovom objeme) $dG = -SdT - \vec{B} \cdot d\vec{B}_c / \mu_0$.

³⁶Pre T blízke k T_c (obor platnosti Ginzburgovej-Landauovej teórie) je parameter usporiadania $\Psi(\vec{r})$ úmerný parametru energetickej medzery $\Delta(\vec{r})$, pričom obe funkcie sú komplexné. Preto parameter usporiadania niekedy nazývame parametrom energetickej medzery alebo *potenciálom spárovania elektrónov*.

³⁷Nepárne členy v Taylorovom rozvoji $f_s(|\Psi(\vec{r})|)$ vypadnú z dôvodov symetrie.

vyjadriť ako $\lambda = (\mu_0 q_s^2 |\Psi|^2 / m_s)^{-1/2}$, a s uvažovaním vzťahu (54) možno koeficienty $\alpha(T)$, $\beta(T)$ vyjadriť pomocou fyzikálne merateľných veličín $\lambda(T)$, $B_c(T)$

$$\alpha(T) = -\frac{B_c^2(T) q_s^2 \lambda^2(T)}{\mu_0 m_s} \quad \beta(T) = \frac{\mu_0 B_c^2(T) q_s^4 \lambda^4(T)}{m_s^2}$$

Zvyšné tri členy vo výraze (58) opisujú priestorové zmeny $\Psi(\vec{r})$, prítomnosť vektorového potenciálu \vec{A} a magnetického poľa \vec{B}_e . Celkový rozdiel medzi f_s a f_{n0} pozostáva teda z kondenzačnej ("zápornej"), kinetickej a magnetickej energie. Minimalizáciou F_s vzhľadom na $\Psi(\vec{r})$ a $\vec{A}(\vec{r})$ dostávame *Ginzburgove-Landauove rovnice* (V. L. Ginzburg a L. D. Landau, 1950)

$$\alpha \Psi(\vec{r}) + \beta |\Psi(\vec{r})|^2 \Psi(\vec{r}) + \frac{1}{2m_s} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q_s \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \vec{j}_s &= \frac{q_s}{2m_s i} (\Psi^*(\vec{r}) \nabla \Psi(\vec{r}) - \Psi(\vec{r}) \nabla \Psi^*(\vec{r})) - \frac{q_s^2}{m_s} \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) \vec{A}(\vec{r}) = \\ &= \frac{q_s}{m_s} (\hbar \nabla \Theta - q_s \vec{A}) |\Psi(\vec{r})|^2 \end{aligned} \quad (60)$$

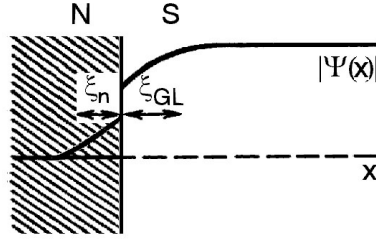
Vidíme, že rovnica (60) je identická s rovnicou (46). Tak ako rovnica (60) priamo opisuje supravodivý prúd či Meissnerov jav, riešením rovnice (59) môžeme dostať priestorové rozloženie parametra usporiadania v supravodiči. Ak predpokladáme malú lokálnu zmenu Ψ oproti ustálenej hodnote Ψ_∞ , $\Psi(x)/\Psi_\infty = \zeta(x) = 1 - \zeta_1(x)$, $\zeta_1 \ll 1$ (pre jednoduchosť v jednorozmernom prípade), možno rov. (59) linearizovať (v prípade $A = 0$) a vyjadriť v tvare³⁸ $\frac{d^2 \zeta_1}{dx^2} = \frac{2}{\xi_{GL}^2(T)} \zeta_1$, kde $\xi_{GL}(T)$ je tzv. *Ginzburgova-Landauova koherenčná dĺžka*. Riešením je $\zeta_1(x) \sim \exp\left\{\frac{-\sqrt{2}x}{\xi_{GL}(T)}\right\}$, lokálna porucha $\zeta_1(x)$ parametra usporiadania teda exponenciálne zaniká s charakteristickou dĺžkou $\xi_{GL}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\sqrt{2}B_c(T)\lambda(T)}$. Táto veličina je teplotne závislá, a nie je totožná s koherenčnou dĺžkou ξ_0 zavedenou v mikroskopickej či Pippardovej teórii, existuje však medzi nimi súvis. ξ_{GL} je teda charakteristickou vzdialenosťou pre priestorové zmeny parametra usporiadania, podobne ako λ charakterizuje priestorové zmeny magnetického poľa v supravodiči. Z praktických dôvodov sa definuje *Ginzburgov-Landauov parameter* $\kappa_{GL} = \frac{\lambda(T)}{\xi_{GL}(T)}$.

Špecifickú poruchu supravodivého stavu predstavujú rozhrania supravodivej a normálnej fázy. Bezprostredný kontakt s normálnym kovom spôsobuje lokálny pokles parametra usporiadania v supravodiči v blízkosti rozhrania, charakterizovaný koherenčnou dĺžkou ξ_{GL} . Na druhej strane, v normálnom kove v blízkosti rozhrania sa indukuje supravodivý stav - parameter usporiadania je nenulový, exponenciálne však zaniká smerom od rozhrania s charakteristickou dĺžkou $\xi_n = \left(\frac{\hbar D}{2\pi k_B T}\right)^{1/2}$, kde $D = v_F l / 3$ je difúzny koeficient v príslušnom kove. Tento jav nazývame *javom blízkosti*³⁹ (obr. 7) a v praxi má závažné dôsledky.

Z energetického hľadiska je však podstatné to, že veľkosť hustoty kondenzačnej energie ("zápornej") v supravodiči, súvisiacej s existenciou Cooperových párov, pri rozhraní klesá. Ak sa celý systém nachádza v magnetickom poli, potom pole vniká cez rozhranie do supravodiča, kde exponenciálne zaniká s charakteristickou dĺžkou λ . Vniknutie poľa do supravodiča však znamená lokálny pokles hustoty diamagnetickej energie ("kladnej"), spojenej s vypudením magnetického poľa z objemu supravodiča. Lokálne zmeny hustoty kondenzačnej a diamagnetickej energie pri povrchu určujú *povrchovú energiu rozhrania* - lokálnu odchylku Gibbsovej voľnej energie

³⁸s použitím priblíženia $\zeta - \zeta^3 = 1 - \zeta_1 - (1 - 3\zeta_1 + \dots) \cong 2\zeta_1$ pre $\zeta_1 \ll 1$

³⁹angl. *proximity effect*



Obr. 7: Jav blízkosti

od jej ustálenej hodnoty v dostatočnej vzdialenosti od rozhrania. Plošnú hustotu povrchovej energie pre rozhranie normálny kov - supravodič (v rovine $x = 0$) môžeme vyjadriť ako

$$\gamma_s = \delta \frac{B_c^2}{2\mu_0} \quad \delta = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(1 - \frac{B(x)}{B_c}\right)^2 - \left(\frac{\Psi(x)}{\Psi_\infty}\right)^4 \right] dx \approx \xi_{GL} - \lambda$$

Je zrejmé, že obe zložky v integráli reprezentujú lokálnu priestorovú poruchu diamagnetickej a kondenzačnej energie. Taktiež je zrejmé, že v závislosti od vzájomného pomeru ξ_{GL} a λ môže byť povrchová energia kladná ($\xi_{GL} > \lambda$) alebo záporná ($\xi_{GL} < \lambda$) (obr. 8). Presnejšie výpočty dávajú hraničnú hodnotu Ginzburgovho-Landauovho parametra $\kappa_{GL} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, odpovedajúcu prípadu $\delta = 0$. Ak $\kappa_{GL} < \frac{1}{\sqrt{2}}$, potom $\delta, \gamma_s > 0$ a rozhranie je energeticky nevýhodné. Prirodzené rozhrania medzi supravodivou a normálnou fázou v magnetickom poli sa v tomto prípade budú vytvárať tak, aby ich plocha bola minimálna. Takéto materiály nazývame *supravodičmi I. typu*. Naopak, ak $\kappa_{GL} > \frac{1}{\sqrt{2}}$, potom $\delta, \gamma_s < 0$ a existencia rozhraní fáz je energeticky výhodná (znižuje celkovú energiu systému), materiál bude mať preto snahu spontánne vytvárať fázové rozhrania s maximálnou plochou. Takéto materiály nazývame *supravodičmi II. typu*.

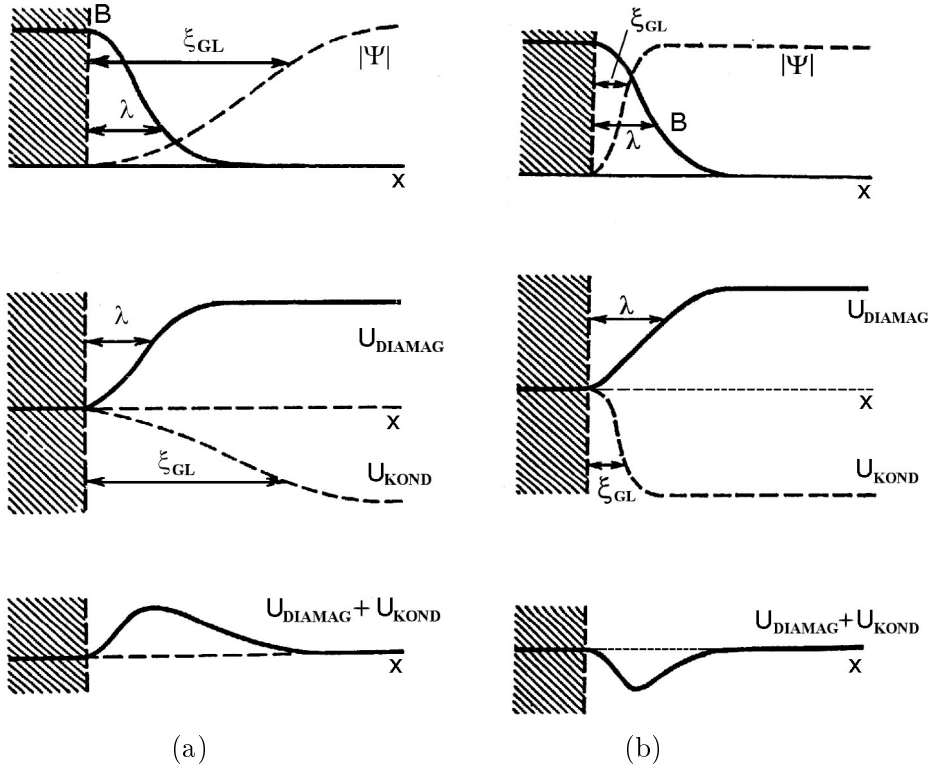
3.7 SUPRAVODIČE I. a II. TYPU

Supravodiče I. typu sú materiály s $\kappa_{GL} < \frac{1}{\sqrt{2}}$. V magnetickom poli tieto materiály kompaktné zotrúvajú v Meissnerovom stave až kým pole na ich povrchu nedosiahne hodnotu termodynamického kritického poľa B_c . Magnetické pole B vnútri objemovej vzorky je teda nulové a magnetizácia vzorky je $M = -B_e/\mu_0$. Pri poli B_c supravodivosť zaniká a materiál skokom prechádza do normálneho stavu ($M = 0$). Z termodynamického hľadiska dochádza ku skokovej zmene z usporiadanejšieho (supravodivého) stavu s nižšou entropiou S_s do neusporiadanejšieho (normálneho) stavu s vyššou entropiou S_n (rovnica (56)), ide teda o fázový prechod 1. druhu. Výnimku tvoria len krajné body $[T = 0, B_e = B_c(0)]$ a $[T = T_c, B_e = 0]$ hranice fáz na fázovom $B_e - T$ diagrame, v ktorých $S_s = S_n$, a prechod je fázovým prechodom 2. druhu⁴⁰.

Reálne geometrické tvary vzoriek však spôsobujú vznik *demagnetizačných polí*, čím dochádza ku lokálnemu zvýšeniu poľa na povrchu supravodiča oproti vonkajšiemu sýtiacemu poľu. Pole na povrchu dosiahne kritickú hodnotu B_c už pri vonkajšom poli $(1 - \mathcal{D})B_c$, kde $\mathcal{D} \in \langle 0, 1 \rangle$ je geometrický faktor opisujúci vplyv demagnetizačného poľa. V intervale polí $(1 - \mathcal{D})B_c < B_e < B_c$ vzniká nestabilný stav, *medzistav*⁴¹, kedy materiál už nemôže zotrvať v kompaktné supravodivom (Meissnerovom) stave, ale taktiež nemôže celkom prejsť do normálneho (nemagnetického) stavu.

⁴⁰Pri $T = 0$ je $S_n = S_s = 0$ a teda $\left(\frac{dB_c(T)}{dT}\right)_{T=0} = 0$. Pri $T = T_c$ je $B_c(T = T_c) = 0$ a z rovnice (56) je teda zrejmé, že $S_n = S_s$.

⁴¹angl. *intermediate state*



Obr. 8: Rozhranie normálny kov-supravodič pre $\kappa_{GL} < \frac{1}{\sqrt{2}}$ (a) a $\kappa_{GL} > \frac{1}{\sqrt{2}}$ (b)

Rozpadne sa teda na striedajúce sa supravodivé a normálne oblasti s rozhraniami s minimálnou plochou pozdĺž prenikajúceho poľa. Z praktického hľadiska medzistav nie je veľmi významný.

Nerovnosť $\xi_{GL} > \lambda$ pre supravodiče I. typu a súvis medzi ξ_{GL} a pippardovskou koherenčnou dĺžkou ξ vedú k nevyhnutnosti používať nelokálnu pippardovskú elektrodynamiku namiesto lokálnej londonovskej.

Celkom odlišne sa v magnetickom poli správajú materiály s $\kappa_{GL} > \frac{1}{\sqrt{2}}$, supravodiče II. typu. Meissnerov stav existuje v týchto materiáloch len v poliach menších než *dolné kritické pole*

$$B_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \kappa_{GL} = \frac{B_c}{\sqrt{2}\kappa_{GL}} \ln \kappa_{GL} < B_c \quad (61)$$

Po prekročení tohto poľa supravodivosť nezaniká, avšak magnetické pole preniká objemom supravodiča v podobe magnetických tokotrubíc - *Abrikosovových vírov* (A. A. Abrikosov, 1957). Abrikosovove víry (obr. 9a) majú vo svojej osi *normálne jadro* - oblasť s potlačenou koncentráciou Cooperových párov vo vzdialenosti $\approx \xi_{GL}$ okolo osi. Analytické vyjadrenie pre parameter usporiadania vo vnútri izolovaného víru možno odvodiť z Ginzburgových-Landauových rovníc len v limitných prípadoch:

$$|\Psi(r)| \cong \Psi_\infty \tanh\left(\frac{\nu r}{\xi_{GL}}\right), \quad r < \xi_{GL}$$

$$|\Psi(r)| \rightarrow \Psi_\infty, \quad r \gg \xi_{GL}$$

pričom $\nu \approx 1$ je číselná korekcia. Parameter usporiadania pre izolovaný vír si zachováva axiálnu symetriu. Mimo jadra sa teda koncentrácia Cooperových párov nemení a magnetické pole a prúdy možno opísať modifikovanou Londonovou rovnicou

$$\mu_0\lambda^2\nabla \times \vec{j}_s + \vec{B} = \vec{b}^0\Phi_0\delta_2(\vec{r}) \quad (62)$$

kde \vec{b}^o je jednotkový vektor v smere magnetického poľa a $\delta_2(\vec{r})$ je dvojrozmerná δ -funkcia. Pripomíname, že nerovnosť $\xi_{GL} < \lambda$ zaručuje splnenie podmienok platnosti lokálnych elektrodynamických vzťahov, supravodiče II. typu sú teda londonovskými supravodičmi. Riešením rovnice (62) dostávame axiálne symetrický priebeh magnetického poľa vo vnútri izolovaného Abrikosovovho víru v tvare

$$\vec{B}(r) = \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right) \vec{b}^o$$

kde $K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right)$ je modifikovaná Besselova funkcia 0-tého rádu. V limitných prípadoch môžeme tento výraz aproximovať:

$$B(r) \approx \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} \left(\frac{\pi\lambda}{2r}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{r}{\lambda}\right\}, \quad r \gg \lambda$$

$$B(r) \approx \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{\lambda}{r}\right), \quad \xi_{GL} < r \ll \lambda$$

V oblasti jadra víru $r \rightarrow 0$ rastie $K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right)$ neobmedzene, tu však Londonovu teóriu nemožno použiť kvôli prudko sa meniacej koncentrácii Cooperových párov. Exaktnejšie výpočty dávajú hodnotu v osi víru $B(r \rightarrow 0) = 2B_{c1}$. Magnetické pole je teda sústredené v oblasti o veľkosti $\approx \lambda$ okolo osi víru. S týmto poľom sú spojené cirkulujúce supravodivé prúdy, uzatvárajúce celú tokotrubicu (vír). Z rovnice (62) dostávame

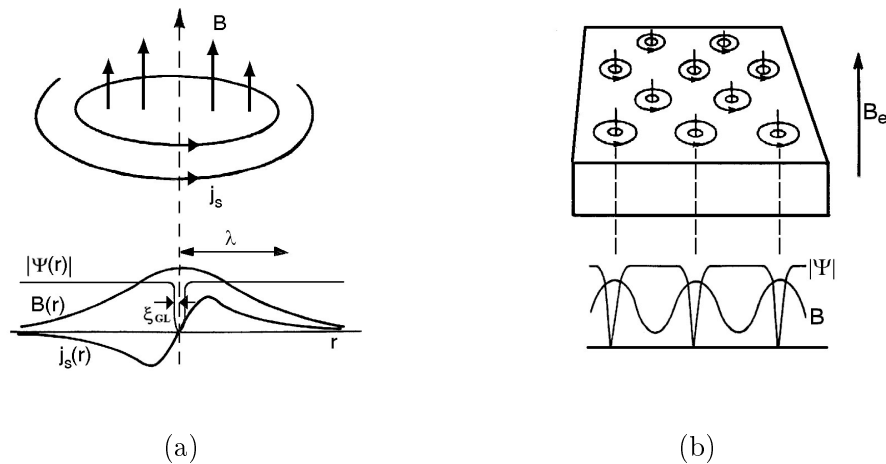
$$\vec{j}_s(r) = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\lambda^3} K_1\left(\frac{r}{\lambda}\right) \vec{\varphi}^o$$

kde $K_1\left(\frac{r}{\lambda}\right)$ je modifikovaná Besselova funkcia 1. rádu a $\vec{\varphi}^o$ je axiálny jednotkový vektor. Aproximatívny priebeh $j_s(r)$ je

$$j_s(r) \sim \exp\left\{-\frac{r}{\lambda}\right\}, \quad r \gg \lambda$$

$$j_s(r) \sim \frac{1}{r}, \quad r \ll \lambda$$

Priebeh magnetického poľa i prúdov v izolovanom Abrikosovovom víre je znázornený na obr. 9a.



Obr. 9: Izolovaný Abrikosovov vír (a) a mriežka Abrikosovových vírov (b)

Z rovnice (62) je taktiež zrejmé, že úhrnný magnetický tok pripadajúci na jeden Abrikosovov vír odpovedá práve jednému elementárnemu kvantu Φ_0 . Je to priamy dôsledok rovnice kvantovania fluxoidu (50) a "zápornej" povrchovej energie rozhrania normálnej a supravodivej fázy.

Každý Abrikosovov vír totiž prirodzene vytvára takéto rozhranie v okolí svojho normálneho jadra. Vnikanie magnetického poľa v tvare takýchto vírov do supravodiča je teda energeticky výhodné, pretože znižuje celkovú energiu systému. Celková plocha rozhraní sa zväčšuje minimalizovaním polomeru vírov a súčasným narastaním ich počtu (pri zachovaní celkového magnetického toku), preto je nevýhodné, aby víry obsahovali viac než jediné kvantum Φ_0 (hoci rovnica kvantovania fluxoidu im to umožňuje).

Bezprostredne po prekročení B_{c1} narastá koncentrácia vírov s nekonečnou strmou až pokiaľ sa víry (ich magnetické polia a prúdy) nezačnú prekrývať a navzájom odpudzovať. Preto aj hodnota B_{c1} je blízka poľu, kedy na plochu odpovedajúcu jednému izolovanému víru $\approx \pi\lambda^2$ pripadá magnetický tok rovnajúci sa Φ_0 . Vzájomné odpudzovanie vírov vedie ku ich priestorovému usporiadaniu - vzniká *mriežka vírov* (obr. 9b). Najpravdepodobnejším (energeticky najvýhodnejším) usporiadaním je trojuholníková mriežka. Vzdialenosť susedných vírov v mriežke je $a_l \cong \sqrt{\frac{\Phi_0}{B}}$. Takáto silná vzájomná magnetická interakcia vírov v mriežke vedie ku kolektívnemu správaniu mriežky ako celku.

Stav supravodiča II. typu s Abrikosovovými vírmi sa nazýva *zmiešaným stavom*⁴², niekedy tiež *Šubnikovovou fázou* (L. V. Šubnikov, 1937). Zmiešaný stav pretrváva aj vo vysokých magnetických poliach, až po *horné kritické pole*

$$B_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{GL}^2} = \sqrt{2}\kappa_{GL}B_c > B_c \quad (63)$$

Pri B_{c2} supravodivosť úplne zaniká v dôsledku úplného prekrývania normálnych jadier vírov v mriežke (magnetický tok víru Φ_0 pripadá na plochu jadra $\approx \pi\xi_{GL}^2$). Z termodynamického hľadiska ide o fázový prechod 2. druhu, koncentrácia Cooperových párov klesá k nule spojitě.

Pri paralelnej orientácii magnetického poľa k rozhraniu supravodiča s dielektrikom možno pozorovať v povrchovej vrstve o hrúbke $\approx \xi_{GL}$ *povrchovú supravodivosť*, pretrvávajúcu až po $B_{c3} \cong 1,7B_{c2}$. Tento jav však nemá praktický význam.

Polia B_{c1} a B_{c2} sú spoločne zviazané s termodynamickým kritickým poľom B_c vzťahom

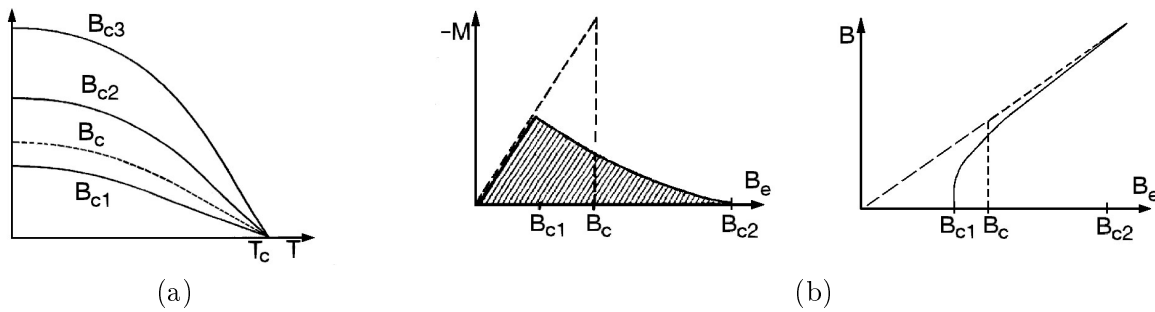
$$B_{c1}B_{c2} = B_c^2 \ln \kappa_{GL}$$

pre každú hodnotu κ_{GL} . Na obr. 10a sú znázornené teplotné závislosti B_c , B_{c1} , B_{c2} a B_{c3} . Závislosť magnetizácie i strednej hustoty magnetického toku (magnetickej indukcie) od vonkajšieho poľa na povrchu supravodiča I. a II. typu sú znázornené na obr. 10b. Neexistuje jednotné analytické vyjadrenie $M(B_e)$ krivky supravodiča II. typu pre celú oblasť $B_{c1} < B_e < B_{c2}$, len v jej jednotlivých častiach. Dá sa však ukázať⁴³, že $\int_0^{B_{c2}} M dB_e = -\frac{B_c^2}{2\mu_0}$. Pre supravodiče I. typu zas platí $\int_0^{B_c} M dB_e = -\frac{1}{\mu_0} \int_0^{B_c} B_e dB_e = -\frac{B_c^2}{2\mu_0}$. Tieto integrály určujú obsah plochy pod magnetizačnou krivkou $M(B_e)$, táto plocha je teda v oboch prípadoch rovnaká a jednoznačne určená hodnotou B_c . Termodynamické kritické pole B_c má teda fyzikálny význam aj u supravodičov II. typu.

V reálnych supravodičoch II. typu môžu existovať rôzne nehomogenity či štruktúrne poruchy, ktoré bránia rovnomernému rozloženiu vírov v podobe pravidelnej mriežky v objeme. Napr. v prípade výskytu malých ostrovčekov (precipitátov) normálnej fázy alebo s potlačenou supravodivosťou je energeticky výhodnejšie aby normálne jadrá vírov prechádzali týmito poruchami (minimalizuje sa objem normálnej fázy). Takáto interakcia môže tiež súvisieť so zmenou elastickej

⁴²angl. *mixed state*

⁴³Pre hustotu Gibbsovej voľnej energie v supravodivom a normálnom stave platí $\frac{\partial g_s}{\partial B_e} = -\frac{B}{\mu_0}$, $\frac{\partial g_n}{\partial B_e} = -\frac{B_e}{\mu_0}$, a teda $\partial(g_n - g_s) = \frac{B - B_e}{\mu_0} \partial B_e = M \partial B_e$. Pre B_{c2} platí $g_n = g_s$, zatiaľ čo pri $B_e = 0$, $B = 0$ dostávame $g_n - g_s = f_{n0} - f_{s0} = \frac{B_c^2}{2\mu_0}$.



Obr. 10: Teplotné závislosti kritických magnetických polí B_c , B_{c1} , B_{c2} a B_{c3} (a), závislosť magnetizácie M a magnetickej indukcie B supravodiča I. (čiarkovaná čiara) a II. (plná čiara) typu od vonkajšieho poľa B_e (b)

energie kryštalografickej mriežky pri fázovom prechode. Prímiesné atómy či ióny s nevykompenzovaným magnetickým momentom zas silovo interagujú s magnetickým momentom vírov. Podobne budú víry interagovať s rozhraniami, rovinami dvojčatenia, dislokáciami (splnenie okrajových podmienok na rozhraní). Vo všetkých týchto prípadoch dochádza ku priľahovaniu vírov ku týmto defektom. Tento efekt nazývame *kotvenie* alebo *pinning*⁴⁴, a príslušné defekty *pinningovými centrami*. Pri dostatočnej koncentrácii vírov i defektov dochádza ku kolektívnej interakcii medzi mriežkou vírov a sústavou pinningových centier (*kolektívny pinning*). Stabilné rozloženie vírov je dané rovnováhou medzi silami vzájomného odpudzovania vírov v mriežke (Lorentzova sila s objemovou hustotou $\vec{f}_L = \vec{j}_s \times \vec{B}$) a silami pinningu (s objemovou hustotou f_p). V neprítomnosti pinningu sa príspevky Lorentzových síl od okolitých vírov kompenzujú navzájom, rovnako ako cirkulujúce prúdy tvoriace susediace víry v pravidelnej mriežke. Výsledný makroskopický prúd \vec{j}_s je teda nenulový len na povrchu (nevykompenzované prúdy vírov na povrchu), a superponuje sa na povrchový meissnerovský diamagnetický prúd (obr. 11). Naproti tomu prítomnosť pinningovej sily zaručuje nenulovosť výsledného makroskopického prúdu \vec{j}_s v celom objeme preniknutom vírmi a s ním súvisiaceho gradientu koncentrácie vírov (obr. 11). Rovnosť $f_L = f_p$ vedie (v jednorozmernom prípade) na

$$B \frac{dB}{dx} = \mu_0 f_p(B) \quad (64)$$

strmosť priestorovej zmeny hustoty magnetického toku je teda daná silou pinningu a je to maximálna strmosť pri zachovaní stabilného rozloženia vírov⁴⁵. Odpovedajúca (maximálna) - *kritická* prúdová hustota je

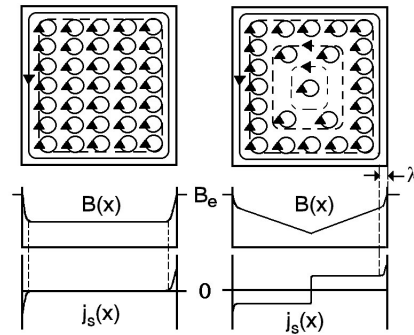
$$j_c(B) = \frac{f_p(B)}{B} \quad (65)$$

Rovnice (64), (65) opisujú *kritický stav* - v objeme supravodiča preniknutom magnetickým poľom tečú makroskopické supravodivé prúdy s kritickou hustotou j_c . Rôzne mechanizmy pinningu vedú na rôzne závislosti $j_c(B)$. Na ich fenomenologický opis existujú viaceré modely, napr. Beanov model $j_c(B) = kont_1$, Kimov-Andersonov model $j_c(B) = \frac{kont_1}{|B| + kont_2}$ a pod.

Koncentračný profil magnetického toku v kritickom stave závisí od spôsobu magnetizovania vzorky - magnetickej histórie. Pri náraste vonkajšieho poľa hustota vírov smerom od povrchu klesá, pri následnom poklese vonkajšieho poľa vzniká pri povrchu oblasť s opačným gradientom hustoty vírov a opačným smerom makroskopického prúdu (obr. 12). Keďže tieto objemové prúdy prispievajú ku celkovému magnetickému momentu vzorky, tvoria hysteréznú -

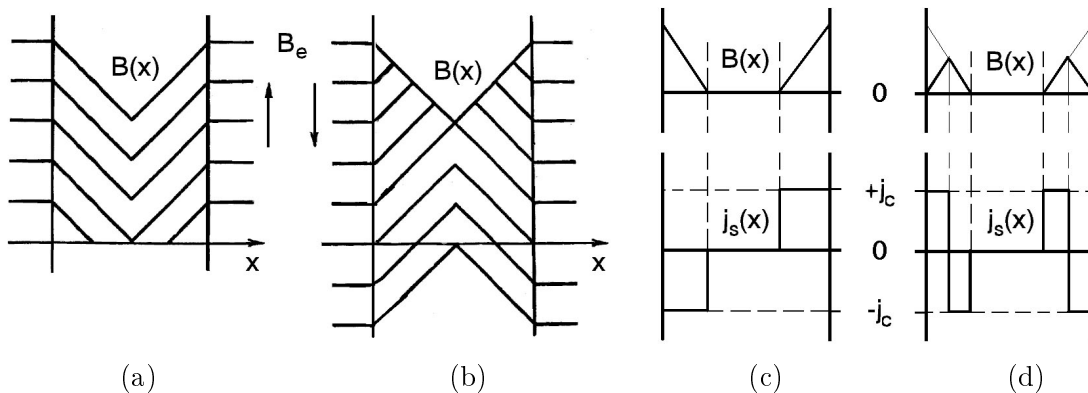
⁴⁴ *pin* = špendlík angl.

⁴⁵ Analógia napr. s kopčekom piesku - strmosť kopčeka je daná rovnováhou síl tiaže a trenia.



Obr. 11: Rovnomerné a nerovnomerné rozloženie vírov a odpovedajúce profily magnetickej indukcie a tieniacich prúdov v objeme supravodiča II. typu. Výsledné objemové makroskopické supravodivé prúdy sú znázornené čiarkovanou čiarou

nerovnovážnu - zložku magnetizácie, ktorá sa superponuje (pripočítava i odpočítava) na nehysteréznu - rovnovážnu - magnetizáciu tvorenú povrchovými prúdmi (obr. 13). U supravodičov so silným pinningom - tvrdých supravodičov - nerovnovážna zložka magnetizácie výrazne prevláda. Tvar hysteréznej magnetizačnej krivky je pritom určený závislosťou $j_c(B)$ (obr. 14).

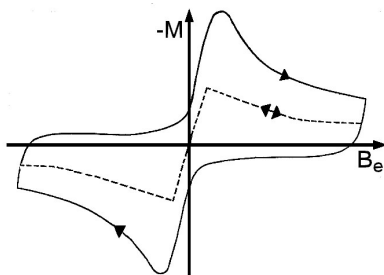


Obr. 12: Profil magnetickej indukcie a tieniacich prúdov v objeme tvrdého supravodiča II. typu pri postupnom náraste (a)(c) a následnom poklese (b)(d) vonkajšieho poľa podľa Beanovho modelu

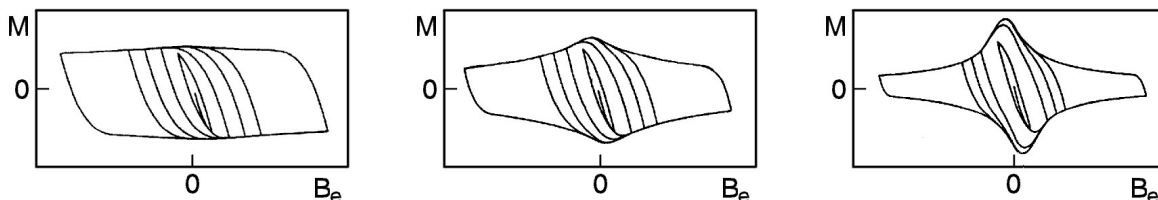
Pri nenulových teplotách dochádza ku tepelne aktivovaným preskokom vírov či celých zväzkov vírov medzi jednotlivými pinningovými polohami, s pravdepodobnosťou preskokov úmernou $\exp\left\{-\frac{U_0}{k_B T}\right\}$, kde U_0 je aktivačná energia pinningu (hĺbka potenciálovej jamy pinningového centra). Hoci tento pohyb je spontánny, prednostne prebieha v smere pôsobiacej Lorentzovej sily, čo má za následok relaxáciu nerovnovážnej zložky magnetizácie - postupný rozpad kritického koncentračného profilu vírov.

3.8 KRITICKÉ PRÚDY V SUPRAVODIČOCH

Kritickým prúdom nazývame maximálny jednosmerný supravodivý prúd, ktorý je schopný supravodič preniesť v stave s nulovým elektrickým odporom. Existuje viacero mechanizmov vedúcich v rôznych prípadoch ku stratám energie elektrického prúdu, čo sa navonok prejavuje nenulovým elektrickým odporom. Rozoberieme si teraz jednotlivé fyzikálne mechanizmy určujúce kritický prúd v supravodičoch.



Obr. 13: Hysterézná slučka nerovnovážnej magnetizácie tvrdého supravodiča II. typu. Príspevok rovnovážnej magnetizácie je znázornený čiarkovanou čiarou



Obr. 14: Krivky nerovnovážnej magnetizácie tvrdých supravodičov II. typu pre rôzne závislosti $j_c(B)$

V masívnych supravodičoch I. typu dochádza ku rozrušovaniu supravodivosti ak sa magnetická energia spojená s prúdom vyrovná kondenzačnej energii supravodivého stavu. Podľa *Silsbeeho pravidla* (F. B. Silsbee, 1916) kritický prúd je taký prúd, ktorý na povrchu supravodiča vytvorí magnetické pole rovné termodynamickému kritickému poľu B_c . Napr. pre valcový vodič o polomere a platí

$$I_c(T) = \frac{2\pi a}{\mu_0} B_c(T) \quad (66)$$

Ak uvážime, že v dôsledku Meissnerovho javu tento prúd tečie len v povrchovej vrstve o hrúbke $\approx \lambda$, dostávame pre odpovedajúcu *kritickú prúdovú hustotu*

$$j_c(T) = \frac{B_c(T)}{\mu_0 \lambda(T)} \quad (67)$$

Po prekročení kritického prúdu supravodič prechádza postupne do medzistavu a normálneho stavu. Pri súčasne naloženom vonkajšom magnetickom poli je kritický prúd určený superpozíciou vonkajšieho poľa a vlastného poľa vytváraného prúdom.

Ak supravodivý prúd preteká veľmi tenkým zúženým miestom (pričné rozmery $\approx \xi_{GL}$), potom limitujúcim faktorom sa stáva kinetická energia Cooperových párov. Táto totiž môže dosiahnuť hodnotu kondenzačnej energie skôr než energia vlastného magnetického poľa prúdu, lebo vzhľadom na malý pričný prierez je celkový prúd malý i pri veľkej prúdovej hustote. Z Ginzburgovej-Landauovej teórie dostávame v tomto prípade pre kritickú prúdovú hustotu výraz

$$j_c(T) = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{B_c(T)}{\mu_0 \lambda(T)} \quad (68)$$

Táto hodnota j_c je nižšia než v londonovskom priblížení (67), pretože Ginzburgova-Landauova teória započítava pokles koncentrácie Cooperových párov so zvyšujúcou sa ich kinetickou energiou.

Zatiaľ čo v supravodičoch I. typu súvisí kritický prúd s rozrušovaním Cooperových párov a zánikom supravodivého stavu, v supravodičoch II. typu je kritický prúd určený dynamikou

Abrikosovových vírov v zmiešanom stave. Prúd prechádzajúci takýmto supravodičom s hustotou j totiž pôsobí na mriežku vírov Lorentzovou silou $\vec{f}_L = \vec{j} \times \vec{B}$ (na jednotku objemu). Ak víry nie sú účinne zakotvené (absencia pinningu), budú sa pod vplyvom tejto sily pohybovať rýchlosťou \vec{v} v smere kolmom na smer poľa i prúdu. Pohyb vírov však predstavuje časovú zmenu magnetického poľa, v dôsledku čoho vzniká elektrické pole $\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}$ v smere prúdu. Supravodič sa teda nachádza v odporovom stave s efektívnym merným odporom $\rho_{FF} = E/j$. Takýto pohyb voľných vírov nazývame *tečením*⁴⁶. Straty energie pri pohybe vírov možno interpretovať ako straty v normálnych jadrách vírov účinkom elektrického poľa a možno ich charakterizovať koeficientom viskozity (v jednotke objemu)

$$\eta = \frac{\Phi_0 B}{2\pi \xi_{GL}^2 \rho_n} = \frac{B_{c2} B}{\rho_n}$$

kde ρ_n je merný odpor v normálnom stave. Viskózný charakter pohybu spôsobuje ustálenie rýchlosti vírov na hodnotu danú rovnováhou Lorentzovej a viskózneho sily (trenia), $jB = \eta v$, pričom výkon rozptýlený na jednotku objemu je $P = -\vec{f}_L \cdot \vec{v} = \eta v^2$. Merný odpor v režime tečenia vírov môžeme teda vyjadriť v tvare

$$\rho_{FF} = \frac{B^2}{\eta} = \rho_n \frac{B}{B_{c2}} \quad (69)$$

Na určenie kritického prúdu v homogénnom supravodiči II. typu možno teda taktiež použiť Silsbeeho pravidlo, avšak aplikované na dolné kritické pole B_{c1} . Ak máme napr. valcový vodič v nulovom vonkajšom magnetickom poli, potom kritickým prúdom vytvoríme na jeho povrchu pole B_{c1} . Po prekročení tohto prúdu začnú na povrchu vznikáť (*nukleovať*) Abrikosovove víry v tvare sústredných uzavretých prstencov, pod vplyvom prúdu sa budú zmršťovať do stredu, kde zaniknú (*anihilujú*). Pre nenulové vonkajšie pole $B_e < B_{c1}$ bude I_c dané superpozíciou vonkajšieho a vlastného poľa, podobne ako u supravodičov I. typu. Pre vonkajšie polia $B_e > B_{c1}$ bude kritický prúd nulový⁴⁷. Treba pripomenúť, že prúd bude stále pretekať len po povrchu supravodiča (podobne ako v Meissnerovom stave) a interakcia prúdu s celou mriežkou vírov bude sprostredkovaná vírmi v blízkosti povrchu. Taktiež merný odpor ρ_{FF} bude stále menší než ρ_n , až pokiaľ pole vo vzorke (hustota vírov), či už vytvorené vonkajším alebo vlastným poľom prúdu, nedosiahne horné kritické pole B_{c2} , kedy supravodivý stav zanikne úplne.

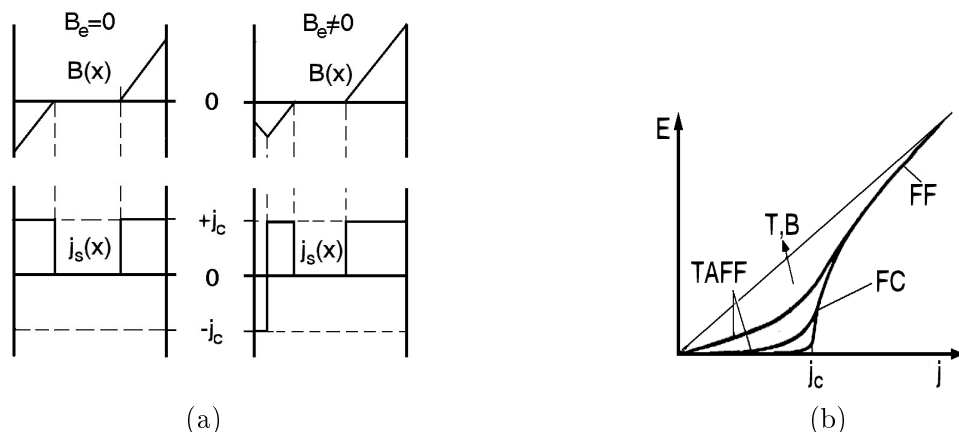
Z praktického hľadiska sú oveľa zaujímavejšie tvrdé supravodiče II. typu (s účinným pinningom). Pinning totiž bráni pohybu vírov v zmiešanom stave. Víry vytvorené vlastným poľom prúdu sa nukleujú na povrchu a do objemu prenikajú obdobne ako víry vytvorené vonkajším poľom - vzniká stabilný koncentračný profil odpovedajúci kritickému stavu (obr. 15a). Prúd pritom preteká v celom objeme preniknutom vírmi s kritickou prúdovou hustotou $j_c = f_p/B$. Zvyšovaním prúdu sa len zväčšuje objem preniknutý poľom a prúdom. Za kritickú považujeme takú hodnotu prúdu, kedy prúd preteká (s kritickou hustotou j_c) celým objemom. Ďalšie zvyšovanie prúdu totiž musí byť sprevádzané zvýšením prúdovej hustoty nad kritickú, čo vedie ku pohybu (tečeniu) mriežky vírov a teda ku stratám a nenulovému elektrickému odporu.

Tepelne aktivovaný pohyb vírov pri nenulových teplotách sa v tomto prípade prejaví v podobe nenulového elektrického odporu už pri najmenších prúdoch v zmiešanom stave. Efektívny merný odpor $\rho = E/j$ môžeme vyjadriť v tvare

$$\rho = 2 \frac{L\omega_0 B}{j} \exp \left\{ \frac{-U_0}{k_B T} \right\} \sinh \left(\frac{j}{j_c} \frac{U_0}{k_B T} \right) \quad (70)$$

⁴⁶ angl. *flux flow*

⁴⁷ Ak sa homogénny supravodič II. typu nachádza v zmiešanom stave vplyvom vonkajšieho magnetického poľa, potom ľubovoľne malý transportný prúd vyvolá pohyb vírov a teda elektrický odpor. Výnimku tvorí prípad $\vec{j} \parallel \vec{B}$.



Obr. 15: Profil magnetickej indukcie a prúdu v objeme tvrdého supravodiča II. typu s transportným prúdom (podľa Beanovho modelu) pre prípady $B_e = 0$ a $B_e \neq 0$ (a) a VA charakteristika tvrdého supravodiča II. typu pri nenulových teplotách (b)

kde L , ω_0 a U_0 sú charakteristická vzdialenosť a frekvencia a aktivačná energia tepelne aktivovaných preskokov vírov. Pre malé prúdy s hustotami $j \ll j_c$ výraz (70) prechádza na

$$\rho \cong 2 \frac{L\omega_0 B}{j_c} \frac{U_0}{k_B T} \exp \left\{ \frac{-U_0}{k_B T} \right\} = \rho_{TAF\!F}$$

Tento režim nazývame *tepelne aktivovaným tečením*⁴⁸, pričom $\rho_{TAF\!F}$ má ohmický charakter (nezávisí na j), čo odpovedá lineárnej časti voltampérovej (VA) charakteristiky (obr. 15b). Pre väčšie prúdy $j \approx j_c$ dostávame z rovnice (70)

$$\rho \cong \frac{L\omega_0 B}{j_c} \exp \left\{ \left(\frac{j}{j_c} - 1 \right) \frac{U_0}{k_B T} \right\} = \rho_{FC}$$

čo odpovedá nelineárnemu režimu *plazenia vírov*⁴⁹. Pre veľké prúdy $j \gg j_c$ pinning prestáva byť účinný a nastáva režim viskózneho tečenia vírov s $\rho = \rho_{FF}$ a lineárnou časťou VA charakteristiky (obr. 15b).

