

Fulerenski superprovodnici

Igor Vragović¹ i Dejan Raković²

¹Institut za fiziku PMF Univerziteta u Novom Sadu, Novi Sad,

²Elektrotehnički fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd

Rezime: U radu je dat pregled savremenih eksperimentalnih i teorijskih rezultata istraživanja superprovodnih osobina fulerena dopiranih alkalnim metalima. Istaknut je i značaj fulerena dopiranih interhalogenima, koji bi zbog svoje stabilnosti i visoke kritične temperature mogli dostići oksidne visokotemperaturske superprovodnike.

Gljučne reči: fulereni, superprovodnost, fononi, elektroni, kritična temperatura.

1. Uvod

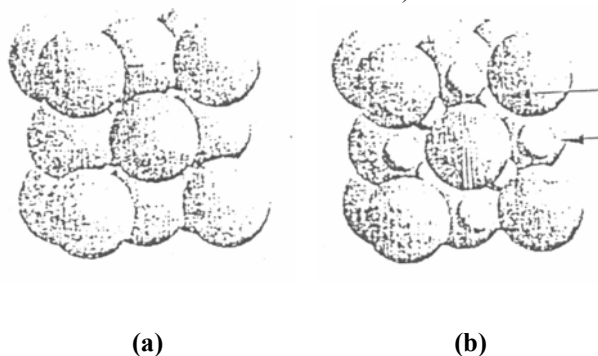
Dopirani fulereni predstavljaju danas molekulske superprovodnike sa najvišom kritičnom temperaturom. Nakon otkrića Hebardovog tima (1991) da je C_{60} dopiran kalijumom superprovodnik na temperaturama nižim od 18 K usledila su mnogobrojna istraživanja sličnih materijala dopiranih alkalnim metalima ili interhalogenima. Međutim, mora se istaći da su superprovodnici na bazi fulerena ostali u senci bakar-oksidnih keramika.

Najbitnija komponenta fulerenskih superprovodnika je molekularni klaster C_{60} (Buckminsterfullerene). To je molekul izgrađen od 60 međusobno ekvivalentnih atoma ugljenika, raspoređenih u skoro sfernu ljusku dijametara 0.7 nm. Molekul ima formu zarubljenog ikosaedra, tj. pravilnog poligona sa 60 čvorova i 32 strane (20 heksagona i 12 pentagona), te poseduje najvišu moguću konačnu simetriju. Postojanje molekula u obliku zatvorene rešetke prvi je predložio Krotov tim još 1985. da bi interesovanje za njih naglo poraslo posle 1990. kada je Krečmerova grupa razvila tehniku dobijanja i izdvajanja fulerena u količinama dovoljnim za ispitivanje njihovih osobina. Takođe, pažnju naučnika su zaokupili ne samo čisti fulereni već i njihove soli (dopirani fulereni - fuleridi), razni hemijski derivati, endofulereni i nanotube.

2. Kristalna i elektronska struktura

Na sobnim temperaturama klasteri C_{60} formiraju površinski centriranu kubnu rešetku sa konstantom rešetke od 1.417 nm (slika 1a). Metodom difrakcije X zraka uočeno je da na temperaturi od 260 K dolazi do prelaza iz površinski centrirane u prostu kubnu rešetku. Bitno je istaći da u površinski centriranoj kubnoj rešetki postoje međuklasterne šupljine - dve tetraedarske radijusa 0.112 nm i jedna oktaedarska radijusa 0.206 nm po jednom molekulu C_{60} , koje omogućuju dopiranje fulerenskog

kristala alkalnim metalima (koji pri tome zauzimaju intersticijske položaje - slika 1b).



Slika 1. Elementarna ćelija (a) nedopiranog C_{60} i (b) dopiranog C_{60}

Svi poznati fulerenski superprovodnici dopirani alkalnim metalima imaju istu stehimetrijsku formulu M_3C_{60} . Tri jona alkalnih metala po jednom molekulu C_{60} popunjavaju tri šupljine kristalne ćelije. Pored ove postoji još pet poznatih kristalnih struktura dopiranih fulerena (koje su izolatori):

- zapreminski centrirana tetragonalna faza M_4C_{60} ,
- zapreminski centrirana kubna faza M_6C_{60} ,
- površinski centrirane kubne faze MC_{60} , M_2C_{60} , M_6C_{60} .

