

Opažanje Josephsonovog efekta putem mikrovalne apsorpcije u visokotemperaturnim supravodičima

Požek, Miroslav

Master's thesis / Diplomski rad

1988

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:111212>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



OPAŽANJE JOSEPHSONOVOG EFEKTA PUTEK MIKROVALNE APSORPCIJE
U VISOKOTEMPERATURNIM SUPRAVODIČIMA

Diplomski rad

Miroslav Požek

Zagreb, 1988

Rad je izrađen u Laboratoriju za magnetske rezonancije Instituta "Ruđer Bošković".

Zahvaljujem se voditelju rada prof. dr. Antoniju Dulčiću za izbor teme, pomoć pri radu i savjetima kod pisanja, te dr. Borisu Rakvinu, koji mi je uvijek rado pomogao i praktički i teorijski.

Svim ostalim članovima Laboratorija za magnetske rezonancije zahvaljujem na razumijevanju i susretljivosti.

Prof. dr. Boranu Leontiću i dr. Mladenu Presteru hvala na ustupljenim uzorcima.

Slike je izradila i rad pretipkala Liana Reić vrlo savjesno i s puno strpljenja. Ovom prilikom najsrdačnije joj se zahvaljujem.

S A D R Ź A J

	Stranica
1. U V O D	1
2. J O S E P H S O N O V E F E K T	3
2.1. Supravodljivo stanje	3
2.2. Josephsonov efekt	18
2.3. Ponašanje u mikrovalnom polju	26
3. S P E K T R O M E T A R Z A E S R	28
4. M J E R E N J A I R E Z U L T A T I	34
4.1. Uzorci	34
4.2. Prikaz rezultata	38
4.3. Diskusija rezultata	52
5. Z A K L J U Č A K	56
6. L I T E R A T U R A	57

1. U V O D

Supravodljivost već gotovo osam desetljeća izaziva veliko zanimanje fizičara. Značaj same pojave supravodljivosti u praktičnim primjenama toliko je velik da ga nije potrebno posebno naglašavati. S druge strane, teorijsko objašnjenje pojave veliki je trijumf mehanike, teorije koja ja potpuno izmjenila fiziku dvadesetog stoljeća. Nastojanja da se načine supravodiči što viših temperatura prijelaza i što većih kritičnih struja i magnetskih polja nisu prestala do današnjih dana. Razvoj fizike počeo je otkrićem supravodljivosti 1911. godine.¹ To područje istraživanja imalo je nekoliko velikih uzleta u svom razvoju: 1933. godine otkriven je Meissnerov efekt², 1950. predviđen je i otkriven izotopni efekt³, iste godine dana je vrlo dobra fenomenološka teorija supravodljivosti,⁴ a 1957. razvijena je BCS teorija - potpuna mikroskopska teorija supravodljivosti.⁵ Jedan isto tako veliki uzlet fizike supravodiča zbio se u toku 1987. godine. Još krajem 1986. nađeni su keramički materijali koji su pokazivali svojstva supravodljivosti.⁶ Temperature prijelaza tih materijala bile su više od svih do tada poznatih metalnih supravodiča. Već početkom 1987. materijali istog tipa dosegli su temperaturu supravodljivog prijelaza od oko 90 K.⁷ Kad je prekoračena granica od 77 K (vrelište dušika) otvoren je put istraživanjima supravodljivih uzoraka pomoću velikog broja relativno pristupačnih metoda.

Jedna od vrlo osjetljivih metoda u fizici je ESR spektroskopija (elektronska spinska rezonancija). Mjeri se promjena apsorpcije mikro-

valova promjenom vanjskog magnetskog polja. Kako su supravodiči novog tipa vrlo osjetljivi na promjene magnetskog polja, njihovo istraživanje pomoću spektrometra za ESR može dati vrlo korisne informacije o svojstvima tih materijala.

U ovom radu pokazat ćemo kako se uređaj za elektronsku spinsku rezonanciju može iskoristiti u određivanju temperature prijelaza vrlo male količine materijala u supravodljivo stanje. Pokušat ćemo dati i zadovoljavajuće teorijsko objašnjenje rezultata pomoću Josephsonovih efekata. Želja nam je, također, ukazati na neke mogućnosti daljnjeg istraživanja u području visokotemperaturnih supravodiča.

2. JOSEPHSONOV EFEKT

2.1. Supravodljivo stanje

Supravodljivost je stanje materijala u kojem nema električnog otpora. Svojstvo nekih metala da prelaze u supravodljivo stanje na niskim temperaturama prvi je otkrio Kamerlingh Onnes još 1911. godine, samo tri godine nakon što je uspio ukapljiti helij¹. Zanimljivo je da svojstvo supravodljivosti ne pokazuju metali koji su dobri vodiči na sobnim temperaturama. Daljnjim istraživanjem Onnes je našao da struja u supravodiču može teći bez otpora do neke kritične vrijednosti, a iznad nje on postaje normalni vodič. Također je našao da jaka magnetska polja uništavaju supravodljivost. Meissner i Ochenfeld su 1933. mjerili jakost magnetskog polja blizu supravodiča koji je hlađen u primijenjenom vanjskom magnetskom polju kroz supravodljivi prijelaz. Našli su da tok magnetskog polja kroz supravodič iščezava bez obzira da li je hlađen u vanjskom magnetskom polju ili je najprije ohlađen pa onda postavljen u polje.²

Iako su u međuvremenu razvijene fenomenološke teorije koje su dobro opisivale pojave vezane uz supravodljivost, prošlo je 45 godina od prvog otkrića supravodljivosti do njenog zadovoljavajućeg mikroskopskog objašnjenja. Nije bilo jasno kakva je priroda interakcije odgovorne za prijelaz u supravodljivost. Danas se vjeruje da je mehanizam odgovoran za supravodljivost vezanje među elektronima putem pozitivnih iona u metalnoj rešetci. Mehanizam je najprije predvidio Fröhlich 1950., a

eksperimentalna potvrda uslijedila je uskoro u otkriću izotopnog efekta.^{3,8}

U originalnom eksperimentu nađeno je da kritična temperatura uzorka žive ovisi o prosječnom masenom broju M iona u metalu. Taj izotopni efekt nađen je u većini supravodiča i podvrgava se empirijskom zakonu

$$T_c \propto M^{-\alpha} \quad (1)$$

Eksponent α je 0.5 ili malo manji za većinu neprelaznih metala, ali može biti mali za prelazne metale.

Otkriće izotopnog efekta jasno je ukazalo da su elektronsko-fotonske interakcije odgovorne za supravodljivost. Do tada je vladalo mišljenje da će se dva elektrona u metalu odbijati u svakom slučaju zbog Coulombove interakcije. Međutim, pobliže ispitivanje matričnog elementa za elektronsko-elektronsku interakciju uz izmjenu fonona pokazalo je da je moguće privlačenje između dva elektrona pod određenim uvjetima.

Da bismo prihvatili tu mogućnost razmotrimo elektron koji se giba kroz rešetku pozitivnih iona. Prolaskom elektrona rešetka će biti lagano izobličena zbog privlačenja između elektrona i iona Coulombskom silom. Stvorit će se veća gustoća pozitivnog naboja na mjestima blizu putanje elektrona. Takav porast gustoće naboja je nestabilan i rešetka će se relaksirati tipičnom fononskom frekvencijom ω_L . Međutim, ako se drugi elektron približi putanji prvog u kratkom intervalu prije relaksacije rešetke, on neće vidjeti obični periodični potencijal nepobudene rešetke,

već izobličeni potencijal trenutne polarizacije. Pod tim uvjetima on može osjetiti privlačnu silu prema povećanoj gustoći naboja i ta sila može nadjačati normalno Coulombsko odbijanje.⁹

Pokazat ćemo kasnije da će indirektna interakcija među elektronima biti proporcionalna izrazu

$$\frac{1}{|\mathcal{E}_{\vec{k}} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{\lambda}}|^2 - (\hbar \omega_{\lambda})^2} \quad , \quad (2)$$

gdje su $\mathcal{E}_{\vec{k}}$ i $\mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{\lambda}}$ kinetičke energije elektrona prije i nakon raspršenja, a ω_{λ} je frekvencija fonona koji prenosi interakciju. Ovaj izraz daje mogućnost da interakcija bude privlačna ako je $|\mathcal{E}_{\vec{k}} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{\lambda}}| < \hbar \omega_{\lambda}$.

Neka su $\vec{k}_1$ i $\vec{k}_2$ impulsi elektrona koji sudjeluju u interakciji prije raspršenja, a $\vec{k}_1'$ i $\vec{k}_2'$ impulsi tih elektrona nakon raspršenja. U izmjeni virtualnog (kratkoživućeg) fonona ne mora vrijediti zakon sačuvanja energije u skladu s relacijom neodređenosti $\Delta E \Delta t \approx \hbar$. Međutim, zakon sačuvanja impulsa i dalje vrijedi. Zato će biti $\vec{k}_1' = \vec{k}_1 + \vec{\lambda}$ i $\vec{k}_2' = \vec{k}_2 - \vec{\lambda}$, gdje je $\vec{\lambda}$ valni vektor fonona koji prenosi interakciju. Možemo pisati

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_1' + \vec{k}_2' = \vec{K} \quad , \quad (3)$$

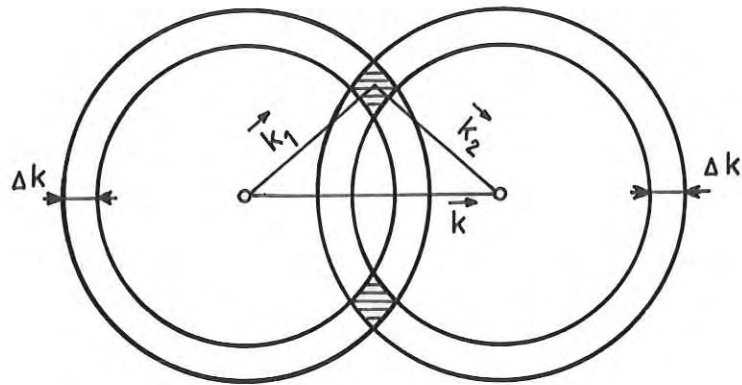
gdje je $\hbar \vec{K}$ impuls centra mase ta dva elektrona. Prosječna energija fonona koji se izmjenjuju je Debyejeva energija $\hbar \omega_D$. Ona je mnogo

manja od Fermijeve energije u metalima. U pravilu vrijedi omjer $\hbar\omega_0/E_F \sim 10^{-3}$. U skladu s Paulijevim principom elektroni mogu prijeći samo u nezauzeta stanja, a kako se elektronska energija mijenja za red veličine $\hbar\omega_0$, to će i početna i konačna stanja elektrona biti u blizini Fermijeve plohe. Zato će svi elektroni koji mogu sudjelovati u interakciji biti u tankoj ljusci oko Fermijeve plohe.¹⁰

Veza između $\vec{k}_1$ i $\vec{k}_2$ nije strogo određena, ali za zadani $\vec{k}_1$ možemo odrediti najvjerojatniju vrijednost valnog vektora $\vec{k}_2$. Zamislimo dvije Fermijeve kugle kojima su središta udaljena za $\vec{K}$ kao na Slici 1. Oko svake kugle opišimo ljusku debljine Δk . Δk je promjena iznosa valnog elektrona koja odgovara prosječnoj energiji fonona. Moguće vrijednosti za $\vec{k}_1$ i $\vec{k}_2$ tada leže u presjeku te dvije ljuske. Vjerojatnost interakcije elektrona valnih vektora $\vec{k}_1$ i $\vec{k}_2$ bit će proporcionalna volumenu prekrivanja ljusaka. Taj volumen će imati izraziti maksimum ako je $\vec{K}=0$. Dakle, najvjerojatniji vektor $\vec{k}_2$ je

$$\vec{k}_2 = -\vec{k}_1 \quad . \quad (4)$$

Cooper je 1956. pokazao da je Fermijevo more elektrona nestabilno s obzirom na tvorbu bar jednog vezanog para bez obzira kako slaba bila privlačna interakcija koja uzrokuje vezanje elektrona.¹¹ Činjenica da privlačna interakcija ne mora doseći vrijednost praga za stvaranje para posljedica je postojanja Fermijevog mora kao pozadine.



Slika 1. Cooperovi parovi

Da vidimo kako dolazi do vezanja razmatramo jednostavan model dva elektrona dodana Fermijevom moru na temperaturi $T = 0$, uz uvjet da ti elektroni interagiraju međusobno, ali ne s onima iz mora osim putem Paulijevog principa. Paulijev princip zabranjivat će razmatranim elektronima zaposjedanje bilo kojeg stanja s $|\vec{k}| < k_F$.¹²

Tražimo dvočestičnu valnu funkciju. Očekujemo da će stanje najniže energije imati ukupni impuls nula tako da dva elektrona moraju imati jednake i suprotne impulse. To sugerira izgradnju orbitalne valne funkcije oblika

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \quad (5)$$

gdje je $\vec{k} = \vec{k}_1 = -\vec{k}_2$. Želimo riješiti Schrödingerovu jednadžbu za taj slučaj:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla_1^2 + \nabla_2^2] \psi_0 + V(\vec{r}) \psi_0 = E \psi_0 \quad (6)$$

gdje smo stavili da je potencijalna energija $V(\vec{r})$ funkcija relativnih koordinata elektrona $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$. Uvrstimo (5) u (6), pomnožimo s $e^{-i\vec{k}'\vec{r}}$, integriramo po prostoru i dobivamo

$$2 \mathcal{E}_{\vec{k}'} a_{\vec{k}'} + \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = E a_{\vec{k}'} \quad , \quad (7)$$

gdje je $\mathcal{E}_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ kinetička energija jednog elektrona, a

$$\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = V_{\vec{k}, \vec{k}'} = \frac{1}{V} \int V(\vec{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}} d\vec{r} \quad (8)$$

matrični element koji karakterizira jakost potencijala za raspršenje para elektrona s impulsima $(\vec{k}, -\vec{k})$ u impulse $(\vec{k}', -\vec{k}')$. Kako su stanja $|\vec{k}| < k_F$ zaposjednuta, Paulijev princip daje $a_{\vec{k}} = 0$ za $|\vec{k}| < k_F$. Ako je moguće naći skup $a_{\vec{k}}$ koji zadovoljava (7) s energijom $E < 2E_F$ onda vezano stanje postoji.

Budući da je teško analizirati ovu situaciju za općeniti $V_{\vec{k}, \vec{k}'}$,

Cooper je uveo vrlo korisnu aproksimaciju:

$$V_{\vec{k}, \vec{k}'} = \begin{cases} -V & \text{za } \mathcal{E}_{\vec{k}} < E_F + \hbar\omega_D \text{ i } \mathcal{E}_{\vec{k}'} < E_F + \hbar\omega_D \\ 0 & \text{inače} \end{cases} \quad (9)$$

Time su obuhvaćeni svi elektroni iz ljuske prikazane na Slici 1, a elektroni unutar Fermijeve sfere isključeni su Paulijevim principom.