Vysoké hodnoty kritického prúdu i horného kritického poľa u tvrdých supravodičov II. typu predurčujú tieto materiály na silnoprúdové aplikácie. Tepelne aktivovaný pohyb vírov je z praktického hľadiska negatívnym javom, preto sa jeho potlačeniu venuje značná pozornosť.

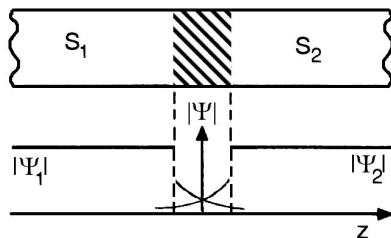
⁴⁸ angl. *thermally activated (assisted) flux flow*

⁴⁹ angl. *flux creep*

4 SLABÁ SUPRAVODIVOSŤ

4.1 JOSEPHSONOVE ROVNICE. JOSEPHSONOVE JAVY

O *slabej supravodivosti* hovoríme vtedy, ak supravodivý prúd prechádza miestom s potlačeným parametrom usporiadania (zníženou koncentráciou Cooperových párov), spájajúcim dve supravodivé oblasti - *slabým spojom*. Niektoré z praktického hľadiska najzaujímavejšie supravodivé slabé spoje sú opísané v čl. 4.6. Podstatu fyzikálnych procesov v týchto štruktúrach si opíšeme na prípade *tunelového* spoja - dvoch supravodivých elektród oddelených tenkou vrstvou dielektrika (izolantu). Takáto štruktúra je priezračná z hľadiska tunelovania kvázičastíc⁵⁰. Ak je však izolantná bariéra dostatočne tenká, môže dôjsť aj k tunelovaniu Cooperových párov. V izolante totiž v blízkosti rozhrania so supravodičom (do hĺbky $\approx \xi_{GL}$) existuje oblasť s nenulovou koncentráciou Cooperových párov. Ak je hrúbka bariéry porovnateľná s koherenčnou dĺžkou ξ_{GL} , potom sa tieto oblasti na oboch stranách bariéry navzájom prekrývajú (obr. 16) - parameter usporiadania je teda nenulový naprieč celou bariérou.



Obr. 16: *Josephsonovský spoj*

Ak pre jednoduchosť predpokladáme, že obe elektródy 1 a 2 sú z rovnakého supravodiča, potom ich parametre usporiadania $\Psi_1 = |\Psi| \exp\{i\Theta_1\}$ a $\Psi_2 = |\Psi| \exp\{i\Theta_2\}$ sa líšia len fázou. Pre vzájomný fázový rozdiel $\varphi = \Theta_1 - \Theta_2$ platia *Josephsonove rovnice*⁵¹ (B. Josephson, 1962)

$$j_J = j_c \sin \varphi \quad (71)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{2\pi}{\Phi_0} V \quad (72)$$

kde j_J je hustota supravodivého - *josephsonovského* prúdu, prechádzajúceho slabým spojom, pričom j_c je jeho maximálna - *kritická* hustota (je daná vlastnosťami elektród i bariéry), a V je napätie na spoji medzi elektródami. Slabé spoje, ktoré možno opísať Josephsonovými rovnicami, nazývame *josephsonovskými*.

Prvá z rovníc dáva teda do súvisu hustotu supravodivého prúdu s rozdielom fáz makroskopických vlnových funkcií naprieč spojom, obdobne ako rovnica (46) resp. (60) pre kompaktný supravodič. V oboch prípadoch ide o prejav fundamentálnej vlastnosti supravodičov - *fázovej koherencie (synchronizácie)*. Supravodivý prúd tečie v smere poklesu fázy. Zatiaľ čo v kompaktnom supravodiči je tento pokles spojitý (definujeme gradient fázy $\nabla\Theta$), slabý spoj chápeme ako prvok s lokalizovaným (skokovým) rozdielom fáz medzi hodnotami Θ_1 a Θ_2 na rozhraniach bariéry. Pri takto definovanom fázovom rozdieli φ však vzniká obtiaž v prípade nenulového elektromagnetického potenciálu \vec{A} . Pri kalibračnej transformácii $\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \nabla\chi$ (χ je skalárna funkcia) sa totiž transformuje i fáza $\Theta \rightarrow \Theta - \frac{2\pi}{\Phi_0}\chi$, čo by viedlo k nejednoznačnosti φ , a to protirečí požiadavke

⁵⁰Tunelovanie kvázičastíc tunelovými spojmi je opísané v čl. 7.1.

⁵¹Fenomenologické odvodenie Josephsonových rovníc môže čitateľ nájsť napr. v knihe Feynman, R. P., Leighton, R. B., Sands, M., Feynmanove prednášky z fyziky 5, Alfa, Bratislava 1990, str. 529.

kalibračnej invariantnosti Josephsonových rovníc. Preto treba v tomto prípade zaviesť v Josephsonových rovniciach *kalibračne invariantný fázový rozdiel*

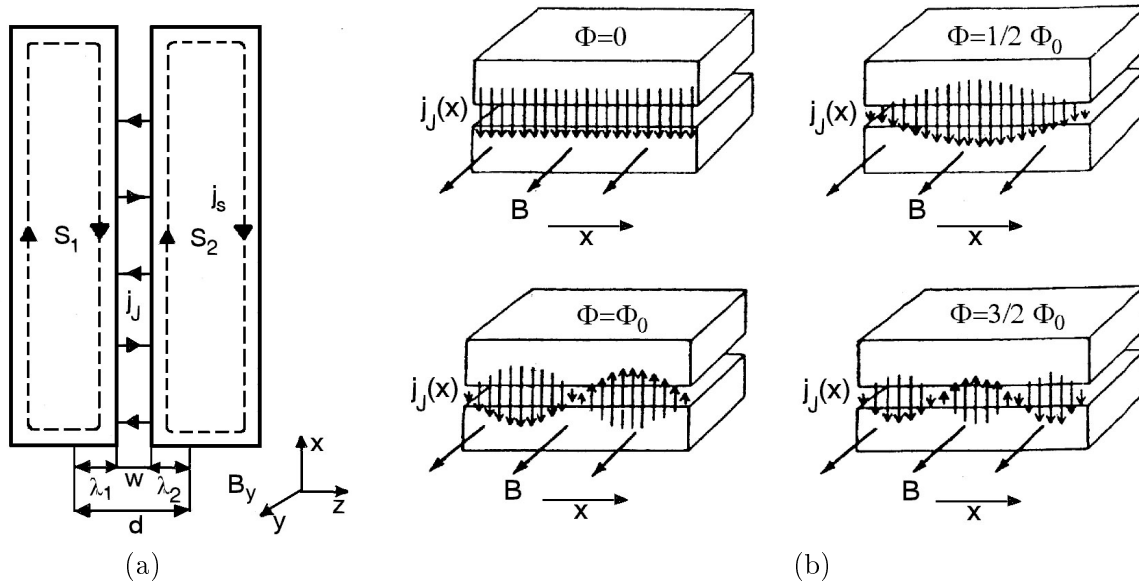
$$\varphi = \Theta_1 - \Theta_2 - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_1^2 \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (73)$$

kde integračná dráha je vedená naprieč bariérou. Ak sa $\varphi \neq 0$ v čase nemení, preteká spojom stacionárny prúd pri nulovom napätí (rov. (72)). Tento jav nazývame *jednosmerným (stacionárnym) Josephsonovým javom*.

Druhá Josephsonova rovnica dáva do súvisu časovú zmenu fázového rozdielu s elektrickým napätím na spoji. Pri danom napätí (napr. z vonkajšieho zdroja) dostávame integráciou rov. (72) a následným dosadením do (71)

$$\varphi(t) = \varphi_0 + \frac{2\pi}{\Phi_0} \int V dt \quad j_J(t) = j_c \sin \left(\varphi_0 + \frac{2\pi}{\Phi_0} \int V dt \right) \quad (74)$$

Josephsonovský prúd teda obsahuje v čase sa meniacu striedavú zložku. Ide o *striedavý (nestacionárny) Josephsonov jav*. V najjednoduchšom prípade $V(t) = V_0 = \text{konšt.}$ dostávame $j_J(t) = j_c \sin(\varphi_0 + \omega_0 t)$, $\omega_0 = \frac{2\pi}{\Phi_0} V_0$. Josephsonovský spoj je v tomto prípade generátorom harmonického prúdu s frekvenciou $\frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{V_0}{\Phi_0}$ (483,59 MHz/1 μ V). Hovoríme o *josephsonovskej generácii*.



Obr. 17: *Tieniace prúdy v elektródach a josephsonovský prúd naprieč bariérou krátkeho spoja vo vonkajšom magnetickom poli (a), rozloženie josephsonovského prúdu pozdĺž bariéry krátkeho spoja pre rôzne hodnoty magnetického toku Φ prenikajúceho bariérou (b)*

4.2 JOSEPHSONOVSKÝ SPOJ V MAGNETICKOM POLI

Vonkajšie magnetické pole vyvoláva tieniace prúdy na povrchu supravodičov (v prípade Meissnerovho javu do hĺbky λ), teda aj v elektródach josephsonovského spoja pozdĺž rozhraní s dielektrickou bariérou (obr. 17a). S týmito prúdmi je spojený (rovnice (46), (60)) gradient fázy pozdĺž rozhraní. Následkom toho sa fázový rozdiel naprieč spojom (v smere osi z) mení pozdĺž spoja (smer osi x) v smere kolmom na smer magnetického poľa (smer osi y)

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{2\pi}{\Phi_0} dB \quad (75)$$

kde $d = w + \lambda_1 + \lambda_2$ je *efektívna* hrúbka bariéry⁵², w je jej geometrická hrúbka, a λ_1, λ_2 sú magnetické hĺbky vniku v jednotlivých elektródach. Magnetické pole pozdĺž spoja priestorovo moduluje rozloženie josephsonovskej prúdovej hustoty (obr. 17b)

$$j_J(x) = j_c \sin \left(\varphi_0 + \frac{2\pi}{\Phi_0} d \int B dx \right) \quad (76)$$

a fázový rozdiel v spoji je určený rovnicou (v stacionárnom prípade)

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda_J} \sin \varphi \quad (77)$$

kde $\lambda_J = \left(\frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0 d j_c} \right)^{1/2}$ je *josephsonovská hĺbka vniku*. Ak dĺžka spoja pozdĺž bariéry (smer x) $L \ll \lambda_J$, potom hovoríme o *krátkom* spoji. Magnetické pole i supravodivý prúd prenikajú v takomto prípade pozdĺž celej bariéry. V dôsledku priestorovej modulácie prúdovej hustoty (rovnica (76)) je celkový josephsonovský prúd I_J , prechádzajúci pravouhlým spojom o rozmeroch L a W (v smeroch x a y), závislý na celkovom magnetickom toku $\Phi (= \iint B dx dz = d \int B dx)$, prenikajúcom efektívnou plochou Ld podľa vzťahu

$$I_J(\Phi) = j_c L W \left| \frac{\sin \pi\Phi/\Phi_0}{\pi\Phi/\Phi_0} \right| \sin \varphi_0 = I_c(\Phi) \sin \varphi_0 \quad (78)$$

ako je to znázornené na obr. 18a. Tento jav je analógiou difrakcie koherentných zväzkov svetla na pravouhlej štrbine, v tomto prípade však ide o difrakciu koherentných vln pravdepodobnosti výskytu Cooperových párov (vlnových funkcií), ako dôsledok fázovej koherencie⁵³.

Ak $L \gg \lambda_J$, hovoríme o *dlhom* spoji. Magnetické pole a s ním spojené (tieniace) prúdy, ako i transportný prúd, prenikajú do spoja v tomto prípade len na okrajoch, do hĺbky $\approx \lambda_J$, zatiaľ čo vnútro spoja je odtienené. Ide o analógiu Meissnerovho javu a λ_J je analógom λ (resp. λ_L). Až po presiahnutí *josephsonovského kritického poľa*

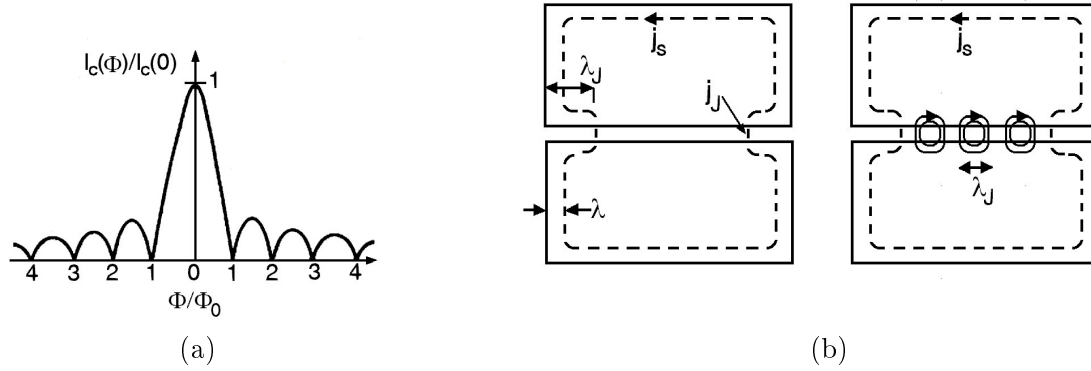
$$B_{c1J} = \frac{4}{\pi} \mu_0 \lambda_J j_c = \frac{2\Phi_0}{\pi^2 d \lambda_J} \quad (79)$$

peniká pole (i prúdy) do vnútra spoja vo forme *Josephsonových vírov* pozdĺž bariéry. Tieto víry sú analógom Abrikosovových vírov, nemajú však normálne jadro (sú lokalizované v bariére s malou koncentráciou Cooperových párov). Rozmer Josephsonovho víru naprieč bariérou je d a pozdĺž bariéry $\approx \lambda_J$, pričom magnetický tok obsiahnutý v jednom víre je práve Φ_0 (tomu odpovedá i hodnota B_{c1J}). Víry v bariére vytvárajú reťazce - jednorozmernú mriežku (obr. 18b).

⁵² d je hrúbka oblasti preniknutej poľom (bariéra + povrch elektród).

⁵³Obdobne pre kruhový josephsonovský spoj by sme dostali výraz zhodný s výrazom pre ohyb svetla na kruhovej štrbine.

Josephsonovská bariéra je teda analógom supravodiča II. typu bez ohľadu na materiál elektród (môžu byť zo supravodiča I. typu). Josephsonovský analóg B_{c2} neexistuje a spravidla sa stotožňuje s odpovedajúcim kritickým poľom elektród. Závislosť $I_c(\Phi)$ pre dlhý spoj sa odlišuje od výrazu (78). Pre dané magnetické pole existuje viacero modov odpovedajúcich rôznemu počtu vírov v bariére, minimá závislosti $I_c(\Phi)$ sú preto vyhladené.



Obr. 18: Závislosť maximálneho josephsonovského prúdu I_c od magnetického toku Φ prenikajúceho bariérou krátkého spoja (a). Rozloženie prúdov v dlhom josephsonovskom spoji pred a po vzniknutí Josephsonových vírov do bariéry (b)

4.3 DYNAMIKA JOSEPHSONOVSKÉHO SPOJA

V nestacionárnom prípade je na josephsonovskom spoji nenulové napätie. Napätie na spoji však vedie ku tunelovaniu kvázičastíc (čl. 7.1). Popri prúde Cooperových párov a kvázičastíc treba taktiež počítať s posuvným prúdom. Elektrodynamika josephsonovského spoja je potom opísaná *sínus-Gordonovou rovnicou* (v predchádzajúcej geometrii)

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{\beta}{\bar{c}^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{1}{\bar{c}^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{1}{\lambda_J^2} \sin \varphi \quad (80)$$

kde $\beta = \frac{\sigma_n}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}$ je koeficient tmenia daný mernou vodivosťou kvázičastíc σ_n ($= \sigma_n(V)$) a permitivitou dielektrika $\varepsilon_0 \varepsilon_r$, a $\bar{c} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} \sqrt{\frac{w}{\varepsilon_r d}}$ je *Swihartova rýchlosť*. Rovnica (80) je rovnicou šírenia tlmenej vlny⁵⁴ s fázovou rýchlosťou \bar{c} . Vo všeobecnosti nemá analytické riešenie. V prípade malých kmitov φ ($\sin \varphi \cong \varphi$) sa bariérou môžu šíriť vlny s frekvenciami $\omega^2 = \omega_J^2 + k^2 \bar{c}^2$, kde $k = \frac{2\pi}{\Phi_0} dB$ je vlnové číslo a

$$\omega_J = \frac{\bar{c}}{\lambda_J} = \sqrt{\frac{2\pi w j_c}{\Phi_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r}} \quad (81)$$

je minimálna frekvencia šírenia vlny - *josephsonovská plazmová frekvencia*. V prípade dlhých spojov rovnica (80) opisuje aj dynamiku pohybu josephsonovských vírov.

Josephsonovský spoj teda predstavuje induktívny prvok schopný akumulovať energiu pri prechode josephsonovského prúdu a možno ho charakterizovať *josephsonovskou indukčnosťou*

$$L_c = \frac{\Phi_0}{2\pi I_c} = \frac{\Phi_0}{2\pi j_c LW} \quad (82)$$

⁵⁴Rovnica (77) je jej stacionárnym prípadom.

Pre posuvný prúd predstavuje spoj kapacitu $C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{LW}{w}$ a napokon pre prúd kvázičastíc odpor $R = \frac{w}{\sigma_n LW}$. Josephsonovský spoj možno teda modelovať ekvivalentným paralelným rezonančným RLC obvodom s vlastnou frekvenciou $\omega_J = \frac{1}{\sqrt{L_c C}}$ a koeficientom tlmenia $\beta = \frac{1}{RC}$.

Ak fázový rozdiel na josephsonovskom spoji je superpozíciou jednosmernej zložky φ_0 (napájanie prúdom I_0) a malej striedavej zložky $\tilde{\varphi} = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int V dt$ ($\ll \varphi_0$), teda $\varphi(t) = \varphi_0 + \tilde{\varphi}$, potom josephsonovský prúd spojom je $I_J = I_c \sin(\varphi_0 + \tilde{\varphi}) \cong I_c \sin \varphi_0 + \tilde{\varphi} I_c \cos \varphi_0$. Striedavú zložku tohto prúdu možno vyjadriť v tvare $\tilde{I}_J = \tilde{d}^{-1} \int V dt$, kde

$$L_d = \frac{L_c}{\cos \varphi_0} = \frac{\Phi_0}{2\pi} \left(\frac{dI_J}{d\varphi} \right)_{\varphi=\varphi_0}^{-1} \quad (83)$$

je *dynamická josephsonovská indukčnosť*. V intervale $\varphi_0 \in (\pi/2 + 2n\pi; 3\pi/2 + 2n\pi)$ je $L_d < 0$, čo má význam pre praktické využitie josephsonovských spojov. Zámenou $L_c \rightarrow L_d$ môžeme tiež zdefinovať dynamickú plazmovú frekvenciu ω_d .

4.4 VOLTAMPÉROVÉ CHARAKTERISTIKY JOSEPHSONOVSKÉHO SPOJA

Na opis VA charakteristík josephsonovských spojov sa veľmi často používa $R(C)SJ$ model⁵⁵. Na prenose celkového prúdu I (dodávaného z vonkajšieho zdroja do reálneho spoja) sa podľa tohto modelu podieľajú Cooperove páry (prechádzajúce ideálnym josephsonovským spojom - josephsonovskou indukčnosťou) $I_J = I_c \sin \varphi$, kvázičastice (prechádzajúce paralelným odporom) $I_n = \frac{V}{R(V)}$, posuvný prúd (cez paralelnú kapacitu) $I_d = C \frac{dV}{dt}$, ako aj flukтуаčný prúd I_f (z paralelného prúdového zdroja) reprezentujúci tepelný i iné druhy šumu a poruchy. Pomocou rovnice (72) dostávame

$$I = I_c \sin \varphi + \frac{\Phi_0}{2\pi R} \frac{d\varphi}{dt} + C \frac{\Phi_0}{2\pi} \frac{d^2\varphi}{dt^2} + I_f \quad (84)$$

Je výhodné vyjadrovať túto rovnicu prostredníctvom bezrozmerných veličín, použijúc prirodzené normovacie parametre: kritický prúd I_c , *charakteristické (kritické) napätie* $V_c = RI_c$ a *charakteristický čas* $t_c = \frac{\Phi_0}{2\pi V_c}$. Potom pre normovaný prúd $i = \frac{I}{I_c}$ a napätie $v = \frac{V}{V_c}$ dostávame

$$i = \beta_c \ddot{\varphi} + \dot{\varphi} + \sin \varphi + i_f \quad v = \dot{\varphi} \quad (85)$$

kde bodky symbolizujú derivácie podľa $\tau = \frac{t}{t_c}$. Pri takomto zápise je spoj úplne charakterizovaný jediným parametrom, *McCumberovým parametrom*

$$\beta_c = \frac{2\pi}{\Phi_0} I_c R^2 C = \frac{R^2 C}{L_c} = \frac{1}{t_c \beta} = \left(\frac{\omega_c}{\omega_J} \right)^2$$

kde $\omega_c = \frac{1}{t_c}$ je *charakteristická frekvencia*. Vo všeobecnosti⁵⁶ $R = R(V) = R(\dot{\varphi})$, a teda aj $\beta_c = \beta_c(\dot{\varphi})$. Keďže $\beta_c \sim \frac{1}{\dot{\varphi}}$ charakterizuje tlmenie prechodových javov, spoje s $\beta_c \ll 1$ nazývame spojmi *s veľkým tlmením (pretlmenými)*⁵⁷ a spoje s $\beta_c \gg 1$ spojmi *s malým tlmením (podtlmenými)*⁵⁸.

Rovnica (85) predstavuje VA charakteristiku josephsonovského spoja. Vo všeobecnosti sa nedá riešiť analyticky. Stacionárnym riešením je $i = \sin \varphi < 1$ ($I < I_c$), $v = 0$, čo odpovedá stavu

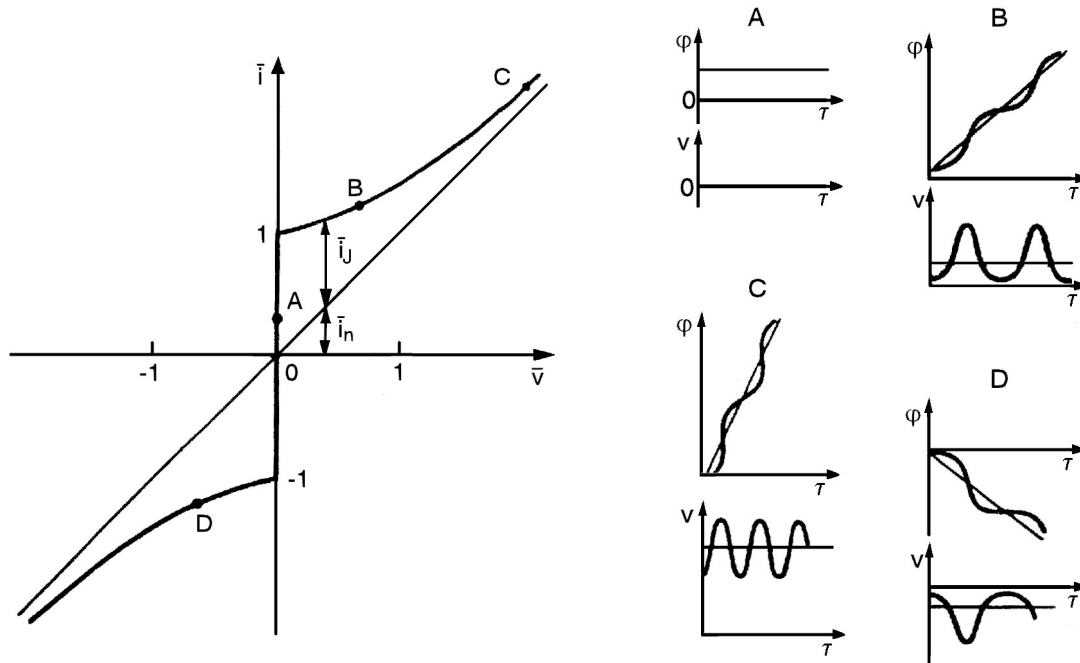
⁵⁵ spoj s paralelným odporom (a kapacitou), angl. *resistively (capacitively) shunted junction*

⁵⁶ pozri čl. 7.1

⁵⁷ angl. *overdamped*

⁵⁸ angl. *underdamped*

s nulovým odporom. Najjednoduchším nestacionárnym prípadom $i > 1$ ($I > I_c$) je lineárny pretlmený spoj $\beta_c (\neq \beta_c(\dot{\varphi})) \rightarrow 0$, $i_f = 0$, kedy pre jednosmerný prúd a napätie (stredné hodnoty) dostávame $\bar{v} = \sqrt{\bar{i}^2 - 1}$ (obr. 19). Prítom $\bar{i}_n = \bar{v}$ odpovedá kvázičasticovému prúdu a $\bar{i}_J = \bar{i} - \bar{v}$ josephsonovskému prúdu Cooperových párov. Okamžité hodnoty $i_J(\tau)$ a $i_n(\tau)$ oscilujú s periódou josephsonovskej generácie $\frac{1}{\bar{v}}$. Vplyv fluktuácií sa prejavuje vyhladením ostrého kolena pri $\bar{i} = 1$ ($I = I_c$) a stavmi s $\bar{v} \neq 0$ aj pre $\bar{i} < 1$ (obr. 20a)⁵⁹. Nenulová hodnota β_c vnáša do VA charakteristiky hysterézu a nespojitosť (obr. 20b). Ak uvážime aj nelinearitu $\beta_c(\dot{\varphi})$, danú tunelovým charakterom kvázičasticovej vodivosti (čl. 7.1), dostávame VA charakteristiku s dvoma vetvami - supravodivou a rezistívnou (obr. 20c).



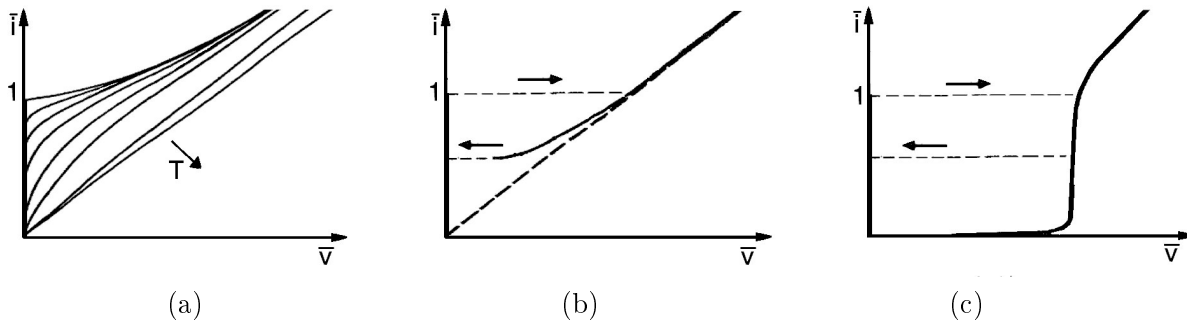
Obr. 19: VA charakteristika josephsonovského spoja v priblížení lineárneho RSJ modelu s $\beta_c \rightarrow 0$. Časové priebehy fázového rozdielu φ a napätia v na spoji v rôznych pracovných bodoch VA charakteristiky

V dôsledku josephsonovskej generácie v nestacionárnom stave do bariéry vniká elektromagnetické žiarenie s josephsonovskou frekvenciou ω_0 , ktoré sa pri nenulovom magnetickom poli môže šíriť bariérou (ak $\omega_0 > \omega_J$) s fázovou rýchlosťou \bar{c} . V bariére však interaguje s vlnou josephsonovskej prúdovej hustoty (čl. 4.3). Ak na okrajoch bariéry dochádza ku odrazom tak, že vzniká na dĺžke bariéry L stojatá vlna, má táto interakcia rezonančný charakter. Pri napätiach

$$V = n \frac{\Phi_0 \bar{c}}{2L} \quad (86)$$

(n je celé číslo) dochádza ku rezonančnému nárastu josephsonovského prúdu, čo sa na VA charakteristike prejavuje prúdovými stupienkami - *samorezonančnými* alebo *Fiskeho stupienkami* (obr. 21a). Ich výška závisí od magnetického poľa. V prípade dlhých spojov ide o rezonančný pohyb josephsonovských vírov v bariére. Okrem rezonančného odrazu dochádza v dlhých spojoch ku (nerezonančnej) synchronizácii elektromagnetickej vlny s vlnou josephsonovských prúdov

⁵⁹Stojí za zmienku, že takáto VA charakteristika je formálne zhodná s VA charakteristikou supravodiča II. typu v režime plazenia či tečenia vírov (čl. 3.8).

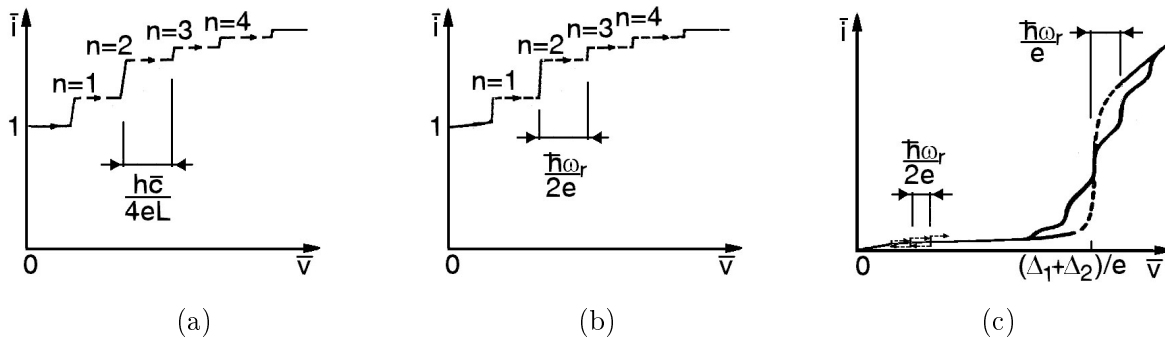


Obr. 20: VA charakteristika josephsonovského spoja s $\beta_c = 0$ za prítomnosti tepelných fluktuácií (a), pre $\beta_c > 0$ (b) a so započítaním tunelového charakteru $\beta_c(\bar{v})$ závislosti (c)

resp. josephsonovskými vírmi pri rovnosti fázových rýchlostí, čo odpovedá napätiam

$$V = \frac{\Phi_0}{2\pi} \omega_0 = \frac{\Phi_0}{2\pi} k \bar{c} = dB \bar{c} \quad (87)$$

kde $k = \frac{2\pi}{\Phi_0} dB$. Odpovedajúcim prúdovým stupienkom na VA charakteristike hovoríme *stupienky tečenia vírov*⁶⁰.



Obr. 21: VA charakteristika pretlmeného josephsonovského spoja za prítomnosti samorezonančných stupienkov pre $B > 0$ (a), pretlmeného (b) a podtlmeného tunelového spoja (c) za prítomnosti vonkajšieho žiarenia

Ak je josephsonovský spoj v nestacionárnom stave vystavený účinku vonkajšieho elektromagnetického žiarenia s frekvenciou ω_r , potom dochádza ku synchronizácii s josephsonovskou generáciou s frekvenciou ω_0 pri napätiach

$$V = \frac{\Phi_0}{2\pi} \omega_0 = n \frac{\Phi_0}{2\pi} \omega_r \quad (88)$$

Ide v podstate o nulový záznej v spektre zmiešavania vonkajšieho žiarenia s josephsonovskou generáciou. Možno ho interpretovať tiež ako vonkajším žiarením stimulovaný prechod dodatočných Cooperových párov bariérou, čo sa na VA charakteristike prejavuje *Shapiroými stupienkami prúdu* (obr. 21b). Ich výšky sú besseľovskými funkciami amplitúdy vonkajšieho žiarenia. S rastúcim výkonom vyhladzujú charakteristiku, navyše sa prelínajú s prúdovými stupienkami na kvázičasticovej vetve tunelovej VA charakteristiky (obr. 21b) pri napätiach

$$V = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{e} \pm n \frac{\hbar}{e} \omega_r \quad (89)$$

odpovedajúcim stimulovanému tunelovaniu kvázičastíc (čl. 7.1).

⁶⁰ angl. *flux flow steps*

4.5 JOSEPHSONOVSKÉ SPOJE V SUPRAVODIVOM PRSTENCI

Z článku 3.3 je zrejmé, že magnetický tok Φ v uzavretom supravodivom prstenci je tvorený vonkajším tokom Φ_e a tokom tvoreným supravodivým prúdom I_s , cirkulujúcim v prstenci s indukčnosťou L (rovnica (52)), pričom pre masívny prstenec je tento tok kvantovaný, $\Phi = n\Phi_0$. Ak je takýto prstenec prerušený josephsonovským spojom s elektródami 1 a 2, potom platí

$$\oint \nabla\Theta \cdot d\vec{l} = \Theta_1 - \Theta_2 - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_{1'}^{2'} \vec{A} \cdot d\vec{l} = \Theta_1 - \Theta_2 + \frac{2\pi}{\Phi_0} \Phi - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_1^2 \vec{A} \cdot d\vec{l} = 2\pi n \quad (90)$$

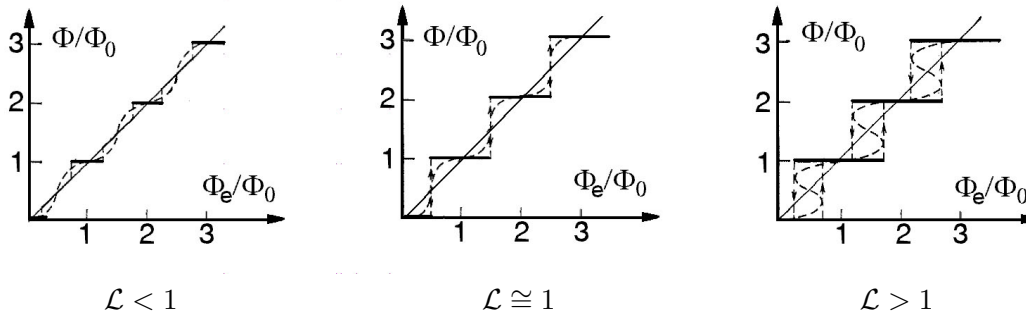
kde $\int_{1'}^{2'}$ je integrál od 1 po 2 po dráhe mimo spoja a \int_1^2 po dráhe naprieč spojom. Z rovnice (90) pre kalibračne invariantný fázový rozdiel na spoji φ (čl. 4.1) vyplýva

$$\varphi = \Theta_1 - \Theta_2 - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_1^2 \vec{A} \cdot d\vec{l} = 2\pi n - \frac{2\pi}{\Phi_0} \Phi \quad (91)$$

Fázový rozdiel na spoji je teda určený magnetickým tokom uzavretým v prstenci. Podobne pre cirkulujúci prúd, pretekajúci josephsonovským spojom, platí

$$I_s = I_J = I_c \sin \varphi = -I_c \sin \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0} \quad (92)$$

Rovnica (52) a (92) povedú na transcendentnú rovnicu pre Φ resp. I_s . Priebeh závislosti $\Phi(\Phi_e)$ závisí od normovanej indukčnosti $\mathcal{L} = \frac{L}{L_c} = \frac{2\pi L I_c}{\Phi_0}$. Prípady $\mathcal{L} < 1$, $\mathcal{L} \cong 1$ a $\mathcal{L} > 1$ sú znázornené⁶¹ na obr. 22. Supravodivý prstenec s jedným josephsonovským spojom nazývame *jednokontaktný interferometer*. V dôsledku prítomnosti slabého spoja magnetický tok v prstenci nie je presne kvantovaný.



Obr. 22: Závislosť $\Phi(\Phi_e)$ v *jednokontaktnom interferometri* pre rôzne hodnoty \mathcal{L}

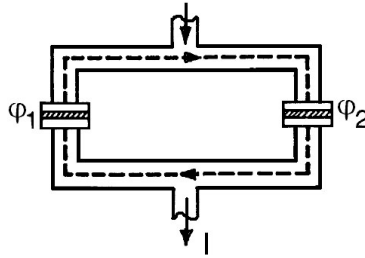
V prípade dvoch josephsonovských spojov v supravodivom prstenci - *dvojkontaktnom interferometri* (obr. 23) pre fázové rozdiely φ_1 a φ_2 na spojoch 1 a 2 platí

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{2\pi}{\Phi_0} \Phi - 2\pi n \quad (93)$$

Z rovníc (52) a (93) v priblížení identických spojov s $\mathcal{L} \ll 1$ ($\Phi \cong \Phi_e$) dostávame pre supravodivý prúd, prechádzajúci týmto prstencom

$$I(\Phi_e) = 2I_c \left| \cos \frac{\pi\Phi_e}{\Phi_0} \right| \sin \varphi_0 = I_I(\Phi_e) \sin \varphi_0 \quad (94)$$

⁶¹Supravodivému prstencu bez slabého spoja odpovedá $\mathcal{L} \gg 1$.



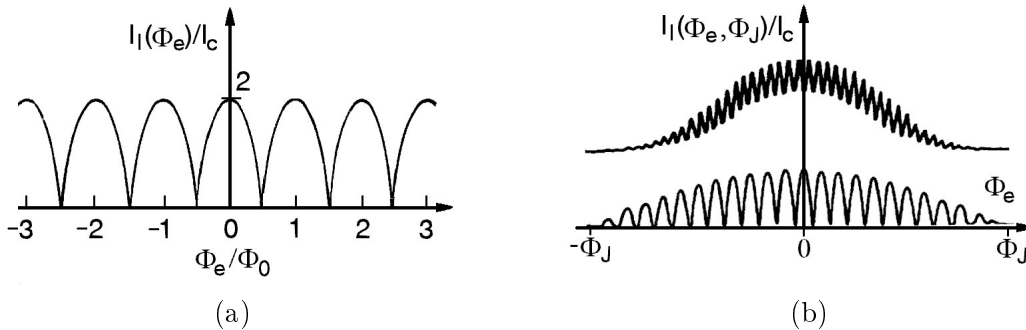
Obr. 23: Dvojkontaktný interferometer

čo je vzťah analogický interferencii koherentného svetla na dvoch štrbinách (obr. 24a). Obdobne ako v rovnici (78) ide o *interferenciu* makroskopických vlnových funkcií Cooperových párov. Ak uvažujeme aj nenulovú plochu samotných (pravouhlých) spojov s prenikajúcim magnetickým tokom $\Phi_J \ll \Phi \cong \Phi_e$, potom rovnica (94) prejde na tvar

$$I(\Phi_e, \Phi_J) = 2I_c \left| \frac{\sin \pi \Phi_J / \Phi_0}{\pi \Phi_J / \Phi_0} \right| \left| \cos \frac{\pi \Phi_e}{\Phi_0} \right| \sin \varphi_0 = I_I(\Phi_e, \Phi_J) \sin \varphi_0 \quad (95)$$

znázornený na obr. 24b.

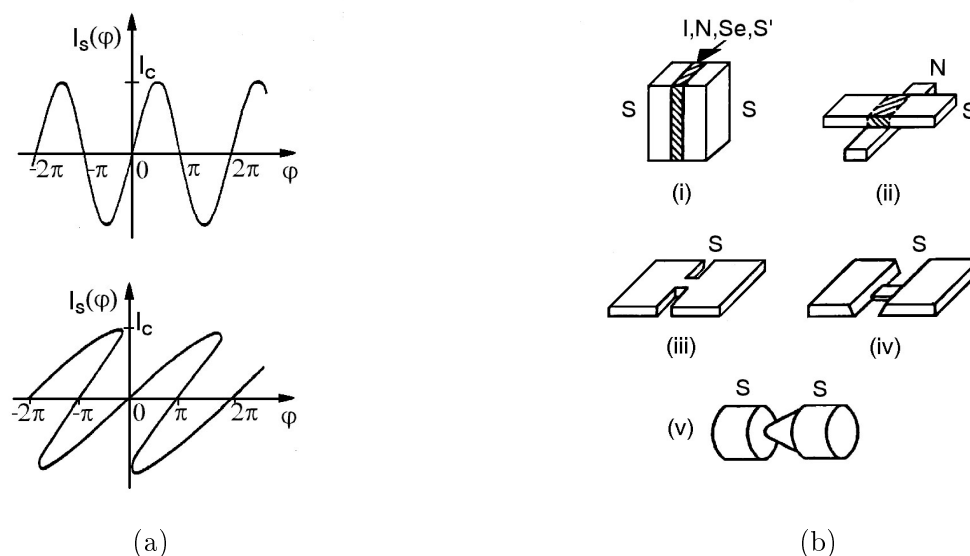
Periodická závislosť magnetického toku a prúdu v supravodivých kvantových interferometroch sa využíva v celom rade významných aplikácií.



Obr. 24: Závislosť maximálneho josephsonovského prúdu dvojkontaktného interferometra I_I od magnetického toku Φ_e , prenikajúceho plochou interferometra, (a), a so započítaním konečnej plochy josephsonovských spojov kolmo na smer poľa (b), pre prípad dvoch identických (dole) a rôznych (hore) spojov

4.6 TYPY SLABÝCH SPOJOV

V predchádzajúcom texte sme sa zaoberali najdôležitejšími fyzikálnymi vlastnosťami tunelových josephsonovských slabých spojov. Okrem nich existuje viacero typov supravodivých slabých spojov, ktorých vlastnosti viac či menej zodpovedajú josephsonovskej teórii. Predovšetkým závislosť supravodivého prúdu I_s od fázového rozdielu φ na spoji nemusí byť vždy sínusoidálna. Dôležité však je, aby spĺňala nasledovné požiadavky: $I_s(\varphi + 2\pi) = I_s(\varphi)$, $I_s(\varphi) = 0$ pre $\varphi = n\pi$, $I_s(-\varphi) = -I_s(\varphi)$. Reálny slabý spoj spravidla môžeme modelovať ako sériovú kombináciu ideálneho josephsonovského spoja a dodatočnej nelineárnej indukčnosti L_s . Vplyvom tejto indukčnosti sa sínusoidálna závislosť $I_s = I_J = I_c \sin \varphi$ deformuje ("naklonený" sínus) a pre $L_s > L_c$ sa I_s stáva nejednoznačnou (obr. 25a).



Obr. 25: (a) Závislosť $I_s(\varphi)$ ideálneho josephsonovského spoja (hore) a slabého spoja so sériovou indukčnosťou L_s (dole). (b) Rôzne typy supravodivých slabých spojov: sendviče (i), mostíky na jave blízkosti (ii), mostíky konštantnej (iii) a premennej (iv) hrúbky, hrotový kontakt (v)

Charakter vodivosti závisí od typu slabého spoja. Rozlišujeme dva typy vodivosti: *tunelovú* a *priamu*. O tunelovú vodivosť ide vtedy, ak Cooperove páry tunelujú cez bariéru s veľmi malou vlastnou koncentráciou nosičov náboja (izolant). Priama vodivosť existuje v bariérach z materiálov s dostatočnou koncentráciou voľných nosičov náboja, ktoré sa sami podieľajú na prenose supravodivého prúdu - polovodiče, kovy, supravodiče. Slabá supravodivosť v takýchto bariérach vzniká buď voľbou materiálu či javom blízkosti (čl. 3.6), teda *bez koncentrácie prúdu*, alebo *koncentráciou prúdu* v zúženom mieste supravodiča. Stručne si charakterizujeme jednotlivé typy slabých spojov uvedených v nasledovnej schéme a zobrazených na obr. 25b.

- | | | |
|----------|------------|---|
| vodivosť | - tunelová | - sendvič SIS |
| | - priama | - bez koncentrácie prúdu - sendviče SNS, SSeS, SS'S |
| | | - s koncentráciou prúdu - mostíky na jave blízkosti |
| | | - mostíky konštantnej hrúbky |
| | | - mostíky premennej hrúbky |
| | | - hrotové kontakty |

Tunelový spoj supravodič-izolant-supravodič (SIS). Tenká dielektrická bariéra $w \approx 0,1 - 6$ nm je tvorená spravidla oxidmi kovov tvoriacich elektródy (Pb, Sn, Al, In, Nb, V, Ta). Kvázičasticová vodivosť má nelineárny tunelový charakter s výrazným vplyvom energetickej medzery elektród. Spoj sa vyznačuje veľkou kapacitou a hysterézou VA charakteristiky, $\beta_c \approx 10^3$. Supravodivý prúd má josephsonovský charakter.

