

„Nowe” nadprzewodnictwo

Prof. dr
Łukasz A. TURSKI

Artykuł został
napisany w kwietniu
1987 roku.

Elektron poruszający się wewnątrz kryształu może część swojej energii kinetycznej przekazać drganiom sieci (fononom) i na odwrót. Oddziaływanie przez wymianę fononów może prowadzić do powstawania słabego przyciągania elektronów. W niskich temperaturach część elektronów wiąże się w pary (pary Coopera). Rozmiary takiej pary są o rzędy wielkości większe od średnich odległości między elektronami. Zmiana stanu pary Coopera wymaga dostarczenia energii równej jej energii wiązania. Energia ta jest wystarczająco duża, aby para nie mogła rozprasać się podczas przewodzenia prądu, a więc porusza się bez strat energii. Tak w bardzo grubym przybliżeniu teoria BCS tłumaczy zjawisko nadprzewodnictwa.

Temperatura Debye'a T_D jest to temperatura, dla której $k_B T_D$ równa się największej możliwej energii fononu w danym kryształach.

W wielu substancjach namagnesowanie wywołane zewnętrznym polem magnetycznym skierowane jest przeciwieństwo do tego pola (ujemna podatność magnetyczna). Pole magnetyczne wewnątrz takiego materiału jest słabsze niż pole zewnętrzne. Zjawisko to nazywane jest diamagnetyzmem. W nadprzewodniku „namagnesowanie” całkowicie kompensuje zewnętrzne pole magnetyczne. Tak więc zewnętrzne pole nie wnika do nadprzewodnika — nadprzewodniki są doskonałymi diamagnetykami.

Kiedy cztery lata temu pisałem dla *Delta* artykuł wstępny do numeru poświęconego skropleniu powietrza przez Wróblewskiego i Olszewskiego, umieściłem w nim zdanie: „... już nigdy po tym odkryciu nie byliśmy tak blisko światowego rekordu niskich temperatur”. Od tego czasu niewiele się w tej materii zmieniło. Jednak „świat nie jest taki zły” i oto w ciągu ostatnich miesięcy nasi fizycy ciała stałego dołączyli do wyścigu, który rozpoczął się na całym świecie, wyścigu do osiągnięcia jak najwyższej temperatury przemiany nadprzewodzącej.

Kiedy *Delta* drukowała swój „niskotemperaturowy” numer, światowy rekord temperatury krytycznej dla nadprzewodników wynosił około dwudziestu kelwinów. W dniu dzisiejszym wynosi on około 90 K, a jeżeli wierzyć prasie codziennej, to osiągnano już temperatury krytyczne zbliżone do temperatur pokojowych (na ogół w próbkach, z którymi doświadczenia nie są powtarzalne). Najciekawsze jest przy tym to, że cały postęp dokonał się w ciągu li tylko pół roku. Jak do tego doszło i dlaczego jest to tak ważne?

Zjawisko nadprzewodnictwa znane jest od 1911 r. Przez wiele dziesiątków lat wybitni fizycy próbowali podać wyjaśnienie tego zjawiska. Nie powiodło się to nawet takim tuzom jak Heisenberg. Dopiero w końcu lat trzydziestych bracia Fritz i Heinz Londonowie oraz Lew Landau sformułowali fenomenologiczną teorię nadprzewodnictwa, która okazała się szalenie użyteczna i, z niewielkimi zmianami, obowiązuje do dziś.

Koniec lat pięćdziesiątych to okres, kiedy prace nad mikroskopową teorią nadprzewodnictwa prowadzone były bardzo aktywnie. W końcu grupa fizyków kierowana przez Johna Bardeena (John Bardeen, Leon Cooper i J. Robert Schrieffer) zaproponowała model nadprzewodnictwa zwany dziś modelem BCS. Prace te zostały uwieńczone w latach siedemdziesiątych nagrodą Nobla. Notabene John Bardeen to jedyny uczony, który uzyskał dwukrotnie nagrodę Nobla w fizyce, pierwszą dostał za wynalezienie tranzystora.

