

Пр. л. б. - 3. XI. 1997			
Орг. јед.	Бр. л.	Број, лист	
0603	9/285		

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

- DIPLOMSKI RAD -

ELEKTRONSKI UDEO
U TERMODINAMICI
KRISTALNIH FILMOVA

MENTOR
PROF. DR JOVAN ŠETRAJČIĆ

KANDIDAT
ŽELJKA PAVLOVIĆ

NOVI SAD, 1997. godine

„Beskrajni, plavi krug. U njemu, zvezda.”

M. Crnjanski

Veliku zahvalnost na pomoći prilikom izrade ovog rada, dugujem prof. dr Jovanu Šetrajiću i prijateljici Sladjani Stojković. Želela bih da se zahvalim roditeljima, bratu i mom dragom Aci, na strpljenju i podršci koja mi je omogućila da do ovoga dodjem.

SADRŽAJ

	Strana
1. Uvod	4
2. Nosioi naelektrisanja u kondenzovanoj materiji	5
2.1. Provodni elektroni u metalima	5
2.1.1 Model idealnog fermionskog sistema	6
2.1.2 Model realnog fermionskog sistema	8
2.2. Naelektrisanja u periodičnom potencijalu	9
2.3 Talasni vektor i broj stanja	11
2.4 Brzina, ubrzanje i efektivna masa	12
3. Spektri i stanja i termodinamički udeo elektrona u neograničenim kristalima	13
3.1. Zakon disperzije	14
3.2. Termodinamička svojstva - toplotni kapacitet i entropija	15
4. Elektroni u film-strukturama	18
4.1. Spektri i stanja elektrona	18
4.2. Termodinamika tankih filmova	24
4.2.1. Toplotni kapacitet elektronskog podsistema	24
4.2.2. Elektronski udeo u entropiji	27
5. Zaključak	28
6. Dodatak: Grinove funkcije i Čebiševljevi polinomi	29
6.1. Metod Grinovih funkcija	29
6.2. Karakteristični polinomi Čebiševa	32
7. Literatura	33

1. Uvod

Od velikog značaja za teoriju čvrstog stanja je ispitivanje udela i uticaja elektronskog pod-sistema na fizičke karakteristike materijala, jer su upravo elektroni nosioci svih transportnih i drugih fizički interesantnih procesa. Posebno interesantno je njihovo ponašanje kao nosioca bezotporne električne struje, u superprovodnom stanju, jer ga karakteriše sparivanje fermiona (elektrona ili šupljina) koje je prisutno od niskotemperaturske do visokotemperaturske superprovodnosti.

Moderna nauka o materijalima teži preciznom strukturiranju materijala do što manjih dimenzija - reda veličine nanometara, a fenomeni povezani sa tako malim dimenzijama dovode do specifičnih pojava i izmenjenih osobina materijala. Ove strukture su od šireg praktičnog značaja posebno na polju elektronike, optoelektronike i visokotemperaturske superprovodnosti. Iz tog razloga, u savremenoj fizici kondenzovane materije jedan od glavnih pravaca teorijskih i eksperimentalnih istraživanja je ispitivanje osobina niskodimenzionih sistema (superrešetke, kvantne žice i kvantne tačke), a pre svega tankih filmova¹.

U ovom radu je ispitan uticaj granica film-struktura na energetski spektar i moguća stanja elektrona (promene u zakonu disperzije, kao i elektronski udeo u termodinamici ovih struktura. Dobijeni rezultati poredjeni su sa odgovarajućim za idealne beskonačne kristale, da bi se na osnovu toga uočile najbitnije razlike ova dva sistema.

Pomenuta analiza vršena je korišćenjem metoda dvovremenskih temperaturskih Grinovih funkcija² koji se danas veoma često koristi u kvantnoj teoriji čvrstog stanja. Zahvaljujući ugrađenoj statistici, taj metod se uspešno primenjuje kod izračunavanja kako mikroskopskih tako i makroskopskih, ravnotežnih i neravnotežnih svojstava kristala. Primenjeni metod je odabran zbog pogodnosti koje nam nudi definicija polova Grinovih funkcija³.

Kako zakon disperzije diktira termodinamiku sistema, prirodno je bilo da se ispituju osnovne termodinamičke veličine (unutrašnja i slobodna energija), te pomoću njih i osnovne termodinamičke (makroskopske) karakteristike (toplotni kapacitet i entropija) kristalnih filmova i uporede sa istim u neograničenim strukturama. U radu je obuhvaćen samo udeo naelektrisanja u termodinamičkim osobinama, ali i on, u ograničenim kristalnim strukturama, trpi znatne izmene. Ovo istraživanje je značajno zbog jednostavnog eksperimentalnog merenja pomenutih veličina odakle se dobijaju važne informacije kako o termodinamičkom ponašanju, tako i o superprovodnim svojstvima filmova. Ovde je najpre vršena analiza idelanih beskonačnih kristalnih struktura, a zatim isti metod primenjen na film-strukture.

¹ Filmovi predstavljaju beskonačne strukture u svim kristalnim ravnima paralelnim dvema graničnim površima, koje su normalne na jedan prioritetan pravac, duž koga je posmatrani sistem ograničen.

² Postoje i drugi metodi pomoću kojih se ovaj problem može tretirati: metod Hajzenbergovih jednačina kretanja, metod malih perturbacija, metod talasnih funkcija i sl.

³ Realni delovi polova Grinovih funkcija su proporcionalni energijama elementarnih ekscitacija (pobudjenja) koje se javljaju u sistemu (odakle dobijamo njihov zakon disperzije), a imaginarni - recipročnim vrednostima vremena života tih ekscitacija.

2. Nosioi naelektrisanja u kondenzovanoj materiji

Translaciona invarijantnost idealnih kristalnih struktura nameće periodičan (sa periodom kristalne rešetke) oblik mnogim fizičkim veličinama koje ih opisuju (naprimer, periodična raspodela polja i potencijalna energija elektrona).

Jedan od glavnih zadataka teorije čvrstog stanja je proučavanje promena diskretnog energetskog spektra elektrona izolovanog atoma - pri približavanju atoma i obrazovanju kristalne strukture. U ovom procesu periodično polje kristala i interakcija medju atomima dovodi do cepanja energetskih nivoa elektrona slobodnih atoma. Pošto se kristal može tretirati kao gigantski molekul, to kvantna stanja elektrona u tom molekulu, zbog Paulijevog principa isključenja, moraju biti okarakterisana različitim kvantnim brojevima što ima za posledicu formiranje čitavog spektra energetskih nivoa na mestu jednog nivoa u izolovanom atomu. Umesto jednog energetskog nivoa, jednakog za svih N izolovanih atoma, u čvrstom telu se pojavljuje N blisko raspoređenih nivoa, koji obrazuju energetsku zonu. Cepanje energetskih nivoa je najizrazitije za spoljašnje (valentne) nivoe, jer se talasne funkcije spoljašnjih valentnih elektrona susednih atoma medjusobno veoma preklapaju, dovodeći do kolektiviziranosti ovih stanja, kojima se na taj načina atomi povezuju u kristal - gigantski molekul.

Ovi kolektivizirani elektroni, kojima se inače opisuju najkarakterističnija svojstva metala, nisu vezani sa atomima kristalne rešetke i mogu da se premeštaju po celoj zapremini metala. Medjutim, čak i kada elektron napusti atom u kristalu, on se pod dejstvom primenjenog električnog polja ne kreće slobodno već je podvrgnut uticaju kristalnog polja. Ovaj uticaj se može usrednjeno uzeti u obzir uvođenjem efektivne mase kvazislobodnih nosilaca naelektrisanja. Takodje, zbog specifičnosti kretanja elektrona u kristalnom polju, anomalnog ponašanja kvazislobodnih elektrona na krajevima valentne zone, uvodi se pojam kvazislobodnih nosilaca - šupljina.

2.1. Provodni elektroni u metalima

Veliki broj važnih fizičkih osobina mogu se razumeti polazeći od modela slobodnih elektrona po kome se najslabije vezani elektroni atoma kreću slobodno po zapremini metala. Valentni elektroni postaju provodnici elektriciteta i nazivaju se provodni elektroni. Sile izmedju provodnih elektrona i jona se zanemaruju, tj. smatra se da se provodni elektroni mogu kretati svuda u unutrašnjosti uzorka. Ukupna energija je jednaka kinetičkoj, što znači da se potencijalna ne uzima u obzir.

Poznato je da je stvarna raspodela provodnih elektrona rezultat uticaja jakog električnog potencijala jona. Upotrebljivost ovog modela zavisi od kinetičkih svojstava provodnih elektrona. Postavke ovog modela bile su date mnogo pre otkrića kvantne mehanike. Klasična teorija je imala nekoliko uspeha, ali i nedostataka. U uspehe spadaju izvodjenje Omovog zakona ($\vec{j} = \sigma \vec{E}$) i izvodjenje veze izmedju električne i toplotne provodnosti. Medjutim, totalni neuspeh je doživela u objašnjenju toplotnog kapaciteta i paramagnetne susceptibilnosti provodnih elektrona. Zatim, pomoću klasične teorije ne može da se objasni postojanje dugog slobodnog puta elektrona. Provodni elektron može da se kreće u metalu po pravoj putanji dužine većeg broja medjuatomske rastojanja a da se ne sudari sa drugim elektronima ili atomskim ostacima. Provodni elektroni se, u tom smislu, ponašaju kao gas neintereagujućih čestica. Razlozi za to su sledeći.

- Slobodan elektron ne skreće pod uticajem jona uredjenih u periodičnu rešetku, jer se talasi materije prostiru slobodno u periodičnim strukturama.
- Provodni elektroni se retko sudaraju sa drugim elektronima, što je posledica Paulijevog principa isključenja.

2.1.1 Model idealnog fermionskog sistema

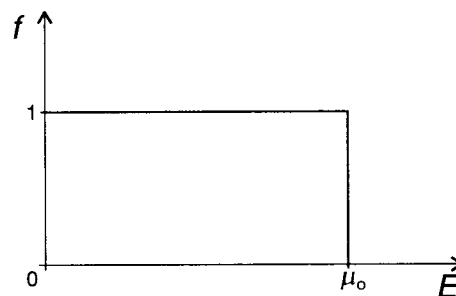
Elektroni u metalima se mogu, uz grublje aproksimacije, posmatrati kao i elektroni u Fermijevom gasu slobodnih čestica (gas slobodnih neinteragujućih elektrona podvrgnutih Paulijevom principu), kada su energije zadate kinetičkom energijom translacije:

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

gde je $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$ - talasni vektor. U slučaju kada je $e^\eta \ll 1$; $\eta = \frac{\mu}{\theta}$, $\theta = k_B T$ (μ - hemijski potencijal), tj. ako je toplotna energija znatno niža od hemijskog potencijala: $\mu \gg \theta$ kvantni efekti postaju dominantniji. Čestice se pokoravaju Paulijevom principu i na apsolutnoj nuli one popunjavaju redom najniža kvantna stanja. Takav gas se naziva potpuno degenerisanim fermionskim gasom. Značaj Paulijevog principa se znatno manifestuje u izgledu funkcije raspodele osnovnog stanja fermiona - Fermi-Dirakove funkcije:

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

koja na $T = 0$ K, ima vrednost: $f_0(E) = \begin{cases} 1 & E \leq \mu_0 \\ 0 & E > \mu_0 \end{cases}$ (slika 2.1), gde je μ_0 - vrednost hemijskog potencijala na apsolutnoj nuli.



Slika 2.1: Fermijeva funkcija na apsolutnoj nuli

Na apsolutnoj nuli sva stanja sa energijama manjim od μ_0 su popunjena, a viša energetska stanja su prazna, pa je μ_0 jednak graničnoj energiji degenerisanog gasa. Zauzeta stanja na $T = 0$ K mogu se prikazati sferom u prostoru talasnog vektora, koja se zove Fermijeva sfera. Njen radijus je Fermijev talasni vektor k_F , koji određuje graničnu - Fermijevu energiju:

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

Temperatura pridružena ovoj energiji je temperatura degeneracije: $T_F = \mu_0/k_B$. Fermionski gas je degenerisan u području gde važi $T \ll T_F$. Brzina čestice obračunata od vrha Fermijeve raspodele može da se izrazi pomoću k_F , odnosno pomoću, granične brzine fermiona na apsolutnoj nuli: $v_F = \hbar k_F/m$.

Kako je ukupna energija osnovnog stanja fermionskog gasa:

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

srednja energija biće: $E_0 = (U_0/N) = (3/5)\mu_0$, gde je N ukupan broj čestica gasa. Jednačina stanja određena je relacijom:

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

odakle je pritisak osnovnog stanja:

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

I u osnovnom stanju sistema fermioni imaju određenu kinetičku energiju, a to kretanje se ogleda u pritisku. Obe veličine U_0 i P_0 proporcionalne su graničnoj energiji.

