

D-375

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ДЕРЕВЛЯНСКА	16 IV 1998
ОРИГИНАЛ	КР О Ј
0603	9/74

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

- D I P L O M S K I R A D -

ELEKTRONSKA KONFIGURACIJA
U KRISTALNIM FILMOVIMA

M E N T O R

P R O F . D R J O V A N Š E T R A J Č I Ć

K A N D I D A T

D A N I J E L A Š I J A Č I Ć

NOVI SAD, 1998. godine

„Mašta je važnija od znanja.“

Albert Ajnštajn

Na svesrdnoj pomoći prilikom izrade ovog rada, iskreno se zahvaljujem svom mentoru prof. dr Jovanu Šetrajčiću i mr Sladjani Stojković, kao i svima ostalima koji su indirektno, svojim prisustvom i podrškom omogućili da do ovoga dodjem.

SADRŽAJ

	Strana
1. Uvod	4
2. Fizičke karakteristike superprovodnika	5
2.1. Kritični parametri superprovodnosti	5
2.2. Mikroteorija superprovodnosti	7
2.3. Slojevita struktura visokotemperaturnih superprovodnika .	9
3. Elektroni u kondenzovanoj materiji	12
3.1. Model fermionskog gasa	12
3.2. Elektroni u periodičnom potencijalu	13
3.3. Talasni vektor i gustina elektronskih stanja	15
3.4. Brzina, ubrzanje i efektivna masa elektrona	17
4. Elektronska konfiguracija idealnih film-struktura	18
4.1. Spektar energija elektrona u neoganičenim kristalima	18
4.2. Modelni hamiltonian i jednoelektronska stanja u filmu	19
4.3. Zakon disperzije elektrona idealne film-strukture	23
4.4. Gustina elektronskih stanja idealnog kristalnog filma	25
5. Zaključak	28
6. Literatura	29

1. Uvod

Ovaj rad sa još jednog aspekta osvetljava pojavu superprovodljivosti koja se svakako može ubrojati u red onih fizičkih fenomena koji od svog otkrića pa do danas neprekidno zaokupljaju pažnju istraživača. Efekat koji se manifestovao samo u blizini absolutne nule trebalo je teorijski objasniti i ispitati mogućnosti povišenja temperature prelaza iz normalnog u superprovodno stanje. Prva prihvatljiva mikroskopska teorija se pojavila tek pedesetak godina nakon otkrića pojave, a kada se skoro poverovalo da je nemoguće postići kritične temperature veće od 30 K, pre desetak godina otkriveni su tzv. visokotemperaturski superprovodnici sa kritičnom temperaturom iznad 100 K. Time je predjena "granica snova" od 77.3 K tj. tačka ključanja tečnog azota, čime se glomazni i skup helijumski aparat za hladjenje zamenjuje znatno jeftinijim na bazi tečnog azota.

Ispitivanje elektronskog ponašanja, koji, pored fononskog predstavlja fundamentalni fizički podsistem, je od značaja iz razloga što su upravo (kvazi)slobodna nanelektrisanja nosioci svih transportnih i termičkih procesa u fizici kondenzovane materije, a posebno interesantno je njihovo ponašanje u superprovodnom stanju jer ga karakteriše sparivanje fermiona.

Zašto baš u kristalnim filmovima¹? Treba ukazati na bar tri razloga. Prvo, visokotemperaturski superprovodnici su slojevite strukture, tj. oni praktično predstavljaju skup slabo interagujućih tankih filmova. Logično je prepostaviti da se u fizičkim karakteristikama tankih filmova kriju koreni visokotemperaturske superprovodnosti. Drugi razlog je nagli razvoj tehnike sinterovanja ovih struktura. Treći razlog je da su eksperimentalne tehnike (epitaksija molekulskim snopom) izvanredno usavršene tako da se parametri strukture mogu menjati po volji.

U ovom radu je nadjen elektronski zakon disperzije u film-strukturama i na osnovu njega prostorna distribucija elektrona. 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 jednočestičnih talasnih funkcija² koji se danas veoma često koristi u kvantnoj teoriji čvrstog stanja. Zahvaljujući ugradjenoj statistici, taj metod se uspešno primenjuje kod izračunavanja kako mikroskopskih tako i makroskopskih, ravnotežnih i neravnotežnih svojstava kristala.

Ovde je najpre vršena analiza idelanih beskonačnih kristalnih struktura, a zatim isti metod primenjen na film-strukture.

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

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

2. Fizičke karakteristike superprovodnika

Od kako je K.Ones 1911. uočio superprovodno stanje žive na 4.1 K stalno se težilo dobijanju novih materijala koji će imati više kritične temperature. U tom pravcu se dosta napredovalo, pa se kritična temperatura povećavala u proseku svakih deset godina po 2 K. Ispitano je da se superprovodnost javlja kod 45 elemenata i preko 1000 metalnih i poluprovodničkih legura. Ovakvi tzv. niskotemperaturski superprovodnici sada već imaju široku primenu.

Danas izuzetno interesovanje pobudjuju visokotemperaturski superprovodnici. Ovu klasu superprovodnika³ otkrili su 1986. Bednorc i Miler. Veliki interes za istraživanja u ovom pravcu leži u činjenici da se ovi oksidi spravljaju relativno lako te se mogu proizvoditi i u manjim laboratorijama, a i kritični parametri su relativno visoki. Najproblematičnija stvar vezana za superprovodne keramike je da se nisu pokazale kao stabilne u dužem vremenskom periodu, tj. one spontano gube superprovodne osobine. Poslednjih godina intezivno se istražuju i organski superprovodnici zbog svojih interesantnih karakteristika i njihove široke potencijalne primene.

Za primenu superprovognog materijala veoma je važno da ima što višu kritičnu temperaturu, kritičnu jačinu magnetnog polja i kritičnu gustinu električne struje, kao i dobre mehaničke i ostale fizičke osobine. Sada se već sa sigurnošću može reći da superprovodni materijali na bazi keramičkih oksida imaju ogroman značaj za praktičnu upotrebu, zbog činjenice da se za njihovo dovođenje u superprovodno stanje može koristiti i tečni azot koji je znatno jeftiniji i može se dobijati lako u velikim količinama. Ono što je već sada evidentno i dobro znano jeste da superprovodnost otvara vrata širokom spektru tehničkih i tehnoloških mogućnosti i da se za njenu komercijalnu upotrebu čeka na teorijsko objašnjenje mehanizma visokotemperaturnih superprovodnih materijala.

2.1. Kritični parametri superprovodnosti

Superprovodnošću se naziva egzotična koegzistencija električnih i magnetnih osobina, koje se javljaju u nekim materijalima kada se isti ohlade do niskih temperatura. Naime, hlađenjem tih materijala ispod tzv. kritične temperature oni gube svoju električnu otpornost. Zbog te osobine došlo bi se do zaključka da su to idealni električni provodnici. Međutim, kod pojave superprovodnosti javljaju se dodatni efekti koji ga razlikuju od samo idealne provodnosti.

1. Skokovita promena specifične električne otpornosti od neke konačne vrednosti do nule, na kritičnoj temperaturi.

Temperatura pri kojoj materijal prelazi iz obično-provodnog (normalnog) u superprovodno stanje zove se *kritična temperatura* (T_c). Ona predstavlja jednu od četiri osnovne osobine superprovodnika. Kada je metal čist, bez primesa, prelazak iz normalnog u superprovodno stanje se u toku hlađenja dešava naglo, dok je taj

³Bakar-oksidne keramike.

proces kod metala sa stranim primesama ili sa defektima u kristalnoj rešetki znatno postepeniji.

2. Dugotrajno postojanje električne struje u konturi od superprovodnog materijala, kada je ona na temperaturi ispod kritične, a u njoj ne deluje nikakav strujni ili naponski izvor.

Superprovodnik može da se zamisli kao sistem od dva paralelno vezana provodnika: jednog sa električnim otporom i drugog bez električnog otpora. Kada se normalni provodnik nalazi na temperaturi ispod kritične i njegova otpornost iščezne, u njemu se javlja električna struja konstantne jačine koju je moguće dugotrajno održavati bez prisustva bilo kakvog strujnog ili naponskog izvora. To je tzv. istrajna struja.

3. Istiskivanje magnetnog polja iz materijala kada se on nalazi u superprovodnom stanju, tj. pojava idealnog dijamagnetizma.

Majsner i Oksenfeld su 1933. godine u Berlinu objavili otkriće koje je u potpunosti promenilo sva dotadašnja shvatanja superprovodnosti. Naime, u superprovodniku smeštenom u magnetno polje manje od nekog kritičnog postoji površinska električna struja čije indukovano magnetno polje u superprovodniku u potpunosti kompenzuje primenjeno spoljašnje polje. Zato se za superprovodnike kaže da se ponašaju kao idealni dijamagnetići.

4. Postojanje kritičnih parametara: pored kritične temperature i kritična gustina električne struje i kritična jačina magnetnog polja.

Ukoliko se vrednost spoljašnjeg polja dovoljno poveća, električna struja će porasti toliko da će razoriti superprovodno stanje provodnika. Zaštitno svojstvo površinske struje tada nestaje, a magnetni fluks prodire u unutrašnjost uzorka. Jačina spoljašnjeg magnetnog polja pri kome provodnik prelazi iz superprovodnog u normalno stanje naziva se *kritična jačina magnetnog polja* (H_c). U zavisnosti od načina prodiranja magnetnog polja, superprovodnici se dele na superprovodnike prve i druge vrste.

Superprovodno stanje se razrušava kada struja u superprovodniku dostigne neku *kritičnu površinsku gustinu* j_c . Gustina te površinske struje koja zavisi od prirode i geometrije uzorka povezana je sa vrednošću kritičnog magnetnog polja: superprovodno stanje se razrušava kada magnetno polje koje stvara struja, u superprovodniku dostigne kritičnu vrednost.

