

ПРИМЉЕНО:	19. X 1998
ОРГАНИЗАЦИЈА:	Б. Р. О. Ј.
0603	9/279

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ИНСТИТУТ ЗА ФИЗИКУ

- ДИПЛОМСКИ РАД -

ТЕРМОДИНАМИКА ТАНКИХ
ЕЛЕКТРОНСКИХ ФИЛМОВА

МЕНТОР

ПРОФ. ДР ЈОВАН ШЕТРАЈЧИЋ

КАНДИДАТ

МИРОСЛАВ ЂОРЂЕВИЋ

Нови Сад, 1998. године

„Ништа није практичније од теорије.“

Л.Болцман

Најтоплије се захваљујем свом ментору проф. др Јовану Шетрајчићу и колегиници мр Слађани Стојковић на великој помоћи приликом израде овога рада. Посебно се захваљујем својим родитељима, као и супрузи Сузани, који су ми пружили подршку и разумевање.

Садржај

1	Увод	4
2	Електрони у кондензованој материји	5
2.1	Модел фермионског гаса	5
2.2	Таласни вектор и густина електронских стања	7
2.3	Брзина, убрзање и ефективна маса електрона	8
3	Физичке карактеристике суперпроводника	9
3.1	Критични параметри суперпроводности	9
3.2	Енергетски процеп суперпроводника	10
3.2.1	Мерење специфичне топлоте	10
3.2.2	Мерење апсорпције електромагнетног зрачења	12
3.2.3	Тунел ефекат	12
3.3	Слојевита структура високотемпературских суперпроводника	12
4	Електрони у неограниченим кристалима	14
4.1	Закон дисперзије	14
4.2	Термодинамичка својства - топлотни капацитет и ентропија	16
5	Електрони у филм-структурама	19
5.1	Спектри и стања електрона	19
5.2	Термодинамика танких филмова	24
5.2.1	Топлотни капацитет електронског подсистема	24
5.2.2	Електронски удео у ентропији	28
6	Закључак	30
7	Литература	31

1 Увод

Испитивање електронског понашања, који, поред фононског представља фундаментални физички подсистем, је од значаја из разлога што су управо (квази)слободна наелектрисања носиоци свих транспортних и термичких процеса у физици кондензоване материје, а посебно интересантно је њихово понашање у суперпроводном стању јер га карактерише спаривање фермиона.

Зашто баш у кристалним филмовима¹? Треба указати на бар три разлога. Прво, високотемпературски суперпроводници су слојевите структуре, тј. они практично представљају скуп слабо интерагујућих танких филмова. Логично је претпоставити да се у физичким карактеристикама танких филмова крију корени високотемпературске суперпроводности. Други разлог је нагли развој технике синтеровања ових структура. Трећи разлог је да су експерименталне технике (епитаксија молекулским снопом) изванредно усавршене тако да се параметри структуре могу мењати по вољи.

Овај рад са још једног аспекта осветљава појаву суперпроводљивости која се свакако може убројати у ред оних физичких феномена који од свог открића па до данас непрекидно заокупљају пажњу истраживача. Наиме, овде су на основу нађених закона дисперзије у идеалним бесконачним кристалима и филм-структурама испитане термодинамичке величине (унутрашња и слободна енергија), те помоћу њих и основне термодинамичке (макроскопске) карактеристике топлотни капацитет и ентропија. У раду је обухваћен само удео наелектрисања у термодинамичким особинама, али и он, у ограниченим кристалним структурама, трпи знатне измене. Ово истраживање је значајно због једноставног експерименталног мерења поменутих величина одакле се добијају важне информације како о термодинамичком понашању, тако и о суперпроводним својствима филмова. Овде је извршена анализа идеалних бесконачних кристалних структура, а затим исти метод примењен на филм-структуре.

Поменута анализа вршена је коришћењем метода двовременских температурских Гринових функција² који се данас веома често користи у квантној теорији чврстог стања. Захваљујући уграђеној статистици, тај метод се успешно примењује код израчунавања како микроскопских тако и макроскопских, равнотежних и неравнотежних својстава кристала. Примењени метод је одабран због погодности које нам нуди дефиниција полова Гринових функција³.

¹ Филмови представљају бесконачне структуре у свим кристалним равнима паралелним двема граничним површинама, које су нормалне на један приоритетан правац, дуж кога је посматрани систем ограничен.

² Постоје и други методи помоћу којих се овај проблем може третирати: метод Хајзенбергових једначина кретања, метод малих пертурбација, метод таласних функција и сл.

³ Реални делови полова Гринових функција су пропорционални енергијама елементарних ексцитација (побуђења) које се јављају у систему (одакле добијамо њихов закон дисперзије), а имагинарни - реципрочним вредностима времена живота тих ексцитација.

2 Електрони у кондензованој материји

Велики број важних физичких особина могу се разумети полазећи од модела слободних електрона по коме се најслабије везани електрони атома крећу слободно по запремини метала. Валентни електрони постају проводници електрицитета и називају се проводни електрони. Силе између проводних електрона и јона се занемарују, тј. сматра се да се проводни електрони могу кретати свуда у унутрашњости узорка. Укупна енергија је једнака кинетичкој, што значи да се потенцијална не узима у обзир.

Познато је да је стварна расподела проводних електрона резултат утицаја јаког електричног потенцијала јона. Употребљивост овог модела зависи од кинетичких својстава проводних електрона. Поставке овог модела биле су дате много пре открића квантне механике. Класична теорија је имала неколико успеха, али и недостатака. У успехе спадају извођење Омовог закона ($\vec{j} = \sigma \vec{E}$) и извођење везе између електричне и топлотне проводности. Међутим, тотални неуспех је доживела у објашњењу топлотног капацитета и парамагнетне суспендибилности проводних електрона. Затим, помоћу класичне теорије не може да се објасни постојање дугог слободног пута електрона. Проводни електрон може да се креће у металу по правој путањи дужине већег броја међуатомских растојања а да се не судари са другим електронима или атомским остацима. Проводни електрони се, у том смислу, понашају као гас неинтерагујућих честица. Разлози за то су следећи.

- Слободан електрон не скреће под утицајем јона уређених у периодичну решетку, јер се таласи материје простиру слободно у периодичним структурама.
- Проводни електрони се ретко сударају са другим електронима, што је последица Паулијевог принципа искључења.

2.1 Модел фермионског гаса

Електрони у металима се могу, уз грубље апроксимације, посматрати као и електрони у Фермијевом гасу слободних честица (гас слободних неинтерагујућих електрона подвргнутих Паулијевом принципу), када су енергије задате кинетичком енергијом транслације:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.1)$$

где је $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$ - таласни вектор. У случају када је $e^{\eta} \ll 1$; $\eta = \frac{\mu}{\theta}$, $\theta = k_B T$ (μ - хемијски потенцијал), тј. ако је топлотна енергија знатно нижа од хемијског потенцијала: $\mu \gg \theta$ квантни ефекти постају доминантнији. Честице се покоравају Паулијевом принципу и на апсолутној нули оне попуњавају редом најнижа квантна стања. Такав гас се назива потпуно дегенерисаним фермионским гасом. Значај Паулијевог принципа се знатно манифестује у изгледу функције расподеле основног стања фермиона - Ферми-Диракове функције:

$$f_0(E) = \left[\exp\left(\frac{E - \mu}{\theta} + 1\right) \right]^{-1}, \quad (2.2)$$

која на $T = 0$ К, има вредност: $f_0(E) = \begin{cases} 1 & E \leq \mu_0 \\ 0 & E > \mu_0 \end{cases}$, где је μ_0 - вредност хемијског потенцијала на апсолутној нули.

На апсолутној нули сва стања са енергијама мањим од μ_0 су попуњена, а виша енергетска стања су празна, па је μ_0 једнак граничној енергији дегенерисаног гаса. Заузета стања на $T = 0$ К могу се приказати сфером у простору таласног вектора, која се зове Фермијева сфера. Њен радијус је Фермијев таласни вектор \vec{k}_F , који одређује граничну - Фермијеву енергију:

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (2.3)$$

Температура придружена овој енергији је температура дегенерације: $T_F = \mu_0/k_B$. Фермионски гас је дегенерисан у подручју где важи $T \ll T_F$. Брзина честице обрачуната од врха Фермијеве расподеле може да се изрази помоћу k_F , односно помоћу, граничне брзине фермиона на апсолутној нули: $v_F = \hbar k_F/m$.

Како је укупна енергија основног стања фермионског гаса:

$$U_0 = \int f_0 E dN = \frac{3}{5} N \mu_0, \quad (2.4)$$

средња енергија биће: $E_0 = (U_0/N) = (3/5)\mu_0$, где је N укупан број честица гаса. Једначина стања одређена је релацијом:

$$U_0 = \frac{3}{2} P_0 V, \quad (2.5)$$

одакле је притисак основног стања:

$$P_0 = \frac{2N}{5V} \mu_0.$$

И у основном стању система фермиони имају одређену кинетичку енергију, а то кретање се огледа у притиску. Обе величине U_0 и P_0 пропорционалне су граничној енергији.

Са порастом температуре фермиони се побуђују на горње енергетске нивое. Наравно, што је енергија неког стања већа, то је мања вероватноћа да ће то стање бити заузето. Функција расподеле у случају када је енергија за величину ΔE мања или већа од хемијског потенцијала има облик:

$$f_\theta(\mu \pm \Delta E) = \left(e^{\pm \frac{\Delta E}{\theta}} + 1 \right)^{-1} \implies f_\theta(\mu + \Delta E) + f_\theta(\mu - \Delta E) = 1, \quad (2.6)$$

специјално за $\Delta E = 0$ добија се да је $f_\theta(\mu) = \frac{1}{2}$. При $T > 0$ расподела фермиона је симетрично померена око хемијског потенцијала.

Сва стационарна стања дубоко испод граничне енергије μ_0 су заузета и Фермијева функција се мења јако само у уском појасу: $-4\theta \leq E - \mu_0 \leq +4\theta$. Показује се да је број фермиона изнад граничне енергије $N_{ef} = N \frac{\theta}{\mu_0}$. Како је просечно повећање енергије побуђених фермиона $8\theta/3$, читав прираштај енергије износи

$$\Delta U = N_{ef} \frac{8\theta}{3} = \frac{8N}{3\mu_0} (\theta)^2. \quad (2.7)$$

Укупна енергија и притисак су тада, респективно:

$$U = U_0 + \Delta U = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{40}{9} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right]; \quad P = \frac{2}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{4}{9} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (2.8)$$

У подручју дегенерације укупна енергија и притисак гаса незнатно се мењају повећањем температуре. Основне вредности тих величина су одређене доприносом који потиче од Паулијевог принципа, а температурски ефекат узрокује само мале поравке. Критеријум за примену ових резултата је $\mu_0 \gg \theta$.

Егзактан прорачун се спроводи методом који је развио Зомерфелд прорачунавајући топлотни капацитет електронског гаса. Он налази зависност хемијског потенцијала од температуре помоћу кога добија израз за унутрашњу енергију фермионског гаса, а налазећи извод унутрашње енергије по температури следи израз за топлотни капацитет фермионског система у облику

$$C = \frac{\pi^2 k_B^2 N}{2\mu_0} T. \quad (2.9)$$

При ниским температурама топлотни капацитет фермиона пропорционалан је температури. Поређење са одговарајућим резултатом класичне теорије:

$$C_{kl} = \frac{3}{2} N k_B \quad (2.10)$$

показује да је у подручју дегенерације топлотни капацитет за фактор реда величине θ/μ_0 мањи него што би био према класичној физици. Тек када се гас толико загреје да топлотна енергија постане много већа од Фермијеве енергије, топлотни капацитет поприма своју класичну вредност.

2.2 Таласни вектор и густина електронских стања

Кад се радијус-вектор електрона промени за \vec{a}_i , према Блоховој теореме следи:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_i) = e^{i\vec{k}\vec{a}_i} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}); \quad i = 1, 2, 3.$$

Замена таласног вектора \vec{k} неким другим таласним вектором \vec{k}' : $\vec{k}' \vec{a}_i = \vec{k} \vec{a}_i + 2\pi m_i$, где је m_i - цео број, не мења фазни фактор у таласној функцији. Ова инваријантност квантног система на просторна померања за \vec{a}_1 , \vec{a}_2 и \vec{a}_3 има за последицу вишезначност таласног вектора.

Увођењем вектора реципрочног простора \vec{q} , чије су компоненте q_i , ($i = 1, 2, 3$), непосредно се показује да је $\vec{n} \cdot \vec{q} = 2\pi \sum n_i q_i$. То значи да таласни вектори који се добијају транслацијом за вектор реципрочне решетке: $\vec{k} \rightarrow \vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$, одређују исто стање електрона. Ради уклањања те вишезначности, на таласни вектор постављају се услови:

$$-\pi < \vec{k} \cdot \vec{a}_i < \pi, \quad (2.11)$$

чиме се он ограничује на редуковано подручје. Редуковани таласни вектор има својство да су износи његових пројекција на кристалне осе минимални.

