

D-263

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

Примљено: 26 -01- 1989			
Орг. јед.	Број	Датум	Вредност
03	10/6		

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

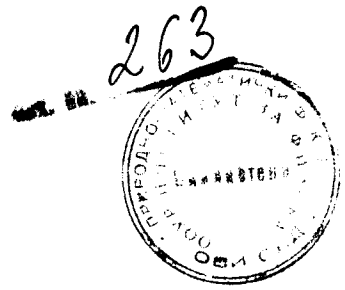
DIPLOMSKI RAD

**TEMA: MASENA DEFORMACIJA
I SUPERPROVODLJIVOST**

KANDIDAT:

MILAN PANTIĆ

NOVI SAD, 1989.



Korisim priliku da se zahvalim prof. dr. Jovanu P. Šetrajčiću na pomoći prilikom izbora i izrade ove teme.

Želja mi je, takode, da pozdravim i zahvalim se Voji i Rokiju i još mnogima koje nisam pomenuo, u nadi da ću i dalje uživati njihovu drugarsku pomoć.

Milan

S A D R Ž A J

UVOD

GLAVA 1: Niskotemperaturna superprovodljivost	1
1.1 Pojam superprovodljivosti	1
1.2 Sparivanje elektrona	5
1.3 Kriterijum superfluidnosti čestica	6
1.4 BCS - teorija superprovodljivosti	9
GLAVA 2: Pojava superprovodnih keramika	12
2.1 Pregled eksperimentalnih činjenica	12
2.2 Dobijanje superprovodnih keramika	13
2.3 Karakteristike superprovodnih keramika	14
2.4 Energetski procep	15
2.5 Kritički osvrt na eksperimentalne rezultate	17
2.6 Pregled mogućih mehanizama	18
GLAVA 3: Masena deformacija struktura	23
3.1 Fononi u kristalima	23
3.2 Narušenje simetrije i eliminacija akustičke fononske grane	27
3.3 Hamiltonijan fononskog podsistema i jednačine kretanja	29
3.4 Testiranje modela	33
ZAKLJUČAK	36
LITERATURA	37

U V O D

Od otkrića superprovodljivosti (1911), superprovodljivost na sobnoj temperaturi bila je san kako naučnika tako i pisaca naučne fantastike. U poslednjih petnaest godina ovi snovi su se isprepletali sve do novembra 1986. kada je konačno objavljena superprovodljivost na temperaturi preko 30K. Sinteza novih visokotemperaturnih materijala (oksidnih keramika) predstavlja početak nove tehnološke revolucije, a smatra se da će sa primenom ovih materijala doći do većih promena u tehničkom i tehnološkom smislu, nego što je to učinila poluprovodnička i mikroelektronska tehnologija.

Do 1987. godine dobijeni materijali koji ostaju superprovodnici u tečnom azotu bili su mašta. Sada je to realnost. Na ulogu mašte u oblasti superprovodljivosti polažu pravo samo stvaranje "sobno-temperaturnih" superprovodnika. Kakve prepreke na putu postoje za sada su nepoznate i $T \sim 300 - 500K$ je u principu dostižna, mada nikakva garancija u tom smislu se ne sme davati. Jedna od najvećih prepreka daljem povećanju superprovodne kritične temperature (dodanas najveća dostignuta je oko 125K) je ta da se mehanizam ovog superprovođenja ne poznaje. Dosta velik broj eksperimenata ukazuje da su fononi prisutni u keramičkim strukturama. Elektron-fonon interakcija, prema BCS modelu, ne može da objasni postizanje kritičnih temperatura iznad 40K. Najnovija istraživanja pokazuju da se u sistemu visokotemperaturnih keramika umesto akustičkih pojavljuju optičke fononske grane. U ovom radu analiziran je fononski spektar u modelu strukture sa narušenim rasporedom masa. Rad treba shvatiti kao doprinos razrešenju egzistencijalnog pitanja mogućih mehanizama kod visokotemperaturnih superprovodnika.

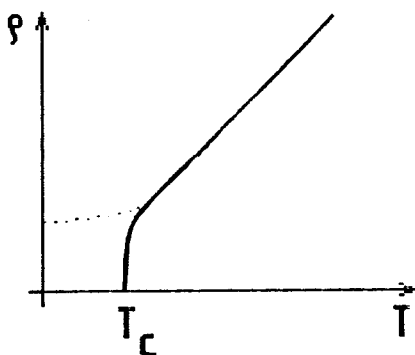
U prvoj glavi rada dat je pojam superprovodnosti i objašnjen mehanizam niskotemperaturne (BCS) superprovodljivosti. U drugoj glavi predstavljeni su rezultati najnovijih eksperimentalnih radova i mogućih mehanizama superprovođenja u oksidnim keramikama. Treća glava rada posvećena je eliminaciji akustičkih fonona u modelu koji, na specifičan način, odražava strukturnu situaciju kod novih superprovodnika.

Glava 1

Niskotemperaturna superprovodljivost

1.1. Pojam superprovodljivosti

Važan korak u razvoju fizike niskih temperatura učinio je Kamerlingh-Onnes koji je 1908. godine dobio tečni helijum. Mereći električni otpor platine i zlata Kamerlingh-Onnes je zapazio da na dovoljno niskim temperaturama ($T \rightarrow 0$) električni otpor teži prema konstantnoj vrednosti (sl. 1.1). Nastavljajući analogna ispitivanja na živi opazio je 1911. godine da električni otpor u blizini $T_c = 4\text{K}$ naglo pada na nulu.

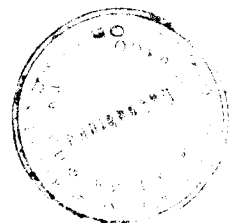


Sl. 1.1: Električni otpor superprovodnika u blizini apsolutne nule (iz [1], str. 78).

Proticanje električne struje ispod neke kritične temperature vrši se praktično bez ikakvog otpora, pa se ta pojava naziva superprovodljivost (SP), a odgovarajuće supstance superprovodnici. Ovakve osobine pokazuju neki metali i metalne legure (videti u [2], gl. 1).

Superprovodno stanje je po mnogo čemu specifično stanje materijala. Ono se bitno razlikuje od ostalih mogućih stanja sistema po sledećim osobenostima:

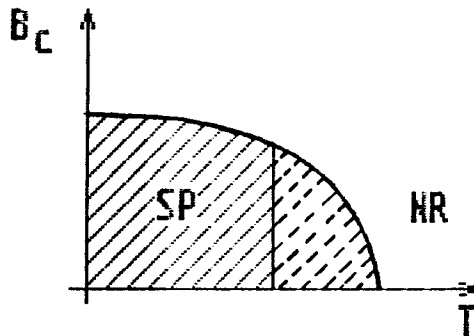
a) Dovoljno jako magnetno polje "razara" SP stanje, a prag jačine ili indukcije magnetnog polja, kad počinje prelaz iz SP u normalno stanje (NR), naziva se kritičnim poljem (B_c).



Ono zavisi od temperature i ta zavisnost je približno sledećeg oblika (iz [1], str. 78):

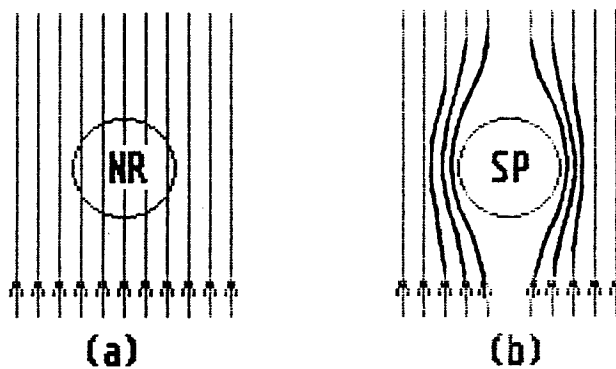
$$B_c = B_{c0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \quad (1.1.1)$$

a prikazana je i na slici 1.2. Vidi se da porast magnetnog polja vodi smanjenju kritične temperature.



Sl. 1.2: Zavisnost kritične jačine magnetnog polja od temperature (iz [2], str. 28).

b) Drugo važno svojstvo superprovodljivosti je da je u unutrašnjosti superprovodnog uzorka jačina magnetnog polja uvek jednaka nuli, tj. superprovodnici, kada se nađu u spoljašnjem magnetnom polju, istiskuju (sl. 1.3) iz sebe linije magnetnog polja. Ova pojava poznata je pod imenom Meissner-ov efekat (1933).

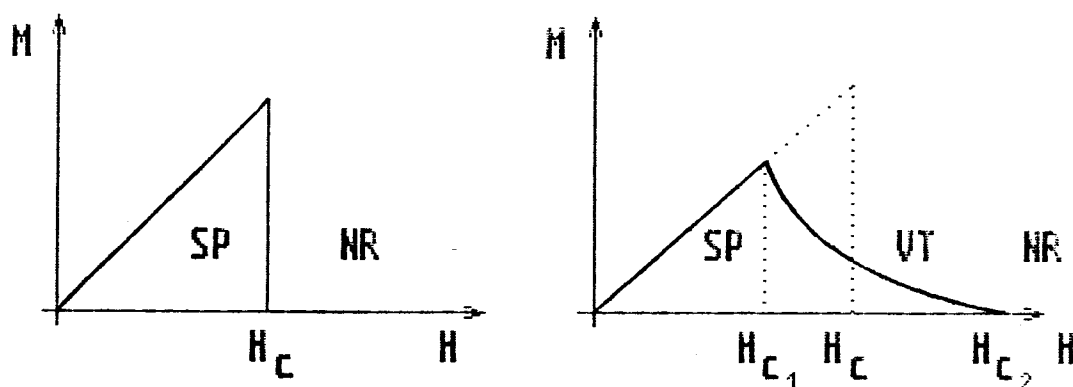


Sl. 1.3: Silnice magnetne indukcije oko uzorka u normalnom (a) i superprovodnom (b) stanju (iz [4], str.647).

Kako je jačina magnetnog polja unutar uzorka nula, znači da se superprovodnik ponaša kao idealni dijamagnetik (dijamagnetici imaju negativnu susceptibilnost $\chi < 0$).

c) Zanimljiva je još jedna osobina superprovodnika, koja za razne izotope istog superprovodnog elementa uspostavlja vezu između kritične temperature T_c i mase atoma izotopa od kojih je formirana kristalna rešetka u (približnom) obliku: $T_c \sqrt{M} = \text{const}$. To je tzv. izotopski efekt. Ovo ukazuje na to da je nastajanje superprovodnog stanja u tesnoj vezi sa oscilacijama kristalne rešetke.

d) Na slici 1.4 data je zavisnost magnetizacije M (parametar magnetne uredenosti sistema [2]) u funkciji jačine spoljašnjeg polja H .



Sl. 1.4: Kriva magnetizacije SPR u funkciji jačine spoljašnjeg magnetnog polja (iz [2], str. 29), u slučaju SPR prve (a) i druge (b) vrste.

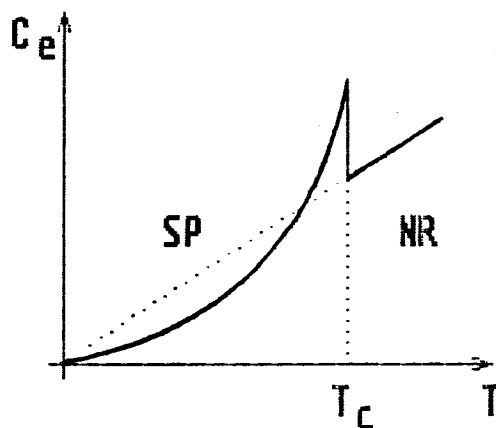
Poraste li spoljašnje polje porašće i magnetizacija. Taj porast traje sve dok polje ne dostigne kritičnu vrednost H_c . Tada polje prevodi uzorak u normalno stanje (NR) i magnetizacija postaje jednaka nuli. Takvi materijali nazivaju se SP prve vrste (sl.1.4a), za razliku od ovih superprovodnika, SP druge vrste (sl.1.4b) mogu da se nalaze i u mešanom ili tzv. vrtložnom stanju (VT) (videti [4] str. 648). Ovakvi materijali koriste se za pravljenje superprovodljivih magneta.

e) Za razliku od normalnog metala toplotni kapacitet super-

provodnika nije linearna funkcija temperature ($c_v = \text{const} \cdot T$; [4], str. 648), i manji je od toplotnog kapaciteta NR stanja. Smanjenje entropije pri prelazu iz NR u SP stanje ukazuje na to da je SP stanje urednije (jer je entropija mera "neuređenosti" sistema); velika većina termički pobuđenih elektrona u NR stanju, uređuje se pri prelazu u SP stanje.

