

**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA FIZIKU**

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
**ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ**

ПРИМЉЕНО:	29 ОКТ 2002
ОРГАНИЗЈЕД:	Б Р О Ј
0603	9/365

**Diplomski rad**

**FULERENI I SUPERPROVODNOST**

MENTOR

Prof. dr Jovan Šetrajčić

KANDIDAT

Jelena Grujić

Novi Sad, 2002.

## SADRŽAJ

<b>1</b>	<b>UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>FULEREN – MOLEKUL C<sub>60</sub>.....</b>	<b>2</b>
2.1	OTKRIĆE I DOBIJANJE FULERENA .....	2
2.2	STRUKTURA I ELEKTROTEHNIČKA SVOJSTVA FULERENA .....	5
2.3	SPECIFIČNE VRSTE FULERENA.....	8
2.3.1	X@C <sub>60</sub> .....	8
2.3.2	X@C <sub>n</sub> .....	9
2.4	POTENCIJALI PRIMENE FULERENA.....	10
<b>3</b>	<b>SUPERPROVODNOST .....</b>	<b>11</b>
3.1	ISTORIJAT SUPERPROVODNOSTI .....	11
3.2	OSOBINE SUPERPROVODNIKA .....	12
3.3	TEMPERATURSKA PROMENA ELEKTRIČNE OTPORNOSTI .....	13
3.4	STRUJNA KONTURA BEZ ELEKTRIČNE OTPORNOSTI.....	14
3.5	MAJSNEROV EFEKAT.....	15
3.6	POVRŠINSKE STRUJE I DUBINA PRODIRANJA.....	16
3.7	KRITIČNI PARAMETRI.....	18
3.7.1	KRITIČNO MAGNETNO POLJE .....	18
3.7.2	KOHERENTNA DUŽINA .....	19
3.7.3	KRITIČNA JAČINA ELEKTRIČNE STRUJE .....	20
3.8	VRSTE SUPERPROVODNIKA .....	20
3.9	ODSUSTVO POBUĐENJA MALIH ENERGIJA .....	21
3.10	KVANTIZACIJA FLUKSA .....	23
3.11	IZOTOPSKI I ĐZOZEFSONOV EFEKAT .....	23
3.12	BCS TEORIJA .....	24
<b>4</b>	<b>SUPERPROVODNI MATERIJALI .....</b>	<b>25</b>
4.1	KLASIČNI SUPERPROVODNICI.....	25
4.2	VISOKOTEMPERATURSKI SUPERPROVODNICI .....	26
4.3	ORGANSKI SUPERPROVODNICI .....	26
4.3.1	POLIMERNI SUPERPROVODNICI .....	27
4.3.2	FULERENSKA SUPERPROVODNOST .....	27
4.3.3	MODEL FULERENSKOG SUPERPROVODNOG KRISTALNOG FILMA.....	28
4.4	MOGUĆNOST PRIMENE SUPERPROVODNIKA .....	29
<b>5</b>	<b>ZAKLJUČAK .....</b>	<b>31</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURA.....</b>	<b>32</b>

## 1 UVOD

Otkriće molekula  $C_{60}$  svrstava se u red najznačajnijih događaja u modernoj nauci, jer se proučavanjem fulerena povezuju različite naučne discipline. Molekul  $C_{60}$  je najznačajniji predstavnik fulerena i predstavlja novu formu ugljenika, pored grafita i dijamanta. Prvi put je laserski sinterovan 1985. godine na Rajs Univerzitetu u SAD, dok je 1990. godine na Univerzitetu u Arizoni (SAD) fizičko-hemiskom metodom dobijen kao kristal. Njegova interna struktura prvi put je viđena 1992. godine na Univerzitetu u Beogradu. Utvrđeno je da je čitava familija fulerena strukturno-energetski kompatibilna familiji klatrina, proteina koji su u okviru svake biološke ćelije odgovorni za unutar-ćelijski prenos materije, kao i za čuvanje i otpuštanje neurotransmitera na sinapsama. Imajući u vidu strukturne i energetske sličnosti klatrina i fulerena, kao i nove mogućnosti koje pruža hemija fulerena, to je moguće očekivati značajnu primenu fulerena u medicini i farmaciji.

Otkrićem superprovodnosti, početkom XX veka, otvorilo se jedno potpuno novo polje istraživanja. Naučnici i inženjeri širom sveta su proučavali ovaj fenomen pokušavajući da ga razumeju u potpunosti. Danas, nakon mnogih otkrića, superprovodnici su našli primenu u medicini, vojnoj industriji, proizvodnji električne energije, prevozu, elektronici, kao i raznim oblastima savremenog života.

Superprovodnici su materijali sa neuobičajenim karakteristikama, kao što su provođenje električne struje bez energetskih gubitaka, istiskivanje magnetnog polja i pojava makroskopskih kvantnih fenomena. Otkrićem visokotemperaturnih superprovodnika, zahvaljujući tečnom azotu sa tačkom ključanja od 77 K, proučavanje superprovodnosti je dostupno čak i u studentskim laboratorijama. Kada su 1987. godine, objavljeni rezultati o sinterovanju organskih molekula sa 60 ugljenikovih atoma, koji superprovode do 70 K, i bakar-oksidnih keramika, koje superprovode do 170 K, počela je nova era u razvoju tehnike i tehnologije.

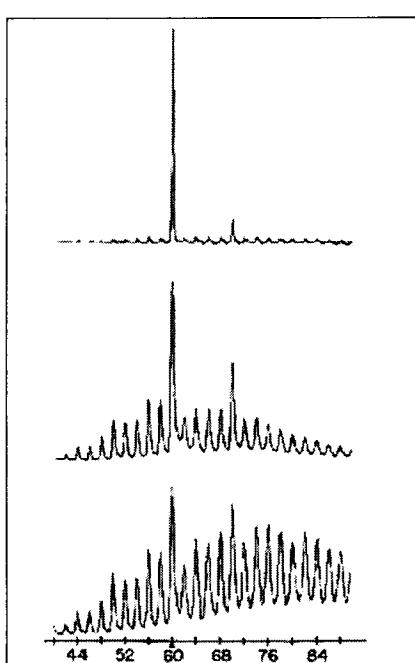
## 2 FULEREN – MOLEKUL C<sub>60</sub>

### 2.1 Otkriće i dobijanje fulerena

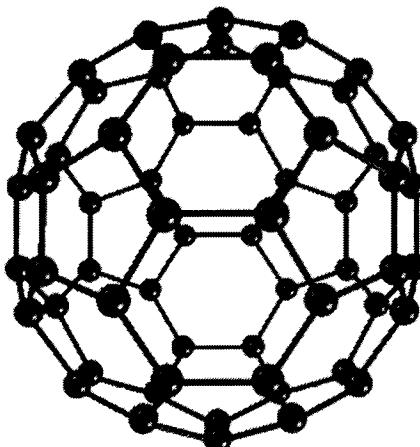
Zahvaljujući pokušajima astrofizičara da objasne poreklo nepoznatih traka i linija u apsorpcionim i emisionim spektrima međuzvezdane materije, otkriven je molekul C<sub>60</sub> (slika 1), koji je u prirodi od uvek postojao. Pretpostavljalo se da intenzivna apsorpciona traka na 217 nm nastaje zbog malih čestica grafita, a za grupu međuzvezdanih difuznih apsorpcionih linija u vidljivom delu spektra i nekoliko intenzivnih emisionih traka – da pripadaju policikličnim aromatičnim ugljovodonicima.

Japanski istraživači Osava (E. Osawa) i Jošida (M. Yoshida) 1971. godine, i ruski naučnici Bočvar (Д. А. Бочвар, 1903–1990) i Galpern (Е. Г. Гальперн) 1972. godine, nezavisno proučavajući aromatičnost ugljovodonika, došli su do zaključka: idealno aromatičan ugljovodonik trebalo bi da bude oblika zarubljenog ikosaedra<sup>(1)</sup>, tj. da ima sfernu strukturu formule C<sub>60</sub>H<sub>60</sub>.

Molekul C<sub>60</sub> je 1983. godine prvi put laboratorijski sintetisan od strane istraživačke grupe iz SAD, koju su predvodili Hafman (D. R. Huffman) i Krečmer (W. Krätschmer). Dve godine kasnije, 1985. u Engleskoj, druga grupa naučnika, pod vođstvom Krota (Harold W. Kroto) i Smolija (Richard E. Smalley), uspela je da detektuje i objasni strukturu molekula C<sub>60</sub>.



Slika 2: Broj ugljenikovih atoma po klasteru



Slika 1: Fuleren

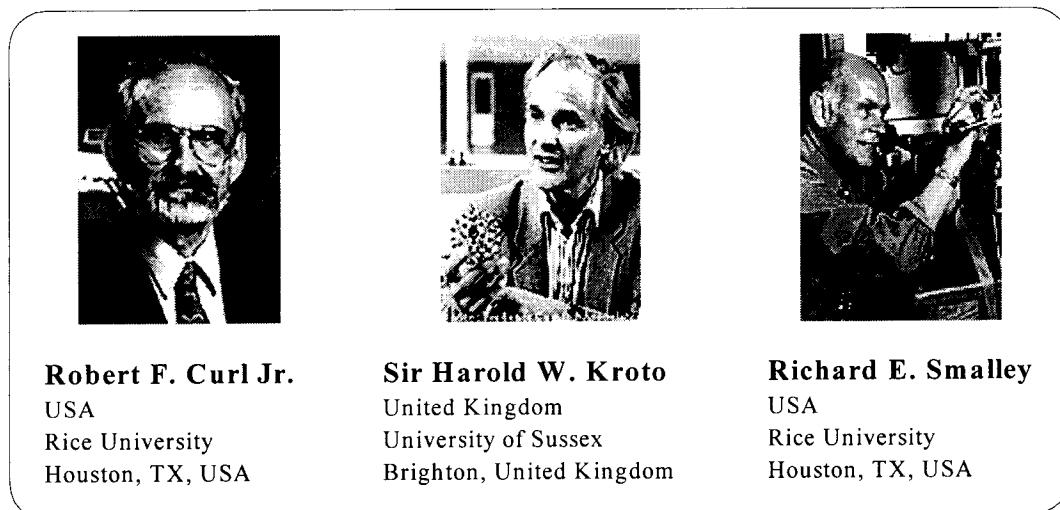
Tokom 1984. godine Smolijeva istraživačka grupa izučavala je fenomen sinteze klastera, grupe atoma većih od molekula, ali manjih od vidljivih čestica. U istraživanjima koristili su laserski supersonični uređaj grupnog snopa, koji su sami konstruisali. U to vreme je Kroto, sa univerziteta u Engleskoj, istraživao poreklo ugljenikovih molekula dugачkog lanca u međuzvezdanom prostoru. Pomoću mikrotalasne spektroskopije, u međuzvezdanoj prašini pronašao je dokaze o postojanju molekula ugljenika u obliku dugih lanaca, za koje je smatrao da su se stvarali u atmosferi džinovskih crvenih zvezda, bogatih ugljenikom. Prilikom posete Kerlu (Robert F. Curl) sa Rajs Univerziteta u SAD, upoznao se sa Smolijem. Kroto je mislio da bi Smolijev aparat, u kome su se ostvarivale temperature od nekoliko desetina hiljada stepeni, što je više nego u atmosferi džinovskih crvenih zvezda, mogao simulirati kosmičke pojave u laboratorijskim uslovima. Predložio je da se supersoničnim laserom „bombarduje“ grafit.

<sup>(1)</sup> Ikosaedar je geometrijsko telo čije strane čini 20 jednakostaničnih trouglova.

Kerl, Kroto i Smoli, svoj zajednički eksperiment su počeli 1. septembra 1985. godine. Kao rezultat ponovljenih eksperimenata, dobili su dijagram masene spektroskopije<sup>(1)</sup> sa dva pika, otkrivši da su to klasteri ugljenika C<sub>60</sub> i C<sub>70</sub> (slika 2). Umesto dugog lanca ugljenikovih atoma došli su do zaključka da bi molekul C<sub>60</sub> trebalo da ima strukturu zarubljenog ikosaedra s obzirom na visoku stabilnost i simetriju. Vizuelno molekul C<sub>60</sub> podseća na geodeziju kupolu američkog arhitekte Ričarda Bakminstera Fullera<sup>(2)</sup> (*Richard Buckminster Fuller*) po kome je i dobio ime – *bakminsterfuleren*. Eksperimenti su okončani 12. septembra izveštajem, koji je poslat časopisu Nejčer (engleski *Nature* – priroda), pod naslovom „C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene”. Njihov istraživački rad se na kraju isplatio, jer je Nobelova nagrada za hemiju 1996. godinu dodeljena Haroldu Krotou, Robertu Kerlu i Ričardu Smoliju za otkriće fulerena (slika 3).

Važno je napomenuti da je još 1978. godine, grupa istraživača, pod rukovodstvom Koruge (*D. Koruga*) i Hamerofa (*S. Hameroff*), istražujući bio-molekulske procese, otkrila da su dve strukture, mikrotube i klatrin<sup>(3)</sup>, neophodne u informacionim procesima ćelije. Njihova želja je bila da stvore iste takve veštačke strukture na bazi ugljenika, kompatibilne biološkim strukturama. Kasnije (1985. godine) se pokazalo da klatrin ima istu strukturu kao i molekul C<sub>60</sub>, a 1991. godine – da su familije klatrina i fulerena potpuno ekvivalentne, dok su mikrotube podudarne strukture sa fulerenским nanotubama. Molekul C<sub>60</sub> je decembra 1991. godine u časopisu Sajans (engleski *Science* – nauka) proglašen molekulom godine.

Tokom 1992. godine, otkriveno je postojanje molekula C<sub>60</sub> u prirodi na dva mesta na Zemljinoj kugli, u Rusiji i Koloradu u SAD. Spektralnom analizom je dokazano da se ovaj molekul sintetiše u plamenu sveće dok gori, a u čadi koja ostaje, između ostalog otkriveno je prisustvo raspadnutog molekula C<sub>60</sub>.



Slika 3: Nobelova nagrada za hemiju 1996. godine za otkriće fulerena

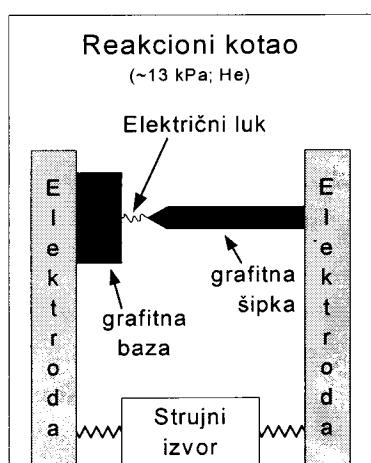
<sup>(1)</sup> Masena spektroskopija je zasnovana na određivanju specifičnog nanelektrisanja ( $q/m$ ) ionizovanih molekula ispitivanog materijala, merenjem na fotoluminiscentnom zaklonu položaja horizontalnog otklona ( $r = mv/(qB)$ ) jona poznate brzine ( $v$ ) u magnetnom polju ( $B$ ) normalnom na njihovu Lorencovu kružnu trajektoriju.

<sup>(2)</sup> Na osnovu projekta: Geodeziske kupole, Ričarda Bakminstera Fullera, sagrađen je izložbeni prostor u Montrealu za Svetsku izložbu 1967. godine.

<sup>(3)</sup> Klatrin je protein, koji je u okviru svake biološke ćelije odgovoran za unutar-ćelijski prenos materije.

Pod rukovodstvom Koruge, skenirajućim tunelskim mikroskopom sa atomskom rezolucijom dobijena je prva slika molekula C<sub>60</sub> aprila 1992. godine u Centru za molekularne mašine Mašinskog fakulteta u Beogradu, a prva sinteza molekula C<sub>60</sub> ostvarena je oktobra 1993. godine na Hemijskom fakultetu u Beogradu.

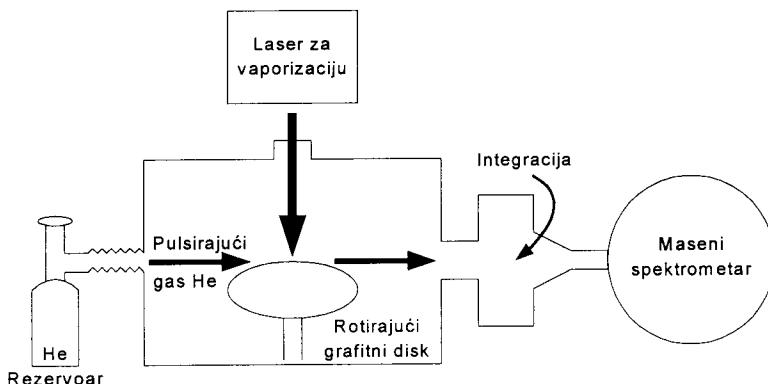
Za proizvodnju fulerena postoji više razvijenih metoda i tehnika od kojih su najpoznatije: u električnom luku<sup>(1)</sup> (najrasprostranjenija i najekonomičnija metoda), pomoću lasera i upotrebom solarne energije.