Sa porastom temperature fermioni se pobudjuju na gornje energetske nivoe. Naravno, što je energija nekog stanja veća, to je manja verovatnoća da će to stanje biti zauzeto. Funkcija raspodele u slučaju kada je energija za veličinu ΔE manja ili veća od hemijskog potencijala ima oblik:

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

odakle sledi:

$$f_\theta(\mu + \Delta E) + f_\theta(\mu - \Delta E) = 1$$

i specijalno za $\Delta E = 0$:

$$f_\theta(\mu) = \frac{1}{2} .$$

Pri $T > 0$ raspodela fermiona je simetrično pomena oko hemijskog potencijala.

Sva stacionarna stanja duboko ispod granične energije μ_0 su zauzeta i Fermijeva funkcija se menja jako samo u uskom pojasu:

$$-4\theta \leq E - \mu_0 \leq +4\theta .$$

Pokazuje se da je broj fermiona iznad granične energije

$$N_{ef} = N \frac{\theta}{\mu_0} . \quad (2.7)$$

Kako je prosečno povećanje energije pobudjenih fermiona $8\theta/3$, čitav priraštaj energije iznosi

$$\Delta U = N_{ef} \frac{8\theta}{3} = \frac{8N}{3\mu_0} (\theta)^2 . \quad (2.8)$$

Ukupna energija je tada

$$U = U_0 + \Delta U = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{40}{9} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right] , \quad (2.9)$$

a pritisak

$$P = \frac{2}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{40}{9} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right] .$$

U području degeneracije ukupna energija i pritisak gasa neznatno se menjaju povećanjem temperature. Osnovne vrednosti tih veličina su određene doprinosom koji potiče od Paulijevog principa, a temperaturski efekat uzrokuje samo male poravke. Kriterijum za primenu ovih rezultata je $\mu_0 \gg \theta$.

Egzaktan proračun se sprovodi metodom koji je razvio Zomerfeld proračunavajući toplotni kapacitet elektronskog gasa. On nalazi zavisnost hemijskog potencijala od temperature pomoću

koga dobija izraz za unutrašnju energiju fermionskog gasa, a nalazeći izvod unutrašnje energije po temperaturi sledi izraz za toplotni kapacitet fermionskog sistema u obliku

$$C = \frac{\pi^2 k_B^2 N}{2\mu_0} T. \quad (2.10)$$

Pri niskim temperaturama toplotni kapacitet fermiona proporcionalan je temperaturi. Poredjenje sa odgovarajućim rezultatom klasične teorije:

$$C_{kl} = \frac{3}{2} N k_B \quad (2.11)$$

pokazuje da je u području degeneracije toplotni kapacitet za faktor reda veličine θ/μ_0 manji nego što bi bio prema klasičnoj fizici. Tek kada se gas toliko zagreje da toplotna energija postane mnogo veća od Fermijeve energije, toplotni kapacitet poprima svoju klasičnu vrednost.

2.1.2 Model realnog fermionskog sistema

Rezultati napred razmotrenog ponašanja idealnog Fermi-Dirakovog degenerisanog gasa, mogu se primeniti na realne fermionske sisteme. U toj aproksimaciji, koja je veoma gruba, razmatra se kretanje valentnih elektrona u metalima. Metal se može shvatiti kao „materija” sastavljena od pozitivnih jona i valentnih elektrona, pri čemu joni osciluju oko ravnotežnih položaja, a elektroni se kreću kroz ceo metal. Elektroni su nosioci električne struje pa se nazivaju provodni elektroni.

Prva teorija metalnog stanja, koju je razradio Drude (1900.) i usavršio Lorenc (1904.-1905.), se oslanjala na rezultate klasične fizike. Ova teorija je, kao što je pomenuto, pretrpela najveći neuspeh u objašnjenju toplotnog kapaciteta (specifične toplote) metala. Neka je Z broj valentnih elektrona u atomu. Primenom klasične statistike, nalazi se iz zakona jednake raspodele energije da ZN - elektrona daju doprinos toplotnom kapacitetu $3ZNk_B/2$, što je istog reda veličine kao i doprinos kristalne rešetke. Izgledalo je da elektroni ne učestvuju u prijemu toplote koja se dovodi metalu. Nepojavljivanje tog člana bilo je zagonetno za klasičnu fiziku. Takvo ponašanje elektrona je objasnio Zomerfeld (1928.) koji je prvi primenio Fermi-Dirakovu kvantnu statistiku uz važenje Paulijevog principa i tako zasnovao kvantnu teoriju metalnog stanja. Prosečna energija toliko je velika da su termička pobudjenja ograničena na neznatan deo elektrona iz okoline Fermijeve energije. U aproksimaciji slobodnih elektrona, toplotni kapacitet je:

$$C_e = \frac{ZN\pi^2 k_B^2 T}{2\mu_0}. \quad (2.12)$$

Prema Dilon-Ptijeovom zakonu toplotni kapacitet jona nezavisan je od temperature:

$$C_i = 3Nk_B. \quad (2.13)$$

Deljenjem (2.12) i (2.13) dobija se:

$$\frac{C_e}{C_i} = \frac{\pi^2 ZT}{6T_F}. \quad (2.14)$$

Temperatura degeneracije (T_F) je u metalima toliko visoka da je elektronski doprinos toplotnom kapacitetu zanemarljivo mali. Izraz (2.13) važi u području dovoljno visokih temperatura. Na niskim temperaturama, toplotni kapacitet kristalne rešetke proporcionalan je trećem stepenu temperature:

$$C_i = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3, \quad (2.15)$$

T_D - je Debajeva temperatura Na niskim temperaturama, odnos kapaciteta je:

$$\frac{C_e}{C_i} = \frac{5ZT_D^3}{24\pi^2 T^2 T_F} . \quad (2.16)$$

U neposrednoj blizini apsolutne nule u toplotnom kapacitetu metala dominantniji je elektronski doprinos.

2.2. Naelektrisanja u periodičnom potencijalu

Elektroni i joni u kristalu, u strogom smislu, čine jedan kvantni sistem. Rešavanje ovakvog sistema je suviše komplikovano, pa se pribegava raznim aproksimacijama. Posmatrajući elektrone kao nezavisne čestice koje se kreću pod ukupnim uticajem svih sila i zanemarujući nepravilnosti u gradnji kristalne rešetke kao i oscilovanja atoma oko ravnotežnih položaja, uzima se da se svaki elektron kreće u potencijalu koji je periodičan sa periodom kristalne ćelije:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{n}) , \quad (2.17)$$

gde je $\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ - vektor translacije kristalne rešetke. U takvom periodičnom potencijalu talasne funkcije elektrona imaju neka opšta svojstva koja proizilaze neposredno iz Šredingerove jednačine:

$$H \Psi = E \Psi , \quad (2.18)$$

pri čemu je hamiltonijan:

$$H(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) . \quad (2.19)$$

Razmatra se kako se translaciona simetrija odražava na svojstva talasnih funkcija elektrona $\Psi_n(\vec{r})$, odnosno na svojstvene funkcije hamiltonijana H . Delovanje operatora translacije $T_{\vec{n}}$ definisano je na sledeći način:

$$T_{\vec{n}} \Psi_n(\vec{r}) = \Psi_n(T_{\vec{n}} \vec{r}) = \Psi_n(\vec{r} - \vec{n}) , \quad (2.20)$$

gde funkcija $\Psi_n(\vec{r} - \vec{n})$ pripada istom (Hilbertovom) prostoru kao i $\Psi_n(\vec{r})$. Pošto je hamiltonijan H translaciono invarijantan, što znači da komutira sa operatorom $T_{\vec{n}}$, a $\Psi_n(\vec{r})$ je i njegova svojstvena funkcija, to na osnovu gornje relacije sledi

$$H [T_{\vec{n}} \Psi_n(\vec{r})] = T_{\vec{n}} [H \Psi_n(\vec{r})] = T_{\vec{n}} [E_n \Psi_n(\vec{r})] = E_n [T_{\vec{n}} \Psi_n(\vec{r})] ,$$

gde je E_n svojstvena vrednost jednoelektronskog hamiltonijana H . Iz ove relacije sledi da su i $\Psi_n(\vec{r})$ i $T_{\vec{n}} \Psi_n(\vec{r})$ svojstvene funkcije hamiltonijana H sa istom svojstvenom vrednošću E_n . Ako je E_n nedegenerisana svojstvena vrednost, onda joj odgovara samo jedna svojstvena funkcija, pa sledi da su u tom slučaju funkcije $\Psi_n(\vec{r})$ i $T_{\vec{n}} \Psi_n(\vec{r})$ jednake do na fazni množitelj, odnosno da je:

$$T_{\vec{n}} \Psi_n(\vec{r}) = t_{\vec{n}} \Psi_n(\vec{r}) ; \quad |t_{\vec{n}}|^2 = 1 ,$$

pri čemu fazni množitelj $t_{\vec{n}}$ ima smisao svojstvene vrednosti operatora $T_{\vec{n}}$.

Lako se pokazuje da za talasne funkcije važe sledeća transformaciona svojstva:

$$T_{\vec{n}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \equiv T_{\vec{n}}^{\vec{k}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} - \vec{n}) = e^{-i\vec{k}\vec{n}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) , \quad (2.21)$$

gde je uveden indeks \vec{k} jer talasne funkcije zavise od talasnog vektora \vec{k} . Iz ovih relacija sledi da je

$$t_{\vec{n}} \equiv t_{\vec{n}\vec{k}} = e^{-i\vec{k}\vec{n}} .$$

Iz gornjih jednačina takodje sledi da jednoelektronska talasna funkcija zadovoljava relaciju:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} - \vec{n}) = e^{-i\vec{k}\vec{n}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.22)$$

Da bi funkcija $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ zadovoljavala prethodnu relaciju mora da bude oblika:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \Phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (2.23)$$

pri čemu funkcija Φ mora biti periodična sa periodom rešetke:

$$\Phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \Phi_{n\vec{k}}(\vec{r} - \vec{n}). \quad (2.24)$$

Poslednje dve relacije predstavljaju matematičke iskaze *Blohove teoreme*. Za $\Phi = const$ iz drugog oblika ove teoreme sledi da talasna funkcija elektrona ima oblik ravnog talasa, pri čemu \vec{k} ima smisao talasnog vektora. Za elektron u kristalu, kada Φ nije konstanta, može se smatrati da \vec{k} ima isti smisao, ali u tom slučaju, talasna funkcija je funkcija položaja sa periodom rešetke. Ova talasna funkcija se naziva *Blohova talasna funkcija*. Konkretni oblik modulisan amplitude Φ zavisi od oblika periodičnog potencijala kristala koji deluje na elektron.

Uvrštavanjem Blohove funkcije u Šredingerovu jednačinu (2.18), dobija se nova jednačina za periodični faktor:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla + i\vec{k})^2 \Phi_{n\vec{k}} + U(\vec{r}) \Phi_{n\vec{k}} = E_{n\vec{k}} \Phi_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.25)$$

Pošto su talasne funkcije i energije elektrona periodične u prostoru inverzne rešetke, to je dovoljno da se svojstveni problem hamiltonijana rešava samo u oblasti koja odgovara zapremini jedne elementarne ćelije, pri čemu na granicama te oblasti treba zadati periodične granične uslove⁴.

Za neke energije talasni vektor \vec{k} postaje kompleksan. Takve vrednosti se isključuju iz energetskog spektra jer, u protivnom, gustina verovatnoće ne bi imala svojstvo translacione invarijantnosti⁵. Suprotno od energije slobodnog elektrona, energija elektrona u periodičnom potencijalu ne može da se kontinualno menja. Potpuni spektar prethodne jednačine, dakle, zavisi od celog broja l i parametra \vec{k} , što se može predstaviti kao niz energetskih zona $E_l(\vec{k})$. Za svaki broj l postoji kontinuum energija određene širine, čije zone mogu da budu razmaknute ili da se prekrivaju. U svakoj zoni ima ukupno N energetskih nivoa, pri čemu, ako je N dovoljno veliko, onda se susedne diskretne vrednosti \vec{k} malo razlikuju, pa se može uzeti da je \vec{k} neprekidna promenljiva i da je $E_{\vec{k}}$ neprekidna funkcija talasnog vektora.

⁴Funkcija $\Phi_{n\vec{k}}$ mora biti ista na suprotnim stranicama ćelije. Ovo predstavlja granične uslove jednačine.

⁵Stanja sa imaginarnim vrednostima talasnog vektora su tzv. lokalizovana ili površinska stanja sistema.

2.3. Talasni vektor i broj stanja

Kada se radijus-vektoru elektrona promeni za \vec{a}_i , prema Blohovoju teoremi sledi:

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

Zamena talasnog vektora \vec{k} nekim drugim talasnim vektorom \vec{k}' : $\vec{k}' \vec{a}_i = \vec{k} \vec{a}_i + 2\pi m_i$, gde je m_i - ceo broj, ne menja fazni faktor u talasnoj funkciji. Ova invarijantnost kvantnog sistema na prostorna pomeranja za \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 ima za posledicu višeznačnost talasnog vektora.