Uvođenjem interakcije (9) suma u jednadžbi (7) postala je konstantna,

a cijela jednačba sada izgleda:

$$(E - 2\varepsilon_{\vec{k}'})a_{\vec{k}'} = -V \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} = C \quad (10)$$

Područje sumacije je za one $\vec{k}$ za koje vrijedi $E_F < \frac{\hbar^2 k^2}{2m} < E_F + \hbar\omega_D$

Dobivamo izraz za vrijednost koeficijenta $a_{\vec{k}'}$:

$$a_{\vec{k}'} = \frac{C}{E - 2\varepsilon_{\vec{k}'}} \quad (11)$$

Sumiranjem tog izraza po $\vec{k}'$ i preindeksacijom dobivamo:

$$1 = -V \sum_{\vec{k}} \frac{1}{E - 2\varepsilon_{\vec{k}}} \quad (12)$$

Želimo naći energiju para elektrona. U tu svrhu prelazimo sa sumacije po $\vec{k}$ na integral po energijama. Jednačba (12) postaje

$$1 = -V \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_D} \frac{N(\varepsilon) d\varepsilon}{E - 2\varepsilon} \quad (13)$$

Ovdje je $N(\varepsilon)$ broj stanja u intervalu $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$. Kako je ljuska vrlo tanka možemo $N(\varepsilon)$ zamijeniti s $N(0) = N(E_F)$. Sada tu konstantnu veličinu možemo izvući ispred integrala i konačno dobivamo izraz

$$E - 2E_F = \frac{\hbar\omega_D}{1 - e^{2N(0)V}} \quad (14)$$

U većini supravodiča iznos efektivne interakcije elektron-elektron je malen. Kažemo da je vezanje slabo ako vrijedi $N(0) \cdot V \lesssim 0.5$. Tipična vrijednost u supravodičima je 0.3. Uz pogrešku manju od 1% možemo jednadžbu (14) pisati

$$E = 2 E_F - 2 \hbar \omega_D e^{-2/VN(0)} \quad (15)$$

Jednadžba (15) nam kaže da je energija veze Cooperovog para elektrona:

$$E_b = 2 \hbar \omega_D e^{-2/VN(0)} \quad (16)$$

Cooperov par mora biti stabilna struktura tako dugo dok je toplinska energija elektrona dovoljno mala, tj. dok je $kT < E_b$. Zato možemo očekivati da za temperaturu prijelaza vrijedi $kT_c \sim E_b$.¹³

Jedna važna značajka Cooperovog računa je da u vezanom stanju valna funkcija para elektrona $\psi_0(\vec{k})$ ovisi samo o $|\vec{k}|$. To znači da je valna funkcija simetrična na zamjenu položaja elektrona pa je automatski antisimetrična u spinovima elektrona. Dakle, spinovi su suprotni.

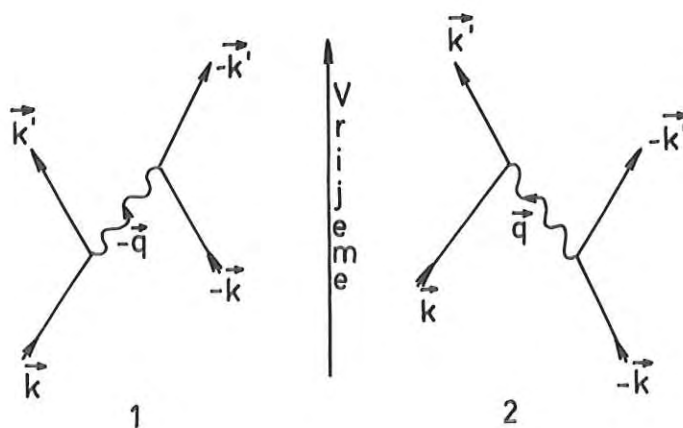
Pokažimo da matrični element $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ može biti negativan. Razmotrimo interakciju između početnog stanja elektronskog para $(\vec{k}, -\vec{k})$ i konačnog $(\vec{k}', -\vec{k}')$. $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ općenito sadrži dva člana. Prvi dolazi od zasjenjenog Coulombovog potencijala $U_c(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$. Drugi nastaje zbog emisije fona od strane jednog elektrona i njegove apsorpcije od strane drugog.

Za prvi član odgovarajući matrični element je

$$\langle p o \check{c} | H_c | k o n \rangle = \int U_c(\vec{r}) e^{i\vec{\mathcal{Q}}\vec{r}} d\vec{r} = U_c(\vec{\mathcal{Q}}) \quad (17)$$

gdje je $\vec{\mathcal{Q}} = \vec{k}' - \vec{k}$.

U drugom članu početno stanje $(\vec{k}, -\vec{k})$ ima energiju $E_{p o \check{c}} = 2 \mathcal{E}_{\vec{k}}$, a konačno stanje $(\vec{k}', -\vec{k}')$ ima energiju $E_{k o n} = 2 \mathcal{E}_{\vec{k}'}$. Moguća su dva međustanja kako je to prikazano na Slici 2. Prvo moguće međustanje je $(\vec{k}', -\vec{k})$, gdje je $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{\mathcal{Q}}$, uz postojanje fonona $-\vec{\mathcal{Q}}$, a energija tog međustanja je $E_1 = \mathcal{E}_{\vec{k}} + \mathcal{E}_{\vec{k}'} + \hbar \omega_{\mathcal{Q}}$. Drugo moguće međustanje je $(\vec{k}, -\vec{k}')$ uz postojanje fonona $+\vec{\mathcal{Q}}$, a njegova energija je jednaka energiji prvog međustanja, $E_2 = E_1$.



Slika 2. Interakcija elektrona izmjenom fonona

Matrični element drugog reda koji povezuje početno i konačno stanje je:

$$\begin{aligned} \langle \text{poč} | H_i | \text{kon} \rangle = & \langle \text{poč} | H_{e-f} | 1 \rangle \left[\frac{1}{E_{\text{kon}} - E_1} + \frac{2}{E_{\text{poč}} - E_1} \right] \langle 1 | H_{e-f} | \text{kon} \rangle + \\ & + \langle \text{poč} | H_{e-f} | 2 \rangle \left[\frac{1}{E_{\text{kon}} - E_2} + \frac{2}{E_{\text{poč}} - E_2} \right] \langle 2 | H_{e-f} | \text{kon} \rangle. \end{aligned} \quad (18)$$

Ovdje je H_{e-f} vezanje elektron-fonon čiji matrični element ćemo zvati W_q za emisiju ili apsorpciju fonona $\vec{q}$. Ako definiramo frekvenciju $\hbar\omega = E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}}$ možemo pisati:

$$\langle \text{poč} | H_i | \text{kon} \rangle = \frac{2|W_q|^2}{\hbar} \left[\frac{1}{\omega - \omega_q} - \frac{2}{\omega + \omega_q} \right] \quad (19)$$

pa ukupni matrični element iznosi

$$\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = U_c(\vec{q}) + \frac{4|W_q|^2}{\hbar} \frac{\omega_q}{\omega^2 - \omega_q^2} \quad (20)$$

Time je ovjеровljen izraz (2).⁹

Predznak interakcije ovisi o finom balansu između fononski induciranoг privlačenja i Coulombovog odbijanja pa ne postoji jednostavno pravilo za odluku da li će neki materijal postati supravodljiv. Treba, međutim, primjetiti da privlačna interakcija ovisi o $|W_q|^2$ tako da je za supravodljivost dobro da postoji jako vezanje među elektronima i

fononima. Jako elektronsko-fononsko vezanje izaziva visoku otpornost na sobnim temperaturama. To je razlog što dobri vodiči na sobnoj temperaturi hlađenjem na niske temperature ne postaju supravodiči.

Možemo izračunati srednji kvadratični radijus R Cooperovog para:

$$R = \frac{\int |\psi_0|^2 \vec{r}^2 d\vec{r}}{\int |\psi_0|^2 d\vec{r}} \quad (21)$$

Dobivamo vrijednost⁹:

$$R^2 = \frac{(2 \hbar v_F)^2}{3 E_b^2} \quad (22)$$

Uzimanjem tipičnih vrijednosti za $E_b \approx k T_c$ vidimo da je red veličine radijusa Cooperovog para $R \sim \mu m$. Broj elektrona unutar pojasa $k T_c$ oko Fermijevog nivoa koji mogu efektivno integrirati je približno $(k T_c / E_F) \sim 10^{-4}$, a njihov broj unutar volumena Cooperovog para bit će reda veličine 10^6 . Očito je da smo se previše ograničili opisujući tvorbu parova uključujući samo dva elektrona i da konačna valna funkcija koju uzimamo mora opisati koherenciju velikog broja elektrona.

Taj nedostatak otklonjen je u BCS teoriji (Bardeen, Schrieffer i Cooper 1957.⁵) koja tretira sve elektrone na isti način. U BCS teoriji Hamiltonijan predstavlja kinetičku energiju svih elektrona zajedno, zbrojenu s interakcijom prikazanom u jednadžbi (9). Energija osnovnog

stanja proračunata je varijacijskom metodom. Varijacijska valna funkcija konstruirana je tako da ako je prisutan jedan član Cooperovog para $(\vec{k}, \uparrow)$ onda je prisutan i drugi $(-\vec{k}, \downarrow)$. Neka je $h_{\vec{k}}$ vjerojatnost da je stanje para $(\vec{k}, \uparrow)$ i $(-\vec{k}, \downarrow)$ popunjeno. U normalnom metalu $h_{\vec{k}}$ je 1 za $|\vec{k}| < k_F$ i 0 za $|\vec{k}| > k_F$. U supravodljivom stanju je dozvoljen porast kinetičke energije u odnosu na normalno stanje uz omogućavanje privlačne interakcije. Nađeno je da je varijacijsko stanje ima nižu energiju od normalnog stanja. Na nultoj temperaturi sniženje energije je:

$$W(0) = - \frac{2N(0) (\hbar \omega_D)^2}{\exp[2N(0)V] - 1} \quad (23)$$

što uz pomoć jednadžbe (16) možemo pisati

$$W(0) \approx -N(0) \hbar \omega_D E_b \quad (24)$$

To znači da je sniženje energije jednostavno broj Cooperovih parova u ljusci između k_F i $k_F + \Delta k$ pomnožen s energijom veze svakog para.

BCS teorija daje brojne rezultate koji su u skladu s eksperimentalnim vrijednostima. Spomenimo jedan od najvažnijih rezultata: postojanje energijskog procijep u spektru pobuđenja supravodiča. U normalnom stanju na temperaturi 0 K pobuđeno stanje je ono u kojem je elektron izbačen iz stanja $\vec{k}'$ unutar Fermijeve sfere i smješten u stanje $\vec{k}''$ izvan sfere. Za to potrebna energija je

$$E(\vec{k}', \vec{k}'') = |\xi_{\vec{k}'}| + |\xi_{\vec{k}''}| \quad (25)$$

gdje je $\xi_{\vec{k}}$ kinetička energija u stanju $\vec{k}$ mjerena od Fermijeve.

Energija pobuđenja može biti proizvoljno mala i ne postoji procjep u spektru pobuđenja. Za supravodič, BCS teorija daje rezultat koji kaže da $|\xi_{\vec{k}}|$ mora biti zamijenjen s

$$E_{\vec{k}} = \sqrt{\xi_{\vec{k}}^2 + \Delta^2} \quad (26)$$

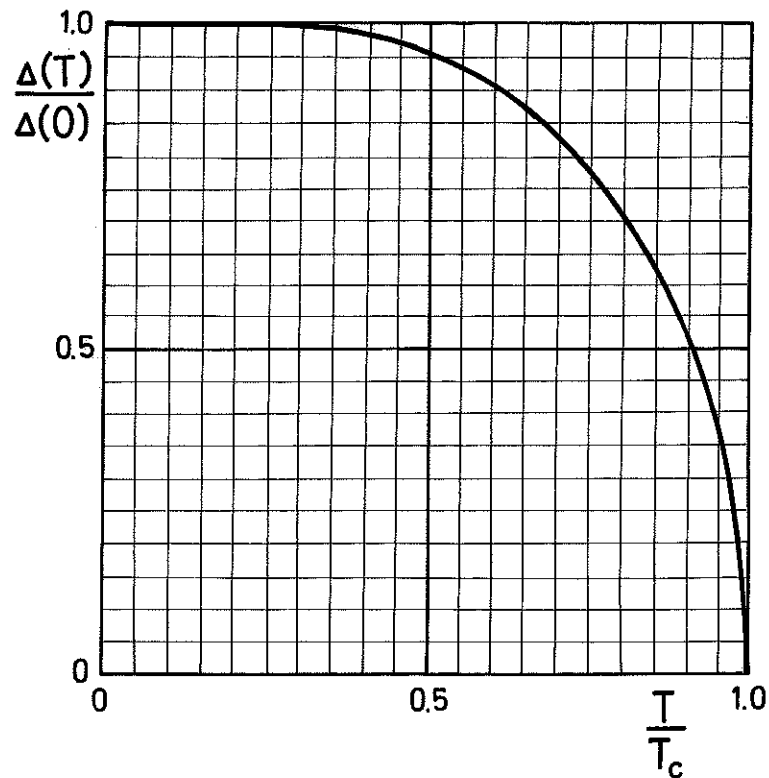
Sada je najniža energija pobuđenja 2Δ i dobili smo energijski procjep.

Da bi se stvorilo pobuđenje nužno je razbiti Cooperov par. Zato energijski procjep mora biti približno jednak energiji veza para. Točan rezultat na nultoj temperaturi glasi:

$$2\Delta(0) = 4\hbar\omega_D e^{-1/N(0)V} = 3.52 k T_c \quad (27)$$

Energijski procjep je temperaturno ovisan i pada na nulu na temperaturi T_c . Ovisnost $\Delta(T)$ može se numerički izračunati u BCS teoriji i prikazana je na Slici 3.¹³

Teorija koju smo do sada opisali daje odličan opis pojava u supravodljivom materijalu. Međutim, postoje slučajevi koje je vrlo teško opisati egzaktnom mikroskopskom teorijom. U tu svrhu puno je prikladnija fenomenološka teorija koju su dali Ginzburg i Landau 1950. godine, dakle prije stvaranja BCS teorije.⁴



Slika 3. Temperaturna ovisnost energijskog procjepa

Cooperovi parovi elektrona su bozoni i podvrgavaju se Bose-Einsteinovoj statistici, tj. mogu se nalaziti u istom kvantnom stanju. To dovodi do koherentnog gibanja svih parova i stvaranja makroskopskog kvantnog sustava. Prema teoriji Ginzburga i Landaua uredeno stanje u supravodiču opisano je kompleksnim parametrom Ψ sa svojstvima sličnim valnoj funkciji u elementarnoj kvantnoj mehanici. Parametar uređenja sam po sebi nije mjerljiva veličina, ali ulazi u formule za veličine koje to jesu. Parametar uređenja može se pisati u obliku

$$\Psi = \sqrt{\varrho} e^{i\varphi} \quad (28)$$

gdje su $\varrho(\vec{r}, t)$ i $\varphi(\vec{r}, t)$ realne funkcije. $\varrho(\vec{r}, t)$ predstavlja

lokalnu gustoću supravodljivih elektronskih parova.¹⁴

Schrödingerova jednačba za gibanje elektrona u općenitom elektromagnetskom polju glasi:

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} (\vec{p} - e \vec{A})^2 + e \phi \right] \Psi \quad (29)$$

što daje izraz za gustoću struje:

$$\vec{j} = -\frac{i \hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) - \frac{e \vec{A}}{mc} |\Psi|^2 \quad (30)$$

Uvrštavanjem pseudovalne funkcije (28) dobivamo jednačbu za struju u supravodiču

$$\vec{j} = \left\{ \frac{\hbar}{m} \nabla \varphi - \frac{2}{mc} \vec{A} \right\} \varrho \quad (31)$$

gdje je $\varrho = 2\ell$ zbog sparivanja elektrona.

