

# Sto lat nadprzewodnictwa

Andrzej Kołodziejczyk

Katedra Fizyki Ciała Stałego, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej,  
Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-096 Kraków

[akolo@agh.edu.pl](mailto:akolo@agh.edu.pl)

## Streszczenie

Z okazji stulecia odkrycia, przedstawiono historię odkryć nadprzewodników i rozwoju modeli teoretycznych nadprzewodnictwa w ujęciu chronologicznym. Najpierw omówiono znaczny rozwój fizyki i techniki otrzymywania niskich temperatur na początku XX wieku, który umożliwił odkrycie nadprzewodnictwa rtęci przez Kamerlingha Onnesa w 1911 roku w Uniwersytecie w Lejdzie. Podkreślono uwarunkowania społeczno-historyczne oraz wkład Olszewskiego i Wróblewskiego w otrzymywanie niskich temperatur. Omówiono polski wkład w badania nadprzewodnictwa, szczególnie doświadczalne, w ostatnich 40-tu latach, kiedy ten wkład został bardziej zaznaczony. Przedstawiono odkrycia nowych nadprzewodników, nazywanych niekonwencjonalnymi albo egzotycznymi, które stanowią nowe wyzwania dla teorii nadprzewodnictwa. Opisano niektóre z ważnych zastosowań nadprzewodników.

Nadprzewodnictwo, jako gałąź fizyki ciała stałego, rozwija się bardzo dynamicznie. Obecnie, szczególnie po odkryciu nadprzewodników wysokotemperaturowych w 1986 roku oraz późniejszym odkryciom, nadprzewodniki dorównują ważnością zainteresowań i zastosowań metalom, półprzewodnikom i magnetykom. Na uczelniach wykłady z nadprzewodnictwa odbywają się na równi z wykładami na temat pozostałych materiałów z zakresu materii skondensowanej.

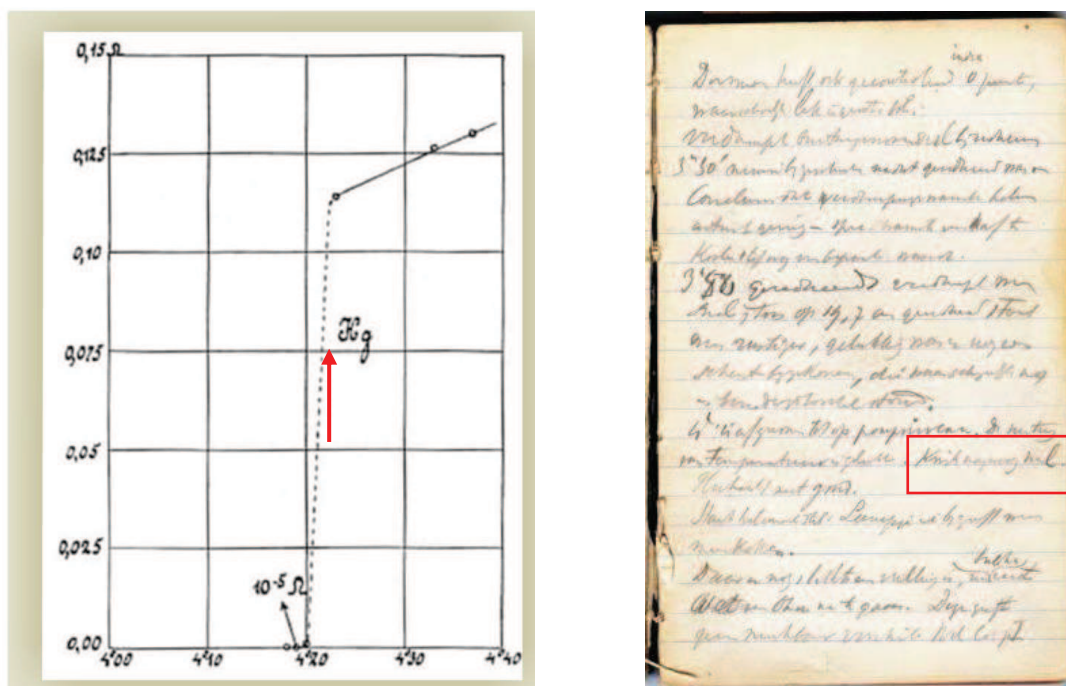
Praca została opracowana na podstawie referatu wygłoszonego przez autora na seminarium wydziału w dniu 8 kwietnia 2011, dokładnie w 100-u lecie odkrycia, który można znaleźć na stronie:

<http://www.ftj.agh.edu.pl/doc/pl/seminarium/kolodziejczyk2011.pdf>

## Skroplenie helu, odkrycie i zdefiniowanie nadprzewodnictwa i nadciekłości

Nadprzewodnictwo, jak wiele odkryć stanowiących milowe kroki w rozwoju nauki i poznaniu świata, zostało odkryte przypadkowo. Nie oznacza to, że bez wysiłku włożonego w badanie i zrozumienie zjawisk przyrody. Przed Newtonem wielu obserwowało spadające z drzew jabłka, a nie odkryło siły grawitacji. Ziarno musi paść na podatny grunt wiedzy, aby wydać owoc. Odkrycie nadprzewodnictwa 8 kwietnia

1911 roku w laboratorium Heike Kamerlingha Onnesa w Lejdzie w Holandii [1] poprzedziła żmudna i dobrze udokumentowana praca nad skropleniem helu i innych gazów w celu uzyskania jak najniższych temperatur i zmierzenia zachowania się oporu czystych metali tj. Pt, Au, Hg, Pb i Cd przy najniższych temperaturach [2-5]. Ten problem stanowił jedno z podstawowych wyzwań naukowych na początku XX wieku, kiedy to już znano prawo Ohma, ale jeszcze nie wiadano czy na pewno elektrony są nośnikami prądu. Dzięki zbudowaniu bardzo nowoczesnego na owe czasy laboratorium otrzymywania niskich temperatur Kamerlingh Onnes wraz z zespołem odkrył *zjawisko nadprzewodnictwa* poprzez stwierdzenie braku oporności rtęci w ciekłym helu poniżej 4.2 K. Rtęć „zestala się” w temperaturze 234 K ( $-39^{\circ}\text{C}$ ). W doświadczeniach w laboratorium w Lejdzie najpierw stwierdzono, że opór Hg jest równy zero w 3 K. W zeszycie pomiarowym z 8 kwietnia 1911 roku Kamerlingh Onnes zapisał „kwik nagenoeg nul” co z języka holenderskiego oznacza „oporność rtęci bliska zeru” (Rys. 1).



Rys. 1. Słynny rysunek przejścia rtęci do stanu nadprzewodnictwa z pracy [1] H. Kamerlingh Onnesa z *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl. 29* (Nov. 1911), który najczęściej jest cytowany w podręcznikach fizyki ciała stałego. Zeszyt pomiarowy Heike Kamerlingh Onnesa z dnia 8 kwietnia 1911 z zaznaczonym zapisem odkrycia nadprzewodnictwa w formie „Kwik nagenoeg nul” co oznacza „Opór rtęci zero” (zdjęcie z Muzeum Boerhaave w Lejdzie, Holandia) [3].

Obecnie wiemy, że to ostre przejście fazowe rtęci do stanu bezoporowego występuje przy temperaturze 4.154 K, która jest prawie równa temperaturze skroplenia helu  $\text{He}^4$  pod ciśnieniem normalnym 4.21 K. Oryginalną zależność oporu rtęci od temperatury, dokumentującą tę obserwację, którą znajdujemy niemal w każdym podręczniku dotyczącym nadprzewodnictwa, przedstawiono na rysunku 1. Pochodzi ona dopiero z 26 października 1911 [1]. Zapewne w owym czasie zmierzenie zależności oporu od temperatury  $R(T)$  „punkt po punkcie” zajęło kilka miesięcy. Ten pomiar

wykonano tylko dla sześciu punktów pomiarowych i tylko przy rosnącej temperaturze, bo tak jest łatwiej stabilizować żadaną temperaturę. Dla tak wąskiego przejścia trudno było zmierzyć choć jeden punkt w samym przejściu, stąd linia przerywana na rysunku 1. Warto zauważyć, że w owym czasie za sześć punktów pomiarowych i linię przerywaną otrzymywało się nagrodę Nobla. Jednakże, wymagało to bardzo dużego nakładu pracy doświadczalnej.

W tych samych doświadczeniach, zespół Kamerlingha Onnesa zaobserwował przejście fazowe ciekłego  $\text{He}^4$  z fazy normalnej He I do *fazy nadciekłej* He II. Hel nadciekły nie wykazuje lepkości, tzn. współczynnik tarcia wewnętrznego jest równy zero, poniżej temperatury 2.2 K. W zeszycie pomiarowym Kamerlingha Onnesa zapisano [1-3], że przy tej temperaturze gwałtownie ustało parowanie z objętości helu, co jest oznaką stanu nadciekłości. Jednakże, waga naukowa tej obserwacji nie dotarła do świadomości badaczy. Także później w latach dwudziestych pracujący w Lejdzie polski fizyk Mieczysław Wolfke zauważył, że w temperaturze poniżej 2.18 K gwałtownie wrzący ciekły hel nagle się uspokaja. Właśnie Wolfke nadał temu „spokojnemu” helowi nazwę Hel II. Ani Wolfke, ani jego następcy, przez niemal 15 lat nie sprawdzili jego podstawowych właściwości termodynamicznych oraz mechanicznych. Dopiero w 1937 roku Piotr Kapica stwierdził, że He II ma zadziwiające właściwości mechaniczne, przepływa przez kapilary bez oporu i stąd nazwa w analogii do nadprzewodnictwa – nadciekłość. Wkrótce okazało się, że nadciekły hel wykazuje jeszcze więcej zaskakujących właściwości takich jak: efekt fontannowy, drugi dźwięk czy *skwantowane wiry prędkości atomów He II* nazwane *rotonami*.



Rys. 2. Nowoczesne laboratorium kriogeniczne Kamerlingha Onnesa w Lejdzie, które stanowiło jakościowy skok w uprawianiu fizyki doświadczalnej, w porównaniu do aparatury Cailleteta do skraplania gazów z roku 1878 [[http://bern-1914.org/genf\\_1896/rp11\\_sa\\_cailletet.html](http://bern-1914.org/genf_1896/rp11_sa_cailletet.html)]. Kamerlingh Onnes (na lewo) z Johannes Diderik van der Waalsem i z technikiem Giles Holstem, który wykonywał pomiary [3, 4].

Te odkrycia były możliwe dzięki zbudowaniu przez Kammerlingha Onnesa nowoczesnego laboratorium niskich temperatur i wygraniu wyścigu o pierwszeństwo w skropleniu helu w 1908 roku (Rys. 2). Tym samym dołączył on do Karola Olszewskiego i Zygmunta Wróblewskiego, którzy jako pierwsi skroplili powietrze w 1883 roku w Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie i do Jamesa Dewara, który



skroplił wodór w 1898 roku. Położyli oni podwaliny pod nowoczesną fizykę i technikę niskich temperatur, czyli *kriogenicę*. Słowo kriogenika pochodzi od słów greckich „krios” co oznacza „zimno” i „genos” – „pochodzenie”, a nazwa ta została zaproponowana przez Kamerlingha Onnesa. W swoim wykładzie noblowskim pt. *“Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium”*, (Nobel Lecture, 11 December, 1913), kilkakrotnie i ciepło powołuje się na osiągnięcia Olszewskiego i Wróblewskiego [6].

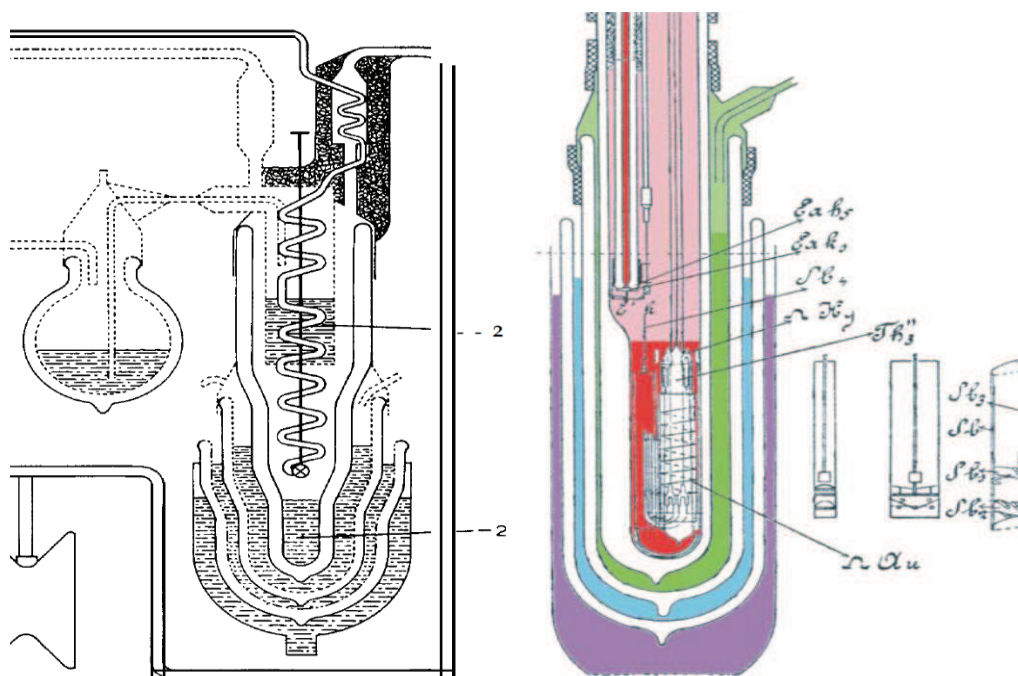
Skroplenie powietrza przez Olszewskiego i Wróblewskiego w Krakowie w 1883 roku było pierwszym krokiem na drodze ku badaniu nowych ciekawych zjawisk w niskich temperaturach i początkiem nowoczesnej kriogeniki [7]. Rywalizacja w skropleniu wodoru zakończyła się sukcesem Jamesa Dewara w 1898 roku, oczywiście skroplonego do słynnego naczynia Dewara. Do porażki Kamerlinga Onnesa przyczynił się fakt, iż władze miasta Lejda zabroniły Kamerlinghowi Onnesowi na jakiś czas używania „niebezpiecznego” laboratorium kriogenicznego. W pokonywaniu oporu rajców Kamerlingha Onnesa wspomagali solidarnie Olszewski i Dewar. W owych czasach, obawiano się eksperymentów naukowców. W Krakowie profesor August Witkowski musiał walczyć z radnymi miasta o zezwolenie na lokalizację „niebezpiecznego” Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego przy Plantach, (obecnie Collegium Witkowskiego). Autor artykułu, zaczynał tam studia z fizyki, a skończył w nowym Instytucie Fizyki przy ul. Reymonta, wybudowanym w 1964 roku na jubileusz 600-lecia UJ. Kamerlingh Onnes zastosował w 1908 roku do skroplenia helu metodę kaskadową. Do skroplenia helu tą metodą z wykorzystaniem efektu Joule'a-Thomsona potrzebne były duże ilości gazów, które mają wyższą niż hel temperaturę skraplania. Wymagało to dużych zabiegów organizacyjnych. Dlatego do swojego przedsięwzięcia Kamerling Onnes szkolił techników w zawodowej szkole producentów instrumentów naukowych, usytuowanej przy laboratorium kriogenicznym. Dzięki temu Holandia miała długą tradycję w manufakturze przyrządów naukowych. W zespole Kamerlingha Onnesa pracowali naukowcy, studenci, asystenci, technicy, laboranci i inżynierowie. Przez kolejne 15 lat laboratorium w Lejdzie miało monopol na produkcję ciekłego helu. Do laboratorium pielgrzymowali fizycy z całego świata, także polski fizyk Mieczysław Wolfke.

Kamerlingh Onnes był kolekcjonerem wszelakiego rodzaju wyróżnień, doktoratów honorowych, członkostw akademii, odznaczeń i medali. Encyklopedie podają, że był m.in. odznaczony medalem Polonia Restituta [7]. Musiało to odznaczenie być przyznane niedługo po odnowieniu medalu przez II Rzeczpospolitą w 1921 roku.

Oryginalne rysunki metody kaskadowej wykonane przez technika Gerrita Jana Flima przedstawiono na rysunku 3 [3, 6]. Kolejnymi stopniami kaskady był ciekły  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (temperatura wrzenia 200 K),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (125 K), ciekły tlen (90.2 K) i azot (77.5 K). Ostatnim stopniem kaskady był skroplony wodór o temperaturze 20.1 K, który Kamerlingh Onnes otrzymał wykorzystując efekt termodynamiczny zwany zjawiskiem Joule'a-Thomsona. Wodór rozprężający się przez zawór Joule'a-Thomsona oziębiał się. Dzięki temu przepływający hel oziębiał się do temperatury 4.2 K, skraplał się i możliwe było zaobserwowanie nadprzewodnictwa rtęci. Pomiar

oporu rtęci wybrano dlatego, że można ją było bardzo dobrze oczyścić, a pierwotnym celem pomiarów było uniknięcie oporu na wszelkich domieszkach.

