

ISBN 978-86-7020-273-3



9 788670 202733

Jovan P. Šetrajčić  
Stevo K. Jaćimovski

ELEMENTARNA POBUĐENJA U NANOSTRUKTURNIM SUPERPROVODNICIMA



Jovan P. Šetrajčić  
Stevo K. Jaćimovski

# ELEMENTARNA POBUĐENJA U NANOSTRUKTURNIM SUPERPROVODNICIMA



KRIMINALISTIČKO-POLICIJSKA AKADEMIJA

JOVAN P. ŠETRAJČIĆ

STEVO K. JAĆIMOVSKI

**ELEMENTARNA POBUĐENJA**

**U NANOSTRUKTURNIM**

**SUPERPROVODNICIMA**

KRIMINALISTIČKO-POLICIJSKA AKADEMIJA

Beograd, 2014

**ELEMENTARNA POBUĐENJA  
U NANOSTRUKTURNIM SUPERPROVODNICIMA**

Edicija *Monografije*  
Knjiga 20

---

*Izdavač*

KRIMINALISTIČKO-POLICIJSKA AKADEMIJA  
Beograd, Cara Dušana 196 (Zemun)

*Za izdavača*

prof. dr GORAN MILOŠEVIĆ  
dekan Akademije

*Autori*

akademik prof. dr JOVAN P. ŠETRAJČIĆ  
docent dr STEVO K. JAČIMOVSKI

*Recenzenti*

prof. dr DEJAN RAKOVIĆ  
prof. dr VJEKOSLAV SAJFERT  
docent dr SINIŠA VUČENOVIĆ

*Lektor*

JASMINA MILETIĆ

*Kompjuterska priprema*

akademik prof. dr JOVAN P. ŠETRAJČIĆ

*Tiraž*

100 primeraka

*Štampa*

JP Službeni glasnik

©2014 Kriminalističko-policijska akademija, Beograd

---

ISBN 978-86-7020-273-3

# Sadržaj

Predgovor . . . . .	3
<b>1 Specifičnosti superprovodnosti</b>	<b>5</b>
1.1 Uvod . . . . .	5
1.2 Osobine superprovodnika . . . . .	6
1.2.1 Električna otpornost . . . . .	6
1.2.2 Majsnerov efekat . . . . .	7
1.2.3 Vrste superprovodnika . . . . .	7
1.2.4 Kritični parametri . . . . .	7
1.2.5 Elementarna pobuđenja . . . . .	8
1.2.6 Kvantizacija fluksa . . . . .	10
1.2.7 Izotopski i Džozefsonov efekat . . . . .	10
1.2.8 Termodinamika superprovodnika . . . . .	10
1.3 Mikroteorija superprovodnosti . . . . .	13
1.3.1 Osnove BCS teorije . . . . .	14
1.3.2 BCS termodinamika superprovodnosti . . . . .	16
1.4 Superprovodni materijali . . . . .	21
1.4.1 Klasični superprovodnici . . . . .	21
1.4.2 Visokotemperaturni superprovodnici . . . . .	22
1.4.3 Organski superprovodnici . . . . .	23
1.5 Zaključna razmatranja . . . . .	26
Literatura . . . . .	27
<b>2 Fononi u niskodimenzionim kristalima</b>	<b>31</b>
2.1 Uvod . . . . .	31
2.2 Balkovske analize i relevantni rezultati . . . . .	31
2.2.1 Fononi u neograničenim idealnim strukturama . . . . .	32
2.2.2 Termodinamičke osobine . . . . .	33
2.3 Ultratanki filmovi . . . . .	34
2.3.1 Spektri i stanja fonona u filmu . . . . .	35
2.3.2 Niskotemperaturne termodinamičke osobine . . . . .	39
2.4 Fononi u superrešetkama . . . . .	41
2.4.1 Model superrešetke sa dva motiva . . . . .	42
2.4.2 Zakon disperzije fonona u superrešetki . . . . .	47
2.4.3 Superrešetka sa troslojnim motivom . . . . .	49
2.4.4 Termodinamika fonona u superrešetkama . . . . .	55
2.5 Fononi u kvantnim žicama i tačkama . . . . .	57
2.5.1 TD fonona u kvantnim žicama i tačkama . . . . .	64
2.6 Zaključna razmatranja . . . . .	66
Literatura . . . . .	67

<b>3</b>	<b>Nosioci naelektrisanja</b>	
	<b>u ND kristalima</b>	<b>71</b>
3.1	Uvod . . . . .	71
3.2	Elektroni u neograničenim kristalima . . . . .	72
	3.2.1 Spektri i stanja elektrona neograničenih kristala . . . . .	72
	3.2.2 Termodinamička svojstva kristala . . . . .	74
3.3	Elektroni u ultratankim kristalnim filmovima . . . . .	77
	3.3.1 Spektri i stanja elektrona . . . . .	77
	3.3.2 Termodinamika tankih filmova . . . . .	91
3.4	Elektroni u superrešetkama . . . . .	95
	3.4.1 Zakon disperzije elektrona u superrešetkama . . . . .	95
	3.4.2 Prostorna raspodela elektrona u superrešetkama . . . . .	102
3.5	Elektroni u kvantnim žicama . . . . .	105
	3.5.1 Spektri i stanja elektrona u kvantnim žicama . . . . .	106
3.6	Elektroni u kvantnim tačkama . . . . .	110
	3.6.1 Pravougaone kvantne tačke . . . . .	110
	3.6.2 Cilindrične nanotačke . . . . .	111
3.7	Zaključna razmatranja . . . . .	119
	Literatura . . . . .	120
<b>4</b>	<b>Transportni procesi</b>	
	<b>kod superprovodnika</b>	<b>125</b>
4.1	Toplotna provodnost neograničenih struktura . . . . .	125
	4.1.1 Toplotna provodnost metala . . . . .	126
	4.1.2 Toplotna provodnost dielektrika . . . . .	127
	4.1.3 Toplotna provodnost superprovodnika . . . . .	129
	4.1.4 Elektronska toplotna provodnost klasičnih superprovodnika . . . . .	130
	4.1.5 Fononska toplotna provodnost klasičnih superprovodnika . . . . .	133
4.2	Toplotna provodnost ograničenih struktura . . . . .	138
	4.2.1 Elektronska toplotna provodnost visokotemperaturskih superprovodnika . . . . .	138
	4.2.2 Fononska toplotna provodnost VTS . . . . .	139
	4.2.3 Toplotna provodnost $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Bi2212) . . . . .	141
4.3	Zaključak . . . . .	145
	Literatura . . . . .	145
	Indeks imena . . . . .	148

## Predgovor

Ova monografija obuhvata neke od rezultata istraživanja do kojih je došla grupa naučnika okupljena oko istraživanja fizičkih svojstava superprovodnih materijala u zadnje dve decenije.