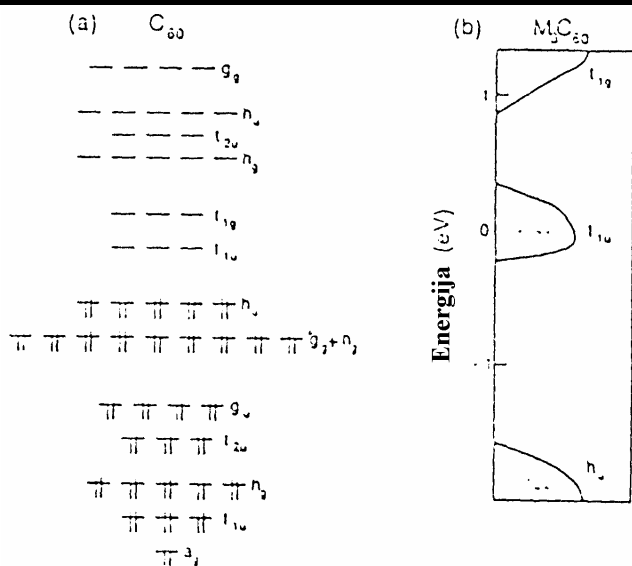
Relativno jednostavna struktura dopiranih fulerena otklanja mnoge probleme vezane za hemijsku nehomogenost koji se javljaju pri izučavanju bakar-oksidnih superprovodnika. Nova istraživanja su pokazala da superprovodne osobine poseduju i fulereni dopirani zemnoalkalnim metalima: Ca_5C_{60} , Ba_6C_{60} . U tabeli 1 dat je pregled osobina pojedinih M_3C_{60} superprovodnika.

Kako su molekuli C_{60} u kristalu međusobno povezani slabim van der Valsovim silama, podeseo je prvo izučiti elektronsku strukturu jednog molekula, a zatim uvesti u analizu međumolekulsku interakciju kao slabu perturbaciju. Energetski spektar molekula može se naći Hikelovim poluempirijskim računom. 60 ekvivalentnih atomskih π orbitala (od kojih svaka poseduje po jedan elektron) formiraju 60 molekularnih orbitala (slika 2). Popunjavanjem tih orbitala sa 60 π elektrona uočava se da C_{60} ima zatvorenu elektronsku ljusku gde najviša popunjena molekulska orbitala (HOMO) sadrži 10 elektrona, dok najniža nepopunjena molekulska orbitala (LUMO) može da primi 6 elektrona. U gasnoj fazi C_{60} (kada se međumole-

kulske interakcije mogu zanemariti) nađeno je da je energetska razlika HOMO-LUMO jednak 1.9 eV.

Tabela 1. Konstante rešetke i kritične temperature za neke fullerene dopirane alkalnim metalima

Materijal	Konstanta rešetke (nm)	T_c (K)
Na ₂ RbC ₆₀	1.4028	2.5
Na ₂ CsC ₆₀	1.4133	11.0
K ₃ C ₆₀	1.4253	19.2
K ₂ RbC ₆₀	1.4299	21.8
K ₂ CsC ₆₀	1.4292	24.0
K Rb ₂ C ₆₀	1.4364	26.0
Rb ₃ C ₆₀	1.4463	29.4
(NH ₃) ₄ Na ₂ C ₆₀	1.4473	29.6
Rb ₂ CsC ₆₀	1.4493	31.3



Slika 2. Hikelov dijagram molekularnih orbitala C₆₀

Formiranjem kristala C₆₀, uticajem van der Valsovih sila dolazi do zonskog cepanja HOMO i LUMO orbitala u 5 valentnih i 3 provodne zone. HOMO-LUMO energetska razlika sada postaje zabranjena zona širine 1.5 eV. Zbog potpuno popunjenih valentnih zona čist kristal C₆₀ je izolator.

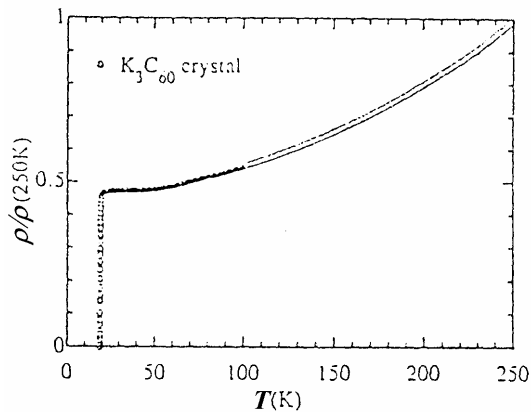
Kako je LUMO orbitala triplet logično je bilo očekivati da će dopirani fullerenski kristal biti provodnik pri strukturi M₃C₆₀ (gde je M atom alkalnog metala) kada provodna zona postaje polupopunjena. To je eksperimentalno i potvrđeno kod K₃C₆₀ i Rb₃C₆₀, a kasnije i kod drugih materijala. Inače, elektroni prelaze sa atoma alkalnog metala na klaster C₆₀ jer je valentni energetska nivo metala viši od provodne zone fulerena. Širina provodne zone je mala (zbog slabe interakcije među klasterima). Predložena teorijska vrednost je 0.6 eV, dok eksperimentalni rezultati variraju od 0.1 do > 1 eV. Ovaj model elektronske strukture

dopiranih fulerena takođe pokazuje da su M₆C₆₀ strukture izolatori zbog potpuno popunjene provodne zone elektronima alkalnog metala.