Ψ je jedna, makroskopska, pseudovalna funkcija za cijeli uzorak. U strogoj teoriji supravodljivosti ta valna funkcija može se konstruirati od običnih elektronskih funkcija na vrlo komplicirani način kao što je to pokazao Gor'kov 1959.¹⁵ Time je naslućena teorija Ginzburga i Landaua dobila svoje egzaktno objašnjenje.

2.2. Josephsonov efekt

Vrlo je zanimljivo proučiti što se događa na spoju između dva supravodiča. Pretpostavimo da imamo dva supravodiča koji su povezani tankim slojem izolacijskog materijala. Takav razmještaj naziva se Josephsonov spoj. Ako je sloj izolatora debeo elektroni ne mogu proći kroz njega, ali ako je dovoljno tanak, postojat će konačna kvantno mehanička amplituda za preskok elektrona. U opisanoj situaciji događa se niz zanimljivih fenomena¹⁶.

U svrhu analize takvog spoja nazovimo amplitudu za nalaženje para elektrona na jednoj strani s ψ_1 , a amplitudu za njegovo nalaženje na drugoj strani s ψ_2 . Zbog jednostavnosti pretpostavimo da je supravodljivi materijal s obje strane barijere isti tako da je spoj simetričan i jednostavan. Također za sada neka nema magnetskog polja. Tada dvije amplitude moraju biti povezane na slijedeći način:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = U_1 \psi_1 + K \psi_2, \quad (32)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = U_2 \psi_2 + K \psi_1.$$

Konstanta K je karakteristika spoja. Kad bi K bila jednaka nuli, ove dvije jednačbe bi jednostavno opisivale najniže energijsko stanje s energijom U svakog supravodiča. Međutim, dvije strane su povezane ampli-

tudom K pa je moguće tuneliranje s jedne strane na drugu. Ako su dvije strane identične, U_1 će biti jednak U_2 i moguće ih je jednostavno poništiti. Zato pretpostavimo da smo povezali dva supravodljiva područja na dva pola baterije tako da postoji razlika potencijala V preko spoja. Tada je $U_1 - U_2 = 2V$. Zbog pogodnosti možemo definirati nultu energiju na polovici, pa dvije jednačbe (32) postaju

$$i \hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \frac{2V}{2} \psi_1 + K \psi_2, \quad (33)$$

$$i \hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = -\frac{2V}{2} \psi_2 + K \psi_1.$$

To su standardne jednačbe za dva povezana kvantno-mehanička sistema. Analizirajmo sada te jednačbe na drugi način. Učinimo supstitucije prema jednačbi (28):

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\rho_1} e^{i\varphi_1}, \\ \psi_2 &= \sqrt{\rho_2} e^{i\varphi_2} \end{aligned} \quad (34)$$

gdje su φ_1 i φ_2 faze na dvije strane spoja, a ρ_1 i ρ_2 su gustoće elektronskih parova na te dvije strane. U praksi su ρ_1 i ρ_2 gotovo potpuno iste i jednake ρ_0 , normalnoj gustoći parova u supravodljivom materijalu. Uvrštavanjem tih jednačbi u (32) dobivamo četiri jednačbe. Stavljanjem $(\varphi_1 - \varphi_2) = \delta$ rezultat je:

$$\begin{aligned}\dot{\mathcal{S}}_1 &= \frac{2}{\hbar} K \sqrt{\mathcal{S}_1 \mathcal{S}_2} \sin \delta, \\ \dot{\mathcal{S}}_2 &= -\frac{2}{\hbar} K \sqrt{\mathcal{S}_1 \mathcal{S}_2} \sin \delta,\end{aligned}\quad (35)$$

$$\begin{aligned}\dot{\mathcal{V}}_1 &= \frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{\mathcal{S}_2}{\mathcal{S}_1}} \cos \delta - \frac{2V}{2\hbar}, \\ \dot{\mathcal{V}}_2 &= \frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{\mathcal{S}_1}{\mathcal{S}_2}} \cos \delta + \frac{2V}{2\hbar}.\end{aligned}\quad (36)$$

Prve dvije jednačbe kažu da je $\dot{\mathcal{S}}_1 = -\dot{\mathcal{S}}_2$. To znači da će $\dot{\mathcal{S}}_1$ i $\dot{\mathcal{S}}_2$ odgovarati neravnoteži između fluida elektrona i pozadine pozitivnih iona ako nema dodatnih električnih sila. Jednačbe (35) kažu kako će se gustoće početi mijenjati pa dakle opisuju vrstu struje koja će početi teći. Ta struja sa strane 1 na stranu 2 bit će upravo $\dot{\mathcal{S}}_1$, tj.:

$$\mathcal{J} = \frac{2K}{\hbar} \sqrt{\mathcal{S}_1 \mathcal{S}_2} \sin \delta \quad (37)$$

Takva struja bi ubrzo ispunila nabojem stranu 2, ali dvije strane su povezane žicama na bateriju. Struja koja teče ne nabija područje 2 (niti prazni područje 1) jer će teći struja kroz bateriju da održi konstantni potencijal. Te struje iz baterije nisu uključene u naše jednačbe. Njihovim uključivanjem $\mathcal{S}_1$ i $\mathcal{S}_2$ se stvarno ne mijenjaju, ali struja kroz spoj i dalje je dana jednačbom (37).

Budući da $\mathcal{S}_1$ i $\mathcal{S}_2$ ostaju konstantne i jednake $\mathcal{S}_0$, stavimo i napišimo

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 \sin \delta \quad (38)$$

Sada je $\oint_0$ veličina karakteristična za pojedini spoj.

Drugi par jednadžbi (36) dati će nam promjenu razlike faza:

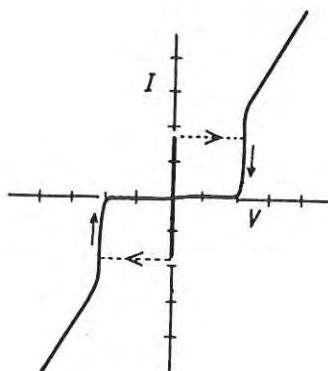
$$\dot{\delta} = \dot{\varphi}_2 - \dot{\varphi}_1 = \frac{2V}{\hbar} \quad . \quad (39)$$

To možemo pisati

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{2}{\hbar} \int V(t) dt \quad , \quad (40)$$

gdje je $\delta_0 = \delta(t=0)$. U svim jednadžbama 2 je naboj para elektrona, tj. $2 = 2e$. Jednadžbe (38) i (40) daju nam opću teoriju Josephsonovog spoja¹⁷ .

Razmotrimo posljedice ove teorije. Pokušamo li uključiti istosmjerni napon V_0 preko tog spoja, argument sinusa u jednadžbi (38) postaje $\delta_0 + \frac{2}{\hbar} V_0 t$. Kako je $\hbar$ mala veličina u usporedbi s uobičajenim naponima i vremenima, sinus oscilira vrlo brzo i nema resultantne struje. U stvari, zbog konačne temperature dobit ćemo malu resultantnu struju zbog tuneliranja normalnih elektrona. Međutim, ako postavimo nulti napon preko spoja možemo dobiti struju. Na Slici 4 prikazana je I-V karakteristika⁹ Josephsonovog spoja na kojoj su prikazane vrijednosti struje zbog Josephsonovog tuneliranja i zbog normalnog tuneliranja.



Slika 4. I-V karakteristika Josephsonovog spoja

Možemo reći da je zbog prekrivanja makroskopskih valnih funkcija izolatorski sloj postao supravodljiv s kritičnom strujom J_0 . Ona je puno manja nego u pravom supravodiču. Maksimalna struja J_0 je karakteristična za svaki spoj i ovisna je o konfiguraciji izolatorskog sloja, te o vanjskom magnetskom polju.

Za nas je od velikog interesa ovisnost maksimalne Josephsonove struje o vanjskom magnetskom polju. Poslužit ćemo se jednačbom (31) za struju u supravodiču:

$$\vec{j} = \left\{ \frac{\hbar}{m} \nabla \varphi - \frac{2e}{mc} \vec{A} \right\} \rho \quad (41)$$

Baždarnim transformacijama možemo eliminirati $\vec{A}$ iz ove jednačbe. Ako stavimo $\vec{A}' = \vec{A} + \nabla \chi$ i $\phi' = \phi - \dot{\chi}$, polja opisana ovim potencijalima neće se promijeniti. χ je proizvoljna skalarna funkcija. Da bi jednačba (41) zadržala isti oblik moramo staviti $\varphi' = \varphi + \frac{2e}{\hbar} \chi$. Ukoliko

stavimo

$$\chi = \int \vec{A} d\vec{\ell} \quad (42)$$

dobivamo $\vec{A}' = 0$ i $\phi' = \phi$, a jednačba (41) sada glasi:

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{m} \nabla \psi' \quad (43)$$

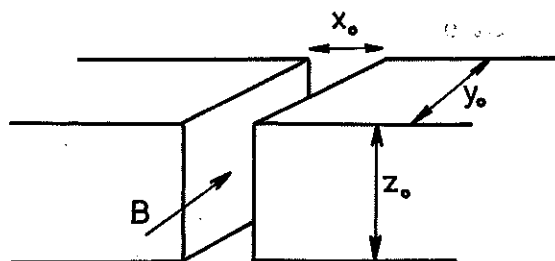
Nakon ovog razmatranja jednačbe (38) i (39) možemo pisati u obliku:

$$\vec{j} = \vec{j}_{max} \sin \left(\phi + \frac{2e}{\hbar} \int \vec{A} d\vec{\ell} \right) \quad (44)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\phi + \frac{2e}{\hbar} \int \vec{A} d\vec{\ell} \right) = \frac{2eV}{\hbar} \quad (45)$$

gdje $\vec{j}$ u (44) predstavlja gustoću struje.

U ovom radu proučavat ćemo Josephsonove struje među zrcima supravodljivog materijala. Zbog jednostavnosti, razmotrimo slučaj prikazan na Slici 5. Dva pravokutna komada supravodljivog materijala širine y_0 i visine z_0 odvojena su slojem izolatora debljine x_0 . Konstantno vanjsko magnetsko polje B usmjereno je u y smjeru.⁹



Slika 5. Shematski prikaz Josephsonovog spoja

Vektorski potencijal možemo pisati

$$\vec{A} = (B \cdot z, 0, 0) \quad (46)$$

tako da gustoća struje iznosi

$$\vec{j} = \vec{j}_{max} \sin\left(\delta + \frac{2e}{\hbar} \int B_z dx\right) \quad (47)$$

Zato je ukupna struja:

$$\begin{aligned} I_{uk} &= \int_{-\frac{1}{2}y_0}^{\frac{1}{2}y_0} dy \int_{-\frac{1}{2}z_0}^{\frac{1}{2}z_0} dz \vec{j}_{max} \sin\left(\delta + \frac{2e}{\hbar} B_z x_0\right) = \\ &= j_{max} y_0 z_0 \sin \delta \cdot \frac{\sin(e x_0 z_0 B / \hbar)}{e x_0 z_0 B / \hbar} = \\ &= I \sin \delta \cdot \frac{\sin(\pi \phi_j / \phi_0)}{\pi \phi_j / \phi_0} \end{aligned} \quad (48)$$

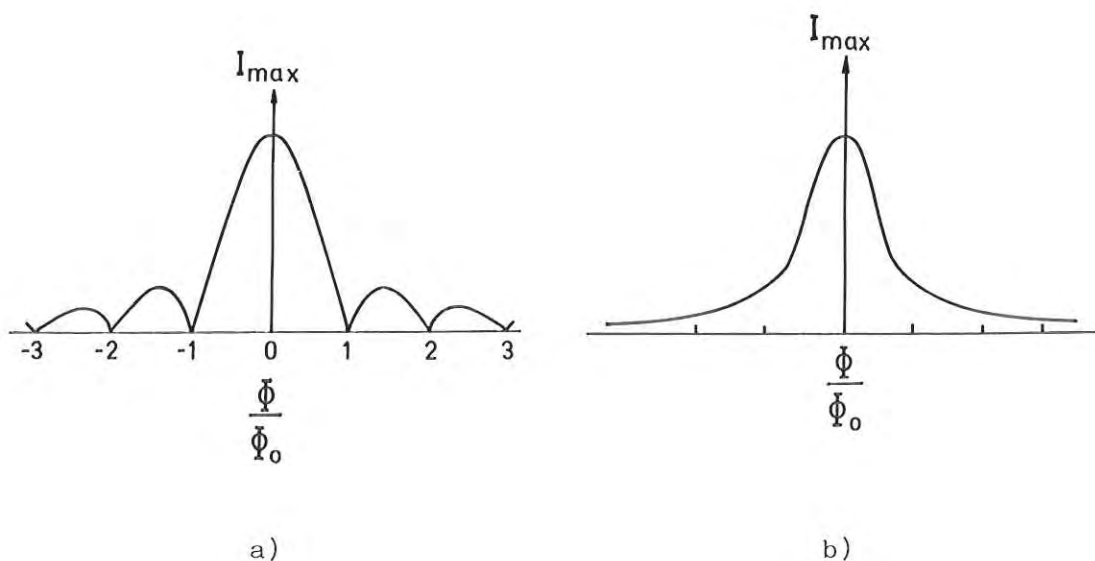
gdje je

$$\phi_j = B x_0 z_0 \quad (49)$$

ukupni tok magnetskog polja zatvoren ovim spojem, a

$$\phi_0 = 2\pi \hbar / 2e = 2 \cdot 10^{-11} \text{ T cm}^2 \quad (50)$$

je kvant toka. Vrijednosti debljine izolatorskog sloja moramo dodati i dubinu prodiranja magnetskog polja u supravodič tako da u jednadžbu (49) umjesto x_0 moramo staviti $d = x_0 + 2\lambda$. Oblik ovisnosti maksimalne Josephsonove struje o vanjskom magnetskom polju prikazan je na Slici 6a. Iz jednadžbe (49) vidimo da I_{max} ovisi o debljini izolatorskog sloja i o veličini zrnaca supravodljivog materijala. Zato će za isto magnetsko polje neki spojevi u uzorku zrnate strukture imati oštar minimum, dok će drugi omogućavati protok struje. Tako će ukupna Josephsonova struja u zrnatom uzorku imati približno Gaussovu ovisnost o magnetskom polju (Slika 6b).