Na bazi saznanja dobijenih u istraživačkom periodu koji je ovom prethodio (od 1987. do 1995. godine) pomoću kontinualnih modela film-struktura, u okviru novoformiranih modela prostorno ograničenih sistema i sistema sa narušenom translatorskom invarijantnošću (jedno i višeslojne film-strukture i superrešetke), koji bi trebalo da odražavaju strukturu visokotemperaturnih keramika, ispitane su relevantne fizičke osobine (spektri i stanja elementarnih pobuđenja: fonona i elektrona) i njihov parcijalni udeo u termodinamičkom ponašanju sistema. Posebna pažnja posvećena je pojavi energetske gepova, tj. njima odgovarajućih – aktivacionih temperatura<sup>1</sup> i ekskluzivnih – prostorno lokalizovanih (na graničnim površinama) stanja<sup>2</sup>.

U ovom periodu i iz ove naučne problematike izrađene su i odbranjene tri doktorske disertacije [45-47] i dve magistarske teze, objavljeno je preko 100 radova (od toga oko 60 u vodećim svetskim žurnalima i zbornicima radova), a rezultati istraživanja su prezentirani na preko 60 naučno-stručnih skupova (35 puta na međunarodnim).

Monografija sadrži četiri dela. Na početku je dat pregled superprovodnih osobina savremenih materijala, a u drugom delu je analiziran fononski doprinos u superprovodnim efektima nanoskopskih struktura. Treći deo sadrži istraživanje doprinosa nosilaca naelektrisanja u nanostrukturnim superprovodnicima, dok je četvrti deo posvećen termodinamici superprovodnih film-struktura.

---

<sup>1</sup>Pomoću toga se može zaključiti da sam BCS prilaz – prilagođen prostornim ograničenjima i energetskim perturbacijama, već u ovoj neinteraktivnoj aproksimaciji može da objasni kritične temperature od preko 100 K.

<sup>2</sup>Ovim se može objasniti jedno, tj. dvodimenziona anizotropija fizičkih osobina VTSP keramika.

U realizaciji ovih istraživanja, pored autora ove monografije, direktan i najveći doprinos svakako je dao pokojni akademik, prof. dr Bratislav Tošić (1935 – 2010), istraživački virtuoz i nadahnuti mentor, na čemu mu se autori neizmerno zahvaljuju.

Nemoguće je zaobići i ne istaći nesameriv udeo u ovde iznetim rezultatima, te entuzijazam i upornost našeg prerano i nedavno preminulog kolege i dragog saradnika, dr Igora Vragovića (1972 – 2013), počev od dana izrade studentskih (nagrada i nagrađenih) radova i diplomskog rada, pa magistarske teze i doktorata, a posebno u toku njegovog kratkog i veoma plodnog postdokorskog istraživačkog perioda koje je provodio u veoma skromnim istraživačkim uslovima.

Autori, zbog toga, ovaj rukopis posvećuju njemu, sasvim svesni da su nenadoknadivo izgubili veoma plodnog saradnika i nadasve velikog prijatelja.

**Zahvalnost:** Ova monografija je urađena u okviru projekta Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, broj ON 171039.

# Glava 1

## Specifičnosti superprovodnosti

### 1.1 Uvod

Zbog čega je tokom dvadesetog veka i zbog čega i danas superprovodnost predstavlja jednu od primarnih oblasti savremene fizike? Provođenje električne struje bez gubitaka, istiskivanje magnetnog polja i pojava makroskopskih kvantnih fenomena, karakteristike su koje superprovodnicima daju obeležje materijala sa neobično interesantnim osobinama. Ovde je dat uopšten prikaz ove čudesne i egzotične pojave, njene specifične osobine, efekti, prednosti i mogućnosti primene [1–5].

Otkako je (1911) uočeno superprovodno stanje kod žive ispod 4,1 K, stalno se težilo dobijanju novih materijala koji će imati više kritične temperature. U tom pravcu se dosta napredovalo pa se kritična temperatura povećavala u proseku svakih deset godina po 2 K. Ispitano je da se superprovodnost javlja kod 45 elemenata i preko 1000 metalnih i poluprovodničkih legura (niskotemperaturski superprovodnici – LTS).

Izuzetno interesovanje pobuđuju visokotemperaturski superprovodnici (HTS – otkriveni 1986) sa relativno visokim kritičnim parametrima ( $T_C$  do oko 170 K). Najproblematičnija stvar vezana za ove superprovodne keramike jeste da se nisu pokazale kao stabilne u dužem vremenskom periodu, tj. one spontano gube superprovodne osobine [6–10].

Poslednjih godina intezivno se istražuju i organski superprovodnici zbog svojih interesantnih karakteristika i njihove široke potencijalne primene. Fulereni dopirani alkalnim metalima predstavljaju molekulске superprovodnike sa najvišom kritičnom temperaturom [11,12]. Nakon otkrića (1991) da je  $C_{60}$  dopiran kalijumom superprovodnik na temperaturama ispod 18 K, usledila su mnogobrojna istraživanja sličnih materijala. Do danas maksimalna kritična temperatura pri atmosferskom pritisku (do 80 K) uočena je kod JCl fulerena. Najbitnija komponenta fullerenskih superprovodnika je molekulski klaster  $C_{60}$  (Bakminsterfuleren). To je

molekul izgrađen od 60 međusobno ekvivalentnih atoma ugljenika, raspoređenih u skoro sfernu ljusku dijametara 0,7 nm. Molekul ima formu zarubljenog ikosaedra, tj. pravilnog poligona sa 60 čvorova i 32 strane (20 heksagona i 12 pentagona), te poseduje najvišu moguću konačnu simetriju [13]. Postojanje molekula u obliku zatvorene rešetke prva je predložila Krotova grupa još 1985. da bi interesovanje za njih naglo poraslo posle 1990. kada je Krečmerova grupa razvila tehniku dobijanja i izdvajanja fullerena u količinama dovoljnim za ispitivanje njihovih osobina [14]. Takođe, pažnju naučnika su zaokupili ne samo čisti fulereni već i njihove soli (dopirani fulereni-fuleridi), razni hemijski derivati, endofulereni i nanotube.

Proračuni elektronskih i fononskih spektara procenjuju da bi u tankim kristalnim filmovima ovih materijala trebalo očekivati  $T_C$  preko 100 K [15].