3. Provodnost i granularnost

Merenja otpornosti i magnetootpornosti su važne eksperimentalne metode za određivanje tačke prelaza iz normalne u superprovodnu fazu. U početku su ispitivani uglavnom polikristalni dopirani tanki filmovi, jer postupci za dobijanje monokristala nisu bili još razvijeni. Pri tome su različite metode davale oprečne rezultate. Kod K₃C₆₀ filмова je merenje otpornosti dalo temperaturu prelaza od 5 K, a merenje magnetizacije temperaturu od 19.2 K. Redukcija kritične temperature određene merenjem električne otpornosti potiče verovatno od granularnosti materijala. Veličina zrna polikristalnog filma je mala (6 nm) i preko aktivacione energije slobodnih nosilaca naelektrisanja znatno utiče na otpornost. Za otpornost normalne faze se dobija da eksponencijalno zavisi od aktivacione energije. Ovo ukazuje na to da se pri ispitivanju provodnih i superprovodnih osobina polikristalnog fullerenskog filma mora uzeti u obzir granularnost materijala. Pri tome, merenjem otpornosti polikristalnog filma može se odrediti prosečna veličina zrna.

Razvojem tehnike dobijeni su i monokristalni uzorci fulerena što je pokazalo da polikristalno stanje nije svojstveno ovim materijalima. Merenja električne otpornosti (slika 3) su tada dala za kritičnu temperaturu monokristalnih filмова dopiranih fulerena (M₃C₆₀) istu vrednost kao i merenja magnetizacije [1].



Slika 3. Normalizovana električna otpornost kristala K₃C₆₀

4. Kritična polja, dubina prodiranja, dužina koherencije

Fulereni dopirani alkalnim metalima su izraziti superprovodnici II vrste ($\kappa = \lambda/\xi \gg 1$). Prva merenja kritičnih magnetnih polja uradio je Holcer sa saradnicima [2] na masivnim polikristalnim K₃C₆₀ uzorcima. Gornje kritično polje (na $T = 0$ K) nađeno je ekstrapolacijom eksperimentalnih podataka za temperaturnu zavisnost

magnetizacije pomoću Vertamer-Helfand-Hohenbergove relacije. Ova analiza je dala $H_{c2}(0) = 50$ T. Slične rezultate dobila je i Fonerova grupa [3]. I ova merenja su za kritična polja kod K_3C_{60} i Rb_3C_{60} dala izuzetno visoke vrednosti (30 T i 50 T respektivno).

Gornje kritično polje odgovara polju pri kome postoji jedan kvant magnetnog fluksa Φ_0 po jednom Kuperovom paru. Zbog toga se pomoću H_{c2} može direktno odrediti Ginzburg-Landauova dužina koherencije [4]. Dobija se $\xi_{GL} = 2.5$ nm što je uporedivo sa dužinom koherencije u 2D-CuO materijalima, ali znatno manje nego kod Nb. U nastavku rada Holcerova grupa analizirala je magnetizaciju pri niskim magnetnim poljima kod K_3C_{60} uzorka sa ciljem da odredi H_{c1} i dubinu prodiranja λ . Jačina donjeg kritičnog magnetnog polja dobijena je ekstrapolacijom podataka empirijskom formulom $H_{c1} = H_{c1}(0)[1 - (T/T_c)^2]$ i iznosi 13 kA/m. Poznavajući H_{c1} i ξ može se odrediti dubina prodiranja magnetnog polja λ , čime se dobija $\lambda(0) = 240$ nm. Ginzburg-Landauov parametar je tada $\kappa = \lambda/\xi = 96 \gg 1$, čime se potvrđuje da su fulereni dopirani alkalnim metalima ekstremni superprovodnici II vrste.

Nedostaci ovih eksperimentalnih podataka su ti što su merenja gornjeg kritičnog magnetnog polja H_{c2} vršena za indukcije dosta manje od ekstrapolirane vrednosti od 50 T i što nije uziman u obzir mogući uticaj granularnosti polikristalnog materijala. Prvi ozbiljan pokušaj procene uticaja granularnosti učinio je Palstra sa saradnicima u Belovoj laboratoriji [5] merenjem magnetne otpornosti pri veoma jakim magnetnim poljima (12.5 T). Dobijeni su slični rezultati: $B_{c2}(0) \approx 47$ T, $\xi_{GL} \approx 2.6$ nm. U "čistom" limitu (kada je srednji slobodni put $l \gg \xi$) Ginzburg-Landauova dužina koherencije jednaka je sa Pipardovom ($\xi_{GL} = \xi_0$), dok je u "prljavom" limitu Ginzburg-Landauova dužina koherencije redukovana kratkim srednjim slobodnim putem provodnih elektrona ($\xi_{GL} = 0.85 (\xi_0)^{1/2}$). Palstra je odredio da je $\xi \approx 15$ nm.

