

Doc. dr Eugeniusz TROJNAR

W niskich temperaturach, bliskich zera bezwzględnego, gdy energia chaotycznych drgań cieplnych staje się wystarczająco mała, mogą wystąpić zjawiska związane z uporządkowaniem ruchów cząstek i prawa kwantowe mogą się przejawiać w skali makroskopowej.

Do takich zjawisk kwantowych należy nadprzewodnictwo. Niskie wartości temperatur, w których może pojawić się nadprzewodnictwo, świadczą o tym, że oddziaływanie odpowiedzialne za wystąpienie tego zjawiska jest bardzo słabe. W wyższych temperaturach energia cieplna kT (k jest stałą Boltzmanna, T — temperaturą w skali bezwzględnej) jest zbyt duża i niszczy uporządkowanie nadprzewodzące. Temperatura, powyżej której nadprzewodnictwo znika, nazywa się temperaturą krytyczną T_c . Jest ona na ogół różna dla różnych metali. Najwyższa dotychczas zanotowana temperatura krytyczna wynosi ok. 23 K.

Nadprzewodnictwo przejawia się m.in. jako brak oporu elektrycznego, czyli przepływ elektronów bez tarcia, tj. bez strat energii na rzecz sieci krystalicznej. Pod tym względem nadprzewodnictwo przypomina inne zjawisko, zwane nadciekłością, występujące w niskich temperaturach w ciekłym helu. Chociaż nadprzewodnictwo zostało odkryte wcześniej niż nadciekłość, na jego wyjaśnienie trzeba było czekać znacznie dłużej. Tłumacząc nadciekłość można było założyć, że w temperaturze zera bezwzględnego wszystkie atomy helu znajdują się w identycznym stanie kwantowym z najniższą energią (kondensacja Bosego-Einsteina). Dla elektronu w metalu taka sytuacja nie jest możliwa ze względu na zakaz Pauliego — w układzie elektronów nie może być nawet dwu cząstek w tym samym stanie kwantowym.

Dopiero koncepcja L. Coopera (1956 r.) dotycząca możliwości łączenia się elektronów z przeciwnymi pędami i spinami w pary była punktem wyjścia do opracowania teorii nadprzewodnictwa. Taka para elektronów ma spin całkowity i nie podlega zakazowi Pauliego.

Przypuszczenie, że elektrony mogą się łączyć w pary, wypowiedział R. A. Ogg jeszcze przed Cooperem, ale koncepcja ta wydawała się wtedy (rok 1946) nieprawdopodobna, gdyż trudno było zrozumieć przyczynę łączenia się elektronów wbrew siłom coulombowskiego odpychania. Przyczynę tę podał H. Fröhlich wskazując na rolę, jaką może tu odgrywać oddziaływanie elektronów z siecią krystaliczną. Wykrycie w tym samym roku tzw. efektu izotopowego potwierdziło przypuszczenia Fröhlicha. Efekt izotopowy polega na tym, że różne izotopy tego samego pierwiastka nadprzewodzącego mają różne temperatury przejścia w stan nadprzewodnictwa (T_c), przy czym spełniona jest przybliżona zależność $T_c \sim M^{-1/2}$, gdzie M oznacza masę atomową. Przyczyną nadprzewodnictwa trzeba przeto szukać w oddziaływaniu elektronów z jonami sieci krystalicznej. Ciekawe, że właśnie to oddziaływanie, które powoduje występowanie oporu elektrycznego, w pewnych warunkach może prowadzić do jego znikania. Tym można wytłumaczyć fakt, że najlepsze przewodniki, jakimi są srebro, złoto czy miedź, nie przechodzą w stan nadprzewodnictwa (przynajmniej w temperaturach, w których były przebadane); oddziaływanie elektronów z siecią w tych metalach jest zbyt słabe.