## 1.2 Osobine superprovodnika

Superprovodnošću se naziva egzotična koegzistencija električnih i magnetnih osobina, koje se javljaju kod nekih materijala kada se oni ohlade ispod kritične temperature. Prilikom pojave superprovodnosti, pored odsustva električne otpornosti, javljaju se dodatni efekti [16–21], koji ga bitno razlikuju od samo idealne električne provodnosti.

- Skokovita promena električne otpornosti od neke konačne vrednosti do nule, na kritičnoj temperaturi.
- Dugotrajno postojanje električne struje u konturi od superprovodnog materijala, kada je ona na temperaturi ispod kritične, a u njoj ne deluje nikakav strujni ili naponski izvor.
- Istiskivanje magnetnog polja iz uzorka u superprovodnom stanju – pojava dijamagnetizma.
- Postojanje kritičnih parametara: pored kritične temperature ( $T_C$ ) i kritična gustina električne struje ( $j_C$ ) i kritična jačina magnetnog polja ( $H_C$ ).
- Postojanje energetskog procepa u spektru dozvoljenih stanja nosilaca naelektrisanja oko Fermijevog nivoa.
- Pojava izotopskog i Džozefsonovog efekta.

Superprovodnost je makroskopska kvantna pojava, zato što se odlikuje kvantnim efektima na makronivou: skokovite promene specifične toplote i električne otpornosti, kvantizacija magnetnog fluksa, Majnsnerov i Džozefsonov efekat.

### 1.2.1 Električna otpornost

Temperatura ( $T_C$ ) pri kojoj materijal prelazi iz običnog provodnog (normalnog) N u superprovodno (S) stanje predstavlja jednu od četiri osnovne karakteristike superprovodnika. Kada je metal čist, bez primesa, prelazak iz N u S stanje se u toku hlađenja dešava naglo, dok je taj proces kod metala sa primesama ili sa defektima u kristalnoj rešetki znatno postepeniji [22]. Kada se normalni provodnik nalazi na temperaturi ispod kritične i njegova otpornost iščezne, u njemu se

javlja električna struja konstantne jačine koju je moguće dugotrajno održavati bez prisustva bilo kakvog strujnog ili naponskog izvora.

### 1.2.2 Majnsnerov efekat

U superprovodniku, smeštenom u magnetno polje manje od nekog kritičnog, postoji površinska električna stuja čije indukovano magnetno polje u superprovodniku u potpunosti kompenzuje primenjeno spoljašnje polje i on se ponaša kao idealni dijamagnetik [22,23]. Unutar superprovodnika polje eksponencijalno opada, odnosno, prodire samo do londonovske dubine:  $\lambda_L = \sqrt{m_e c^2 / (4\pi n_s e^2)}$ . Kako je  $\lambda_L \approx 5 \cdot 10^{-8}$  m za proste metale kao što su Al, Sn i slični, a za prelazne metale i do  $2 \cdot 10^{-7}$  m, na osnovu toga se zaključuje da je prava superprovodna oblast u provodniku nešto manja od njegove ukupne zapremine: manja je za površinski sloj debljine  $\sim 10^{-5}$  cm. U ravnoteži, superprovodnik se nalazi u stanju u kojem je zbir kinetičke i magnetne energije minimalan; za makroskopske uzorke to stanje odgovara potpunom istiskivanju magnetnih linija iz datog uzorka, odnosno superprovodnik se ponaša kao idealni dijamagnetik. Pretpostavljajući postojanje neprigušenih struja u termodinamičkom ravnotežnom stanju, dolazi se do zaključka o postojanju dijamagnetnih svojstava superprovodnika. Može i obrnuto da se zaključuje: postojanje Majnsnerovog efekta pokazuje egzistenciju neprigušenih struja u uzorku. Ovi rezultati ne važe u slučaju kada je uzorak izložen dejstvu jakih magnetnih polja, jer tada dolazi do narušavanja superprovodnosti i do prodiranja magnetnog polja u ceo uzorak [23].

### 1.2.3 Vrste superprovodnika

U kondenzovanim sistemima brzine dvaju elektrona su korelisane ako je rastojanje među njima manje od određene veličine – dužine koherencije [24]:  $\xi_0 = \hbar v_F / (\pi \Delta)$ . Ona, zajedno sa londonovskom dubinom prodiranja  $\lambda_L$ , klasifikuje superprovodne materijale preko Ginzburg–Landauovog faktora:  $\kappa \equiv \lambda_L / \xi_0$ .

- Kod prostih (neprelaznih) metala dubina prodiranja je relativno mala  $\lambda_L \approx 3 \cdot 10^{-7}$  m. Sa druge strane,  $v_F$  je veliko ( $v_F \geq 10^6$  m/s), pa je i parametar  $\xi_0$  veliki (npr. za Al  $\xi_0 \sim 10^{-6}$  m). Materijali sa ovakvim osobinama ( $\lambda_L \geq \xi_0$ ;  $\kappa \geq 1$ ) su SUPERPROVODNICI PRVE VRSTE (SI).
- Kod prelaznih metala i intermetalnih jedinjenja tipa  $Nb_3Sn$  i  $V_3Ga$ ,  $\lambda_L \approx 2 \cdot 10^{-7}$  m,  $v_F \sim 10^4$  m/s,  $T_C$  je velika (npr. za  $Nb_3Sn$ ,  $T_C = 18$  K), pa pošto je  $\Delta \sim T_C$  to je i energetska procepa velika. Odatle sledi da je koherentna dužina veoma mala:  $\xi_0 \approx 5 \cdot 10^{-9}$  m i ispunjen je uslov  $\lambda_L \gg \xi_0$ , tj.  $\kappa \gg 1$ . Ovakvi materijali su SUPERPROVODNICI DRUGE VRSTE (SII).

### 1.2.4 Kritični parametri

Dijamagnetizam superprovodnika u spoljašnjem magnetnom polju održava se površinskim strujama koje teku bez otpora, stvarajući magnetno polje koje kom-

penzuje dejstvo spoljašnjeg polja uzrokujući istiskivanje magnetnog fluksa iz uzorka. Kada jačina spoljašnjeg magnetnog polja poraste, tada mora da poraste i jačina površinske struje da bi se održala dijamagnetna osobina uzorka. Ukoliko se vrednost spoljašnjeg polja dovoljno poveća ( $H > H_C$ )<sup>1</sup>, električna struja će porasti toliko da će razoriti superprovodno stanje provodnika. Zaštitno svojstvo površinske struje tada nestaje, a magnetni fluks prodire u unutrašnjost uzorka. Ukoliko je samo na pojedinim mestima  $H > H_C$ , tada dolazi do stvaranja mikroskopske strukture nepravilnog oblika pomešanih N i S faza [25].