Dubina prodiranja magnetnog polja u superprovodni uzorak (λ) je takođe bila određena metodom mionske spinske relaksacije [6]. Kod polikristalnog K_3C_{60} dobijeno je $\lambda(0) \approx 480$ nm. Ispitivanja infracrvene refleksije dala su 500 ± 100 nm [7] i 800 ± 50 nm [8] (varijacije u rezultatima merenja nastaju najverovatnije zbog različitih kvaliteta uzoraka kao i zbog efekata granularnosti). Sve ovo još jednom ukazuje da su M_3C_{60} ekstremni superprovodnici II vrste.

5. Modeli za fulerensku superprovodnost

5.1 Fononski mehanizam

Kako je BCS teorija superprovodnog stanja zasnovana na pretpostavci o sparivanju elektrona u Kuperove parove putem izmene virtuelnih fonona, logično je bilo pokušati objasniti superprovodnost kod fulerena ovim mehanizmom,

iako se fulereni dopirani alkalnim metalima dosta razlikuju od konvencionalnih metala (uska provodna zona, visoke fononske frekvencije). Moguća su kuplovanja elektrona visokofrekventnim unutarmolekulskim fononima, kombinacijom visokofrekventnih unutarmolekulskih fonona i niskofrekventnih međumolekulskih fonona, i niskofrekventni C_{60}/M optičkim fononima.

Kako je elektron-fonon interakcija srazmerna širini zone, Varma je pretpostavio da dominantnu ulogu u kuplovanju imaju unutarmolekulski fononi [9] jer je kovalentno cepanje nivoa ugljenika unutar jednog molekula reda 10 eV, te je mnogo veće od cepanja molekulskih orbitala u međumolekulsku zonu (širine 0.5 eV). Konstanta kuplovanja u okviru ovog modela je:

$$\lambda = \frac{5}{6} N(E_F) \sum_m \frac{g_m^2}{M\omega_m^2}$$

gde su g_m m -ti unutarmolekulski deformacioni potencijal i 'm' brojač unutarmolekulskih fonona.

Model predviđa da se samo dva najviša tangencijalna moda (1428 cm^{-1} , 1575 cm^{-1}) jako kupluju sa elektronima. Pri tome se za konstantu kuplovanja dobija $\lambda = 0.3-0.9$ što odgovara srednjoj jačini veze. Bitno je primetiti da elektron-fonon interakcija preko matricnih elemenata $V_m = g_m^2 / (M\omega_m^2)$ zavisi od fononskih modova jednog klastera C_{60} , dok preko $N(E_F)$ (što je određeno širinom provodne zone) zavisi od međumolekulske interakcije. Model takođe ukazuje na to da se za $T_c > 20$ K i $\mu^* \leq 0.2$ dobija linearna zavisnost između T_c i $N(E_F)$.

Nasuprot tome, smatrajući da se elektron-fonon interakcija može ostvariti kako visoko frekventnim unutarmolekulskim fononima ($\omega_{vf} \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) tako i niskofrekventnim međumolekulskim fononima ($\omega_{vf} \approx 40 \text{ cm}^{-1}$), Mazin i saradnici [10] su dobili vrednosti za konstantu kuplovanja koje odgovaraju jakoj vezi. Pri tome se može izvršiti faktorisanje konstante na dva dela: jako kuplovanje niskofrekventnim fononima ($\lambda_{vf} \approx 2.7$) i srednje kuplovanje visokofrekventnim fononima ($\lambda_{vf} \approx 0.5$). Takođe je i u ovom modelu $\lambda_{vf} \sim N(E_F)V$.

5.2 Elektronski mehanizam

Primenom metode rezonantne valentne veze (nefononski pristup preko elektronskih korelacionih efekata) kod jako korelisanih sistema [11-14] se uvodi razdvajanje spina i naelektrisanja elektrona tako da se elektron posmatra kao objekat složen iz dve kvazičestice: eona ($q=e, s=0$) i spinona ($q=0, s=1/2$). Za energiju para elektrona se dobija:

$$E_{par} = 2(E_s + V_{es})$$

gde su E_s energija kreacije spinona i V_{es} energija eon-spinon interakcije. Kada je $E_{par} > 0$ singletno sparivanje elektrona je privlačno, tj. energija dodavanja dva elektrona jednom neutralnom molekulu C_{60} je niža od energije dodavanja po jednog elektrona svakom od dva molekula. U slučaju kada

