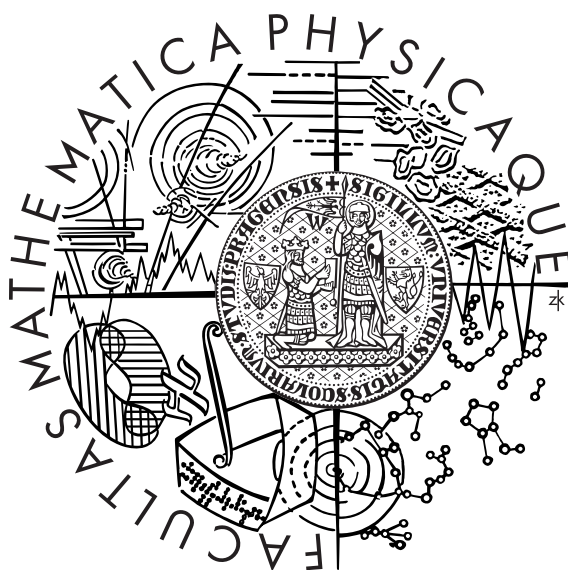


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Zdeněk Švindrych

Rozptyl vodivostních elektronů na modulovaných strukturách

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Zdeněk Janů, CSc.

Studijní program: Fyzika, Fyzika kondenzovaných a makromolekulárních látek

Na tomto místě bych chtěl poděkovat především RNDr. Zdeňkovi Janů CSc. za cenné rady, připomínky, trpělivost a čas, který mi věnoval při psaní této práce. Dále chci poděkovat svým rodičům za podporu ve studiu i v celém mém dosavadním životě.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčením práce.

V Praze dne 31. srpna 2006

Zdeněk Švindrych

L^AT_EX

Obsah

Abstract	7
Úvod	9
1 Základy teorie supravodivosti	11
1.1 Maxwellovy rovnice a materiálové vztahy	11
1.2 Skin effect (povrchový jev)	11
1.3 Rovnice bratří Londonů	12
1.4 Nelokální elektrodynamika a koherenční délka	14
1.5 Gorterův – Casimirův dvoukapalinový model	14
1.6 Ginzburgova – Landauova teorie	15
1.7 Fluktuace v GL teorii	20
1.7.1 Fluktuace z termodynamického pohledu	20
1.8 Kvantové víry	21
1.9 Mikroskopická teorie BCS	21
2 Měření magnetických vlastností látek	25
2.1 Skvidový magnetometr	25
2.1.1 Josephsonovy jevy	26
2.1.2 SKVIDy	26
2.1.3 Základní vlastnosti skvidového magnetometru	28
2.1.4 Supravodivý transformátor	30
2.2 Skvidový magnetometr s vysokým rozlišením	30
2.3 Co měříme magnetometrem?	31
2.4 Vliv tvaru vzorku	32
2.5 Vodič ve střídavém magnetickém poli	33
2.6 Supravodič ve střídavém magnetickém poli	34
3 Vybrané strukturní přechody	36
3.1 Modulované struktury	36
3.2 Martenzitický přechod v materiálech A–15	37
4 Výsledky měření	38
4.1 Pb	39
4.2 La	40
4.3 Nb	42
4.4 V ₃ Si	46
4.5 Nb ₃ Sn	47
4.6 NbSe ₂	48
4.7 MgB ₂	50
4.8 YBCO	51

4.9 BSCCO	52
5 Závěr	55
Literatura	58

Abstracts

Název práce: Rozptyl vodivostních elektronů na modulovaných strukturách

Autor: Zdeněk Švindrych

Katedra (ústav): Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Zdeněk Janů, CSc.

E-mail vedoucího: janu@fzu.cz

Abstrakt: Práce je zaměřena na studium teplotní závislosti komplexní elektrické vodivosti některých konvenčních supravodičů (Pb , La , Nb), vybraných materiálů A-15 (V_3Si , Nb_3Sn), vysokoteplotních supravodičů YBCO, BSCCO, MgB_2 a vrstevnatého supravodiče $NbSe_2$. Výsledky jsou srovnány s některými základními teoriemi konvenční supravodivosti. K měření byly použity nekomerční skvidové magnetometry, kterými je vybavena laboratoř supravodivosti SLNT na KFNT. Ty umožňují měřit závislost rozptylu vodivostních elektronů na teplotě a magnetickém poli s mnohem větším rozlišením, než bylo dříve dostupné. Získaná data ukazují, že měřené supravodiče lze podle průběhu teplotní závislosti přechodu mezi normálním a supravodivým stavem rozdělit do dvou skupin: konvenční (Pb a Nb s jednoduchou krystalovou strukturou, o nichž je známo, že supravodivost je způsobena klasickým elektronovým- fononovým mechanismem) a nekonvenční (všechny ostatní měřené supravodiče). V materiálech A-15 i v kuprátech je mřížka modulovaná, což je známo z difrakčních měření. Přechody v těchto supravodičích jsou si velmi podobné a jsou naopak výrazně odlišné od přechodů v klasických supravodičích.

Klíčová slova: rozptyl elektronů, modulované struktury, supravodivost, A-15

Title: Conductive electron scattering on modulated structures

Author: Zdeněk Švindrych

Department: Department of Low Temperature Physics

Supervisor: RNDr. Zdeněk Janů, CSc.

Supervisor's e-mail address: janu@fzu.cz

Abstract: The aim of this diploma thesis is a throughout measurement of temperature dependence of complex electrical conductivity on several conventional superconductors (Pb , La , Nb), few A-15 materials (V_3Si , Nb_3Sn), high temperature superconductors, such as YBCO, BSCCO, MgB_2 and finally one sample of layered superconductor, $NbSe_2$. The results are compared with some basic theories of conventional superconductivity. The measurements were made using non-commercial SQUID magnetometers located in SLNT laboratory, KFNT department. With these magnetometers it is possible to measure temperature and field dependence of conduction electron scattering with exceptional sensitivity. Summing available data we can conclude that measured materials can be divided into two groups: conventional superconductors (Pb , Nb , materials with simple crystalline structure and well-known classical electron-phonon coupling responsible for superconductivity) and unconventional superconductors (all other samples). A-15 and cuprates (materials from the second group) exhibit modulated structure, as shown by diffraction experiments. Superconducting transitions in these materials are very similar and they are distinct from such transitions in conventional superconductors.

Keywords: electron scattering, modulated structures, superconductivity, A-15

Úvod

Ve společné laboratoři nízkých teplot byly za spolupráce KFNT MFF UK a FZÚ AVČR sestaveny dva nekomerční skvidové magnetometry [1], které umožňují v kontinuálním režimu měřit střídavou susceptibilitu (pro frekvence do cca. 100Hz) s velkou přesností a s vysokým teplotním rozlišením. Umožňují také zjišťovat odezvu vzorku na statické magnetické pole (do 20 mT). Celý proces měření je řízen počítačem. Z naměřené susceptibility a ze známé geometrie vzorku lze snadno a přesně zjistit elektrickou vodivost vzorku. Jde o bezkontaktní metodu, takže odpadají těžkosti s přívodními vodiči a lze měřit i vzorky s velmi vysokou vodivostí, kde kontaktní metody selhávají kvůli nutnosti velkých proudů, kvalitních spojů a dostatečnému úbytku napětí. Navíc, protože měření střídavé susceptibility dává kompletnější informaci než konvenční kontaktní nebo balistická měření a proto, že máme k dispozici frekvenci jako další volný parametr, tato metoda může poskytnout náhled na podstatu přechodů nedostupný jinými technikami.

Heike Kamerlingh Onnes, poté co zkapalnil hélium (1908) a objevil supravodivost (1911) (a dostal Nobelovu cenu v r. 1913), zjišťoval přechod kovu do supravodivého stavu kontaktní metodou, tedy měřil napětí na vzorku protékaném proudem [2]. Měření však vyžadovala dlouhé meandry rtuti nebo vzorky ve formě drátu, aby úbytek napětí na vzorku byl rozumně měřitelný. Detailní proměření samotného přechodu však nepřipadalo v úvahu. Po objevu Meissnerova jevu [3] roku 1933 se objevila nová cesta, jak zjistit fázový přechod. Supravodiče I. druhu (tehdy jediné známé) totiž vytlačují magnetické pole ze svého objemu a chovají se jako ideální diamagnet (se susceptibilitou $\chi_s = -1$). Pak jen stačí použít kus vzorku jako jádro transformátoru (jako to udělal např. Schoenberg [4] v roce 1937) a při určité teplotě pozorovat výrazné zmenšení napětí indukovaného v sekundárním vinutí (pracovalo se s frekvencemi okolo 1 kHz).

S postupem doby se zlepšovaly technické prostředky a přesnost měření magnetických vlastností i teploty. Nad velkým množstvím naměřených dat také vznikaly různé teorie (Gorter–Casimir, Ginzburg–Landau, BCS, ...). Přesnost těchto dat však stále nebyla dostatečná na to, aby se mohla oprávněnost těchto teorií a modelů náležitě zhodnotit.

Přelomový (co se týče metod měření magnetických vlastností) byl objev skvidu (teoreticky předpovězen v roce 1962 B. D. Josephsonem [7], za což dostal Nobelovu cenu v roce 1973). Jde o principiálně novou metodu měření magnetického toku sledováním změn fáze makroskopické vlnové funkce supravodivých elektronů v supravodivém prstenci přerušeném tenkou bariérou. Jde tak velmi přesně sledovat změny magnetického toku až k nejnižším frekvencím (skvid měří kvazistaticky, relativně vůči stavu při zapnutí).

Konvenční teorie supravodivosti je založena na interakci elektronů s fonony, mezi dvěma elektrony tak vznikne přitažlivá síla a elektrony vytvoří páry (teorie BCS). Tyto páry jsou bosony a mohou zkondenzovat do základního stavu odděleného energetickou mezerou od kontinua jednoelektronových stavů. Kritická teplota této kondenzace závisí na hranici debyeovského spektra fononů (typicky 300 – 400 K) a síle vazby (tedy síle elektronové–fononové interakce). Elektrony se však rozptylují pod malými úkly, hybnost, kterou předají

fonony elektronům, je malá a interakce je poměrně slabá. Za hranici T_c podle BSC teorie se tak považovalo okolí teploty 30 K.

S objevem materiálů A-15 se začaly hledat jiné mechanismy rozptylu, které by umožnily vysvětlit vyšší kritické teploty. Vhodným kandidátem je rozptyl na modulaci mříže. Fröhlich [5] ukázal, že jednorozměrný systém může být supravodivý při vhodné interakci mezi elektrony a periodickou výchylkou atomů mříže (ještě před objevem BCS, bez párování elektronů). Již dříve Peierls ukázal, že jednorozměrný kovový systém je nestabilní a vzniká v něm modulace – periodická výchylka atomů mříže. Později Gorkov [6] ukázal, že podobná nestabilita vede ke vzniku souměřitelných vln nábojové hustoty (CDW) v materiálech A-15 a k martenzitickému přechodu. Podobné jevy byly pozorovány také v dichalkogenidech přechodových kovů ($NbSe_2$), v řadě prací se také diskutuje role CDW ve vysokoteplotních supravodičích.

Úkolem této práce je jednak využít tento citlivý měřicí přístroj k pečlivému proměření přechodu vybraných vzorků supravodičů do supravodivého stavu s jedinečným rozlišením v teplotě i magnetickém momentu, jednak také porovnat naměřená data s výsledky jiných laboratoří a výsledky některých teorií a modelů. Ukazuje se totiž, že ve velmi slabých polích neplatí např. fenomenologická teorie Gorterova–Casimira a z ní plynoucí kvadratická závislost kritického pole na teplotě; dále pak při teplotách v těsném okolí T_c neplatí teorie Ginsburga–Landaua, a to ani v případě, že je započítán vliv fluktuací. Ještě obtížnější je kvantitativní vysvětlení výsledků měření magnetických vlastností vysokoteplotních supravodičů. Proto se tato práce omezuje na kvalitativní srovnání charakteristických vlastností přechodů v různých skupinách supravodičů (klasické supravodiče I. a II. druhu, materiály A-15, vysokoteplotní supravodiče – kupráty).

Kapitola 1

Základy teorie supravodivosti

1.1 Maxwellovy rovnice a materiálové vztahy

Maxwellovy rovnice sice nemají přímo nic co do činění se supravodivými přechody, ale jsou velice důležité a v průběhu textu budou několikrát použity:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.4)$$

K těmto rovnicím se dále váže několik základních materiálových vztahů (v jednotkách SI):

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (1.5)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (1.6)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (1.7)$$

kde poslední vztah popisuje známý Ohmův zákon.

Někdy je při výpočtech (obzvláště těch kvantových) vhodné použít elektromagnetický vektorový potenciál \mathbf{A} definovaný vztahy

$$\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B} \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\mathbf{E} \quad (1.9)$$

Pro účely této práce je možné některé vztahy zjednodušit. Supravodivost magnetických látek není běžná (magnetické pole „rozbíjí“ supravodivost), alespoň při teplotách heliových a vyšších, můžeme tedy položit $\mu_r = 1$ a tedy místo μ psát μ_0 . Dále je zřejmé, že v dobře vodivých materiálech je všechen volný náboj rychle odveden z objemu a tedy $\rho = 0$.

1.2 Skin effect (povrchový jev)

Přímo z Maxwellových rovnic a Ohmova zákona 1.7 se dá odvodit vlnová rovnice (v reálném prostředí) ve tvaru

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \mu \sigma \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} - \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0. \quad (1.10)$$

Dosadíme-li vlnu harmonickou v čase

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\omega t}, \quad (1.11)$$

získáme diferenciální rovnici pro prostorovou část vektoru magnetické indukce

$$\nabla^2 \mathbf{B} + \omega\mu(i\sigma + \omega\varepsilon)\mathbf{B} = 0. \quad (1.12)$$

Tuto rovnici můžeme snadno řešit pro dva limitní případy:

- $\sigma \ll \omega\varepsilon$ – pro nevodivá prostředí je řešení (v ose x) $B(x) = B_0 e^{i\omega x/c}$, kde rychlost šíření elektromagnetické vlny $c = 1/\sqrt{\mu\varepsilon}$. Celkové řešení je tedy rovinná vlna:

$$B(x, t) = B_0 e^{-i\omega(t-x/c)}. \quad (1.13)$$

- $\sigma \gg \omega\varepsilon$ – pro dobře vodivá prostředí nebo pro nízké frekvence vlnění je řešení v ose x (v geometrii kde poloprostor $x > 0$ je vyplněn vodičem):

$$B(x) = B_0 e^{(i-1)x/\delta}, \quad (1.14)$$

pole tedy směrem dovnitř vodivého vzorku exponenciálně slábne s charakteristickou hloubkou vniku střídavého elektromagnetického pole

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega \sigma}}, \quad (1.15)$$

kde σ je vodivost prostředí, μ_0 jeho permeabilita a ω úhlová frekvence střídavého elektromagnetického pole.

Podmínka $\sigma \gg \omega\varepsilon$ je v našem případě snadno splněna, neboť měření probíhá při frekvencích maximálně řádu 10^2 Hz a i pro velmi špatné vodiče (např. čistá voda) je poměr $\sigma : \omega\varepsilon$ zhruba $10^3 : 1$.

1.3 Rovnice bratří Londonů

Bereme-li supravodivost jako stav s nekonečnou vodivostí, tedy stav, kdy elektron je pouze urychlován elektrickým polem a není bržděn srážkami, můžeme s pomocí prvního Newtonova zákona

$$m \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \mathbf{F}, \quad (1.16)$$

kde $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$ je působící elektrická síla a $\mathbf{j} = en_s \mathbf{v}$ je supravodivá proudová hustota, napsat první rovnici Londonů

$$\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = \frac{e^2 n_s}{m} \mathbf{E}, \quad (1.17)$$

kde e je náboj elektronu, n_s je hustota supravodivých elektronů a m je hmotnost elektronu (tento vztah v „ustálené“ podobě, tedy v čase $t \rightarrow \infty$ odpovídá Ohmovu zákonu 1.7 pro $\sigma \rightarrow \infty$).

Pokud dále rovnici 1.17 spojíme s prvními dvěma Maxwellovými rovnicemi, získáme

$$\lambda_L^2 \nabla \times \nabla \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.18)$$

kde

$$\lambda_L^2 = \frac{m}{e^2 n_s \mu_0} \quad (1.19)$$

je označení pro Londonovu hloubku vniku.

Vektorová identita říká „rot rot = grad div – laplace“, s využitím další Maxwellovy rovnice 1.4 vidíme, že

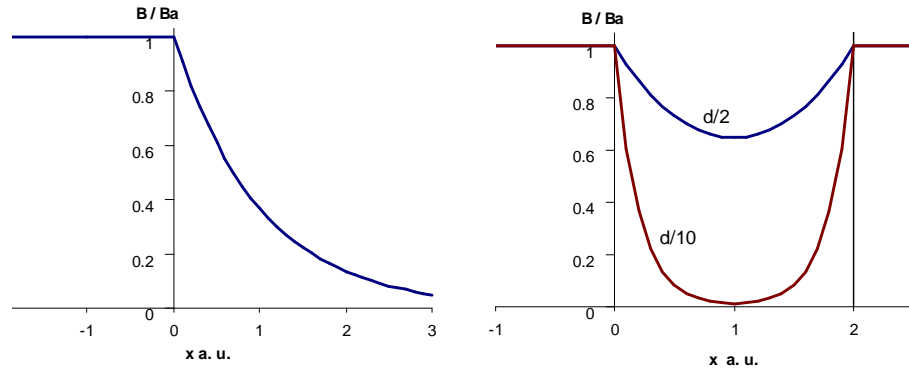
$$\lambda_L^2 \Delta \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.20)$$

ukazuje odstínění veškerých časových změn magnetické indukce a to na vzdálenosti λ_L .

Pod vlivem objevu Meissnerova jevu [3] se bratři Londonové [16] rozhodli upravit rovnici 1.20 do tvaru:

$$\lambda_L^2 \Delta \mathbf{B} = -\mathbf{B} \quad (1.21)$$

Tato rovnice má v ose x řešení $\mathbf{B}(x) = \mathbf{B}(0) \exp(-x/\lambda_L)$ v poloprostoru $x > 0$ vyplněném supravodičem. Obrázek 1.1 ukazuje exponenciální pokles a stínění pronikání vnějšího



Obrázek 1.1: Exponenciální pokles magnetického pole v polonekonečném supravodiči (vlevo) a pronikání pole skrz tenkou desku (vpravo), kde $\lambda = d/2$ a $\lambda = d/10$ (d je tloušťka desky)

magnetického pole s charakteristickou délkou λ_L a popisuje tak Meissnerův jev ¹.

Můžeme tedy také v rovnici 1.18 odstranit časové derivace a s využitím Maxwellovy rovnice 1.1 zapsat druhou rovnici Londonů ve tvaru

$$\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{e^2 n_s}{m} \mathbf{B}, \quad (1.22)$$

S využitím magnetického potenciálu je možné obé rovnice Londonů spojit do vztahu

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{A}, \quad (1.23)$$

tento vztah platí však jen v tzv. Londonově kalibraci, kdy $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$.

Poctivější a ne tak fenomenologický přístup k odvození rovnic Londonů podal F. London v publikaci [17].

¹Správným dosazením prvních dvou Maxwellových rovnic do první rovnice Londonů se ukáže, že také elektrické pole zaniká exponenciálně podle vztahu $\mathbf{E}(x) = \mathbf{E}(0) \exp(-x/\lambda_L)$.

1.4 Nelokální elektrodynamika a koherenční délka

Jednoduchý Ohmův zákon ve tvaru 1.7 říká, že proudová hustota v daném bodě je úměrná elektrickému poli v tomto bodě. Elektrony však mají svoji volnou dráhu l a proudová hustota v daném bodě je pak ovlivněna elektrickým polem v oblasti o rozměru řádově l , konkrétně (podle Chamberse, diskutován např. v [18])

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{3\sigma}{4\pi l} \int_V \frac{\mathbf{R}[\mathbf{R} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}')]e^{-R/l}}{R^4} d\mathbf{r}', \quad \mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}' \quad (1.24)$$

Proto lokální Ohmův zákon a vztahy z něj odvozené neplatí, pokud se \mathbf{E} výrazně mění na vzdálenosti kratší než l . To může mít vliv na vztah pro hloubku vniku elektromagnetického pole (skinefekt) 2.11 a další vztahy (2.13, 2.14, 2.15), pokud by hloubka vniku $\delta \leq l$. Naštěstí však podmínka $\delta > l$ je snadno splněna, neboť volná dráha elektronů i v čistých vzorcích je v řádu 0.1 mm, ale hloubka vniku při nízkých frekvencích je víc než 1 cm (viz kapitola 2.4).

Podobné zobecnění je nutné i pro Londonovu rovnici 1.23. Charakteristickým rozměrem oblasti, z které musíme brát v potaz vektorový potenciál při zjišťování proudové hustoty je zde Pippardova [19] koherenční délka čistého kovu (s velkou volnou drahou elektronů)

$$\xi_0 \approx \frac{\hbar E_F}{kT_c} \quad (1.25)$$

a navrhovaný vztah pro proudovou hustotu je

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi\xi_0\mu_0\lambda_L} \int_V \frac{\mathbf{R}[\mathbf{R} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}')]e^{-R/\xi}}{R^4} d\mathbf{r}', \quad \mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}', \quad (1.26)$$

kde ξ je koherenční délka ve znečištěném kovu (volná dráha elektronů je malá)

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{al}, \quad a \approx 1 \quad (1.27)$$

S tímto zobecněním je potřeba počítat, pokud se magnetické pole (ve formě potenciálu \mathbf{A}) mění na vzdálenosti kratší, než koherenční délka ξ . To je však právě případ supravodičů I. druhu, kde je vnější pole odstíněno na vzdálenosti $\delta \ll \xi$ (ta je v řádu μm , dá se však snížit přidáním nečistot, tím se však dostaneme k supravodiči II. druhu). Odpověď supraproudu na vnější pole je pak slabší a hloubka vniku pole je větší, než udává vztah 1.19. Pippard poznamenává, že pro $\xi \rightarrow 0$ se hloubka vniku chová jako $\xi^{-1/2}$, pro $\xi > \lambda_L$ se hloubka vniku ustálí na hodnotě λ_L .

1.5 Gorterův – Casimirův dvoukapalinový model

Gorter a Casimir [20] počítali volnou Helmholtzovu energii supravodiče jako směsi normálních a supravodivých elektronů.

Označíme-li podíl supravodivých elektronů $x(T)$, pak zřejmě $x(0) = 1$ a $x(T_c) = 0$, dále předpokládáme, že $x(T)$ nezávisí na magnetickém poli.

Z termodynamických úvah plyne, že volná energie supravodiče při teplotě absolutní nuly je $F_s(0) = -\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2(0)$ (kde $H_c(T)$ je kritické pole supravodiče) a volná energie normálního vodiče je $F_n = -\frac{1}{2}\gamma T^2$ (kde γ je parametr elektronového specifického tepla: $C_{el} = \gamma T$).

Napišeme-li teď volnou energii supravodiče při obecné teplotě jako lineární kombinaci

$$F_s(T) = -\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2(0)x - \frac{1}{2}\gamma T^2(1-x) \quad (1.28)$$

pak z rovnice pro rovnovážnou hodnotu $x(T)$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = 0 \quad (1.29)$$

nezískáme závislost x na teplotě.

Proto byla rovnice 1.28 zobecněna na tvar

$$F_s(T) = -\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2(0)x - \frac{1}{2}\gamma T^2 K(x), \quad (1.30)$$

kde $K(x)$ je nějaká pečlivě vybraná funkce.