5. Postojanje energetskog procepa u spektru dozvoljenih jednoelektronskih nivoa u blizini Fermijevog nivoa.

Superprovodnik se obično ponaša tako da u spektru dozvoljenih jednoelektronskih nivoa u blizini Fermijevog nivoa postoji *energetski procep*⁴ širine 2Δ . Zbog toga se jedan elektron energije E može smestiti u superprovodnik samo ako veličina $E - E_F$ prevazilazi Δ . Ovaj energetski procep povezan je sa temperaturom prelaza (normalno - superprovodno stanje) približnim odnosom $2\Delta = 3.5 k_B T_c$. Veličina energetskog procepa (gepa) može eksperimentalno da se odredi pomoću više različitih metoda: merenje specifične topote, merenje apsorpcije elektromagnetskog zračenja i tunel efekat.

⁴U nekim specijalnim uslovima superprovodnost može da postoji i u odsustvu energetskog procepa, što se npr. može ostvariti uvodjenjem neophodnog broja magnetnih primesa.

6. Pojava izotopskog i Džozefsonovog efekta.

Merenjem zavisnosti temperature prelaza od mase izotopa jona, koji čine kristalnu rešetku superprovodnika, nadjeno je da kritična temperatura opada sa porastom mase izotopa. Zavisnost kritične temperature od mase može da se predstavi izrazom:

$$T_c = \text{const} \cdot M^{-\alpha}, \quad (2.1)$$

gde je $\alpha \approx 0.5$, tzv. parametar izotopskog efekta. Izotopski efekat imao je važnu ulogu u razvoju mikroskopske teorije superprovodnosti, jer je ukazao na ulogu fonona u superprovodjenju.

Da je superprovodnost makroskopski kvantomehanički efekat dobro se uočava i u slučaju tzv. slabe veze ili Džozefsonovog efekta. Pod slabom superprovodnošću podrazumeva se takva situacija kada su dva superprovodnika spojena posredstvom neke slabe veze (npr. tunelski prelaz kroz tanku oksidnu barijeru, tankoslojno suženje, tačkasti kontakti i sl.). Pri tome postoje dva tipa (vrste) Džozefsonovog efekta: stacionarni i nestacionarni, a bitno je da dolazi do značajnog preklapanja talasnih funkcija sa obe strane slabe veze.

Za superprovodnost se kaže da je to makroskopska kvantna pojava, zato što je odlikuju kvantni efekti na makroskopskom nivou: skokovite promene specifične topote i električne otpornosti, kvantizacija magnetnog fluksa, odnosno, Džozefsonov efekat i poprimanje dijamagnetskih osobina.

2.2. Mikroteorija superprovodnosti

Od otkrića superprovodnosti 1911. godine, pa do pojave prve prihvatljive mikroskopske teorije prošlo je punih 46 godina. Sam mehanizam superprovodnosti, koji je i danas prihvaćen, a to je kondenzacija Kuperovih parova elektrona, „prekopiran” je iz teorijskog objašnjenja superfluidnosti tečnog He^4 . Fundamentalna razlika izmedju sistema elektrona i sistema helijuma je u samoj prirodi čestica koje čine te sisteme. Elektronski sistem je sistem fermiona⁵, a He^4 je sistem bozona⁶. Kako kolektivne osobine poseduje samo bozonski sistem, došlo se na ideju da se u sistemu elektrona dešava nešto ih nagoni da se sparuju, da sačine bozon.

Razmatranje superprovodnosti na osnovu svih procesa u elektronskom sistemu koji dovode do uredjenja sistema dozvoljava da se prepostavi da je superprovodno stanje metala uslovljeno nekom specifičnom interakcijom - efektivnom elektron-elektron interakcijom koja obuhvata virtuelne fononske procese izmedju dva elektrona (koje su, nezavisno, objasnili Frelih i Bardin) i na osnovu koje su Bardin, Kuper i Šrifer izgradili svoju BCS teoriju superprovodnosti. Da oscilacije kristalne rešetke imaju odlučujuću ulogu nad ostalim mogućim efektima (kulonovsko odbijanje, magnetne interakcije, prolet brzih elektrona, ...) ukazivale su eksperimentalne činjenice prema kojima je temperatura prelaza u superprovodno stanje različitih izotopa jednog istog superprovodnika zavisila od mase atoma (ranije pomenuti izotopski efekat). Tako je Frelih pokazao da elektron-fonon interakcija, koja čini da ukupna, odnosno, efektivna interakcija izmedju elektrona (koja nastaje

⁵Čestice sa polucelim spinom, koje „podležu” Fermi-Dirakovoj statistici i zadovoljavaju Paulijev princip isključenja.

⁶Čestice sa celobrojnim spinom, koje se pokoravaju Boze-Ajštajnovoj statistici i koje mogu da se okupljaju (kondenzuju) u proizvoljnem broju na nekom energetskom nivou.

virtuelnom izmenom fonona), pod odredjenim uslovima, izaziva privlačenje medju elektronima suprotnih impulsa u domenu impulsa bliskih Fermijevim, tj. da je privlačna. Ovo privlačenje dovodi do sparivanja elektrona u Kuperov par, a s obzirom da njega čine dva elektrona sa suprotnim impulsima, ovo vezano stanje je bozonsko - sa ukupnim impulsom jednakim nuli. Sistem elektrona u kome se ostvaruje sparivanje elektrona u Kuperov par je stabilniji od sistema elektrona bez sparivanja jer mu je energija osnovnog stanja niža. Ovo se pokazuje u poznatoj BCS teoriji koja polazi od postavke postojanja konstantnog energetskog gepa oko Fermi sfere (ispod i iznad Fermijevog nivoa).

U celom elektronskom sistemu nisu svi elektroni spareni, dakle u njemu egzistira, pored Kuperovih parova, i velik broj „normalnih“ elektrona. Oni zauzimaju stanja do Fermijevog nivoa. Uticaj fononske interakcije, dovodi do pojave energetskog gepa Δ iznad Fermijevog nivoa, što znači da su stanja koja su u normalnom metalu zabranjena - ovde, u ovoj oblasti, dozvoljena. Jasno je da su ta stanja na raspolaganju Kuperovom parovima jer upravo oni i nastaju tek u prisustvu virtualne fononske izmene. Energetski gep predstavlja energiju veze Kuperovog para i iznosi oko 10^{-4} eV. Na osnovu ovog podatka, koji je eksperimentalno verifikovan, nadjeno je da je prostorna rasprostranjenost Kuperovog para, odnosno srednji domet korelacije izmedju dva elektrona koji ga čine (tzv. dužina koherencije ili dimenzija Kuperovog para) reda 10^2 do 10^3 nm. Kako je srednje rastojanje izmedju dva provodna elektrona reda 0.1 nm, to se može zaključiti da se izmedju dva sparena elektrona nalazi 10^6 do 10^7 drugih elektrona koji takodje koreliraju i mogu da sačine parove. Za razgradnju superprovodnog para, oba elektrona moraju da se pobude na dozvoljene jednoelektronske nivoe, za šta je neophodno da se uloži elektromagnetna energija $h\nu \geq 2\Delta$. Jasno je da je sistem Kuperovih parova stabilan (a time i superprovodan) sve dok je dovedena energija manja od sume vezivnih energija parova⁷. To znači da postoje kritični parametri (temperatura, gustina električne struje, jačina magnetnog polja) iznad kojih osnovno stanje superprovodnika prelazi u osnovno stanje običnog provodnika.

U okviru ove teorije Bardin, Kuper i Šrifer su odredili osnovno i pobudjena stanja superprovodnika, kritične parametre (gustinu struje, jačinu magnetnog polja, kritičnu temperaturu), izrazili dubinu prodiranja magnetnog polja, veličinu energetskog gepa i druge relevantne termodinamičke veličine superprovodnog stanja. Ova teorija spada u red onih koje su inicirale pravilan razvoj celokupne teorije fizike kondenzovanog stanja materije, a posebno teorije superprovodnosti.

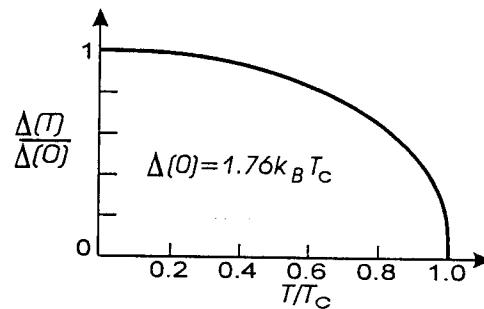
Pojava energetskog gepa ima bitnu ulogu (barem u okviru ovog modela ili kod metala uopšte), jer ako ga nema - nema superprovodnosti⁸. Energetski gep predstavlja energiju veze Kuperovog para. Na ovaj način objašnjava se priroda superprovodnog kretanja nanelektrisanja kroz metal, ali na niskim temperaturama (T_c do 30 K). Sa druge strane, pokazano je da zakon disperzije zadovoljava kriterijum superfluidnosti čestica, pa se sam proces superprovodnog prenošenja nanelektrisanja kroz kristal tretira kao superprovodni transfer nanelektrisanih čestica. Teorijski proračuni u okviru ove teorije pokazuju sledeću zavisnost energetskog procepa na apsolutnoj nuli:

$$\Delta(0) = 2 \frac{\hbar^2}{m_e} k_F k_G \exp \left(-\frac{4\pi^2 \hbar^2}{W m_e k_F a^3} \right). \quad (2.2)$$

⁷Postojanje energetskog gepa nije osnovna karakteristika superprovodnog stanja, jer se javlja i „bezgepna“ superprovodnost, ali zato pojava Kuperovih parova jeste.

⁸Kriterijum superfluidnosti ne bi bio ispunjen.

Jasno se vidi da Δ raste sa porastom konstante efektivne elektron-elektron interakcije W . Za karakteristične (metalne) vrednosti parametara, BCS teorija daje: $\Delta \sim 10^{-3}$ do 10^{-2} eV.