Sendvič s bariérou z normálneho kovu (SNS). Hrúbka bariéry je $w \approx 10 - 100$ nm. Jav blízkosti spôsobuje supravodivosť v bariére a potláča vplyv energetickej medzery na VA charakteristiku. Hysteréza VA charakteristiky je malá, $\beta_c \rightarrow 0$. Má približne josephsonovský charakter.

Sendvič s polovodičovou bariérou (SSeS). Hrúbka bariéry je $w \approx 10 - 100$ nm. Spoj má josephsonovské vlastnosti, malú hysterézu VA charakteristiky. Na stykoch polovodiča s elektródami vzniká Shottkyho bariéra. Má malé praktické využitie.

Sendvič so supravodivou bariérou (SS'S). Bariéra je z materiálu s malou koncentráciou nosičov náboja alebo malou strednou voľnou dráhou. Závislosť $I_s(\varphi)$ je nejednoznačná. Má malé praktické využitie.

Mostík na jave blízkosti. V mieste prekríženia s N vodičom je v dôsledku javu blízkosti potlačená supravodivosť v S vodiči. Má vlastnosti medzi SS'S a SNS.

Mostík konštantnej hrúbky. Zúženie je len v jednom rozmere - šírka $W \approx 1 - 10 \mu\text{m}$, dĺžka mostíka je $w \approx 1 - 50 \mu\text{m}$. Je vhodný pre materiály s veľkou ξ_{GL} , závislosť $I_s(\varphi)$ je jednoznačná pre $w < \xi_{GL}$.

Mostík premennej hrúbky. Zúženie je v oboch rozmeroch, čím vzniká veľká koncentrácia prúdu. Spoj má josephsonovský charakter, takmer lineárnu kvázičasticovú vodivosť, malú hysterézu VA charakteristiky ($\beta_c \rightarrow 0$). Je vhodný pre rozličné aplikácie.

Hrotový kontakt. Podľa prítlaku hrotu má vlastnosti medzi SIS a mostíkom premennej hrúbky. Má josephsonovský charakter, je však mechanicky nestabilný a jeho príprava má zlú reprodukovateľnosť.

Ako uvidíme v čl. 5.7, vysokoteplotné supravodiče sa vyznačujú extrémne malými hodnotami koherenčnej dĺžky, čo prakticky neumožňuje (pri súčasnej úrovni technológie) prípravu slabých spojov uvedených typov s dobre definovanými parametrami. Niektoré technologické riešenia prípravy slabých spojov na báze vysokoteplotných supravodičov sú opísané v čl. 6.5.

5 TYPY SUPRAVODIVÝCH MATERIÁLOV

Supravodivé materiály je možné rozdeliť do viacerých skupín z hľadiska ich fyzikálnych vlastností, ktoré sú pre danú skupinu materiálov porovnateľné. Možno ich deliť napr. podľa toho, či sú to supravodiče n- alebo p-typu (elektrónová alebo dierová supravodivosť), podľa magnetických vlastností (supravodiče I. alebo II. typu), podľa kritickej teploty a pod. V tejto kapitole sa budeme zaoberať rozdelením podľa štruktúry. Z tohoto hľadiska môžeme supravodiče rozdeliť do nasledujúcich základných skupín⁶²:

1. kovové supravodivé prvky
2. intermetalické supravodivé materiály typu A-15
3. supravodivé materiály typu B1
4. supravodivé materiály s ťažkými fermiónmi
5. organické supravodiče
6. fullerény
7. supravodivé oxidy kovov - vysokoteplotné supravodiče.

V tomto rozdelení sme sa zamerali iba na najzaujímavejšie materiály, ktoré sú v súčasnosti využívané v praxi alebo sú najviac diskutované kvôli ich fyzikálnym vlastnostiam.

5.1 KOVOVÉ SUPRAVODIVÉ PRVKY

Väčšina kovových prvkov prechádza pri nízkych teplotách do supravodivého stavu. Tieto teploty môžu byť značne rozdielne (napr. pre Nb je $T_c = 9,26$ K, avšak pre W je T_c iba 0,012 K). Teplota fázového prechodu závisí aj od kryštalickej štruktúry jednotlivých materiálov. Napr. pre La existujú dve kryštalografické modifikácie s rozdielnou kritickou teplotou (pre α -La je $T_c = 4,9$ K, pre β -La je $T_c = 6,06$ K). Ten istý jav bol pozorovaný aj v Hg a U. Najmarkantnejší rozdiel bol pozorovaný v Sn. Šedá forma cínu vykazuje polovodičové vlastnosti, biely cín má kovový charakter a prechádza do supravodivého stavu pri 3,72 K. V Be bol supravodivý stav pozorovaný iba v prípade tenkých vrstiev a v Ba bol pozorovaný supravodivý prechod pri teplote 5 K iba pri tlaku okolo $1,5 \cdot 10^{10}$ Pa. Pre veľmi dobré vodiče, ako Cu, Ag a Au, v ktorých sa supravodivosť očakávala, fázový prechod do supravodivého stavu pozorovaný nebol ani pri nK teplotách (!). Tieto prvky sú však zastúpené v supravodivých kovových zliatinách s relatívne vysokým T_c . Kovové supravodivé materiály sú takmer všetky supravodiče I. typu (okrem Nb, Tc a V) s vysokou Fermiho energiou (jednotky eV). Súvis medzi kryštalickou štruktúrou kovových prvkov a kritickou teplotou nebol pozorovaný. Napr. Ga je supravodivé v ortorombickej, La, Zn v hexagonálnej, In, Al v kubicky plošne centrovanej, Mo, Nb v kubicky priestorovo orientovanej, Hg v trigonálnej kryštalickej štruktúre, ale niektoré prvky sú supravodivé aj v amorfnej forme (napr. tenká vrstva Mo s $T_c \cong 9$ K).

V kryštalickej podobe bola u niektorých kovov pozorovaná anizotropia energetickej medzery pre rôzne kryštalografické smery (pre Al je $\Delta_{min} = 0,15$ meV a $\Delta_{max} = 0,195$ meV, pre Pb je $\Delta_{min} = 1,37$ meV a $\Delta_{max} = 1,39$ meV). Táto anizotropia môže byť spôsobená rôznou grupovou rýchlosťou, geometriou Fermiho plochy ako aj asymetriou elektrón-fonónových interakcií. Supravodivosť u kovov je opísaná BCS teóriou v rámci elektrón-fonónových interakcií, čo potvrdzujú aj merania izotopického javu. Odchyľky od predpovedaných teplotných závislostí energetickej medzery a veľký pomer $2\Delta(0)/k_B T_c$ (napr. pre Pb je $2\Delta(0)/k_B T_c = 4,42$ oproti 3,52 vyplývajúcej z BCS teórie) boli vysvetlené v rámci silných elektrón-fonónových interakcií.

⁶²V súčasnosti je známych okolo 6000 supravodivých materiálov a uvedené rozdelenie do jednotlivých skupín vzhľadom na existenciu supravodivých materiálov, ktoré ešte neboli podrobne preskúmané, zďaleka nie je kompletne.

Vzhľadom na malé hodnoty kritického poľa B_c sa čisté kovové supravodiče v silnoprúdovej praxi nevyužívajú. Uplatnenie v slaboprúdovej praxi našli Nb a Pb pri príprave josephsonovských tunelových spojov či mikrovlnných dutinových rezonátorov. Na rozdiel od metalických supravodičov sú ich zliatiny vo väčšine prípadov supravodiče II. typu s vysokou hodnotou B_{c2} (napr. pre zliatinu $\text{PbMo}_{5,1}\text{S}_6$ je $B_{c2} = 51$ T). Niektoré zliatiny (PbInAu) sa používajú na prípravu josephsonovských spojov. Jedným z najrozšírenejších materiálov v silnoprúdovej praxi je zliatina NbTi používaná na výrobu drôtov pre supravodivé magnety. Je supravodičom II. typu s $T_c \cong 9,5$ K a $B_{c2}(0) \cong 13$ T.

Hodnoty niektorých supravodivých parametrov pre vybrané kovové prvky sú uvedené⁶³ v tabuľke 1.

Tabuľka 1: Najvýznamnejšie supravodivé kovové prvky

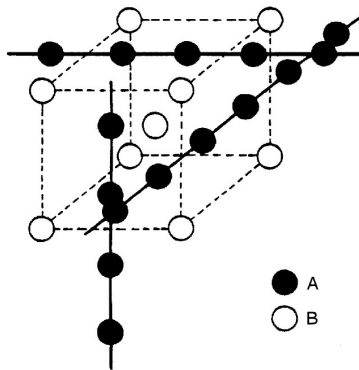
Supravodič	T_c (K)	$B_c(0)$ (mT)	$\lambda(0)$ (nm)	ξ_0 (nm)	$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$	$\Delta(0)$ (meV)
Al (I)	1,14	10,5	16	1500	3,46	0,17
In (I)	3,41	29,3	25	400	3,57	0,53
Sn (I)	3,72	30,9	28	300	3,59	0,58
Ta (I)	4,48	83	35	93	3,6	0,7
Pb (I)	7,19	80,3	37	83	4,42	1,37
Nb (I-II)	9,50	198	45	28	3,74	1,53

5.2 INTERMETALICKÉ SUPRAVODIČE TYPU A-15

Supravodiče typu A_3B boli objavené už v 30. rokoch, avšak systematicky preskúvané až v 50. rokoch. V uvedenom všeobecnom vzorci je A kov ako Nb, V, Ta alebo Zr a B je kov alebo polovodič z IIIA alebo IVA stĺpcov periodickej sústavy prvkov ako napr. Sn, Al, Ga, Ge alebo Si. V príslušnom stechiometrickom pomere kryštalizujú v priestorovo orientovanej kubickej mriežke s B prvkami v uzlových bodoch mriežky a A prvky tvoria tri navzájom kolmé reťazce (obr. 26). Kryštál má štruktúru β -wolfrámu, označovanú v kryštalografii ako A-15, podľa čoho sú aj pomenované. Pri teplote vyššej ako kritická teplota T_c dochádza k slabému rekryštalizačnému prechodu z kubickej symetrie do tetragonálnej. Tento prechod nie je sprevádzaný zmenou stechiometrie ani zmenou objemu kryštálu. Všetky supravodiče s $T_c \geq 18$ K sú metastabilné a ich supravodivé vlastnosti pomerne silno závisia od stechiometrie príslušného kompozitu. Teplota prechodu do supravodivého stavu je pravdepodobne zviazaná s existenciou úzkeho píku v hustote stavov na Fermiho energii. Sú to supravodiče II. typu s vysokou hodnotou B_{c2} (≈ 40 T) a vysokými prúdovými hustotami. Majú vysokú Fermiho energiu ($E_F \approx 7$ eV). Doteraz však nie je jasné, ktoré elektróny vytvárajú Cooperove páry (z d - alebo sp -zóny alebo z ich kombinácií) a aký je mechanizmus ich spárovania. Supravodiče tejto skupiny sú vo veľkej miere používané v praxi. Možnosť vyrábať multifilamentárne drôty alebo pásy z týchto materiálov (Nb_3Sn , Nb_3Ge , V_3Ga) ich predurčila pre výrobu supravodivých magnetov, či už na vedecké účely (urýchľovače, TOKAMAK) alebo na lekárske účely (tomografy). Zo širokej škály supravodičov typu A-15 spomeňme napr. Nb_3Al ($T_c = 18,9$ K), Nb_3Ga ($T_c = 20,2$ K), Ta_3Ge ($T_c = 8$ K) a V_3Pt ($T_c = 3,8$ K). Hodnoty významných parametrov pre vybrané materiály z tejto skupiny sú uvedené⁶⁴ v tab. 2.

⁶³V zátvorke pri názve supravodiča uvádzame či ide o supravodič I. alebo II. typu.

⁶⁴Nekompletnosť uvádzaných parametrov v tabuľkách je spôsobená tým, že doteraz sú neznáme, resp. nie sú dostupné v literatúre.



Obr. 26: Základná bunka supravodičov typu A-15

Tabuľka 2: Vybrané supravodivé materiály typu A-15

Supravodič	T_c (K)	$B_{c1}(0)$ (mT)	$B_{c2}(0)$ (T)	$\lambda(0)$ (nm)	ξ_0 (nm)	$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$	$\Delta(0)$ (meV)
V ₃ Ga (II)	16	?	23-35	?	?	?	?
V ₃ Si (II)	17	?	23-34	?	3	3,4	2,5
Nb ₃ Sn (II)	18,3	19	22-30	50	6-10	5,1	4
Nb ₃ Ge (II)	23,2	440	37	110	3,2	4,2	4,2

5.3 SUPRAVODIČE TYPU B1

Supravodiče typu B1 tvoria zlúčeniny s chemickým vzorcom AB, kde A sú prechodové kovové prvky Zr, Nb, Mo, Ta a W a B je dusík (nitridy) alebo uhlík (karbidy). Vytvárajú kryštál, v ktorom prvky A tvoria prostú alebo plošne centrovanú kubickú mriežku a prvky B obsadzujú oktaedrické vakancie. Ide o kryštál typu NaCl, v kryštalografii označený ako B1. Pri zaplnení všetkých vakancií atómami A resp. B sú tieto kryštály dielektrické. Supravodivý stav bol pozorovaný iba u kryštálov s voľnými vakanciami, ktoré vo väčšine prípadov vytvárajú usporiadanú štruktúru. Kryštály sa vyznačujú veľkou stabilitou. Tieto materiály majú na rozdiel od izotropných materiálov dve vodivostné zóny (d -elektróny v úzkej a s -elektróny v širokom energetickom páse), no doteraz nie je známe, ktoré elektróny sa zúčastňujú spárovania, alebo či ide o medzipásové spárovanie. Merania pomocou neutrónového rozptylu ako aj tunelové merania materiálov typu B1 poukazujú na to, že pravdepodobne ide o spárovanie kvázičastíc so silnou elektrón-fonónovou väzbou.

Zo skupiny nitridových supravodičov môžeme spomenúť napr. ZrN ($T_c = 10,7$ K), HfN ($T_c = 8,8$ K), VN ($T_c = 8,5$ K), TaN ($T_c = 6,5$ K) a ďalšie. Ku karbidovým supravodičom patria napr. MoC ($T_c = 14,3$ K), TaC ($T_c = 10,4$ K), WC ($T_c = 10$ K), TiC ($T_c = 3,4$ K) a ďalšie. Vo vyššie popísaných supravodičoch je jeden z prvkov supravodičom aj v čistom stave⁶⁵. Ďalšiu skupinu supravodičov typu B1 tvoria zlúčeniny, ktorých jednotlivé prvky nie sú supravodivé v čistom stave (Pd a Tb). Vykazujú slabý magnetický moment, ktorý bráni spárovaniu elektrónov. Na druhej strane však po zlúčení s vodíkom alebo deutériom prechádzajú do supravodivého stavu pri pomerne vysokej teplote. Vysvetľuje sa to tým, že v zlúčenine sú potlačené spinové fluktuácie, ktoré v čistom Pd prispievali k odpudivým silám medzi elektrónmi a potláčali vznik Cooperových párov, alebo že vznik Cooperových párov v zlúčenine je podmienený dodatočnými interakciami

⁶⁵Hodnoty význačných parametrov pre NbN a NbC sú uvedené v tab. 3.

elektrónov s kmitmi mriežky atómov H alebo D. Pri zámene vodíka za deutérium sa kritická teplota zvyšuje. Tento jav je známy ako inverzný izotopický jav. K najznámejším supravodičom tejto skupiny patria PdH ($T_c = 9$ K) a PdD ($T_c = 11$ K). Pridaním 10 - 40% Ag, Au, Cu a pod. sa kritická teplota ešte zvýši (napr. pre $\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{H}$ je maximálna hodnota $T_c \cong 16,6$ K).

Tabuľka 3: Niektoré supravodiče typu B1

Supravodič	T_c (K)	$B_{c1}(0)$ (mT)	$B_{c2}(0)$ (T)	$\lambda(0)$ (nm)	ξ_0 (nm)	$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$	$\Delta(0)$ (meV)
NbN (II)	17,3	?	?	194	6	4,3	3,2
NbC (II)	12	?	?	?	13,6	3,5	1,81

5.4 SUPRAVODIČE S ŤAŽKÝMI FERMIONIAMI

Koncom 70. a začiatkom 80. rokov bola objavená nová skupina supravodičov. Hoci teplota prechodu do supravodivého stavu je veľmi nízka, tieto supravodiče majú neobyčajné vlastnosti. Pri izbových teplotách majú v mriežke magnetické ióny, ktoré v normálnych podmienkach vylučujú prechod materiálov do supravodivého stavu. Ako sa však ukázalo, pri znižovaní teploty tieto materiály vykazujú supravodivé vlastnosti. Ide o supravodiče II. typu s veľmi malou hodnotou B_{c1} . U B_{c2} sa prejavuje silná anizotropia v smere osí c a a . Typickí predstavitelia tejto skupiny sú v tab. 4.

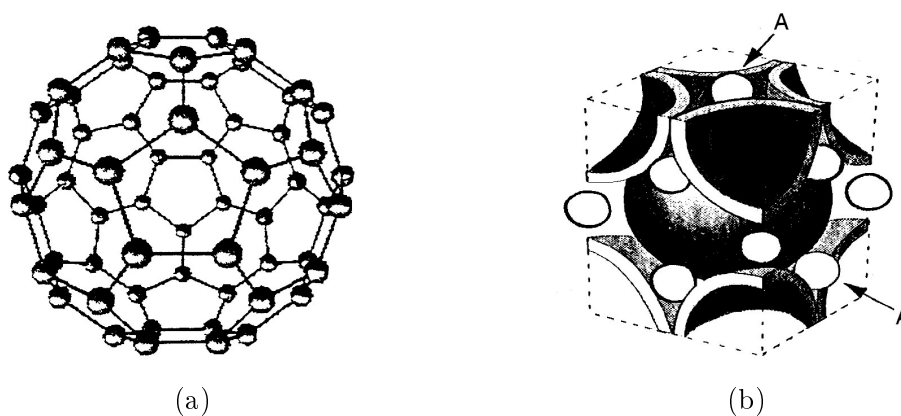
V súvisе s meraniami tepelnej kapacity týchto materiálov sa ukázalo, že prenos tepla ako aj prenos náboja je realizovaný časticami (fermiónmi) s efektívnou hmotnosťou o dva rady väčšou ako hmotnosť elektrónu. Cooperove páry sú tvorené ťažkými fermiónmi. Neobyčajná je aj teplotná závislosť merného odporu týchto materiálov. Na rozdiel od kovových materiálov, v ktorých sa merný odpor znižuje s klesajúcou teplotou, v týchto materiáloch merný odpor rastie až po teplotu T_K (Kondova teplota) a potom sa znižuje až po kritickú teplotu T_c , pri ktorej prechádza do supravodivého stavu. V roku 1964 vysvetlil nárast merného odporu so znižovaním teploty v metalických materiáloch, obsahujúcich izolované magnetické prímesi, japonský fyzik Kondo. V rámci tohto javu bol objasnený aj prechod materiálov s ťažkými fermiónmi do supravodivého stavu. Pri teplotách menších ako istá teplota dochádza k tieneniu magnetických momentov vodivostnými elektrónmi, čo vedie k zníženiu energie systému. Elektrón-elektrónové interakcie v týchto materiáloch pravdepodobne nie sú sprostredkované fonónmi ako v klasických supravodičoch, ale výmenou magnetických fluktuácií. Doteraz však neexistuje jednotná teória popisujúca supravodiče s ťažkými fermiónmi a nie je celkom známy ani mechanizmus spárovania. V súčasnosti prevláda názor, že v týchto supravodičoch sa uplatňuje spárovanie s nenulovým orbitálnym momentom párov.

5.5 FULLERÉNY

Fullerény sú organické látky, molekuly ktorých tvorí 60 - 80 atómov uhlíka. Boli objavené v roku 1984. Supravodivé vlastnosti dosahujú iba za prítomnosti alkalických kovov, majú relatívne vysokú kritickú teplotu a sú to prvé objemové organické supravodiče, kvôli čomu ich zaraďujeme do samostatnej skupiny. Sú známe fullerény C_{60} , C_{70} , C_{78} , a C_{84} , no z hľadiska supravodivosti je najzaujímavejší C_{60} . 20 hexagonálnych a 12 pentagonálnych útvarov vytvára uzavretý útvar podobajúci sa futbalovej lopte (obr. 27a). Pripravuje sa sublimáciou čistého grafitu vo vákuu

Tabuľka 4: *Supravodiče s ťažkými fermiónmi*

Supravodič	T_c (K)	$B_{c1}(0)$ (mT)	$B_{c2}(0)$ (T)	$\lambda(0)$ (nm)	ξ_0 (nm)	$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$	$\Delta(0)$ (meV)
UPt ₃ (II)	0,54	6-10	?	2000	10-17	?	?
CeCu ₂ Si ₂ (II)	0,65	2,3	1,7	300	19	?	?
UBe ₁₃ (II)	0,95	?	?	?	17	3,6	0,145
URu ₂ Si ₂ (II)	1,5	?	14	?	11,7	5,4	0,35
UPd ₂ Al ₃ (II)	2	1	3,6	330	24-85	?	?
U ₆ Fe (II)	3,8	9,2	13	130	?	?	?

Obr. 27: *Molekula C₆₀ (a) a základná bunka supravodiča typu A₃C₆₀ (b)*

alebo inertnej atmosfére, pričom na stenách aparatury sa vytvára povlak tvorený fullerénmi. V súčasnosti je možné pripraviť monokryštalický fullerén, v ktorom základné molekuly C₆₀ ako "superatómy" vytvárajú jednoduchú kubickú mriežku s mriežkovým parametrom 1,42 nm, uzlové body ktorej tvoria ťažiská "superatómov". Supravodivé materiály na báze molekúl C₆₀ (nazývané tiež fullerity) sa pripravujú iónovou implantáciou alkalických kovov do základného materiálu C₆₀. Existujú supravodivé fullerény typu A₃C₆₀, A_{3-x}B_xC₆₀, A₅C₆₀, A₆C₆₀ ..., kde A a B sú alkalické kovy (Li, Na, K, Ca, Ba, Rb a Cs)⁶⁶. Usporiadanie atómov v základnej bunke supravodiča typu A₃C₆₀ je ukázané na obr. 27b. Všetky typy supravodivých fullerénov sú supravodiče II. typu a sú izotropné. Silný izotopický jav (izotopický koeficient $\alpha \cong 0,37$ pre Rb₃C₆₀) nasvedčuje, že supravodivý stav je vyvolaný v dôsledku silných elektrón-fonónových interakcií. Supravodivé fullerény majú malú Fermiho energiu ($E_F \cong 0,2$ eV pre Rb₃C₆₀ a $E_F \cong 0,3$ eV pre K₃C₆₀). V tab. 5 sú uvedené parametre niektorých supravodivých fullerénov. Všetky uvedené supravodiče sú na vzduchu veľmi nestabilné a rýchlo strácajú supravodivé vlastnosti v dôsledku oxidácie atómov alkalických kovov. Preto je potrebné tieto materiály pripravovať, udržiavať, ako aj všetky merania uskutočňovať v inertnej atmosfére. Niektoré ďalšie známe supravodiče z tejto skupiny sú Rb₂CsC₆₀ s $T_c = 32$ K, KRb₂C₆₀ s $T_c = 27$ K, Ca₅C₆₀ s $T_c = 8,4$ K a Ba₆C₆₀ s $T_c = 7$ K.

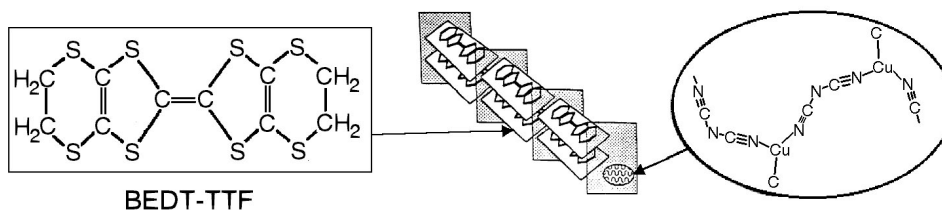
5.6 ORGANICKÉ SUPRAVODIČE

Hoci je väčšina organických kryštálov nevodivá, niektoré z nich prechádzajú pri relatívne vysokej teplote do supravodivého stavu. Základom sú organické molekuly BEDT-TTF (bisetyléndi-

⁶⁶Prehľad možno nájsť napr. v Loktev, V. M.: *Fizika nízkeho teploty* 18 (1992) 217.

Tabuľka 5: *Supravodivé fullerény*

Supravodič	T_c (K)	$B_{c1}(0)$ (mT)	$B_{c2}(0)$ (T)	$\lambda(0)$ (nm)	ξ_0 (nm)	$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$	$\Delta(0)$ (meV)
RbCs ₂ C ₆₀ (II)	33	5,5-8	17	300-700	4,4	4,97	7
Rb ₃ C ₆₀ (II)	29,6	4,5-12	38-78	120-247	2-3	4-5,2	5,2-6,6
K ₃ C ₆₀ (II)	19,3	13,2	49-78	160-240	2,6-4,4	5,3	4,4

Obr. 28: *Molekula organického supravodiča $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCN)}_2$*

thiotetrathiafulvalén) (obr. 28), TMTSF (tetrametyltetraselénfulvalén) a pod., pričom najprebádaným je supravodič $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$. BEDT-TTF katióny vytvárajú skoro izotropné dvojrozmerné vodivé roviny v bc orientácii. Cu(NCS)_2 anióny sa na ne viažu v jednorozmerných reťazcoch pozdĺž osi b a vytvárajú izolačné roviny medzi BEDT-TTF molekulami. Kryštalizujú v monoklinickej mriežke s mriežkovými parametrami $a = 1,6248$ nm, $b = 0,844$ nm, $c = 1,3124$ nm a $\beta = 110,3^\circ$. Spomínaný supravodič má v základnej mriežke 118 atómov. V smere rovín bc tieto materiály majú metalický charakter s merným odporom $\rho \approx 10^{-2} \Omega\text{cm}^{-1}$, zatiaľ čo v kolmom smere na roviny je vodivosť nižšia asi o tri rády. Pod kritickou teplotou tvoria kryštál dvojrozmerné supravodivé roviny navzájom Josephsonovsky viazané. Veľké medzirovinové vzdialenosti ($\cong 1,5$ nm) v porovnaní s koherenčnou dĺžkou $\xi_{0\perp}$ nasvedčujú, že ide o dvojrozmerné supravodiče. Väčšina látok obsahujúcich molekuly TMTSF, DMET a BEDT-TTF vykazujú supravodivý stav iba pri tlaku ≈ 1 GPa. Supravodivé parametre opisovaných organických supravodičov sú silne anizotropné. Sú to supravodiče II. typu. Podľa jednej z teórií k spárovaniu kvázičastíc dochádza pomocou interakcie s excitónmi (viazané stavy elektrónu a diery) nachádzajúcimi sa v reťazcoch naviazaných na polymér. Podľa novších meraní nie je vylúčené ani to, že k spárovaniu kvázičastíc dochádza prostredníctvom magnónov. Tieto supravodiče majú veľa spoločných vlastností s vysokoteplotnými supravodičmi. Okrem nízkej koncentrácie nosičov náboja, silnej anizotropie a multimriežkového charakteru majú taktiež veľmi malú hodnotu Fermiho energie (pre $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(CSN)}_2$ je E_F iba 0,05 eV).

5.7 SUPRAVODIVÉ OXIDY KOVŮV - VYSOKOTEPLTNÉ SUPRAVODIČE

Supravodivé vlastnosti niektorých kovových oxidov boli známe už v 70. rokoch. V roku 1965 bola objavená supravodivosť SrTiO_3 . Hoci samotné SrTiO_3 je dielektrikom s nízkou koncentráciou nosičov náboja ($n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), dopovaním atómami Nb, Ba alebo Ca sa n zvyšuje až na hodnotu do 10^{20} cm^{-3} , a pri teplotách pod 0,6 K bol pozorovaný jeho prechod do supravodivého stavu. Taktiež bola objavená supravodivosť $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ s $T_c = 13$ K a v roku 1975

Tabuľka 6: *Organické supravodiče*

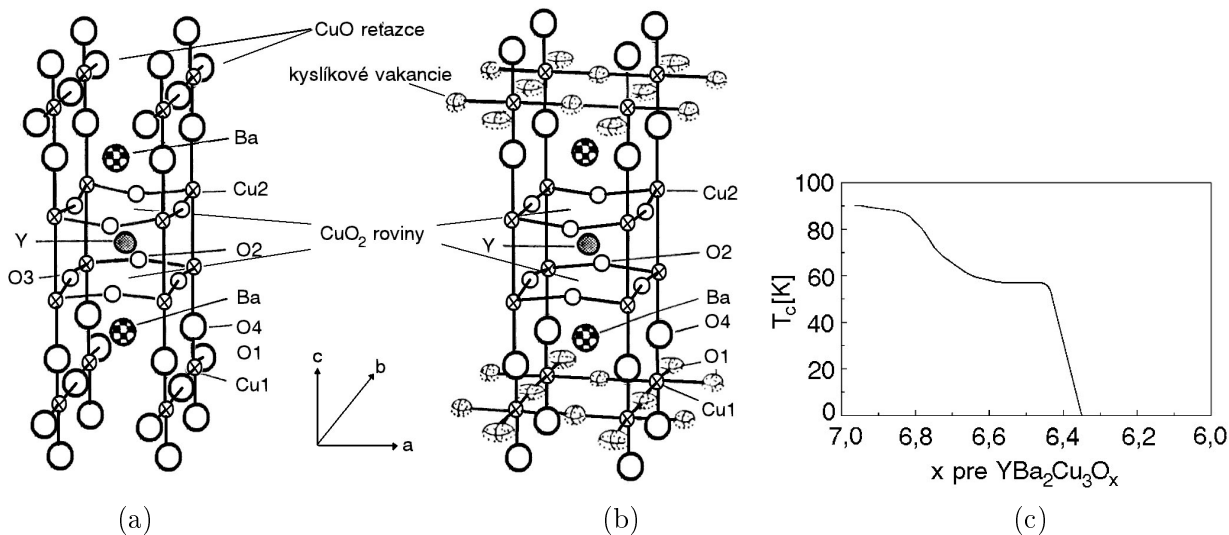
Supravodič	T_c (K)	$B_{c1\perp}(0)$ $B_{c1\parallel}(0)$ (mT)	$B_{c2\perp}(0)$ $B_{c2\parallel}(0)$ (T)	$\lambda_{\perp}(0)$ $\lambda_{\parallel}(0)$ (nm)	$\xi_{0\perp}$ $\xi_{0\parallel}$ (nm)	$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$	$\Delta(0)$ (meV)
$k - (\text{BEDT-TTF})_2$ $\text{Cu}(\text{NCS})_2$	8,7	2,4 0,05	2 20	800 ?	0,31 2,9	3,7	1,38
$k - (\text{BEDT-TTF})_2$ $\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Br}$	11,6	?	? 15	400 ?	0,58 2,3	?	?

supravodivosť $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ s $T_c = 13,7$ K. V roku 1986 boli Bednorzom a Müllerom objavené *vysokoteplotné supravodiče (VTS)*⁶⁷. V keramickom materiáli $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$ pozorovali začiatok prechodu do supravodivého stavu okolo 36 K. Vo veľmi krátkom čase boli pozorované supravodivé vlastnosti aj v iných keramických materiáloch ako napr. YBaCuO , BiSrCaCuO , TlBaCaCuO , HgBaCaCuO s teplotami prechodov do supravodivého stavu v intervale 10 až 135 K. Vyznačujú sa dierovou vodivosťou a silnou anizotropiou, nadobúdajúcou dvojrozmerný charakter. V roku 1988 bol objavený supravodivý oxid neobsahujúci meď $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ s $T_c = 32$ K. Kryštalizuje v jednoduchéj kubickej mriežke a na rozdiel od VTS je to trojrozmerný supravodič s elektrónovou vodivosťou. V ďalšom sa budeme venovať VTS materiálom a hlavne materiálu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ s $T_c \cong 95$ K, ktorý je najviac prebádaný. Tento materiál existuje v dvoch modifikáciách, v závislosti od obsahu kyslíka v elementárnej bunke. Pri obsahu kyslíka $x = 0 - 0,6$ kryštalizuje v ortorombickej fáze s mriežkovými parametrami $a = 3,828$ Å, $b = 3,888$ Å, $c = 11,65$ Å (obr. 29a) a vykazuje supravodivé vlastnosti. Pri obsahu kyslíka $x = 0,6 - 1$ kryštalizuje v tetragonálnej fáze (obr. 29b) a vykazuje polovodivé vlastnosti. K štruktúrálnemu prechodu z tetragonálnej do ortorombickej fázy dochádza pri teplotách $\cong 430$ °C. Hodnota kritickej teploty silne závisí od množstva naviazaného kyslíka. Kyslíkové atómy O2 a O3 (obr. 29) sú silno viazané na atómy Cu2 v CuO_2 rovinách. Naopak, kyslíkové atómy O1 sú slabo viazané na atómy Cu1 v CuO reťazcoch. Zvyšovaním koncentrácie kyslíka O1 je podmienený nárast koncentrácie nosičov náboja (dier) v CuO_2 rovinách a zvyšovanie kritickej teploty. Na obr. 29c je ukázaný graf závislosti kritickej teploty od obsahu kyslíka, kde sú zreteľné dve výrazné plató pri teplotách 60 K a 90 K. V závislosti od obsahu kyslíka a jeho usporiadania v CuO reťazcoch rozlišujeme v rámci ortorombickej fázy ďalšie fázy a to OI, OII a OIII. V ortorombickej fáze OI sú CuO reťazce plne obsadené kyslíkom O1. Vo fáze OII sa striedajú reťazce plne obsadené a neobsadené a vo fáze OIII je kyslíkom obsadený iba každý tretí reťazec.

Hlavnú úlohu v supravodivosti zohrávajú CuO_2 roviny oddelené iónom Y. Ku spárovaniu dochádza pravdepodobne v rámci jednej CuO_2 roviny, hoci nie je vylúčené, že páry sa tvoria aj medzi susednými CuO_2 rovinami v rámci jednej bunky. Dvojice týchto rovín sú pravdepodobne navzájom josephsonovsky viazané cez CuO reťazce a vytvárajú kvázi-trojrozmerné supravodiče. Tento model je možno potvrdiť meraním intrinzických efektov, t.j. rozrušovaním josephsonovských väzieb medzi jednotlivými dvojicami CuO_2 rovín prúdom, pretekajúcim v smere osi c .

VTS majú malú hodnotu Fermiho energie ($E_F \approx 0,3$ eV) a sú silne anizotropné. Pri optimálnom dopovaní sa udávajú pre pomer merných odporov v ab rovine a c osi hodnoty $\rho^{ab}/\rho^c \cong 30 - 200$ pre rôzne VTS, pričom tento pomer ešte vzrastá so znižujúcim sa obsa-

⁶⁷ V širšom zmysle slova pod pojmom VTS možno rozumieť supravodivé materiály s $T_c > 25$ K. Častejšie sa však tento termín používa pre supravodivé oxidy kovov (najmä meď) a v takomto zmysle ho používame aj v týchto skriptách.



Obr. 29: Základná bunka $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ pre tetragonálnu (a) a ortorombickú (b) fázu a závislosť T_c od koncentrácie kyslíka (c)

hom kyslíka. Anizotropia bola nameraná aj pre supravodivé parametre ako energetická medzera Δ ($\Delta^{ab}/\Delta^c \approx 2,5$), koherenčná dĺžka ξ ($\xi^{ab}/\xi^c \approx 6$), hĺbka vniku λ ($\lambda^{ab}/\lambda^c \approx 0,26$). Všetky VTS obsahujú CuO_2 roviny zodpovedné za supravodivý stav týchto materiálov. Hodnota kritickej teploty je pritom závislá na počte CuO_2 rovín v základnej bunke VTS. Ako typický príklad môžeme uviesť materiál $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$. Pre $n = 1$ (fáza 2201) má základná bunka iba jednu CuO_2 rovinu a kritickú teplotu $T_c \approx 10$ K. Pre $n = 2$ (fáza 2212) obsahuje základná bunka dve CuO_2 roviny a supravodivý stav vykazuje pri teplote $T_c \approx 90$ K a pre $n = 3$ (fáza 2223) základná bunka obsahuje tri CuO_2 roviny a prechod do supravodivého stavu bol pozorovaný pri teplotách $T_c \approx 110$ K. Základné bunky týchto materiálov sú zobrazené na obr. 30. VTS sú supravodiče II. typu s malou hodnotou B_{c1} a vysokou hodnotou B_{c2} . Konkrétne hodnoty⁶⁸ pre optimálne dopované materiály sú uvedené v tab. 7.

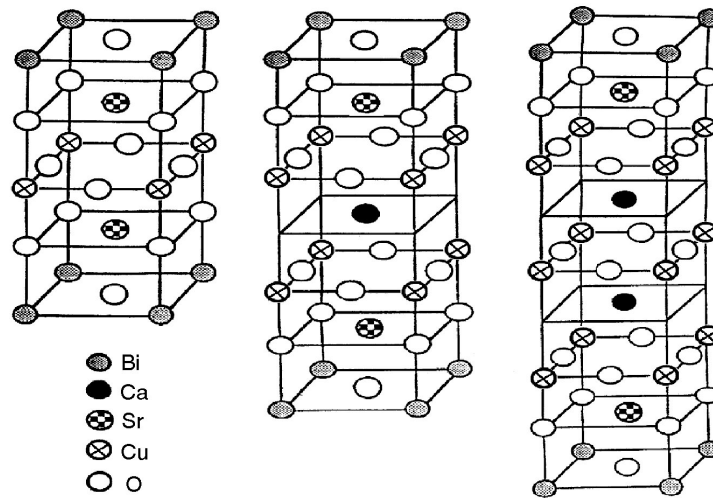
Zvláštnosťou VTS v polovodivom stave (napr. pre materiál $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ pri obsahu kyslíka $x \geq 0,65$) je antiferomagnetické usporiadanie spinov lokalizovaných v CuO_2 rovinách (v stechiometrických materiáloch sú medené ióny v CuO_2 rovinách v stave Cu^{2+} v obale $3d$ s jednou dierou so spinom $1/2$). Výmenné interakcie dierových spinov cez kyslíkové ióny podmieňujú vznik ďalekodosahového usporiadania s Néelovou teplotou $T_N \approx 300 - 500$ K. Dopovaním CuO_2 rovín nosičmi náboja (t.j. zvyšovaním koncentrácie kyslíka O1 v reťazcoch) sa narúša ďalekodosahové antiferomagnetické usporiadanie, nie však krátkodosahové antiferomagnetické fluktuácie vplyvajúce na vlastnosti $YBaCuO$ v normálnom stave. Tieto by mohli zohrať úlohu virtuálnych kváz-ičastíc dierového spárovania, čo by potvrdilo nefonónový mechanizmus supravodivosti vo VTS.

V súčasnosti je známych viacero teórií snažiacich sa vysvetliť mechanizmus supravodivosti vo VTS. Spomenieme iba niektoré, ktoré sú najviac diskutované⁶⁹. V princípe ich môžeme rozdeliť na teórie vysvetľujúce supravodivosť:

- 1) na základe Fermiho kvapaliny,

⁶⁸Číselné hodnoty parametrov VTS uvádzané rôznymi autormi sú často dosť odlišné. Pre parameter energetickej medzery uvádzame maximálne a minimálne hodnoty (experimentálne) určené rôznymi autormi. Viacerí autori stotožňujú minimálnu hodnotu s hodnotou parametra energetickej medzery v smere osi c , Δ^c , a maximálnu hodnotu s jeho hodnotou v rovine ab , Δ^{ab} . Vzhľadom na tvar Fermiho plochy pre tieto materiály je však otáznne, či má zmysel uvažovať o nenulovej hodnote Δ^c a teda či tento rozptyl nesúvisí s anizotropiou Δ^{ab} v CuO_2 rovinách.

⁶⁹Bližšie sa s uvedenými teóriami možno zoznámiť napr. v knihe Kresin, V. Z., Horowitz, H., Wolf, S. A.: *Mechanisms of conventional and high- T_c superconductivity*, Oxford University Press, New York, 1993, str. 181.

Obr. 30: Základná bunka $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ pre $n = 1, 2$ a 3

Tabuľka 7: Vysokoteplotné supravodiče

Supravodič	T_c (K)	$B_{c1}^{ab}(0)$ $B_{c1}^c(0)$ (mT)	$B_{c2}^{ab}(0)$ $B_{c2}^c(0)$ (T)	$\lambda^{ab}(0)$ $\lambda^c(0)$ (nm)	ξ^{ab} ξ^c (nm)	$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$	$\Delta(0)$ (meV)
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x$ CuO_{4-y}	36	?	240 80	255 5000	3,7 0,7	5,2 1,3	8,1 2,1
YBa_2 $\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$	95	14 70	150 – 670 40 – 120	120 – 140 540 – 670	1,6 0,3	7,5 2,5	30 10
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}$ $\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$	90	20 12,5	? 89 – 110	210 – 310 15000	1,8 0,3	8,2 3,4	32 13
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2$ $\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$	125	? 50	? 90 – 115	120 – 210 ?	1,6 0,7	7,2	39
HgBa_2Ca_2 $\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$	133	29 ?	? 190	165 ?	1,3 ?	4,2	24

2) na inom základe.

Teórie vychádzajúce z modelu Fermiho kvapaliny sú teóriami BCS typu. Podľa druhu výmenných interakcií pri spárovaní kvázičastíc ich môžeme rozdeliť na teórie opisujúce spárovanie kvázičastíc prostredníctvom:

- 1a) elektrón-fonónových interakcií,
- 1b) excitonových interakcií,
- 1c) magnetických interakcií.

1a) Na potvrdenie fonónového mechanizmu supravodivosti bol skúmaný izotopický jav a to zámenou ^{16}O za ^{18}O . U trojrozmerných supravodivých oxidov kovov ($\text{BaPb}_{1-x}\text{BiO}_3$ a $\text{K}_x\text{Ba}_{1-x}\text{BiO}_3$) bol podobne ako u klasických supravodičov pozorovaný silný izotopický jav, čo potvrdzuje elektrón-fonónový mechanizmus spárovania, no v YBaCuO , BiSrCaCuO a ďalších materiáloch izotopický jav prakticky nebol pozorovaný. Ukazuje sa však, že izotopický jav nemusí byť výrazný v prípade existencie výrazného píku v elektrónovej hustote stavov na alebo tesne pri Fermiho energii. Tvorba píku v hustote stavov bola pozorovaná pri štruktúrnych alebo antiferomagnetických fázových prechodoch. Tento model by mohol byť reálny aj vo VTS a teda

fonónový mechanizmus spárovania u VTS nie je zatiaľ vylúčený.

1b) Excitónový mechanizmus spárovania navrhol Little pre prípad jednorozmerných organických molekúl. Ginzburg túto teóriu rozpracoval pre dvojrozmerné supravodiče. Princíp spárovania v dvojrozmerných supravodivých rovinách spočíva vo výmene excitónov v priľahlej dielektrickej vrstve. V tomto modeli sa teda predpokladá existencia striedajúcich sa supravodivých a dielektrických vrstiev. Uvažuje sa existencia dvoch skupín kvázičastíc. Prvú skupinu tvoria vodivostné elektróny interagujúce prostredníctvom excitónov, zatiaľ čo druhú skupinu tvoria lokalizované kvázičastice podieľajúce sa na vytváraní excitónov. Tento model môže byť použitý aj v prípade VTS. V YBaCuO supravodiči úlohu striedajúcich sa rovin zohrávajú roviny tvorené CuO reťazcami a CuO₂ roviny. CuO reťazce tvoria excitónový subsystém a interakciu medzi CuO a CuO₂ rovinami dochádza k vytváraniu párov v CuO₂ rovine. Obdobný mechanizmus môže existovať napr. v BiSrCaCuO s interakciou medzi BiO a CuO₂ rovinami.