Уместо континуалног таласног вектора потребно је прећи на његова дискретна стања. Ако се у смеровима \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 изврши померај за L_1 , L_2 , L_3 , респективно, мора се захтевати да се таласне функције периодично понове, тј.

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + L_i \vec{e}_i) = e^{iL_i \vec{k} \vec{e}_i} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}); \quad \vec{e}_i = \frac{\vec{a}_i}{a_i}; \quad i = 1, 2, 3,$$

а то је испуњено само ако се таласни вектор може представити у облику:

$$\vec{k} = \sum_i n_i \frac{a_i}{L_i} \vec{q}_i. \quad (2.12)$$

Ако се број елементарних ћелија које се налазе на дужини L_i са означи са g_i : $L_i = g_i a_i$ укупан број елементарних ћелија у кристалу је: $g = g_1 \cdot g_2 \cdot g_3$ Број таласних вектора који лежи у редукованом подручју добија се заменом (2.12) у релацију (2.11):

$$-\frac{g_i}{2} < n_i < \frac{g_i}{2}, \quad (2.13)$$

односно, следи да је g_i број различитих могућности избора i -те компоненте таласног вектора. Укупан број таласних вектора редукованог подручја је $g_1 \cdot g_2 \cdot g_3$. Тако се долази до закључка да је број могућих таласних вектора једнак броју елементарних ћелија.

Густина електронских стања $G(E)$ се дефинише као број електронских стања по јединици енергетског интервала, при чему је задовољен следећи идентитет: $G(E) dE = G(k) dk$, где је $G(k)dk$ - број електрона са енергијом која одговара k и $k + dk$. Он се може извести ако у \vec{k} -простору посматрамо сферну љуску између тих вредности. Њена запремина је $4\pi k^2 dk$, а број вектора који падају у ту љуску добијамо када запремину љуске поделимо са запремином једне ћелије (Ω) у \vec{k} -простору. Како је $\Omega = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}$, а запремина кристала је $V = g \Omega_0$, где је Ω_0 - запремина елементарне ћелије, укупан број електрона са енергијом која одговара интензитету таласног вектора k и $k + dk$ биће:

$$G(k) dk = 2 \frac{k^2}{2\pi^2} V dk. \quad (2.14)$$

Фактор 2 произилази из чињенице да свакој енергији $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ (m^* је ефективна маса електрона) одговарају 2 електрона која се разликују по спину. С обзиром да су:

$$dE = \frac{\hbar^2 k}{m^*} dk; \quad k = \sqrt{\frac{2m^* E}{\hbar^2}},$$

коначно се добија израз за густину стања слободних електрона у кристалу:

$$G(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (2.15)$$

2.3 Брзина, убрзање и ефективна маса електрона

Како квазислободни електрони у металу чине дегенерисан гас, односно, подвргавају се квантној Ферми-Дираковој статистици, потребно је напустити класичну представу електрона као честице и посматрати његову дуалну (честично-таласну) квантномеханичку природу.

Погодан начин приказивања електрона је у виду таласног пакета где је честични аспект електрона изражен његовом локализацијом у интервалу где је резултујућа амплитуда таласног пакета различита од нуле. Средња брзина електрона је одређена групном брзином таласног пакета:

$$v = \frac{dv}{d(1/\lambda)} = \frac{d\omega}{dk} \implies \vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla E(\vec{k}). \quad (2.16)$$

Са друге стране, брзина прираштаја енергије електрона, под дејством неке спољашње силе \vec{F} , у кристалу је једнака: $\frac{dE}{dt} = \vec{F} \cdot \vec{v}$, па се на основу тога добија израз за убрзање електрона:

$$\vec{a} \equiv \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \vec{F} \equiv \frac{\vec{F}}{m^*}, \quad (2.17)$$

где величина $\frac{1}{m^*}$ представља тензор реципрочне ефективне масе:

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}; \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (2.18)$$

Посебно је интересантна примитивна кубна решетка код које се услов да вектор \vec{k} припада редукованом подручју своди на: $-\frac{\pi}{a} < k_\alpha < \frac{\pi}{a}$; $\alpha = x, y, z$. За овакву решетку тензор реципрочне ефективне масе је симетричан и има међусобно једнаке дијагоналне компоненте. Уколико се та особина тензора примени на израз (2.17), односно (2.1), добија се закон дисперзије истог облика као за слободни електрон, али са ефективном масом m^* :

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (2.19)$$

Смисао увођења ефективне масе састоји се у томе да се сложени закони кретања у кристалу могу формално свести на законе класичне физике. Значи, посредством ефективне масе је урачунато резултујуће дејство периодичног електричног поља кристалне решетке на један квазислободан електрон.

Зависно од закривљености енергетске површине, ефективна маса може да буде негативна или позитивна (што одговара електронима или шупљинама, респективно). Убрзање носиоца наелектрисања у кристалној решетки одређено је, не слободном електронском масом, већ скупом величина (2.18) које се мењају померањем електронског стања у простору таласног вектора. Ефективна маса елементарних носиоца наелектрисања је позитивна око средине, а негативна при крају редукованог подручја.

3 Физичке карактеристике суперпроводника

Од како је К.Онс 1911. уочио суперпроводно стање живе на 4.1 К стално се тежило добијању нових материјала који ће имати више критичне температуре. У том правцу се доста напредовало, па се критична температура повећавала у просеку сваких десет година по 2 К. Испитано је да се суперпроводност јавља код 45 елемената и преко 1000 металних и полупроводничких легура. Овакви тзв. нискотемпературски суперпроводници сада већ имају широку примену.

Данас изузетно интересовање побуђују високотемпературски суперпроводници. Ову класу суперпроводника⁴ открили су 1986. Беднорц и Милер. Велики интерес за истраживања у овом правцу лежи у чињеници да се ови оксиди справљају релативно лако те се могу производити и у мањим лабораторијама, а и критични параметри су релативно високи. Најпроблематичнија ствар везана за суперпроводне керамике је да се нису показале као стабилне у дужем временском периоду, тј. оне спонтано губе суперпроводне особине. Последњих година интензивно се истражују и органски суперпроводници због својих интересантних карактеристика и њихове широке потенцијалне примене.

За примену суперпроводног материјала веома је важно да има што вишу критичну температуру, критичну јачину магнетног поља и критичну густину електричне струје, као и добре механичке и остале физичке особине. Сада се већ са сигурношћу може рећи да суперпроводни материјали на бази керамичких оксида имају огроман значај за практичну употребу, због чињенице да се за њихово довођење у суперпроводно стање може користити и течни азот који је знатно јевтинији и може се добити лако у великим количинама. Оно што је већ сада евидентно и добро знамо јесте да суперпроводност отвара врата широком спектру техничких и технолошких могућности и да се за њену комерцијалнију употребу чека на теоријско објашњење механизма високотемпературних суперпроводних материјала.

3.1 Критични параметри суперпроводности

Суперпроводношћу се назива егзотична коегзистенција електричних и магнетних особина, које се јављају у неким материјалима када се исти охладе до ниских температура. Наиме, хлађењем тих материјала испод тзв. критичне температуре они губе своју електричну отпорност. Због те особине дошло би се до закључка да су то идеални електрични проводници. Међутим, код појаве суперпроводности јављају се додатни ефекти који га разликују од само идеалне проводности.

1. Скоковита промена специфичне електричне отпорности од неке коначне вредности до нуле, на критичној температури.

Температура при којој материјал прелази из обично-проводног (нормалног) у суперпроводно стање зове се *критична температура* (T_c). Она представља једну од четири основне особине суперпроводника. Када је метал чист, без примеса, прелазак из нормалног у суперпроводно стање се у току хлађења дешава нагло, док је тај процес код метала са страним примесама или са дефектима у кристалној решетки знатно постепенији.

2. Дуготрајно постојање електричне струје у контури од суперпроводног материјала, када је она на температури испод критичне, а у њој не делује никакав струјни или напонски извор. Суперпроводник може да се замисли као систем од два паралелно везана проводника: једног са електричним отпором и другог без електричног отпора. Када се нормални проводник налази на температури испод критичне и његова отпорност ишчезне, у њему се јавља електрична струја константне јачине коју је могуће дуготрајно одржавати без присуства било каквог струјног или напонског извора. То је тзв. *истрајна струја*.

3. Истискивање магнетног поља из материјала када се он налази у суперпроводном стању, тј. појава идеалног дијамагнетизма.

Мајснер и Оксенфелд су 1933. године у Берлину објавили откриће које је у потпуности променило сва дотадашња схватања суперпроводности. Наиме, у суперпроводнику смешеном у магнетно поље мање од неког критичног постоји површинска електрична струја чије

⁴Бакар-оксидне керамике.

индуковано магнетно поље у суперпроводнику у потпуности компензује примењено спољашње поље. Зато се за суперпроводнике каже да се понашају као идеални дијамагнетици.

4. Постојање критичних параметара: поред критичне температуре и критична густина електричне струје и критична јачина магнетног поља.

Уколико се вредност спољашњег поља довољно повећа, електрична струја ће порастити толико да ће разорити суперпроводно стање проводника. Заштитно својство површинске струје тада нестаје, а магнетни флуks продира у унутрашњост узорка. Јачина спољашњег магнетног поља при коме проводник прелази из суперпроводног у нормално стање назива се *критична јачина магнетног поља* (H_C). У зависности од начина продирања магнетног поља, суперпроводници се деле на суперпроводнике прве и друге врсте.

Суперпроводно стање се разрушава када струја у суперпроводнику достигне неку критичну површинску гуштину j_C . Густина те површинске струје која зависи од природе и геометрије узорка повезана је са вредношћу критичног магнетног поља: суперпроводно стање се разрушава када магнетно поље које ствара струја, у суперпроводнику достигне критичну вредност.

5. Постојање енергетског процепа у спектру дозвољених једноелектронских нивоа у близини Фермијевог нивоа.

6. Појава изотопског и Цозефсоновог ефекта.

Мерењем зависности температуре прелаза од масе изотопа јона, који чине кристалну решетку суперпроводника, нађено је да критична температура опада са порастом масе изотопа. Зависност критичне температуре од масе може да се представи изразом:

$$T_C = const \cdot M^{-\alpha} , \quad (3.1)$$

где је $\alpha \approx 0.5$, тзв. параметар изотопског ефекта. Изотопски ефекат имао је важну улогу у развоју микроскопске теорије суперпроводности, јер је указао на улогу фонона у суперпровођењу.

Да је суперпроводност макроскопски квантомеханички ефекат добро се уочава и у случају тзв. слабе везе или Цозефсоновог ефекта. Под слабом суперпроводношћу подразумева се таква ситуација када су два суперпроводника спојена посредством неке слабе везе (нпр. тунелски прелаз кроз танку оксидну баријеру, танкослојно сужење, тачкасти контакти и сл.). При томе постоје два типа (врсте) Цозефсоновог ефекта: стационарни и нестационарни, а битно је да долази до значајног преклапања таласних функција са обе стране слабе везе.

За суперпроводност се каже да је то макроскопска квантна појава, зато што је одликују квантни ефекти на макроскопском нивоу: скоковите промене специфичне топлоте и електричне отпорности, квантизација магнетног флуksа, односно, Цозефсонов ефекат и попримање дијамагнетних особина.

3.2 Енергетски процеп суперпроводника

Суперпроводник се обично понаша тако да у спектру дозвољених једноелектронских нивоа у близини Фермијевог нивоа постоји *енергетски процеп*⁵ ширине 2Δ . Због тога се један електрон енергије E може сместити у суперпроводник само ако величина $E - E_F$ превазилази Δ . Овај енергетски процеп повезан је са температуром прелаза (нормално - суперпроводно стање) приближним односом $2\Delta = 3.5 k_B T_C$. Величина енергетског процепа (гепа) може експериментално да се одреди помоћу више различитих метода.

3.2.1 Мерење специфичне топлоте

Потреба за неком минималном енергијом за извођење система из основног стања, код суперпроводника, може да се манифестује нпр. у температурској промени специфичне топлоте. Код

⁵У неким специјалним условима суперпроводност може да постоји и у одсуству енергетског процепа, што се нпр. може остварити увођењем неопходног броја магнетних примеса.