Slika 2.1: Zavisnost energetskog procepa superprovodnika od temperature

Ako se uzmu u obzir i temperaturski efekti, ispostavlja se da Δ opada sa temperaturom i da na nekoj temperaturi T_c postaje jednaka nuli (slika 2.1):

$$T_c = \frac{e^\gamma}{\pi k_B} \Delta(0) \approx 20 \text{ K} , \quad (2.3)$$

gde je $\gamma = 0.577\dots$ (Ojlerova konstanta).

Ova teorija, iako ima dobro slaganje sa odgovarajućim eksperimentima, ima i svojih nedostataka. Na primer, to je konstantnost efektivne interakcije za svaku vrednost talasnog vektora i fundamentalna pretpostavka da je ona različita od nule samo u veoma uskom intervalu kvaziimpulsa oko Fermijevog talasnog vektora.

2.3. Slojevita struktura visokotemperaturnih superprovodnika

Već sa klasičnim materijalima, elementima i njihovim legurama, koji superprovode na temperaturama nižim od 30 K, nadjene su značajne primene superprovodnosti, pre svega za konstrukciju uredaja sa veoma jakim magnetnim poljima. Od 1987. godine kada su obelodanjeni rezultati o otkriću „veštačkih“ organskih molekula sa 60 ugljenikovih atoma i bakar-oksidnih keramika koje superprovode do 40 K, tj. do 90 K, nova tehničko-tehnološka revolucija, koju bi superprovodnost trebala da donese u pogledu racionalizacije proizvodnje, transporta, potrošnje i akumulacije energije, postala je sasvim blizu stvarnosti⁹. Premda je prodor rezultata fundamentalnih istraživanja iz ove oblasti izuzetno velik, da bi se postigli odgovarajući rezultati i u savremenim tehničkim disciplinama koji bi poveli čovečanstvo u spokojniju budućnost, potrebno je još što-šta u istraživanjima superprovodnosti da se reši.

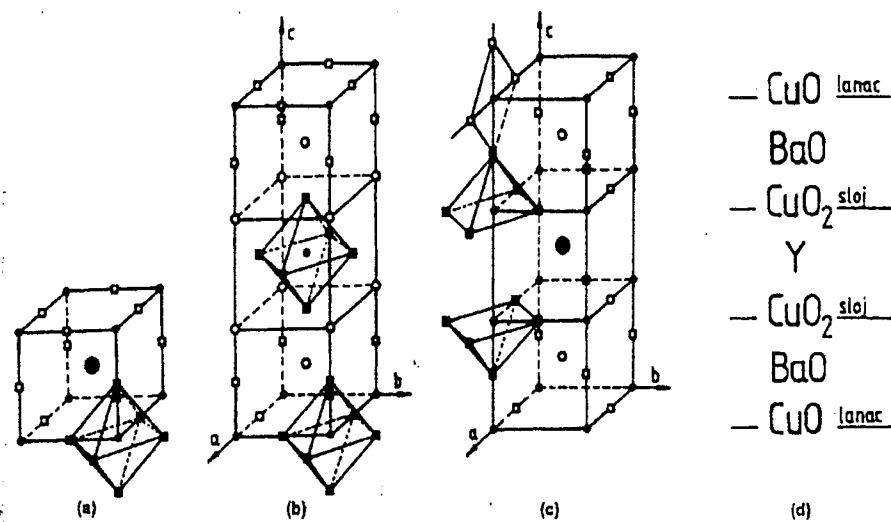
Visokotemperaturni superprovodni materijali su keramike na bazi CuO , ali sinterovani i dopirani teškim elementima: La , Ba , Y , Ca , Tl , Bi , ... u različitim koncentracijama. Već je i ranije uočeno da slabi provodnici ili čak i izolatori (na sobnim temperaturama) imaju mnogo bolje superprovodne karakteristike od (dobrih) metalnih provodnika. Otuda interes za oksidima (ili čak sulfidima), ali iz treće grupe elemenata jer oni poseduju dosta veliku koncentraciju slabo vezanih elektrona koji možda imaju odlučujuću ulogu u superprovodjenju. Koliko je ovo iznenadjujuće isto toliko je iznenadjujuća činjenica da samo neznatne promene fizičkih uslova ili hemijskog sastava mogu potpuno da promene prirodu

⁹Otkriće novih (visokotemperaturnih i organskih) superprovodnika uzrokovano je visokim stepenom razvoja nauke o materijalima, posebno uspesi u stvaranju i proizvodnji sinterovanih materijala.

materijala. Tako neki uzorci mogu da budu feromagnetični ili poluprovodnici, drugi izolatori ili feroelektrici, sve u zavisnosti od njihove izrade. Zbog toga su keramika tipa lantana imale T_c oko 40 K, a zamenom lantana itrijumom sve do oko 100 K.

Posle otkrića ovih superprovodnih materijala nadjeno je da su to višefazni uzorci, pa se postavljalo pitanje koja od ovih faza je superprovodna. Za analizu faznog sastava i ispitivanja kristalne strukture korišćene su različite metode rendgeno-struktурне kristalografske. Kristalna struktura do sada poznatih visokotemperaturnih oksidnih superprovodnih materijala nastala je modifikacijom kristalne strukture tipa prirodnog minerala perovskita $CaTiO_3$, (radi se o kubnoj kristalnoj strukturi, slika 2.2a). Zajedničko za sva ova jedinjenja je da imaju dvodimenzionu ili slojevitu strukturu. Elementarna celija im je tetragonalna ili ortorombična, pri čemu su a i b parametri približno jednak dužine, dok je c parametar nekoliko puta veći. Nasuprot ranije poznatim superprovodnicima, keramika je jako izotropna, što znači da kritična gustina struje varira i to radikalno od toga kojim pravcem struja teče kroz kristale. Kritično polje keramike se takodje menja u zavisnosti od orientacije primjenjenog polja. Primećeno je da znatno veće gustine struja teku u a , b ravni nego po c -osi. To je i bio razlog zašto su istraživači nastojali da izgrade uzorce u vidu tankih filmova kod kojih struja teče normalno na c -osu (u a , b ravni).

Osnovni izgradjivački element kristalne strukture keramika su CuO_6 oktaedri koji su medjusobno spojeni preko zajedničkih rogljeva u ab -ravni, pri čemu se formira slojevita struktura (slika 2.2b - struktura lantanovih keramika). Pored bakar-oksidnih slojeva neke od keramika (itrijumove) sadrže i lance bakar-oksida (slike 2.2c i d). Sve to ima za posledicu značajnu anizotropiju mnogih osobina keramika (kritična gustina struje varira u zavisnosti od toga kojim pravcem struja teče kroz kristale, kritično polje se menja u zavisnosti od orientacije primjenjenog polja itd.). Izmedju slojeva nalaze se medjuslojne oblasti koje, pored toga što stabilizuju kristalnu strukturu, imaju i ulogu „rezervoara” nosilaca nanelektrisanja. Naime, referentna jedinjenja La_2CuO_4 i $YBa_2Cu_3O_6$ su poluprovodnici kod kojih joni bakra (Cu^{2+}) u CuO_2 sloju imaju d^9 konfiguraciju i antiferomagnetno su sponzgnuti sa susednim jonica bakra. Dodavanje nosilaca CuO_2 sloju (kod La_2CuO_4), čime on najpre postaje provodan, a zatim superprovodan, vrši se supstitucijom trovalentnih La^{3+} atoma dvovalentnim Sr^{2+} , odnosno dodavanjem kiseonika $YBa_2Cu_3O_6$, što rezultira formiranjem CuO lanaca kod $YBa_2Cu_3O_7$. Da bi se ponovo postigla električna neutralnost u uzorku, dolazi do transfera elektrona iz CuO_2 ravni, tako da slojevi postaju provodni, pri čemu su nosioci nanelektrisanja šupljine (svi visokotemperaturni oksidni superprovodnici, osim $Nd_{1-x}Ce_xCuO_4$ su p -tipa). Na bazi dosadašnjih eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da dodavanje nosilaca iz „rezervoara” u CuO_2 ravni značajno povećava provodnost ab -ravni. Međutim, kritična temperatura dostiže maksimum samo pri optimalnom dopiranju. Dalje povećanje dopiranja snižava kritičnu temperaturu i superprovodnost iščezava pri koncentraciji od 0.3 šupljine po atomu bakra u CuO_2 sloju. Zanimljivo je napomenuti da su oksidi $Bi - Sr - Ca - Cu - O$ veoma stabilni u vodi i na vazduhu i da nisu primećene nikakve promene u superprovodnim osobinama čak i nakon sprovođenja termičkog ciklusa između 4 K i sobne temperature. Pretpostavlja se da bi ovaj oksid mogao znatno da doprinese razrešavanju mehanizma visokotemperaturske superprovodnosti.



Slika 2.2: Kristalne strukture oksidnih keramika

Perspektiva primene visokotemperaturnih superprovodnih materijala je značajna pre svega jer zamena helijuma kao rashladnog sredstva tečnim azotom ima mnogostrukе prednosti. Malo je verovatno da će u skoroj budućnosti ovi materijali imati primenu za transport i akumulaciju električne energije, ali se njihova odlučujuća uloga već sada vidi u području primene kao sastavnih delova za izradu elemenata opreme jakih magneta, zatim senzora, pa brzih analogno-digitalnih pretvarača i prekidača. Jaka magnetna polja potrebna su za fundamentalna naučna istraživanja u fizici (npr. kod akceleracije i separacije elementarnih čestica ili za ostvarivanje kontrolisane fuzije), u medicini (za magnetne skenere ili NMR-tomografiju), u industriji (za MHD), u saobraćaju (levitacioni transport) itd. Magnetni senzori (SQUID - uredjaji) već imaju primenu u mnogim oblastima nauke i sa klasičnim superprovodnicima, ali bi sa novim ovo trebalo da bude efikasnije i ekonomičnije.