Slika 6. a) Maksimalna Josephsonova struja kao funkcija toka magnetskog polja kroz spoj
b) Usrednjena vrijednost maksimalne struje za slučaj mnogo Josephsonovih spojeva

2.3. Ponašanje u mikrovalnom polju

U ovom radu mjerimo promjene apsorpcije mikrovalova frekvencije ~ 10 GHz u promatranom uzorku. Uzorci su visokotemperaturni supravodiči i kod opisivanja apsorpcije mikrovalova moramo voditi računa o nekim pojavama vezanim za supravodiče.

U spektru pobuđenja elektrona u supravodiču postoji energijski procjep $2\Delta(T)$. Izložimo li supravodič djelovanju fotona (elektromagnetskog zračenja) frekvencije $\omega \geq 2\Delta(T)/\hbar$ doći će do razbijanja elektronskih parova što će izazvati apsorpciju zračenja. Pokušajmo procijeniti graničnu frekvenciju iznad koje supravodič apsorbira elektromagnetsko zračenje:

$$\nu_g(T) = \frac{2\Delta(T)}{h} \quad (51)$$

Za vrijednost $T = 0$ koristimo jednadžbu (27) i dobivamo graničnu frekvenciju:

$$\nu_g(T=0) = \frac{3.52 k T_c}{h} = 7.32 \cdot 10^{10} T_c [Hz] \quad (52)$$

Iz numeričkog rezultata prikazanog na Slici 3 vidimo da

$\Delta(T = 0.9 T_c) = 0.5 \Delta(T = 0)$, pa već na temperaturi vrlo blizu T_c energijski procjep postaje velik. Granična frekvencija u tom slučaju je

$$\nu_g(T=0.9 T_c) = 3.66 \cdot 10^{10} T_c [Hz] \quad (53)$$

Za temperature prijelaza reda veličine 10 K granična frekvencija je reda veličine 400 GHz, a za $T_c \approx 90$ K ona je reda veličine 3000 GHz. Vidimo da frekvencija 10 GHz, koja se koristi u eksperimentu, ne može izazvati razbijanje parova.

Spomenuli smo u odjeljku 2.2. da zbog Josephsonovog efekta izolatorski sloj postaje slabi supravodič. Kritična struja tog supravodiča najveća je ako ne postoji vanjsko magnetsko polje, a smanjuje se povećanjem tog polja. Ovisnost je prikazana na Slici 6b. Elektromagnetski val frekvencije 10 GHz nailaskom na supravodič, inducirat će u njemu površinske struje koje neće dozvoliti apsorpciju vala već će se on odbiti. To će biti slučaj sve dok inducirane struje ne prijeđu kritičnu vrijednost. Iznad kritične vrijednosti dio elektromagnetskog vala će se apsorbirati. Apsorpcija će biti to veća što je kritična struja manja. Zato će spektar apsorpcije elektromagnetskog zračenja u zrnatom supravodiču imati minimum kad je vanjsko magnetsko polje nula.

3. S P E K T R O M E T A R Z A E S R

Za mjerenje ovisnosti mikrovalne apsorpcije o primijenjenom vanjskom magnetskom polju korišten je ESR spektrometar E-109 američke tvrtke Varian. Taj uređaj namijenjen je proučavanju elektronske spinske rezonancije, ali sve komponente ovog spektrometra mogu se iskoristiti za naš eksperiment. Naime, ESR spektroskopija temelji se na proučavanju apsorpcije mikrovalnog zračenja u uzorku. Spinski sistem koji se proučava ima razdvojene energijske nivoe, a razlika energija tih nivoa ovisi o vanjskom magnetskom polju (Zeemanov efekt). Kada frekvencija mikrovalnog polja odgovara razlici energija stanja spinskog sistema, dolazi do rezonantne apsorpcije zračenja. Spektrometar E-109 izrađen je tako da frekvencija mikrovalnog polja, jednom ugođena, ostaje nepromijenjena tokom eksperimenta, a vrijednost magnetskog polja mijenja se linearno u nekom području i tako se očitava spektar mjerenog sistema.

Upravo takav postupak potreban je i u našem eksperimentu. Razlika je u tome što ovdje koristimo magnetsko polje pozitivnih i negativnih vrijednosti i što frekvencija polja ne utječe bitno na dobiveni spektar.

Spektrometar za ESR sastoji se od mikrovalnog mosta, rezonantne šupljine u koju se stavlja uzorak, magneta s kontrolom magnetskog polja, modulacijskih zavojnica koje moduliraju vanjsko magnetsko polje, faznog pojačala koje poboljšava omjer signal/šum i X-Y pisača koji ispisuje spektar kao funkciju gustoće toka magnetskog polja. Mikrovalni most sastoji se od refleksnog klistrona kao generatora elektromagnetskih valova

mikrovalnih frekvencija, cirkulatora, kristalne diode koja služi kao detektor i sklopa za automatsku kontrolu frekvencije^{18,19}.

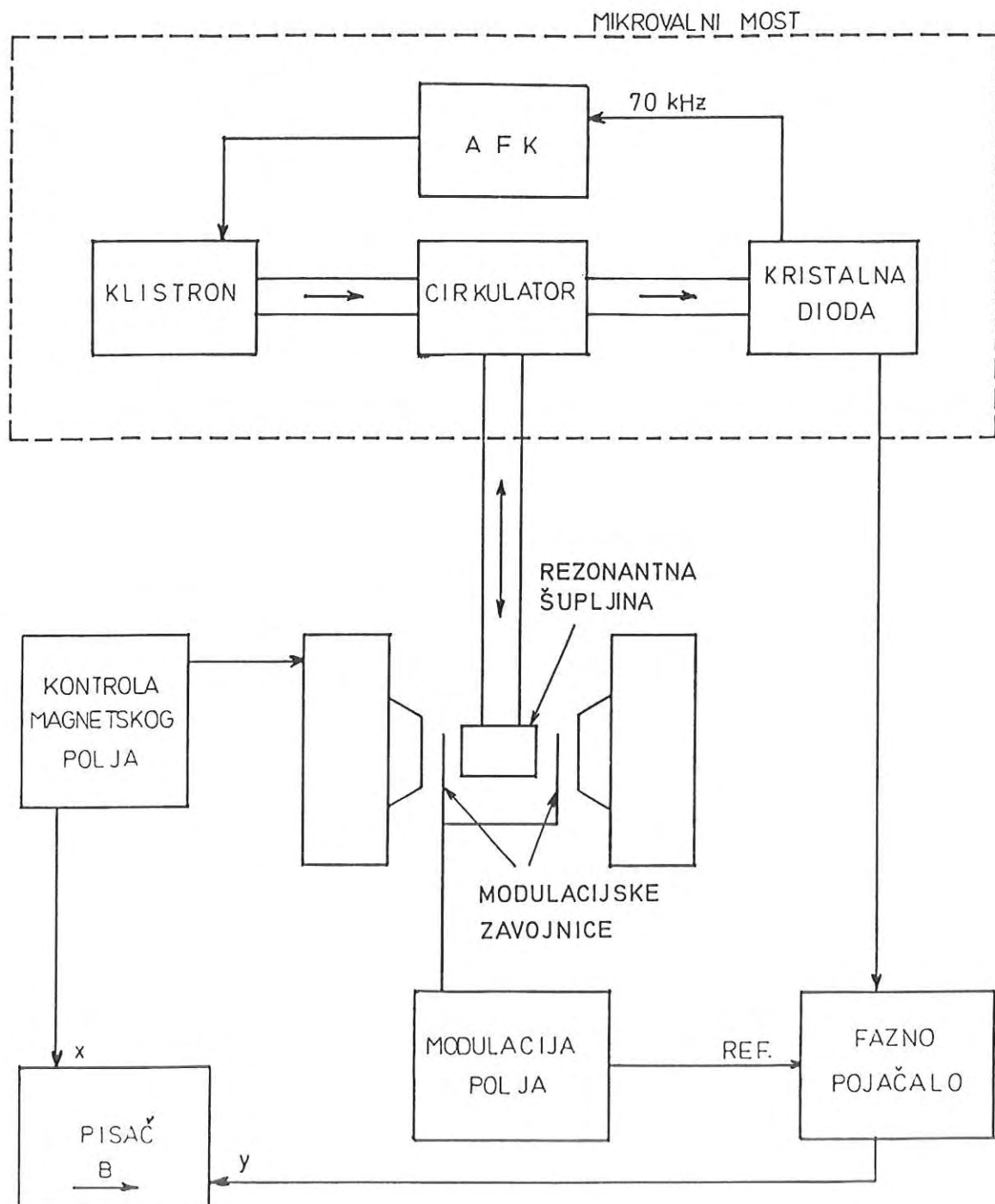
Blok shema prikazana je na Slici 7.

K l i s t r o n uredaja E-109 generira valove frekvencije 8.8-9.6 GHz što se može regulirati naponom na reflektoru. Izlazna snaga klistrona može se regulirati u rasponu od 0.01 mW do 200 mW.

C i r k u l a t o r povezuje valovode što dolaze iz klistrona, rezonantne šupljine i kristalnog detektora. Izrađen je tako da val koji dolazi iz klistrona sa što manje gubitaka odlazi u detektor bez mogućnosti reflektiranja u klistron. Na čvorištu valovoda postavlja se impedancija takva da na detektor dolazi vrlo malo snage kad uzorak ne apsorbira. Fino ugađanje radne točke detektora vrši se vijkom kojim se u valovod pred šupljinom unosi metalna pločica i time mijenja impedancija.

A u t o m a t s k a k o n t r o l a f r e k v e n c i j e je sklop koji mjeri frekvenciju mikrovalova koji izlaze iz klistrona i daje korekcijski napon na reflektor klistrona u svrhu održavanja konstantne frekvencije.

Uzorak se postavlja u r e z o n a n t n u š u p l j i n u. U nju se pohranjuje energija dovedena valovodom. Omjer energije pohranjene u šupljini i energije koja se gubi u jednom titraju zove se Q-faktor



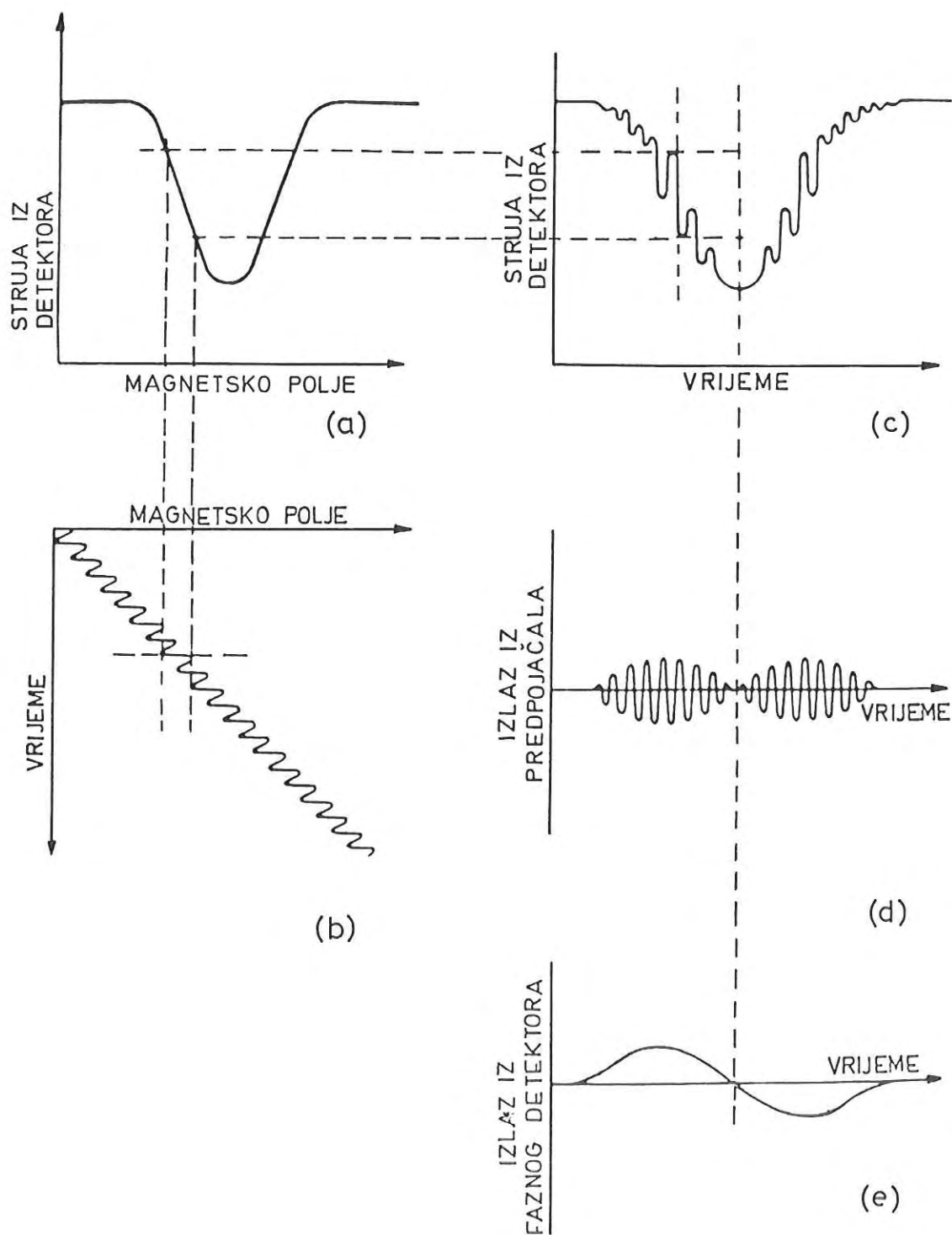
Slika 7. Bloh shema ESR spektrometra

šupljine. Prazna šupljina spektrometra E-109 ima Q-faktor 6000. Q-faktor se smanjuje umetanjem materijala velike dielektrične konstante pa tako npr. voda može potpuno onemogućiti rad.

K r i s t a l n i d e t e k t o r daje istosmjernu struju koja se mijenja s apsorpcijom kao na Slici 8a. Takav način detekcije bio bi suviše slab. Zato se primjenjuje modulacija magnetskog polja i fazna detekcija.

Oscilator od 100 kHz napaja modulacijske zavojnice koje onda daju na mjestu uzorka sinusoidalno polje jakosti nekoliko mT. Ukupno polje mijenja se u vremenu kao na Slici 8b, pa detektor daje struju kao na Slici 8c. Uskopojasno predpojačalo propušta samo frekvenciju od 100 kHz dajući signal kao na Slici 8d. Da bi se izbjegao šum zbog nestabilnosti elektroničkih komponenata signal iz predpojačala šalje se na f a z n o p o j a č a l o.