V modelu G.-C. byla zvolena funkce $K(x) = \sqrt{1-x}$, což stačí k tomu, aby rovnice rovnováhy 1.29 dala řadu konkrétních výsledků (viz obrázek 1.2):

- $H_c(0) = T_c \sqrt{\gamma/2\mu_0}$ – zajímavý a jednoduchý výsledek
- $H_c(T)$ – teplotní závislost kritického magnetického pole, která dobře popisuje naměřené kritické křivky v H-T diagramu pro supravodiče I. druhu:

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right) \quad (1.31)$$

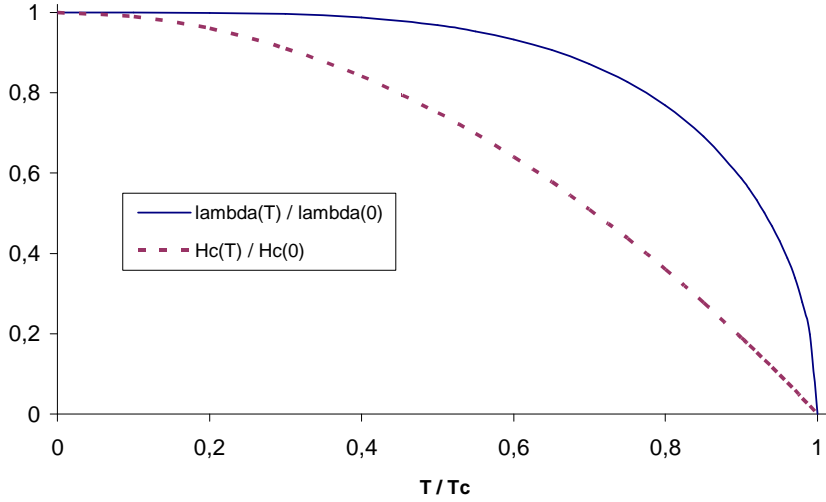
- $x = 1 - (T/T_c)^4$ – závislost hustoty supravodivých elektronů na teplotě, pokud připustíme jistý vztah hustoty x s hustotou supravodivých elektronů n_s z teorie Londonů (viz kapitola 1.3, pak ze vztahu 1.19) plyne $x \approx n_s \approx \lambda^{-2}$ a můžeme napsat vztah pro teplotní závislost hloubky vniku, který také dobře aproximuje naměřená data pro nízkoteplotní supravodiče:

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right)^{-1/2} \quad (1.32)$$

1.6 Ginzburgova – Landauova teorie

Základem této teorie je Landauova teorie fázových přechodů (vcelku podrobně zpracována v knize [21]). Ta zavádí parametr pořádku ψ (někdy též nazýván parametrem uspořádání) jako mikroskopickou kvantitativní vlastnost systému, která se nemění v objemu primitivní buňky (např. výchylka atomu z rovnovážné polohy, elektrická polarizace nebo v našem případě střední hustota supravodivých elektronů; nikoli však třeba lokální elektronová hustota, která se výrazně mění atom od atomu). Platí $\psi(T) = 0$ pro teploty vyšší, než kritická teplota T_c a $\psi(T) \neq 0$ pro $T < T_c$.

Pomocí parametru pořádku je pak Landauova volná energie F rozvedena v mocninnou řadu v okolí T_c . Tvar této řady je dán symetrií systému (s mohutným využitím teorie grup),



Obrázek 1.2: Grafické znázornění výsledků Gorterovy–Casimirovy teorie: redukované kritické magnetické pole a redukovaná hloubka vniku pole v závislosti na redukované teplotě

v případě supravodivosti je však parametr pořádku jednorozměrný a užívá se nejjednoduššího tvaru rozvoje (pro fázový přechod II. druhu)

$$F = \alpha\psi^2 + \frac{1}{2}\beta\psi^4, \quad (1.33)$$

s podmínkami, že $\beta > 0$ v okolí T_c a α prochází nulou v T_c a je záporné pod T_c .

Geniálním tahem Ginzburga a Landaua [22] bylo uvedení parametru pořádku jako komplexní vlnové funkce $\psi(\mathbf{r})$. Pak zkombinovali rozvoj 1.33 s normální Schrödingerovou rovnicí pro elektron v magnetickém poli (daném vektorovým potenciálem $\mathbf{A}(\mathbf{r})$) a postulovali tak rovnici pro hustotu volné energie

$$F = F_{n0} + \alpha\psi^2 + \frac{1}{2}\beta\psi^4 + \frac{1}{2m^*} |(-i\hbar\nabla - e^*\mathbf{A})\psi|^2 + \frac{1}{2}\mu_0 H^2, \quad (1.34)$$

kde poslední člen vyjadřuje hustotu energie magnetického pole.

Je nutné poznamenat, že rovnice 1.34 je rozvoj platný blízko teploty přechodu (tedy pro malé hodnoty $|\psi|$) a malé změny ψ v prostoru, dále pak kinetický člen (vliv polí a gradientů) je zapsán v zjednodušené aproximaci lokální elektrodynamiky a není tedy zohledněno Pippardovo zobecnění (viz kapitola 1.4) užitečné pro supravodiče I. druhu.

Protože ψ je vlastně vlnová funkce, platí ve shodě se známým vztahem s kvantové mechaniky pro hustotu elektronů

$$n_s = |\psi|^2 \quad (1.35)$$

a protože ψ je komplexní makroskopická veličina (stále je to také parametr pořádku), definuje tak makroskopickou fázi φ supravodivých elektronů vztahem

$$\psi(\mathbf{r}) = |\psi| \exp^{i\varphi(\mathbf{r})}. \quad (1.36)$$

Vztah 1.33 vlastně určuje rozdíl volných energií supravodivého a normálního stavu $F_s - F_n$ v případě absence polí a gradientů (tato situace nastává hluboko uvnitř supravodiče, kde jsou všechna pole odstíněna, parametr pořádku pak označujeme ψ_∞). Výsledkem hledání

rovnováhy (hledání minima volné energie) vztahu 1.33 je $\psi_\infty = 0$ pro $\alpha > 0$ (nezajímavý výsledek nad kritickou teplotou T_c) a

$$|\psi_\infty|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad \text{pro } \alpha < 0, \quad (1.37)$$

což při zpětném dosazení do 1.33 dává velikost kondenzační energie

$$F_s - F_n \equiv -\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 = -\frac{\alpha^2}{2\beta} \quad (1.38)$$

Z podmínek, jaké jsou kladeny na parametr α , jej můžeme aproximovat jako přímkovou závislost (tedy první člen Taylorova rozvoje)

$$\alpha(T) = \left. \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right|_{T=T_c} (T - T_c) \quad (1.39)$$

a parametr β můžeme brát $\beta = \text{const.}$

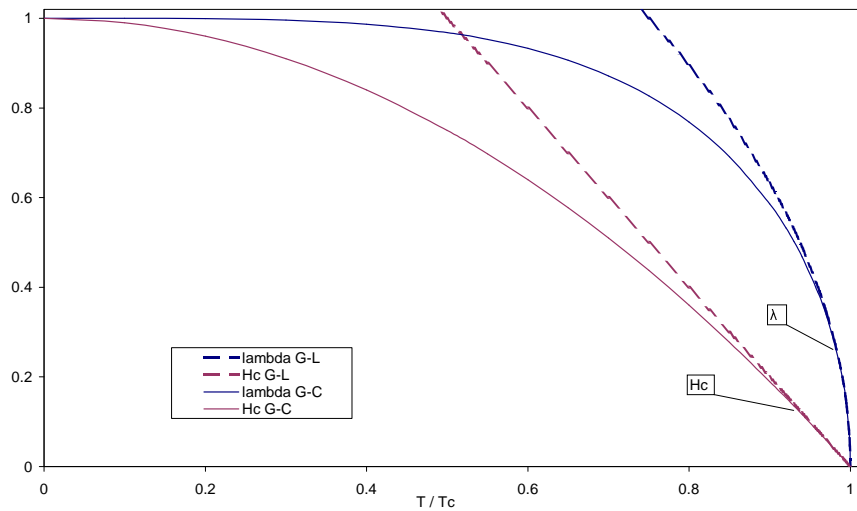
Z uvedených aproximací vidíme, že $H_c(T) \sim |\alpha(T)|$ a $|\psi(T)|^2 \sim -\alpha(T)$, tedy teplotní závislosti $H_c(T)$ a $|\psi(T)|^2$ jsou

$$H_c(T) = H'_c(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (1.40)$$

a také

$$|\psi(T)|^2 = n_s \sim \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (1.41)$$

v těsné blízkosti pod T_c . Tyto teplotní závislosti jsou odlišné od empirických závislostí, které dává model Gortera a Casimira (kapitola 1.5, konkrétně vztahy 1.31 a 1.32). To je zřejmě způsobeno aproximací $\alpha(T)$ a β jen v prvním řádu, vždyť také $1 - T/T_c$ je prvním členem rozvoje funkce $1 - (T/T_c)^2$, konkrétně $1 - (T/T_c)^2 \approx 2(1 - T/T_c)$, tedy hodnota $H'_c(0)$ ze vztahu 1.40 je dvojnásobkem hodnoty $H_c(0)$ ze vztahu 1.31.



Obrázek 1.3: Čárkovaně jsou vyznačeny redukované teplotní závislosti kritického magnetického pole a hloubky vniku pole pro nejhrubší aproximace parametrů α a β , plnou čarou pak zpřesnění napodobující výsledky Gortera a Casimira

Teplotní rozsah platnosti se dá empiricky prodloužit tak (viz obrázek 1.3), že zvolíme parametry α a β takovým způsobem, aby výsledné kritické pole a hustota supravodivých elektronů odpovídaly přibližným naměřeným závislostem (tedy vztahům 1.31 a 1.32). Není těžké ověřit, že toho dosáhneme zvolením

$$\alpha(T) \approx -\frac{T_c^2 - T^2}{T_c^2 + T^2} \quad (1.42)$$

$$\beta(T) \approx \frac{T_c^4}{(T_c^2 + T^2)^2} \quad (1.43)$$

Z podmínky minima volné energie ve vztahu 1.34 plynou známé Ginzburgovy–Landauovy diferenciální rovnice

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - e^*\mathbf{A})^2\psi = 0 \quad (1.44)$$

$$\mathbf{j} = \frac{e^*}{m^*}|\psi|^2(\hbar\nabla\varphi - e^*\mathbf{A}), \quad (1.45)$$

kde druhý vztah je vlastně obyčejný kvantověmechanický tok s využitím $\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^* = 2i\nabla\varphi$ a proměnná φ označuje fázi vlnové funkce definované jako $\psi = |\psi|e^{i\varphi}$.

Při řešení těchto diferenciálních rovnic se používá okrajová podmínka

$$(-i\hbar\nabla - e^*\mathbf{A})\psi|_n = 0 \quad (1.46)$$

zakazující tečení proudu skrz povrch supravodiče.

Pro $\nabla\psi$ jdoucí k nule získáme z rovnice 1.45 stejný vztah, který odvodili bratři Londoňové (vztah 1.23) a stejnou úvahou můžeme dojít ke Ginzburgově–Landauově délce vniku magnetického pole

$$\lambda_{GL}^2 = \frac{m^*}{e^{*2}|\psi|^2\mu_0} \quad (1.47)$$

a pokud uvážíme supravodivost ve formě Cooperových párů (jeden ze základních pilířů mikroskopické BCS teorie), tedy $m^* = 2m$, $e^* = 2e$ a hustota Cooperových párů $n_C = |\psi|^2/2$, dostaneme

$$\lambda_{GL}^2 = \frac{m}{e^2 n_C \mu_0}. \quad (1.48)$$

Ginzburgovy–Landauovy diferenciální rovnice umožňují vypočítat chování supravodičů v okolí kritické teploty i v složitých situacích, kdy jsou přítomny velké gradienty hustoty supravodivých elektronů a silná proměnná pole, jako např. povrch vzorku, tenké vrstvy, nehomogenity, kvantové víry . . . Je však třeba pamatovat na to, že jsou odvozeny za aproximace lokální elektrodynamiky.

Pokud přepíšeme rovnici 1.44 ve smyslu normalizované (pro jednoduchost reálné) vlnové funkce $f = \psi/\psi_\infty$ a bez magnetického potenciálu \mathbf{A} , dostaneme jednoduchý tvar

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + f - f^3 = 0, \quad (1.49)$$

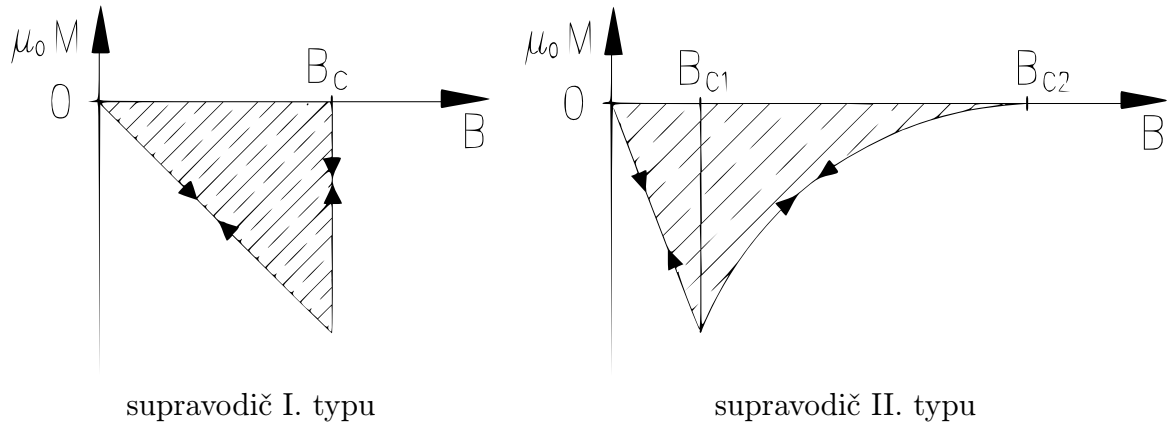
ze kterého přirozeně plyne definice Ginzburgovy–Landauovy koherenční délky $\xi(T)$ jako

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|}. \quad (1.50)$$

Tato délka je něco docela jiného, než Pippardova délka ξ_0 , která vznikla na základě hrubých úvah a relací neurčitosti [19] a je teplotně nezávislá. Naproti tomu GL koherenční délka $\xi(T)^2 \sim (1 - T/T_c)^{-1}$ v nejjednodušší aproximaci. Ovšem jistá spojitost tu je, neboť $\xi(T)$ je charakteristická délka, na které zanikne malá odchylka ψ od ψ_∞ a navíc v čistých supravodičích se ukazuje, že $\xi(T) \approx \xi_0$ pro T dostatečně hluboko pod T_c (viz např. [23]).

Nezměrný význam koherenční délky vyplyne při studiu energie rozhraní mezi normální a supravodivou fází: hustota supravodivých elektronů se ustálí na vzdálenosti řádově ξ a magnetické pole je vytlačeno na délce λ_{GL} pod povrchem supravodiče. Rozeznáváme dva případy vzájemného vztahu těchto délek:

- $\lambda_{GL} \ll \xi$ – supravodiče I. druhu – při rozhraní je oblast, z níž už je pole vytlačeno, ale elektrony ještě nesnížily svou energii kondenzací, takové rozhraní je energeticky nevýhodné, proto pozorujeme úplné vytlačení magnetického pole (viz obrázek 1.4)
- $\lambda_{GL} \gg \xi$ – supravodiče II. druhu – naopak existuje oblast, z níž není pole vypuzeno a elektrony už zkondenzovaly, rozhraní je energeticky výhodné a od určité velikosti vnějšího pole (B_{c1}) začne toto vnikat do supravodiče ve formě vírů (viz obrázek 1.4, pokles magnetizace je způsoben zmenšováním objemu supravodivé části vzorku)



Obrázek 1.4: Magnetizační křivky pro supravodič I. a II. typu

S výhodou se zde zavádí parametr κ jako poměr těchto délek

$$\kappa(T) = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)}, \quad (1.51)$$

protože zůstává konečný i v blízkosti T_c , kde $\lambda_{GL}(T)$ i $\xi(T)$ divergují jako $(T_c - T)^{-1/2}$. Dá se ukázat, že přesná hodnota, která rozděluje supravodiče I. a II. druhu je $\kappa = \sqrt{2}/2$ [24].

Je třeba zdůraznit, že rozvoj do čtvrté mocniny ψ 1.33 popisuje pouze fázové přechody II. druhu. Ačkoli jedním z výsledků teorie je teplotní závislost kritického pole H_c , kdy dochází k přechodu I. druhu, G–L teorie zůstává u spojitého přechodu a nebere v potaz hysterezní jevy jako např. podchlazení normální fáze.

1.7 Fluktuace v GL teorii

V předchozí kapitole jsme předpokládali, že se ve skutečnosti realizuje jen stav s nejnižší energií, proto jsme hledali minimum volné energie (vztah 1.34). Vlivem tepelných fluktuací se však mohou se značnou pravděpodobností vyskytnout stavy, kdy vlnová funkce ψ se mírně odlišuje od ψ_{min} tak, že celková volná energie je navýšena o $\sim k_B T$. Fluktuace se snáze projeví ve vysokoteplotních supravodičích, kdy je jednak vyšší teplota a také menší koherenční délka ξ , elektron tak interaguje jen s nevelkým počtem sousedů.

Tyto fluktuace omezují platnost Landauovy teorie fázových přechodů v blízkosti kritické teploty (relativní změna ψ roste když $\psi \rightarrow 0$) a v supravodiči se projeví těmito jevy:

- částečný vznik supravodivosti blízko nad T_c
- částečné potlačení supravodivosti blízko pod T_c

První z těchto jevů byl poprvé pozorován v roce 1967 na tenkých vrstvách [25], kde vodivost vzorku rostla jako $(T - T_c)^{-1/2}$ pro teploty blízko nad T_c . Podobně lze pozorovat slabou diamagnetickou susceptibilitu nad T_c . Uvážíme-li, že díky fluktuacím vznikají supravodivé oblasti o velikosti zhruba ξ , lze odvodit (viz [26]) vztah pro diamagnetickou susceptibilitu $\chi(T) \approx -\xi(T)$, pokud dále platí vztah pro Ginzburgovu–Landauovu koherenční délku 1.50 i pro teploty nad T_c , získáme

$$\chi = \chi_0 \left(\frac{T_c}{T - T_c} \right)^{1/2}, \quad (1.52)$$

kde χ_0 je řádově Landauova diamagnetická susceptibilita. Tento jev je obtížně pozorovatelný, neboť jej zastíní samotný Meissnerův jev, jenž je $10^7 \times$ silnější.

Tyto fluktuace jsou potlačovány magnetickým polem a vztah 1.52 platí jen pro pole řádově $10 \mu\text{T}$. Navíc jsou silnější v čistých supravodičích, kde je velká koherenční délka, narozdíl od běžné závislosti, kdy fluktuace s rostoucí ξ slábnou.

Druhý jev, tedy vznik nenulového odporu supravodiče blízko pod kritickou teplotou, je způsoben zejména tepelně aktivovaným pohybem vírů (plazení vírů).

1.7.1 Fluktuace z termodynamického pohledu

Tepelná fluktuace způsobí změnu rovnovážné vlnové funkce ψ o hodnotu $\delta|\psi|$, tím se zvýší volná energie v objemu řádově ξ^3 o δF . Pravděpodobnost takovéto fluktuace je

$$P(\delta|\psi|) = C \int e^{-\delta F/k_B T}, \quad (1.53)$$

kde C je normalizační konstanta taková, aby celková pravděpodobnost byla 1.

Můžeme tedy spočítat střední hodnotu fluktuací

$$\langle (\delta|\psi|)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\xi_0^3 |\alpha|}, \quad (1.54)$$

po vhodném dosazení získáme podmínku platnosti Landauovy teorie

$$\left| 1 - \frac{T}{T_c} \right| \gg \left(\frac{k_B T_c}{\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2(0) \xi_0^3} \right)^2 \equiv G_i, \quad (1.55)$$

kde G_i je tzv. Ginzburgovo číslo, celý vztah je pak konkrétní formou Ginzburgova kritéria ve třech dimenzích. Pečlivějším postupem lze odvodit (viz např. [27]) poněkud upravené kritérium

$$\left|1 - \frac{T}{T_c}\right| \gg \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T_c}{16\pi\mu_0 H_c^2(0)\xi_0^3} \right)^2, \quad (1.56)$$

které se liší jen konstantou, nicméně výrazně.

Dosadíme-li skutečné hodnoty pro běžné supravodiče, zjistíme, že efekt těchto fluktuací je velmi malý. Relativní teplotní interval v okolí T_c ve kterém můžeme očekávat projevy fluktuací, je pro Sn , Pb a Nb po řadě $7 \cdot 10^{-15}$, $2 \cdot 10^{-13}$ a $1 \cdot 10^{-12}$.

Odlišná je však situace v systémech s nižší dimenzí, kde se fluktuace projeví mnohem výrazněji. Tato situace se dá očekávat v případě vrstevnatých kuprátů, tedy vysokoteplotních supravodičů.

1.8 Kvantové víry

Jak již bylo uvedeno, parametr κ zavedený rovnicí 1.51 rozděluje supravodiče na dvě skupiny. Přesná hodnota, kdy dochází ke změně znaménka povrchové energie rozhraní mezi normální a supravodivou fází je $\kappa = \sqrt{2}/2$.

Tedy pokud je $\kappa > \sqrt{2}/2$, bude od nějakého dolního kritického pole H_{c1} pronikat toto pole do objemu supravodiče ve formě vírů, nesoucích kvantum magnetického toku Φ_0 . Velikost tohoto pole můžeme odhadnout tak, že při vnějším poli H_{c1} je uvnitř víru také pole H_{c1} , to proniká do hloubky λ do supravodiče. Tok vírem je pak zhruba $\pi\lambda^2 H_{c1}$ a ten se právě rovná kvantu Φ_0 . Tedy

$$H_{c1} \approx \frac{\Phi_0}{\pi\lambda^2}. \quad (1.57)$$

Při horním kritickém poli H_{c2} zaniká supravodivost, víry se k sobě dostávají na vzdálenost ξ , tok plochou víru je tedy zhruba $\pi\xi^2 H_{c1}$. Stejnou úvahou jako v předchozím odstavci získáme

$$H_{c2} \approx \frac{\Phi_0}{\pi\xi^2}. \quad (1.58)$$

Právě kvantové víry a jejich interakce se strukturou vzorku z velké části určují praktické vlastnosti supravodičů. Pohyb vírů v supravodiči totiž indukuje napětí a ačkoli je vzorek v supravodivém stavu, jeho odpor není nulový. Toto se dá pozorovat jako zanikání „perzistentních“ proudů v supravodivém prstenci. Názorná představa je taková, že magnetické pole ze středu prstence může prstencem projít ve formě víru a celkový magnetický tok uzavřený v prstenci se zmenší (toto není možné, resp. je velmi nepravděpodobné v supravodič I. druhu, v nich tedy proud nezaniká).

V praxi se tedy snažíme zabránit pohybu vírů zavedením umělých poruch, na kterých se víry zachytí (tzv. pinning). Opačnou snahu vynakládáme při zkoumání mechanismů supravodivosti, kde se snažíme maximálně eliminovat vliv struktury na měřené vlastnosti, velké nároky jsou proto kladeny na kvalitu vzorku.

1.9 Mikroskopická teorie BCS

BCS je zkratka složená s iniciál objevitelů této teorie, jsou to jmenovitě Bardeen, Cooper, Schrieffer. Základy této teorie byly položeny prací [28], několik let po vzniku teorie

Ginzburga a Landaua, ale teprve BCS teorie ukázala obecnou platnost do té doby čistě fenomenologických GL rovnic na mikroskopickém základě.

Po objevu izotopového jevu (tedy závislosti kritické teploty na počtu neutronů v jádře supravodivého prvku, viz např. [29]) bylo zřejmé, že supravodivost je výsledkem elektronové–fononové interakce. Ještě dříve však tento mechanismus navrhl Fröhlich [30]. Cooper [31] ukázal, že jakkoli slabá přitažlivá interakce mezi elektrony při Fermiho mezi vede k tvoření elektronových párů (s opačnými \mathbf{k} vektory a opačnými spiny, jde o bosony s nulovou celkovou hybností), které kondenzují těsně nad Fermiho povrchem odděleny malou energetickou mezerou. Tento jev nelze postihnout poruchovým počtem, proto se na mikroskopickou teorii supravodivosti čekalo tak dlouho ...

Ovšem užitečné výsledky se z BCS teorie vyvozují obtížně, protože je při řešení třeba přejít do druhého kvantování přes kreační a anihilační operátory pro Cooperovy páry (nebo přes Bogoljubovu transformaci k operátorům pro kvazičásticové excitace). Rovnice jsou nelokální a uvažují nekonečné homogenní prostředí. Proto při praktických výpočtech, kdy nehrají významnou úlohu excitace a energetická mezera, používá „jednoduchá“ Ginzburgova–Landauova teorie (viz kapitola 1.6).

Pro energii excitace (vytvořením jednoho elektronu rozbitím páru \mathbf{k} , $-\mathbf{k}$) $E_{\mathbf{k}}$ platí vztah

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta_{\mathbf{k}}^2}, \quad (1.59)$$

kde $\varepsilon(\mathbf{k})$ je kinetická energie počítaná od Fermiho meze a $\Delta_{\mathbf{k}}$ je tzv. kondenzační energie páru, je to nejmenší energie excitace a protože rozbíjíme pár elektronů, musíme překonat energetickou mezeru $2\Delta_{\mathbf{k}}$.