1c) Ďalším typom interakcií, ktoré by mohli byť zodpovedné za spárovací mechanizmus vo VTS, sú výmenné interakcie prostredníctvom vzbudенých spinových stavov (magnónov). V rámci tejto teórie sa uvažujú magnetické polaróny (kvázičastica + oblak optických fonónov), kde kvázičastica lokálne (v rámci dvoch až troch elementárnych buniek) rozrušuje antiferomagnetické usporiadanie vlastným spinom s následným vytváraním spinových balíkov. Druhá kvázičastica vo vzdialenosti koherenčnej dĺžky následne interaguje so spinovým balíkom, čo môže viesť k príťažlivej interakcii medzi kvázičasticami. Táto teória predpokladá *d*-vlnovú symetriu spárovania.

2) VTS vznikajú dopovaním antiferomagnetických izolantov dierami. Nad teplotou supravodivého prechodu majú anomálne vlastnosti, ktoré pravdepodobne nie je možné vysvetliť v rámci štandardnej teórie kovov (Landauovho modelu Fermiho kvapaliny) - odpor rastie lineárne s teplotou aj pri nízkych teplotách, Hallova konštanta je teplotne závislá a existujú silné antiferomagnetické fluktuácie aj pri optimálnom dopovaní. Teórie neuvažujúce Fermiho kvapalinu sa snažia popísať dopovanie antiferomagnetických izolantov a predpokladá sa v nich, že supravodivý stav je prirodzeným stavom dopovaných antiferomagnetických materiálov. Existujú dve triedy takýchto teórií:

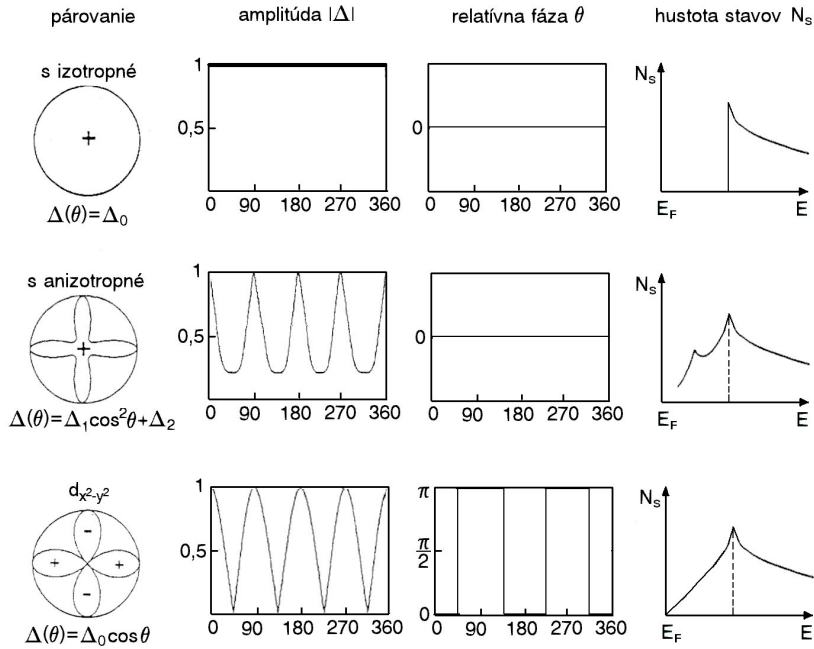
2a) trojrozmerné teórie,

2b) dvojrozmerné teórie.

V trojrozmerných (3D) teóriách sa predpokladá, že osamotená CuO₂ rovina nie je supravodivá. Supravodivosť je dôsledkom tunelovania elektrónových párov medzi CuO₂ rovinami. V dvojrozmerných (2D) teóriách je supravodivosť možná aj v rámci jednej roviny. K spárovaniu dier dochádza v dôsledku minimalizácie magnetickej energie spinov, podobne ako v prípade príťažlivej interakcie sprostredkovanej magnónmi.

Veľmi diskutovaný je problém symetrie párových stavov, a teda aj symetrie parametra energetickej medzery v *ab* rovine VTS. Klasické (nízkoteplotné) supravodiče s približne guľovou Fermiho plochou majú parameter energetickej medzery takmer konštantný (rovnica 34) a pravdepodobnosť výskytu Cooperovho páru nezávisí od smeru (v nulovom magnetickom poli). Takéto supravodiče sú označené ako izotropné *s*-vlnové supravodiče. U supravodičov so zložitejšou štruktúrou (VTS), v ktorých navyše mechanizmus spárovania môže byť vyvolaný magnetickými interakciami, interakčný potenciál $V_{kk'}$ závisí od uhla v CuO₂ rovine, a teda mení sa aj parameter energetickej medzery. V prípade, že parameter energetickej medzery v CuO₂ rovine mení amplitúdu aj fázu v závislosti od uhla, hovoríme o anizotropnom spárovaní. V súčasnosti všetko nasvedčuje tomu, že vo VTS je spárovanie odlišné od klasických supravodičov. Uvažuje sa o možnosti $d_{x^2-y^2}$ -vlnového spárovania kvázičastíc, ale doteraz nebola ani vyvrátená možnosť silne anizotropného *s*-vlnového spárovania. Jednotlivé typy spárovania sú graficky znázornené na obr. 31 s uvedením vzťahu pre závislosť parametra energetickej medzery od uhla v CuO₂ rovine.

Vrstvová štruktúra (CuO₂ roviny) VTS má za následok silnú anizotropiu magnetických vlastností alebo dokonca ich dvojrozmerný charakter - v istých prípadoch sa VTS správajú ako sú-



Obr. 31: Amplitúda a relatívna fáza parametra energetickej medzery v závislosti od smeru v CuO_2 roviny a zodpovedajúca hustota stavov pre jednotlivé typy spárovania elektrónov vo VTS

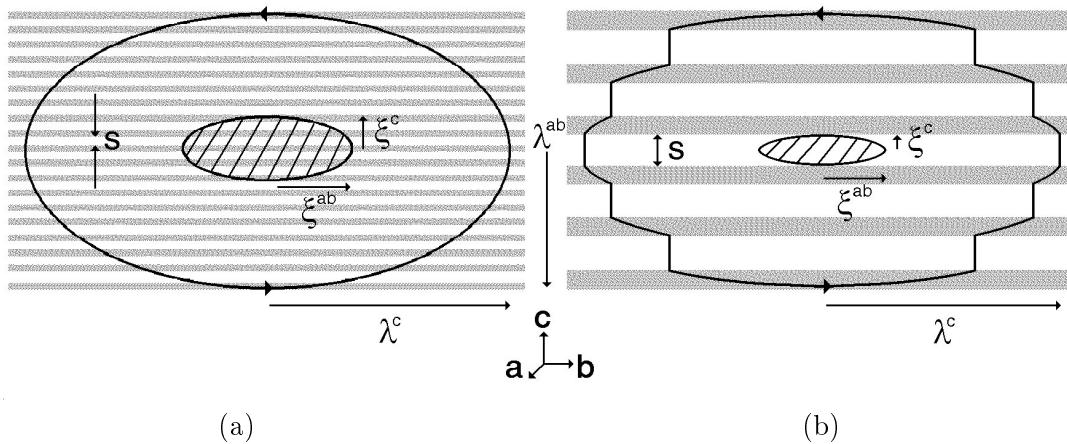
tavy izolovaných supravodivých rovín. Na fenomenologický opis VTS (podobne ako napr. v prípade organických supravodičov) možno použiť Ginzburgovu-Landauovu teóriu pre anizotropný 3D supravodič alebo Lawrenceov-Doniachov model pre sústavu izolovaných supravodivých 2D vrstiev. O použiteľnosti 2D či 3D modelu rozhoduje pomer vzdialenosti susedných supravodivých vrstiev (s) a charakteristickej dĺžky zmeny parametra usporiadania supravodivého kondenzátu - koherenčnej dĺžky $\xi_{GL}(T)$.

Pre $T \rightarrow T_c$ platí $\xi_{GL}(T) \approx \xi_{GL}(0)(1 - T/T_c)^{-1/2}$, v blízkosti teploty supravodivého prechodu teda Ginzburgova-Landauova koherenčná dĺžka neobmedzene rastie a jej veľkosť v smere osi c je $\xi^c(T \rightarrow T_c) \gg s$. V tejto limite majú VTS 3D charakter a môžeme použiť anizotropný Ginzburgov-Landauov model s parametrom anizotropie

$$\gamma = \frac{\xi^{ab}}{\xi^c} = \frac{\lambda^c}{\lambda^{ab}} = \frac{B_{c2}^{ab}}{B_{c2}^c} = \frac{B_{c1}^c}{B_{c1}^{ab}}$$

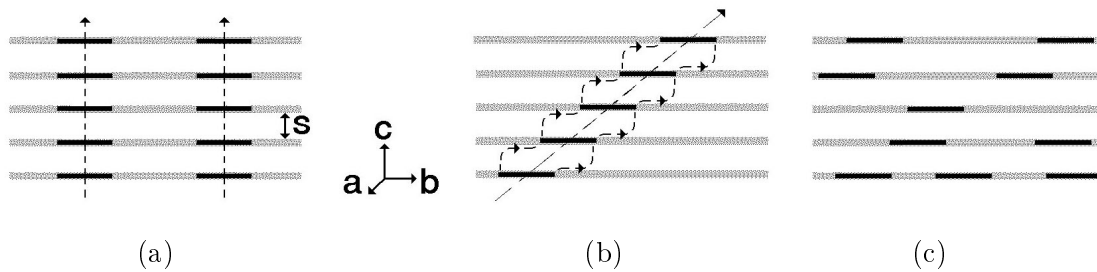
kde pre kritické polia v smeroch rovnobežných s osou c , resp. rovinou ab platí $B_{c2}^c \cong \frac{\Phi_0}{2\pi(\xi^{ab})^2}$, $B_{c2}^{ab} \cong \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^{ab}\xi^c}$, $B_{c1}^c \approx \frac{\Phi_0}{4\pi(\lambda^{ab})^2}$, $B_{c1}^{ab} \approx \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^{ab}\lambda^c}$ ($\gamma \cong 7$ pre YBaCuO a $\gamma \geq 150$ pre BiSrCaCuO). Magnetický vír, prenikajúci pozdĺž roviny ab , je v dôsledku anizotropie deformovaný (obr. 32a). Prúdová slučka, uzatvárajúca vír, má rozmery λ^{ab} (pre prúdy tečúce pozdĺž roviny ab) a λ^c (pre prúdy v smere osi c). Jadro víru v smere osi c pritom presahuje niekoľko supravodivých vrstiev ($\xi^c \gg s$).

S teplotou klesá $\xi^c(T)$ a pod istou teplotou platí $\xi^c(T) < s$. Supravodivé vrstvy sa stávajú izolovanými, hovoríme o $3D-2D$ prechode. Ginzburgovu-Landauovu teóriu pre spojitý anizotropný 3D supravodič nahrádza Lawrenceov-Doniachov model pre vrstvomý 2D supravodič. V rámci tohto modelu sa predpokladá slabá Josephsonovská väzba medzi susediacimi supravodivými vrstvami. Jadro magnetického víru, prenikajúceho pozdĺž roviny ab , sa rozprestiera medzi dvoma supravodivými vrstvami ($\xi^c < s$) a tieniace prúdy, tečúce vo vrstvách, sa uzatvárajú do slučiek prostredníctvom Josephsonovských prúdov v smere osi c (obr. 32b). Vír, prenikajúci pozdĺž osi c ,



Obr. 32: Magnetický vír vo VTS, prenikajúci pozdĺž osi a , pre $\xi^c(T) > s$ (a) a $\xi^c(T) < s$ (b)

je superpozíciou 2D *prstencových* vírov⁷⁰, rozprestierajúcich sa vo vrstvách (obr. 33a). Prstencové víry, vytvárajúce 3D tokotrubicu, sú navzájom magneticky viazané (väzba medzi magnetickými dipólmi). Ak magnetický tok preniká pod istým sklonom voči osi c , potom tokotrubica pozostáva z prstencov navzájom posunutých v rovine ab , dodatočne zviazaných segmentami (pozdĺž roviny ab) Josephsonovských vírov medzi susediacimi vrstvami (obr. 33b). Okrem vzájomnej interakcie prstencových vírov tvoriacich tokotrubicu existuje aj interakcia (odpudivá) medzi susediacimi prstencami v rámci jednej vrstvy. V dostatočne silnom magnetickom poli je táto interakcia silnejšia než interakcia medzi prstencami v jednotlivých tokotrubiciach, čo vedie ku izolovanému správaniu mriežky prstencových vírov v jednotlivých vrstvách (obr. 33c).



Obr. 33: Prstencové víry vo VTS pri magnetickom toku prenikajúcom pozdĺž osi c (a), pod istým sklonom voči osi c (b) a v silnom magnetickom poli (c)

Špecifikom VTS je výrazný vplyv fluktuácií v blízkosti supravodivého fázového prechodu, súvisiaci s vysokou hodnotou T_c . Ako dôsledok toho existuje v blízkosti $B_{c2}(T)$ na fázovom diagrame oblasť, v ktorej fluktuácie bránia vytvoreniu pravidelnej mriežky vírov - oblasť *vírovej kvapaliny*. Z praktického hľadiska ide o stav s nenulovým elektrickým odporom. Pretekajúci prúd spôsobuje tečenie vírov (zanedbateľný pinning) alebo tepelne aktivované tečenie vírov⁷¹ (výraznejší pinning). Magnetizácia v tomto stave je reverzibilná. Znižovaním teploty alebo magnetického poľa dochádza ku prechodu do usporiadaného vírového stavu - vzniká *tuhá mriežka vírov*. Prechod medzi tuhú mriežkou vírov a vírovou kvapalinou nazývame *topením*. Ukazuje sa, že z termodynamického hľadiska má tento prechod charakter fázového prechodu 1. druhu.

Malá koherenčná dĺžka vo VTS súvisí s malou hodnotou kondenzačnej energie, čo vedie ku slabému pinningu. Zdrojmi pinningu vo VTS môžu byť bodové centrá (napr. kyslíkové vakan-

⁷⁰ angl. *pancake vortex*

⁷¹ pozri čl. 3.8

cie), plošné rozhrania (napr. roviny dvojčatenia), intrinzické (CuO_2 roviny) i umelé centrá (nestechiometrické oblasti, radiačné defekty a pod.).

Pri narušení ďalekodosahového usporiadania v tuhej mriežke vírov (v dôsledku náhodných - aj slabých - pinningových centier) sa uvažuje vo VTS aj o stave so "zamrznutým" neusporiadaním v tuhej mriežke vírov - *vírovom skle* s nelineárnou VA charakteristikou.

Doterajšou technológiou je možné pripraviť monokryštalické VTS len o rozmeroch nepresahujúcich niekoľko mm. Navyše aj takéto monokryštály nezriedka obsahujú vnútorné rozhrania (roviny dvojčatenia). VTS materiály o rozmeroch potrebných pre praktické aplikácie majú preto zväčša polykryštalický charakter, so zrnami (granulami) o veľkosti 10^{-6} - 10^{-5} m. Tieto supravodivé zrná sú navzájom oddelené nesupravodivými (kovovými alebo polovodivými) bariérami, ktoré môžu vytvárať supravodivé slabé spoje (SNS, SIS). Takáto trojrozmerná sieť slabých spojov sa často opisuje ako kvázi-spojité *intergranulárne* prostredie s akýmsi efektívnymi parametrami (kritická prúdová hustota, kritické magnetické polia, magnetická hĺbka vniku, atď.), obklopujúce supravodivé zrná s *intragranulárnymi* parametrami.

6 TECHNOLÓGIA PRÍPRAVY VYSOKOTEPLNOTNÝCH SUPRAVODIČOV

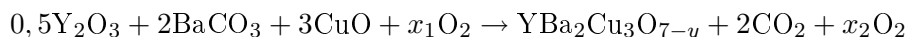
Z predchádzajúcej kapitoly je zrejmé, že rôznorodosť jednotlivých tried supravodivých materiálov znamená aj rôznorodosť technológií ich prípravy. Navyše, mnohé z týchto materiálov sú zaujímavé len z hľadiska základného fyzikálneho výskumu a len niektoré našli svoje využitie v praxi. V praxi sa presadili materiály s vhodnými mechanickými (ťažnosť, kujnosť) a chemickými (stabilita, odolnosť voči vonkajším vplyvom) vlastnosťami, umožňujúcimi použitie štandardných metalurgických či mikroelektronických technologických postupov, ktoré sú dostatočne opísané v dostupnej literatúre. Vzhľadom na mimoriadny záujem, ktorý na seba v ostatnom čase pútajú vysokoteplnotné supravodiče (VTS), sústredíme v tejto kapitole našu pozornosť na opis najrozšírenejších technológií prípravy tejto triedy supravodivých materiálov.

V súčasnosti je rozpracovaných viacero metód na prípravu rôznych foriem VTS. Príprava jednotlivých typov VTS materiálov závisí hlavne od účelu ich využitia. Pripravujú sa objemové materiály, tenké vrstvy a monokryštalické VTS.

6.1 PRÍPRAVA OBJEMOVÝCH MATERIÁLOV VTS

Prvé VTS materiály boli pripravované vo forme objemových tabletiék. Tento typ materiálov má polykryštalický charakter s náhodne orientovanými kryštalickými granulami o veľkosti rádovo 10^{-6} - 10^{-5} m alebo s preferenčne orientovanými granulami o veľkosti 10^{-4} m. Príprava objemových materiálov všetkých doteraz známych VTS je veľmi podobná. Líši sa len použitím rôznych vstupných elementov, aplikovanou teplotou a tlakmi, v závislosti od požadovanej výslednej kvality. Zjednodušene ide o tepelný proces, v ktorom vzájomne reagujú príslušné prvky a vytvárajú keramickú štruktúru. Jeden z možných spôsobov prípravy objemových materiálov si popíšeme na prípade YBaCuO (1 : 2 : 3).

1. Vychádzame z chemickej reakcie



na základe ktorej môžeme vypočítať príslušné hmotnostné množstvá jednotlivých zúčastnených zložiek, ktoré sú: Y_2O_3 - 15,13%, $BaCO_3$ - 52,89%, CuO - 31,98%. Príslušné zložky v uvedenom pomere dobre premiešame za účelom zhomogenizovania.

2. Zhomogenizovanú práškovú zmes žihame 6 - 10 hodín pri teplote 940 °C, pričom uvedenú teplotu nastavujeme postupne s malým teplotným krokom približne 1 °C/min a aj chladenie prevádzame postupným pomalým znižovaním teploty.

3. Po vychladnutí spečenú zmes rozdrvíme a opäť dobre premiešame. Za účelom lepšej homogenity opakujeme krok 2 (aj niekoľkokrát).

4. Zhomogenizovanú čiernu zmes lisujeme do definitívneho tvaru a to za použitia tlaku, ktorý je pre danú aplikáciu potrebný (10^7 Pa a viac).

5. Výslednú tabletu žihame pri teplote 960 °C 10 - 20 hodín pričom teplotu regulujeme obdobne ako v kroku 2.

Výsledná tableta, v závislosti od čistoty použitých materiálov a aplikovaného tlaku v procese prípravy, môže vykazovať T_c až 93 K, $j_c \approx 10^3$ A/cm² pri teplote kvapalného dusíka (77 K), majúc polykryštalickú štruktúru. Analýzou môžeme zistiť, že pomerné zastúpenie jednotlivých elementov je veľmi blízke k ideálnemu pomeru 1 : 2 : 3 a z kryštalografického hľadiska je dominantná supravodivá ortorombická fáza. Predĺžením doby žihania a použitím kyslíkovej atmosféry sa všetky supravodivé parametre materiálu môžu zlepšiť.

Na prípravu BiSrCaCuO materiálov sa spravidla používajú Bi_2O_3 , $SrCO_3$, $CaCO_3$ a CuO , prípadne len oxidy. TlBaCaCuO sa pripravuje podobným spôsobom s použitím Tl_2O_3 . Pri príprave

HgBaCaCuO supravodičov sa používajú len oxidy základných komponentov a proces, podobne ako v prípade TlBaCaCuO, prebieha v zavarených evakuovaných ampuliach. Tieto podmienky je nutné dodržať preto, že oxidy Tl a Hg prechádzajú do plynného stavu pri teplote nižšej ako je optimálna sintračná teplota, čiže v prípade nepoužitia zatavených a evakuovaných ampúl by došlo k porušeniu stechiometrie daného materiálu (aj vplyvom vonkajšieho prostredia) a výsledný systém by nevykazoval supravodivé vlastnosti. Tu treba poznamenať, že vzhľadom na toxicitu Tl a Hg je pri práci s týmito materiálmi potrebné dodržiavať mimoriadne bezpečnostné opatrenia.

Takto pripravené objemové materiály sa môžu používať v základnom výskume, ako zdrojové materiály pre prípravu tenkých vrstiev rôznymi fyzikálnymi metódami (magnetronové naprašovanie, laserova ablácia atď.) alebo priamo v praxi ako napr. magnetické tieniace elementy alebo vodiče (najmä BiSrCaCuO v strieborných matriciach). V súčasnosti je možné pripraviť vodiče dĺžky niekoľko stovák metrov až kilometrov a to jednožilové i multifilamentárne⁷², ktoré sa používajú najmä na výrobu supravodivých magnetov pre aplikácie v oblasti dusíkových teplôt. I keď materiál má polykryštalický charakter, kryštalinity vykazujú istú preferenčnú orientáciu a hodnoty j_c dosahujú 10^4 A/cm² pri 77 K.

6.2 PRÍPRAVA TENKÝCH VRSTIEV VTS

Nevýhodou objemových materiálov je ich polykryštalická štruktúra (granularita). Hranice medzi granulami majú charakter slabých spojov a v dôsledku toho majú nízku hodnotu kritickej prúdovej hustoty. Tento nedostatok možno odstrániť prípravou tenkých vrstiev, u ktorých v závislosti od použitého substrátu (podložka na ktorej je tenká vrstva nanosená) môžeme dosiahnuť podstatne väčšiu kryštalografickú symetriu - v ideálnom prípade všetky základné bunky sú usporiadané v jednom smere (napr. os c kolmá k rovine podložky). Takúto štruktúru nazývame orientovanou. V technológii prípravy tenkých vrstiev VTS sa používajú substráty, ktoré majú mriežkové parametre blízke mriežkovým parametrom VTS, v intervale 30 - 900 °C nemenia svoje chemické vlastnosti a majú podobný koeficient teplotnej rozťažnosti ako VTS (kvôli zamedzeniu vzniku trhlin v nanosenej vrstve v procese prípravy) a ich interakcia so vznikajúcou vrstvou (difúzia, chemická reagencia) je minimálna. Patria sem substráty⁷³ SrTiO₃, MgO, ZrO₂, ZrO₂-Y₂O₃ (YSZ), Al₂O₃, LaAlO₃, LaGaO₃, NdGaO₃, PrGaO₃, BaF₂. Uvedené substráty sa používajú v monokryštalickom prevedení a požadovanej orientácii. Niektoré z nich, ako Al₂O₃, sa používajú aj ako polykryštalické. Navyše, fyzikálne vlastnosti substrátov musia spĺňať požiadavky dané konkrétnym účelom použitia⁷⁴. V neposlednej miere je žiadúce, aby substráty boli cenovo prístupné.

Predmetom záujmu je aj príprava kvalitných supravodivých YBaCuO vrstiev na polovodičových substrátoch (Si, GaAs). Okrem cenovej dostupnosti je tu záujem o vytvorenie hybridných integrovaných obvodov (integrácia supravodivých a polovodičových prvkov). Zásadným problé-

⁷²Technológia multifilamentárnych vodičov sa bežne používa pri výrobe klasických tvrdých supravodičov II. typu pre silnoprúdové aplikácie. Zvyšuje sa tým celkový efektívny prierez vodiča (supravodivý prúd tečie po povrchu filamentov). Jednotlivé filamenty sú osadené v Cu alebo Al matrici, ktorá tepelne a elektricky stabilizuje supravodivý stav vo filamentoch - zabezpečuje chladenie a elektricky šuntuje supravodivé filamenty v prípade rozrušenia supravodivého stavu a prechodu do stavu s vysokým odporom. (Odpor klasických supravodičov v normálnom stave značne prevyšuje odpor Cu alebo Al.)

⁷³SrTiO₃ je jedným z najlepších substrátov pre prípravu orientovaných YBaCuO vrstiev. Rozdiel mriežkových parametrov pri teplote 700 °C je iba niekoľko percent. V prípade použitia monokryštalického substrátu s orientáciou (100) dostávame kvalitné orientované vrstvy s c -osou kolmou k povrchu substrátu s j_c približne 10^6 A/cm² pri 77 K. Použitím substrátu s orientáciou (001) a zmenou teploty depozície dostávame tenké vrstvy s a -osou kolmou k povrchu substrátu. Nevýhodou uvedeného substrátu sú jeho dielektrické vlastnosti, čo obmedzuje jeho využitie vo vysokofrekvenčných aplikáciách.

⁷⁴Napr. pre vysokofrekvenčné aplikácie sa volia substráty s vhodnou dielektrickou konštantou s malou teplotnou závislosťou a malým stratovým uhlom.

mom je vysoká chemická reaktivita týchto materiálov, pretože supravodivé vrstvy sa pripravujú pri teplotách vyšších ako 800 °C, pričom dochádza k interdifúzii Si resp. Ga a As do vrstvy, čo silne degraduje jej supravodivé vlastnosti. Tento jav možno potlačiť použitím oddeľovacích - *bufferových* - vrstiev. Na polovodičový substrát sa nadeponuje bufferová vrstva s hrúbkou niekoľko desiatok nanometrov a až následne sa deponuje supravodivá YBaCuO vrstva. Na prípravu bufferových vrstiev sa používajú najmä YSZ, CeO₂, MgO, MgF₂, SrF₂, Y₂O₃, ktoré sa nanášajú RF naprašovaním alebo laserovou abláciou pri zabezpečení orientovaného rastu. Bufferové vrstvy sa používajú aj pri príprave slabých spojov. Vo všeobecnosti možno povedať, že bufferové vrstvy v prípade VTS slúžia ako difúzne bariéry, kompenzujú rozdiely v mriežkových parametroch aj teplotnej rozťažnosti vrstvy VTS a substrátu. Nezanedbateľný je aj ekonomický faktor, pretože použitím technológie bufferových vrstiev sa možno orientovať na lacnejšie substráty.

Prvým úspešným technologickým postupom pri depozícii tenkých vrstiev YBaCuO bol trojkrokový proces, pozostávajúci z nasledujúcich krokov:

1. formovanie tenkej amorfnej vrstvy s obsahom príslušných elementov vo vhodnom pomere,
2. formovanie kryštalickej štruktúry tepelným spracovaním vzorky pri teplotách blízkyh 900 °C (formovanie nesupravodivej tetragonálnej fázy),
3. oxidácia a rekryštalizácia vrstvy pri teplotách 450 - 500 °C v kyslíkovej atmosfére pri tlaku 1atm (formovanie supravodivej ortorombickej fázy).

Príprava supravodivých tenkých vrstiev trojkrokovým procesom ukázala, že na báze existujúcich supravodičov je možné pripraviť vrstvy s $j_c \approx 10^5$ A/cm² pri 77 K. Trojkrokový proces sa už dnes využíva minimálne a bol nahradený dvojkrokovým procesom, pričom tenké vrstvy sa zásadne pripravujú v jednom vákuovom cykle - *in situ*. Dvojkrokový proces pozostáva z priameho formovania tetragonálnej kryštalickej štruktúry pri optimálnej teplote (tá je rozdielna pre rôzne typy použitého materiálu a rôzne typy substrátov), v druhom kroku sa prevádza oxidácia pri teplotách približne 400 °C a tlaku kyslíka 1atm (rekryštalizácia z tetragonálnej na supravodivú ortorombickú štruktúru). Vzhľadom na veľmi dobré výsledky dosiahnuté týmto postupom ($T_c \cong 90$ K, $j_c > 10^6$ A/cm² pri 77 K) prebrali túto metodiku mnohé fyzikálne pracoviská vo svete.

Samotné formovanie vrstvy v procese prípravy môžeme charakterizovať nasledovne. Častica (zdrojového materiálu), dopadajúca na substrát sa môže v závislosti od svojej energie odraziť alebo usadiť na substráte, resp. migrovať po jeho povrchu. Počas tejto migrácie môže interagovať s inými časticami a viazať sa na ne. Pravdepodobnosť úniku viazaných častíc z povrchu substrátu je menšia vzhľadom na väčšiu väzbovú energiu. Tým sa vytvárajú podmienky pre kondenzáciu, vznikajú zárodky - kondenzačné jadrá - štatisticky rozložené po povrchu substrátu. Rastom kondenzačného jadra pripájaním ďalších častíc sa mení celková energia pozostávajúca z povrchovej a objemovej energie. Z teórie nukleácie vyplýva, že maximum Gibbsovej voľnej energie bude určovať tzv. *kritický polomer* jadra. Ak je polomer kondenzačného jadra menší ako kritický, je veľká pravdepodobnosť rozpadu jadra. Pre väčší polomer kondenzačného jadra voľná energia klesá s rastom polomeru, jadro sa teda bude zväčšovať, čo povedie ku vzniku súvislej vrstvy. Z teórie ďalej vyplýva, že zvyšovaním teploty substrátu sa kritický polomer zväčšuje, čo má za následok uchovanie ostrovčekovitej štruktúry do väčších hrúbok vrstvy. To znamená, že pri vyšších teplotách substrátu je potrebný na vytvorenie súvislej vrstvy dlhší čas pri rovnakých fyzikálnych podmienkach. Zvýšenie rýchlosti naprašovania vedie k zmenšeniu kritického polomeru kondenzačných jadier a k ich rýchlejšej tvorbe. Pri vytváraní tenkej vrstvy má veľký význam *koeficient kondenzácie* - pomer počtu kondenzovaných a dopadnutých atómov. Jeho hodnota závisí od teploty substrátu, hodnoty väzbovej energie častíc a stupňa pokrytia podložky. Hodnota koeficientu kondenzácie klesá s rastúcou teplotou podložky, ale rastie s rastúcou väzbovou energiou aj stupňom pokrytia (tým sa zväčšuje väzbová energia). Pre vznik konečnej štruktúry sú dôležité aj ďalšie etapy rastu - narastanie jednotlivých ostrovčekov a ich spájanie. Na podložke môžu vznikať zárodky z rôznou kryštalografickou orientáciou. Pri dotyku dvoch ostrovčekov

dôjde k ich splynutiu, pričom výsledný ostrovček preberá orientáciu väčšieho. Významnú úlohu hrá aj vzdialenosť podložky od naprašovacieho zdroja. Príliš malá vzdialenosť môže spôsobiť prehriatie, veľká vzdialenosť zasa predĺži dobu naprašovania (prípadne zapríčiní tvorbu vrstvy so zlou príľnavosťou).

Jednotlivé metódy technológie depozície tenkých vrstiev VTS možno rozdeliť na metódy *chemické* (vrátane elektrochemických) a *fyzikálne*. Z hľadiska dosiahnutých výsledkov sú metódy fyzikálne podstatne lepšie, pretože umožňujú pripravovať vrstvy veľmi dobrej čistoty, ľahko kontrolovať hrúbku vrstvy, a v procese prípravy prevádzať rôzne modifikácie za účelom zmeny kvality vrstvy. Najrozšírenejšie metódy sú uvedené v nasledujúcej schéme.

- Chemické metódy:
1. sprayové
 2. plazmo-sprayové
 3. z kvapalnej + tuhej fázy (sol-gelová metóda)
 4. spray-pyrolyza
 5. MOCVD (chemické nanášanie z pár organokovových zlúčenín)
- Fyzikálne metódy:
1. naparovanie
 2. MBE (epitaxia molekulárnym zväzkom)
 3. magnetronové naprašovanie - jednosmerné (DC)
- striedavé (AC)
- vysokofrekvenčné (RF)
 4. laserová ablácia (PLD pulzná laserová depozícia)

Na základe skúseností od roku 1987 sa ukazuje, že najkvalitnejšie vrstvy sa darí pripravovať naprašovaním rôzneho typu, laserovu abláciou a MBE⁷⁵, prípadne MOCVD⁷⁶. Prvé tri metódy popíšeme podrobnejšie v ďalšom texte.

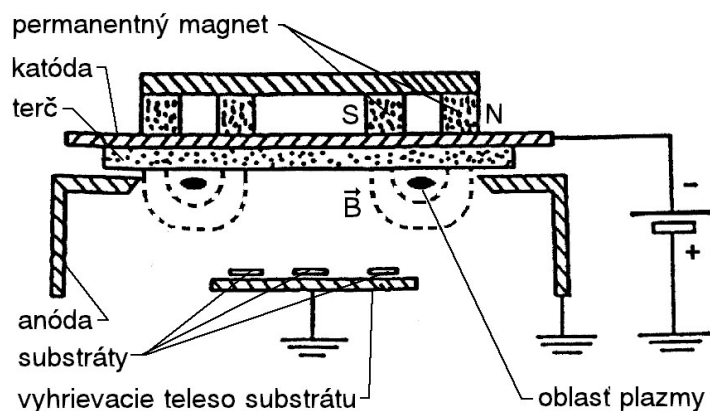
6.2.1 DC magnetronové naprašovanie

Magnetronové naprašovanie (DC, AC, RF) je fyzikálna metóda prípravy vrstiev, ktoré vykazujú mimoriadnu čistotu (sú teda dobre definovateľné). Dá sa použiť takmer pre všetky látky (DC - pre vodivé materiály, AC, RF - pre izolanty) a vrstvy možno pripravovať vo veľkom intervale hrúbok. Rozprašovať možno látky, ktoré majú vysoký bod topenia (nedá sa použiť vákuové naparovanie), ako aj viackomponentové systémy bez narušenia stechiometrického pomeru jednotlivých zložiek. Vďaka týmto výhodám je to v súčasnosti jedna z najpoužívanejších metód na prípravu vrstiev VTS. Princíp metódy je založený na tom, že nanášaný zdrojový materiál tvorí katódu v systéme s tlecím výbojom v pracovnej atmosfére. Vplyvom dopadajúcich iónov pracovného plynu vznikajúcich vo výboji sa z katódy uvoľňujú čiastočky, ktoré sa usadzujú na substráte umiestnenom v priestore plazmy. Magnetické pole využívame kvôli zvýšeniu ionizácie - v magnetickom poli sa zakrivuje dráha ionizujúcich častíc (elektrónov), zotrávajú dlhšie v priestore výboja, čím sa zvyšuje ich ionizačný účinok. Pri vyššej ionizácii sa zlepšuje homogenita vrstiev a urýchľuje depozícia (v porovnaní s klasickým diódovým naprašovaním). Variáciami geometrie elektrického a magnetického poľa môžeme ovplyvňovať fyzikálne parametre procesu naprašovania, a tým aj výslednú kvalitu pripravených vrstiev. Rýchlosť odprašovania zdrojového materiálu (terča) môžeme regulovať prúdom výboja, ktorý narastá so zvyšovaním tlaku pracovnej atmosféry. Na druhej strane, zvýšenie tlaku v systéme vedie k skráteniu strednej voľnej dráhy odprašených častíc terča a následnému zníženiu počtu častíc dopadajúcich

⁷⁵angl. *molecular beam epitaxy*

⁷⁶angl. *metal organic chemical vapour deposition*

na substrát. V závislosti od tlaku sa mení aj energetické rozdelenie častíc, ktoré u naprašovacích metódič je niekoľko eV až desiatok eV (v prípade vákuového naparovania sú to len desiatiny eV). Vysokoenergetické častice (napr. kyslíkové ióny) môžu pri dopade na substrát spôsobovať spätné odprášenie deponovaného materiálu, a tým vznik lokálnych nehomogenít na vznikajúcej vrstve, čo znižuje jej kvalitu. Tento nežiadúci efekt možno odstrániť používaním pracovnej atmosféry s čo najvyšším tlakom (60-80 Pa, stredná voľná dráha a energia častíc sa zmeňujú), konštruovaním magnetrónového naprašovacieho systému na čo najnižšie prevádzkové napätie (≈ 100 V), umiestnením substrátu vo vhodnej pozícii (v osi alebo mimo osi magnetrónu).



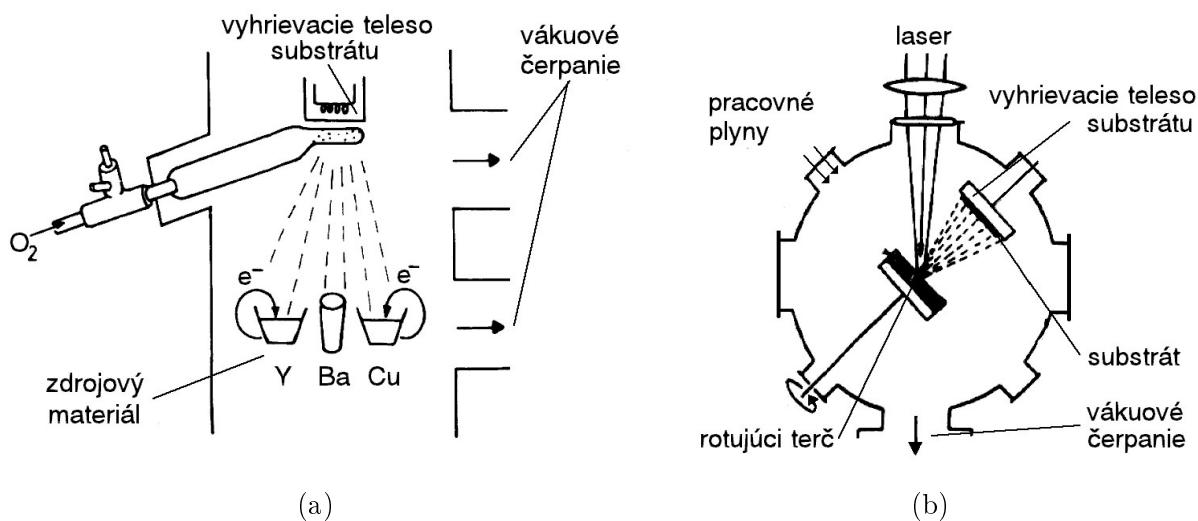
Obr. 34: Schéma katódovej hlavice DC magnetrórovej naprašovacej aparátúry

Typické riešenie katódovej hlavice DC magnetrórovej naprašovacej aparátúry je znázornené na obr. 34. Terč o priemere napr. 40 mm a hrúbke 2 - 4 mm je v procese naprašovania chladený vodou. Na generovanie magnetického poľa sú použité permanentné magnety (AlNiCo, resp. CoSm). Vyhrievacie teleso substrátu (napr. platinový plech) sa umiestňuje vo vzdialenosti 1 - 5 cm od katódy, v závislosti od prúdu výboja a tlaku pracovnej atmosféry. Jeho teplota sa určuje termočlánkami. Medzi hlavicom a substrátom je umiestnená clona, ktorá sa otvára až po optimalizovaní parametrov naprašovania. Katódová hlavica s vyhrievacím telesom substrátu sú umiestnené vo vákuovej aparátúre zabezpečujúcej kvalitné začiatkové vákuum (pred napustením pracovných plynov), pretože jeho čistota ovplyvňuje kvalitu vrstiev. Používajú sa kombinované čerpacie systémy (olejové, suché) s rotačnými vývevami na predvákuum a turbomolekulárnymi alebo Rutzovými vývevami na vysoké vákuum. Ako pracovný plyn slúži Ar a O_2 , vo väčšine prípadov v pomere tlakov 2 : 1. Jeho napúšťanie je zabezpečené ihlovými ventilmi. Katódový zdroj je plynule laditeľný do hodnoty 800 V, pričom bežné pracovné podmienky sú 100 - 120 V a 300 - 500 mA. Rýchlosť rastu vrstvy pri takomto konštrukčnom riešení je približne $1 \mu\text{m/hod}$ pri tlakoch 40 Pa Ar, 20 Pa O_2 , napätí 100 V, prúde 350 mA, vzdialenosti terča a substrátu 3 cm a teplote substrátu 780°C . (Údaje platia pre YBaCuO, pre iné supravodiče môžu byť parametre iné). Veľmi dôležitým parametrom v procese naprašovania (ale aj u iných metód) je teplota substrátu. Jej zmenou môžeme dosiahnuť rôzne hodnoty T_c , j_c , ale aj rôznu kryštalografickú štruktúru (od amorfnej cez polykryštalickú až k vysoko orientovanej). Optimalizovaným dvojkrokovým procesom možno pripraviť kvalitné orientované vrstvy⁷⁷.

⁷⁷Naprášené vrstvy YBaCuO dosahujú $T_c \approx 90$ K, šírku prechodu približne 2 K a $j_c \approx 3 \cdot 10^6$ A/cm² pri 77 K.

6.2.2 Epitaxia molekulárnym zväzkom - MBE

Metóda MBE s dokonalou možnosťou kontroly depozičného rastu bola vyvinutá pre polovodičovú technológiu. Používa sa vákuum na úrovni 10^{-8} až 10^{-9} Pa (začiatočné vákuum), depozičia prebieha pri tlaku pracovného plynu asi 10^{-5} Pa. Extrémne vysoké vákuum zabezpečuje mimoriadne kvalitné vrstvy s presne definovanou stechiometriou a minimálnym počtom defektov. Technológia umožňuje prípravu vrstiev, ktorých hrúbka je len niekoľkonásobkom rozmeru základnej bunky (približne 5 nm pre YBaCuO), pričom vlastnosti zodpovedajú vrstvám pripraveným napr. DC magnetrónovým naprašovaním pri hrúbkach okolo 300 nm. Schéma MBE aparatury je zobrazená na obr. 35a. Nevýhodou tejto metódy sú vysoké obstarávacie náklady a drahá prevádzka.



Obr. 35: Schéma MBE aparatury (a) a laserovej depozičnej aparatury (b)

6.2.3 Pulzná laserová depozičia - laserova ablácia

Táto metóda umožňuje prípravu supravodivých tenkých vrstiev v intervale hrúbok 10-100 nm, čím vyplnía priestor medzi MBE a DC magnetrónovým naprašovaním. Principiálna schéma laserovej depozičnej aparatury je na obr. 35b. Supravodivý terč (ktorý rotuje, aby nedochádzalo k ablácii - uvoľňovaniu materiálu terča z toho istého miesta) je vystavený účinkom pulzného Ar laseru s vlnovou dĺžkou rádovo $1 \mu\text{m}$. Ožiarením terča laserovým lúčom vzniká nad terčom plazma. Po optimalizácii technologických parametrov (výkon lasera, parciálny tlak kyslíka a argónu, teplota substrátu) sa substrát, na ktorý vrstvu deponujeme, vkladá do priestoru plazmy. Dôležitým parametrom je energia použitého lasera, ktorá umožňuje kontrolu maximálnej teploty plazmy, určujúcej expanznú rýchlosť plazmy. Pri nízkych hodnotách energie sa terčový materiál neuvoľňuje rovnomerne. S nárastom energie sa stechiometria vrstvy blíži k terčovému materiálu. Pri veľmi vysokých energiách sa materiál terča uvoľňuje veľmi rýchlo, častice majú rozmer niekedy až μm , čo spôsobuje defekty na vrstve. Rozdeľovacia funkcia rýchlosti v laserom uvoľnených atómov z tuhého terča môže byť opísaná vzťahom $f(v) = Av^3 \exp\left\{\frac{-M_A(v-v_o)^2}{2k_B T}\right\}$, kde v_o je rýchlosť odpovedajúca maximu $f(v)$ pri danej teplote T , M_A je hmotnosť atómov, a A je konštanta. Meranie rýchlostí uvoľnených neutrálnych atómov ako funkcie vzdialenosti od terčového povrchu ukazuje, že Cu sa v prípade YBaCuO pohybuje rýchlejšie ako Y a Ba, z čoho sa dá vypočítať optimálna vzdialenosť umiestnenia substrátu. Vrstvy sa pripravujú dvojkrokovým pro-

cesom pri tlaku kyslíkovej a argónovej atmosféry 20 - 50 Pa a hustote energie laserového zväzku približne $0,1 \text{ J/cm}^2$ na jeden pulz. Dĺžka pulzu je rádovo ns, čím sa zabráni prehriatiu terča a porušeniu stechiometrie terča i nanesej vrstvy. Dodatočná oxidácia prebieha v kyslíkovej atmosfére pri tlaku 1atm. Vrstvy pripravené týmto spôsobom sú vysoko orientované a veľmi kvalitné⁷⁸.