Mistrzostwem światowym, nawet do tej pory, był wielokrotny szklany kriostat użyty w tych doświadczeniach (Rys. 3). Wykorzystano w nim kolejno coraz węższe kriostaty skroplonych: alkoholu, powietrza, ciekłego wodoru i ciekłego helu. Na rysunku 3a jest pokazany schemat skraplarki helowej wykorzystanej w tych pomiarach, którą Kamerlingh Onnes przedstawił w swoim wykładzie noblowskim [6]. Rtęć miała służyć jako termometr, oznaczony na rysunku 3b symbolem  $\Omega$  Hg. Konstrukcja tego termometru była też mistrzostwem techniki. Było to siedem szklanych kapilar w kształcie litery U wypełnionych rtęcią i połączonych szeregowo [6]. W tym kriostacie Kamerlingh Onnes wraz ze współpracownikami zoobserwował zjawisko nadprzewodnictwa rtęci i równocześnie zjawisko nadciekłości helu. Teraz lepiej rozumiemy słynne motto Kamerlingh Onnesa: „*Door meten tot weten*”, co znaczy „*Wiedza pochodzi z doświadczenia*”.



Rys. 3. Schemat skraplarki helowej wraz ze stopniami kaskadowej metody skraplania, wykonany przez współpracownika Kammerlingh Onnesa technika Gerrita Flima [6] (z lewej), rysunek kriostatu helowego z pracy [3]: alkohol (fiolet), ciekłe powietrze (niebieski), ciekły i gazowy wodór (ciemno- i jasnozielony) i ciekły i gazowy hel (ciemno- i jasnoczerwony),  $\Omega$  Hg i  $\Omega$  Au oznaczają termometry rtęciowy i złoty a  $Th_3$  oznacza termometr gazowy. Termometr  $\Omega$  Hg to siedem szklanych kapilar w kształcie litery U wypełnionych rtęcią i połączonych szeregowo (z prawej).

O tym odkryciu H. Kamerlingh Onnes donosił w pracy [1] opublikowanej w *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl. 29 (Nov. 1911)*. Kilka dni po otrzymaniu słynnego wyniku miał on okazję przedstawić go elicie fizyków ówczesnego czasu. Było to na pierwszej konferencji naukowej z fizyki, Kongresie Solvaya w Brukseli w dniu 29 października, poświęconym teorii promieniowania i kwantom. Pokazuje to zdjęcie przedstawione na rysunku 4. Można sobie wyobrazić jak trudno było mu zainteresować uczestników tematyką nadprzewodnictwa, które w owym czasie wyda-



wało się nie mieć nic wspólnego z tematyką konferencji. Ciekawe, że wtedy nadprzewodnik przetłumaczył na *supraconductor*, a nie jak dzisiaj *superconductor*. Niemniej ciekawy był fakt organizacji konferencji przez chemika i filantropa Ernesta Solvaya, który obecnie byłby nazywany „sponsorem z przemysłu”, gdyż był twórcą metody wytwarzania węgla sodu i właścicielem fabryki go produkującej.

Rok później zespół z Lejdy odkrył nadprzewodnictwo ołowiu i cyny odpowiednio poniżej temperatury 6 K i 4 K [8]: *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* 133d (May 1913).

Ciekawe, że Kamerlingh Onnes otrzymał Nagrodę Nobla z fizyki dopiero w 1913 roku i to właściwie za skroplenie helu, a nie za odkrycie nadprzewodnictwa. Laudatio Komitetu Noblowskiego brzmiało: „*for his investigations on the properties of matter at low temperatures which led, inter alia, to the production of liquid helium*” [6].



Rys. 4. Uczestnicy pierwszej konferencji naukowej z fizyki Kongresu Solvaya w 1911 w Hotelu Metropol w Brukseli. Siedzą od lewej do prawej (L-P): W. Nernst, M. Brillouin, E. Solvay, H. Lorentz, E. Warburg, J. Perrin, W. Wien, M. Skłodowska-Curie i H. Poincaré. Stoją (L-P): R. Goldschmidt, M. Planck, H. Rubens, A. Sommerfeld, F. Lindemann, M. de Broglie, M. Knudsen, F. Hasenöhr, G. Hostelet, E. Herzen, J.H. Jeans, E. Rutherford, H. Kamerlingh Onnes, A. Einstein i P. Langevin.

W 1932, sześć lat po śmierci Kamerlingh Onnesa, jego współpracownik Garet Flim przyjechał do Londonu z walizkowym dewarem zawierającym pierścień z ołowiu zanurzony w ciekłym helu, w którym płynął trwały prąd o natężeniu 200 A. Celem, było pokazanie trwałych prądów płynących w nadprzewodniku na zebraniu Królewskiego Towarzystwa Fizycznego.

Przez kolejnych dwadzieścia lat, znakiem rozpoznawczym nadprzewodnictwa nowych materiałów był zanik oporności do niemierzalnie niskich wartości poniżej

temperatury krytycznej  $T_c$  ( $c$  małe od ang. critical – nie mylić z temperaturą Curie  $T_C$  – tutaj  $C$  duże).

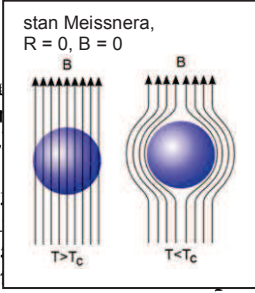
## Zrozumienie i teorie nadprzewodnictwa

Wielu znakomitych fizyków epoki usiłowało zrozumieć zjawisko zerowania się oporu elektrycznego. Wszystkie próby były bezowocne aż do czasu, gdy Walther Meissner i Robert Ochsenfeld dokonali odkrycia zjawiska usuwania pola magnetycznego z wnętrza nadprzewodnika [9]. Przedstawiono to na rysunku 5. Wykazali oni, że jeśli nadprzewodnik oziębiony poniżej temperatury  $T_c$  wypycha ze swego wnętrza pole magnetyczne to indukcja pola magnetycznego we wnętrzu nadprzewodnika jest zero ( $B_w = 0$ ). Skutkuje to pojawieniem się ujemnego namagnesowania, a zatem i ujemnej podatności magnetycznej, we wnętrzu nadprzewodnika. Zatem nadprzewodnik jest diamagnetykiem setki razy mocniejszym od miedzi! Zjawisko to zostało nazwane *stanem Meissnera-Ochsenfelda* lub *stanem idealnego diamagnetyzmu*. Krótco po tym powstała pierwsza próba opisu zjawiska nadprzewodnictwa nazwana od nazwisk jej twórców *teorią Londonów*.

788

Supraleiter (Zinnmagnatisch) fast un-  
bisherigen Ansc-  
linienverteilung  
tur, ohne an de  
unter den Spru  
Zinn und Blei h

1. Beim Un-




2. Im Inneren eines langen Bleiröhrchens bleibt — trotz  
der dem 1. Effekt entsprechenden Änderung des Magnet-  
feldes in der äußeren Umgebung — beim Unterschreiten  
des Sprungpunktes das oberhalb desselben vorhandene Mag-  
netfeld im mittleren Teil des Rohres nahezu bestehen.


Besprech

magnetisch, Blei diama-  
hindurch. Nach den  
arten, daß die Kraft-  
enn man die Tempera-  
etwas zu ändern, bis  
Unsere Versuche an  
rzu folgendes ergeben:  
ngpunktes ändert sich  
die Kraftlinienverteilung in der äußeren Umgebung der  
Supraleiter und wird nahezu so, wie es bei der Permeabilität  
o, also der diamagnetischen Suszeptibilität  $-\frac{1}{4\pi}$ , des Supra-  
leiters zu erwarten wäre.

3. Im Inneren eines langen Bleiröhrchens bleibt — trotz  
der dem 1. Effekt entsprechenden Änderung des Magnet-  
feldes in der äußeren Umgebung — beim Unterschreiten  
des Sprungpunktes das oberhalb desselben vorhandene Mag-  
netfeld im mittleren Teil des Rohres nahezu bestehen.



Fritz Meissner



Robert Ochsenfeld

**Definicja:**  $R=0$  i  $B_w=0$  czyli  
 $\chi=M/B_z = -1/4\pi$  bo  $B_w = B_z + 4\pi M$   
ujemne

Rys. 5. Fragment pracy Meissnera i Ochsenfelda z 1933 roku [9], która pokazała, że nadprzewodnik wykazuje ujemną podatność (strzałka) i ujemne namagnesowanie. Jest zatem „idealnym diamagnetykiem”, zdefiniowanym przez dwie cechy:  $R = 0$  i  $B_w = 0$  – wypychanie indukcji pola magnetycznego z wnętrza nadprzewodnika poniżej  $T_c$ , tzw. stan Meissnera-Ochsenfelda (wstawka).

Genialne odkrycie braci Fritza i Heinza Londonów (Rys. 6) z 1934 roku [10] polegało na zastosowaniu klasycznej teorii gazu elektronowego i *prawa Ohma* dla przewodnictwa metali oraz *równań elektrodynamiki Maxwella*, przy założeniu, że średni czas rozproszenia elektronów na drganiach sieci (fononach) jest nieskończenie długi bo  $R = 0$ . Przy tym założeniu wyliczyli oni zależność indukcji pola magnetycznego wewnątrz nadprzewodnika  $B_w(x)$  (wstawka na Rys. 6). Zależność ta pokazuje, że indukcja  $B(x)$  szybko eksponencjalnie zanika w funkcji odległości  $x$  od powierzchni do wnętrza nadprzewodnika. Odległość, na której indukcja zmaleje  $e$ -razy



nazwano *głębokością wnikania*  $\lambda_L$ . Opisuje to w całości wyniki doświadczenia Meissnera-Ochsenfelda, gdyż poza bardzo cienką warstwą naskórkową o grubości  $\lambda_L$  indukcja pola  $B_w$  wewnątrz nadprzewodnika znika. Podobną zależność bracia Londonowie wyprowadzili dla zaniku powierzchniowej gęstości prądu  $J(x)$  ekranującego wnętrze nadprzewodnika. Rysunek 6 przedstawia fotografię braci Londonów i podstawowe zależności ich teorii.

Fritz London był, w zgodnej opinii wielu badaczy, tym, który jako pierwszy uważał zjawisko nadprzewodnictwa za przejaw kwantowej koherencji układu makroskopowego. Jako pierwszy nazwał je makroskopowym zjawiskiem kwantowym. Opis osiągnięć braci Londonów można znaleźć w artykule napisanym z okazji stulecia nadprzewodnictwa zatytułowanym „Zapomniani bracia” i opublikowanym w *Physics World* [11].



$$\vec{B} = \vec{B}(0) e^{-x/\lambda_L} \quad \vec{J} = \vec{J}(0) e^{-x/\lambda_L}$$

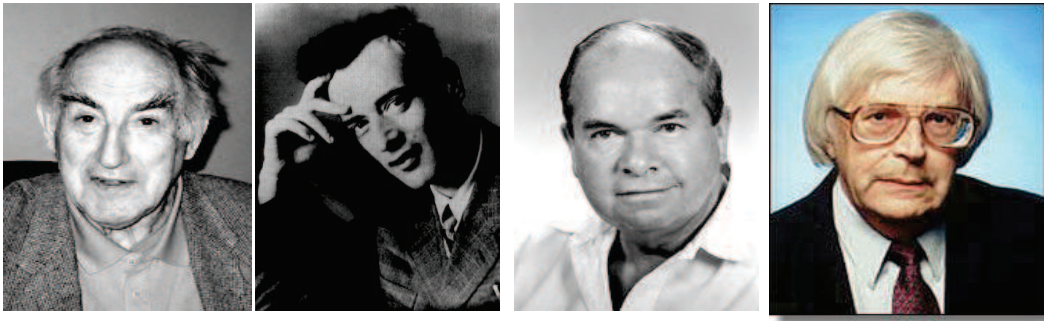
$$\lambda_L = \left( \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{1/2}$$

$m$  – oznacza masę,  $e$  – ładunek elektronu, a  $n_s$  – gęstość elektronów nadprzewodzących czyli tzw. par Coopera (patrz dalszy tekst o teorii BCS).

Rys. 6. Bracia Londonowie i wyprowadzone zależności indukcji pola  $B$  i gęstości prądu ekranującego wnętrze  $J$  od odległości od powierzchni  $x$  oraz głębokość wnikania  $\lambda_L$  z ich teoretycznego opisu zjawiska Meissnera [10].

Chyba wszyscy najwięksi fizycy XX wieku zajmowali się objaśnieniem zjawiska nadprzewodnictwa. Pierwszy wielki sukces to niewątpliwie wspomniana teoria Londonów. Kolejny, to termodynamiczna teoria Witalija Ginzburga i Lew Landaua, sformułowana w 1950 roku na podstawie słynnej teorii Landaua ciągłych przemian fazowych z lat trzydziestych, zastosowanej do opisu nadprzewodnictwa [12]. Teoria ta, podobnie jak teoria Londonów, jest teorią fenomenologiczną. Kondensat nadprzewodzący jest tu opisywany za pomocą zespolonego, zależnego od punktu w przestrzeni i pędu *parametru porządku*  $\Psi(r)$  (patrz Rys. 7). Teoria ta w latach 1955-1958 została rozwinięta przez Aleksija Abrikosova i Lew Gor’kova [13, 14] i dlatego nazywa się teorią GLAG (Rys. 7). Wyprowadzili oni dwie podstawowe mikroskopowe wielkości charakteryzujące stan nadprzewodzący pokazane pod rysunkiem 7. Są to: *głębokość wnikania* pola magnetycznego  $\lambda_{GL}$  i *zasięg koherencji*  $\xi_{GL}$  oraz ich zależności od zredukowanej temperatury  $t = T_c/T$  i od takich parametrów elektronowych jak:  $\gamma$  – współczynnik ciepła elektronowego,  $n$  – koncentracja elektronów nadprzewodzących i względna powierzchnia Fermiego  $S$ .





$$\Psi(\underline{r}) = |\Psi(\underline{r})| e^{i(\underline{p}\cdot\underline{r})/\hbar}$$

$$\lambda_{GL} = 9.37 \times 10^7 \gamma^{1/2} (nS)^{-1} (1-t)^{-1/2}$$

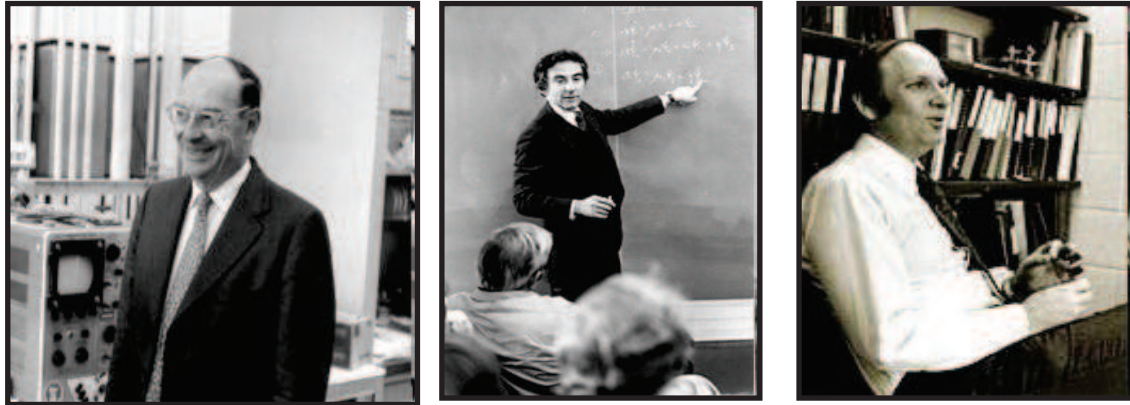
$$\xi_{GL} = 5.87 \times 10^{-17} (nS)(T_s \gamma)^{-1} (1-t)^{-1/2}$$

Rys. 7. Twórcy teorii GLAG: Ginzburg, Landau, Abrikosov i Gor'kov i ich funkcja  $\Psi$  opisująca parametr porządku oraz zależności głębokości wnikania  $\lambda_{GL}$  i zasięgu koherencji  $\xi_{GL}$  od parametrów elektronowych (patrz tekst).

Chociaż wkład Rosjan do zrozumienia nadprzewodnictwa jest bardzo znaczący to przełom związany z mikroskopową teorią nadprzewodnictwa nastąpił w połowie lat pięćdziesiątych w Stanach Zjednoczonych w University of Illinois Chicago. W 1956 roku Leon Cooper pokazał, że jeśli pomiędzy dwoma elektronami w metalu o energiach wyższych od energii Fermiego  $E_F$  występuje nawet bardzo słabe oddziaływanie przyciągające, to tworzą one stan związany. Taką parę elektronów nazwano *parą Coopera* dla uhonorowania pomysłodawcy (Rys. 8). Opisuje się ją przy pomocy odpowiedniej kwantowo-mechanicznej funkcji falowej  $\psi(r)$ . Zasięg koherencji  $\xi$  tej funkcji jest porównywalny z odległością elektronów w parze. Całkowita energia pary elektronów jest niższa niż dwukrotna energia Fermiego  $2E_F$ , jaką mogą one posiadać w metalu w stanie normalnym. Niestabilność powierzchni Fermiego względem oddziaływań przyciągających pomiędzy elektronami, scharakteryzowanymi przez *energetyczną przerwę nadprzewodzącą*  $\Delta$ , jest przyczyną powstawania pary prowadzącej do stanu nadprzewodzącego. Teoria została opublikowana w 1957 roku przez Jhona Bardeena, Leona Coopera i Richarda Schrieffera [15] i jest znana jako teoria BCS (Rys. 8). Przerwa nadprzewodząca  $\Delta$  jest parametrem porządku (uporządkowania) nadprzewodnika. Łatwo ją zmierzyć przy pomocy pomiaru charakterystyki prądowo-napięciowej  $I(V)$  tunelowania elektronów z „rozerwanej” napięciem pary przez barierę izolatora w odpowiednio przygotowanym złączu nadprzewodnik/izolator/metal (N-I-M).