V základní aproximaci, kdy se jednoduše zvolí tvar přitažlivého potenciálu tak, že je rovný konstantě V pro elektrony vzdálené maximálně o $\hbar\omega_m$ od E_F a jinak nulový, je parametr $\Delta_{\mathbf{k}}$ nezávislý na kvantovém čísle \mathbf{k} , se dá dojít (po dalších zjednodušeních, jako např. že hustota stavů je konstantní v blízkém okolí E_F) až k obecnému vztahu

$$1 = V\mathcal{D}(0) \int_0^{\hbar\omega_m} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}} \tanh\left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}}{2k_B T}\right) d\varepsilon, \quad (1.60)$$

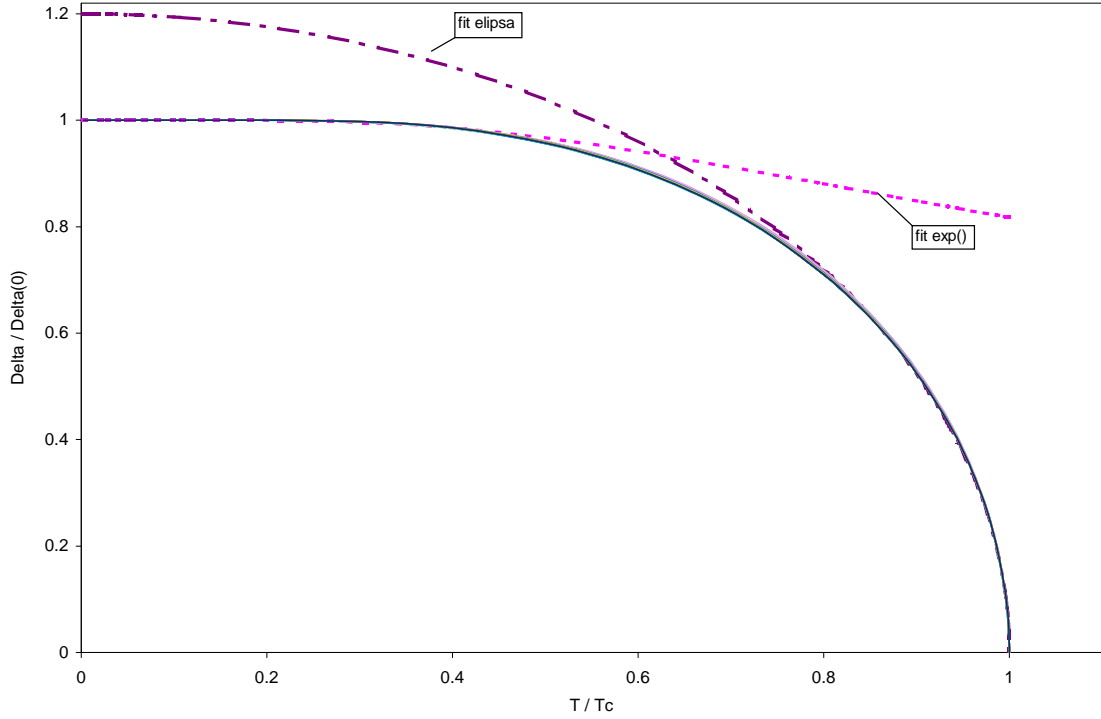
kde $\hbar\omega_m$ je maximální energie fononů (něco jako mezní frekvence z Debyeovy teorie kmitů mříže), $\mathcal{D}(0)$ je hustota stavů na Fermiho mezi a V je parametr elektronové–fononové interakce. Bezrozměrný součin $V\mathcal{D}(0)$ určuje tzv. sílu vazby.

Numerickým řešením rovnice 1.60 lze zjistit teplotní závislost šířky energetické mezery a závislost na parametrech $V\mathcal{D}(0)$ a $\hbar\omega_m$. Výsledný tvar závislosti redukované velikosti mezery $\Delta/\Delta(0)$ na redukované teplotě T/T_c (viz obrázek 1.5) je univerzální a nezávisí na síle vazby (součinu $V\mathcal{D}(0)$) ani na mezním kmitočtu ω_m . Pro teploty nižší než $0.4T_c$ je $\Delta(T)$ téměř teplotně nezávislá, přesněji platí $\Delta(T)/\Delta(0) = 1 - \exp(-1.7T_c/T)$. V okolí T_c se numerické řešení aproximuje částí elipsy: $\Delta(T)/\Delta(0) = 1.2\sqrt{1 - (T/T_c)^2}$, fit platí dobře² pro teploty nad $0.8T_c$.

Snadno zjistíme velikost mezery při nulové teplotě $\Delta(0)$ zjednodušením rovnice 1.60 a integrací, výsledek je

$$\Delta(0) = \frac{\hbar\omega_m}{\sinh(1/V\mathcal{D}(0))}, \quad (1.61)$$

²Celá numericky zjištěná křivka 1.5 se dá vykreslit jako funkce $\delta^2 = (1-t^2)(1+\frac{5}{2}t^2)/(1+\frac{4}{3}t^2)$ s absolutní chybou řádu 0.001, ale tato funkce se chová nefyzikálně (má lokální maximum) v blízkosti $T = 0$.



Obrázek 1.5: Numerické řešení rovnice 1.60 pro $\hbar\omega_m = 2\text{K} \div 20000\text{K}$ a $V\mathcal{D}(0) = 0.1\text{K} \div 100\text{K}$ ($11.6\text{ K} = 1\text{ meV}$) spolu s často užívanými fity pro teploty blízké 0 K a T_c

který v případě *slabé vazby*, tedy pro $V\mathcal{D}(0) < 0.4$, lze zjednodušit na

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_m e^{-1/V\mathcal{D}(0)}, \quad (1.62)$$

naopak v případě *silné vazby* ($V\mathcal{D}(0) > 5$) platí

$$\Delta(0) = \hbar\omega_m V\mathcal{D}(0). \quad (1.63)$$

Obtížnější již je zjištění kritické teploty T_c (tedy teploty, při níž mezera vymizí), neboť vztah 1.60 nelze ani po dosažení $\Delta(T) = 0$ analyticky zintegrovat. V limitních případech se však chová podobně jako již zmíněná $\Delta(0)$:

$$k_B T_c \approx 1.14\hbar\omega_m e^{-1/V\mathcal{D}(0)} \quad \text{pro } V\mathcal{D}(0) < 0.6, \quad (1.64)$$

$$k_B T_c = \frac{1}{2}\hbar\omega_m V\mathcal{D}(0) \quad \text{pro } V\mathcal{D}(0) > 3. \quad (1.65)$$

Takto lze odvodit slavný výsledek BCS torie (za předpokladu slabé vazby)

$$2\Delta(0) \approx 3.53k_B T_c, \quad (1.66)$$

který je ověřitelný experimentálně a dobře mu odpovídají jednoduché nízkoteplotní supra vodiče. Velmi dobré splnění vztahu 1.66 s konstantou blízko teoretické hodnotě 3.53 (v intervalu $\langle 3.4, 3.6 \rangle$) nastává např. u V, Ga, Mo, In, Sn, Ta, Tl; nikoli již u Hg, Pb.

Poznamenejme jen, že v aproximaci silné vazby dostaneme výsledek podobný: $2\Delta(0) \approx 4k_B T_c$.

Celková kondenzační energie systému (rozdíl energií normálního základního stavu a supravodivého základního stavu) je

$$E_c = -2\mathcal{D}(0) \frac{\hbar^2 \omega_m^2}{e^{2/V\mathcal{D}(0)} - 1} \quad (1.67)$$

a v aproximaci slabé vazby

$$E_c = -\frac{1}{2}\mathcal{D}(0)\Delta^2. \quad (1.68)$$

Uvážíme-li, že rozdíl vnitřní energie normální a supravodivé fáze je $E_c = B_c(0)^2/2\mu_0$, ihned dojdeme ke vztahu

$$B_c^2(0) = \mu_0\mathcal{D}(0)\Delta^2(0) \approx 1.32\mu_0\mathcal{D}(0)k_B^2T_c^2, \quad (1.69)$$

kde druhá část rovnosti přímo plyne ze slavného výsledku 1.66.

Tento vztah, udávající vztah kritického pole a kritické teploty, stojí za povšimnutí. Je totiž nápadně podobný jednomu výsledku jednoduché Gorterovy–Casimirovy teorie (viz kapitola 1.5), konkrétně vztahu $H_c(0) = T_c\sqrt{\gamma/2\mu_0}$. Porovnáním dojdeme k rovnosti

$$\gamma \approx 2,65\mathcal{D}(0)k_B^2, \quad (1.70)$$

kde γ je koeficient elektronové tepelné kapacity, $\mathcal{D}(0)$ je hustota stavů na Fermiho mezi a k_B je známá Boltzmannova konstanta. Výpočet měrného tepla Fermiho plynu volných elektronů dává klasický výsledek

$$C_{el}(T) = \frac{1}{3}\pi^2\mathcal{D}(0)k_B^2T, \quad (1.71)$$

tedy až na konstantu stejný výsledek, jako 1.70 (pro představu $\frac{1}{3}\pi^2 \approx 3,29$), což zpětně přidává určitou vážnost fenomenologické teorii Gortera a Casimira.

V roce 1959 Gor'kov ukázal, že Ginzburgova–Landauova teorie je limitní případ teorie BCS blízko T_c , kde je parametr pořádku ψ přímo úměrný parametru energetické mezery Δ . Nelze ale každou pozorovanou vlastnost supravodiče (např. velikost kritického pole) v blízkosti T_c přímo připisovat změně energetické mezery, neboť vlivem silných polí, velkých proudových hustot a gradientů dochází také k rozmazání hranic gapu.

Kapitola 2

Měření magnetických vlastností látek

Magnetické vlastnosti látek (spontánní magnetizaci, indukovaný moment ve stejnosměrném a střídavém poli – stejnosměrnou a střídavou susceptibilitu) v závislosti na teplotě, intenzitě magnetického pole a jiných parametrech měříme tzv. magnetometrem. Magnetometry dělíme podle principu činnosti na dvě naprosto rozdílné skupiny:

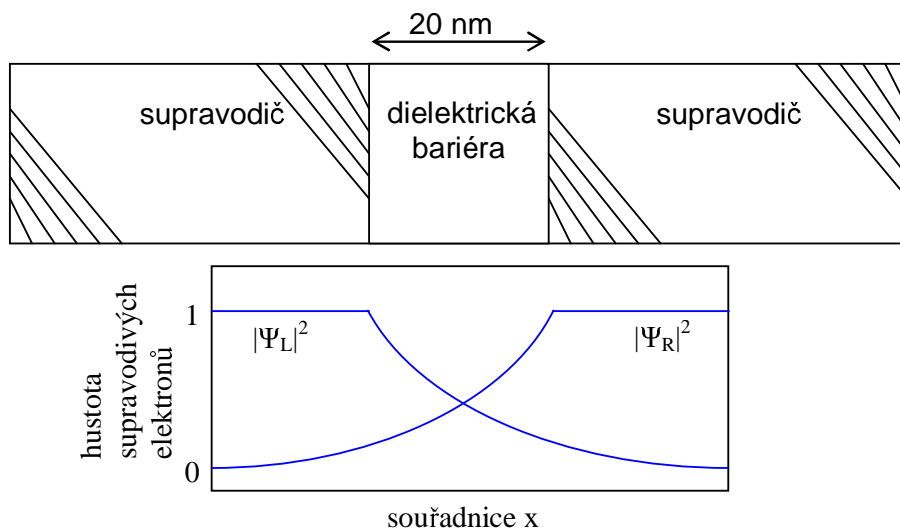
- silové magnetometry – pomocí citlivých vah měříme sílu, která působí na vzorek v nehomogenním magnetickém poli podle vztahu $F_x = -m_x \cdot \nabla_x B_x$, kde m_x je x-ová složka celkového magnetického momentu vzorku $m_x = VM_x$, M je magnetizace. Měříme statické veličiny.
- induktivní magnetometry – odezvu vzorku měříme pomocí cívek. Tyto se dále dělí:
 - vibrační – vzorek kmitá v homogenním poli relativně vůči cívce, indukované napětí $U \sim VMfa$, je tedy úměrné objemu vzorku, jeho magnetizaci a frekvenci a amplitudě kmitavého pohybu; měříme statické veličiny
 - extrakční – vzorek ve statickém poli protáhneme tzv. gradientními cívkami (viz kap. 2.1.4) a měříme indukované napětí, to je úměrné rychlosti protažení, měříme statické veličiny; použijeme-li však supravodivý transformátor a pole měříme skvidem (viz dále), můžeme pak vzorek protahovat libovolně pomalu a působit na něj přídatným střídavým polem, tak zjistíme stejnosměrnou i střídavou magnetizaci (susceptibilitu)
 - s pevným vzorkem – pomocí vnějších cívek působíme na vzorek stejnosměrným i střídavým polem a měříme napětí indukované ve snímací cívce, to je opět úměrné frekvenci a zjistíme tedy pouze střídavou susceptibilitu; použijeme-li supravodivý transformátor a skvid k měření pole, výstupní signál již není úměrný frekvenci a můžeme měřit i stejnosměrné vlastnosti vzorku (toto je případ měřící aparatury použité v této práci)

2.1 Skvidový magnetometr

Skvidový magnetometr je založen na činnosti „součástky“ zvané SQUID (Superconducting Quantum Interference Device; česky skvid). Skvid měří magnetický tok na základě Josepsonova jevu.

2.1.1 Josephsonovy jevy

Angličan B. D. Josephson roku 1962 předpověděl existenci jevů, které se odehrávají mezi dvěma supravodiči oddělenými tenkou bariérou (tzv. Josephsonův přechod). Jako přechod slouží buď izolační vrstva tloušťky desítek nm nebo zúžení supravodiče (viz obrázek 2.1). Dochází zde k tunelování supravodivých elektronů (Cooperových párů, viz. teorie BCS, ka-



Obrázek 2.1: schématické znázornění Josephsonova přechodu

pitola 1.9) a ke změně fáze komplexní makroskopické vlnové funkce, jak ji zavedli Ginzburg a Landau (kapitola 1.6). Je-li spojeno více Josephsonových přechodů, dochází k makroskopické kvantové interferenci této fáze a plně se tak potvrzuje správnost myšlenky komplexní vlnové funkce (komplexního parametru pořádku).

Rozlišujeme dva Josephsonovy jevy [7], [8]:

- stejnosměrný Josephsonův jev:

$$j = j_c \sin \Delta\varphi \quad (2.1)$$

popisuje závislost stejnosměrného supravodivého proudu j na rozdílu fází vlnových funkcí $\Delta\varphi$ obou supravodičů, kritický proud j_c závisí na materiálu, geometrii přechodu a teplotě

- střídavý Josephsonův jev:

$$\hbar \partial(\Delta\varphi)/\partial t = 2eV \quad (2.2)$$

udává souvislost mezi časovou změnou fázového rozdílu $\Delta\varphi$ a spádem napětí V na přechodu

Tyto jevy určují chování Josephsonova přechodu při působení elektrického proudu a napětí. První vztah udává nejvyšší proud, který může přechodem téct, kdy je přechod ještě supravodivý (nevzniká úbytek napětí). Druhý vztah říká, že při změně rozdílu fází vzniká na přechodu napětí a dochází k disipaci energie.

2.1.2 SKVIDy

Sestrojíme-li supravodivý prstenec a přerušíme jej dvěma stejnými Josephsonovými přechody (levým a pravým), vznikne supravodivý kvantový interferometr. Rozdíly fází $\Delta\varphi_L$

a $\Delta\varphi_P$ levým a pravým přechodem jsou na sobě závislé, protože při oběhu po obvodu prstence musí být fáze jednoznačná:

$$\Delta\varphi_L - \Delta\varphi_P = 2\pi\Phi/\Phi_0 + 2\pi n \quad (2.3)$$

kde $\Phi = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$ je magnetický tok v prstenci, který způsobuje posun fáze vlnové funkce v supravodivé části prstence a $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \cdot 10^{-15}$ Wb je kvantum magnetického toku.

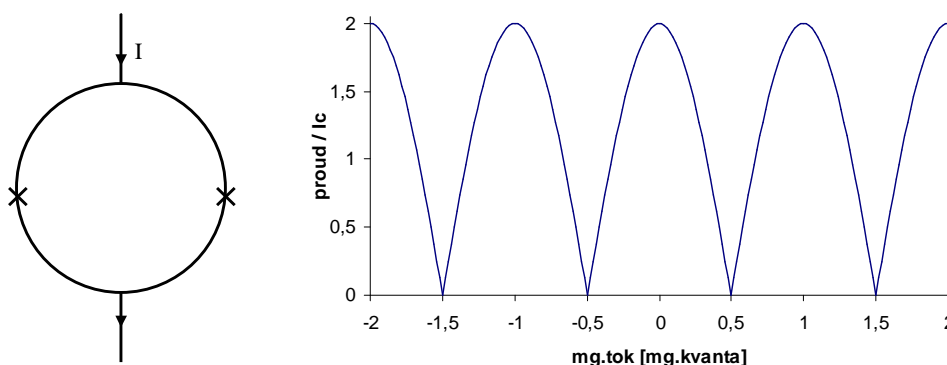
Nyní s využitím vztahu pro stejnosměrný Josephsonův jev 2.1 snadno odvodíme supravodivý proud interferometrem:

$$I = I_c[\sin(\Delta\varphi_L) + \sin(\Delta\varphi_P)] , \quad (2.4)$$

zvolíme-li fáze ve tvaru $\Delta\varphi_L = \varphi_0 + \pi\Phi/\Phi_0$ a $\Delta\varphi_P = \varphi_0 - \pi\Phi/\Phi_0$ (abychom splnili podmínku 2.3), získáme po úpravě ($\varphi_0 = \pi/2$)

$$I = 2I_c \cos(\pi\Phi/\Phi_0) . \quad (2.5)$$

Dochází zde k interferenci dvou makroskopických vlnových funkcí (viz obrázek 2.2) a

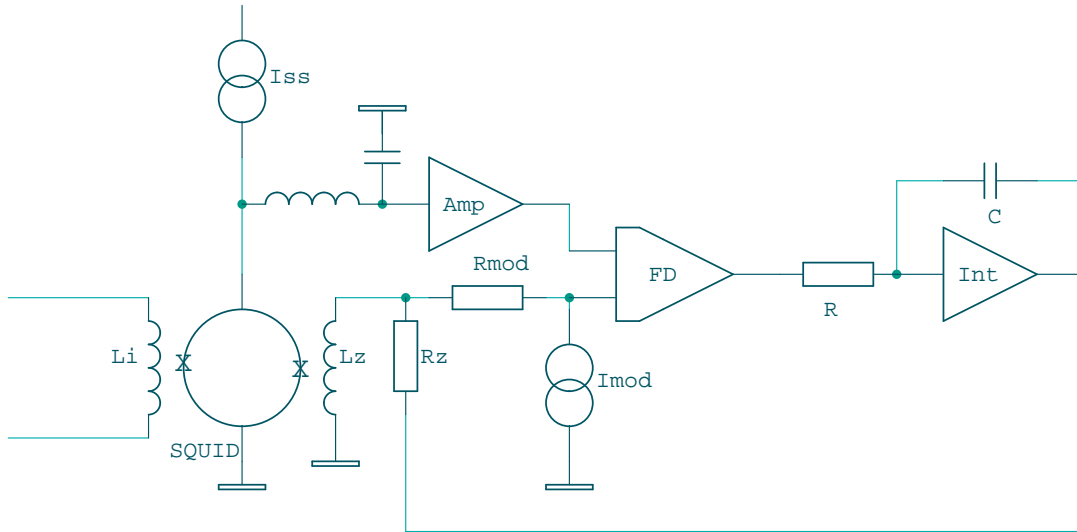


Obrázek 2.2: Skvidový interferometr a periodická závislost proudu skvidem na magnetickém toku prstencem

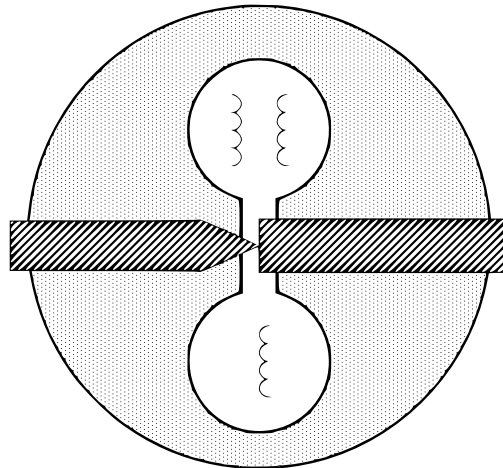
proud je periodickou funkcí Φ s periodou Φ_0 (jednoduchý vztah 2.5 platí za předpokladu, že plocha prstence je mnohem větší než plocha samotného spoje a že pole není natolik silné, aby ovlivnilo činnost samotného spoje).

V praxi se nechá interferometrem protékat konstantní proud a úbytek napětí na paralelně zapojených Josephsonových přechodech je také periodickou funkcí Φ s periodou Φ_0 (podobně jako v 2.5). Takto vznikne stejnosměrný skvid[9]. Pomocí elektroniky skvidu (viz obrázek 2.3) se jeho pracovní bod udržuje v těsné blízkosti některého extrému této závislosti a v prstenci se tak udržuje konstantní magnetický tok Φ . Toho se dosahuje pomocí zpětnovazební cívky, která vyrovnává změny magnetického toku prstencem skvidu způsobené vnějším (měřeným) polem. Výstupním údajem může být např. proud zpětnovazební cívkou.

Dalším typem je tzv. střídavý skvid (viz obrázek 2.4), který pracuje s jediným přechodem na prstenci a je jednodušší na výrobu a nastavení pracovních podmínek (stejnosměrný skvid se úspěšně rozmohl až s využitím litografických metod). Skvid je indukčně vázán na vysokofrekvenční rezonanční obvod (viz obrázek 2.5), ten indukuje přechody kvant φ_0 prstencem. Přechod kvanta je svázán se vznikem napětí na Josephsonově přechodu a k



Obrázek 2.3: Schéma magnetometru se stejnosměrným skvidem: I_{ss} – zdroj stejnosměrného proudu, *Amp* – zesilovač, *FD* – fázový detektor, *Int* – integrátor (RC konstanta určuje rychlost skvidu), I_{mod} – zdroj modulace, L_z – zpětnovazební cívka, L_i – vstupní cívka (supravodivý transformátor)

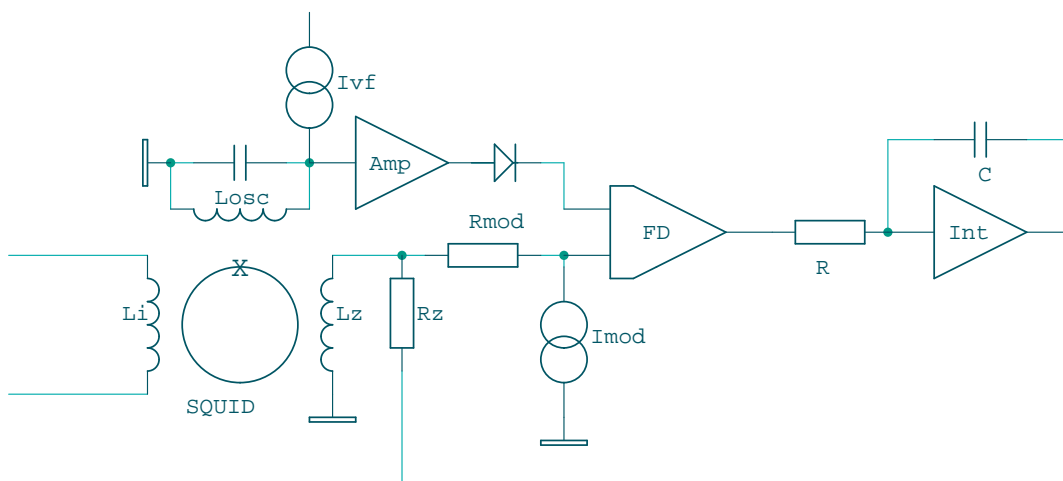


Obrázek 2.4: konkrétní provedení skvidu – do niobového válečku jsou vyvrtány dva otvory pro cívky (supravodivou vstupní, zpětnovazební a cívku LC obvodu), otvory jsou spojeny mezerou, v které je samotný Josephsonův spoj realizovaný pomocí niobových šroubů

energetickým ztrátám, ty jsou periodickou funkcí Φ také s periodou Φ_0 [10]. Ztráty ve skvidu vyvolají pokles jakosti Q vysokofrekvenčního rezonančního obvodu, konkrétně pokles napětí na rezonančním obvodu napájeném konstantním VF proudem. Dále je princip shodný se stejnosměrným skvidem – zpětnovazební elektronika se zachytí nějakého extrému amplitudy VF napětí na rezonančním obvodu a změny toku skvidem (způsobené vlastním měřením) vyrovnává kompenzační cívkou.