Na fazno pojačalo dovode se dva signala, a na izlazu se dobiva se istosmjerni signal koji ovisi o odnosima frekvencije i faza dvaju ulaznih signala. Jedan signal dovodi se iz predpojačala, a drugi je referentni signal iz oscilatora 100 kHz, vodeći računa da u početku signali budu u fazi. Prolaskom kroz minimum na Slici 8c faza doživljava skok za 180° i dolazi do promjene polariteta na izlazu iz faznog detektora. Signal koji izlazi iz faznog pojačala, prikazan na Slici 8e,



Slika 8. Princip rada faznog pojačala

ima oblik prve derivacije apsorpcijske krivulje. Faznom detekcijom omjer signal/šum poboljšava se 180 puta.

Kontrola magnetskog polja obavlja se pomoću Hallove pločice između polova magneta. Vanjskim komandama može se odabrati interval i brzina posmaka magnetskog polja. Ta se instrukcija istodobno prenosi na sistem za napajanje magneta i na X-os pisača.

Sistem za napajanje magneta spektrometra E-109 nije predviđen za rad u negativnom području magnetskog polja. Zbog postizanja negativnih vrijednosti magnetskog polja na magnet je dodana zavojnica koja daje suprotno magnetsko polje. Time je omogućen prijelaz preko nultog polja i opseg u kojem možemo raditi je od -80 Oe do $+8000 \text{ Oe}$.

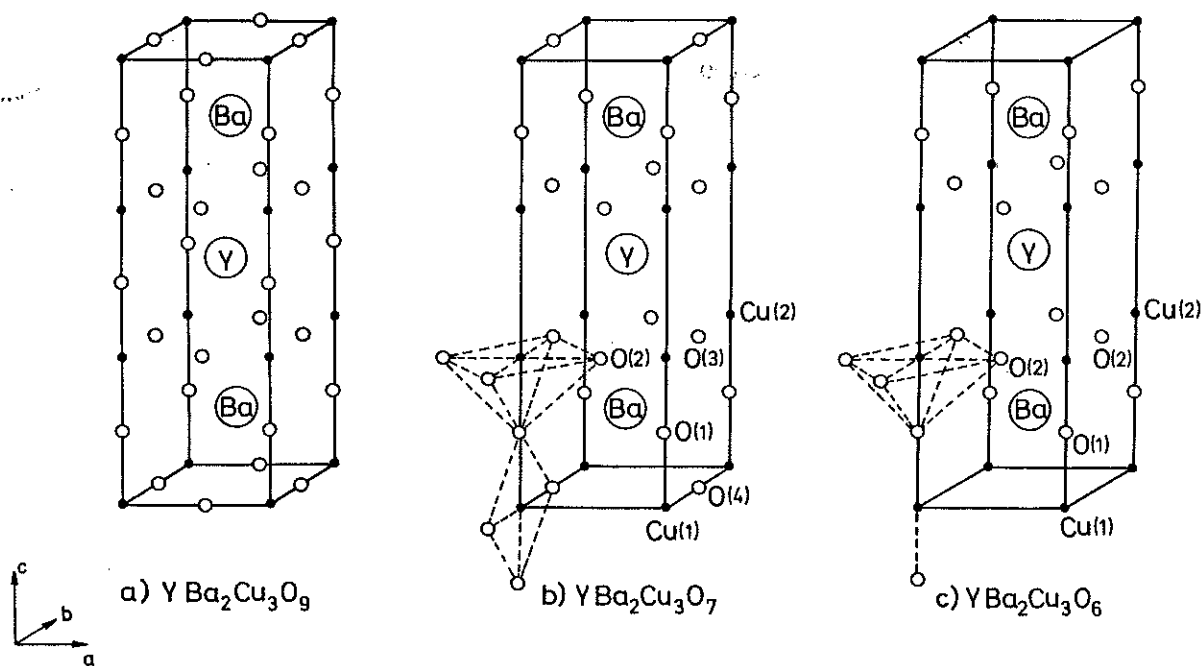
4. M J E R E N J A I R E Z U L T A T I

4.1. Uzorci

U ovom radu ispitivani su uzorci koji su pokazali supravodljiva svojstva u mjerenjima otpora ili susceptibilnosti s temperaturom prijelaza $T_c \approx 90$ K. Ograničit ćemo se na uzorke sastava $YBa_2Cu_3O_{9-x}$ ili $GdBa_2Cu_3O_{9-x}$. Opća klasa spojeva u kojima je Y zamijenjen s La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, a $x \approx 2$ ^{20,21}. Ove strukture pogodno se kristalografski opisuju kao perovskiti čije jedinične ćelije su utrostručene zbog uređenja atoma Ba-Y-Ba uzduž c-osi (Slika 9a). Idealni perovskit ima stehiometrijsku formulu $YBa_2Cu_3O_9$, a supravodljivi materijali imaju nedostatak kisikovih atoma tako da su im stehiometrijske formule u području od $YBa_2Cu_3O_6$ do $YBa_2Cu_3O_7$. Raspršenje neutrona na praškastom uzorku pokazalo je da je jedinična ćelija $YBa_2Cu_3O_7$ ortorombska s dimenzijama $a = 0.38198$ nm, $b = 0.38849$ nm i $c = 1.16762$, dok je ćelija $YBa_2Cu_3O_6$ tetragonalna s dimenzijama $a = 0.38570$ nm i $c = 1.18194$ nm²². Ove jedinične ćelije prikazane su na Slici 9b i 9c.

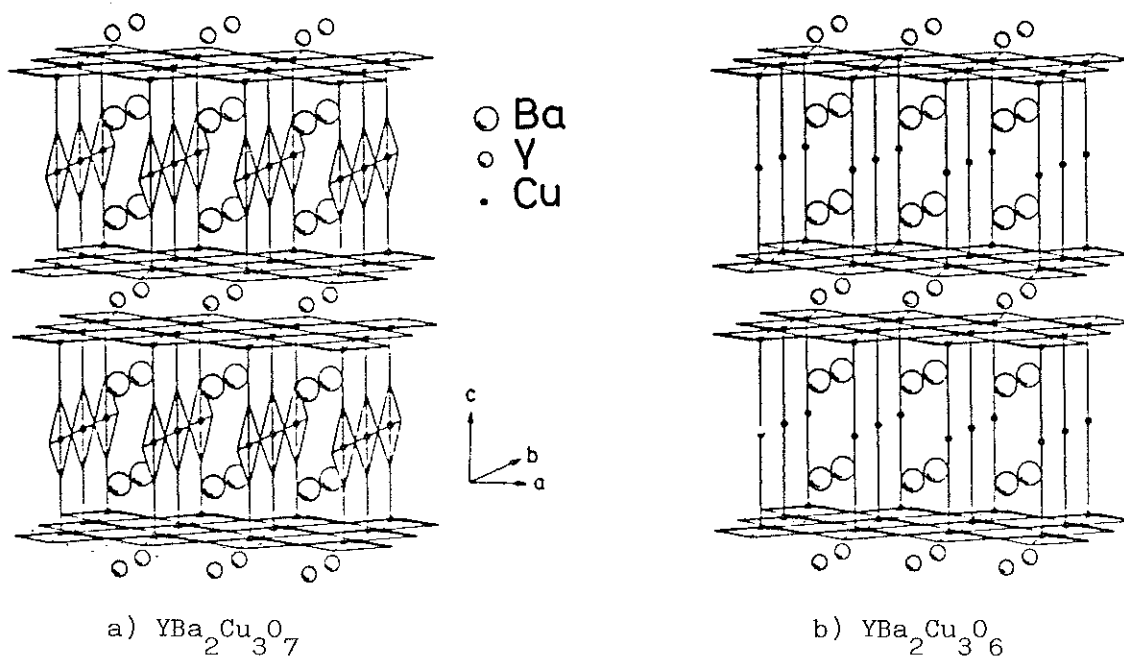
Praznine kisika u tim strukturama su uredene i smanjuju koordinacijske brojeve atoma Cu u odnosu na idealnu šesterostruku oktaedarsku koordinaciju u pravom perovskitu.

U spoju $YBa_2Cu_3O_7$ dvije praznine kisika daju četverostruku koordinaciju Cu (1) atoma i peterostruku koordinaciju Cu (2) atoma. Taj spoj može se zamisliti kao da je sastavljen od slojeva i lanaca.



Slika 9. Perovskitna struktura

- a) idealna
- b) s nedostatkom dva atoma kisika
- c) s nedostatkom tri atoma kisika



Slika 10. a) Uređenje slojeva i lanaca u $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

b) Uređenje slojeva u $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

Cu (1) atomi tvore linearne lance od kutnih kvadrata orijentirane duž b-osi, a Cu (2) atomi tvore dvodimenzionalne slojeve od kvadratičnih piramida koji se protežu u a-b ravnini (Slika 10a). O (1) atom iz lanca služi istovremeno kao vršni kisikov atom za piramidu.

Struktura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ razlikuje se od $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ time što je uklonjen O (4) atom s b-osi. Time koordinacijski broj Cu (1) atoma biva smanjen s 4 na 2. Koordinacija Cu (2) atoma se ne mijenja. Udaljenost atoma Cu (1) i O (1) se smanjuje, a udaljenost Cu (2) i O (1) se povećava pa sloj Cu (2) atoma s četiri kisika postaje planarniji. U spoju $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ nema lanaca duž b-osi, pa je on sastavljen samo od slojeva (Slika 10b).

Mjerenja otpora i Meissnerovog efekta pokazala su da je spoj $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ u potpunosti supravodljiv, a spoj $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ je poluvodič²². Mjerenja na međufazama $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pokazala su da se smanjivanjem y od 7 prema 6 snizuje T_c^{22} . Očito je da O (4) atom igra bitnu ulogu u supravodljivosti, bilo da jednodimenzionalni lanci vode superstruju ili da oni moduliraju dvodimenzionalne slojeve tako da oni vode struju.

Za pripermu naših uzoraka korištene su početne smjese Y_2O_3 (Gd_2O_3), CuO, BaCO_3 . Željene smjese promiješane su i zatim zagrijavane na 900°C u zraku. Nakon paljenja ponovo su razmrvljene i isprešane u palete. Palete su sinterirane u struji kisika na temperaturama 950°C do 980°C

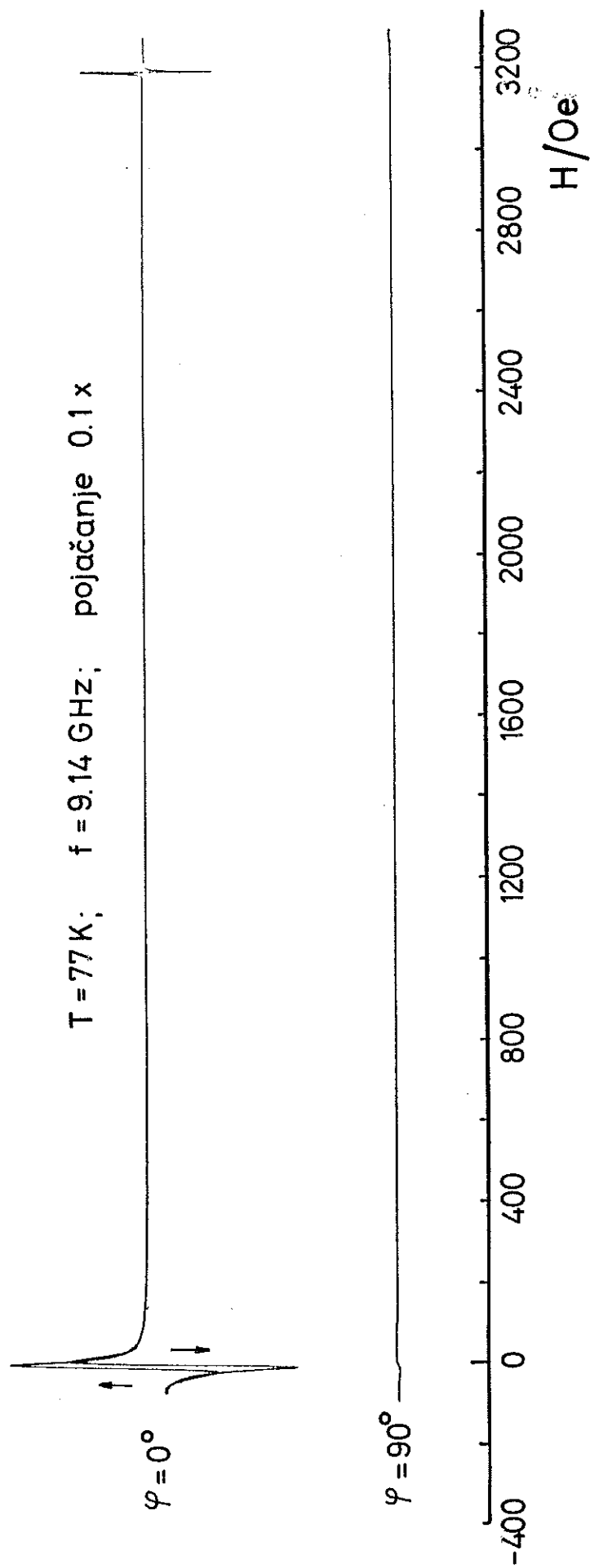
u vremenskom trajanju od 12 sati. Uzorci se međusobno razlikuju u omjeru oksida te vremenu i temperaturi sinteriranja.

4.2. Prikaz rezultata

U Laboratoriju za magnetske rezonancije Instituta "Ruder Bošković" izvršena je čitava serija mjerenja uzoraka koji su pokazali supravodljiva svojstva^{23,24} ili su ukazivali da su takva svojstva moguća.

Komadići uzoraka veličine $1-2 \text{ mm}^3$ postavljeni su u rezonantnu šupljinu i podvrgnuti sistemu hlađenja i termostatisiranja. Prilikom snižavanja temperature u razmacima od nekoliko kelvina temperatura je stabilizirana i snimani su spektri apsorpcije mikrovalnog zračenja u ovisnosti o magnetskom polju. Magnetsko polje mijenjano je linearno od -50 Oe do $+50 \text{ Oe}$. Trajanje posmaka magnetskog polja bilo je dvije ili četiri minute. Modulacija magnetskog polja amplitude 4 Oe bila je frekvencije 100 kHz . Frekvencija mikrovalnog polja kretala se u području 9.14 GHz do 9.33 GHz . Primjenjena je snaga mikrovalnog polja od 0.1 mW . Kao što je već spomenuto u prošlom poglavlju, očitani spektar je prva derivacija nivoa apsorpcije promatranog uzorka. Vanjskim komandama moguće je mijenjati pojačanje izlaznog signala iz faznog pojačala za pet redova veličine.

Na Slici 11 prikazan je spektar dobiven stavljanjem jednog supravodiča u istu šupljinu s uzorkom DPPH. DPPH je standardni referentni uzorak u ESR spektroskopiji. On ima samo jedan oštar rezonantni



Slika 11. Spektar apsorpcije mikrovalnog zračenja kada se u šupljini istovremeno nalaze uzorci $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$ i DPPH.

maksimum. Kad je frekvencija mikrovalnog polja 9.14 GHz, rezonancija DPPH postiže se na magnetskom polju 3200 Oe. Signal na nultom magnetskom polju potječe od supravodiča. Iz oblika signala dobivenog na spektrometru ne možemo zaključiti da li se radi o povećanju ili smanjenju apsorpcije. Međutim, u slučaju prikazanom na Slici 11 referentni uzorak DPPH i supravodič mjereni su istovremeno pa nije moguća zabuna. Donji spektar pokazuje slučaj kad su ulazi u fazno pojačalo 90° izvan faze.