6.3 PRÍPRAVA MONOKRYŠTÁLOV VTS

Z hľadiska poznania fyzikálnych vlastností VTS hrá dôležitú úlohu výskum monokryštálov, ktoré predstavujú dokonalú kryštalografickú formu daného materiálu. Príprava monokryštálov je zložitý neštandardný proces, výsledkom ktorého sú monokryštály s typickými rozmermi $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0,1\text{mm}$. Doteraz neexistuje metóda, ktorá by umožnila prípravu veľkorozmerných monokryštálov, ako je to napr. u polovodičov (využitím napr. Czochralského metódy). Samotný proces prípravy monokryštálov YBaCuO si vyžaduje zvládnutie homogenizácie stechiometrickej zmesi v oblasti teploty tavenia a následné udržiavanie teploty tesne pod touto hodnotou po dobu niekoľkých dní. Konkrétne teplota závisí od použitých vstupných materiálov. Vo všeobecnosti možno povedať, že veľkosť narastených monokryštálov závisí od dĺžky trvania procesu. Jednou z "najjednoduchších" metód prípravy monokryštálov je metóda rýchleho chladenia. Ako vstupný materiál sa použije pripravená zmes YBa₂Cu₃O_{7-δ} (ako je opísané v časti 6.1), ktorú umiestníme do uzavretej platinovej nádoby a vyhrejeme približne na 1150 °C. Pri tejto teplote je zmes v podobe taveniny. Nasleduje prudké ochladenie na izbovú teplotu, pri ktorej dochádza k nukleácii. Po tejto operácii nasleduje vyhriatie približne na 900 °C a udržiavanie na tejto teplote po dobu niekoľkých dní. Záverečný krok je postupné chladenie na izbovú teplotu s krokom asi 1 °C/min. Výsledné monokryštály majú $T_c \cong 90 \text{ K}$ a ich veľkosť je 1 - 2 mm pri hrúbke 0,2 - 0,3 mm. Popísanú metódu možno použiť aj na prípravu monokryštálov BiSrCaCuO.

6.4 MODIFIKÁCIA FYZIKÁLNYCH VLASTNOSTÍ VTS

Pod modifikáciou fyzikálnych vlastností VTS rozumieme také fyzikálne postupy, realizáciou ktorých pôvodné materiály, či už objemové alebo tenké vrstvy pripravené optimálnym spôsobom, zmenia svoje kritické parametre. Lokálnu modifikáciu supravodivých vlastností využívame hlavne na prípravu slabých spojov, celoplošnú modifikáciu na zmenu fyzikálnych vlastností celého materiálu.

Najzaujímavejšie postupy sú iónová implantácia, ožarovanie iónovým, elektrónovým, neutrónovým alebo laserovým zväzkom, pridávanie iných prvkov v malom percentuálnom množstve do základnej štruktúry, zmeny teploty substrátu v procese depozície za účelom zmeny orientácie tenkej vrstvy. Procesy ako iónová implantácia a ožarovanie majú spravidla degradačné účinky. Degradácia je úmerná narastajúcej implantačnej dávke a narastajúcej energii. T_c a j_c sa znižuje, kryštalická štruktúra sa mení na amorfnú. Zvýšenie T_c a j_c registrujeme pri dopovaní VTS prvkami ako Ag v prípade YBaCuO (zlepšenie väzieb medzi granulami), resp. Pb v prípade BiSrCaCuO (stabilizácia vysokoteplotnej fázy (2 : 2 : 2 : 3)). Dopovanie je na úrovni jednotiek percent. Ag v YBaCuO spôsobuje nárast j_c približne o jeden rád, hodnota T_c sa nemení. Pb v BiSrCaCuO systéme spôsobuje nárast T_c až na 112 K ale výrazné zmeny v j_c neboli zaznamenané. Pri optimálnom ožiarení VTS niektorými iónmi alebo neutrónmi môžu takto vytvorené defekty v kryštalickej štruktúre pôsobiť tiež ako pinningové centrá⁷⁹, čo vedie k zvýšeniu hodnoty j_c .

⁷⁸Parametre vrstiev YBaCuO pripravených metódou laserovej ablácie sú $T_c \cong 90 \text{ K}$ pri šírke prechodu len 0,5 K a $j_c \approx 10^7 \text{ A/cm}^2$ pri 77 K.

⁷⁹Táto technológia sa používa pri príprave klasických tvrdých supravodičov II. typu s vysokými hodnotami j_c .

Ozónizačné procesy sú používané na optimalizáciu prítomnosti kyslíka v kryštalickej štruktúre. Podstatné zmeny na T_c a j_c neboli pozorované, aj keď v niektorých prípadoch sa vyskytli anomálie (pre YBaCuO v okolí 220 K). Tieto efekty sú však nestabilné a nereprodukovateľné. Aj napriek tomu existuje niekoľko teórií, ktoré takéto anomálie vysvetľujú.

Vzhľadom na veľkú anizotropiu VTS sú najmarkantnejšie zmeny fyzikálnych vlastností sledované pri zmene orientácie tenkej vrstvy. Najkvalitnejšie z hľadiska T_c a j_c sú také, ktoré majú os c kolmú k rovine substrátu. Zmenou teploty substrátu v procese depozície možno túto orientáciu meniť napr. tak, že dominantná orientácia vrstvy (kolmo na substrát) bude v smere osi a alebo b . Zmena hodnoty j_c môže dosiahnuť až tri rády, hodnota T_c sa prakticky nemení.

V niektorých prípadoch používame modifikačné postupy na absolútne rozrušenie supravodivého stavu. Napr. po implantácii Si do YBaCuO dochádza k odčerpaniu kyslíka zo základnej bunky YBaCuO v dôsledku jeho naviazania na Si a tvorby oxidu, čím pôvodný materiál stráca supravodivé vlastnosti. Výhoda tejto operácie je v tom, že bunka výrazne nezmení kryštalografické parametre a tým sa stáva ideálnou oddeľovacou vrstvou napr. pri príprave slabých spojov na báze SNS štruktúr.

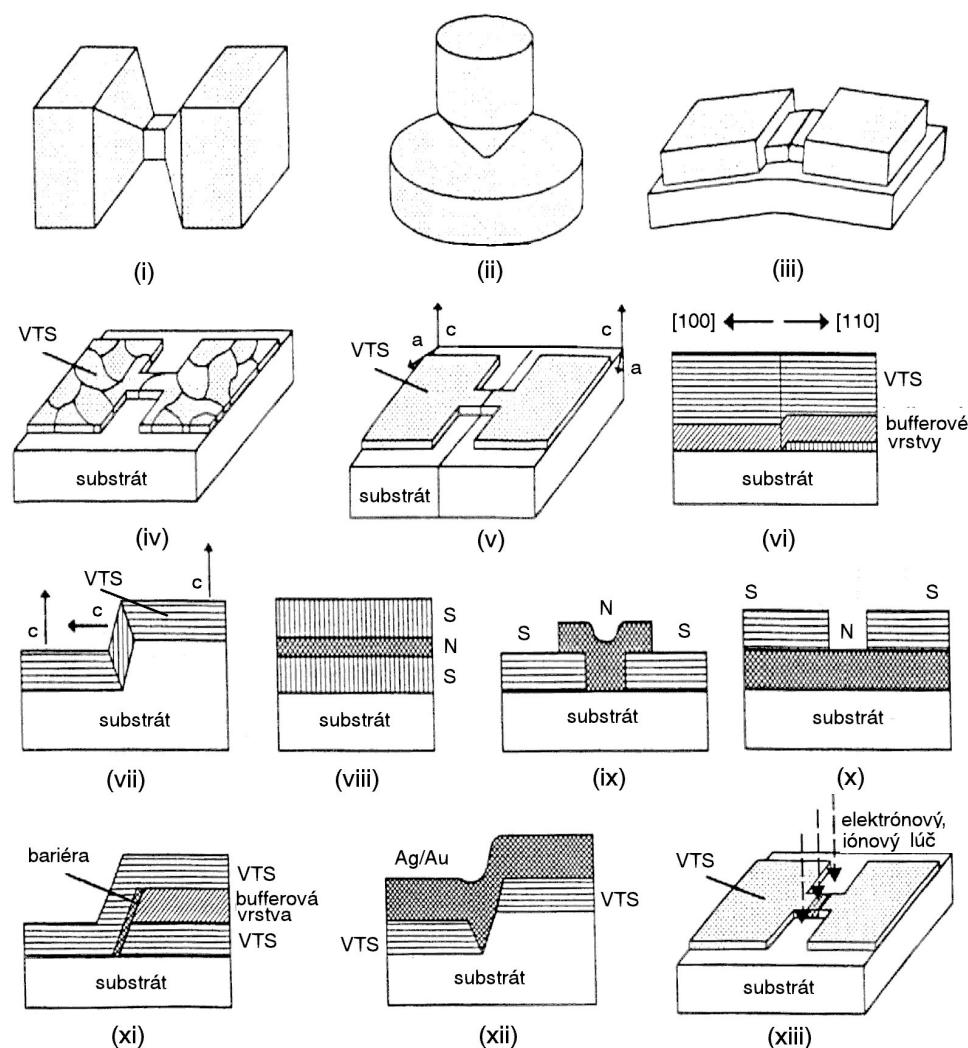
6.5 PRÍPRAVA SLABÝCH SPOJOV

Slabé spoje typu SIS, SNS, SSeS atď. (čl. 4.6), sa používajú na prípravu kryoelektronických súčiastok pre rôzne aplikácie (pozri kap. 8). U klasických supravodičov (Pb, In, Nb...) boli zvládnute technológie prípravy planárnych "sendvičových" štruktúr (obr. 25b (i)), t.j. viacvrstvových štruktúr naložených na seba. Pri týchto typoch štruktúr bola dosiahnutá veľmi dobrá reprodukovateľnosť prípravy a josephsonovský charakter slabých spojov. Supravodivé elektródy sa pripravujú magnetronovým naprašovaním, termickým naparováním, laserovou abláciou alebo inými technologickými postupmi. Kritickým krokom v procese prípravy josephsonovských spojov je príprava oddeľovacej N alebo I vrstvy s ostrým rozhraním SN resp. SI, od čoho závisí aj kvalita spoja. V prípade SIS spoja možno izolačnú vrstvu pripraviť buď ako *prirodzenú* alebo *umelú*. Prirodzená bariéra sa pripravuje termicky, chemicky alebo v kyslíkovej plazme ako oxid kovu, z ktorého je spodná elektróda⁸⁰. Umelá bariéra je oxid iného kovu, ktorý sa nanáša (napr. RF magnetronovým naprašovaním) na očistený povrch základnej elektródy. Táto metóda sa používa pri materiáloch vytvárajúcich zlý oxid, napr. Nb⁸¹. Plocha planárnych tunelových spojov sa podľa aplikačného zámeru pohybuje v rozmedzí 10^{-1} - 10^{-4} mm².

Špecifické vlastnosti VTS neumožňujú používať na výrobu josephsonovských štruktúr technologické postupy zvládnuté pre klasické supravodiče, resp. ich aplikovanie na VTS prináša len veľmi malú výťažnosť. Hlavnou príčinou je malá koherenčná dĺžka (pozri kap. 5 tab. 7). Na vytvorenie tunelového josephsonovského spoja by sme museli pripraviť kvalitnú umelú bariéru s maximálnou hrúbkou niekoľko nm, čo je technologický problém. Nemenej závažným problémom je silná degradácia povrchu VTS pri styku s iným prostredím (či už pri styku s iným kovom, kvapalinou alebo plynom, vrátane inertného) v dôsledku straty kyslíka z povrchových vrstiev VTS. Stratou kyslíka sa menia supravodivé vlastnosti VTS, čo bráni vytvoreniu kvalitného a ostrého rozhrania SI potrebného pre SIS josephsonovský spoj. V dôsledku toho sú doteraz na VTS pripravované iné typy slabých spojov, využívajúce lokálne nehomogenity vo VTS.

⁸⁰Na podložku sa napaří napr. olovo, povrch ktorého sa následne oxiduje pri vyššej teplote v kyslíku. Dostaneme tak dvojvrstvu Pb/PbO_x. Nanosením hornej elektródy vzniká spoj Pb/PbO_x/Pb.

⁸¹Typickým príkladom je príprava tunelových spojov Nb/Al₂O₃/Nb. Bariéru možno pripraviť aj kombináciou oboch týchto metód, napr. naparením Al na Nb, následnou čiastočnou oxidáciou Al a naparením ďalšej vrstvy Al. Nanosením hornej Nb elektródy vzniká spoj Nb/Al/Al₂O₃/Al/Nb.



Obr. 36: Najčastejšie typy VTS slabých spojov. Objemové spoje: mostíkový (i), hrotový (ii) a zlomový (iii). Tentovrstvové spoje: mostíkový (iv), na bikryštále (v), biepitaxný spoj (vi), spoj na schodíku (vii), planárny sendvičový spoj (viii), SNS mostík (ix), spoj na jave blízkosti (x), tunelový spoj na hrane (xi), SNS spoj na hrane (xii) a mostík s degradovanou zónou (xiii)

6.5.1 Slabé spoje na objemových VTS materiáloch

Na objemových VTS materiáloch sa pripravujú mostíkové spoje, hrotové spoje⁸² a zlomové spoje⁸³ (obr. 36). Mostíkové spoje využívajú skutočnosť, že objemový materiál prirodzene obsahuje množstvo slabých spojov na rozhraní granúl. Vytvorením mostíkovej štruktúry možno vyseparovať jeden alebo niekoľko málo takýchto prirodzených spojov. Parametre týchto spojov sú však náhodné. Ďalšie dva typy spojov sú tvorené hrotom resp. zlomom na zúženom mieste objemovej vzorky. Životnosť takýchto spojov však nie je veľká a ich reprodukovateľosť je minimálna, pre praktické použitie sú preto nevhodné.

⁸²angl. *point contact junction*

⁸³angl. *break junction*

6.5.2 Slabé spoje na tenkých vrstvách VTS

Na tenkých vrstvách sa pripravujú hlavne mostíkové, hrotové, planárne spoje, spoje vytvorené na rozhraní dvoch vrstiev VTS s rôznou kryštalografickou orientáciou (na bikryštáloch alebo vytvorením rôznej orientácie s použitím bufferových vrstiev), spoje na stupienkoch a hrane substrátu a pod. (obr. 36). Materiál bariéry planárnych spojov (I, N, Se) musí mať kryštalickú štruktúru porovnateľnú so supravodivými vrstvami. Používa sa najmä $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a SrTiO_3 ako vrstvy typu I alebo $\text{Y}_{1-a}\text{Pr}_a\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a SrTiO_3 dopované Nb v prípade bariéry typu N. V prípade slabých spojov na bikryštáloch je ako substrát použitý kryštál obsahujúci rozhranie dvoch oblastí s rôznou kryštalografickou orientáciou. Pri depozícii tenkej vrstvy vzniknú dve homogénne plochy, ktoré majú v mieste roviny rozhrania porušenú kryštalickú štruktúru. Ďalším litografickým spracovaním možno na tejto poruche vytvoriť vhodný slabý spoj. Na časť monokryštalického substrátu možno tiež naniesť bufferovú vrstvu vhodnej kvality s inou kryštalografickou orientáciou ako substrát. Na takto modifikovaný substrát deponujeme vrstvu, ktorá má potom dve oblasti s rôznou kryštalografickou orientáciou (podobne ako v prípade bikryštálu). Pomocou masky možno porušiť kryštalickú štruktúru vybraného substrátu aj implantáciou vhodných iónov. Slabé spoje možno tiež pripraviť na lokálnej nehomogenite, napr. na stupienku alebo hrane umelo pripravenej na substráte buď iónovým leptaním časti substrátu alebo nanosením bufferovej vrstvy s inou kryštalografickou orientáciou na časť substrátu. Jednotlivé slabé spoje potom vznikajú na hranovej poruche dvoch orientovane rasteňých častí supravodivej vrstvy. Ožarovanie iónmi či elektrónmi možno tiež využiť na lokálnu degradáciu supravodivých vlastností vrstvy vytvarovanej do podoby mostíka.

7 EXPERIMENTÁLNE METÓDY VÝSKUMU SUPRAVODIČOV

V tejto kapitole opíšeme niekoľko vybraných základných experimentálnych metód na určovanie základných parametrov supravodičov a uvedieme výsledky dosiahnuté týmito metódami na klasických ako aj vysokoteplotných supravodičoch⁸⁴.

Jedným z hlavných výsledkov BCS teórie je existencia energetickej medzery v excitačnom spektre elektrónov. To znamená, že elektróny nemôžu absorbovať ľubovoľne malú energiu. Vďaka tomu sa môžu pohybovať supravodičom bez rozptylu na fonónoch (a iných kvazičasticiach), pokiaľ ich energia je menšia ako parameter energetickej medzery, a teda bez odporu. Preto sa v tejto kapitole zameriame najmä na metódy určovania parametra energetickej medzery a s ním súvisiacich mikroskopických parametrov. Rozoberieme tiež základné metodiky určovania kritickej teploty, kritických prúdových hustôt a VA charakteristík, kritických magnetických polí a magnetickej hĺbky vniku. Opíšeme tiež niektoré najpoužívanejšie povrchové metódy štúdia štruktúry, zloženia a morfológie supravodičov.

7.1 TUNELOVÁ SPEKTROSKOPIA

Tunelová spektroskopia ako metóda charakterizácie vlastností povrchových vrstiev tuhých látok našla široké uplatnenie pri výskume kovových materiálov, polovodičov aj supravodičov. Meraním VA charakteristík $I(V)$, $dI(V)/dV$, $d^2I(V)/dV^2$ tunelového spoja s aspoň jednou elektródou tvorenou supravodivým materiálom môžeme získať informácie o šírke energetickej medzery supravodiča, elektrónovej hustote stavov, fonónovej hustote stavov, parametroch tunelovej bariéry, prítomnosti cudzorodých prímiesí a nečistôt v bariére a povrchových vrstvách skúmaných materiálov, lokalizovaných stavoch atď. Tunelová spektroskopia dáva tiež informáciu o ostrosti a čistote rozhraní SI, resp. SN, čo má veľký význam pre technológiu prípravy tunelových spojov.

Základom tunelovej spektroskopie je *tunelový jav*. Elektróny resp. diery prechádzajú s nenulovou pravdepodobnosťou cez tunelovú bariéru z jednej elektródy do druhej. Energia častíc E je úmerná napätiu naloženému na tunelový spoj, $E = eV$. Podľa druhu informácie, ktorú chceme získať, používame rôzne energie kvazičastíc (obr. 37).

Uvažujme tunelový spoj s hustotou stavov v jednotlivých elektródach $N_1(E)$ a $N_2(E)$. Kvazičastice tunelujú zo zaplnených stavov jednej elektródy do prázdnych stavov druhej elektródy, pričom uvažujeme Fermiho-Diracovo rozdelenie kvazičastíc $f(E)$ v jednotlivých elektródach ($T > 0$). Z polofenomenologickej teórie tunelovania kvazičastíc môžeme pre jednorozmerný prípad odvodiť vzťah pre výsledný prúd, tečúci cez tunelový spoj, ako rozdiel jednotlivých prúdov tečúcich z jednej elektródy do druhej a opačne v tvare

$$I = \frac{2\pi eS}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |M_T|^2 N_1(E - eV) N_2(E) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (96)$$

kde $|M_T|^2$ je maticový element tunelovania charakterizujúci tunelovú bariéru a S je plocha tunelového spoja. Ak je elektróda tunelového spoja v normálnom stave, hustotu stavov $N_i(E)$

⁸⁴V prípade VTS dodnes nie sú uspokojivo určené viaceré parametre a nie je jasný ani typ interakcie vedúcej ku vzniku Cooperových párov vo VTS. Experimentálne získané hodnoty mikroskopických parametrov VTS (energetická medzera, koherenčná dĺžka, Fermiho rýchlosť, atď.) sa od seba značne líšia. Hlavnou príčinou je ich mnohokomponentnosť, relatívne zložitá štruktúra, značná závislosť vlastností na obsahu a usporiadaní kyslíka v elementárnej bunke. Navyše koherenčná dĺžka týchto materiálov je veľmi malá (pozri čl. 5.7), takže povrchovo citlivé metódy dávajú nejednoznačné výsledky. Keďže neexistuje teória, ktorá by popisovala uspokojivo všetky experimentálne výsledky, hodnoty nameraných veličín sa môžu značne líšiť v závislosti od teoretického modelu použitého pri ich výpočte. Z týchto dôvodov sa aj údaje uvádzané rôznymi autormi môžu značne líšiť.



Obr. 37: Typické energetické škály, pri ktorých sa získavajú informácie o excitáciách v elektródach a v bariére

($i = 1, 2$) uvažujeme v tvare $N_i(E) = N_i(0) = kont.$ v dôsledku jej malej zmeny v okolí Fermiho energie⁸⁵. Ak je elektróda v supravodivom stave, jej hustota stavov, ako to vyplýva z teórie BCS, je daná vzťahom (45) a znázornená na obr. 5b.

Tunelový prúd teda priamo závisí od hustoty stavov supravodiča, čo sa priamo odráža na VA charakteristikách tunelového spoja. Schématické modely tunelovania v štruktúrach kov-izolantkov (NIN), kov-izolant-supravodič (NIS) a supravodič-izolant-supravodič (SIS) spolu s odpovedajúcimi VA charakteristikami sú znázornené na obr. 38. Vidíme, že v prípade NIS spoja pri $T = 0$ je prúd nulový až do hodnoty napätia $V = \Delta/e$, čo je dané neexistenciou voľných stavov kvázičastíc v supravodivej elektróde v oblasti energetickej medzery o šírke 2Δ . To isté platí o SIS spoji pri $T = 0$ pre napätia menšie než $V = (\Delta_1 + \Delta_2)/e$. V prípade SIS spojov s rôznymi supravodivými elektródami pri $T > 0$ nastáva pri napätí $V = |\Delta_1 - \Delta_2|/e$ pokles odporu spôsobený existenciou voľných stavov pod a nad energetickou medzerou v dôsledku tepelných excitácií kvázičastíc. So znižovaním teploty tento pík na VA charakteristike zaniká.

Určitými zjednodušeniami v rovnici (96) sa dá ukázať, že tunelovou spektroskopiou je možné priamo merať hustotu stavov kvázičastíc v supravodiči. Pre tunelový spoj s obidvoma elektródami v normálnom stave (NIN) v jednorozmernom prípade (ak predpokladáme maticový element M_T konštantný) pri $T = 0$ a $N_1(0) = N_2(0) = kont.$ platí

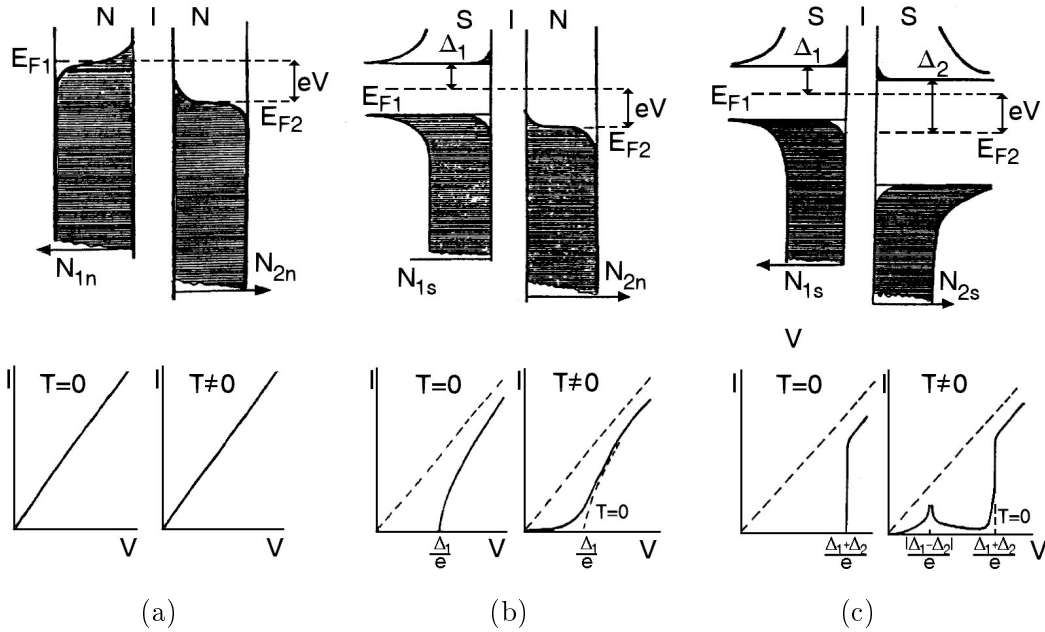
$$I_{NN}(T = 0) = \frac{G}{e} \int_0^{eV} dE = GV \quad (97)$$

kde G je vodivosť tunelového spoja v normálnom stave. Tento vzťah je teda vyjadrením Ohmovho zákona. Pre diferenciálnu vodivosť pri $T = 0$ dostávame $G_{NN} = dI_{NN}/dV = G$. Obdobne ak uvažujeme spoj NIS, dostávame pre diferenciálnu vodivosť

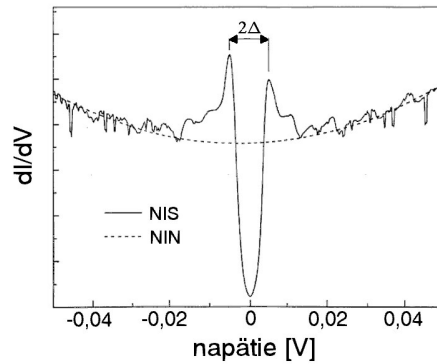
$$G_{NS} = \frac{dI_{NS}(T = 0)}{dV} = G_{NN} \frac{N_{s2}(E)}{N_2(0)} \quad (98)$$

Z pomeru G_{NS}/G_{NN} teda dostávame $N_{s2}(E)$. V praxi to môžeme robiť tak, že pri nízkej teplote ($k_B T \ll \Delta$) najprv zmeriame G_{NS} , potom potlačíme supravodivosť v elektróde, napr. magnetickým poľom alebo zvýšením teploty nad T_c supravodivej elektródy (pritom nepredpokladáme zmenu tunelovej bariéry) a zmeriame G_{NN} . Hustotu stavov supravodiča potom dostávame priamo z pomeru experimentálnych kriviek. Typická diferenciálna charakteristika tunelového spoja NIS je zobrazená na obr. 39.

⁸⁵Zmena energie kvázičastíc je ≈ 100 meV okolo Fermiho energie, pričom hodnota Fermiho energie v normálnych kovoch je rádovo jednotky eV. V prípade VTS je hodnota Fermiho energie nižšia a analýza je komplikovanejšia.



Obr. 38: Energetické diagramy tunelových spojov typu kov-izolant-kov (a), kov-izolant-supravodič (b), supravodič-izolant-supravodič (c) a im odpovedajúce VA charakteristiky



Obr. 39: Typická diferenciálna charakteristika tunelového spoja typu NIS

V prípade kvalitných tunelových spojov na klasických supravodičoch môžeme získať hodnotu energetickej medzery priamo odčítaním hodnoty napätia, pri ktorom sa nachádza pík diferenciálnej vodivosti. Avšak diferenciálne charakteristiky merané na VTS sú značne rozmazané, či už v dôsledku konečnej doby života kvázičastíc (neelastické procesy), v dôsledku prítomnosti viacerých supravodivých fáz v pribariérovej oblasti alebo silnej elektrón-fonónovej väzby (závislosť energetickej medzery na energii). V takomto prípade musíme kvôli malej hodnote E_F použiť vzťah pre tunelový prúd v trojrozmernom prípade

$$I = \frac{4\pi meS}{\hbar^3} \int_0^{E_m} dE_{\perp} D(E_{\perp}) \int_0^{\infty} dE_{\parallel} [f(E - eV) - f(E)] N_1(E) N_2(E + eV) \quad (99)$$

kde $E = E_{\perp} + E_{\parallel}$, E_{\perp} a E_{\parallel} sú kolmá a paralelná zložka kinetickej energie tunelujúcej kvázičastice, E_m je maximálna energia tunelujúcej kvázičastice a $D(E)$ je koeficient pravdepodobnosti prechodu častice cez bariéru, určený vlastnosťami bariéry. Parametre tunelovej bariéry môžeme získať porovnaním experimentálnych VA charakteristík s ich analytickým vyjadrením.

Skúmanie vlastností VTS tunelovou spektroskopiou je značne problematické. Sondovacia

hĺbka tunelovej spektroskopie je určená koherenčnou dĺžkou. Tá je však u VTS veľmi malá (pozri čl. 5.7) a teda môžeme získať informáciu iba z povrchových vrstiev vyšetřovaného materiálu. Navyiac je známe, že povrchové vrstvy VTS pri styku s iným materiálom degradujú (napr. v dôsledku straty kyslíka) a menia svoje supravodivé vlastnosti. V dôsledku toho sú aj uvádzané experimentálne hodnoty značne rozdielne. Problém ostáva aj pri určovaní anizotropie v rovine ab ako aj anizotropie v smere osi c . V súčasnosti sa uvádza napr. pre BiSrCaCuO (2212) anizotropia energetickej medzery v rámci roviny ab od 25 meV do 35 meV (s uvažovaním anizotropného s -vlnového spárovania⁸⁶), zatiaľ čo v smere osi c sa udáva hodnota okolo 10 meV. Hodnoty pomeru $2\Delta(0)/k_B T_c$ v rovine ab sú najčastejšie udávané v intervale 5 - 8. Ďalším problémom je značné rozmazanie piku diferenciálnej vodivosti odpovedajúceho okraju energetickej medzery. Ukazuje sa, že toto rozmazanie nie je intrinzičnou vlastnosťou VTS (nie je dané skutočným rozmazaním hustoty stavov VTS v okolí energetickej medzery), ale je spôsobené neelastickými interakciami tunelujúcich kvázičastíc v pribariérovej oblasti VTS. V rámci jestvujúcich teórií je možné výpočtom získať hodnotu Fermiho rýchlosti kvázičastíc v_F a následne z rovnice 36 hodnotu koherenčnej dĺžky. Tieto hodnoty získané tunelovou spektroskopiou pre YBaCuO (123) sú $v_F = 6,6 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$, $\xi_{ab} = 5,1 \text{ nm}$ a pre BiSrCaCuO (2212) sú $v_F = 5 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$ a $\xi_{ab} = 3,5 \text{ nm}$.

7.2 OPTICKÉ METÓDY MERANIA PARAMETRA ENERGETICKEJ MEDZERY

7.2.1 Absorpcia elektromagnetického žiarenia. IČ spektroskopia

Priamym dôkazom existencie energetickej medzery sú merania elektromagnetickej absorpcie. Táto metóda je zvlášť efektívna pri meraní tenkých vrstiev, kde je možné merať pomery prechádzajúcej, odrazenej a absorbovanej zložky elektromagnetického žiarenia, a z nich následne určiť komplexnú optickú vodivosť v supravodivom stave $\tilde{\sigma} = \sigma_1 - i\sigma_2$. V rámci BCS teórie sú vzťahy pre σ_1 , σ_2 (vzhľadom na vodivosť v normálnom stave σ_n)

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_n} = \frac{2}{\hbar\omega} \int_{\Delta}^{\infty} [f(E) - f(E + \hbar\omega)]g(E)dE + \frac{1}{\hbar\omega} \int_{\Delta - \hbar\omega}^{-\Delta} [1 - 2f(E + \hbar\omega)]g(E)dE \quad (100)$$

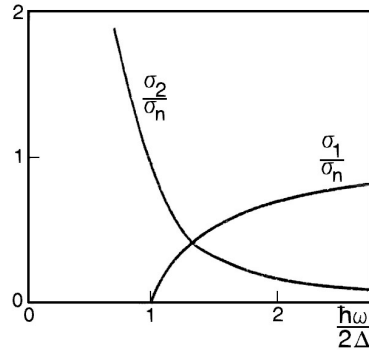
$$\frac{\sigma_2}{\sigma_n} = \frac{1}{\hbar\omega} \int_{\Delta - \hbar\omega, -\Delta}^{\Delta} \frac{[1 - 2f(E + \hbar\omega)](E^2 + \Delta^2 + \hbar\omega E)}{\sqrt{\Delta^2 - E^2}\sqrt{(E + \hbar\omega)^2 - \Delta^2}} dE \quad (101)$$

kde

$$g(E) = \frac{E^2 + \Delta^2 + \hbar\omega E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}\sqrt{(E + \hbar\omega)^2 - \Delta^2}} \quad (102)$$

Prvý člen v rovnici (100) odpovedá absorpcii na kvázičasticiach (je nulový pri $T = 0$ a $\hbar\omega < 2\Delta$), zatiaľ čo druhý člen v rovnici (100) predstavuje absorpciu v dôsledku rozrušovania Cooperových párov žiarením s energiou $\hbar\omega > 2\Delta$ (je nulový pre $\hbar\omega < 2\Delta$). Imaginárna časť vodivosti σ_2 reprezentuje zotrvačnosť Cooperových párov. Ak $\hbar\omega > 2\Delta$, potom spodná hranica integrálu vo vzťahu (101) je $-\Delta$ namiesto $\Delta - \hbar\omega$. Ak je teplota dostatočne nízka, $\exp\{-\Delta/k_B T\} \ll 1$, potom parameter energetickej medzery Δ sa dá priamo určiť z absorpčnej hrany pri energii 2Δ . Existencia takejto absorpčnej hrany priamo vyplýva z BCS teórie. Dvojice elektrónov sú viazané navzájom v Cooperových pároch energiou 2Δ a teda elektromagnetické žiarenie s energiou fotónov nižšou ako táto energia ich nemôže rozrušiť. Ak energia fotónov presiahne hodnotu 2Δ , rozrušovanie Cooperových párov spôsobí prudký nárast absorpcie žiarenia. Takáto energia elektromagnetického žiarenia spadá do infračervenej (IČ) oblasti spektra. Typické frekvenčné závislosti σ_1/σ_n a σ_2/σ_n sú na obr. 40.

⁸⁶Typy spárovania kvázičastíc sú bližšie opísané v čl. 5.7.



Obr. 40: Typické frekvenčné závislosti σ_1/σ_n a σ_2/σ_n

IČ spektroskopia je oproti iným metódam (napr. tunelovej spektroskopii) "objemovou" metódou⁸⁷. Hodnota energetickej medzery YBaCuO, určená touto metódou, má veľkosť porovnateľnú s hodnotami určenými ostatnými metódami ($2\Delta(0)/k_B T_c \approx 8$). Interpretácia týchto spektier je však stále nejasná kvôli ich teplotným závislostiam.

7.2.2 Fotoemisná spektroskopia

Relatívne veľká hodnota parametra energetickej medzery VTS ($\Delta > 10$ meV) umožňuje použiť fotoemisnú spektroskopiu na meranie parametra energetickej medzery VTS, čo nie je možné pri klasických supravodičoch⁸⁸ ($\Delta \approx 1$ meV). Táto metóda využíva fotóny s energiou $\hbar\omega$ na vyrazenie elektrónov z povrchovej vrstvy skúmaného materiálu. Energia takto vyrazeného elektrónu je daná vzťahom $E = \hbar\omega - E_v - A_v$, kde E_v je väzbová energia elektrónu a A_v je výstupná práca elektrónu zo vzorky. Meraním energie týchto elektrónov je možné určiť väzbovú energiu.

Elektróny v supravodiči sú viazané energiou Δ a teda touto metódou možno priamo merať hodnotu parametra energetickej medzery. Poloha Fermiho energie sa určuje meraním Pt fólie elektricky spojenej so skúmaným supravodičom. Výhodou tejto metódy je, že môže jednoducho merať anizotropiu energetickej medzery. Meranie touto metódou dokazuje silnú anizotropiu energetickej medzery v ab rovine, ktorá by mohla svedčiť o d -vlnovej supravodivosti vo VTS. Na BiSrCaCuO (2212) bola nameraná hodnota parametra energetickej medzery najväčšia v smere kryštalografických osí a a b ($\Delta \approx 20$ meV) a takmer nulová v smere 45° od osi a .

7.2.3 Ramanova spektroskopia

Ramanova spektroskopia sa pôvodne začala využívať na meranie chemických väzieb v molekulách. Jej princíp je jednoduchý. Látka sa ožiari intenzívnym monochromatickým svetlom (zvyčajne sa ako zdroj používa laser). Fotóny vyvolajú molekulové vibrácie. Každá molekula má svoje charakteristické vibračné hladiny a teda špecifickú energiu, ktorú môže prijať resp. odovzdať. Snímanie frekvenčnej závislosti rozptýlených fotónov dáva potom informáciu o chemických väzbách molekúl. Takýto rozptyl fotónov sa nazýva *Ramanovým rozptylom*.

⁸⁷Sondovacia hĺbka IČ spektroskopie odpovedá hĺbke vniku λ ($\approx 10^{-7}$ m pre VTS), naproti tomu v tunelovej spektroskopii odpovedá koherenčnej dĺžke ($\approx 10^{-9}$ m pre VTS).

⁸⁸Na špičkových pracoviskách bola dosiahnutá v posledných rokoch rozlišovacia schopnosť fotoemisných spektrometrov lepšia ako 10 meV.

V Ramanovej spektroskopii supravodičov sa využíva skutočnosť, že v supravodivom stave sú elektróny viazané v Cooperových pároch s väzbovou energiou 2Δ . Dopadajúce žiarenie môže rozrušiť Cooperove páry, čo spôsobí elektrónový Ramanov rozptyl fotónov. Snímaním takto rozptýlených fotónov môžeme určiť hodnotu parametra energetickej medzery.

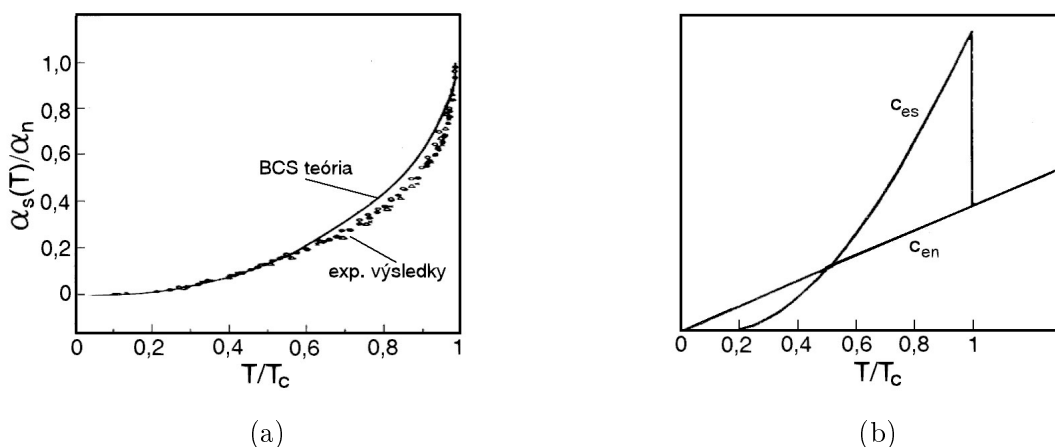
Výsledky Ramanovej spektroskopie sú podobné výsledkom získaným IČ spektroskopiou. Namerané hodnoty pomeru $2\Delta(0)/k_B T_c$ pre rôzne typy VTS sa pohybujú v intervale 7 - 9, v závislosti od typu a spôsobu prípravy materiálu. Interpretácia týchto výsledkov však nie je jednoznačná, podobne ako v prípade IČ spektroskopie.

7.3 ABSORPCIA ULTRAZVUKU

Meranie útlmu šírenia ultrazvuku dáva informáciu nielen o elastických vlastnostiach materiálu ale v dôsledku interakcie fonónov s elektrónmi aj o vlastnostiach vodivostných elektrónov. V normálnom kove je koeficient zoslabenia priamo úmerný elektrickej vodivosti. Pri prechode do supravodivého stavu sú elektróny viazané v Cooperových pároch a nemôžu interagovať so zvukovou vlnou. To spôsobí prudké zníženie koeficientu útlmu oproti normálnemu stavu pri teplote $T = 0$. Pre pozdĺžne zvukové vlny možno pomer koeficientov útlmu v supravodivom a normálnom stave vyjadriť v tvare

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n} = \frac{2}{\exp(\Delta(T)/k_B T) + 1} \quad (103)$$

Meraním teplotnej závislosti koeficientu útlmu (obr. 41a) možno určiť parameter energetickej medzery⁸⁹. Táto metóda je vhodná aj na meranie anizotropie energetickej medzery, vyžaduje však vysoko kvalitné vzorky, aby nedochádzalo k odrazu zvukových vln na rôznych štruktúrnych nehomogenitách. Práve tu je najväčší problém v použití tejto metódy pre VTS. Tieto často obsahujú rozhrania medzi granulami, roviny dvojčatenia a iné štruktúrne defekty. Príprava vzoriek bez týchto štruktúrnych porúch (monokryštály) je náročná a rozmery monokryštálov sú veľmi malé (rádovo 1mm^3). Preto výsledky získané touto metódou na VTS sú nejednoznačné.



Obr. 41: Typické teplotné závislosti koeficientu absorpcie ultrazvuku α_s/α_n (a) a merného tepla $c_{es}(T)$ aj $c_{en}(T)$ (b)

⁸⁹Meranie zoslabenia ultrazvuku v supravodiči bolo historicky prvou metódou použitou na nameranie energetickej medzery.

7.4 MERANIE MERNÉHO TEPLA

Merné teplo v kovoch sa skladá z dvoch zložiek: merného tepla elektrónov a merného tepla fonónov, t.j. $c_n = c_{en} + c_{fon n}$. Nás bude v tejto časti zaujímať merné teplo elektrónov v supravodiči, nakoľko merné teplo fonónov sa pri prechode do supravodivého stavu nemení ($c_{fon n} = c_{fon s}$). Merné teplo elektrónov v normálnom stave⁹⁰ je dané vzťahom $c_{en} = \frac{2\pi^2}{3} N(0) k_B^2 T$ pri hustote stavov v okolí Fermiho energie $N(0)$. Pri prechode do supravodivého stavu sa hustota stavov výrazne zmení - vykazuje singularitu pri $E = \Delta$ a je nulová pre energie $E < \Delta$. Preto nemôžeme použiť rovnaké priblíženie ako pre normálny stav s konštantnou hustotou stavov pri Fermiho energii. Pri teplote $T \ll \Delta/k_B$ je pravdepodobnosť tepelnej excitácie elektrónu v supravodivom stave úmerná⁹¹ $\exp\{-\Delta/k_B T\}$ a teda aj $c_{es} \sim \exp\{-\Delta/k_B T\}$. Presnejšie výpočty dávajú pre $T \ll T_c$ vzťah

$$\frac{c_{es}(T)}{c_{en}(T_c)} = \frac{3\sqrt{2}}{\pi^{3/2}} \frac{\Delta(0)}{k_B T_c} \left(\frac{\Delta(0)}{k_B T} \right)^{3/2} \exp\left\{ -\frac{\Delta(0)}{k_B T} \right\} \quad (104)$$

Pre teploty blízke T_c je pravdepodobnosť tepelnej excitácie úmerná Fermiho-Diracovej funkcii $f(E)$, ktorá je nezanedbateľná pre interval energií širší ako parameter energetickej medzery Δ . To ale znamená, že pre tepelnú excitáciu sú dostupné aj stavy nad Δ , kde je hustota stavov v supravodivom stave veľmi vysoká, a teda aj pravdepodobnosť takejto excitácie je oveľa vyššia ako v normálnom stave. V čl. (3.5) sme ukázali, že pri prechode do supravodivého stavu vykazuje merné teplo skok. Na obr. 41b je znázornená typická teplotná závislosť merného tepla $c_{es}(T)$ aj $c_{en}(T)$ pre klasické supravodiče. Fitovaním nameranej teplotnej závislosti pri $T \ll T_c$ pomocou rovnice (104) možno dostať hodnotu parametra energetickej medzery. Skok merného tepla pre YBaCuO pri prechode do supravodivého stavu je veľmi podobný skoku nameranému v klasických supravodičoch. Naproti tomu v *BiSrCaCuO(2212)* skok merného tepla pri prechode do supravodivého stavu pozorovaný nebol. Jedným z vysvetlení môžu byť stechiometrické nehomogenity prítomné v tomto materiáli. Ďalšou odchylkou merného tepla vo VTS oproti klasickým supravodičom je mocninová teplotná závislosť merného tepla pri nízkych teplotách namiesto exponenciálnej závislosti (pozri rovnicu (57)). Jedným z možných vysvetlení je *d*-vlnová supravodivosť, pomocou ktorej sa dá táto mocninová závislosť vysvetliť.