нормалних метала на ниским температурама електронска специфична топлота се линеарно мења са температуром, док је код суперпроводника та зависност експоненцијална. Наиме, експериментална зависност специфичне топлоте (слика 3.1а) неких метала показује следеће: изнад T_c (нормална фаза) зависност је линеарна

$$T > T_c, \quad C_N \sim \frac{k_B^2 T_c}{E_F}, \quad (3.2)$$

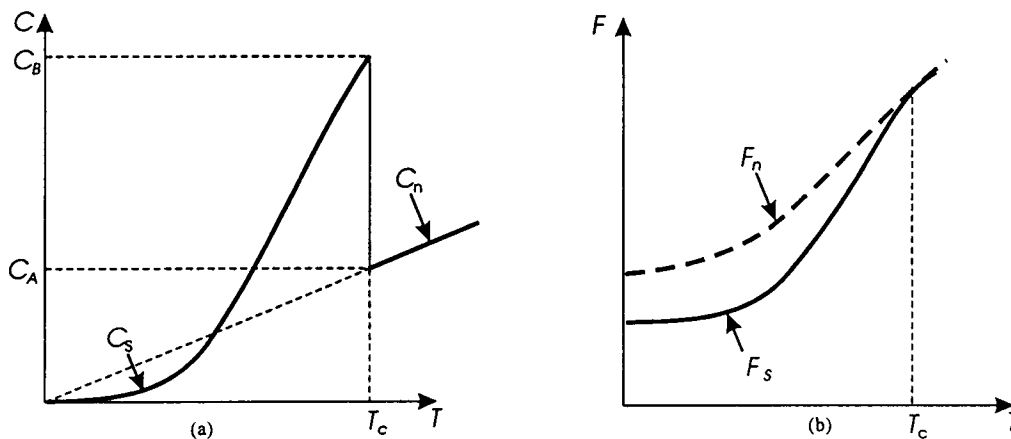
док при температурама много мањим од критичне та зависност је експоненцијална

$$T \ll T_c, \quad C_S \sim e^{-1.76 T/T_c}. \quad (3.3)$$

Када је температура једнака T_c специфична топлота C трпи скок ($C_N \rightarrow C_S$). На температури мањој од критичне, узорак се налази у новом термодинамичком стању у коме је његов електрични отпор једнак нули - он је суперпроводник. Прелаз нормално - суперпроводно стање није везан са изменом кристалне структуре, као ни са прелазом феро - антиферо магнетно стање. У суперпроводном стању мењају се дакле, и термичка својства електронског гаса: за разлику од нормалног метала специфична топлота суперпроводника, као што се види, није линеарна функција температуре и мања је од специфичне топлоте нормалног стања. Смањење ентропије при прелазу из нормалног у суперпроводно стање указује на то да је суперпроводно стање уређеније (јер је ентропија мера „неуређености” система); велика већина термички побуђених електрона у нормалном стању, уређује се при прелазу у суперпроводно стање. Оваква форма криве (слика 3.1а) даје основа претпоставци према којој је карактер побуђења електрона везан са прескоком преко енергетског геп или проласком кроз тај геп. Прелаз из суперпроводног стања у нормално стање је фазни прелаз друге врсте, на шта указује скок специфичне топлоте око T_c , чињеница да се латентна топлота не појављује и да ширина енергетског процепа континуално пада на нулу. На основу експерименталних података из специфичне топлоте може да се израчуна густина слободне енергије F (слика 3.1б, где се индекс S одговарајуће величине односи на суперпроводну фазу, а N на нормалну фазу метала). Разлика

$$E_C \equiv (F_N - F_S)_{T=0} \sim \frac{(k_B T_c)^2}{E_F} \quad (3.4)$$

назива се енергија кондензације и доста је мања од $k_B T_c$ ⁶. Другим речима, удео проводних електрона који знатно мењају своју енергију у процесу кондензације (E_C) је веома мали.



Слика 3.1: Понашање специфичне топлоте и густине слободне енергије при суперпроводном прелазу

⁶ Фермијева енергија проводних електрона у нормалном металу - $E_F \sim 1 \text{ eV}$, па је $k_B T_c \sim 10^{-3} \text{ eV}$.

3.2.2 Мерење апсорпције електромагнетног зрачења

До стварања једночестичних експитација апсорпцијом неће доћи док је фреквенција електромагнетног зрачења нижа од граничне фреквенције ω_G , која зависи од температуре. Ако се фреквенција електромагнетног поља повећа тако да енергија фотона $\hbar\omega_G$ достигне вредност 2Δ , кондензовани електрони (из основног стања) апсорбоваће фотоне и прелазити у побуђено стање. То се региструје наглим повећањем коефицијента апсорпције и смањењем коефицијената рефлексије и транспаренције. Изнад ове фреквенције оптичке особине суперпроводника биће исте као и код нормалног метала. За суперпроводнике са $T_C \sim 10$ К фреквенција прага је на $T = 0$ К у далеком инфрацрвеном делу спектра. Како T расте $\Delta(T)$ опада, па се ω_G помера ка микроталасној области.

3.2.3 Тунел ефекат

Суперпроводник и нормални метал раздвојени су танким непроводним слојем (дебљине \sim nm), који чини потенцијалну баријеру међу њима, тако да постоји коначна вероватноћа проласка електрона кроз ту баријеру (тунел ефекат). При веома ниским температурама $T \ll T_C$ струје практично нема све док се не примени такав напон U , да је енергија (коју добија електронски пар) $eU > 2\Delta$. Кад температура расте, струја је коначна и при $eU < 2\Delta$, али и даље постоји изразит прелом струја-напон карактеристике на $eU = 2\Delta$.

3.3 Слојевита структура високотемпературских суперпроводника

Већ са класичним материјалима, елементима и њиховим легурама, који суперпровode на температурама нижим од 30 К, нађене су значајне примене суперпроводности, пре свега за конструкцију уређаја са веома јаким магнетним пољима. Од 1987. године када су обелодањени резултати о открићу „вештачких” органских молекула са 60 угљеникових атома и бакар-оксидних керамика које суперпровode до 40 К, тј. до 90 К, нова техничко-технолошка револуција, коју би суперпроводност требала да донесе у погледу рационализације производње, транспорта, потрошње и акумулације енергије, постала је сасвим близу стварности⁷. Према је продор резултата фундаменталних истраживања из ове области изузетно велик, да би се постигли одговарајући резултати и у савременим техничким дисциплинама који би повели човечанство у спокојнију будућност, потребно је још што-шта у истраживањима суперпроводности да се реши.

Високотемпературски суперпроводни материјали су керамике на бази CuO , али синтеровани и допирани тешким елементима: $La, Ba, Y, Ca, Tl, Bi, \dots$ у различитим концентрацијама. Већ је и раније уочено да слаби проводници или чак и изолатори (на собним температурама) имају много боље суперпроводне карактеристике од (добрих) металних проводника. Отуда интерес за оксидима (или чак сулфидима), али из треће групе елемената јер они поседују доста велику концентрацију слабо везаних електрона који можда имају одлучујућу улогу у суперпровођењу. Колико је ово изненађујуће исто толико је изненађујућа чињеница да само незнатне промене физичких услова или хемијског састава могу потпуно да промене природу материјала. Тако неки узорци могу да буду феромагнетици или полупроводници, други изолатори или фероелектрици, све у зависности од њихове израде. Због тога су керамика типа лантана имале T_C око 40 К, а заменом лантана итријумом све до око 100 К.

После открића ових суперпроводних материјала нађено је да су то вишефазни узорци, па се постављало питање која од ових фаза је суперпроводна. За анализу фазног састава и испитивања кристалне структуре коришћене су различите методе рендгено-структурне кристалографије. Кристална структура до сада познатих високотемпературских оксидних суперпроводних материјала настала је модификацијом кристалне структуре типа природног минерала перовскита $CaTiO_3$, (ради се о кубној кристалној структури). Заједничко за сва ова једињења је да имају

⁷Откриће нових (високотемпературских и органских) суперпроводника узроковано је високим степеном развоја науке о материјалима, посебно успеси у стварању и производњи синтерованих материјала.

дводимензиону или слојевиту структуру. Елементарна ћелија им је тетрагонална или орторомбична, при чему су a и b параметри приближно једнаке дужине, док је c параметар неколико пута већи. Насупрот раније познатим суперпроводницима, керамика је јако анизотропна, што значи да критична густина струје варира и то радикално од тога којим правцем струја тече кроз кристале. Критично поље керамике се такође мења у зависности од оријентације примењеног поља. Примећено је да знатно веће густине струја теку у a, b равни него по c -оси. То је и био разлог зашто су истраживачи настојали да изграде узорке у виду танких филмова код којих струја тече нормално на c -осу (у a, b равни).

Основни изграђивачки елемент кристалне структуре керамика су CuO_6 октаедри који су међусобно спојени преко заједничких роњева у ab -равни, при чему се формира слојевита структура. Поред бакар-оксидних слојева неке од керамика (итријумове) садрже и ланце бакар-оксида. Све то има за последицу значајну анизотропију многих особина керамика (критична густина струје варира у зависности од тога којим правцем струја тече кроз кристале, критично поље се мења у зависности од оријентације примењеног поља итд.). Између слојева налазе се међуслојне области које, поред тога што стабилизују кристалну структуру, имају и улогу „резервоара” носилаца наелектрисања. Наиме, референтна једињења La_2CuO_4 и $YBa_2Cu_3O_6$ су полупроводници код којих јони бакра (Cu^{2+}) у CuO_2 слоју имају d^9 конфигурацију и антиферромагнетно су спергнути са суседним јонима бакра. Додавање носилаца CuO_2 слоју (код La_2CuO_4), чиме он најпре постаје проводан, а затим суперпроводан, врши се супституцијом тровалентних La^{3+} атома двовалентним Sr^{2+} , односно додавањем кисеоника $YBa_2Cu_3O_6$, што резултира формирањем CuO ланца код $YBa_2Cu_3O_7$. Да би се поново постигла електрична неутралност у узорку, долази до трансфера електрона из CuO_2 равни, тако да слојеви постају проводни, при чему су носиоци наелектрисања шупљине (сви високотемпературски оксидни суперпроводници, осим $Nd_{1-x}Ce_xCuO_4$ су r -типа). На бази досадашњих експерименталних резултата може се закључити да додавање носилаца из „резервоара” у CuO_2 равни значајно повећава проводност ab -равни. Међутим, критична температура достиже максимум само при оптималном допирању. Даље повећање допирања снижава критичну температуру и суперпроводност ишчезава при концентрацији од 0.3 шупљине по атому бакра у CuO_2 слоју. Занимљиво је напоменути да су оксиди $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ веома стабилни у води и на ваздуху и да нису примећене никакве промене у суперпроводним особинама чак и након спровођења термичког циклуса између 4 К и собне температуре. Претпоставља се да би овај оксид могао знатно да допринесе разрешавању механизма високотемпературске суперпроводности.

Перспектива примене високотемпературских суперпроводних материјала је значајна пре свега јер замена хелијума као расхладног средства течним азотом има многоструке предности. Мало је вероватно да ће у скорој будућности ови материјали имати примену за транспорт и акумулацију електричне енергије, али се њихова одлучујућа улога већ сада види у подручју примене као саставних делова за израду елемената опреме јаких магнета, затим сензора, па брзих аналогно-дигиталних претварача и прекидача. Јака магнетна поља потребна су за фундаментална научна истраживања у физици (нпр. код акцелерације и сепарације елементарних честица или за остваривање контролисане фузије), у медицини (за магнетне скенере или NMR-томографију), у индустрији (за MHD), у саобраћају (левитациони транспорт) итд. Магнетни сензори (SQUID - уређаји) већ имају примену у многим областима науке и са класичним суперпроводницима, али би са новим ово требало да буде ефикасније и економичније.