Teoria BCS wiąże zjawisko nadprzewodnictwa z długozasięgową koherencją funkcji falowej opisującej układ stanów związanych dwu elektronów, tzw. par Coopera. Za powstawanie tych par odpowiedzialne jest oddziaływanie między elektronami a drganiami sieci krystalicznej — fononami. (Powtarzam swoją uwagę sprzed lat: fizyka nadprzewodnictwa jest trudna, bowiem naprawdę wymaga ona znajomości mechaniki kwantowej.) Teoria BCS jest jedną z najpiękniejszych teorii w fizyce, odegrała ona jednak trochę szkodliwą rolę w pogoni za materiałami o wysokiej temperaturze przemiany w stan nadprzewodzący. Według teorii BCS temperatura tej przemiany jest równa $T_c = \theta \exp(-1/g)$, gdzie $k_B \theta$ (k_B — stała Boltzmanna) jest szerokością tego obszaru energii w pobliżu powierzchni Fermiego, w którym następuje tworzenie się par, a g jest miarą siły oddziaływania prowadzącego do tworzenia się par Coopera.

Po to, aby teoria BCS „pracowała”, stała g musi być mniejsza od jedności. Dla większości znanych nadprzewodników jest ona równa $g \approx 1/3 \div 1/4$. Temperatura θ zależy od mechanizmu oddziaływań i w „zwykłym” fononowym nadprzewodnictwie jest rzędu temperatur Debye'a dla kryształu, tj. $\approx 10^2 - 10^3$ K. Jeżeli np. $\theta = 500$ K, a $g = 1/3$, to $T_c = 25$ K. Bardziej „zaawansowane” metody prowadzą do oszacowania $T_c \leq 30$ K! Ten właśnie wynik sugerował (wielu fizyków w to wierzyło), że nadprzewodnictwo na zawsze pozostanie domeną fizyki niskich temperatur. (Przez niskie temperatury rozumiem tu temperatury poniżej temperatury krystalizacji ciekłego azotu — 63,3 K.) Dokładniejsze analizy teoretyczne, rozszerzające model BCS, a także sugerujące inny niż fononowy mechanizm prowadzący do tworzenia się par Coopera i powstawania koherentnych funkcji falowych, opisujących stan nadprzewodzący, przekonały fizyków, gdzieś w początku lat siedemdziesiątych, że nie istnieją powody, dla których nie można by osiągnąć nadprzewodnictwa w „wysokich” temperaturach, nawet pokojowych. Ale jak to zrobić?

Wielu badaczy poświęciło niemało sił i środków na badanie nadprzewodnictwa w „egzotycznych” materiałach, np. w bardzo skomplikowanych kryształach organicznych, w których przewodnictwo odbywa się w zasadzie w jednym wyróżnionym kierunku. Taka jednowymiarowość jest dość ważna i w ogóle postęp w fizyce ciała stałego odbywa się głównie przez badanie struktur nisko-, tj. jedno- lub dwuwymiarowych; przykładem niech będzie kwantowy efekt Halla. W 1973 r. *New York Times* podał sensacyjną informację o odkryciu przez grupę fizyków ze stanowego Uniwersytetu Pensylwanii nadprzewodnictwa w substancji o niewymawialnej nazwie ukrytej pod skrótem TCNQ i to w temperaturze około 60 K. Okazało się, że było to inne zjawisko, pasjonujące i trudne do wyjaśnienia — stało się między innymi motywem do zastosowania w fizyce ciała stałego pojęcia solitonu — ale nie nadprzewodnictwo.

W początku lat osiemdziesiątych zainteresowanie wzbudziły doświadczenia nad „naddiamagnetyzmem” w prostych substancjach, takich jak CdS czy też CuCl. W istocie rzeczy bowiem znacznie czulszym „wskaźnikiem” nadprzewodnictwa jest nie znikanie oporu elektrycznego, ale zjawisko Meissnera-Ochsenfelda — idealnego diamagnetyzmu nadprzewodników.



Rozwiązanie zadania M 501. Przypuśćmy, że dla pewnego n cyfra k występuje $n+1$ razy, poczynając od $(n-1)$ -ego miejsca po

przecinku. W takim razie liczba $x = 1,2 \frac{k}{9}$ ma na tych miejscach zera lub dziewiątki.

