

D-327

Природно-математички факултет
Радна заједница наредничких послова

Примљено: 30. септ: 1994			
Орг. јед.	Број	Сектор	Вредност
0603	9/217		

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
Институт за физику

МИЛОШ БАЊАЦ

ТЕРМОДИНАМИЧКЕ ОСОБИНЕ ФИЛМ-СТРУКТУРА

ДИПЛОМСКИ РАД

НОВИ САД, септембар 1994.

САДРЖАЈ

УВОД	3
1. ФОНОНИ У КРИСТАЛИМА	5
2. СТАЊА И СПЕКТРИ ФОНОНА У ФИЛМОВИМА	9
2.1 Идеални филмови	9
2.2 Деформисани филмови	15
3. ТЕРМОДИНАМИКА ФИЛМОВА	22
3.1 Идеални филмови	22
3.2 Деформисани филмови	25
ЗАКЉУЧАК	29

УВОД

Истраживање ефеката филм-структура је посебно актуелизовано последњих година, јер се испоставило да је само у оваквим структурама могуће остварити високотемпературску суперпроводност (масивни кристали нису погодни за ову појаву). Циљ овог рада је да се испитају термодинамичке особине филм-структура. Филм-структуре, тј. филмови, су кристали са две паралелне граничне површине, коначне, мале дебљине (чак и до реда неколико међуатомских растојања).

Основно термодинамичко понашање система одређују *фонони* - кванти енергије осциловања чворова кристалне решетке. Фонони су погодни и неопходни за испитивање, јер су они увек присутни у кристалу као подсистем електрона, екситона, магнона... Испитивањем спектра и стања фонона у кристалу, те налажењем закона дисперзије, могуће је одредити понашање термодинамичких величина.

Рад чине три целине.

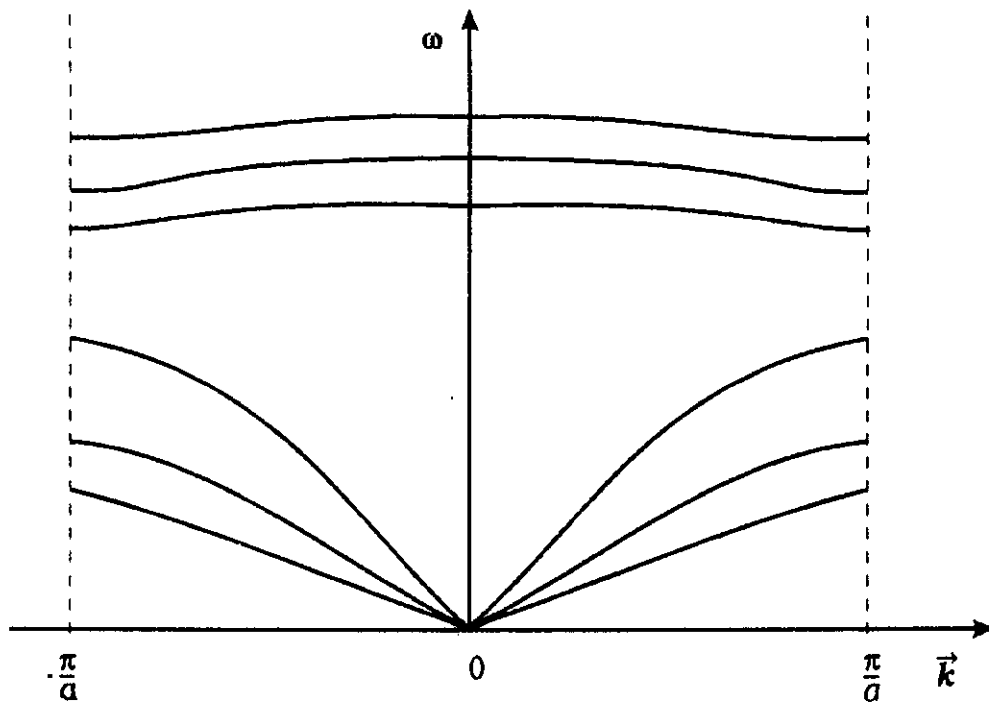
У првом делу дата је анализа фононских спектра и стања у идеалном кристалу (хомоген и транслационо инваријантан систем) и понашање одговарајућих термодинамичких величина. Иако анализа идеалних кристала није непосредна тема овог рада, неопходно је имати ове резултате ради поређења и уочавања разлика у односу на понашање неидеалних кристала.

У другом поглављу обрађени су фононски спектри и стања за филмове, најпре за идеалне (нарушена транслациона инваријантност), а потом и за неидеалне, тј. деформисане филмове (нарушена транслациона инваријантност и симетрија распореда атома).

Треће поглавље бави се налажењем карактеристика најважнијих термодинамичких величина (унутрашња енергија, специфична топлота, слободна енергија и ентропија система) за поменуте филмове и уочавањем утицаја граница система и нарушења распореда атома помоћу допирања.

У закључку је дат резиме најважнијих резултата добијених у овом раду.

1. Фонони у кристалима



сл. 1.1 Типична дисперзиона крива дуж произвољног правца у k -простору

На сл. 1.1 су представљене дисперзионе криве акустичких и оптичких таласа у првој Брилуеновој зони. Види се да за све три фреквенције акустичких таласа

важи: $\lim_{k \rightarrow 0} \omega_j(\vec{k}) = 0$, док за гране оптичких таласа важи: $\lim_{k \rightarrow 0} \omega_j(\vec{k}) \neq 0$

Главно учешће у осцилаторној енергији, при ниским температурама, носе акустички таласи. Енергија њихових осцилација је мала и зато се они лако побуђују. Оптички таласи (ако такви могу постојати) се не побуђују при ниским температурама: недостаје им топлотна енергија при $T \ll T_D$.

Осциловање атома у кристалу је зависно од осциловања свих осталих, па тако и фонони, који при том кретању настају, не носе обележје само матичног атома већ целог кристала. У рачуну је зато потребно прећи са система зависних осцилација на систем независних осцилатора.

Унутрашња енергија следи из хамилтонијана система независних осцилатора:

$$H = \sum_{\vec{k}, j} \left[\bar{b}_j^\dagger(\vec{k}) \bar{b}_j(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_j(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}, j} \left[n_j(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right] E_j(\vec{k})$$

где је $E_j(\vec{k})$ - енергија фонона; $n_j(\vec{k})$ - број фонона

$$U = \langle H \rangle = \sum_{\vec{k}, j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \langle n_j(\vec{k}) \rangle$$

Фонони су квазичестице бозонског типа, па се функција расподеле честица по импулсима може изразити:

$$\langle n_j(\vec{k}) \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_j(\vec{k})/\theta} - 1}$$

где је $\theta = k_B T$.

Пошто је фононски систем троструко дегенерисан ($v_1 = v_2 = v_3 = v$):

$$U_i = 3 \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar\omega(\vec{k})}{e^{\hbar\omega(\vec{k})/\theta} - 1}$$

Решавањем суме добија се:

$$U_i = \frac{3\pi^4}{5} N_x N_y N_z k_B \frac{T^4}{T_D^3}$$

где је T_D -Дебајева температура.