Na temperaturama prelaza NR→SP toplotni kapacitet elektrona doživljava nagli skok sl.1.5, a ispod te temperature pada prema nuli. U području $T \ll T_c$ temperaturna zavisnost toplotnog kapaciteta može se predstaviti eksponencijalnom funkcijom:

$$C_e = A e^{-\frac{B}{T}}$$



Sl. 1.5: Zavisnost toplotnog kapaciteta od temperature

Forma ovakve krive sugeriše na to da je pobuđeno stanje odvojeno energetske gecom od osnovnog stanja sistema. Širina ovog gema (procepa) zavisi od temperature; on je karakteristika (ali ne i univerzalna) SP stanja i njegovu prirodu objašnjava BCS teorija. Postojanje energetske gema sugeriše na to da se elektroni u SPR mogu shvatiti kao smeša dva fluida (videti u [2], str. 30): elektronski gas kao da je sastavljen od "kondenzovanih" i "normalnih" elektrona. Pri tome je kretanje kondenzovanih ili SP elektrona superfluidno (SF), odnosno, ne doprinosi električnom otporu metala, ali zato samo oni učestvuju u prenosu elektriciteta.

SP elektroni su smešteni u osnovnom stanju koje je energetske gecom odvojeno od stanja NR elektrona (sl.1.5). Prelaz elektrona iz NR u kondenzovano stanje započinje kada se uzorak ohladi

na vrednost kritične temperature. Što je temperatura dublje ispod kritične temperature, to će veći postotak elektrona biti u kondenzovanom stanju. U graničnom slučaju $T = 0K$ svi elektroni će biti kondenzovani. Naravno, kondenzovani elektroni daju eksponencijalan doprinos toplotnom kapacitetu, što objašnjava ponašanje toplotnog kapaciteta u blizini apsolutne nule.

Na postojanje energetske gepa upućuju i merenja apsorpcije elektromagnetnih talasa. Ako je energija upadnih fotona $h\nu$ niža od širine energetske gepa do apsorpcije neće doći, a ako je energija ovih fotona tačno jednaka širini gepa, kondenzovani elektroni (iz osnovnog stanja) apsorbovaće fotone i prelaziti u pobuđeno stanje. To se registruje naglim povećanjem koeficijenta apsorpcije i smanjenjem koeficijenta refleksije i transparenције. Iznad ove frekvencije optičke osobine SPR biće iste kao i kod normalnog metala.

1.2. Sparivanje elektrona

Objašnjenje fenomena superprovodljivosti lakše se može shvatiti ako se ukratko izloži mikroteorija superfluidnosti (SF). Iako otkrivena kasnije (1938), SF je pre objašnjena nego SP. Naime, eksperimentalno je konstatovano da tečni helijum protiče kroz kapilare bez trenja ([3], str. 131).

Ovu osobinu je imao samo He-4 čiji je ukupan spin ravan nuli. Od samog početka bilo je jasno da su SP i SF pojave uzrokovane kolektivnim ponašanjem (mnoštva) čestica. U sistemu čestica sa celobrojnim spinom (bozonski sistem) dozvoljeno je okupljanje čestica na jednom energetske nivou. Pošto su atomi tečnog He-4 u stvari bozoni, to je onda u takvom sistemu moguće očekivati kolektivnu kondenzaciju ovih atoma na jednom nivou.

Upravo tom idejom se rukovodio Боголюбов kada je objasnio superfluidnost (za Bose-čestice ne postoji ograničenje za svojstvene vrednosti operatora broja čestica).

Pošto svaki sistem teži da zauzme stanje najniže energije, jasno je da će se atomi He-4 sakupljati u stanju sa nultom kinetičkom energijom ili u stanju sa nultim impulsom. O impulsima ravnim nuli ima smisla govoriti u sistemu reference vezanom za tečnost, pošto je tečnost u kretanju. Ovo skupljanje čestica u stanju sa nultim impulsom na jednom energetske nivou naziva se Bose-Einstein-ova kondenzacija (BAK), a čestice čiji je impuls ravan nuli obrazuju tzv. kondenzat. Mali broj čestica će imati impulse različite od nule $p \neq 0$ i one se mogu

shvatiti kao pobuđenja koja se javljaju usled trenja tečnosti sa zidovima suda.

1.3. Kriterijum superfluidnosti čestica

Kinetička energija dela tečnosti mase M , koja se kreće brzinom v je:

$$E = \frac{Q^2}{2M}, \quad Q = Mv \quad (1.3.1)$$

Usled trenja molekuli tečnosti se ekscitiraju. Neka je impuls jedne ekscitacije p i energija ϵ_p onda je energija mase M tečnosti:

$$E' = \frac{(Q+p)^2}{2M} + \epsilon_p = E + pv + \epsilon_p + \frac{p^2}{2M} \quad (1.3.2)$$

Očigledno je da je $E' < E$, pa je to i uslov za kretanje tečnosti sa trenjem. Zanemarivanjem malog člana $p^2/2M$ nejednakost postaje:

$$\epsilon_p + pv < 0.$$

Jasno da je uslov za kretanje tečnosti bez trenja suprotan tj. $\epsilon_p + pv > 0$. Kriterijum je najstrožiji kada su p i v suprotno usmereni tj. $pv = -pv$. Odatle sledi da je uslov za nastanak superfluidnog kretanja:

$$\frac{\epsilon_p}{p} > v \quad (1.3.3)$$

Kako SF kretanje može biti realizovano sa svim mogućim impulsima potrebno je da minimum veličine ϵ_p/p bude pozitivan, tako da kriterijum SF čestica dobija konačan oblik:

$$v_{cr} \equiv \min v_\varphi = \min (\epsilon_p/p) > 0 \quad (1.3.4)$$

Teorijska analiza SF se, dakle, svodi na ispitivanje spektra elementarnih ekscitacija koje nastaju u sistemu.

Nakon objašnjenja SF jasno je bilo da i objašnjenje pojave SP treba tražiti u efektima BAK.

Kako električni otpor nastaje rasejavanjem elektrona na jonima kristalne rešetke to se odsustvo otpora može razmatrati kao odsustvo trenja između elektrona i jona kristalne rešetke i SP

svesti na SF naelektrisanih čestica.

Međutim kako su elektroni Fermi-čestice, to u takvim sistemima nije moguća kondenzacija. Odgovor je naden u objašnjenju da se ne kondenzuju elektroni već parovi elektrona koji imaju suprotan spin i impulse. Ovakav par nazvan je Cooper-ov par (CP) i on ima ukupan spin ravan nuli, dakle, isto kao i Bose-čestice.

Sistem elektrona u kome se ostvaruje sparivanje elektrona u CP stabilniji je od sistema slobodnih elektrona jer mu je energija osnovnog stanja niža ([2], str. 96). Ovo se pokazuje u poznatoj BCS teoriji (pogl. 1.4) koja polazi od postavke postojanja konstantnog energetskeg gepa oko Fermi sfere (ispod i iznad Fermijevog nivoa). Energetski gep predstavlja energiju veze CP.

Formiranje CP elektrona u superprovodnicima može se shvatiti na sledeći način (videti [1], str. 80). Na niskim temperaturama, kad su oscilacije kristalne rešetke vrlo male, jedan brzi elektron sa energijom bliskom Fermi-evom nivou E_f pri prolazu između pozitivnih jona kristalne rešetke može da privuče ove jone. Time je deformisana kristalna rešetka i povećana njena oscilatorna energija, a kako je ona kvantovana elektron u ovom procesu može da joj preda jedan kvant energije - fonon. Ovi pomereni joni zajedno sa elektronom obrazuju pozitivno naelektrisan skup čestica, a ako pored njega proleti drugi elektron on će privući ove jone, i prvi elektron, primajući od kristalne rešetke energiju koju joj je prvi elektron predao. Tako je kristalna rešetka dovedena u svoje prvobitno stanje, a rezultat toga procesa je takav kao da su se elektroni međusobno privukli posredstvom kristalne rešetke; time je formiran jedan CP. Na taj način je, u krajnjoj liniji, prelaskom virtuelnog fonona sa jednog elektrona na drugi ostvarena slaba privlačna interakcija između njih. Do jakog uzajamnog privlačenja elektrona može doći tek ako je međudelovanje elektrona s fononima veliko. To tumači paradoksalan rezultat da metali koji su na normalnim temperaturama slabi provodnici poprimaju u blizini apsolutne nule svojstvo SP. Glavna osobina SPR, potpuno nestajanje električne otpornosti, sada se može objasniti ponašanjem CP. Normalna otpornost potiče od rasejanja pojedinačnih elektrona, koji pri sudarima menjaju impuls. Cooper-ovi parovi, takođe, doživljavaju sudare, ali promenu impulsa jednog člana u paru kompenzuje suprotna promena impulsa drugog člana. To znači da je ukupni impuls para očuvan. Drugim rečima, par vezanih elektrona ne trpi gubitke u impulsu, a struja elektronskih parova prolazi kroz metal bez gubitaka u energiji - ne postoji električni otpor.

Otpor se pojavljuje kad se temperatura poveća iznad temperature prelaza u normalno stanje. Tada toplotno kretanje prouzrokuje raspadanje parova.

Da bi se CP razrušio potrebno je utrošiti energiju koja je jednaka energiji veze toga para. Postojanje vezanih stanja elektona teorijski je rešio Fröhlich. Da bi se izložila Fröhlich-ova teorija nastanka privlačenih meduelektonskih sila potrebno je formulirati hamiltonijan elektron-fonon interakcije.

Dakle, hamiltonijan sistema elektona u kristalu se može napisati u obliku ([2], str. 98):

$$H = H_{e1} + H_p + H_{e1-p}, \quad (1.3.5)$$

gde su

$$H_{e1} = \sum_{\mathbf{k}} X_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}; \quad X_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu, \quad (1.3.6)$$

- hamiltonijan elektronskog podsistema,

$$H_p = \sum_{\mathbf{k}} Y_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}}; \quad Y_{\mathbf{k}} = \hbar v_s k \quad (1.3.7)$$

- hamiltonijan fononskog podsistema,

$$H_{e1-p} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{kq}} F_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k-q}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger});$$

$$F_{\mathbf{q}} = -i \bar{W} (\hbar q / 2M v_s)^{1/2}, \quad (1.3.8)$$

-hamiltonijan interakcije elektronskog i fononskog podsistema (svi napisani u impulsnom prostoru).

Rukovođen idejom da elektron-fonon interakcija može da izazove privlačenje između elektrona [2] i [6], Fröhlich je izvršio unitarnu transformaciju hamiltonijana (1.3.5) sa ciljem da elektron-fonon interakciju (koja može da bude velika) zameni nekom ekvivalentnom "malom" elektron-elektron interakcijom koja bi se provodila virtuelnom izmenom fonona:

$$\hat{H}_{e1-p} = e^{-\hat{S}} \hat{H} e^{\hat{S}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu}}{\nu!} \left[\hat{S}, \left[\hat{S}, \dots, \left[\hat{S}, \hat{H} \right] \dots \right] \right]_{\nu\text{-puta}}, \quad (1.3.9)$$

gde je \hat{S} -antiermitski operator ($\hat{S}^{\dagger} = -\hat{S}$)

$$S = S_1 - S_1^{\dagger}, \quad S_1 = \sum_{\mathbf{kq}} \lambda_{\mathbf{kq}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k-q}} b_{\mathbf{q}} \quad (1.3.10)$$

Prozvoljna funkcija $\lambda_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$ bira se tako da se iz ekvivalentnog hamiltonijana eliminiše deo linearan po fononskim operatorima:

$$\lambda_{\mathbf{k}\mathbf{q}} = F_{\mathbf{q}} [\sqrt{N} (X_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - X_{\mathbf{k}} + Y_{\mathbf{q}})]^{-1} \quad (1.3.11)$$

Ako se dobijeni rezultat usrednji po fononskom vakuumu $|0\rangle_p$ (posmatra se samo spontana emisija fonona):

$$H_{\text{eff}} = \langle 0 | H_{\text{eq}} | 0 \rangle_p,$$

i izdvoji samo deo koji odgovara procesima između elektrona sa suprotnim impulsima (samo oni mogu da dovedu do BAK) dolazi se do sledećeg efektivnog hamiltonijana:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} X_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \frac{|F_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}|^2 Y_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{(X_{\mathbf{k}} - X_{\mathbf{q}})^2 - Y_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^2} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{-\mathbf{q}} a_{-\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}}. \quad (1.3.12)$$

Rezultat Fröhlich-ove transformacije je zamena elektron-fonon interakcije iz (1.3.5) efektivnom elektron-elektron interakcijom u (1.3.12). Pitanje je pod kojim uslovima će ova interakcija biti privlačna. Znak drugog sabirka zavisi od znaka imenioca i ako je

$$|\mathbf{k}-\mathbf{q}|^2 \ll k_0 = 2 m v_s / \hbar \sim 10^8 \text{ m}^{-1}$$

onda je interakcija privlačna.