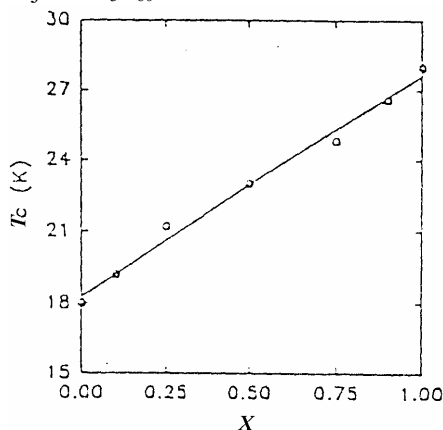
je širina provodne zone W mnogo veća od E_{par} za temperaturu prelaza u superprovodno stanje se dobija:

$$T_c \propto \exp\left(-\frac{W}{E_{par}}\right)$$

Vidi se da i u okviru ovog modela postoji nezavisno dejstvo unutarmolekulskog parametra E_{par} i međumolekulskog W .

6. Zavisnost kritične temperature od konstante rešetke

Čen i saradnici [15] su našli da kritična temperatura linearno raste povećanjem sadržaja rubidijuma u $K_{1-x}Rb_xC_{60}$ fulerenima (slika 4). Povećanjem udela rubidijuma uvećava se konstanta kristalne rešetke što dalje smanjuje širinu provodne zone W . Kako pri tome ukupni broj stanja elektrona ostaje isti, dolazi do povećanja gustine stanja na Fermijevom nivou $N(E_F)$. Eksperiment je pokazao da je gustina stanja u Rb_3C_{60} veća za 11% u odnosu na K_3C_{60} .



Slika 4. Zavisnost kritične temperature od konstante rešetke

Merenja vršena pri visokim pritiscima (do 20 kbar) pokazala su da T_c linearno opada sa povećanjem pritiska [16,17]. Za koeficijent pada temperature je dobijeno $dT_c/dp \approx -0.7$ K/kbar. Konstanta rešetke je na većim pritiscima manja, što dovodi do širenja provodne zone i smanjenja gustine stanja na Fermijevom nivou. Smanjenje konstante rešetke se potvrđuje difrakcionim eksperimentima na K_3C_{60} i Rb_3C_{60} . Eksperimenti sa nuklearnom magnetnom rezonancijom [18] i sa termoparovima su za odnos gustina stanja kod Rb_3C_{60} i K_3C_{60} dali 1.3-1.4 i 1.5-1.8, respektivno. Dokaz da dominantni uticaj na T_c ima samo veličina konstante rešetke je činjenica da hemijski veoma različita jedinjenja kao što su $(NH_3)_4Na_2C_{60}$ i Rb_3C_{60} , koja imaju slične konstante rešetke (1.4473 nm i 1.4436 nm), imaju skoro iste kritične temperature (29.6 K i 29.4 K) [19].

Ovi eksperimentalni podaci podržavaju model kuplovanja elektrona unutarmolekulskim fononima, jer se tada parametar veza λ može faktorizovati na $N(E_F)$ i V . Promene u temperaturi prelaza T_c tada potiču samo od međumolekulskog parametra $N(E_F)$ koji jako zavisi od

konstante kristalne rešetke. Međutim i model elektron-elektron korelacije takođe predviđa zavisnost T_c od konstante rešetke preko međumolekulskog parametra W (širina provodne zone).

Uočena su i odstupanja od opisane linearne zavisnosti za Na_2CsC_{60} i Na_2RbC_{60} što ukazuje da se kod ovih materijala mora uzeti u obzir i uticaj kuplovanja elektrona niskofrekventnim međumolekulskim fononima.

7. Energetski gep

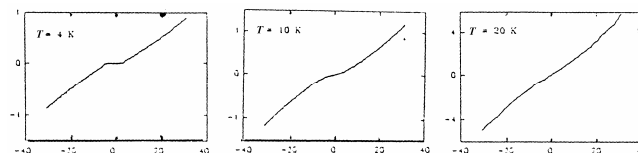
Energetski gep (2Δ) koji je mera jačine veze elektrona u Kuperovim parovima, osnovni je parametar svih modela superprovodnog stanja fulerena. U BCS teoriji slabog kuplovanja izvedena je univerzalna vrednost za redukovani energetski gep koja ne zavisi od vrste materijala:

$$\frac{2\Delta}{k_B T_c} = 3.53$$

Vrednosti za energetski gep iznad $3.53 k_B T_c$ ukazuju na jaku elektron-fonon interakciju. Energetski gep kod fulerena dopiranih alkalnim metalima izmeren je pomoću nekoliko metoda: tunelska, NMR i infracrvena spektroskopija.

7.1 Tunelska spektroskopija

Provodnost dI/dV što se određuje iz krive zavisnosti $I = f(V)$ omogućuje direktno određivanje gustine stanja u superprovodnoj fazi. Krive $I = f(V)$ za Rb_3C_{60} i K_3C_{60} pri $T = 4, 10, 20$ K koje su dobili Zang i saradnici [20,21] pokazuju ponašanje tipično za superprovodnike (slika 5).