Signal na nultom magnetskom polju karakterističan je za sve supravodiče koji su ispitivani. On je suprotan od signala DPPH (razlika faza 180°) što jasno pokazuje da se ne radi o povećanju apsorpcije i nekom rezonantnom fenomenu, već o smanjenju apsorpcije. Zanimljivo je da taj signal ima različite oblike kod povećanja odnosno smanjenja magnetskog polja, drugim riječima pokazuje histerezu.

Smanjenje apsorpcije moguće je objasniti Josephsonovim efektom opisanim u odjeljku 2.2. ovog rada. Uzorci koje ispitujemo nisu homogeni, već su sastavljeni od zrnaca supravodljivog materijala. Između zrnaca nalaze se slojevi materijala koji imaju poluvodička ili čak izolatorska svojstva. Oni čine slabu vezu među supravodljivim područjima. Zbog prekrivanja makroskopskih valnih funkcija u zrcima supravodiča, izolatorski slojevi postaju supravodljivi s kritičnim magnetskim poljima mnogo slabijim od onih za prave supravodiče. Nailaskom elektro-

magnetskog vala na uzorak u njemu se induciraju struje koje nastoje poništiti magnetsko polje u uzorku. Time se smanjuje apsorpcija elektromagnetskog zračenja. Međutim, uspostavimo li vanjsko istosmjerno magnetsko polje smanjuje se maksimalna supravodljiva struja koja može zasjeniti elektromagnetski val. Ovisnost maksimalne struje o vanjskom magnetskom polju dana je jednadžbom (48) i prikazana na Slici 6a. Kako su veličine zrnaca različite, ukupna maksimalna struja imat će ovisnost prikazanu na Slici 6b. Ukoliko je snaga elektromagnetskog vala veća od one koju može zasjeniti inducirana struja u uzorku, dio vala će se ipak apsorbirati. Zato će nivo apsorpcije elektromagnetskog zračenja u šupljini imati minimum na nultom magnetskom polju. Promjena nivoa apsorpcije vrlo je mala u usporedbi s ukupnom apsorpcijom u šupljini, pa je za njenu detekciju potrebno upotrijebiti fazno pojačalo. Na izlazu iz faznog pojačala dobivamo prvu derivaciju nivoa apsorpcije koja ima oblik kakav opažamo na Slici 11.

Histereza uočena na toj slici karakteristična je za sve supravodljive uzorke koji su ispitivani. Ona ovisi o jačini magnetskog polja iz kojeg je uzorak doveden i taj fenomen ćemo nešto kasnije pobliže ispitati.

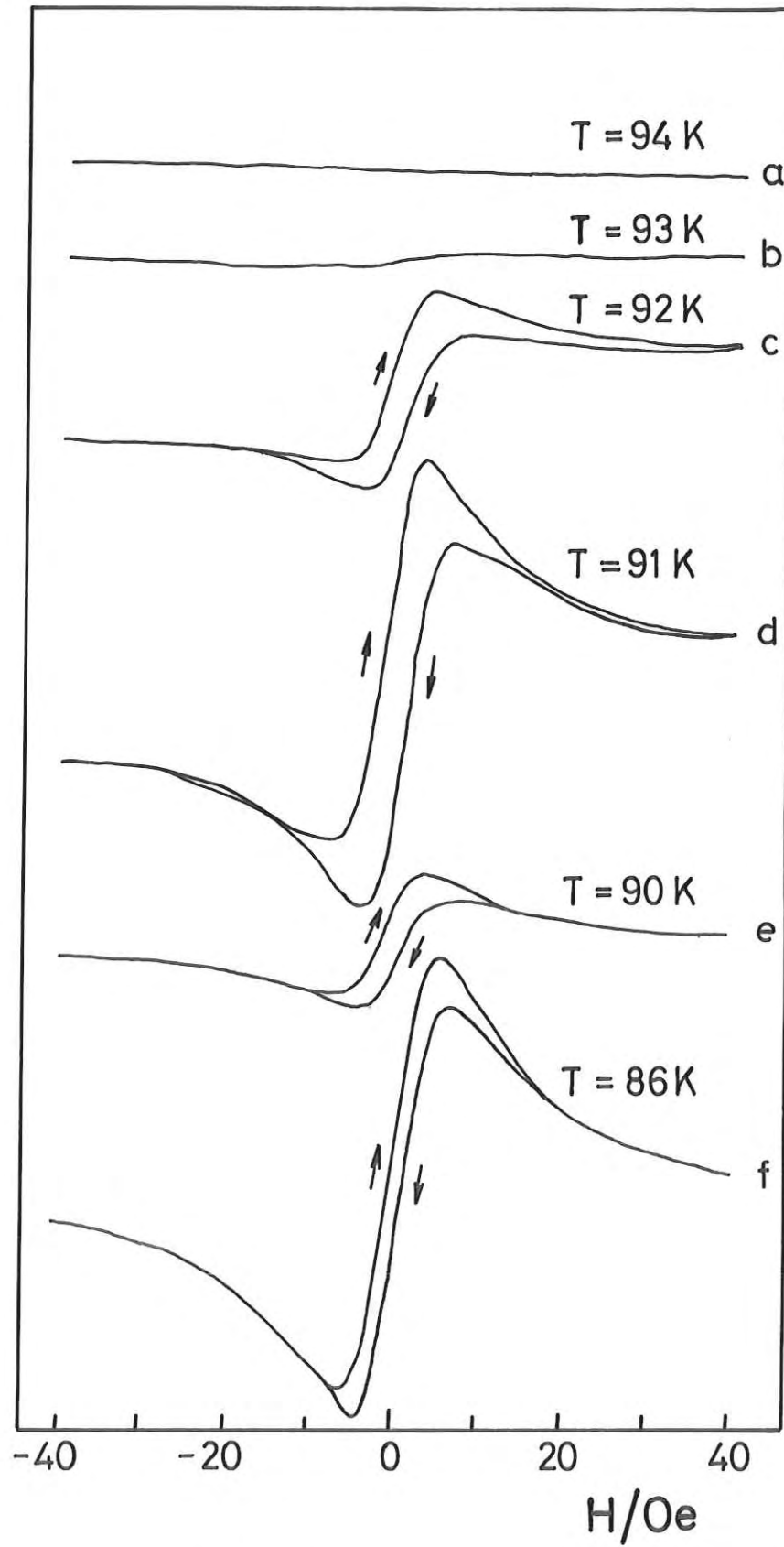
Da bismo pokazali prednosti ove metode za određivanje supravodljivih svojstava keramičkih materijala izdvojit ćemo dva uzorka.

Prvi uzorak je keramika stehiometrijskog sastava $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ sinterirana na 980°C . Prilikom mjerenja otpora taj uzorak pokazao je prijelaz u supravodljivo stanje na temperaturi $T_c = 91\text{ K}$, a širina prijelaza je 2 K . Njegovi spektri apsorpcije mikrovalnog zračenja oko nultog magnetskog polja na šest različitih temperatura prikazani su na Slici 12. Iznad temperature prijelaza ne može se uočiti nikakav signal, a u području prijelaza signal naraste četiri reda veličine iznad razine šuma. Očito se radi o faznom prijelazu koji se točno poklapa s prijelazom u supravodljivo stanje.

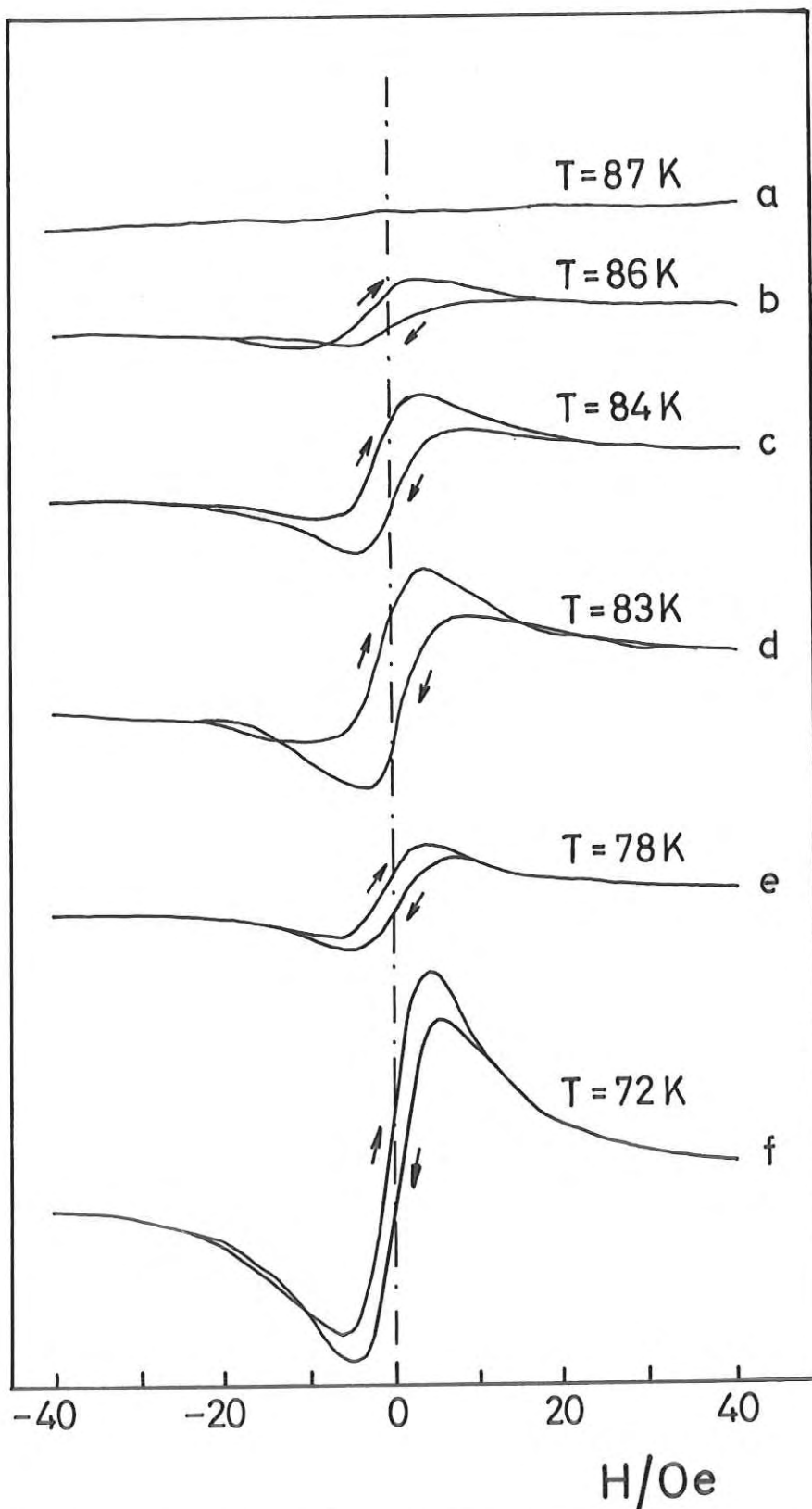
Drugi uzorak je sastava $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$, sinteriran na 950°C . U mjerenju otpora nađen je supravodljivi prijelaz na $T_c = 87\text{ K}$, a širina prijelaza je 6 K . Njegovi spektri apsorpcije prikazani su na Slici 13.

Intenzitet signala mijenja se u oba slučaja nekoliko redova veličine u području temperature prijelaza. Ovisnost intenziteta signala o temperaturi prikazana je na Slici 14 u logaritamsko-linearnoj skali. Strmi porast intenziteta odgovara strmom padu otpora tih uzoraka.

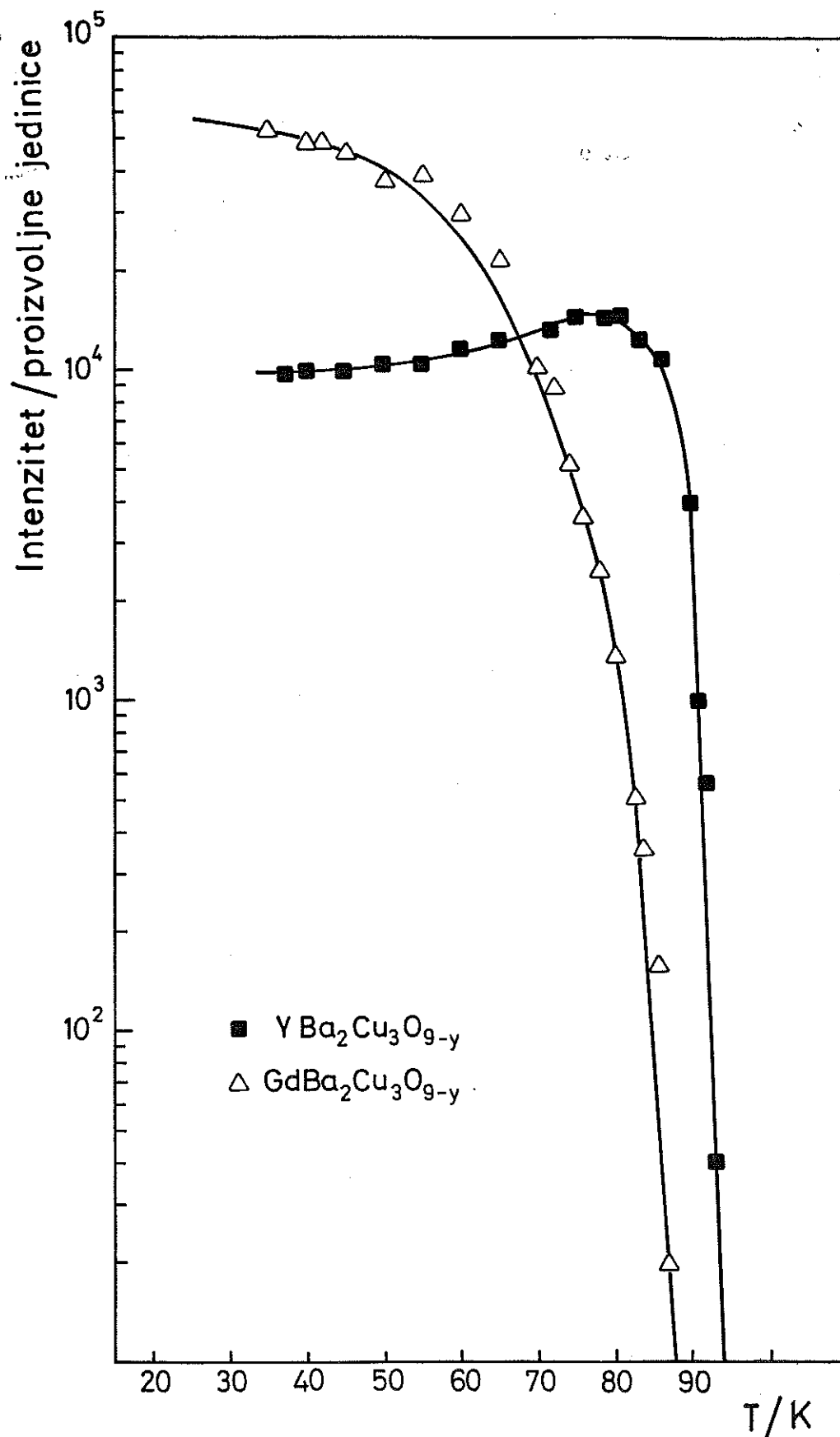
Iz ove dvije serije mjerenja, ali i iz ostalih mjerenja provedenih u Laboratoriju za magnetske rezonancije možemo zaključiti da je smanjenje apsorpcije mikrovalnog zračenja na nultom magnetskom polju u uskoj vezi sa supravodljivim prijelazom. Štoviše, čak i kad uzorak ne bi bio u cjelosti supravodljiv, a postojala bi mala količina supra-



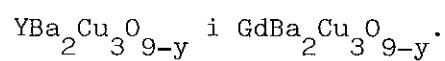
Slika 12. Spektri apsorpcije mikrovalnog zračenja za uzorak $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$. Pojaćanje u slučajevima a-d je 10 puta, a u slučajevima e i f je 1 puta.