Efektivna elektron-elektron interakcija, koja nastaje kao rezultat virtuelne izmene fonona, izaziva privlačenje između elektrona sa suprotnim impulsima u domenu impulsa bliskih Fermijevim.

1.4. BCS-teorija superprovodljivosti

Koristeći rezultate Fröhlich-ovih analiza Bardeen, Cooper i Schrieffer [6] su dali modelni hamiltonijan elektronskog sistema koji je trebao da objasni superprovodljivost. Ograničivši se samo na elektrone sa suprotnim impulsima uključujući i spinove, hamiltonijan BCS modela može da se napiše u obliku:

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} X_{\mathbf{k}} [a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\frac{1}{2}) a_{\mathbf{k}}(\frac{1}{2}) + a_{-\mathbf{k}}^{\dagger}(-\frac{1}{2}) a_{-\mathbf{k}}(-\frac{1}{2})] - \\ - \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{kq}} W_{\mathbf{kq}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\frac{1}{2}) a_{-\mathbf{k}}^{\dagger}(-\frac{1}{2}) a_{-\mathbf{q}}(-\frac{1}{2}) a_{\mathbf{q}}(\frac{1}{2}) \quad (1.4.1)$$

pri čemu je:

$$W_{\mathbf{kq}} = \begin{cases} W = \text{const} > 0, & k_F - k_G \leq k, q \leq k_F + k_G \\ 0, & \text{van intervala,} \end{cases} \quad (1.4.2)$$

a k_G je granični impuls i $k_G < k_0 \sim 10^8 \text{ m}^{-1}$. Ako se izvrši kano- nička transformacija Боголюбов-а (videti npr. u [3]) prelazeći sa Fermi-operatora $a_{\mathbf{k}}$ na nove operatore $\alpha_{\mathbf{k}}$ pomoću realnih i parnih funkcija $u_{\mathbf{k}}$ i $v_{\mathbf{k}}$ (ustvari, izvrši se dijagonalizacija hamiltonijana):

$$a_{\mathbf{k}}(\frac{1}{2}) = u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}(1) + v_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger}(2) \\ a_{-\mathbf{k}}(-\frac{1}{2}) = u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}(2) - v_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger}(1) \quad ; u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1 \quad (1.4.3)$$

Ako se to uvrsti u gornji hamiltonijan i zanemare forme četvrtog reda po operatorima α i α^{\dagger} i izvrši stabilizacija hamiltonijana koja zahteva eliminaciju članova proporcional- nih $\alpha^{\dagger} \alpha^{\dagger}$ i $\alpha \alpha$, dobija se jednačina:

$$2X_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} - \Delta (u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2) = 0, \quad \Delta = \frac{W}{2N} \sum_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}}, \quad (1.4.4)$$

gde su:

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} (1 + \frac{X_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}}), \quad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} (1 - \frac{X_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}}}). \quad (1.4.5)$$

Hamiltonijan tada prelazi u:

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} (X_{\mathbf{k}} - \frac{X_{\mathbf{k}}^2 - \frac{1}{2} \Delta^2}{\epsilon_{\mathbf{k}}}) + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu=1}^2 \epsilon_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\nu) \alpha_{\mathbf{k}}(\nu), \quad (1.4.6)$$

pri čemu je energija elementarnih ekscitacija:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = (X_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2}. \quad (1.4.7)$$

Dobijeni izraz se odnosi na uski sloj impulsa debljine $2k_G$ oko impulsa k_F ($k \in [k_F \pm k_G]$, $k_G \leq 0.5k_0$) Fermi-sfere.

Kako je $\min v_{\phi} = \sqrt{2} p_F / m$; $p_F = \hbar k_F$, zadovoljen je uslov SF. Ovaj izraz je dobijen uz pretpostavku da je $\Delta \neq 0$. Operatori α^+ i α kreiraju i anihiliraju Cooper-ove parove, a do njihove kondenzacije, ako se o njoj uopšte može govoriti, dolazi do njihove kondenzacije u stanju sa impulsima $p = p_F$. Veličina Δ (energetski gep) se određuje iz (1.4.4), koja se svodi na:

$$1 = \frac{W}{2N} \sum_{\mathbf{k}} (X_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2)^{-1/2} \quad (1.4.8)$$

Rešenje ove jednačine na apsolutnoj nuli daje:

$$\Delta(0) = 2 \frac{\hbar}{m} k_F k_G \exp\left(-\frac{4\pi^2 \hbar^2}{W m k_F a^3}\right). \quad (1.4.9)$$

Vidi se da Δ raste sa porastom konstante efektivne elektron-elektron interakcije W . Za Δ BCS teorija daje tipične vrednosti od 10^{-3} do 10^{-2} eV.

Uzimanjem temperaturnih efekata u obzir, Δ opada sa porastom temperature T i na nekoj temperaturi T_c postaje jednako nuli ([1] ili [2]):

$$T = \left(\frac{\gamma}{\pi k_B}\right) \Delta(0) \sim 10 \text{ do } 20 \text{ K}, \quad (1.4.10)$$

$\gamma = e^C$, $C = 0.577...$ (Euler-ova konstanta).

Osnovna zamerka ovom modelu je uzimanje konstantne interakcije $W_{\mathbf{kq}}$ zbog koje je gep Δ nezavisan od talasnog vektora (u radu [2] pokazuje se da postoji ova zavisnost od \mathbf{k}).

Glava 2

Pojava superprovodnih keramika

2.1. Pregled eksperimentalnih činjenica

Ka otkriću visokotemperaturne superprovodljivosti (u daljem tekstu (VTS)) naučnici su išli dvama putevima.

Hemičari su dobili još 1973.god. metalne keramike tipa La_2CuO_4 i ispitivali uticaj različitih primesa na njihova svojstva.

Fizičari su tražili superprovodne okside. U 1973.godini bilo je otkriveno jedinjenje $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ u kojem je temperatura prelaza u SP stanje T_c dostigla 13,7K; u 1974. godini sintetizovana je keramika $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ sa perovskitnom strukturom i $T_c = 13\text{K}$.

Vrlo važan korak učinjen je 1979. godine u radovima sovjetskih naučnika [7]. Oni su sintetisali keramike La-Ba-Cu-O, La-Sr-Cu-O, La-Ca-Cu-O i ceo niz drugih i pokazali su da oni imaju metalni karakter električnog otpora.

Krajem 1986. godine pojavio se rad švajcarskih fizičara (J. G. Bednorz i K. A. Müller) u kojem je bila otkrivena superprovodna keramika La-Ba-Cu-O s početnom temperaturom prelaza u superprovodno stanje $T_{co} = 35\text{K}$ [8].

Početkom 1987. godine grupa saradnika "Bell" laboratorije i univerziteta iz Tokija, pronašli su superprovodljivu keramiku La-Sr-Cu-O s $T_{co} = 40\text{K}$. Oštrina prelaza u superprovodno stanje ovih uzoraka bila je $\Delta T = 1,4\text{K}$. Na taj način završio se dug period tzv. "vodonične" superprovodljivosti, i nasrtupilo je vreme "neonske" superprovodljivosti. U februaru 1987. godine dostignute su vrednosti $T_{co} = 48,6\text{K}$ za La-Sr-Cu-O keramiku i $T_{co} = 46,3\text{K}$ za La-Ba-Cu-O. Takođe je bilo saopšteno [7] o $T_{co} \sim 56 - 60\text{K}$ na jednom od uzoraka La-Ba-Cu-O. Treba pomenuti napor japanskih fizičara koji su dobili jedinjenje Nb-Ge-Al-O koji je sadržao 20% kiseonika i imao je $T_{co} = 44,5\text{K}$.

Sledeći veoma bitan korak bio je otkriće keramike Y-Ba-Cu-O s $T_{co} = 93\text{K}$. Na jedinjenjima te keramike drugog sastava bila je dostignuta $T_{co} = 102\text{K}$. Na taj način, "neonski" period superprovodljivosti brzo je smenjen "azotnim" periodom.

Verovatno, novi tip "sobne" superprovodljivosti koji se nalazi u novijim saopštenjima govore o prelazima koji se dešavaju pri $T_{co} = 230 - 250\text{K}$ i čak na sobnoj temperaturi!

2.2. Dobijanje SP keramika

Danas postoji više metoda dobijanja SP keramika. Sve one se mogu svrstati u dva vida:

- a) Taloženje iz rastvora i
- b) Pečenje praška.

Najpre se smesa rastvora odgovarajućih azotnooksidnih soli obrađuje rastvorom NaOH. Zatim se talog ispira vodom da bi se udaljio Na. Osušeni talog se isitni i zagreva od 500 do 600°C (2 časa), ponovo isitni, presuje u tablete (pritisak oko 300 MPa) i prekaljuje pri temperaturi od 900 do 1000°C na vazduhu u vremenu od 60 časova s dvostrukim ponovnim sitnjenjem i presovanjem.

Naime, kod svih tih tehnika se pravi mešavina oksida La, Ca, Ba, ili Sr i Cu koja se zatim satima greje na temperaturama od 800 - 1000°C zavisno od mešavine, pa se dobijena čvrsta materija drobi i sinteruje na temperaturama oko 1200°C.

Nema pouzdanosti da je uzorak ravnomerno čvrsto telo, a još manje pravilan kristal. Većina uzoraka izgleda da je prepunjena prazninama, i ne deluje čisto i uređeno što bi se očekivalo od superprovodnika.

Prirodno se nameće pitanje, kako oksid može da bude superprovodnik?

Takođe iznenađuje i činjenica - da neznatne promene fizičkih uslova ili hemijskog sastava mogu potpuno da promene prirodu materijala. SP oksidi su materijali koji idealno formiraju kristale u kojima dva različita tipa katjona (Cu sa jedne strane i La i Ba, Sr, Ca sa druge) formiraju planarne nivoe i u svakom nivou su atomi vezani atomima kiseonika, a nivoi su zatim poredani jedan na drugi. Znači, svaki jon bakra je okružen iskrivljenim oktaedronom kiseonikovih anjona, što daje jaku vezu u bakarnoj ravni ali mnogo slabiju vezu u pravcu normalnom na ravan.

Neki materijali su stvoreni od LaCuO_3 ili La_2CuO substitucijom na primer Cu atoma La. Međutim ni jedan od polaznih materijala nije SP. Situacija je slična kao kod grafita koji nije SP. Razlog je taj što je grafit isključivo poluprovodnik, ali bez konačnog gepa; naime gustina elektronskih stanja u funkciji energije $N(E)$ smanji se u neznatno mali pojas na Fermijevom nivou.

Zanemarljivo mala gustina stanja na Fermijevom nivou, bori se protiv SP, koja zavisi od interakcije između mobilnih elektrona i vibracija rešetke (fonona). Elektroni koji učestvuju u SP bili bi oni koji leže blizu vrha popunjene zone i mogu se

lako pobuditi energijama reda veličine kvanta vibracije rešetke (fononima) u grafitu. Broj tih elektrona je mali.

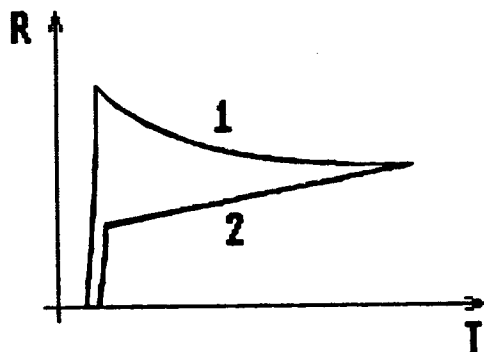
Kod pravljenja oksidnih SP trik je da se aranžira takva gustina elektronskih stanja da se dobije širok pojas na Fermijevoj energiji. Gustina stanja na Fermijevom nivou nije jedini kriterijum da bi došlo do SP na visokim temperaturama. Potrebno je da nastupi elektronsko sparivanje, što je kod oksida obezbeđeno blizinom susednih bakarih jona i njihovim kapacitetom da egzistiraju u duplom ili trostruko naelektrisanom obliku, što omogućuje jaku izmensku interakciju.