Slika 4: Dobijanje fulerena pomoću električnog luka

Dobijanje fulerena u visokofrekventnom lučnom pražnjenu podrazumeva proces stvaranja ugljenikovih jedinjenja u obliku klastera, zagrevanjem grafitnih elektroda u atmosferi helijuma. U zatvorenom reaktoru cilindričnog oblika, električni luk se stvara između elektroda kroz koje prolazi brzo-promenljiva električna struja (slika 4). Za stvaranje fulerena neophodna je efikasnost visokofrekventnog polja, koja zavisi od odnosa frekvencije sudara elektrona sa atomima gase i frekvencije elektromagnetskog polja (zavisi od pritiska i temperature gase). Efikasno visokofrekventno polje se ostvaruje pri temperaturi od 2500 K i frekvenciji primjenjenog polja od 500 kHz (pri pritisku od 10 do 200 kPa), što omogućava fizičko-hemijske reakcije u pražnjenu, a samim tim i sintezu fulerena.

Molekulska masa ugljenikovih klastera sa različitim brojem atoma, dobijenih laserskim isparavanjem grafitne mete (slika 5) pod različitim uslovima, određena je metodom masene spektroskopije. Prikaz tri različita masena spektrograma, koji su dobijeni laserskim isparavanjem grafitne mete pod različitim uslovima, upravo je prikazan na slici 2.

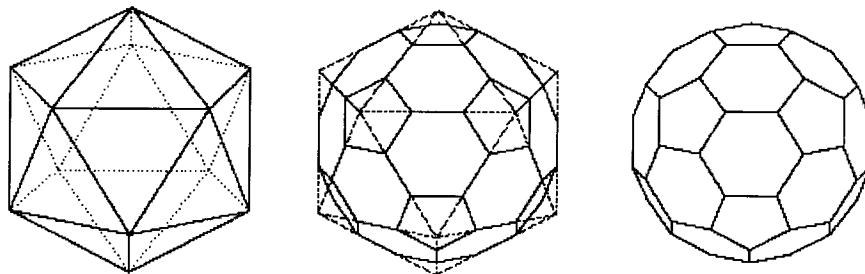


Slika 5: Dobijanje fulerena pomoću lasera

<sup>(1)</sup> Električni luk je način samostalnog pražnjenja u gasu kod koga je katodni pad potencijala istog reda veličine kao i potencijal jonizacije ili pobuđenja atoma ili molekula gase. Elektro-lučno pražnjenje je fenomen koji nastaje pod dejstvom visokofrekventnog elektromagnetskog polja u električnom luku. Pražnjenje u luku se ostvaruje kroz gas molekula, atoma, jona ili elektrona, čime se ostvaruje termička plazma. Plazma je gas koji emitiše svetlost i u kome se kreću nanelektrisane čestice, elektroni i joni između neutralnih atoma i molekula. Elektroni se veoma brzo kreću prema anodi, duž linije električnog polja, dok se u isto vreme pozitivni joni, koji imaju veliku masu, kreću sporo prema katodi. Zbog daleko veće pokretljivosti, elektroni su glavni nosioci električne struje u luku. Broj elektrona i jona je povezan relacijom elektro-neutralnosti pri čemu je nanelektrisanje, koje potiče od slobodnih elektrona, potpuno kompenzovano ukupnim nanelektrisanjem pozitivnih jona.

## 2.2 Struktura i elektrotehnička svojstva fulerena

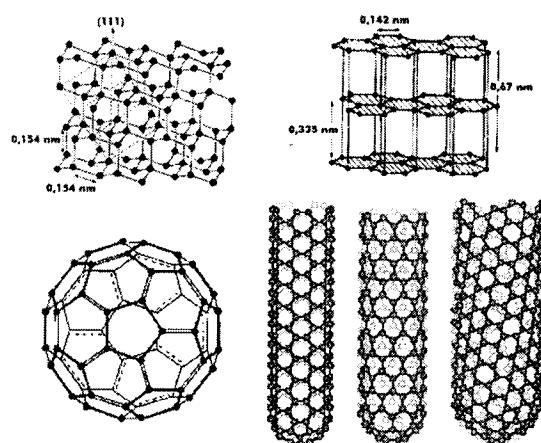
Danas se pod pojmom *fulereni* podrazumeva čitava familija ugljenika sferne strukture opšte formule  $C_{20+2n}$ , gde  $n$  predstavlja broj atoma ugljenika, koji su raspoređeni u temenima kristalne rešetke sa 12 petougaonika i neograničenim brojem šestougaonika (čiji je broj veći od jednog). Najznačajniji predstavnik fulerena je molekul  $C_{60}$ , koji se sastoji od 60 međusobno ekvivalentnih atoma ugljenika raspoređenih u približno sfernu ljusku dijametra 0,7 nm. Molekul  $C_{60}$  ima oblik zarubljenog ikosaedra (slika 6), odnosno pravilnog poligona sa 32 strane (12 petougaonika i 20 šestougaonika), u čijim se temenima nalaze ugljenikovi atomi (videti sliku 1).



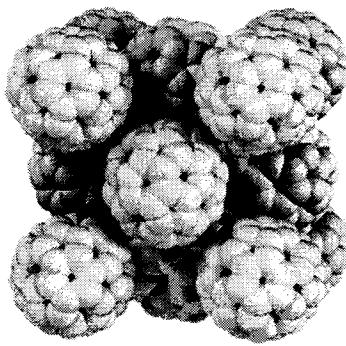
Slika 6: Formiranje pravilnog zarubljenog ikosaedra

U elementarnom stanju ugljenik se javlja u četiri forme (alotropske modifikacije) i to kao: grafit, dijamant, molekul  $C_{60}$  i nanotuba (slika 7). Prve dve forme ugljenika, grafit i dijamant, kristališu u okviru 32 kristalografske grupe, dok molekul  $C_{60}$  gradi najsavršeniju tačkastu simetrijsku formu koja postoji u prirodi. Značaj otkrića molekula  $C_{60}$  se ogleda i u činjenici, da se u kristalografskoj pojavi osa petog reda, odnosno kristalizacija oko tačke. Pored ose petog reda, koja se odnosi na petougaonike, on ima osu trećeg reda (šestougaonici) i osu drugog reda (dupla veza), a takođe i inverznu tačku simetrije. Simetrija molekula  $C_{60}$  je ikosaedarska tačkasta grupa ( $I_h$ ), dok su kristali molekula  $C_{60}$  centralno kubni ( $T_h$ ). Na bazi simetrije eksperimentalno je nađeno da molekul  $C_{60}$  ima četiri vibracione mode u domenu infracrvenog spektra ( $527, 577, 1183$  i  $1428\text{ cm}^{-1}$ ) i deset vibracionih modova u domenu Ramanovog spektra ( $273, 437, 496, 714, 774, 1099, 1250, 1428, 1470$  i  $1575\text{ cm}^{-1}$ ). Kada se molekul  $C_{60}$  nalazi u rastvoru toluena, tada su posebno aktivna dva vibracione mode, jedan u domenu crvenog, a drugi u domenu plavog spektra. Zbog istovremenog dejstva plavog i crvenog spektra molekul  $C_{60}$  u rastvoru ima purpurnu boju. Međutim, kada se molekuli  $C_{60}$  nađu u kristalnom stanju ( $T_h$ ), tada je aktivan samo jedan vibracioni mod i to u domenu žutog elektromagnetskog spektra.

Elektronska struktura molekula  $C_{60}$  je složena, jer sadrži 240 valentnih elektrona. Bazira se na  $sp^2$ -hibridizaciji modifikovanoj ikosaedarskom prostornom strukturi molekula, što prouzrokuje i dodatnu interakciju između ovih valentnih elektrona i  $\pi$ -elektrona. U ovom slučaju postoji dva tipa karakterističnih valentnih veza: 30 dvostrukih (kraćih veza između dva šestougaonika, oko  $0,1401\text{ nm}$ ) i 60 jednostru-



Slika 7: Kristalne forme ugljenika



Slika 8: *Gusto pakovana površinski centrirana kubna rešetka*

kih (dužih veza između petougaonika i šestougaonika, oko  $0,1458 \text{ nm}$ ) i, koje su određene elektronskom difrakcijom u gasnoj fazi. Zanemarive elektronske gustine u unutrašnjosti molekula  $C_{60}$  određene transmisionom mikroskopijom visoke rezolucije na molekulskom kristalu  $C_{60}$ , sa jedne strane, i nesimetrična raspodela elektronske gustine po ugljeničnim vezama u petougaonicima i šestougaonicima, sa druge strane, prouzrokuje i elektronske struje u njima (jače u petougaonicima nego u šestougaonicima), koje određuju magnetna svojstva molekula  $C_{60}$ .

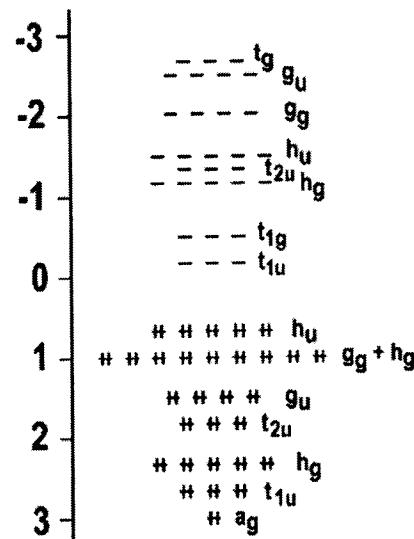
Na sobnim temperaturama molekul  $C_{60}$  formira gusto pakovanu površinski centriranu kubnu rešetku (slika 8) sa konstantom rešetke od  $1,417 \text{ nm}$ , što je određeno metodama rendgenske i elektronske difrakcije.

Metodom difrakcije X-zraka ( $\lambda \approx 0,1 \text{ nm}$ ) na kristalnoj rešetki, uočeno je da na temperaturi od  $260 \text{ K}$  dolazi do prelaza iz površinski centrirane kubne rešetke u prostu kubnu rešetku. Bitno je istaći da u površinski centriranoj kubnoj rešetki postoje međuklasterske šupljine, jedna oktaedarska radijusa  $0,206 \text{ nm}$  i dve tetraedarske radijusa  $0,112 \text{ nm}$  po jednom molekulu  $C_{60}$ , koje omogućuju dopiranje fulerenetskog kristala alkalnim metalima, koji pri tome zauzimaju intersticijski položaj. Molekul  $C_{60}$  je čvršći od dijamanta, međutim kada kristališe, kristalna rešetka mu je meka kao kod grafita.

Energetski spektar molekula  $C_{60}$  se dobija Hikelovim poluempijskim proračunom, gde 60 ekvivalentnih atomskih  $\pi$ -orbitala (svaka poseduje po jedan elektron) formiraju 60 molekulskih orbitala (slika 9). Njegova „homo” energetska struktura (najviše popunjene molekulske orbitale  $\pi$ -elektrona) je podeljena na nivoe kao i elektronske ljudske kod atoma. Oduzimanje elektrona iz homo-oblasti slično je stvaranju pozitivnih jona kod atoma, a primanje elektrona u „lumo” energetsku strukturu (najmanje nepotpunjene molekulske orbitale), stvaranju negativnih jona kod atoma. Uočava se da je energetski procep (razlika između lumo i homo) veći kod izolovanog molekula ( $1,897 \text{ eV}$ ) nego u molekulskom kristalu ( $1,54 \text{ eV}$ ), zbog dodatnog cepanja dozvoljenih energetskih nivoa u čvrstom stanju.

Molekul  $C_{60}$  može se vezivati sa drugim molekulima  $C_{60}$ , atomima i drugim molekulima na dva načina: kovalentnim vezama (jake veze) i  $\pi$ -vezama (slabe veze). Slabe veze omogućavaju brze reakcije, a ostvaruju se prostornom orijentacijom  $\pi$ -elektrona. Zbog  $\pi$ -elektronskog oblaka, koji se nalazi kako unutar molekula  $C_{60}$  tako i oko njega, molekul  $C_{60}$  može primati elektrone, ali ih istovremeno može i otpuštati. Stoga postoji (teorijska) mogućnost da se na prostoru od oko  $1 \text{ nm}^3$  ( $10^{-27} \text{ m}^3$ ) uskladišti 18, 36, 56 i/ili 60 atoma vodonika.

Sa stanovišta fizičko-hemijske strukture, molekul  $C_{60}$  pokazuje niz interesantnih osobina: dobru električnu provodnost pa i superprovodnost alkalnim metalima dopiranih oblika na temperaturama tečnog helijuma, a na sobnoj temperaturi: fotoprovodnost, feromagnetizam, fazne



Slika 9: *Hikelov dijagram molekulskih orbitala fulerena*

transformacije i drugo, što ih čini posebno značajnim u klasi novih materijala. Podaci o strukturi, atomskom okruženju i kretanju unutar molekula  $C_{60}$  dobijeni su pomoću nuklearne magnetne rezonancije i različitih metoda difrakcije (X-zraci, neutroni, elektroni).

Fizička osobina	Vrednost	Objašnjenje
srednja dužina C–C veza	0,144 nm	srednje rastojanje C–C veza između petougaonika i šestougaonika u molekulu $C_{60}$
srednji prečnik molekula $C_{60}$	0,683 nm	srednja vrednost spoljašnjeg i unutrašnjeg prečnika molekula $C_{60}$
spoljašnji prečnik molekula $C_{60}$	1,018 nm	prečnik spoljašnjeg dela $\pi$ -elektronskog oblaka molekula $C_{60}$
unutrašnji prečnik molekula $C_{60}$	0,348 nm	prečnik unutrašnjeg dela $\pi$ -elektronskog oblaka molekula $C_{60}$ , kojim je definisana zapremina vakuma
poluprečnik tetraedarske šupljine	0,112 nm	maksimalni poluprečnik intersticijskog primesnog atoma unutar tetraedarskog sopstvenog atomskog okruženja
poluprečnik oktaedarske šupljine	0,0207 nm	maksimalni poluprečnik intersticijskog primesnog atoma unutar oktaedarskog sopstvenog atomskog okruženja
srednja gustina	$1720 \text{ kg/m}^3$	masa po jedinici zapremine za molekulski kristal $C_{60}$
molekulska koncentracija	$1,44 \cdot 10^{-5} \text{ 1/m}^3$	broj molekula $C_{60}$ po jedinici zapremine
modul elastičnosti	$14 \cdot 10^3 \text{ N/mm}^2$	Jungov modul elastičnosti (nagib linearog dela dijagrama napon/jedinično izduženje) za molekulski kristal $C_{60}$
strukturni fazni prelazi	255 K, 90 K	temperature koje odgovaraju promeni tipa kristalne rešetke molekulskog kristala $C_{60}$
energija veze po atomu	7,4 eV	energija potrebna za oslobođanje elektrona iz molekula $C_{60}$ , računata po jednom ugljenikovom atomu
elektronski afinitet (čist $C_{60}$ )	2,65 eV	energija oslobođena vezivanjem viška elektrona sa molekulom $C_{60}$
prvi jonizacioni potencijal	7,58 eV	energija potrebna za ionizaciju molekula $C_{60}$ iz spoljašnje molekulske orbite
drugi jonizacioni potencijal	11,5 eV	energija potrebna za ionizovanje molekula $C_{60}$ iz unutrašnje molekulske orbite najbliže spoljašnjoj
zapreminska koeficijent termičkog širenja	$6,2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$	relativno zapreminsko širenje molekula $C_{60}$ pri jediničnoj temperaturskoj promeni
energetski procep (homo-lumo)	1,7 eV	energetska razlika između vrha valentne zone i dna provodne zone, računate u homo-lumo aproksimaciji za molekul $C_{60}$
spin-orbitalno cepanje C atoma (2p)	0,0022 eV	energetska razlika između dva rascepljena 2p nivoa usled spin-orbitalne sprege u molekulu $C_{60}$
brzina zvuka $v_t$	$2,1 \cdot 10^3 \text{ m/s}$	transverzalna brzina zvuka u molekulu $C_{60}$
brzina zvuka $v_l$	$3,6 \cdot 10^3 \text{ m/s}$	longitudinalna brzina zvuka u molekulu $C_{60}$
Debajeva temperatura	185 K	temperatura koja odgovara pobuđenju energetski najviših akustičkih fonona u molekulu $C_{60}$
termička provodnost (300 K)	0,4 W/mK	koeficijent proporcionalnosti između toplotnog fluksa i temperaturskog gradijenta u molekulu $C_{60}$
srednja dužina puta fonona	$5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	srednje rastojanje koje pređe fonon bez sudara sa drugim fononima u molekulu $C_{60}$
statička dielektrična konstanta	4 – 4,5	relativna dielektrična konstanta ugljenika $C_{60}$ u statičkom (ili nisko-frekventnom) spoljašnjem električnom polju

Tabela 1: Osnovne strukturno-fizičke osobine fulerena

## 2.3 Specifične vrste fulerenova

U unutrašnjost molekula  $C_{60}$  moguće je smestiti, odnosno inkapsulirati atome, jone i molekule – *dopirani fuleren* (slika 10). Koliki će broj inkapsuliranih elemenata biti zavisi od njihovih veličina i oblika, imajući u vidu veličinu unutrašnjeg prečnika molekula  $C_{60}$  od 0,348 nm.