3. Elektroni u kondenzovanoj materiji

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 između 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 između električne i topotne provodnosti. Međutim, totalni neuspeh je doživela u objašnjenju topotnog kapaciteta i paramagnetske 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 medjuatomskih rastojanja a da se ne sudari sa drugim elektronima ili atomskim ostacima. Provodni elektroni se, u tom smislu, ponašaju kao gas neinteragujućih 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.

3.1. Model fermionskog gasa

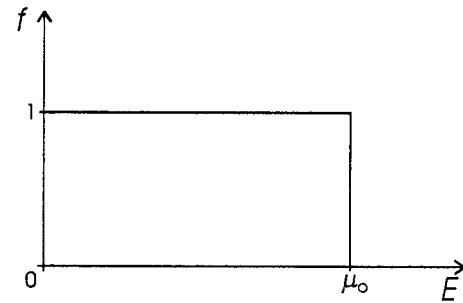
Elektroni u metalima se mogu, uz grublje aproksimacije, posmatrati kao i elektroni u Fermijevom gasu slobodnih čestica (gas slobodnih neinteragujućih elektrona podvrgnutih Paulijevom principu), kada su energije zadate kinetičkom energijom translacije:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (3.1)$$

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 topotna 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:

$$f_\theta(E) = \left[\exp\left(\frac{E - \mu}{\theta} + 1\right) \right]^{-1}, \quad (3.2)$$

koja na $T = 0$ K, ima vrednost: $f_0(E) = \begin{cases} 1 & E \leq \mu_0 \\ 0 & E > \mu_0 \end{cases}$ (slika 3.1), gde je μ_0 - vrednost hemijskog potencijala na absolutnoj nuli.



Slika 3.1: Fermijeva funkcija na absolutnoj nuli

Na absolutnoj 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 \vec{k}_F , koji određuje graničnu - Fermijevu energiju:

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (3.3)$$

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 absolutnoj nuli: $v_F = \hbar k_F/m$.

Kako je ukupna energija osnovnog stanja fermionskog gasa:

$$U_0 = \int f_0 E dN = \frac{3}{5} N \mu_0, \quad (3.4)$$

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

3.2. Elektroni u periodičnom potencijalu

Elektroni i atomska jezgra (joni) su dva osnovna podsistema kvantnog sistema kakav je kristal (svi elektroni nemaju isti uticaj na svojstva sistema), čije je rešavanje veoma komplikovano pa se pribegava određenim aproksimacijama.

Poznato je da za analizu fizičkih svojstava čvrstih tela najčešće dovoljno razmotriti sistem valentnih elektrona, odnosno elektrona preko kojih se ostvaruju hemijske veze. Ovi elektroni su slabije vezani od ostalih za matična jezgra, tako da pri formiranju kristala dolazi do njihove kolektivizacije, tj. odvajanja od matičnih jezgara, što je posebno karakteristično za metale u kojima se valentni elektroni mogu smatrati skoro slobodnim (kvazislobodnim). Posmatrajući dakle, elektrone kao nezavisne čestice koje se kreću pod ukupnim uticajem svih sila i zanemarujući nepravilnosti u gradji kristalne rešetke kao i oscilovanja atoma oko ravnotežnih položaja, uzima se da se svaki elektron kreće u potencijalu koji je periodičan sa periodom kristalne celije:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{n}), \quad (3.5)$$

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:

$$H \Psi = E \Psi , \quad (3.6)$$

pri čemu je hamiltonijan:

$$H(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) . \quad (3.7)$$

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:

$$T_{\vec{n}} \Psi_n(\vec{r}) = \Psi_n(T_{\vec{n}} \vec{r}) = \Psi_n(\vec{r} - \vec{n}) , \quad (3.8)$$

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 jednolektronskog 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:

$$T_{\vec{n}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \equiv T_{\vec{n}}^{\vec{k}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} - \vec{n}) = e^{-i\vec{k}\vec{n}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) , \quad (3.9)$$

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 jednolektronska talasna funkcija zadovoljava relaciju:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} - \vec{n}) = e^{-i\vec{k}\vec{n}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (3.10)$$

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

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \Phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} , \quad (3.11)$$

pri čemu funkcija Φ mora biti periodična sa periodom rešetke:

$$\Phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \Phi_{n\vec{k}}(\vec{r} - \vec{n}) . \quad (3.12)$$

Poslednje dve relacije predstavljaju matematičke iskaze Blohove teoreme. Za $\Phi = \text{const}$ 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 *Blobova talasna funkcija*. Konkretni oblik modulisane amplitude Φ zavisi od oblika periodičnog potencijala kristala koji deluje na elektron.

Uvrštavanjem Blobove funkcije u Šredingerovu jednačinu (3.6), dobija se nova jednačina za periodični faktor:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla + i\vec{k})^2 \Phi_{n\vec{k}} + U(\vec{r}) \Phi_{n\vec{k}} = E_{n\vec{k}} \Phi_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (3.13)$$

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 celije, pri čemu na granicama te oblasti treba zadati periodične granične uslove¹⁰.

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 invarijantnosti. 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 n i parametra \vec{k} , što se može predstaviti kao niz energetskih zona $E_n(\vec{k})$. Za svaki broj n postoji kontinuum energija odredjene 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.

3.3. Talasni vektor i gustina elektronskih stanja

Kad se radijus-vektor elektrona promeni za \vec{a}_i , prema Blobovoj 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 višezačnost talasnog vektora.

Uvodjenjem vektora recipročnog prostora \vec{q} , čije su komponente 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 višezačnosti, na talasni vektor postavljaju se uslovi:

$$-\pi < \vec{k} \cdot \vec{a}_i < \pi, \quad (3.14)$$

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

¹⁰Funkcija $\Phi_{n\vec{k}}$ mora biti ista na suprotnim stranicama celije. Ovo predstavlja granične uslove jednačine.

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.

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

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

$$\vec{k} = \sum_i n_i \frac{a_i}{L_i} \vec{q}_i . \quad (3.15)$$

Ako se broj elementarnih celija koje se nalaze na dužini L_i sa označi sa g_i : $L_i = g_i a_i$; ukupan broj elementarnih celija u kristalu je: $g = g_1 \cdot g_2 \cdot g_3$. Broj talasnih vektora koji leži u redukovanim području dobija se zamenom (3.15) u relaciju (3.14):

$$-\frac{g_i}{2} < n_i < \frac{g_i}{2} , \quad (3.16)$$

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

Gustina elektronskih stanja $G(E)$ se definiše kao broj elektronskih stanja po jedinici energetskog intervala, pri čemu je zadovoljen sledeći identitet:

$$G(E) dE = G(k) dk , \quad (3.17)$$

gde je $G(k) dk$ - broj elektrona sa energijom koja odgovara k i $k + dk$. On se može izvesti ako u \vec{k} -prostoru posmatramo sfernu ljusku izmedju tih vrednosti. Njena zapremina je $4\pi k^2 dk$, a broj vektora koji padaju u tu ljusku dobijamo kada zapreminu ljudske podelimo sa zapreminom jedne celije (Ω) u \vec{k} -prostoru. Kako je $\Omega = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}$, a zaprimina kristala je $V = g \Omega_0$, gde je Ω_0 - zapremina elementarne celije, ukupan broj elektrona sa energijom koja odgovara intenzitetu talasnog vektora k i $k + dk$ biće:

$$G(k) dk = 2 \frac{k^2}{2\pi^2} V dk . \quad (3.18)$$

Faktor 2 proizilazi iz činjenice da svakoj energiji $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ (m^* je efektivna masa elektrona) odgovaraju 2 elektrona koja se razlikuju po spinu. S obzirom da su:

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

konačno se dobija izraz za gustinu stanja slobodnih elektrona u kristalu:

$$G(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} . \quad (3.19)$$

3.4. Brzina, ubrzanje i efektivna masa elektrona

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 odredjena grupnom brzinom talasnog paketa:

$$v = \frac{d\nu}{d(1/\lambda)} = \frac{d\omega}{dk} \implies \vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla E(\vec{k}). \quad (3.20)$$

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

$$\frac{dE}{dt} = \vec{F} \cdot \vec{v}, \quad (3.21)$$

pa se na osnovu toga dobija izraz za ubrzanje elektrona:

$$\vec{a} \equiv \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \vec{F} \equiv \frac{\vec{F}}{m^*}, \quad (3.22)$$

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

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}; \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (3.23)$$

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

$$-\frac{\pi}{a} < k_\alpha < \frac{\pi}{a}; \quad \alpha = x, y, z. \quad (3.24)$$

Za ovaku rešetku tenzor recipročne efektivne mase je simetričan i ima medjusobno jednakе dijagonalne komponente. Ukoliko se ta osobina tenzora primeni na izraz (3.22), odnosno (3.1), dobija se zakon disperzije istog oblika kao za slobodni elektron, ali sa efektivnom masom m^* :

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (3.25)$$

Smisao uvođenja efektivne mase sastoji se u tome da se složeni zakoni kretanja u kristalu mogu formalno svesti na zakone klasične fizike. Znači, posredstvom 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 nanelektrisanja u kristalnoj rešetki određeno je, ne slobodnom elektronskom masom, već skupom veličina (3.23) koje se menjaju pomeranjem elektronskog stanja u prostoru talasnog vektora. Efektivna masa elementarnih nosioca nanelektrisanja je pozitivna oko sredine, a negativna pri kraju redukovanih područja.