Nekoliko bitnih faktora zato igraju važnu ulogu u spravljanju novih materijala. Zamena grupe II atoma (umesto Lantana) je jedan od načina da se utiče na izmenu elektronskog afiniteta bakarnih jona.

Drugi način promene gustine elektronskih stanja u bakarnim ravnima je vezan za nedostatak kiseonikovih atoma, što se objašnjava time da osobine SP, koji se spravljaју danas, zavise od atmosfere u kojoj su stvoreni.

2.3. Karakteristike SP keramika

Potrebno je posebno istaći činjenicu da je zavisnost električnog otpora R od temperature T (sl. 2.1) povezana sa metodikom i uslovima u kojima se dobijaju jedinjenja (videti [7], str. 560).

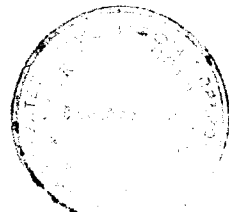


Sl. 2.1: Temperaturna zavisnost $R(T)$ za $(La_{0.9}Sr_{0.1})_2CuO_4$ (preuzeto iz [7], str. 560):

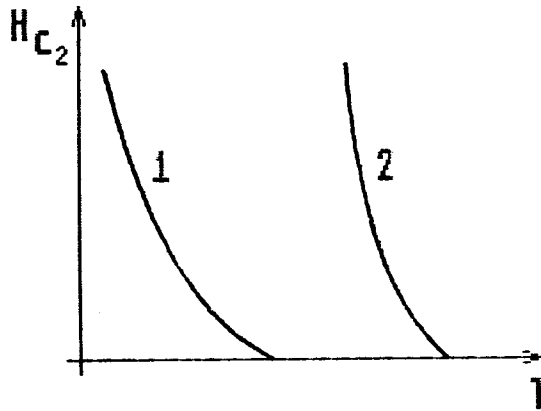
Kriva 1 - uzorak dobijen u vazduhu

Kriva 2 - uzorak dobijen u kiseoniku.

Što se tiče zavisnosti kritičnog magnetnog polja H_{C_2} od teme-



rature, često se sreće zavisnost kao na slici 2.2 (uzeto iz [7], str. 561).



Sl. 2.2: Zavisnost kritičinog magnetnog polja H_{C_2} od temperature za $La_{1.85}Ba_{0.15}CuO_4$ (1) $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (2).

Npr. vrednost za H_{C_1} u $(La,Sr)_2CuO_4$ se ocenjuje od 8-10mT ($T=10K$) do 60mT ($T=4,2K$), a veličina $dH_{C_1}/dT = 0,79 \pm 0,2mT/K$, zatim dH_{C_2}/dT u blizini T_c dostiže 1,78 T/K u $(La,Ba)_2CuO_4$, 2,1T/K u $(La,Sn)_2CuO_4$ i 3T/K u $(Y,Ba)_2CuO_4$.

Treba spomenuti i neke rezultate za kritičnu vrednost gustine struje (detaljnije [7], str. 562). Naprimer za jedinjenje $(La_{0.9}Sr_{0.1})_2CuO_4$ pripremljeno u kiseoniku i koje ima gustinu približno 85% od idealne, dobijena je vrednost $j_c = 6kA/cm^2$ pri $T=4,2K$ i u odsustvu magnetnog polja.

Zavisnost j_c od H pri toj temperaturi i polju od 1-6T bila je vrlo slaba i u polju od 6T, $j_c = 2kA/cm^2$.

Ocena gustine struje za $(La_{0.9}Cr_{0.1})_2CuO_4$ dala je vrednost $1,4 \cdot 10^3 kA/cm^2$ što ukazuje na moguću daleko veću granicu za j_c .

2.4. Energetski procep

Postojanje energetskog procepa, njegova veličina i zavisnost od temperature javljaju se kao važni podaci za ustanovljivanje mehanizma SP novih materijala.

Postoji nekoliko radova ([7], str. 562) u kojima se određuje veličina energetskog gema i to odbijanjem (refleksijom) i propuštanjem infracrvenog (IC) zračenja.

1. Meren je odnos zračenja pri $T=2K$ (SP-stanje) i $T=80K$ (normalno stanje) za jedinjenje $La_{1.38}Sr_{0.17}CuO_4$ pri normalnom

upadu zračenja u intervalu talasnih vektora $10 - 110 \text{ cm}^{-1}$.

Odnos dostiže maksimalnu vrednost (1.2%) pri $k \approx 60 \text{ cm}^{-1}$. Veličina Δ koja je nađena u tom radu iznosi $5 \pm 0,5 \text{ meV}$. Takođe je (videti [7], str.562) meren odnos kod keramika La-Sr-Cu-O i La-Ba-Cu-O u intervalu $10-150 \text{ cm}^{-1}$. Veličina Δ ocenjena je iz razlike apsorpcije u uzorku (jedinjenju) u normalnom (pri $T > T_c$) i SP ($T < T_c = 4.2 \text{ K}$) stanju, dobijenih na osnovu eksperimentalnih podataka. Maksimalna vrednost veličine 2Δ dobijene za La-Ba-Cu-O iznosi $38 \text{ cm}^{-1} \Leftrightarrow 4,7 \text{ meV}$, a za La-Sr-Cu-O $67 \text{ cm}^{-1} \Leftrightarrow 8,3 \text{ meV}$. Nađene vrednosti za Δ znatno su niže od one koju predviđa BCS-teorija.

2. Veličina Δ kod jedinjenja $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ određena je merenjem propuštenih IC zraka. Merenje je vršeno na uzorcima od praha pri normalnom upadu zračenja u intervalu $20-160 \text{ cm}^{-1}$: pri $T=10\text{K}$ dobijeno je $2\Delta=6,19 \text{ meV}$.

Elektronske karakteristike SP stanja

U donjoj tabeli biće dat niz elektronskih karakteristika kao srednja dužina slobodnog puta l , koncentracija provodnih elektrona (nosilaca struje) N , brzina elektrona na površini Fermi sfere v_F , zatim γ^* koeficijent specifične toplote dela elektrona kao i neke druge karakteristike SP stanja - dubina koherentnosti ξ_{rL} , dubina prodiranja $\xi(0)$ r_L i parametar χ Ginzburg-Landaua, dubina koherentnosti BCS ξ_0 - dobijenih za $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ (videti [7], str. 565) i za $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta})$ na osnovu izmerenih T_c , H_{C1} i H_{C2} , χ i otpora. Veličina δ jednaka je $2,1 + 0,05$ (deficit kiseonika). Navedene karakteristike date su u tabeli I.

Tabela I: Karakteristike $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$

Karakteristike	$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$		$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$
	$x=0.075$	$x=0.1$	
T_{CO}, K	41	39.5	93
T_c, K	33.4	36.5	92.5
$H_{C2}(0), \text{T}$	36	53	96-190
$H_c(0), \text{T}$	/	45 ± 3	100 ± 20
$N, 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	~ 5	1	/
$v_F, 10^7 \text{ cm/s}$	0.83-1.24	/	/
$\gamma^* \text{ mJ/molK}^2$	7.3-4.9	2.7	3-5
$\xi_{rL}, \text{\AA}$	30-50	21	~ 22
$\xi_0, \text{\AA}$	34-51	/	/
$\lambda(0)_{rL}, \text{\AA}$	/	2500	~ 1000
χ	/	120	~ 45

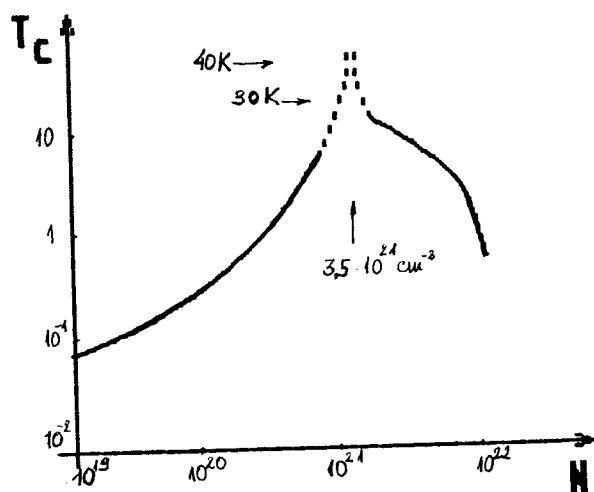
2.5. Kritički osvrt na eksperimentalne rezultate

U vezi sa otkrićem novih materijala teoretičari prave različite modele koji bi mogli objasniti visoke temperature.

Potoji čitav dijapazon tački gledišta koji objašnjavaju SP novih materijala kako na osnovu običnog fononskog mehanizma, tako i različitih varijanti nefononskih mehanizma. Medutim, za eksperimentatore je važno, ne to da ovi modeli više-manje složeno objasne SP takvih keramika, već da oni predkažu konkretne zavisnosti za određene parametre. Niz radova (videti [7], str. 566) pokazuje da u lantanovim keramikama s T_c 30-40K može postojati obični fononski mehanizam SP. Visoke vrednosti za T_c povezane su sa postojanjem "mekih" fononskih moda u tetragonalnoj strukturi keramika.

Jako uzajamno dejstvo elektrona sa tako "mekom" modom pri normalnoj gustini elektronskih stanja $N^*(0)$ može objasniti veličinu T_c u lantanovim keramikama pomoću običnog elektron-fononskog mehanizma.

Za ovakve SP interesantnaj veza T_c sa koncentracijom nosilaca N . Na slici 2.3 (iz [7], str. 568) data je ta veza grafički:



S1. 2.3: Veza T_c s koncentracijom nosilaca za superprovodnike s fononskim mehanizmom.

Sa slike se vidi optimalna vrednost $N = (2 - 5) \cdot 10^{21}$ cm^{-3} za dostizanje visokih temperatura T_c . Pri tom mogu biti dobijene i $T_c > 40\text{K}$, ali treba obezbediti uslove za jaku elektron-fonon interakciju. Osim keramika na osnovu Y, La i Sc, postoje kera-

mike s $T_{c0} > 77,4$ K. Podaci za te keramike dati su u tabeli II. (str. 568 iz [7]). To su materijali tipa $(RE, Ba)CuO_3$.

Tabela II

Materijal	$(RE, Ba)CuO_3$					
	Tm	Er	Ho	Dy	Yb	Eu
T_c, K	92	90	85	85	83	96

Pored ovih podataka koji su izneti u martu 1987. godine, takođe su i dati podaci za $(Y, Ba)CuO_3$ ($T_c = 95$ K), $ScBa_2Cu_3O_{9-\delta}$, $T_c = 93$ K. Takođe, nešto kasnije saopšteno je o izgradnji takvih keramika RE-Ba-Cu-O; gde RE = Eu, Tm, Yb, Lu, s $T_c \sim 80-90$ K. Tada je poznata bila maksimalna vrednost za $T_c = 102$ K (sredina prelaza) dobijena na uzorku $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_{4-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$). uzorku $T_{c0} = 125$ K i $T_{ce} = 90$ K.

Vrednosti za T_c , oko 100 K ili više ne mogu se objasniti običnim fononskim, ili BCS mehanizmom SP.

Prvi nefononski mehanizmi - "polarizacioni" i "eksitonski" - predloženi su još pre četvrt veka.

2.6. Pregled mogućih mehanizama

Problem visokotemperaturne SP počeo je ozbiljno da se rešava 1964. godine, dakle, stavke hipoteze o mogućnosti bitnog povišenja kritične SP temperature.

Otkrićem metalnooksidnih keramika (MOK) s visokom kritičnom temperaturom pokazalo se neočekivano i nije bilo teoretski predviđeno. Predstoji da se ustanovi mehanizam SP spajivanja u materiji MOK (objasniti pre svega da li se on javlja "običnim" fononskim ili nekim drugim nefononskim mehanizmom), zatim da se oceni perspektiva daljeg povišenja T_c .