Otkako su prvi put detektovani, dopirani fulereni (fuleridi) su privukli veliku pažnju naučnika-istraživača, kako zbog svoje potencijalne primene (poglavlje 2.4), tako i zbog svoje strukture (poglavlje 4.3.2).

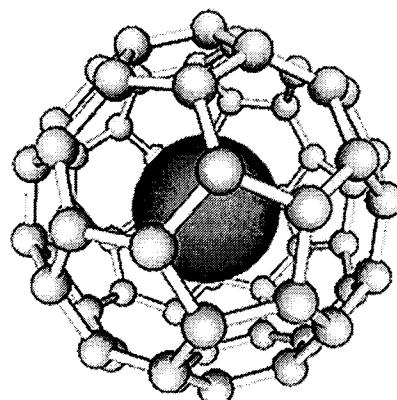
### 2.3.1 $X@C_{60}$

U slučaju alkalnih metala valentni elektroni metala, koji je smešten u centar molekula  $C_{60}$ , prelaze u lumo-orbitalu molekula  $C_{60}$ , što dovodi do stabilnosti fulereneskog kompleksa i povećavaju elektronski afinitet kompleksa. Na osnovu ravnotežne geometrije, utvrđeno je da su inkapsulirani fulereni mnogo stabilniji kada su ubaćeni atomi van centra molekula  $C_{60}$ . Prilikom pomeranja inkapsuliranih atoma van centra molekula  $C_{60}$  dolazi do porasta kulonovske energije sistema, usled čega se javlja energija koja dovodi do značajne polarizacije molekula  $C_{60}$ . Polarizacija ovih nano-sistema je posledica poremećaja distribucije negativnog nanelektrisanja u prisustvu električnog polja i vibracionog uticaja, koji potiče od deformacije jezgra. Dakle, potencijalna energija i dipolni moment za metalni jon unutar „kaveza” približno su sferno simetrični, a inkapsulirani ion se može „slobodno šetati” po unutrašnjoj sfernoj površini molekula  $C_{60}$  na udaljenosti od 0,14 nm od centra „kaveza”. Na osnovu izloženog može se zaključiti da se fulereni kompleksi sa inkapsuliranim metalnim ionima ponašaju kao dielektrični materijali.

Karakter veze između inkapsuliranog atoma i molekula  $C_{60}$  u slučaju  $K@C_{60}$  je izrazito jonski (kalijumovi atomi predaju valentne elektrone molekulu  $C_{60}$ ), pretežno kovalentni u slučaju  $O@C_{60}$ , a kombinovano kovalentno-jonski u slučaju  $Li@C_{60}$ .

Pored metalnih u molekul  $C_{60}$  se mogu inkapsulirati i atomi plemenitih gasova (He, Ne, Ar, Kr i Xe). Kompleksi sa inkapsuliranim helijumovim i neonovim atomom stabilniji su od ostalih kompleksa sa atomima plemenitih gasova, jer inkapsulirani atomi imaju translatornu slobodu kretanja unutar molekula  $C_{60}$  i ne dolazi do preklapanja između Van der Valsovih površi ubaćenog atoma i molekula  $C_{60}$ . Neznatno veći atom argona, kriptona i ksenona stvaraju manje stabilne strukture usled većeg preklapanja njihovih Van der Valsovih površi sa molekulom  $C_{60}$ .

Za fulerenске komplekse oblika  $X@C_{60}$ , pri čemu je X bilo koji element periodnog sistema, može se reći da njihovo elektronsko stanje isključivo zavisi od jonizacionog potencijala i elektronskog afiniteta inkapsuliranog elementa i molekula  $C_{60}$ . U slučaju da je ubaćeni jon nekog elementa pomeren van centra molekula  $C_{60}$ , može se očekivati permanentni električni dipolni moment u inkapsuliranom elementu i feromagnetizam u kompleksu. Ubaćeni elementi razmenjuju nanelektrisanje sa molekulom  $C_{60}$ , a pomerenost van centra molekula  $C_{60}$  dovodi do polarizacije „kaveza”. Prema elektronskom afinitetu (2,65 eV) i prvom jonozacionom potencijalu (7,58 eV) neutralnog molekula  $C_{60}$ , može se zaključiti da je molekul  $C_{60}$  i dobar akceptor i dobar donor elektrona, a formiranje inkapsuliranih kompleksa, kao novih ugljenikovih nano-materijala, dešava se pod uticajem jake privlačne elektrostatičke interakcije.



Slika 10: *Inkapsulirani fuleren*

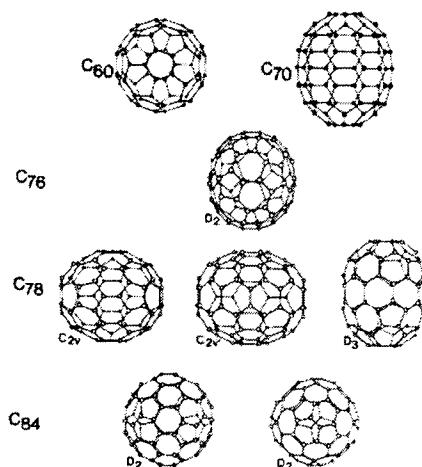
### 2.3.2 $X@C_n$

Fulerenski kompleksi tipa  $X@C_n$  se zovu *viši fulereni* (slika 11) i interesantni su zato što se u njih mogu smestiti dva, tri ili četiri atoma iz periodnog sistema elemenata. Pri stvaranju fulerenskih kompleksa dolazi do mešanja orbitala između elemenata koji se ubacuju u molekul  $C_{60}$  i molekulske orbitalne molekula  $C_{60}$ , što je posledica elektrostatičkih i polarizacionih uticaja.

Na osnovu teorijskih ispitivanja i numeričkih proračuna utvrđeno je da molekul  $C_{60}$  i  $C_{70}$  imaju eksperimentalno utvrđene strukture: molekul  $C_{76}$  ima  $D_2$  simetriju, a molekul  $C_{78}$  ima dva izomera čije su simetrije označene kao  $C_{2v}$  i  $C_{2v'}$  (stvaraju se za vreme zagrevanja grafita). Od svih fulerenskih klastera, samo klasteri  $C_{78}$  (oba izomera) i  $C_{80}$  imaju stalni dipolni moment. Na osnovu proračuna energija homo i lumo-orbitala dobija se da jonizacioni potencijal opada sa porastom veličine klastera, a elektronski afinitet raste.

Između inkapsuliranih jona i „kaveza” fulerena dolazi do razmene nanelektrisanja, pri čemu joni tuge da se smeste van centra „kaveza” što dovodi do delokalizacije negativnog nanelektrisanja „kaveza” fulerena. Koliko će ion biti pomeren zavisi od njegove veličine i razmene nanelektrisanja. Metodom rentgenske fotoelektronske spektroskopije utvrđeno je da atomi inkapsulirani u fulerene nisu reaktivni, ako se kompleksi izlože dejству vlage ili vazduha, što znači da su dobro zaštićeni unutar fulerenskog „kaveza”.

Inkapsulirani fulereni su posebno interesantni, jer se ubacivanjem atoma u unutrašnjost molekula  $C_{60}$  ne narušava njegova ukupna gustina nanelektrisanja (koja je po jednom modulu jednak  $3/2$ ), a dobijaju se u većini slučajeva izuzetno stabilni kompleksi. Inkapsuliranjem svakog elementa periodnog sistema elemenata u molekul  $C_{60}$  mogao bi se napraviti fulerenski periodni sistem elemenata, komplementaran Mendeljejevom. Kako je ukupna gustina nanelektrisanja i nakon inkapsulacije raspoređena po modulu  $3/2$ , ovaj sistem elemenata bi se mogao nazvati fulerenski ili „zlatni” periodni sistem elemenata!



Slika 11: *Viši fulereni*

## 2.4 Potencijali primene fulerena

Molekul  $C_{60}$ , kao i čitava familija ugljenikovih klastera poznatija pod imenom *fulereni* i *ugljenikove nanotube* predstavlja „strateški” materijal XXI veka. Njihova primena, kao novih materijala, se očekuje u energetici, telekomunikacijama, računarima, bio-medicini, superprovodnicima, mašinstvu i dr.

Dopirani fulereni već danas predstavljaju molekulske superprovodnike sa najvišom kritičnom temperaturom. Nakon otkrića molekula  $C_{60}$  dopiranog kalijumom ( $K_3C_{60}$ ), superprovodnik na temperaturama nižim od 19 K, usledila su mnogobrojna istraživanja sličnih materijala dopiranih alkalnim metalima ili interhalogenima. Mada su superprovodnici na bazi fulerena ostali u senci bakar-oksidnih keramika, kod JCl fulerena maksimalna kritična temperatura pri atmosferskom pritisku podigla se do oko 80 K. Da je perspektiva fulerenских superprovodnika svetla, navode određeni proračuni na osnovu kojih se procenjuje da bi u tankim kristalnim filmovima ovih materijala trebalo očekivati kritičnu temperaturu i dosta preko 100 K.

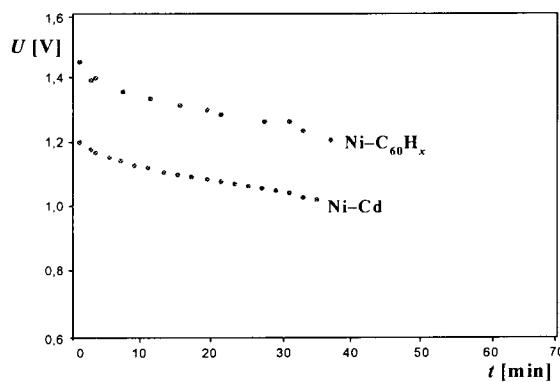
Hidro-fulereni ( $C_{60}H_{2n}$ ) su interesantni sa aspekta poboljšanja tehnologije skladištenja vodonika. Dosadašnje tehnologije zasnivale su se ili na korišćenju metal-hidrida ili na komprimovanju vodonika kao gasa ili na dobijanju tečnog vodonika. U poređenju sa njima, tehnologija skladištenja vodonika u hidro-fulerenima ima dobru zapreminsку gustinu skladištenja, pri čemu su izbegnute izuzetno niske temperature sistema kao i visok pritisak sistema skladištenja.

Veoma su interesantni elektrohemski sistemi na bazi hidrogenizovanog molekula  $C_{60}$ . Vršena su eksperimentalna istraživanja karakteristika i efikasnosti korišćenja  $Ni-C_{60}H_x$  baterija. Pokazalo se da je ova fulerenска baterija, veoma konkurentna klasičnoj  $Ni-Cd$  bateriji, i na planu efikasnosti skladištenja energije i po naponu pri pražnjenju (slika 12). Ovaj rezultat pokazuje da ima smisla zameniti kadmijumsku elektrodu sa  $C_{60}H_x$  elektrodom pri proizvodnji baterija, kako sa aspekta tehnoloških prednosti tako i sa aspekta zaštite životne sredine.

Zato što je veoma čvrst, molekul  $C_{60}$  može poslužiti kao materijal za fino brušenje, od njega se mogu napraviti i mikroskopski mali kuglični ležajevi za super-brze rotore.

Usmeravanjem rotacije molekula  $C_{60}$  (određenim tehnološkim rešenjima) može se dobiti usmereno elektromagnetsko polje, ne malih intenziteta jačina odnosno indukcija. Stvaranjem makroskopske strukture od tako modifikovanih molekula dobili bi se veoma jaki elektromagneti (klasični i superprovodni) sa vrlo malim utroškom materijala.

Preliminarna bio-medicinska istraživanja ukazuju da je moguća primena ovog molekula u lečenju vrlo opakih bolesti: side i tumora (primenom fulerena sa spolja ediranim i unutra inkapsuliranim – atomima, jonima i molekulima). Smatra se da bi bilo moguće stvoriti posebnu vrstu nano-tehnologije kojom bi se razvile buduće molekulske informacione mašine slične biomolekulima, što bi revolucionarno uticalo na razvoj tehnike i bio-medicine.

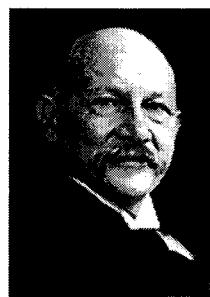


Slika 12: Napon pražnjenja kod klasične i fulerenске baterije

### 3 SUPERPROVODNOST

#### 3.1 Istorijat superprovodnosti

Pojavu superprovodnosti otkrio je 1911. godine holandski fizičar Kamerling Onnes (*Heike Kamerlingh Onnes, 1853–1926*) proučavajući električne osobine ohladjenih metala. To je bilo moguće, jer je 1908. godine, uspeo da proizvede tečni helijum, za što je bilo neophodno postići vrlo nisku temperaturu od 4,2 K ( $-269^{\circ}\text{C}$ ), videti sliku 13. U svojim eksperimentima registrovao je nagli pad električne otpornosti, na temperaturama bliskim apsolutnoj nuli, što je ukazivalo da nije reč o postepenom padu otpornosti sa temperaturom, koji se mogao očekivati, već da je u pitanju novi fenomen. Naime, neki metali postaju superprovodni na tako niskim temperaturama. Međutim, u to vreme nije bilo moguće izmeriti vrlo niske vrednosti električne otpornosti.



**Heike Kamerlingh Onnes**  
the Netherlands  
Leiden University  
Leiden, the Netherlands  
born 1853  
die 1926

Slika 13: Nobelova nagrada za fiziku 1913. godine za istraživanje osobina materije na niskim temperaturama i stvaranje tečnog helijuma

Usledili su eksperimenti sa uticajem magnetnog polja i formiranje prvih teorija koje, do pojave kvantne mehanike i statističke fizike, nisu uspele da objasne mehanizam superprovodnosti.

U narednom periodu otkrivene su mnoge značajne pojave. Nemački fizičari Majsner (*V. Meissner*) i Oksenfeld (*R. Ochsenfeld*) su 1933. godine otkrili svojstvo idealnog dijamagnetizama kod superprovodnika i dokazali da se super-

provodnik suštinski razlikuje od idealnog provodnika – *Majsnerov efekat*. London (*F. London*) je 1950. godine predvideo efekat kvantovanja magnetnog fluksa u superprovodnom prstenu. Iste godine Frelih (*H. Frölich*) i Bardin<sup>(1)</sup> (*John Bardeen, 1908–1991*) su nezavisno prepostavili da je za superprovodno stanje metala odgovorna elektron-fonon interakcija, a Majsner i Rejnolds (*K. Reynolds*) su otkrili izotopski efekat kod superprovodnika.

Posle niza teorija koje su u većoj ili manjoj meri objašnjavale pojavu superprovodnosti, Bardin, Kuper (*Leon Neil Cooper*) i Šrifer (*John Robert Schrieffer*) su prvi u potpunosti objasnili mikroskopsku prirodu superprovodnosti, tzv. *BCS teorijom* 1957. godine, a Nobelova nagrada im je za to uručena 1972. godine.

Tokom 1962. godine, mereći brzinu kojom opada jačina električne struje u superprovodnom prstenu od kalaja, naučnici su utvrdili da specifična električna otpornost kalaja u superprovodnom stanju iznosi  $4 \cdot 10^{-25} \Omega\text{m}$ , što je oko  $10^{17}$  puta manje od specifične električne otpornosti bakra na sobnoj temperaturi.