Z okazji stulecia odkrycia zjawiska warto wspomnieć o próbach zrozumienia nadprzewodnictwa przez innych wielkich fizyków tamtych czasów takich jak: Einstein, Bohr, Bloch, Brillouin, Born czy Feynman. Nie wszyscy z nich wiele pisali na temat nadprzewodnictwa, ale wszyscy mniej lub bardziej intensywnie starali się je zrozumieć. Żaden z nich nie poradził sobie z tym problemem. Więcej na ten temat można znaleźć w artykule profesora Wysokińskiego „Nadprzewodnictwo – pierwsze 100 lat” [16]. Wskazuje to na skalę trudności, jaką pokonano formułując poprawny opis zjawiska, co zajęło bez mała półwiecze.

Obie teorie, fenomenologiczna GLAG i kwantowo-mechaniczna BCS, są komplementarne w tym sensie, że pierwsza stosuje się w zasadzie poniżej i w pobliżu temperatury przejścia  $T_c$ , a druga w pełnym zakresie temperatury, z kolei z wyłączeniem bardzo bliskiej okolicy  $T_c$ , gdzie mogą występować fluktuacje parametru porządku  $\Delta$ .



$$\Delta \cong kT_c = 1.14 \hbar \omega e^{-1/V N(E_F)}$$

Rys. 8. Bardeen, Cooper i Schrieffer twórcy mikroskopowego opisu nadprzewodnictwa tzw. teorii BCS oraz podstawowa zależność energii przerwy nadprzewodzącej  $\Delta$  i temperatury przejścia  $T_c$  od częstości Debye'a  $\omega$ , potencjału oddziaływania elektron-fonon  $V$  i gęstości stanów elektronowych przy energii Fermiego  $N(E_F)$ .

Odkrycie zjawiska nadprzewodnictwa o tak niezwykłych właściwościach pobudziło wyobraźnię i marzenia wielu badaczy na liczne zastosowania nadprzewodników. Potrzebne do tego były materiały charakteryzujące się możliwie wysokimi temperaturami przejścia  $T_c$ , wysokimi wartościami *drugiego pola krytycznego*  $B_{c2}$  i *gęstości prądu krytycznego*  $J_c$ . Pole krytyczne  $B_{c2}$  to indukcja pola magnetycznego, a  $J_c$  to gęstość prądu, niszczące stan nadprzewodzący. Poszukiwano więc wciąż nowych nadprzewodników o dużych wartościach  $T_c$ ,  $B_{c2}$  i  $J_c$ , a każde odkrycie przynosiło nową nadzieję. W Tabeli 1, podsumowującej wyniki pierwszego 50-lecia badań nadprzewodnictwa przedstawiono niektóre z tych materiałów. W 1941 roku odkryto nadprzewodnictwo azotku niobu NbN z  $T_c = 16$  K, który dopiero ponad 20 lat później zastosowano na złącza N-I-N, nadprzewodnik-izolator-nadprzewodnik, w elektronice SQUID-owej (patrz dalszy tekst). W 1954 roku w grupie Bernt Matthiasa, który prawie całe naukowe życie poświęcił poszukiwaniu nadprzewodników o coraz to wyższej temperaturze przejścia  $T_c$ , znaleziono związki  $Nb_3Sn$  i  $Nb_3Al$  o rekordowej na owe czasy temperaturze przejścia nadprzewodzącego około 23 K, które do dzisiaj stosuje się na przewody do magnesów nadprzewodzących.

Pierwsze pięćdziesięciolecie nadprzewodnictwa zaczęło się piękną i bardzo trudną pracą doświadczalną ustalającą *definicję nadprzewodnictwa jako stanu termodynamicznego o zerowej oporności ( $R = 0$ ) i zerowej indukcji magnetycznej wewnątrz nadprzewodnika ( $B_w = 0$ ) (stan Meissnera-Ochsenfelda)*. Prawie 50 lat potrzeba było, aby zrozumieć przyczyny zjawiska i opracować teorie GLAG i BCS. W tym okresie polski wkład został zaznaczony w rozwoju techniki niskich temperatur przez

Olszewskiego i Wróblewskiego. Nie było znaczących osiągnięć w badaniach nadprzewodnictwa.

Podsumowaniem pierwszego 50-lecia badań nadprzewodnictwa jest Tabela 1, przedstawiająca w skróty sposób główne odkrycia i fakty z tego okresu.

Pierwsze 50-lecie zakończyło się odkryciem zjawiska kwantowania strumienia pola magnetycznego w nadprzewodniku (Rys. 9). Wkrótce okazało się, że jest ono bardzo owocne w różnorakie zastosowania.

Tabela 1. Nadprzewodnictwo w pierwszym 50-cioleciu.

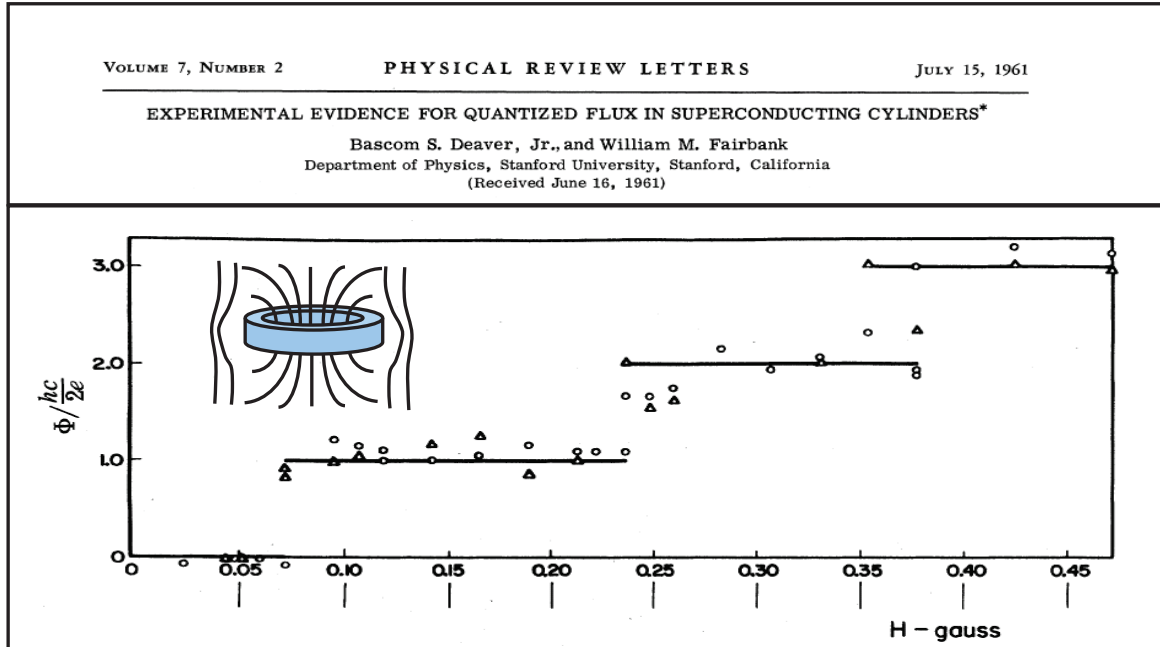
<u>ROK</u>	<u><math>T_c</math>(K)</u>	<u>MATERIAŁ</u>	<u>PRACA/UWAGI</u>
1911	4.15	Hg	<b>odkrycie nadprzewodnictwa</b> Heike Kamerlingh Onnes, Georg Holst, Universiteit Leiden, <i>Leiden Comm.</i> 120b 122b, 124c, (1911), <b>nagroda Nobla w 1913</b>
1913	7.2	Pb	Heike Kamerlingh Onnes, Universiteit Leiden
Lata 20-te i 40-te bez znaczących wyników ze względu na I i II wojnę światową i lata powojenne			
1932	9.25	Nb	( <b>najwyższa temperatura dla pierwiastka</b> ) odkrywca(y) ?
1941	16.1	NbN	E. Justi, Berlin
1954	18.1	Nb <sub>3</sub> Sn	B.T. Matthias, T.H. Geballe, S. Geller, E. Corenzwit
	23.1	Nb <sub>3</sub> Al	Bell Telephone Lab., <i>Phys. Rev.</i> 95, (1954), 1435.
1950-1959			<b>Powstanie i rozwój teorii Ginzburga-Landaua-Abrikosova-Gorkova (GLAG)</b> , Uniwersytet Łomonosowa w Moskwie
1957			<b>Teoria Bardeena-Coopera-Schrieffera (BCS)</b> , Uniwersytet Illinois w Chicago, <b>nagroda Nobla 1972</b>

### Od makroskopowego kwantowania strumienia pola magnetycznego do wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa. Polski wkład w tym okresie.

Odkrycie zjawiska kwantowania strumienia pola magnetycznego przechodzącego przez cylinder nadprzewodzący w 1961 roku [17] rozpoczęło badania kwantowych właściwości stanu nadprzewodzącego. Jest to jedno z trzech zjawisk tzw. „makroskopowego kwantowania” oprócz kwantowego efektu Hall’a z roku 1980 [18] i tzw. *rotonów*, czyli kwantów wirowości w nadciekłym He<sup>4</sup> z roku 1956 [19]. Rysunek 9 przedstawia fragment pracy [17] dotyczącej tego odkrycia wraz z wynikiem doświadczenia pokazującego, że *kwant strumienia wynosi  $\Phi_0 = h/2e$* . Wkrótce odkryto [20], że do nadprzewodnika w *stanie mieszanym* pole magnetyczne wnika właśnie w formie kwantów strumienia pola magnetycznego  $\Phi_0$ , gdy wartość pola przekroczy



tzw. pierwsze pole krytyczne  $B_{c1}$ . Kwant strumienia ma bardzo małą wartość  $\Phi_0 = h/2e = 2 \cdot 10^{-15}$  Wb, co przy rozsądnie małym przekroju, np.  $S = 1 \text{ mm}^2$ , skutkuje możliwością pomiaru indukcji pola magnetycznego z czułością na poziomie nanotesli  $B = \Phi_0/S = 2 \cdot 10^{-9} \text{ T}$ . Ten fakt wykorzystuje się w najczulszych obecnie miernikach pola magnetycznego tzw. magnetometrach SQUID-owych (patrz tekst poniżej).



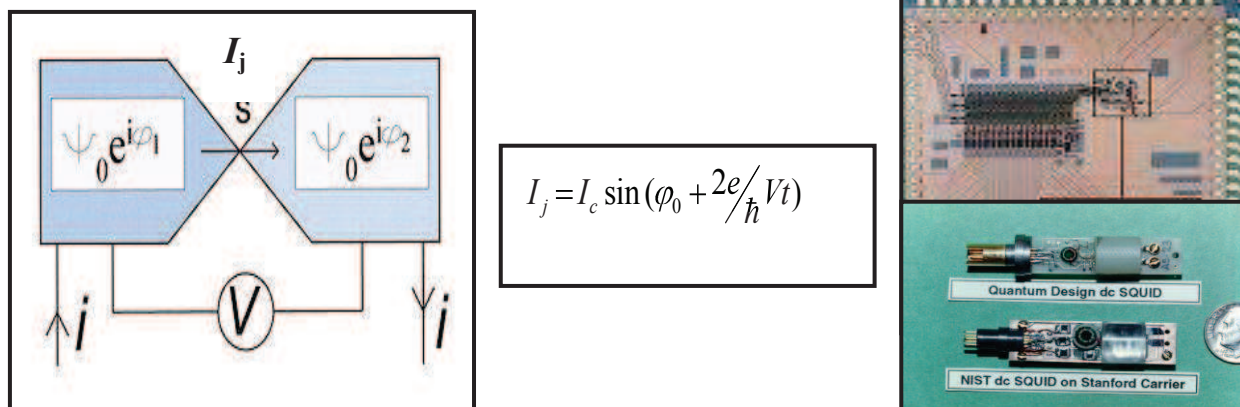
Rys. 9. Pole  $B$  jest wypchnięte z nadprzewodzącego pierścienia; spuławkowany strumień pola magnetycznego we wnętrzu pierścienia jest skwantowany w formie  $\Phi = n\Phi_0$ .

Wkrótce po tym odkryciu w 1962 roku Brian Josephson przewidział teoretycznie występowanie zjawiska *tunelowania par Coopera przez złącze N-I-N* [21] (Rys. 10). Josephson wraz z Ivar Giaeverem, który po raz pierwszy zaobserwował to zjawisko [22], otrzymali nagrodę Nobla w 1973 roku za „Elektronikę tunelową nadprzewodnictwa”. Praca Gievera [22] pokazuje, że za jednostronicową publikację można otrzymać nagrodę Nobla. Znane obecnie pod nazwą „stałoprądowe zjawisko Josephsona” polega na przepływie prądu stałego o natężeniu  $I = I_c \sin \varphi$  pomiędzy dwoma nadprzewodnikami, których funkcje falowe charakteryzują się różnicą faz  $\varphi$ . Wynik był tak nieoczekiwany, że Bardeen – twórca teorii BCS argumentował, iż jest błędny, gdyż w obszarze bariery znikają pary Coopera. Wkrótce okazało się, że to młody student Josephson miał rację. Zjawisko jest wykorzystywane w urządzeniach zwanych interferometrami kwantowymi tzw. SQUID-ami (*od ang. Superconducting Quantum Interference Device*). SQUID zwykle składa się z dwóch złączy Josephsona połączonych równolegle. Dzięki zjawisku interferencji prądów tunelowania płynących przez złącza, gdy mierzony strumień pola magnetycznego przenika ich powierzchnię, można mierzyć pole magnetyczne z fantastyczną czułością  $\sim 10^{-15} \text{ T}$  (Rys. 10). Josephson wykazał także, że jeśli do nadprzewodników po obu stronach bariery tunelowej przyłożyć stałą różnicę potencjałów  $V$ , to nastąpi zmiana w czasie różnicy faz między nadprzewodnikami. Spowoduje to przepływ prądu zmiennego  $I_J$  przez złącze o zależności jak na rysunku 10, o częstotliwości  $\omega = 2eV/\hbar$  i amplitu-

dzie  $I_c$  [21].  $I_c$  w obu wzorach oznacza krytyczną wartość prądu. To „zmiennoprądowe zjawisko Josephsona” jest również wykorzystywane w metrologii, jako precyzyjny wzorzec napięcia. W Tabeli 2 przedstawiono dalsze ważne fakty z historii nadprzewodnictwa.

Tabela 2. Ważniejsze fakty z badań nadprzewodnictwa w 3-cim 25-cioleciu. Polski wkład.

<u>ROK</u>	<u><math>T_c</math>(K)</u>	<u>MATERIAŁ</u>	<u>PRACA/UWAGI</u>
1961			<b>Odkrycie kwantowania strumienia pola w nadprzewodniku</b> , B. S. Deaver, W. M. Fairbank <i>Phys. Rev. Lett.</i> 7 (1961) 43
1962			<b>Zjawisko Josephsona (kwantowanie strumienia pola magnetycznego w złączu nadprzewodnik-izolator -nadprzewodnik)</b> , B.D. Josephson, <i>The discovery of tunnelling supercurrents</i> , <i>Rev. Mod. Phys.</i> 46 (1974) 251 <b>Nagroda Nobla w 1973</b>
1962	9	$Nb_{1-x}Ti_x$	<b>pierwszy materiał na drut nadprzewodzący</b> , Niemcy, Westinghouse, I. Pfeiffer, H. Hillmann, <i>Acta Met.</i> 16 (1968) 1429
1972	8	$PdH_x$	T. Skośkiewicz, <i>Phys. St. Solidi</i> (a) 11 (1972) K123
1973	23.2	$Nb_3Ge$	J. R. Gavaler et al., <i>Appl. Phys. Lett.</i> 23 (1973) 480
1974	300	Al-C-Al	K. Antonowicz, <i>Possible superconductivity at room temperature</i> , <i>Nature</i> 247, 358-360 (8 February 1974)
1979	0.6	$CeCu_2Si_2$	<b>początek ery nadprzewodników ciężkofermionowych</b> F. Steglich et al., <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 43 (1979) 1892
1980	2-3	$Y_4Co_3$	A. Kołodziejczyk, B. V. B. Sarkissian, B. R. Coles, <i>Magnetism and superconductivity in a transition metal compound <math>Y_4Co_3</math></i> , <i>J. Phys. F: Metal Phys.</i> 10 (1980) L333, <b>współistnienie nadprzewodnictwa z ferromagnetyzmem – pierwsza obserwacja</b>
1980	1.4	<b>Nadprzewodniki organiczne</b>	<b><math>(TTMTSF)_2X = ReO_4, PF_6</math></b> D. Jerome et al., <i>J. Phys. (Paris) Lett.</i> 41, L95 (1980)
	10.4		<b><math>b-(BEDT-TTF)_2X = Cu(NCS)_2</math></b> ( $T = 0,9$ K, $p = 12$ kbar), W. Little, <i>Organic superconductors</i> (1990)
1985		<b>Odkrycie fullerenów</b>	H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, $C_{60}$ Buckminsterfullerene, <i>Nature</i> 318 (1985) 162
1991	10-50	<b>Fuleryty nadprzewodzące</b>	A. F. Hebard et al. (1991), <i>Superconductivity at 18 K in potassium-doped <math>C_{60}</math></i> , <i>Nature</i> 350, 600, <b>nagroda Nobla 1996</b>



Rys. 10. Złącze N-I-N i prąd Josephsona  $I_j$ , którego zastosowania w formie pamięci RAM z 6000 takich złącz oraz sondy SQUID-owej przedstawia prawa ilustracja (opis w tekście).