U metalima, ili metalnim oksidima koji se ponašaju kao metali, elektroni zauzimaju kvantnomehanička stanja (ne više od dva) sve do granične limitujuće energije nazvane Fermijevom energijom E_F . Za ovo postoji dobra eksperimentalna potvrda.

Prve teorije zanemarivale su interakciju elektrona sa fononima, ali je ova interakcija razlog za različite poznate

efekte. Prvo, rasejanje elektrona koje dovodi do električnog otpora kod običnog provodnika se povećava sa temperaturom.

Drugo, može se dokazati, primenom teorije perturbacija, efekat malog povećanja efektivne mase elektrona u stanjima blizu Fermijevog nivoa. Treće je uvođenjem slabe privlačne sile između elektrona. Ova sila sama po sebi ne bi bila dovoljno jaka da vezuje elektrone u parove, da nije i interakcije sa svim ostalim elektronima što se teorijski dokazuje složenom analizom.

Kao što je poznato, elektroni sa energijama blizu E_F (ne u celom pojasu) formiraju Cooper-ove parove, vezani slabom vezivnom energijom reda veličine

$$\hbar\omega \exp\left(-\frac{1}{N(E_F)V}\right),$$

ω -je frekvencija fonona, $N(E_F)$ gustina elektronskih stanja blizu E_F , a V je elektron-fonon vezivna konstanta.

Ovi parovi su bozoni, što znači da se mogu naći na istom nivou u proizvoljnom broju. Na 0 K oni moraju biti u istom, najnižem energetsom stanju. Iz komplikovanih razloga kondenzat parova može da se kreće, što daje električnu struju koja se ne rasejava ni fononima ni nečistoćama u kristalu, i traje neograničeno. Kao ključni problem visokotemperaturne SP javlja se pitanje o zavisnosti kritične temperature od karakteristika materijala. U BCS-teoriji veličina T_c povezana je s širinom $k_B\Theta$ energetske oblasti oko granice Fermi sfere, s gustinom elektronskih stanja $N(0)$ na toj granici i s matičnim elementom V potencijala interakcije:

$$T = \Theta \exp(-\lambda_{\text{eff}}^{-1}), \quad \lambda_{\text{eff}} = N(0)V \quad (2.6.1)$$

Kod fononskog mehanizma SP, veličina Θ u (2.6.1) ima smisao Debay-evske temperature Θ_D .

Nešto bolje teorije, daju izmenu gornje formule. Rezultati suštinski zavise od λ -bezdimeziona konstante interakcije elektrona provodnosti s oscilacijama kristalne rešetke.

Za slučaj slabe veze ($\lambda \ll 1$) u formulu (2.6.1) treba staviti:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda - \mu^* = \lambda - \mu \left(1 + \mu \ln \frac{E_F}{k_B \Theta}\right)^{-1} \quad (2.6.2)$$

($\mu < 0,5$ - bezdimeziona konstanta veze kulonovske interakcije, E_F - Fermi energija), podrazumevajući pod Θ srednjelogaritamsku fonionsku frekvencu. S porastom Θ veličina T_c prolazi kroz niski maksimum ako je manje λ .

Za slučaj srednje frekvence ($\lambda \sim 1$) postoji niz formula za T_c . Jedna od najprostijih daje:

$$\lambda_{\text{eff}} = (\lambda - \mu^*)(1 + \lambda)^{-1}, \quad (2.6.3)$$

Za slučaj jake veze ($\lambda \gg 1$) dobija se izraz:

$$T_c \approx \frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B} \lambda^{1/2},$$

gde je $\bar{\omega}$ - neka srednja fononska frekvencija. Važno je uočiti da pri $\lambda \geq 1$ veličina Θ i λ više nisu nezavisne. Porast λ dovodi do smanjenja Θ , što se opisuje relacijom:

$$k_B \Theta_D \sim (1 + c\lambda)^{-1}$$

Postavlja se pitanje da li postoje SP materijali, u kojima su veličine Θ i λ istovremeno dovoljno velike.

Npr. pri $\lambda_{\text{eff}} \leq 3$ i $\Theta \sim 300\text{K}$, $T_c \sim 100\text{K}$ u skladu sa formulom (2.6.1). Pri izboru $\mu^* = 0.1$, $\Theta \sim 300\text{K}$ i $\lambda = 1$ formula (2.6.3) daje za $T_c \sim 30\text{K}$ i 75K . Slične ocene daju i drugi modeli.

Do 1986. godine materijali sa dovoljno velikim Θ i λ nisu bili poznati. Niz SP ima velike vrednosti za $\lambda \sim 1-2$. Međutim, mnogi materijali poseduju veliko Θ_D , a malo λ i obrnuto (npr. za $\lambda_{\text{eff}} \leq 1/2$ i $\Theta_D \leq 500\text{K}$ odgovarala je nejednakost $T_c \leq 25\text{K}$ za neke SP). Zato se u literaturi sprovodila skromna ocena o mogućnosti fononskog mehanizma ($T_c \leq 30-40\text{K}$, vidi [7], str. 577).

U metalnooksidacionim keramikama s $T_c \sim 30 - 100\text{K}$ neizvesna je mogućnost postojanja fononskog mehanizma. Zato će nadalje biti dat pregled "nestandardnih" mehanizama SP.

Prosta formula BCS (2.6.1), ukazuje na osnovne faktore koji dovode do porasta T_c . To su gustina elektronskih stanja na Fermijevoj granici $N(0)$, interakcija V i odgovarajuće povećanje širine karakteristične oblasti interakcije $k_B \Theta$.

Počnimo s mehanizmom koji dovodi do porasta gustine stanja $N(0)$. Naime, u standardnoj BCS teoriji ima značenje glatke, sporo menjajuće gustine stanja $N(E)$ pri $E = E_F$.

Ako je temperatura bliska T_c , dešava se strukturni fazni prelaz, pri kome se u energetskom spektru elektrona javlja energetski procep (gap) na površini Fermi sfere. Blizu kraja procepa gustina stanja raste i jako se menja po zakonu $N(E) \sim \epsilon^{1/2}$, gde je ϵ -rastojanje od kraja gega u dozvoljenoj oblasti (fizički je to povezano s "izbacivanjem" nivoa iz

samog procepa). Drugi faktor - povećanje međuelektronskog privlačenja V - deluje u bipolarnom modelu SP. Dovoljno jaka elektron-fonon interakcija dovodi do relativne promene širine provodne zone u usku polarnu zonu, kojoj odgovara velika masa nosilaca - **polarona**.

Tu interakciju čine povezani parovi -bipolaroni- s velikom energijom veze i malim radijusom (grubo govoreći, to znači kao da se oba elektrona nalaze u opštoj potencijalnoj jami).

Polaroni se obično objašnjavaju kao elektroni (ili pozitivne rupe) u poluprovodnicima koje iskrivljuju rešetku u svojoj okolini.

Na nekoj temperaturi T (tako da je $kT < 1/2\hbar\omega$) oni se kreću termalno sa mobilnošću koja je proporcionalna Boltzmanovom članu $\exp(-W_\mu/kT)$; gde je $W_\mu \approx 0.2\text{eV}$. Na niskim temperaturama polaroni se ponašaju kao teške čestice sa efektivnom masom $2m_e \exp(2W_\mu/\hbar\omega)$. U jednodimenzionim problemima povećanje mase ovog tipa će se uvek dogoditi dok će se u trodimenzionalnim dogoditi samo ako su energetske trake dovoljno tanke ili ako je elektron-fonon interakcija dovoljno jaka.

Prva jasna egzistencija bipolarona, je pojava para zalepljenih polarona koji se tako kreću u Ti_4O_7 .

Postavlja se pitanje da li je Bose - kondenzacija u polaronskim sistemima moguća i da li superprovode.

Bipolaroni su u sveukupnosti bozoni, te je moguća Bose-kondenzacija. Međutim, potreban je materijal sa odgovarajućom d-trakom, ni širokom ni previše uskom. Ako je traka previše široka bipolaroni se neće formirati; ako je uzana efektivna masa bi im bila suviše velika. Postavlja se pitanje da li Ti_4O_7 pokazuje superprovođenje i pod visokim pritiskom. Razmotren je degenerisan gas sparenih elektrona koji se drže silama jačim od BCS veze na bazi fonona. Ovi parovi mogu da se kreću kao bipolaroni, znači dva elektrona približena na rastojanje bliže nego što je konstanta rešetke! Ako je to zaista slučaj, činjenica da na primer La_2CuO_4 ima slojevitú strukturu je izuzetno važna jer se bipolaroni lakše formiraju u dve dimenzije nego u tri.

Pretpostavlja se, međutim, da je jedina novina kod ovih materijala što su optički (s velikim energijama) fononi umesto akustičkih (s malim energijama) fonona odgovorni za visoku temperaturu prelaza u SP stanje, a kod njih je i $\hbar\omega$ normalno veće.

Potrebno je stvoriti takve strukture gde su akustički fononi (koji "smetaju" provođenju jer se formiraju na nižim energijama) eliminisani i dobiti strukture sa slabo populisanim optičkim fononima.

Razmotrimo treći način povišenja T_c - proširenje oblasti privlačenja, tj. povećanje temperature Θ . Ovde pripada "eksitonski" mehanizam SP. Ideja ovog mehanizma sastoji se u tome, da privlačenje među elektronima provodnosti može izazvati njihovu interakciju ne samo s oscilacijama rešetke (fononski mehanizam), no i sa elektronima. Drugim rečima, kao izvor takvog privlačenja može služiti razmena ne samo pobudjenja rešetke (fononima), već i pobudjenja elektronskog tipa (uslovno govoreći **eksitonima**). Bitno je to da je karakteristični odnos pobudjenih elektrona i odgovarajuća širina oblasti privlačenja oko Fermijeve granice $k_B \Theta_e$, mnogo veća od Debajevske energije $k_B \Theta_D$.

Ovo je povezano s tim što za razliku od fononskog mehanizma, osciluje samo elektron, a ne teški jon. Odnos između Θ_e i Θ_D lako je naći polazeći od izotopskog efekta $\Theta_D \sim M^{-1/2}$, gde je M - masa jona. Zamenom umesto M , masu elektrona m nalazimo $\Theta_e \sim (M/m)^{1/2} \Theta_D \leq 100 \Theta_D$. Iz eksperimenta je poznato da postoje eksitoni sa $\Theta_e \sim 10^3 - 10^4$ K.

Zamena veličina Θ_D i Θ_e u BCS formulu (2.6.1) i druge formule za fononski mehanizam sastavlja ideju eksitonskog mehanizma.

U celini perspektive eksitonskog mehanizma s pozicije "visoke teorije" nejasni su. U literaturi [7] postoji čitav niz modela SP uzimajući u obzir ovu ili onu interakciju elektrona provodnosti s rešetkom ili "s vezanim" elektronima.

Glava 3

Masena deformacija struktura

3.1. Fononi u kristalima

Atomi ili molekuli kristala osciluju oko svojih ravnotežnih položaja zbog elastičnih sila kojima na svaki atom (molekul), deluju ostali iz kristalne rešetke.

Zbog toga se kristal u smislu oscilatornih karakteristika, može tretirati kao sistem uzajamno povezanih oscilatora, tako da jedan atom (molekul) pri svom oscilovanju "oseća" uticaj oscilovanja svih ostalih. Prenosjenjem oscilacija sa jednog na susedni atom, itd. - formira se mehanički talas u kristalu, a elementarno pobuđenje ovog tipa je - fonon.

To je razlog što se u kristalima ne može govoriti o fononima kao pobuđenjima individualnih atoma, već o fononima koji predstavljaju kvante oscilovanja celog kristala.

Razmotrimo najpre radi jednostavnosti jednodimenzioni kristal, koji se sastoji od niza atoma iste mase m , pomereni jedan u odnosu na drugi za konstantu rešetke a . Potencijalna energija ovog sistema ima oblik:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{nm} V(n-m), \quad (3.1.1)$$

gde je $V(n-m)$ potencijal međuatomske interakcije između dva atoma na mestima n i m .