Przyciągające oddziaływanie między elektronami za pośrednictwem sieci możemy sobie wyobrazić w następujący sposób. Elektron porusza się przez sieć i deformuje ją. Deformacja polega na zgęszczeniu dodatnich jonów sieci w pobliżu elektronu. To zgęszczenie dodatnich jonów oddziałuje z kolei na inny elektron. W rezultacie oba elektrony przyciągają się za pośrednictwem sieci. Oddziaływanie takie ma zasięg znacznie większy (setki, a nawet tysiące razy) niż bezpośrednie odpychanie elektrostatyczne elektronów.

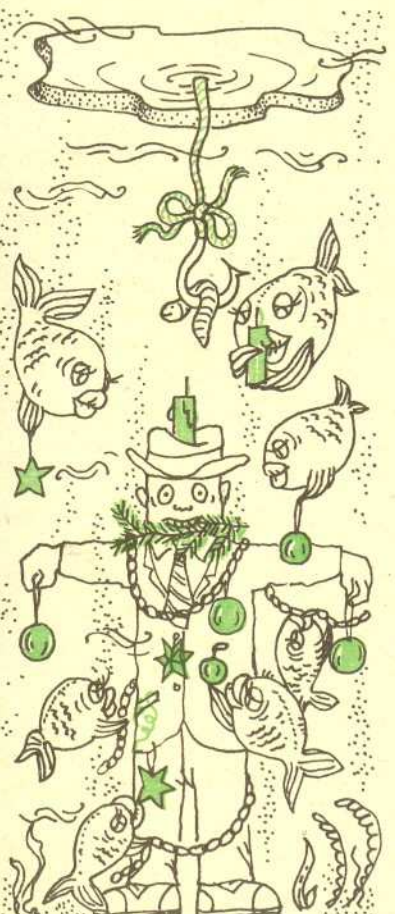
Tworzenie się par Coopera jest zjawiskiem kolektywnym, w którym bierze udział jednocześnie duża liczba cząstek, dlatego nie należy sobie wyobrażać pary Coopera jako dwóch wyodrębnionych, złączonych ze sobą elektronów. Pojedyncza, niezależna od innych para nie może istnieć; należy w zasadzie mówić o korelacji między elektronami o przeciwnych pędach i spinach. Pojawienie się korelacji prowadzi do obniżenia energii układu. Wartość tej obniżki na jedną parę Coopera to jednocześnie energia, jaką trzeba dostarczyć do układu elektronów, aby jedną parę „rozerwać”.

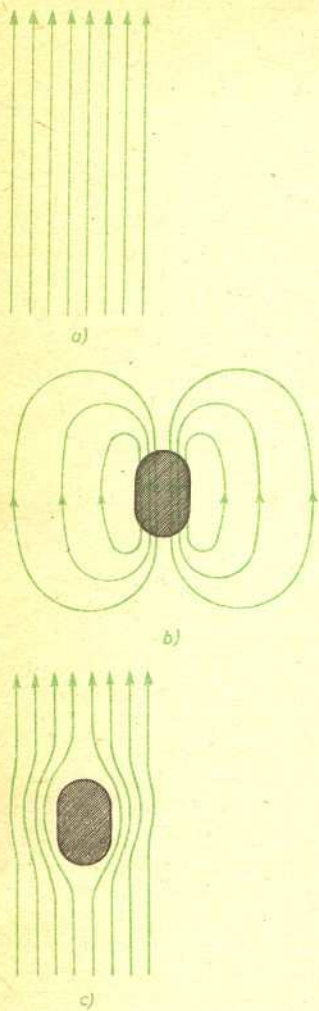
Okazuje się, że im lepsza jest korelacja między elektronami, to znaczy im więcej elektronów jest związanych w pary, tym większa jest energia wiązania pary. W miarę wzrostu temperatury wzbudzenia cieplne niszczą korelację, maleje więc względna liczba par oraz energia wiązania pary. W pobliżu T_c proces rozrywania (czy tworzenia) par przebiega lawinowo.