4. Elektronska konfiguracija idealnih film-struktura

4.1. Spektar energija elektrona u neograničenim kristalima

Sada ćemo razmotriti neka svojstva elektronskog podsistema idealnog beskonačnog kristala polazeći od hamiltonijana slobodnih elektrona koji u konfiguracionom prostoru ima oblik:

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

gde su $a_{\vec{n}}^+$ i $a_{\vec{n}}$ - kreacioni i anihilacioni operatori elektrona na čvoru \vec{n} rešetke. Veličine

$$\Delta_{\vec{n}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad W_{\vec{n}, \vec{m}} = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

predstavljaju energiju elektrona lokalizovanog na čvoru \vec{n} i matrične elemente elektronskog transfera sa čvora \vec{n} na čvor \vec{m} , respektivno. Ovde je prepostavljeno 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 (4.1) ekvivalentan hamiltonijanu elektronskog gasa u aproksimaciji efektivne mase:

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

Iz translacione invarijantnosti posmatranog idealnog kristala sledi periodičnost hamiltonijana (4.1) koja ima za posledicu da su:

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

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

$$\begin{aligned} H = & \Delta \sum_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^+ a_{n_x n_y n_z} - W \sum_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^+ (a_{n_x+1, n_y n_z} + a_{n_x-1, n_y n_z} + \\ & + a_{n_x n_y+1, n_z} + a_{n_x n_y-1, n_z} + a_{n_x n_y n_z+1} + a_{n_x n_y n_z-1}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Izvršićemo Furije transformacije operatora kracije i anihilacije:

$$\begin{aligned} a_{n_x n_y n_z}^+ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q_x q_y q_z} a_{q_x q_y q_z}^+ e^{-ia(q_x n_x + q_y n_y + q_z n_z)}, \\ a_{n_x n_y n_z} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_x k_y k_z} a_{k_x k_y k_z} e^{ia(k_x n_x + k_y n_y + k_z n_z)}, \end{aligned}$$

gde je $N = N_x N_y N_z$ - ukupan broj atoma (molekula). Ako se uzme u obzir da je

$$\sum_{n_x n_y n_z} e^{ia[(k_x - q_x)n_x + (k_y - q_y)n_y + (k_z - q_z)n_z]} = N_x N_y N_z \delta_{k_x q_x} \delta_{k_y q_y} \delta_{k_z q_z}, \quad (4.5)$$

tada hamiltonijan postaje (dijagonalan):

$$H = \sum_{\vec{k}} [\Delta - 2W(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z)] a_{k_x k_y k_z}^+ a_{k_x k_y k_z} \quad (4.6)$$

gde je

$$E(\vec{k}) = \Delta - 2W(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z) . \quad (4.7)$$

Ovaj izraz predstavlja zakon disperzije elektronskog sistema u idealnoj beskonačnoj prostoj kubnoj strukturi. U slučaju slabo vezanih elektrona (degenerisan elektronski gas), $\Delta = 6W$ pa je:

$$E_{\vec{k}} = 2W(3 - \cos ak_x - \cos ak_y - \cos ak_z) ,$$

gde je: $1 - \cos ak_j = 2 \sin^2 \frac{ak_j}{2}$, pa se dobija:

$$E_{\vec{k}} = 4W \left(\sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} + \sin^2 \frac{ak_z}{2} \right) . \quad (4.8)$$

Ova relacija daje spektar energija slabo vezanih elektrona u neograničenoj prostoj kubnoj strukturi.

4.2. Modelni hamiltonijan i jednoelektronska stanja u filmu

Hamiltonijan jako vezanih elektrona u tankim kristalnim filmovima možemo formirati polazeći od „balkovskog” hamiltonijana koji u aproksimaciji najbližih suseda ima oblik:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{n_x n_y n_z} \Delta_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^+ a_{n_x n_y n_z} - \sum_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^+ \times \\ & \times (W_{n_x n_y n_z; n_x+1, n_y n_z} a_{n_x+1, n_y n_z} + W_{n_x n_y n_z; n_x-1, n_y n_z} a_{n_x-1, n_y n_z} + \quad (4.9) \\ & + W_{n_x n_y n_z; n_x n_y+1, n_z} a_{n_x n_y+1, n_z} + W_{n_x n_y n_z; n_x n_y-1, n_z} a_{n_x n_y-1, n_z} + \\ & + W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z+1} a_{n_x n_y n_z+1} + W_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z-1} a_{n_x n_y n_z-1}) . \end{aligned}$$

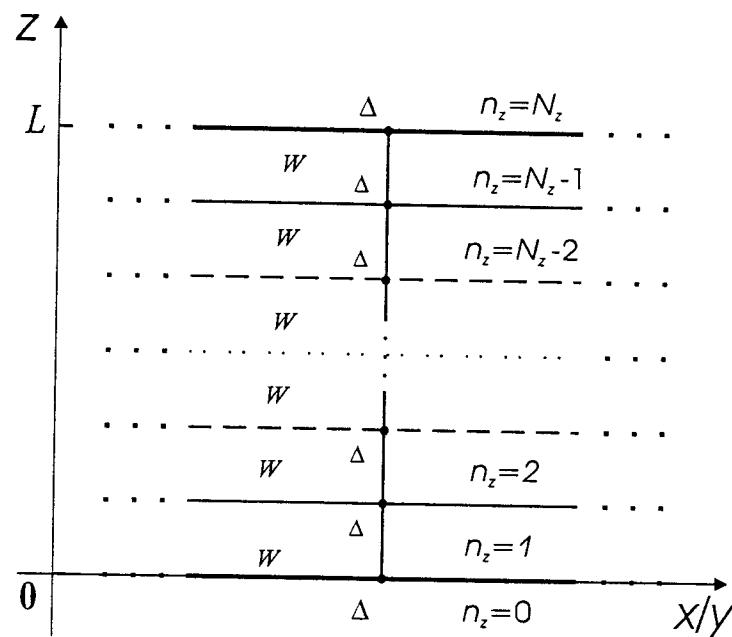
Fermionski operatori $a_{\vec{n}}^+$ i $a_{\vec{n}}$, kreiraju i anihiliraju elektrone na atomu čiji je položaj određen vektorom rešetke $\vec{n} = n_x \vec{i} + n_y \vec{j} + n_z \vec{k}$. Pošto su granične površine filma uzete normalno na z -pravac, indeks sloja n_z u (4.9) - uzima vrednosti

$$n_z = 0, 1, 2, \dots, N_z ,$$

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 (od $-\infty$, do $+\infty$).

Realni kristali za razliku od idealnih beskonačnih struktura, ne poseduju osobinu translacijske 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 debeljinu (L). Znači da ovaj film poseduje dve beskonačne granične površine paralelne XY ravnima i to za: $z = 0$ i $z = L$.



Slika 4.1: Presek kristalnog uzorka u $X(Y)Z$ - ravni

Razmatraćemo analitički rešiv slučaj koji odgovara film-strukturi koja je „isečena” iz beskonačne. Zbog postojanja granica filma uzećemo da je energija elektrona oblika:

$$\begin{aligned} \Delta_{n_x n_y n_z} &= 0 && \text{za } n_z < 0 \text{ i } n_z > N_z, \\ \Delta_{n_x n_y n_z} &= \Delta && \text{za } 0 \leq n_z \leq N_z, \end{aligned} \quad (4.10)$$

a matrični elementi elektronskog preskoka sa sloja na sloj su:

$$\begin{aligned} W_{n_x n_y 0; n_x n_y n_z} &= 0 && \text{za } n_z < 0, \\ W_{n_x n_y N_z; n_x n_y n_z} &= 0 && \text{za } n_z > N_z, \\ W_{n_x n_y n_z; n_x n_y, n_z+1} &= W && \text{za } 0 \leq n_z \leq N_z - 1, \\ W_{n_x n_y n_z; n_x n_y, n_z-1} &= W && \text{za } 1 \leq n_z \leq N_z, \end{aligned} \quad (4.11)$$

pri čemu je za svaki sloj,

$$W_{n_x n_y n_z; n_x \pm 1, n_y n_z} = W_{n_x n_y n_z; n_x n_y \pm 1, n_z} \equiv W, \quad (4.12)$$

gde je W - konstanta elektronskog transverzalnog kristala.

Elektronski hamiltonijan tankih kristalnih filmova možemo napisati u obliku:

$$H = H_z + H_p, \quad (4.13)$$

gde su:

$$\begin{aligned} H_z &= \sum_{n_x n_y} \sum_{n_z=1}^{N_z-1} a_{n_x n_y n_z}^+ \left[\Delta a_{n_x n_y n_z} - W \left(a_{n_x+1, n_y n_z} + a_{n_x-1, n_y n_z} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + a_{n_x n_y+1, n_z} + a_{n_x n_y-1, n_z} + a_{n_x n_y n_z+1} + a_{n_x n_y n_z-1} \right) \right]; \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned}
 H_p = & \sum_{n_x n_y} \left[a_{n_x n_y 0}^+ \left(\Delta a_{n_x n_y 0} - W \left(a_{n_x +1, n_y 0} + a_{n_x -1, n_y 0} \right. \right. \right. \\
 & + a_{n_x n_y +1, 0} + a_{n_x n_y -1, 0} + a_{n_x n_y 1}) + a_{n_x n_y N_z}^+ \left(\Delta a_{n_x n_y N_z} - \right. \\
 & \left. \left. \left. - W \left(a_{n_x +1, n_y N_z} + a_{n_x -1, n_y N_z} + a_{n_x n_y +1, N_z} + a_{n_x n_y -1, N_z} + a_{n_x n_y N_z -1} \right) \right) \right] .
 \end{aligned} \quad (4.15)$$

Potražićemo sada jednočestičnu talasnu funkciju $|\Psi_1\rangle$ za elektrone u filmu u obliku:

$$|\Psi_1\rangle = \sum_{n_x n_y n_z} A_{n_x n_y n_z} a_{n_x n_y n_z}^+ |0\rangle . \quad (4.16)$$