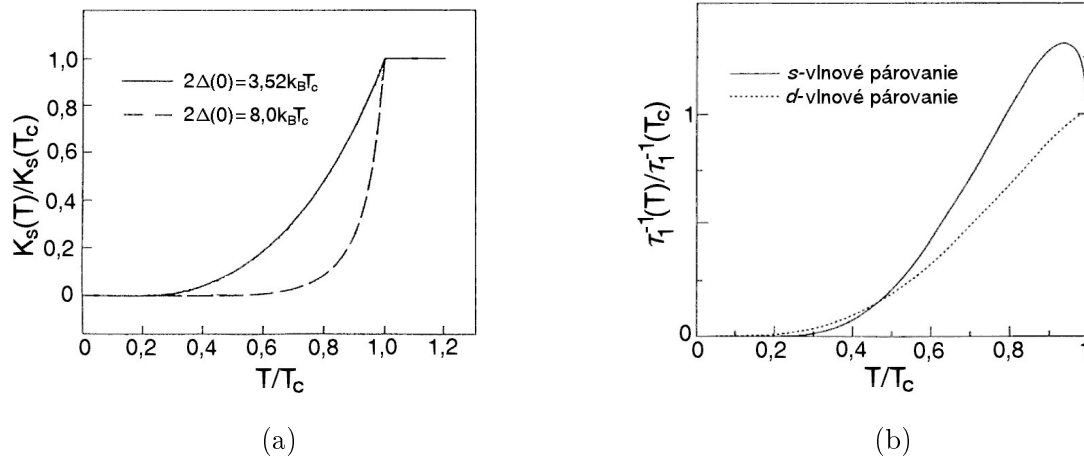
7.5 KNIGHTOV POSUV A RELAXÁCIA JADROVÉHO SPINU

Vodivostné elektróny silno ovplyvňujú jadrovú magnetickú rezonanciu (JMR) v normálnom kove v dôsledku interakcie medzi elektrónovými a jadrovými spinmi. To má za následok dva efekty. Prvým z nich je posuv frekvencie pri ktorej nastáva JMR - *Knightov posuv*. Druhým je výmena energie medzi vodivostnými elektrónmi v blízkosti Fermiho hladiny s jadrovými spinmi, čo výrazne urýchľuje relaxáciu jadrových spinov do tepelne rovnovážneho stavu. Obidva efekty sú silne potlačené v supravodivom stave pri $T \ll T_c$, čo je spôsobené spárovaním elektrónov do Cooperových párov, ktoré majú celkový spin nulový a nemôžu teda interagovať s jadrovými spinmi.

Knightov posuv sa určuje meraním JMR. Po naložení statického magnetického poľa B_e na vzorku dochádza k rozštiepeniu energetických hladín jadra vzorky so spinom $\frac{1}{2}$ na dve podhladiny odpovedajúce spinom $+\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$. Rozdiel energií medzi týmito dvoma hladinami závisí od naloženého magnetického poľa a je rovný $\Delta U = \hbar\gamma_g B_e$, kde gyromagnetický moment γ_g je

⁹⁰Fyzikálne zdôvodnenie tohto vzťahu je jednoduché: iba elektróny z oblasti $k_B T$ môžu byť tepelne excitované (ich počet je úmerný $N(0)k_B T$ pričom ich stredná tepelná energia je $k_B T$). Potom celková tepelná energia elektrónov je $Q = N(0)k_B^2 T^2$. Odtiaľ dostávame vzťah pre merné teplo elektrónov $c_{en} = \partial Q / \partial T$.

⁹¹Ak $k_B T \ll \Delta$, potom môžeme 1 v menovateli vzťahu (1) zanedbať.



Obr. 42: Teplotná závislosť Knightovho posuvu pre klasické s -vlnové supravodiče ($\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 3,5$ (BCS)) a VTS ($\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} \cong 8$) (a). Teplotná závislosť relaxačnej doby jadrového spinu pre prípad s - a d -vlnových supravodičov (b)

konštanta charakteristická pre dané jadro. Ak na vzorku naložíme vysokofrekvenčné elektromagnetické pole s uhlovou frekvenciou $\omega_0 = \Delta U/\hbar = \gamma_g B_e$, toto pole môže silno interagovať so spinmi a excitovať spiny z nižšej hladiny na vyššiu. To spôsobí prudký rezonančný nárast absorpcie vysokofrekvenčného poľa vo vzorke. Pozoruje sa však, že pri zadanej frekvencii rezonancia jadrového spinu toho istého jadra v kove a v izolante nastáva pri inej hodnote magnetického poľa. Externé pole totiž ovplyvňuje vodivostné elektróny - polarizuje ich⁹², čo vyvolá dodatočné vnútorné pole a následný posuv ΔB_e v rezonančnej hodnote B_e . Tento posuv (Knightov posuv) je určený paramagnetickou susceptibilitou elektrónov χ a pravdepodobnosťou nájdenia elektrónu v mieste jadra, teda

$$K_s = \frac{\Delta B_e}{B_e} \sim \frac{\chi |\psi_s(0)|^2}{n}$$

kde $|\Psi_s(0)|$ je amplitúda s -vlnovej komponenty pravdepodobnosti stavov vodivostných elektrónov na Fermiho ploche v mieste jadra a n je priemerná hustota vodivostných elektrónov. Keď sa vzorka stane supravodivou, je relatívna zmena v Knightovom posuve oproti normálnemu stavu úmerná pomeru paramagnetickej susceptibility v supravodivom a normálnom stave χ_s/χ_n . Paramagnetická susceptibilita v supravodivom stave je daná vzťahom

$$\chi_s = -4\mu_B^2 \int_0^\infty N_s(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE \quad (105)$$

kde μ_B je Bohrov magnetón. Pri teplote $T = 0$ je Knightov posuv nulový, nakoľko všetky elektróny sú spárované v Cooperových pároch, ktorých celkový spin je nulový a teda magnetické polia ich nemôžu polarizovať, teda $\chi_s(0) = 0$. V skutočnosti Knightov posuv neklesne celkom k nule vplyvom spin-orbitálnej interakcie. Typická teplotná závislosť Knightovho posuvu pre klasické supravodiče a VTS je znázornená na obr. 42a.

Pomer počtu jadier so spinom $+\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$ je v rovnovážnom stave určený Boltzmanovým

⁹²Tento jav je známy ako paramagnetizmus vodivostných elektrónov. Fyzikálny princíp je nasledovný. V magnetickom poli je energia spinu orientovaného v smere magnetického poľa nižšia ako pre spiny s opačnou orientáciou. To spôsobí, že elektróny z blízkosti Fermiho energie preklopija svoj spin do smeru poľa, aby znížili celkovú energiu sústavy, čím vznikne dodatočná magnetizácia od nevykompenzovaných spinov. Tá sa dá vyjadriť vzťahom $\vec{M} = \chi \vec{B}_e/\mu_0$, kde χ je paramagnetická susceptibilita vodivostných elektrónov v kove.

faktorom, $N_{+1/2}/N_{-1/2} = \exp\{-2\mu B_e/k_B T\}$, kde μ je magnetický moment jadra. Celková magnetizácia vzorky v rovnovážnom stave je potom

$$M_0 = (N_{-1/2} - N_{+1/2})\mu = (N_{+1/2} + N_{-1/2})\mu \tanh \frac{\mu B_e}{k_B T} \quad (106)$$

Pre $\mu B_e/k_B T \ll 1$ dostávame Curieho vzťah pre magnetizáciu $M_0 = K_C B_e/T$, kde K_C je Curieho konštanta. Pred a bezprostredne po vložení vzorky do magnetického poľa bude rozdelenie rovnaké ($N_{+1/2} = N_{-1/2}$ pri $B_e = 0$) a postupne sa bude v čase meniť, až pokiaľ nedosiahne rovnovážny stav pre dané B_e . Možno predpokladať, že ak nie je magnetizácia v rovnováhe, bude sa k nej blížiť rýchlosťou úmernou odchylke od rovnovážnej polohy M_0 , teda $dM/dt = (M_0 - M)/\tau_1$, kde τ_1 je spin-mriežková relaxačná doba. Riešením tejto diferenciálnej rovnice je časový priebeh magnetizácie

$$M(t) = M_0(1 - e^{-t/\tau_1}) \quad (107)$$

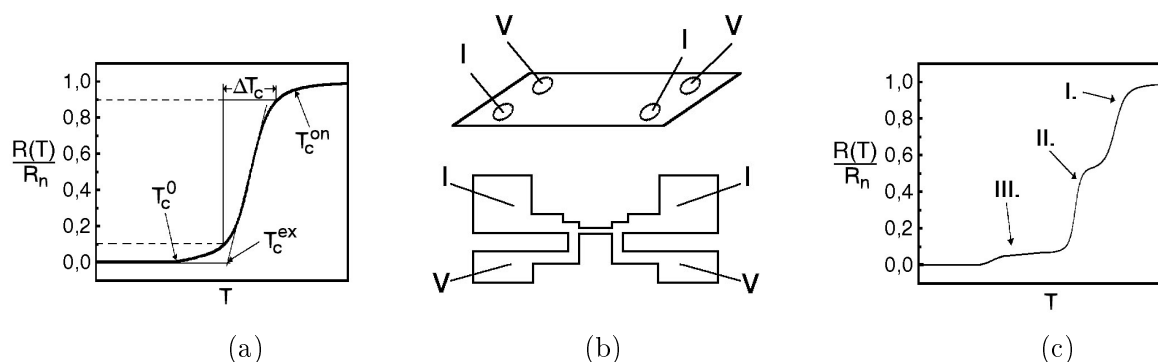
Meraním časovej závislosti magnetizácie môžeme určiť spin-mriežkovú relaxačnú dobu. Relaxačná doba v kovoch pri nízkych teplotách je určená najmä interakciou jadrových spinov s vodivostnými elektrónmi. Pri teplote $T = 0$ sú však všetky elektróny viazané v Cooperových pároch, ktoré majú nulový spin a tak nemôžu interagovať s jadrovými spinmi, čo vedie k "nekonečnej" hodnote relaxačnej doby. Odvodenie vzťahu pre teplotnú závislosť relaxačnej doby v supravodivom stave prekračuje svojou zložitou rámec týchto skrípt, avšak konečný vzťah nie je zložitý a je ľahko fyzikálne zdôvodniteľný. Relaxačná doba bude závisieť od pravdepodobnosti elektrón-jadrovej interakcie, v dôsledku ktorej sa elektrón rozptýli zo stavu s energiou E_i do stavu s energiou E_j , a samozrejme od pravdepodobnosti, že stav E_i (E_j) bude obsadený (voľný). Výsledný vzťah pre obrátenú hodnotu relaxačnej doby potom možno napísať v tvare

$$\frac{1}{\tau_1} \sim \int_{\Delta}^{\infty} dE_i \int_{\Delta}^{\infty} dE_j \left(1 + \frac{\Delta^2}{E_i E_j}\right) f(E_i)[1 - f(E_j)] N_s(E_i) N_s(E_j) \quad (108)$$

Člen $(1 + \Delta^2/E_i E_j)$ je koherenčný faktor, ktorý vyjadruje skutočnosť, že Cooperove páry s pravdepodobnosťou $v^2(E)$ obsadzujú daný stav. Tento stav sa preto nemôže zúčastniť na prechode elektrónu zo začiatočného stavu E_i do konečného stavu E_j v dôsledku interakcie s jadrovým spinom. Zvyšný člen vyjadruje pravdepodobnosť, že stav E_i je obsadený elektrónom a stav E_j je voľný. Analyzujeme vzťah (108) pre dva limitné prípady⁹³: $T \rightarrow T_c$ a $T \rightarrow 0$. Pre teploty blízke T_c je člen $f(E_i)[1 - f(E_j)]$ rôzny od nuly pre interval energií širší ako parameter energetickej medzery Δ . To ale znamená, že pre elektrón-jadrovú interakciu sú dostupné aj stavy nad Δ , kde má hustota stavov v supravodivom stave veľkú hodnotu a teda aj pravdepodobnosť takejto interakcie je oveľa vyššia ako v normálnom stave, kde je hustota stavov konštantná. Naopak, pre teploty blízke absolútnej nule ($k_B T \ll \Delta$) je člen $f(E_i)[1 - f(E_j)]$ rôzny od nuly len v oveľa menšom intervale energií než je parameter energetickej medzery Δ , kde nie sú dostupné žiadne stavy v supravodivom stave, a relaxačné procesy budú oveľa pomalšie ako v normálnom stave. Z uvedeného vyplýva, že pri T_c má pravdepodobnosť elektrón-jadrovej relaxácie pík - *Hebel-Slichterov pík*, a pri nízkych teplotách bude exponenciálne klesať až k nule pri $T \rightarrow 0$.

Meraním teplotnej závislosti spin-mriežkovej relaxačnej doby možno určiť veľkosť parametra energetickej medzery. Táto teplotná závislosť pre s - a d -vlnové supravodiče je na obr. 42b. Pre YBaCuO nebol pozorovaný Hebel-Slichterov pík, charakteristický pre s -vlnové supravodiče so singularitou v hustote stavov danej rovnicou (45). Dá sa ukázať, že pre supravodiče s logaritmickou singularitou v hustote stavov pri $E = \Delta$ (napr. d -vlnové supravodiče) takýto pík nebude existovať. Navyše nameraná teplotná závislosť Knightovho posuvu a spin-mriežkovej relaxačnej doby pre YBaCuO sa nedá súčasne nafitovať pomocou vzťahov pre s -vlnovú supravodivosť. Oveľa lepšia zhoda je pre d -vlnové supravodiče pre pomer $2\Delta(0)/k_B T_c \cong 8$.

⁹³Analýza bude podobná tej, ktorá bola urobená pre merné teplo v čl. 7.4.



Obr. 43: Spôsoby definovania kritickej teploty T_c (a). Schéma štvorkontaktnej metódy merania na vzorke tvaru platničky a mostíka (b). $R(T)$ závislosť typická pre VTS s dvoma supravodivými fázami a nízkoteplotným chvostom (c)

7.6 MERANIE KRITICKEJ TEPLoty

Meranie teplotnej závislosti odporu supravodiča $R(T)$ poskytuje primárnu informáciu o vzorke. Keď teplota poklesne pod T_c - teplotu prechodu vzorky do supravodivého stavu, odpor klesá k nule. V praxi to znamená, že hodnota odporu klesne pod hranicu merateľnosti, danú citlivosťou aparatury. Často sa na stanovenie takéhoto "nulového" odporu používa odporové kritérium, napr. $10^{-4}R_n$, kde R_n je odpor vzorky v normálnom stave tesne nad T_c . Keďže prechod vzorky do supravodivého stavu má konečnú šírku ΔT_c (v závislosti od čistoty a homogenity vzorky aj niekoľko kelvinov), treba hodnotu T_c bližšie špecifikovať. Preto definujeme teplotu začiatku prechodu vzorky do supravodivého stavu⁹⁴ T_c^{on} , teplotu nulového odporu vzorky T_c^0 a extrapolovanú teplotu nulového odporu T_c^{ex} (obr. 43a). Šírku prechodu určujeme spravidla ako $\Delta T_c = T|_{R=0,9R_n} - T|_{R=0,1R_n}$.

Aby sa vylúčil vplyv termonapäti a kontaktných potenciálov, meranie odporu sa prevádza štvorkontaktnou metódou (obr. 43b) a spravidla pre obidve polarítu prúdu, pričom odpor vzorky sa určuje z rozdielu oboch meraní (termonapätie nezávisí na polarite prúdu). Závažným problémom pri takomto meraní je výroba kvalitných kontaktov s čo najnižším prechodovým odporom. Na kontaktovanie najčastejšie používame strieborné pasty, naparené či naprášené zlaté alebo strieborné kontakty, indiové kontakty (pripravené za tepla alebo tlakom).

Presnosť snímania teploty v experimentálnej aparatury je ovplyvnená krátkodobou stabilitou teploty, tepelným kontaktom medzi vzorkou a teplomerom, a kvalitou a citlivosťou teplomeru v danom intervale teplôt. Ako teplomery sa najčastejšie používajú termočlánky⁹⁵ alebo odporové teplomery⁹⁶.

V prípade VTS sa často stretávame so zastúpením viacerých supravodivých fáz s rôznym T_c

⁹⁴ angl. *onset*

⁹⁵ Výhodou termočlánkov je malý rozmer, malá tepelná kapacita a zanedbateľný rozptýlený príkon pri meraní. Znižovaním teploty ich citlivosť na zmeny teploty klesá a napr. pre termočlánok meď-konstantán (54% Cu, 45% Ni, 1% Mn) je pri 1 K citlivosť asi $0,6 \mu\text{V/mK}$. Pri starostlivom výbere vhodného materiálu možno zhotoviť spoľahlivý termočlánok od teploty varu hélia až po izbovú teplotu. Najčastejšie používanými termočlánkami sú: meď-konstantán, chróm-konstantán, NiCr-Ni, Mn-Cr, Cr-AuFe, Cr-CuFe, Cr-Al, Pt-PtRh.

⁹⁶ Patria sem platinové, germániové, uhľikové teplomery a polovodičové diódy. Pt teplomery dosahujú v intervale teplôt 20-800 K presnosť merania 0,01-0,05 K a preto sa v kryogénnych aparaturách využívajú veľmi často. Uhľikové teplomery majú vysokú citlivosť, malú zotravnosť a zaberajú veľmi malý priestor. Presnosť je lepšia ako 0,02 K v oblasti 4-20 K a 0,1 K v oblasti do 90 K. Ešte väčšiu citlivosť, asi 0,001 K, majú CARBON-GLASS RESISTORy (CGR) - hermeticky zapúzdené C teplomery. Ge teplomery majú citlivosť podobnú avšak nehodia sa na použitie vo vysokých magnetických poliach. V kryogénnej technike sa využíva aj odporový teplomer na báze Rh-Fe, ktorý má použitie v oblasti 1-800 K s citlivosťou približne 0,01 K, je však citlivý na magnetické pole.

vo vzorke, čo sa môže prejavíť stupňovitým charakterom $R(T)$ závislosti (obr. 43c). Taktiež existencia rozhraní zŕn v granulárnych vzorkách môže mať za následok *nízko-teplotný chvost* na $R(T)$ závislosti - odpor pri T_c neklesne na nulu ale na merateľnú zbytkovú hodnotu, ktorá pretrváva do nižších teplôt (obr. 43c).

Kritickú teplotu supravodiča možno určovať i bezkontaktne, a to meraním magnetického momentu vzorky μ , vyvolaného či už staticky (Meissnerov jav) alebo časovou zmenou vonkajšieho poľa. Tomu odpovedá aj spôsob merania μ buď magnetometrom alebo pomocou indukovaného napätia na snímačej cievke v blízkosti vzorky. Magnetický moment supravodiča μ zväčša vyjadrujeme jeho strednou hustotou v objeme vzorky V_v , t.j. magnetizáciou $M = \frac{\langle \mu \rangle}{V_v} = \frac{\langle B \rangle - B_e}{\mu_0}$, prípadne magnetickou susceptibilitou $\chi = \frac{\mu_0 M}{B_e}$. Supravodiče sú spravidla nemagnetické v normálnom stave, teda $M, \chi = 0$ pre $T \geq T_c$. Pre $T < T_c$ sú supravodiče úplne ($\chi = -1$) alebo čiastočne ($-1 < \chi < 0$, supravodiče II. typu pre $B_e > B_{c1}$) diamagnetické, alebo môžu mať paramagnetický charakter v dôsledku zachyteného magnetického toku ($\chi > 0$, tvrdé supravodiče II. typu). V každom prípade však dochádza pri prechode do supravodivého stavu ku zmene M a χ , čo umožňuje týmto spôsobom merať T_c . Treba si však uvedomiť, že takto stanovená kritická teplota je určená vytváraním tieniacich prúdov vo vzorke, naproti tomu T_c získaná z transportných meraní súvisí s vytvorením prvej supravodivej dráhy naprieč vzorkou. Preto obidve hodnoty T_c nemusia byť totožné.

Meraním magnetického momentu možno mimoriadne citlivo stanoviť prechod do supravodivého stavu i v malých nesúvislých ostrovčekoch zaberajúcich len nepatrnú časť objemu vzorky. Magnetizácia celej vzorky o objeme V_v je potom $M_v = \frac{\mu}{V_v}$, kde $\mu = MV_s$ je úhrnný magnetický moment supravodivých oblastí o objeme V_s (v nesupravodivých oblastiach je $\mu = 0$). Ak sú tieto oblasti ideálne diamagnetické, $M = -\frac{B_e}{\mu_0}$, potom celková magnetizácia priamo určuje objemový pomer supravodivej fázy $\frac{V_s}{V_v}$.

7.7 MERANIE KRITICKEJ PRÚDOVEJ HUSTOTY

7.7.1 Transportné meranie.

Dôležitým parametrom charakterizujúcim supravodič je jeho kritická prúdová hustota j_c , určujúca maximálny transportný supravodivý prúd vzorkou I_c , $j_c = \frac{I_c}{S}$, kde S je prierez vzorky. Pri určovaní j_c z transportných meraní je dôležité definovanie geometrie vzorky a zároveň použité odporové kritérium (napr. $10^{-4}R_n$) alebo napäťové kritérium (napr. $1\mu\text{V}$). Vzhľadom na vysoké hodnoty j_c je potrebné, s výnimkou teplôt blízkych T_c ($j_c \rightarrow 0$), vzorku tvarovať tak, aby jej prierez S a tým aj kritický prúd I_c boli čo najmenšie. Na tenkých vrstvách sa tvarujú napr. mostíky šírky niekoľko μm , resp. desiatok μm , a dĺžky niekoľko desiatok až stovák μm , s vyvedenými prúdovými a napäťovými kontaktovacími ploškami (obr. 43b). Pri takto fixovanom S je j_c určené prúdom, teplotou a magnetickým poľom. Meraním napätia pre $I > I_c$ možno snímať VA charakteristiku supravodiča.

Kontaktné (transportné) metódy merania j_c a VA charakteristík, podobne ako T_c , majú viaceré nevýhody. Je to predovšetkým nutnosť vytvoriť kvalitný nízkoohmový elektrický kontakt s prírodnými vodičmi, čo u niektorých materiálov, ako napr. VTS, môže predstavovať istý technologický problém. Navyše dochádza ku lokálnej modifikácii materiálu v oblasti kontaktu (difúzia kontaktovacieho materiálu (spájky), tepelná degradácia a pod.), čo môže (najmä v prípade tenkých vrstiev) obmedziť ďalšiu použiteľnosť vzorky. V dôsledku vysokých hodnôt j_c treba často náročne tvarovať vzorky za účelom zmenšenia prierezu S pre transportný prúd, aby hodnota I_c bola dosiahnutá už pri malých prúdoch. Veľké prúdy totiž vyvolávajú už nezanedbateľné nežiaduce vplyvy vlastného magnetického poľa či ohrevu na ohmických kontaktoch. Navyše v niek-

torých prípadoch kontaktovanie vzorky nie je ani možné kvôli veľmi malým rozmerom (drobné zrnká či monokryštály, prášok). Ďalším nedostatkom jednosmerných transportných meraní je menšia experimentálna citlivosť aparatury, ohraničujúca zdola kritérium "nulového" odporu, resp. napätia. Z týchto dôvodov sa často dáva prednosť nedeštruktívnym bezkontaktným metódam určovania j_c a VA charakteristík, založeným na meraní magnetického momentu vzorky.

7.7.2 Meranie statického magnetického momentu

Kritické prúdové hustoty j_c tvrdých supravodičov II. typu (čl. 3.8) možno určiť z merania hysteréznych magnetizačných kriviek. Samotný tvar $M(B_e)$ krivky je určený konkrétnym typom závislosti $j_c(B)$. Zaoberajme sa jednou z metód určenia j_c v najjednoduchšom prípade $j_c(B) = kont.$ (Beanov model) pre veľmi dlhý (nekonečný) cylinder o polomere R_v v magnetickom poli rovnobežnom s osou cylinder⁹⁷. Podstata metódy spočíva v zmeraní šírky ΔB_e vnútornej magnetizačnej slučky vpísanej do vonkajšej slučky nasýtenej magnetizácie (obr. 44a). Z obr. 44b je zrejmé, že (pri zanedbaní rovnovážnej magnetizácie a vplyvu povrchovej bariéry pre prenikanie vírov povrchom vzorky) $\Delta B_e = 2B_p$, kde B_p je *pole plného preniknutia*, ktoré odpovedá monotónnemu profilu B od povrchu až po stred vzorky. Pre cylinder platí $B_p = \mu_0 j_c R_v$, a teda $j_c = \frac{\Delta B_e}{2\mu_0 R_v}$. Pre $j_c(B) \neq kont.$ je treba túto metódu modifikovať.

Technické riešenie metódy spočíva v umiestnení sondy magnetometra v bezprostrednej blízkosti povrchu vzorky (napr. v rozptylovom poli nad povrchom alebo v štrbine medzi dvoma rovnakými súosovými vzorkami), pričom na určenie M je potrebné odčítať vonkajšie pole B_e , zväčša pomocou dodatočnej sondy v kompenzačnom (napr. mostíkovom) zapojení. Ako magnetometre sa spravidla používajú Hallove sondy alebo supravodivé kvantové interferometre - SQUIDy⁹⁸. Pri dostatočnej priestorovej rozlišovacej schopnosti sondy je možné mapovaním poľa v bezprostrednej blízkosti povrchu či v štrbine priamo zmerať koncentračný profil poľa vo vzorke.

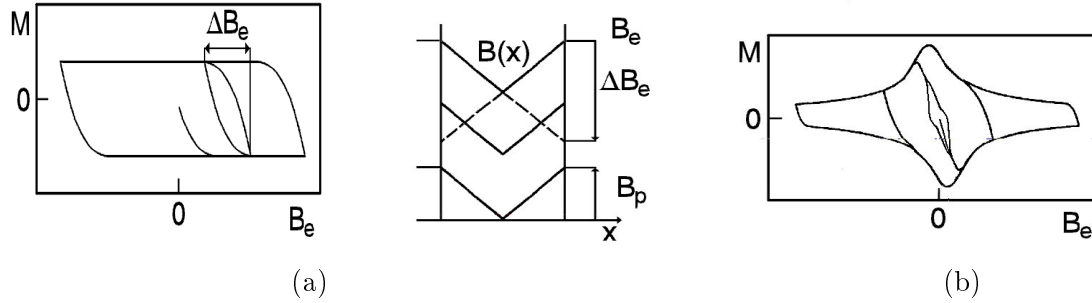
V prípade VTS jednoduchú analýzu komplikuje popri silnej intrinzickej anizotropii tiež granularita. Kritické parametre zrn totiž presahujú hodnoty parametrov medzizrnového materiálu. Hovoríme preto o vnútrozrnových (intragranulárnych) a medzizrnových (intergranulárnych) prúdoch. Intragranulárne prúdy sa uzatvárajú vnútri zrn, charakteristickým rozmerom je teda priemerný polomer zrna. Naproti tomu intergranulárne prúdy sa uzatvárajú vo väčších oblastiach, resp. obopínajú celú vzorku, za charakteristický rozmer sa teda spravidla považuje rozmer vzorky. Je tiež zrejmé, že práve intergranulárne j_c bude odpovedať hodnote prúdovej hustoty meranej transportne. Pri meraní magnetizácie VTS možno často rozlíšiť príspevky intergranulárnej a intragranulárnej magnetizácie, ako je to znázornené na obr. 44b. Uvedenú analýzu potom možno aplikovať osobitne na obe prostredia.

7.7.3 Meranie indukovaného magnetického momentu

Špecifikom metódy merania indukovaného magnetického momentu je skutočnosť, že časovo premenné magnetické pole B vo vzorke (vyvolané časovou zmenou vonkajšieho poľa B_e) indukuje vo vzorke elektrické pole $E = \frac{\pi r^2}{2\pi r} \frac{dB}{dt}$. Magnetický moment tvorený prúdovými slučkami o polomere r teda nezodpovedá statickému rozloženiu poľa určujúcemu kritickú prúdovú hustotu j_c , ale dynamickému stavu s $j > j_c$ pri danom elektrickom poli E . Meraním $M(B_e)$ kriviek pre rôzne $\frac{dB_e}{dt}$ dostávame teda sústavu magnetizačných slučiek (pričom $M(B_e)$ rastie s $\frac{dB_e}{dt}$), z ktorých možno už opísanou metódou určiť hustotu magnetizačného prúdu $j (> j_c)$ odpovedajúcu $E \sim \frac{dB_e}{dt}$. Z take-

⁹⁷Pri takejto geometrii môžeme zanedbať demagnetizačné polia vzorky, pole na povrchu vzorky sa teda rovná vonkajšiemu poľu B_e .

⁹⁸pozri čl. 8.2.1



Obr. 44: Určenie ΔB_e a následne j_c z hysteréznej magnetizačnej slučky podľa Beanovho modelu (a). Magnetizačná slučka granulárneho VTS so zreteľnou intergranulárnou hysteréznu magnetizáciou pri malých poliach (b)

Ľto sústavy magnetizačných slučiek možno potom skonštruovať VA charakteristiku pre rôzne hodnoty⁹⁹ B_e . Fakt, že $\frac{dB_e}{dt}$ môže byť ľubovoľne malé, nám umožňuje určiť VA charakteristiku aj v oblasti veľmi malých elektrických polí (niekoľko rádov pod hodnotou napäťového kritéria pre transportné merania).

Ak sa vzorka nachádza v časovo premennom magnetickom poli, potom indukovaný magnetický moment vzorky možno merať popri magnetometroch aj pomocou indukovaného napätia na snímačej cievke. Výhodou tejto metódy v porovnaní s magnetometrami je jej technická nenáročnosť¹⁰⁰. Snímacia cievka buď čo najtesnejšie obopína meranú vzorku alebo je v zapojení s inou cievkou, ktorá kompenzuje vonkajšie pole tak, že výsledné indukované napätie je úmerné len časovej zmene magnetického momentu vzorky, teda $u(t) = -S\mu_0 \frac{dM}{dt}$, kde S je plocha (všetkých závitov) snímačej cievky. Následnou elektronickou integráciou možno merať priamo magnetizáciu M ako funkciu $B_e(t)$, teda magnetizačnú krivku. Túto možno potom analyzovať opísaným spôsobom¹⁰¹.

7.7.4 Meranie komplexnej striedavej susceptibility

Veľmi rozšírenou experimentálnou metodikou je meranie *komplexnej striedavej (AC) susceptibility*. Ak sa vzorka nachádza v harmonickom striedavom vonkajšom magnetickom poli $B_e(t) = B_a \sin \omega t = B_a \text{Im} \{ \exp\{i\omega t\} \}$, odozva vzorky vyjadrená prostredníctvom magnetizácie je vo všeobecnosti nelineárna, $M(t) = \tilde{\chi} \frac{B_e(t)}{\mu_0} = \frac{B_a}{\mu_0} \sum_{n=1}^{\infty} \text{Im} \{ \tilde{\chi}_n \exp\{in\omega t\} \}$, kde $\tilde{\chi}_n = \chi'_n - i\chi''_n$ sú jednotlivé harmonické zložky komplexnej AC susceptibility $\tilde{\chi}$, pre ktoré platí

$$\chi'_n = \frac{\mu_0 \omega}{\pi B_a} \int_0^{2\pi/\omega} M(t) \sin(n\omega t) dt \quad \chi''_n = \frac{-\mu_0 \omega}{\pi B_a} \int_0^{2\pi/\omega} M(t) \cos(n\omega t) dt \quad (109)$$

Ak túto magnetickú odozvu meriame metódou snímačej cievky, dostávame na snímačej cievke indukované napätie $u(t) = -S \frac{dB_e(t)}{dt} = -S \frac{d(\mu_0 M(t) + B_e(t))}{dt}$. Toto napätie môžeme ďalej spracovať do tvaru¹⁰²

$$X_n = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} u(t) \sin(n\omega t) dt \quad Y_n = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} u(t) \cos(n\omega t) dt \quad (110)$$

⁹⁹ podľa toho, pri akom B_e je z $M(B_e)$ určené j v prípade $j_c(B) \neq \text{kont.}$

¹⁰⁰ Naopak, nevýhodou tejto metódy je jej klesajúca citlivosť pri pomalých zmenách B_e .

¹⁰¹ Touto metódou možno tiež jednoducho určiť kritickú teplotu T_c napr. zo zmeny efektívnej hodnoty indukovaného napätia na cievke pri harmonickom budiacom poli.

¹⁰² Súčin $u(t)$ s referenčným napätím (jedn. amplitúdy) $\sin(n\omega t)$ a $\cos(n\omega t)$, odvodeným priamo z budiaceho signálu vytvárajúceho pole $B_e(t)$ fázovým posuvom o 0 a $\pi/2$ a príslušným násobením frekvencie, ako aj následnú integráciu elektronicky zabezpečujú voltmetre s *fázovo-citlivou detekciou*, tzv. *lock-in* (nano)voltmetre.

V nemagnetickom stave pre $T > T_c$ platí¹⁰³ $X_n = 0$, $Y_n = nY_0$, kde $Y_0 = Y_1|_{T>T_c} = \frac{\omega SB_a}{2}$. Pre základnú a vyššie harmonické zložky susceptibility v supravodivom stave potom po dosadení $u(t)$ do (110) a porovnaní s (109) dostávame

$$\chi'_1 = \frac{Y_1}{Y_0} - 1 \quad \chi''_1 = \frac{X_1}{Y_0} \quad \chi'_n = \frac{Y_n}{Y_0} \quad \chi''_n = \frac{X_n}{Y_0} \quad n = 2, 3, \dots$$

Základná harmonická komplexná AC susceptibilita $\tilde{\chi}_1$ má zrejmý fyzikálny význam. Stredná hustota magnetickej energie, sústredenej vo vzorke za periódu budenia, je daná vzťahom $W = \frac{\omega}{2\pi\mu_0} \int_0^{2\pi/\omega} B_e(t)B(t)dt$, čo v nemagnetickom prípade prejde na tvar $W_0 = \frac{B_a^2}{2\mu_0}$. Relatívna disperzia elektromagnetickej energie vo vzorke v supravodivom stave je teda $\frac{\Delta W}{W_0} = \frac{W - W_0}{W_0} = \chi'_1$. Analogicky, relatívne magnetizačné straty vo vzorke za cyklus budenia sú $\frac{Q}{W_0} = \frac{1}{\mu_0 W_0} \oint B_e dB = \frac{1}{\mu_0 W_0} \int_0^{2\pi/\omega} B_e(t) \frac{dB(t)}{dt} dt = -2\pi\chi''_1$. χ'_1 teda reprezentuje efekty magnetickeho tienenia a χ''_1 magnetizačné straty¹⁰⁴ v supravodiči.

Z praktického hľadiska je výhodnejšie namiesto základných harmonických komplexnej AC susceptibility merať *širokopásmovú* susceptibilitu. Nahradením harmonických funkcií \sin a \cos vo výrazoch (110) obdĺžnikovou funkciou

$$r(t, \tau) = \begin{cases} +1 & \tau \leq t < \tau + \pi/\omega \\ -1 & \tau + \pi/\omega \leq t < \tau + 2\pi/\omega \end{cases}$$

možno zaviesť funkciu¹⁰⁵ $X_w(\tau) = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} u(t)r(t, \tau)dt$. Pre prípad symetrickej magnetizačnej slučky s uvážením vzťahu $\int u(t)r(t, \tau)dt = -S \int r(t, \tau)dB$ dostávame $X_w(\tau) = X_{w0} \frac{B(\tau)}{B_a}$, kde $X_{w0} = X_w(\frac{\pi}{2\omega})_{T>T_c} = \frac{2S\omega B_a}{\pi}$. Magnetizáciu potom možno vyjadriť v tvare

$$M(\tau) = \frac{B_a}{\mu_0} \left(\frac{X_w(\tau)}{X_{w0}} - \sin \omega\tau \right) \quad (111)$$

Jednoduchou variáciou τ od 0 po $\frac{2\pi}{\omega}$ možno teda zaznamenať celú magnetizačnú hysteréznú slučku pre dané B_a . Širokopásmovú susceptibilitu $\tilde{\chi}_w = \chi'_w - i\chi''_w$ možno definovať vzťahmi

$$\chi'_w = \frac{\mu_0 M(B_a)}{B_a} = \frac{X_w(\frac{\pi}{2\omega})}{X_{w0}} - 1 \quad \chi''_w = \frac{\mu_0 M(0)}{B_a} = \frac{X_w(0)}{X_{w0}}$$

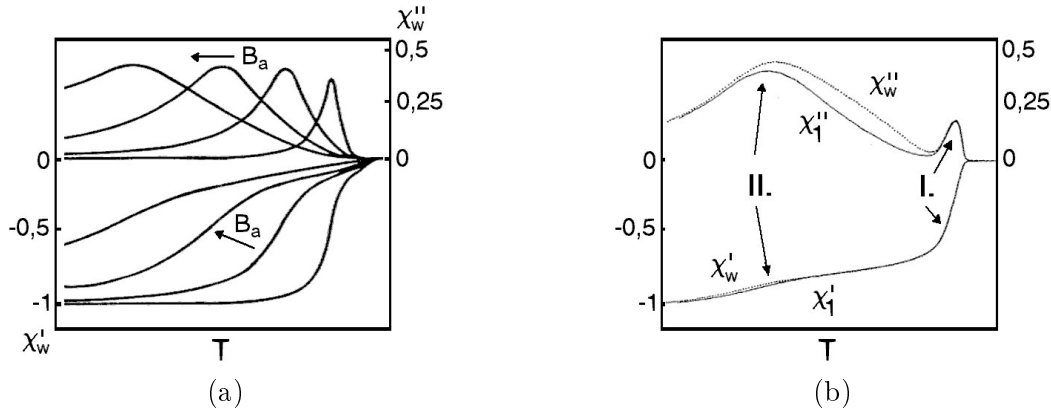
odpovedajúcimi $\tau = \frac{\pi}{2\omega}$ a 0. Výhodou štúdia $\tilde{\chi}_w$ namiesto $\tilde{\chi}_1$ je jej priamy vzťah k magnetizácii, $\tilde{\chi}_w$ teda odzrkadľuje úplnú nelineárnu odozvu supravodiča na budiace pole. Je zrejmé, že χ''_w dosahuje maximum pre $B_a = B_p$. Meraním $\chi''_w(T)$ pri danom B_a (obr. 45a) alebo $\chi''_w(B_a)$ pri konštantnom T možno teda z polohy maxima χ''_w určiť $j_c(T)$. Pri naloženom jednosmernom vonkajšom magnetickom poli $B_{DC} (\gg B_a)$ možno tiež určiť $j_c(B)$ závislosť. Hodnoty j_c možno určovať aj z meraní χ'_w . Štúdium frekvenčných závislostí susceptibilit zas podáva informáciu o dynamike vírov v supravodiči.

V prípade granulórných VTS sa inter- a intragranulárne príspevky magnetickeho momentu prejavujú aj pri meraní susceptibilit. Napr. $\chi'_1(T)$, $\chi'_w(T)$ závislosti sú spravidla dvojstupňové, zatiaľ čo na $\chi''_1(T)$, $\chi''_w(T)$ krivkách možno rozlíšiť dve maximá (obr. 45b), z čoho možno určovať inter- aj intragranulárne j_c . Nezriedka však oba príspevky splyvajú, čo značne komplikuje analýzu.

¹⁰³Neuvažujeme pritom skin-efekt a straty vírivými prúdmi v normálnom stave, keďže supravodiče v normálnom stave sú spravidla zlými elektrickými vodičmi. Toto je dobré priblíženie najmä pre VTS.

¹⁰⁴Popri magnetizačných stratách reprezentuje χ''_1 aj viskózne straty v dôsledku pohybu vírov počas magnetizačného cyklu. Pri vyšších frekvenciách budenia ω sú viskózne straty nezanedbateľné.

¹⁰⁵Elektronicky možno túto operáciu uskutočniť referenčným napätím obdĺžnikového tvaru, odvodeným od budiaceho signálu, pričom τ predstavuje časový, resp. fázový posuv takehoto referenčného napätia voči budeniu $B_e(t)$.



Obr. 45: Teplotná závislosť komplexnej širokopásmovej susceptibility $\tilde{\chi}_w$ pre rôzne hodnoty amplitúdy striedavého magnetického poľa B_a (a). Teplotná závislosť komplexnej harmonickej susceptibility $\tilde{\chi}_1$ a širokopásmovej susceptibility $\tilde{\chi}_w$ typická pre VTS s intra- (I.) a intergranulárnymi (II.) príspevkami magnetického momentu (b)

7.8 MERANIE KRITICKÝCH MAGNETICKÝCH POLÍ

Kritické pole B_c supravodičov I. typu možno určiť zo zlomu na magnetizačnej krivke $M(B_e)$, ktorý nastáva ak pole na povrchu vzorky dosiahne hodnotu B_c (obr. 10b). Vhodnou voľbou tvaru vzorky vzhľadom na smer vonkajšieho poľa B_e sa možno vyhnúť demagnetizačným efektom. Potom $M(B_e) = -\frac{B_e}{\mu_0}$ pre $B_e < B_c$, a pri $B_e = B_c$ magnetizácia skokom klesne na nulu a celá vzorka prejde do normálneho stavu. Ak sa uplatnia demagnetizačné efekty (vyjadrené pomocou demagnetizačného faktora D), potom pri dosiahnutí B_c na povrchu vzorky pri $B_e = (1 - D)B_c$ magnetizácia spojitě klesá k nule v dôsledku existencie medzistavu. Prítomnosť nečistôt (prímesí) v reálnych materiáloch spôsobuje vyhladenie ostrých zlomov $M(B_e)$ pri B_c , čo znižuje presnosť určenia B_c .

Dolné kritické pole B_{c1} u supravodičov II. typu možno priamo určiť obdobným spôsobom z odklonu panenskej magnetizačnej krivky $M(B_e)$ od lineárnej závislosti $M(B_e) = -\frac{B_e}{\mu_0}$ pri prechode do zmiešaného stavu (obr. 10b). V prípade homogénnych supravodičov II. typu vnikanie Abrikosovových vírov do objemu vedie k poklesu magnetizácie, pričom nečistoty opäť spôsobujú vyhladenie ostrého zlomu $M(B_e)$ pri B_{c1} . V prípade tvrdých supravodičov so silným pinningom magnetizácia aj po prekročení B_{c1} naďalej narastá, pričom odklon od linearitý je nevýrazný (obr. 13). Sprievodným javom prechodu do zmiešaného stavu je v tomto prípade vznik hysterézy pri spätnom poklese B_e .

Horné kritické pole B_{c2} supravodičov II. typu možno priamo určiť taktiež z magnetizácie, ktorá pri dosiahnutí B_{c2} klesá k nule. U niektorých materiálov s vysokou hodnotou κ_{GL} sú však hodnoty B_{c2} experimentálne dosiahnuteľné len v úzkom teplotnom intervale v blízkosti T_c (obr. 10a). Hodnoty B_{c2} pre nižšie teploty sa potom určujú extrapoláciou na základe teplotných závislostí. Hodnotu $B_{c2}(T = 0)$ možno určiť zo vzťahu $B_{c2}(T = 0) \cong 0,7T_c(dB_{c2}/dT)_{T=T_c}$.

Existencia intergranulárnych slabých spojov vo VTS sa prirodzene prejavuje v odlišných hodnotách inter- a intragranulárnych kritických polí B_{c1} aj B_{c2} . Intergranulárne hodnoty B_{c1} pritom často nepresahujú hodnotu magnetického poľa Zeme, pri ich určovaní musí preto vzorka byť umiestnená v magneticky tienenom priestore. Silná intrinzičná anizotropia usporiadaných štruktúr (monokryštály, orientované tenké vrstvy) VTS sa prejavuje taktiež v anizotropii hodnôt B_{c1} , B_{c2} .