Uvodjenjem vektora recipročnog prostora q , q_i , ($i = 1, 2, 3$), neposredno se: pokazuje da je $\vec{n} \cdot \vec{q} = 2\pi \sum n_i q_i$. To znači da talasni vektori koji se dobijaju translacijom za vektor recipročne rešetke: $\vec{k} \rightarrow \vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$, određuju isto stanje elektrona. Radi uklanjanja te višeznačnosti, na talasni vektor postavljaju se uslovi:

$$-\pi < \vec{k} \cdot \vec{a}_i < \pi, \quad (2.26)$$

čime se on ograničava na redukovano područje. Redukovani talasni vektor ima svojstvo da su iznosi njegovih projekcija na kristalne ose minimalni.

Umesto kontinualnog talasnog vektora potrebno je preći na njegova diskretna stanja. Ako se u smerovima \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 izvrši pomeraj za L_1 , L_2 , L_3 , respektivno, mora se zahtevati da se talasne funkcije periodično ponove, tj.:

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

a to je ispunjeno samo ako se talasni vektor može predstaviti u obliku:

$$\vec{k} = \sum_i n_i \frac{a_i}{L_i} \vec{q}_i. \quad (2.27)$$

Ako se broj elementarnih ćelija koje se nalaze na dužini L_i sa označi sa g_i : $L_i = g_i a_i$ ukupan broj elementarnih ćelija u kristalu je: $g = g_1 \cdot g_2 \cdot g_3$ Broj talasnih vektora koji leži u redukovanom području dobija se zamenom (2.27) u relaciju (2.26):

$$-\frac{g_i}{2} < n_i < \frac{g_i}{2}, \quad (2.28)$$

odnosno, sledi da je g_i broj različitih mogućnosti izbora i -te komponente talasnog vektora. Ukupan broj talasnih vektora redukovanog područja je $g_1 \cdot g_2 \cdot g_3$. Tako se dolazi do zaključka da je broj mogućih talasnih vektora jednak broju elementarnih ćelija.

Broj stanja u elementu \vec{k} -prostora $d\mathcal{N}$ izračunava se iz relacije:

$$\frac{d\mathcal{N}}{g} = \frac{d^3 k}{\Omega},$$

gde je Ω - zapremina elementarne ćelije u \vec{k} -prostoru: $\Omega = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}$. Kako je zapremina kristala $V = g \Omega_0$, gde je Ω_0 - zapremina elementarne ćelije, sledi da je broj stanja u elementu zapremine $d^3 k$:

$$d\mathcal{N} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 k.$$

Odavde se dobija veoma važno pravilo transformacije:

$$\sum_{\vec{k}} \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k. \quad (2.29)$$

2.4. Brzina, ubrzanje i efektivna masa

Kako kvazislobodni elektroni u metalu čine degenerisan gas, odnosno, podvrgavaju se kvantnoj Fermi-Dirakovoj statistici, potrebno je napustiti klasičnu predstavu elektrona kao čestice i posmatrati njegovu dualnu (čestično-talasnu) kvantnomehaničku prirodu.

Pogodan način prikazivanja elektrona je u vidu talasnog paketa gde je čestični aspekt elektrona izražen njegovom lokalizacijom u intervalu gde je rezultujuća amplituda talasnog paketa različita od nule. Srednja brzina elektrona je određena grupnom brzinom talasnog paketa:

$$v = \frac{d\nu}{d(1/\lambda)} = \frac{d\omega}{dk} \implies \vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla E(\vec{k}). \quad (2.30)$$

Sa druge strane, brzina priraštaja energije elektrona, pod dejstvom neke spoljašnje sile \vec{F} , u kristalu je jednaka:

$$\frac{dE}{dt} = \vec{F} \cdot \vec{v}, \quad (2.31)$$

pa se na osnovu toga dobija izraz za ubrzanje elektrona:

$$\vec{a} \equiv \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \vec{F} \equiv \frac{\vec{F}}{m^*}, \quad (2.32)$$

gde veličina $\frac{1}{m^*}$ predstavlja tenzor recipročne efektivne mase:

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k}_\alpha \partial \vec{k}_\beta}; \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (2.33)$$

Posebno je interesantna primitivna kubna rešetka kod koje se uslov da vektor \vec{k} pripada redukovanom području svodi na

$$-\frac{\pi}{a} < k_\alpha < \frac{\pi}{a}; \quad \alpha = x, y, z. \quad (2.34)$$

Za ovakvu rešetku tenzor recipročne efektivne mase je simetričan i ima medjusobno jednake dijagonalne komponente. Ukoliko se ta osobina tenzora primeni na izraz (2.32), odnosno (2.1), dobija se zakon disperzije istog oblika kao i slobodnog elektrona, ali sa efektivnom masom m^* :

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (2.35)$$

Smisao uvođenja efektivne mase sastoji se u tome da se složeni zakoni kretanja u kristalu mogu formalno svesti na zakone klasične fizike. Znači, podsrestvom efektivne mase je uračunato rezultujuće dejstvo periodičnog električnog polja kristalne rešetke na jedan kvazislobodan elektron.

Zavisno od zakrivljenosti energetske površine, efektivna masa može da bude negativna ili pozitivna (što odgovara elektronima ili šupljinama, respektivno). Ubrzanje nosioca naelektrisanja u kristalnoj rešetki određeno je, ne slobodnom elektronskom masom, već skupom veličina (2.33) koje se menjaju pomeranjem elektronskog stanja u prostoru talasnog vektora. Efektivna masa elementarnih nosioca naelektrisanja je pozitivna oko sredine, a negativna pri kraju redukovanog područja.

3. Spektri i stanja i termodinamički udeo elektrona u neograničenim kristalima

Sada ćemo razmotriti neka svojstva elektronskog podsistema idealnog beskonačnog kubnog kristala polazeći od hamiltonijana kvazislobodnih elektrona koji u konfiguracionom prostoru i harmonijskoj aproksimaciji ima oblik:

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta_{\vec{n}} a_{\vec{n}}^+ a_{\vec{n}} - \sum_{\vec{n}, \vec{m}} W_{\vec{n}, \vec{m}} a_{\vec{n}}^+ a_{\vec{m}}, \quad (3.1)$$

gde su $a_{\vec{n}}^+$ i $a_{\vec{n}}$ - kreacioni i anihilacioni operatori elektrona na čvoru \vec{n} rešetke. Veličina $\Delta_{\vec{n}}$ - predstavlja energiju elektrona lokalizovanog na čvoru \vec{n} , a veličine $W_{\vec{n}, \vec{m}}$ - su matricni elementi elektronskog transfera sa čvora \vec{n} na čvor \vec{m} . Ovde je pretpostavljeno da je broj elektrona po atomu relativno mali (jedan elektron po atomu) tako da se Kulonova interakcija elektrona može zanemariti. U tom slučaju, lako se pokazuje da je hamiltonijan (3.1) ekvivalentan hamiltonijanu elektronskog gasa u aproksimaciji efektivne mase:

$$H = \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}, \quad E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m^*}. \quad (3.2)$$

Translaciona invarijantnost posmatranog idealnog kristala nameće periodičnost hamiltonijana (3.1) koja ima za posledicu da su:

$$\Delta_{\vec{n}} = \Delta, \quad W_{\vec{n}, \vec{m}} = W_{\vec{m}, \vec{n}} \equiv W; \quad \forall (\vec{n}, \vec{m}) \quad (3.3)$$

Na osnovu toga, u aproksimaciji najbližih suseda, elektronski hamiltonijan postaje:

$$H = \Delta \sum_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^+ a_{n_x n_y n_z} - W \sum_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^+ (a_{n_x+1, n_y n_z} + a_{n_x-1, n_y n_z} + a_{n_x n_y+1, n_z} + a_{n_x n_y-1, n_z} + a_{n_x n_y n_z+1} + a_{n_x n_y n_z-1}). \quad (3.4)$$

Zbog pogodnosti, hamiltonijan iz relacije (3.4) pišaćemo u obliku zbira:

$$H = H_1 - \sum_{\nu=2}^7 H_{\nu}, \quad (3.5)$$

gde su:

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

$$H_7 = W \sum_{m_x m_y m_z} a_{m_x m_y m_z}^+ a_{m_x m_y m_z-1}.$$

3.1. Zakon disperzije

Svojstva posmatranog elektronskog sistema analiziraćemo pomoću antikomutatorske Grinove funkcije (videti Dodatak 6.1.)

$$G_{\vec{n},\vec{m}}(t) = \Theta(t) \langle \{a_{\vec{n}}(t), a_{\vec{m}}^{\dagger}(0)\} \rangle, \quad (3.6)$$

koja zadovoljava jednačinu kretanja:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n},\vec{m}}(t) = i\hbar \delta_{\vec{n}\vec{m}} \delta(t) + \Theta(t) \langle \{[a_{\vec{n}}, H], a_{\vec{m}}^{\dagger}\} \rangle. \quad (3.7)$$

Drugi deo izraza na desnoj strani jednačine kretanja (3.7) napisaćemo kao:

$$\Theta(t) \langle \{[a_{\vec{n}}, H], a_{\vec{m}}^{\dagger}\} \rangle = F, \quad (3.8)$$

a komutator:

$$\hat{C} \equiv \hat{C}_{\vec{n}} \equiv [a_{\vec{n}}, H] = \hat{C}_1 - \sum_{\nu=2}^7 \hat{C}_{\nu}, \quad (3.9)$$

na osnovu čega dobijamo:

$$F \equiv F_{\vec{n}\vec{m}} \equiv \Theta(t) \langle \{\hat{C}, a_{\vec{m}}^{\dagger}\} \rangle = F_1 - \sum_{\nu=2}^7 F_{\nu}. \quad (3.10)$$

Za izračunavanje komutatora $[a_{\vec{n}}, H]$ korišćićemo standardne fermionske komutatorske relacije:

$$\{a_{\vec{n}}, a_{\vec{m}}^{\dagger}\} = \delta_{\vec{n}\vec{m}}, \quad \{a_{\vec{n}}, a_{\vec{m}}\} = \{a_{\vec{n}}^{\dagger}, a_{\vec{m}}^{\dagger}\} = 0. \quad (3.11)$$

Zamenom izračunatih komutatora C_1 i C_{ν} , te veličina F_1 i F_{ν} u jednačinu kretanja (3.7) dobija se:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n},\vec{m}}(t) &= i\hbar \delta_{\vec{n}\vec{m}} \delta(t) + \Delta G_{\vec{n},\vec{m}}(t) - \\ &- W \left[G_{n_x+1, n_y n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x-1, n_y n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y+1, n_z; \vec{m}}(t) + \right. \\ &+ \left. G_{n_x n_y-1, n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y n_z+1; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y n_z-1; \vec{m}}(t) \right]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Pošto se radi o beskonačnoj translaciono invarijantnoj strukturi, moguće je izvršiti potpuni vremensko-prostorni Furije transform Grinovih funkcija, Kronekerovih simbola i delta funkcije:

$$G_{\vec{n},\vec{m}}(t) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G_{\vec{k}}(\omega) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})-i\omega t}, \quad (3.13)$$

$$\delta_{\vec{n}\vec{m}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})}; \quad \delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t}, \quad (3.14)$$

gde je $N \equiv N_x N_y N_z$ Ako se još izraz (3.13) diferencira po t :

$$\frac{d}{dt} G_{\vec{n},\vec{m}}(t) = -i \frac{\omega}{N} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G_{\vec{k}}(\omega) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})-i\omega t}, \quad (3.15)$$

a zatim sve to zameni u jednačinu (3.12) dobija se:

$$\frac{1}{2\pi N} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})-i\omega t} \left\{ -i\hbar + 2\pi \left[\hbar\omega - \Delta + W \left(e^{+iak_x} + e^{-iak_x} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + W \left(e^{+iak_y} + e^{-iak_y} + e^{+iak_z} + e^{-iak_z} \right) \right] G_{\vec{k}}(\omega) \right\} = 0, \quad (3.16)$$

odnosno:

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

odakle dalje sledi:

$$G_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - \omega_{\vec{k}}} \equiv \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{1}{E - E_{\vec{k}}}, \quad (3.17)$$

gde

$$E_{\vec{k}} = \hbar \omega_{\vec{k}} = \Delta - 2W (\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z) \quad (3.18)$$

predstavlja zakon disperzije vezanih elektrona. U slučaju slabo vezanih elektrona (degenerisan elektronski gas), $\Delta = 6W$ pa je:

$$E_{\vec{k}} = 4W \left(\sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} + \sin^2 \frac{ak_z}{2} \right). \quad (3.19)$$

Ako se uzme u obzir da je za male talasne vektore: $\frac{ak_j}{2} \ll 1 \Rightarrow \sin \frac{ak_j}{2} \approx \frac{ak_j}{2}$, tada izraz (3.19) dobija oblik:

$$E_{\vec{k}} \approx Wa^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \equiv Wa^2 k^2. \quad (3.20)$$

Zakon disperzije slabo vezanih elektrona (3.19) možemo napisati u sledećem obliku:

$$\mathcal{E}_{\vec{k}} \equiv \frac{E_{\vec{k}}}{4W} = \mathcal{F}_{k_x k_y} + \mathcal{G}_{k_z}, \quad (3.21)$$

$$\mathcal{F}_{k_x k_y} = \sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2}; \quad \mathcal{G}_{k_z} = \sin^2 \frac{ak_z}{2},$$

koji će nam biti pogodniji zbog kasnije komparacije sa zakonom disperzije elektrona u film-strukturama.