Superprovodnici se razlikuju i po načinu prodiranja magnetnog polja. Kod SI, pri  $H = H_C$ , ceo uzorak se vraća u N stanje, pri potpunom prodoru magnetnog fluksa. Poznato je da porastom spoljašnjeg polja raste i vrednost magnetizacije [24]. Taj porast traje sve dok jačina spoljašnjeg polja ne dostigne kritičnu vrednost. Kada uzorak pređe u N stanje, magnetizacija postaje jednaka nuli. Kod SII, pri  $H < H_{C1}$  (tzv. prvo kritično polje), magnetno polje ne prodire u materijal. Za  $H_{C1} < H < H_{C2}$ , magnetno polje delimično prodire u uzorak u obliku magnetnih vrtložnih niti koje formiraju tzv. mešano stanje superprovodnika, a vrednost magnetizacije opada. To stanje se odlikuje pojavom složene pravilne mikroskopske strukture naizmeničnog rasporeda S i N oblasti [25], Majnsnerov efekat nije potpun, ali je S stanje očuvano. Za polja jača od drugog kritičnog polja ( $H > H_{C2}$ ) magnetizacija je jednaka nuli i uzorak se ponaša kao N provodnik. Međutim, i pri poljima jačim od  $H_{C2}$ , sve dok se ne dostigne vrednost trećeg  $H_{C3}(T) \approx 1,69 H_{C2}(T)$ , superprovodnost se održava u veoma tankom površinskom sloju [25]. Tipične vrednosti za  $H_C$  kod SI, pri temperaturama ispod kritične, jesu  $\sim 10^5$  A/m. Kod „tvrdih” SII,  $H_{C2}$  može da dostigne i vrednost  $\sim 10^8$  A/m.

Električna struja koja protiče kroz superprovodnik sastoji se iz dve paralelne struje: struje  $I_S$  koja teče u uzanom pojasu neposredno uz površinu provodnika i struje  $I_E$  koja je posledica dejstva spoljašnjeg električnog napona koji se preko električnog izvora dovodi provodniku. U svakoj tački provodnika ukupna struja  $I$  je jednaka zbiru  $I_S$  i  $I_E$ . Kada gustina te ukupne struje dostigne kritičnu vrednost  $j_C$ , S stanje se razrušava<sup>2</sup>. Kod SI  $I_C$  je  $\sim 10^2$  A, a kod SII  $\sim 10^5$  A.

### 1.2.5 Elementarna pobuđenja

Odsustvo električnog otpora znači da običnim mehanizmima rasejanja elektrona u S stanju nema mesta. Postojanje persistentnih struja kao da navodi na analogiju sa većitim kretanjem<sup>3</sup>. Radi se o tome da se kod superprovodnosti kvantni fenomeni manifestuju na makroskopskoj skali [23].

<sup>1</sup> $H_C$  zavisi od temperature [24]: za  $T \leq T_C$ ,  $H_C(T)$  opada sa porastom temperature i potpuno iščezava na  $T_C$ .

<sup>2</sup>Gustina površinske struje  $j_S$  zavisi od geometrije materijala i jačine kritičnog polja  $H_C$ . Kada ukupna gustina struje neposredno uz površinu dostigne  $j_C$ , tada i jačina magnetnog polja na površini ima vrednost  $H_C$ . S obzirom da je  $H_C = H_C(T)$ , to znači da i  $j_C$  takođe  $j_C(T)$ .

<sup>3</sup>Na mikroskopskom nivou tako nešto ne izgleda čudno – kretanje elektrona po kvantnim orbitama je, takođe, neprigušeno. Kod makroskopskih objekata kretanje bez prigušenja ne može da se objasni klasičnom fizikom.

Posmatra se gas slobodnih, neintereagujućih elektrona (stanje jednog elektrona karakteriše se impulsom  $\vec{p}$  i energijom  $p^2/2m$ ). Osnovno stanje sistema, u saglasnosti sa Paulijevim principom, jeste takvo da su svi elektroni u stanjima  $\vec{p}$ , koja su ispod Fermi-površine sva popunjena, a sva stanja iznad Fermi-površine prazna [24]. Da bi se dobilo pobuđeno stanje sistema, dovoljno je da se elektron iz prvobitno popunjenog stanja  $\vec{p}$  ( $p \leq p_F$ ) premesti u nepopunjeno stanje  $\vec{p}'$  ( $p' > p_F$ ). Energija potrebna za pobuđivanje para elektron-šupljina (u N stanju) je:  $E_{\vec{p}\vec{p}'}^N = (\vec{p}'^2 - \vec{p}^2)/2m_e \geq 0$ . Ako oba impulsa  $\vec{p}$  i  $\vec{p}'$  leže u blizini Fermi-površine, energija  $E_{\vec{p}\vec{p}'}$  je mala. Drugim rečima, u gasu slobodnih elektrona (u N fazi) javlja se ogroman broj pobuđenja malih energija.

Kod većine superprovodnika je drugačije: energija kreacije para pobuđenja treba da bude veća od energije sparivanja  $2\Delta$ , tj.  $E_{\vec{p}\vec{p}'}^S \geq 2\Delta$ . Energetski procep  $2\Delta$  povezan je sa temperaturom prelaza (N – S stanje)<sup>4</sup> relacijom  $2\Delta \approx 3,5 k_B T_C$ , a veličina  $\Delta$  može eksperimentalno da se odredi pomoću više različitih metoda.

#### MERENJE SPECIFIČNE TOPLOTE PRI NISKIM TEMPERATURAMA

Potreba za nekom minimalnom energijom za izvođenje sistema iz osnovnog stanja, kod superprovodnika, može da se manifestuje npr. u temperaturskoj promeni specifične toplote. Kod normalnih metala na niskim temperaturama elektronska specifična toplota se linearno menja sa temperaturom, dok je kod superprovodnika ta zavisnost eksponencijalna [22], tj.  $T > T_C$ :  $C_N \sim T$ ;  $T < T_C$ :  $C_S \sim e^{-1,76 T/T_C}$ . Kada je temperatura jednaka  $T_C$ , specifična toplota trpi skok:  $C_S - C_N \sim \Delta \sim T_C$ .

#### MERENJE APSORPCIJE ELEKTROMAGNETNOG ZRAČENJA

Do stvaranja jednočestičnih ekscitacija apsorpcijom neće doći dok je frekvencija elektromagnetnog zračenja niža od granične frekvencije  $\omega_G$ , koja zavisi od temperature [22]. Ako se frekvencija elektromagnetnog polja poveća tako da energija fotona  $\hbar\omega_G$  dostigne vrednost  $2\Delta$ , kondenzovani elektroni (iz osnovnog stanja) apsorbovaće fotone i prelaziti u pobuđeno stanje. To se registruje naglim povećanjem koeficijenta apsorpcije i smanjenjem koeficijenata refleksije i transparentije. Iznad ove frekvencije optičke osobine superprovodnika su kao kod normalnog metala [23].