Sledeća godina-prekretnica je 1986. godina, kada su švajcarski naučnici Bednorc (*J. Georg Bednorz*) i Miler (*K. Alexander Müller*) sintetizovali jedinjenje tipa perovskita –

<sup>(1)</sup> Džon Bardin je jedini dobitnik dve Nobelove nagrade za fiziku: 1956. godine za istraživanje poluprovodnika i otkriće tranzistora sa Bratenom (*Walter Houser Brattain, 1902–1987*) i Šoklijem (*William Bradford Shockley, 1910–1989*), i 1972. godine za postavku teorije superprovodnosti tzv. BCS teorija, zajedno sa Kuperom (*Leon Neil Cooper*) i Šrifrom (*John Robert Schrieffer*).

visokotemperatursku superprovodnu keramiku. Kritična temperatura ovog materijala dostigla je vrednost od preko 30 K. Za svoja otkrića dobili su Nobelovu nagradu 1987. godine.

Danas se vrednosti za temperature prelaza u superprovodno stanje kreću oko 170 K čime su stvorene mogućnosti da se za hlađenje superprovodnih materijala koriste tečni kiseonik (90,2 K) i azot (77,4 K) umesto nekomercijalnog helijuma ( $^4\text{He}$ ), koji je tečan na temperaturama ispod 4,2 K.

### 3.2 Osobine superprovodnika

Pod pojmom superprovodnosti se podrazumeva postojanje specifičnih električnih i magnetnih osobina materijala, koji se ohlade ispod neke kritične temperature. Naime, hlađenjem tih materijala ispod određene temperature oni gube svoju električnu otpornost. Na samu osnovu ove osobine moglo bi se doći do zaključka da su to idealni električni provodnici. Međutim, kod pojave superprovodnosti javljaju se dodatni efekti, koji ga bitno razlikuju od samo idealne električne provodnosti. Među njima, najznačajnije je potpuno istiskivanje magnetnog polja iz materijala kada se on nalazi u superprovodnom stanju, tj. pojava idealnog dijamagnetizma. Za potpunije definisanje superprovodnog stanja materijala, bitno je istaći i ostale efekte i osobenosti koje prate ovu pojavu.

1. Skokovita promena specifične električne otpornosti i specifične toplove na kritičnoj temperaturi  $T_c$ .
2. Dugotrajno postojanje električne struje u konturi od superprovodnog materijala, kada je ona na temperaturi ispod kritične, a u njoj ne deluje nikakav strujni ili naponski izvor.
3. Istiskivanje magnetnog polja iz materijala kada se on nalazi u superprovodnom stanju, tj. pojava idealnog dijamagnetizma – Majsnerov efekat.
4. Postojanje kritičnih parametara<sup>(1)</sup>:
  - kritična temperatura  $T_c$ ,
  - kritična gustina električne struje  $J_c$  i
  - kritična jačina magnetnog polja  $H_c$ .
5. Postojanje energetskog procepa u spektru dozvoljenih jednoelektronskih nivoa u blizini Fermijevog nivoa.
6. Pojave izotopskog i Džozefsonovog efekta.

Superprovodnost se definiše kao makroskopska kvantna pojava, zato što je odlikuju kvantni efekti na makroskopskom nivou:

- skokovita promena specifične toplove,
- skokovita promena električne otpornosti,
- kvantizacija magnetnog fluksa,
- Džozefsonov efekat i
- poprimanje dijamagnetičnih osobina.

Sve do otkrića ovih osobina superprovodnog stanja, smatralo se da su kvantne pojave i zakonitosti, diskretne vrednosti fizičkih veličina i njihove skokovite promene isključivo vezane za ponašanje mikročestica u prostoru dimenzija ispod  $10^{-10}$  m (unutar-atomski prostor).

---

<sup>(1)</sup> Veličine, odnosno vrednosti kritičnih parametara superprovodnog stanja su različite za različite materijale.

### 3.3 Temperaturska promena električne otpornosti

Električna otpornost metala i legura smanjuje se sa padom temperature. Električna struja u provodniku posledica je postojanja slobodnih elektrona, koji se usmereno kreću kroz materijal. To kretanje elektrona može se prikazati kao prostiranje usmerenog talasa. Metal je kristal i sastoji se od pravilnog geometrijskog rasporeda motiva<sup>(1)</sup>, koji se periodično ponavlja, pa talas elektrona može proći kroz taku idealnu periodičnu strukturu bez sudara. Takav materijal nema električnu otpornost. Svako odstupanje od idealnog periodičnog rasporeda kristala predstavlja nepravilnost kristalne rešetke i izaziva sudare sa talasom elektrona i njihovo delimično rasejanje. Tako se broj elektrona, koji se kreću u određenom smeru smanjuje, a to znači smanjenje jačine, tj. gustine električne struje. Može se reći da ovo smanjenje nastaje zbog porasta električne otpornosti.

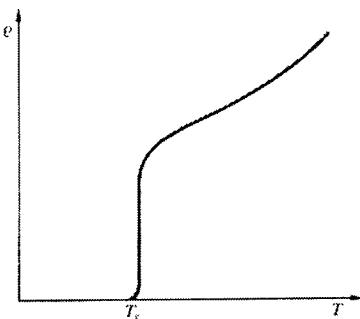
Nepravilna kristalna rešetka je uzrok rasejanja elektrona. Rasejanje elektrona nastaje zbog termičke vibracije rešetke i njene nesavršenosti. Atom vibrira oko srednjeg položaja i što je temperatura viša i vibracije su intenzivnije, a primeće drugih atoma i neujednačenost rasporeda na krajevima i površinama (npr. kad su provodnici u obliku tankih filmova) prekidaju idealnu periodičnu strukturu materije. Termičke vibracije i primeće izazivaju rasejanje slobodnih elektrona, a stoga i porast električne otpornosti.

Snižavanjem temperature, smanjuju se vibracije kristalne rešetke, pa je pojava rasejanja slobodnih elektrona ređa. Otpornost provodnika linearno opada sa temperaturom sve do 1/3 vrednosti Debajeve temperature materijala, a pri još nižim vrednostima električna otpornost je proporcionalna petom stepenu temperature (slika 14). U čistom metalu rasejanje elektrona je prouzrokovano samo vibracijom kristalne rešetke, a njih nema pri temperaturi od 0 K. Tada potpuno čisti metali nemaju električnu otpornost.

Nestanak električne otpornosti „idealno“ čistog metala na apsolutnoj nuli nije pojava superprovodnosti. Naime, realni metal ne može biti potpuno čist, jer uvek sadrži neke primeće.

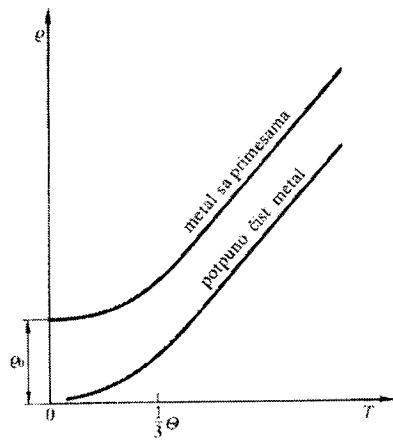
Zato se pojavljuju dodatna rasejanja elektrona zbog primeza, koje više ili manje zavise od temperature. Zbog toga i na temperaturi od 0 K postoji neka zaostala električna otpornost, na slici 14 prikazana specifičnom otpornošću  $\rho_0$ , koja je izrazitija što je udio primeza veći.

Međutim, neki metali imaju sasvim drugačije svojstvo. Hlađenjem se njihova električna otpornost smanjuje na opisani način, ali kada se temperatura spusti na neku – kritičnu temperaturu, njihova električna otpornost naglo nestane (slika 15). Tada je materijal prešao u superprovodno stanje.

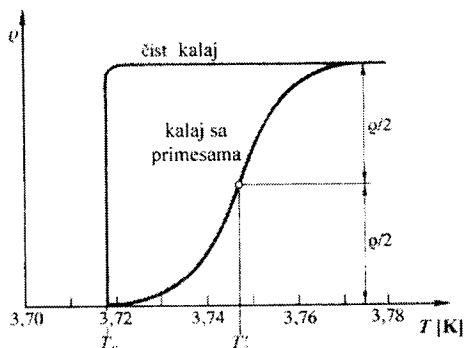


Slika 15: Promena specifične otpornosti metala na prelazu u superprovodno stanje

<sup>(1)</sup> Osnovnu grupu atoma, jona ili molekula koja se periodično ponavlja nazivamo strukturnim motivom. U daljem tekstu atom predstavlja strukturni motiv.



Slika 14: Zavisnost specifične električne otpornosti metala od temperature



Slika 16: Prelaz kalaja u superprovodno stanje

Osnovna karakteristika svakog superprovodnika je kritična temperatura. Iznad kritične temperature superprovodnik ima osobine normalnog metala, dok se ispod ove temperature javljaju superprovodna svojstva.

U dosadašnjim istraživanjima nije utvrđeno da je za sve metale moguće superprovodno stanje, čak i uz najniže temperature na koje su ohlađeni. Ispitivanja sa sve nižim temperaturama otkrivaju nove superprovodnike, ali to ne znači da ni svi metali mogu preći u superprovodno stanje, pa ni na temperaturama sasvim blizu apsolutne nule. Na primer, do sada nije utvrđena pojava superprovodnosti platine i zlata, ali je poznato da se oko polovine metalnih elemenata i veliki broj jedinjenja i legura mogu dovesti u superprovodno stanje.

Za vreme hlađenja prelaz u superprovodno stanje je veoma brz, kada je metal bez primesa i njegova struktura idealna. Međutim, kada metal ima primese ili kada je kristalna struktura deformisana, prelaz u superprovodno stanje znatno je sporiji. Na slici 16 prikazane su krive prelaza za čist kalaj i za kalaj sa primesama. Za čist kalaj kritična temperatura ( $T_c$ ) jednoznačno je određena, a za kalaj sa primesama kritična temperatura ( $T'_c$ ) se definiše kao na slici 16.

Pošto superprovodnik nema električnu otpornost, to znači da nema pada napona duž tog provodnika kad kroz njega protiče električna struja, odnosno nema energetskih gubitka. To strogo važi samo za jednosmernu električnu struju.

### 3.4 Strujna kontura bez električne otpornosti

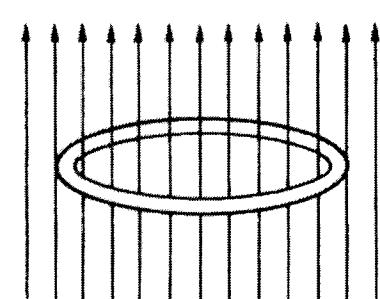
Neka se metalni prsten, koji može preći u superprovodno stanje, nalazi u homogenom magnetnom polju indukcije  $\mathbf{B}$  na temperaturi iznad kritične temperature ( $T > T_c$ ), kao na slici 17. Ukoliko nema električnog izvora, odnosno ako je magnetna indukcija konstantna, u prstenu neće teći električna struja. Magnetni fluks kroz prsten će iznositi  $\Phi = S \cdot B$ , gde je  $S$  površina koju obuhvata prsten. Promenom intenziteta magnetne indukcije za  $d\mathbf{B}$ , indukovati će se elektromotorna sila  $-d\Phi/dt$ , koja će proizvesti električnu struju trenutne jačine  $i$  u metalnom prstenu. Drugim rečima, važiće II Kirhofovo pravilo:

$$-\frac{d\Phi}{dt} = Ri + L \frac{di}{dt}, \quad (1)$$

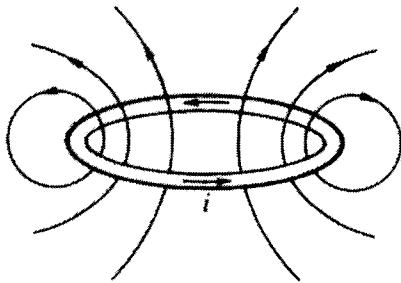
gde je  $L$  koeficijent samoindukcije prstena. U prstenu sa normalnom električnom otpornošću, indukovana električna struja će ubrzo prestati da teče, pa će magnetni fluks prstena na kraju ove pojave imati novu konstantnu vrednost.

Ako se prsten hlađi i njegova temperatura padne ispod kritične ( $T < T_c$ ), metal će postati superprovodnik sa električnom otpornošću  $R = 0$ . Tada relacija (1) dobija oblik

$$-\frac{d\Phi}{dt} = L \frac{di}{dt}, \quad (2)$$



Slika 17: Metalni prsten u homogenom magnetnom polju



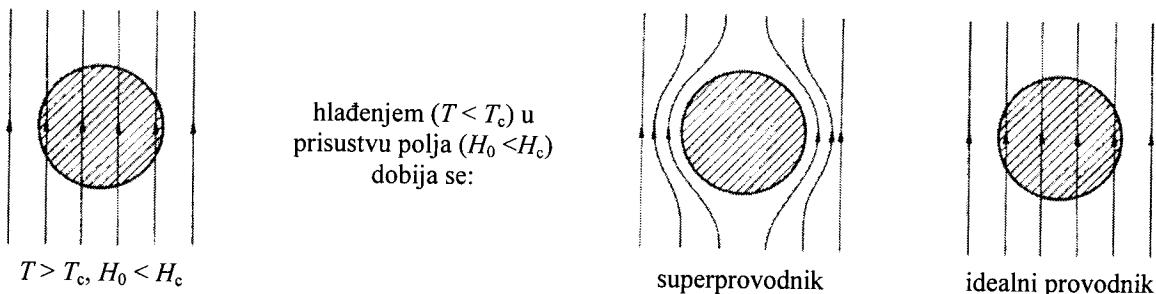
Slika 18: Pojava „istrajne“ električne struje

magnetični fluks biti konstantan. To važi i za slučaj kada se spoljašnje magnetno polje isključi ( $B = 0$ ), odnosno „istrajna“ struja će nastaviti da teče, kao na slici 18.

### 3.5 Majsnerov efekat

Sve do 1933. godine ponašanje superprovodnih materijala se opisivalo klasičnim zakonima elektromagnetizma. Eksperimenti Majsnera i Oksenfelda su pokazali da se pri hlađenju metalne kugle ispod kritične temperature javlja dijamagnetizam. Dakle, magnetno polje će biti „istisnuto“ iz metalne kugle, iako je kugla ohlađena dok je bila u magnetnom polju. Prema tome, prelazom u superprovodno stanje ne nestaje samo električna otpornost nego i magnetna indukcija. Ova pojava se naziva *Majsnerov efekat*.

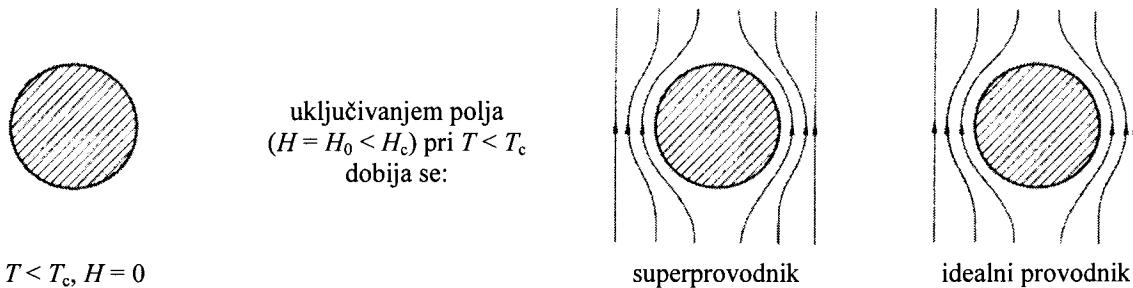
Sledeći primer potvrđuje razliku između idealnog električnog provodnika i superprovodnika. Metalna kugla na temperaturi iznad kritične ( $T > T_c$ ) smeštena je u spoljašnje homogeno magnetno polje manje jačine od kritične ( $H_0 < H_c$ ), gde je sa  $H_0$  označen intenzitet jačine magnetnog polja unutar provodnika (slika 19). Zatim se metalna kugla hlađi sve dok temperatura ne padne ispod kritične. U slučaju superprovodnika dolazi do istiskivanja magnetnog polja iz uzorka i magnetna indukcija unutar njega postaje jednaka nuli. S druge strane, ako je u pitanju idealan provodnik, magnetno polje unutar provodnika će i nakon hlađenja ostati unutar metalne kugle.