2.1.3 Základní vlastnosti skvidového magnetometru

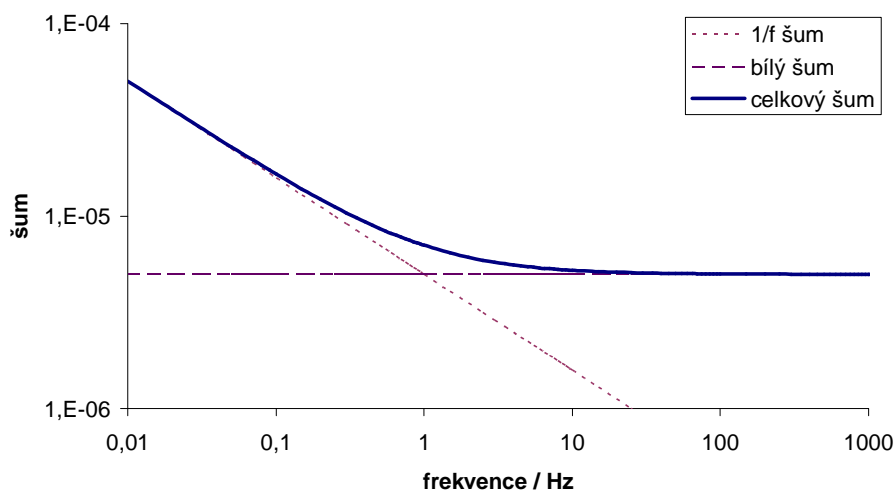
Z letmého popisu činnosti skvidu vidíme, že sice dovede měřit (kvazi-)statická pole (jeho frekvenční charakteristika je rovná i pro $f \rightarrow 0$, na rozdíl od měření normální (nesupravodivou) cívkou, kde indukované napětí $u \sim \partial\Phi/\partial t \sim f$), ale jde o měření relativní, neboť



Obrázek 2.5: Schéma magnetometru se střídavým skvidem, velmi podobné stejnosměrnému provedení: I_{vf} – zdroj vysokofrekvenčního proudu, l_{osc} – vysokofrekvenční budící cívka

nevíme, kolik kvant Φ_0 bylo uzavřeno v prstenci skvidu při jeho zapnutí, tzn. zapnutí zpětnovazební elektroniky (všechna maxima závislosti $u(\Phi)$ jsou stejná, nerozlišitelná).

Nejdůležitějším parametrem, který limituje citlivost skvidu je jeho šum. Hustota bílého šumu střídavého skvidu se pohybuje kolem $10^{-4}\Phi_0\text{Hz}^{-1/2}$, u stejnosměrného skvidu je zhruba o dva řády lepší, tedy $10^{-6}\Phi_0\text{Hz}^{-1/2}$. Na velmi nízkých frekvencích (pod 1 Hz) dominuje tzv. $1/f$ šum (jeho spektrální hustota výkonu se chová jako $1/f$, viz obrázek 2.6), ten je způsoben hlavně elektronikou skvidu.[1]



Obrázek 2.6: Typický šum skvidového magnetometru, v jednotkách $\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$

Další důležitá vlastnost skvidového magnetometru je jeho rozsah, tedy počet kvant Φ_0 , po který se ještě udrží elektronika skvidu zachycená v jednom extrému periodické funkce skvidu a nepřeskočí jinam. Rozsah stejnosměrných i střídavých skvidů je řádu $10^3\Phi_0$. Dynamický rozsah skvidu je poměr maximálního rozsahu a nejmenší měřitelné hodnoty (limitované šumem) a pohybuje se od 140 dB pro střídavé skvidy až po 180 dB pro nejlepší stejnosměrné skvidy.

Důležitá je také „rychlost“ skvidu, tedy mezí frekvence signálu, který skvid a jeho elektronika v pořádku změří (typicky 1 kHz), a mezí rychlost přeběhu, to je nejvyšší rychlost změny magnetického toku, kterou skvid zpracuje (typicky $10^4\Phi_0/\text{s}$). Rychlost skvidu je omezena, aby se snížil celkový šum.

2.1.4 Supravodivý transformátor

Abychom mohli měřený vzorek vystavovat různým teplotám, měnícímu se poli a jiným vlivům, je potřeba jej nějak oddělit od citlivého skvidu (ten vyžaduje přesně definované podmínky pro svoji činnost). Navíc magnetická vazba vzorku na smyčku skvidu je obtížná, u miniaturních skvidů vyrobených litograficky prakticky nemožná. Proto se k magnetickému navázání vzorku na skvid používá supravodivý transformátor, tedy souvislý supravodivý obvod.

Protože je magnetický tok v supravodivé smyčce kvantován (tečou perzistentní proudy), je přenos magnetického toku transformátorem frekvenčně nezávislý (změna toku na primární straně je kompenzována stejnou změnou na straně sekundární) na rozdíl od obyčejného (nesupravodivého) transformátoru, jenž má $1/f$ závislý přenos a není tedy použitelný pro statická pole.

Často nechceme měřit celkové pole v oblasti kolem vzorku (tedy vnější budící pole + odezvu vzorku) ale jen vlastní vzorek. Proto je primární vinutí supravodivého transformátoru uzpůsobeno jako tzv. gradiometr, kdy jsou v sérii dvě stejné opačně vinuté části. Bez vloženého vzorku se přízvěvky obou vinutí vyruší, vložíme-li vzorek, měříme pak jen jeho magnetizaci. Využívají se i složitější způsoby uspořádání vinutí.

Vhodnou plochou primárního vinutí a počty závitů můžeme transformátor přizpůsobit k velikosti vzorků a nastavit citlivost magnetometru na velikost magnetické indukce.

2.2 Skvidový magnetometr s vysokým rozlišením

K měření byly použity dva nekomerční skvidové magnetometry, jeden s vysokým rozlišením (HR) [1] a jeden s rozlišením nižším (označovaným jako standardní – SR), jejichž jádrem je střídavý skvid.

Při srovnání s konvenčními (komerčními) magnetometry najdeme několik rozdílů (platí pro HR magnetometr):

- nepohyblivý vzorek – na rozdíl od běžných magnetometrů, kde je vzorek upevněn na vysunutelném držáku, aby byl snadno vyměnitelný a mohly být měřeny změny magnetického toku při pohybu vzorku cívkami, je v našem uspořádání pevně uchycen v dobře definované poloze bez mechanických vibrací, výměna vzorku je však obtížnější
- vzorek ve vakuu – tepelný kontakt je přes držák vzorku a ne přes výměnný plyn, vzorek je v lépe definovaných podmínkách, bez tepelných fluktuací a v lepším tepelném kontaktu s teploměrem
- přesné měření a řízení teploty – vzorek v safírovém držáku na měděném bloku s teploměrem (Si nebo GaAs senzor [11]), odečítání teploty s relativním rozlišením 10^{-6} a řízené ohřívání / chlazení minimální rychlostí 10 mK/min
- kontinuální sbírání dat – rychlost sběru dat není limitována pomalým posouváním vzorku cívkami, velké množství naměřených bodů lze lépe fitovat a porovnávat teoretické modely, dále lze využít toho, že teplota se jistě mění spojitě a vyhladit tak (diskrétní) naměřený časový průběh teploty
- lepší elektromagnetické stínění – absence mechanických součástí a otvoru pro vkládání vzorku umožňuje dosáhnout lepší šumové podmínky uvnitř kryostatů a odstínit

pomalu proměnná vnější magnetická pole. Pomocí měděného a olověného (supravodivého) stínění se dobře omezí vliv zemského magnetismu (zhruba $50\mu\text{T}$) i pole vytvořené laboratorními přístroji a jinými zařízeními

- zpracování pomocí Fourierovy transformace – při měření střídavé susceptibility umožňuje nejen měření odezvy na základní (budící) frekvenci (jako lock-in zesilovač), ale na celém frekvenčním spektru, tedy také na vyšších harmonických a odhalí tak nelineární jevy, šum, ...

Technické parametry HR magnetometru:

teplotní rozsah:	5 K ... 250 K
relativní teplotní rozlišení:	10^{-6}
absolutní chyba teploty:	0.1 K
minimální rychlost chlazení / ohřevu:	10 mK/min
zbytkové statické magnetické pole:	max. 200 nT
magnetický šum v místě vzorku:	100 pT Hz ^{-1/2}
maximální dosažitelné magnetické pole:	0.1 mT
frekvenční rozsah:	0 ... 150 Hz
bílý šum skvidu:	$5 \cdot 10^{-6} \Phi_0 \text{Hz}^{-1/2}$
koleno 1/f šumu:	1 Hz
rozsah skvidu:	$10^3 \Phi_0$
rychlost přeběhu skvidu:	$10^4 \Phi_0/\text{s}$

SR magnetometr (se standardním rozlišením) se odlišuje tím, že držák vzorku je vyjímatelný, vzorek není ve vakuu, ale v atmosféře helia. Dále je zde menší vazba mezi vzorkem a gradientním vinutím supravodivého transformátoru, naopak maximální dosažitelné pole je vyšší (25 mT).

Vzorek je snadno vyměnitelný, neboť se vkládá přímo z pokojové teploty, magnetometr se použije pro rychlá a jednoduchá měření, kde jeho menší citlivost není překážkou.

2.3 Co měříme magnetometrem?

Vlastní zkoumaný vzorek vkládáme do primáru supravodivého transformátoru. Primární vinutí se skládá z dvou částí s opačným směrem vinutí (tzv. gradientní vinutí), pokud se tedy nacházejí v homogenním poli (ať už statickém nebo proměnném), nezaznamenají (v ideálním případě dokonalé symetrie) žádnou odezvu na toto pole. Pokud však do jedné z cívek vložíme vzorek, symetrie se poruší a skvid zaznamená rozdíl magnetických toků oběma částmi primárního vinutí transformátoru.

Díky omezené mechanické přesnosti cívek magnetometru (symetrie není nikdy dokonalá) může být reálná složka střídavé odezvy při absenci vzorku pomocí přídavných budících vinutí. Nastavení je však závislé na frekvenci budícího pole i na jeho velikosti (příp. na velikosti přídavného statického magnetického pole), neboť v magnetometru jsou kromě vzorku další kovové součásti.

Výstupním údajem skvidového magnetometru je napětí u přímo úměrné magnetickému toku Φ plochou skvidu a tedy přímo úměrné rozdílu magnetických toků oběma částmi gradientního vinutí supravodivého transformátoru (viz 2.1). Hledanou střídavou susceptibilitu vzorku pak určíme podle vztahu

$$\chi_{ext} = \frac{\alpha u_{rms}}{V_S H_{rms}} \quad (2.6)$$

kde u_{rms} je střední hodnota výstupního napětí skvidu, H_{rms} je střední hodnota intenzity budícího magnetického pole, V_S je objem vzorku a α je kalibrační konstanta zahrnující vazbu mezi vzorkem a cívkami, zisk supravodivého transformátoru a zisk zpětnovazební smyčky skvidu. Hodnotu parametru α lze pro vybrané geometrie vzorku zjistit analyticky, obecně je však třeba susceptometr kalibrovat (pokud nás zajímá skutečná velikost susceptibility, přesnější je však relativní měření, protože hodnota α je zatížena určitou chybou).

Navíc ještě můžeme rozlišit reálnou složku susceptibility, tedy složku ve fázi s budícím polem; a imaginární složku, fázově posunutou vůči budícímu poli o $\pi/2$. Toto rozlišení můžeme provést jednoduchým lock-in zesilovačem nebo (a to je náš případ) pomocí fourierovské analýzy.

Index $_{ext}$ u susceptibility ve vztahu 2.6 upozorňuje na skutečnost, že jde o hodnotu zdánlivou, kterou „vidí“ magnetometr, která může záviset např. na tvaru vzorku a není tedy kvantitou danému materiálu vlastní ...

2.4 Vliv tvaru vzorku

Důvody vzniku závislosti magnetické susceptibility na tvaru vzorku jsou:

- nehomogenní magnetizace vzorku – i v případě homogenního vzorku nemusí být magnetizace ve všech místech stejná, pokud se tvarem odlišuje od elipsoidu.
- demagnetizační faktor – aplikujeme-li vnější pole H_{ext} , vzniklá magnetizace vzorku M ovlivňuje vnitřní pole ve vzorku

$$H_{int} = H_{ext} - DM \quad (2.7)$$

(v případě homogenní magnetizace), kde D je demagnetizační faktor závislý na tvaru vzorku, je analyticky známý pro případ homogenního elipsoidu v poli rovnoběžném s některou jeho hlavní osou a příslušné limitní případy (např. izotropní koule: $D = 1/3$)

Přepíšeme-li vztah 2.7 s využitím susceptibilit (skutečná $\chi_{int} = M/H_{int}$ a měřená $\chi_{ext} = M/N_{ext}$), získáme

$$\frac{1}{\chi_{int}} = \frac{1}{\chi_{ext}} - D \quad (2.8)$$

a vidíme, že vliv demagnetizačního faktoru můžeme zanedbat pro $|\chi| \ll 1$. V opačném případě je však nutné jej započítat (s přihlédnutím ke komplexnímu charakteru susceptibilit $\chi = \chi' + i\chi''$) pomocí vztahů:

$$\chi'_{int} = \frac{\chi'_{ext} - D|\chi_{ext}|^2}{D^2|\chi_{ext}|^2 - 2D\chi'_{ext} + 1} \quad (2.9)$$

$$\chi''_{int} = \frac{\chi''_{ext}}{D^2|\chi_{ext}|^2 - 2D\chi'_{ext} + 1} \quad (2.10)$$

Hodnoty demagnetizačního faktoru pro vybrané tvary (limitní případy elipsoidu) se dají zjistit analyticky a jsou shodné s depolarizačními faktory v elektrostatice [12]:

koule:	$D = 1/3$
tenká deska v kolmém poli:	$D = 1$
tenká deska v podélném poli:	$D = 0$
dlouhý válec v podélném poli:	$D = 0$
dlouhý válec v kolmém poli:	$D = 1/2$

2.5 Vodič ve střídavém magnetickém poli

Působíme-li proměnným magnetickým polem na vodivý vzorek, získáme odezvu (susceptibilitu) založenou na dvou fyzikálních jevech:

- stínící proudy – při změně magnetické indukce se v masivním vodiči indukují proudy tak, že působí proti změně magnetického pole (Lenzův zákon) a toto stínící pole můžeme skvidem měřit. Proměnné magnetické pole proniká jen do určité vzdálenosti od povrchu (skinefekt, viz kapitola 1.2) – tzv. hloubky vniku

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega \sigma}}. \quad (2.11)$$

U normálních vodičů a při frekvenci několika desítek Hz je tento jev slabý a stínící hloubky větší než rozměry vzorku (pro Cu @ 300K, 100Hz je $\delta = 11\text{mm}$; má-li vzorek rozměr 4mm kolmo ke směru pole, dojde v jeho středu k poklesu pole o 2%), můžeme tedy předpokládat homogenní magnetizaci vzorku (podmínka platnosti jednoduchého vztahu 2.7).

- běžný diamagnetismus a paramagnetismus – nejsilnější je vliv nevykompenzovaných magnetických momentů iontů tranzitivních prvků a diamagnetismus volných elektronů. Může vznikat i magnetické uspořádání ((anti-)feromagnetismus, ferimagnetismus), ale takovéto látky v této práci zkoumány nejsou, neboť nebývají supravodivé (alespoň ne v heliových teplotách).

Sledujeme-li úzký teplotní interval zkoumaného fázového přechodu (maximálně několik K), pak příspěvek druhé skupiny jevů je zanedbatelný, neboť susceptibility jsou malé (typ. $10^{-6} \dots 10^{-3}$ v absolutní hodnotě) a navíc buď teplotně nezávislé nebo s povlnnou závislostí typu $\chi(T) = C/T$ – známý Curieův zákon.

Naopak první ze zmíněných principů (stínící proudy) má při přechodu do / ze supravodivého stavu rozhodující vliv.

Klasická elektrodynamika [13] je schopna podat analytické řešení závislosti střídavé susceptibility vodivého vzorku na jeho vodivosti, tvaru a frekvenci použitého magnetického pole (viz tabulka 2.1). Za k dosazujeme

tvar vzorku	AC susceptibilita
deska tloušťky a	$\chi = -1 + \frac{1}{ka} \tan(ka)$
válec poloměru a	$\chi = -1 + \frac{2 J_1(ka)}{ka J_0(ka)}$
koule poloměru a	$\chi = -1 + \frac{3}{(ka)^2} - \frac{3}{ka \tan(ka)}$

Tabulka 2.1: Vztahy pro susceptibilitu vodivého vzorku pro několik jednoduchých tvarů vzorku, k je komplexní vlnový vektor $k = (1 + i)/\delta$

$$k = \frac{1+i}{\delta} = \sqrt{i\mu_0\omega\sigma}, \quad (2.12)$$

kde druhá rovnost plyne z vztahu 1.15.

V případě normálního kovu a nízkých frekvencí do 100 Hz však můžeme vztahy z tabulky 2.1 jednoduše aproximovat pomocí prvních nenulových členů Taylorova rozvoje a získáme pro reálnou a hlavně imaginární složku magnetické susceptibility (tedy odezvu ve fázi s budícím polem resp. složku fázově posunutou o $\pi/2$) vztahy:

$$\operatorname{Re}\chi \equiv \chi' \approx -(a^2\mu_0\omega\sigma)^2 \quad (2.13)$$

$$\operatorname{Im}\chi \equiv \chi'' \approx a^2\mu_0\omega\sigma \quad (2.14)$$

a je charakteristický rozměr vzorku, μ_0 je permeabilita (měříme jen nemagnetické kovy), ω je úhlová frekvence budícího pole, σ je vodivost vzorku. Konstanta úměrnosti závisí na konkrétní geometrii vzorku. Reálná složka odpovídá vlastnímu stínění (magnetické energii nahromaděné v objemu vzorku) a imaginární složka výkonovým ztrátám ve vzorku.

Při zde použitých frekvencích do 100 Hz je však vliv i v případě velmi dobře vodivých kovů malý. Můžeme tedy rovnici 2.13 zanedbat a rovnici 2.14 přepsat (s uvážením komplexní vodivosti) do tvaru:

$$\chi \approx a^2\mu_0i\omega\sigma \quad (2.15)$$

Tento vztah můžeme rozdělit na část týkající se výkonových ztrát $\chi'' \sim \sigma'$ způsobených reálnou vodivostí a část $\chi' \sim -\sigma''$, která se týká energie vzorku v magnetickém poli.

2.6 Supravodič ve střídavém magnetickém poli

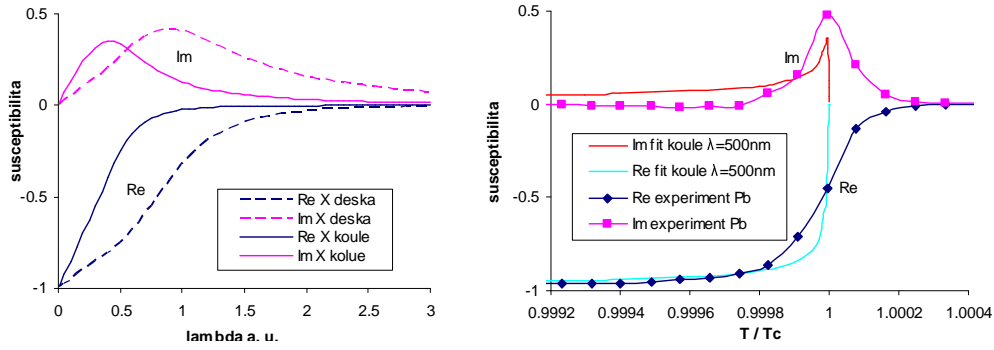
V supravodiči je naprosto dominující vliv stínících proudů, neboť střídavá pole podle teorie skinefektu vůbec neproniknou do vzorku s nekonečnou vodivostí. Dokonce i statické magnetické pole je z objemu supravodiče I. druhu úplně vytlačeno (známý Meissnerův jev [3] popsáný vztahem 1.21), perzistentní stínící proudy vytvoří stínící pole, které úplně vykompenzuje pole vnější (magnetizace $\mathbf{M} = \mathbf{B}/\mu_0 - \mathbf{H}_{\text{int}}$), uvnitř vzorku je $\mathbf{B} = 0$, magnetizace $\mathbf{M} = -\mathbf{H}_{\text{int}}$ a susceptibilita $\chi_{\text{int}} = -1$ (vzorek je tedy ideálním diamagnetem). Započteme-li vliv demagnetizačního faktoru ($\mathbf{H}_{\text{int}} \neq \mathbf{H}_{\text{ext}}$, viz 2.4), dostaneme $\mathbf{M} = -\mathbf{H}_{\text{ext}}/(1-D)$ ¹.

Magnetické pole zřejmě nebude vytlačeno z objemu vzorku dokonale (stínící proudy musí téct určitou tloušťkou pod povrchem, aby nebyla překročena kritická proudová hustota), ale bude exponenciálně klesat směrem dovnitř vzorku s charakteristickou hloubkou vniku λ v řádu desítek nm (dostatečně nízko pod kritickou teplotou). Pro susceptibilitu takového vzorku již nemůžeme použít aproximace 2.13 a 2.14, ale je třeba použít přesné vztahy z tabulky 2.1. Místo vztahu 2.12 pro normální kov použijeme

$$k = \frac{i}{\lambda}. \quad (2.16)$$

Známe-li teplotní závislost hloubky vniku $\lambda(T)$ např. podle teorie Gorter-Casimira (kapitola 1.5) nebo Ginzburga-Landaua (kapitola 1.6), můžeme vypočítat předpokládaný průběh reálné a imaginární složky susceptibility podle tohoto jednoduchého modelu (viz

¹Tento tvar má tu výhodu, že pracuje s jasně daným vnějším polem, kdežto \mathbf{H}_{int} ztrácí v případě supravodiče smysl, protože je pole ve vzorku rozloženo silně nehomogenně.



Obrázek 2.7: Vlevo: grafické znázornění závislosti susceptibility na hloubce vniku magnetického pole podle vztahů z tabulky 2.1; vpravo: teoretický průběh reálné a imaginární susceptibility při supravodivém přechodu pro hloubky vniku $\lambda(0) = 500$ nm spolu s experimentálními daty pro olovo ($T_c = 7$ K, rychlost chlazení 0.2 mK/s, měřící pole $1\mu T @ 1.6$ Hz)

obrázek 2.7). Na obrázku vpravo je srovnání s experimentálními daty pro olověnou kuličku, evidentně tento model nepopisuje skutečnou šířku přechodu (modelová křivka je mnohem strmější než experiment a to je dosažená hodnota $\lambda = 500$ nm značně nadsazená; při dosažení hodnoty $\lambda = 50$ nm bližší realitě je nesouhlas ještě patrnější). Navíc supravodivost je fázově koherentní jev a s rostoucí vodivostí nabývá na významu Meissnerův jev a magnetické pole je ze vzorku vytlačeno, nemá tak kde docházet k disipaci (peak na křivce imaginární části střídavé susceptibility).

Tohoto rozporu si všimli Maxwell a Strongin [14] a navrhli způsob, jak při supravodivém přechodu zvýšit průměrnou vodivost vzorku a přitom nechat pole pronikat téměř celým jeho objemem. Tímto mechanismem je mezistav: pokud pole při povrchu vzorku překročí kritické pole supravodiče H_c (v případě kulového vzorku je to již při aplikovaném poli $H_{ext} = 2/3H_c$), vznikne tzv. mezistav – koexistence normální a supravodivé fáze v objemu vzorku a pronikání magnetického pole do vzorku. Častá je laminární struktura.

Jiné vysvětlení průběhu imaginární susceptibility podal Khoder [15], který odvodil průběh susceptibility na základě BCS teorie a ukázal, že není potřeba žádné laminární struktury k pozorování peaku imaginární susceptibility. Absorpce vychází ze dvou protichůdných procesů: i) urychlování supraproudů působí disipaci energie střídavého magnetického pole, ii) Meissnerův jev pole vytlačuje a zabraňuje absorpci energie. Absorpční peak by tedy neměl být přítomen v supravodičích I. druhu, kde je $\lambda \ll \xi$ (např. čistý Sn), naopak bude spíše pozorovatelný v supravodičích II. druhu.