Hamiltonijan sistema je stoga:

$$H = \sum_n \frac{m}{2} \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{nm} V(n-m). \quad (3.1.2)$$

Usled povišenja temperature, ili usled mehaničkih udara, atomi počinju da osciluju i svaki od čvorova rešetke dobija neki priraštaj u_n , tj.

$$n \rightarrow n + u_n, \quad m \rightarrow m + u_m.$$

Kako su pomeraji na niskim temperaturama u_n mali, funkcija V se može razviti u Taylorov red (po malim pomerajima):

$$\begin{aligned} V(n+u_n-m-u_m) &= V(n-m) + (u_n-u_m) \left[\frac{dV(n-m)}{d(n-m)} \right]_{u_n-u_m=0} + \\ &+ \frac{1}{2} (u_n-u_m)^2 \left[\frac{d^2V(n-m)}{d(n-m)^2} \right]_{u_n-u_m=0} + \dots \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

($\frac{dV(n-m)}{d(n-m)} = 0$, zahtev hemijske stabilnosti kristala).

Zadržimo se na kvadratnim članovima (harmonijska aproksimacija) i odbacimo prvi član jer on ne utiče na pomeranje atoma. Na taj način dobijamo efektivnu potencijalnu energiju fononskih pomeraja:

$$U_{\text{ef}} = \frac{1}{2} \sum_{nm} C(n-m) (u_n - u_m)^2. \quad (3.1.4)$$

Pošto interakcija zavisi samo od rastojanja i ako se ograničimo na aproksimaciju najbližih suseda (m uzima vrednosti $n\pm 1$), možemo pisati:

$$U = \frac{1}{4} C_0 \left[\sum_n (u_n - u_{n-1})^2 + \sum_n (u_n - u_{n+1})^2 \right], \quad (3.1.5)$$

gde je

$$C_0 = C(n-m) \Big|_{m=n\pm 1} = \frac{d^2 V(n-m)}{d(n-m)^2} \Big|_{m=n\pm 1}, \quad \text{Hukova}$$

konstata. Pod pretpostavkom da je rešetka beskonačna, prelazimo sa n na $n+1$ u prvoj sumi, te dobijamo konačan izraz za efektivnu potencijalnu energiju:

$$\tilde{U}_{\text{ef}} = \frac{1}{2} C_0 \sum_n (u_n - u_{n+1})^2. \quad (3.1.6)$$

Sila koja deluje na n -ti atom je usled toga:

$$F_n = - \frac{\partial \tilde{U}_{\text{ef}}}{\partial u_n} = - C_0 [2u_n - u_{n+1} + u_{n-1}]. \quad (3.1.7)$$

Koristeći II Njutnov zakon, diferencijalna jednačina kretanja n -og atoma je onda:

$$m \ddot{u}_n = - C_0 [2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}]. \quad (3.1.8)$$

Potražimo rešenje gornje jednačine u obliku ravnih talasa:

$$u_n = A e^{ikna - i\omega t} \quad (3.1.9)$$

Smenom (3.1.9) u (3.1.8) dobijamo zakon disperzije fononskih pobuđenja:

$$\omega_k = 2 \sqrt{\frac{C_0}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (3.1.10)$$

Za male uglove, (male talasne vektore k , $ka \ll 1$) $\omega_k = ck$, $c = a(C_0/m)^{1/2}$ je brzina zvuka. Vidi se da $\omega_k \rightarrow 0$ kad $k \rightarrow 0$.

Kompletno rešenje diferencijalne jednačine (3.1.8) je linearna kombinacija ravnih talasa:

$$u_n = \sum_k A_k (b_k e^{ikna - i\omega t} + \text{c.c.}) \quad (3.1.11)$$

Prelaz na kvantnu mehaniku se ostvaruje prelaskom na operatore pomeraja $u_n \rightarrow \hat{u}_n$, i koeficijenata razvoja (b_k i b_k^*) na (\hat{b}_k i \hat{b}_k^\dagger). U tom slučaju hamiltonijan sistema je:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \frac{m}{2} \sum_n \dot{u}_n^2 + \frac{C_0}{2} \sum_n (\hat{u}_n - \hat{u}_{n+1})^2, \quad (3.1.12)$$

a pomeraji imaju oblik:

$$\hat{u}_n = \sum_k \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\omega_k}} (\hat{b}_k e^{i(kna - \omega_k t)} + \text{c.c.}). \quad (3.1.13)$$

Tako se hamiltonijan (3.1.2) sistema vezanih oscilatora prevodi u ekvivalentni hamiltonijan nezavisnih oscilatora (zamenom izraza za \hat{u}_n u \hat{H}):

$$\hat{H} = \sum_k (\hat{b}_k^\dagger b_k + \frac{1}{2}) \hbar \omega_k \quad (3.1.14)$$

Potpuno analogno se radi u tri dimenzije. Hamiltonijan, u tom slučaju, možemo napisati u obliku:

$$H = \sum_{n\alpha} \frac{M}{2} (\dot{u}_n^\alpha)^2 + \frac{1}{4} \sum_{n\mathbf{m}} \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta}(\mathbf{n}-\mathbf{m}) [u_n^\alpha - u_m^\alpha][u_n^\beta - u_m^\beta] \quad (3.1.15)$$

gde je:

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{n}-\mathbf{m}) = \left[\frac{\partial^2 V(\mathbf{n}-\mathbf{m})}{\partial u_{\mathbf{n}-\mathbf{m}\alpha} \partial u_{\mathbf{n}-\mathbf{m}\beta}} \right]_{u_n, u_m=0} \quad (3.1.16)$$

Hukova konstanta elastičnosti.

Pošto sile koje deluju između atoma najčešće brzo opadaju sa porasom rastojanja ($\mathbf{n}-\mathbf{m}$) između atoma, to izraz za potencijalnu energiju iz (3.1.15) može se napisati na sledeći način:

$$V(\mathbf{n}-\mathbf{m}) \sim \frac{1}{|\mathbf{n}-\mathbf{m}|^\alpha}, \quad \alpha > 1$$

(Lennard-Jones-ov potencijal koji je proporcionalan sa $\frac{A}{r^6} - \frac{B}{r^{12}}$, najbolje "pali" kod fonona u slučaju kovalentnih i molekulskih kristala).

Izraz za hamiltonijan (3.1.15) u aproksimaciji najbližih suseda ima oblik:

$$H = \sum_{n\alpha} \frac{M}{2} (\dot{u}_n^\alpha)^2 + \frac{1}{4} \sum_{n\mathbf{l}} \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta} [u_n^\alpha - u_{n-\mathbf{l}}^\alpha][u_n^\beta - u_{n-\mathbf{l}}^\beta] \quad (3.1.17)$$

gde \mathbf{l} povezuje atom na mestu \mathbf{n} sa njegovim najbližim suse-

dima ($m = n + 1$).

Zamenom koeficijenata razvoja ($b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}}^*$) u (3.1.11) Bose-operatorima $b_{\mathbf{k}}$ i $b_{\mathbf{k}}^+$, koji kreiraju, odnosno anihiliraju fonone sa energijom $\hbar\omega$, prelazi se na kvantnomehanički tretman oscilatornih pojava u kristalu. Unitarna transformacija kojom se hamiltonijan sistema vezanih oscilatora (3.1.17) svodi na hamiltonijan nezavisnih oscilatora sastoji se u razvijanju pomeraja $\mathbf{u}_{\mathbf{n}}$ po ravnim talasima tipa (3.1.9):

$$\hat{\mathbf{u}}_{\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{k}_j} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_j(\mathbf{k})}} \mathbf{l}_{\mathbf{k}_j} [b_{\mathbf{k}_j} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{n} - \omega_j(\mathbf{k})t)} + \text{c.c.}] \quad (3.1.18)$$

Hamiltonijan sistema nezavisnih oscilatora je onda:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}_j} (b_{\mathbf{k}_j}^+ b_{\mathbf{k}_j} + \frac{1}{2}) \hbar\omega_j, \quad j \in (1, 2, 3) \quad (3.1.19)$$

Zakon disperzije fonona, u 3d slučaju, sadrži tri pozitivna rešenja za dozvoljene frekvencije $\omega(\mathbf{k})$. (Detalji nalaženja ovog zakona mogu se videti u [3], str. 90 i u [10], glava I).

Za kristal proste kubne strukture i male talasne vektore $k \ll 1$, pod pretpostavkom da su torzioni koeficijenti $C_{\alpha\beta}$; $\alpha \neq \beta$ zanemarljivo mali u odnosu na koeficijente istezanja $C_{\alpha\alpha}$, za frekvencije $\omega(\mathbf{k})$ dobijaju se sledeća tri rešenja:

$$\omega_{\alpha}(\mathbf{k}) = v_{\alpha} k; \quad v_{\alpha} = a(C_{\alpha\alpha}/M)^{1/2} \quad \alpha \in (x, y, z). \quad (3.1.20)$$

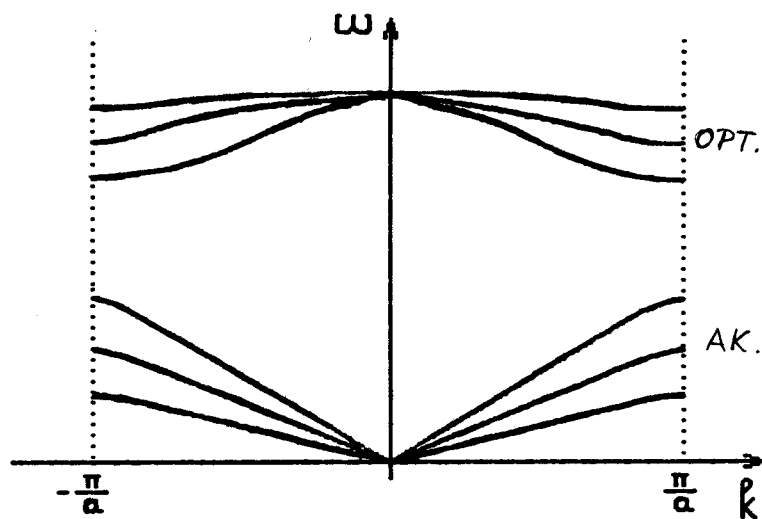
v_{α} su brzine različitih komponenti zvučnih talasa u kristalu.

U kristalima sa prostom elementarnom ćelijom sve tri komponente frekvencije zvučnih talasa $\omega_{\alpha}(\mathbf{k})$ teže nuli, kada talasni vektor \mathbf{k} teži nuli. Za male \mathbf{k} zvučni talasi imaju linearan zakon disperzije:

$$\epsilon_{\alpha}(\mathbf{k}) = \hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{k}) = \hbar k v_{\alpha} \quad (3.1.21)$$

Kvanti mehaničkih pobudjenja sa linearnim zakonom disperzije nazivaju se **akustičkim fononima**.

Ako se na sličan način analizira kristal složene strukture sa σ podrešetki, onda se za dozvoljene frekvencije dobija 3σ rešenja, od kojih tri frekvence uvek teže nuli kada $\mathbf{k} \rightarrow 0$ i odgovaraju akustičkim fononskim granama, dok za ostale $3\sigma - 3$ važi $\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \omega(\mathbf{k}) \neq 0$, i mehaničke oscilacije sa ovom osobinom nazivaju se **optičkim fononima** (vidi sliku 3.1).



Sl. 3.1: Disperzija akustičkih i optičkih fononskih grana unutar I Brillouenove zone.

Vektori $\mathbf{l}_{\mathbf{k}_j}$ su polarizacioni fononski vektori. Za slučaj proste prostorne rešetke, svakoj od tri akustičke frekvencije odgovara jedan polarizacioni vektor $\mathbf{l}_j(\mathbf{k})$, $j = 1, 2, 3$ i ovi vektori zadovoljavaju uslov:

$$\mathbf{l}_j(\mathbf{k}) \mathbf{l}_j(\mathbf{k}) = \delta_{jj} .$$

Ova tri vektora odgovaraju trima komponentama zvuka, jednoj longitudinalnoj i dvema transverzalnim.

3.2. Narušenje simetrije i eliminacija akustičke fononske grane

Otkriće superprovodnih keramika [9] učvrstila nas je u ubeđenju da se deformacijom raspodela masa duž jednog pravca može postići efekat eliminacije akustičkih fonona i, samim tim, važniji efekat — povišenje SP kritične temperature. U keramikama su međuatomska rastojanja u jednom pravcu tri do četiri puta veća nego međuatomska rastojanja u ravnima koje su približno normalne na ovaj pravac. Pretpostavimo da je taj pravac, pravac z-ose. S druge strane, SP efekat se postiže spaterovanjem stranih atoma u keramičku matricu, što se ogleda kao narušenje simetrije, tj. u zavisnosti mase molekula od $n_z \in (0, 1, 2, \dots, N_z)$

$$M_z \rightarrow M(n_z) \quad (3.2.1)$$

i u zavisnosti Hukove konstanti istezanja od n_z , tj.:

$$C^{\alpha\alpha} \rightarrow C^{\alpha\alpha}(n_z); \alpha \in (x, y, z) \quad (3.2.2)$$

Prirodno je pretpostaviti da se spaterovani atomi, lociraju duž z-pravca, ($a_z \gg a_x, a_y$) jer im je to energetski najpovoljnije.