Jeśli teraz $\frac{p}{10^{n-2}}$ jest odpowiednim (x nadmiarem lub niedomiarem) przybliżeniem liczby x , to

$$\left| x - \frac{p}{10^{n-2}} \right| < \frac{1}{10^{2n-1}}$$

Z drugiej strony, x spełnia równanie

$$81x^2 + 18kx + (k^2 - 162) = 0.$$

Z zadania 499 wynika więc, że

$$\left| x - \frac{p}{10^{n-2}} \right| \geq \frac{1}{81 \left(x + \frac{p}{10^{n-2}} \right) + 18k} \times \frac{1}{10^{2n-4}} > \frac{1}{500 \cdot 10^{2n-4}} > \frac{1}{10^{2n-1}}$$

Sprzeczność dowodzi, że (*) wśród $2n$ początkowych cyfr rozwinięcia dziesiętnego liczby $1,2$ żadna cyfra nie występuje $n+1$ razy pod rząd poczynając od $(n-1)$ -ego miejsca po przecinku.

Gdyby jakaś cyfra pojawiła się $n+1$ razy poczynając od i -tego ($i < n-1$) miejsca po przecinku, to wśród $2i+2$ początkowych cyfr rozwinięcia $1,2$ ta cyfra występowałaby $i+2$ razy, sprzeczność z (*) kończy dowód.

Efekt Josephsona — zjawisko polegające na przepływie prądu przez warstwę izolatora rozdzielającego dwa nadprzewodniki. Przepływ taki możliwy jest dzięki istnieniu efektu tunelowego.



Rozwiązanie zadania F 241. Maksymalna wartość pola H (w A/m) wyraża się w sposób następujący

$$H = \frac{M}{4\pi r^3}$$

gdzie M oznacza moment magnetyczny elektronu. Maksymalna wartość pola powstającego na skutek ruchu elektronu z prędkością v jest równa

$$H' = \frac{ev}{4\pi r^3}$$

Moment magnetyczny M jest równy magnetonowi Bohra

$$M = \frac{e\hbar(2\pi)}{2m_e}$$

Warunek $H \gg H'$ daje nam $\hbar/2\pi \gg 2pr$, gdzie $p = mev$. Natomiast z zasady nieoznaczoności $\Delta p \cdot \Delta r \gg \hbar/2\pi$, co dla $\Delta r \ll r$ prowadzi do warunku

$$\hbar/2\pi \ll r\Delta p$$

Przećzy to otrzymanej nierówności $\hbar/2\pi \gg 2pr$.

Revolucja zaczęła się wiosną 1986 r. w podzuryskim laboratorium firmy IBM w Rüschlikonie. (W ogóle to wyścig do nadprzewodników z wysoką T_c jest szwajcarską specjalnością; przez lata rekord należał do sławnego „alchemika” z La Jolla, Berta Mattiasa — fizyka amerykańskiego urodzonego w ... Zurychu!) Pracujący w tym laboratorium wybitny fizyk szwajcarski prof. K. Alex Müller, przy pomocy i współpracy krystalografa J. G. Bednorza, odkrył nadprzewodnictwo w temperaturze $T_c > 30$ K w związkach $Ba_xLa_{5-x}Cu_3O_{5(3-y)}$ przy różnych wartościach x (1 i 0,75) oraz $y > 0$. Doniesienie o tym ukazało się w 64 numerze *Zeitschrift für Physik* z 1986 roku na stronie 189. Z ukazaniem się tego artykułu narodziła się fizyka wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa.

Już w pierwszych miesiącach 1987 roku temperatury T_c wzrosły do temperatur ciekłego azotu. Zjawisko to zaobserwowano w innych substancjach, w których lantan zastąpiono itrem itp. Wiadomości o tych wynikach podawane są przez gazety codzienne. Ponieważ jednym z pierwszych i wiodących ośrodków zajmujących się tym jest ośrodek pekiński, to gwałtownie wzrosło zainteresowanie nie tyle językiem chińskim, ile posiadaniem w zespole chińskiego doktoranta, który mógłby czytać codzienną prasę pekińską.

Większość publikacji na temat wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa, a już szczególnie doniesienia prasowe, dotyczą pomiaru T_c . Znacznie mniej miejsca poświęca się fizyce tego zjawiska niż „kuchni” technologicznej. Sam Alex Müller i współpracownicy pracują niemal wyłącznie nad fizyką zjawiska, nowe próbki o znacznie wyższej T_c przygotowują dla nich inne laboratoria IBM w USA.