Slika 5. Zavisnost struje tunelovanja od napona

Na temperaturi $T = 4.2$ K uočava se javljanje provodnosti na $V \approx \pm 6$ mV za Rb_3C_{60} i na $V \approx \pm 4$ mV za K_3C_{60} . Prag provodnosti na $I-V$ krivi korespondira energetskom gepu u tim materijalima. BCS model slabo fituje eksperimentalne podatke mada i on ukazuje na prisustvo jakog elektron-fonon kuplovanja jer daje $2\Delta \approx 5.4 k_B T_c$. Fitovanjem podataka Dinovim modelom koji uzima u obzir i širenje osnovnog nivoa elektrona dobija se $2\Delta (K_3C_{60}) = 5.3 k_B T_c$ i $2\Delta (Rb_3C_{60}) = 5.2 k_B T_c$, što takođe ukazuje na jaku vezu u ovim materijalima.

7.2 Infracrvena spektroskopija

Spektri koji se dobijaju infracrvenom reflektujućom spektroskopijom iznad i ispod T_c pokazuju promene osobene superprovodnicima (iako ponašanje nije idealno). Energija svetlosti pri kojoj odnos refleksivnosti superprovodne i normalne faze (R_S/R_N) naglo opada jednaka je 2Δ . Merenjem se dobija $2\Delta = (3 - 5) k_B T_c$. Ove vrednosti

se preklapaju kako sa vrednošću za slabu vezu (3.53) tako i za jaku vezu. Da bi se dobili precizniji rezultati ovom metodom moraju se napraviti homogeniji uzorci materijala. Takođe je nađeno da temperaturna zavisnost $\Delta(T)$ znatno odstupa od one koju predviđa BSC model.

7.3 NMR spektroskopija

Tiko i sardnici su u Belovoj laboratoriji fitovanjem rezultata merenja spinskog relaksacionog merenja ugljenika ^{13}C Arenijusovim zakonom dobili za energetski gep $2\Delta(\text{K}_3\text{C}_{60}) = 3 k_B T_c$ i $2\Delta(\text{Rb}_3\text{C}_{60}) = 4.1 k_B T_c$ što ukazuje na slabo kuplovanje [22]. Međutim, NMR spektroskopska merenja nisu jak dokaz slaboj vezi jer nisu uočeni Hebel-Slaterovi pikovi u podacima za vreme relaksacije (što je osobina materijala sa jakim vezom).

7.4 Nedostaci pojedinih spektroskopskih metoda

- Kako tunnelska spektroskopija meri provodnost srazmerno sa N_S nesigurnosti u vrednosti za 2Δ mogu nastati zbog pogrešne relacije između N_S i Δ , kao i zbog nehomogenosti na površini uzorka.
- IC spektroskopija daje frekventni prag pri kome nastaju ekscitacije kvazičestica ($\omega_g = 2\Delta$). Nesigurnosti u vrednosti za 2Δ mogu nastati kako zbog nepreciznog određivanja frekventnog praga apsorpcije tako i zbog njegovog mogućeg pogrešnog formalnog tumačenja. U opštem slučaju je prag apsorpcije (ω_g) manji od 2Δ zbog neelastičnih sudara i ostalih procesa što dovode do ekscitacija kvazičestica na energijama nižim od 2Δ . Možda su tunnelska i IC spektroskopija međusobno usaglašene jer u stvari mere dve različite veličine.

Jedino model koji uzima u obzir interakciju elektrona sa niskofrekventnim fononima je u saglasnosti sa visokim vrednostima za 2Δ . Iako ovi eksperimenti ukazuju koji od modela elektron-fonon interakcije korektno opisuje superprovodno stanje fulerena dopiranih alkalnim metalima, nisu u mogućnosti da jasno ukažu na to da li treba odbaciti model elektron-elektron korelacije.

8. Fononi i izotopski efekat

U kristalnom C_{60} dopiranom alkalnim metalima postoji nekoliko vrsta fonona koji mogu biti uzrok kuperovskog sparivanja elektrona:

- fononi nastali oscilovanjem klastera C_{60} u kristalnoj rešetki ($\omega \sim 15 \text{ cm}^{-1}$)
- međumolekulske C_{60} - C_{60} vibracije ($\omega \sim 40 \text{ cm}^{-1}$)
- C_{60} - M^+ optički mod ($\omega \sim 60$ - 100 cm^{-1})
- radijalni (200 - 800 cm^{-1}) i tangencijalni (1000 - 1600 cm^{-1}) unutarmolekulski modovi.