Odległość, z jakiej oddziałują elektrony tworzące parę dla czystych metali, jest rzędu $\xi = 10^{-6}$ m (zanieczyszczenia zmniejszają tę odległość). Jeśli przyjmiemy, że na każdy atom metalu przypada



Najdokładniejsza metoda pomiaru bardzo małego oporu polega na wzbudzeniu w pierścieniu z nadprzewodnika prądu i obserwacji jego zaniku. Takie doświadczenie z ołowianym pierścieniem nadprzewodzącym przeprowadził S. C. Collins; po upływie dwu i pół roku nie stwierdził żadnego zauważalnego osłabienia prądu krążącego w pierścieniu. Wynika stąd, że opór właściwy nadprzewodzącego ołowiu nie mógł być większy niż $10^{-25} \Omega \cdot m$. Opór najlepszych przewodników w temperaturze pokojowej jest ok. 10^{17} razy większy.



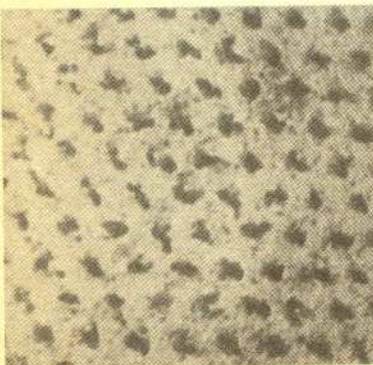


Rys. 1 Suma zewnętrznego pola magnetycznego (a) i pola magnetycznego wytworzonego przez ekranujący prąd elektryczny (b) jest wewnątrz nadprzewodnika równa zeru (c).

Strumień magnetyczny, inaczej strumień wektora indukcji magnetycznej B , przez małą (tj. taką, na której B jest stałe) powierzchnię ΔS wynosi

$$\Delta \varphi_B = |B \cdot n| \Delta S,$$

gdzie n jest jednostkowym wektorem normalnym do tej powierzchni. Strumień przez dowolną powierzchnię łatwo obliczyć rozbijając ją na małe powierzchnie ΔS . Jednostką strumienia magnetycznego w układzie SI jest weber (Wb).



Jeden elektron przewodnictwa i że tylko około 0,01% elektronów łączy się w pary Coopera (w pary mogą się łączyć tylko niektóre elektrony — te, których energia różni się od energii Fermiego nie o więcej niż wynosi energia wiązania), to średnia odległość między parami będzie rzędu 10^{-8} m, a więc około sto razy mniej, niż wynosi rozmiar jednej pary. W obszarze zajęty przez jedną parę jest więc dużo innych par, co wyjaśnia kolektywność oddziaływania i silną korelację między nimi.

Zastanówmy się teraz, jak przy pomocy koncepcji par Coopera można wyjaśnić zjawisko bezoporowego przepływu prądu elektrycznego, czyli nadciekłość w „płynie” elektronów przewodnictwa. Opór elektryczny w metalach jest wynikiem zderzeń elektronów z drganiami sieci krystalicznej i defektami jej struktury. W niezaburzonej, ściśle okresowej sieci, elektrony powinny poruszać się bez przeszkód. Opór elektryczny w takiej sieci nie może więc istnieć. Defekty struktury i drgania cieplne jonów zaburzają jednak okresowość struktury krystalicznej i rozpraszają elektrony. W procesie rozpraszania elektrony przekazują sieci energię nabytą w polu elektrycznym.