Pierwszy nadprzewodzący drut został wykonany ze stopu NbTi na początku lat sześćdziesiątych. Przez wiele lat nadprzewodnikiem o rekordowo wysokiej temperaturze przejścia pozostawał Nb<sub>3</sub>Ge ( $T_c = 23.2$  K). Ta temperatura przez 30 lat uchodziła za najwyższą możliwą zgodnie do teorii BCS.

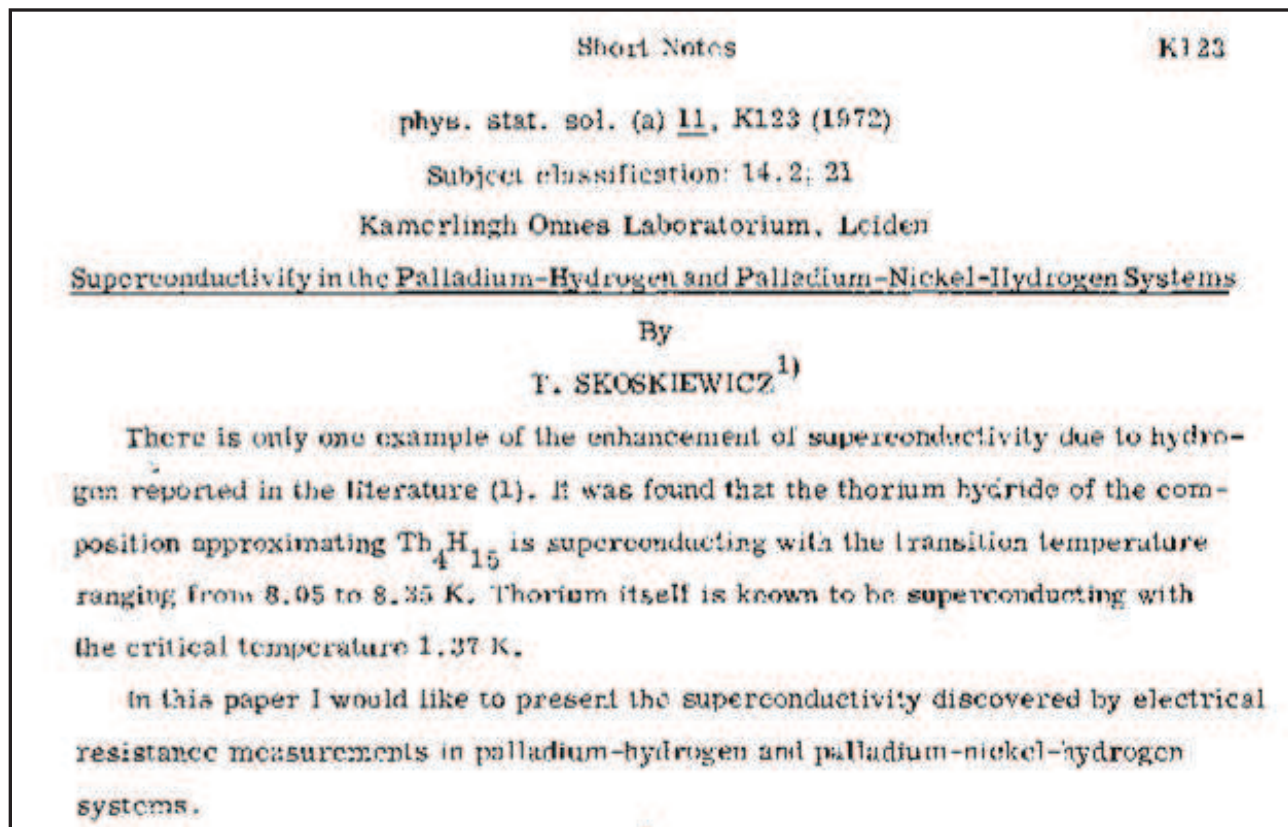
W dziesięcioleciu 1970-1980 powstały trzy znaczące odkrycia polskich uczonych: profesora Tadeusza Skośkiewicza z Instytutu Fizyki PAN z 1972 roku [23] i autora tej pracy z 1980 roku [24], które uznano za jedne z bardzo znaczących osiągnięć po 2-giej wojnie w dziedzinie fizyki ciała stałego na I Kongresie Nauki Polskiej we Wrocławiu w 1985 roku [25]. Na uwagę zasługują także prekursorskie badania profesora Kazimierza Antonowicza z 1974 roku z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, dotyczące możliwości wystąpienia *nadprzewodnictwa w temperaturze pokojowej w węglu* [26], nie potwierdzone do tej pory.

W roku 1972 profesor Skośkiewicz odkrył nadprzewodnictwo wodorków palladu PdH<sub>x</sub> w temperaturze krytycznej kilku kelwinów [23]. Było to podczas jego stażu w Laboratorium Kamerlingh Onnesa w Lejdzie, które jeszcze raz zasłużyło na uznanie, tym razem w historii polskiej nauki. Ciekawe było, że zamiana wodoru H deuterem D zwiększała  $T_c$  materiału o kilkanaście procent (tzw. odwrotny efekt izotopowy) [23]. W latach siedemdziesiątych bardzo wiele grup badawczych zajmowało się tym nadprzewodnikiem usiłując wyjaśnić jego wysoką temperaturę przejścia oraz odwrotny efekt izotopowy. Prace te [23] były licznie cytowane. Rysunek 11 przedstawia początek tej pracy. W Tabeli 3 pokazano pola i temperatury krytyczne tych związków o różnej zawartości wodoru.

Drugie zaskakujące odkrycie nadprzewodnictwa w związku międzymetalicznym Y<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>, (późniejszym Y<sub>9</sub>Co<sub>7</sub>), pochodzi od autora tej pracy i współpracowników [24] (Rys. 12). W trakcie podoktorskiego stażu w Imperial College w Londynie badałem duży wzrost podatności  $\chi'$  w ciekłym helu dla związku Y<sub>4</sub>Co<sub>3</sub> (Rys. 12b), którym byłem zainteresowany w Polsce. Wykorzystując tamtejsze możliwości badawcze, wraz z moim londyńskim współpracownikiem Boghosem Sarkissianem, wykonaliśmy pomiary w niższych temperaturach chcąc sprawdzić jaka jest przyczyna maksimum podatności  $\chi'$  (Rys. 12b). Okazało się wtedy, że poniżej tego maksimum podatność bardzo szybko staje się ujemna, czyli diamagnetyczna. Występowanie nadprzewodnic-



twą w takim związku, ówczasie zupełnie niespodziewane, potwierdziliśmy pomiarami oporności właściwej  $\rho(T)$  (Rys. 12a). Jeszcze raz okazało się, że jeśli nie wiadomo dlaczego coś się dzieje to należy schłodzić próbkę i zrobić porządne niskotemperaturowe pomiary.



Rys. 11. Początkowy fragment pracy Skośkiewicza, która donosiła o odkryciu nadprzewodnictwa w wodorkach palladu [23].

Tabela 3. Pola i temperatury krytyczne wodorków palladu [23].

$x = \text{H/Pd}$	$H_{c1}(0)$ (G)	$H_c(0)$ (G)	$H_{c2}(0)$ (G)	$H'_{c1}(0)$ (G)	$T_c$ (K)
0.821	110	200	395	—	1.488
0.826	110	220	400	—	1.600
0.843	260	400	680	650	2.061
0.852	225	360	720	650	2.365
0.862	255	470	965	840	2.672
0.863	230	420	1000	880	2.695
0.875	250	480	1110	1000	3.090
0.881	230	455	1200	1000	3.305
0.887	250	480	1250	1075	3.590
0.905	290	515	1290	1250	4.158

J. Phys. F: Metal Phys., 10(1980)L333-7. Printed in Great Britain

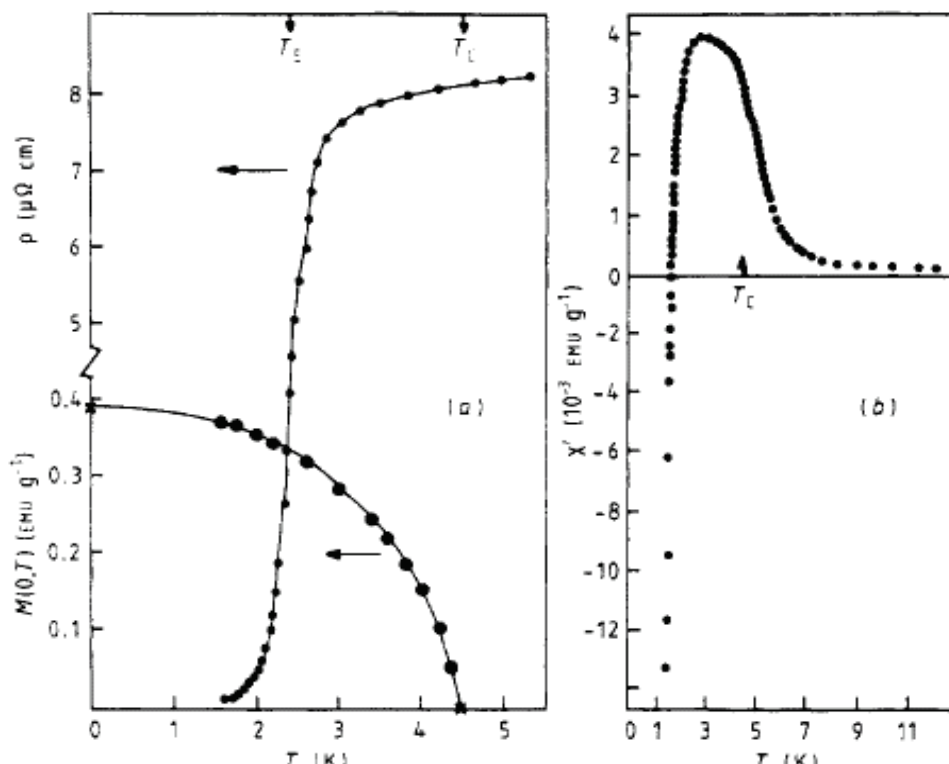
LETTER TO THE EDITOR

**Magnetism and superconductivity in a transition metal compound:  $Y_4Co_3$**

A Kolodziejczyk†, B V B Sarkissian and B R Coles  
 Blackett Laboratory, Imperial College, London SW7, England, UK

Received 22 September 1980

**Abstract.** Measurements of AC susceptibility and electrical resistivity show the onset of magnetic order at about 5 K and the onset of superconductivity at about 1.5 K in samples of  $Y_4Co_3$  which are believed to be single phase. Interpretations are considered which take into account the characteristic structure of the compound and different possible types of magnetic ordering.

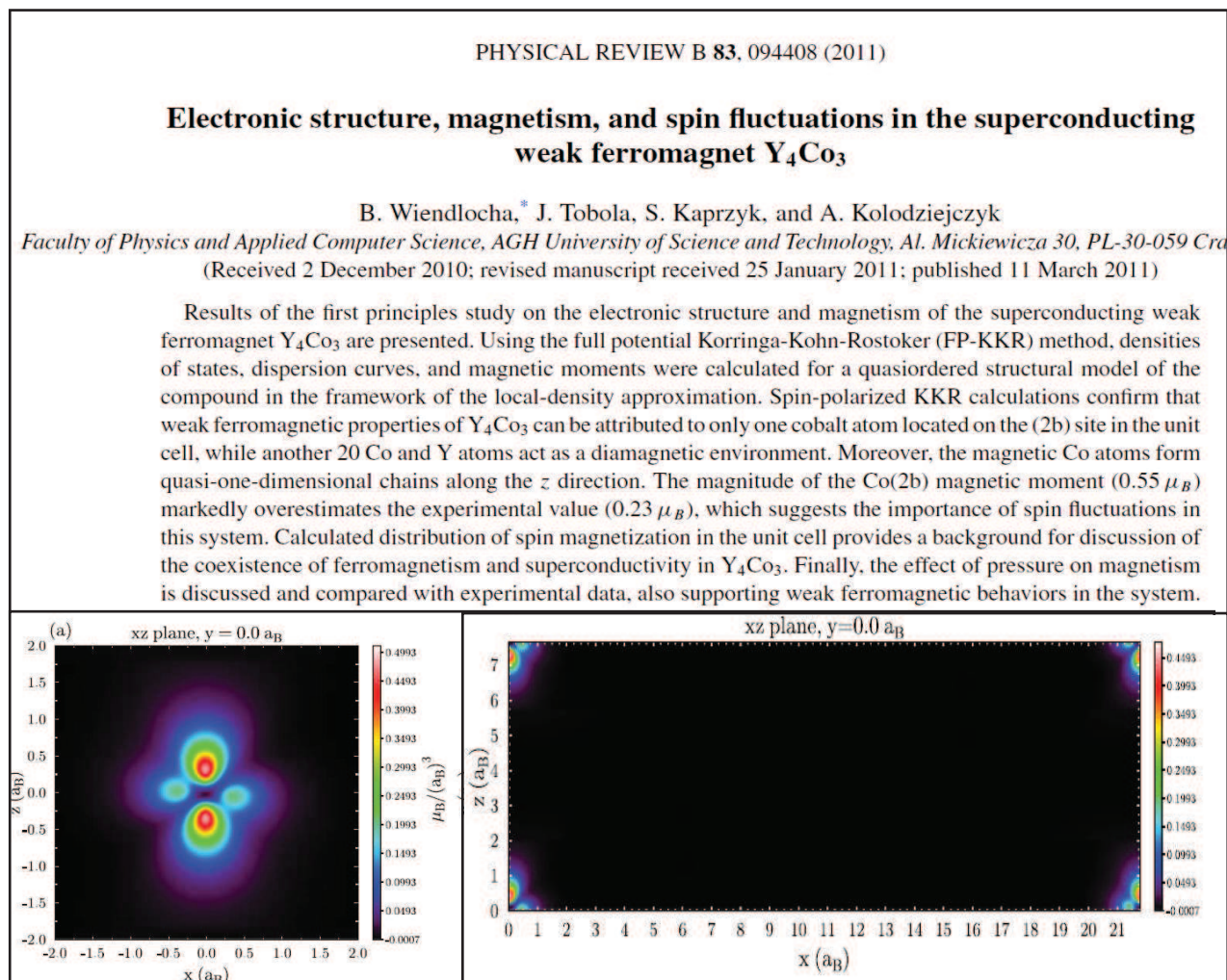


Rys.12. Początek pracy [24] i temperaturowa zależność oporności właściwej  $\rho$  i namagnesowania  $M(0,T)$  (a) oraz podatności zmiennoprądowej  $\chi'$  związku  $Y_9Co_7$  [27] (b).

Zmierzone w następnych pracach namagnesowanie  $M(T,0)$  pokazało, że uporządkowanie ferromagnetyczne występuje poniżej temperatury Curie  $T_C \cong 4.5$  K, natomiast nadprzewodnictwo pojawia się w temperaturach poniżej  $T_S \cong 2-3$  K (Rys. 12a) [27]. Oznacza to występowanie *współistnienia nadprzewodnictwa z ferromagnetyzmem* w zakresie kilku stopni poniżej  $T_S$ , czego zgodnie z teorią nie można

się było spodziewać. Ferromagnetyzm to równoległe uporządkowanie spinów elektronowych, które zwykle wytwarza duże wewnętrzne pole magnetyczne tzw. *pole molekularne* czy *pole wymienne*. Nadprzewodnictwo, zgodnie do teorii BCS, to antyrównoległe uporządkowanie spinów elektronów w parze Coopera, które jest niszczone przez duże pola magnetyczne.

Problem czy te same elektrony są odpowiedzialne za oba zjawiska rozważaliśmy w pracach [27]. Streszczenie ostatniej z nich i ważny wynik przedstawiono na rysunku 13.



Rys. 13. Obliczony rozkład magnetyzacji spinowej w płaszczyźnie  $y = 0$  pokazujący, że nie ma momentu ferromagnetycznego w dużych obszarach komórki elementarnej (czarny kolor), w których istnieje nadprzewodnictwo, co umożliwia jego współistnienie z ferromagnetyzmem [27].

To odkrycie długo pozostawało osamotnione. Dopiero 20 lat później takie współistnienie zaobserwowano w  $UGe_2$  i  $URhGe$ , a kilka lat temu w  $UCoGe$  [28], (Tabela 4). Od tego czasu prace dotyczące związku  $Y_9Co_7$  są często cytowane.

Problem współistnienia nadprzewodnictwa i ferromagnetyzmu bynajmniej się nie zakończył i należy mieć nadzieję, że również tego typu nadprzewodniki będą odkrywane i badane w przyszłości.



Tabela 4. Związki wykazujące współlistnienie nadprzewodnictwa z ferromagnetyzmem.