Извод унутрашње енергије по температури дефинише специфичну топлоту:

$$C_i = \frac{\partial U_i}{\partial T} = \frac{12\pi^4}{5} N_x N_y N_z k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

Ово је тз. кубни закон специфичне топлоте (важи на ниским температурама). Слободна енергија рачуна се помоћу израза:

$$F_i = \theta \sum_{\vec{k}, j} \ln \left[1 - e^{-\hbar\omega_j(\vec{k})/\theta} \right]$$

Решавањем суме (преласком на интеграл) добија се:

$$F_i = \frac{\pi^4}{5} N_x N_y N_z k_B \frac{T^4}{T_D^3}$$

Ентропија је, по дефиницији: $S_i = \partial F_i / \partial T$, тј.

$$S_i = \frac{4\pi^4}{5} N_x N_y N_z k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

Кубна зависност је истог типа као и у изразу за специфичну топлоту.

2. Стања и спектри фонона у филмовима

2. Стања и спектри фонона у филмовима

У идеалним структурама није могуће добити високотемпературску суперпроводност. Експериментално је доказано да је у структурама које садрже одговарајуће примесе или су ограничене у простору ова појава могућа. Такве структуре су неидеалне, а неидеалност се огледа у неодржању трансляционе инваријантности и постојању граничних услова. Филм је неидеална структура, коју карактеришу коначна дебљина (реда неколико атомских слојева), са две паралелне граничне површине (бесконачних димензија).

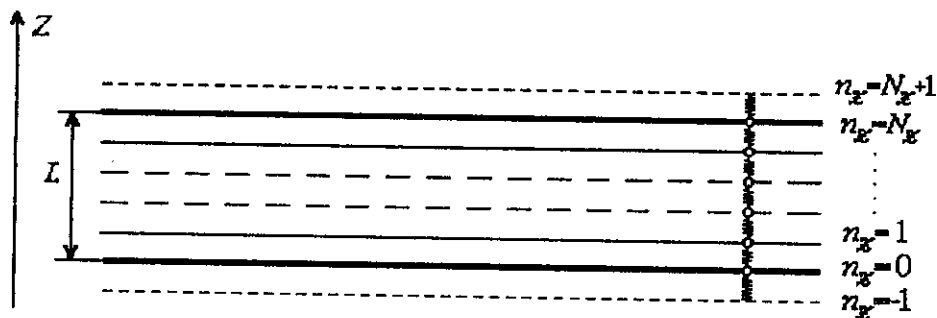
Филмове, као неидеалне структуре, можемо поделити на две категорије:

-*Идеални филмови* су хомогени кристални системи који се разликују од масивних кристалних структура просторним ограничењем (двема паралелним површинама) које нарушава трансляциону инваријантност.

-*Неидеални филмови*, поред горе наведених особина, имају нехомоген распоред у кристалној решетки, који је последица допирања страним атомима.

2.1 Идеални филмови

Анализира се танки филм "истргнут" из изотропне, кубне, идеалне кристалне структуре са константама решетке $a_x = a_y = a_z = a$. Филм има коначну дебљину у Z - правцу, док су XU - равни бесконачне (посматрана структура поседује две бесконачне граничне површине паралелне XU - равнима и то за $z = 0$ и $z = L$).



сл. 2.1 Шемајски приказ филм-структуре

Хамилтонијан фононоског подсистема описаног идеалног филма у апроксимацији најближих суседа дат је у облику:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \frac{p_{\vec{n}}^2}{M} + \frac{1}{4} \sum_{\vec{n}, \vec{\lambda}} C_{\vec{n}, \vec{\lambda}} (\vec{u}_{\vec{n}} - \vec{u}_{\vec{n}+\vec{\lambda}})^2$$

где је: M - маса атома; $\vec{\lambda}$ - вектор који повезује атом у чвору \vec{n} са најближим суседима; $C_{\vec{n}, \vec{\lambda}}$ - Хукова константа еластичности; $\vec{u}_{\vec{n}}$ - померање атома у чвору \vec{n} . Хамилтонијан се може разложити на површински и запремински део, који описују граничне ($n_x = 0, N_x$) и унутрашње слојеве ($n_x = 1, 2, \dots, N_x - 1$), респективно.

$$H = H_p + H_v$$

$$\begin{aligned} H_p = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha, n_x, n_y} \frac{(p_{\alpha, n_x, n_y, 0})^2 + (p_{\alpha, n_x, n_y, N_x})^2}{M} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, n_x, n_y} C_{\alpha\alpha} \left\{ 2(u_{\alpha, n_x, n_y, 0})^2 + 2(u_{\alpha, n_x, n_y, N_x})^2 + \right. \\ & + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_x-1} - u_{\alpha, n_x, n_y, N_x})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, 1} - u_{\alpha, n_x, n_y, 0})^2 + \\ & + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x+1, n_y, 0})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x-1, n_y, 0})^2 + \\ & + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x, n_y+1, 0})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x, n_y-1, 0})^2 + \\ & + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_x} - u_{\alpha, n_x+1, n_y, N_x})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_x} - u_{\alpha, n_x-1, n_y, N_x})^2 + \\ & \left. + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_x} - u_{\alpha, n_x, n_y+1, N_x})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_x} - u_{\alpha, n_x, n_y-1, N_x})^2 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_v = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha, n_x, n_y} \sum_{n_x=1}^{N_x-1} \frac{(p_{\alpha, n_x, n_y, n_x})^2}{M} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, n_x, n_y} \sum_{n_x=1}^{N_x-1} C_{\alpha\alpha} \cdot \\ & \cdot \left\{ (u_{\alpha, n_x+1, n_y, n_x} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_x})^2 + (u_{\alpha, n_x-1, n_y, n_x} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_x})^2 + \right. \\ & + (u_{\alpha, n_x, n_y+1, n_x} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_x})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y-1, n_x} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_x})^2 + \\ & \left. + (u_{\alpha, n_x, n_y, n_x+1} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_x})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, n_x-1} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_x})^2 \right\} \end{aligned}$$

Пошто се формирају Хајзенберговс једначине за u и p :

$$i \hbar \dot{u}_{\beta, m_x, m_y, m_z} = \left[u_{\beta, m_x, m_y, m_z}, H \right]$$

$$i \hbar \dot{p}_{\beta, m_x, m_y, m_z} = \left[p_{\beta, m_x, m_y, m_z}, H \right]$$

и искористе комутационе релације:

$$\left[u_{\bar{n}}^{\alpha}, p_{\bar{m}}^{\beta} \right] = i \hbar \delta_{\bar{n}\bar{m}} \delta_{\alpha\beta}$$

$$\left[u_{\bar{n}}^{\alpha}, u_{\bar{m}}^{\beta} \right] = \left[p_{\bar{n}}^{\alpha}, p_{\bar{m}}^{\beta} \right] = 0$$

добија се систем једначина:

- за $n_z = 0$

$$\ddot{u}_{\beta, m_x, m_y, 0} = \frac{\dot{p}_{\beta, m_x, m_y, 0}}{M} = \left[p_{\beta, m_x, m_y, m_z}, H \right]$$