Nicméně mezistav je (v závislosti na geometrii) ve vzorku v určitém intervalu teplot a polí přítomen a jeho vliv nelze zanedbat.

V supravodičích II. druhu je ještě jeden mechanismus umožňující disipaci energie a vznik peaku na teplotní závislosti imaginární susceptibility – kvantové víry. Hranice mezi normální a supravodivou fází je v těchto materiálech energeticky výhodná a magnetické pole tak od určité hodnoty H_{c1} proniká do vzorku v podobě kvantových vírů nesoucích kvantum magnetického toku Φ_0 (tzv. neúplný Meissnerův jev, smíšený stav). Pohybem vírů se pak indukuje napětí, tzn. vznikají výkonové ztráty a imaginární složka susceptibility pak již není nulová.

Díky vírům se při měření magnetických vlastností projeví také mikrostruktura vzorku (dislokace, precipitáty, ...), neboť tyto poruchy mají schopnost pinningu, tedy zachycení víru a bránění jeho dalšího pohybu.

Kapitola 3

Vybrané strukturní přechody

V této kapitole budou diskutovány fázové přechody v pevných látkách, při kterých dochází k náhlé změně elektrické vodivosti.

V konvenčních supravodičích nesouvisí supravodivý přechod se změnou struktury mřížky. Jen v materiálech, kde jsou k tomu obzvláště příznivé podmínky, může pravděpodobně dojít k vzájemnému ovlivnění strukturního a supravodivého přechodu. Při přechodu do supravodivého stavu totiž jen malý zlomek elektronů (elektrony z vrstvy tloušťky $\sim k_B T_c$ okolo Fermiho meze E_F) sníží svou celkovou energii o několik jednotek meV a celková změna je příliš malá na to, aby způsobila změny symetrie krystalové mřížky. Na druhou stranu jde o jev kolektivní, proto mohou být supravodivé přechody velice strmé, jde pravděpodobně o nejstrmější fázové přechody II. druhu vůbec.

3.1 Modulované struktury

Řada supravodičů (La , materiály A–15, kupráty) nemá jednoduchou strukturu periodické mříže, ale jejich struktura je modulovaná, tedy určitá vlastnost elementární buňky se v prostoru periodicky mění. Pokud je perioda této modulace v jednoduchém racionálním poměru k periodě mřížky, jde o souměřitelnou modulaci, naopak pokud poměr mřížkové periody a periody modulace nelze vyjádřit jako jednoduchý zlomek, jde o nesouměřitelnou (incommensurate) modulaci. Jedním z mechanismů vzniku modulace je interakce mezi elektronovým systémem a poruchou mříže.

Fröhlich (1954) a Peierls (1955) ukázali, že jednorozměrný kovový systém je nestabilní vůči vzniku vlny nábojové hustoty (CDW) vodivostních elektronů, která vychýlí atomy z normální polohy, čímž dojde ke vzniku energetické mezery a snížení energie elektronů poblíž Fermiho meze. Takto vzniklá modulace mříže je obecně nesouměřitelná.

Podle Fröhliche [5] vznikne současně s modulací i energetická mezera v elektronovém spektru, díky které se mohou elektrony spolu s modulací pohybovat bez možnosti rozptylu – vznikne tedy supravodivý jednorozměrný systém.¹ Modulované struktury se vyskytují také v izolátorech, přechod izolátor – supravodič však zatím pozorován nebyl².

¹Fröhlichova práce vyšla tři roky před teorií BCS, proto se v ní neuvažuje párování elektronů a následná kondenzace.

²V izolátorech nejsou vodivostní elektrony a tak mechanismy vzniku modulovaných struktur jsou odlišné. Například jednoduchý magnetický model, který obsahuje souměřitelné a nesouměřitelné fáze je neizotropní Isingův model, kde soupeří dvě krátkodosahové interakce – interakce mezi nejbližšími sousedy a mezi sousedy ob jeden atom, viz [39]

Gorkov [6] si všiml, že v Nb_3Sn dojde k periodické modulaci ve dvou ze tří lineárních řetízků niobových atomů a navrhl, že martenzitický přechod je způsoben Peierlsovou nestabilitou. V A–15 tedy mohou (podobně jako v $NbSe_2$ a kuprátech) vznikat CDW a ovlivňovat jejich supravodivé vlastnosti.

3.2 Martenzitický přechod v materiálech A–15

Materiály se strukturou A–15 (nebo též β -wolfram) jsou kubické látky. Prototypem je Cr_3Si a βW . U řady těchto látek byl pozorován martenzitický přechod pomocí rentgenové difrakce [36], při teplotě strukturního přechodu byla také zjištěna anomálie elektrické vodivosti [37] pro supravodivé sloučeniny V_3Si , V_3Ga , V_3Ge , V_3Sn a Nb_3Sn . Autor také naznačuje možnou souvislost mezi strukturním a supravodivým přechodem. Typicky nastala anomálie při teplotě $T_m = 1.5T_c$.

Pod teplotou přechodu je struktura tetragonální s prodlouženou osou c . Pokud přiložíme magnetické pole, osa c se orientuje kolmo na směr magnetického pole a vzniká krystalová doménová struktura (viz [38]).

Poměrně vysoká kritická teplota těchto supravodičů může být způsobena měknutím určitých fononů (jev, který doprovází většinu strukturních přechodů), protože elektronová–fononová interakce je nepřímo úměrná energii fononu (ta jde při jeho měknutí k nule). Zesílení interakce pak podle BCS teorie způsobí zvýšení T_c .

Silnější interakce (a tím vyšší T_c) může být také způsobena jiným mechanismem párování elektronů, v této práci je kladen důraz zejména na rozptyl elektronů na modulovaných strukturách.

Strukturní přechody v A–15 se vysvětlují pomocí měkkých módů optických fononů nebo pomocí silné interakce elektronů a akustických fononů. Často se odehrávají ve více etapách a procházejí přes modulované (nesouměřitelné i souměřitelné) fáze.

Z pohledu Landauovy teorie fázových přechodů můžeme postihnout vztah mezi strukturním a dalším (nestrukturním) přechodem buďto pomocí sekundárního parametru pořádku, jehož rozvoj je přičten k rozvoji volné energie (např. u magnetostrukturních přechodů), nebo pomocí druhého primárního parametru pořádku, kde navíc do rozvoje volné energie přidáme ještě členy spojující oba parametry. V prvním případě je jeden přechod hlavní a druhý je doprovodný efekt (např. magnetostrikce). V druhém případě se oba přechody ovlivňují navzájem, i když teploty přechodů se mírně liší [21].

V článku [32] byl uveden obecný sjednocující pohled na celou škálu *vícefázových* (*multistage*) strukturních přechodů, které procházejí přes souměřitelné a nesouměřitelné modulované fáze. Ze supravodičů je v práci zmiňován $\alpha-U$, kde však teplota supravodivého přechodu ($T_c = 0.8$ K) je hluboko pod teplotami strukturních přechodů (nejnižší při 23 K [33]).

Lepším příkladem možného vzájemného působení strukturního a supravodivého přechodu je materiál V_3Si , kde byly v práci [34] zjištěny oba přechody při téměř shodné teplotě (supravodivý přechod $T_c = 16.2$ K a anomálie způsobená strukturním přechodem – ten běžně nastává kolem 21 K – byla v této práci pozorována v okolí 15 K).

Kapitola 4

Výsledky měření

V této kapitole budou shrnuty výsledky měření na dvou nekomerčních skvidových magnetometrech – s vysokým rozlišením a se standardním rozlišením. Měřeny byly vzorky nízkoteplotních supravodičů La , Nb , Nb_3Sn , $NbSe$, Pb , V_3Si a vysokoteplotních supravodičů $BiSrCaCuO$ (BSCCO), $YBaCuO$ (YBCO) a MgB_2 . Pocházejí z různých laboratoří u nás i v zahraničí, některé byly zkoumány také jinými metodami (NMR, X-ray, ...).

V této kapitole budou používány následující pojmy spojené s měřením magnetických vlastností vzorků, vystavených střídavému (ac) a stejnosměrnému (dc) magnetickému poli a měnící se teplotě:

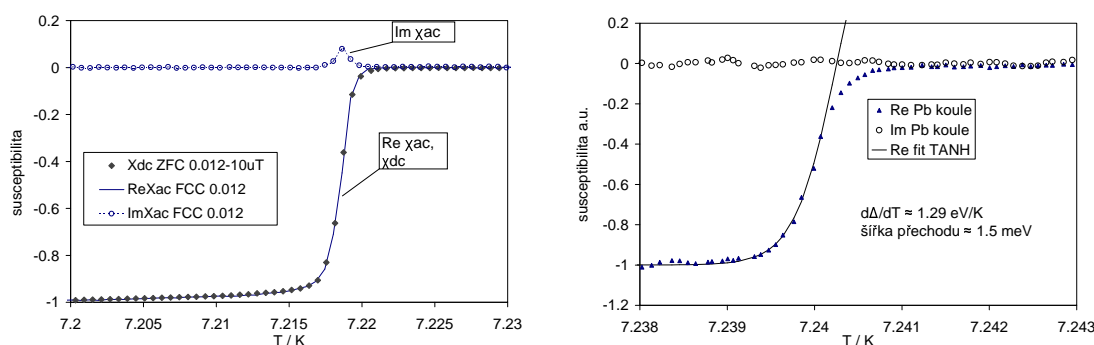
- FCC – chlazení vzorku v dc magnetickém poli. Při přechodu přes T_c je vytlačen magnetický tok z objemu vzorku. Pozorujeme tedy Meissnerův jev (úplný / neúplný).
- FCW – po ochlazení v dc magnetickém poli (FCC) je vzorek oříván ve stejném magnetickém poli.
- ZFC – po ochlazení v nulovém magnetickém poli je vzorek ohříván v aplikovaném dc magnetickém poli. Při přechodu přes T_c vnikne do objemu vzorku magnetický tok, který byl pod T_c úplně vytlačen.
- REM – po ochlazení v dc magnetickém poli (FCC) je vzorek oříván v nulovém dc magnetickém poli.
- DCM – stejnosměrná magnetizace vzorku. Je to odpověď vzorku na aplikované statické pole; je-li přítomno také ac pole, hodnota DCM se středuje přes jednu jeho periodu.
- FCC/ZFC – označuje poměr skoků magnetizace (ΔDCM) měřených postupy FCC (skutečný Meissnerův jev) a ZFC (referenční hodnota odpovídající úplnému vytlačení pole). Hodnota 1 (100%) odpovídá úplnému Meissnerově jevu, hodnota menší ukazuje na neúplný Meissnerův jev (část toku zamrzne ve vzorku při chlazení přes T_c).
- χ_{dc} – stejnosměrná susceptibilita. Je měřena tak, že se zapne statické magnetické pole hluboko pod T_c a zkoumá se velikost skoku magnetizace vzorku (ΔDCM) způsobeného proniknutím magnetického toku do objemu vzorku.
- χ_{ac} – střídavá susceptibilita. Je to komplexní vličina a má reálnou část (odezva ve fázi s budícím ac polem) a imaginární část (odezva vzorku posunutá o $\pi/2$).
- χ_{dc}/χ_{ac} – poměr dc a ac susceptibility, ten lze zjistit poměrně přesně, na rozdíl od samotných susceptibilit, k jejichž určení je nutné magnetometr kalibrovat.¹

¹Proto jsou v grafech většinou uváděny libovolné jednotky (a.u.), případně je ac susceptibilita normována tak, aby pod T_c dosahovala teoretické hodnoty $\chi_{dia} = -1$.

4.1 Pb

Olovo (${}_{82}\text{Pb}^{II,IV}$) je nereaktivní měkký kovový prvek IVa skupiny, krystalizuje v soustavě FCC, v normálním stavu je slabě diamagnetický. Je to supravodič I. druhu s kritickou teplotou $T_c = 7.2$ K a kritickým polem $\mu_0 H_c(0) = 80$ mT. Jeho parametr $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ (viz kapitola 1.6) se však blíží hodnotě 1 (Kittel uvádí $\lambda_L = 32$ nm, $\xi_0 = 83$ nm)² a proto vliv nelokální elektrodynamiky (kap. 1.4) je malý. Na druhou stranu přesné kvantitativní závěry BCS teorie v aproximaci slabé vazby příliš nesouhlasí se známými experimentálními daty (fotoemisní a tunelová měření šířky gapu).

Měřený vzorek byl vyroben z analytického olova (čistota 3N) do tvaru disku o hmotnosti $m = 4.2$ mg (průměr 1.19 mm, výška 0.36 mm) se zaoblenými hranami.



Obrázek 4.1: Závislost reálné a imaginární složky střídavé susceptibility na teplotě, olovo – vlevo: vzorek tvaru disku (rovina disku kolmá na směr magnetického pole) spolu s křivkou stejnosměrné magnetizace ZFC (byla přeškálována tak, aby se překrývala s $\text{Re}\chi$). $\mu_0 H_{ac} = 1$ μT , $f = 1.5625$ Hz, $\mu_0 H_{dc} = -10$ μT ; vpravo: vzorek tvaru kuličky spolu s fitem $\tanh()$, měřeno ve velmi slabém poli (5 nT); ohříváno rychlostí 0.012 K/min

V grafu na obrázku 4.1 vlevo je vynesena průběh stejnosměrné a střídavé susceptibility olověného disku, rovina disku je orientována kolmo na směr magnetického pole. Postup měření byl následující: vzorek byl nejprve ochlazen v nulovém stejnosměrném poli a poté ohříván v poli -10 μT (tzv. křivka ZFC – *Zero Field Cooled*). Skok stejnosměrné magnetizace (DCM) a tím i stejnosměrné susceptibility (χ_{dc}) je způsoben proniknutím magnetického toku do vzorku při zániku supravodivosti, skok střídavé susceptibility ($\text{Re}\chi_{ac}$) je způsoben zánikem stínících supravodivých proudů. Teplotní průběh těchto veličin je téměř shodný.

I přes to, že materiál není nijak výjimečně čistý, je přechod velmi úzký. Přechod je dokončen z 90% v teplotním intervalu $\Delta T = 2.6$ mK, vyjádřeno relativně $\Delta T/T_c = 3.6 \cdot 10^{-4}$.

Teplota přechodu se v rámci experimentální přesnosti nemění se změnou velikosti a směru magnetických polí (ac i dc) do 10 μT a je zhruba stejná pro chlazení i ohřívání (rozdíly jsou hluboko pod 1 mK). Ani stejnosměrné pole 10 μT nezpůsobí hysterezi teploty přechodu (projev fázového přechodu I. druhu). Magnetická energie by v tomto případě stačila na ohřátí vzorku nejvýš o 10^{-9} K.

Na obr. 4.1 vpravo je podobné měření pro olověnou kuličku. Ta byla vyrobena z jiného materiálu než olověný disk, také však z analytického olova (3N). Měření byla provedena na stejném magnetometru a jsou převzata z [42].

²Přidáním malého množství india již získáme supravodič II. druhu.

Přechod je ještě užší (zhruba 1.2 mK) díky menšímu demagnetizačnímu faktoru a tedy menší nehomogenitě pole ve vzorku. Dobrým fitem teplotního průběhu reálné složky střídavé susceptibility je funkce $\chi = \tanh(a(1 - b/T))$. Tu lze vysvětlit tak, že magnetizace \mathbf{M} (a tím i susceptibilita χ) je spojena s proudovou hustotou \mathbf{j} přes Maxwellovy rovnice, $\mathbf{j} \sim n_s$ podle teorie Londonů 1.3 a hustota supravodivých elektronů $n_s(T) \sim \Delta(T)$ pro teploty blízko T_c . Energetická mezera se otvírá lineárně s teplotou, tedy $\Delta(T) = d\Delta/dT|_{T=T_c}(T_c - T)$. Po dokončení přechodu je $\Delta \approx 1.5$ meV, což dobře souhlasí s hodnotou 1.37 meV, známou z tunelových měření.

Tento závěr ale příliš neodpovídá teorii BCS, podle které by se měla energetická mezera otvírat v podstatně širším intervalu (zhruba $0.3T_c$, tedy více než 2 K). Ani teorie Ginzburgova–Landauova nebo fenomenologická Gorterova–Casimirova neodpovídá experimentálnímu průběhu susceptibility v okolí T_c , viz kapitola 2.6.

Konvexní část průběhu susceptibility, kde se experimentální data odchylojí od fitu $\tanh()$ se často vysvětlují fluktuacemi, tyto vlivy jsou však ve 3D velmi slabé. Podle Ginzburgovy–Landauovy teorie by se měly projevovat v teplotním intervalu $\sim 10^{-13}T_c$. Další možné vysvětlení tohoto chování je nehomogenita vzorku nebo pole (vznik mezi-stavu).

4.2 La

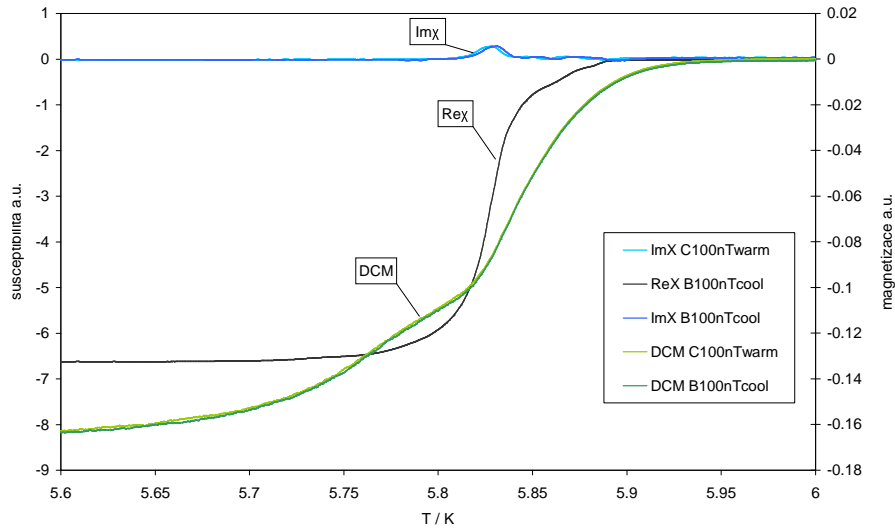
Lanthan (${}_{57}\text{La}$) je reaktivní měkký kovový prvek IIIb skupiny, v normálním stavu slabě paramagnetický, za pokojových teplot krystalizuje v soustavě hexagonální a má řadu strukturních přechodů (583 K: hex \rightarrow fcc, 1138 K: fcc \rightarrow bcc). Teplota supravodivého přechodu závisí na strukturní modifikaci: $T_c = 5.9$ K pro fcc ($H_c(0) = 110$ mT) a 5 K pro hexagonální strukturu. Lanthan je považován za klasický supravodič I. druhu.

Měřené vzorky měly tvar kuliček o průměru 3 – 4 mm vyrobených z poměrně čistého (4N) *La*. Byly připravovány v zařízení Triarc. Vzorky byly z vysoké teploty poměrně rychle zchlazeny, dominantní je tedy struktura fcc (supravodivý přechod odpovídající hexagonální struktuře nebyl vůbec pozorován).

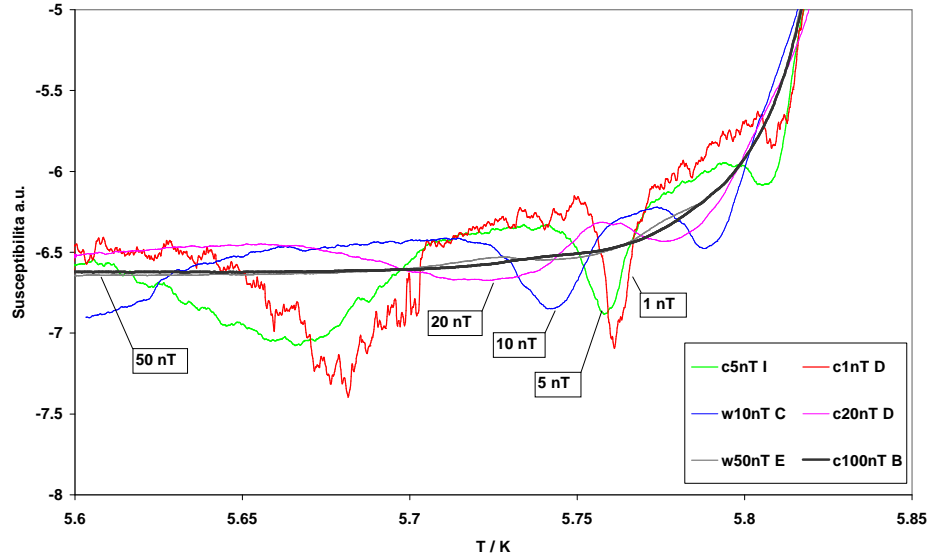
Z obrázku 4.2 je patrné, že přechod mezi supravodivým a normálním stavem zde není tak jednoduchý, jako v případě olova. Očividný je zejména rozdíl mezi tvarem teplotní závislosti reálné části ac susceptibility a stejnosměrné magnetizace, tedy odlišný projev vytlačování magnetického pole a vzniku stínících proudů. Samotný přechod je také mnohem širší (zhruba 40x ve srovnání s olovem), je dokončen z 90% v teplotním intervalu $\Delta T = 87$ mK, vyjádřeno relativně $\Delta T/T_c = 1.5 \cdot 10^{-2}$.

Křivky teplotní závislosti střídavé susceptibility a magnetizace jsou shodné pro chlazení i ohřívání, drobný rozdíl kritické teploty (2–3mK) je pravděpodobně způsoben setrvačností teploty vzorku (horší tepelný kontakt je způsoben tvarem vzorku, *Pb* disk má mnohem lepší kontakt než *La* kulička).

Ještě složitější průběh přechodů se objeví, je-li vzorek zkoumán ve velmi slabých polích – viz obrázek 4.3, převzato z [45]. Zde jsou shrnuta měření reálné susceptibility vzorku ozn. *LaI* při $\mu_0 H_{ac} = 1, 5, 10, 20, 50, 100$ nT. V nízkoteplotní oblasti přechodu jsou na křivce reálné části susceptibility viditelné diamagnetické peaky, jejichž amplituda roste a vzdálenost od T_c se zkracuje s klesající amplitudou měřícího pole H_{ac} . Tyto peaky jsou doprovázeny zvýšenou absorpcí (šum na imaginární složce ac susceptibility) viz [46]. V tomtéž článku je také uváděn vhodný fit reálné složky susceptibility (pro silná pole H_{ac})



Obrázek 4.2: Přechod v lanthanu (vzorek I): závislost reálné a imaginární složky střídavé susceptibilitity a stejnosměrného magnetického momentu na teplotě. $\mu_0 H_{ac} = 100 \text{ nT}$, $f = 1.5625 \text{ Hz}$, dc pole $\sim 0.5 \mu\text{T}$, ohříváno / chlazeno rychlostí 0.01 K/min

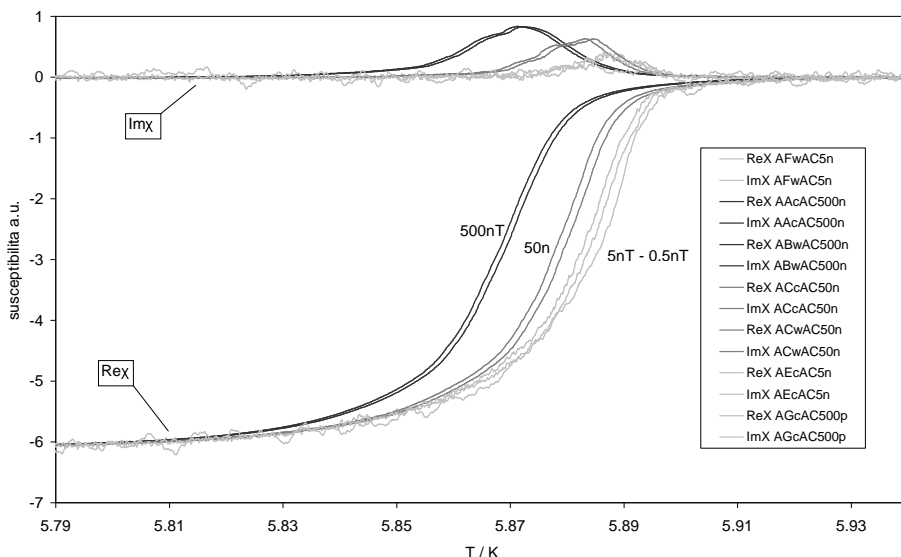


Obrázek 4.3: Přechod v lanthanu (vzorek I) ve slabých polích: závislost reálné susceptibilitity na teplotě. $H_{ac} = 1, 5, 10, 20, 50, 100 \text{ nT}$, $f = 1.5625 \text{ Hz}$, ohříváno / chlazeno rychlostí 0.01 K/min

funkcí $\text{Re}\chi(T) \sim 1/(1 + ((T - T_c)/\Gamma)^2)$, tedy částí Lorentziánu. Toto chování nelze vysvětlit žádnou teorií nízkoteplotní supravodivosti a je pravděpodobně způsobeno strukturálními vlastnostmi vzorku (rozptyl elektronů na hranicích zrn, příp. fázové složení vzorku – přítomnost hexagonální fáze).