#### TUNEL EFEKAT

S i N spoj razdvojeni su tankim neprovodnim slojem (debljine  $\sim$  nm), koji čini potencijalnu barijeru, tako da postoji konačna verovatnoća prolaska elektrona kroz tu barijeru (tunel efekat). Pri veoma niskim temperaturama  $T \ll T_C$  struje praktično nema sve dok se ne primeni takav napon  $U$ , da je energija (koju dobija elektronski par)  $eU > 2\Delta$ . Kad temperatura raste, struja je konačna i pri  $eU < 2\Delta$ , ali i dalje postoji izrazit prelom struja-napon karakteristike na  $eU = 2\Delta$ .

Međutim, superprovodnost može da postoji i kada nema procepa u spektru:

<sup>4</sup>Na temperaturi manjoj od kritične, uzorak se nalazi u termodinamičkom stanju u kome je njegov električni otpor jednak nuli – on je superprovodnik. Prelaz N – S nije vezan sa izmenom kristalne strukture, ni sa prelazom fero-antifero uređenje.

npr. pri unošenju magnetnih primesa u superprovodnik već pri maloj koncentraciji primesa procep teži nuli, dok električnog otpora i dalje nema. Odsustvo procepa govori o tome da postoji neki efikasan mehanizam (u ovom slučaju spinski-zavisna interakcija elektrona sa magnetnim momentima primesa) koji dovodi do jednočestičnih ekscitacija i na 0 K. Bitno je, međutim, da je većina elektrona i dalje u visokokorelisanom, kolektivnom stanju.

### 1.2.6 Kvantizacija fluksa

Topologija makroskopskog kvantnog stanja dovodi do još neobičnijih efekata ukoliko je posmatrana oblast superprovodnika višestruko povezana. Tako superprovodni uzorak velike debljine u odnosu na  $\lambda_L$  propušta magnetni fluks samo u kvantima elementarnog magnetnog fluksa:  $\Phi = n \cdot \Phi_0$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $\Phi_0 = h/e^* = 2,07 \cdot 10^{-15}$  Wb, gde je efektivno naelektrisanje  $e^* = 2e$ , što je predstavljalo značajnu potvrdu da se radi o kondenzatu parova elektrona [16]. Kvantizacija fluksa je od velikog značaja za razumevanje mnogih pojava vezanih za prodiranje magnetnog fluksa u superprovodnike (periodična promena otpora tankog superprovodnog cilindra sa magnetnim poljem – efekat Litla–Parksa [22], mešovito stanje SII [24] i sl.).

### 1.2.7 Izotopski i Džozefsonov efekat

Merenja zavisnosti temperature prelaza od mase izotopa jona koji su činili kristalnu rešetku superprovodnika [22] pokazala su da kritična temperatura opada sa porastom mase izotopa:  $T_C \sim M^{-\alpha}$ , gde je  $\alpha \approx 0,5$  – parametar izotopskog efekta. Ovaj efekat imao je važnu ulogu u razvoju mikroskopske teorije superprovodnosti. On je sugerisao i ukazao na to da bi uzroke superprovodnosti trebalo tražiti u elektron-fonon interakciji, jer da se ne radi o interakciji elektrona sa rešetkinim jonima, ne bi bilo razloga da se  $T_C$  menja kada se menja masa jona promenom broja neutrona u njihovom jezgru.

Pored izotopskog efekta superprovodnost karakteriše i postojanje Džozefsonovog efekta koji se javlja kada su dva makro S stanja međusobno slabo povezana [24]. Koncept makroskopskog kvantnog stanja je u eksperimentima sa kvantizacijom fluksa upravo proveren pomoću detektora osetljivih na kvantnu fazu, kao što su danas raznovrsno primenjivani Džozefsonovi spojevi<sup>5</sup>.

### 1.2.8 Termodinamika superprovodnika

Majsnerov efekat je omogućio primenu relacija ravnotežne termodinamike na superprovodno stanje. Istiskivanje magnetnog polja iz uzorka se vrši i kada uključimo spoljašnje magnetno polje u superprovodni uzorak na  $T < T_C$  i kada je polje

<sup>5</sup>Takav spoj čine dva superprovodnika premoštena slabom vezom, kao što su tačkasti kontakti ili oksidna barijera. Bitno je da je barijera dovoljno tanka, da postoji značajno preklapanje talasnih funkcija dva makrostanja.

uključeno pa tek onda uzorak ohlađen do  $T < T_C$ . Prelaz u superprovodno stanje je očigledno reverzibilan, što omogućava analizu termodinamičkih veličina, koje se na njega odnose, primenom ravnotežne termodinamike.

### Kritično polje i entropija

Neka je superprovodni cilindar smešten u homogeno magnetno polje jačine  $\vec{H}_0$ , koje deluje duž ose cilindra [15]. Treba naći onu vrednost jačine polja pri kojoj dolazi do preskoka iz superprovodnog u normalno stanje, tj. treba odrediti  $H_{C1}$ . Ako je  $\vec{H}_0 < \vec{H}_C$ , onda je unutar uzorka  $\vec{B} = 0$  i  $\vec{M} = -\vec{H}$ . Pri promeni spoljašnjeg polja  $\vec{H}_0$  za  $d\vec{H}_0$ , izvor magnetnog polja vrši rad po jedinici zapremine jednak  $-\vec{M}d\vec{H}_0 = \vec{H}_0 d\vec{H}_0$ , odnosno, pri promeni polja od nule do  $\vec{H}_0$ :

$$-\int_0^{H_0} \vec{M} d\vec{H}_0 = \frac{H_0^2}{2}. \quad (1.2.1)$$

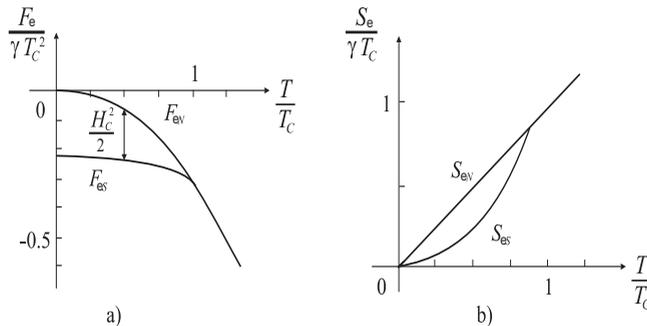
Taj rad se transformiše u slobodnu energiju superprovodnika. Ako je gustina slobodne energije superprovodnika u odsustvu magnetnog polja  $F_{eS0}$ , onda je ona u magnetnom polju jednaka:

$$F_{eSH} = F_{eS0} + \frac{H_0^2}{2}. \quad (1.2.2)$$

Prelaz u superprovodno stanje se ostvaruje kada  $F_{eSH}$  dostiže nivo gustine slobodne energije normalnog metala:  $F_{eSH} = F_{eN}$  za  $H_0 = H_C$ . Odatle sledi:

$$F_{eN} - F_{eS0} = \frac{H_C^2}{2}. \quad (1.2.3)$$

Iz ove formule sledi da je kritično polje  $H_C$  mera koliko je superprovodno stanje povoljnije od normalnog (slika 1.2.1a).