<b>Współlistnienie nadprzewodnictwa z ferromagnetyzmem !</b>			
<b><u>ROK</u></b>	<b><u><math>T_c</math>(K)</u></b>	<b><u>MATERIAŁ</u></b>	<b><u>PRACA/UWAGI</u></b>
<b>1980</b>	<b>2-3</b>	<b>Y<sub>4</sub>Co<sub>3</sub></b>	<b>pierwszy nadprzewodnik ferromagnetyczny-współlistnienie,</b> A. Kołodziejczyk, B. V. B. Sarkissian, B. R. Coles, <i>Magnetism and superconductivity in a transition metal compound Y<sub>4</sub> Co<sub>3</sub></i> , <i>J.Phys.F: Metal Phys.</i> 10 (1980) L333
<b>2000</b>	<b>0.4</b>	<b>UGe<sub>2</sub></b>	S. S. Saxena et al., <i>Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe<sub>2</sub></i> , <i>Nature</i> 406, 587 (2000)
<b>2001</b>	<b>0.25</b>	<b>URhGe</b>	D. Aoki et al., <i>Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in URhGe</i> , <i>Nature</i> 413, 613, 2001.
<b>2007</b>	<b>0.5</b>	<b>UCoGe</b>	N. T. Huy et al., <i>Superconductivity on the border of weak itinerant ferromagnetism in UCoGe</i> , <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 99 (2007)

W 1974 roku w „Nature”, jednym z najbardziej prestiżowych i najstarszych czasopism nauk przyrodniczych (od 1869 roku), profesor Antonowicz opublikował pracę zawierającą wyniki badań próbek węgla bezpostaciowego, przez które przepuszczano prąd elektryczny [26] (Rys. 14). Okazało się, że próbki te stają się nie tylko wielokrotnie bardziej przewodzące, ale i po wyłączeniu prądu „zapamiętują” ten stan. Interpretacja tego zjawiska wskazuje na możliwość pojawienia się nadprzewodnictwa w temperaturach pokojowych. Praca wywołała wielki rezonans w świecie naukowym, ale do dzisiaj nie udało się potwierdzić czy mamy tu do czynienia z nadprzewodnictwem w temperaturze pokojowej.

### **Possible superconductivity at room temperature**

Kazimierz ANTONOWICZ  
Physical Institute, Nicolas Copernicus University, Torun, Poland

#### **Abstract**

In this paper some observations are presented on an anomalous current in aluminum-carbon-aluminium (Al-C-Al) sandwiches, at room temperature, which in several respects behaves in the same way as the Josephson current might be expected to do. At first the switching effect was studied in Al-C-Al sandwiches discovered by Ovshinsky<sup>1</sup> and Pearson<sup>2</sup> in chalcogenide glasses and amorphous oxides. In carbon sandwiches subjected to proper electrical pulsing, changes in resistance of a factor of 1,000 were found, the changes being reversible and with a

Rys. 14. Streszczenie pracy Antonowicza o niepotwierdzonym nadprzewodnictwie węgla w temperaturze pokojowej [26].

W ostatnich latach trwają usilne próby znalezienia materiałów wykazujących nadprzewodnictwo w temperaturach pokojowych. Wystarczy w wyszukiwarce internetowej wpisać hasło „room temperature superconductivity” aby otrzymać wiele wyników na ten temat. I choć niektórzy twierdzą, że są to tak zwane USO (*Unidentified Superconducting Object – Niezidentyfikowane Obiekty Nadprzewodzące*), to po odkryciu tzw. wysokotemperaturowych nadprzewodników w 1986 roku, nie brakuje też takich, którzy wierzą, że jest to możliwe. Niektórzy autorzy tych prac cytują pracę Antonowicza np. [<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1209/1209.1938.pdf>].

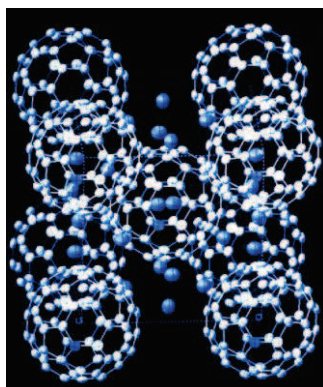
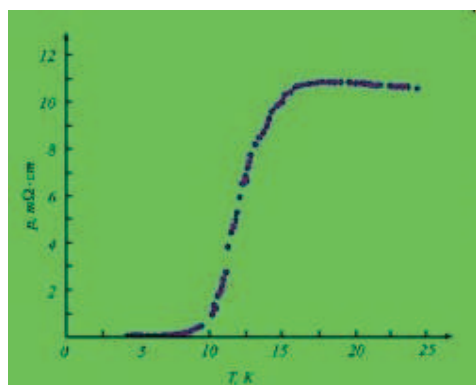
W 1979 rozpoczęła się przygoda z tzw. nadprzewodnikami ciężkofermionowymi (Tabele 2 i 5). W tym roku profesor Frank Steglich ze współpracownikami z Uniwersytetu w Darmsztacie odkrył nadprzewodnictwo związku  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  w  $T_c = 0.5 \text{ K}$  [29]. Potem okazało się, że nie tylko związki międzymetaliczne  $4f$  elektronowe ziem rzadkich, ale także i aktywnoców  $5f$ -elektronowych z różnymi innymi pierwiastkami np.  $3d$  elektronowymi wykazują podobny typ nadprzewodnictwa. Tę klasę nadprzewodników nazwano „ciężko-fermionowymi” gdyż ich elektrony przewodnictwa zachowują się tak, jakby ich masy były setki razy większe niż masa elektronu swobodnego. Ma to zasadnicze znaczenie dla wystąpienia nadprzewodnictwa [30]. Związek  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  był pierwszym, w którym przyczyną nadprzewodnictwa są oddziaływania magnetyczne elektron-elektron, a nie elektron-fonon. Po raz pierwszy teoria BCS została zakwestionowana. Tabela 5 przedstawia wybrane przykłady związków wykazujących nadprzewodnictwo ciężko-fermionowe związane z elektronami  $4f$ . Liczba nadprzewodzących związków ciężko-fermionowych rośnie z roku na rok, również za sprawą polskich naukowców (zobacz Tabela 9).

Tabela 5. Wybrane nadprzewodniki ciężko-fermionowe i ich temperatury przejścia  $T_c$ .

Związek	Temperatura przejścia $T_c/\text{K}$
$\text{CeCu}_2\text{Si}_2$	0.1-0.7 [20]
$\text{CeOIn}_5$	2.3
$\text{UPd}_2\text{Al}_3$	2.0
$\text{Pd}_2\text{SnYb}$	1.8
$\text{URu}_2\text{Si}_2$	1.2
$\text{UNi}_2\text{Al}_3$	1.0
$\text{Al}_3\text{Yb}$	0.94
$\text{UBe}_{13}$	0.87
$\text{CeCo}_2$	0.84
$\text{CePt}_3\text{Si}$	0.75

Trzecie 25-ciolecie zaowocowało także fascynującymi odkryciami nadprzewodników zawierających różne formy węgla i nadprzewodników organicznych. W 1985 roku zespół Harry Kroto, Bob Curl, Richard Smalley i inni z Uniwersytetu Oksfordzkiego zaobserwował nową „kulistą strukturę” węgla nazwaną „Buckminsterfulleren” lub krócej *fulerenem* [31]. Uhonorowano to nagrodą Nobla z chemii w 1996. Nazwę

zaczepnięto od nazwiska amerykańskiego wynalazcy i architekta Richarda Buckminster Fullera, którego konstrukcje dachów w formie „kopuł geodezyjnych” były podobne do połączeń atomów w cząsteczce węgla  $C_{60}$ . Fulleren ma 60 atomów węgla w wierzchołkach triacontaduohedronu o średnicy 7.1 Å. Sam fulleren  $C_{60}$  nie jest nadprzewodnikiem, lecz może tworzyć kryształ molekularny tzw. *fuleryt* (Rys. 15). Taki kryształ domieszkowany metalami alkalicznymi: potasem, rubidem i cezem staje się nadprzewodnikiem  $A_3C_{60}$  (tabelka na Rys. 15). W 1991 roku zespół z Oksfordu [32] odkrył nadprzewodnictwo w fulerycie potasowym  $K_xC_{60}$  (Rys. 15, Tabela 2).



Związek	$T_c$
$K_3C_{60}$	19K
$K_2RbC_{60}$	22K
$Rb_2KC_{60}$	25K
$Rb_3C_{60}$	29K
$Cs_3C_{60}$	47K

Rys. 15. Pierwsza obserwacja nadprzewodnictwa w fulerycie potasowym  $K_xC_{60}$  z pracy [32], struktura fulerytu oraz tabela najważniejszych fulerytów nadprzewodzących.

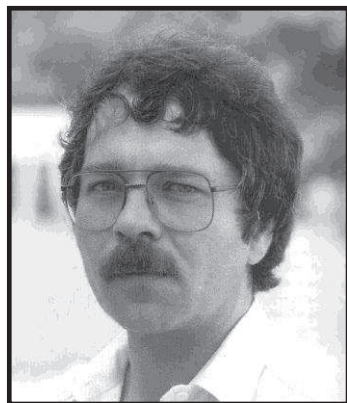
## Nadprzewodniki wysokotemperaturowe i niekonwencjonalne

Ostatnie 25-lecie to bezsprzecznie era tzw. *wysokotemperaturowych nadprzewodników* (skrót WTN lub HTS od ang. *High Temperature Superconductors*). Nazwa ma wskazywać, że ich temperatura przejścia do stanu nadprzewodzącego  $T_c$  jest znacznie, nawet kilkakrotnie, wyższa niż dla nadprzewodników tzw. konwencjonalnych, dla których granica wyznaczona z teorii BCS miała nie przekraczać około 25 K. Ten ostatni okres to również era tzw. *nadprzewodników niekonwencjonalnych i „egzotycznych”*.

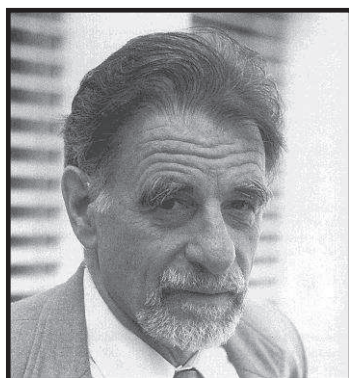
Wysokotemperaturowe nadprzewodniki zostały odkryte przez Georga Bednorza i Karla Müllera [33], chemików z Laboratorium IBM w Zurychu (Rys. 16). Rodzice Bednorza pochodzą ze Śląska. On sam podkreśla swoje polskie korzenie. I znów to odkrycie zostało dokonane przypadkiem. Badali oni oporność tzw. perowskitów lantanowo-barowo-miedziowych. Mieli taką możliwość oraz zechciało im się zejść z pomiarami do temperatur helowych 4.2 K. Niespodziewanie zaobserwowali nadprzewodnictwo poniżej temperatury  $T_c \cong 30$  K. Grupa Bernarda Raveau z Uniwersytetu Caen we Francji mierzyła wcześniej te materiały, ale tylko do temperatur azotowych 80 K. Jeszcze raz okazało się, że jak nie wiadomo z jakim zjawiskiem mamy do czynienia to najlepiej zmierzyć próbkę do jak najniższych temperatur. Praca Bednorza i Müllera, której początek przedstawia rysunek 16, pochodzi z września 1986 roku i nosi ostrożny tytuł „O możliwości wystąpienia wysokotemperaturowego nad-



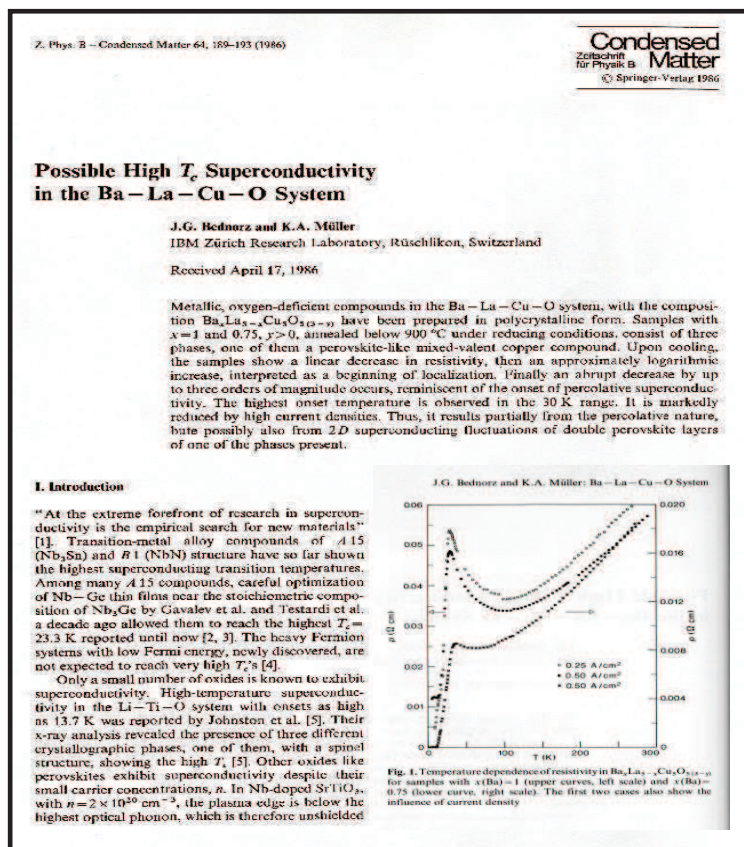
przewodnictwa w związkach  $Ba-La-Cu-O$ '. Skąd ta ostrożność, godna polecenia niektórym naukowcom także obecnie? Chodziło o to, że autorzy nie sprawdzili drugiej cechy definiującej stan nadprzewodzący, a mianowicie, ujemnej diamagnetycznej podatności czy ujemnego namagnesowania. W rzeczywistości był to perowskit o stechiometrii  $La_{2-x}Ba_xCu_2O_4$ , a nie „ $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$ ” jak napisano w abstrakcie tej pracy (Rys. 16).



George  
Bednorz



Alex  
Müller



Rys.16. Początek słynnej pracy Bednorza i Müllera [33] „O możliwości wystąpienia wysokotemperaturowego ( $High-T_c$ ) nadprzewodnictwa w perowskicie z układu  $Ba-La-Cu-O$ ”. Wstawka pokazuje temperaturowe zależności oporności właściwej  $\rho(T)$  wykazujące nadprzewodnictwo poniżej 30 K dla podanych gęstości prądu zasilającego próbkę.

To odkrycie wywołało wielkie poruszenie i rywalizację w świecie naukowym. Zostało uhonorowane bardzo szybko, bo już w 1987 roku, nagrodą Nobla. Konferencja Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego w owym roku odbyła się w hotelu Hilton w Nowym Yorku, aby pomieścić 1100 osób, które wzięły w niej udział. Została ona przez prasę nazwana „fizycznym Woodstockiem” w uznaniu podobnej euforii, jaką wzbudził słynny koncert rockowy w 1969 też w Nowym Yorku.

Tylko w 1987 roku liczba prac na ten temat sięgnęła 10000!, a wśród ich odnośników literaturowych nierzadko można było znaleźć „gazetowe” cytowanie z datą tej konferencji „*New York Times, 16 February 1987*”. Zaczęły pojawiać się też doniesienia o bliżej niezidentyfikowanych związkach o bardzo wysokich temperaturach przejścia, których wyników nikomu nie udawało się powtórzyć. Nazwano je oczywiście USO (od ang. “*Unidentified Superconducting Objects*”) w analogii do UFO. My też opublikowaliśmy taki wynik w pierwszej pracy [35] dla związku  $ErBa_2Cu_3O_7$ .

Niektóre z nich powstały, jak się później okazało, wskutek słabego połączenia kontaktów do próbki i stąd pochodził gwałtowny lub zerowy spadek napięcia na próbce, który miał dowodzić nadprzewodnictwa.

Cały ten rumor z czasem prowadził do bardzo intensywnych badań nadprzewodnictwa. Można to prześledzić na podstawie Tabeli 6, w której przedstawiono listę najważniejszych WTN odkrywanych z biegiem lat. Wynika z niej, że bardzo szybko inicjatywę w poszukiwaniu nowych WTN o wyższych temperaturach przejścia przejęły laboratoria amerykańskie i japońskie; zapewne z powodu środków, jakimi dysponują. Autor mógł się o tym przekonać podczas pobytu w Kioto University, w marcu 1987 roku, w związku z owocną współpracą z grupą prof. Masao Shimizu dotyczącą teoretycznych obliczeń struktury pasmowej nadprzewodnika  $Y_9Co_7$ . W laboratorium zobaczyłem 28 studentów japońskich siedzących równiutko pod dwoma ścianami. Każdy w nich w agatowym mózdzierzu mieszał proszki odpowiednich tlenków, aby przygotować różne nadprzewodniki WTN. Tlenki te są drogie, mózdzierze agatowe, także i studencki czas jest nie do wycenienia. W naszym laboratorium dysponowaliśmy jednym mózdzierzem i trzema osobami.

Tabela 6. Temperatury przejścia, związki, prace i uwagi dotyczące WTN.