Slika 13. Spektri apsorpcije mikrovalnog zračenja za uzorak $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$. Pojaćanje u slučajevima a-d je 10 puta, a u slučajevima e i f je 1 puta.



Slika 14. Temperaturna ovisnost intenziteta signala za



vodljive tvari u njemu, mogli bismo opažati takav supravodljivi prijelaz.

Za ESR spektrometar karakteristično je da intenzitet signala ovisi o amplitudi modulacijskog polja $2H_M$. Linearnost prestaje kada amplituda modulacije postane veća od širine linije koja se proučava, $2H_M \geq \Delta H_{pp}$. Tada dolazi do proširenja opaženog spektra i mjerenja više ne odražavaju stvarnu apsorpcijsku liniju. Naprotiv, ako smanjimo amplitudu modulacije, $2H_M \ll \Delta H_{pp}$, signal se smanjuje dok razina šuma ostaje ista i mjerenja postaju neprecizna. Zato je potrebno naći optimalnu amplitudu modulacije za svako mjerenje. Pokazalo se da je amplituda modulacije od 4 Oe optimalna za mjerenje intenziteta signala.

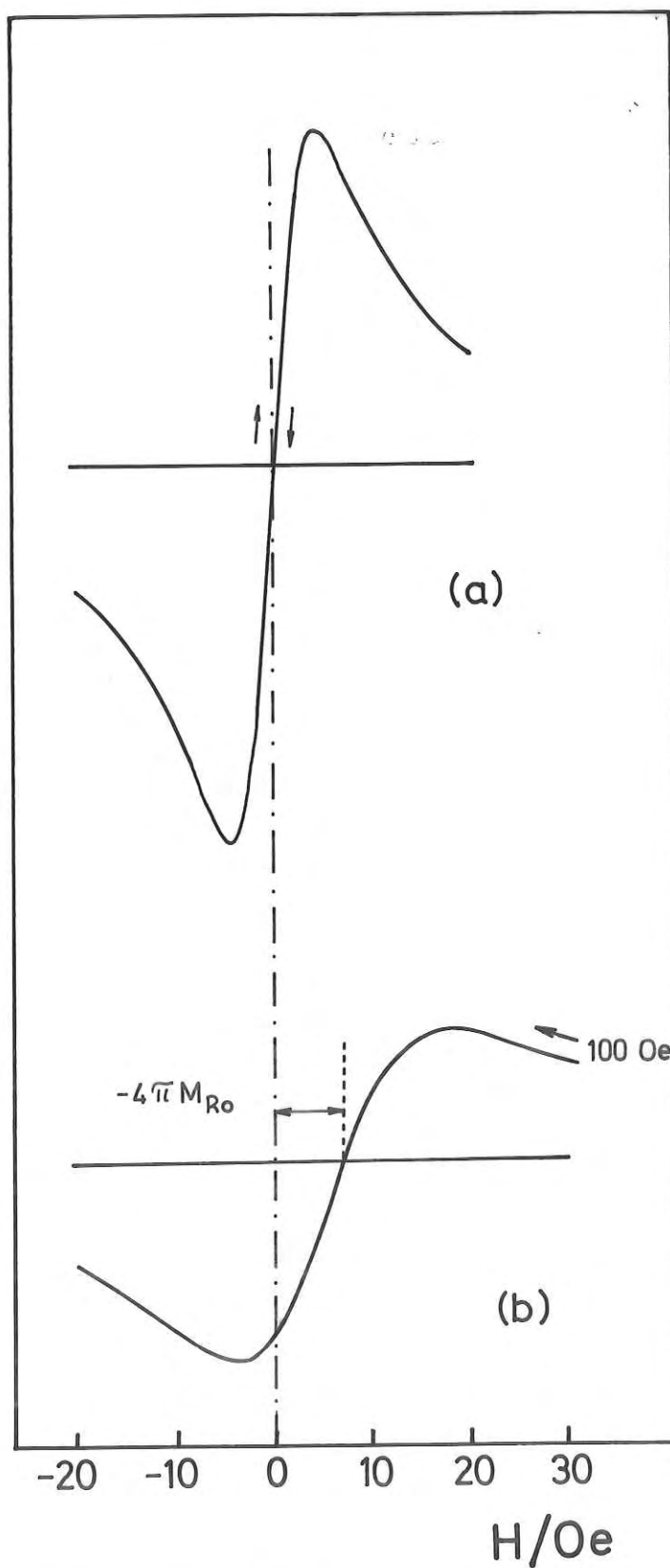
Kod proučavanja histereze signala amplituda modulacije igra bitnu ulogu. Modulacijsko polje povećava i smanjuje ukupno magnetsko polje frekvencijom 100 kHz pa signal koji se dobiva na pisaču predstavlja usrednjenu vrijednost tog signala u području magnetskog polja $(H-H_M, H+H_M)$. Zato će kod velike amplitude modulacije histereza biti sužena i za dovoljno veliku modulaciju, $2H_M \geq \Delta H_{pp}$ dvije linije će se stopiti u jednu. Primjećeno je da na nižim temperaturama histereza prirodno postaje uža pa je tada za njeno uočavanje potrebno primjeniti manju modulaciju polja.

Izloži li se uzorak jačem magnetskom polju (npr. 100 Oe) i snima spektar snižavanjem polja, cijeli spektar bit će pomaknut prema jačem

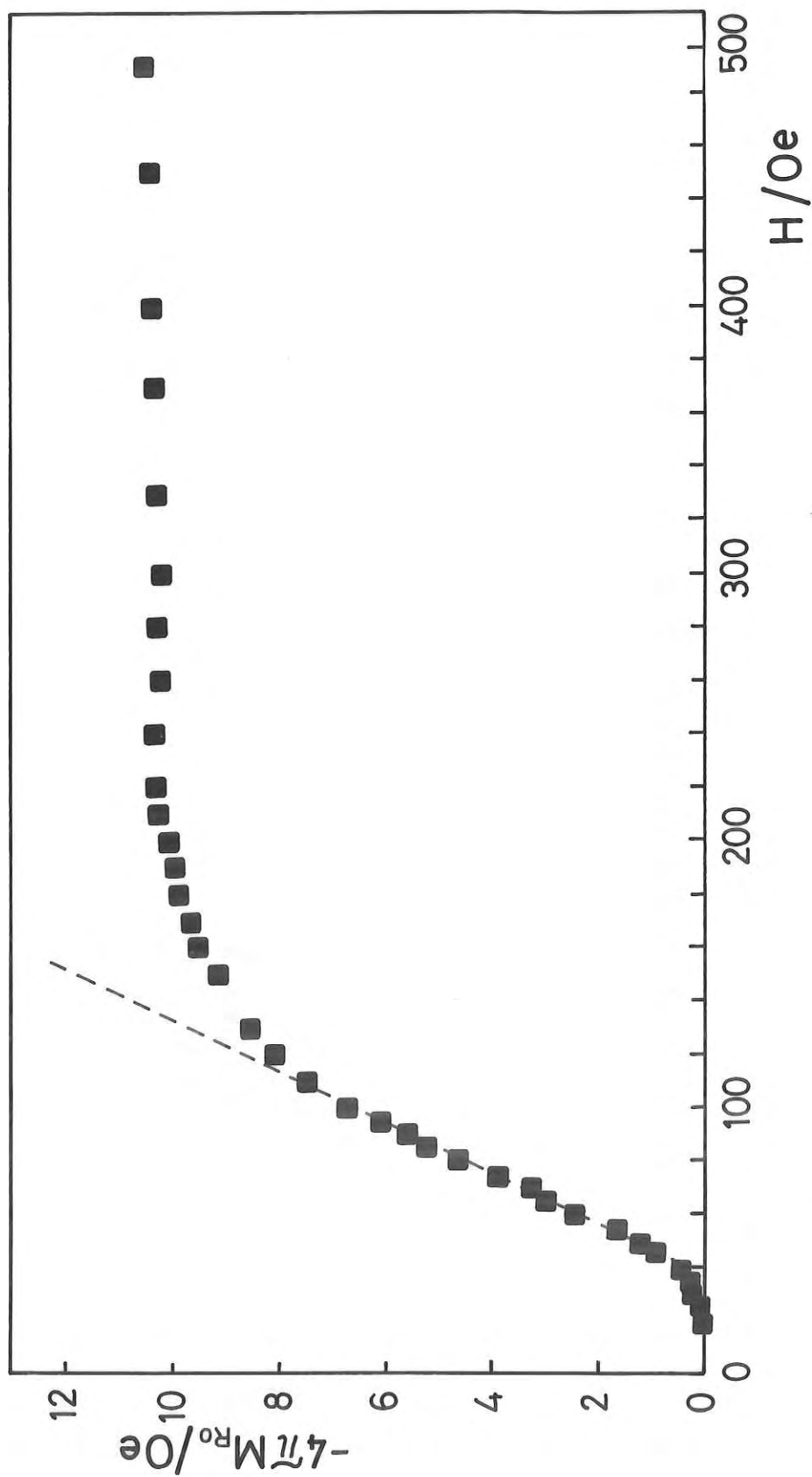
polju. Osim toga spektar će biti proširen. Time je ujedno proširena i histereza.

Zanimljivo je proučavati pomak spektra prema jačem polju. Da bismo mogli istražiti taj efekt potrebno je dobro definirati nulto polje sistema. Stavimo li amplitudu modulacije dovoljno veliku nestati će histereze. Snimanjem spektra povećavanjem i smanjivanjem magnetskog polja unutar ± 20 Oe dobit ćemo samo jednu liniju. Zgodno je, ne mijenjajući uvjete, snimiti signal izvan faze ($\varphi = 90^\circ$). Dobiva se ravna linija koja leži točno na sredini između dva vrha spektra. Na mjestu na kojem spektar u fazi siječe liniju izvan faze možemo reći da je lokalno polje u uzorku jednako nuli (Slika 15a). Ukoliko je uzorak ohlađen kod isključenog polja to je ujedno i dobro definiran položaj nultog polja cijelog instrumenta. Ako nakon tako definiranih uvjeta pojačamo magnetsko polje i snimimo spektar snižavanjem polja, primjetit ćemo da spektar ne siječe nultu liniju na mjestu koje smo prije definirali kao nulto polje. Zaključujemo da se lokalno polje u uzorku razlikuje od vanjskog nametnutog polja. Možemo mjeriti pomak nultog lokalnog polja od nultog vanjskog polja. Taj pomak direktno je proporcionalan zaostaloj magnetizaciji u uzorku, M_{Ro} .

Na Slici 15b prikazan je jedan takav spektar za uzorak $YBa_2Cu_3O_7$. On je dobiven uz amplitudu modulacije $2H_M = 5$ Oe na temperaturi 77 K. Na Slici 16 prikazana je ovisnost zaostale magnetizacije M_{Ro} u uzorku



Slika 15. Spektri uzorka $YBa_2Cu_3O_{9-y}$ dobiveni uz amplitudu modulacije $2H_M = 5$ Oe. Temperatura je $T = 77$ K. Uzorak doveden s polja a) $H = 20$ Oe i b) $H = 100$ Oe.

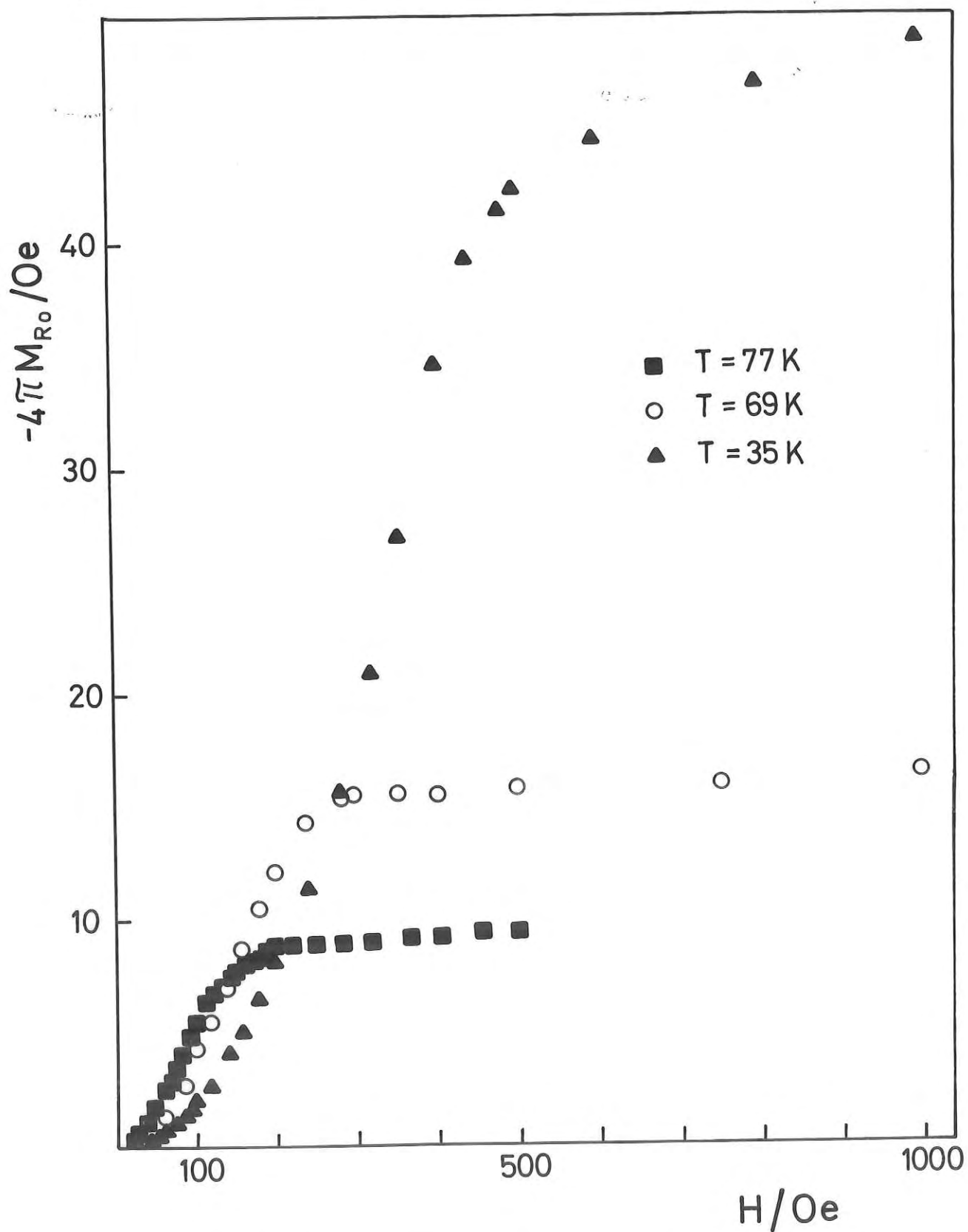


Slika 16. Ovisnost zaostale magnetizacije M_{R0} na $\vec{B} = 0$ o jačini magnetskog polja H kojem je uzorak $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$ bio prethodno izložen. $T = 77 \text{ K}$.

na $\vec{B} = 0$ o jačini magnetskog polja $\vec{H}$ kojem je uzorak bio prethodno izložen. Primjećujemo da magnetizacija raste s jačinom polja na kojem se uzorak prije nalazio. Nakon vrijednosti $H \approx 110$ Oe magnetizacija usporuje svoj rast. To polje označit ćemo s H_c^{xx} .