4 Електрони у неограниченим кристалима

Сада ћемо размотрити нека својства електронског подсистема идеалног бесконачног кубног кристала полазећи од хамилтонијана квазислободних електрона који у конфигурационом простору и хармонијској апроксимацији има облик:

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta_{\vec{n}} a_{\vec{n}}^{\dagger} a_{\vec{n}} - \sum_{\vec{n}, \vec{m}} W_{\vec{n}, \vec{m}} a_{\vec{n}}^{\dagger} a_{\vec{m}}, \quad (4.1)$$

где су $a_{\vec{n}}^{\dagger}$ и $a_{\vec{n}}$ - креациони и анихилациони оператори електрона на чвору \vec{n} решетке. Величина $\Delta_{\vec{n}}$ - представља енергију електрона локализованог на чвору \vec{n} , а величине $W_{\vec{n}, \vec{m}}$ - су матрични елементи електронског трансфера са чвора \vec{n} на чвор \vec{m} . Овде је претпостављено да је број електрона по атому релативно мали (један електрон по атому) тако да се Кулонова интеракција електрона може занемарити. У том случају, лако се показује да је хамилтонијан (4.1) еквивалентан хамилтонијану електронског гаса у апроксимацији ефективне масе:

$$H = \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}}, \quad E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m^*}. \quad (4.2)$$

Транслациона инваријантност посматраног идеалног кристала намеће периодичност хамилтонијана (4.1) која има за последицу да су:

$$\Delta_{\vec{n}} = \Delta, \quad W_{\vec{n}, \vec{m}} = W_{\vec{m}, \vec{n}} \equiv W; \quad \forall (\vec{n}, \vec{m}) \quad (4.3)$$

На основу тога, у апроксимацији најближих суседа, електронски хамилтонијан постаје:

$$H = \Delta \sum_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^{\dagger} a_{n_x n_y n_z} - W \sum_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^{\dagger} (a_{n_x+1, n_y n_z} + a_{n_x-1, n_y n_z} + a_{n_x n_y+1, n_z} + a_{n_x n_y-1, n_z} + a_{n_x n_y n_z+1} + a_{n_x n_y n_z-1}). \quad (4.4)$$

Због погодности, хамилтонијан из релације (4.4) писаћемо у облику збира:

$$H = H_1 - \sum_{\nu=2}^7 H_{\nu}, \quad (4.5)$$

где су:

$$\begin{aligned} H_1 &= \Delta \sum_{m_x m_y m_z} a_{m_x m_y m_z}^{\dagger} a_{m_x m_y m_z}; & H_2 &= W \sum_{m_x m_y m_z} a_{m_x m_y m_z}^{\dagger} a_{m_x+1, m_y m_z} \\ H_3 &= W \sum_{m_x m_y m_z} a_{m_x m_y m_z}^{\dagger} a_{m_x-1, m_y m_z}; & H_4 &= W \sum_{m_x m_y m_z} a_{m_x m_y m_z}^{\dagger} a_{m_x m_y+1, m_z} \\ H_5 &= W \sum_{m_x m_y m_z} a_{m_x m_y m_z}^{\dagger} a_{m_x m_y-1, m_z}; & H_6 &= W \sum_{m_x m_y m_z} a_{m_x m_y m_z}^{\dagger} a_{m_x m_y m_z+1} \\ H_7 &= W \sum_{m_x m_y m_z} a_{m_x m_y m_z}^{\dagger} a_{m_x m_y m_z-1}. \end{aligned}$$

4.1 Закон дисперзије

Својства посматраног електронског система анализираћемо помоћу антикомутаторске Гринове функције

$$G_{\vec{n}, \vec{m}}(t) = \Theta(t) \langle \{ a_{\vec{n}}(t), a_{\vec{m}}^{\dagger}(0) \} \rangle, \quad (4.6)$$

која задовољава једначину кретања:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n}, \vec{m}}(t) = i\hbar \delta_{\vec{n}, \vec{m}} \delta(t) + \Theta(t) \langle \{ [a_{\vec{n}}, H], a_{\vec{m}}^{\dagger} \} \rangle. \quad (4.7)$$

Други део израза на десној страни једначине кретања (4.7) написаћемо као:

$$\Theta(t) \langle \{ [a_{\vec{n}}, H], a_{\vec{m}}^{\dagger} \} \rangle = F, \quad (4.8)$$

а комутатор:

$$\hat{C} \equiv \hat{C}_{\vec{n}} \equiv [a_{\vec{n}}, H] = \hat{C}_1 - \sum_{\nu=2}^7 \hat{C}_{\nu}, \quad (4.9)$$

на основу чега добијамо:

$$F \equiv F_{\vec{n}\vec{m}} \equiv \Theta(t) \langle \{ \hat{C}, a_{\vec{m}}^{\dagger} \} \rangle = F_1 - \sum_{\nu=2}^7 F_{\nu}. \quad (4.10)$$

За израчунавање комутатора $[a_{\vec{n}}, H]$ користе се стандардне фермионске комутационе релације:

$$\{ a_{\vec{n}}, a_{\vec{m}}^{\dagger} \} = \delta_{\vec{n}\vec{m}}, \quad \{ a_{\vec{n}}, a_{\vec{m}} \} = \{ a_{\vec{n}}^{\dagger}, a_{\vec{m}}^{\dagger} \} = 0. \quad (4.11)$$

Заменом израчунатих комутатора C_1 и C_{ν} , те величина F_1 и F_{ν} у једначину кретања (4.7) добија се:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n},\vec{m}}(t) &= i\hbar \delta_{\vec{n}\vec{m}} \delta(t) + \Delta G_{\vec{n},\vec{m}}(t) - \\ &- W \left[G_{n_x+1, n_y n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x-1, n_y n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y+1, n_z; \vec{m}}(t) + \right. \\ &+ \left. G_{n_x n_y-1, n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y n_z+1; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y n_z-1; \vec{m}}(t) \right]. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Пошто се ради о бесконачној трансляционо инваријантној структури, могуће је извршити потпуни временско-просторни Фурије трансформ Гринових функција, Кронекерових симбола и делта функције:

$$G_{\vec{n},\vec{m}}(t) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G_{\vec{k}}(\omega) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})-i\omega t}, \quad (4.13)$$

$$\delta_{\vec{n}\vec{m}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})}; \quad \delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t}, \quad (4.14)$$

где је $N \equiv N_x N_y N_z$ Ако се још израз (4.13) диференцира по t :

$$\frac{d}{dt} G_{\vec{n},\vec{m}}(t) = -i \frac{\omega}{N} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G_{\vec{k}}(\omega) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})-i\omega t}, \quad (4.15)$$

а затим све то замени у једначину (4.12) добија се:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi N} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})-i\omega t} \left\{ -i\hbar + 2\pi \left[\hbar\omega - \Delta + W \left(e^{+iak_x} + e^{-iak_x} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + W \left(e^{+iak_y} + e^{-iak_y} + e^{+iak_z} + e^{-iak_z} \right) \right] G_{\vec{k}}(\omega) \right\} = 0, \end{aligned} \quad (4.16)$$

односно:

$$[\hbar\omega - \Delta + 2W (\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z)] G_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi},$$

одакле даље следи:

$$G_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - \omega_{\vec{k}}} \equiv \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{1}{E - E_{\vec{k}}}, \quad (4.17)$$

где

$$E_{\vec{k}} = \hbar \omega_{\vec{k}} = \Delta - 2W (\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z) \quad (4.18)$$

представља закон дисперзије везаних електрона. У случају слабо везаних електрона (дегенерисан електронски гас), $\Delta = 6W$ па је:

$$E_{\vec{k}} = 4W \left(\sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} + \sin^2 \frac{ak_z}{2} \right). \quad (4.19)$$

Ако се узме у обзир да је за мале таласне векторе: $\frac{ak_j}{2} \ll 1 \Rightarrow \sin \frac{ak_j}{2} \approx \frac{ak_j}{2}$, тада израз (4.19) добија облик:

$$E_{\vec{k}} \approx Wa^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \equiv Wa^2 k^2. \quad (4.20)$$

Закон дисперзије слабо везаних електрона (4.19) можемо написати у следећем облику:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\vec{k}} &\equiv \frac{E_{\vec{k}}}{4W} = \mathcal{F}_{k_x k_y} + \mathcal{G}_{k_z}, \\ \mathcal{F}_{k_x k_y} &= \sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2}; \quad \mathcal{G}_{k_z} = \sin^2 \frac{ak_z}{2}, \end{aligned} \quad (4.21)$$

који ће нам бити погоднији због касније компарације са законом дисперзије електрона у филм-структурама.

4.2 Термодинамичка својства - топлотни капацитет и ентропија

На основу добијеног закона дисперзије (4.19) односно (4.20), овде ћемо извести израз за топлотни капацитет и ентропију електрона у идеалном кристалу.

Ферми-Диракова расподела (2.2) може да се искористи за анализу термодинамичких особина система слободних електрона на ниским температурама. Полази се од стандардног израза за унутрашњу енергију електронског гаса:

$$U = \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) \left[e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu}{\theta}} + 1 \right]^{-1}, \quad (4.22)$$

Како се енергија електрона у зони мења практично континуално, сумациони израз за унутрашњу енергију може да се преведе у интеграл по таласном вектору⁸:

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{N_x N_y N_z a^3}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{k_F} k^2 dk. \quad (4.23)$$

Заменом израза (4.23) у (4.22) и превођењем у интеграл по $E(\vec{k})$ помоћу закона дисперзије у дуготаласној апроксимацији (4.20), добија се:

$$U = \frac{1}{4} \frac{N_x N_y N_z}{\pi^2 W^{3/2}} \int_0^{E_F} \frac{E^{3/2}}{1 + e^{\frac{E - \mu}{\theta}}} dE.$$

Увођењем смена $\tau = E/\theta$ и $\eta = \mu/\theta$ следи:

$$U = \frac{1}{4} \frac{N_x N_y N_z}{\pi^2 W^{3/2}} \theta^{5/2} \int_0^{E_F/\theta} \frac{\tau^{3/2}}{1 + e^{\tau - \eta}} d\tau. \quad (4.24)$$

⁸Уводе се сферне координате због сферне симетрије овог проблема.

Узимајући у обзир да се ради о ниским температурама, горња граница интеграла може да се замени са $+\infty$ јер је $E_F \gg \theta$. Због тога после смене $\xi = \tau - \eta$ и парцијалне интеграције, горњи израз прелази у:

$$U = -\frac{1}{10} \frac{N_x N_y N_z}{\pi^2 W^{3/2}} \theta^{5/2} \int_{-\eta}^{\infty} (\xi + \eta)^{5/2} \frac{d}{d\xi} \frac{1}{1 + e^\xi} d\xi. \quad (4.25)$$

На апсолутној нули негативни извод Фермијеве функције једнак је сингуларној δ -функцији. То понашање остаје квалитативно сачувано у целом подручју дегенерације. Другим речима, функција $1/(1 + e^\xi)$ се мења само у околини нуле. Због тога се први фактор у претходном интегралу може развити у ред око $\xi = 0$: $(\xi + \eta)^{5/2} = \eta^{5/2} + \frac{5}{2}\xi\eta^{3/2} + \frac{15}{8}\xi^2\eta^{1/2} + \dots$

По претпоставци η је велики број⁹, а како доприноси интегралу у подручју великих апсолутних вредности променљиве ξ експоненцијално опадају, то се доња граница интеграла може заменити са $-\infty$, јер је грешка узрокована том апроксимацијом занемарљиво мала. Чланови у претходном развоју са непарним експонентом од ξ не доприносе интегралу, а извод Фермијеве функције не мења се заменом $\xi \rightarrow -\xi$. Разматраће се ограничава на квадратне чланове по температури - виши доприноси се занемарују. На тај начин, уз коришћење Беселове функције n -тог реда

$$J_{2n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^{2n} e^x}{e^x + 1} dx, \quad (4.26)$$

која за $n = 1$, има вредност $J_2 = \frac{\pi^2}{3}$, добија се да је негативна вредност интеграла I из израза (4.25): $I = \eta^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\eta^2} \right)$, одакле заменом у (4.25) следи

$$U = \frac{1}{10} \frac{N_x N_y N_z}{\pi^2 W^{3/2}} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (4.27)$$

Из услова једнакости укупног броја електрона и могућег броја њихових стања:

$$N = \frac{2}{3} \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_\theta, \quad (4.28)$$

($N = N_x N_y N_z$), те се налажењем одговарајућег извода добија се:

$$\mu_0^{3/2} = \mu_b^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu_b} \right)^2 \right],$$

где је $\mu_0 \equiv \mu_{b0} = (6\pi^2 W^{3/2})^{2/3}$ - вредност хемијског потенцијала¹⁰ на $\theta = 0$. У сагласности са већ учињеним апроксимацијама ову једначину треба решити искључиво до квадратних чланова по температури, што води до израза

$$\mu_b = \mu_{b0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_{b0}} \right)^2 \right], \quad (4.29)$$

који показује зависност хемијског потенцијала од температуре.

Заменом (4.29) у (4.27) добија се израз за унутрашњу енергију електрона идеалне структуре:

$$U_b = \frac{3}{5} N \mu_{b0} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_{b0}} \right)^2 \right]. \quad (4.30)$$

⁹ Ради се о ниским температурама.

¹⁰ Индекс b - употребљен је да би се истакли „балковски“ резултати, које ћемо касније поредити са резултатима за филмове.

Према:

$$C = \frac{k_B}{N} \frac{\partial U}{\partial \theta}, \quad (4.31)$$

следи:

$$C_b = \frac{k_B \pi^2 \theta}{2\mu_{b0}}. \quad (4.32)$$

Овај израз представља топлотни капацитет електрона по једном атому¹¹ у идеалном кристалу, одакле се види да је он линеарно пропорционалан температури.

Приликом рачунања ентропије полазимо од израза за слободну енергију електронског гаса:

$$F = -\theta \sum_{\vec{k}} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - E(\vec{k})}{\theta}} \right). \quad (4.33)$$

Превођењем суме по \vec{k} у интеграл, на исти начин као у претходном случају код израчунавања унутрашње енергије и увођењем истих смена и апроксимација горњи израз постаје

$$F = -\frac{1}{15} \frac{N_x N_y N_z}{\pi^2 W^{3/2}} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right], \quad (4.34)$$

одакле се заменом (4.29) у (4.34) добија:

$$F = -\frac{2}{5} N \mu_{b0} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_{b0}} \right)^2 \right]. \quad (4.35)$$

Како је ентропија:

$$S = -\frac{3 k_B}{2 N} \frac{\partial F}{\partial \theta}, \quad (4.36)$$

то следи:

$$S_b = \frac{k_B \pi^2 \theta}{2\mu_{b0}}. \quad (4.37)$$

Види се да је ентропија нумерички једнака топлотном капацитету електрона.