која се после означавања $\frac{c_{\beta\beta}}{M} = \Omega_{\beta\beta}^2$ и смене $\bar{m} \rightarrow \bar{n}$, $\beta \rightarrow \alpha$ своди на:

$$\ddot{u}_{\alpha, n_x, n_y, 0} - \Omega_{\alpha\alpha}^2 \left(u_{\alpha, n_x+1, n_y, 0} + u_{\alpha, n_x-1, n_y, 0} - 2u_{\alpha, n_x, n_y, 0} + u_{\alpha, n_x, n_y+1, 0} + \right. \\ \left. + u_{\alpha, n_x, n_y-1, 0} - 2u_{\alpha, n_x, n_y, 0} + u_{\alpha, n_x, n_y, 1} - u_{\alpha, n_x, n_y, 0} \right) = 0$$

- за $1 \leq n_z \leq N_z - 1$, на исти начин, добија се:

$$\ddot{u}_{\alpha, n_x, n_y, 0} - \Omega_{\alpha\alpha}^2 \left(u_{\alpha, n_x+1, n_y, n_z} + u_{\alpha, n_x-1, n_y, n_z} - 2u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} + u_{\alpha, n_x, n_y+1, n_z} + \right. \\ \left. + u_{\alpha, n_x, n_y-1, n_z} - 2u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} + u_{\alpha, n_x, n_y, n_z+1} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_z-1} - 2u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} \right) = 0$$

- за $n_z = N_z$ добија се:

$$\ddot{u}_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - \Omega_{\alpha\alpha}^2 \left(u_{\alpha, n_x+1, n_y, N_z} + u_{\alpha, n_x-1, n_y, N_z} - 2u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} + u_{\alpha, n_x, n_y+1, N_z} + \right. \\ \left. + u_{\alpha, n_x, n_y-1, N_z} - 2u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} + u_{\alpha, n_x, n_y, N_z-1} - u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} \right) = 0$$

Решење система од $N_z + 1$ диференчно-диференцијалних једначина тражи се у облику (делимичан Фурије-развој, само дуж x и y по равним таласима):

$$u_{\alpha,\bar{n}}(t) = \sum_{k_x, k_y, k_z} A_{\alpha, n_z}(k_z) \left\{ b_{\alpha, k_x, k_y, k_z} e^{i\alpha(k_x n_x + k_y n_y) - i\omega_{\alpha, \bar{k}} t} + b_{\alpha, k_x, k_y, k_z}^+ e^{-i\alpha(k_x n_x + k_y n_y) + i\omega_{\alpha, \bar{k}} t} \right\}$$

где је A - амплитуда; b и b^+ - оператори анихилације и креације фонона.

Помоћу ове смене добија се систем од $N_z + 1$ хомогених алгебарских једначина по непознатим амплитудама:

$$\begin{aligned} A_{\alpha, 1}(k_z) + \rho_{\alpha, \bar{k}} A_{\alpha, 0}(k_z) &= 0 \\ A_{\alpha, 2}(k_z) + A_{\alpha, 0}(k_z) + \rho_{\alpha, \bar{k}} A_{\alpha, 1}(k_z) &= 0 \\ A_{\alpha, 3}(k_z) + A_{\alpha, 1}(k_z) + \rho_{\alpha, \bar{k}} A_{\alpha, 2}(k_z) &= 0 \\ \vdots & \\ \vdots & \\ \vdots & \\ A_{\alpha, n_z+1}(k_z) + A_{\alpha, n_z-1}(k_z) + \rho_{\alpha, \bar{k}} A_{\alpha, n_z}(k_z) &= 0 \\ \vdots & \\ \vdots & \\ \vdots & \\ A_{\alpha, N_z-1}(k_z) + A_{\alpha, N_z-3}(k_z) + \rho_{\alpha, \bar{k}} A_{\alpha, N_z-2}(k_z) &= 0 \\ A_{\alpha, N_z}(k_z) + A_{\alpha, N_z-2}(k_z) + \rho_{\alpha, \bar{k}} A_{\alpha, N_z-1}(k_z) &= 0 \\ A_{\alpha, N_z-1}(k_z) + \rho_{\alpha, \bar{k}} A_{\alpha, N_z}(k_z) &= 0 \end{aligned} \quad (2.1)$$

где је $\rho_{\alpha, \bar{k}} = \frac{\omega_{\alpha, \bar{k}}^2}{\Omega_{\alpha\alpha}^2} - 4 \sin^2 \frac{ak_x}{2} - 4 \sin^2 \frac{ak_y}{2} - 2$

Услов за нетривијална решења је да детерминанта система буде једнака нули.

$$D_{N_z+1} = \begin{vmatrix} \rho & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \rho & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \rho & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & \ddots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & \rho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & \rho & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 & \rho \end{vmatrix} = 0 \quad \rho \equiv \rho_{\alpha, \bar{k}}$$

Ова детерминанта представља један од облика Чебишевљевих полинома друге врсте и може се написати у облику:

$$D_{N_z+1}(\rho) = \frac{\sin[(N_z+2)\xi_{v_z}]}{\sin \xi_{v_z}}, \quad \xi_{v_z} \neq 0$$

где је: $\rho = 2 \cos \xi_{v_z}$; $v_z = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1$. (2.2)

Изједначавајући детерминанту са нулом, добијамо:

$$\xi_{v_z} = \frac{\pi v_z}{N_z + 2}$$

Заменом у (2.2) и решавањем по ω добија се:

$$\omega_{\alpha, k_x, k_y, v_z} = 2\Omega_{\alpha\alpha} \sqrt{\sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} + \cos^2 \frac{\pi v_z}{2(N_z + 2)}}$$

Након измене индекса $\mu_z = N_z + 2 - v_z$; ($\mu_z = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1$), коначан израз за фононске фреквенције је:

$$\omega_{\alpha, \vec{k}} = 2\Omega_{\alpha\alpha} \sqrt{\sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} + \sin^2 \frac{ak_z}{2}} \quad (2.3)$$

где је $k_z = \frac{\pi \mu_z}{a N_z + 2}$.

Израз (2.3) представља закон дисперзије фонона у идеалним филмовима. Заменом овог израза у погодни хамилтонијан и налажењем решења система (2.1) једначина добија се:

$$H = \sum_{\alpha, \vec{k}} E_{\alpha, \vec{k}} \left(b_{\alpha, \vec{k}}^+ b_{\alpha, \vec{k}} + \frac{1}{2} \right)$$

где је $E_{\alpha, \vec{k}} = \hbar \omega_{\alpha, \vec{k}}$;

$$u_{\alpha, \vec{n}}(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}} (-1)^{n_z} \sqrt{\frac{\hbar}{MN_x N_y (N_z + 2) \omega_{\alpha, \vec{k}}}} \left[b_{\alpha, \vec{k}} e^{i\alpha(k_x n_x + k_y n_y)} + b_{\alpha, \vec{k}}^+ e^{-i\alpha(k_x n_x + k_y n_y)} \right] \sin[(n_z + 1)ak_z]$$

Последњи израз дефинише фононске помераје. Синусна функција одређује специфично фононско кретање дуж Z- правца у облику стојећих таласа, док експоненцијалне функције одређују фононско кретање дуж x и y правца у облику равних таласа.

Упоредјујући добијене резултате са одговарајућим идеалним бесконачним структурама може се закључити следеће:

а) Механичке вибрације у идеалној бесконачној структури су равни таласи у свим смеровима, а механичке вибрације у танком филму су спој стојећих таласа у Z -правцу и равних таласа у XY -равнима.