Ovde će biti analizirana prosta kubna struktura debljine L u z-pravcu. Smatraćemo da su planarne konstante rešetke međusobno jednake ($a_x, a_y = a$), dok će konstanta rešetke ove nespaterovane matrice u z-pravcu biti označena sa a_z . Kao što je rečeno, u procesu spaterovanja ubačeni atomi se razmeštaju duž z-pravca, usled čega mase originalne matrice μ_m duž z-pravca treba da budu zamenjene odgovarajućim redukovanim masama. U okviru predloženog modela pretpostavlja se da se spaterovanje vrši simetrično sa obe strane ploče i da se ubačeni atomi nagomilavaju oko graničnih površina (obrazujući "grozdove"), dok im broj opada ka sredini pločice.

Takođe ćemo, u okviru ovog modela, zanemariti torzione Hukove konstante:

$$C^{\alpha\beta}(n_z) = 0, \text{ za } \alpha \neq \beta; \alpha, \beta \in (x, y, z) \quad (3.2.3)$$

S obzirom na opisanu sliku možemo uzeti da je redukovana masa nastalih "grozdova" na granicama:

$$\frac{1}{M(0)} = \frac{1}{M(L)} = \frac{1}{\mu_m} = \frac{n}{\mu_s} \quad (3.2.4)$$

gde je n broj molekula koji pripada "grozdu" na granici skupljajući se oko jednog molekula matrice, a μ_s masa spaterovanih atoma.

Maksimalnu vrednost redukovana masa ima na sredini filma ($z=L/2$), uzmimo da je ona:

$$M(L/2) = \mu_m \quad (3.2.5)$$

što znači da spaterovani molekuli ne dospevaju do sredine filma.

Na osnovu toga uzećemo da je:

$$M(z) = \alpha - \beta (z - L/2)^2 \quad (3.2.6)$$

Ako (3.2.6) zamenimo (3.2.4) i (3.2.5), dobijamo sledeći izraz za promenu redukovane mase duž z-pravca:

$$M(z) = \mu_m - \frac{4\mu_m}{L^2} \frac{1}{1 + \mu_s/n\mu_m} (z - L/2)^2 \quad (3.2.7)$$

Zbog nagomilavanja stranih atoma duž z-pravca menjaju se i konstante a_z , po zakonu:

$$a(z) = a_z \left[1 - 4 \frac{n-1}{n} \left(\frac{z}{L} - \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad (3.2.8)$$

a i konstante elastičnosti duž ovog pravca i to po zakonu:

$$C(z) = C^{zz} \left[1 + 4p \frac{n-1}{n} \left(\frac{z}{L} - \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad (3.2.9)$$

gde je C^{zz} konstanta elastičnosti matrice u z-pravcu i p-označava eksponent sa kojim međuatomski potencijali opadaju sa rastojanjem. U daljim analizama umesto funkcija $a(z)$ i $C(z)$ korišćene su njihove usrednjene (po debljini L pločice) vrednosti, tj

$$\bar{a} \equiv \overline{a(z)} = a_z \frac{2n+1}{3n}; \quad \bar{C} \equiv \overline{C(z)} = C^{zz} \left(1 + p \frac{n-1}{3n} \right). \quad (3.2.10)$$

3.2. Hamiltonijan fononskog podsistema i jednačine kretanja

U skladu sa prethodnim objašnjenjima, hamiltonijan ima sledeći oblik (videti formulu (3.1.17)):

$$H = \sum_{n\alpha} \frac{(p_n^\alpha)^2}{2M_n} + \sum_{n\alpha 1} \frac{C_n^{\alpha\alpha}}{4} (u_n^\alpha - u_{n-1}^\alpha)^2; \quad (3.2.11)$$

$$\alpha \in (x, y, z)$$

gde vektor l povezuje atom na mestu n sa njegovim najbližim susedima. Proces određivanja fononskog spektra se sastoji iz sledećih faza:

a) Formiraju se jednačine kretanja za operatore u_f^α i p_f^α na sledeći način:

$$i\hbar \dot{u}_f^\alpha = [u_f^\alpha, H]; \quad i\hbar \dot{p}_f^\alpha = [p_f^\alpha, H]; \quad f \in (f_x, f_y, f_z) \quad (3.2.12)$$

Uzimajući u obzir komutacione relacije za operatore pomeraja u_f^α i operatore impulsa p_f^α :

$$[u_n^\alpha, p_m^\alpha] = i\hbar \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta}, \quad (3.2.13)$$

i na osnovu (3.2.12) možemo izraziti:

$$\dot{u}_{f_x, f_y, f_z}^\alpha = \frac{p_{f_x, f_y, f_z}^\alpha}{M(f_z)}, \quad i \quad (3.2.14)$$

$$\begin{aligned}
\dot{p}_{f_x, f_y, f_z}^\alpha &= C^{\alpha\alpha}(f_z) (u_{f_x+1, f_y, f_z}^\alpha + u_{f_x-1, f_y, f_z}^\alpha - 2u_{f_x, f_y, f_z}^\alpha + \\
&+ u_{f_x, f_y-1, f_z}^\alpha + u_{f_x, f_y+1, f_z}^\alpha - 2u_{f_x, f_y, f_z}^\alpha) + \\
&+ \frac{1}{2} C^{\alpha\alpha}(f_z) (u_{f_x, f_y, f_z+1}^\alpha + u_{f_x, f_y, f_z-1}^\alpha - 2u_{f_x, f_y, f_z}^\alpha) + \\
&+ \frac{1}{2} C^{\alpha\alpha}(f_z+1) (u_{f_x, f_y, f_z+1}^\alpha - u_{f_x, f_y, f_z}^\alpha) + \\
&+ \frac{1}{2} C^{\alpha\alpha}(f_z-1) (u_{f_x, f_y, f_z-1}^\alpha - u_{f_x, f_y, f_z}^\alpha) \quad (3.2.15)
\end{aligned}$$

Diferencirajmo jednačinu (3.2.14) po vremenu i u dobijeni izraz zamenimo izraz \dot{p} iz (3.2.15). Tako dobijamo jednačinu koja definiše fononske pomeraje.

b) Već je rečeno da se translaciona invarijantnost održava po svim XY ravnima. To znači da su rešenja za u_n^α u pravcima X i Y - ravni talasi. Dakle, rešenje jednačine ćemo potražiti u sledećem obliku:

$$u_{n_x, n_y, n_z}^\alpha(t) = u^\alpha(n_z) e^{ia(k_x n_x + k_y n_y) - i\omega t} \quad (3.2.16)$$

Rezultat zamene ovog rešenja u kombinovanu jednačinu (3.2.14 i 15) za fononske pomeraje je diferencna jednačina za funkciju $u^\alpha(n_z)$:

$$\begin{aligned}
C^{\alpha\alpha}(n_z) [u^\alpha(n_z+1) + u^\alpha(n_z-1) - 2u^\alpha(n_z)] + C^{\alpha\alpha}(n_z+1) [u^\alpha(n_z+1) - \\
u^\alpha(n_z)] + C^{\alpha\alpha}(n_z-1) [u^\alpha(n_z-1) - u^\alpha(n_z)] + 2[M(n_z)\omega^2 - \\
- 4C^{\alpha\alpha}(n_z)(\sin^2 \frac{k_x a}{2} + \sin^2 \frac{k_y a}{2})] u^\alpha(n_z) = 0 \quad (3.2.17)
\end{aligned}$$

$$n_z = 1, 2, 3, \dots, N_z - 1,$$

uz dve granične jednačine za $n_z = 0$ i N_z :

$$\begin{aligned}
C^{\alpha\alpha}(0) [u^\alpha(1) - 2u^\alpha(0)] + C^{\alpha\alpha}(1) [u^\alpha(1) - u^\alpha(0)] + \\
+ 2[M(0)\omega^2 - 4C^{\alpha\alpha}(0)(\sin^2 \frac{k_x a}{2} + \sin^2 \frac{k_y a}{2})] u^\alpha(0) = 0 \quad (3.2.18a)
\end{aligned}$$

$$C^{\alpha\alpha}(N) [u_z^\alpha(N_z-1) - 2u^\alpha(N_z)] + C^{\alpha\alpha}(N_z) [u^\alpha(N_z-1) - u(N_z)] + 2 \left[M(N_z) \omega^2 - 4C^{\alpha\alpha}(N_z) \left(\sin^2 \frac{k_x a}{2} + \sin^2 \frac{k_y a}{2} \right) \right] u^\alpha(N_z) = 0. \quad (3.2.18b)$$

c) Nakon prelaska na kontinuum ($n_z \rightarrow z$), $u^\alpha(n_z) \rightarrow u^\alpha(z)$, i $C(n_z) \rightarrow C(z)$ - diferencna jednačina (3.2.17) prelazi u diferencijalnu jednačinu drugog reda:

$$\frac{d^2 u^\alpha}{dz^2} + \frac{C^{\alpha\alpha}(z)}{C^{\alpha\alpha}(z)} \frac{du^\alpha}{dz} + \left[\frac{\omega^2}{a_z^2} \frac{M(z)}{C^{\alpha\alpha}(z)} - \frac{a^2 k^2}{a_z^2} \right] u^\alpha = 0. \quad (3.2.19)$$

Pretpostavimo da je

$$C^{\alpha\alpha}(z) = \text{const.} = C^{\alpha\alpha} \quad (3.2.20)$$

Ako (3.2.7) i (3.2.20) zamenimo u (3.2.19) dobijamo poznatu Hermite-Weber-ovu jednačinu:

$$\frac{d^2 u^\alpha}{d\zeta^2} + (Q_\omega - \zeta^2) u^\alpha = 0; \quad \zeta = \frac{1}{\lambda} (z - L/2), \quad (3.2.21)$$

$$\lambda = \left(\frac{\bar{a}L}{2\omega} \sqrt{\frac{C}{\mu_m} \left(1 - \frac{\mu_s}{n\mu_m} \right)} \right)^{1/2}; \quad Q_\omega = \frac{L\Omega}{2\bar{a}} \left(\frac{\mu_m \omega}{C} - \frac{q^2}{\omega} \right);$$

$$\Omega \equiv \Omega^{\alpha\alpha} = \sqrt{\frac{C}{\mu_m} \left(1 - \frac{\mu_s}{n\mu_m} \right)}; \quad C \equiv C^{\alpha\alpha}; \quad q = ak; \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2.$$

Da bi pomeraji bili konačni pri proizvoljnoj debljini pločice (uslov hemijske stabilnosti strukture), mora biti $\Omega_\omega = 2s+1$ ($s=0,1,2,\dots$), što nas dovodi do sledećeg izraza za oscilatorne frekvencije sistema:

$$\omega_s \equiv \omega_s^\alpha(q) = \frac{(2s+1) \bar{a} C}{\mu_m L \Omega} + \sqrt{\frac{(2s+1) \bar{a} C^2}{\mu_m^2 L^2 C^2} + \frac{C^2 q^2}{\mu_m}}. \quad (3.2.22)$$

Rešenje jednačine (3.2.21) dobija sledeći oblik:

$$u_s \equiv u_s^\alpha(\zeta) = A e^{-\zeta^2/2} H_s(\zeta), \quad (3.2.23)$$

gde je A proizvoljna konstanta i H_s su Hermit-ovi polinomi.

Iz izraza (3.2.22) se vidi da ni jedna od frekvencija ω_s ne teži nuli kada $k \rightarrow 0$, što znači da **masena deformacija tipa (3.2.7) ne dopušta pojavu akustičkih fononskih grana.**

S ozirom na prisustvo granica jednačina (3.2.21) mora biti dopunjena dvema graničnim jednačinama. Zbog pretpostavljenih simetričnih uslova na granicama ove dve jednačine su identične pa sledi:

$$\exp\left[\frac{\omega_s}{\Omega} \left(1 - \frac{\bar{a}}{L}\right)\right] H_s\left(\frac{2\bar{a} - L}{2\lambda}\right) = \left(\frac{3}{2} + q^2 - n \frac{\omega_s^2 \mu_m}{\Omega^2 \mu}\right) H_s(-L/2\lambda). \quad (3.2.24)$$

U numeričkim analizama korišćene su jednačine (3.2.22) i (3.2.24) za određivanje pragova energije optičkih fonona.