Slika 19: Ponašanje superprovodnika i idealnog provodnika u odnosu na promenu temperature u prisustvu magnetnog polja manjeg od kritičnog

Ako se metalna kugla ohladi na temperaturu ispod kritične ( $T < T_c$ ), bez prisustva magnetnog polja ( $H = 0$ ), kao na slici 20 i zatim se uključi magnetno polje manje jačine od kritične ( $H_0 < H_c$ ), neće doći do prodiranja magnetnog polja ni u superprovodnik ni u idealni provodnik.

Dakle, Majsnerov eksperiment pokazuje da superprovodnik, bez obzira da li je na temperaturama iznad kritične bio izložen delovanju spoljašnjeg magnetnog polja ili ne, na temperaturi ispod kritične istiskuje magnetno polje. To dokazuje da se superprovodnik zaista ponaša kao idealni dijamagnetik. Dijamagnetizam superprovodnika, izloženog delovanju spolja-



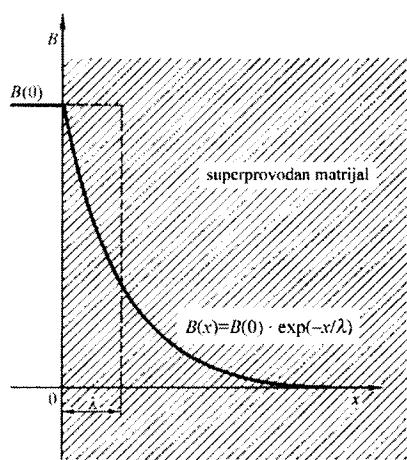
Slika 20: *Ponašanje superprovodnika i idealnog provodnika u odnosu na promenu magnetnog polja na temperaturi manjoj od kritične*

šnjeg magnetnog polja, javlja se zbog pojave površinskih električnih struja, koje teku kroz materijal bez električne otpornosti. Magnetno polje tih površinskih struja kompenzuje delovanje spoljašnjeg polja istiskujući magnetni fluks iz provodnika.

### 3.6 Površinske struje i dubina prodiranja

Posmatra se materijal koji se nalazi u spoljašnjem magnetnom polju jačine  $H_a$ . Magnetna indukcija materijala se može prikazati relacijom:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H}_a + \mathbf{M}), \quad (4)$$



Slika 21: *Dubina prodiranja indukcije magnetnog polja u superprovodan materijal*

gde je  $\mathbf{B}$  magnetna indukcija unutar superprovodnika. Jednakost (7) je ispunjena ako je  $\mu_r = 0$ , što je karakteristika idealnih dijamagnetnih materijala i tada je:

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H}_a, \quad (8)$$

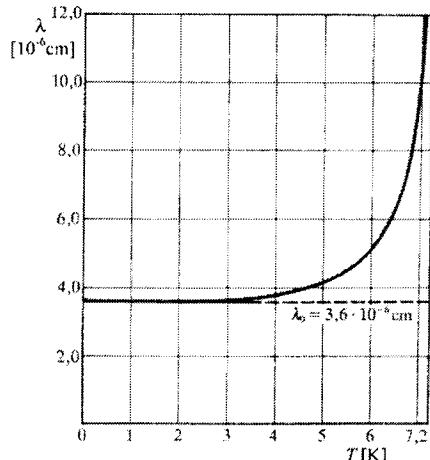
a prema relaciji (5) je

$$\chi_m = -1. \quad (9)$$

I odavde se dobija da je za idealni dijamagnetik  $\mu_r = 0$ , što je u skladu sa relacijom (6), tj. (8).

Površinske električne struje stvaraju magnetno polje indukcije  $\mathbf{B}_i$ , koje je suprotnog smera od indukcije  $\mathbf{B}_a$  spoljašnjeg magnetnog polja. Vektorskim sabiranjem sledi:  $\mathbf{B}_i = -\mathbf{B}_a$ , što ukazuje da u unutrašnjosti dijamagnetika nema magnetnog polja. Međutim, ove struje ne teku

samo površinom provodnika, jer bi to značilo da je debljina sloja kroz koji protiče električna struja beskonačno mala, pa bi gustina te struje morala da bude beskonačno velika, što je fizički nemoguće. U stvari, električne struje teku u vrlo uskom sloju, uz samu površinu, a debljina tog sloja ima red veličine  $10^{-5}$  cm i zavisi od vrste materijala. Zbog toga magnetna indukcija na površini superprovodnika ne pada naglo sa vrednosti  $B_a$  na nulu. Magnetno polje „prodire” u superprovodni materijal i to do dubine do koje teče električna struja. Debljina tog sloja, uz površinu je dubina prodiranja i definisana je relacijom:



Slika 22: Zavisnost dubine prodiranja magnetnog polja u olovu od temperature

Unutar superprovodnika indukcija magnetnog polja eksponencijalno opada, odnosno to polje prodire samo do londonovske dužine:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m_0 c^2}{4\pi n_s e^2}}. \quad (12)$$

Za proste metale je  $\lambda_L \approx 5 \cdot 10^{-8}$  m, kao što su aluminijum, kalaj i slični, a za prelazne metale i do  $2 \cdot 10^{-7}$  m. Dubina prodiranja  $\lambda$ , vrlo je mala veličina, pa superprovodnici dimenzija normalnog provodnika izgledaju kao idealni dijamagneti sa  $B = 0$ . Međutim, prodiranje magnetnog polja postaje ne zanemarljivo kada su superprovodnici vrlo malih dimenzija, koje nisu mnogo veće od dubine prodiranja. Dubina prodiranja zavisi od temperature. Ova zavisnost može se prikazati sledećom jednačinom:

Hemijski element		$\lambda_0$ [10 <sup>-6</sup> cm]
Aluminijum	Al	5,0
Indijum	In	6,4
Olov	Pb	3,9

Tabela 2: Dubina prodiranja indukcije magnetnog polja na apsolutnoj nuli

jednaka kritičnoj, dubina prodiranja dostiže vrlo veliku vrednost, znači da metal tada gubi dijamagnetska svojstva.

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}}, \quad (13)$$

gde je  $\lambda_0$  dubina prodiranja pri temperaturi  $T = 0$  K. U tabeli 2 dati su podaci za  $\lambda_0$  za neke metale, a na dijagramu (slika 22) dubina prodiranja magnetnog polja u olovu zavisno od temperature. Na temperaturi koja je

u kojoj je  $B(0)$  intenzitet magnetne indukcije na površini superprovodnika, a  $B(x)$  njen intenzitet na udaljenosti  $x$  od površine (slika 21). Promena intenziteta magnetne indukcije u zavisnosti od udaljenosti od površine, izražava se jednačinom

$$B(x) = B(0) \cdot e^{-\frac{x}{\lambda}}. \quad (11)$$

Pošto intenzitet magnetne indukcije brzo opada sa udaljavanjem od površine, smatra se da magnetna indukcija  $B(0)$  spoljašnjeg polja ostaje konstantna do dubine  $\lambda$  i da tad naglo nestaje, tj. poprima vrednost nula.

### 3.7 Kritični parametri

#### 3.7.1 Kritično magnetno polje

Dijamagnetizam superprovodnika u spoljašnjem magnetnom polju održava se površinskim električnim strujama, koje teku kroz provodnik bez električne otpornosti i sprečavaju „prodor” magnetnog polja u unutrašnjost provodnika. Ako se poveća intenzitet spoljašnjeg polja, mora se povećati i jačina (zaštitne) površinske električne struje, da bi se održalo dijamagnetno svojstvo provodnika. Ukoliko se jačina magnetnog polja poveća preko neke kritične vrednosti, jačina električne struje će se toliko povećati da će metal izgubiti superprovodno svojstvo. U tom slučaju zaštitno dejstvo električne struje nestaje i magnetno polje prodire u unutrašnjost provodnika.

Destrukcija superprovodnosti nastaje kao posledica dovoljno jakog magnetnog polja – kritičnog magnetnog polja, i jedna je od važnih svojstava superprovodnika.

Jačina spoljašnjeg magnetnog polja pri kome provodnik prelazi iz superprovodnog u normalno stanje naziva se kritična jačina magnetnog polja  $H_c$ , kojoj odgovara kritična magnetna indukcija  $B_c = \mu_0 H_c$ . Ako se sa  $B_0$  označi kritična magnetna indukcija na temperaturi  $T = 0 \text{ K}$ , kritična magnetna indukcija  $B_c$  pri nekoj drugoj temperaturi ( $T < T_c$ ) određena je relacijom:

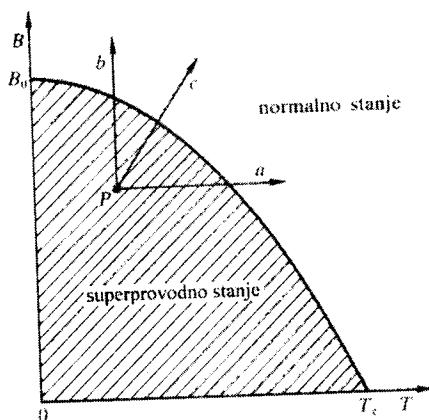
$$B_c = B_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (14)$$

Slika 23: Zavisnost kritične magnetne indukcije od temperature

U tabeli 3 dati su podaci o kritičnoj magnetnoj indukciji na absolutnoj nuli  $B_0$  za neke superprovodne elemente. Kritična magnetna indukcija zavisi od temperature kao na slici 23. Ona se smanjuje sa porastom temperature i dostiže nullu vrednost pri kritičnoj temperaturi. Metal će imati superprovodna svojstva ako se tačka u  $BT$  dijagramu nalazi ispod krive kritične magnetne indukcije.

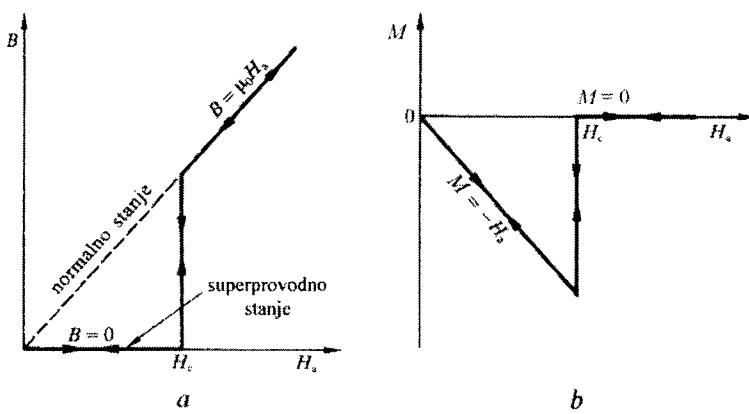
Kada je provodnik u superprovodnom stanju (npr. tačka P na slici 23), on može preći u normalno stanje, bilo samo povišenjem temperature (smer  $a$ ), bilo samo povećanjem intenziteta magnetne indukcije (smer  $b$ ), ili uz istovremeni porast i temperature i indukcije (smer  $c$ ).

Svi metali u normalnom stanju imaju magnetnu susceptibilnost  $\chi = 0$ , jer je ona vrlo mala za elemente koji nemaju feromagnetna svojstva (tabela 3). Zbog toga je relativna permeabilnost za takve materijale jednaka jedinici ( $\mu_r = 1$ ), pa za metal u normalnom stanju važi  $B = \mu_0 \cdot H_a$  (slika 24a). Kada je jačina magnetnog polja manja od kritične i kada je temperatura metala niža od



Hemijski element		$B_0 [\text{T}]$	$\chi_m [10^{-6}]$
13	aluminijum	Al	0,00990
22	titan	Ti	0,01000
23	vanadijum	V	0,34000
31	galijum	Ga	0,00510
40	cirkonijum	Zr	0,00470
41	niobijum	Nb	0,60000
42	molibden	Mo	0,00980
48	kadmijum	Cd	0,00300
49	indijum	In	0,00293
50	kalaj	Sn	0,03090
73	tantal	Ta	0,18000
75	renijum	Re	0,01980
76	osmijum	Os	0,00650
80	živa	Hg	0,00412
81	talijum	Tl	0,01710
82	olovo	Pb	0,08030
90	torijum	Th	0,01620

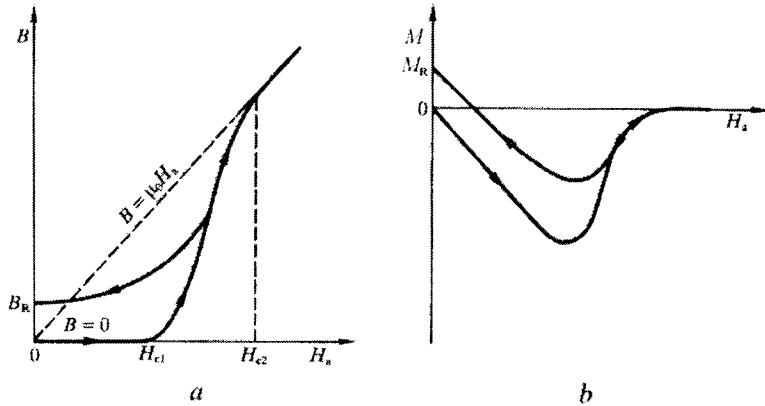
Tabela 3: Neki superprovodni elementi i njihovi kritični parametri



Slika 24: Ponašanje čistog metala u magnetnom polju pri temperaturama nižim od kritične temperature

kritične temperature, nema magnetnog polja u unutrašnjosti metala u superprovodnom stanju, pa je  $B = 0$ . Kada jačina polja dostigne kritičnu vrednost  $H_c$  metal prelazi u normalno stanje i magnetno polje prodire u njegovu unutrašnjost, a magneta indukcija postiže vrednost  $B_c = \mu_0 \cdot H_c$  (slika 24a), s tim da ona dalje raste proporcionalno jačini magnetnog polja. Za čiste metale ovaj proces je povratan (reverzibilan), jer na tok krive koja prikazuje zavisnost  $B$  od  $H_a$  ne utiče smer promene spoljašnjeg magnetnog polja. Ponašanje metala u magnetnom polju može se prikazati pomoću magnetizacije  $M$  koja je definisana relacijom (5), a za  $B = 0$  jednaka je negativnoj vrednosti intenziteta jačine spoljašnjeg magnetnog polja  $H_a$ . To važi za superprovodno stanje, dok je u normalnom stanju:  $M = 0$  (slika 24b).

Kada metal sadrži primese ili kada kristalna struktura nije savršena, proces magnetizacije nije povratan, jer indukcija zavisi od smera promene jačine magnetnog polja (slika 25). Tada nije definisana kritična jačina magnetnog polja, pojavljuje se histerezis i po prestanku delovanja magnetnog polja javlja se zaostali (remanentni) magnetizam, pa je superprovodnik sličan permanentnom magnetu.

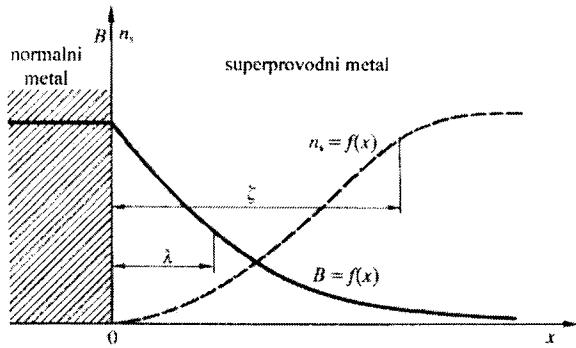


Slika 25: Ponašanje metala sa primesama i sa nesavršenom kristalnom strukturom u magnetnom polju pri temperaturama nižim od kritične temperature

### 3.7.2 Koherentna dužina

Za određivanje osobina provodnika na granici između normalnog i superprovodnog stanja uvodi se pojам koherentne dužine (Pippard, 1953), koji se zasniva na modelu dva elektronska fluida (poglavlje 3.2.1).

Gustina superprovodnih elektrona  $n_s$  postepeno raste od površine ka unutrašnjosti superprovodnog materijala (slika 26). Koherentna dužina  $\zeta$  je definisana kao najkraća udaljenost od površine superprovodnog materijala, na kojoj se još uočava značajna promena gustine superprovodnih elektrona. Ona zavisi od čistoće metala. U čistim metalima koherentna dužina je reda veličine  $10^{-4}$  cm, a opada sa porastom primesa. Kod metala sa velikim procentom primesa ona je približno jednaka srednjem slobodnom putu elektrona.