Podobné chování střídavé susceptibilitity ve slabých polích bylo pozorováno v [47] na vzorku vysokoteplotního supravodiče LSCO nad kritickou teplotou. Autoři uvedené práce připisují anomální chování susceptibilitity bariérám bránícím pohybu kvantových vírů.

Žádné podobné chování nebylo pozorováno na křivce teplotní závislosti stejnosměrné magnetizace, zde jsou všechny průběhy téměř stejné. Na průběhu imaginární susceptibilitity jsou vidět podobné oscilace (peaky) i na vysokoteplotní části přechodu. Tento jev je tedy pozorovatelný v teplotním rozpětí od více než 5.9 K až pod 5.5 K.



Obrázek 4.4: Přechod v lanthanu (vzorek III) ve slabých polích: závislost reálné susceptibility na teplotě. $H_{ac} = 0.5, 5, 50, 500 \text{ nT}$ $f = 1.5625 \text{ Hz}$, ohříváno / chlazeno rychlostí 0.01 K/min

Nutno dodat, že tyto diamagnetické peaky byly pozorovány jen u jednoho ze tří vzorků vyrobených stejnou technologií. Jako příklad je zde obrázek 4.4, kde nejsou žádné oscilace susceptibility pro pole v rozsahu $0.5 - 500 \text{ nT}$. Tento vzorek byl vyroben v optimálních podmínkách a je pravděpodobně kvalitnější, než předchozí vzorek (*LaI*).

I v tomto vzorku (ozn. *LaIII*) však supravodivý přechod vykazuje jisté zvláštnosti, jako je jeho šířka, srovnatelná s prvním vzorkem a neobvykle velká při srovnání s jinými supravodiči I. druhu. Dále je patrné z průběhu peaku imaginární složky střídavé susceptibility, že jde o dva překrývající se přechody. Tento jev byl ještě patrnější u vzorku *LaII* a pochází pravděpodobně z povrchu vzorku nebo hranic zrn, kde je lanthan částečně zoxidovaný a vzniká tak vrstva s jinou kritickou teplotou.

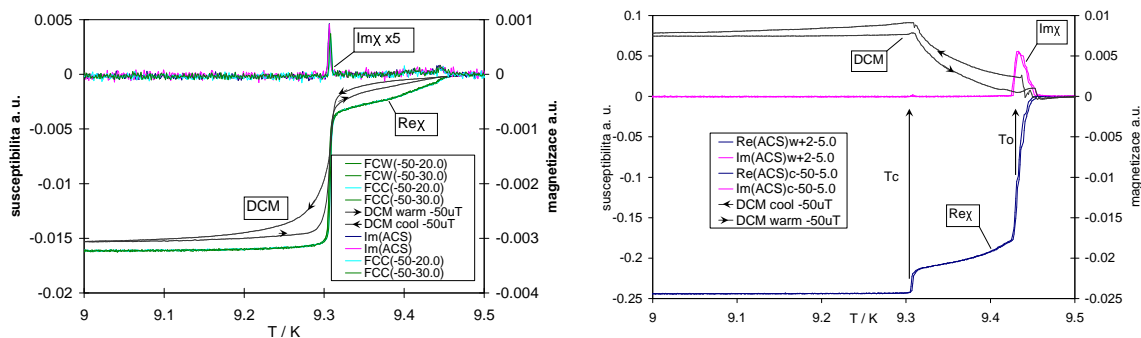
Dále je patrná poměrně silná závislost T_c na amplitudě H_{ac} , ve slabých polích (do $0.5 \mu\text{T}$) kritická teplota klesá s rostoucím AC polem se směrnici $30 \mu\text{T/K}$, to je o několik řádů víc, než dávají měření $\partial B_c / \partial T_c$ prováděná v silných statických polích.

Závislost T_c na stejnosměrném poli nebyla pozorována (v mezích $\pm 100 \text{ nT}$). Závislost teploty přechodu na frekvenci měřícího pole je nepatrná, T_c vzroste s rostoucí frekvencí o 2 mK při změně f z 1.6 Hz na 25 Hz , posun je srovnatelný s rozdílem T_c při chlazení / ohřívání a není příliš průkazný. Dále s rostoucí frekvencí roste absorpce ($\text{Im}\chi$) nad přechodem – jde o ztráty způsobené ohmickou vodivostí vzorku (viz kapitola 2.5).

4.3 Nb

Niob ($_{41}\text{Nb}$) je přechodový kov Vb skupiny s poměrně vysokou teplotou tání. Má nejvyšší teplotu supravodivého přechodu ze všech supravodivých prvků (9.3 K) a je jedním z mála tárných supravodivých prvků II. druhu (dále pak V a Tc), $\mu_0 H_{c2}(0) = 200 \text{ mT}$. Jeho hloubka vniku λ_L i koherenční délka ξ_0 jsou zhruba 40 nm . Dá se zde tedy jako přijatelná aproximace použít lokální elektrodynamika. Niob na vzduchu poměrně ochotně oxiduje.

Měřený vzorek je tvaru kruhového disku o průměru 3 mm vyříznutý z niobového plechu tloušťky 0.13 mm . Byl měřen ve dvou základních orientacích, s rovinou disku rovnoběžnou se směrem magnetického pole a s rovinou disku kolmou na směr pole.

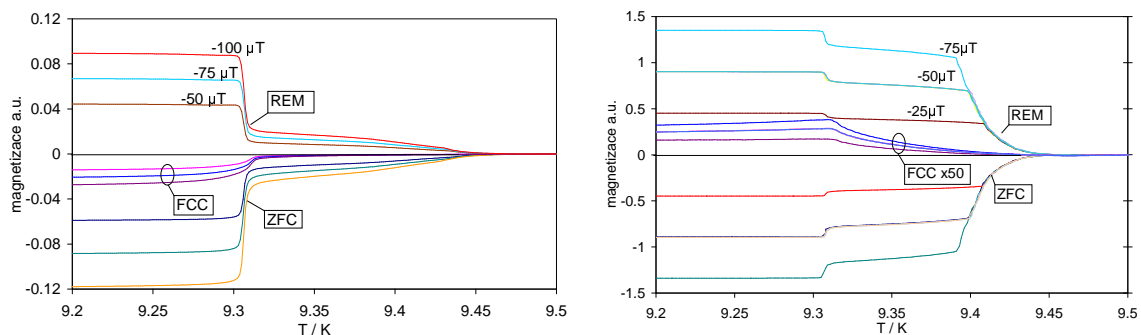


Obrázek 4.5: Přechod v niobovém disku – závislost střídavé susceptibility a stejnosměrného magnetického momentu na teplotě, vlevo: rovnoběžná orientace, vpravo: kolmá orientace. $\mu_0 H_{ac} = 5 - 30 \mu T$, $\mu_0 H_{dc} = -50 \mu T$, $f = 1.5625 \text{ Hz}$, ohříváno / chlazeno rychlostí 0.12 K/min

Z průběhů střídavé susceptibility i stejnosměrného magnetického momentu (obr. 4.5) je vidět, že podobně jako v případě lanthanu i zde se tyto křivky výrazně liší. Je zde vidět teplotní hysterese stejnosměrného magnetického momentu – při chlazení vzorku v poli je toto pole „neochotně“ (pomalu, při nižších teplotách) vytlačováno, podobně při ohřívání pole zase jen pomalu (tedy při vyšších teplotách, blíže k T_c) proniká do objemu vzorku.

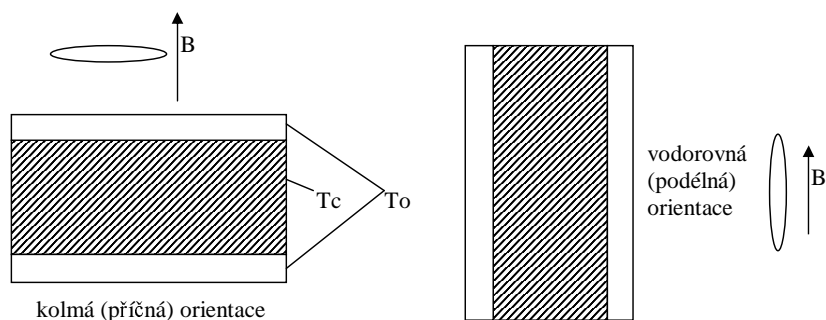
Jednotlivé křivky reálné složky magnetické susceptibility se velmi přesně překrývají pro chlazení i ohřívání za různých hodnot H_{ac} , Rozptyl naměřených hodnot T_c je 2 mK a je pravděpodobně způsoben setrvačností teplotního čidla.

Nejvíce je však patrná složitá struktura měřených křivek a podstatný rozdíl mezi kolmou (rovina disku kolmá na směr pole) a vodorovnou (rovina disku podél směru pole) orientací vzorku vůči magnetickému poli. Můžeme rozeznat dvě charakteristické teploty: T_c a T_o , $T_c < T_o$. Zatímco při měření v rovnoběžné orientaci (obr. 4.5 vlevo) největší skok střídavé susceptibility proběhne při teplotě T_c , v kolmé orientaci (obrázek vpravo) při T_c nastane jen malá změna reálné susceptibility a většina přechodu se odehraje při vyšší teplotě, T_o .



Obrázek 4.6: Přechod v niobovém disku – závislost stejnosměrné magnetizace, vlevo: rovnoběžná orientace, vpravo: kolmá orientace. Jednotlivé křivky: ZFC – ochlazení bez pole a následně měřeno při ohřívání v poli, FCC – chlazení v poli, REM – po ochlazení v poli měřeno při ohřívání bez pole. $\mu_0 H_{dc} = 25 - 100 \mu T$, $H_{ac} = 0$, ohříváno / chlazeno rychlostí 0.12 K/min

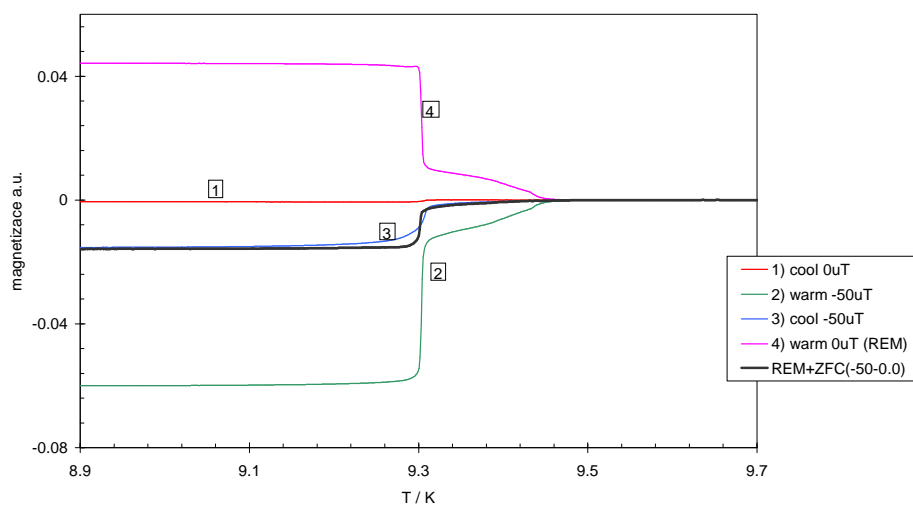
Také křivky teplotní závislosti magnetického momentu pro různě silná statická pole (obrázek 4.6) ukazují výrazný rozdíl mezi těmito dvěma orientacemi, který nemůže být vysvětlen čistě na základě geometrie (demagnetizačního faktoru) ani pomocí mezistavu nebo smíšeného stavu. Měření ukazují na anizotropii vzorku.



Obrázek 4.7: Grafické znázornění niobového vzorku se zoxidovanými povrchy

Průběhy křivek z obrázků 4.5 a 4.6 je možné připsat nedokonalému vzorku, kdy při jeho výrobě byl použit pravděpodobně zoxidovaný plech. Na povrchu vzorku tak vznikne vrstva, která má jinou kritickou teplotu (v našem případě vyšší, zde ozn. T_o) než objem vzorku (viz obr. 4.7). Tato vrstva schází „po obvodu“ vzorku, tedy v místech, kde byl vyříznut z většího plechu, neboť v místě řezu je povrch relativně mladý.

Pokud takovýto vzorek vložíme do pole rovnoběžného s jeho povrchem, pak při teplotě T_o není vytlačeno téměř žádné pole (objem zoxidované části je malý), toto pole může stále procházet nesupravodivým objemem vzorku. Naopak v kolmé orientaci se mohou v zoxidovaném povrchu indukovat perzistentní proudy a přechod při T_o je dominantní.



Obrázek 4.8: Teplotní průběh stejnosměrné magnetizace v niobu, ověření Meissnerova jevu: 1) chlazen v nulovém poli; 2) ohříváno v poli $-50 \mu T$; 3) chlazen v poli $-50 \mu T$; 4) ohříváno v nulovém poli. rovnoběžná orientace, ohříváno / chlazen rychlostí $0.12 K/min$

Z grafů na obrázku 4.6 lze také určit, zda je Meissnerův jev úplný. Jednoduchý způsob, jak ověřit Meissnerův jev je porovnat změny stejnosměrné magnetizace při ohřívání v poli a při ochlazování v poli (viz jednodušší obrázek 4.8).

Nejprve ochladíme vzorek v nulovém poli, magnetizace vzorku je nulová nad i pod přechodem, na křivce DCM není žádný skok. Poté zapneme stejnosměrné pole o intenzitě H , to však do vzorku nepronikne díky ideálnímu stínění supravodivými proudy (stále se nejedná o Meissnerův jev). Při následném ohřátí vzorku (postup ZFC) nad T_c (zde není rozdíl mezi T_c a T_o – zajímají nás hodnoty magnetizace vysoko nad a hluboko pod

teplotou přechodu) zaniknou stínící proudy a všechno pole pronikne do vzorku (případný slabý paramagnetismus či diamagnetismus vzorku můžeme zanedbat). Získáme tak skok na křivce DCM, jehož velikost odpovídá úplnému vytlačení pole \mathbf{H} z objemu vzorku.

Dalším krokem je chlazení vzorku v poli \mathbf{H} (postup FCC). Meissnerův supravodič by při ochlazení pod T_c všechno pole ze svého objemu vytlačil a na naměřené křivce DCM by byl skok o stejné velikosti jako při předchozím ohřívání ve stejném poli. V našem případě je však vytlačeno jen 25% pole (FCC / ZFC = 0.25). Vytlačená část pole obecně může záviset na velikosti dc i ac pole.

Poslední krok je kontrolní a je potřebný proto, že měření skvidem nejsou absolutní a při rychlé změně pole může elektronika přeskočit do sousedního „zamknutého“ stavu (viz kapitola 2.1.2) a došlo by k chybnému vyhodnocení skoků na křivkách DCM. Při tomto kontrolním kroku ohřejeme vzorek v nulovém poli (postup REM). V našem vzorku zůstalo pod T_c ve vzorku uzavřeno pole $0.75\mathbf{H}$, to se při vypnutí vnějšího pole nemůže změnit (vzorek je supravodivý a stínící proudy působí proti jakékoli změně vnitřního pole). Při ohřátí nad T_c se však toto pole uvolní a naměříme skok DCM odpovídající poli $0.75\mathbf{H}$, jen s opačným znaménkem. Snadno pak ověříme, že součet křivek 2) a 4) — v grafu 4.8 silná křivka — má stejný skok, jako křivka 3).

Z obr. 4.6 vlevo (rovnoběžná orientace) je zřejmé, že Meissnerův jev není úplný a poměr FCC / ZFC dosahuje hodnoty 0.25 ± 0.05 a je v rámci chyby měření nezávislý na velikosti dc a ac pole.

Při pečlivém měření v kolmé orientaci (obr. 4.6 vpravo) se však zjistily hodnoty v okolí FCC / ZFC = -0.01 , tedy jev, který by se dal nazvat „paramagnetický Meissnerův jev“³. Původ tohoto chování není s určitostí znám, podobné měření provedli v [48], kde také pozorovali paramagnetický Meissnerův jev (PME) a dvě teploty přechodu. PME zanikl při abrazivním očištění povrchů disku. Není tedy intrinsickou vlastností niobu, ale spíše za něj zodpovídají mikrostruktura a geometrie, zejména dva rovnoběžné zoxidované povrchy.

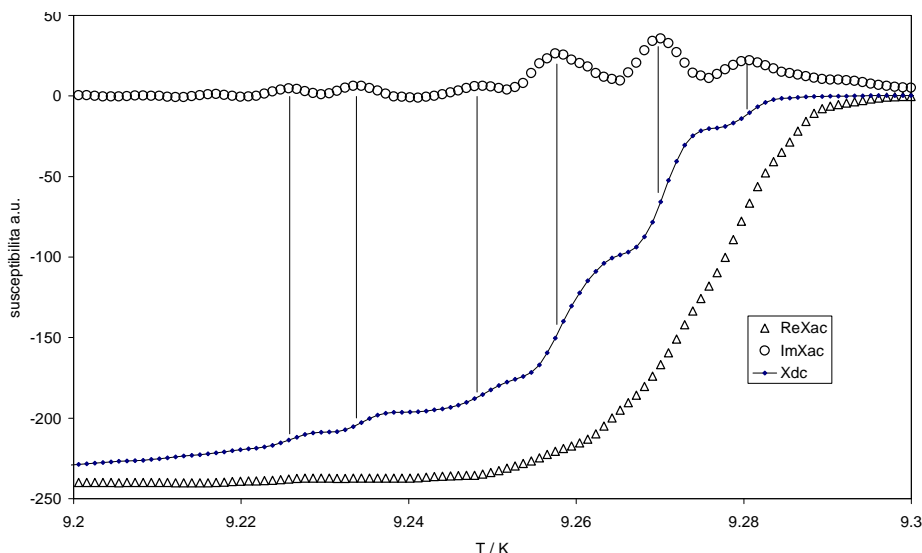
Dále byla provedena měření kvalitní niobové vrstvy tloušťky ~ 250 nm na *Si* podložce. K zabránění oxidace je niob pasivován vrstvou *SiO₂*. Vrstva tvaru čtverce 5 x 5 mm byla měřena v příčné orientaci (rovina vrstvy kolmo ke směru magnetického pole).

Tento vzorek vykazoval jediný supravodivý přechod, jeho šířka při měření ve slabých polích je srovnatelná se šířkou hlavního přechodu v niobovém disku (v rovnoběžné orientaci), to podporuje již naznačenou teorii, že druhý přechod je způsoben zoxidovanými povrchy vzorku.

Na obr. 4.9 je znázorněn teplotní průběh stejnosměrné a střídavé susceptibility niobové vrstvy při ohřívání ve statickém poli $10 \mu\text{T}$ po ochlazení v nulovém poli. Z grafu je patrné, že magnetický tok neproniká do vzorku rovnoměrně, ale po skocích; každý skok je doprovázen peakem imaginární složky ac susceptibility. Tyto skoky mohou být způsobeny vnikáním velkých skupin kvantových vírů nebo změnami struktury mezistavu. Peaky na imaginární složce střídavé susceptibility nejsou způsobeny zvýšeným šumem, ale reprezentují zvýšené ohmické ztráty ve vzorku vzniklé pohybem nesupravodivých oblastí v rovině vzorku.

V obou niobových vzorcích tvar průběhu teplotní závislosti střídavé susceptibility nezávisí na frekvenci měřícího pole (od 1 do 25 Hz), na amplitudě střídavého pole (1 až 50 μT) ani na velikosti stejnosměrného pole (do 50 μT , vrstva byla měřena v polích max. 10 μT). Niobová vrstva navíc nevykazovala Meissnerův jev.

³Nejde o chybu měření nebo zpracování dat, pro všechny měřené případy (pro DC pole 5 – 75 μT) měly všechny křivky FCC opačnou polaritu, než by odpovídalo Meissnerovu jevu, navíc skok křivek REM byl vždy o něco větší než skok ZFC, při chlazení tedy došlo k zesílení pole (pro úplný Meissnerův jev by samozřejmě na křivce REM žádný skok nebyl ...)



Obrázek 4.9: Teplotní průběh stejnosměrné a střídavé susceptivity v niobové vrstvě spolu s vyznačenou korespondencí peaků imaginární susceptivity se skoky na křivce dc susceptivity, ohříváno v DC poli $10 \mu\text{T}$ po ochlazení bez pole (ZFC), AC pole $0.5 \mu\text{T}$; ohříváno / chlazeno rychlostí 0.1 K/min

4.4 $V_3\text{Si}$

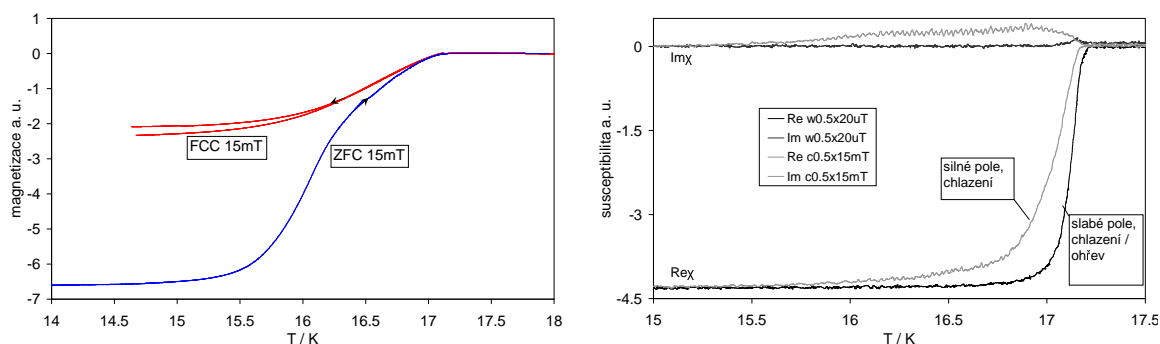
$V_3\text{Si}$ je supravodič II. druhu se strukturou A-15 a kritickou teplotou kolem 17.1 K . Jako v jiných supravodičích s touto strukturou v něm dochází také k martenzitickému přechodu při teplotě T_m několik Kelvinů nad T_c . V práci [34] byly oba přechody pozorovány při téměř stejné teplotě. Pod T_m přechází $V_3\text{Si}$ do struktury tetragonální s prodlouženou osou c kolmo na vnější magnetické pole a vytváří i v monokrystalickém vzorku doménovou strukturu citlivou na čistotu a kvalitu materiálu.

Měřený vzorek byl monokrystal tvaru trámečku o rozměrech $1 \times 1 \times 3 \text{ mm}$. Jeho dlouhá osa (krystalograficky [111]) byla orientována rovnoběžně se směrem magnetického pole. Na tomtéž vzorku byla provedena magnetická a kalorimetrická měření (viz [34]). Bylo zjištěno, že $T_c = 16.7 \text{ K}$ a $T_m = 16.2 \text{ K}$, což je méně než běžně udávaná hodnota $T_m = 21 \text{ K}$. K odkrytí strukturního přechodu bylo nutno potlačit supravodivost magnetickým polem o indukci 4 T . Takové pole je však pro magnetometry použité v této práci nedostupné.

Z průběhu susceptibilit (obr. 4.10 vpravo) je patrné, že i bez statického pole je šířka přechodu $\sim 0.3 \text{ K}$, křivky pro chlazení a ohřívání se shodují. Při ochlazování v relativně silném poli 15 mT je však přechod podstatně širší ($\sim 2 \text{ K}$) a na reálné i imaginární části je v tomto intervalu vidět značný šum způsobený pravděpodobně vytlačováním skupin kvantových vírů.⁴ Při ohřívání v poli (ZFC) je tento jev ještě silnější.