Analize su vštene za osnovno stanje: $s = 0$, pri čemu su dozvoljene vrednosti talasnog vektora k određivane iz (3.2.24), a preko njih odgovarajući pragovi energije iz (3.2.22). Budući da je konstanta a_z nekoliko puta veća od a , najniži energetski prag definisala je konstanta elastičnosti $C^{\alpha\alpha}$, koja u skladu sa prethodnim razmatranjem mora da se zameni vrednošću C iz (3.2.10). Radi ilustracije, upoređićemo eksperimentalne podatke iz [10].

Eksperiment je urađen na oksidu $\text{La}(\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ za različite vrednosti X koje su se menjale od 0,125 do 0,5. Da bismo uporedili teorijski model sa eksperimentom, u formuli (3.2.7) zamenili smo $\mu_m = M(\text{La}) + 3M(\text{Cu}) + 7M(\text{O})$ i $\mu_s = (2-x)M(\text{Ba}) + xM(\text{La}) + \delta M(\text{O})$ i $n=4$, dok smo u formuli za \bar{C} (3.2.10), uzeli $p=12$, što odgovara Lennard-Jones potencijalu.

Formula za izračunavanje energetskog praga ekscitacija optičkih fonona za $s=0$, data je kao:

$$\Delta = F(x) V \quad (3.2.25)$$

gde je V brzina zvuka u nespaterovanoj matrici, dok je funkcija $F(x)$ numerički određena na osnovu (3.2.23) za $s=0$. Ustanovljeno je da Δ zavisi od debljine filma. Numerički rezultati su poređeni sa eksperimentalnim rezultatima. U radovima je ispitana zavisnost kritične temperature od stehiometrijskog odnosa spaterovanog elementa x . Pri tome su najviše kritične temperature u svim eksperimentima dobijene za $x=0,125$, dakle kao i kod nas (vidi tabelu), što se na neki način može smatrati kao potvrda ovde izložene teorije. Numerički proračuni su urađeni za troslojnu ($\rho=1/3$) i desetoslojnu ($\rho=1/10$) strukturu. U tabeli III su dati eksperimentalni rezultati iz [10] i numeričke vrednosti za $F(x)$.

Tabela III:

X	7 + δ	EXPERIMENT T _c [K]:	THEORY:	
			ρ _L =1/3	F(x) [k _B Ks/km] ρ _L =1/10
0.5	7.22	/	13.8837	10.7474
0.375	7.25	24-27	13.8832	10.7476
0.25	7.18	44-54	13.8860	10.7480
0.125	7.11	57-68	13.8890	10.7484

Kvalitativno slaganje eksperimentalnih i teorijskih rezultata izračunatih na onovu (3.2.25) zahteva $V=3$ km/s.

Dakle, u posmatranoj strukturi, u kojoj na specifičan način dolazi do deformacije simetrije rasporeda masa, prigušuju se akustičke fononske grane. Oscilacije kristalne rešetke opisuju se optičkim fononima koji imaju određeni prag ekscitacija ($\lim_{k \rightarrow 0} \{ \hbar \omega_{opt}(K) \} = \Delta_{opt}$) tj. za njihovo pobuđivanje moraju se upotrebiti toplotni kvanti veće energije od tog praga.

To znači da sistem, u kome su akustički fononi potpuno prigušeni, ostaje "zamrznut" sve dok njegova temperatura ne doctigne granicu potrebnu za pobuđivanje optičkih fonona. Takođe je jasno da se sve do ovih temperatura elektroni u sistemu kreću bez trenja, odnosno superprovodno.

3.3. Testiranje modela

Tokom rada pojavile su se sumnje da eliminacija akustičkih fonona može da bude posledica prelaska na kontinuum. Da bi te sumnje odstranili testirali smo izložen prilaz na troslojnoj i petoslojnoj strukturi u kojoj su fononski pomeraji bili definisani diferencnom jednačinom (3.2.17). Pretpostavljeno je da se masa menja po zakonu :

$$M_f = M - m(f - \eta)^2; \quad m < M; \quad (3.2.26)$$

($\eta = 1, 2$ za troslojnu i petoslojnu strukturu respektivno),

uz uslov da je $C_f^{\alpha\alpha} = C^{\alpha\alpha} = \text{const}$, i $\sin^2(ka/2) \approx (ka/2)^2$.

a) Troslojna struktura ($f=0,1,2$)

Za pomeraje je dobijen sledeći sistem jednačina:

$$\begin{aligned} (P - R + \frac{1}{2})u_0^\alpha + u_1^\alpha &= 0 \\ u_0^\alpha + P u_1^\alpha + u_2^\alpha &= 0 \\ u_1^\alpha + (P - R + \frac{1}{2})u_2^\alpha &= 0 \end{aligned} \quad (3.2.27)$$

gde su:

$$\begin{aligned} P \equiv P^\alpha(q, \omega) &= \frac{M}{C^{\alpha\alpha}} \omega^2 - (2 + q^2) \\ R \equiv R^\alpha(\omega) &= \frac{M}{C^{\alpha\alpha}} \omega^2 ; q = ak. \end{aligned} \quad (3.2.28)$$

Izrazi za tri moguće frekventne grane dobijene su iz zahteva netrivialnosti rešenja sistema (3.2.27):

$$\begin{aligned} \omega_0 \equiv \omega_0^\alpha(q) &= \sqrt{\frac{C(3+2q^2)}{(2M-m)}} ; \omega_{\pm} \equiv \omega_{\pm}^\alpha(q) = (B \pm \sqrt{B^2 - D})^{1/2} ; \\ B \equiv B(q) &= \frac{[2(2M-m)(2+q^2) - M]C}{4M(M-m)} ; \\ D \equiv D(q) &= \frac{(q^4 + \frac{7}{2}q^2 + 1)C^2}{M(M-m)} \end{aligned} \quad (3.2.29)$$

Najniža frekvencija je $\omega_0^\alpha(q)$ a i njena minimalna vrednost je različita od nule. Minimalna vrednost $\omega_0^\alpha(q)$ veoma je bliska odgovarajućoj vrednosti minimalnog praga energije koji se dobija iz kontinualne teorije za troslojnu strukturu.

b) Petoslojna struktura ($f=0,1,2,3,4$)

Zamenom jednačine (3.2.26) za ($\eta=2$) u diferencnu jednačinu (3.2.17) dobijamo sledeći sistem jednačina za pomeraje:

$$\begin{aligned}
(P - 4R + \frac{1}{2}) u_0^\alpha + u_1^\alpha &= 0 \\
u_0^\alpha + (P - R) u_1^\alpha + u_2^\alpha &= 0 \\
u_1^\alpha + P u_2^\alpha + u_3^\alpha &= 0 \\
u_2^\alpha + (P - R) u_3^\alpha + u_4^\alpha &= 0 \\
u_3^\alpha + (P - 4R + \frac{1}{2}) u_4^\alpha &= 0
\end{aligned} \tag{3.2.30}$$

gde je :

$$\begin{aligned}
P &\equiv P^\alpha(q, \omega) = \frac{M}{C^{\alpha\alpha}} \omega^2 - (2 + q^2) \\
R &\equiv R^\alpha(\omega) = \frac{m}{C^{\alpha\alpha}} \omega^2 ; \quad q = ak.
\end{aligned} \tag{3.2.31}$$

Uslov netrivialne rešivosti sistema (3.2.30) je:

$$\begin{vmatrix}
P - 4R + \frac{1}{2} & 1 & 0 & 0 & 0 \\
1 & P - R & 1 & 0 & 0 \\
0 & 1 & P & 1 & 0 \\
0 & 0 & 1 & P - R & 1 \\
0 & 0 & 0 & 1 & P - 4R + \frac{1}{2}
\end{vmatrix} = 0 \tag{3.2.32}$$

Razvijajući determinantu (3.2.32) dobijamo po jednu bikvadratnu i bikubnu jednačinu. Rešavajući bikvadratnu jednačinu dobijamo dve moguće frekventne grane:

$$\omega_{\pm} \equiv \omega_{\pm}^\alpha(q) = \left(K \pm \sqrt{K^2 - Q} \right)^{1/2} ;$$

gde su:

$$\begin{aligned}
K &\equiv K(q) = \frac{[(1-4\chi)M + (1-10\chi)m]C}{4[M^2 - 5Mm + 4m^2]} , \\
Q &\equiv Q(q) = \frac{(q^4 + \frac{7}{2}q^3 + 2)C^2}{M^2 - 5Mm + 4m^2} ; \quad \chi = 2 + q^2 .
\end{aligned} \tag{3.2.33}$$

Z A K L J U Č A K

Objašnjenje mehanizma superprovođenja kod oksidnih keramika do današnjih dana nije dato. Iako su u ovim sistemima fononi prisutni, sama klasična elektron-fonon interakcija (kao u BCS teoriji) ne može da objasni ovako visoke kritične temperature. Stvar dobija drugačiju sliku ako se akustički fononi "zamene" optičkim koji imaju odgovarajući energetska gep. To znači da je za njihovo pobuđivanje potrebno utrošiti odgovarajuću energiju, ili, ako se pobuđuju toplotnim kvantima, to znači da sve do neke temperature (koja odgovara ovom gepu) sistem ostaje "zamrznut". Naravno, pod uslovom da se akustičke fononske grane u sistemu potpuno priguše.

U okviru istraživanja nelinearnih efekata i kooperativnog ponašanja kvazičestica u kondezovanim sredinama koja se sprovode u Laboratoriji za teorijsku fiziku na Institutu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, analizirano je šta se dešava u visokotemperaturnim keramikama i da li se u njima mogu ostvariti uslovi neophodni za eliminaciju akustičkih fonona.

Oslanjajući se na dosadašnja naučna (uglavnom eksperimentalna) saznanja postavljen je model koji, na svoj način, odražava fizičku situaciju spravljanja superprovodnih keramika. Keramičke matrice su strukture čija su međuatomska rastojanja duž jednog pravca nekoliko puta veća nego u druga dva pravca. Stoga je spaterovanim atomima energetska najpogodnije da se "usade" baš duž tog pravca. Tada se simetrija rasporeda masa narušava. Ove činjenice smo koristili u okviru predloženog modela. U ovom slučaju se u sistemu, za razliku od idealnih struktura javljaju samo optičke fononske grane. Energetska osnovnog stanja fononskog sistema može da objasni pojavu superprovođenja i dobro reprodukuje eksperimentalne rezultate vezane za stehiometrijski odnos hemijske strukture kod oksidnih keramika. Sam model testiran je na troslojnoj i petoslojnoj strukturi.

Ukoliko se u sistemu javljaju samo oscilatorna pobuđenja optičkog tipa, za njihovo pobuđivanje potrebno je uložiti (toplotnu) energiju veću od njihovog energetska procepa. To znači da taj sistem ostaje "zamrznut" ili "miran" sve dok njegova temperatura ne dostigne granicu potrebnu za pobuđivanje optičkih fonona. Jasno je da se elektroni sve do ovih temperatura u takvoj strukturi kreću bez trenja, tj. superprovodno.

LITERATURA

- [1] . . . D. Mušicki:
Uvod u teorijsku fiziku 111/2,
Beograd 1987.
- [2] . . . J. P. Šetrajčić:
Dr. disertacija, PMF Novi Sad 1985.
- [3] . . . B. S. Tošić:
Statistička fizika, PMF 1F, Novi Sad 1988.
- [4] . . . I. Supek:
Teorijska fizika i struktura materije,
GZH, Zagreb 1977.
- [5] . . . C. Kittel:
Uvod u fiziku čvrstog stanja, Beograd 1969.
- [6] . . . Original BCS rad.
- [7] . . . A. И. Головашкин:
Усп. физ. наук 152, 553 (1987).
- [8] . . . J. C. Bednorz, K. A. Müller:
Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- [9] . . . C. Politis, et. al.:
Z. Phys. B 66, 141, 275 (1987)
- [10] . . . C. U. Segre, et. al.:
Nature 329, 227 (1987)
- [11] . . . A. С. Аавидов:
Теория твердого тела, Наука Москва 1976.