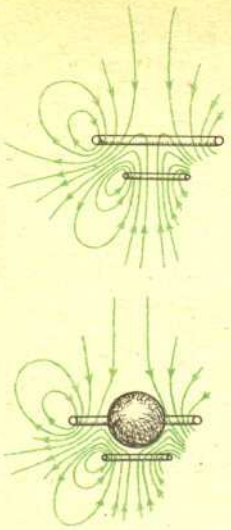
Jak już wspomniano wyżej, w pary Coopera łączą się elektrony o przeciwnych pędach tak, że sumaryczny pęd pary jest równy zeru, gdy prąd nie płynie. Para biorąca udział w przepływie prądu ma pęd różny od zera, np. $2P$, czyli elektrony pary mają pędy $K+P$ i $-K+P$. Gdyby jeden z elektronów uległ rozproszeniu, jego pęd zmieniłby się o pewną wartość, powiedzmy Q ; nowy pęd wynosiłby teraz $-K+P+Q$. Taki elektron nie mógłby już tworzyć pary z elektronym o pędzie $K+P$, a więc para uległaby rozerwaniu. To zaś zwiększyłoby energię układu o energię wiązania pary, co jest dla układu niekorzystne. Elektrony związane w parę nie biorą więc udziału w procesie rozpraszania ze względów energetycznych. Jeśli jednak gęstość prądu wzrośnie do takiej wartości, że energia kinetyczna nośników prądu przekroczy spadek energii wynikły z utworzenia par, to pary ulegną rozerwaniu. Gęstość prądu, przy której znika nadprzewodnictwo, nazywa się gęstością krytyczną. Jest ona dość wysoka, bo dla niektórych nadprzewodników sięga wartości 10^5 A/mm². Gęstość krytyczna prądu jest funkcją temperatury, a podana wartość odnosi się do temperatury znacznie niższej niż krytyczna.

Nadprzewodnictwo może także zostać usunięte w polu magnetycznym. Zewnętrzne pole magnetyczne nie wnika do wnętrza bryły nadprzewodzącej. Jest to druga, obok oporu elektrycznego, podstawowa własność nadprzewodnika. Niezależnie od tego, czy zewnętrzne pole magnetyczne zostało nałożone na nadprzewodnik przed przejściem w stan nadprzewodnictwa, czy po przejściu, indukcja magnetyczna w obszarze nadprzewodnika jest zawsze równa zeru. Nadprzewodnik jest więc doskonałym diamagnetykiem z równą zeru przenikalnością magnetyczną. Ekranowanie wnętrza nadprzewodnika od zewnętrznego pola magnetycznego odbywa się w ten sposób, że w cienkiej (rzędu 10^{-7} m) warstwie powierzchniowej nadprzewodnika krąży prąd elektryczny wytwarzający takie pole magnetyczne, które kompensuje wewnątrz nadprzewodnika pole pochodzące od zewnętrznych źródeł (rys. 1). Jeśli ten powierzchniowy, ekranujący prąd elektryczny osiągnie gęstość równą krytycznej dla danej temperatury, dalsze ekranowanie od pola staje się energetycznie niekorzystne, nadprzewodnictwo znika i pole magnetyczne wnika do wnętrza materiału nadprzewodnika. Zjawisko ekranowania nadprzewodnika od pola magnetycznego zostało odkryte przez W. Meissnera dopiero w 1933 roku, chociaż z niszczącym nadprzewodnictwo działaniem pola zapoznano się wkrótce po odkryciu nadprzewodnictwa. Odkrycie zjawiska Meissnera miało bardzo istotne znaczenie dla opracowania fenomenologicznej teorii nadprzewodnictwa.

Opisana powyżej skokowa utrata nadprzewodnictwa w polu magnetycznym o krytycznej gęstości strumienia dotyczy jedynie pewnej grupy nadprzewodników, zwanych nadprzewodnikami pierwszego typu. Do tej grupy należą prawie wszystkie pierwiastki nadprzewodzące (oprócz niobu i wanadu) oraz niektóre stopy.

Dla nadprzewodników drugiego typu energetycznie korzystniejsze jest, aby powyżej pewnej wartości natężenia pola zewnętrznego część strumienia magnetycznego w postaci pojedynczych włókien przenikała bryłę nadprzewodnika. Włókna strumienia magnetycznego są nitkoksztalnymi obszarami nadprzewodnika, w których skupione jest pole magnetyczne. Indukcja magnetyczna jest większa w środku włókna i maleje w miarę wzrostu odległości od środka. Dookoła osi włókna krążą prądy nadprzewodnictwa o gęstości malejącej ze wzrostem odległości od osi. Właśnie te prądy wytwarzają pole magnetyczne włókna. Włókno strumienia magnetycznego, zwane też fluksoidem, jest więc wirum podobnym do wiru w cieczy, z tym że tutaj wokół osi krążą elektrony nadprzewodnictwa, a nie cząsteczki płynu.