¹¹Предпоставља се да има један електрон по елементарној ћелији (примитивна ћелија и разређен електронски гас: један електрон по атому).

5 Електрони у филм-структурама

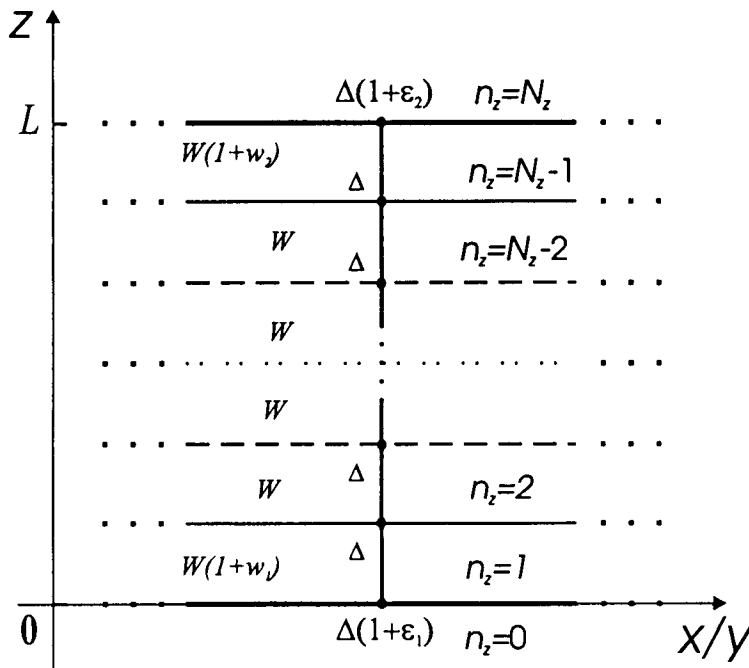
У претходној глави истражени су спектри и стања наелектрисања и њихов удео у термодинамици неограничених структура. Примењујући исти приступ овде ћемо одредити исте карактеристике наелектрисања, али у кристалним филм-структурама.

5.1 Спектри и стања електрона

Хамилтонијан везаних електрона у танким кристалним филмовима можемо формирати полазећи од „балковског” хамилтонијана (4.1), односно (4.4), који у апроксимацији најближих суседа има развијени облик:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{n_x n_y n_z} \Delta_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^+ a_{n_x n_y n_z} - \sum_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^+ \times \\
 & \times (W_{n_x n_y n_z; n_x+1, n_y n_z} a_{n_x+1, n_y n_z} + W_{n_x n_y n_z; n_x-1, n_y n_z} a_{n_x-1, n_y n_z} + \\
 & + W_{n_x n_y n_z; n_x n_y+1, n_z} a_{n_x n_y+1, n_z} + W_{n_x n_y n_z; n_x n_y-1, n_z} a_{n_x n_y-1, n_z} + \\
 & + W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z+1} a_{n_x n_y n_z+1} + W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z-1} a_{n_x n_y n_z-1}) .
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

Пошто су граничне површине филма узете нормално на z - правац, индекс слоја n_z у (4.1) - узима вредности $n_z = 0, 1, 2, \dots, N_z$, где је $N_z \in [2, 20]$ код ултратанких филмова. Индекси n_x и n_y , који одређују положај атома у сваком слоју могу имати произвољне целобројне вредности (практично, од $-\infty$, до $+\infty$).



Слика 5.1: Пресек модела кристалног филма у $X(Y)Z$ равни

За разлику од идеалних бесконачних структура, реални кристали не поседују особину трансляционе инваријантности. Постојање извесних граничних услова, један је од узрока нарушења симетрије. Системи који имају две паралелне граничне површине називају се филмовима. Посматра се идеални танки филм кубне кристалне структуре, начињен на субстрату неким техничко-технолошким поступком (напаравањем, спатеровањем и сл.). Појам идеални филм користи се у смислу ненарушења кристалне структуре (без присуства дефеката, примеса и сл.), а не у смислу просторне неограничености. Димензије филма су такве да је он у XY равнима бесконачан, а у z правцима има коначну дебљину (L). Значи да овај филм поседује две бесконачне граничне површине паралелне XY равнима и то за: $z = 0$ и $z = L$ (слика 5.1).

Због измењених услова на границама филма, узећемо да је:

$$\begin{aligned} \Delta_{n_x n_y n_z}^{(n_z < 0; n_z > N_z)} &= 0; & \Delta_{n_x n_y n_z}^{(1 \leq n_z \leq N_z - 1)} &= \Delta; \\ \Delta_{n_x n_y 0} &= \Delta (1 + \varepsilon_1); & \Delta_{n_x n_y N_z} &= \Delta (1 + \varepsilon_2), \end{aligned} \quad (5.2)$$

где је Δ - енергија електрона на чвору код бесконачног кристала. Површински параметри ε_1 и ε_2 (који могу бити > 0 и/или < 0) изражавају релативну промену ове енергије на границама филма. Матричне елементе електронског прескока са слоја на слој, можемо изразити:

$$\begin{aligned} W_{n_x n_y n_z; n_x \pm 1, n_y n_z}^{(0 \leq n_z \leq N_z)} &= W_{n_x n_y n_z; n_x n_y \pm 1, n_z}^{(0 \leq n_z \leq N_z)} = W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z + 1}^{(0 < n_z < N_z - 1)} = W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z - 1}^{(1 < n_z < N_z)} \equiv W \\ W_{n_x n_y 0; n_x n_y 1} &= W(1 + w_1); & W_{n_x n_y N_z - 1; n_x n_y N_z} &= W(1 + w_2) \\ W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z - 1}^{(n_z \leq 0)} &= W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z + 1}^{(n_z \geq N_z)} = 0, \end{aligned} \quad (5.3)$$

где је W - константа електронског трансфера идеалног кристала. Површински параметри w_1 , w_2 (могу бити > 0 и/или < 0) описују релативну промену матричног елемента електронског трансфера (W) између граничних и њима суседних слојева филма.

Електронски хамилтонијан танких кристалних филмова можемо сада написати у облику:

$$H = H_z + H_p,$$

$$\begin{aligned} H_z &= \sum_{m_x m_y} \sum_{m_z=1}^{N_z-1} a_{m_x m_y m_z}^+ [\Delta a_{m_x m_y m_z} - W (a_{m_x+1, m_y m_z} + a_{m_x-1, m_y m_z} + \\ &+ a_{m_x m_y+1, m_z} + a_{m_x m_y-1, m_z} + a_{m_x m_y m_z+1} + a_{m_x m_y m_z-1})]; \\ H_p &= \sum_{m_x m_y} \left\{ a_{m_x m_y 0}^+ [(1 + \varepsilon_1) \Delta a_{m_x m_y 0} - W(1 + w_1) a_{m_x m_y 1}] + \right. \\ &+ a_{m_x m_y N_z}^+ [(1 + \varepsilon_2) \Delta a_{m_x m_y N_z} - W(1 + w_2) a_{m_x m_y N_z - 1}] - \\ &- W a_{m_x m_y 0}^+ (a_{m_x+1, m_y 0} + a_{m_x-1, m_y 0} + a_{m_x m_y+1, 0} + a_{m_x m_y-1, 0}) - \\ &\left. - W a_{m_x m_y N_z}^+ (a_{m_x+1, m_y N_z} + a_{m_x-1, m_y N_z} + a_{m_x m_y+1, N_z} + a_{m_x m_y-1, N_z}) \right\}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Помоћу тако претходно дефинисаног хамилтонијана, најпре ћемо израчунати једночестичне антикомутаторске Гринове функције:

$$G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}(t) = \Theta(t) \langle \{ a_{n_x n_y n_z}(t), a_{m_x m_y m_z}^+(0) \} \rangle, \quad (5.5)$$

које одређују равнотежна својства електрона у танким кристалним филмовима.

Електронске Гринове функције се могу израчунати микротеоријском процедуром на сличан начин као што је урађено у претходној глави. Потребно је пре свега формирати једначине кретања диференцирањем претходног израза по времену:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}(t) = i\hbar \delta(t) \delta_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z} + \quad (5.6)$$

$$+ \Theta(t) \langle \{ [a_{n_x n_y n_z}(t), H], a_{m_x m_y m_z}^+(0) \} \rangle$$

и израчунати одговарајуће комутаторе (истим поступком као и за идеалне структуре), након чега добијамо:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n}, \vec{m}}(t) &= i\hbar \delta_{\vec{n}, \vec{m}} \delta(t) + \Delta G_{\vec{n}, \vec{m}}(t) - \\ - W [G_{n_x+1, n_y n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x-1, n_y n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y+1, n_z; \vec{m}}(t) + \\ + G_{n_x n_y-1, n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y n_z+1; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y n_z-1; \vec{m}}(t)] . \end{aligned} \quad (5.7)$$

Увођењем временске и делимичне¹² просторне Фурије-трансформације:

$$G_{n_x n_y n_z; \vec{m}}(t) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i[k_x a_x (n_x - m_x) + k_y a_y (n_y - m_y)]} e^{-i\omega t} G_{n_z; m_z}(k_x, k_y; \omega) \quad (5.8)$$

$$\delta_{n_x m_x} \delta_{n_y m_y} \delta_{n_z m_z} = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{i[k_x a_x (n_x - m_x) + k_y a_y (n_y - m_y)]} \delta_{n_z m_z},$$

(где је: $n_z = 0, 1, 2, \dots, N_z$ и $a_x = a_y = a$), те заменом горњих трансформација у једначину кретања (5.7) добија се:

$$\begin{aligned} [\hbar\omega - \Delta + 2W(\cos ak_x + \cos ak_y)] G_{n_z; m_z}(k_x k_y; \omega) + \\ + W[G_{n_z+1; m_z}(k_x k_y; \omega) + G_{n_z-1; m_z}(k_x k_y; \omega)] = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_z m_z}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

која важи за $1 \leq n_z \leq N_z - 1$. Уколико је $n_z = 0$, једначина кретања има облик:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} G_{n_x n_y 0; \vec{m}}(t) = i\hbar \delta_{n_x m_x} \delta_{n_y m_y} \delta_{0, m_z} \delta(t) + \\ + (1 + \varepsilon_1) \Delta G_{n_x n_y 0; \vec{m}}(t) - (1 + w_1) W G_{n_x n_y 1; \vec{m}} - \\ - W [G_{n_x+1, n_y 0; \vec{m}}(t) + G_{n_x-1, n_y 0; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y+1, 0; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y-1, 0; \vec{m}}(t)]. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Увођењем Фурије-трансформација, уз услов $n_z = 0$, добија се

$$\begin{aligned} [\hbar\omega - (1 + \varepsilon_1) \Delta + 2W(\cos ak_x + \cos ak_y)] G_{0; m_z}(k_x k_y; \omega) + \\ + (1 + w_1) W G_{1; m_z}(k_x k_y; \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{0, m_z}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

У случају $n_z = 1$, једначина кретања ће бити:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} G_{n_x n_y 1; \vec{m}}(t) = i\hbar \delta_{n_x m_x} \delta_{n_y m_y} \delta_{1, m_z} \delta(t) + \Delta G_{n_x n_y 1; \vec{m}}(t) - \\ - (1 + w_1) W G_{n_x n_y 0; \vec{m}} - W [G_{n_x+1, n_y 1; \vec{m}}(t) + G_{n_x-1, n_y 1; \vec{m}}(t) + \\ + G_{n_x n_y+1, 1; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y-1, 1; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y 2; \vec{m}}(t)]. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Аналогним поступком као у претходном случају, преко Фурије-трансформација (5.8), добија се:

$$\begin{aligned} [\hbar\omega - \Delta + 2W(\cos ak_x + \cos ak_y)] G_{1; m_z}(k_x k_y; \omega) + \\ + W[G_{2; m_z}(k_x k_y; \omega) + (1 + w_1) G_{0; m_z}(k_x k_y; \omega)] = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{1, m_z}, \end{aligned} \quad (5.13)$$

док се за $n_z = N_z - 1$, истим прорачуном добија:

$$\begin{aligned} [\hbar\omega - \Delta + 2W(\cos ak_x + \cos ak_y)] G_{N_z-1; m_z}(k_x k_y; \omega) + \\ + W[G_{N_z-2; m_z}(k_x k_y; \omega) + (1 + w_2) G_{N_z; m_z}(k_x k_y; \omega)] = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{N_z-1, m_z}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

За случај $n_z = N_z$, једначина кретања се на исти начин своди на:

$$\begin{aligned} [\hbar\omega - (1 + \varepsilon_2) \Delta + 2W(\cos ak_x + \cos ak_y)] G_{N_z; m_z}(k_x k_y; \omega) + \\ + (1 + w_2) W G_{N_z-1; m_z}(k_x k_y; \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{N_z m_z}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

¹²Просторна Фурије-трансформација мора бити делимична $(n_x n_y n_z) \rightarrow (k_x, k_y, n_z)$ јер је посматрани систем ограничен дуж z -правца.