Nađeno je da se u K_3C_{60} i Rb_3C_{60} pojavljuju samo tri vibraciona moda iz spektra C_{60} . To su 265 cm^{-1} , 497 cm^{-1} i 1447 cm^{-1} . Nestanak pojedinih linija može biti posledica

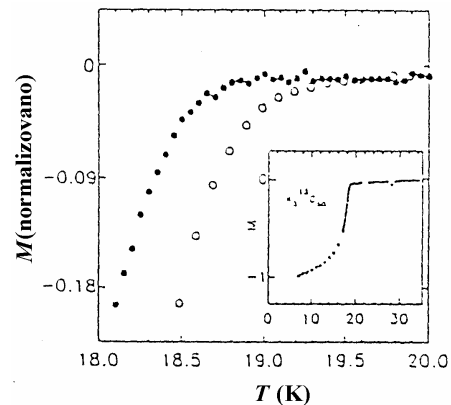
njihovog širenja usled elektron-fonon kuplovanja (na šta ukazuju eksperimenti sa Ramanovim i neelastičnim neutronske rasejanjem). Ipak treba biti oprezan pri interpretaciji ovih rezultata jer širenje pojedinih linija u fononskom spektru ne mora da bude bitno za formiranje superprovodnog stanja, tj. mogu postojati elektron-fonon interakcije koje nisu u vezi sa superprovodnošću.

Izotopski efekat je bio potvrda modela superprovodnosti zasnovanog na elektron-fonon interakciji. BCS model predviđa:

$$T_c \propto M^{-\alpha}$$

gde je M masa jona. Idealna vrednost za α (primećena kod mnogih metala) je 0.5, a odstupanja nastaju usled Kulonovske interakcije ($\alpha < 0.5$). Ključni test za određivanje mehanizma superprovodnosti u fulerenima bilo bi merenje $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotopskog efekta.

U svim eksperimentima zapažen je izrazit izotopski efekat iako dobijene vrednosti za α znatno variraju. Pažljiva analiza merenja vršenih nad veoma homogenim uzorcima (99.5%) sa jasnim superprovodnim prelazom (rani radovi Čena i Libera [23] - slika 6) daje vrednost oko $\alpha=0.3$ pri zameni $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$.

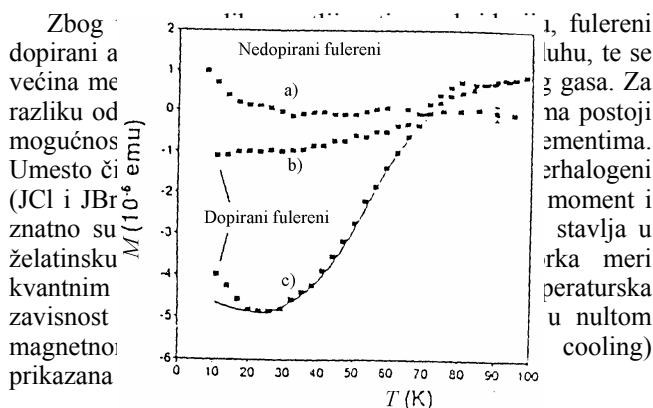


Slika 6. Uticaj zamene izotopa na temperaturnu zavisnost magnetizacije

Izotopski efekat snažno podržava model elektron-fonon interakcije u M_3C_{60} superprovodnicima. Korišćenjem MekMilanove jednačine [4] pri $\alpha = 0.3$ fizički realna rešenja za μ^* i λ se dobijaju samo za visokofrekventne unutarmolekulske fonone. Tada su $\lambda = 0.68$ i $\mu^* = 0.17$. Kao što se vidi ova analiza isključuje mogućnost kuplovanja elektrona sa niskofrekventnim međumolekulskim fononima. Međutim postoje istraživanja koja, koristeći na odgovarajući način teoriju jake veze, daju pri $\alpha = 0.3$ fizički prihvatljive vrednosti $\lambda = 2$ i $\mu^* = 0.2$ uzimajući u obzir samo niskofrekventne fonone.

Pokazano je, takođe, da treba očekivati merljivi izotopski efekat i u okviru modela elektron-elektron korelacije. Dobijene teorijske vrednosti za promenu kritične temperature T_c u Rb_3C_{60} pri smeni $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ su od 0.2 do 0.6 K što daje $\alpha = 0.08$ - 0.25 . Kako je vrednost 0.25 bliska eksperimentalnoj od 0.3 nije opravdano odbacivanje ovog superprovodnog mehanizma.