Iz uslova ortogonalnosti $\langle\Psi_1 | \Psi_1\rangle = 1$ sledi:

$$\sum_{n_x n_y n_z} A_{n_x n_y n_z}^* A_{n_x n_y n_z} = 1 . \quad (4.17)$$

Hajzenbergova jednačina kretanja za operator $a_{m_x m_y m_z}$ glasi:

$$i\hbar \frac{da_{m_x m_y m_z}}{dt} = [a_{m_x m_y m_z}, H] . \quad (4.18)$$

Ako je $a_{m_x m_y m_z}(t) = a_{m_x m_y m_z}(0) e^{-i\omega t}$, a energija sistema $E = \hbar\omega$ dobija se:

$$E a_{m_x m_y m_z} - [a_{m_x m_y m_z}, H] = 0_{m_x m_y m_z} . \quad (4.19)$$

Na osnovu ove jednačine sledi:

$$(E a_{m_x m_y m_z} - [a_{m_x m_y m_z}, H]) |\Psi_1\rangle = 0 . \quad (4.20)$$

Najpre ćemo računati komutatore: $\hat{C}_{\vec{n}} = [a_{\vec{n}}, H] \equiv \sum_{i=1}^{19} \hat{C}_i$. Za njihovo izračunavanje koristićemo standardne fermionske komutatorske relacije:

$$\{a_{\vec{n}}, a_{\vec{m}}^+\} = \delta_{\vec{n}\vec{m}}, \quad \{a_{\vec{n}}, a_{\vec{m}}\} = \{a_{\vec{n}}^+, a_{\vec{m}}^+\} = 0 \quad (4.21)$$

i hamiltonijane (4.14) i (4.15), na osnovu čega dobijamo:

$$\begin{aligned}
 \hat{C}_1 &= \Delta a_{m_x m_y m_z} ; & \hat{C}_4 &= W a_{m_x m_y +1, m_z} ; \\
 \hat{C}_2 &= W a_{m_x +1, m_y m_z} ; & \hat{C}_3 &= W a_{m_x -1, m_y m_z} ; & \hat{C}_7 &= W a_{m_x m_y +1, m_z} ; \\
 \hat{C}_5 &= W a_{m_x m_y -1, m_z} ; & \hat{C}_6 &= W a_{m_x m_y m_z +1} ; & \hat{C}_8 &= W a_{m_x m_y m_z -1} ; \\
 \hat{C}_8 &= \Delta a_{m_x m_y 0} ; & \hat{C}_9 &= W a_{m_x +1, m_y 0} ; & \hat{C}_{10} &= W a_{m_x -1, m_y 0} ; \\
 \hat{C}_{11} &= W a_{m_x m_y +1, 0} ; & \hat{C}_{12} &= W a_{m_x m_y -1, 0} ; & \hat{C}_{13} &= W a_{m_x m_y 1} ; \\
 \hat{C}_{14} &= \Delta a_{m_x m_y N_z} ; & \hat{C}_{15} &= W a_{m_x +1, m_y N_z} ; & \hat{C}_{16} &= W a_{m_x -1, m_y N_z} ; \\
 \hat{C}_{17} &= W a_{m_x m_y +1, N_z} ; & \hat{C}_{18} &= W a_{m_x m_y -1, N_z} ; & \hat{C}_{19} &= W a_{m_x m_y N_z -1} .
 \end{aligned} \quad (4.22)$$

Zbog prostorne neograničenosti XY ravni, talasnu funkciju (4.16) razvićemo po ravnim talasima duž x i y pravca:

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{N} \sum_{n_x n_y n_z} \sum_{k_x k_y} A_{n_z} e^{ia(k_x n_x + k_y n_y)} a_{n_x n_y n_z}^+ |0\rangle , \quad (4.23)$$

gde je $N = N_x N_y$. Na osnovu toga jednačinu (4.20) možemo pisati u obliku:

$$\left(E a_{m_x m_y m_z} - \sum_{i=1}^{19} \hat{C}_i \right) \frac{1}{N} \sum_{n_x n_y n_z} \sum_{k_x k_y} A_{n_z} e^{ia(k_x n_x + k_y n_y)} a_{n_x n_y n_z}^+ |0\rangle = 0. \quad (4.24)$$

Rešavanjem ove jednačine za vrednosti kvantnih brojeva u intervalu $0 \leq m_z \leq N_z$ dobićemo sistem homogenih diferencnih jednačina. Treba naglasiti da će za dati kvantni broj m_z u jednačini na talasnu funkciju stanja delovati samo njemu odgovarajući komutatori, koji sa $a_{\vec{n}}^+ |0\rangle$ daju rezultat različit od nule.

Tako na primer za $m_z = 0$ dobija se:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N} \sum_{n_x n_y n_z} \sum_{k_x k_y} A_{n_z} e^{ia(k_x n_x + k_y n_y)} [(E - \Delta) a_{m_x m_y 0} a_{n_x n_y n_z}^+ + \\ & + W (a_{m_x+1, m_y 0} a_{n_x n_y n_z}^+ + a_{m_x-1, m_y 0} a_{n_x n_y n_z}^+ + a_{m_x m_y +1, 0} a_{n_x n_y n_z}^+ + \\ & + a_{m_x m_y -1, 0} a_{n_x n_y n_z}^+ + a_{m_x m_y 1} a_{n_x n_y n_z}^+)] |0\rangle = 0. \end{aligned}$$

Ta jednakost je zadovoljena jedino ako je:

$$A_0 [E - \Delta + 2W (\cos ak_x + \cos ak_y)] + WA_1 = 0. \quad (4.25)$$

U slučaju $m_z = 1$ analognim računanjem kao u prethodnom slučaju dobija se:

$$A_1 [E - \Delta + 2W (\cos ak_x + \cos ak_y)] + WA_2 + WA_0 = 0. \quad (4.26)$$

U opštem slučaju kada je $0 \leq m_z \leq N_z$ stavićemo da je $m_z = l_z$, pa sledi:

$$A_{l_z} [E - \Delta + 2W (\cos ak_x + \cos ak_y)] + WA_{l_z+1} + WA_{l_z-1} = 0. \quad (4.27)$$

Na isti način za $m_z = N_z - 1$ sledi:

$$A_{N_z-1} [E - \Delta + 2W (\cos ak_x + \cos ak_y)] + WA_{N_z} + WA_{N_z-2} = 0. \quad (4.28)$$

Konačno za $m_z = N_z$ dobijamo:

$$A_{N_z} [E - \Delta + 2W (\cos ak_x + \cos ak_y)] + WA_{N_z-1} = 0. \quad (4.29)$$

Sada možemo formirati sistem od jednačina (4.25 - 4.29). Svaku od ovih jednačina delimo sa W , pri čemu uvodimo oznaku:

$$\varrho = \frac{E - \Delta + 2W(\cos ak_x + \cos ak_y)}{W}. \quad (4.30)$$

Pomenuti sistem jednačina ima oblik:

$$\begin{aligned} \varrho A_0 + A_1 &= 0 \\ A_0 + \varrho A_1 + A_2 &= 0 \\ A_1 + \varrho A_2 + A_3 &= 0 \\ &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ A_{l_z-1} + \varrho A_{l_z} + A_{l_z+1} &= 0 \\ &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ A_{N_z-3} + \varrho A_{N_z-2} + A_{N_z-1} &= 0 \\ A_{N_z-2} + \varrho A_{N_z-1} + A_{N_z} &= 0 \\ A_{N_z-1} + \varrho A_{N_z} &= 0 \end{aligned} \quad (4.31)$$

Sistem sadrži $N_z + 1$ nepoznatih funkcija-koeficijenata razvoja: $A_0, A_1, A_2, \dots, A_{N_z}$.

4.3. Zakon disperzije elektrona idealne film-strukture

Pošto je ovaj sistem jednačina homogen determinanta tog sistema mora biti jednak nuli:

$$D_{N_z+1}(\varrho) = \begin{vmatrix} \varrho & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \varrho & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & \varrho & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 & \varrho \end{vmatrix}_{N_z+1} \equiv 0 \quad (4.32)$$

$D_{N_z+1}(\varrho)$ predstavlja determinantu sistema i može se izraziti pomoću karakterističnih Čebiševljevih polinoma, višestrukim razvijanjem po prvim i zadnjim vrstama i kolonama:

$$D_{N_z+1}(\varrho) = \varrho^2 D_{N_z-1}(\varrho) - 2 \varrho^2 D_{N_z-2}(\varrho) + D_{N_z-3}(\varrho). \quad (4.33)$$

Uslov (4.32) se svodi na:

$$D_{N_z+1}(\varrho) = C_{N_z+1}(\zeta) = \frac{\sin(N_z + 2)\zeta}{\sin \zeta}; \quad \varrho = 2 \cos \zeta$$

Iz uslova $C_{N_z+1} \equiv 0$, dobija se:

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

Na osnovu ovoga i jednačine (4.30) nalazimo:

$$\hbar \omega_\mu = \Delta - 2W (\cos ak_x + \cos ak_y - \cos \zeta_\mu) \quad (4.34)$$

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

$$k_z(\nu) = \frac{\pi}{a} \frac{\nu}{N_z + 2}; \quad \nu = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1 \quad (4.35)$$

Zamenom ovih relacija u (4.34) i uzimajući u obzir da je $E_{\vec{k}}(\nu) = \hbar \omega_\nu$ i $\Delta = 6W$, sledi:

$$E_{\vec{k}}(\nu) = 4 W \left[\sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} + \sin^2 \frac{ak_z(\nu)}{2} \right] \quad (4.36)$$

Izraz (4.36) predstavlja zakon disperzije slabo vezanih elektrona u filmu i ima istu formu kao izraz (4.8) 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 (4.35).

Radi grafičke interpretacije izraza (4.36) napisaćemo ga u sledećem obliku:

$$\mathcal{E}_{\vec{k}}(\nu) \equiv \mathcal{F}_{k_x k_y} + \mathcal{G}_{k_z}(\nu), \quad (4.37)$$

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

gde su

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

Na slici 4.2 prikazan je zakon disperzije elektrona u filmu, gde je izmedju isprekidanih linija predstavljena zona kontinualnih dozvoljenih energija u idealnim (neograničenim) strukturama, dok su punim linijama označene diskretne vrednosti elektronskih energija u filmu.