Сада можемо формирати систем од једначина (5.9), (5.11) и (5.13-15). Сваку од ових једначина делимо са W , при чему уводимо ознаке:

$$\varrho = \hbar \frac{\omega}{W} - \frac{\Delta}{W} + 2(\cos ak_x + \cos ak_y); \quad (5.16)$$

$$G_{n_z; m_z}(k_x, k_y; \omega) \equiv G_{n_z}; \quad \mathcal{K}_{n_z} = \frac{i\hbar}{2\pi W} \delta_{n_z, m_z}$$

(индекс m_z је „паразитски”, па је овде избачен). Поменути систем једначина има онда облик:

$$\begin{aligned} (\varrho - \varepsilon_1) G_0 + (1 + w_1) G_1 &= \mathcal{K}_0 \\ (1 + w_1) G_0 + \varrho G_1 + G_2 &= \mathcal{K}_1 \\ G_1 + \varrho G_2 + G_3 &= \mathcal{K}_2 \\ &\vdots \\ G_{n_z-1} + \varrho G_{n_z} + G_{n_z+1} &= \mathcal{K}_{n_z} \\ &\vdots \\ G_{N_z-3} + \varrho G_{N_z-2} + G_{N_z-1} &= \mathcal{K}_{N_z-2} \\ G_{N_z-2} + \varrho G_{N_z-1} + (1 + w_2) G_{N_z} &= \mathcal{K}_{N_z-1} \\ (1 + w_2) G_{N_z-1} + (\varrho - \varepsilon_2) G_{N_z} &= \mathcal{K}_{N_z} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Овај систем диференцијалних алгебарских једначина садржи $N_z + 1$ непознатих Гринових функција: $G_0, G_1, G_2, \dots, G_{N_z}$. На основу општих алгебарских ставова, јасно је да се непознате могу изразити као:

$$G_{n_z} = \frac{\mathcal{D}_{n_z}}{\mathcal{D}_{N_z+1}},$$

где \mathcal{D}_{n_z} представља одговарајућу „заменску” детерминанту, а \mathcal{D}_{N_z+1} - детерминанту система

У циљу основног задатка овог истраживања, а то је одређивање електронских енергија, потребни су нам полови Гринових функција, који се добијају када исте теже бесконачности, што значи да мора бити:

$$\mathcal{D}_{N_z+1} \equiv 0, \quad (5.18)$$

$$\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) = \begin{vmatrix} \varrho - \varepsilon_1 & 1 + w_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 + w_1 & \varrho & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & \varrho & 1 + w_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 + w_2 & \varrho - \varepsilon_2 \end{vmatrix}_{N_z+1} \quad (5.19)$$

$\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho)$ представља детерминанту система и може да се напише у развијеном облику:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) &= (\varrho - \varepsilon_1)(\varrho - \varepsilon_2) \mathcal{P}_{N_z-1} - \left[(1 + w_1)^2 (\varrho - \varepsilon_2) + \right. \\ &\quad \left. + (1 + w_2)^2 (\varrho - \varepsilon_1) \right] \mathcal{P}_{N_z-2} + (1 + w_1)^2 (1 + w_2)^2 \mathcal{P}_{N_z-3}, \end{aligned} \quad (5.20)$$

где је \mathcal{P}_{N_z} карактеристични Чебишевљев полином друге врсте.

Услов (5.18), у општем случају, може да се реши нумерички за задате параметре $\varepsilon_{1/2}, w_{1/2}$ и N_z , али и аналитички када је: $\varepsilon_{1/2} = w_{1/2} = 0$.

Други поменути случај, који ћемо овде једино разматрати, одгова филм-структури која је „исечена” из бесконачне. Тада је:

$$\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) = \mathcal{P}_{N_z+1}(\zeta) = \frac{\sin(N_z + 2)\zeta}{\sin \zeta}; \quad \varrho = 2 \cos \zeta. \quad (5.21)$$

Из услова (5.18), тј. за $\mathcal{P}_{N_z+1} \equiv 0$, добија се:

$$\zeta_\mu = \frac{\pi \mu}{N_z + 2}; \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1. \quad (5.22)$$

На основу овога и једначине (5.16) налазимо:

$$\hbar \omega_\mu = \Delta - 2W (\cos ak_x + \cos ak_y - \cos \zeta_\mu), \quad (5.23)$$

где је $\cos \zeta_\mu = -\cos ak_z(\nu)$, $\nu = N_z + 2 - \mu$, а

$$k_z(\nu) = \frac{\pi}{a} \frac{\nu}{N_z + 2}; \quad \nu = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1. \quad (5.24)$$

Заменом ових релација у (5.20) и узимајући у обзир да је $E_{\vec{k}}(\nu) = \hbar \omega_\nu$ и $\Delta = 6W$, следи:

$$\mathcal{E}_{\vec{k}}(\nu) \equiv \mathcal{F}_{k_x k_y} + \mathcal{G}_{k_z}(\nu), \quad (5.25)$$

$$\mathcal{E}_{\vec{k}}(\nu) \equiv \frac{E_{\vec{k}}(\nu)}{4W}; \quad \mathcal{F}_{k_x k_y} = \sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2}; \quad \mathcal{G}_{k_z}(\nu) = \sin^2 \frac{ak_z(\nu)}{2}.$$

Израз (5.25) представља закон дисперзије слабо везаних електрона у филму и има исту форму као израз (4.21) добијен за идеалне неограничене структуре, с разликом што је тамо k_z практично континуално променљиво (у интервалу $[0, \pi/a]$)¹³ као што су k_x и k_y , а овде је дискретно - дато изразом (5.24).

Поред тога, уочава се да је:

$$k_x^{min} = k_y^{min} = 0; \quad k_z^{min} = \frac{\pi}{a} \frac{1}{N_z + 2} > 0, \quad (5.26)$$

пошто је у питању танак филм, односно: $N_z \ll (N_x, N_y)$ и:

$$k_x^{max} = k_y^{max} = \frac{\pi}{a}; \quad k_z^{max} = \frac{\pi}{a} \frac{N_z + 1}{N_z + 2} < \frac{\pi}{a}. \quad (5.27)$$

Између минималне и максималне вредности за k_z , па према томе и за $\mathcal{E}_{\vec{k}}$, постоји још $N_z - 1$ -а дискретна вредност.

У складу са горе поменутих, долазимо до закључка да електронски спектар у танком филму поседује два енергетска гепа, доњи g и горњи h :

$$g \equiv \mathcal{E}_f^{min} - \mathcal{E}_b^{min} = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2 = \mathcal{E}_b^{max} - \mathcal{E}_f^{max} \equiv h \quad (5.28)$$

(индекс f означава филм, а b бесконачну структуру).

Види се да величине гепова нагло опадају са дебљином филма (квадратна зависност). То значи да је њихова практична егзистенција везана само за ултратанке (нано) структуре.

Основна последица постојања енергетских гепова је „сужење” зоне дозвољених енергија електрона:

$$\Delta \mathcal{E} \equiv (\Delta \mathcal{E})_f = (\Delta \mathcal{E})_b - (g + h) = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2. \quad (5.29)$$

Ширина енергетске зоне електрона кристалног филма веома брзо (параболички) приближава балковској вредности, када се дебљина филма повећава, тј. када расте број слојева N_z . За изузетно танке филмове $(\Delta \mathcal{E})_f$ је веома уска, док за $N_z \rightarrow \infty$ она тежи $(\Delta \mathcal{E})_b$.

¹³Посматрамо само „десну” половину ($k_j \geq 0$, $j = x, y, z$) знајући да је он огледалски симетричан на леву страну.

5.2 Термодинамика танких филмова

У претходним разматрањима електронских својстава кристалних филмова анализиран је утицај граничних енергетских параметара и дебљине филма на енергетски спектар електрона. Поређењем добијених резултата са балковским уочене су значајне разлике које су последица димензионе ограничености филма. На основу тога може да се очекује да ће се термодинамичка својства филма и идеалних структура разликовати. Сличним поступком, као у случају бесконачних кристала, овде ћемо анализирати термодинамичке величине електронског подсистема као што су топлотни капацитет и ентропија. Познавање ових величина веома је значајно са аспекта суперпроводности - њиховим мерењем добијају се информације о суперпроводном гепу. Приликом ових анализа ограничићемо се на теоријска разматрања у оквиру модела симетричног филма са аналитичким решењем, тј. када је: $\varepsilon_{1/2} = w_{1/2} = 0$.

5.2.1 Топлотни капацитет електронског подсистема

Наша разматрања приликом ове анализе ограничили смо на два карактеристична случаја.

Први даје најгрубљу слику о зависности топлотног капацитета од температуре, због одговарајућих апроксимација. Закон дисперзије електрона у филму (5.25) узет је у дуготаласној апроксимацији и за најнижу могућу вредност компоненте квазиимпулса k_z (само доњи енергетски геп), како се то обично у литератури користи, тако да се енергија електрона добија у следећем облику:

$$E_1(k) = Wa^2k^2 + \Delta; \quad \Delta = W \left(\frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2. \quad (5.30)$$

За израчунавање топлотног капацитета електрона у танким филмовима полазимо од израза (као и у случају идеалног кристала) за унутрашњу енергију електронског гаса (4.22), с том разликом што користимо следећи прелаз од суме на интеграл¹⁴:

$$\sum_{\vec{k}} \equiv \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_z} \rightarrow \frac{N_f a^2}{(2\pi)^2} \frac{1}{k_z^{max} - k_z^{min}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{k_z^{min}}^{k_z^{max}} dk_z \int_0^{k_{max}} k dk, \quad (5.31)$$

где су $N_f = N_x N_y (N_z + 1)$ и $k^2 = k_x^2 + k_y^2$. Заменом израза (5.30) и (5.31) у израз (4.22) он прелази у:

$$U_f^{(1)} = \frac{N_f}{2\pi} \int_0^{k_{max}} \frac{k}{e^{\frac{E-\mu}{\theta}} + 1} dk. \quad (5.32)$$

Примењујући исти поступак израчунавања интеграла као у поглављу 4.2 (преласком на интеграл по енергији, увођењем истих смена, заменом горње границе интеграла са $+\infty$) добија се:

$$U_f^{(1)} = \frac{N_f}{4\pi W} \theta^2 \int_{\delta-\eta}^{\infty} \frac{\xi + \eta}{e^{\xi} + 1} d\xi. \quad (5.33)$$

Након парцијалне интеграције интеграла из претходног израза следи:

$$U_f^{(1)} = \frac{N_f}{8\pi W} \theta^2 \left[-\frac{\delta^2}{e^{\delta-\eta} + 1} - \int_{-\infty}^{\infty} (\xi + \eta)^2 \frac{d}{d\xi} \frac{1}{1 + e^{\xi}} d\xi \right], \quad (5.34)$$

где је због $\eta \gg \delta$, јер је δ мала величина ($\delta \rightarrow 0$), доња граница интеграла замењена са $-\infty$. Из тих разлога се вредност првог израза у угластој загради може занемарити, а интеграл се своди

¹⁴Због ограничености моделне структуре само дуж z -правца, најзгодније је било изабрати цилиндричне координате.

на тип интеграла (4.26) тако да његова негативна вредност износи $\frac{\pi^2}{3} + \eta^2$, односно следи да је:

$$U_f^{(1)} = \frac{N_f}{8\pi W} \mu_f^2 \left[1 + \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\theta}{\mu_f} \right)^2 \right]. \quad (5.35)$$

Како је и у случају филма укупан број електрона једнак могућем броју њихових (енергетских) стања, то се налажењем извода енергије по μ , при константној температури, односно применом (4.28) добија да је хемијски потенцијал електрона у филму:

$$\mu_f^{(1)} = 6\pi W, \quad (5.36)$$

при чему се не уочава његова температурска зависност. Међутим, ако се у изразу (5.34) не занемари величина δ већ примени линеарна апроксимација¹⁵ развоја $(1 + e^{\delta-\eta})^{-1} \approx 1 - e^{\delta-\eta}$ добија се да је:

$$\mu_f^{(1)} \approx 6\pi W + \frac{\Delta^2}{2\theta} e^{\frac{\Delta - \mu_f^{(1)}}{\theta}}, \quad (5.37)$$

одакле, тражећи лимес када $\theta \rightarrow 0$, следи да је хемијски потенцијал на температури $T = 0$ К: $\mu_{f0} = 6\pi W$. Иако се у претходном изразу назире некаква зависност μ од θ , то нема великог значаја, јер су ранији нумерички резултати показали да је у овом случају (идеалан филм) вредност доњег гена $0.27 W$, тако да је други сабирак у изразу (5.37) занемарљиво мали, па се не узима у обзир.