Slika 1.2.1: Zavisnost razlika slobodnih energija (levo) i entropija u S i N stanju (desno) od temperature

Kako je  $S = -(\partial F/\partial T)_{V}$ , sledi da je:

$$S_{eS} - S_{eN} = H_C \left( \frac{\partial H_C}{\partial T} \right)_V. \quad (1.2.4)$$

Iz ove relacije se lako uočava da je, u temperaturskom intervalu od 0 do  $T_C$ ,  $(\partial H_C/\partial T) < 0$  i  $S_{eS} < S_{eN}$ . Kako je za  $T = T_C$  polje  $H_C = 0$ , onda je  $S_S = S_{eN}$ . Šematski se zavisnost predstavlja kao na slici 1.2.1b.

Mogu se izvući sledeći zaključci:

1. Superprovodno stanje je uređenije od normalnog, jer je  $S_{eS} < S_{eN}$ . Ova činjenica ukazuje na to da je superprovodnost posledica usaglašenog koherentnog ponašanja elektrona.
2. Prelaz na  $T = T_C$  se ostvaruje bez apsorpcije ili oslobađanja toplote, jer je tada  $S_{eS} = S_{eN}$ . Sledi da je prelaz na  $T = T_C$  fazni prelaz II vrste.
3. Za  $T < T_C$  prelaz iz S u N stanje se ostvaruje pod uticajem jakog magnetnog polja ( $H > H_C$ ). Kako je pritom  $S_{eS} < S_{eN}$ , u prelazu dolazi do apsorpcije latentne toplote pa je ovaj fazni prelaz prelaz I vrste.

### Toplotna kapacitivnost

Kako je  $C = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)$ , sledi:

$$C_{eS} - C_{eN} = T \left[ \left( \frac{\partial H_C}{\partial T} \right)^2 + H_C \frac{\partial^2 H_C}{\partial T^2} \right]. \quad (1.2.5)$$

Za  $T = T_C$  je  $H_C = 0$ , pa je

$$C_{eS} - C_{eN} = T_C \left( \frac{\partial H_C}{\partial T} \right)_{T_C}^2. \quad (1.2.6)$$

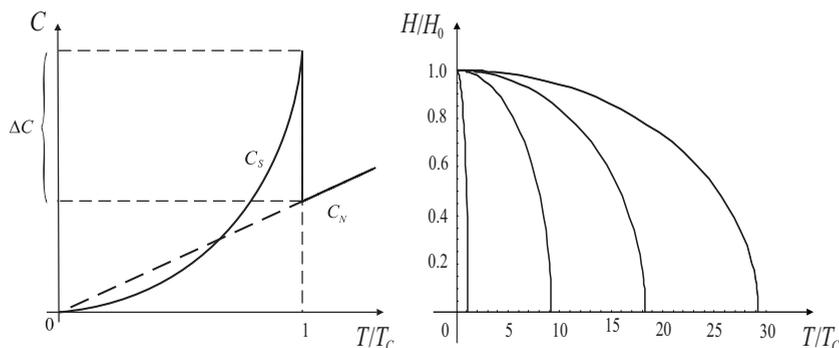
Ovo je Rutgersova formula [10] koja pokazuje da na grafiku zavisnosti  $C_e$  od  $T$  postoji skok na  $T = T_C$  (slika 1.2.2 – levo). Sa grafika se dalje vidi da za  $T < T_C$  postoji tačka preseka produžene prave  $C_{eN}(T)$  i krive  $C_{eS}(T)$ . U toj tački je  $C_{eS} = C_{eN}$ , tj.  $\partial(S_{eS} - S_{eN})/\partial T = 0$  i ta tačka odgovara tački minimuma entropije. Za  $T > T_C$ ,  $C$  linearно zavisi od  $T$ , kao što je slučaj kod većine metala.

Za slučaj zavisnosti magnetnog polja od temperature (sl. 1.2.2 – desno) oblika:  $H_C = H_0 [1 - (T/T_C)^2]$ , postoji skok toplotne kapacitivnosti [26]:

$$C_{eS} - C_{eN} = \frac{4H_0^2}{T_C}. \quad (1.2.7)$$

Termodinamičke osobine materijala prema BCS modelu su detaljnije obrađene u sledećoj sekciji.

Na kritičnoj temperaturi  $T_C$  specifična toplotna kapacitivnost trpi skok – dolazi do prelaza iz superprovodnog (S) u normalno (N) stanje. N – S prelaz je u eksperimentu sa tipičnim superprovodnicima, kao što je Nb, veoma oštar i pokazuje skoro idealnu sliku prelaza drugog reda, bez latentne toplote, a sa konačnim diskontinuitetom u toplotnoj kapacitivnosti.



Slika 1.2.2: Zavisnost toplotne kapacitivnosti (levo) i jačine magnetnog polja (desno) od temperature

Oštrina ovog prelaza ukazuje na to da se radi o kooperativnom ponašanju odnosno o kondenzaciji elektrona u osnovno stanje parova. Odsustvo fluktuacija, takođe, govori o tome da se radi o visokom stepenu korelacije velikog broja elektrona (koherentno stanje).