б) Амплитуда помака у филмовима је $\propto 10^4 \sqrt{\frac{2}{N_z}}$ ($N_z \approx 10^3 - 10^4$) пута већа

него амплитуда помака у идеалним бесконачним структурама.

в) Три акустичке фреквенције у масивним структурама теже нули када $\vec{k} \rightarrow 0$. С друге стране, минималне фреквенције у танком филму дате су изразом:

$$\omega_{\alpha, \min} = 2\Omega_{\alpha\alpha} \sin\left[\frac{\pi}{2(N_z + 2)}\right] \neq 0$$

То значи да фонони у танким филмовима поседују фононски гсп $\hbar\omega_{\alpha, \min}$ одакле следи да је активациона температура филма:

$$T_{ac} = \frac{\hbar\omega_{\alpha, \min}}{k_B} = \frac{2\hbar}{k_B} \Omega_{\alpha\alpha} \sin\left[\frac{\pi}{2(N_z + 2)}\right]$$

Види се да активациона температура опада са повећањем дебљине филма, тј. са порастом N_z . За изузетно танке филмове активациона температура је релативно висока. На основу ове чињенице, виша суперпроводна критична температура у филмовима могла би бити објашњена нпр. тиме да се до T_{ac} филм понаша као "замрзнута" структура и све док се не постигне та температура у филму нису присутни реални фонони. Испод ове температуре електрони (ако су присутни) се могу кретати без трења.

Постојање фононског гела и одговарајуће активационе температуре за побуђивање фонона објашњава појаву да танки филмови имају вишу критичну температуру, него масивне (идеалне, бесконачне) структуре.

2.2 Деформисани филмови

Деформацију филма чине атоми убачени дуж Z -правца. Допирање се врши са обе граничне површине атомима лакшим од оних који чине основну структуру филма. Вредности константи решетке одабраног филма су: $a_x = a_y = a$ и $a_z = 3a$, па је убаченим атомима енергетски погодније да се смештају дуж Z -правца. Тако добијамо дистрибуцију маса дуж само једног правца. Због тога је потребно масу основне матрице заменити редукованом масом, која зависи само од индекса решетке у Z -правцу: $M_{n_x, n_y, n_z} = M_{n_z}$. Исто тако и константе истезања зависе само од n_z : $C_{aa, n_x, n_y, n_z} = C_{aa, n_z}$. Хамилтонијан фононског система описаног модела, у апроксимацији најближих суседа има облик:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \vec{n}} \frac{(P_{\vec{n}}^{\alpha})^2}{M_{\vec{n}}} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \vec{n}, \vec{\lambda}} C_n^{aa} (u_{\vec{n}}^{\alpha} - u_{\vec{n}-\vec{\lambda}}^{\alpha})^2$$

где вектор $\vec{\lambda}$ спаја најближе суседе у структури. Ако се узму два најближа суседа, он прелази у:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \vec{n}} \frac{(P_{\vec{n}}^{\alpha})^2}{M_{n_z}} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \vec{n}} C_{aa, n_z} \left[(u_{\vec{n}}^{\alpha} - u_{\vec{n}-1}^{\alpha})^2 + (u_{\vec{n}}^{\alpha} - u_{\vec{n}+1}^{\alpha})^2 \right]$$

Овај хамилтонијан се може разложити на површински и запремински део, који описују граничне ($n_z = 0, N_z$) и унутрашње слојеве ($n_z = 1, 2, \dots, N_z - 1$), респективно.

$$H = H_p + H_v$$

$$\begin{aligned} H_p = \frac{1}{4} \sum_{\alpha, n_x, n_y} \left\{ C_{aa, 0} \left[(u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x-1, n_y, 0})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x+1, n_y, 0})^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x, n_y-1, 0})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x, n_y+1, 0})^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x, n_y, 1})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0})^2 \right] + \right. \\ \left. + C_{aa, N_z} \left[(u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x-1, n_y, N_z})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x+1, n_y, N_z})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x, n_y-1, N_z})^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x, n_y+1, N_z})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x, n_y, N_z-1})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_z})^2 \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_V = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha, n_x, n_y, n_z} \frac{(p_{\alpha, n_x, n_y, n_z})^2}{M_{n_x}} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, n_x, n_y} \sum_{n_z=1}^{N_z-1} C_{\alpha\alpha, n_z} \left[(u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x-1, n_y, n_z})^2 + \right. \\
 & + (u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x+1, n_y, n_z})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x, n_y-1, n_z})^2 + \\
 & \left. + (u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x, n_y+1, n_z})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_z-1})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_z+1})^2 \right]
 \end{aligned}$$

Пошто се формирају Хајзенбергове једначине за u и p :

$$i \hbar \dot{u}_{\beta, m_x, m_y, m_z} = [u_{\beta, m_x, m_y, m_z}, H]$$

$$i \hbar \dot{p}_{\beta, m_x, m_y, m_z} = [p_{\beta, m_x, m_y, m_z}, H]$$

и примене комутационе релације:

$$[u_{\tilde{n}}^{\alpha}, p_{\tilde{m}}^{\beta}] = i \hbar \delta_{\tilde{n}\tilde{m}} \delta_{\alpha\beta}$$

$$[u_{\tilde{n}}^{\alpha}, u_{\tilde{m}}^{\beta}] = [p_{\tilde{n}}^{\alpha}, p_{\tilde{m}}^{\beta}] = 0$$

добива се систем диференцијално-диференцијалних једначина за фононске помераје:

$$\begin{aligned}
 \ddot{u}_{\beta, m_x, m_y, m_z} = & \frac{C_{\beta\beta, m_z}}{M_{m_z}} (u_{\beta, m_x+1, m_y, m_z} + u_{\beta, m_x-1, m_y, m_z} - 2u_{\beta, m_x, m_y, m_z} + \\
 & + u_{\beta, m_x, m_y+1, m_z} + u_{\beta, m_x, m_y-1, m_z} - 2u_{\beta, m_x, m_y, m_z}) + \\
 & + \frac{C_{\beta\beta, m_z}}{2M_{m_z}} (u_{\beta, m_x, m_y, m_z+1} + u_{\beta, m_x, m_y, m_z-1} - 2u_{\beta, m_x, m_y, m_z}) + \\
 & + \frac{C_{\beta\beta, m_z+1}}{2M_{m_x}} (u_{\beta, m_x, m_y, m_z+1} - u_{\beta, m_x, m_y, m_z}) + \\
 & + \frac{C_{\beta\beta, m_z-1}}{2M_{m_x}} (u_{\beta, m_x, m_y, m_z-1} - u_{\beta, m_x, m_y, m_z})
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

који важи за $m_z \in [0, N_z]$, уз услове: $u_{\beta, m_x, m_y, m_z} = 0$, кад је $m_x < 0$ и $m_x > N_x$.