3.2. Termodinamička svojstva - toplotni kapacitet i entropija

Na osnovu dobijenog zakona disperzije (3.19) odnosno (3.20), ovde ćemo izvesti izraz za toplotni kapacitet i entropiju elektrona u idealnom kristalu.

Fermi-Dirakova raspodela (2.2) može da se iskoristi za analizu termodinamičkih osobina sistema slobodnih elektrona na niskim temperaturama. Polazi se od standardnog izraza za unutrašnju energiju elektronskog gasa:

$$U = \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) \left[e^{\frac{E(\vec{k})-\mu}{\theta}} + 1 \right]^{-1}, \quad (3.22)$$

Kako se energija elektrona u zoni menja praktično kontinualno, sumacioni izraz za unutrašnju energiju može da se prevede u integral po talasnom vektoru⁶:

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{N_x N_y N_z a^3}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{k_F} k^2 dk. \quad (3.23)$$

⁶Uvode se sferne koordinate zbog sferne simetrije ovog problema.

Zamenom izraza (3.23) u (3.22) i prevodjenjem u integral po $E(\vec{k})$ pomoću zakona disperzije u dugotalasnoj aproksimaciji (3.20), dobija se:

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

Uvodjenjem smena $\tau = E/\theta$ i $\eta = \mu/\theta$, nakon parcijalne integracije se dobija:

$$U = -\frac{1}{4} \frac{N_x N_y N_z}{\pi^2 W^{3/2}} \theta^{5/2} \int_0^{E_F/\theta} \frac{\tau}{1 + e^{\tau-\eta}} d\tau . \quad (3.24)$$

Uzimajući u obzir da se radi o niskim temperaturama, gornja granica integrala može da se zameni sa $+\infty$ jer je $E_F \gg \theta$. Zbog toga posle smene $\xi = \tau - \eta$, gornji izraz prelazi u:

$$U = -\frac{1}{10} \frac{N_x N_y N_z}{\pi^2 W^{3/2}} \theta^{5/2} \int_{-\eta}^{\infty} (\xi + \eta)^{5/2} \frac{d}{d\xi} \frac{1}{1 + e^\xi} d\xi . \quad (3.25)$$

Na apsolutnoj nuli negativni izvod Fermijeve funkcije jednak je singularnoj δ -funkciji. To ponašanje ostaje kvalitativno sačuvano u celom području degeneracije. Drugim rečima, funkcija $1/(1 + e^\xi)$ se menja samo u okolini nule. Zbog toga se prvi faktor u prethodnom integralu može razviti u red oko $\xi = 0$: $(\xi + \eta)^{5/2} = \eta^{5/2} + \frac{5}{2}\xi\eta^{3/2} + \frac{15}{8}\xi^2\eta^{1/2} + \dots$

Po pretpostavci η je veliki broj⁷, a kako doprinosi integralu u području velikih apsolutnih vrednosti promenljive ξ eksponencijalno opadaju, to se donja granica integrala može zameniti sa $-\infty$, jer je greška uzrokovana tom aproksimacijom zanemarljivo mala. Članovi u prethodnom razvoju sa neparnim eksponentom od ξ ne doprinose integralu, a izvod Fermijeve funkcije ne menja se zamenom $\xi \rightarrow -\xi$. Razmatranje se ograničava na kvadratne članove po temperaturi - viši doprinosi se zanemaruju. Na taj način, uz korišćenje Beselove funkcije n -tog reda

$$J_{2n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^{2n} e^x}{e^x + 1} dx , \quad (3.26)$$

koja za $n = 1$, ima vrednost $J_2 = \frac{\pi^2}{3}$, dobija se da je negativna vrednost integrala I iz izraza

(3.25): $I = \eta^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\eta^2} \right)$, odakle zamenom u (3.25) sledi

$$U = \frac{1}{10} \frac{N_x N_y N_z}{\pi^2 W^{3/2}} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right] . \quad (3.27)$$

Iz uslova jednakosti ukupnog broja elektrona i mogućeg broja njihovih stanja:

$$N = \frac{2}{3} \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_\theta , \quad (3.28)$$

($N = N_x N_y N_z$), te se nalaženjem odgovarajućeg izvoda dobija se:

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

⁷Radi se o niskim temperaturama.

gde je $\mu_0 \equiv \mu_{b0} = (6\pi^2 W^{3/2})^{2/3}$ - vrednost hemijskog potencijala⁸ na $\theta = 0$. U saglasnosti sa već učinjenim aproksimacijama ovu jednačinu treba rešiti isključivo do kvadratnih članova po temperaturi, što vodi do izraza

$$\mu_b = \mu_{b0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_{b0}} \right)^2 \right], \quad (3.29)$$

koji pokazuje zavisnost hemijskog potencijala od temperature.

Zamenom (3.29) u (3.27) dobija se izraz za unutrašnju energiju elektrona idealne strukture:

$$U_b = \frac{3}{5} N \mu_{b0} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_{b0}} \right)^2 \right]. \quad (3.30)$$

Prema:

$$C = \frac{k_B}{N} \frac{\partial U}{\partial \theta}, \quad (3.31)$$

sledi:

$$C_b = \frac{k_B \pi^2 \theta}{2\mu_{b0}}. \quad (3.32)$$

Ovaj izraz predstavlja toplotni kapacitet elektrona po jednom atomu⁹ u idealnom kristalu, odakle se vidi da je on linearno proporcionalan temperaturi.

Prilikom računanja entropije polazimo od izraza za slobodnu energiju elektronskog gasa:

$$F = -\theta \sum_{\vec{k}} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - E(\vec{k})}{\theta}} \right). \quad (3.33)$$

Prevodjenjem sume po \vec{k} u integral, na isti način kao u prethodnom slučaju kod izračunavanja unutrašnje energije i uvođenjem istih smena i aproksimacija gornji izraz postaje

$$F = -\frac{1}{15} \frac{N_x N_y N_z}{\pi^2 W^{3/2}} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right], \quad (3.34)$$

odakle se zamenom (3.29) u (3.34) dobija:

$$F = -\frac{2}{5} N \mu_{b0} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_{b0}} \right)^2 \right]. \quad (3.35)$$

Kako je entropija:

$$S = -\frac{3 k_B}{2 N} \frac{\partial F}{\partial \theta}, \quad (3.36)$$

to sledi:

$$S_b = \frac{k_B \pi^2 \theta}{2\mu_{b0}}. \quad (3.37)$$

Vidi se da je entropija numerički jednaka toplotnom kapacitetu elektrona.

⁸Indeks b - upotrebljen je da bi se istakli „balkovski” rezultati, koje ćemo kasnije porediti sa rezultatima za filmove.

⁹Predpostavlja se da ima jedan elektron po elementarnoj ćeliji (primitivna ćelija i razredjen elektronski gas: jedan elektron po atomu).

4. Elektroni u film-strukturama

U prethodnoj glavi istraženi su spektri i stanja naelektrisanja i njihov udeo u termodinamici neograničenih struktura. Primenjujući isti pristup ovde ćemo odrediti iste karakteristike naelektrisanja, ali u kristalnim film-strukturama.

4.1. Spektri i stanja elektrona

Hamiltonijan vezanih elektrona u tankim kristalnim filmovima možemo formirati polazeći od „balkovskog” hamiltonijana (3.1), odnosno (3.4), koji u aproksimaciji najbližih suseda ima razvijeni oblik:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{n_x n_y n_z} \Delta_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^+ a_{n_x n_y n_z} - \sum_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^+ \times \\
 & \times (W_{n_x n_y n_z; n_x+1, n_y n_z} a_{n_x+1, n_y n_z} + W_{n_x n_y n_z; n_x-1, n_y n_z} a_{n_x-1, n_y n_z} + \\
 & + W_{n_x n_y n_z; n_x n_y+1, n_z} a_{n_x n_y+1, n_z} + W_{n_x n_y n_z; n_x n_y-1, n_z} a_{n_x n_y-1, n_z} + \\
 & + W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z+1} a_{n_x n_y n_z+1} + W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z-1} a_{n_x n_y n_z-1}) .
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Pošto su granične površine filma uzete normalno na z - pravac, indeks sloja n_z u (4.1) - uzima vrednosti $n_z = 0, 1, 2, \dots, N_z$, gde je $N_z \in [2, 20]$ kod ultratankih filmova. Indeksi n_x i n_y , koji određuju položaj atoma u svakom sloju mogu imati proizvoljne celobrojne vrednosti (praktično, od $-\infty$, do $+\infty$).

Za razliku od idealnih beskonačnih struktura, realni kristali ne poseduju osobinu translacione invarijantnosti. Postojanje izvesnih graničnih uslova, jedan je od uzroka narušenja simetrije. Sistemi koji imaju dve paralelne granične površine nazivaju se filmovima. Posmatra se idealni tanki film kubne kristalne strukture, načinjen na substratu nekim tehničko-tehnološkim postupkom (naparavanjem, spaterovanjem i sl.). Pojam idealni film koristi se u smislu nenarušenja kristalne strukture (bez prisustva defekata, primesa i sl.), a ne u smislu prostorne neograničenosti. Dimenzije filma su takve da je on u XY ravnima beskonačan, a u z pravcima ima konačnu debljinu (L). Znači da ovaj film poseduje dve beskonačne granične površine paralelne XY ravnima i to za: $z = 0$ i $z = L$ (slika 4.1).

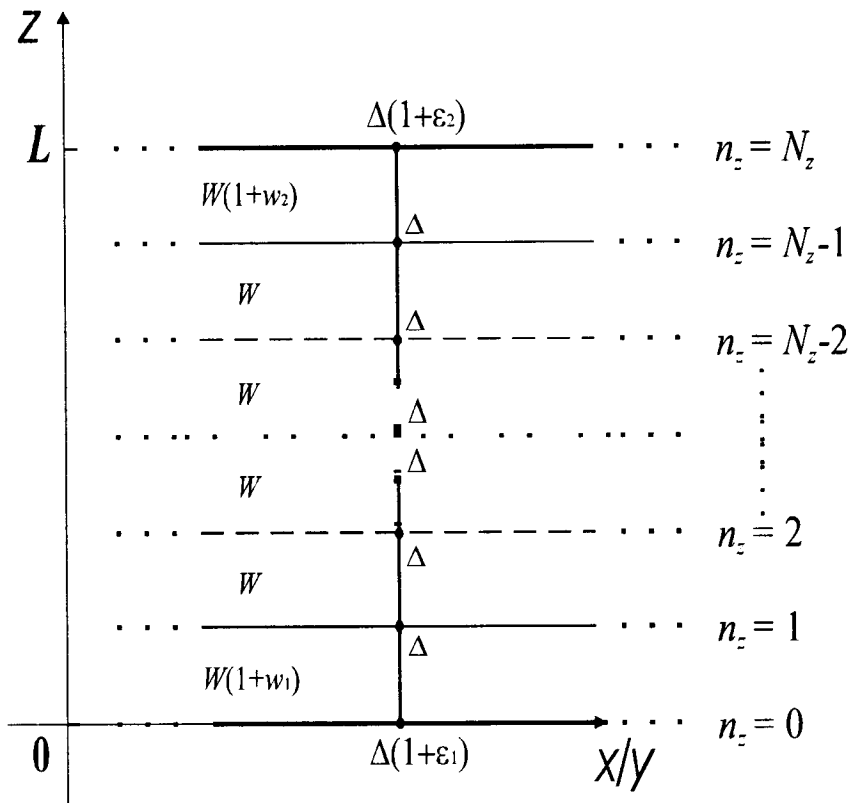
Zbog izmenjenih uslova na granicama filma, uzećemo da je:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{n_x n_y n_z}^{(n_z < 0; n_z > N_z)} &= 0 ; & \Delta_{n_x n_y n_z}^{(1 \leq n_z \leq N_z - 1)} &= \Delta ; \\
 \Delta_{n_x n_y 0} &= \Delta (1 + \varepsilon_1) ; & \Delta_{n_x n_y N_z} &= \Delta (1 + \varepsilon_2) ,
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

gde je Δ - energija elektrona na čvoru kod beskonačnog kristala. Površinski parametri ε_1 i ε_2 (koji mogu biti > 0 i/ili < 0) izražavaju relativnu promenu ove energije na granicama filma. Matrične elemente elektronskog preskoka sa sloja na sloj, možemo izraziti:

$$\begin{aligned}
 W_{n_x n_y n_z; n_x \pm 1, n_y n_z}^{(0 \leq n_z \leq N_z)} &= W_{n_x n_y n_z; n_x n_y \pm 1, n_z}^{(0 \leq n_z \leq N_z)} = W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z+1}^{(0 < n_z < N_z - 1)} = W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z-1}^{(1 < n_z < N_z)} \equiv W \\
 W_{n_x n_y 0; n_x n_y 1} &= W(1 + w_1) ; & W_{n_x n_y N_z - 1; n_x n_y N_z} &= W(1 + w_2) \\
 W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z - 1}^{(n_z \leq 0)} &= W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z + 1}^{(n_z \geq N_z)} = 0 ,
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

gde je W - konstanta elektronskog transfera idealnog kristala. Površinski parametri w_1 , w_2 (mogu biti > 0 i/ili < 0) opisuju relativnu promenu matričnog elementa elektronskog transfera (W) izmedju graničnih i njima susednih slojeva filma.