7.9 MERANIE MAGNETICKEJ HĽBKY VNIKU

Najčastejším spôsobom určovania magnetickej hĺbky vniku λ je meranie zmien indukčnosti vysokofrekvenčného obvodu so vzorkou. Maxwellove rovnice v kvázistacionárnom prípade¹⁰⁶ vedú na vzťah $\nabla^2 \vec{B} = -\mu_0 \nabla \times \vec{j}$. V dvojkvapalinovom londonovskom priblížení celková hustota vodivostného prúdu pozostáva zo supravodivej zložky opísanej Londonovými rovnicami (rovnice (48) a (49)) a z normálnej (kvázičasticovej) zložky opísanej Ohmovým zákonom. S využitím týchto rovníc a zákona elektromagnetickej indukcie dostávame pre striedavé magnetické pole $B(t) = B_a \exp\{i\omega t\}$ vzťah $\nabla^2 \vec{B} = i\omega\mu_0 \tilde{\sigma} \vec{B}$, kde

$$\tilde{\sigma} = x\sigma_n - \frac{i}{\omega\mu_0\lambda^2} \quad (112)$$

je komplexná dvojkvapalinová vodivosť londonovského supravodiča (v Meissnerovom stave), σ_n je vodivosť v normálnom stave a $0 \leq x \leq 1$ je pomerná koncentrácia kvázičastíc. Vysokofrekvenčné pole v kove preniká len do jeho povrchu, ktorý charakterizujeme povrchovou impedanciou¹⁰⁷ $Z_s = \left(\frac{i\omega\mu_0}{\tilde{\sigma}}\right)^{1/2}$. V supravodivom stave pre teploty nie príliš blízke T_c platí $x\sigma_n \ll \frac{1}{\omega\mu_0\lambda^2}$ a po dosadení rovnice (112) do výrazu pre Z_s dostávame pre dvojkvapalinovú povrchovú impedanciu londonovského supravodiča

$$Z_s \cong \frac{x}{2}\sigma_n\omega^2\mu_0^2\lambda^3 + i\omega\mu_0\lambda \quad (113)$$

Dá sa ľahko ukázať, že rovnica (113) odpovedá paralelnej kombinácii odporu $R \cong \frac{2}{x\sigma_n\lambda}$ (kvázičasticová vetva) indukčnosti $L = \mu_0\lambda$ (supravodivá vetva), pričom $R \gg \omega L$.

Vysokofrekvenčné pole teda preniká do supravodiča v Meissnerovom stave do hĺbky¹⁰⁸ λ a supravodič prispieva do vysokofrekvenčného obvodu indukčnosťou $L = \mu_0\lambda$. Pri prechode supravodiča do zmiešaného stavu je treba rovnice (112) a (113) modifikovať vzhľadom na prítomnosť vírov, pričom aj hĺbka vniku vysokofrekvenčného poľa sa odpovedajúco zväčšuje a môže značne prevýšiť magneticкую hĺbku vniku λ .

Hodnoty magnetickej hĺbky vniku λ možno experimentálne určiť z meraní imaginárnej zložky povrchovej impedancie supravodiča v Meissnerovom stave. Prakticky sa takéto meranie realizuje napr. ako meranie posuvu rezonančnej frekvencie mikrovlnného dutinového rezonátora po vložení supravodivej vzorky do dutiny rezonátora. Magneticкую hĺbku vniku možno merať aj vo vysokofrekvenčných obvodoch so sústredenými parametrami, napr. meraním zmeny vlastnej indukčnosti vysokofrekvenčnej cievky obopínajúcej supravodivú vzorku.

Rovnako ako v prípade predchádzajúcich parametrov, určenie λ u VTS je skomplikované granularitou a prítomnosťou intergranulárnych slabých spojov. Obdobne silná intrinzičná anizotropia vedie k existencii niekoľkých hodnôt hĺbky vniku pre ten istý materiál.

7.10 POVRCHOVÁ ANALÝZA

Od analýzy povrchu supravodivých vzoriek požadujeme informácie o kryštalickej štruktúre, chemickom zložení, morfológii a hĺbkovom profile. Tieto informácie sú zaujímavé z hľadiska chápania fyzikálnych vlastností supravodivých materiálov a ich modifikovania, syntézy nových materiálov, ako i z hľadiska technológie prípravy štruktúr pre praktické aplikácie. Princíp všetkých

¹⁰⁶Pre nie príliš vysoké frekvencie možno v kovoch posuvné prúdy zanedbať.

¹⁰⁷V normálnom kove v kvázistacionárnom priblížení platí $\tilde{\sigma} = \sigma_n$. Predpokladáme pre jednoduchosť tiež, že permeabilita kovu sa nelíši od permeability vákua μ_0 .

¹⁰⁸Pre T nie príliš blízke T_c je λ až do veľmi vysokých frekvencií spravidla oveľa menšia než hĺbka vniku vysokofrekvenčného poľa v normálnom stave $\delta = (\omega\mu_0\sigma_n/2)^{-1/2}$.

metód povrchovej analýzy spočíva v skúmaní odozvy na pôsobenie primárneho činiteľa (ióny, fotóny, elektróny, tepelná energia - fonóny, elektrické pole). Pokiaľ odozvou je vystupujúca častica toho istého druhu ako primárna častica, rozlišujeme elasticú alebo neelastickú interakciu častice s materiálom vzorky. Základnými meranými veličinami sú počet vystupujúcich častíc, ich uhlové a energetické rozdelenie v závislosti na energii primárnych častíc resp. na intenzite budiaceho poľa, na uhle a mieste dopadu primárnej častice.

Veľmi dôležitým parametrom u týchto analyzačných metód je *sondovacia hĺbka*, ku ktorej sa vzťahujú získané údaje. Táto veličina závisí buď na hĺbke do ktorej prenikne primárna častica alebo na strednej voľnej dráhe častice vystupujúcej z povrchu¹⁰⁹. Sondovacia hĺbka je rôzna pre elektróny a ióny a závisí od ich energie. Vo všeobecnosti môžeme povedať, že pre ióny s nie príliš veľkou energiou je sondovacia hĺbka veľmi malá, pretože pochádza väčšinou z prvej atómovej roviny. Je to spôsobené tým, že ióny vzhľadom na svoju veľkú hmotnosť interagujú už na povrchu, nemajú schopnosť vniknúť do hĺbky. Pre elektrón ako časticu vystupujúcu z povrchu je dôležitou veličinou jeho stredná voľná dráha. Stručne si opíšeme niektoré najpoužívanejšie metódy analýzy povrchov, ktoré sa v súčasnosti používajú vo výskume VTS.

7.10.1 Rutherfordov spätný rozptyl (RBS)

Metóda RBS¹¹⁰ využíva pre analýzu štruktúry a zloženia danej látky rozptyl nabitých častíc s energiami od niekoľko stovák keV do niekoľko MeV. Častice urýchlené urýchľovačom dopadajú na skúmanú vzorku umiestnenú vo vákuovej komore. Rozptýlené častice sa registrujú detektormi. Energia rozptýlených častíc závisí jednoznačným spôsobom na hmotnosti rozptyľujúcich atómov a tiež na hĺbke, v ktorej rozptyl nastal. Analýzou energetických spektier rozptýlených častíc môžeme určiť hmotnostné zloženie vzorky. Pri analýze kryštalických látok sa často využíva jav *kanálovania*, ku ktorému dochádza, keď častica dopadá na vzorku v smere niektorej význačnej kryštalografickej osi. V takomto prípade sa väčšina častíc pohybuje kanálmi tvorenými rovinami pravidelne usporiadaných atómov a pravdepodobnosť ich rozptýlenia klesá až o dva rády v porovnaní s prípadom keď, dopadajú v náhodnom smere. Kanálovanie je prejavom dokonalej kryštalickej štruktúry.

Hĺbkové rozlíšenie pri metóde RBS pre He ióny s energiou 2 MeV dosahuje asi 20 nm. Energiu rozptýleného iónu E_1 môžeme vyjadriť v tvare

$$E_1 = E_0 \frac{1}{(1+A)^2} \left[\cos \vartheta + \sqrt{A^2 - \sin^2 \vartheta} \right]^2 \quad (114)$$

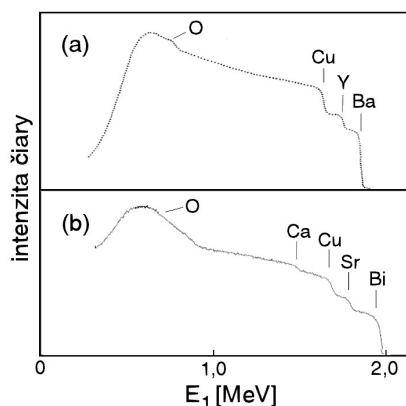
kde $A = \frac{M_2}{M_1}$ je hmotnostný pomer atómu skúmanej látky a dopadajúceho iónu, E_0 energia dopadajúceho iónu a ϑ uhol rozptylu. Zvyčajne sa meria v usporiadaní, kde primárny a rozptýlený zväzok zvierajú spolu 90° uhol. Za týchto podmienok sa rovnica (114) zjednoduší na

$$E_1 = E_0 \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \quad (115)$$

Typické RBS spektrum pre YBaCuO a BiSrCaCuO je na obr. 46. Analýzou takýchto RBS spektier môžeme jednoznačne určiť pomerné zastúpenie jednotlivých prvkov, tvoriacich daný supravodič.

¹⁰⁹Túto strednú voľnú dráhu treba chápať vzhľadom k interakciám, po ktorých daná častica stráca svoju charakteristickú vlastnosť, ktorú sledujeme (napr. energiu).

¹¹⁰angl. *Rutherford backscattering*



Obr. 46: RBS spektrum pre $YBaCuO$ (a) a $BiSrCaCuO$ (b)

7.10.2 Augerova elektrónová spektroskopia (AES)

Táto metóda nám umožňuje získať mnoho cenných informácií o zastúpení prvkov a o chemických väzbách na povrchu vzorky a v blízkej podpovrchovej oblasti. Založená je na Augerovom jave - energetických prechodoch elektrónov v atóme skúmanej látky. Ak je pôsobením dostatočne energetickeho primárneho elektrónu excitovaný elektrón s väzbovou energiou E_v v prvku s atómovým číslom Z , vznikne na tejto hladine diera, ktorá je po veľmi krátkej dobe zaplnená elektrónom z vyššej hladiny E_x . Uvoľnená energia $E_x - E_v$ môže byť buď vyžiarená v podobe fotónu, alebo môže byť odovzdaná elektrónu na hladine E_y . Ten má potom energiu $E_x + E_y - E_v$ a môže byť emitovaný ako Augerov elektrón. V prípade emitovania zo skúmanej látky do vákuua má tento Augerov elektrón energiu $E_x(Z) + E_y(Z - \delta) - E_v(Z) - A_v$, kde δ je z intervalu 0,55-0,76 a A_v je výstupná práca. Pre charakterizáciu jednotlivých energetických hladín sa používa označenie bežné v röntgenovej spektroskopii (K, L, M, N, O). Prvky H a He nevykazujú žiadne Augerove prechody. Pre prvky so $2 < Z < 14$ sú pozorované prechody KLL . Pretože účinný prierez ionizácie rýchlo klesá so zväčšujúcou sa väzbovou energiou, prechody KLL sú ťažšie registrovateľné pre prvky s väčším Z . Pre tieto prevažujú prechody LMM . Od $Z = 40$ začínajú dominovať prechody MNN . Z uvedeného vyplýva, že vzhľadom na zložitosť spektier ťažších prvkov je identifikácia jednoduchšia pre ľahšie prvky. V prípade štúdia hĺbkového profilu vzorky potrebujeme definovaným spôsobom odstraňovať povrchové vrstvy materiálu a zaznamenávať spektrá. Takýmto spôsobom môžeme dostať trojrozmernú informáciu o zastúpení prvkov a chemických väzbách v analyzovanom materiáli. Profilovanie materiálu je deštruktívna metóda a môže byť realizovaná napr. iónovým odprašovaním.

Metóda AES sa vyznačuje vysokým rozlíšením (v rovine povrchu vzorky), určeným priemerom stopy zväzku elektrónov, dopadajúcich na povrch. Povrchová citlivosť metódy je určená strednou neelastickou voľnou dráhou l Augerovho elektrónu. Pre elektróny s kinetickou energiou 1 keV je typická hodnota $l = 2 - 3$ nm.

Pri analýze VTS je AES veľmi dôležitá najmä v prípadoch modifikovania fyzikálnych vlastností VTS iónovou implantáciou alebo ožarovaním, zisťovania ostroty rozhraní substrát-VTS, rozhraní v SIS spoji a pod.

7.10.3 Hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov (SIMS)

Metóda SIMS¹¹¹ je založená na hmotnostnej analýze iónov, rozprášených pri bombardovaní povrchu tuhej látky zväzkom primárnych iónov s energiou v intervale 10^2 - 10^4 eV. Sekundárne ióny, emitované z povrchu študovanej vzorky, sú najprv filtrované. Energetický filter umožňuje vybrať optimálny interval energií iónov, prepúšťaných do hmotnostného analyzátoru. Zo zväzku sekundárnych iónov sú energetickým filtrom odstránené rýchle ióny a iné excitované častice (elektróny, fotóny), ktoré by zvyšovali šum detekovaného hmotnostného spektra. Ako hmotnostný analyzátor sa v zariadeniach SIMS používa buď magnetický alebo kvadrupólový spektrometer.

SIMS sa používa najmä na povrchovú analýzu v kvázistatickom režime a na meranie hĺbkových profilov. V kvázistatickom režime dochádza k relatívne malému poškodeniu študovaného povrchu, vzhľadom k malým hodnotám prúdovej hustoty primárneho iónového zväzku (menej ako 10^{-9} A/cm²) a jeho energie (menej ako 3 keV). Kvôli dosiahnutiu merateľnej úrovne sekundárneho iónového signálu pracujeme s väčšou stopou primárneho zväzku (mm² až cm²). Pri meraní hĺbkových profilov pracujeme v dymanickom režime s prúdovou hustotou primárneho zväzku väčšou ako 10^{-4} A/cm².

7.10.4 Fotoelektrónová spektroskopia (ESCA)

Podstatou metódy ESCA¹¹² je fotoemisný proces, ktorého energetická bilancia je daná vzťahom $\hbar\omega = K + E_v$, kde $\hbar\omega$ je energia fotónov budiaceho žiarenia, K kinetická energia emitovaných fotoelektrónov a E_v väzbová energia elektrónov. Keď poznáme energiu fotónov, môžeme zo zmeraných hodnôt kinetickej energie emitovaných elektrónov určiť hodnoty ich väzbovej energie. Vzhľadom na skutočnosť, že hodnoty väzbových energií elektrónov rôznych prvkov sú rôzne a dostupné v tabuľkách, môžeme na základe zmeraných spektier jednoznačne identifikovať prítomné prvky.

Tabuľka 8: Porovnanie najpoužívanejších metód povrchovej analýzy

	ESCA	AES	SIMS	RBS
primárna častica	fotóny	elektróny	ióny	ióny
detekovaná častica	elektróny	elektróny	ióny	ióny
detekovateľné prvky	>He	>Li	>H	>C
laterálne rozlíšenie (μm)	200	0,1	0,1	100
sondovacia hĺbka (mm)	1-3	0,5-4	0,3-2	5
detekčný limit (at %)	0,1-1	0,1-1	$10^{-7} - 10^{-1}$	0,01-10
doba analýzy (min)	5	5	5	15
deštruktívnosť	nie	áno	áno	áno

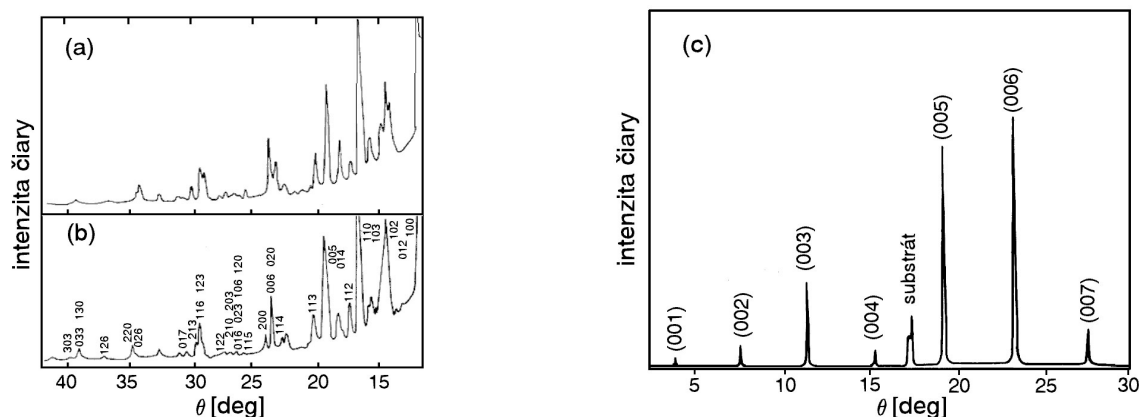
7.10.5 Röntgenová štruktúrna analýza

Je to metóda, ktorú používame na určenie fázového zloženia, kryštalickej štruktúry a kryštalografickej orientácie supravodivých materiálov. Pri experimentálnych difrakčných metódach,

¹¹¹angl. *secondary ion mass spectrometry*

¹¹²angl. *electron spectroscopy for chemical analysis*

medzi ktoré patria Laueho metóda, prášková metóda, metóda rotujúceho kryštálu a zložitejšie precesné metódy, sa vyžaduje splnenie Braggovej podmienky $2d \sin \vartheta = n\lambda$, kde n je celé číslo, d vzdialenosť medzi kryštalografickými rovinami, λ vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia a ϑ uhol medzi dopadajúcim lúčom a mriežkovou rovinou. Na splnenie tejto podmienky je nutné vhodne vybrať λ alebo ϑ . Na obr. 47a je typické röntgenové spektrum $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ - tetragonálna nesuspravodivá fáza - a na obr. 47b je $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - ortorombická supravodivá fáza. Oba grafy sú ukázkou polykryštalickej štruktúry. Na obr. 47c je difrakčný záznam tenkej vrstvy YBaCuO , nanesej na monokryštalickom substráte SrTiO_3 (100). Vidíme, že vrstva má orientovanú štruktúru - os c je kolmá k rovine substrátu. V difrakčnom zázname dominujú reflexie typu $(0, 0, l)$.



Obr. 47: RTG spektrum YBaCuO pre tetragonálnu (a) ortorombickú (b) fázu a pre orientovanú tenkú vrstvu (c) nanesenú na monokryštalickom substráte SrTiO_3 (100)

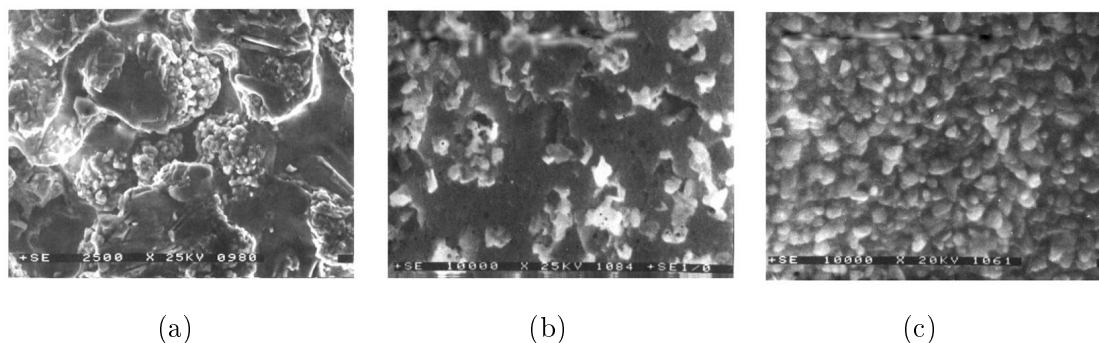
7.10.6 Elektrónová mikroskopia - štúdium morfológie povrchu

Na štúdium morfológie supravodivých vzoriek používame metódy elektrónovej mikroskopie, ktoré umožňujú skúmanie povrchov od 50 až do 450 000-násobného zväčšenia. Elektrónové mikroskopy využívajú na prenos obrazu elektrónový lúč, ktorý má o niekoľko rádov kratšiu vlnovú dĺžku (napr. 0,0086 nm pri urýchľovacom napätí 20 keV a 0,0025 nm pri 200 keV) než svetlo (od 200 nm do 750 nm). Rozlišovacia schopnosť elektrónového mikroskopu je teda o niekoľko rádov lepšia ako u svetelného mikroskopu. V súčasnosti sa používajú dve verzie elektrónových mikroskopov - rastrovací (riadkovací) a transmisný (prežarovací). V prípade transmisného elektrónového mikroskopu sa dosahuje rozlišovacia schopnosť lepšia ako 0,5 nm. Pomocou elektrónovej mikroskopie môžeme v prípade VTS získať podrobnú topológiu povrchu, na základe ktorej môžeme určiť prítomnosť defektov a nehomogenít, čo má zásadný význam z hľadiska chápania fyzikálnych procesov i z hľadiska technológie a aplikácií VTS. Na obr. 48a,b,c sú povrchy objemovej vzorky, polykryštalickej tenkej vrstvy a orientovanej (granulárnej) tenkej vrstvy YBaCuO .

7.10.7 Rastrovacia tunelová mikroskopia (STM)

Princíp STM¹¹³ je založený na využívaní tunelového javu podobne ako v tunelovej spektroskopii. Ostrý hrot je umiestnený tesne nad povrchom skúmanej vzorky a jeho posuv je ovlá-

¹¹³angl. *scanning tunneling microscopy*

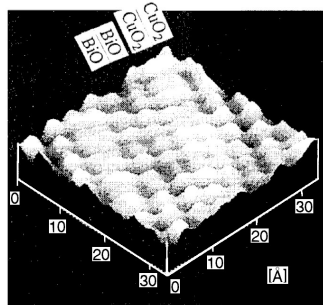


Obr. 48: Morfológia povrchu polykryštalickej objemovej vzorky (a), polykryštalickej (b) a orientovanej tenkej vrstvy (c) $YBaCuO$

daný pomocou piezokryštálov. Celý systém je uložený vo vákuu. Vzdialenosť medzi hrotom a vzorkou je rádovo jednotky nanometrov, pričom práve táto medzera tvorí tunelovú bariéru. Posuvom stolíka so vzorkou môžeme rastovať jej povrch. Tunelový prúd závisí od priloženého napätia a parametrov bariéry. V zjednodušenom tvare môžeme pre tunelový prúd písať

$$I \sim \frac{V}{d} \exp\{-A\bar{\varphi}^{1/2}d\}$$

kde $A = 10,25 \text{ (eV)}^{-1/2}\text{nm}^{-1}$, $\bar{\varphi}$ je stredná výška potenciálovej bariéry tunelového kontaktu, V je napätie medzi elektródami a d je vzdialenosť medzi hrotom a vzorkou. STM môže pracovať v dvoch režimoch - v režime konštantného prúdu (vertikálnym posuvom hrotu udržiavame konštantný prúd), alebo v režime konštantného napätia. Touto jednoduchou metódou je možné snímať povrch s rozlíšením rádovo 0,1 nm, t.j. na atomárnej úrovni. Typický obrázok povrchu $BiSrCaCuO$ je na obr. 49, pričom je možné vidieť jednotlivé atómy. Výrazné použitie pri štúdiu vlastností supravodičov má STM v spojení s tunelovou spektroskopiou (STS¹¹⁴). Snímaním diferenciálnych charakteristík v danej polohe hrotu poskytuje STM/STS informáciu nielen o morfológii povrchu supravodiča, ale aj o supravodivých vlastnostiach v danom bode (meranie pri nízkych teplotách do 2 K). Napr. pre $BiSrCaCuO$ boli zmerané striedajúce sa supravodivé CuO_2 roviny a BiO roviny s polovodičovými vlastnosťami.



Obr. 49: STM fotografia povrchu $BiSrCaCuO$

¹¹⁴ angl. scanning tunneling spectroscopy

8 APLIKÁCIE SUPRAVODIČOV

8.1 SILNOPRÚDOVÉ APLIKÁCIE SUPRAVODIČOV

Z hľadiska silnoprúdových technických aplikácií supravodičov sú zaujímavé materiály s vysokými hodnotami kritických teplôt, prúdov a magnetických polí. Preto sa v silnoprúdových aplikáciách využívajú najmä tvrdé supravodiče II. typu. Pri výbere silnoprúdových materiálov sa popri ich elektrických a magnetických vlastnostiach prihliada aj na vhodné mechanické a tepelné vlastnosti. Silnoprúdové supravodivé káble sú často vyrábané v podobe multifilamentárnych vodičov so supravodivými jadrami, osadenými v matrici z tepelne aj elektricky dobre vodivého kovu (Cu, Al). Najčastejšie používanými silnoprúdovými supravodičmi sú Nb_3Sn , V_3Ga , Nb_3Al , $Nb(Ge_{0,2}Al_{0,8})$ a zliatina Nb-Ti. Zliatina Nb-Ti môže byť tvarovaná do drôtov s kritickou prúdovou hustotou 10^5 A/cm² pri teplote kvapalného hélia. Naproti tomu Nb_3Sn je relatívne krehký, väčšinou sa používa vo forme tenkých vrstiev na oceľovej páske. Jeho kritická prúdová hustota pri 4,2 K je 10^6 A/cm². V silnoprúdových aplikáciách možno využiť aj VTS, problémom však je ich keramický charakter, ktorý neumožňuje prípravu vodičov štandardnými metódami. Riešením sa javí vsúvanie BiSrCaCuO pod tlakom do Ag rúrok, ktoré sa potom lisujú a tepelne spracovávajú. Takýmto spôsobom sa formuje supravodivá fáza s preferenčnou orientáciou a s j_c porovnateľným s klasickými supravodičmi, ale pri teplote kvapalného dusíka. Touto technológiou možno pripraviť vodiče o dĺžke niekoľko stovák metrov až kilometrov, použiteľné v technickej praxi.

Pri silnoprúdových aplikáciách supravodičov v režime so striedavým prúdom istý problém predstavujú striedavé straty, ktoré môžu byť nezanedbateľné už pri sieťových frekvenciách (50 - 60 Hz). Ide o magnetizačné straty v supravodivých žilách (jadrách) a straty indukovanými vírivými prúdmi v matrici z normálneho kovu. Tieto straty možno eliminovať vhodnou voľbou geometrie kábla ako aj tvarovaním kábla do skrutkovitého tvaru (zmenšuje sa plocha indukovaných prúdových slučiek).

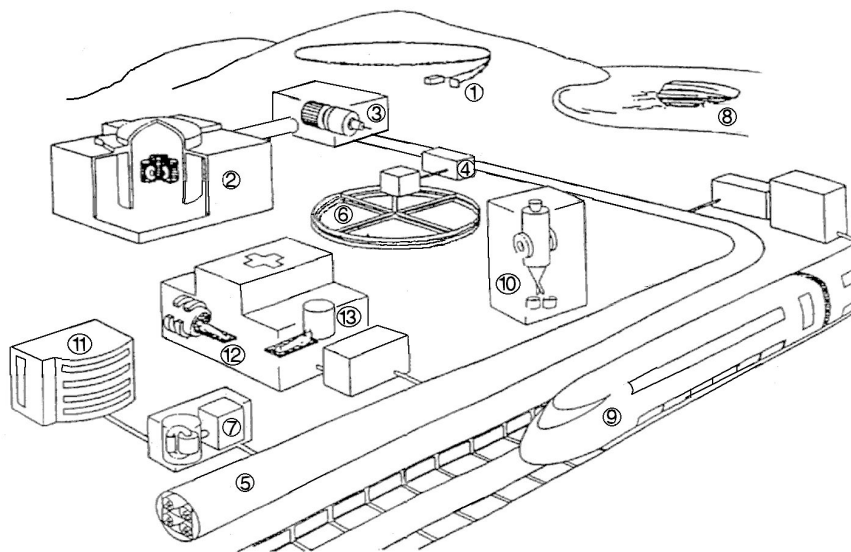
Doménou praktických silnoprúdových aplikácií supravodičov sú elektromagnety na vytváranie silných magnetických polí. Pomocou klasických (Cu) elektromagnetov pracujúcich v kontinuálnom režime možno dosiahnuť magnetické polia¹¹⁵ do 25 T, spotreba elektrickej energie však dosahuje až 25 MW pri značných nárokoch na chladenie vinutí. S neporovnateľne menšími energetickými nárokmi možno pomocou supravodivých elektromagnetov dosiahnuť polia do 21 T (Nb_3Sn pri teplotách kvapalného hélia).

Silné polia možno využiť napr. pri magnetickej separácii rúd. Táto technológia sa používa najmä na železné rudy a ílovité hliny (kaolín). Proces je založený na rozdielnych magnetických vlastnostiach materiálov, ktoré treba vzájomne odlúčiť. Ak separovný materiál je feromagnetický, potrebujeme relatívne slabé magnetické polia a použitie supravodivých magnetov nie je nevyhnutné. Na druhej strane, pri slabo magnetických materiáloch, ako je napr. hematit, potrebujeme magnetické polia neporovnateľne väčšie, čo vedie k použitiu supravodivých magnetov¹¹⁶.

Značný podiel z celosvetovej výroby supravodivých magnetov je určený pre urýchľovače elementárnych častíc. Napr. od roku 1983 je v prevádzke urýchľovač TEVATRON vo Fermiho národnom laboratóriu v USA, kde je použitých 744 supravodivých dipólov (každý v dĺžke 6 m) a 240 supravodivých kvadrupólov, ktoré vytvárajú magnetické pole 4,5 T. Existujú plány na výstavbu supercollideru na energiu 20 TeV s dĺžkou urýchľovacieho prstenca 100 km, pozdĺž ktorého

¹¹⁵Vyššie polia možno dosiahnuť len v pulznom režime.

¹¹⁶Pri čistení kaolínu sa používajú polia až do 5 T. Výsledky pri separovaní napr. uhlia silne znečisteného sírou vykazujú odseparovateľnosť na úrovni 38 - 48%, v prípade redukcie obsahu síry v pyrite je to až 70 - 84%. Čiastočnou nevýhodou tejto metódy je, že môže byť použitá len na materiály s veľkosťou zrna nepresahujúcou niekoľko mm.



Obr. 50: Mierne optimistický prehľad silnoprúdových aplikácií supravodivosti: 1. urýchlovače, 2. termojadrové reaktory, 3. generátory, 4. motory, 5. rozvody elektrickej energie, 6. akumulátory elektrickej energie, 7. transformátory, 8. MHD generátory na pohon lodí a ponoriek, 9. vlaky na magnetickej poduške, 10. magnetická separácia, 11. prepravníky, 12. NMR tomografy, 13. magnetické tienenie

má byť umiestnených 30 tisíc supravodivých magnetov¹¹⁷.

Kľúčovú úlohu majú supravodivé magnety pri konštrukcii termojadrových reaktorov, pretože vysokoteplotnú plazmu, v ktorej nastáva jadrová syntéza vodíka, možno vzhľadom na jej teplotu udržiavať v pracovnom priestore len silným magnetickým poľom¹¹⁸. V energetike sa rysuje i možnosť využitia supravodičov na akumuláciu elektrickej energie (perzistentný prúd v supravodivom prstenci). Vo Francúzsku a USA existujú projekty a funkčné prototypy supravodivých cievok na akumulovanie elektrickej energie, schopných akumulovať výkon strednej vodnej elektrárne a v čase špičky ho opäť odovzdať do siete. Pri prenose elektrickej energie sa so supravodivými rozvodmi uvažuje zatiaľ na krátke vzdialenosti, napr. pri podzemnom riešení križovania vysokonapäťových vedení.

Oblasťou možného použitia supravodičov na vytvorenie silných magnetických polí je aj doprava. Sú spracované projekty (Japonsko) a prototypy magneticky nadnášaných vlakov MAGLEV¹¹⁹ dosahujúcich rýchlosť až 500 km/hod. Ďalšia oblasť využitia supravodivých magnetov je v magnetohydrodynamických generátoroch, kde sa kinetická energia elektricky vodivého plynu transformuje na energiu elektrickú. V súčasnosti sa supravodivé materiály používajú aj na výrobu generátorov a supravodivých motorov.

Oblasťou využitia supravodivých magnetov, ktorá sa dotýka bezprostredne každého z nás, je zdravotníctvo. Moderné tomografy, ktoré využívajú efekt jadrovej magnetickej rezonancie a dosahujú mimoriadne vysoké rozlíšenie, pracujú výhradne so supravodivými magnetmi. Ročne sa vyrobí niekoľko stovák takýchto zariadení, ktoré sa stávajú štandardným vybavením zdravot-

¹¹⁷ Ak by sme namiesto supravodivých magnetov použili klasické elektromagnety, bol by potrebný príkon energie od 4000 jadrových energoblokov, každý o výkone 1000 MW.

¹¹⁸ V prototypoch termojadrových reaktorov typu TOKAMAK sa používa 18 supravodivých magnetov o vnútornom priemere 2,5 m.

¹¹⁹ angl. *magnetic levitation*

nických zariadení.

VTS sú z hľadiska silnoprúdových aplikácií perspektívne (najmä BiSrCaCuO) kvôli vysokým hodnotám kritických magnetických polí (pozri tab. 7) i kvôli menším nárokom na chladenie. Ostáva však doriešiť technologický problém prípravy VTS káblov s dostatočne vysokou kritickou prúdovou hustotou, vhodnými mechanickými vlastnosťami, stabilitou voči vplyvom okolia, a to pri prijateľných zaobstarávacích nákladoch. VTS sú tiež veľmi vhodné ako tieniace elementy (Meissnerov jav) v prípadoch, keď potrebujeme pracovný priestor odtieniť od vonkajších magnetických polí.

Záverom možno skonštatovať, že v istých silnoprúdových aplikáciách (tomografy, termojadrová syntéza, urýchľovače) supravodiče predstavujú jedinú alternatívu. V ostatných prípadoch o ich použití rozhodujú predovšetkým ekonomické faktory. Prehľadná ilustrácia existujúcich i perspektívnych silnoprúdových aplikácií supravodičov je znázornená na obr. 50.

8.2 SLABOPRÚDOVÉ APLIKÁCIE SUPRAVODIČOV

8.2.1 Supravodivé kvantové magnetometre

Azda najznámejšie spomedzi slaboprúdových aplikácií supravodivosti sú supravodivé *kvantové magnetometre*. Sú to zariadenia na meranie magnetického poľa, založené na jave kvantovej interferencie v supravodivom prstenci s jedným alebo viacerými josephsonovskými spojmi (čl. 4.5). Ich činnosť opíšeme na príklade dvoch základných konfigurácií - *DC* a *AC SQUIDu*¹²⁰.

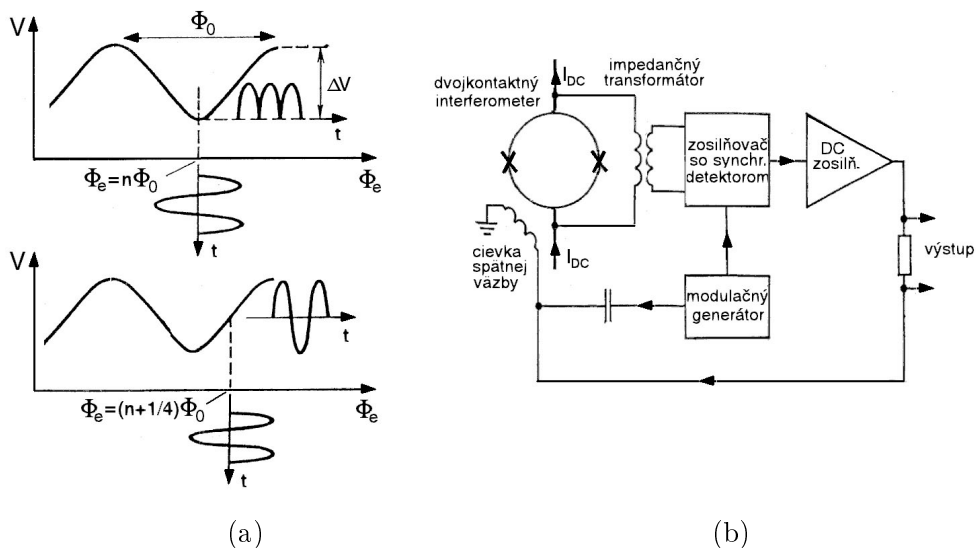
DC SQUID. Podstatou DC SQUIDu je dvojkontaktný kvantový interferometer - supravodivý prstenec s dvoma josephsonovskými spojmi (obr. 23), napájaný jednosmerným prúdom $I_{DC} > 2I_c$, kde I_c sú kritické prúdy (identických) josephsonovských spojov. Periodická závislosť $I_I(\Phi_e)$, daná rovnicou (94), vedie k periodickej závislosti napätia na kvantovom interferometri $V(\Phi_e)$ s lokálnymi minimami pri $\Phi_e = n\Phi_0$, $n = 0, 1, 2, \dots$ (obr. 51a). Parametre obvodu sa spravidla vyberajú tak, aby $\beta_c \rightarrow 0$ (pretlmené spoje¹²¹) a $\mathcal{L} \approx 1$ (podmienka približnej kvantovanosti toku v prstenci). Zmena vonkajšieho magnetického toku Φ_e plochou prstenca, $\Delta\Phi_e$, teda povedie prostredníctvom zmeny kritického prúdu $\Delta I_c(\Phi_e)$ ku merateľnej zmene napätia $\Delta V = R_d \Delta I_c(\Phi_e)$, kde R_d je dynamický odpor v danom pracovnom bode VA charakteristiky interferometra.

V praxi sa kvôli zvýšeniu citlivosti na napájací prúd I_{DC} superponuje nízkofrekvenčný (100 kHz) modulačný prúd vytvárajúci v prstenci časovo premenný magnetický tok s amplitúdou $\approx \Phi_0/4$, a napätová modulačná odozva (obr. 51a) sa fázovcitlivo sníma a usmerňuje. Usmernené napätie, ktoré je mierou zmeny toku $\Delta\Phi_e$, sa súčasne prevádza na prúd v spätnoväzbovom obvode s cievkou (obr. 51b), ktorá kompenzuje túto zmenu toku. SQUID teda pracuje ako "nulový" detektor stabilizovaný v pracovnom bode, odpovedajúcom lokálnemu minimu $V(\Phi_e)$.

Citlivosť DC SQUIDu je ohraničená šumom (tepelný šum paralelného odporu reálnych josephsonovských spojov, šum zosilňovačov v prídavnej elektronike), impedančným prispôbením samotného kvantového interferometra (prstenca) a elektroniky, ako aj účinnosťou magnetickej väzby medzi SQUIDom a snímaným zdrojom magnetického poľa. Táto väzba sa spravidla realizuje pomocou snímačej cievky v tvare supravodivého *transformátora toku*. V schéme na obr. 52a snímacou časťou transformátora o ploche S_1 a indukčnosti L_1 prechádza magnetický tok $B_e S_1$,

¹²⁰angl. *superconductive quantum interference device*

¹²¹Z tohto dôvodu sa v kvantových interferometroch používajú spravidla josephsonovské mostíkové spoje alebo odporovo šuntované SIS tunelové spoje.



Obr. 51: Princíp magnetickej modulácie (a) a principiálna schéma DC SQUIDu (b)

ktorý v celom obvode transformátora o indukčnosti $L_1 + L_2$ vyvolá supravodivý prúd $I = B_e S_1 / (L_1 + L_2)$. Tento prúd vyvoláva vstupný tok do SQUIDu $\Phi_e = MI$, kde M je vzájomná indukčnosť transformátora a SQUIDu. Vhodnou geometriou možno dosiahnuť podstatné zvýšenie citlivosti magnetometra.

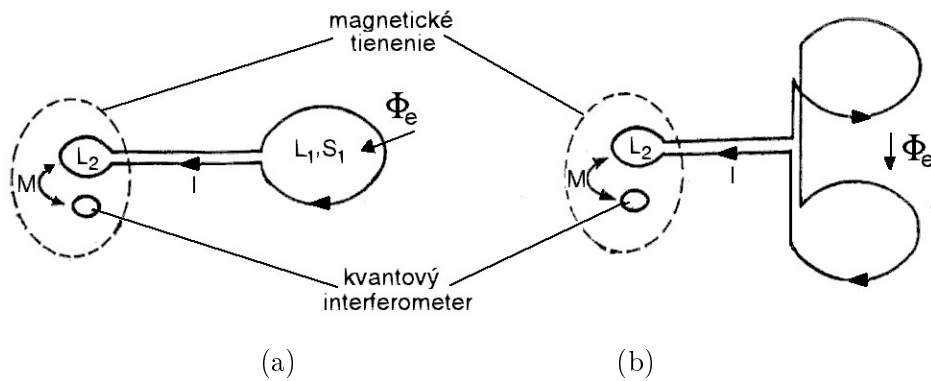
Na mapovanie magnetických polí lokálnych zdrojov s vysokým priestorovým rozlíšením možno SQUIDy použiť tak, že obyčajný transformátor toku nahradíme *gradiometrom* - sústavou dvoch (obr. 52b) alebo viacerých transformátorov toku, rozmiestnených v malej vzdialenosti a zapojených s opačnou polaritou (eliminujúcich homogénne magnetické pole), takže výsledný prúd v obvode je úmerný len rozdielu magnetických tokov v jednotlivých snímacích sekciách. Môžeme teda snímať priestorovú deriváciu (1. alebo vyšších rádov) magnetického poľa¹²². Pomocou DC SQUIDu možno s extrémnou citlivosťou merať aj iné fyzikálne veličiny, ktoré sa dajú previesť na magnetické pole (napr. elektrický prúd, a teda aj napätie, odpor, výkon).

Energetická citlivosť kvantových interferometrov sa blíži ku teoretickej fyzikálnej hranici ($\approx 5\hbar$). Citlivosť SQUIDov na báze klasických supravodičov (určená šumom) dosahuje až $10^{-8} \Phi_0 / \sqrt{\text{Hz}}$, čo umožňuje meranie magnetických polí na úrovni $10^{-15} \text{ T} / \sqrt{\text{Hz}}$, s gradiometrom $10^{-17} \text{ T/cm} \sqrt{\text{Hz}}$. Úspešne sa preto využívajú napr. v lekárstve na meranie biomagnetických polí mozgu a cievneho systému (MEG - magnetoencefalogramy $\approx 10^{-13} \text{ T}$, MKG - magnetokardiogramy $\approx 10^{-11} \text{ T}$), v geofyzike na meranie seizmických a geomagnetických vln, hľadanie ložísk rúd, ropy, a pod. V poslednom čase sa tiež rozvíja použitie DC SQUIDov v priemysle na nedeštruktívnu analýzu kvality výrobkov. DC SQUIDy na báze VTS svojimi parametrami zatiaľ zaostávajú za klasickými supravodičmi (vyššia úroveň šumov spôsobená najmä prevádzkovaním pri teplote kvapalného dusíka), postupne si však tiež nachádzajú svoje miesto v praktických aplikáciách.

AC SQUID. Základom AC (RF) SQUIDu je jednokontaktný interferometer - supravodivý prstenec s jediným josephsonovským spojom. Z analýzy takéhoto obvodu vyplýva, že fázový rozdiel na josephsonovskom spoji φ je určený magnetickým tokom Φ v prstenci,

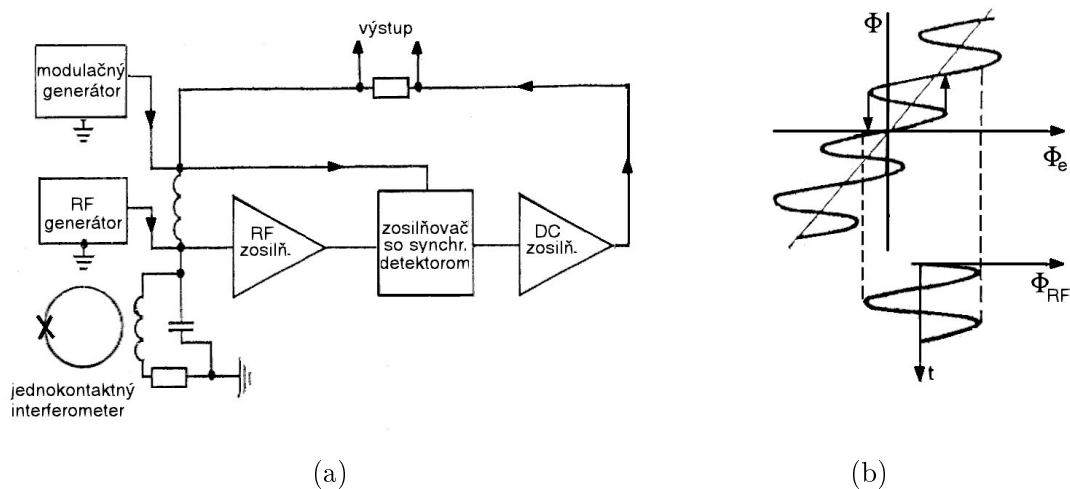
$$\varphi = \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0} \quad \Phi = \Phi_e - LI_c \sin \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0}$$

¹²²V takomto zapojení sa eliminuje vplyv magnetického pozadia, odpadajú teda technicky a finančne náročné požiadavky na magnetické tienenie meraného objektu.