Pored toga, uočava se da je:

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

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

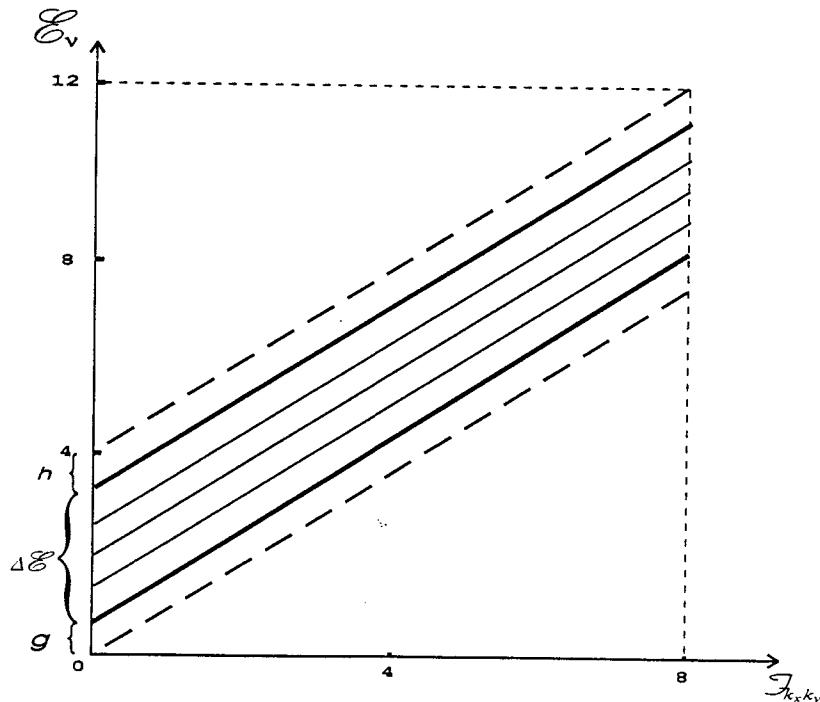
$$k_x^{max} = k_y^{max} = \frac{\pi}{a} ; \quad k_z^{max} = \frac{\pi}{a} \frac{N_z + 1}{N_z + 2} < \frac{\pi}{a}$$

Izmedju 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), donji g i gornji h :

$$g = \mathcal{E}_f^{min} - \mathcal{E}_b^{min} = \left(\frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2 \equiv \mathcal{E}_b^{max} - \mathcal{E}_f^{max} = h \quad (4.38)$$

(indeks f označava film, a b beskonačnu strukturu). Vidi se da veličine gepova naglo opadaju sa debljinom filma (kvadratna zavisnost). To znači da je njihova praktična egzistencija vezana samo za ultratanke (nano) strukture.



Slika 4.2: Zakon disperzije elektrona (elektronskog gasa) u filmu

4.4. Gustina elektronskih stanja idealnog kristalnog filma

Iz sistema jednačina (4.31) vidi se da se A_{n_z} može izračunati iz rekurentne formule:

$$A_{n_z+1} = -\varrho A_{n_z} - A_{n_z-1}.$$

Poredjenjem sa rekurentnom relacijom koju zadovoljavaju Čebiševljevi polinomi $D_{n_z+1} = \varrho D_{n_z} - D_{n_z-1}$, uvodjenjem odgovarajuće smene i uočavanjem da se znak ispred članova naizmjenično menja može se zaključiti da je:

$$A_{n_z}^\nu = (-1)^{n_z} \frac{\sin \left[(n_z + 1) \frac{\pi \nu}{N_z + 2} \right]}{\sin \frac{\pi \nu}{N_z + 2}} A_0^\nu; \quad \nu = 1, 2, 3, \dots N_z + 1. \quad (4.39)$$

Talasna funkcija je oblika:

$$|\Psi_\nu\rangle = \frac{1}{N} \sum_{n_x n_y n_z} \sum_{k_x k_y} A_{n_z}^\nu e^{ia(k_x n_x + k_y n_y)} a_{n_x n_y n_z}^+ |0\rangle; \quad N = N_x N_y \quad (4.40)$$

Iz uslova normiranja talasne funkcije $\langle \Psi_\nu | \Psi_\mu \rangle = \delta_{\nu\mu}$, za $\forall \mu, \nu = 1, 2, 3, \dots N_z + 1$, dobijamo:

$$\frac{1}{N_x^2 N_y^2} \sum_{\vec{n}; \vec{m}} \sum_{k_x k_y; q_x q_y} A_{n_z}^\nu A_{m_z}^\mu e^{ia[(k_x n_x + k_y n_y) - (q_x m_x + q_y m_y)]} \langle 0 | a_{\vec{m}} a_{\vec{n}}^+ | 0 \rangle = \delta_{\nu\mu},$$

odnosno:

$$\frac{1}{N_x^2 N_y^2} \sum_{n_z} \sum_{k_x k_y; q_x q_y} A_{n_z}^\nu A_{n_z}^\mu \sum_{n_x} e^{ian_x(k_x - q_x)} \sum_{n_y} e^{ian_y(k_y - q_y)} = \delta_{\nu\mu}.$$

Taj uslov se svodi na:

$$\sum_{n_z} A_{n_z}^\nu A_{n_z}^\mu = \delta_{\nu\mu}. \quad (4.41)$$

Kvadriranjem relacije (4.39) i njenom zamenom u prethodnu relaciju za $\mu = \nu$ dobijamo da je:

$$(A_0^\nu)^2 = \sin^2 \frac{\pi \nu}{N_z + 2} I_\nu^{-1}, \quad (4.42)$$

gde je

$$I_\nu = \sum_{n_z=0}^{N_z} \sin^2(n_z + 1) \frac{\pi \nu}{N_z + 2}. \quad (4.43)$$

Ako na prethodni izraz primenimo poznati razvoj u red:

$$\sum_{k=1}^m \sin^2 kx = \frac{m}{2} - \frac{\cos(m+1)x \sin mx}{2 \sin x} \quad (4.44)$$

i uvedemo smene: $x = \frac{\pi \nu}{N_z + 2}$; $k = n_z + 1$; $m = N_z + 1$, dobijamo:

$$I_\nu = \frac{N_z + 2}{2}. \quad (4.45)$$

Zamenom (4.45) u (4.42) sledi:

$$A_0^\nu = \sqrt{\frac{2}{N_z + 2}} \sin \frac{\pi\nu}{N_z + 2},$$

a dalje zamenom u polaznu jednačinu (4.39) dobijamo:

$$A_{n_z}^\nu = (-1)^{n_z} \sqrt{\frac{2}{N_z + 2}} \sin \left[(n_z + 1) \frac{\pi\nu}{N_z + 2} \right]. \quad (4.46)$$

Konačno dobijamo verovatnoću nalaženja elektrona kao moduo kvadrata amplitude iz prethodne relacije:

$$P_{n_z}^\nu \equiv |A_{n_z}^\nu|^2 = \frac{2}{N_z + 2} \sin^2 \left[(n_z + 1) \frac{\pi\nu}{N_z + 2} \right]. \quad (4.47)$$

Radi grafičkog predstavljanja prethodnog rezultata numerički smo izračunali verovatnoće nalaženja elektrona za petoslojni film ($N_z = 4$), što je prikazano u tabeli 4.1, odnosno graficima na slici 4.3a-c.

ν	n_z				
	0	1	2	3	4
1	0. 083	0. 250	0. 333	0. 250	0. 083
2	0. 250	0. 250	0. 000	0. 250	0. 250
3	0. 333	0. 000	0. 333	0. 000	0. 333
4	0. 250	0. 250	0. 000	0. 250	0. 250
5	0. 083	0. 250	0. 333	0. 250	0. 083

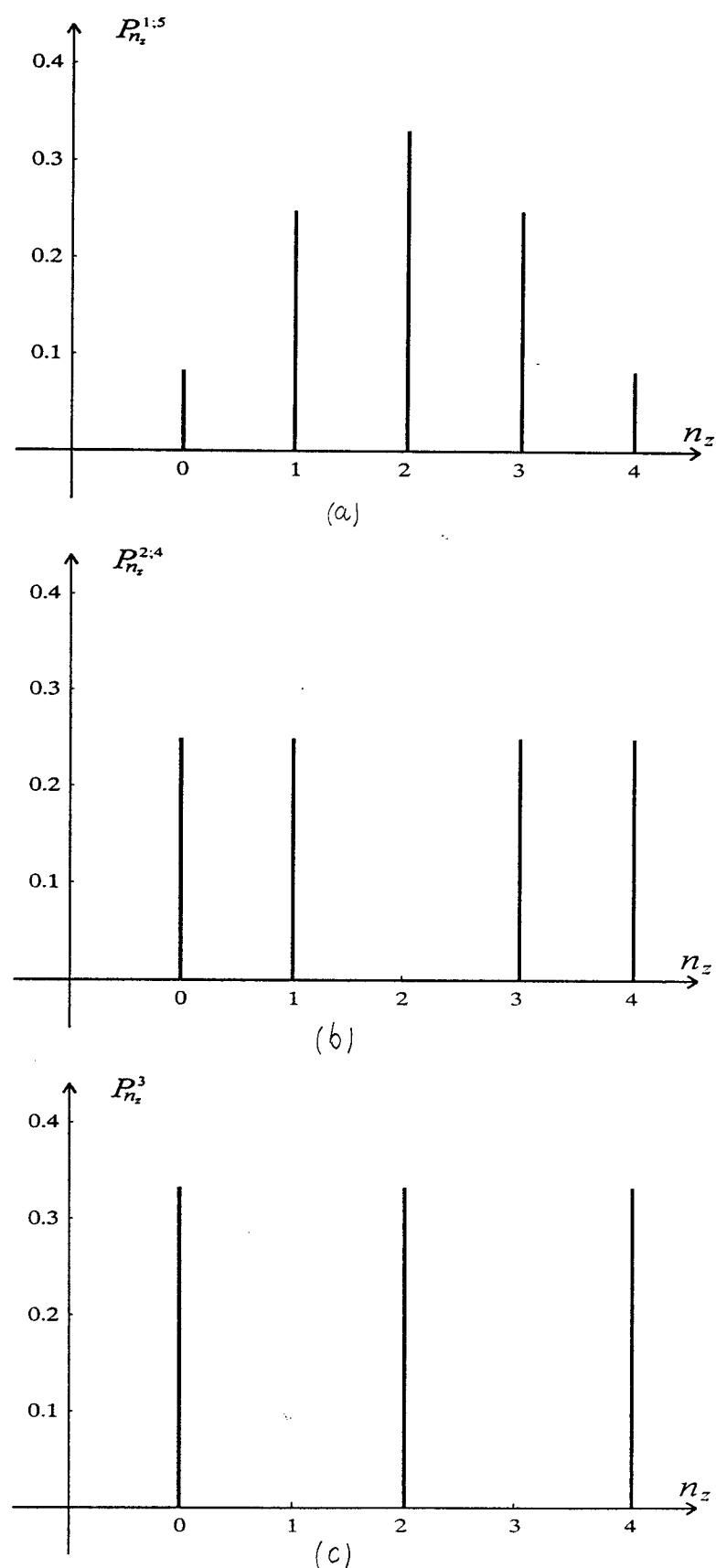
Tabela 4.1: Verovatnoće nalaženja elektrona