Решење горњег система тражи се у облику:

$$u_{\beta, m_x, m_y, m_z} = \sum_{k_x, k_y} \Phi_{\beta, m_z} e^{i\alpha(k_x m_x + k_y m_y) - i\omega t}$$

Заменом у једначину (2.4) и преласком $m_z \rightarrow n_z$ добија се диференцна једначина за амплитуде Φ_{α, n_z} , за $n_z = 1, 2, \dots, N_z - 1$:

$$\begin{aligned} & \Phi_{\alpha, n_z} \left\{ \frac{4C_{\alpha\alpha, n_z}}{M_{m_z}} \left[\sin^2\left(\frac{ak_x}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) \right] - \omega^2 \right\} = \\ & = \frac{C_{\alpha\alpha, n_z}}{2M_{n_z}} (\Phi_{\alpha, n_z+1} + \Phi_{\alpha, n_z-1} - 2\Phi_{\alpha, n_z}) + \\ & + \frac{C_{\alpha\alpha, n_z+1}}{2M_{n_z}} (\Phi_{\alpha, n_z+1} - \Phi_{\alpha, n_z}) + \frac{C_{\alpha\alpha, n_z-1}}{2M_{n_z}} (\Phi_{\alpha, n_z-1} - \Phi_{\alpha, n_z}) \end{aligned} \quad (2.5)$$

која са још две граничне једначине (за $n_z = 0, N_z$) чини систем од $N_z + 1$ диференцијалних једначина. Те две граничне једначине су:

$$\begin{aligned} & 2\Phi_{\alpha, 0} \left\{ \omega^2 M_0 - 4C_{\alpha\alpha, 0} \left[\sin^2\left(\frac{ak_x}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) \right] \right\} + \\ & + C_{\alpha\alpha, 0} (\Phi_{\alpha, 1} - 2\Phi_{\alpha, 0}) + C_{\alpha\alpha, 1} (\Phi_{\alpha, 1} - \Phi_{\alpha, 0}) - \end{aligned} \quad (a)$$

$$-C_{\alpha\alpha, -1} \Phi_{\alpha, 0} = 0$$

$$\begin{aligned} & 2\Phi_{\alpha, N_z} \left\{ \omega^2 M_{N_z} - 4C_{\alpha\alpha, N_z} \left[\sin^2\left(\frac{ak_x}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) \right] \right\} + \\ & + C_{\alpha\alpha, N_z} (\Phi_{\alpha, N_z-1} - 2\Phi_{\alpha, N_z}) + C_{\alpha\alpha, N_z-1} (\Phi_{\alpha, N_z-1} - \Phi_{\alpha, N_z}) - \end{aligned} \quad (b)$$

$$-C_{\alpha\alpha, N_z+1} \Phi_{\alpha, N_z} = 0$$

Да би се одредио фононски спектар врши се прелаз на континуум:

$$n_z \rightarrow z; \quad \Phi_{\alpha, n_z} \rightarrow \Phi_{\alpha}(z); \quad M_{n_z} \rightarrow M(z); \quad C_{\alpha\alpha, n_z} \rightarrow C_{\alpha}(z)$$

уводи се и апроксимација малих таласа ($\vec{k} \rightarrow 0$):

$$\sin^2\left(\frac{ak_x}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) \approx \frac{a^2 k^2}{4}; \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2$$

а у Тајлоров ред развијају се величине:

$$\Phi_{\alpha, n, z \pm 1} = \Phi_{\alpha}(z \pm a_z) = \Phi_{\alpha}(z) \mp a_z \frac{d\Phi_{\alpha}(z)}{dz} + \frac{a_z^2}{2} \frac{d^2\Phi_{\alpha}(z)}{dz^2} \mp \dots$$

$$C_{\alpha, n, z \pm 1} = C_{\alpha}(z \pm a_z) = C_{\alpha}(z) \mp a_z \frac{dC_{\alpha}(z)}{dz} + \dots$$

Диференцна једначина (2.5) постаје диференцијална једначина другог реда:

$$\frac{d^2\Phi_{\alpha}(z)}{dz^2} + \frac{1}{C_{\alpha}(z)} \frac{d\Phi_{\alpha}(z)}{dz} \frac{dC_{\alpha}(z)}{dz} - \left[\frac{a^2 k^2}{a_z^2} - \frac{M(z)}{C_{\alpha}(z)a_z^2} \omega^2 \right] \Phi_{\alpha}(z) = 0$$

Због допирања филма лакшим атомима потребно је у једначину унети редуковану масу дуж Z -правца и кориговане вредности за константу решетке a_z и константу истезања $C_{\alpha}(z)$. Убацавањем ових корекција (симетрична параболична деформација) добија се Ермит-Веберова диференцијална једначина:

$$\frac{d^2\Phi}{d\xi^2} + (Q - \xi^2)\Phi = 0$$

$$\xi = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{L} \right) \quad \lambda = \left(\frac{\bar{a}}{2\omega L} \sqrt{\frac{\bar{C}}{\mu_m} \rho_M} \right)^{1/2}$$

$$\Omega = \sqrt{\frac{\bar{C}}{\mu_m} \rho_M} \quad Q = \frac{L\Omega}{2\bar{a}} \left(\frac{\mu_m}{\bar{C}} \omega - \frac{q^2}{\omega} \right)$$

$$\rho_M = 1 + \frac{\mu_s}{n\mu_m} \quad q = ak$$

где су: μ_s - маса убачених атома; μ_m - маса атома основне матрице; \bar{a}, \bar{C} - усредњене вредности по дебљини филма L .

Услов за конвергенцију решења је:

$$Q = 2s + 1 \quad s = 0, 1, 2, \dots$$

Из њега следи тражени закон дисперзије фонона:

$$\omega \equiv \omega_s(q) = \frac{\bar{a}\bar{c}(2s+1)}{\mu_m L \Omega} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{L^2 \Omega^2 \mu_m}{(2s+1)^2 \bar{a}^2 \bar{c}^2} q^2} \right] \quad (2.6)$$

Види се да ни једна од фреквенција ω_s не тежи нули када $\vec{k} \rightarrow 0$, што значи да масена деформација не допушта појаву акустичких грана.

Решење Ермит-Веберове једначине је познатог (осцилаторног) облика:

$$\Phi_s^\alpha(\xi) = A_s H_s(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

Заменом нађених решења у граничних једначине (а) и (б), добија се једна једначина:

$$\exp\left[\frac{\omega_s}{\Omega}\left(1 - \frac{\bar{a}}{L}\right)\right] H_s\left(\frac{2\bar{a} - L}{2\lambda}\right) = \left(\frac{3}{2} + q^2 - \frac{\omega_s^2 \mu_s}{\Omega^2 n \mu_m}\right) H_s\left(-\frac{L}{2\lambda}\right) \quad (2.7)$$

која мора бити задовољена за све вредности q (па и за $q = 0$). Овај услов намеће ограничења на главни квантни број s . Потражићемо за коју најмању вредност овог броја (s_0) је горњи услов задовољен

Да би се одредио праг енергије присутних фонона раде се нумеричке анализе за најниже дозвољено стање $s = s_0$. Показало се да једначина (2.7) има више решења, али да најнижа вредност квантног броја s_0 не може бити мања од 0.5. Пошто је s цео број следи да је $s_0 = 1$. Ако се замене вредности $s_0 = 1$ и $q = 0$ у (2.6) може се израчунати енергетски геп фонона, односно најниже фреквенције система:

$$\omega_1 = 2\Omega\rho_L \left(1 + \frac{\mu_s}{n\mu_m}\right)^{-1} \frac{2n+1}{n}$$

С обзиром на овај резултат ($\omega_1 \neq 0$) јасно је да се овде ради о фононима оптичког типа.