На основу израза (5.35) и (5.37), те (4.31) добија се да је топлотни капацитет електрона у филму (у овој апроксимацији) линеарна функција температуре

$$C_f^{(1)} = \frac{k_B \pi^2}{2\mu_{f0}} \theta. \quad (5.38)$$

У оквиру ове апроксимације нисмо добили никакве значајне информације како о зависности хемијског потенцијала од температуре која код идеалних кристала, иако врло слаба, постоји, тако и о температурској зависности топлотног капацитета. Чак иако се израз за хемијски потенцијал (5.37) искористи уместо израза (5.36), то се занемаривањем квадратних чланова у експоненцијалној функцији (линеарна апроксимација) и кубних чланова величине Δ добија израз за топлотни капацитет који се, за мало Δ , своди на претходни (5.38). Без обзира на овај „неуспех” овај резултат, поредећи (5.38) са (4.32), показује различит коефицијент правца линеарне температурске зависности топлотног капацитета филма и балка. Он, дакле, указује на постојање утицаја граница система, на измењено термодинамичко понашање филм-структура. Из тих разлога применили смо егзактнији прилаз овом израчунавању.

Тако, приликом друге апроксимације закон дисперзије (5.25) узимамо такође у дуготаласној апроксимацији али не само са доњим енергетским геном, већ сумирајући по свим вредностима дискретне променљиве k_z . То пишемо у следећем облику:

$$E_2(k, k_z) = W a^2 k^2 + \Delta(k_z); \quad \Delta(k_z) = W a^2 k_z^2, \quad (5.39)$$

где k_z - узима вредности из (5.24). Ако у изразу (5.31) задржимо суму по k_z и заједно са претходним изразом то заменимо у (4.22), наравно уз исти аналитички поступак као у претходном случају, унутрашња енергија се добија у следећем облику:

$$U_f^{(2)} = \frac{N_x N_y}{4\pi W} \theta^2 \sum_{k_z=k_z^{\min} \delta - \eta}^{k_z^{\max}} \int \frac{\xi + \eta}{e^{\xi + 1}} d\xi. \quad (5.40)$$

¹⁵ Линеарна апроксимација у овима анализама је оправдана због линеарне дуготаласне апроксимације синуса из закона дисперзије, тако да нема разлога ићи на више чланове јер је $a^2 k^2 / 2m^* \sim \theta$.

Након парцијалне интеграције следи:

$$U_f^{(2)} = \frac{N_x N_y}{8\pi W} \theta^2 \sum_{k_z=k_z^{min}}^{k_z^{max}} \left[-\frac{\delta^2}{e^{\delta-\eta} + 1} - \int_{-\infty}^{\infty} (\xi + \eta)^2 \frac{d}{d\xi} \frac{1}{1 + e^\xi} d\xi \right]. \quad (5.41)$$

У овом случају је још оправданије доњу границу интервала заменити са $-\infty$ (ако узмемо максималну вредност гета $\Delta(k_z) = 4W$ и вредност за $\mu_f \approx \mu_{f0} = 6\pi W$, то за ниске температуре заиста $\delta - \eta \rightarrow -\infty$). Због тога и овде можемо узети да је $(1 + e^{\delta-\eta})^{-1} \approx 1 - e^{\delta-\eta}$, па се добија:

$$U_f^{(2)} = \frac{N_x N_y}{8\pi W} \left[(N_z + 1) \left(\frac{\pi^2 \theta^2}{3} + \mu^2 \right) - \sum_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} \Delta^2 \left(1 - e^{\frac{\Delta-\mu}{\theta}} \right) \right], \quad (5.42)$$

а одатле и на основу израза (4.28):

$$\mu_f^{(2)} = \mu_{f0} + \frac{1}{N_z + 1} \sum_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} \frac{\Delta^2}{2\theta} e^{\frac{\Delta-\mu_{f0}}{\theta}}, \quad (5.43)$$

где је у експоненцијалној функцији μ_f замењено са μ_{f0} због тога што је $\mu_f^{(2)} \approx \mu_{f0}$ (што важи и у случају неограниченог кристала због његове слабе зависности од температуре). Заменом израза за хемијски потенцијал (5.43) у израз за унутрашњу енергију (5.42) и применом (4.31), за топлотни капацитет електрона у филму се добија:

$$C_f^{(2)} = \frac{k_B \pi^2}{2} \left[\frac{\theta}{\mu_{f0}} + \frac{3}{2\pi^2} \left(\frac{\mu_{f0}}{\theta} \right)^3 \frac{1}{N_z + 1} \sum_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} \left(\frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right)^2 e^{\frac{\Delta-\mu_{f0}}{\theta}} \right]. \quad (5.44)$$

Пошто је очигледно:

$$\frac{1}{N_z + 1} \sum_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} \rightarrow \frac{1}{\Delta_{max} - \Delta_{min}} \int_{\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} d\Delta, \quad (5.45)$$

то израз за топлотни капацитет након интеграције постаје:

$$C_f^{(2)} = \frac{k_B \pi^2}{2} \left\{ \frac{\theta}{\mu_{f0}} + \frac{3}{2\pi^2} \left(\frac{\mu_{f0}}{\theta} \right)^2 \frac{\mu_{f0}}{\Delta_{max} - \Delta_{min}} \times \right. \\ \left. \times \left[2 \left(\frac{\theta}{\mu_{f0}} \right)^2 - 2 \frac{\theta}{\mu_{f0}} \frac{\Delta}{\mu_{f0}} + \left(\frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right)^2 \right] e^{\frac{\Delta-\mu_{f0}}{\theta}} \right\}_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}}. \quad (5.46)$$

Треба рећи да су приликом овог извођења занемаривани квадратни и виши чланови у експоненцијалној функцији, као и кубни и виши чланови величине Δ (у односу на μ), што је оправдано из истих разлога као и у претходном случају (видети образложење).

Ради поређења ових резултата са одговарајућим за идеалне (неограничене) кристале, уводимо следеће ознаке:

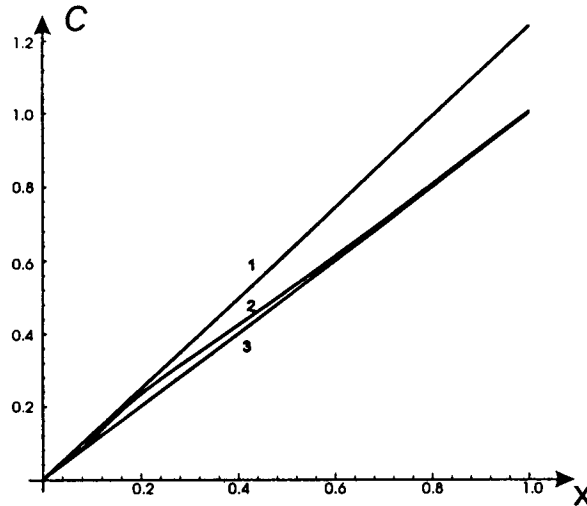
$$C_0 = \frac{k_B \pi^2}{2}; \quad \frac{\theta}{\mu_{f0}} = x, \quad (5.47)$$

што нам омогућава да потребне величине претворимо у бездимензионе, како бисмо графички могли да прикажемо њихову зависност од температуре. Заменом релација (5.47), у израз за топлотни капацитет електрона у неограниченим структурама (4.32) и филм структурама (5.38) - прва апроксимација односно (5.46) - друга апроксимација, они, респективно, постају:

$$C_b \equiv \frac{C_b}{C_0} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} x \approx 1.24 x; \quad C_f^{(1)} \equiv \frac{C_f^{(1)}}{C_0} = x, \quad (5.48)$$

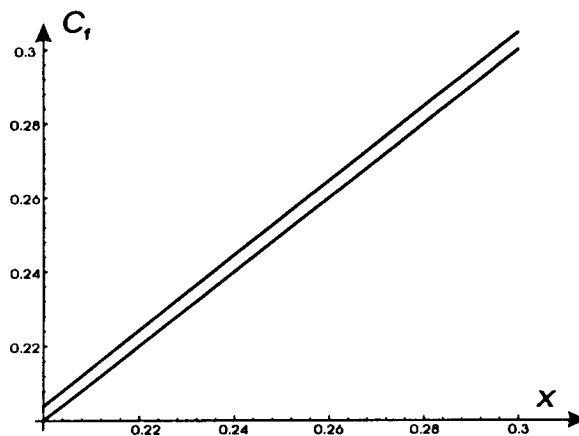
$$C_f^{(2)} \equiv \frac{C_f^{(2)}}{C_0} = x + \frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{x^2} \frac{\mu_{f0}}{\Delta_{max} - \Delta_{min}} \left[2x^2 - 2x \frac{\Delta}{\mu_{f0}} + \left(\frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right)^2 \right] e^{-\frac{1}{x} \left(1 - \frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right)} \Bigg|_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} \quad (5.49)$$

Оно што се одмах уочава из израза (5.48) и (5.49) је линеарна зависност топлотног капацитета електрона у оба анализирана система (филм и балк), с том разликом што је у филму његов коефицијент нешто нижи. Међутим, из израза (5.49) уочава се да поменута температурска зависност у филм структурама ипак одступа од линеарне. Детаљније анализе спроведене су нумеричким путем и графичким приказивањем¹⁶. Наиме, ранијим анализама израчунате су максимална и минимална вредност величине Δ помоћу чега је¹⁷, на основу израза (5.48) и (5.49) добијена зависност приказана на слици 5.2.



Слика 5.2: Зависност топлотног капацитета електрона од температуре

Крива 1 на слици 5.2 представља зависност топлотног капацитета електрона у балку, док криве 2 и 3 представљају исту зависност у филму за $C_f^{(2)}$ и $C_f^{(1)}$, респективно. Са слике се види да криве 2 и 3 показују извесно одступање у интервалу $(0.1 - 0.4)x$, односно, у области ниских температура. Наше анализе су показале да је ово одступање максимално у области $(0.2 - 0.3)x$, што је и графички приказано на слици 5.3.



Слика 5.3: Нискотемпературска зависност топлотног капацитета електрона у филму

¹⁶Коришћењем софтверског пакета WINMATH 2.2.

¹⁷За случај идеалног филма добијено је $\Delta_{max} = 3.73W$ и $\Delta_{min} = 0.27W$.

Са приказаних слика је евидентно да, практично у целом релевантном температурском интервалу, топлотни капацитет линеарно зависи од температуре и у филм-структурама, али је, за разлику од масивних узорака, овде та зависност „мање стрма”. Другим речима, топлотни капацитет филма има ниже вредности на истим температурама него неограничене структуре. Физички би то значило да је за загревање филмова од - до неких температура потребно уложити већу енергију него од - до истих температура за масивне узорке¹⁸.

5.2.2 Електронски удео у ентропији

Исти поступак као у претходном случају применићемо сада за израчунавање ентропије подсистема елементарних наелектрисања у филм-структури, полазећи од израза за слободну енергију (4.33). Након израчунавања слободне енергије уз исте резоне као приликом израчунавања унутрашње енергије, на основу (4.36) и (5.30-33,37) израз за ентропију у том „најгрубљем” случају, добија се као:

$$S_f^{(1)} = \frac{k_B \pi^2}{2} \frac{3}{2} \frac{\theta}{\mu_{f0}}. \quad (5.50)$$

Из истих разлога (непрецизност апроксимације) као у претходном израчунавању унутрашње енергије и топлотног капацитета примењујемо тачнији прилаз. Тако, аналогним поступком израчунавања израз за слободну енергију (4.33) добија облик:

$$F_f^{(2)} = -\frac{N_x N_y}{4\pi W} \theta^2 \sum_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} \left[(\eta - \delta) \ln(1 + e^{\eta-\delta}) - \frac{(\delta - \eta)^2}{2(e^{\delta-\eta} + 1)} + \frac{\pi^2}{6} \right]. \quad (5.51)$$

На основу већ образложених и напред учињених апроксимација, узимајући $\ln(1 + e^{\eta-\delta}) \approx \eta - \delta$, те заменом израза (5.43) и применом (4.36) добија се израз за ентропију електрона у филму као:

$$S_f^{(2)} = \frac{k_B \pi^2}{2} \left\{ \frac{3}{2} \frac{\theta}{\mu_{f0}} + \frac{9}{4\pi^2} \left(\frac{\mu_{f0}}{\theta} \right)^2 \frac{1}{N_z + 1} \sum_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} \left[2 \left(\frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right)^2 - 3 \frac{\Delta}{\mu_{f0}} + 1 \right] e^{\frac{\Delta - \mu_{f0}}{\theta}} + \frac{9}{4\pi^2} \left(\frac{\mu_{f0}}{\theta} \right)^3 \frac{1}{N_z + 1} \sum_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} \left(\frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right)^2 e^{\frac{\Delta - \mu_{f0}}{\theta}} \right\}. \quad (5.52)$$

Применом израза (5.45) и након вишеструке парцијалне интеграције следи да је:

$$S_f^{(2)} = \frac{k_B \pi^2}{2} \left\{ \frac{3}{2} \frac{\theta}{\mu_{f0}} + \frac{9}{4\pi^2} \frac{\mu_{f0}}{\theta} \frac{\mu_{f0}}{\Delta_{max} - \Delta_{min}} \times \left[4 \left(\frac{\theta}{\mu_{f0}} \right)^2 + \frac{\theta}{\mu_{f0}} \left(3 - 4 \frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right) + 2 \left(\frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right)^2 - 3 \frac{\Delta}{\mu_{f0}} + 1 \right] e^{\frac{\Delta - \mu_{f0}}{\theta}} \Bigg|_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} + \frac{9}{4\pi^2} \left(\frac{\mu_{f0}}{\theta} \right)^2 \frac{\mu_{f0}}{\Delta_{max} - \Delta_{min}} \left[2 \left(\frac{\theta}{\mu_{f0}} \right)^2 - 2 \frac{\theta}{\mu_{f0}} \frac{\Delta}{\mu_{f0}} + \left(\frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right)^2 \right] e^{\frac{\Delta - \mu_{f0}}{\theta}} \Bigg|_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} \right\} \quad (5.53)$$

Добијене резултате за ентропију електрона у филм-структурама упоредићемо са одговарајућим у неограниченим кристалима, па стога уводимо помоћне ознаке:

$$S_0 = \frac{k_B \pi^2}{2}; \quad \frac{\theta}{\mu_{f0}} = x. \quad (5.54)$$

¹⁸ Део енергије се „троши на активацију електронског подсистема, па тек тако настали подсистем може да учествује у транспорту топлоте.