Sa grafika a se vidi da je prostorna raspodela najniže ($\nu = 1$) i najviše ($\nu = 5$) elektronske energije približno gausovska. Grafik b pokazuje da su verovatnoće nalaženja energija za $\nu = 2$ i $\nu = 4$ jednake na slojevima 0,1,3 i 4, a da se na sloju 2 te energije ne javljaju. Slično, grafik c pokazuje da su verovatnoće nalaženja energije za $\nu = 3$ jednake na slojevima 0,2 i 4, a da se na slojevima 1 i 3 ta energija ne javlja.

Poredjenja grafika a,b i c pokazuju distribuciju elektronskih energija na odgovarajućim slojevima filma. Na graničnim površinama $n_z = 0$ i 4 najverovatnija energija je za $\nu = 3$, a najmanje verovatne su za $\nu = 1$ i 5 . Na prvim unutrašnjim slojevima $n_z = 1$ i 3 najverovatnije energije su za $\nu = 1, 2, 4$ i 5 , a najmanje verovatna je za $\nu = 3$, tj. ne javlja se. Za unutrašnji sloj $n_z = 2$ najverovatnije energije su za $\nu = 1, 3$ i 5 , a najmanje verovatne su za $\nu = 2$ i 4 .

Kako je broj energetskih stanja duž z pravca jednak broju slojeva, tj. broju njima pridruženih elektrona u modelnoj elektronskoj rešetki, svako stanje je popunjeno tačno jednim elektronom. Dalje, iz tabele 4.1 se uočava da se u posmatranom slučaju (idealan simetričan film) na svakom čvoru kristalnog sloja nalazi tačno jedan elektron, koji može da poseduje pet energija sa različitim verovatnoćama koje su komentarisane u prethodnom pasusu. Za proizvoljan broj slojeva filma ($N_z + 1$) važi sledeća relacija, koja ukazuje da je zbir svih verovatnoća nalaženja elektronskih energija jednaka broju mogućih stanja:

$$\sum_{\nu=1}^{N_z+1} \sum_{n_z=0}^{N_z} P_{n_z}^\nu = N_z + 1. \quad (4.48)$$



Slika 4.3: Distibucija diskretnih elektronskih energija po slojevima filma

5. Zaključak

Na osnovu modela elektronskog podsistema u idealnim kristalnim filmovima nadjeni su energetski spektri (moguća energetska stanja) elementarnih nosilaca nanelektrisanja i proučene su prostorne raspodele energetskih stanja po slojevima filma. Na osnovu sprovedenih analiza se došlo do sledećih važnijih rezultata.

1. Pokazane su bitne razlike u zakonu disperzije nanelektrisanja u filmovima u odnosu na neograničene kristale, kao isključive posledice postojanja granica sistema. Energetski spektri poseduju dva gepa, čije veličine 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. Povećanjem broja slojeva filma povećava se broj diskretnih stanja unutar zone dozvoljenih energija, kao i sama širina ove zone.
3. Spektar elektrona u film-strukturama poseduje jedan donji i jedan gornji energetski gep. Posledica postojanja donjeg energetskog gepa može da se tumači na sledeći način: on odgovara energiji osnovnog stanja elektronskog sistema i predstavlja najmanju energiju koju treba uložiti da bi u filmu egzistirao elektronski gas.
4. Verovatnoće nalaženja elektrona u filmu pokazuju simetriju kako prostornu (pri određenoj energiji, tj. parametru ν), tako i energetsku (za određeni sloj n_z). Vrednosti im opadaju sa povećanjem debljine filma, dok je njihov zbir uvek jednak broju slojeva, tj. dozvoljenih energetskih stanja ($N_z + 1$).

6 . Literatura

1. Ch. Kittel: UVOD U FIZIKU ČVRSTOG STANJA,
Sav. Admin. Beograd 1970.
2. B. S. Tošić: STATISTIČKA FIZIKA,
PMF IF, Novi Sad 1978.
3. I. Supek: TEORIJSKA FIZIKA I STRUKTURA MATERIJE,
Školska knjiga, Zagreb 1977.
4. A. S. Davydov: TEORIJA TVERDOGO TELA,
Nauka, Moskva 1976.
5. Lj. Ristovski: TEORIJA KONDENZOVANOG STANJA,
Fizički fakultet, Beograd 1994.
6. D. Raković: FIZIČKE OSNOVE I KARAKTERISTIKE
ELEKTROTEHNIČKIH MATERIJALA,
Elektrotehnički fakultet, Beograd 1995.
7. V. V. Schmidt: VVEDENIE V FIZIKU SVERHPROVODNIKOV,
Nauka, Moskva 1982.
8. D. S. Mitrinović: UVOD U SPECIJALNE FUNKCIJE,
Gradj. knjiga, Beograd 1972.
9. I. S. Gradshtejn i I. M. Ryzhik: TABLYCI INTEGRALOV, SUMM,
RYADOV I PROIZVEDENII,
Fizmatgiz, Moskva 1962.
10. S. M. Stojković i S. K. Jaćimovski
SUPERPROVODNOST - FENOMEN, EFEKTI I MATERIJALI
Fullerenes and Nanotubes Review 1/4, 5-18 (1997).
11. J. P. Šetrajčić, S. M. Stojković, S. Lazarev, D. Lj. Mirjanić and S. K. Jaćimovski
CHARGE CARRIERS DENSITY OF STATES IN THIN
SUPERCONDUCTIVE FILMS
Proceedings 4th Cryogenics, 103-106 (1996).
12. S. K. Jaćimovski, S. M. Stojković, A. Slavković,
J. P. Šetrajčić, D. Lj. Mirjanić and S. Lazarev
ELECTRON STATES IN CRYSTAL FILM-STRUCTURES
Zbornik Matice sprske (pr. nauke) 90, 95 (1996).
13. D. Lj. Mirjanić, J. P. Šetrajčić, S. M. Stojković, I. D. Vragović and S. K. Jaćimovski
ELECTRON STATES OF ULTRATHIN CRYSTALS
Proceedings 21th MIEL, 121-124 (1997).

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- Redni broj:
RBR
- Identifikacioni broj:
IBR
- Tip dokumentacije:
Monografska dokumentacija
TD
- Tip zapisa: *Tekstualni štampani materijal*
TZ
- Vrsta rada: *Diplomski rad*
VR
- Autor: *Danijela Šijačić, br.dos. 581/92*
AU
- Mentor: *Dr Jovan Šetrajčić, redovni profesor, PMF, Novi Sad*
MN
- Naslov rada: *Elektronska konfiguracija u kristalnim filmovima*
NR
- Jezik publikacije: *Srpski (latinica)*
JP
- Jezik izvoda: *Srpski*
JI
- Zemlja publikovanja: *Jugoslavija*
ZP
- Uže geografsko područje: *Vojvodina*
UGP
- Godina: *1998.*
GO
- Izdavač: *Autorski reprint*
IZ
- Mesto i adresa: *Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad*
MA
- Fizički opis rada: *(6/30/12/0/7/8/1)*
FO
- Naučna oblast: *Fizika*
NO
- Naučna disciplina: *Fizika čvrstog stanja*
ND
- Predmetna određenica / ključne reči:
kristalni filmovi, elektroni, zakon disperzije, gustina stanja
PO
- Čuva se: *Biblioteka Instituta za fiziku, PMF, Novi Sad*
- Izvod: *U radu je primenjen metod jednočestičnih talasnih funkcija za ispitivanje uticaja granica film-struktura na energetski spektar i moguća stanja elektrona (elektronski zakon disperzije). Dobijeni rezultati predstavljeni su grafički i izvršene su analize, odnosno poređenja tih rezultata sa odgovarajućim u idealnim beskonačnim strukturama. Na osnovu toga je odredjena raspodela elektronskih energija po slojevima filma.*
IZ
- Datum prihvatanja teme od strane Veća:
27.03.1998.
DP
- Datum odbrane:
29.04.1998.
DO
- Članovi komisije:
Predsednik:
Dr Ljiljana Mašković,
vanr. profesor, PMF, Novi Sad
Članovi:
Dr Jovan Šetrajčić,
redovni profesor, PMF, Novi Sad
Dr Radomir Kobilarov,
vanr. profesor, PMF, Novi Sad
KO