Постојање гема у закону дисперзије одређује минималну енергију потребну за активацију фонона. То значи да постоји одређена активациона температура

$$T_{ak} = \frac{\hbar\omega_1}{k_B}$$

испод које у систему фонона нема, структура као да је "замрзнута". Ова температура зависи од дебљине филма, али и од врсте и начина допирања (нарушена симстрија распореда маса).

Исто као и у случају идеалних филмова и овде су фононски помераји спој стојећих таласа дуж Z -правца и равних таласа у XY равни. Амплитуде и фреквенције фонона оптичког типа, који се овде јављају, јако зависе од дебљине

филма. Поред тога начин и врсте снаторовања утичу на њихове величине и дозвољене вредности.

У односу на идеалне филмове, деформисани филмови појачавају ове специфичне колективне ефекте, што значи да се овде могу очекивати још бољи суперпроводни услови.

3. Термодинамика фільмова

3. Термодинамика филмова

Да би добили комплетнију слику о особинама неидеалних структура, посматраћемо понашање неких термодинамичких величина, као што су унутрашња енергија, специфична топлота, слободна енергија и ентропија.

3.1 Идеални филмови

Основна термодинамичка величина, свакако је унутрашња енергија система која се рачуна по обрасцу:

$$U_{if} = \sum_{\alpha, \vec{k}} E_{\alpha}(\vec{k}) \left(e^{E_{\alpha}(\vec{k})/\theta} - 1 \right)^{-1}$$

где је $E_{\alpha}(\vec{k}) = \hbar\omega_{\alpha}(\vec{k})$, $\theta = k_B T$, а $\omega_{\alpha}(\vec{k})$ представља дозвољене фреквенције фонона у идеалним филмовима и дефинисан је једначином (2.3). Да би се израчунала унутрашња енергија прво ћемо извршити прелаз са суме на интеграл:

$$\sum_{k_x, k_y, k_z} \rightarrow 3(N_z + 1) \sum_{n_x, n_y} \rightarrow \frac{3N_x N_y (N_z + 1) a^2}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{k_{max}} k dk$$

затим ћемо у обрачун узети само енергију основног стања система:

$E_{\alpha}(k) \rightarrow E_{\alpha}^{min}(k) \equiv \sqrt{E_0^2 a^2 k^2 + \Delta^2}$, $\Delta = ak_s^{min} \epsilon_0$, која је добијена у апроксимацији малих таласних вектора ($k_x, k_y \rightarrow 0$, $k_z = k_z^{min}$). Након овога израз за унутрашњу енергију система добија облик:

$$U_{if} = \frac{3N_x N_y (N_z + 1) a^2}{2\pi} \int_0^{k_{max}} k \frac{\sqrt{E_0^2 a^2 k^2 + \Delta^2}}{e^{\sqrt{E_0^2 a^2 k^2 + \Delta^2}/\theta} - 1} dk \quad (3.1)$$

Интеграл се решава увођењем смене $(a^2 k^2 E_0^2 + \Delta^2) = t^2$, развојем подинтегралне функције у ред и парцијалном интеграцијом. Када се решење интеграла замени у (3.1) добија се коначан израз за унутрашњу енергију.

$$U_f = \frac{3N_f \Delta^2}{2\pi E_0^2} \theta \left\{ [Z_1(X) - \delta^2 Z_1(\delta X)] + 2\frac{1}{X} [Z_2(X) - \delta Z_2(\delta X)] + 2\left(\frac{1}{X}\right)^2 [Z_3(X) - Z_3(\delta X)] \right\} \quad (3.2)$$

где је: $X = \frac{\Delta}{\theta}$; $Z_r(X) = \sum_{j=1}^{\infty} j^{-r} e^{-jX}$ - Дајсонова функција.

Специфична топлота по јединичној хелији је:

$$C_f = \frac{1}{N_f} \frac{\partial U_f}{\partial T} = \frac{k_B}{N_f} \frac{\partial U_f}{\partial \theta}$$

Диференцирањем (3.2) по θ и заменом у последњу једнакост добија се израз за специфичну топлоту посматраног фононског система:

$$C_f = \frac{3k_B \Delta^2}{2\pi E_0^2} \left\{ X \left[(e^X - 1)^{-1} - \delta^3 (e^{\delta X} - 1)^{-1} \right] + 3 [Z_1(X) - \delta^2 Z_1(\delta X)] + \right. \\ \left. + 6\frac{1}{X} [Z_2(X) - \delta Z_2(\delta X)] + 6\left(\frac{1}{X}\right)^2 [Z_3(X) - Z_3(\delta X)] \right\} \quad (3.3)$$

Израз за специфичну топлоту састоји се из два дела. Први део има инверзну експоненцијалну зависност од температуре θ и показује како се специфична топлота понаша у екстремним условима, када су температуре веома ниске (блиске апсолутној нули) и када су веома високе (собне температуре). Други део, изражен преко Дајсонових функција, показује како се специфична топлота понаша у области средњих температура (знатно мањих од температуре фазног прелаза). Овај члан претпоставља приближно линеарну зависност специфичне топлоте од температуре.

Слободна енергија, следећа битна термодинамичка величина, дефинише се као:

$$F_f = \theta \sum_{\alpha, \mathbf{k}} \ln \left(1 - e^{-E_{\alpha}(\mathbf{k})/\theta} \right)$$

Уврштавањем закона дисперзије, те преласком са суме на интеграл, на исти начин као и малопре, добија се:

$$F_f = \frac{3N_x N_y (N_z + 1) a^2}{2\pi} \theta \int_0^{k_p} k \ln \left(1 - e^{-\sqrt{E_0^2 a^2 k^2 + \Delta^2}/\theta} \right) dk$$

После смене $(E_0^2 a^2 k^2 + \Delta^2) = t^2$, вишеструке парцијалне интеграције и коришћења решења из (3.2) израз за слободну енергију постаје:

$$F_f = -\frac{3N_f \Delta^2}{4\pi E_0^2} \theta \left[\ln(1 - e^{-x}) - \delta^2 \ln(1 - e^{-\delta x}) \right] - \frac{1}{2} U_f$$

где је $\delta = \sqrt{E_0^2 + \Delta^2} / \Delta$.

Овај израз послужиће нам за израчунавање ентропије система:

$$S_f = -\frac{1}{N_f} \frac{\partial F_f}{\partial T} = -\frac{k_B}{N_f} \frac{\partial F_f}{\partial \theta}$$

Пошто се нађу одговарајућу одговарајући изводи по θ и искористити следеће једнакости:

$$\frac{\partial}{\partial \theta} Z_r \left(\frac{A}{\theta} \right) = \frac{A}{\theta^2} Z_{r-1} \left(\frac{A}{\theta} \right), \quad r > 1$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} Z_1 \left(\frac{A}{\theta} \right) = \frac{A}{\theta^2} (e^{A/\theta} - 1)^{-1}$$

добија се коначан израз за ентропију.

$$S_f = \frac{3k_B \Delta^2}{4\pi E_0^2} \left\{ \left[\ln(1 - e^{-x}) + \delta^2 \ln(1 - e^{-\delta x}) \right] + 3 \left[Z_1(x) - \delta^2 Z_1(\delta x) \right] + \right. \\ \left. + 6 \frac{1}{x} \left[Z_2(x) - \delta Z_2(\delta x) \right] + 6 \left(\frac{1}{x} \right)^2 \left[Z_3(x) - Z_3(\delta x) \right] \right\}$$

Први члан има логаритамску зависност од температуре и одређује понашање ентропије при ниским и високим температурама. Други члан је одређен Дајсоновим функцијама и показује како се ентропија понаша при средњим температурама.