Slika 4.1: Presek modela kristalnog filma u X(Y)Z ravni

Elektronski hamiltonijan tankih kristalnih filmova možemo sada napisati u obliku:

$$H = H_z + H_p ,$$

$$H_z = \sum_{m_x m_y} \sum_{m_z=1}^{N_z-1} a_{m_x m_y m_z}^+ [\Delta a_{m_x m_y m_z} - W (a_{m_x+1, m_y m_z} + a_{m_x-1, m_y m_z} + a_{m_x m_y+1, m_z} + a_{m_x m_y-1, m_z} + a_{m_x m_y m_z+1} + a_{m_x m_y m_z-1})] ;$$

$$H_p = \sum_{m_x m_y} \left\{ a_{m_x m_y 0}^+ [(1 + \epsilon_1) \Delta a_{m_x m_y 0} - W(1 + w_1) a_{m_x m_y 1}] + a_{m_x m_y N_z}^+ [(1 + \epsilon_2) \Delta a_{m_x m_y N_z} - W(1 + w_2) a_{m_x m_y N_z-1}] - W a_{m_x m_y 0}^+ (a_{m_x+1, m_y 0} + a_{m_x-1, m_y 0} + a_{m_x m_y+1, 0} + a_{m_x m_y-1, 0}) - W a_{m_x m_y N_z}^+ (a_{m_x+1, m_y N_z} + a_{m_x-1, m_y N_z} + a_{m_x m_y+1, N_z} + a_{m_x m_y-1, N_z}) \right\} . \tag{4.4}$$

Pomoću tako prethodno definisanog hamiltonijana, najpre ćemo izračunati jednočestične antikomutatorske Grinove funkcije:

$$G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}(t) = \Theta(t) \langle \{ a_{n_x n_y n_z}(t), a_{m_x m_y m_z}^+(0) \} \rangle, \quad (4.5)$$

koje određuju ravnotežna svojstva elektrona u tankim kristalnim filmovima (videti Dodatak 6.1.).

Elektronske Grinove funkcije se mogu izračunati mikroteorijskom procedurom na sličan način kao što je uradjeno u prethodnoj glavi. Potrebno je pre svega formirati jednačine kretanja diferenciranjem prethodnog izraza po vremenu:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}(t) &= i\hbar \delta(t) \delta_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z} + \\ &+ \Theta(t) \langle \{ [a_{n_x n_y n_z}(t), H], a_{m_x m_y m_z}^+(0) \} \rangle \end{aligned} \quad (4.6)$$

i izračunati odgovarajuće komutatore (istim postupkom kao i za idealne strukture), nakon čega dobijamo:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n}, \vec{m}}(t) &= i\hbar \delta_{\vec{n}, \vec{m}} \delta(t) + \Delta G_{\vec{n}, \vec{m}}(t) - \\ &- W \left[G_{n_x+1, n_y n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x-1, n_y n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y+1, n_z; \vec{m}}(t) + \right. \\ &\left. + G_{n_x n_y-1, n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y n_z+1; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y n_z-1; \vec{m}}(t) \right]. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Uvodjenjem vremenske i delimične¹⁰ prostorne Furije-transformacije:

$$G_{n_x n_y n_z; \vec{m}}(t) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i[k_x a_x (n_x - m_x) + k_y a_y (n_y - m_y)]} e^{-i\omega t} G_{n_z; m_z}(k_x, k_y; \omega) \quad (4.8)$$

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

(gde je: $n_z = 0, 1, 2, \dots, N_z$ i $a_x = a_y = a$), te zamenom gornjih transformacija u jednačinu kretanja (4.7) dobija se:

$$\begin{aligned} [\hbar\omega - \Delta + 2W(\cos ak_x + \cos ak_y)] G_{n_z; m_z}(k_x k_y; \omega) + \\ + W [G_{n_z+1; m_z}(k_x k_y; \omega) + G_{n_z-1; m_z}(k_x k_y; \omega)] = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_z m_z}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

koja važi za $1 \leq n_z \leq N_z - 1$. Ukoliko je $n_z = 0$, jednačina kretanja ima oblik:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} G_{n_x n_y 0; \vec{m}}(t) &= i\hbar \delta_{n_x m_x} \delta_{n_y m_y} \delta_{0, m_z} \delta(t) + \\ &+ (1 + \varepsilon_1) \Delta G_{n_x n_y 0; \vec{m}}(t) - (1 + w_1) W G_{n_x n_y 1; \vec{m}} - \\ &- W \left[G_{n_x+1, n_y 0; \vec{m}}(t) + G_{n_x-1, n_y 0; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y+1, 0; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y-1, 0; \vec{m}}(t) \right]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

¹⁰ Prostorna Furije-transformacija mora biti delimična $(n_x n_y n_z) \rightarrow (k_x, k_y, n_z)$ jer je posmatrani sistem ograničen duž z-pravca.

Uvodjenjem Furije-transformacija, uz uslov $n_z = 0$, dobija se

$$[\hbar\omega - (1 + \varepsilon_1)\Delta + 2W (\cos ak_x + \cos ak_y)] G_{0,m_z}(k_x k_y; \omega) + \quad (4.11)$$

$$+ (1 + w_1)W G_{1,m_z}(k_x k_y; \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{0,m_z} .$$

U slučaju $n_z = 1$, jednačina kretanja će biti:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{n_x n_y 1; \vec{m}}(t) = i\hbar \delta_{n_x m_x} \delta_{n_y m_y} \delta_{1 m_z} \delta(t) + \Delta G_{n_x n_y 1; \vec{m}}(t) - \quad (4.12)$$

$$- (1 + w_1)W G_{n_x n_y 0; \vec{m}} - W [G_{n_x+1, n_y 1; \vec{m}}(t) + G_{n_x-1, n_y 1; \vec{m}}(t) +$$

$$+ G_{n_x n_y+1, 1; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y-1, 1; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y 2; \vec{m}}(t)] .$$

Analognim postupkom kao u prethodnom slučaju, preko Furije-transformacija (4.8), dobija se:

$$[\hbar\omega - \Delta + 2W (\cos ak_x + \cos ak_y)] G_{1,m_z}(k_x k_y; \omega) + \quad (4.13)$$

$$+ W [G_{2,m_z}(k_x k_y; \omega) + (1 + w_1)G_{0,m_z}(k_x k_y; \omega)] = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{1,m_z} ,$$

dok se za $n_z = N_z - 1$, istim proračunom dobija:

$$[\hbar\omega - \Delta + 2W (\cos ak_x + \cos ak_y)] G_{N_z-1,m_z}(k_x k_y; \omega) + \quad (4.14)$$

$$+ W [G_{N_z-2,m_z}(k_x k_y; \omega) + (1 + w_2)G_{N_z,m_z}(k_x k_y; \omega)] = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{N_z-1,m_z} .$$

Za slučaj $n_z = N_z$, jednačina kretanja se na isti način svodi na:

$$[\hbar\omega - (1 + \varepsilon_2)\Delta + 2W (\cos ak_x + \cos ak_y)] G_{N_z,m_z}(k_x k_y; \omega) + \quad (4.15)$$

$$+ (1 + w_2)W G_{N_z-1,m_z}(k_x k_y; \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{N_z,m_z} .$$

Sada možemo formirati sistem od jednačina (4.9), (4.11) i (4.13-15). Svaku od ovih jednačina delimo sa W , pri čemu uvodimo oznake:

$$\varrho = \hbar \frac{\omega}{W} - \frac{\Delta}{W} + 2(\cos ak_x + \cos ak_y) ; \quad (4.16)$$

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

(indeks m_z je „parazitski” - videti Dodatak 6.1., pa je ovde izbačen). Pomenuti sistem jednačina ima onda oblik:

$$\begin{aligned} (\varrho - \varepsilon_1) G_0 + (1 + w_1) G_1 &= \mathcal{K}_0 \\ (1 + w_1) G_0 + \varrho G_1 + G_2 &= \mathcal{K}_1 \\ G_1 + \varrho G_2 + G_3 &= \mathcal{K}_2 \\ \cdot &\cdot \cdot \cdot \\ G_{n_z-1} + \varrho G_{n_z} + G_{n_z+1} &= \mathcal{K}_{n_z} \\ \cdot &\cdot \cdot \cdot \\ G_{N_z-3} + \varrho G_{N_z-2} + G_{N_z-1} &= \mathcal{K}_{N_z-2} \\ G_{N_z-2} + \varrho G_{N_z-1} + (1 + w_2) G_{N_z} &= \mathcal{K}_{N_z-1} \\ (1 + w_2) G_{N_z-1} + (\varrho - \varepsilon_2) G_{N_z} &= \mathcal{K}_{N_z} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Ovaj sistem diferencnih algebarskih jednačina sadrži $N_z + 1$ nepoznatih Grinovih funkcija: $G_0, G_1, G_2, \dots, G_{N_z}$. Na osnovu opštih algebarskih stavova, jasno je da se nepoznate mogu izraziti kao:

$$G_{n_z} = \frac{D_{n_z}}{D_{N_z+1}},$$

gde D_{n_z} predstavlja odgovarajuću „zamensku“ determinantu, a D_{N_z+1} - determinantu sistema

U cilju osnovnog zadatka ovog istraživanja, a to je određivanje elektronskih energija, potrebni su nam polovi Grinovih funkcija (videti Dodatak 6.1.), koji se dobijaju kada iste teže beskonačnosti, što znači da mora biti:

$$D_{N_z+1} \equiv 0, \quad (4.18)$$

$$D_{N_z+1}(\varrho) = \begin{vmatrix} \varrho - \varepsilon_1 & 1 + w_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 + w_1 & \varrho & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & \varrho & 1 + w_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 + w_2 & \varrho - \varepsilon_2 \end{vmatrix}_{N_z+1} \quad (4.19)$$

$D_{N_z+1}(\varrho)$ predstavlja determinantu sistema i može da se napiše u razvijenom obliku:

$$D_{N_z+1}(\varrho) = (\varrho - \varepsilon_1)(\varrho - \varepsilon_2) \mathcal{P}_{N_z-1} - \left[(1 + w_1)^2 (\varrho - \varepsilon_2) + (1 + w_2)^2 (\varrho - \varepsilon_1) \right] \mathcal{P}_{N_z-2} + (1 + w_1)^2 (1 + w_2)^2 \mathcal{P}_{N_z-3}, \quad (4.20)$$

gde je \mathcal{P}_{N_z} karakteristični Čebiševljev polinom druge vrste (videti Dodatak 6.2.).

Uslov (4.18), u opštem slučaju, može da se reši numerički za zadate parametre $\varepsilon_{1/2}, w_{1/2}$ i N_z , ali i analitički kada je: $\varepsilon_{1/2} = w_{1/2} = 0$.