Slika 26: Intenzitet indukcije magnetnog polja i gustina superprovodnih elektrona, u zavisnosti od udaljenosti od površine kod superprovodnika I vrste

### 3.7.3 Kritična jačina električne struje

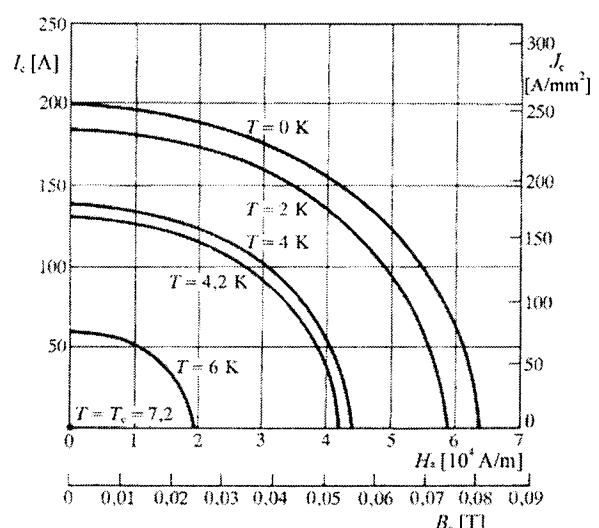
Kada jačina električne struje u superprovodniku postane veća od kritične vrednosti  $I_c$ , on će preći u normalno stanje. Električna struja koja protiče kroz superprovodnik sastoji se od struje (jačine  $I_a$ ), koja teče u tankom površinskom sloju i struje (jačine  $I_i$ ), kao posledica napona, koga je proizveo neki spoljašnji izvor. Jačina ukupne električne struje  $I$  jednaka je zbiru jačina ovih komponenti:  $I_a$  i  $I_i$ . Kada gustina ukupne struje, u nekoj tački, pređe vrednost kritične gustine struje  $J_c$ , provodnik gubi superprovodne osobine.

Gustina površinske struje  $J_a$ , zavisi od magnetne indukcije  $B$  (slika 21), pa kada jačina ukupne električne struje dovoljno poraste, gustina te struje u površinskom sloju provodnika dostići će kritičnu gustinu struje  $J_c$ , a jačina magnetnog polja na površini imaće kritičnu vrednost  $H_c$ . To znači da se kritične vrednosti jačine magnetnog polja  $H_c$  i gustine struje  $J_c$  pojavljuju istovremeno. Dakle, superprovodnik gubi svoje superprovodne osobine u onoj tački površine u kojoj ukupna jačina magnetnog polja, proizvedenog spoljašnjim magnetnim poljem i strujom  $I_i$ , nadmaši kritičnu vrednost magnetnog polja  $H_c$ .

Na kritičnu vrednost jačine magnetnog polja utiče temperatura, pa prema tome i kritična gustina električne struje zavisi od vrednosti temperature superprovodnika. Dakle, osnovna karakteristika superprovodnika je kritična temperatura. Iznad te temperature superprovodnik ima sve osobine normalnog materijala, dok se ispod ove temperature javljaju superprovodna svojstva. U tabelama 4 i 6 prikazani su podaci o kritičnim temperaturama za neke superprovodne elemente i legure.

## 3.8 Vrste superprovodnika

Duže vremena se smatralo da su opisana svojstva karakteristike svih superprovodnika. Zapažena odstupanja za neke superprovodnike, pogotovo za legure i smese, pripisivana su primesama i nečistoćama. Abrikosov je 1957.



Slika 27: Zavisnost kritične struje od spoljašnjeg magnetnog polja i temperature

godine ustanovio da je reč o posebnoj vrsti superprovodnika – *superprovodnicima II vrste*, dok je metal koji u superprovodnom stanju ne propušta magnetno polje – *superprovodnik I vrste*. Međutim, superprovodnik II vrste ponaša se kao smesa provodnika u superprovodnom i normalnom stanju, tzv. mešano stanje.

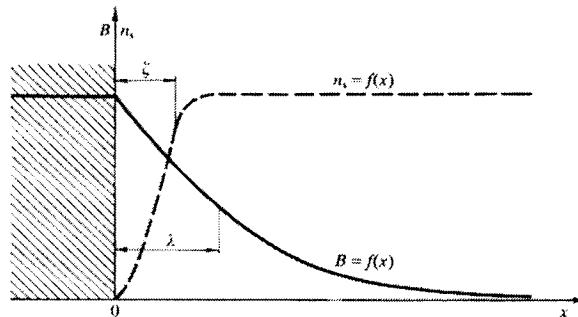
Parametar  $k$ , tzv. Ginzburg-Landauova konstanta, uveden je kao odnos dubine prodiranja  $\lambda$  i koherente dužine  $\zeta$  i bitna je karakteristika superprovodnika. Granična vrednost konstante  $k = 1/\sqrt{2}$ , što znači da će metal imati svojstva superprovodnika II vrste ako je  $k > 0,71$ . Vrednost konstante  $k$  raste sa padom temperature.

Kod prostih (neprelaznih) metala dubina prodiranja je relativno mala:  $\lambda_L \approx 3 \cdot 10^{-8}$  m. Suprotno, Fermijeva brzina elektrona je velika:  $v_F \geq 10^6$  m/s, a i koherentne dužine uzima velike vrednosti (na primer:  $\zeta \approx 10^{-6}$  m za aluminijum). Zbog toga ne važi jednačina Londonovih za opisivanje Majsnerovog efekta, već se on opisuje složenijom – Pipardovom jednačinom. Materijali sa ovakvim osobinama su superprovodnici prve vrste (videti sliku 26).

Kod prelaznih metala i intermetalnih jedinjenja tipa Nb<sub>3</sub>Sn i V<sub>3</sub>Ga:  $\lambda_L \sim 2 \cdot 10^{-7}$  m,  $v_F \sim 10^4$  m/s, kritična temperatura je relativno visoka (na primer za Nb<sub>3</sub>Sn:  $T_c = 18$  K). Pošto je koherentna dužina veoma mala ( $\zeta \sim 2 \cdot 10^{-7}$  m), to je jasno da ovi materijali predstavljaju superprovodnike druge vrste.

Hemijski elementi		$T_c$ [K]	$H_c$ [kA/m]
13	aluminijum	Al	1,20
22	titan	Ti	0,39
23	vanadijum	V	5,30
31	galijum	Ga	1,10
40	cirkonijum	Zr	0,75
41	niobijum	Nb	9,30
42	molibden	Mo	0,93
43	tehnecijum	Tc	7,70
48	kadmijum	Cd	0,50
50	kalaj	Sn	3,70
57	lantan	La	5,90
74	volfram	W	0,01
75	renijum	Re	1,70
76	osmijum	Os	0,71
80	živa	Hg	4,20
81	talijum	Tl	2,40
82	olovo	Pb	7,20
			63,9

Tabela 4: Kritični parametri nekih superprovodnih elemenata



Slika 28: Intenzitet indukcije magnetnog polja i gustina superprovodnih elektrona u zavisnosti od udaljenosti od površine kod superprovodnika II vrste

### 3.9 Odsustvo pobuđenja malih energija

Na mikroskopskom nivou kretanje elektrona po kvantnim orbitama je prigušeno, dok se kod makroskopskih objekata kretanje bez prigušenja ne može objasniti klasičnom fizikom. Dakle, superprovodnost je kvantni fenomen koji se manifestuje na makroskopskoj skali.

Kod modela gasa slobodnih, neinteragujućih elektrona stanje jednog elektrona se karakteriše impulsom  $\vec{p}$  i energijom  $E = \vec{p}/(2m)$ . Osnovno stanje sistema, u saglasnosti sa Paulijevim principom, je takvo da su svi elektroni u stanjima  $\vec{p}$ , koja su sva ispod Fermi-površi, popunjena, a sva stanja iznad Fermi-površi prazna. Da bi se dobilo pobuđeno stanje sistema dovoljno je da se elektron iz prvobitno

popunjeno stanje  $\vec{p}$  ( $p \leq p_F$ ) prenosti u nepunjeno stanje  $\vec{p}'$  ( $p' > p_F$ ).

Energija potrebna za pobuđivanje para elektron-šupljina (u normalnom metalu) je:

$$E_{\vec{p}\vec{p}'} = \frac{\vec{p}'^2 - \vec{p}^2}{2m} \geq 0. \quad (15)$$

Ako oba impulsa ( $\vec{p}$  i  $\vec{p}'$ ) leže u blizini Fermi-površi, energija  $E_{\vec{p}\vec{p}'}$  je mala. Dakle, u gasu slobodnih elektrona (u normalnoj fazi) se javlja ogroman broj pobuđenja malih energija.

Za većinu superprovodnika energija neophodna za kreaciju para pobuđenja treba da je veća od „energije sparivanja”  $2\Delta$  (minimalna energija potrebna za formiranje para pobuđenja), tj.

$$E_{\vec{p}\vec{p}'} \geq 2\Delta. \quad (16)$$

Ovaj energetski „procep” ( $2\Delta$ ) povezan je sa temperaturom prelaza normalno-superprovodno stanje približnim odnosom:

$$2\Delta = 3,5 k_B T_c, \quad (17)$$

gde je  $k_B$  – Boltmanova konstanta.

Veličina  $\Delta$  se eksperimentalno može odrediti pomoću više metoda.

### 1. Merenje specifične toplote pri niskim temperaturama

Minimalna energija neophodna za izvođenje sistema iz osnovnog stanja, kod superprovodnika, može da se odredi pomoću temperaturske promene specifične topline. Kod normalnih metala na niskim temperaturama elektronska specifična toplota se linearno menja sa temperaturom, dok je kod superprovodnika ta zavisnost eksponencijalna. Eksperimentalno određena zavisnost specifične topline od temperature je:

$$T > T_c \Rightarrow C_N \approx \frac{k_B^2 T}{E_F T_c^2}; \quad T < T_c \Rightarrow C_s \approx e^{-1,76 \frac{T}{T_c}} \quad (18)$$

### 2. Merenje apsorpcije elektromagnetskog zračenja

Do stvaranja jednočestične eksitacije apsorpcijom neće doći sve dok je frekvencija elektromagnetskog zračenja niža od granične frekvencije  $\omega_g$ , koja zavisi od temperature. Ako se frekvencija elektromagnetskog zračenja poveća tako da energija fotona  $\hbar\omega_g$  dostigne vrednost  $2\Delta$ , kondenzovani par (iz osnovnog stanja) apsorbuje fotone i prelazi u pobuđeno stanje. To se registruje naglim povećanjem koeficijenta apsorpcije i smanjenjem koeficijenta refleksije i transparencije. Iznad ove frekvencije optičke osobine superprovodnika biće iste kao i kod normalnog metala.

### 3. Tunel-efekat

Superprovodnik i normalni metal razdvojeni su tankim elektro-neprovodnim slojem debljine reda nm, koji čini potencijalnu barijeru među njima. Postojanje konačne verovatnoće prelaska elektrona kroz tu barijeru je registrovani tunel-efekat, veoma osetljiv na osobine superprovodne faze.

### 3.10 Kvantizacija fluksa

Prvu prepostavku vezanu za kvantovanje magnetnog fluksa u superprovodnom stanju materijala postavio je 1950. godine London. On je zaključio da fluks magnetnog polja kroz superprovodni prsten mora biti jednak celobrojnom umnošku kvanta fluksa  $\Phi_L = h/e$ , gde je  $e$  količina elementarnog naielktrisanje, a  $h$  – Plankova konstanta. Potpunije istraživanje ovog fenomena je dovelo do konstatacije da je elementarni kvant fluksa – *fluksion*, dva puta manji od  $\Phi_L$ .

Kvantizaciju fluksa u superprovodnicima prvi put su direktno odredili 1961. godine Diver i Ferbenk, mereći magnetni fluks kroz šupljii cilindar od superprovodnog kalaja, u spoljašnjem magnetnom polju usmerenom duž ose cilindra. Superprovodni cilindar velike debljine u odnosu na londonovsku dužinu  $\lambda_L$  propušta magnetni fluks samo u kvantima elementarnog magnetnog fluksa. Nadeno je da se fluks kroz cilindar uvek menja u skokovima, uzimajući cele vrednosti:

$$\Phi = n \cdot \Phi_0; \quad n = 1, 2, 3, \dots; \quad \Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}. \quad (19)$$

Ovo je predstavljalo značajnu potvrdu da se radi o parovima elektrona, jer dva elektrona ulaze u elementarni kvant fluksa.

### 3.11 Izotopski i Džozefsonov efekat

Džejms Maksvel i Rejnolds sa saradnicima su nezavisno, 1950. godine merili zavisnost temperature prelaza od mase izotopa jona, koji su činili kristalnu rešetku superprovodnika. Našli su da kritična temperatura opada sa porastom mase izotopa i tu zavisnost izrazili relacijom:

$$T_c = \text{const} \cdot M^{-\alpha}, \quad (20)$$

gde je  $M$  molekulska masa, a  $\alpha$  parametar izotopskog efekta.

Serijski eksperimenata je pokazala približno stabilnu vrednost ovog parametra (tabela 5).

Zanimljivo je da je Frelih, ne znajući ove rezultate, predviđao ovakvu relaciju. Razmatrajući elektron-fonon interakciju došao je do relacije prema kojoj je kritična temperatura obrnuto srazmerna kvadratnom korenu iz mase rešetkinih atoma ( $\alpha = 0,5$ ), a eksperimenti su upravo pokazali ovakvu zavisnost.

Izotopski efekat imao je važnu ulogu u razvoju mikroskopske teorije superprovodnosti, jer je sugerisao i ukazao da bi uzrok superprovodnosti trebalo tražiti u elektron-fonon interakciji.

Pored izotopskog efekta superprovodnost karakteriše i postojanje Džozefsonovog efekta, koji se javlja kada su dva makro-stanja međusobno „slabo” povezana. Koncept makroskopskog kvantnog stanja je u eksperimentima sa kvantizacijom fluksa upravo proveren pomoću detektora osjetljivih na kvantu fazu (Džozefsonovi spojevi). Takav spoj čine dva superprovodnika premoštena slabom vezom, kao što su tačkasti kontakti ili oksidna barijera. Bitno je da je barijera dovoljno tanka, da postoji značajno preklapanje talasnih funkcija dva makro-stanja, pa se oni ponašaju kao jedan sistem.

Metal	$\alpha$	Metal	A
Cd	0,5	Re	0,4
Hg	0,5	Ru	< 0,1
Mo	0,3	Sn	0,5
Os	0,2	Tl	0,6
Pb	0,5	Zn	0,4

Tabela 5: Vrednosti parametara izotopskog efekta

### 3.12 BCS teorija

Bardin, Kuper i Šrifer razradili su 1957. godine teoriju kojom je objašnjeno ponašanje metala u superpovodnom stanju<sup>(1)</sup>. BCS teorija pokazuje da na temperaturama nižim od kritične, elektroni prelaze u novo, više uređeno stanje stvarajući parove, koji su nazvani Kuperovi parovi. To su parovi jednakih elektrona, koji imaju suprotne impulse i spinove, tako da su ukupni impuls i ukupni spin jednak nuli. Kuperov elektronski par se može smatrati novom česticom koja u poređenju sa elektronom ima dvostruko nanelektrisanje. Efektivni prečnik Kuperovog para iznosi oko  $10^{-5}$  cm i to je koherentna dužina. Srednja udaljenost normalnih elektrona je mnogo manja i iznosi oko  $10^{-9}$  cm, pa se Kuperovi parovi zbog toga međusobno preklapaju u značajnoj meri. Proizilazi da takvi parovi nisu nezavisni jedni od drugih, već moraju biti u međusobnom čvrstom odnosu, što znači i u istom kvantnom stanju.

Njihova težišta miruju kada kroz superprovodnik ne teče električna struja, odnosno svi se kreću istom brzinom i u istom smeru kada kroz superprovodnik teče električna struja. Ona nastaje zbog kretanja velikog broja Kuperovih parova, koji se svi kreću jednakom brzinom i u istom smeru. Relativno mala brzina kretanja obezbeđuje značajnu vrednost jačine električne struje i ako se kretanje elektrona posmatra kao talas, to je velika talasna dužina koja je i kad jačina električne struje ima veliku vrednost znatno veća od dimenzija kristalne rešetke. U ovim uslovima sudari elektrona su vrlo retki, pa nestaje električna otpornost provodnika. Ova pojava je posledica koherentnog stanja Kuperovih parova koji su svi u istom kvantnom stanju. Tada ne može pojedini par elektrona preći u neko drugo kvantno stanje međusobnim delovanjem elektrona i atomske rešetke, jer bi to značilo da je taj par istrgnut iz sklopa ostalih parova. To je moguće samo kada se prekine veza među elektrona u Kuperovom paru. Međutim, za taj prekid veze potrebna je energija, a kad energije nema ne može doći do međusobnog delovanja elektrona i kristalne rešetke. Pojava električne otpornosti u normalnom provodniku nastaje upravo zbog ovog realnog među-dejstva, a s obzirom da Kuperovi parovi ne razmenjuju energiju sa kristalnom rešetkom, oni se kreću bez ikakve električne otpornosti kroz sredinu koja je tada u superpovodnom stanju.