Obr. 52: Transformátor magnetického toku (a) a gradiometer 1. rádu (b)

kde L je indukčnosť prstenca. Dynamická josephsonovská indukčnosť spoja je potom $L_d(\Phi) = L_c \cos^{-1}(2\pi\Phi/\Phi_0)$. Na rozdiel od DC SQUIDu je AC SQUID napájaný induktívne magnetickou väzbou na rezonančný kmitavý obvod s kvalitou Q_T , napájaný vysokofrekvenčným (30 MHz - 10 GHz) prúdom I_{RF} (obr. 53a). Prúd v rezonančnom obvode v rezonancii je $I_T = Q_T I_{RF}$. V dôsledku induktívnej väzby však kvalita rezonančného obvodu je daná efektívnou indukčnosťou $L_{Teff} \cong L_T \left[1 - k^2 \frac{L}{L_d + L} \right]$, kde L_T je indukčnosť izolovaného rezonančného obvodu a k je koeficient väzby so supravodivým prstencom. Tento je v rezonancii budený striedavým magnetickým tokom $\Phi_{RF} = M I_T$ (obr. 53b), kde $M = k\sqrt{LL_T}$ je vzájomná indukčnosť rezonančného obvodu a prstenca. Zmenou vonkajšieho toku Φ_e dochádza v dôsledku závislosti $L_d(\Phi)$ ku zmene L_{Teff} a tým kvality rezonančného obvodu, a teda ku zmene impedancie obvodu voči budeniu I_{RF} .



Obr. 53: Principiálna schéma (a) a hysterézný režim činnosti (b) AC SQUIDu

V hysteréznom režime $\mathcal{L} > 1$ (obr. 22c) odpovedá jednej hodnote Φ_e viacero stabilných hodnôt Φ . Pri danej amplitúde budenia I_{RF} dochádza za cyklus k odpovedajúcemu počtu preskokov medzi hladinami Φ (obr. 53b), pričom každý preskok je sprevádzaný stratami energie, ktorá sa odčerpáva z rezonančného obvodu, čo spôsobuje zmenu rezonančného prúdu I_T . Tento teda bude periodickou funkciou Φ_e . V bezhysteréznom režime $\mathcal{L} < 1$ ($\Phi \cong \Phi_e$, obr. 22a) ku preskokom a teda ani ku stratám nedochádza, v dôsledku zmeny L_d (a teda impedancie rezonančného obvodu) sa však I_T taktiež periodicky mení s Φ_e .

Pri praktickom riešení sa podobne ako v prípade DC SQUIDu používa nízko-frekvenčná modulácia, fázovo-citlivá detekcia a spätná väzba. Citlivosť AC SQUIDov lineárne rastie so zvyšovaním pracovnej frekvencie a môže sa tak priblížiť citlivosti DC SQUIDov, technické prevedenie DC SQUIDov je však jednoduchšie. Použitie AC SQUIDov je však výhodnejšie pri snímaní rýchlych procesov.

8.2.2 Supravodivé detektory žiarenia

Bolometre. Bolometrické detektory žiarenia sú založené na ohreve látky pohlcujúcej žiarenie. Absorpčný element je v dobrom tepelnom kontakte s teplomerom - prvkom prevádzajúcim zmenu teploty na elektrický signál (napätie). Napätová rezonancia (výstupné napätie pripadajúce na jednotkový výkon dopadajúceho žiarenia) je vo všeobecnosti určená absorpčnou schopnosťou absorpčného elementu, citlivosťou teplomeru a tepelným kontaktom medzi absorpčným elementom, teplomerom a rezervoárom. Rýchlosť odozvy bolometra okrem tepelnej vodivosti závisí na tepelnej kapacite sústavy.

Ako teplomer možno použiť supravodič stabilizovaný (napr. magnetickým poľom, prúdom) v oblasti fázového prechodu, kde vykazuje strmú teplotnú závislosť odporu. Namiesto kompaktného supravodiča možno taktiež použiť josephsonovský spoj (napr. SNS typu) predpätý prúdom $I_{DC} > I_c$ s využitím teplotnej závislosti I_c . Na zvýšenie citlivosti možno zmeny výstupného napätia merať SQUIDom.

Citlivosť supravodivých bolometrov (minimálny detekovateľný výkon na jednotkovú šírku pásma NEP^{123} , t.j. dopadajúci výkon, ktorý generuje výstupné napätie, rovnajúce sa šumovému napätiu ($\frac{\text{signál}}{\text{šum}} = 1$) pre šírku pásma 1 Hz, je na úrovni $10^{-14} - 10^{-15} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$) sa nelíši od polovodičových, navyše sú pomalšie a technicky zložitejšie. Používajú sa preto len v špeciálnych prípadoch (v IČ oblasti). Praktická použiteľnosť bolometrov na báze VTS sa však ukazuje byť veľmi sľubnou.

Širokopásmové josephsonovské detektory. Širokopásmové josephsonovské kvadratické ("video") detektory sú založené na interakcii josephsonovského spoja s dopadajúcim žiarením. Analýzou takejto interakcie sa dá ukázať, že závislosť josephsonovského kritického prúdu od amplitúdy dopadajúceho žiarenia (RF prúdu) možno vyjadriť vzťahom

$$I_c(I_{RF}) = I_c(0)(1 - \gamma I_{RF}^2)$$

Ak je spoj, napájaný prúdom $I_{DC} > I_c$ v stave s napätím V_{DC} , vystavený periodicky prerušovanému (modulovanému) žiareniu, potom sa napätie na spoji V_{DC} mení s modulačnou frekvenciou o $\Delta V = -\gamma I_c(0) I_{RF}^2 R_d$, kde $R_d = \partial V_{DC} / \partial I_{DC}$ je dynamický odpor v pracovnom bode. Pri dokonalom impedančnom prispôbení josephsonovského spoja ku zdroju žiarenia je absorbovaný výkon $P = I_{RF}^2 R / 2$, kde $R = V_{DC} / I_{DC}$. Rezonancia je potom $\Delta V / P = -2\gamma I_c(0) R_d / R$. Presnejšie výpočty ukazujú, že NEP klesá s rastúcim $V_c = I_c R$ a dosahuje hodnoty $\approx 10^{-15} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$ (pri 100 GHz). Takéto detektory sú rýchlejšie než bolometre a svojimi parametrami prevyšujú aj polovodičové detektory.

Úzkopásmové josephsonovské detektory. Využíva sa tu zmiešavanie signálu z vonkajšieho zdroja žiarenia $I_{RF}(t)$ s frekvenciou ω_r a signálu z lokálneho oscilátora $I_{LO}(t)$ s frekvenciou ω_{LO} v tvare $I_M(t) = I_{RF} \sin \omega_r t + I_{LO} \sin \omega_{LO} t$. Lokálny oscilátor môže byť interný (vlastná josephsonovská generácia) alebo externý (heterodyn). Nevýhodou interného lokálneho oscilátora

¹²³ angl. *noise equivalent power*

je veľká šírka pásma josephsonovskej generácie (spôsobená najmä tepelným šumom paralelného odporu reálneho spoja). Pri splnení podmienok $I_{RF} \ll I_{LO}$, $|\omega_r - \omega_{LO}| \ll \omega_{LO}$ približne platí

$$I_M(t) \cong [I_{LO} + I_{RF} \cos \omega_{IF} t] \sin \omega_{LO} t \quad \omega_{IF} = |\omega_r - \omega_{LO}|$$

čo je výraz pre amplitúdovo modulovaný (na medzifrekvencii ω_{IF}) signál lokálneho oscilátora. Vhodnou voľbou I_{LO} možno dosiahnuť aby $I_c(I_M) \cong I_c(0)/2$ (v tejto oblasti je $I_c(I_M)$ približne lineárne). Pri voľbe pracovného bodu (jednosmerným napájaním) na VA charakteristike josephsonovského spoja medzi 0. a 1. Shapirovým stupienkom platí pre modulačnú napäťovú odozvu (na medzifrekvencii ω_{IF}) $V_{IF} = R_d I_{RF} \left(\frac{\partial I_c}{\partial I_M} \right)_{I_M=I_{LO}}$. Toto napätie je teda lineárnou funkciou amplitúdy dopadajúceho prúdu (žiarenia).

Parametrické josephsonovské detektory. Parametrické josephsonovské detektory využívajú jav parametrického zosilnenia - dynamická josephsonovská indukčnosť je externe modulovaná prúdom na "čerpaciu" frekvenciu ω_p , energia "čerpania" sa pritom rozdelí na zložky s frekvenciami ω_r (zosilnenie dopadajúceho žiarenia) a ω_i ("jalová" zložka), pri splnení vzťahu $n\omega_p = \omega_r + \omega_i$, $n = 1, 2$. Celý systém je umiestnený v rezonátore, ktorý prepúšťa len úzky interval frekvencií, vrátane uvedených. Takýto zosilňovač sa vyznačuje najnižším šumom v porovnaní s ostatnými typmi.

Tunelové SIS detektory. Tunelové SIS detektory využívajú extrémnu nelinearitu kvázičasticovej tunelovej VA charakteristiky tunelového spoja, ako aj jav tunelovania kvázičastíc za účasti fotónov (čl. 4.4 rovnica (89)). Citlivosť týchto detektorov je bezkonkurenčná - prúdová rezonzivita (pri 100 GHz) je ≈ 2500 A/W (1 elektrón na 1 fotón) a napäťová rezonzivita je $\approx 10^5$ V/W (!). Využívajú sa s úspechom napr. v rádioteleskopoch.

Okrem horeuvedených typov detektorov žiarenia treba spomenúť aj RF SQUIDy, ktoré možno taktiež použiť na detekciu RF žiarenia. Uvedené typy detektorov, i keď v mnohom prevyšujú vlastnosti bežných polovodičových detektorov, nenašli dodnes širšie praktické použitie. Využívajú sa len v špeciálnych oblastiach, kde sú kladené extrémne požiadavky na citlivosť (napr. rádioastrómia). Treba tiež pripomenúť, že bolometrické či tunelové detektory sa využívajú aj na detekciu častíc vo výskume elementárnych častíc.

8.2.3 Ďalšie vysokofrekvenčné aplikácie supravodičov

Josephsonovské generátory a oscilátory. Z čl. 4.1 je zrejmé, že josephsonovský spoj napájaný jednosmerným napätím V_0 generuje striedavý prúd s frekvenciou $\omega_0 = 2\pi V_0/\Phi_0$, čo odpovedá frekvencii 483,59 MHz pri napätí μ V. Josephsonovský spoj teda predstavuje generátor striedavého prúdu, ktorého frekvencia závisí výlučne od priloženého napätia, je teda lineárne laditeľný napätím. Z podrobnejšej analýzy vyplýva, že pre frekvencie $\omega_0 \gg \omega_c = 2\pi R_n I_c/\Phi_0$, (R_n je odpor spoja v normálnom stave) pre maximálny výkon platí $P_{max} \cong R_n I_c^2$, pričom $R_n I_c \cong \pi \Delta/2e$ (Δ je parameter energetickej medzery supravodivých elektród spoja). V oblasti submilimetrových vln je $P_{max} \approx 10^{-8}$ W, s klesajúcou frekvenciou klesá. Svoje použitie preto nachádzajú josephsonovské generátory v oblasti $\omega > 2\pi \cdot 10^{11}$ Hz, kde je nedostatok konvenčných generátorov.

Nevýhodou samostatného josephsonovského generátora sú pomerne veľká šírka pásma generácie $\Delta\omega_0$ (rádovo MHz, v dôsledku fluktuácií prúdu Cooperových párov a kvázičastíc - paralelný odpor reálneho spoja) a malá charakteristická impedancia spoja $Z_J \approx 10^{-4} Z_0$, kde $Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \cong 377 \Omega$ je charakteristická impedancia vákua. Takáto nízka hodnota Z_J má za následok zlé impedančné prispôsobenie josephsonovského generátora k vonkajšiemu obvodu (záťaži) a

teda zníženie prenášaného výkonu žiarenia. Tieto nedostatky možno riešiť synchronizáciou generovania n spojov¹²⁴, kedy výkon rastie úmerne počtu spojov n , impedancia $\sim n^2$, a $\Delta\omega_0 \sim 1/n$. Takto možno dosiahnuť vysoký stupeň koherentnosti žiarenia s $\Delta\omega_0 \approx 1$ Hz (!).

Samostatnú triedu josephsonovských zdrojov žiarenia tvoria tzv. *fluxónové oscilátory* založené na pohybe Josephsonových vírov - *fluxónov* - v dlhom josephsonovskom spoji, pričom pri interakcii s okrajom spoja dochádza k vyžiareniu elektromagnetického kvanta. Podľa charakteru pohybu fluxónov rozlišujeme *rezonančné* fluxónové oscilátory a oscilátory s *tečením fluxónov*. Rezonančné oscilátory sú založené na rezonančnom odraze fluxónov na okraji (za súčasného vyžiarovania kvanta $\hbar\omega$), pričom fluxón sa môže odraziť ako fluxón - Fiskeho samorezonančné stupienky na VA charakteristike (čl. 4.4) - alebo *antifluxón* (vír s opačnou polaritou) - stupienky nulového poľa na VA charakteristike (čl. 4.4). V oboch prípadoch je vyžiarený výkon malý (pW - nW), frekvencia je daná prakticky len geometriou spoja (rov. 86), vyžarovanie je silne neharmonické (pulzy s dobre definovanými harmonickými zložkami) s malou šírkou pásma ($\Delta\omega_0/2\pi \approx 1$ kHz pri $\omega_0/2\pi = 10$ GHz) a nepatrnou preladiateľnosťou. Naproti tomu v oscilátoroch s tečením fluxónov sa fluxóny pod vplyvom prúdu cez spoj súvislo pohybujú len jedným smerom a na konci spoja sa vyžaria. Frekvencia je laditeľná magnetickým poľom (čl. 4.4 rov. (87)) vo veľkom rozsahu, vyžiarený výkon je pomerne veľký (μ W), žiarenie je takmer harmonické, avšak fluktuácie magnetického poľa a nežiadúce odrazy fluxónov od okraja spôsobujú pomerne veľkú šírku pásma $\Delta\omega_0$ ($\approx 2\pi \cdot 10^6$ Hz pri $\omega_0/2\pi = 1$ THz).

Z praktického hľadiska najperspektívnejšími sa v súčasnosti zdajú byť synchronizované reťazce či siete oscilátorov s tečením fluxónov, vďaka ich vysokému vyžiarenému výkonu a dobrej preladiateľnosti až do terahertzovej oblasti. Sľubnými sa javia i technológie na báze VTS.

Zmiešavače. Pri konverzii signálov veľmi vysokých frekvencií do oblasti nižších frekvencií (za účelom ďalšieho spracovania, napr. v telekomunikáciách) možno s úspechom využiť zmiešavacie účinky josephsonovských spojov a SIS spojov s kvázičasticovým tunelovaním. Pri interakcii josephsonovského spoja (s vlastnou frekvenciou josephsonovskej generácie ω_0) s externými zdrojmi s frekvenciami ω_{r1} , (prípadne aj ω_{r2}) sa v spektre josephsonovského žiarenia (prúdu) objavujú medzifrekvenčné zložky $\omega_{IF} = k\omega_0 \pm l\omega_{r1} (\pm m\omega_{r2})$ s dostatočne veľkou amplitúdou. Preto sa josephsonovské zmiešavače využívajú najmä v oblasti 100 GHz - 10 THz, napr. pri meraní laserového žiarenia ($\omega_{laser} - n\omega_0$). Podobne možno využiť extrémnu nelinearitu VA charakteristiky SIS kvázičasticových tunelových spojov v okolí fotónmi indukovaných stupienkov v okolí napätia $2\Delta/e$. Účinnosť zmiešavania ($\frac{\text{výstupný výkon}}{\text{vstupný výkon}}$) dosahuje -3 dB až +1 dB, čo výrazne prevyšuje bežné polovodičové zmiešavače, pričom požiadavky na výkon lokálneho oscilátora sú nepomerne nižšie. Takéto zariadenia sú veľmi vhodné na využitie v rádioastronómii (v oblasti atmosférických "okien" okolo 115 GHz a 345 GHz).

Štandard voltu. V modernej metrológii sa ako etalóny voltu používajú série podtlmených josephsonovských tunelových spojov. Pri interakcii takýchto spojov s vonkajším žiarením s frekvenciou ω_r sa na ich VA charakteristike objavujú Shapirove stupienky (čl. 4.4) pri napätiach $V = n\hbar\omega_r/2e$. Vzhľadom na vysokú presnosť určenia a stabilizovania frekvencie je pri stanovenej hodnote pomeru \hbar/e určenie napätia (odpovedajúceho n -tému Shapirovmu stupienku) extrémne presné. Keďže hodnota energetickej medzery pre v praxi za týmto účelom používané supravodiče (Pb, Nb) odpovedá napätiu ≈ 1 mV, na etalón voltu sa používajú série až 10^3 takýchto spojov. Výhodou takýchto etalónov je ich nezávislosť na vonkajších podmienkach (napr. na teplote),

¹²⁴Žiarenie josephsonovských spojov možno synchronizovať ak ich vzájomné vzdialenosti sú porovnateľné s koherentnou dĺžkou ξ (čo je nie vždy technologicky realizovateľné), interakciu prostredníctvom dostatočne silného žiarenia (napr. vloženie sústavy spojov do rezonátora), alebo iným druhom spätnej väzby v sústave spojov.

vyplývajúca z univerzálnosti vzťahu medzi napätím a frekvenciou.

Pasívne mikrovlnné prvky. Nízky povrchový odpor supravodičov v porovnaní s bežnými vodičmi a s tým súvisiace menšie straty sú výhodou v pasívnych prvkoch mikrovlnných obvodov ako sú prenosové linky, filtre, rezonátory, antény, čo umožňuje vysoký stupeň ich integrácie. Ďalšou výhodou supravodičov je skutočnosť, že hĺbka vniku mikrovlnných prúdov a polí do supravodiča je daná magnetickou hĺbkou vniku λ , ktorá je prakticky nezávislá na frekvencii mikrovln¹²⁵. V supravodivej prenosovej linke preto prakticky nedochádza k disperzii (frekvenčnej závislosti rýchlosti vlny) a skresleniu prenášaného signálu.

Mikrovlnné supravodivé rezonátory (kvalita až 10^{11})¹²⁶, samostatne alebo ako súčasť filtrov, ako aj iné pasívne súčiastky možno využívať napr. pre telekomunikačné účely. Použitie materiálov na báze VTS sa ukazuje sľubným napr. v telekomunikačných družiciach (menšie nároky na chladenie).

8.2.4 Supravodivé tranzistory

Doteraz existujú rôzne varianty použitia supravodičov v aktívnych elektronických súčiastkách typu tranzistorov nahradením jednej alebo viacerých elektród supravodičom (SUBSIT - tranzistor so supravodivou bázou, JOFET - FET so supravodivými elektródami a vodivostným kanálom s indukovanou supravodivosťou v dôsledku javu blízkosti). Ich výhody oproti štandardným tranzistorom sú však otáznе, preto doteraz nenašli praktické uplatnenie.

Z tohto hľadiska sú zaujímavejšie tranzistory na báze dlhých josephsonovských spojov v dynamickom vírovom stave s Josephsonovými vírmi - fluxónmi. Pri konštantnom prúde spojom I závisí jednosmerné napätie od počtu fluxónov v spoji a od ich rýchlosti, čo možno regulovať buď magnetickým poľom vytváraným prúdom I_g tečúcim v samostatnej izolovanej elektróde štvorpólu (VFT - *vortex flow transistor*), alebo priamo prúdom I_g injektovaným do spoja z tretej elektródy trojpólu (SCIT - *supercurrent injection transistor*). Riadiaci prúd I_g má teda analogickú funkciu ako hradlo v klasických FET tranzistoroch. Kvôli eliminovaniu hysterézy sa používajú pretlmené josephsonovské spoje (odporovo šuntované tunelové spoje).

Podobnou štruktúrou sú tzv. AVFT (*Abrikosov vortex flow transistor*) štruktúry, kde namiesto josephsonovského spoja sú dve supravodivé elektródy spojené spravidla tenkovrstvovou mriežkovitou štruktúrou zo supravodiča II. typu so slabým pinningom. Napätový stav v takejto štruktúre vzniká pohybom Abrikosovových vírov, pričom je riadený opäť buď magnetickým poľom izolovanej elektródy (štvorpól) alebo priamou injekciou prúdu (trojpól). Takáto štruktúra je teda opäť supravodivým analógom klasického FET tranzistora.

Praktické využitie supravodivých tranzistorov bude pravdepodobne viazané na rozvoj iných oblastí supravodivej elektroniky (napr. logických obvodov).

¹²⁵V normálnych kovoch mikrovlny vnikajú do *skinovej hĺbky* $\delta \sim 1/\sqrt{\omega}$.

¹²⁶Pre porovnanie mikrovlnné dutinové rezonátory z normálnych kovov dosahujú kvalitu $10^4 - 10^6$.

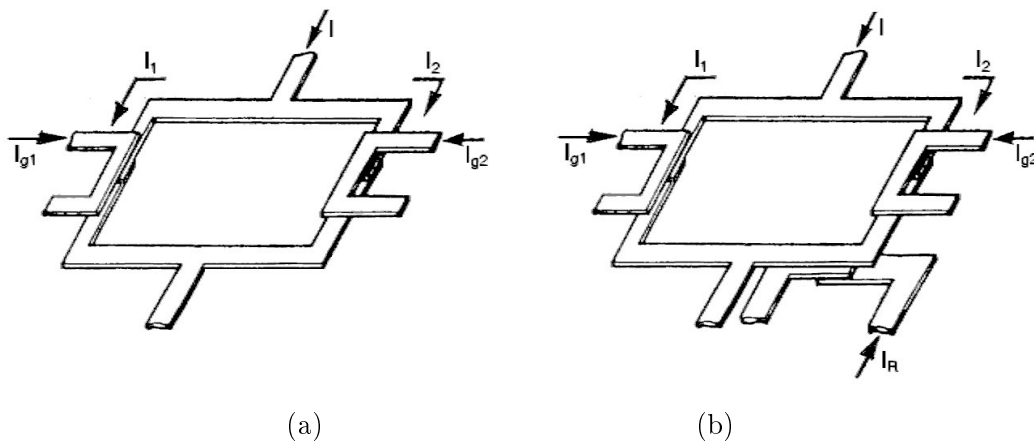
8.2.5 Supravodivé logické prvky a obvody

Oblasť supravodivých logických obvodov je jednou z najdynamickejšie sa rozvíjajúcich oblastí supravodivej elektroniky. Údaje o parametroch a "dizajne" nových prvkov a obvodov neustále pribúdajú, obmedzíme sa preto len na niektoré vybrané základné prvky.

Historicky prvým logickým bistabilným obvodom bol *páskový kryotrón*. Logické stavy "0" a "1" predstavovali supravodivý a normálny stav supravodivej pásky. Preklápanie medzi stavmi "0" a "1" bolo riadené magnetickým poľom vytváraným prúdom I_g v izolovanej elektróde (páske). Kvôli zvýšeniu logického zisku bol kryotrón napájaný prúdom blízkym kritickému. Takýto kryotrón však vykazoval dlhé spínacie časy (μs), veľkú uvoľnenú energiu a nedostatočné napätie v odporovom stave ($\approx 0,1 \text{ mV}$).

Progresívnejším riešením je *tunelový kryotrón*, v ktorom supravodivá páska obsahuje podtlmený josephsonovský tunelový spoj s rezistívnou vetvou VA charakteristiky pri napätí $2\Delta/e$. Uvoľnená energia i doba spínania sú podstatne nižšie než u páskového kryotrónu, doba regenerácie supravodivého stavu "1" \rightarrow "0" je však podstatne dlhšia než prechod do odporového stavu "0" \rightarrow "1" v dôsledku veľkej kapacity tunelového spoja a nedostatočného tlmenia plazmových kmitov. Pri vysokých frekvenciách spínania hrozí tiež pri prepínaní "1" \rightarrow "0" dynamický preriez do napätového stavu opačnej polarity.

Novšiu koncepciu prenosu, uchovávaní a spracovávaní logickej informácie predstavuje SFQ (*single flux quantum*) logika. Logickú informáciu predstavuje jedno kvantum Φ_0 zachytené v supravodivom prstenci s josephsonovskými spojmi, pričom polarita kvanta určuje logickú hodnotu "0" alebo "1". Josephsonovské spoje sú pretlmené (odporovo šuntované tunelové spoje), čím sa eliminujú hysterézne efekty, a prúdovo predpäté tesne pod I_c . Stačí preto malý pulz I_g v izolovanej riadiacej elektróde na "rozopnutie" spoja a zmenu kvantového stavu v prstenci. Spínacie časy sú $\approx \text{ps}$ (!) a uvoľnená energia je $\approx 10^{-18} \text{ J}$ na prvok, čo umožňuje veľmi vysoký stupeň integrácie. Parametre prstenca sú volené tak, aby $\mathcal{L} \approx 1$, čo zabezpečuje zreteľné kvantovanie toku v prstenci. Kritický prúd spoja I_c závisí od magnetického poľa a teda od prúdu I_g , pri pulze riadiaceho prúdu I_g preto I_c klesá a $\mathcal{L} < 1$ - obvod sa dostáva do bezhysterézneho režimu (čl. 4.5 obr. 22). Zmena informácie v obvode teda nie je sprevádzaná skokom medzi kvantovanými stavmi prstenca, čím sa znižuje uvoľnená energia (straty $\approx 10^{-16} \text{ W}$).



Obr. 54: Josephsonovský bistabilný klopňý obvod (a) a pamäťová bunka (b)

Bistabilný klopňý obvod je schématicky znázornený na obr. 54a. Riadiaci prúdový impulz I_{g1} prevedie odpovedajúci predpätý josephsonovský spoj do odporového stavu, čím sa prúd I celkom presmeruje do vetvy so supravodivým spojom (I_2). Po vypnutí riadiaceho impulzu rozopnutý spoj prejde do supravodivého stavu, rozdelenie prúdu I medzi obe vetvy ($I_2 \gg I_1$) sa však zachová.

Po vypnutí prúdu I ostane v obvode uzavretý cirkulujúci prúd (vytvárajúci magnetický tok $\approx \Phi_0$) odpovedajúcej polarity (v smere hodinových ručičiek - napr. log "0"). Preklopenie do stavu log "1" nastane obdobným spôsobom pri zapnutom prúde I a impulze I_{g2} .

Pamäťovú bunku s nedeštruktívnym čítaním možno zostaviť doplnením predchádzajúcej schémy o izolovanú vetvu "čítania" (obr. 54b). Prúdy I_{g1} , I_{g2} predstavujú zápis informácie (pri zapnutom prúde I). Pri čítaní sa prúdom I_R nastaví josephsonovský spoj vo vetve čítania do stavu tesne pod I_c . Účinky cirkulujúceho prúdu v obvode sa superponujú (pripočítajú alebo odpočítajú) na I_R , a podľa smeru cirkulujúceho prúdu spoj prejde do napäťového stavu alebo ostane supravodivým, t.j. prečíta sa informácia.

Podobným spôsobom možno skonštruovať prvky vykonávajúce logické operácie, čítačky, prevodníky, a pod., až po funkčne plne supravodivé mikroprocesory. Supravodivé logické obvody v súčasnosti v mnohých parametroch výrazne prekonávajú polovodičové obvody (rýchlosť, stratový výkon, integrovateľnosť), komplexne však zatiaľ nepredstavujú konkurenciu polovodičovej technológii. Vzhľadom na búrlivý vývoj v danej oblasti však možno v budúcnosti uvažovať o superrýchlych a výkonných supravodivých počítačoch pre špeciálne účely.

A ODPORŮČANÁ LITERATŮRA

- Barone, A., Paternó, G.: *Physics and Applications of the Josephson Effect*. Wiley & Sons, New York 1982 (ruský překlad: Mir, Moskva 1986) [ku kap. 4, 8]
- Buckel, W.: *Supraleitung*. Physik Verlag, Weinheim 1972 (ruský překlad: Mir, Moskva 1975) [ku kap. 2, 3, 7, 8]
- Davidov, A. S.: *Vysokotemperaturnaja sverchprovodimost'*. Naukova dumka, Kijev 1990 [ku kap. 5]
- Doss, J. D.: *Engineer's Guide to High-Temperature Superconductivity*. Wiley & Sons, New York 1989 [ku kap. 1, 5, 6, 7, 8]
- Fossheim, K. (editor): *Superconducting Technology*. World Scientific, Singapore 1991 [ku kap. 6]
- Gallop, J. C.: *Squids, the Josephson Effects and Superconducting Electronics*. Adam Hilder, Bristol 1991 [ku kap. 4, 8]
- Gennes, P. G. de: *Superconductivity of Metals and Alloys*. W. A. Benjamin, Inc., New York 1966 (ruský překlad: Mir, Moskva 1968) [ku kap. 2, 3]
- Ginsberg, D. M. (editor): *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, Vol. 1-3. World Scientific, Singapore 1989-1992 [ku kap. 6, 7]
- Jánoš, Š.: *Svet v blízkosti absolutnej nuly*. Alfa, Bratislava 1990 [ku kap. 1, 2, 3, 4, 8]
- Kresin, V. Z., Horowitz, H., Wolf, S. A.: *Mechanism of Conventional and High- T_c Superconductivity*. Oxford University Press, New York 1993 [ku kap. 5]
- Kuper, C. G.: *An Introduction to the Theory of Superconductivity*. Clarendon Press, Oxford 1968 [ku kap. 2, 3]
- Licharev, K. K.: *Vvedenije v dinamiku džozefsonovskich perechodov*. Nauka, Moskva 1985 [ku kap. 4, 8]
- Licharev, K. K., Ulrich, B. T.: *Sistemy s džozefsonovskimi kontaktami*. Izdat. Moskov. Univ., Moskva 1978 [ku kap. 4, 8]
- Lynton, E. A.: *Superconductivity*. Methuen, London 1969 (ruský překlad: Mir, Moskva 1971) [ku kap. 2, 3]
- Odehnal, M.: *Supravodivost a jiné kvantové makroskopické jevy*. Academia, Praha 1989 [ku kap. 2, 3, 4, 8]
- Parks, R. D. (editor): *Superconductivity*, Vol. 1- 2. Marcel Dekker, New York 1969 [ku kap. 1, 2, 3, 7]
- Plakida, N. M.: *High-Temperature Superconductivity, Experiment and Theory*. Springer Verlag, Berlin 1995 [ku kap. 5, 7]
- Rao, C. N. R. (editor): *Chemistry of High-Temperature Superconductors*. World Scientific, Singapore 1991 [ku kap. 5, 6]

-
- Rose-Innes, A. C., Rhoderick, E. H.: *Introduction to Superconductivity*. Pergamon Press, Oxford 1969 (ruský preklad: Mir, Moskva 1972) [ku kap. 2, 3, 4]
 - Schrieffer, J. R.: *Theory of Superconductivity*. W. A. Benjamin, Inc., New York 1964 (ruský preklad: Mir, Moskva 1970) [ku kap. 2]
 - Solymar, L.: *Superconductive Tunneling and Applications*. Chapman and Hale, London 1972 (ruský preklad: Mir, Moskva 1974) [ku kap. 4, 7, 8]
 - Takács, S., Cesnak, L.: *Supravodivosť*. Alfa, Bratislava 1979 [ku kap. 2, 3, 4, 7, 8]
 - Tinkham, M.: *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, New York 1975, 2nd ed. 1996 (ruský preklad: Atomizdat, Moskva 1980) [ku kap. 2, 3, 4, 5]
 - Van Duzer, T., Turner, C. W.: *Principles of Superconductive Devices and Circuits*. Elsevier, New York 1981 (ruský preklad: Radio i svjaz, Moskva 1984) [ku kap. 2, 3, 4, 8]
 - Wolf, E. L.: *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*. eds. R. J. Elliot, J. A. Krumhansl, W. Marshall, D. H. Wilkinson, Oxford University Press 1985 [ku kap. 7]

B ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV

a, b, c	mriežkové parametre
a_l	konštanta mriežky vírov
A_v	výstupná práca elektrónu vo vzorke
\vec{A}	vektorový elektromagnetický potenciál
$b_{\vec{k}}^*, b_{\vec{k}}$	kreačný a anihilačný párový operátor
\vec{b}^o	jednotkový vektor v smere magnetického poľa
\vec{B}	magnetická indukcia v objeme supravodiča
B_a	amplitúda striedavého magnetického poľa
B_c	termodynamické kritické magnetické pole
B_{c1}	dolné kritické magnetické pole
B_{c2}	horné kritické magnetické pole
B_{c3}	horné kritické magnetické pole povrchovej supravodivosti
B_{c1J}	josephsonovské (dolné) kritické magnetické pole
B_{DC}	jednosmerné magnetické pole
\vec{B}_e	magnetická indukcia vonkajšieho poľa
B_p	pole plného preniknutia
$c_{\vec{k}}^*, c_{\vec{k}}$	kreačný a anihilačný kvázičasticový operátor
\bar{c}	Swihartova rýchlosť
c_e, c_{fon}	elektrónová a fonónová zložka merného tepla
c_n, c_s	merne teplo normálneho a supravodivého stavu
C	kapacita josephsonovského spoja
d	hrúbka supravodivej vrstvy, efektívna hrúbka josephsonovskej bariéry, vzdialenosť medzi kryštalografickými rovinami, vzdialenosť hrotu STM od vzorky
D	koeficient difúzie
$D(E)$	koeficient pravdepodobnosti tunelovania častice bariérou
\mathcal{D}	demagnetizačný faktor
e	náboj elektrónu
E	energia kvázičastice
E_0, E_1	energia dopadajúcej a rozptýlenej častice
E_D	Debyeova energia
E_F	Fermiho energia
$E_{\vec{k}}$	energia kvázičastice v stave \vec{k}
E_v	väzbová energia elektrónu vo vzorke
\vec{E}	intenzita elektrického poľa
$f(E)$	Fermiho-Diracova rozdeľovacia funkcia
$f(v)$	rozdeľovacia funkcia rýchlosti laserom uvoľnených atómov z terča
f_n, f_s	objemová hustota Helmholtzovej voľnej energie v normálnom a supravodivom stave
f_0	objemová hustota Helmholtzovej voľnej energie bez magnetického poľa
\vec{f}_L	objemová hustota Lorentzovej sily
\vec{f}_p	objemová hustota pinningovej sily
F_n, F_s	Helmholtzova voľná energia normálneho a supravodivého stavu
$g(\vec{k})$	amplitúda pravdepodobnosti obsadenia stavu \vec{k}
g_n, g_s	objemová hustota Gibbsovej voľnej energie normálneho a supravodivého stavu
G	Gibbsova voľná energia, vodivosť tunelového spoja v normálnom stave
G_{NN}, G_{NS}	diferenciálna vodivosť tunelového spoja NIN a NIS
h, \hbar	Planckova konštanta
H_{red}	redukovaný hamiltonián

i	imaginárna jednotka, normovaný prúd
i_f	normovaný flukтуаčný prúd v josephsonovskom spoji
I, I_{DC}	prúd, jednosmerný prúd
I_c	kritický prúd supravodiča alebo josephsonovského spoja
I_f	flukтуаčný prúd
I_g, I_R	riadiaci prúd a prúd čítania v josephsonovskej pamäťovej bunke
I_n, I_s, I_d	normálny, supravodivý a posuvný prúd
I_I	kritický prúd dvojkontaktného kvantového interferometra
I_{IF}, I_{RF}	medzifrekvenčný a vysokofrekvenčný prúd
I_J	josephsonovský prúd
I_{LO}, I_M	prúd lokálneho oscilátora a modulačný prúd
I_{NN}, I_{NS}	prúd tunelovým spojom NIN a NIS
I_T	prúd v rezonančnom obvode v rezonancii
j_c	kritická prúdová hustota supravodiča
j_i	prúdová hustota iónov
j_J	josephsonovská prúdová hustota
j_n, j_s	prúdová hustota normálneho a supravodivého prúdu
k	koefficient indukčivnej väzby
\vec{k}, \vec{k}'	vlnový vektor častice
k_B	Boltzmanova konštanta
k_F	Fermiho vlnočet
k_s	inverzná Fermiho-Thomasova tieniaca dĺžka
K_n, K_s	kinetická energia normálneho a supravodivého stavu
\vec{K}	vlnový vektor Cooperovho páru
K_0, K_1	modifikovaná Besselova funkcia 0-tého a 1. rádu
K_c	Curieho konštanta
K_s	Knightov posuv
l	stredná voľná dráha elektrónov v kove
L	vlastná indukčnosť, charakteristická vzdialenosť tepelne aktivovaných preskokov vírov, dĺžka josephsonovského spoja
L_c, L_d	charakteristická a dynamická josephsonovská indukčnosť
L_s	indukčnosť reálneho slabého spoja
L_T, L_{Teff}	indukčnosť rezonančného obvodu
\mathcal{L}	normovaná indukčnosť supravodivého prstenca
m	hmotnosť kvázičastice
m_s	hmotnosť Cooperovho páru
M	vzájomná indukčnosť
\vec{M}	magnetizácia
M_A	hmotnosť atómu
M_i	hmotnosť iónov
M_T	maticový element tunelovania
M_0	rovnovážna hodnota magnetizácie
n	koncentrácia elektrónov
n_s	koncentrácia supravodivých nosičov náboja (Cooperových párov)
$\hat{n}_{\vec{k}}$	operátor počtu častíc
$\bar{N}(E), N(\epsilon)$	hustota stavov kvázičastíc (na jedn. energie)
N_n, N_s	hustota stavov v normálnom a supravodivom stave
$N_{+1/2}, N_{-1/2}$	počet jadier s daným spinom v jedn. objemu
NEP	min. detekovateľný výkon na jedn. šírku pásma
p	tlak

P	výkon žiarenia
q_s	náboj Cooperovho páru
\vec{q}	vlnový vektor kvázičastice, fonónu
Q	tepelná energia, teplo, straty za cyklus
Q_T	kvalita rezonznčného obvodu
\vec{r}	polohový vektor častice
R	odpor supravodiča alebo josephsonovského spoja
R_d	dynamický odpor
R_n	odpor supravodiča v normálnom stave
R_v	polomer vzorky tvaru cylindra
s	vzdialenosť susedných supravodivých rovín vo VTS
S	plocha tunelového spoja, snímačej cievky, alebo prierezu vzorky
S_n, S_s	entropia normálneho a supravodivého stavu
t	čas
t_c	josephsonovský charakteristický čas
T	teplota
T_c	kritická teplota supravodiča
T_N	Néelova teplota
T_K	Kondova teplota
$u(t)$	indukované napätie
$u_{\vec{k}}, v_{\vec{k}}$	pravdepodobnosť neobsadenia, resp. obsadenia stavu \vec{k} elektrónovým párom
U	vlastná hodnota energie stavu elektrónového páru
U_{kond}	kondenzačná energia supravodivého stavu
U_n, U_s	vnútorná energia normálneho a supravodivého stavu
U_0	aktivačná energia pinningu
v	normované napätie
v, v_0	rýchlosť atómov uvoľnených z terča a jej maximálna hodnota
v_F	Fermiho rýchlosť
v_i	rýchlosť iónov
V, V_v	objem vzorky
V, V_0	napätie
V_c	charakteristické (kritické) josephsonovské napätie
V_n, V_s	potenciálna energia alebo objem normálneho a supravodivého stavu
$V_{kk'}$	potenciál rozptylu kvázičastice zo stavu \vec{k} do stavu \vec{k}'
V_o	konštantný interakčný potenciál v BCS priblížení
V_{DC}	jednosmerné napätie
V_{IF}	napätie na medzifrekvencii
w	geometrická hrúbka josephsonovskej bariéry
W	šírka josephsonovského spoja
W, W_0	hustota energie magnetického poľa vo vzorke v supravodivom a normálnom stave
x	koeficient stechiometrického obsahu kyslíka v supravodivých oxidoch medi, pomerná koncentrácia kvázičastíc v supravodiči
x, y, z	kartézské súradnice
Z	atomové číslo
Z_s	povrchová impedancia
Z_J, Z_0	charakteristická impedancia josephsonovského spoja a vákua
α_n, α_s	koeficient útlmu ultrazvuku v normálnom a supravodivom stave
$\alpha(T), \beta(T)$	koeficienty vo funkcionáli Helmholtzovej voľnej energie
β	koeficient tlmenia josephsonovského spoja

β_c	McCumberov parameter
γ	parameter anizotropie
γ_g	gyromagnetický moment
γ_s	plošná hustota povrchovej energie rozhrania normálny kov - supravodič
δ	koeficient povrchovej energie rozhrania normálny kov - supravodič, skinová hĺbka
$\delta_{kk'}$	Kroneckerov symbol
$\delta_2(\vec{r})$	dvojrozmerná δ -funkcia
$\Delta, \Delta_{\vec{k}}, \Delta_0$	parameter energetickej medzery supravodiča
$\epsilon, \epsilon_{\vec{k}}$	energia kvázičastice odčítaná voči Fermiho energii
$\epsilon(q, \omega), \epsilon$	dielektrická funkcia, dielektrická konštanta
ϵ_0, ϵ_r	permitivita vákua, relatívna permitivita
ζ, ζ_1	normovaný parameter usporiadania
η	koeficient viskozity pohybu vírov
$\Theta(\vec{r})$	fáza Cooperových párov
ϑ	uhol rozptylu častice resp. žiarenia
κ_{GL}	Ginzburgov-Landauov parameter
λ	magnetická hĺbka vniku, vlnová dĺžka röntgenového žiarenia
λ_J	Josephsonova hĺbka vniku
λ_L	Londonova hĺbka vniku
μ	magnetický moment jadra alebo vzorky
μ_B	Bohrov magnetón
μ_0	permeabilita vákua
ξ	Pippardova koherenčná dĺžka
ξ_{GL}	Ginzburgova-Landauova koherenčná dĺžka
ξ_n	koherenčná dĺžka v normálnom kove
ξ_o	mikroskopická koherenčná dĺžka
$\rho_e, \rho_i, \rho_s, \rho_T$	hustota tieniaceho náboja
ρ_n	merný odpor v normálnom stave
$\rho(FC, FF, TAF)$	merný odpor supravodiča (v rôznych režimoch pohybu vírov)
$\tilde{\sigma}, \sigma_1, \sigma_2$	komplexná vodivosť a jej zložky
σ_n	merná vodivosť v normálnom stave
τ	normovaný čas, časový posuv
τ_1	spin-mriežková relaxačná doba
ϕ, ϕ_q	elektrostatický potenciál
Φ	magnetický tok v uzavretom supravodivom prstenci
Φ_e	vonkajší magnetický tok
Φ_J	magnetický tok prenikajúci Josephsonovským spojmom
Φ_0	elementárne kvantum magnetického toku
$\varphi, \tilde{\varphi}, \varphi_0$	fázový rozdiel na Josephsonovskom resp. slabom spoji
$\bar{\varphi}$	stredná výška potenciálovej bariéry tunelového spoja
$\vec{\varphi}^o$	axiálny jednotkový vektor
χ	skalárna funkcia pri kalibračnej transformácii
χ, χ_s	susceptibilita, paramagnetická susceptibilita vodivostných elektrónov v kove resp. v supravodiči
$\tilde{\chi}_n, \chi'_n, \chi''_n$	n-tá harmonická komplexná susceptibilita supravodiča a jej zložky
$\tilde{\chi}_w, \chi'_w, \chi''_w$	širokopásmová komplexná susceptibilita supravodiča a jej zložky
Ψ	vlnová funkcia častice, parameter usporiadania
Ψ_∞	parameter usporiadania v hĺbke supravodiča
ω	kruhovú frekvencia
ω_c	Josephsonovská charakteristická frekvencia

ω_i, ω_p	frekvencia "jalovej" zložky a "čerpania"
ω_{pi}	iónová plazmová frekvencia
ω_q	vlastná frekvencia iónov
ω_r	frekvencia vonkajšieho žiarenia
ω_D	Debyeova frekvencia
ω_{IF}, ω_{LO}	medzifrekvencia a frekvencia lokálneho oscilátora
ω_J	Josephsonovská plazmová frekvencia
ω_0	charakteristická frekvencia tepelne aktivovaných preskokov vírov, frekvencia Josephsonovskej generácie