Drugi pomenuti slučaj, koji ćemo ovde jedino razmatrati, odgovara film-strukturi koja je „isečena“ izbeskonačne. Tada je:

$$D_{N_z+1}(\varrho) = \mathcal{P}_{N_z+1}(\zeta) = \frac{\sin(N_z + 2)\zeta}{\sin \zeta}; \quad \varrho = 2 \cos \zeta. \quad (4.21)$$

Iz uslova (4.18), tj. za $\mathcal{P}_{N_z+1} \equiv 0$, dobija se:

$$\zeta_\mu = \frac{\pi \mu}{N_z + 2}; \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1. \quad (4.22)$$

Na osnovu ovoga i jednačine (4.16) nalazimo:

$$\hbar \omega_\mu = \Delta - 2W (\cos ak_x + \cos ak_y - \cos \zeta_\mu), \quad (4.23)$$

gde je $\cos \zeta_\mu = -\cos ak_z(\nu)$, $\nu = N_z + 2 - \mu$, a

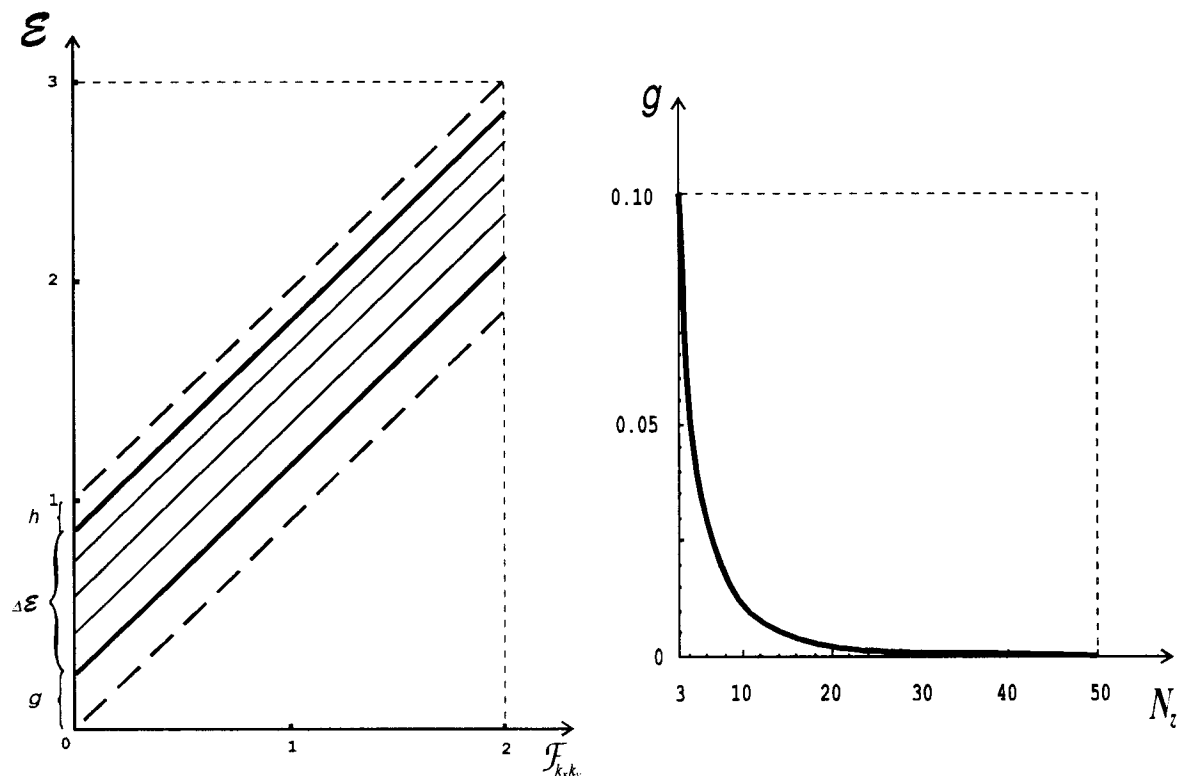
$$k_z(\nu) = \frac{\pi}{a} \frac{\nu}{N_z + 2}; \quad \nu = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1. \quad (4.24)$$

Zamenom ovih relacija u (4.20) i uzimajući u obzir da je $E_{\vec{k}}(\nu) = \hbar \omega_\nu$ i $\Delta = 6W$, sledi:

$$\mathcal{E}_{\vec{k}}(\nu) \equiv \mathcal{F}_{k_x k_y} + \mathcal{G}_{k_z}(\nu), \quad (4.25)$$

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

Izraz (4.25) predstavlja zakon disperzije slabo vezanih elektrona u filmu (grafički je prikazan na slici 4.2 levo) i ima istu formu kao izraz (3.21) dobijen za idealne neograničene strukture, s razlikom što je tamo k_z praktično kontinualno promenljivo (u intervalu $[0, \pi/a]$)¹¹ kao što su k_x i k_y , a ovde je diskretno - dato izrazom (4.24). Na slici 4.2 (levo) prikazan je zakon disperzije elektrona u filmu, gde je između isprekidanih linija predstavljena zona kontinualnih dozvoljenih energija u idealnim (neograničenim) strukturama, dok su punim linijama označene diskretne vrednosti elektronskih energija u filmu.



Slika 4.2: Zakon disperzije (levo) i energetska gep (desno) elektrona u filmu

Pored toga, uočava se da je:

$$k_x^{min} = k_y^{min} = 0 ; \quad k_z^{min} = \frac{\pi}{a} \frac{1}{N_z + 2} > 0 , \quad (4.26)$$

pošto je u pitanju tanak film, odnosno: $N_z \ll (N_x, N_y)$ i:

$$k_x^{max} = k_y^{max} = \frac{\pi}{a} ; \quad k_z^{max} = \frac{\pi}{a} \frac{N_z + 1}{N_z + 2} < \frac{\pi}{a} . \quad (4.27)$$

Između minimalne i maksimalne vrednosti za k_z , pa prema tome i za $\mathcal{E}_{\vec{k}}$, postoji još $N_z - 1$ -a diskretna vrednost.

U skladu sa gore pomenutim, dolazimo do zaključka da elektronski spektar u tankom filmu poseduje dva energetska gepa (slika 4.2 desno), donji g i gornji h :

$$g \equiv \mathcal{E}_f^{min} - \mathcal{E}_b^{min} = \left(\frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2 ; \quad h \equiv \mathcal{E}_b^{max} - \mathcal{E}_f^{max} = 2 \left(\frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2 \quad (4.28)$$

(indeks f označava film, a b beskonačnu strukturu).

¹¹Posmatramo samo „desnu” polovinu ($k_j \geq 0, j = x, y, z$) znajući da je on ogledalski simetričan na levu stranu.

Vidi se, a i na slici 4.2 je to grafički predstavljeno, da veličine gepova naglo opadaju sa debljinom filma (kvadratna zavisnost). To znači da je njihova praktična egzistencija vezana samo za ultratanke (nano) strukture.

Osnovna posledica postojanja energetskih gepova je „suženje” zone dozvoljenih energija elektrona:

$$\Delta\mathcal{E} \equiv (\Delta\mathcal{E})_f = (\Delta\mathcal{E})_b - (g + h) = 1 - \left[\frac{\pi}{2(N_z + 2)} \right]^2. \quad (4.29)$$

Širina energetske zone elektrona kristalnog filma veoma brzo (parabolički) približava balkovskoj vrednosti, kada se debljina filma povećava, tj. kada raste broj slojeva N_z . Za izuzetno tanke filmove $(\Delta\mathcal{E})_f$ je veoma uska, dok za $N_z \rightarrow \infty$ ona teži $(\Delta\mathcal{E})_b$.

4.2. Termodinamika tankih filmova

U prethodnim razmatranjima elektronskih svojstava kristalnih filmova analiziran je uticaj graničnih energetskih parametara i debljine filma na energetski spektar elektrona. Poređenjem dobijenih rezultata sa balkovskim uočene su značajne razlike koje su posledica dimenzione ograničenosti filma. Na osnovu toga može da se očekuje da će se termodinamička svojstva filma i idealnih struktura razlikovati. Sličnim postupkom, kao u slučaju beskonačnih kristala, ovde ćemo analizirati termodinamičke veličine elektronskog podsistema kao što su toplotni kapacitet i entropija. Poznavanje ovih veličina veoma je značajno sa aspekta superprovodnosti - njihovim merenjem i eksperimentalnim određivanjem dobijaju se informacije o superprovodnim parametrima.

4.2.1 Toplotni kapacitet elektronskog podsistema

Prilikom ove analize zakon disperzije elektrona u filmu (4.25) uzima se u dugotalasnoj aproksimaciji i sa najnižom mogućom vrednošću komponente kvaziimpulsa k_z (samo donji energetski gep), kako se to obično u literaturi koristi, tako da se energija elektrona dobija u sledećem obliku:

$$E(k) = Wa^2k^2 + \Delta; \quad \Delta = W \left(\frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2. \quad (4.30)$$

Za izračunavanje toplotnog kapaciteta elektrona u tankim filmovima polazimo od izraza (kao i u slučaju idealnog kristala) za unutrašnju energiju elektronskog gasa (3.22), s tom razlikom što koristimo sledeći prelaz od sume na integral¹²:

$$\sum_{\vec{k}} \equiv \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_z} \rightarrow \frac{N_f a^2}{(2\pi)^2} \frac{1}{k_z^{max} - k_z^{min}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{k_z^{min}}^{k_z^{max}} dk_z \int_0^{k_{max}} k dk, \quad (4.31)$$

gde su $N_f = N_x N_y (N_z + 1)$ i $k^2 = k_x^2 + k_y^2$. Zamenom izraza (4.30) i (4.31) u izraz (3.22) on prelazi u:

$$U_f = \frac{N_f}{2\pi} \int_0^{k_{max}} \frac{k}{e^{\frac{E-\mu}{\theta}} + 1} dk. \quad (4.32)$$

Primenjujući isti postupak izračunavanja integrala kao u poglavlju 3.2. (prelaskom na integral po energiji, uvođenjem istih smena, zamenom gornje granice integrala sa $+\infty$) dobija se:

¹²Zbog ograničenosti modelne strukture samo duž z -pravca, najzgodnije je bilo izabrati cilindrične koordinate.

$$U_f = \frac{N_f}{4\pi W} \theta^2 \int_{\delta-\eta}^{\infty} \frac{\xi + \eta}{e^{\xi} + 1} d\xi. \quad (4.33)$$

Nakon parcijalne integracije integrala iz prethodnog izraza sledi:

$$U_f = \frac{N_f}{8\pi W} \theta^2 \left[-\frac{\delta^2}{e^{\delta-\eta} + 1} - \int_{-\infty}^{\infty} (\xi + \eta)^2 \frac{d}{d\xi} \frac{1}{1 + e^{\xi}} d\xi \right], \quad (4.34)$$

gde je zbog $\eta \gg \delta$, jer je δ mala veličina ($\delta \rightarrow 0$), donja granica integrala zamenjena sa $-\infty$. Iz tih razloga se vrednost prvog izraza u uglastoj zagradi može zanemariti, a integral se svodi na tip integrala (3.26), tako da njegova negativna vrednost iznosi $\frac{\pi^2}{3} + \eta^2$, odnosno sledi da je:

$$U_f = \frac{N_f}{8\pi W} \mu_f^2 \left[1 + \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\theta}{\mu_f} \right)^2 \right]. \quad (4.35)$$

Kako je i u slučaju filma ukupan broj elektrona jednak mogućem broju njihovih (energetskih) stanja, to se nalazenjem izvoda energije po μ , pri konstantnoj temperaturi, odnosno primenom (3.28), dobija da je hemijski potencijal elektrona u filmu jednak:

$$\mu_f = 6\pi W \quad (4.36)$$

tj. ne zavisi od temperature. Medjutim, ako se u izrazu (4.34) ne zanemari veličina δ već primeni linearna aproksimacija¹³ razvoja $(1 + e^{\delta-\eta})^{-1} \approx 1 - e^{\delta-\eta}$ dobija se da je:

$$\mu_f \approx 6\pi W + \frac{\Delta^2}{2\theta} e^{\frac{\Delta-\mu_f}{\theta}}, \quad (4.37)$$

odakle, tražeći limes kada $\theta \rightarrow 0$, sledi da je hemijski potencijal na temperaturi $T = 0$ K:

$$\mu_{f0} = 6\pi W.$$

Na osnovu izraza (4.35) i (4.37), te (3.31) dobija se da je toplotni kapacitet elektrona u filmu (u ovoj aproksimaciji) linearna funkcija temperature

$$C_f = \frac{k_B \pi^2}{2\mu_{f0}} \theta. \quad (4.38)$$

U okviru ove aproksimacije nismo dobili nikakve značajne razlike kako u zavisnosti hemijskog potencijala od temperature (koja kod idealnih kristala, iako vrlo slaba, postoji), tako i o temperaturskoj zavisnosti toplotnog kapaciteta. Bez obzira na ovo, poredeći (4.38) sa (3.32), uočljiv je različit koeficijent pravca linearne temperaturske zavisnosti toplotnog kapaciteta filma i balka. To ukazuje na postojanje slabog uticaja granica sistema, na izmenjeno termodinamičko ponašanje film-struktura.

¹³Linearna aproksimacija u ovima analizama je opravdana zbog linearne dugotalasne aproksimacije sinusa iz zakona disperzije, tako da nema razloga da se ide na više članove (jer je $a^2 k^2 / 2m^* \sim \theta$).