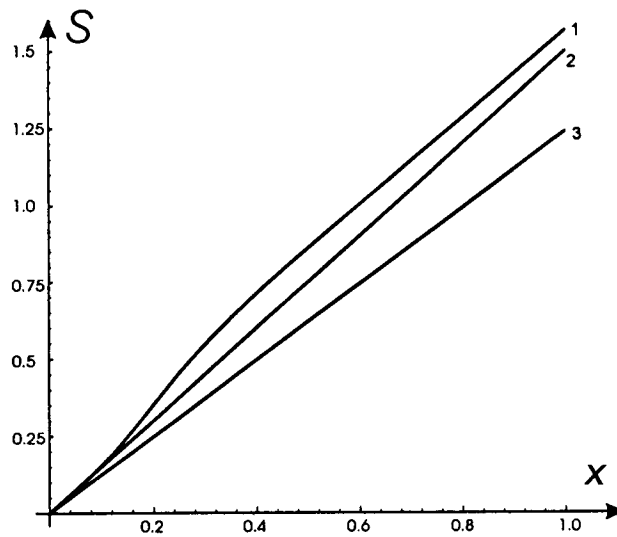
Њиховом заменом у изрази (4.37), односно (5.50) и (5.53) добија се:

$$S_b \equiv \frac{S_b}{S_0} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} x \approx 1.24 x ; \quad S_f^{(1)} \equiv \frac{S_f^{(1)}}{S_0} = \frac{3}{2} x , \quad (5.55)$$

односно,

$$\begin{aligned} S_f^{(2)} \equiv \frac{S_f^{(2)}}{S_0} &= \frac{3}{2} x + \frac{9}{4\pi^2} \frac{1}{x} \frac{\mu_{f0}}{\Delta_{max} - \Delta_{min}} \times \\ &\times \left[4x^2 + x \left(3 - 4 \frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right) + 2 \left(\frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right)^2 - 3 \frac{\Delta}{\mu_{f0}} + 1 \right] e^{-\frac{1}{x} \left(1 - \frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right)} \Bigg|_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} + \\ &+ \frac{9}{4\pi^2} \frac{1}{x^2} \frac{\mu_{f0}}{\Delta_{max} - \Delta_{min}} \left[2x^2 - 2x \frac{\Delta}{\mu_{f0}} + \left(\frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right)^2 \right] e^{-\frac{1}{x} \left(1 - \frac{\Delta}{\mu_{f0}} \right)} \Bigg|_{\Delta=\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} . \end{aligned} \quad (5.56)$$

Ове зависности представљене су на слици 5.4, одакле се види да је ентропија у филму (криве 1 и 2) већа у односу на бесконачне структуре (крива 3), наравно, поредећи их на истој температури. С обзиром на преобладавајућу линеарну температурску зависност, јасно је да је коефицијент правца за ентропију филм-структуре већи него балковски. Такође се уочава да је прецизнијом апроксимацијом (крива 1) добијено знатније одступање од линеарне апроксимације. Како је ентропија мера неуређености система, долазимо до закључка да су филмови неуређенији термодинамички системи и да је подсистем носилаца наелектрисања у стању које је увек ближе равнотежном стању него истих у неограниченим структурама. Такво понашање филм-структура јавља се као последица димензионе ограничености.



Слика: 5.4: Зависност ентропије електрона од температуре

На основу спроведене термодинамичке анализе може се закључити да филм-структуре представљају „боље” суперпроводне системе јер су „ближи” равнотежном стању и могу да претрпе већи скок топлотног капацитета. Ово потврђују експерименталне чињенице, а оно што је још битније, на основу овога се може закључити (и у оквиру ВСС теорије) да се одговетка о високотемпературској суперпроводности може потражити у специфичностима понашања система унутар јако изражених граница (слојевита структура и сл.).

6 Закључак

У раду су истражени и анализирани енергетски спектри (могућа енергетска стања) елементарних носилаца наелектрисања у кристалним, идеалним бесконачним и филм структурама, са примитивном кубном решетком, на основу чега се дошло до следећих важнијих резултата.

1. Ове анализе су показале битне разлике у закону дисперзије наелектрисања у поменутом два система, као искључиве последице постојања граница филм-структура, у којима енергетски спектри поседују два гепса. Величине гепова зависе од дебљине филма и веома брзо опадају са њеним повећањем.
2. Постојање граничних услова има за последицу промену ширине енергетске зоне електрона. У односу на зону дозвољених енергија идеалних структура са практично континуалним распоредом, зона електронских дозвољених енергија у филму је изразито дискретна. Повећањем броја слојева филма повећава се број дискретних стања унутар зоне дозвољених енергија, као и сама ширина ове зоне.
3. За задате вредности граничних параметара енергетска зона електрона је ужа од балковске, односно спектар електрона поседује један доњи и/или један горњи енергетски геп. Последица постојања доњег енергетског гепса може да се тумачи на следећи начин: он одговара енергији основног стања електронског система и представља најмању енергију коју треба уложити да би у филму егзистирао електронски гас. Све до те енергије (активационе температуре) електрони се могу налазити само у неким од везаних стања. С друге стране, појаву горњег енергетског гепса можемо тумачити и тако да се у филм-структурама, за величину минималног енергетског гепса, „спушта” Фермијев ниво. Само електрони са енергијама већим од ове минималне, могу да учествују у транспортним и осталим физички интересантним процесима, па се лако може закључити да се то лакше остварује у филмовима.

Измењеност закона дисперзије и енергетских стања елементарних носилаца наелектрисања у филмовима узрокује измењено термодинамичко понашање овог система. Резултати спроведене теоријске анализе показује следеће законитости.

1. Електронски удео у топлотном капацитету филм-структура има исту (линеарну) зависност од температуре, али са смањеним коефицијентом нагиба. Мали утицај граничних параметара ипак показује да је топлотни капацитет филмова нижи од одговарајућег (и на истим температурама) за масивне - неограничене структуре. То значи да филмови представљају слабије топлотне (а и електричне) проводнике, а то води индиректно до закључка да су они бољи суперпроводни материјали.
2. Удео наелектрисања у ентропији ограничених система показује мало одступање од линеарне температурске зависности, каква је код масивних узорака. Више вредности коефицијента нагиба указују да су филм-структуре неуређенији термодинамички системи од неограничених, али и ближи равнотежном стању.

На основу свега тога, те на основу скупа експерименталних чињеница, може се потврдити да су филм-структуре квалитетнији суперпроводници од одговарајућих (исте физичко-хемијске, односно, кристалографске грађе) неограничених структура. С обзиром на слојевиту структуру високотемпературских суперпроводних керамика и резултата ових анализа (мада парцијалних јер обрачунавају утицај само једног фундаменталног подсистема - носилаца наелектрисања, без фононског присуства) могло би се закључити да присуство граница и измењени енергетски параметри на тим границама, имају веома битну улогу у објашњењу настанка и особина високотемпературске суперпроводности.

7 Литература

1. Б.С.Тошић: СТАТИСТИЧКА ФИЗИКА, ПМФ ИФ, Нови Сад 1978.
2. Ч.Кител: УВОД У ФИЗИКУ ЧВРСТОГ СТАЊА, *Савремена администрација*, Београд 1970.
3. И.Супек: ТЕОРИЈСКА ФИЗИКА И СТРУКТУРА МАТЕРИЈЕ, *Школска књига*, Загреб 1977.
4. Љ.Ристовски: ТЕОРИЈА КОНДЕНЗОВАНОГ СТАЊА, *Физички факултет*, Београд 1994.
5. Д.Раковић: ФИЗИЧКЕ ОСНОВЕ И КАРАКТЕРИСТИКЕ ЕЛЕКТРОТЕХНИЧКИХ МАТЕРИЈАЛА, *Електротехнички факултет*, Београд 1995.
6. G.Rickayzen: GREEN'S FUNCTIONS AND CONDENSED MATTER, *Academic Press*, London 1980.
7. В.Ј.МсClelland: STATISTICAL THERMODYNAMICS, *Чарман*, London 1973.
8. И.Д.Враговић, С.М.Стојковић, Б.Абрамовић, Ј.П.Шетрајчић, С.К.Јаћимовски и Д.Љ.Мирјанић
СТАЊА И СПЕКТРИ ЕЛЕКТРОНА УЛТРАТАНКИХ КРИСТАЛНИХ СТРУКТУРА
Зборник саопштења - Електрон - сто година од открића 7, 145-148 (1997).
9. S.K.Jaćimovski, S.M.Stojković, A.Slavković, J.P.Šetrajčić, D.Lj.Mirjanić and S.Lazarev
ELECTRON STATES IN CRYSTAL FILM-STRUCTURES
Зборник Матице српске (пр.науке) 90, 95 (1996).
10. С.М.Стојковић: СПЕКТРИ И СТАЊА НОСИЛАЦА НАЕЛЕКТРИСАЊА И ТРАНСПОРТНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ КВАЗИДВОДИМЕНЗИОНИХ СУПЕРПРОВОДНИХ МАТЕРИЈАЛА
Електротехнички факултет - мр. теза, Београд 1997.
11. S.M.Stojković, and J.P.Šetrajčić
SUPERCONDUCTIVE CHARACTERISTICS OF MATERIALS:
BULK SAMPLES AND THIN FILMS
NBP-Beograd 3/1, 39-67 (1998).
12. С.М.Стојковић Ј.П.Шетрајчић, Д.Раковић, С.К.Јаћимовски и Д.Љ.Мирјанић:
ТЕРМОДИНАМИЧКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ТАНКИХ ФИЛМ-СТРУКТУРА,
Техника 7/1, 1-6 (1998).

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

- Редни број:
РБР
- Идентификациони број:
ИБР
- Тип документације:
Монографска документација
ТД
- Тип записа:
Текстуални штампани материјал
ТЗ
- Врста рада:
Дипломски рад
ВР
- Аутор:
Мирослав Ђорђевић, бр.дос. 290/84
АУ
- Ментор:
Др Јован Шетрајчић,
редовни професор, ПМФ, Нови Сад
МН
- Наслов рада:
Термодинамика танких електронских филмова
НР
- Језик публикације:
Српски (ћирилица)
ЈП
- Језик извода:
Српски
ЈИ
- Земља публикавања:
Југославија
ЗП
- Уже географско подручје:
Војводина
УГП
- Година:
1998.
ГО
- Издавач:
Ауторски репринт
ИЗ
- Место и адреса:
Природно-математички факултет,
Трг Д. Обрадовића 4, 21000 Нови Сад
МА
- Физички опис рада:
(7/32/12/0/1/4/0)
ФО
- Научна област:
Физика
НО
- Научна дисциплина:
Физика чврстог стања
НД
- Предметна одредница / кључне речи:
електронски филмови, суперпроводност,
Гринове функције,
спектри, термодинамика
ПО
- Чува се:
Библиотека Института за физику,
ПМФ Нови Сад
- Извод:
У раду је примењен метод двовременских
Гринових функција за испитивање утицаја
граница филм-структура на енергетски
спектар електрона. Испитане су термодинамичке
величине (унутрашња и слободна енергија), те
помоћу њих и основне термодинамичке
(макроскопске) карактеристике - топлотни
капацитет и ентропија. Добијени резултати
представљени су графички и извршена су
поређења тих резултата са одговарајућим
за неограничене структуре.
ИЗ
- Датум прихватања теме од стране Већа:
01.09.1998.
ДП
- Датум одбране:
30.10.1998.
ДО
- Чланови комисије:
- Председник:
Др Љиљана Машковић,
ванр. професор, ПМФ, Нови Сад
- Чланови:
Др Јован Шетрајчић,
ред. професор, ПМФ, Нови Сад
Др Божидар Вујичић,
ред. професор, ПМФ, Нови Сад
КО