3.2 Деформисани филмови

И у овом случају израчунаћемо прво унутрашњу енергију система. У ту сврху користимо израз за дозвољене минималне енергије система.

$$E_a^{min}(k) = E_a^{(1)} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha^2 k^2}{q_1^2}} \right)$$

где је: $q_1 = E_a^{(1)} a_x (\hbar v_x)^{-1}$; $E_a^{(1)} = \frac{1}{2} \hbar \omega_1(0)$; ω_1 је дефинисано изразом (2.6), за $s = 1$.

Унутрашња енергија, након сличног поступка решавања као и у предходном случају, добија облик:

$$\begin{aligned} U_{df} = & \frac{3}{2\pi} N_{df} q_1^2 \theta \left\{ 2 \left(\frac{\theta}{E_1} \right)^2 \left[Z_3 \left(\frac{\varepsilon_1}{\theta} \right) - Z_3 \left(\frac{\varepsilon_2}{\theta} \right) \right] + \right. \\ & \frac{\theta}{E_1} \left[\left(2 \frac{\varepsilon_1}{E_1} + 1 \right) Z_2 \left(\frac{\varepsilon_1}{\theta} \right) - \left(2 \frac{\varepsilon_2}{E_1} + 1 \right) Z_2 \left(\frac{\varepsilon_2}{\theta} \right) \right] + \\ & \left. \left(\frac{\varepsilon_1^2}{E_1^2} - \frac{\varepsilon_1}{E_1} + 2 \right) Z_1 \left(\frac{\varepsilon_1}{\theta} \right) - \left(\frac{\varepsilon_2^2}{E_1^2} - \frac{\varepsilon_2}{E_1} + 2 \right) Z_1 \left(\frac{\varepsilon_2}{\theta} \right) \right\} \end{aligned} \quad (3.4)$$

где су: $\varepsilon_1 = 2E_1$; $\varepsilon_2 = E_1 \left(1 + \sqrt{1 + \frac{8\pi^2}{q_1^2}} \right)$

Специфична топлота (обрачуната по једној елементарној ћелији) деформисаног филма је:

$$C_{df} = \frac{1}{N_{df}} \frac{\partial U_{df}}{\partial T} = \frac{k_B}{N_{df}} \frac{\partial U_{df}}{\partial \theta}$$

Диференцирањем (3.4) по θ и заменом у последњу једнакост добија се израз за специфичну топлоту:

$$\begin{aligned} C_{df} = & \frac{3}{2\pi} q_1^2 \sum_{j=1}^2 (-1)^{j+1} \left[\frac{\varepsilon_j}{\theta} \left(\frac{\varepsilon_j^2}{E_1^2} - \frac{\varepsilon_j}{E_1} + 2 \right) \left(e^{\varepsilon_j/\theta} - 1 \right)^{-1} + \right. \\ & \left. + \left(3 \frac{\varepsilon_j^2}{E_1^2} + 2 \right) Z_1 \left(\frac{\varepsilon_j}{\theta} \right) + \frac{2\theta}{E_1} \left(3 \frac{\varepsilon_j}{E_1} + 1 \right) Z_2 \left(\frac{\varepsilon_j}{\theta} \right) + 6 \frac{\theta^2}{E_1^2} Z_3 \left(\frac{\varepsilon_j}{\theta} \right) \right] \end{aligned}$$

Слободна енергија рачуна се помоћу израза:

$$F_{df} = \frac{3}{2\pi} N_{df} a^2 \theta \int_0^{k_p} k \ln \left(e^{-E_1(1+\sqrt{1+a^2k^2/q_1^2})/\theta} \right) dk$$

Ако означимо $x = ak/q$ и уведемо смјену $E_1(1+\sqrt{1+x^2}) = \varepsilon$, добија се, после вишеструке парцијалне интеграције, коначно решење за слободну енергију деформисаних филмова.

$$\begin{aligned} F_{df} = & \frac{3}{2\pi} N_{df} q_1^2 \theta \left\{ \ln(1 - e^{-\varepsilon_2/\theta}) \left(\frac{1}{2} \frac{\varepsilon_2^2}{E_1^2} - \frac{\varepsilon_2}{E_1} \right) - \ln(1 - e^{-\varepsilon_1/\theta}) \left(\frac{1}{2} \frac{\varepsilon_1^2}{E_1^2} - \frac{\varepsilon_1}{E_1} \right) + \right. \\ & + \left(\frac{\theta}{E_1} \right)^2 \left[Z_3 \left(\frac{\varepsilon_2}{\theta} \right) - Z_3 \left(\frac{\varepsilon_1}{\theta} \right) \right] + \\ & + \frac{\theta}{E_1} \left[\left(\frac{\varepsilon_2}{E_1} - 1 \right) Z_2 \left(\frac{\varepsilon_2}{\theta} \right) - \left(\frac{\varepsilon_1}{E_1} - 1 \right) Z_2 \left(\frac{\varepsilon_1}{\theta} \right) \right] + \\ & \left. + \left(\frac{1}{2} \frac{\varepsilon_2^2}{E_1^2} - \frac{\varepsilon_2}{E_1} \right) Z_1 \left(\frac{\varepsilon_2}{\theta} \right) - \left(\frac{1}{2} \frac{\varepsilon_1^2}{E_1^2} - \frac{\varepsilon_1}{E_1} \right) Z_1 \left(\frac{\varepsilon_1}{\theta} \right) \right\} \end{aligned} \quad (3.5)$$