Pojava da je veliki broj Kuperovih parova u istom kvantnom stanju objašnjava se činjenicom da se elementarne čestice sa nultom vrednošću ukupnog spina pokoravaju Bože-Ajnštajnovoj statistici, prema kojoj u nekom kvantnom stanju može biti bilo koji broj čestica.

Stabilnost superpovodnog stanja nije neograničena. Bez spoljašnjeg uticaja ukupni impuls Kuperovog para jednak je nuli, a pod uticajem spoljašnjeg napona svi takvi parovi dobijaju pozitivan ukupni impuls. Kada taj impuls pređe granicu kritične vrednosti, Kuperovi parovi se raspadaju, a provodnik iz superpovodnog prelazi u normalno stanje. Na ovaj način BCS teorija objašnjava postojanje kritične temperature i kritične vrednosti magnetne indukcije.

Ako se uzmu u obzir i temperaturski efekti, BCS teorija ispostavlja da veličina energetskog gepa opada sa temperaturom i na  $T_c$  postaje jednaka nuli, pa je:

$$T_c \sim \Delta(0) \sim e^{-\frac{\text{const}}{W}} \leq 30 \text{ K} , \quad (21)$$

gde konstanta zavisi od vrste materijala, a  $W$  je matrični element efektivne elektron-elektron interakcije.

<sup>(1)</sup> U njihovu čast teorija je nazvana BCS teorijom, po početnim slovima originalnih prezimena ovih naučnika.

## 4 SUPERPROVODNI MATERIJALI

Svi superprovodni materijali koji superprovode do 30 K, smatraju se *klasičnim* ili *niskotemperaturskim* superprovodnicima. Dugi niz godina se smatralo da će superprovodnost biti isključivo niskotemperaturski fenomen, jer temperatura od 30 K nije bila prevaziđena. Međutim, 1986. godine pronađeni su materijali koji superprovode i do oko  $-100^{\circ}\text{C}$ . Svi superprovodnici sa  $T_c > 77 \text{ K}$  (tačka ključanja azota) su *visokotemperaturski* superprovodni materijali.

Ovakva podela superprovodnika je uvedena iz čisto praktičnih razloga. Niskotemperaturska superprovodnost se održava u aparaturi sa tečnim helijumom (veoma skup i tehničko-tehnološki nezgodan postupak), dok se za visokotemperatursku superprovodnost koristi aparat u sa tečnim azotom (veoma jeftin i tehničko-tehnološki izvodljiv postupak). U pogledu fizičkih karakteristika i specifičnih efekata superprovodnog stanja, nisko i visokotemperaturski superprovodnici se ne razlikuju.

Za praktičnu primenu superprovodnog materijala veoma je važno da on ima što višu kritičnu temperaturu i veće intenzitete kritične jačine magnetnog polja i kritične gustine električne struje, kao i dobre ostale fizičko-hemijske osobine.

### 4.1 Klasični superprovodnici

U razvoju fizike niskih temperatura važan korak načinio je već pomenuti holandski fizičar Kamerling Onnes, koji je 1908. godine u Lajdenu prvi izvršio likvefakciju<sup>(1)</sup>, tj. razradio postupak za dobijanje tečnog helijuma (tačka ključanja helijuma je 4,2 K). Na osnovu tog istraživanja granica niskotemperaturnih istraživanja bila je pomerena do neposredne blizine absolutne nule. Mereći električnu otpornost platine i zlata, a zatim i žive Onnes je zaključio da ona kod metala, približavanjem absolutnoj nuli, pada na nultu vrednost. Posle Onesovih otkrića ispitani su skoro svi elementi periodnog sistema elemenata i njihove legure, u cilju određivanja kritičnih parametara superprovodnosti. Pri normalnim uslovima i atmosferskom pritisku superprovodnost je otkrivena kod 47 hemijskih elemenata (tabela 4). Uočeno je da metali, koji su među najslabijim provodnicima na sobnoj temperaturi, imaju najbolje superprovodne karakteristike. Najveću kritičnu temperaturu ima niobijum,  $T_c = 9,3 \text{ K}$ . Kritične vrednosti jačine magnetnog polja odnose se na temperaturu sasvim blisku absolutnoj nuli. U komercijalne svrhe, pod normalnim uslovima, mogu se koristiti elementi niobijum, olovo, vanadijum i tehnicijum, zbog niskih kritičnih temperatura, a u specijalnim uslovima kalaj i indijum.

Superprovodnik	$T_c [\text{K}]$
Nb <sub>3</sub> Sn	18,4
Nb <sub>3</sub> Al <sub>0,8</sub> Ge <sub>0,4</sub>	20,1
Nb <sub>3</sub> Al	17,5
Nb <sub>3</sub> Au	11,5
Nb <sub>3</sub> Ga	20,3
Nb <sub>3</sub> Ge	23,2
Nb <sub>9</sub> N	15,0
NbC	10,5
MoN	18,5
Mo <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	11,7
Mo <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	14,0
Pb <sub>2</sub> Au	7,0
PbTl <sub>8</sub>	0,6
TaSi	4,4
Ti <sub>0,4</sub> Nb <sub>0,6</sub>	10,5
Ti <sub>0,61</sub> Zr <sub>0,06</sub> Nb <sub>0,27</sub> Ta <sub>0,06</sub>	8,0
Tl <sub>3</sub> Bi <sub>5</sub>	6,4
Tl <sub>2</sub> Hg <sub>5</sub>	3,8
Tl <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	5,2
V <sub>3</sub> Al	11,6
V <sub>3</sub> Ga	16,5
V <sub>3</sub> In	13,9
VSi	17,1
ZrN	9,5
Zr <sub>0,2</sub> Nb <sub>2,8</sub>	11,0

Tabela 6: Kritične temperature nekih superprovodnih legura

<sup>(1)</sup> Likvefakcija je postupak pri kome se gas prevodi u tečno stanje.

Relativno male vrednosti intenziteta jačina kritičnih magnetnih polja ( $10 - 10 \text{ kA/m}$ ) dopuštaju male gustine električnih struja (približno  $10 - 100 \text{ A/cm}^2$ ). Pošto karakteristike elementarnih superprovodnika nisu pogodne za njihovu primenu u energetici, jer su potrebne znatno veće vrednosti kritičnih parametara, zato se koriste superprovodna jedinjenja i legure koje imaju bolje osobine (tabela 6). Najpoznatija superprovodna legura je  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  čija je kritična gustina električne struje iznad  $1 \text{ kA/mm}^2$  koja se koristi za izradu multivlaknaste superprovodne žice u provodnoj bronzanoj matrici sa kritičnom gustinom električne struje  $J_c = 1,7 \text{ kA/mm}^2$  pri kritičnoj temperaturi  $T_c = 3,2 \text{ K}$  u spoljašnjem magnetnom polju jačine  $6,5 \text{ MA/m}$ . U jednoj žici može da bude i više hiljada vlakana, a debljina jednog vlakna je oko  $100 \mu\text{m}$ .

Metalne superprovodne matrice imaju višestruku ulogu: poboljšavaju mehaničke karakteristike žice, smanjuju količinu superprovodnog materijala pri istoj jačini električne struje, poboljšavaju stabilnost superprovodnog stanja bez smanjivanja elektromagnetne sprege između superprovodnih vlakana i povećavaju kritičnu gustinu električne struje. Od  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  se izrađuju i superprovodne trake, koje se dobijaju procesom površinske difuzije, pri kritičnom magnetnom polju  $H_c = 3 \text{ MA/m}$  i kritičnom gustinom električne struje  $J_c > 4 \text{ kA/mm}^2$ .

Legure  $\text{Ti}_x\text{Nb}_{3-x}$  i više komponente legure  $\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{Nb}_z$  sa dodatkom  $\text{Ta}_\delta$ , gde je  $\delta = 1 - x - y - z$ , imaju zavidne mehaničke karakteristike i lako se obrađuju. Ove legure imaju malu kritičnu temperaturu ( $T_c < 10 \text{ K}$ ), ali dosta veliku kritičnu gustinu struje, pa se koriste za izradu rotora superprovodnog generatora.

#### 4.2 Visokotemperaturski superprovodnici

Danas izuzetno interesovanje predstavljaju visokotemperaturski superprovodnici. Veliki uspeh u ovoj klasi superprovodnika postigli su 1986. godine švajcarski naučnici Bednorc i Miler u IBM-ovoj laboratoriji u Cirihi. Naime, radi se o  $\text{Re}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  keramici<sup>(1)</sup>. Interes za istraživanje u ovom pravcu leži u činjenici da se ovi oksidi „spravljuju“ relativno lako, te se mogu proizvoditi i u manjim laboratorijama, a kritični parametri su relativno visoki. Najproblematičnija stvar vezana za superprovodne keramike je da se nisu pokazale kao stabilne u dužem vremenskom periodu, tj. one spontano („starenjem“) gube superprovodne osobine.

#### 4.3 Organski superprovodnici

Nakon otkrića visokotemperaturskih superprovodnih keramika, u poslednje vreme pažnja istraživača se sve više okreće ka organskim superprovodnicima zbog njihovih interesantnih karakteristika i njihove široke potencijalne primene. Naučnik Litl je postavio teorijsku hipotezu, koja prepostavlja da u linearnim organskim lancima sa polarizovanim bočnim grupama postoji visokotemperaturska superprovodnost. Obrazovanje superprovodnih parova zavisi od elektronske polarizacije bočnih organskih molekulskih grupa, a ne kao kod običnih superprovodnika od deformacije kristalne rešetke, tj. sa fonom. Prema Litlovom modelu, do efektivnog privlačenja elektrona dolazi zbog pomeranja valentnih elektrona u bočnim ugljovodoničnim grupama. Mehanizam je povezan sa interakcijom elektrona sa pobuđenim stanjima, odnosno eksitacijama valentnih elektrona bočnih ugljovodoničnih grupa, pa se zbog toga ovaj tip obrazovanja superprovodnih parova je eksitonski.

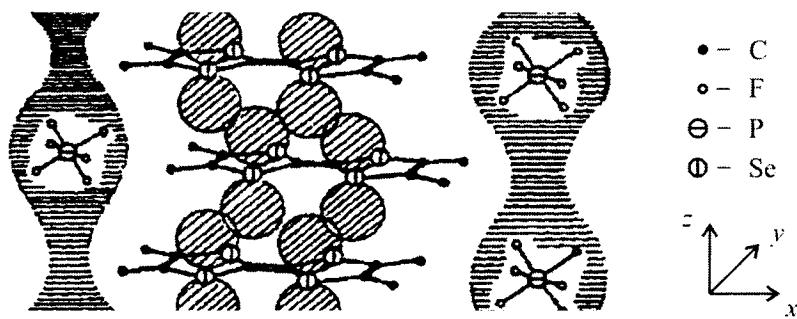
---

<sup>(1)</sup> Sa Re su obeleženi elementi retkih zemalja.

Kritična temperatura – temperatura prelaska u superprovodno stanje, srazmerna je energiji kvazičestice (fonona ili eksitona), koja je odgovorna za superprovodno sparivanje. Kako je kritična temperatura eksitonskih superprovodnika nekoliko stotina puta viša od kritične temperature običnih (fononskih) provodnika<sup>(1)</sup>, to znači da je očekivana kritična temperatura, koju predviđa eksitonski mehanizam superprovodnosti, na nivou sobne, ako ne i viših temperatura. Međutim, potrebno je napomenuti, da eksitonski mehanizam sparivanja elektrona još uvek nije u potpunosti potvrđen.

#### 4.3.1 Polimerni superprovodnici

Naučnici su 1973. godine uspeli da sintetiziraju neorgansko jedinjenje, polimer poli-sumpor-nitrid ( $\text{SN}$ )<sub>n</sub>, provodno na sobnoj temperaturi i superprovodno na temperaturi ispod 0,3 K. Nakon neorganskog, 1979. godine, otkriven je i organski superprovodnik  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  pod nazivom tetrametil-tertraselenofulvalen-heksafluorfosfat ( $T_c = 1,2 \text{ K}$ ,  $p = 1,2 \text{ GPa}$ ).



Slika 29: Kristalo-elektronska struktura organskog superprovodnika

Na slici 29 prikazana je prostorna struktura organskog superprovodnika  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  u kojem lanci TMTSF i  $\text{PF}_6^-$  obrazuju naizmenične paralelne slojeve duž  $x$ -ose, pri čemu anjoni  $\text{PF}_6^-$  ne učestvuju neposredno u provođenju električne struje. Električna provodnost se pretežno ostvaruje duž  $z$ -ose lanaca TMTSF, duž koje postoji preklapanje nesparenih  $\pi$ -elektronskih talasnih funkcija susednih TMTSF-molekula. Pri normalnom pritisku i temperaturi ispod 12 K, ovo jedinjenje se ponaša kao dielektrik. Ako se povisi pritisak, interakcija između susednih lanaca onemogućuje prelaz provodnika u dielektrik i nastaje prelaz provodnik – superprovodnik.

Trebalo je postići veće preklapanje talasnih funkcija susednih TMTSF lanaca, ali pri normalnom pritisku. To je ostvareno kod jedinjenja  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , kod kojeg  $\text{ClO}_4^-$  grupa omogućava da susedni TMTSF lanci budu bliže raspoređeni kao i prelaz u superprovodno stanje pri kritičnoj temperaturi od 1,3 K. Kvazi-dvodimenziona elektronska struktura ovih jedinjenja omogućava prelazak u superprovodno stanje pri normalnom pritisku.

#### 4.3.2 Fulerenska superprovodnost

Novo poglavlje u istraživanju superprovodnika nastalo je otkrićem fulerena, koji se mogu dopirati alkalnim (H, Li, Na, K, Rb i Cs) i drugim metalima, nakon čega postaju superprovodni. Molekul  $\text{C}_{60}$  je na sobnoj temperaturi dielektrik, međutim, molekuli metalo-organskog tipa  $\text{M}_3\text{C}_{60}$ , gde je M oznaka za metal, postaju superprovodnici na sve višim temperaturama.

S obzirom da u gusto pakovanoj površinski centriranoj kubnoj rešetki fulerena postoje međuklasterske šupljine, dve tertaedarske radijusa 0,112 nm i jedna oktaedarska radijusa

<sup>(1)</sup> Masa elektrona je približno  $10^5$  puta manja od mase jona.

0,206 nm po jednom molekulu  $C_{60}$ , moguće je dopiranje fulereneskog kristala alkalnim metalima, koji pri tome zauzimaju intersticijske položaje. Svi poznati fulereni superprovodnici dopirani alkalnim metalima imaju istu stehiometrijsku formulu  $A_3C_{60}$ , gde je A atom alkalinog metala. Tri jona alkaličnih metala po jednom molekulu  $C_{60}$  popunjavaju tri šupljine kristalne celije. U tabeli 7 dat je pregled osobina pojedinih  $A_3C_{60}$  superprovodnika. Pored ove, postoji još pet poznatih kristalnih struktura dopiranih fulerena (koje su izolatori):

- zapreminske centrirane tetragonalne faze  $A_4C_{60}$ ,
- zapreminske centrirane kubne faze  $A_6C_{60}$  i
- površinske centrirane kubne faze  $AC_{60}$ ,  $A_2C_{60}$  i  $A_6C_{60}$ .

Novija istraživanja su pokazala da superprovodne osobine poseduju i fulereni dopirani zemnoalkalnim metalima (na primer:  $Ca_5C_{60}$  i  $Ba_6C_{60}$ ).

Tabela 7: Konstante rešetke i kritične temperature za neke fulerene dopirane alkalnim metalima

Zbog veoma velike osjetljivosti na oksidaciju, fulereni dopirani alkalnim metalima su nestabilni na vazduhu, te se većina merenja vrši u zaštitnoj atmosferi inertnog gasa. Za razliku od dopiranja alkalnim metalima, postoji mogućnost „šupljinskog“ dopiranja halogenim elementima. Umesto čistih halogenih elemenata, koriste se interhalogeni ( $JCl$ ,  $JBr$ ), jer poseduju velik električni dipolni moment i znatno su reaktivniji.