Fluksoidy w monokrystalicznej, pozbawionej defektów próbce nadprzewodnika drugiego typu mogą, w pewnych warunkach, tworzyć w płaszczyźnie prostopadłej do pola uporządkowaną sieć trójkątną lub kwadratową. Fotografia przedstawia obraz trójkątnej siatki fluksoidów otrzymany pod mikroskopem elektronowym po naniesieniu proszku ferromagnetycznego na powierzchnię próbki. Ziarenka proszku skupiły się w obszarach najsilniejszego pola, czyli w miejscach, gdzie rdzenie wirów wychodzą na powierzchnię próbki.



Rys. 2 Doskonały diamagnetyzm jest przyczyną wypychania nadprzewodnika z obszaru najsilniejszego pola (odwrotnie niż w przypadku ferromagnetyków, które są wciągane w obszar najsilniejszego pola). Powszechnie znane jest doświadczenie z kulą nadprzewodzącą unoszącą się nad nadprzewodzącymi pierścieniami, w których krążą prądy elektryczne (wzbudzone w przeciwnych kierunkach). Prądy te tworzą pole magnetyczne wypychające nadprzewodzącą kulę. Rysunek przedstawia linie sił pola przed i po zawieszeniu kuli.

Prace nad stworzeniem nadprzewodników organicznych przyniosły w 1979 r. częściowy sukces (K. Bechgaard i D. Jérôme, *Scientific American*, lipiec 1982), jednak temperatura krytyczna pierwszych nadprzewodników organicznych jest bardzo niska (~ 1 K). Ponadto większość tych substancji wykazuje własności nadprzewodzące dopiero pod wysokim ciśnieniem (rzędu tysięcy atmosfer).



Rys. 1



Rozwiązanie zadania F 145.

Termometr lekarski jest jednym z tzw. termometrów maksymalnych, czyli takich, które wskazują maksymalną temperaturę zbiorniczka rtęci w trakcie pomiaru. Efekt taki można uzyskać np. wstawiając do kapilary cienki pręcik szklany (patrz rys. 1). Podczas kurczenia się rtęci w przewężeniu następuje przetrwanie słupka (dlaczego?).

a) W trakcie pomiaru temperatury termometr powinien nagrzać się od temperatury pokojowej do temperatury ciała, czyli o kilkanaście stopni. Strząśnięcie jest możliwe, gdy zbiorniczek ostygnie do najniższej temperatury na skali (34–35°C). Zgodnie z prawem Newtona (nie mylić z zasadami dynamiki, też Newtona) tempo wymiany ciepła jest proporcjonalne do różnicy temperatur termometru i otoczenia.

Strumień magnetyczny włókna przechodzącego przez nadprzewodnik nie może mieć dowolnej wartości, lecz musi być równy całkowitej wielokrotności pewnej porcji wynoszącej $2,05 \cdot 10^{-15}$ Wb i zwanej kwantem strumienia. Na ogół każde włókno stanowi jeden kwant strumienia. Do nadprzewodników drugiego typu należy większość stopów i związków nadprzewodzących. Niektóre z nich wykazują nadprzewodnictwo nawet w polach magnetycznych o gęstości strumienia rzędu kilkudziesięciu tesli. Stanowią one przedmiot szczególnego zainteresowania ze względu na zastosowania praktyczne. Należałoby tu jeszcze dodać, że strumień magnetyczny kwantuje się również wtedy, gdy przenika jakikolwiek otwór w bryle nadprzewodzącej. Kwantowanie strumienia magnetycznego w obszarze zajęтым lub otoczonym przez nadprzewodnik — to trzecia podstawowa cecha nadprzewodnictwa.