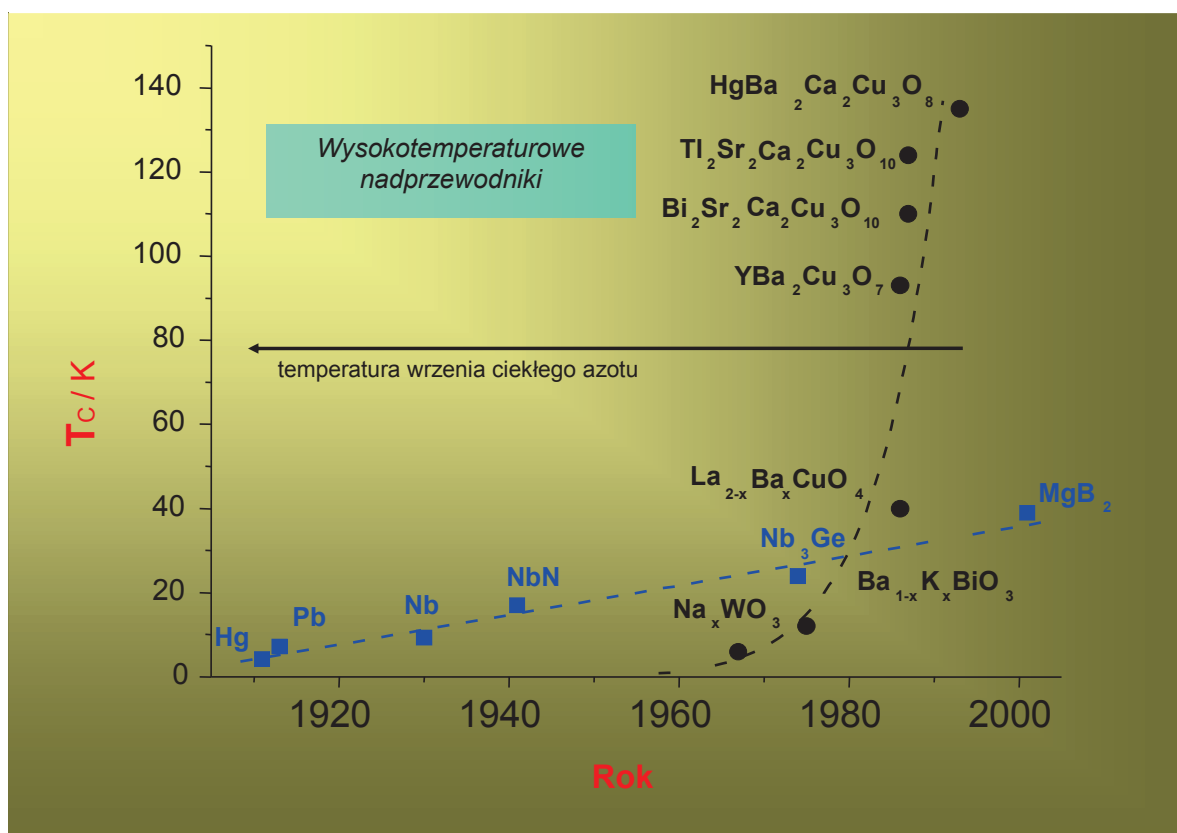
NADPRZEWODNIKI WYSOKOTEMPERATUROWE (WTN)			
<u>ROK</u>	<u><math>T_c</math>(K)</u>	<u>MATERIAL</u>	<u>PRACA/UWAGI</u>
1986	30	$La_{1.85}Ba_{0.15}CuO_4$	J. Georg Bednorz, Karl Alex Müller, <i>Zeitschrift für Physik B</i> . Vol. 64 (Sept. 1986): 189. IBM Zurich Research Lab., Nagroda Nobla w 1987 roku
1987	93	$YBa_2Cu_3O_7$	Wu, Ashburn, Torng, Hor, Meng, Gao, Huang, Wang, Chu, Univ. Alabama i Houston, <i>PRL</i> 58, No. 9 (March 1987): 908. ( $T_c$ powyżej ciekłego azotu!)
1988	85	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano Tsukuba Magnet Lab., <i>Japan. Jour. Appl. Phys.</i> 27 (Jan. 1988) 209
1988	120	$TlBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$	Z. Z. Sheng, A.M. Hermann, University of Arkansas, <i>Nature</i> . Vol. 332 (March 1988): 138
1993	135	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, H.R. Ott, E. Antipov, Lab. für Festkörperphysik, <i>Nature</i> . 363 (May 1993) 56.
1994	164	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	Gao, Xue, Chen, Xiong, Meng, Ramirez, Chu, Eggert, Mao, University of Houston, <i>Physical Review B</i> . Vol. 50, No. 6 (August 1994) 4260, (pod ciśnieniem 30 GPa),

WTN odkrywane są do dzisiaj – patrz np. rys. 20 i Tabela 7

Na rysunkach 17 i 18 przedstawiono kolejno wzrost temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego w funkcji lat, listę ważniejszych nadprzewodników wysokotemperaturowych i ich strukturę krystaliczną.

Z rysunku 17 można stwierdzić, że większość WTN zaczyna nadprzewodzić powyżej temperatury ciekłego azotu. Nie oznacza to, że można je łatwo stosować na przewody do magnesów nadprzewodzących. Wynika to z faktu, że są one *nadprzewodnikami ceramicznymi* zawierającymi tzw. *słabe złącza międzyziarnowe*, często typu złącz Josephsona, które mocno obniżają gęstości prądów krytycznych  $J_c$ . Tym zagadnieniem też się zajmujemy w naszym zespole [38]. Ponadto, technicznie jest to problem typu „jak z cegły (ceramiki) zrobić drut”. Niemniej już się udaje wytworzyć taki przewód w formie wielowarstwowej taśmy, z których jedną z warstw jest WTN, przeważnie YBCO lub BiSCO, który prawie bezstratnie przewodzi duży prąd [38].

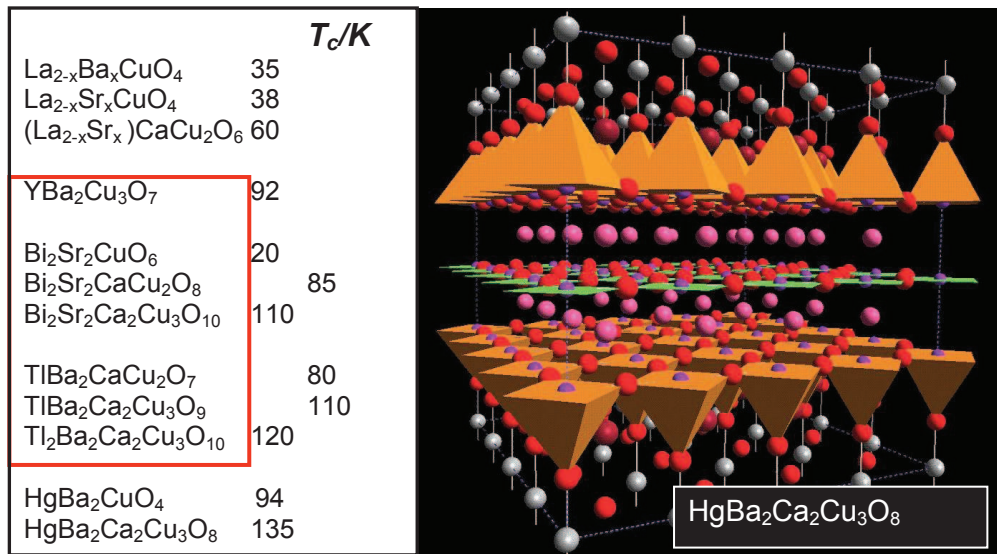
Z Tabeli 6 oraz rysunku 17 wynika również, że po około 10 latach intensywnych badań, głównie doświadczalnych, maksymalna temperatura przejścia  $T_c$  zatrzymała się w połowie drogi do temperatury pokojowej i taki stan jest do chwili obecnej. Doniesienie o najwyższej temperaturze przejścia dla  $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$   $T_c = 138$  K, w warunkach normalnych, pochodzi z pracy: P. Dai, B. C. Chakoumakos, G. F. Sun, K. W. Wong, Y. Xin, D. F. Lu z Uniwersytetu Kansas, Lawrence, USA [*Physica C*. (Feb. 1995) 201]. *Signum temporis!* Żadne z nazwisk autorów nie brzmi po amerykańsku.



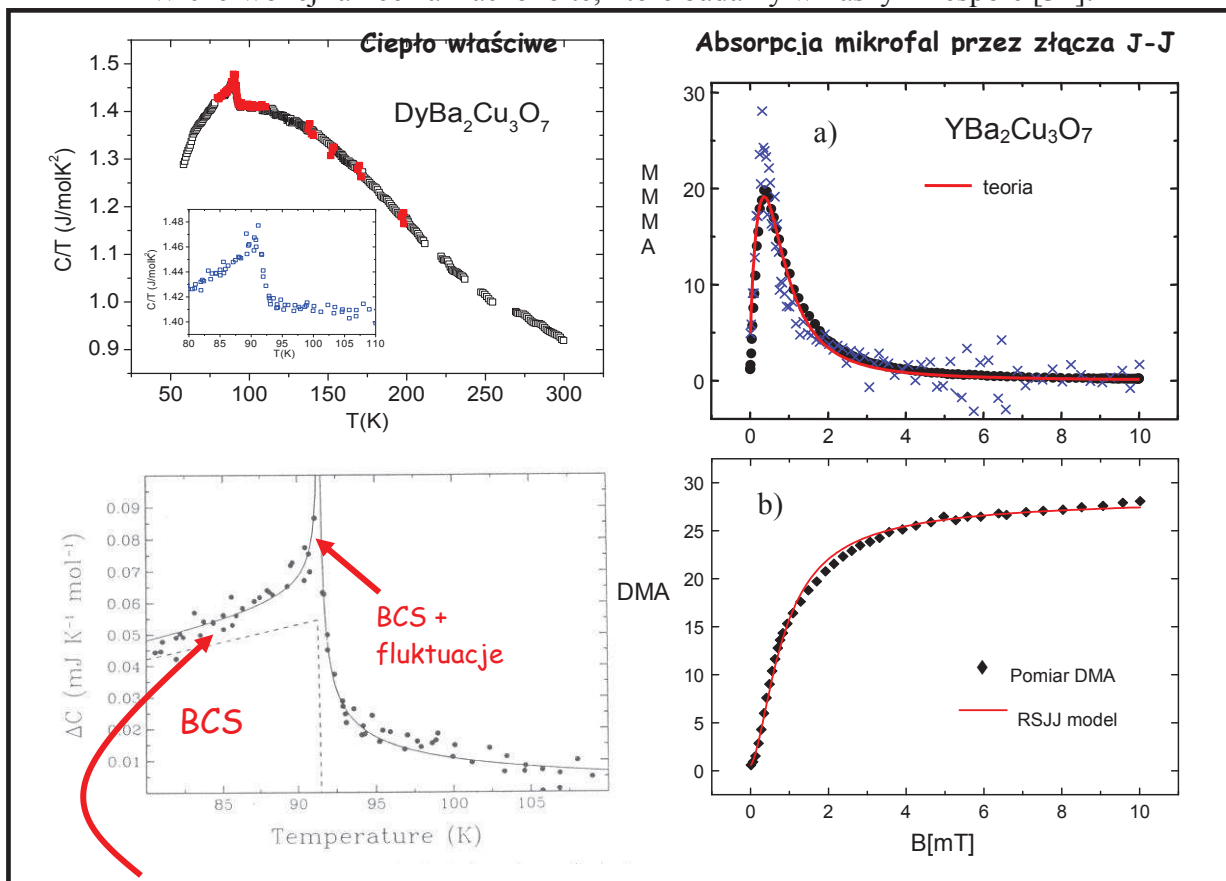
A.Kołodziejczyk, Wykład dla studentów

Rys. 17. Wzrost temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego  $T_c$  w funkcji roku odkrycia wybranych nadprzewodników klasycznych i wysokotemperaturowych do 2001 roku [34].





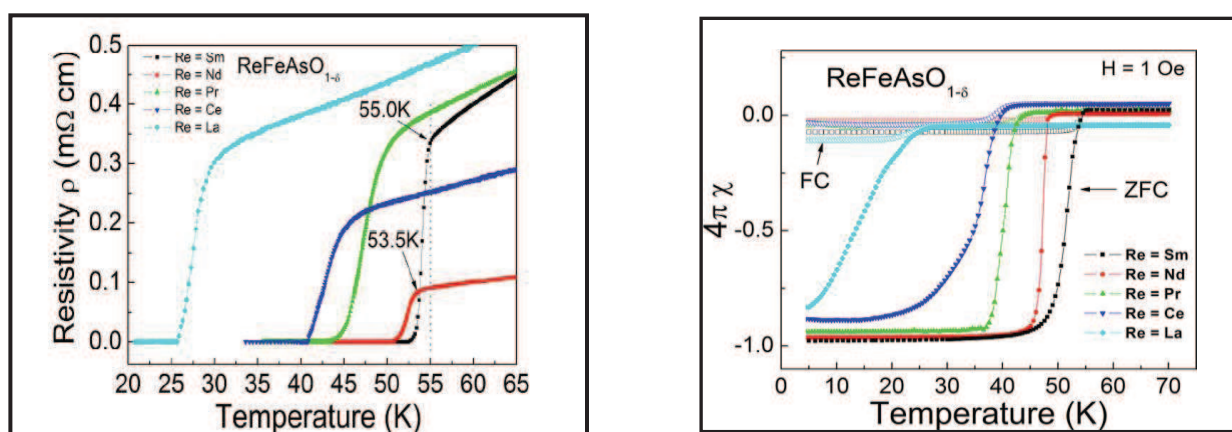
Rys. 18. Lista ważniejszych nadprzewodników wysokotemperaturowych, ich temperatur przejścia do stanu nadprzewodzącego  $T_c$  oraz schematyczna ilustracja struktury: czerwone kule to jony tlenu, fioletowe i różowe to jony miedzi, szare to jony Ca i Ba oraz ciemno czerwone to jony rtęci. W czerwonej ramce zaznaczono te, które badamy w naszym zespole [34].



Rys.19. Pomiary ciepła właściwego  $C(T)$  wskazujące na istotną rolę fluktuacji termicznych w obserwowanym wzroście ciepła  $\Delta C(T)$  w przejściu nadprzewodzącym ponad to co przewiduje teoria BCS [36]. Pomiary modulowanej (MMMA) i bezpośredniej (DMA) absorpcji mikrofal o częstotliwości 9.5 GHz w słabych złączach między-ziarnowych w funkcji pola magnetycznego i porównanie z modelem absorpcji przez złącza Josephsona RSJJ (*Resistively Shunted Josephson Junctions*) [37].

Autor wraz z zespołem uczestniczył w badaniach WTN od samego początku [35]. Wykorzystaliśmy doświadczenie, jakie uzyskaliśmy po sześciu latach intensywnych badań nadprzewodnika  $Y_9Co_7$ . Także wcześniejsze nasze zainteresowania tlenkami magnetycznymi, tzw. ferrytami, pozwoliło nam szybko opanować preparatykę otrzymywania tych nadprzewodników, które otrzymuje się metodą spiekania odpowiednich tlenków w fazie stałej, która jest taka sama dla WTN. Na rysunku 19 przedstawiono dwa ważniejsze i ciekawsze spośród naszych wyników. Dotyczą one badania ciepła właściwego [36] oraz absorpcji mikrofal przez nadprzewodzące złącza między-ziarnowe [37]. Te wyniki są często cytowane w literaturze przedmiotu.

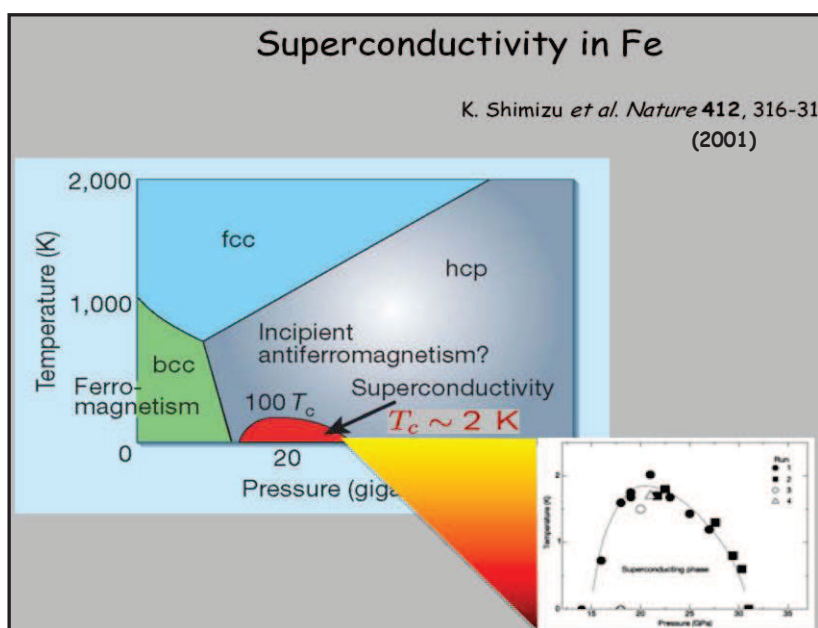
Badania wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa nabrały nowego impetu w ostatnich latach. W 2008 roku, w grupie profesora Hideo Hosono w Instytucie Technologicznym w Tokio, odkryto wysokotemperaturowe nadprzewodniki nie z miedzią, lecz z żelazem [40]. W przeciągu czterech miesięcy w grupie profesora Zhongxian Zhao w Instytucie Fizyki w Pekinie wytworzono takie materiały [41] o rekordowej temperaturze przejścia  $T_c = 58$  K (Rys.20). Pokonano w ten sposób 22-letnią „tyranię” miedziowych nadprzewodników wysokotemperaturowych.