### 1.3 Mikroteorija superprovodnosti

Sam mehanizam superprovodnosti, koji je i danas prihvaćen, a to je kondenzacija Kuperovih parova elektrona, „prekopiran” je iz teorijskog objašnjenja superfluidnosti tečnog  $\text{He}^4$  [23]. Razmatranje superprovodnosti na osnovu svih procesa u elektronskom sistemu koji dovode do uređenja sistema dozvoljava da se pretpostavi da je superprovodno stanje metala uslovljeno nekom specifičnom interakcijom – efektivnom elektron-elektron interakcijom koja obuhvata virtuelne fononske procese između dva elektrona. Pod određenim uslovima elektron-fonon interakcija izaziva privlačenje među elektronima suprotnih impulsa u domenu impulsa bliskih Fermijevim [26]. Ovo privlačenje dovodi do sparivanja elektrona u Kuperov par, a s obzirom da njega čine dva elektrona sa suprotnim impulsima, ovo vezano stanje je bozon – sa ukupnim impulsom jednakim nuli. Sistem elektrona u kome se ostvaruje sparivanje elektrona u Kuperov par je stabilniji od sistema elektrona bez sparivanja jer mu je energija osnovnog stanja niža. Ovo se pokazuje u poznatoj BCS teoriji [23] koja polazi od postavke postojanja konstantnog energetskog gepa oko Fermi-sfere (ispod i iznad Fermijevog nivoa).

U celom elektronskom sistemu nisu svi elektroni spareni, dakle u njemu egzistira, pored Kuperovih parova, i velik broj „normalnih” elektrona. Oni zauzimaju stanja do Fermijevog nivoa. Uticaj fononske interakcije dovodi do pojave energetskog gepa  $\Delta$  iznad Fermijevog nivoa, što znači da su ovde, u ovoj oblasti, dozvoljena stanja koja su u normalnom stanju zabranjena. Jasno je da su ta stanja na raspolaganju Kuperovom parovima jer upravo oni i nastaju tek u prisustvu virtuelne fononske izmene.

Energetski gep predstavlja energiju veze Kuperovog para i iznosi oko  $10^{-4}$  eV. Na osnovu ovog podatka, koji je eksperimentalno verifikovan, nađeno je da je prostorna rasprostranjenost Kuperovog para, odnosno srednji domet korelacije između dva elektrona koji ga čine (tzv. dužina koherencije ili dimenzija Kuperovog para) reda  $10^2$  do  $10^3$  nm. Kako je srednje rastojanje između dva provodna elektrona reda 0,1 nm, to se može zaključiti da se između dva sparena elektrona nalazi  $10^6$  do  $10^7$  drugih elektrona koji takođe koreliraju i mogu da sačine parove. Za razgradnju superprovodnog para, oba elektrona moraju da se pobude na dozvoljene jednoelektronske nivoe, za šta je neophodno da se uloži elektromagnetna energija  $h\nu \geq 2\Delta$ . Jasno je da je sistem Kuperovih parova stabilan (a time i superprovodan) sve dok je dovedena energija manja od sume vezivnih energija parova<sup>6</sup>. To znači da postoje kritični parametri (temperatura, gustina električne struje, jačina magnetnog polja) iznad kojih osnovno stanje superprovodnika prelazi u osnovno stanje običnog provodnika.

### 1.3.1 Osnove BCS teorije

Sve gore pomenute činjenice imali su pred sobom Bardin, Kuper i Šrifer kada su izgrađivali svoju BCS teoriju [27]. U okviru ove teorije odredili su osnovno i pobuđena stanja superprovodnika, kritične parametre (gustinu električne struje, jačinu magnetnog polja, kritičnu temperaturu), izrazili dubinu prodiranja magnetnog polja, veličinu energetskog gepa i druge relevantne termodinamičke veličine superprovodnog stanja. Ova teorija spada u red onih koje su inicirale pravilan razvoj celokupne teorije fizike kondenzovanog stanja materije, a posebno teorije superprovodnosti.

Na osnovu svega napred iznetog, hamiltonijan BCS modela se formira kao:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{BCS}} = & \sum_{\vec{k}} X_{\vec{k}} \left( a_{\vec{k},1/2}^+ a_{\vec{k},1/2} + a_{-\vec{k},-1/2}^+ a_{-\vec{k},-1/2} \right) - \\
 & - \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k},\vec{q}} W_{\vec{k}\vec{q}} a_{\vec{k},1/2}^+ a_{-\vec{k},-1/2}^+ a_{-\vec{q},-1/2} a_{\vec{q},1/2}, \quad (1.3.1)
 \end{aligned}$$

<sup>6</sup>Postojanje energetskog gepa nije osnovna karakteristika superprovodnog stanja, ali zato pojava i egzistencija Kuperovih parova jeste.

pri čemu funkcija  $W_{\vec{k}\vec{q}}$  egzistira samo u uskoj oblasti oko Fermi-sfere:

$$W_{\vec{k}\vec{q}} = \begin{cases} W = \text{const} > 2, & k_F - k_G \leq (k, q) \leq k_F + k_G, \\ 0, & \text{van te oblasti.} \end{cases} \quad (1.3.2)$$

Granični impuls  $k_G < k_0 \simeq 10^8 \text{ m}^{-1}$ , a  $X_{\vec{k}}$  karakteriše elektronski transfer.

Ako se izvrši kanonička transformacija Bogoljubova [28], prelazeći sa  $a_{\vec{k}}$  na Boze-operatore  $\alpha_{\vec{k}}$  – pomoću realnih i parnih funkcija  $u_{\vec{k}}$  i  $v_{\vec{k}}$ :

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

pri čemu je  $u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2 = 1$ , a zatim zanemare forme četvrtog reda po operatorima  $\alpha$  i izvrši „stabilizacija” hamiltonijana (1.3.1), koja zahteva:

$$2 X_{\vec{k}} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} - \Delta (u_{\vec{k}}^2 - v_{\vec{k}}^2) = 0; \quad \Delta = \frac{W}{2N} \sum_{\vec{q}} u_{\vec{q}} v_{\vec{q}}, \quad (1.3.3)$$

gde su:

$$u_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{X_{\vec{k}}}{\varepsilon_{\vec{k}}} \right); \quad v_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{X_{\vec{k}}}{\varepsilon_{\vec{k}}} \right),$$

on prelazi u:

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\vec{k}} \left( X_{\vec{k}} - \frac{2X_{\vec{k}}^2 + \Delta^2}{2\varepsilon_{\vec{k}}} \right) + \sum_{\vec{k}} \sum_{\nu=1}^2 \mathcal{E}_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+(\nu) \alpha_{\vec{k}}(\nu). \quad (1.3.4)$$

Ovde su definisane energije elementarnih ekscitacija:

$$\mathcal{E}_{\vec{k}} = \left( X_{\vec{k}}^2 + \Delta^2 \right)^{1/2}. \quad (1.3.5)$$

Dobijeni izrazi važe samo u uskom sloju impulsa oko  $k_F$ :

$$k \in [k_F - k_G, k_F + k_G], \quad k_G \leq 0,5 k_0,$$

debljine  $2k_G$ .