Sprawą doniosłej wagi, zarówno ze względów poznawczych, jak i praktycznych, jest rozstrzygnięcie zagadnienia, czy nadprzewodnictwo może występować również w temperaturach zbliżonych do temperatury otoczenia. Niskie temperatury krytyczne znanych nadprzewodników związane są z mechanizmem wystąpienia w nich nadprzewodnictwa. Pary Coopera tworzą się w wyniku oddziaływania elektron-elektron poprzez sieć krystaliczną; energia tego oddziaływania nie może być większa niż energia drgań sieci (ściślej: energia kwantu drgań — fononu). Ta zaś zależy od stałych cechujących sieć krystaliczną i wyraża się poprzez tzw. temperaturę Debye'a. Temperatury Debye'a różnych materiałów wynoszą od kilkudziesięciu do kilkunastu kelwinów. Temperatury krytyczne dla nadprzewodnictwa są co najmniej o rząd niższe.

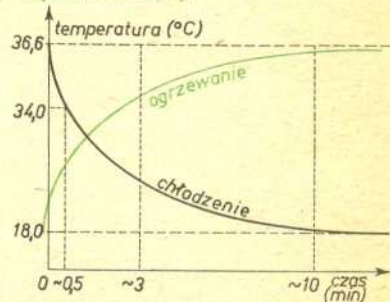
Przy opisanym mechanizmie nadprzewodnictwa niskie temperatury krytyczne są więc uwarunkowane własnościami samej sieci krystalicznej. Dla uzyskania wysokich T_c potrzebne byłoby inne, znacznie silniejsze oddziaływanie. Mogłoby to być na przykład nadprzewodnictwo wywołane oddziaływaniem między elektronami za pośrednictwem ekscytonów. Ekscytony są elementarnymi wzbudzeniami układu elektronów. Wzbudzenia te mogą się rozprzestrzeniać w ośrodku niemetalicznym, np. w półprzewodniku lub dielektryku. Dla utworzenia pary elektronów siłami wymiany ekscytonu trzeba zbudować odpowiedni ośrodek złożony z metalu pozostającego w ciasnym kontakcie z niemetalem. Mógłby to być np. układ złożony z cienkiej warstwy metalu obłożonej z obu stron dielektrykiem. Temperatura przejścia w stan nadprzewodnictwa takiego układu mogłaby wynosić kilkaset kelwinów. Zwróćmy uwagę, że cienka warstwa metalu otoczona dielektrykiem stanowi w przybliżeniu dwuwymiarowy układ nadprzewodzący. Koncepcje dotyczące nadprzewodnictwa ekscytonowego są rozwijane głównie przez W. L. Ginzburga.

Ciekawy przykład koncepcji jednowymiarowego nadprzewodnictwa podał przed kilku laty W. A. Little. Zgodnie z jego sugestią nadprzewodnictwo miałyby wystąpić w kwazi-jednowymiarowych molekułach organicznych. Molekuła w kształcie łańcucha ma boczne polaryzujące się odgałęzienia. Między elektronami przewodnictwa w łańcuchu powinny się pojawiać siły wzajemnego przyciągania w wyniku oddziaływania z polaryzującymi się odgałęzieniami łańcucha. Byłoby to oddziaływanie coulombowskie, a więc jego energia mogłaby być duża. Według oszacowań Little'a krytyczna temperatura w tym modelu powinna wynosić 2400 K. Głównym zarzutem wysuniętym przeciw takiemu modelowi było to, że w kwazi-jednowymiarowym łańcuchu nadprzewodnictwo nie może istnieć, gdyż fluktuacje gęstości elektronów doprowadziłyby do jego zaniku.

Zagadnienie istnienia nadprzewodnictwa w temperaturach wyższych niż 30–40 K pozostaje więc, jak dotąd, w sferze rozważań teoretycznych.

Ochłodzenie o 2–3 stopnie, przy dużej różnicy temperatur, trwa więc bardzo krótko. Widać to wyraźnie na wykresie (rys. 2).

b) Jednym ze sposobów jest: trzymać termometr pod pachą przez dłuższy czas, wyjąć, natychmiast strząsnąć i spojrzeć. A jak można inaczej?



Rys. 2