Pojava zaostale magnetizacije posljedica je zarobljavanja toka magnetskog polja u slabo vezanim zrcima supravodljivog materijala. Ona se može objasniti modelom spinskog stakla koji su predložili Ebner i Stroud²⁸.

Slično mjerenje izvršeno je na uzorku $GdBa_2Cu_3O_{9-y}$ na tri različite temperature. Rezultati mjerenja prikazani su na Slici 17. Uz gornju definiciju H_c^{xx} dobivamo da je na temperaturi $T = 77$ K vrijednost $H_c^{xx} \approx 110$ Oe, na $T = 69$ K ona iznosi $H_c^{xx} \approx 200$ Oe, a na temperaturi $T = 35$ K ona je $H_c^{xx} \approx 400$ Oe.



Slika 17. Ovisnost zaostale magnetizacije M_{Ro} na $\vec{B} = 0$ o jačini magnetskog polja H kojem je uzorak $GdBa_2Cu_3O_{9-y}$ bio prethodno izložen.

4.3. Diskusija rezultata

Mjerenje promjene nivoa apsorpcije u ovisnosti o promjeni magnetskog polja na provjerenim supravodičima pokazalo je da se pojava smanjenja apsorpcije na nultom polju poklapa s temperaturom supravodljivog prijelaza. Opažena mikrovalna apsorpcija s minimumom na nultom vanjskom istosmjernom magnetskom polju može se lako povezati s Josephsonovim superstrujama. Kad uzorak nije supravodljiv mikrovalna apsorpcija na površini uzorka ima određenu razinu neovisnu o izlaganju relativno malom vanjskom magnetskom polju. Našom tehnikom detekcije tada opažamo ravnu liniju, tj. nema signala. Pojava supravodljivosti stvara zasjenjenje koje smanjuje apsorpciju. Zasjenjenju doprinose superstruje na površini svakog zrnca supravodiča, ali i Josephsonove struje među povezanim zrcima. Prodiranje mikrovalova u uzorak ovisi o postojanju superstruja u petljama među zrcima povezanim Josephsonovim spojevima. Dakle, povećanjem vanjskog istosmjernog magnetskog polja zasjenjenje zbog Josephsonovih struja se smanjuje i opaža se povećanje mikrovalne apsorpcije.

Bilo je pokušaja opažanja Josephsonovog efekta u visokotemperaturnim supravodičima drugim metodama. Sve metode koje su primjenjivane temeljile su se na točkastim kontaktima između uzorka i mjernih elektroda.²⁵⁻²⁷ U nekim od tih mjerenja nisu opaženi nikakvi Josephsonovi efekti do temperature prijelaza elektroda u supravodljivo stanje,²⁶ dok su u

drugim pokusima temperature na kojima su opaženi Josephsonovi efekti bile znatno niže od T_c promatranih uzoraka²⁷. U eksperimentu koji su izvršili Chen i suradnici²⁵ opaženi su inverzni Josephsonovi efekti, ali je pri toj tehnici mjerenja nužno posvetiti veliku pažnju odvajanju poluvodičkog ponašanja od supravodljivog.

Tehnike točkastih kontakata u mjerenju supravodljivih zrnatih uzoraka vrlo su nezahvalne zbog opasnosti nalijeganja kontakta na izolatorski ili poluvodički sloj između supravodljivih zrnaca. Metoda koju smo primjenili u ovom radu vrlo je jednostavna i oslobođena gore navedenih nedostataka. Dovoljno je u rezonantnu šupljinu postaviti uzorak (bez ikakvih kontakata) i promatrati ponašanje promjenom temperature.

Prihvatimo li objašnjenje opaženih spektara pomoću Josephsonovih efekata u stanju smo iz dobivenih rezultata saznati još neke korisne podatke. Korištenjem jednadžbe (48) i Slike 6b možemo odrediti površinu Josephsonovog spoja okomitu na smjer magnetskog polja. U debljinu spoja moramo uračunati dvostruki iznos dubine prodiranja. Možemo uzeti da je dubina prodiranja u svaku stranu spoja reda veličine 50 nm. Tako smo u stanju iz širine spektra procijeniti veličinu zrnaca. Za širinu spektra uzimamo udaljenost od minimuma prve derivacije do njenog maksimuma. U uzorku sastava $YBa_2Cu_3O_{9-y}$ veličina zrnaca je $\approx 20 \mu m$, dok u uzorku $GdBa_2Cu_3O_{9-y}$ ona iznosi $\approx 15 \mu m$.

Ova procjena veličine zrnaca učinjena je na osnovu grube aproksimacije da se u uzorku nalaze kvadratična zrnca supravodljivog materijala tijesno priljubljena jedno uz drugo. Mnogo povoljniju metodu za određivanje veličine zrnaca dali su Blazey i suradnici³⁰. Oni su iskoristili model dijamagnetske susceptibilnosti za nakupine supravodljivih zrnaca koji su dali Ebner i Stroud 1985. godine²⁸. Model razmatra velik broj supravodljivih zrnaca povezanih slabom vezom - Josephsonovim spojevima. Modelom je predviđeno da prvi kvant toka magnetskog polja prodire u sistem kod polja mnogo manjeg od termodinamičkog kritičnog polja H_{c1} . To polje nazvano je H_{c1}^* i dano izrazom

$$H_{c1}^* = \phi_0 / 2S \quad (54)$$

gdje je S projekcija prosječne površine supravodljive petlje na ravninu okomitu na smjer magnetskog polja, a ϕ_0 je dan jednadžbom (50). Uzimajući položaj maksimuma prve derivacije kao mjeru kritičnog polja H_{c1}^* dobivamo prosječnu površinu supravodljive petlje. Za uzorak $YBa_2Cu_3O_{9-y}$ ona iznosi $S \approx 0.04 \mu m^2$, a za $GdBa_2Cu_3O_{9-y}$ $S \approx 0.03 \mu m^2$.

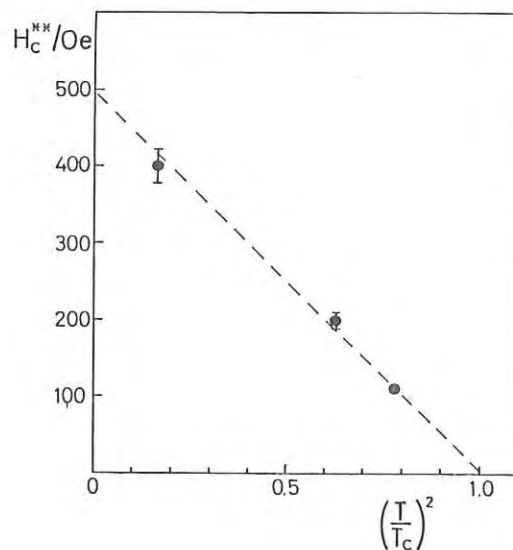
Model predviđa da će se nepravilne nakupine supravodljivih zrnaca ponašati slično spinskom staklu. Postavljanjem uzorka u jako magnetsko polje i isključivanjem polja u uzorku će neko vrijeme ostati zarobljen tok magnetskog polja što će dati negativnu magnetizaciju na nultom polju.

Opažanja zaostale magnetizacije izvršena u ovom radu mogu se

objasniti gornjim modelom. Ono što je zanimljivo kod tih opažanja je da se zaostala magnetizacija zasićuje kod H_c^{**} . Za razliku od H_{c1}^* , kritično polje H_c^{**} temperaturno je ovisno. To polje pada u području u kojem očekujemo termodinamičko kritično polje H_{c1} . Mjerenje H_c^{**} na uzorku $YBa_2Cu_3O_7$ u skladu je s mjerenjem termodinamičkog kritičnog polja H_{c1} provedenim u radu Drumheller i suradnika²⁹. Za uzorak $GdBa_2Cu_3O_{9-y}$ izmjereno je polje H_c^{**} na tri različite temperature. Te vrijednosti podvrgavaju se paraboličnom zakonu:

$$H_c^{**}(T) = H_c^{**}(0) \left[1 - (T/T_c)^2 \right] . \quad (55)$$

Ekstrapolacijom ovih rezultata na $T = 0$ K dobivamo da je $H_c^{**}(0) \approx 490$ Oe (Slika 18). Ponašanje polja H_c^{**} pokazuje veliku sličnost s ponašanjem termodinamičkog kritičnog polja H_{c1} .



Slika 18. Ovisnost kritičnog polja H_c^{**} o temperaturi.

5. Z A K L J U Č A K

Proučavanjem visokotemperaturnih supravodiča pomoću ESR spektrometra pronađeno je smanjenje apsorpcije mikrovalnog zračenja na nultom magnetskom polju u odnosu na razinu apsorpcije kod uključenog polja. Nađeno je da se pojava smanjenja podudara s prijelazom u supravodljivo stanje.

Dano je moguće objašnjenje apsorpcijskog spektra pomoću teorije Josephsonovih spojeva. Procijenjena je veličina zrnaca u nehomogenom supravodljivom materijalu.

Tako je uvedena nova metoda za utvrđivanje supravodljivih svojstava nehomogenih materijala. Metoda je jednostavna i brza, i što je naročito važno, ne zahtijeva kontakte na uzorku.

Primjećena je velika osjetljivost oblika apsorpcijskog spektra o jačini magnetskog polja kojem je uzorak bio izložen. Uočena je pojava zaostale magnetizacije na nultom magnetskom polju. Polje na kojem se zasićuje zaostala magnetizacija može se korelirati s termodinamičkim kritičnim poljem H_{c1} promatranih supravodiča.

6. L I T E R A T U R A

1. H. Kammerlingh Onnes, Commun. Kammerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, 120b (1911); 122b (1911); 122c (1911).
2. W. Meissner und R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).
3. H. Fröhlich, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).
4. V.L. Ginzburg i L.D. Landau, Zh. Eksper. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950).
5. J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
6. J.G. Bednorz und K.A. Müller, Z. Phys. **B64**, 189 (1986).
7. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
8. E. Maxwell, Phys. Rev. **78**, 477 (1950).
9. A.D.C. Grassie, The Superconducting State (Graduate Student Series in Physics), Sussex University Press, 1975.
10. I. Supek, Teorijska fizika i struktura materije, II dio, Školska knjiga, Zagreb, 1977.
11. L.N. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
12. M. Tinkham, Introduction to Superconductivity (International Series in Pure and Applied Physics), McGraw-Hill, New York, 1975.
13. D.R. Tilley and J. Tilley, Superfluidity and Superconductivity, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1974.
14. B.D. Josephson, Adv. Phys. **14**, 419 (1965).
15. L.P. Gorkov, Zh. Exper. Teor. Fiz. **36**, 1918 (1959).
16. B.D. Josephson, Phys. Lett. **1**, 251 (1962).

17. R.P. Feynman, Lectures on Physics, Vol. 3, Addison-Wessley, New York, 1985.
18. A. Dulčić, Magistarski rad, Zagreb, 1972.
19. EPR System User Manual, Varian, Model E-109
20. D.W. Murphy, S.A. Sunshine, R.B. van Dover, R.J. Cava, B. Batlogg, S.M. Zahurak and L.F. Schneemeyer, Phys. Rev. Lett. **58**, 1988 (1987).
21. P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Q. Wang, L. Gao, Z.J. Huang, J. Bechtold, K. Forster and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 1981 (1987).
22. D.W. Murphy, S.A. Sunshine, P.H. Gallagher, H.M. O'Bryan, R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, L.F. Schneemeyer and S.M. Zahurak, u Chemistry of High-temperature Superconductors (O.L. Nelson, M.S. Wittingham and T.F. George, Eds.), Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1987.
23. A. Dulčić, B. Leontić, M. Perić and B. Rakvin, Europhys. Lett. **4**, 1403 (1987).
24. M. Perić, B. Rakvin, M. Prester, N. Brničević and A. Dulčić, Phys. Rev. **B37**, 525 (1988).
25. J.T. Chen, L.E. Wenger, C.J. McEwan and E.M. Logothesis, Phys. Rev. Lett. **58**, 1972 (1987).
26. J.S. Tsai, Y. Kubo and J. Tabuchi, Phys. Rev. Lett. **58**, 1980 (1987).
27. E. Estève, J.M. Martinis, C. Urbina, M.H. Devoret, G. Collin, P. Monod, M. Ribault and A. Revcolévschi, Europhys. Lett. **3**, 1237 (1987).
28. C. Ebner and D. Stroud, Phys. Rev. **B31**, 165 (1985).
29. J.E. Drumheller, G.V. Rubenacker, W.K. Ford and J. Anderson, Solid State Comm. **64**, 509 (1987).

30. K.W. Blazey, K.A. Müller, J.H. Bednorz, W. Berlinger, G. Amoretti,
E. Bullugin, A. Vera and F.C. Maticotta, Phys. Rev. **B36**, 7241 (1987).

Ispravke

<u>Stranica</u>	<u>Red</u>	<u>Piše</u>	<u>Treba</u>
1	4	mehanike	kvantne mehanike
1	5	ja	je
1	8	fizike	fizike supravodiča
4	9	elektronsko-fotonske	elektronsko-fononske
6	11	valnog elektrona	valnog vektora elektrona
14	16	procijep	procjepa
15	9	veza	veze
16	4	iređeno	uređeno
20	5	i	1
31	16	se	
36	17	pripermu	pripremu
41	7	rezličite	različite
42	10	Drugu	Drugi
55	3	području	područje