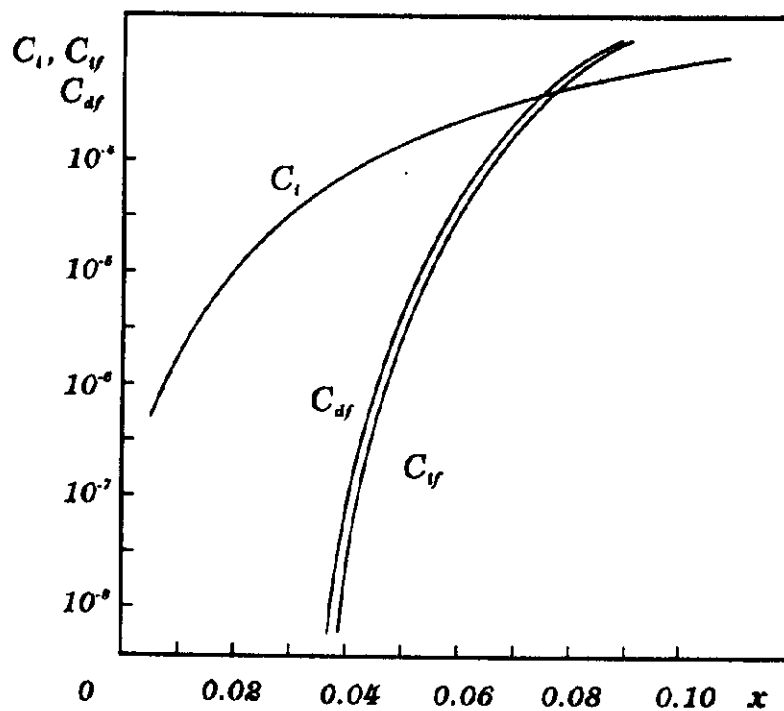
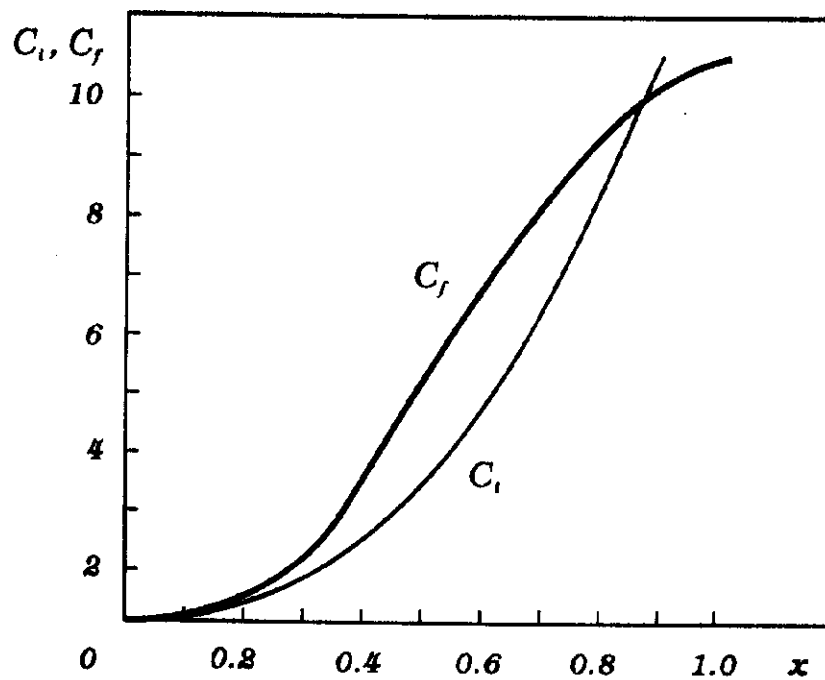
Ентропија, као и у предходном случају, дата је изразом:

$$S_{df} = - \frac{k_B}{N_{df}} \frac{\partial F_{df}}{\partial \theta}$$

Пошто се диференцира израз (3.5) по θ добија се коначан израз за ентропију:

$$\begin{aligned} S_{df} = & \frac{3}{2\pi} k_B q_1^2 \sum_{j=1}^2 (-1)^{j+1} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_j}{E_1} \left(\frac{\varepsilon_j}{E_1} - 2 \right) \ln(1 - e^{-\varepsilon_j/\theta}) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_j}{E_1} \left(3 \frac{\varepsilon_j}{E_1} - 4 \right) Z_1 \left(\frac{\varepsilon_j}{\theta} \right) + \frac{\theta}{E_1} \left(3 \frac{\varepsilon_j}{E_1} - 2 \right) Z_2 \left(\frac{\varepsilon_j}{\theta} \right) + 3 \left(\frac{\theta}{E_1} \right)^2 Z_3 \left(\frac{\varepsilon_j}{\theta} \right) \right\} \end{aligned}$$

Исто као и код идеалних филмова, може се приметити да логаритамски члан даје понашање ентропије на ниским и високим температурама, а чланови који садрже Дајсонове функције одређују понашање на средњим температурама.



сл. 3.1 Нискојтемпературска зависност специфичне топлоте идеалних кристала и филм-структура

На сл. 3.1.а дата је зависност специфичних топлота од релативне температуре ($x = \theta/\Delta$). У интервалу од око $0.1 x - 0.9 x$ специфична топлота је виша код филмова (у размерама у којима је приказана није могуће раздвојити криве за идеалне и деформисане филмове, па је она извучена подебљано) него код масивних кристалних узорка. Због тога је, у овом температурском

интервалу, теже загревати филм него кристале. Ван ових интервала важи управо обрнуто.

На сл. 3.1.б приказана је област веома ниских температура (логаритамска зависност) како би могли бити показана "фина" одступања специфичних топлота филм структура међусобно и у односу на специфичну топлоту идеалних, масивних, кристала.

Ентропија система има сличну функционалну зависност од температуре.

ЗАКЉУЧАК

1. Механичке вибрације у идеалним кристалним узорцима су равни таласи у свим смеровима, док у танким филмовима представљају спој стојећих таласа у Z -правцу (који је нормалан на граничне површине филма) и равних таласа у XU -равни.
2. Чворови решетке у филм-структурама осцилују са већим амплитудама око својих равнотежних положаја него што је то случај у масивним кристалним узорцима. Ово резултира већом механичком отпорношћу и вишом тачком топљења филмова.
3. У масивним кристалима све три акустичке фреквенције теже нули кад таласни вектор тежи нули, док у филмовима оне теже некој минималној вредности, различитој од нуле. То значи, да за побуђивање фонона треба уложити одређену енергију, или загревати до одређене - активационе температуре T_{ac} , да би се савладао енергетски геп. Испод ове температуре систем се понаша као "замрзнут", тј. фонони нису присутни. Величина гема зависи од дебљине филма и од распореда и врсте атома дуж Z - правца. Допирањем се постиже виша активациона температура, па деформисани филмови имају боље суперпроводне особине.
4. На ниским температурама специфична топлота масивних узорака мења се са температуром $\sim T^3$, док је код танких филмова та зависност $\sim T^{-1} \exp(-const./T)$. У интервалу температура $T \approx T_d/10$ до $T \approx T_d$, где T_d одговара енергетском гему, специфична топлота филмова има веће вредности него идеални кристали.
5. У приближно истом температурском интервалу, за ентропију система идеалних кристала и филм-структура може се уочити иста функционална зависност. С обзиром на то, филмови у том интервалу представљају неуређеније структуре, што је одлика суперпроводног стања система.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] - Б. С. Тошић, *Спайнситичка физика*, ПМФ ИФ, Нови Сад 1978.
- [2] - М. Пантић, *Фононска сјања у сџрукџурама са нарушеном симетријом*, ПМФ ФФ, Београд 1993.
- [3] - И. Супек, *Теоријска физика и сџрукџура материје - 2. дио*, Школска књига, Загреб 1990.
- [4] - Ч. Кител, *Увод у физику чврстог сјања*, Савремена администрација, Београд 1970.
- [5] - А. С. Давидов, *Теория џвердого џела*, Наука, Москва 1976.
- [6] - В. С. Тошић, Ј. Р. Шетрајчић, Р. Р. Ђајић and Д. Лј. Мирјанић, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 9094
- [8] - М. И. Каганов, *Електрони, фонони, магнони*, Наука, Москва 1979