Z teplotního průběhu stejnosměrné magnetizace (obr. 4.10 vlevo) vidíme, že pole je ze vzorku vytlačováno (nebo do něj proniká) na celé šíři přechodu ($\sim 2 \text{ K}$) a při chlazení v dc poli 15 mT je ze vzorku vytlačeno jen $(0.33 \pm 0.05)\%$ pole (tedy neúplný Meissnerův jev).

⁴Celý přechod proběhne za zhruba 900 sekund, to odpovídá průměrné změně $\partial B/\partial t = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ T/s}$, při ploše vzorku 1 mm^2 pak $\partial \Phi/\partial t = 1.7 \cdot 10^{-11} \text{ Wb/s}$, uvážíme-li, že jedno kvantum $\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}$, kdyby kvanta vycházela ze vzorku po jednom, odpovídalo by to střední frekvenci $\sim 10 \text{ kHz}$. Magnetometr však tak vysoké frekvence nezpracovává, kvanta tedy pravděpodobně opouštějí vzorek po skupinách $10^2 - 10^3 \Phi_0$.



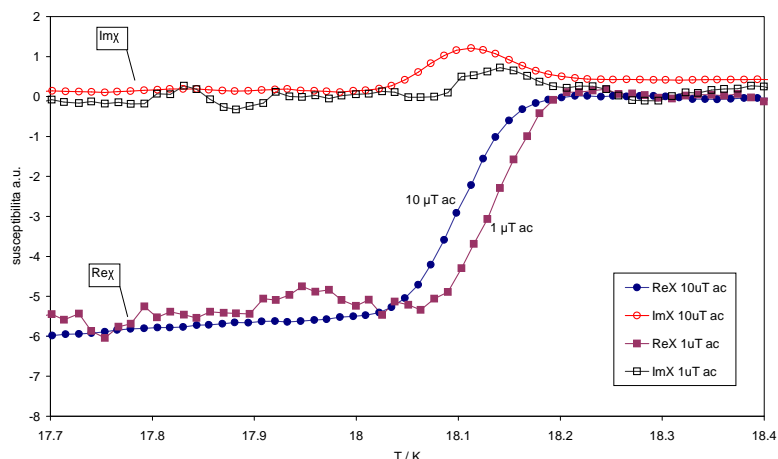
Obrázek 4.10: Přechod ve V_3Si : vlevo: teplotní průběh stejnosměrné magnetizace při chlazení v poli 15 mT (FCC) a ohřívání v poli po ochlazení bez pole (ZFC), při měření bylo také přítomno AC pole $0.5 \mu T$, $f = 1.5625 \text{ Hz}$; vpravo: reálná a imaginární složka střídavé susceptibility, AC pole $0.5 \mu T$, DC pole 20 μT (křivka „slabé pole“) a 15 mT (křivka „silné pole“); ohříváno / chlazeno rychlostí 0.1 K/min

Při měření bylo přítomno také slabé střídavé pole $0.5 \mu T$, které může také ovlivnit chování vzorku.

Byla také provedena magnetizační měření (závislost magnetického momentu na velikosti statického pole) a bylo odhadnuto dolní kritické pole $\mu_0 H_{c1} \sim 2 \text{ mT}$ při teplotě 16.9 K.

4.5 Nb_3Sn

Nb_3Sn je další supravodič skupiny A-15, kde dochází kromě supravodivého přechodu také k přechodu strukturnímu. Jde o supravodič velmi rozšířený v technické praxi s kritickou teplotou 18.1 K a horním kritickým polem $H_{c2}(0) = 30 \text{ T}$. Výroba takovýchto intermetalických sloučenin není náročná, drobné těžkosti způsobuje fakt, že teplota tání niobu je téměř o 400K výše než teplota varu cínu. Pochopitelně obtíže narůstají se silícími požadavky na kvalitu vzorku.



Obrázek 4.11: Teplotní průběh střídavé susceptibility v Nb_3Sn v AC poli 1 až 10 μT ; ohříváno / chlazeno rychlostí 1.2 K/min

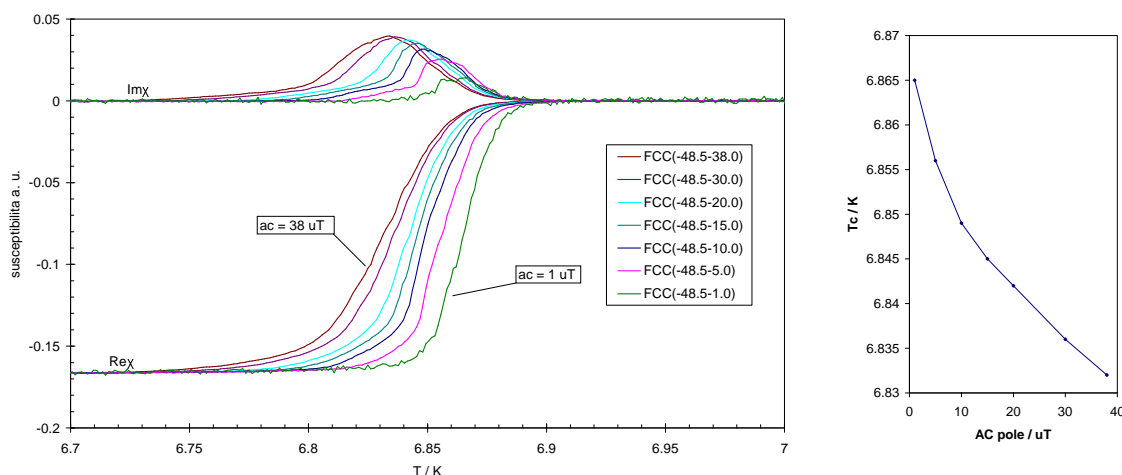
Náš vzorek vykazoval supravodivý přechod při $T_c = 17.9 - 18.2 \text{ K}$, šířka přechodu 0.1 K (ve slabých polích) až 0.5 K (v silném dc poli). Při chlazení v dc poli bylo pole vytlačeno jen ze 3% (dc pole 1 mT a ac poli 10 μT).

Byla dále pozorována závislost T_c na amplitudě H_{ac} (při změně z 1 na 10 μT T_c poklesla o 50 mK), viz obr. 4.11. Tato závislost je mnohem silnější než závislost na stejnosměrném poli H_{dc} známá z měření v silných polích (extrapolací údajů naměřených v silných dc polích by statické pole 1 mT mělo snížit kritickou teplotu o méně než 1 mK).

4.6 NbSe₂

NbSe_2 je supravodič s kritickou teplotou kolem 7 K (uspořádání $2H$), má vrstevnatou strukturu a jeho vlastnosti jsou silně anizotropní. Např. ve směru vrstev je elektrická vodivost až 50x větší, než ve směru kolmém. Podobně anizotropní jsou i kritické supravodivé vlastnosti, horní kritické pole podél vrstev je 7 T, kolmo na vrstvy 2 T.

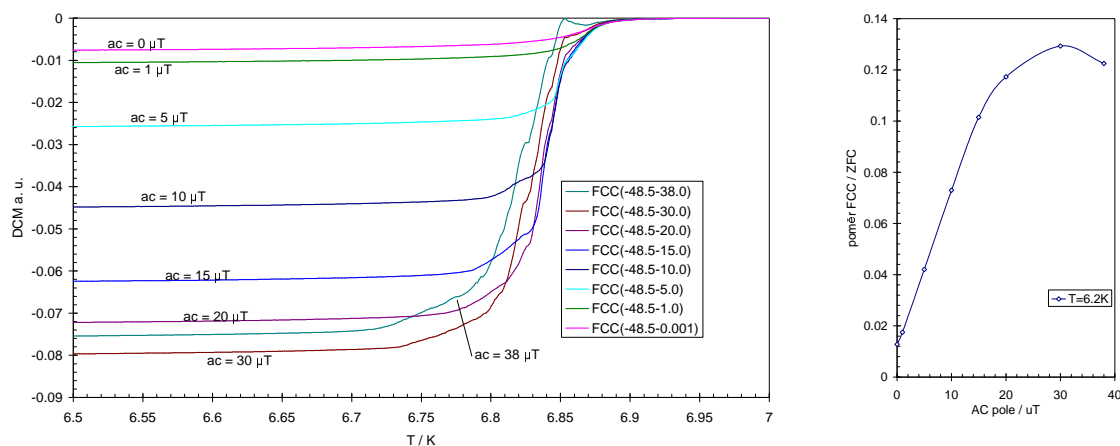
Měřený vzorek je tloušťky 20 μm a nepravidelného lichoběžníkového tvaru o rozměrech zhruba 2 x 3 mm. Vrstva byla orientována kolmo na směr magnetického pole.



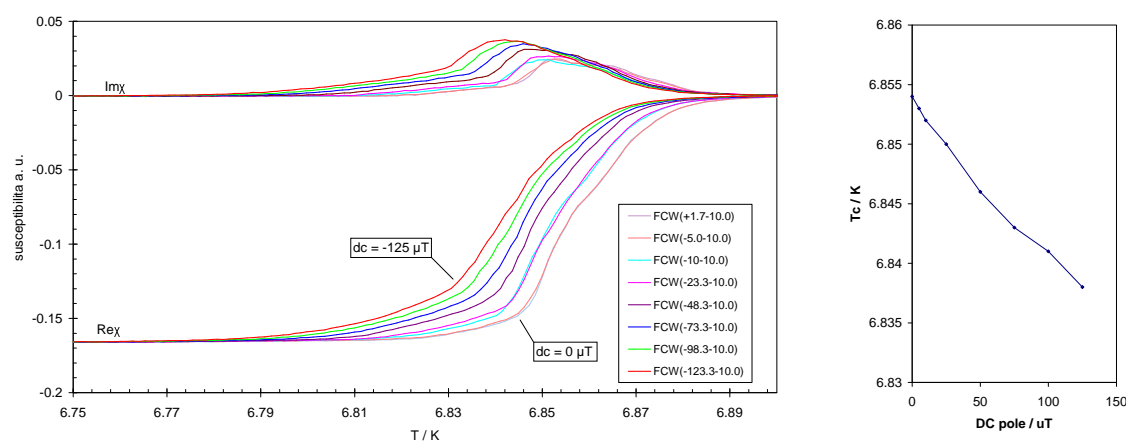
Obrázek 4.12: vlevo: teplotní průběhy susceptibility NbSe_2 v závislosti na velikosti AC pole (1 – 38 μT) v DC poli 50 μT ; vpravo: závislost T_c na velikosti AC pole; chlazení rychlostí 0.12 K/min

V grafu na obrázku 4.12 vlevo je vynesena teplotní průběh reálné a imaginární části ac susceptibility v závislosti na velikosti střídavého magnetického pole 1 až 38 μT v konstantním stejnosměrném poli 50 μT . Je zde zřetelně vidět rozšíření přechodu a také značný pokles kritické teploty s rostoucím H_{ac} (viz graf vpravo), v okolí 30 μT je směrnice závislosti zhruba 0.5 K/mT! V malých AC polích je přechod široký jen 50 mK, v AC poli 30 μT je to již 80 mK.

Na obr. 4.13 vlevo je znázorněn průběh dc magnetizace vzorku při ochlazování ve statickém poli 50 μT (tedy Meissnerův jev) pro různé hodnoty střídavého pole H_{ac} (0 – 30 μT). Vpravo je vynesena poměr vytlačeného pole při teplotě 6.2 K k celkovému DC poli v závislosti na AC poli. Při zvyšování velikosti střídavého pole z nuly na 30 μT se Meissnerův jev „zesílil“ až 10x (vzrostl tok vytlačený při FCC). Závislost však není monotónní a při dalším zvyšování H_{ac} velikost Meissnerova jevu klesá (viz obrázek vpravo). Tento jev se dá vysvětlit tak, že střídavé pole „pumpuje“ magnetizaci ven ze vzorku, díky nelinearitám dochází k „usměrnění“ střídavého pole. Toto funguje dobře pro $H_{ac} < H_{dc}$.



Obrázek 4.13: $NbSe_2$ – vlevo: teplotní závislost stejnosměrného momentu při chlazení v DC poli $50 \mu T$ (FCC) a pro různé velikosti AC pole $0 - 38 \mu T$; vpravo: poměr vytlačeného pole při teplotě $6.2 K$ k celkovému DC poli v závislosti na velikosti AC pole; chlazeno rychlostí $0.12 K/min$

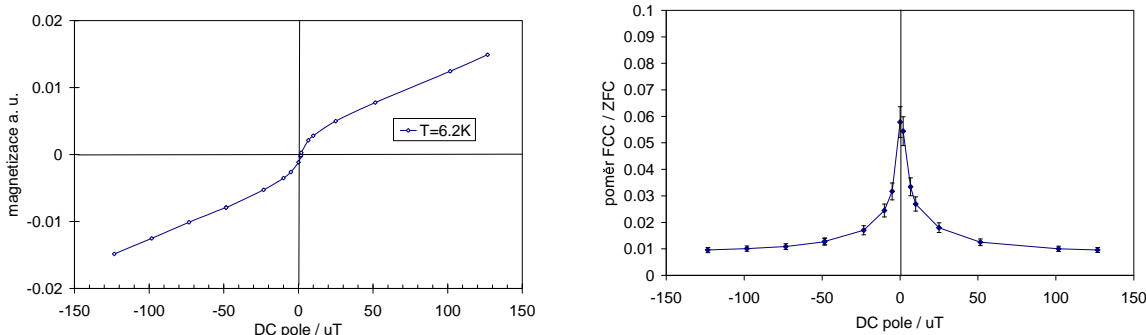


Obrázek 4.14: $NbSe_2$ – vlevo: teplotní závislost susceptibility při ohřívání v DC poli po ochlazení v DC poli $0 - 125 \mu T$ a pro AC pole $10 \mu T$; vpravo: závislost T_c na velikosti DC pole; ohříváno / chlazeno rychlostí $0.12 K/min$

Teplota supravodivého přechodu v $NbSe_2$ je také citlivá na stejnosměrné magnetické pole. To ukazuje obr. 4.14, kde je znázorněn teplotní průběh susceptibility pro různě velká dc pole ($0 - 125 \mu T$). Postup měření byl následující: vzorek byl ochlazen v daném poli (FCC) bez ac pole (vytlačený tok tedy byl malý, typ. 1%), poté byl v ac poli $10 \mu T$ ohříván a měřen. Obrázek vpravo ukazuje přibližně lineární závislost T_c na H_{dc} , citlivost T_c na stejnosměrné pole je však asi 5x menší než na střídavé pole (průměrná změna vyvolaná DC polem je $-0.1 K/mT$). To je řádově více, než udávají běžná měření za vysokých polí (typicky jednotky K/T).

Tento rozpor je pochopitelný, neboť běžná měření kritické křivky $T_c(H)$ se provádějí v širokém teplotním rozpětí pod $T_c(0)$ a za přítomnosti silných polí. Naše měření jsou však prováděna ve velmi slabých polích a tedy v těsné blízkosti $T_c(0)$, kde již neplatí fenomenologické vztahy plynoucí např. z Gorterovy–Casimirovy teorie (viz kap. 1.5).

Grafy na obrázku 4.15 ukazují závislost velikosti pole vytlačeného při ochlazování přes



Obrázek 4.15: $NbSe_2$ – vlevo: množství vytlačeného pole při chlazení ve statickém poli pro různé velikosti tohoto pole z intervalu $0 - \pm 125 \mu T$ (nejde o magnetizační křivku), zjišťováno při teplotě $6.2 K$; vpravo: závislost poměru FCC/ZFC (měřítko „úplnosti“ Meissnerova jevu) na velikosti DC pole; ohříváno / chlazeno rychlostí $0.12 K/min$

kritickou teplotu na velikosti aplikovaného statického pole. Pro silná pole je vytlačeno jen cca. 1% pole, Meissnerův jev tedy zdaleka není úplný (tedy 100%).

Statické pole ovlivňuje také šířku supravodivého přechodu na křivce magnetizace, šířka přechodu roste s rostoucím statickým polem od $0.1 K$ při $1 \mu T$, při $50 \mu T$ je to již $0.4 K$, magnetické pole je vytlačeno až při nižších teplotách. To pravděpodobně souvisí s velkým demagnetizačním faktorem vzorku a se vznikem mezistavu v silnějších polích. Statické pole ale nemá vliv na šířku přechodu střídavé susceptibility (jak je vidět z obr. 4.14).

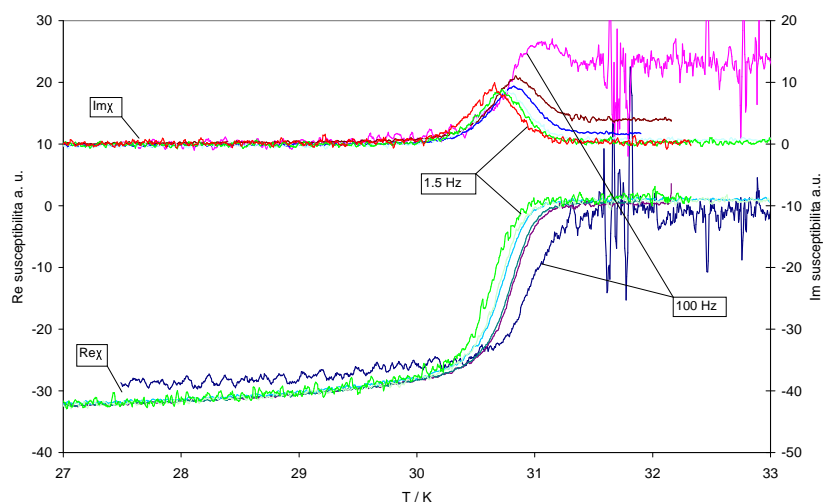
4.7 MgB_2

MgB_2 je poměrně nový supravodivý materiál s kritickou teplotou až $39 K$. V jeho struktuře se střídají vrstvy boru uspořádaného do šestiúhelníků a vrstvy hořčíku (atomy jsou na osách šestiúhelníků). Nad T_c se chová jako dobře vodivý kov (na rozdíl od kuprátů, které jsou v závislosti na stechiometrii buď polovodiče nebo špatné vodiče). Jeho jednoduchá struktura a vysoká kritická teplota vedly k řadě teorií vysvětlujících jeho chování. Dnes se věří, že za supravodivost jsou zodpovědné dvě různé energetické mezery. Výsledky jsou založené hlavně na měřeních ARPES (úhlově rozlišená fotoemisní spektroskopie).

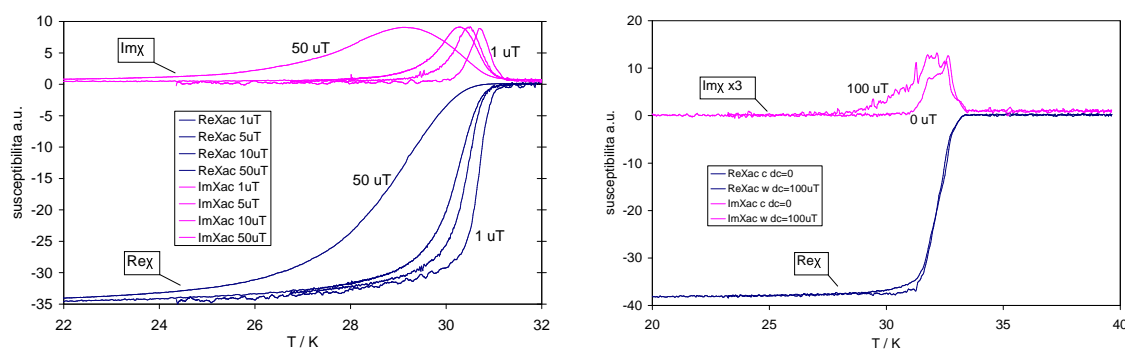
Byla měřena vrstva připravená magnetronovým naprašováním. Její kritická teplota je nižší než $39 K$, kterou mají kvalitní vrstvy.

Na obr. 4.16 jsou výsledky měření vrstvy MgB_2 v kolmé orientaci bez stejnosměrného pole. Z grafu je patrná závislost T_c na frekvenci ac pole (T_c roste s rostoucí frekvencí). Dále nad T_c absorpce výrazně roste s frekvencí, vrstva je tedy v normálním stavu dobře vodivá v podélné rovině. Zde měřený vzorek má kritickou teplotu $T_c = 30.6 K$.

Z dalších měření (obr. 4.17) je vidět závislost T_c na velikosti střídavého (vlevo) a stejnosměrného (vpravo) magnetického pole. Zatímco střídavé pole již od amplitudy $5 \mu T$ výrazně rozšiřuje přechod a posouvá T_c směrem k nižším teplotám, stejnosměrné pole o indukci $100 \mu T$ kritickou teplotu pozorovatelně neovlivní, jen peak na imaginární susceptibilitě je doplněn šumem pod T_c , který je způsoben pronikáním pole do vzorku. Necitlivost přechodu na statické pole souvisí s absencí Meissnerova jevu. Při ochlazení vrstvy ve stejnosměrném poli $1 mT$ (a střídavém $5 \mu T$) se ze vzorku vytlačilo méně než 0.1% magnetického pole.



Obrázek 4.16: MgB_2 vrstva kolmo na směr pole: teplotní průběh reálné a imaginární složky střídavé susceptibility pro pole velikosti $1 \mu T$ a frekvence 1.5625, 3.125, 6.25, 12.5, 25 a 100 Hz, ohříváno / chlazeno rychlostí 0.6 K/min



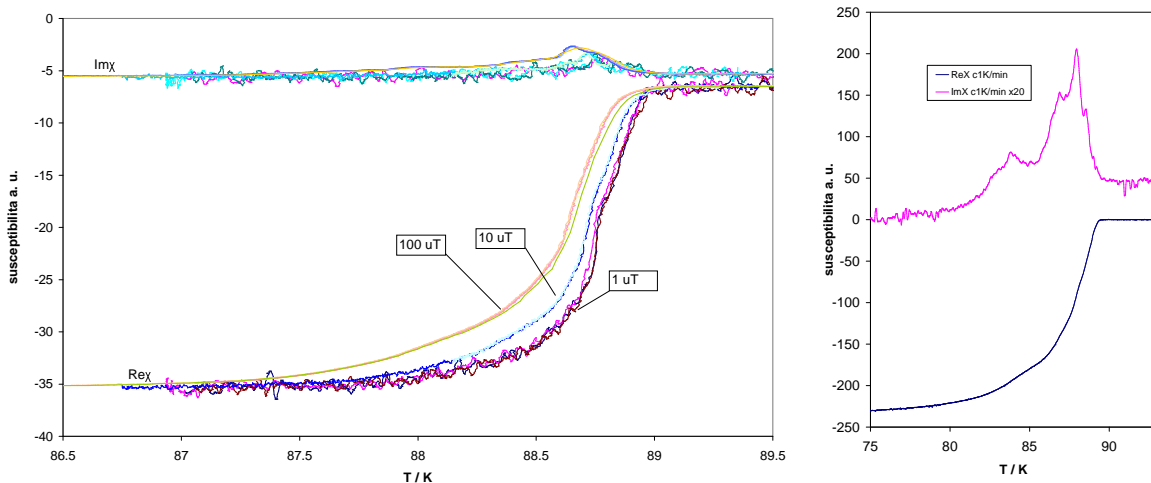
Obrázek 4.17: Teplotní průběhu susceptibility v MgB_2 v závislosti na magnetickém poli, vlevo: pro AC pole 1, 5, 10 a 50 μT bez DC pole; vpravo: pro DC pole 0 a 100 μT s měřícím AC polem 5 μT ; ohříváno / chlazeno rychlostí 0.5 K/min

Výsledky měření vrstvy v orientaci rovnoběžné se směrem pole ukazují supravodivý přechod mezi 30 a 31 K, široký zhruba 1 K. I při použití ac pole o velikosti 200 μT byl však signál vzorku velmi slabý a nebyly viditelné žádné detaily přechodu.

4.8 YBCO

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ neboli YBCO je zřejmě nejznámější vysokoteplotní supravodič. Je supravodivý i za teploty varu dusíku. T_c závisí na dopování kyslíkem (parametr δ), nejvyšší je pro $\delta = 0.08$, $T_c = 95$ K. Vysokoteplotní supravodiče – kupráty mají strukturu perovskitu a skládají se z vrstev CuO_2 a řetízků CuO_4 , v mezivrstvách jsou atomy Ba a Y . YBCO je silně anizotropní a jeho vlastnosti jsou silně ovlivněny poruchami a nečistotami. Je podstatný rozdíl mezi chováním polykrystalického sintrovaného vzorku, monokrystalu a vrstvy. Monokrystaly dostatečných rozměrů se ve skutečnosti nevyskytují, vždy jde o polykrystaly s malým vzájemným úhlem otočení zrn (typicky 0.03°). V této práci jsou uvedeny výsledky z měření dvou (mono)krystalických vzorků.