Fulerenski superprovodni materijali za sada drže rekord u veličini kritične temperature za organske superprovodnike. Nesumnjiva prednost fulerenih superprovodnika nad visoko-temperaturskim superprovodnicima je njihova prostorna izotropnost, tj. trodimenzionost, koja daje znatno veću mogućnost njihove primene.

#### 4.3.3 Model fulereneskog superprovodnog kristalnog filma

U početku su ispitivani uglavnom polikristalni dopirani tanki filmovi, jer su postupci za dobijanje monokristala još nisu bili razvijeni. Kod  $K_3C_{60}$  filmova je merenje električne otpornosti dalo temperaturu prelaza od 5 K, a merenje magnetizacije 19,2 K. Redukcija kritične temperature određene merenjem električne otpornosti potiče od granularnosti materijala. Veličina zrna polikristalnog filma je mala (6 nm) i preko aktivacione energije slobodnih nosilaca nanelektrisanja znatno utiče na otpornost. Za električnu otpornost normalne faze se dobija da eksponencijalno zavisi od aktivacione energije, što ukazuje da se prilikom ispitivanja normalnih i superprovodnih osobina polikristalnog fulereneskog superprovodnog filma mora uzeti u obzir granularnost materije. Merenjem električne otpornosti polikristalnog filma može se odrediti prosečna veličina zrna. Razvojem tehnike dobijeni su i monokristalni uzorci fulerenih superprovodnika.

Na osnovu izražene granularnosti (sitnozrnasta struktura fulereneskog superprovodnika), model kristalnog filma može da se prilagodi fulerenom superprovodnom filmu, u okviru koga se može ispitati uticaj granica sistema na spektre i stanja elementarnih pobuđenja (fonona i elektrona) i njihov udeo u termodinamičkom ponašanju. Rezultati istraživanja tankih kristalnih filmova pokazuju pojavu energetskih gepova u zakonima disperzije fonona i elektrona, koji su nesvojstveni za masivne uzorke i koji zavise od graničnih parametara. Veličine gepova brzo

opadaju sa povećanjem debljine filmova, odnosno uvećavanjem zrna, što sugerira na slojevitu strukturu fulerenih superprovodnika.

Za ultratanke filmove (debljine nekoliko konstanti rešetke) i navedene podatke za alkalne fulerenke superprovodnike u tabeli 7, procena za aktivacione temperature (temperature pridružene odgovarajućim gepochima) su:

$$T_a^f = 10 \div 20 \text{ K} \text{ i } T_a^e = 30 \div 40 \text{ K}. \quad (22)$$

Prihvatajući BCS prilaz, kritične temperature alkalnih fulerenih superprovodnika se mogu proceniti na:

$$T_c^{AFS} \approx T_a^f (+) T_a^e (+) T_c^{BCS} \sim 100 \text{ K}. \quad (23)$$

Istim postupkom sa podacima za JCl fulerenki superprovodnik se može dobiti:

$$T_c^{JClFS} \leq 200 \text{ K}. \quad (24)$$

Ovi rezultati su veoma ohrabrujući i daju prednost organiskim superprovodnicima nad visokotemperaturskim superprovodnicima.

Postoje hipoteze da usled specifične interakcije JCl molekula velikog električnog dipolnog momenta sa visoko-simetričnim molekulama  $C_{60}$  postoji neki drugi mehanizam sparivanja elektrona različit od fononskog. Podatak za kritičnu temperaturu:  $T_c > 60 \text{ K}$ , ukazuje da bi JCl fulerenki superprovodnik uskoro mogao dostići kritične parametre visokotemperaturskih superprovodnika i „prevazići azotne temperature”.

#### **4.4 Mogućnost primene superprovodnika**

Snažni superprovodni magneti su mnogo manji od klasičnih magneta. Generatori sa superprovodnim namotajima generišu istu količinu elektriciteta sa manjim energetskim gubicima. Generisana električna energija se dalje prenosi provodnicima od superprovodnog materijala. Ovu energiju je moguće skladištiti u superprovodnim namotajima kroz dug vremenski period i to bez značajnijih gubitaka.

Sposobnost superprovodnika da provode električnu struju bez električne otpornosti može biti iskorišćena u distribuciji električne energije. Koristeći klasične provodnike kao što su bakar i aluminijum, gubici električne energije su značajni zbog toplotnih gubitaka koji se javljaju u ovim materijalima. Napredak u primeni superprovodnika zavisi i od toga da li će se uspeti u dobijanju provodnika od krtih keramika, a da se pri tome očuva kritična temperatura iznad 77 K kao i mogućnost provođenja električne struje velike gustine.

Superprovodni magneti su postali značajni elementi i drugih tehnologija. U medicini sve važniju ulogu u dijagnostici ima magnetna rezonancija. Uređaji pomoću kojih se dobijaju slike magnetnom rezonancijom, zahtevaju jako magnetsko polje koje se upravo postiže superprovodnim materijalima. Jako magnetsko polje je potrebno i za akceleratore čestica, koji se koriste u fizici visokih energija, a može se dobiti jedino pomoću superprovodnih magneta.

Otkriće visokotemperaturskih superprovodnika približilo je snove ranijih generacija naučnika ostvarenju. Mogućnosti primene superprovodnika koje se trenutno ispituju, ogledaju se pretežno u primeni niskotemperaturskih superprovodnika u postojećim tehnologijama. Trenutna primena visokotemperaturskih superprovodnika obuhvata: sisteme za prikaz slike u medicini, uređaje koji se koriste kao magnetski štitnici, infracrvene senzore, uređaje za obradu analognih

signala kao i mikrotalasne uređaje. Boljim shvatanjem osobina superprovodnih materijala, njihova upotreba će rasti u prenosu električne energije, u generatorima sa superprovodnim magnetima, u skladištenju energije, u akceleratorima čestica, u „lebdećem” javnom prevozu, rotacionim mašinama itd.

Značajna primena superprovodnika se očekuje u elektronici. Minijaturizaciju u izradi računarskih čipova kao i povećanje brzine rada i prenosa informacija omogućiće primena novih superprovodnih filmova.

Upotreba superprovodnika u prevozu je već realnost u visoko razvijenim zemljama, pre svih Japanu. Prototip „lebdećeg” voza je konstruisan upotrebom superprovodnih magneta i tečnog helijuma kao sredstva za hlađenje.

Porastom kritične temperature uvećavaće se i primena superprovodnika. Za razliku od tečnog helijuma, veću primenu superprovodnih materija u industriji omogućio je tečni azot. Otkriće superprovodnika na sobnoj temperaturi, u budućnosti, uveće superprovodne uređaje u svakodnevni život.

Visokotemperaturski superprpovdnici su najnovija otkrića istraživačkih laboratorijskih. Njihova komercijalna primena zasnovana je na uvođenju superprovodnih materijala u postojeće tehnologije. Saradnjom nezavisnih istraživačkih grupa, kao i grupa finansiranih od strane vlada i multinacionalnih kompanija, upotreba visokotemperaturskih superprovodnika biće realnost u ne tako dalekoj budućnosti. Ipak, vremenski period između otkrića i praktične primene često je veoma dug. Tako na primer, laser je otkriven početkom 60-tih godina XX veka, a široka praktična primena mu je pronađena tek krajem veka, u hirurgiji, komunikaciji, informatici i dr. Brz napredak na polju superprovodnosti navodi nas na zaključak da je primena superprovodnih materijala ograničena jedino vremenom i maštom čoveka.

Primena superprovodnika	Sadašnjost	Budućnost
<b>Medicina</b>		
magnetna rezonancija	⊗	
biotehnički inženjerинг		⊗
<b>Elektronika</b>		
tranzistori		⊗
veze između komponenti u uređajima		⊗
akceleratori čestica	⊗	
senzori	⊗	
<b>Industrija</b>		
separacija	⊗	
magneti	⊗	
magnetni štit		⊗
<b>Proizvodnja energije</b>		
motori		⊗
generatori		⊗
skladištenje energije		⊗
prenos energije		⊗
fuzija		⊗
transformatori i induktori		⊗
<b>Transport</b>		
magnetna levitacija vozila		⊗
brodski pogon		⊗

Tabela 8: Primena superprovodnika u sadašnjosti i u budućnosti

## 5 ZAKLJUČAK

Današnji život čoveka ne može da se zamisli bez stalne upotrebe električne energije (telekomunikacioni sistemi, saobraćaj, zdravstvo, rad u industriji, bankarstvo, trgovina, ugostiteljstvo, prosveta, poljoprivreda i ostale privredne i istraživačke grane). Prirodni izvor energije (drvo, voda, nafta, zemni gas i ugalj) se sve više eksploatišu, a dobro se zna da su njihove rezerve na Zemlji u ograničenim količinama. Postoje i drugi vidovi korišćenja energije – solarna energija, energija plime i oseke, energija morskih talasa i vetrova, ali je njihova primena ograničena geografskim područjem i trenutnom (ne)rentabilnošću. Nuklearna energija je, svakako, zauzela značajno mesto u energetskoj primeni i istraživanjima fizike XX i XXI veka, ali problem nuklearnog goriva i otpada još uvek nije rešen na odgovarajući način. Za opšte ljudsko dobro treba što racionalnije proizvoditi i trošiti električnu energiju.

Rešenje je u prenosu električne energije bez gubitaka, što omogućavaju superprovodni materijali. Efekat superprovodnosti se ostvaruje na dovoljno niskim temperaturama i tada materijal gubi električnu otpornost i prelazi u dijamagnetsko stanje. Tada električna struja kroz njih može da protiče bez gubitka, ali i da se akumulira u njima dovoljno dugo. Superprovodno stanje, pored nulte električne otpornosti i idealnog dijamagnetizma, karakterišu kritični parametri (temperatura, jačina magnetnog polja, gustina električne struje), Džozefsonov efekat, Kuperovi parovi elektrona, istrajne električne struje, ...

Dosadašnje kritične temperature dobijene kod organskih superprovodnika su veoma daleko od sobnih temperatura, što ukazuje da je u njima ostvaren obični fononski mehanizam superprovodnosti. Međutim, velike mogućnosti organske hemije verovatno će omogućiti sintezu materijala sa znatno većim kritičnim temperaturama od postojećih, koji bi imali značaja i za praktičnu primenu. Primene molekula C<sub>60</sub> se očekuju u bliskoj budućnosti u mnogim oblastima. U mikroelektronici GaAs-kola, superprovodni slojevi na bazi molekula C<sub>60</sub> zadržavaju kontinuitet sa monokristalnom podlogom, omogućavajući izradu narednog monokristalnog GaAs-sloja za novi nivo trodimenzionog kola. Očekuju se primene i u izradi superprovodnih nanoelektronskih delova, Ni–C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> baterija i akumulatora najveće kapacitivnosti, kao i za hemijsko skladištenje vodonika u čvrstom stanju.

Za praktičnu primenu organskih superprovodnika je još rano, jer se javlja niz problema. To su uglavnom mnogobrojni procesi ubacivanja atoma u molekulsku matricu i njihov uticaj na kritičnu temperaturu. Zatim, problem određivanja elektronskog spektra, pa istraživanje formiranja provodne zone i uticaja svojstava nosioca nanelektrisanja, te uzajamnog dejstva nosioca nanelektrisanja i njihove interakcije sa drugim elementarnim pobuđenjima (fononima, eksitonima – ako se oni nalaze u metalnoj fazi), kao i sam mehanizam (eventualnog, tj. potencijalnog) sparivanja.

## 6 LITERATURA

1. Milan Dimitrijević:  
FULERENI U ASTROFIZICI,  
*Fullerenes and Nanotubes Review* 1 (2), 1 (1997).
2. Henry Ehrenreich and Frans Spaepen:  
SOLID STATE PHYSICS: ADVANCES IN RESEARCH AND APPLICATIONS,  
Vol. 48, *Cambridge*, Massachussetts 1994.
3. Radoš Gajić:  
ISTRAŽIVANJA VISOKOTEMPERATURSKIH SUPERPROVODNIKA  
U INSTITUTU ZA FIZIKU U BEOGRADU,  
*Fullerenes and Nanotubes Review* 1 (4), 65 (1997).
4. Đuro Koruga:  
ELEKTRON, SKENIRAJUĆA TUNELSKA MIKROSKOPIJA I MOLEKUL C<sub>60</sub>,  
*Fullerenes and Nanotubes Review* 1 (4), 75 (1997).
5. Radmila Kostić, Dejan Raković i Mirjana Grujić:  
SIMETRIJA I VIBRACIONI SPEKTRI C<sub>60</sub> I NEKIH SRODNIH MOLEKULA,  
*Fullerenes and Nanotubes Review* 1 (4), 55 (1997).
6. Dejan Raković:  
PREGLED OSNOVNIH METODA I TEHNIKA KARAKTERIZACIJE  
FIZIČKIH SVOJSTAVA FULERENA,  
*Fullerenes and Nanotubes Review* 1 (2), 53 (1997).
7. Sladjana M. Stojković i Stevo K. Jaćimovski:  
SUPERPROVODNOST: FENOMEN, EFEKTI I MATERIJALI,  
*Fullerenes and Nanotubes Review* 1 (4), 5 (1997).
8. Jovan Šetrajčić:  
SUPERPROVODNOST,  
*Zmaj*, Novi Sad 2001.
9. Jovan P. Šetrajčić i Darko V. Kapor:  
ISTORIJSKI PREGLED OTKRIĆA I ISTRAŽIVANJA SUPERPROVODNOSTI,  
*Fullerenes and Nanotubes Review* 1 (4), 1 (1997).
10. Dragana Tankosić i Đuro Koruga:  
OSNOVI DOBIJANJA FULERENA  
U VISOKOFREKVENTNOM LUČNOM PRAŽNJENJU,  
*Fullerenes and Nanotubes Review* 1 (2), 3 (1997).
11. Igor Vragović i Dejan Raković:  
FULERENSKI SUPERPROVODNICI,  
*Fullerenes and Nanotubes Review* 1 (4), 49 (1997).

**UNIVERZITET U NOVOM SADU**  
**PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET**  
**DEPARTMAN ZA FIZIKU**  
**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

- Redni broj:  
RBR
- Identifikacioni broj:  
IBR
- Tip dokumentacije: *Monografska dokumentacija*  
TD
- Tip zapisa: *Tekstualni štampani materijal*  
TZ
- Vrsta rada: *Diplomski rad*  
VR
- Autor: *Jelena Grujić, br. dos. 1039/99*  
AU
- Mentor: *dr Jovan Šetrajčić, redovni profesor, PMF Novi Sad*  
MN
- Naslov rada:  
*Fulereni i superprovodnost*  
NR
- Jezik publikacije: *Srpski (latinica)*  
JP
- Jezik izvoda: *Srpski*  
JI
- Zemlja publikovanja: *Jugoslavija*  
ZP
- Uže geografsko područje: *Vojvodina*  
UGP
- Godina: 2002.  
GO
- Izdavač: *Autorski reprint*  
IZ
- Mesto i adresa:  
*Prirodno-matematički fakultet,  
Trg D. Obradovića 4, 21000 Novi Sad*  
MA
- Fizički opis rada: (6/32/11/8/15/14/0)  
FO
- Naučna oblast: *Fizika*  
NO
- Naučna disciplina:  
*Fizika čvrstog stanja*  
ND
- Predmetna odrednica/ključne reči:  
*fuleren, superprovodnost, kristalni filmovi, kritična temperatura*  
PO
- Čuva se: *Biblioteka Instituta za fiziku,  
PMF Novi Sad*
- Izvod: *U radu su prikazane najvažnije fizičke osobine fulerena i superprovodnih materijala, sa posebnim osvrtom na fulerenske superprovodnike.*  
*Na osnovu veličina energetskih geopolova fonona i elektrona u fulerenskim filmovima izvšena je procena veličine kritičnih temperatura. Najoptimističiji rezultat dođen je za JCl fulerenski superprovodni film.*  
IZ
- Datum prihvatanja teme od strane Veća:  
.. .08.2002. godine  
DP
- Datum odbrane:  
04.09.2002. godine  
DO
- Članovi komisije:
  - Predsednik:  
*dr Bratislav Tošić,  
redovni profesor, PMF Novi Sad*
  - Članovi:  
*dr Jovan Šetrajčić,  
redovni profesor, PMF Novi Sad*  
*dr Miroslav Veskovčić,  
redovni profesor, PMF Novi Sad*  
KO