9. Superprovodnost kod fulerena dopiranih interhalogenima



Slika 8 Temperaturna zavisnost magnetizacije za nedopirane i dopirane fulerene

Nedopirani fullerenski prah pokazuje slabi paramagnetizam. Ponašanje u skladu sa Kirijevim zakonom postoji do temperature od 30 K ($M/H = C/T$) kada šum nadjačava slabi paramagnetni signal. JCl fulereni pokazuju dijamagnetno ponašanje ispod kritičnih temperatura ($T_c = 60-80$ K), dok i kod njih postoji paramagnetni rep ispod 30 K zbog prisustva nedopiranih fulerena i JCl molekula koji nisu stupili u reakciju. Ukupna magnetizacija je stoga zbir dijamagnetne i paramagnetne i uvek je 4-10 puta veća od šuma. Merenjem zavisnosti $M(T)$ pri različitim spoljašnjim magnetnim poljima (20 Oe i 100 Oe) vidi se da je ukupna negativna magnetizacija srazmerna primenjenom magnetnom polju. Zbog veoma slabog dijamagnetnog signala SQUID merenja se moraju vršiti veoma pažljivo. Pri tome se moraju ukloniti mogući doprinosi magnetizaciji koji ne potiču od uzorka. Zato su urađena merenja zavisnosti $M(T)$ za nedopirane fulerene i JCl. Uvek su se dobijala tipična paramagnetna ponašanja. Rezultati difrakcije X zračenja pokazuju da je struktura JCl fulerena ista kao i kod nedopiranih fulerena (što je slučaj i kod fulerena dopiranih alkalnim metalima). Kristalna rešetka je i dalje površinski centrirana (javljaju se samo razlike u intenzitetima, ali ne i položajima difrakcionih maksimuma).

Nedostatak JCl fullerenskih superprovodnika je taj što je opaženi dijamagnetizam oko 100 puta manji nego kod M_3C_{60} superprovodnika. To može biti posledica male veličine superprovodnih zrna u odnosu na dubinu prodiranja magnetnog polja. Postoje hipoteze da usled specifične interakcije JCl molekula velikog električnog dipolnog momenta sa visoko simetričnim C_{60} molekulima postoji neki drugi mehanizam sparivanja elektrona različiti

od elektron-fononskog. Kritična temperatura od $T_c > 60$ K ukazuje na to da bi fulereni dopirani interhalogenima mogli dostići oksidne visokotemperaturske superprovodnike.

10. Literatura

- [1] X.D.Xiang, et.al., *Science* 256 (1992), p.1190.
- [2] K.Holczer, et.al., *Phys.Rev.Lett.* 67 (1991), p.271.
- [3] S.Foner, et.al., *Phys.Rev.B* 46 (1992), p.14936.
- [4] Solid State Physics: Advances in Research and Applications, Vol.48, H.Ehrenreich and F.Spaepen, Eds., Academic Press Inc., Boston, 1994.
- [5] T.T.M.Palstra, et.al., *Phys.Rev.Lett.* 68 (1992), p.1054.
- [6] Y.J.Uemura, et.al., *Nature* 352 (1991), p.605.
- [7] L.D.Rotter, et.al., *Nature* 355 (1992), p.532.
- [8] L.Degiorgi, et.al., *Phys.Rev.Lett.* 69, (1992).
- [9] C.M.Varma, J.Zaanen, and K.Raghavachari, *Science* 254 (1991), p.989.
- [10] I.I.Mazin, et.al., *Phys.Rev.B* 47 (1993), p.538.
- [11] S.Chakravarty, M.P.Gelfand, and S.Kivelson, *Science* 254 (1991), p.970.
- [12] S.Chakravarty, et.al., *Science* 256, 1306 (1992).
- [13] S.Chakravarty and S.Kivelson, *Europhys.Lett.* 16 (1991), p.751.
- [14] S.R.White, et.al., *Phys.Rev.B* 45 (1992), p.5062.
- [15] C.C.Chen, S.P.Kelty, and C.M.Lieber, *Science* 253 (1991), p.886.
- [16] G.Sparn, et.al., *Science* 252 (1991), p.1829.
- [17] J.E.Schirber, et.al., *Physica C* 178 (1991), p.137.
- [18] R.Tycko, et.al., *Science* 253 (1991), p.884.
- [19] O.Zhou, et.al., *Nature* 362 (1993), 433.
- [20] Z.Zhang, C.C.Chen, and C.M.Lieber, *Science* 254 (1991), p.1619.
- [21] Z.Zhang and C.M.Lieber, *Mod.Phys.Lett.B* 5 (1991), p.1905.
- [22] R.Tycko, et.al., *Phys.Rev.Lett.* 68 (1992), p.1912.
- [23] C.C.Chen and C.M.Lieber, *J.Am.Chem.Soc.* 114 (1992), p. 3141.
- [24] L.W.Song, et.al., *Solid State Comm.* 87 (1993), p.387.

FULLERENE SUPERCONDUCTORS

Summary

A review of modern experimental and theoretical results of superconducting properties of the alkaline-doped fullerenes is given. A importance of interhalogen-doped fullerenes is pointed out too, because of their stability in air and high critical temperatures.