Co już wiemy o tym zjawisku? Po pierwsze wiemy, że są to nadprzewodniki o zupełnie innej strukturze niż konwencjonalne. Wiemy, że są to nadprzewodniki tzw. drugiego rodzaju i wiemy, że nadprzewodnictwo odbywa się w nich w zasadzie w dwuwymiarowych warstwach równoległych do krystalograficznych płaszczyzn zawierających tlenek miedzi. Wiemy też, że tworzenie się par Coopera (pojęcia tego używam tu świadom jego nieprecyzyjności w odniesieniu do nadprzewodników Müllera) związane jest z jednym z typów drgań ośmiościanów tlenu otaczających atomy miedzi. Wiemy też, że nadprzewodniki te mają strukturę „ziarnistą”, tj. w objętości materiału powstają niemal dwuwymiarowe „grona” nadprzewodzące, sprzężone między sobą poprzez oddziaływania typowe dla efektu Josephsona. Taki nadprzewodnik można sobie wyobrazić jako dwuwymiarowy układ dość przypadkowo rozłożonych gron, z których każde opisane jest swoją własną funkcją falową stanu nadprzewodzącego $\psi_i = \sqrt{\rho} \exp(i\Phi_i)$. Zgodnie z teorią efektu Josephsona energia oddziaływania dwóch gron jest proporcjonalna do cosinusa różnicy faz owych funkcji falowych $E_{12} = M_{12} \cos(\Phi_1 - \Phi_2)$. W nadprzewodniku ziarnistym współczynniki M_{12} są wielkościami losowymi. Okazuje się, że w takich układach możliwe jest przejście fazowe prowadzące do pojawienia się efektu Meissnera-Ochsenfelda, któremu niekoniecznie towarzyszy przejście do stanu nadprzewodzącego, jak to ma miejsce w „normalnych” nadprzewodnikach.

Jeżeli to, co wiemy z doświadczeń Müllera i to, co przewiduje teoretyczny model naszkicowany powyżej, zostanie potwierdzone i ugruntowane, to zjawisko wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa okaże się czymś jakościowo nowym w fizyce ciała stałego. Wskazuje ono bowiem na to, że temperatura przemiany zachodzącej w ziarnie nie musi być równa temperaturze T_c i może być od niej znacznie wyższa! Jedną z hipotez dotyczących niepowtarzalności doświadczeń nad próbkami o T_c w zakresie temperatur pokojowych jest to, że w jakiś sposób w tych doświadczeniach „dobrano” się do temperatury przemiany w indywidualnym gronie nadprzewodzącym. Miejmy nadzieję, że następne doświadczenia, w tym i te, które teraz, po uzyskaniu próbek nadprzewodzących, mogą wykonywać nasi koledzy z Warszawy i Poznania, pozwolą nam na lepsze zrozumienie tego zjawiska.

Czytelnik musiał zauważyć, że jak dotąd, w ogóle nie zajmowałem się potencjalnymi technologicznymi zastosowaniami nadprzewodników Müllera. Uważam, że dyskusje na ten temat są jeszcze przedwczesne. Wydaje się, i pewnie tak będzie, że materiały te zrewolucjonizują technologię wytwarzania silnych pól magnetycznych (pola krytyczne szacowane dla znanych już nadprzewodników Müllera są bardzo wysokie), być może nadadzą się do produkcji złącz Josephsona i hipotetycznie do produkcji nadprzewodzących „chipów” (obwodów scalonych). To, co jest, moim zdaniem, naprawdę ważne, to fakt, że nadprzewodnictwo przestało być zjawiskiem egzotycznym, a stało się zjawiskiem bardzo powszechnym.

Kilkanaście lat temu zwrócono uwagę na to, że wiele elementów przetwarzających informacje w układach biologicznych, np. w ludzkim mózgu, zużywa za mało energii. Znaleźli się śmiałkowie, którzy twierdzili, że mechanizmem umożliwiającym to jest wysokotemperaturowe nadprzewodnictwo. Oczywiście — dopóki T_c były zawsze zawsze bliskie zera bezwzględnego, to rozważania takie uważane były za *science fiction*. Ale dziś? ...

Na razie nie namawiam jeszcze nikogo, aby w tęgie mrozy chodził bez czapki w celu zmniejszenia zużycia energii własnego mózgu przy obliczaniu całek podwójnych.