Radi poredjenja ovih rezultata sa odgovarajućim za idealne (neograničene) kristale, uvodimo sledeće oznake:

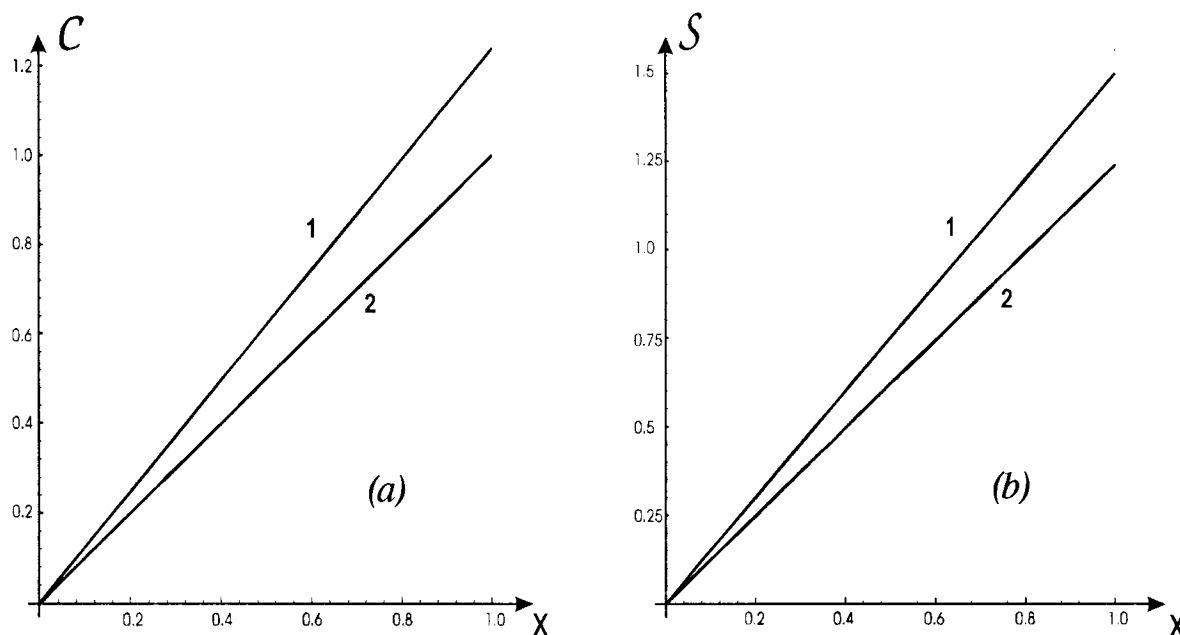
$$C_0 = \frac{k_B \pi^2}{2}; \quad \frac{\theta}{\mu_{f0}} = x, \quad (4.39)$$

što nam omogućava da potrebne veličine pretvorimo u bezdimenzione, kako bismo grafički mogli da prikazemo njihovu zavisnost od temperature. Zamenom relacija (4.39), u izraz za toplotni kapacitet elektrona u neograničenim strukturama (3.32) i film strukturama (4.38), oni, respektivno, postaju:

$$C_b \equiv \frac{C_b}{C_0} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} x \approx 1.24 x; \quad C_f \equiv \frac{C_f}{C_0} = x. \quad (4.40)$$

Ono što se odmah uočava iz izraza (4.40) je linerana zavisnost toplotnog kapaciteta elektrona u oba analizirana sistema (film i balk), s tom razlikom što je u filmu njegov koeficijent nešto niži (slika 4.3 (a): kriva 1 predstavlja zavisnost toplotnog kapaciteta elektrona u balku, dok kriva 2 predstavlja istu zavisnost u filmu).

Sa slike je evidentno da, praktično u celom relevantnom temperaturnom intervalu, toplotni kapacitet linearno zavisi od temperature i u film-strukturama, ali je, za razliku od masivnih uzoraka, ovde ta zavisnost „manje strma”. Drugim rečima, toplotni kapacitet filma ima niže vrednosti na istim temperaturama nego neograničene strukture. Fizički bi to značilo da je za zagrevanje filmova od - do nekih temperatura potrebno uložiti veću energiju nego od - do istih temperatura za masivne uzorke¹⁴.



Slika 4.3: (a) Zavisnost toplotnog kapaciteta elektrona od temperature
(b) Zavisnost entropije elektrona od temperature

¹⁴Deo energije se „troši” na aktivaciju elektronskog podsistema, pa tek tako nastali podsistem može da učestvuje u transportu toplote.

4.2.2 Elektronski udeo u entropiji

Isti postupak kao u prethodnom slučaju primenićemo sada za izračunavanje entropije pod-sistema elementarnih naelektrisanja u film-strukturi, polazeći od izraza za slobodnu energiju (3.33). Nakon izračunavanja slobodne energije uz iste rezonance (smene i aproksimacije) kao prilikom izračunavanja unutrašnje energije, dobija se:

$$F_f = -\frac{N_x N_y}{4\pi W} \theta^2 \left[(\eta - \delta) \ln(1 + e^{\eta - \delta}) - \frac{(\delta - \eta)^2}{2(e^{\delta - \eta} + 1)} - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 \frac{d}{d\xi} \frac{1}{1 + e^\xi} d\xi \right]. \quad (4.41)$$

Uzimajući aproksimaciju $\ln(1 + e^{\eta - \delta}) \approx \eta - \delta$, gornji izraz prelazi u:

$$F_f = -\frac{N_x N_y}{4\pi W} \theta^2 \left[(\eta - \delta)^2 - \frac{(\delta - \eta)^2}{2(e^{\delta - \eta} + 1)} + \frac{\pi^2}{6} \right].$$

Na osnovu već obrazloženih i napred učinjenih aproksimacija, te zamenom izraza (4.37) i primenom (3.36) dobija se elektronski udeo u entropiji tankih filmova:

$$S_f = \frac{k_B \pi^2}{2} \frac{3}{2} \frac{\theta}{\mu_{f0}}. \quad (4.42)$$

Dobijene rezultate za entropiju elektrona u film-strukturama upoređićemo sa odgovarajućim u neograničenim kristalima, pa stoga uvodimo pomoćne oznake:

$$S_0 = \frac{k_B \pi^2}{2}; \quad \frac{\theta}{\mu_{f0}} = x. \quad (4.43)$$

Njihovom zamenom u izraze (3.37), odnosno (4.42) dobija se:

$$S_b \equiv \frac{S_b}{S_0} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} x \approx 1.24 x; \quad S_f \equiv \frac{S_f}{S_0} = 1.5 x. \quad (4.44)$$

Ove zavisnosti predstavljene su na slici 4.3 (b), odakle se vidi da je entropija u filmu (kriva 1) veća u odnosu na beskonačne strukture (kriva 2), naravno, poredeći ih na istoj temperaturi. S obzirom na predominantnu linearnu temperatursku zavisnost, jasno je da je koeficijent pravca za entropiju film-strukture veći nego balkovski. Kako je entropija mera neuredjenosti sistema, dolazimo do zaključka da su filmovi neuredjeniji termodinamički sistemi i da je podsystem nosilaca naelektrisanja u stanju koje je uvek bliže ravnotežnom stanju nego istih u neograničenim strukturama. Takvo ponašanje film-struktura javlja se kao posledica dimenzione ograničenosti.

5. Zaključak

U radu su istraženi i analizirani energetske spektri (moguća energetska stanja) elementarnih nosilaca naelektrisanja u kristalnim, idealnim beskonačnim i film strukturama, sa primitivnom kubnom rešetkom, na osnovu čega se došlo do sledećih važnijih rezultata.

1. Ove analize su pokazale bitne razlike u zakonu disperzije naelektrisanja u pomenuta dva sistema, kao isključive posledice postojanja granica film-struktura, u kojima energetske spektri poseduju dva gepa. Veličine gepova zavise od debljine filma i veoma brzo opadaju sa njenim povećanjem.
2. Postojanje graničnih uslova ima za posledicu promenu širine energetske zone elektrona. U odnosu na zonu dozvoljenih energija idealnih struktura sa praktično kontinualnim rasporedom, zona elektronskih dozvoljenih energija u filmu je izrazito diskretna i uža. Povećanjem broja slojeva filma povećava se broj diskretnih stanja unutar zone dozvoljenih energija, kao i sama širina ove zone.

Izmenjenost zakona disperzije i energetske stanja elementarnih nosilaca naelektrisanja u filmovima uzrokuje izmenjeno termodinamičko ponašanje ovog sistema. Rezultati sprovedene teorijske analize pokazuje sledeće zakonitosti.

1. Elektronski udeo u toplotnom kapacitetu film-struktura ima istu (linearnu) zavisnost od temperature, ali sa smanjenim koeficijentom nagiba, dakle usled prisustva ograničenosti sistema toplotni kapacitet filmova je niži od odgovarajućeg (i na istim temperaturama) za masivne - neograničene strukture. To znači da filmovi predstavljaju slabije toplotne (a i električne) provodnike.
2. Udeo naelektrisanja u entropiji ograničenih sistema pokazuje malo odstupanje od linearne temperaturske zavisnosti, kakva je kod masivnih uzoraka. Više vrednosti koeficijenta nagiba ukazuju da su film-strukture neuredjeniji termodinamički sistemi od neograničenih, ali i bliži ravnotežnom stanju.

6. Dodatak: Grinove funkcije i Čebiševljevi polinomi

U ovom delu biće date grube osnove teorije linearnog odziva i Grinovih funkcija u fizici kondenzovane materije i ključni elementi Čebiševljevih polinoma koji se, kao analitičko rešenje, javljaju u problemu primene metoda Grinovih funkcija¹⁵ na ograničene sisteme.

6.1. Metod Grinovih funkcija

Poznavanje Grinovih funkcija omogućava nalaženje energije osnovnog stanja sistema, spektra i vrste elementarnih pobudjenja, zatim, termodinamička svojstva u ravnotežnim i neravnotežnim stanjima posmatranog sistema.

Veoma bitan zadatak statističke fizike je nalaženje srednjih vrednosti dinamičkih veličina. Za veličinu $\hat{A}(x, t)$ srednja vrednost se definiše kao:

$$\langle \hat{A}(x, t) \rangle_t = \text{Sp} \langle \hat{A}(x, t) \hat{\rho}_t \rangle, \quad (6.1)$$

gde je:

$$\hat{\rho}_t = e^{\frac{\hat{H}_0 t}{i\hbar}} \hat{S}(t, t_0) e^{-\frac{\hat{H}_0 t}{i\hbar}} \quad (6.2)$$

neravnotežni statistički operator, a ρ_0 - ravnotežni statistički operator¹⁶. Ako se (6.1) zameni u (6.2) i izvrše dve ciklične permutacije operatora, dobija se:

$$\text{Sp} \langle \hat{A}(x, t) \hat{\rho}_t \rangle = \text{Sp} \left\{ \hat{S}^{-1}(t, t_0) e^{-\frac{\hat{H}_0 t}{i\hbar}} \hat{A}(x, t) e^{\frac{\hat{H}_0 t}{i\hbar}} \hat{S}(t, t_0) \hat{\rho}_0 \right\},$$

tj.:

$$\langle \hat{A}(x, t) \rangle_t = \langle \hat{S}^{-1}(t, t_0) \hat{A}(x, t) \hat{S}(t, t_0) \rangle_0, \quad (6.3)$$

gde je

$$\hat{A}(x, t) = \exp\left(-\frac{H_0 t}{i\hbar}\right) \hat{A}(x, t) \exp\left(\frac{H_0 t}{i\hbar}\right)$$

Šredingerov operator $\hat{A}(x, t)$, napisan u reprezentaciji interakcije. Pisanjem $\langle \dots \rangle_t$ označene su neravnotežne, a $\langle \dots \rangle_0$ ravnotežne srednje vrednosti. $\hat{S}(t, t_0)$ je unitarni operator, tzv. matrica rasejanja:

$$\hat{S}(t, t_0) = \hat{T} \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}(t') \right]. \quad (6.4)$$

Ako se \hat{S} -matrica razvije u red i zadrži na prva dva člana, što odgovara linearnoj aproksimaciji po interakciji $\hat{W}(t)$:

$$\hat{S}^{\pm 1}(t, t_0) = 1 \pm \frac{\hat{T}}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}(t'),$$

tada je

$$\langle \hat{A}(x, t) \rangle_t = \langle \hat{A}(x, t) \rangle_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle \hat{A}(x, t) \hat{T} \hat{W}(t') - \hat{T} \hat{W}(t') \hat{A}(x, t) \rangle_0. \quad (6.5)$$

¹⁵ Grinove funkcije su definisane u kvantnoj teoriji polja i, uglavnom, „barataju” sa kontinualnim promenljivima. Njihova primena na fiziku čvrstog stanja omogućena je translatorsnom invarijantnošću datog kristalnog uzorka. U ovom radu je pokazana mogućnost njihove primene i na ograničene - translaciono neinvarijantne kristalne strukture.

¹⁶ Za izračunavanje neravnotežnih srednjih vrednosti najpogodnije je koristiti ravnotežni operator velikog kanoničkog ansambla: $\hat{\rho}_0 = e^{(\Omega + \mu N_0 - \hat{N}_0)/\theta}$, jer je velika kanonička raspodela najopštija (ona uključuje zakone održanja srednje energije i srednjeg broja čestica).

Kako hronološki operator \hat{T} deluje samo na $\hat{W}(t')$, ne mora se pisati u gornjem izrazu. Izraz ima smisla samo za $t > t'$, pa se ispred proizvoda operatora \hat{A} i \hat{W} uvodi Hevisajdova step funkcija $\Theta(t - t')$, definisana na sledeći način:

$$\Theta(t - t') = \begin{cases} 1 & t > t' \\ 0 & t < t' \end{cases}$$

zbog čega izraz (6.5) prelazi u:

$$\langle \hat{A}(x, t) \rangle_t = \langle \hat{A}(x, t) \rangle_0 + L(t, t_0), \quad (6.6)$$

gde je:

$$L(t, t_0) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \Theta(t - t') \langle \hat{A}(x, t) \hat{W}(t') - \hat{W}(t') \hat{A}(x, t) \rangle_0 \quad (6.7)$$

i naziva se linearni odziv ili reakcija sistema na spoljašnju perturbaciju $W(t)$.