Rys. 20. Oporność właściwa  $\rho$  i podatność magnetyczna  $\chi$  w funkcji temperatury dla wybranych WTN z żelazem [41].

Obecnie bada się kilka rodzin nadprzewodników WTN z żelazem, które przedstawiono w Tabeli 7. Wykryto je w dużej mierze dzięki zdolności robienia szczęśliwych odkryć przypadkiem, bo w tak skomplikowanych chemicznie układach niewiele da się przewidzieć. Pierwszeństwo w odkryciu nadprzewodników z żelazem ma grupa Hideo Hosono. Jednakże, jak widać z Tabeli 7 grupy chińskie coraz częściej włączają się w wyścig poszukiwania nowych nadprzewodników. Duży potencjał ludzki i pieniądze są tego przyczyną.

Zastanawialiśmy się jak żelazo, najmocniejszy ferromagnetyk pasmowy w tablicy Mendelejewa, może tolerować nadprzewodnictwo i to wysokotemperaturowe. Miedź – i owszem może, bo jest najmocniejszym pierwiastkiem diamagnetycznym. Ale żelazo? Okazuje się, że wszystko jest możliwe! Tym bardziej, że samo heksagonalne niemagnetyczne żelazo pod dużym ciśnieniem rzędu 20 GPa jest nadprzewodnikiem z temperaturą przejścia rzędu 2 K zależną od ciśnienia. Przedstawiono to na rysunku 21.



Rys. 21. Nadprzewodnictwo żelaza pod ciśnieniem. Wstawka: powiększony obszar fazy nadprzewodzącej.

Tabela 7. Nadprzewodniki z żelazem.

<u>ROK</u>	<u><math>T_c</math>(K)</u>	<u>MATERIAŁ</u>	<u>PRACA/UWAGI</u>
2008	26	La[O <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> ]FeAs	Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H. <i>Iron-based layered superconductor La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>] FeAs (x=0.05–0.12) with <math>T_c = 26</math> K. J Am Chem Soc</i> 130: (2008) 3296, Frontier Research Center, Tokyo Institute of Technology
2008	35-58	REFeAsO <sub>1-δ</sub>	Zhi-An Ren et al., and Zhong-Xian Zhao, <i>Superconductivity and Phase Diagram in the Iron-based Arsenic- REFeAsO<sub>1-δ</sub> oxides (RE = La, Nd, Sm, Ce, Pr); Europhysics Letters</i> , 83 (2008) 17002
2008	8	Fe <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub>	Fong-Chi Hsu et al., <i>Superconductivity in the PbO-type structure α-FeSe, PNAS</i> , September 23, 105 (2008) 14262 Institute of Physics, Academia Sinica, Taipei 115, Taiwan
2008	26	(Ca <sub>1-x</sub> Na <sub>x</sub> )Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	Parasharam Maruti Shirage et al., <i>Superconductivity at 26 K in.... 2008, The Japan Society of Applied Physics</i> published online August 1, 2008 Tsukuba, Ibaraki
2010	30	K <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	Jiangang Guo et al., <i>Superconductivity in the iron selenide K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (0&lt;x&lt;1.0)</i> , <i>Phys. Rev. B</i> 82, 180520R (2010), Research & Development Center for Functional Crystals, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, National Centre for Nanoscience and Technology.



Obecnie wierzymy, że to nie koniec wysokotemperaturowych nadprzewodników. Nie ma w zasadzie żadnych powodów, aby nie zostały odkryte nowe WTN z innymi pierwiastkami metali przejściowych niż miedź i żelazo, z innymi anionami niż tlen, selen, fluor czy arsen oraz z metalami ziem rzadkich lub aktywnymi. Obecnie bardzo wiele grup zajmuje się nadprzewodnictwem i poszukiwaniem nadprzewodników o wysokiej temperaturze przejścia. A jeszcze w czasie moich studiów fizyki w Uniwersytecie Jagiellońskim, których początek przypadł na 50-lecie odkrycia nadprzewodnictwa, niewiele się o nich mówiło, choć to był rok (1962) odkrycia kwantowania strumienia i tunelowania Josephsonowskiego.

W tym gorączkowym wyścigu, szczególnie od początku tego wieku, odkrywano nowe nadprzewodniki, które jeśli nie pasują do klasycznych nadprzewodników BCS-owskich, czy WTN, są nazywane „niekonwencjonalnymi” lub „egzotycznymi”. Ważniejsze z nich, według mojego subiektywnego wyboru, zebrałem w Tabeli 8.

Nadprzewodniki  $UGe_2$ ,  $URhGe$  i  $UCoGe$  już opisałem w kontekście „mojego” nadprzewodnika  $Y_9Co_7$  (Tabela 4 i tekst tamże). O nadprzewodnictwie żelaza i litu odkrytym w grupie Shimizu z Research Center for Materials Science at Extreme Conditions, Osaka University, wspominałem przy rysunku 21. Ciekawe są nadprzewodzące roztwory boru w diamencie i krzemie, choć ich temperatury przejścia są niskie. Bardzo ciekawe są wszystkie wymienione „japońskie nadprzewodniki”:  $Na_xCoO_2yH_2O$  tzw. mokre nadprzewodniki, typu  $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$  tzw. ruteniany i jeszcze kilka innych rodzajów, np.  $Ag_5Pb_2O_6$ , wielopierwiastkowy nadprzewodnik z tlenem, a mimo to pierwszego rodzaju.

Szczególnie ciekawy jest dwu-borek magnezu  $MgB_2$ . Jest on nadprzewodnikiem niekonwencjonalnym, bo ma dwie przerwy energetyczne w dwóch płatach Fermiego, prawdopodobnie obie typu BCS-owskiego. Odsyłając do zaznaczonej literatury przedmiotu wspomnę tu tylko o ciekawej historii związanej z  $MgB_2$ . Jest on już stosowany na druty nadprzewodzące gdyż posiada wysoką temperaturę przejścia 39 K i największe obok  $YBaCuO$  drugie pole krytyczne rzędu 200 T w 4.2 K. Ten prosty dwuskładnikowy związek od wielu lat był użyteczny i leżał na półkach wielu laboratoriów chemicznych. I znowu Nagamatsu z laboratorium Aoyama Gakuin University w Tokio zechciał zmierzyć dokładnie jego opór nie tylko do temperatury ciekłego azotu, ale i w ciekłym helu i okazało się przypadkiem, że... znamy to już znamy! Można powiedzieć, że nauka z odkrycia wysokotemperaturowych nadprzewodników przez Bednorza i Mullera nie poszła na marne.

Z tym związkiem wiąże się interesujący „zakręt” historii [42]. Już w 1957 roku dwóch chemików z Syracuse University w Nowym Jorku zmierzyło ciepło właściwe  $MgB_2$ , a wyniki zostały opublikowane w *Journal of the American Chemical Society* [43] w formie tabelarycznej. Te dane narysowane później, po odkryciu nadprzewodnictwa w tym związku w 2001 roku, pokazały niewielki skok ciepła właściwego około 39 K, wskazujący na przejście nadprzewodzące. Gdyby już wtedy w 1957 roku, a nie w 2001 roku, stwierdzono, że  $MgB_2$  jest nadprzewodnikiem, i to tanim o bardzo dobrych właściwościach do zastosowania na druty nadprzewodzące, to historia nadprzewodnictwa od połowy XX wieku mogłaby się potoczyć zupełnie innym kursem. Obecnie najpopularniejsze druty nadprzewodzące byłyby z tego materiału, a nie ze

Tabela 8. Temperatury przejścia, wzory chemiczne, prace i uwagi dotyczące „niekonwencjonalnych” i „egzotycznych nadprzewodników”.

Nadprzewodniki „niekonwencjonalne”, „egzotyczne”			
<u>ROK</u>	<u><math>T_c</math>(K)</u>	<u>MATERIAŁ</u>	<u>PRACA/UWAGI</u>
1998			Superconductivity in oxygen?, K. Shimizu, <i>Nature</i> 393 (June 1998) 767
2000	0.4	UGe <sub>2</sub>	S. S. Saxena et al., <i>Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe<sub>2</sub></i> , <i>Nature</i> 406, 587, 2000
2001	0.25	URhGe	D. Aoki et al., <i>Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in URhGe</i> , <i>Nature</i> 413, 613, 2001
2001	40	MgB <sub>2</sub>	J. Nagamatsu et al, <i>Nature</i> 410, 63 (2001), nadprzewodnik dwuprzerwowowy; bardzo duże drugie pole krytyczne
2001	2	Fe pod ciśnieniem	K. Shimizu et al., <i>Superconductivity in the non-magnetic state of iron under pressure</i> , <i>Nature</i> 412, 316-318 (2001)
2002	20	Li	Superconductivity in compressed lithium at 20 K, K. Shimizu et al., <i>Nature</i> 419, 597-599 (10 Oct 2002),
2003	5	Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> yH <sub>2</sub> O mokre nadprzewodniki	Takada et al., <i>Nature</i> 422, 53(2003); J.Cava et al., <i>Phys.Rev.Lett.</i> , (2004) 247001
2004	4	C:B diament pod ciś.100 atm	E. A. Ekimov et al., <i>Nature</i> 428 (2004)542
2006	0.35	Si+11%B	E. Bustarret et al., <i>Superconductivity in heavily doped silicon</i> , <i>Nature</i> 444 (2006) 465
2004	1	Ca <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> RuO <sub>4</sub> Ruteniany	S.Nakatsui et al., <i>Phys.Rev.Lett</i> 93 (2004)
2005	45	Ag <sub>5</sub> Pb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	S. Yonezawa, and Y. Maeno, cond-mat/0509018, 1 Sep 2005 – Type I dirty superconductor
2007	0.5	UCoGe	N. T. Huy et al., <i>Phys.Rev.Lett.</i> , 99 (2007) 067006

stopu Nb-Ti, czy Nb<sub>3</sub>Sn. Magnesy nadprzewodzące np. przy Wielkim Zderzaczu Hadronów LHC w Cernie byłyby dużo tańsze i efektywniejsze w działaniu. Nauka z tego jest jasna: jeśli uważasz, że masz nowy materiał o niezwykłych strukturalnych i fizyko-chemicznych właściwościach, zrób to co zrobili Kammerlingh Onnes, Bednorz i Nagamatsu – zmierz do jak najniższych temperatur. Także, Michel i Raveau z Uniwersytetu Caen we Francji badali podobne materiały co Bednorz i Müller 4 lata wcześniej, ale tylko do temperatury ciekłego azotu 80 K i zaprzepaścili odkrycie.

Polski wkład do odkrywania nowych nadprzewodników z ostatnich lat to pierwsze obserwacje nadprzewodnictwa w związkach wymienionych w Tabeli 9, dokonane głównie w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, w grupie profesora Dariusza Kaczorowskiego. Dzięki bardzo dobrej aparaturze technologicznej i niskotemperaturowej oraz wielkiej pracowitości i naukowemu szczęściu zaobserwowano tam po raz pierwszy nadprzewodnictwo niekonwencjonalne w bardzo ciekawych związkach, w tym ciężko-fermionowych. Warto także podkreślić teoretyczne prace doktora Wiendlochy z naszego wydziału dotyczące nadprzewodników  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  i już wspomnianego  $\text{Y}_9\text{Co}_7$  [43].

W ostatnich latach, niemal co roku, odkrywane są nowe nadprzewodniki. Wyścig do nadprzewodnictwa w temperaturze pokojowej, a może i wyższej, trwa.

Tabela 9. Temperatury przejścia, wzory chemiczne, prace i uwagi dotyczące „niekonwencjonalnych” i „egzotycznych” nadprzewodników” - wkład polski.

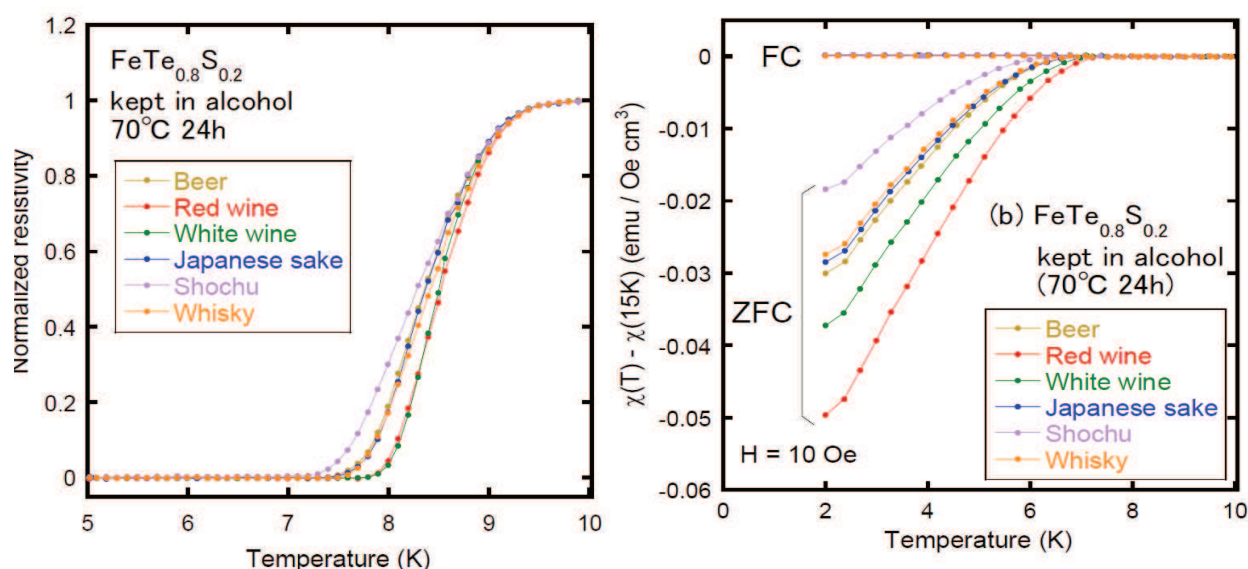
Wkład polski z ostatnich lat			
<u>ROK</u>	<u><math>T_c</math>(K)</u>	<u>MATERIAŁ</u>	<u>PRACA/UWAGI</u>
2002	2.2	$\text{Mo}_3\text{Sb}_7$	Z. Bukowski, D. Badurski, J. Stępień-Damm, R. Troć, <i>Solid State Commun</i> 123 (2002) 283 + kilka późniejszych prac z INT i BS PAN we Wrocławiu; B. Wiendlocha, J. Tobola, M. Sternik, S. Kaprzyk, K. Parliński, A. M. Oleś, <i>Superconductivity of <math>\text{Mo}_3\text{Sb}_7</math> from first principle,s Phys.Rev.B.</i> 78 (2008) 060507; doktorat B. Wiendlochy (2009), AGH Kraków
2008	4.6	$\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}$	D. Kaczorowski, V. H. Tran, <i>Superconductivity in filled skutterudite <math>\text{ThPt}_4\text{Ge}_{12}</math>, Phys.Rev.B</i> 77 (2008) 180504 + kilka prac
2009	0.68	$\text{Ce}_2\text{PdIn}_8$	D. Kaczorowski, D. Gnida, A. P. Pikul, V. H. Tran, <i>Superconductivity in <math>\text{Ce}_2\text{PdIn}_8</math>, Phys.Rev.Lett</i> 103 (2009)

Na koniec warto spróbować odpowiedzieć na pytanie czy możliwe jest wystąpienie nadprzewodnictwa w temperaturze pokojowej. Wtedy nastąpiłby okres „wiecznej szczęśliwości”, choćby ze względu na możliwość bezstratnego przepływu prądu. Spodziewamy się, że w wysokich temperaturach odległość elektronów w parze Coopera, (tzw. zasięg koherencji  $\xi$ ), zmniejszy się, a większe fluktuacje termiczne mogą łatwiej powodować utratę fazowej koherencji (spójności) funkcji falowej pary, która jest konieczna do powstania stanu nadprzewodzącego. Ten efekt jest już ważny w nadprzewodnikach WTN w dużych polach magnetycznych. Doprowadził on do istotnego polepszenia naszego zrozumienia zjawiska miejscowego „zamrażania”, a następnie „topnienia” i ruchu linii strumienia pola magnetycznego blisko  $T_c$ , który daje wkład do opornościowej dyssypacji energii. Innym ograniczeniem jest fakt, że parowanie elektronów występuje w stanach elektronowych  $d$  a nie  $s$  i symetria funk-



cji falowej stanów  $d$  powoduje, że prąd nadprzewodzący płynie łatwo tylko w płaszczyźnie miedziowo-tlenowej. Stąd między-płaszczyznowe sprzężenie par wzdłuż kierunku  $c$  w krystalic lub między-ziarnowe w polikryształach jest bardzo słabe. Dodatkowo, w polikrystalicznych WTN dla małych rozmiarów pary Coopera bariera między-ziarnowa jest istotną przeszkodą. Tak więc rokowania nie są optymistyczne. Ale w historii nadprzewodnictwa wielokrotnie okazywało się, często przypadkiem, że entuzjazm badaczy doprowadzał do nieprzewidywalnych odkryć. Zatem, ten artykuł niech będzie pobudzeniem tego entuzjazmu do badań, szczególnie u młodych badaczy i studentów.