Na obrázku 4.18 vlevo je měření ac susceptibility na kvalitním vzorku s šířkou přechodu 1 – 2 K a zřetelnou závislostí T_c na amplitudě ac pole. Vpravo je pak příklad nehomogenního



Obrázek 4.18: *vlevo: poměrně úzký přechod na kvalitním vzorku YBCO pro velikosti AC pole 1 – 100 μT , ohříváno / chlazeno bez DC pole rychlostí 0.2 K/min; vpravo: část širšího přechodu v jiném vzorku, chlazeno bez DC pole rychlostí 1 K/min*

vzorku s šířkou přechodu až 10 K. Přechod je vícefázový a takováto struktura maxim absorpce a po částech lineárního průběhu $Re\chi_{ac}(T)$ je připisována schodovitému průběhu koncentrace kyslíku napříč vzorkem (viz [43]). Oba vzorky byly měřeny v nulovém statickém poli.

Byla také provedena měření velikosti vytlačeného magnetického toku při chlazení v poli v závislosti na amplitudě ac pole (viz [44]). Střídavé pole zde má zásadní vliv, při určitých podmínkách může být poměr FCC / ZFC záporný (paramagnetický Meissnerův jev – PME).

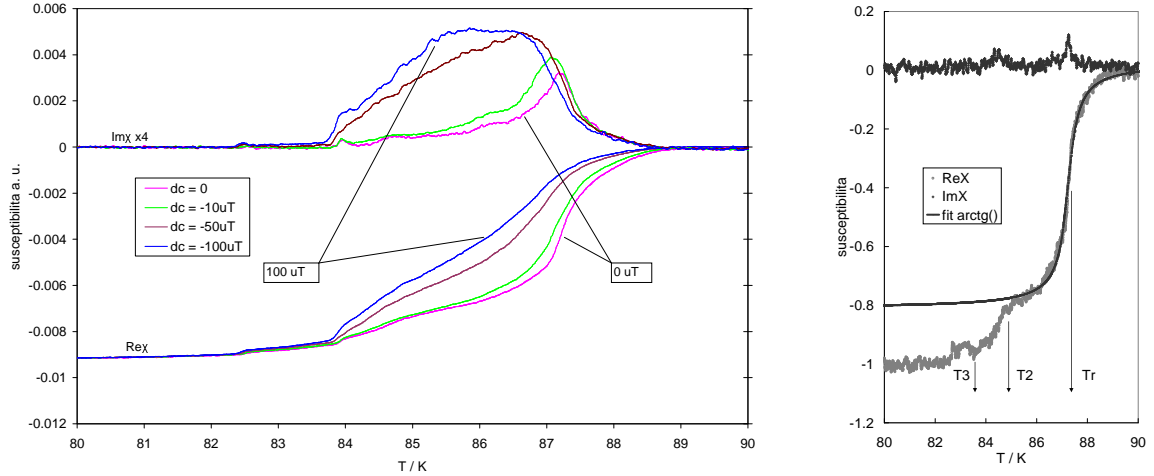
4.9 BSCCO

Je to další rozšířený vysokoteplotní supravodič (patří do skupiny kuprátů) s perovskitovou strukturou. Jeho kritická teplota je nad bodem varu dusíku, byl to také první objevený vysokoteplotní supravodič bez prvků vzácných zemin. Vyskytuje se ve dvou základních modifikacích, označovaných jako Bi-2212 ($Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$) s $T_c = 95$ K a Bi-2223 ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) s $T_c = 107$ K.

Ve struktuře BSCCO-2212 se střídají vrstvy $\parallel:BiO, SrO, CuO_2, Ca, CuO_2, SrO, BiO:\parallel$. Jde tedy o poměrně složitou strukturu s velkou elementární buňkou.

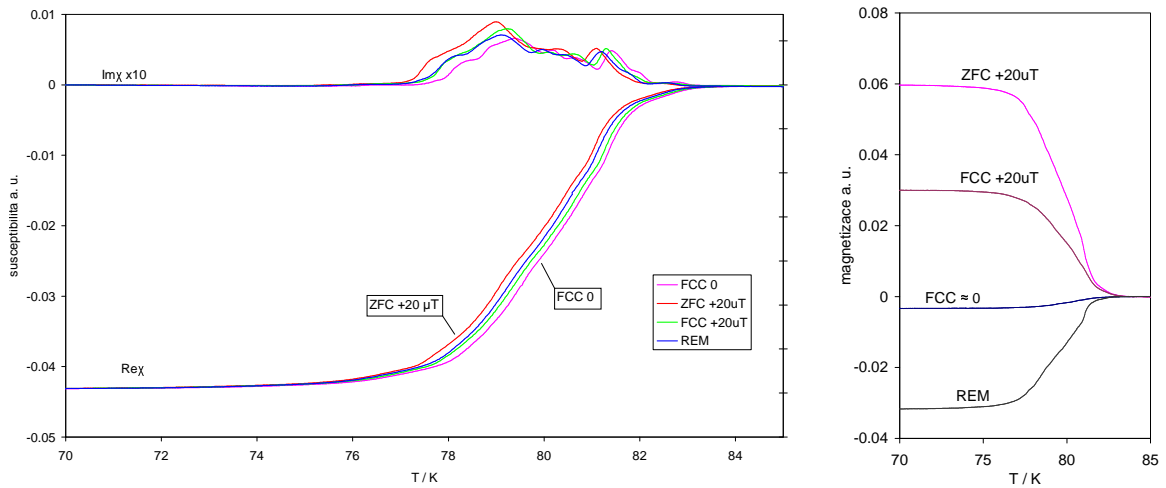
Také v naší laboratoři bylo měřeno několik vzorků tohoto supravodiče. Vzorek označený B17A byl tenký krystal o rozměrech 0.7 x 0.8 mm a tloušťce 40 μm . V orientaci kolmo na směr pole byla zjištěna kritická teplota $T_c = 87$ K a šířka přechodu 5 K. Z obrázku 4.19 je vidět závislost tvaru přechodu na velikosti statického pole (0 – 100 μT). Celková šířka přechodu se nemění, ale tvar závislosti ano, navíc se přechod posouvá k nižším teplotám. Struktura přechodu není jednoduchá a je možno v ní nalézt nejméně tři charakteristické teploty (viz obrázek vpravo), přechod se tedy skládá z více částí.

Na obrázku vpravo je také znázorněn fit části průběhu reálné susceptibilitě funkcí $arctg()$, která často pasuje na „složitější“ supravodiče (kupráty, A-15), ve kterých susceptibilita mírně klesá i poměrně hluboko pod T_c (naopak pro „jednoduché“ supravodiče lépe vyhovuje fitovací funkce $tgh()$, susceptibilita v těchto supravodičích rychle dosáhne hodnoty -1 a pak se již nemění).



Obrázek 4.19: přechod v BSCCO (vzorek B17A) – vlevo: teplotní průběh střídavé susceptivity v pro různě silná statická pole (0, 10, 50, 100 μT), AC pole 5 μT , chlazen rychlostí 0.4 K/min; vpravo: znázornění dvou charakteristických teplot přechodu a fit funkcí $Re\chi_{ac} \approx \arctan((T - T_c)/\Delta T)$, nulové DC pole

V orientaci rovnoběžné s polem měl vzorek B17A kritickou teplotu kolem 82 K a šířku přechodu v pokud možno slabých polích zhruba 5 K. Díky malé odezvě vzorku v této orientaci však byla měřící pole řádově vyšší než pro tentýž vzorek v kolmé orientaci a v přechodu nebyly patrné žádné detaily.



Obrázek 4.20: vlevo: teplotní průběh střídavé susceptivity v BSCCO (vzorek B03), REM cyklus (ochlazení v nulovém poli, ohřátí v poli, ochlazení v poli — test Meissnerova jevu a ohřátí v nulovém poli — remanence), AC pole 10 μT , ohřívání / chlazení rychlostí 0.4 K/min; vpravo: stejnosměrná magnetizace vzorku

Dalším měřeným vzorkem byla narostlá vrstva označená B03 o rozměrech 1.1 x 2.3 mm tloušťky 10 μm . Výsledky měření při orientaci vrstvy kolmo na směr magnetického pole jsou shrnuty v obr. 4.20. Přechod má šířku 6 K a kritická teplota je v okolí 80 K. Měření ukazují, že statické pole 20 μT snižuje T_c o 0.15 K, také se mírně liší teploty pro ohřívání a chlazení, to

může být způsobeno setrvačností teploměru. Průběh imaginární části naznačuje složitější strukturu přechodu, ale nehomogenita pole ve zorku a jeho velká amplituda rozmazávají detaily. Při chlazení vzorku v dc poli $20 \mu\text{T}$ a ac poli $10 \mu\text{T}$ bylo ze vzorku vytlačeno 50% magnetického toku.

Stejná měření byla provedena také se 100x menší amplitudou střídavého pole. Za těchto podmínek bylo vytlačeno jen 0.40% toku. Také v tomto vzorku je tedy Meissnerův jev „posílen“ přítomným střídavým polem a bez ac pole bude množství vytlačeného toku ještě menší. Na průběhu imaginární susceptibility se objevilo více detailů – především oscilace, ale ty mohou být artefaktem (také šum a rušení se projeví 100x intenzivněji).

Měření téhož vzorku v orientaci podél pole dává stejné průběhy susceptibilit i T_c , jen signál je podstatně slabší. Poměr FCC / ZFC = 0.19 v dc poli $125 \mu\text{T}$ a ac poli $10 \mu\text{T}$. Ani v této orientaci tedy není Meissnerův jev úplný.

Kapitola 5

Závěr

V tabulce 5.1 jsou shrnuty výsledky srovnání dc a ac susceptibility jednotlivých vzorků.

materiál	$\mu_0 H_{dc}$	$\mu_0 H_{ac}$	χ_{dc}/χ_{ac}
<i>Pb</i>	10 μT	10 μT	1 ± 0.005
<i>Pb</i>	10 μT	1 μT	1 ± 0.03
<i>Nb</i> vrstva	10 μT	0.5 μT	0.99
<i>V₃Si</i>	15 mT	0.5 μT	1.04
<i>Nb₃Sn</i>	1 mT	10 μT	0.995
<i>MgB₂</i>	100 μT	5 μT	1.03
<i>YBCO</i>	25 μT	0.1 μT	1.04
<i>BSCCO</i>	20 μT	10 μT	0.96

Tabulka 5.1:

Z uvedených hodnot vyplývá, že ve všech měřených vzorcích jsou střídavá a stejnosměrná susceptibilita (v supravodivém stavu, hluboko pod T_c) stejné. To souhlasí s pozorováním, že v žádném vzorku nebyla pozorována závislost susceptibility na frekvenci měřícího pole.¹

Čím se však vzorky významně liší je úplnost Meissnerova jevu. Ve všech vzorcích supravodičů II. druhu byl zjištěn neúplný Meissnerův jev, tedy při chlazení vzorku přes T_c ve vzorku zamrzla část magnetického toku. „Úplnost“ Meissnerova jevu je v této práci označena jako poměr FCC / ZFC. Pro objemové supravodiče I. druhu, kde existuje úplný Meissnerův jev, by měl být tento poměr roven 1. Naopak u tenkých vrstev (vrstva *Nb*, *MgB₂*) byl experimentálně zjištěn poměr nulový, tedy žádný Meissnerův jev.

U řady vzorků (*NbSe₂*, kupráty) byla pozorována závislost poměru FCC / ZFC na velikosti statického pole (s rostoucím polem jej bylo vytačeno relativně méně). To lze u supravodičů II. druhu vysvětlit tím, že aplikované pole je blízko nebo nad dolním kritickým polem H_{c1} (toto pole může být nízké blízko T_c). Ještě větší vliv na Meissnerův jev měla u těchto vzorků amplituda střídavého pole. V případě *NbSe₂* AC pole 30 μT zdesetinásobilo množství toku, vytlačeného při chlazení skrz T_c . V YBCO dokonce může dojít k změně znaménka (paramagnetický Meissnerův jev – PME) vlivem AC pole. To může být způsobeno silně nelineární odezvou vzorku na magnetické pole a tedy usměrněním střídavého pole (využití jeho energie k dosažení energeticky výhodnějšího stavu). Při měření Meissnerova

¹To platí pro susceptibilitu hluboko pod T_c ; samotný teplotní průběh susceptibility v oblasti supravodivého přechodu a kritická teplota mohou na frekvenci záviset.

jevu je proto třeba zaručit, že na vzorek nepůsobí žádná střídavá magnetická pole, neboť i velmi slabá pole mohou výsledky silně ovlivnit.

Výjimečný byl také niobový disk v kolmé orientaci, který vykazoval slabý PME. Tento jev je však pravděpodobně způsoben nedokonalostí vzorku, konkrétně zoxidovanými povrchy disku (viz diskuze ke kapitole 4.3).

Měřené vzorky lze také porovnat co do vlivu magnetického pole na kritickou teplotu. Tento vliv je dobře znám a je často popisován parabolickou závislostí kritického pole na teplotě (jeden z výsledků fenomenologické Gorterovy–Casimirovy teorie). V blízkosti T_c (tedy pro malá pole) je sklon této závislosti $\partial T_c(H)/\partial H|_{T_c(0)} = -T_c(0)/2H_c$, konkrétně pro olovo -45 K/T, pro niob -23 K/T. Tyto supravodiče byly v této práci měřeny v polích do několika desítek μT . Tato slabá pole by měla způsobit posun T_c o ~ 1 mK. To je v souladu s našimi měřeními, kde nebyla pozorována závislost T_c na dc ani ac poli, protože změna o 1 mK je na hranici přesnosti měření.

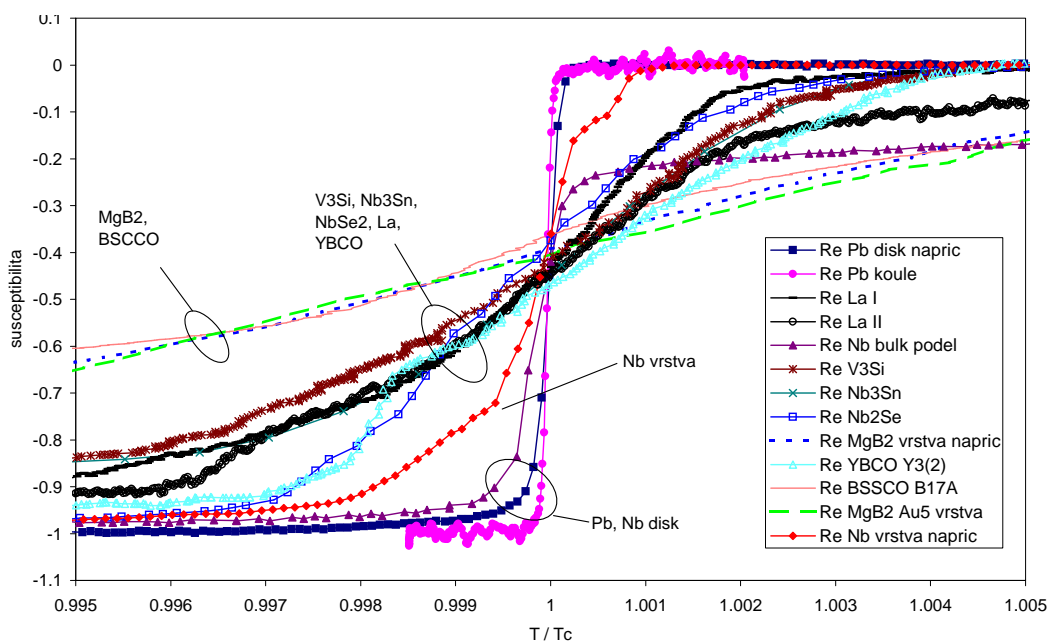
V případě materiálů A-15 je tato směrnice méně než -0.5 K/T a v našich měřeních v soulase s touto hodnotou opět nebyla pozorována žádná změna T_c (v DC poli do 1 mT). V případě Nb_3Sn byl však pozorován výrazný pokles T_c s rostoucím AC polem a to o 50 mK při 10 μT , tedy se směrnicí $-5 \cdot 10^3$ K/T. Také vrstevnatý supravodič $NbSe_2$ má směrnici $\partial T_c(H)/\partial H$ počítanou z Gorterova–Casimirova empirického vztahu poměrně malou, kolem -2 K/T. Měření ve slabých polích však dávají směrnici závislosti T_c na statickém poli -10^2 K/T, v případě ac pole je směrnice ještě 5x větší. V práci [49] přisuzují takovéto chování kritické závislosti $H_c(T)$ nedokonalostem vzorku, konkrétně fluktuacím složení, kdy části vzorku mají mírně vyšší T_c a mnohem nižší H_c . Tato nedokonalost by však měla být doprovázena rozšířením přechodu, konkrétně v $TaSe_2$ je přechod poměrně úzký (50 mK). Určitě takto nelze vysvětlit enormně velký vliv AC pole.

V případě kuprátů byl zjištěný vliv statického magnetického pole na snížení T_c také velmi velký, v YBCO $\sim -2 \cdot 10^3$ K/T, v BSCCO $\sim -7 \cdot 10^3$ K/T, to je v silném kontrastu s měřeními v silných polích. Za zmínku stojí také lanthan, kde byla pozorována silná závislost T_c na ac poli; pole 500 nT způsobilo posun o 20 mK, tedy $-2 \cdot 10^4$ K/T. Tyto výsledky ukazují na omezenou platnost Gorterovy–Casimirovy teorie pro některé třídy supravodičů ve slabých polích. Velký vliv velikosti AC pole na kritickou teplotu zatím postrádá teoretické vysvětlení a je potřeba ho brát v úvahu při sledování supravodivého přechodu magnetickými metodami.

Na obrázku 5.1 jsou vyneseny reálné části susceptibility měřených vzorků, teplotní škála je redukována. Zřejmě můžeme vzorky rozdělit do dvou skupin. Do té první patří Pb a Nb , klasické supravodiče, které se nevymykají teorii BCS. Jejich přechody jsou velmi úzké, zásadně se zde projevuje jen demagnetizační faktor (zvláště u tenké niobové vrstvy, jejíž přechod je širší).

Do druhé skupiny patří A-15, kupráty, $NbSe_2$ a MgB_2 . Přechody v BSCCO a MgB_2 jsou ještě mnohem širší, ale to může být u BSCCO způsobeno fluktuacemi složení, u MgB_2 pravděpodobně demagnetizačním faktorem (průběh susceptibility nepříliš kvalitní vrstvy vyrobené magnetronovým napařováním se dobře kryje s průběhem v kvalitní vrstvě s $T_c \sim 38$ K).

Závěrem lze shrnout, že vlastnosti supravodivých přechodů materiálů A-15, kuprátů, $NbSe_2$ a MgB_2 jsou si velmi podobné jak v šířce přechodu, tak v nezvykle vysoké citlivosti na amplitudu měřícího pole. Jsou to zároveň materiály, v nichž dochází k modulaci mřížce (v A-15, vedoucí ke strukturnímu přechodu) a modulaci elektronových hustot (CDW) a



Obrázek 5.1: Souhrn teplotních průběhů reálné složky střídavé susceptibilita pro všechny měřené vzorky, byly vybrány křivky ve slabých polích s co nejužším přechodem

otvírají se tak další možnosti zprostředkování přitažlivé elektronové–elektronové interakce, tedy nekonvenční supravodivosti.²

Do této skupiny spadá také lanthan, který je považován za klasický supravodič I. druhu. Výsledky ukazují atypické chování, které nesouvisí s nečistotami (vzorek byl považován za kvalitní – čistota 4N). Spíše se zde projevily vliv mikrostruktury (hranice zrn, přítomnost hexagonální fáze, ...).

²Existence modulované struktury v MgB_2 při nízkých teplotách není autorovi známa. Nedostatek takovýchto dat v literatuře může být způsoben tím, že kvalitní monokrystaly tohoto supravodiče jsou velmi malé.

Literatura

- [1] Janů Z., Soukup F., Tichý R., *Int. J. of Materials and Product Tech.* **26** (2006) 388
- [2] Onnes H.-K., *Nobel Lectures, Physics* (1913)
- [3] Meissner W., Ochsenfeld R., *Naturwiss.* **21** (1933) 787
- [4] Schoenberg D., *Proc. Camb. Phil. Soc* **33** (1937) 577
- [5] Frohlich H., *Proc. Royal Soc. series A* **223** (1954) 296
- [6] Gorkov L.P., *Zh. Exp. i Teor. Fiz.* **17** (1973) 525
- [7] Josephson B.D., *Phys. Lett.* **1** (1962) 251
- [8] Josephson B.D., *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 225
- [9] Šafrata R.S. ET AL, *Fyzika nízkých teplot*, MATFYZPRESS (1998) 70
- [10] Šafrata R.S. ET AL, *Fyzika nízkých teplot*, MATFYZPRESS (1998) 72
- [11] Lake Shore COMPANY, *model TD-470 and TG-120*, www.lakeshore.com
- [12] Kittel Ch., *Úvod do fyziky pevných látek*, Academia Praha (1985) 404
- [13] Lifshitz E.M., Landau L.D., Pitaevskii L.P., *Electrodynamics of Continuous Media: Volume 8*, Butterworth–Heinemann
- [14] Maxwell E. Strongin M., *Phys. Rev. Lett.* **10** (1963) 212
- [15] Khoder A. F., *Physics Letters* **94A** (1983) 8
- [16] London F., London H., *Proc. Royal Soc.* **A149** (1935) 71
- [17] London F., *Superfluids, vol. I*, Willey, New York (1935)
- [18] Ziman J.M., *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, New York (1964) 242
- [19] Pippard A.B., *Physica* **19** (1953) 765
- [20] Gorter C.J., Casimir H.B.G., *Phys. Z.* **35** (1934) 963
- [21] Tolédano J.-C., Tolédano P., *The Landau Theory of Phase Transitions*, World Scientific Publishing C. Pte. Ltd. (1987)
- [22] Ginzburg V.L., Landau L.D., *Zh. experim. i teor. fiz.* **20** (1950) 1064

- [23] Tinkham M., *Introduction to Superconductivity, 2nd edition*, McGraw Hill (1996) 118
- [24] Šafrata R.S. ET AL, *Fyzika nízkých teplot*, MATFYZPRESS (1998) 41
- [25] Glover R.E., *Phys. Lett.* **25A** (1967) 542
- [26] Schmid A., *Phys. Rev.* **180** (1969) 527
- [27] Ginzburg V.L., *Soviet. Phys.–Solid State* **2** (1960) 1824
- [28] Brdeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R., *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175
- [29] Maxwell E., *Phys. Rev.* **78** (1950) 477
- [30] Fröhlich H., *Phys. Rev.* **79** (1950) 845
- [31] Cooper L.N., *Phys. Rev.* **104** (1956) 1189
- [32] Castán T., Planes A., Saxena A., *Phys. Rev. B* **67** (2003) 134113
- [33] Lashley J.C. ET AL, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 4510
- [34] Šebek J., Mihálik M., Syshchenko A., Vejpravová J., *Czechoslovak Journal of Physics* **52** (2002) 291
- [35] Kakol Z., Honig J.M., *Phys. Rev. B* **40** (1989) 9090
- [36] Batterman B.W., Barret C.S., *Phys. Rev. Lett.* **13** (1964) 390
- [37] Hauser J.J., *Phys. Rev. Lett.* **13** (1964) 470
- [38] Toyota N. ET AL, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 1827
- [39] Desmond J., McConnell C., *American Mineralogist* **68** (1983) 1
- [40] Walz F., *J. Phys.:Condens. Matter* **14** (2002) R285
- [41] Park J.-H. ET AL, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 813
- [42] Janu Z. ET AL, *Physica C Proceedings M2S*, Dresden 2006 184510
- [43] Couach M. ET AL, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 748
- [44] Tsoy G. M. ET AL, *Physica B* **284** (2000) 811
- [45] Janu Z. ET AL, *Physica B* **359** (2006) 439
- [46] Janu Z. ET AL, *Czechoslovak Journal of Physics* **54** (2004) Suppl. A D437
- [47] Thisted U. ET AL, *Phys. Rev. B* **67** (2003)
- [48] Thompson D.J. ET AL, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 529
- [49] Francavilla T.L., Carter F.L., *Phys. Rev. B* **14** (1976) 128