Radi dalje analize linearnog odziva potrebno je izvršiti konkretizaciju $\hat{W}(t)$. Jedna od opštijih formi hamiltonijana spoljašnje perturbacije je:

$$\hat{H}_{int}(t') = \int dx' \hat{B}(x', t') \varepsilon(x', t'), \quad (6.8)$$

pri čemu su $\hat{B}(x', t')$ - operatori neke dinamičke varijable B , a $\varepsilon(x', t')$ - funkcije koje nemaju operatorsku strukturu i ponekad se nazivaju C - brojevima. Kako je:

$$\hat{W}(t) = \exp\left(-\frac{H_0 t}{i\hbar}\right) \hat{H}_{int}(t) \exp\left(\frac{H_0 t}{i\hbar}\right), \quad (6.9)$$

na osnovu (6.8) i (6.9) operator $W(t')$ će biti:

$$\hat{W}(t') = \int dx' \hat{B}(x', t') \varepsilon(x', t'), \quad (6.10)$$

gde je

$$\hat{B}(x', t') = \exp\left(-\frac{H_0 t'}{i\hbar}\right) \hat{B}(x', t') \exp\left(\frac{H_0 t'}{i\hbar}\right) \quad (6.11)$$

Šredingerov operator napisan u reprezentaciji interakcije. Zamenom (6.10) u (6.7) dobija se:

$$L(t, t_0) = \frac{1}{i\hbar} \int dx' \int_{t_0}^t dt' \varepsilon(x', t') G(x, x'; t, t'), \quad (6.12)$$

gde je veličina:

$$G(x, x'; t, t') \equiv \Theta(t - t') \langle \hat{A}(x, t) \hat{B}(x', t') - \hat{B}(x', t') \hat{A}(x, t) \rangle_0 \quad (6.13)$$

i naziva se *dvvremenska temperaturska retardovana funkcija Grina*. Ona zavisi od $6N + 2$ -e promenljive (dva puta po tri prostorne i dve vremenske). Ako je prostor homogen (bez defekata, primesa itd.) onda Grinova funkcija, kao njegoova fizička karakteristika, ne zavisi od konfiguracionih koordinata x i x' ponaosob, već od njihove razlike $x - x'$, pa se broj promenljivih svodi na $3N + 2$. Ako originalni operatori ne zavise eksplicitno od vremena, tj. $\hat{A}(x, t) \equiv \hat{A}(x)$ i $\hat{B}(x, t) \equiv \hat{B}(x)$ tada Grinova funkcija ne zavisi od vremenskih koordinata t i t' ponaosob, već od njihove razlike $t - t'$ i ukupan broj promenljivih se svodi na $3N + 1$. U tom slučaju Grinova funkcija (6.13) prelazi u:

$$G(x, x'; t, t') \longrightarrow G(x - x', t - t') =$$

$$= \Theta(t - t') [\mathcal{J}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(x - x', t - t') - \mathcal{J}_{\mathcal{B}\mathcal{A}}(x - x', t - t')] . \quad (6.14)$$

Ovde su uvedene korelacione funkcije:

$$\mathcal{J}_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(x - x', t - t') = \langle \hat{\mathcal{A}}(x, t) \hat{\mathcal{B}}(x', t') \rangle_0 ; \quad \mathcal{J}_{\mathcal{B}\mathcal{A}}(x - x', t - t') = \langle \hat{\mathcal{B}}(x', t') \hat{\mathcal{A}}(x, t) \rangle_0 \quad (6.15)$$

koje u sebi sadrže svu neophodnu informaciju o svojstvima posmatranog sistema. Upravo iz ovog razloga metod Grinovih funkcija ima izuzetan značaj u teorijskoj fizici kondenzovane materije.

Ako se izvrši simbolička smena: $x \rightarrow \vec{n}$ i $x' \rightarrow \vec{m}$ i postavi uslov $t' = 0$, izraz za Grinovu funkciju može da se napiše u sledećem obliku:

$$G_{\vec{n}\vec{m}}(t) \equiv \langle \langle \hat{\mathcal{A}}_{\vec{n}}(t) \mid \hat{\mathcal{B}}_{\vec{m}}(0) \rangle \rangle = \Theta(t) \langle \langle \hat{\mathcal{A}}_{\vec{n}}(t) , \hat{\mathcal{B}}_{\vec{m}}(0) \rangle \rangle_0 . \quad (6.16)$$

Za najrasprostranjeniji način izračunavanja korelacionih funkcija, pa prema tome i svih relevantnih karakteristika sistema, smatra se metod jednačina kretanja za Grinove funkcije:

$$\frac{d}{dt} G_{\vec{n}\vec{m}}(t) = \frac{d}{dt} \Theta(t) \langle \langle \hat{\mathcal{A}}_{\vec{n}}(t) , \hat{\mathcal{B}}_{\vec{m}}(0) \rangle \rangle_0 + \Theta(t) \langle \langle \frac{d\hat{\mathcal{A}}_{\vec{n}}(t)}{dt} , \hat{\mathcal{B}}_{\vec{m}}(0) \rangle \rangle_0 . \quad (6.17)$$

Korišćenjem Hajzenbergovih jednačina kretanja $i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\mathcal{A}}(t) = [\hat{\mathcal{A}}(t), \hat{H}(t)]$ za operatore fizičkih veličina i osnovnih definicija $\frac{d}{dt} \Theta(t) = \delta(t)$, $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{\mathcal{B}}] = \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{B}} - \hat{\mathcal{B}}\hat{\mathcal{A}}$, ovaj izraz se svodi na:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n}\vec{m}}(t) = i\hbar \delta(t) C_{\vec{n}\vec{m}} + \langle \langle [\hat{\mathcal{A}}_{\vec{n}}(t) , H(t)] \mid \hat{\mathcal{B}}_{\vec{m}}(0) \rangle \rangle , \quad (6.18)$$

gde je $C_{\vec{n}\vec{m}}$ korelaciona funkcija, $C_{\vec{n}\vec{m}} \equiv \langle \langle [\hat{\mathcal{A}}_{\vec{n}}(t), \hat{\mathcal{B}}_{\vec{m}}(0)] \rangle \rangle$.

Primenom Furijeove transformacije vreme - frekvencija:

$$G_{\vec{n}\vec{m}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} G_{\vec{n}\vec{m}}(\omega) \quad (6.19)$$

jednačina (6.18) prelazi u

$$\hbar\omega G_{\vec{n}\vec{m}}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} C_{\vec{n}\vec{m}} + \langle \langle [\hat{\mathcal{A}}_{\vec{n}}(t) , H(t)] \mid \hat{\mathcal{B}}_{\vec{m}}(0) \rangle \rangle_{\omega} . \quad (6.20)$$

Vidi se da se Grinova funkcija $G_{\vec{n}\vec{m}}(\omega) \equiv \langle \langle \hat{\mathcal{A}}_{\vec{n}}(t) \mid \hat{\mathcal{B}}_{\vec{m}}(0) \rangle \rangle_{\omega}$ izražava preko nove - više Grinove funkcije $\langle \langle [\hat{\mathcal{A}}_{\vec{n}}(t) , H(t)] \mid \hat{\mathcal{B}}_{\vec{m}}(0) \rangle \rangle_{\omega}$. Više Grinove funkcije se računaju na isti način kao i obične (pomoću jednačina kretanja), te se tako dobija beskonačan niz, tzv. hijerarhija vezanih jednačina za određivanje Grinove funkcije. Da bi se i izračunala tražena jednočestična, a redje dvočestična Grinova funkcija mora se ovaj beskonačan red negde prekinuti korišćenjem neke dovoljno opravdane aproksimacije.

Interesantno je još podvući da Grinove funkcije imaju i dublji fizički smisao. Naime, realni delovi njihovih polova predstavljaju energije elementarnih pobudjenja dok recipročne vrednosti imaginarnih delova njihovih polova određuju vremena života tih ekscitacija.

Pored toga, neophodno je dati vezu izmedju ovih Grinovih funkcija i korelacionih funkcija koje, kao što je napred već rečeno, definišu i sve ostale fizičke karakteristike posmatranog sistema. Ova veza se izražava preko spektralne teoreme:

$$\lim_{\delta \rightarrow +0} [G_{\vec{n}\vec{m}}(\omega + i\delta) - G_{\vec{n}\vec{m}}(\omega - i\delta)] = \left(e^{\hbar\omega/\theta} - 1 \right) \mathcal{J}_{\mathcal{B}\mathcal{A}}^{\vec{n}\vec{m}}(\omega) , \quad (6.21)$$

gde je $\mathcal{J}_{\mathcal{B}\mathcal{A}}^{\vec{n}\vec{m}}(\omega)$ Furijeov transform korelacione funkcije $\mathcal{J}_{\mathcal{B}\mathcal{A}}^{\vec{n}\vec{m}}(t)$. Za $t = 0$ korelacione funkcije (6.15) predstavljaju srednje vrednosti proizvoda odgovarajućih operatora.

6.2. Karakteristični polinomi Čebiševa

Karakteristične determinante oblika:

$$\mathcal{P}_n(x) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}_n \quad (6.22)$$

koje odgovaraju različitim vrednostima, $n = 2, 3, 4, \dots, N$ uz pretpostavljene početne uslove:

$$\mathcal{P}_0(x) = 1; \quad \mathcal{P}_1(x) = x, \quad (6.23)$$

zadovoljavaju sledeću rekurentnu relaciju¹⁷:

$$\mathcal{P}_{n+1}(x) = x\mathcal{P}_n(x) - \mathcal{P}_{n-1}(x) \quad (6.24)$$

i nazivaju se Čebiševljevim polinomima druge vrste.

Uvodeći smenu: $x = 2 \cos \varphi$, determinanta (6.22) može se analitički transformisati u:

$$\mathcal{P}_n(x) \longrightarrow \mathcal{P}_n(\varphi) = \frac{\sin[(n+1)\varphi]}{\sin(\varphi)}; \quad \varphi \neq 0. \quad (6.25)$$

Nule Čebiševljevih polinoma, koje slede iz uslova:

$$\mathcal{P}_n(\varphi) \equiv 0, \quad (6.26)$$

definisane su relacijom:

$$\varphi_\nu = \frac{\pi}{n+1} \nu; \quad \nu = 1, 2, 3, \dots, n \quad (6.27)$$

i imaju posebnog fizičkog značaja jer definišu polove (singularitete) Grinovih funkcija, a oni, sa svoje strane, energije elementarnih ekscitacija i vreme njihovog života.

¹⁷Ona predstavlja homogenu diferencnu jednačinu drugog reda sa konstantnim koeficijentima.

7. LITERATURA

1. B.S.Tošić: STATISTIČKA FIZIKA, *PMF IF*, Novi Sad 1978.
2. A.S.Davydov: TEORIYA TVERDOGO TELA, *Nauka*, Moskva 1976.
3. G.Rickayzen: GREEN'S FUNCTIONS AND CONDENSED MATTER, *Academic Press*, London 1980.
4. Č.Kitel: UVOD U FIZIKU ČVRSTOG STANJA, *Savremena administracija*, Beograd 1970.
5. M.I.Kaganov: ELEKTRONY, FONONY, MAGNONY, *Nauka*, Moskva 1979.
6. I.Supek: TEORIJSKA FIZIKA I STRUKTURA MATERIJE, *Školska knjiga*, Zagreb 1977.
7. Lj.Ristovski: TEORIJA KONDENZOVANOG STANJA, *Fizički fakultet*, Beograd 1994.
8. D.Raković: FIZIČKE OSNOVE I KARAKTERISTIKE ELEKTROTEHNIČKIH MATERIJALA, *Elektrotehnički fakultet*, Beograd 1995.
9. B.J.McClelland: STATISTICAL THERMODYNAMICS, *Chapman*, London 1973.
10. S.K.Jačimovski, S.M.Stojković, A.Slavković, J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić and S.Lazarev
ELECTRON STATES IN CRYSTAL FILM-STRUCTURES
Zbornik Matice sprske (pr.nauke) **90**, 95 (1996).
11. J.P.Šetrajić, S.M.Stojković, S.Lazarev, D.Lj.Mirjanić and M.Budinčević
GREEN'S FUNCTIONS METHOD APPLICATION ON CRYSTAL STRUCTURES WITH BROKEN TRANSLATIONAL SYMMETRY
Zbornik radova - 10. PriM, 73-81 (1996).
12. D.Lj.Mirjanić, J.P.Šetrajić, S.M.Stojković, I.D.Vragović and S.K.Jačimovski
ELECTRON STATES OF ULTRATHIN CRYSTALS
Proceedings 21th MIEL, 121-124 (1997).
13. S.M.Stojković J.P.Šetrajić, D.Raković, S.K.Jačimovski i D.Lj.Mirjanić:
TERMODINAMIČKE KARAKTERISTIKE TANKIH FILM-STRUKTURA,
2. YUCOMAT - prihvaćeno, H.Novi 1997.