Obecnie, na uczelniach wykłady z nadprzewodnictwa odbywają się na równi z wykładami na temat pozostałych materiałów z zakresu fizyki ciała stałego. Niezwykle zainteresowanie nadprzewodnictwem wśród studentów spowodowane jest nie tylko przez coraz to bardziej spektakularne odkrycia, ale być może i takie prace jak ta przedstawiona poniżej na rysunku 22. Ta praca została wykonana przez studentów japońskich z Uniwersytetu w Tsukubie. Dotyczy jak najpoważniej wpływu działania różnych napojów alkoholowych na temperaturę przejścia nadprzewodników żelazowo-selenowych. Została opublikowana w jednym z najbardziej poczytnych czasopism naukowych poświęconych technologii nadprzewodników *Superconducting Science and Technology* [44]. Stwierdzono, że wygrzewanie nadprzewodnika w czerwonym i białym winie najwyżej podnosi temperaturę przejścia nadprzewodzącego. Nie podano przyczyny takiego zachowania. Może jest to zgodne z bardziej zdrowotnym wpływem dobrego wina na organizm ludzki w porównaniu do wpływu pozostałych użytych w tych badaniach alkoholi?



Rys. 22. Temperaturowa zależność znormalizowanej oporności i podatności magnetycznej  $\chi$  dla podanego nadprzewodnika wygrzewanego w różnych napojach alkoholowych: shochu = wódka japońska, produkowana z batatów, ziemniaków, ryżu, jęczmienia, gryki, prosa lub kukurydzy, sake = pochodzący z Japonii słaby kilkunastoprocentowy napój alkoholowy produkowany z ryżu.

Te żartobliwe, choć najzupełniej prawdziwe, wyniki są okazją aby zakończyć tę pracę przypomnieniem definicji niezwyklej materii jakim jest nadprzewod-

nictwo. W stanie nadprzewodzącym dwie właściwości muszą wystąpić: zerowy opór  $R = 0$  i ujemna podatność  $\chi$  (diamagnetyzm stanu Meissnera-Ochsenfelda).

## Podsumowanie

Obecnie znamy ponad 1500 pierwiastków, związków i stopów wykazujących nadprzewodnictwo. Ich liczba stale rośnie. Rysunek 23 pokazuje skróconą historię nadprzewodnictwa z żartobliwymi „epokami” jej rozwoju.



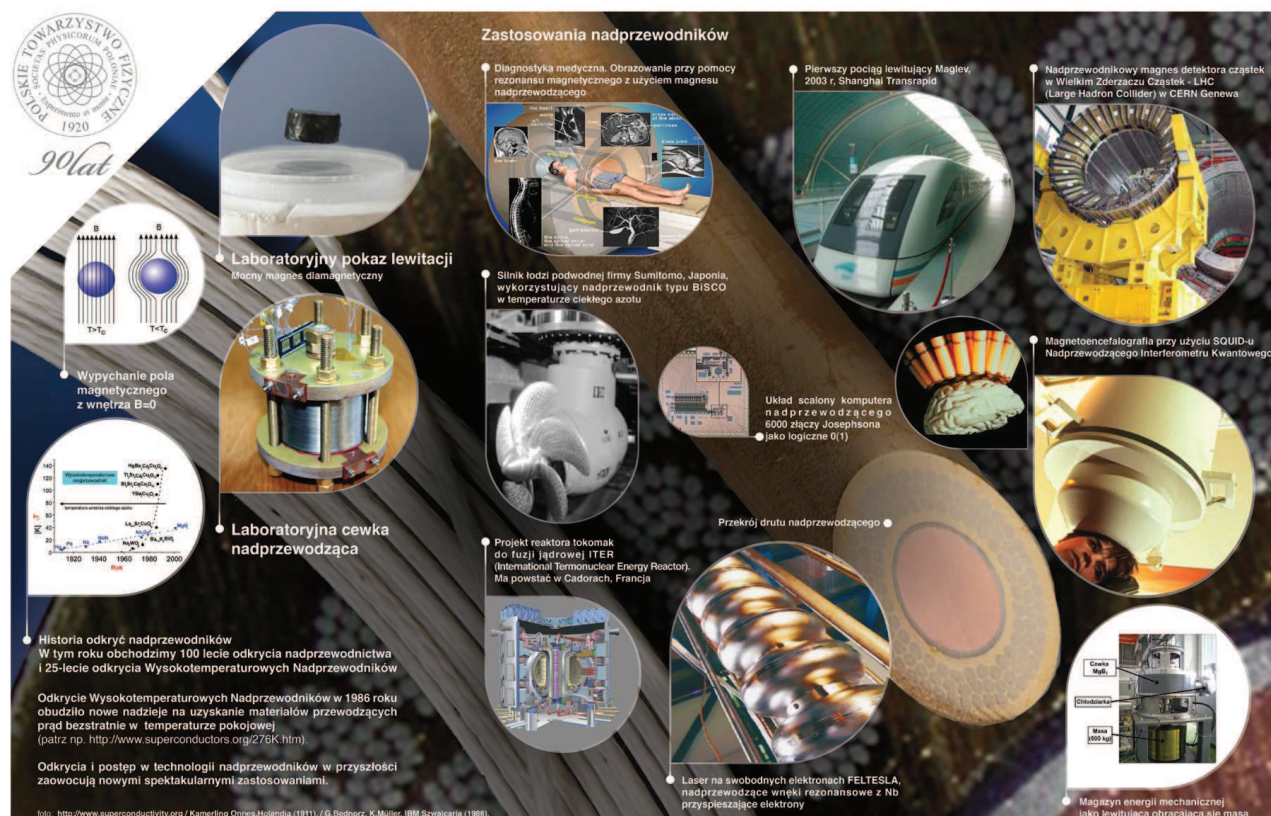
Rys. 23. Żartobliwa historia epok nadprzewodnictwa w formie temperatura przejścia nadprzewodzącego  $T_c$  w funkcji roku odkrycia wybranych nadprzewodników.

Tabela 10. Nagrody Nobla związane z nadprzewodnictwem.

Rok	Nazwiska	Za co
1913	Heike Kamerlingh Onnes	Skroplenie helu, odkrycie nadprzewodnictwa
1962	Lew Landau	Wiele prac poświęcił nadprzewodnictwu
1972	John Bardeen, Leon Cooper John Schrieffer	Mikroskopowa teoria nadprzewodnictwa BCS
1973	Ivar Giaever, Brian Josephson	Elektronika tunelowa nadprzewodnictwa
1987	Georg Bednorz, Karl Müller	Nadprzewodniki wysokotemperaturowe
1996	Robert Curlow, Richard Smalley, Harold Kroto	Odkrycie nowej odmiany węgla, prowadzące do nadprzewodnictwa w fullerydach
2003	Witalij Ginzburg, Alexei Abrikosov, Anthony James Leggett	Rozwój teorii nadprzewodnictwa i nadciekłości

Za badania związane z nadprzewodnictwem przyznano siedem nagród Nobla, (Tabela 10), włączając także zjawisko nadciekłości i skroplenie helu przez Kammerlingh Onnesa, [http://pl.wikipedia.org/wiki/Nagroda\\_Nobla\\_w\\_dziedzinie\\_fizyki](http://pl.wikipedia.org/wiki/Nagroda_Nobla_w_dziedzinie_fizyki).

Krótkie podsumowanie istniejących zastosowań nadprzewodnictwa przedstawiłem na plakacie, który wisiał pośród kilkudziesięciu innych na krakowskich Plantach dwa lata temu z okazji 90-lecia Polskiego Towarzystwa Fizycznego.



## Nadprzewodnictwo



Rys. 24. Plakat dotyczący zastosowań nadprzewodnictwa z wystawy na Krakowskich Plantach z okazji 90 -lecia Polskiego Towarzystwa Fizycznego (<http://ptf.fuw.edu.pl/>).

Jaka może być przyszłość nadprzewodnictwa? Nie ma najmniejszej wątpliwości, że zostaną odkryte nowe materiały nadprzewodzące. Być może któryś z nich będzie nadprzewodnikiem w temperaturze pokojowej. Doniesienia o nadprzewodnictwie w temperaturze pokojowej w nanorurkach czy innych nanoukładach węgla, grafitu itp. pojawiają się co pewien czas. Czy taki materiał będzie dawał szansę na praktyczne zastosowania? Trudno wyrokować, bo wciąż nie rozumiemy wszystkich właściwości nowych nadprzewodników. Jednym z ważnych kierunków badań są nadprzewodzące układy o bardzo małych rozmiarach tzw. układy nanoskopowe, rzędu mikro- lub nawet nanometra. Badania takich nadprzewodzących kropek kwantowych mogą zakończyć się ich niespodziewanymi zastosowaniami.



## Literatura

- [1] H. K. Onnes, *The resistance of pure mercury at helium temperatures; The disappearance of the resistivity of mercury; On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears*; Comm. Leiden, (1911).
- [2] R. B. Ouboter, *Heike Kamerlingh Onnes's Discovery of Superconductivity*, Scientific American, (1997).
- [3] D. Delft, P. Kes, *The discovery of superconductivity*, Phys. Today, 63, no. 9, 38, (2010).
- [4] D. Delft, *Little cup of helium, big science*, Physics Today, 36, (2008).
- [5] D. Delft, H. K. Onnes, *Een biografie De man van het absolute nulpunt*.
- [6] H. K. Onnes, *Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium*, Nobel Lecture, (1913).
- [7] Z. Gołąb-Meyer, Foton 101, 17, (2008).  
M. Kucharski, *Zygmunt Florenty Wróblewski, szkic o życiu i twórczości*, Wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, (1997).
- [8] H. K. Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 133d, (1913), reprinted in Proc. K. Ned. Akad. Wet. 16, 113, (1913).
- [9] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21, 787, (1933).
- [10] F. London, H. London, *The Electromagnetic Equations of the Supraconductor*, Proc. Roy. Soc. A, 149, 71, (1935).
- [11] S. Blundell, Physics World 24, no. 4, 26, (2011).
- [12] V. L. Ginzburg, L. D. Landau, *On the theory of superconductivity*, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 20, 1064, (1950).
- [13] A. A. Abrikosov, *On the magnetic properties of superconductors of the second group*, Soviet Physics JETP 5, 1174, (1957), Zh. Eksp. Teor. Fiz. 32, 1141, (1957).
- [14] L. P. Gor'kov, Soviet Phys. – JETP 9, 1364, (1959); 10, 998, (1960); LP Gorkov, *On the energy spectrum of superconductors*, Sov. Phys. JETP, Bd. 7, 505, (1958), (JETP Bd.34, 412, 1958); L. P. Gorkov, *Microscopic derivation of the Ginzburg Landau equations in the theory of Superconductivity*, Sov. Phys. JETP, Bd. 9, 1364, (1959), L. P. Gor'kov, Sov. Phys. JETP 36, 1364, (1959).
- [15] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Microscopic Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. 106, 162, (1957); *Theory of superconductivity*, Phys. Rev. 108, 1175, (1957).
- [16] K. I. Wysokiński, Postępy Fizyki 62, z. 5, 222-231, (2011); Acta Phys. Polon. A 121, 721, (2010),  
P. M. Grant, *Down the path of least resistance*, Physics World 24, no. 4, 18, (2011).
- [17] B. S. Deaver, W. M. Fairbank, *Experimental evidence for quantized flux in superconducting cylinders*, Phys. Rev. Lett., 7, 43, (1961); R. Doll, M. Nähbauer, *Experimental Proof of Magnetic Flux Quantization in a Superconducting Ring*, Phys. Rev. Lett. 7, 51, (1961).
- [18] K. V. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, Phys. Rev. Lett., 45, 494, (1980).
- [19] H. E. Hall, W. F. Vinen, *The Rotation of Liquid Helium II. II. The Theory of Mutual Friction in Uniformly Rotating Helium II*, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 238, no. 1213, 215, (1956).
- [20] A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, *Soviet Phys. – JETP* 15, 752, (1962); W. A. Little, R. D. Parks, *Observation of quantum periodicity in the transition temperature of a superconducting cylinder*, Phys. Rev. Lett. 9, 9, (1962).
- [21] B. D. Josephson, *Possible new effects in superconductive tunnelling*, Physics Letters 1, 251, (1962); B. D. Josephson, *The discovery of tunnelling supercurrents*, Rev. Mod. Phys. 46 (2), 251–254, (1974); B. D. Josephson, *The Discovery of Tunneling Supercurrents*, Nobel Lecture, (1973).
- [22] I. Giaever, *Energy Gap in Superconductors Measured by Electron Tunneling*, Physical Review Letters 5 (4), 147–148, (1960).

- [23] T. Skośkiewicz, Phys. Stat. Solidi (a) 11, K123 (1972); T. Skośkiewicz, A. W. Szafranski, W. Bujnowski, B. Baranowski, J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 2670, (1974).
- [24] A. Kołodziejczyk, B. V. Sarkissian, B. R. Coles, J. Phys. F 10, L333, (1980).
- [25] Referat Prezesa PAN na I Kongresie Nauki Polskiej we Wrocławiu w 1985, Postępy Fizyki 36 (6), 1, (1985).
- [26] K. Antonowicz, *Possible superconductivity at room temperature*, Nature 247, 358, (1974).
- [27] A. Kołodziejczyk, Physica B 130, 189, (1985), A. Kołodziejczyk - habilitacja „*Magnetism and superconductivity of  $Y_9Co_7$* ”, Zesz. Nauk. AGH, Physics 2, 1046, 1-92, (1986) i prace cytowane tamże, B. Wiendlocha, J. Tobola, S. Kaprzyk, A. Kołodziejczyk, *Electronic structure, magnetism, and spin fluctuations in the superconducting weak ferromagnet  $Y_4Co_3$* , Physical Review B, 83, 094408, (2011).
- [28] N. T. Huy et al., *Superconductivity on the border of weak itinerant ferromagnetism in  $UCoGe$* , Phys. Rev. Lett., 99, 067006, (2007).
- [29] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism:  $CeCu_2Si_2$* , Physical Review Letters 43, (25), 1892, (1979).
- [30] F. Steglich, *Twenty-five years of heavy-fermion superconductivity*, Physica B: Condensed Matter 359-361, 326–332, (2005).
- [31] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *C60 Buckminsterfullerene*, Nature 318, 162, (1985).
- [32] A. F. Hebard et al., *Superconductivity at 18 K in potassium-doped C60*, Nature 350, 600, (1991).
- [33] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Zeitschrift für Physik B. 64, 189, (1986).
- [34] A. Kołodziejczyk, *Nadprzewodnictwo*, Wykład dla studentów:  
<http://www.ftj.agh.edu.pl/doc/pl/seminarium/kolodziejczyk2011.pdf>  
[http://www.fis.agh.edu.pl/kfcs/department/research\\_activity/superconducting-and-magnetic-materials](http://www.fis.agh.edu.pl/kfcs/department/research_activity/superconducting-and-magnetic-materials)
- [35] J. Chmista, A. Lewicki, Z. Tarnawski, A. Kozłowski, J. Żukrowski, W. Woch, A. Kołodziejczyk, K. Krop, *Resistivity, Electron Spin Resonance, Mössbauer Effect and Specific Heat of High-temperature Superconductors  $REBa_2Cu_3O_{1-x}$  with  $RE=Y, Eu$  and  $Er$* , Acta Physica Polonica, A 74, 757, (1988).
- [36] A. Kozłowski, Z. Tarnawski, A. Kołodziejczyk, J. Chmista, T. Ścieżor, R. Zalecki, Physica C, 184, 113, (1991).
- [37] J. Niewolski, A. Kołodziejczyk, W. M. Woch, *Mechanism of microwave absorption for ceramic high-temperature superconductors*, Molecular Physics Report, 20, 199-205, (1997).
- [38] Fantastic five, *Check out our top five applications of superconductivity with the biggest impact on society to day*, Physics World 24, no. 4, 23, (2011).
- [39] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 130, 3296, (2008).
- [40] Zhi-An Ren, Guang-Can Che, Xiao-Li Dong, Jie Yang, Wei Lu, Wei Yi, Xiao-Li Shen, Zheng-Cai Li, Li-Ling Sun, Fang Zhou, Zhong-Xian Zhao, *Superconductivity and Phase Diagram in the Iron-based Arsenic-oxides ( $Re = \text{rare earth metal}$ ) without F-Doping*, Europhysics Letters, 83, 17002, (2008).
- [41] P. M. Grant, *Down the path of least resistance*, Physics World 24, no. 4, 18, (2011).
- [42] M. R. Swift, D. White, J. Am. Chem. Soc., 79, (14), 3641, (1957).
- [43] B. Wiendlocha, J. Tobola, S. Kaprzyk, A. Kołodziejczyk, *Electronic structure, magnetism, and spin fluctuations in the superconducting weak ferromagnet  $Y_4Co_3$* , Physical Review B 83, 094408, (2011).
- [44] K. Deguchi, Y. Mizuguchi, Y. Kawasaki, T. Ozaki, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano, *Alcoholic beverages induce superconductivity in  $FeTe_{1-x}S_x$* , Superconductor Science and Technology. 24, 055008, (2011).

Polecane strony o nadprzewodnictwie:

<http://www.superconductors.org/News.htm>

<http://supraconductivite.fr/en/>

[http://en.wikipedia.org/wiki/High-temperature\\_superconductivity](http://en.wikipedia.org/wiki/High-temperature_superconductivity)

[http://en.wikipedia.org/wiki/History\\_of\\_superconductivity](http://en.wikipedia.org/wiki/History_of_superconductivity)

Video wykłady z okazji 100-lecia nadprzewodnictwa:

<http://www.msm.cam.ac.uk/ascg/lectures/>