Ako se potraži da li izraz (1.3.5) zadovoljava kriterijum superfluidnosti [28–30], dobija se sledeći izraz za minimum fazne brzine elementarnih ekscitacija:

$$\min v_{\varphi} = \sqrt{2} \frac{p_F}{m}; \quad p_F = \hbar k_F \quad (1.3.6)$$

i, kako je on pozitivan, može da se zaključi da operatori  $\alpha^+$  kreiraju elementarne ekscitacije koje ispunjavaju neophodan uslov za superfluidni transfer elektrona kroz metal – za superprovodnost [31]. Ova nova pobuđenja, nastala raspadom Kuperovih parova u sistemu koji poseduje superprovodne osobine se, prema (1.3.4),

kreiraju u stanju sa  $p = p_F$ . Izraz (1.3.4) je dobijen uz pretpostavku da je  $\Delta \neq 0$  i ne bi važio ako bi  $\Delta = 0$ . Pojava energetskog gepa (praga, procepa) ima bitnu ulogu (barem u okviru ovog modela ili kod metala uopšte), jer ako ga nema – nema superprovodnosti<sup>7</sup>.

Rešenje jednačine (1.3.3), na apsolutnoj nuli daje:

$$\Delta(0) = 2 \frac{\hbar^2}{m} k_F k_G \exp\left(-\frac{4\pi^2 \hbar^2}{W m k_F a^3}\right). \quad (1.3.7)$$

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

Ako se uzmu u obzir i temperaturski efekti, ispostavlja se da  $\Delta$  opada sa temperaturom i da postaje jednaka nuli [28,32] na nekoj (kritičnoj) temperaturi:

$$T_C = \left(\frac{\gamma}{\pi k_B}\right) \Delta(0) \leq 30 \text{ K}, \quad (1.3.8)$$

gde je  $\gamma = e^c$ , a  $c = 0,577\dots$  (Ojlerova konstanta).

Ovako niske kritične temperature su teško primenljive u tehnici. Da bi se uređaj sa superprovodnim materijalima održavao u radnom režimu, cela aparatura mora biti neprestano hlađena tečnim helijumom.

Ova *magična* temperatura – definisana izrazom (1.3.8), posle bezbroj neuspelih pokušaja njenog povećanja (eksperimentalnim putem), nije ulivala nadu da će ovaj prirodni fenomen ikada „pobeći” od naziva isključivo ultranisko temperaturskih efekata ili pojava vezanih za izuzetno niske temperature.

*Magičnom* se ova temperatura naziva jer fononski mehanizam sparivanja elektrona *nije dozvoljavao* njeno povećanje. Međutim, BCS model je formiran na bazi Kuperovih parova elektrona koji su podrazumevali sparivanje dva elektrona pomoću virtuelne izmene niskoenergetskog fonona – iz akustičke fononske grane. Ova teorija nije uzela u obzir da se elektroni, možda, mogu spariti i pomoću visokoenergetskih fonona – iz optičkih fononskih grana. Nadalje, u okviru BCS modela razmatraju se elektronski i fononski podsistemi sa međusobnom interakcijom u idealnoj (bez defekata) i neograničenoj („balk”) strukturi<sup>8</sup>. Za objašnjenje pojave viših kritičnih temperatura koje su otkrivene kod bakar-oksidnih keramika (videti poglavlje 2), upravo ove činjenice mogle bi da imaju fundamentalnu ulogu.

### 1.3.2 BCS termodinamika superprovodnosti

Temperaturska zavisnost relevantnih fizičkih veličina pokazuje njihovu skokovitu promenu istih na prelazu iz superprovodnog u normalno stanje. Kakav odgovor može dati termodinamička analiza superprovodnog stanja sistema?

<sup>7</sup>Kriterijum superfluidnosti ne bi bio ispunjen!

<sup>8</sup>Jedina nada istraživača je bila da se traže neki drugi mehanizmi sparivanja elektrona [22] ili neki drugi uslovi koji bi do povećanja kritične temperature doveli [33–36]. Pozitivno iznenađenje stiže krajem 1986. godine (videti poglavlje 2 i 3, kao i [37–39]).

### Energetski gep i kritična temperatura

Nakon kanoničke transformacije Bogoljubova dobija se tzv. gep-jednačina oblika [40]:

$$\Delta = \frac{W}{2V} \sum_{\vec{p}} \frac{\Delta}{\mathcal{E}_{\vec{p}}} \tanh \left( \frac{\mathcal{E}_{\vec{p}}}{2k_{\text{B}}T} \right). \quad (1.3.9)$$

Ovde je  $W$  konstanta efektivne interakcije elektrona, koja je konstantna unutar sloja  $2\hbar\omega_{\text{D}}$ , a  $\mathcal{E}_{\vec{p}}$  definisano je izrazom (1.3.5) sa  $\vec{p} \equiv \hbar \vec{k}$ . Smatra se da energetski gep ne zavisi od temperature u uskom sloju debljine  $2\hbar\omega$  sa jedne i druge strane Fermi-sfere i da je van te oblasti on jednak nuli. Kako je  $\hbar\omega \ll E_{\text{F}}$ , ovaj sloj je relativno tanak. Prelazeći na granični slučaj  $V \rightarrow \infty$  i tražeći netrivialna (očigledno je trivijalno rešenje  $\Delta = 0$ ) rešenja, nalazi se:

$$\frac{W}{2} \int \frac{1}{\sqrt{X_{\vec{p}}^2 + \Delta^2}} \tanh \left( \frac{\sqrt{X_{\vec{p}}^2 + \Delta^2}}{2k_{\text{B}}T} \right) \frac{d\vec{p}}{(2\pi^3)} = 1. \quad (1.3.10)$$

Uz formalnu smenu  $X_{\vec{p}} \rightarrow \xi$ , te uračunavajući sfernu simetriju, gornji integral se transformiše u oblik:

$$\frac{W}{2\pi^2} \int_0^{\hbar\omega_{\text{D}}} p^2 \frac{dp}{d\xi} \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}} \tanh \left( \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2k_{\text{B}}T} \right) d\xi = 1. \quad (1.3.11)$$

Računavši za  $p = p_0$ , proizvod  $p^2 \frac{dp}{d\xi}$  izlazi ispred integrala kao konstanta. Gustina stanja na Fermi-površini za normalne metale je:

$$D(\mathcal{E}_{\text{F}}) \equiv \frac{1}{2\pi^2} \left( p^2 \frac{dp}{d\xi} \right).$$

Ako se uvede bezdimenzioni parametar  $\rho = W D(\mathcal{E}_{\text{F}})$  dobija se pojednostavljena jednačina, tj.

$$\int_0^{\hbar\omega_{\text{D}}} \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \tanh \left( \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2k_{\text{B}}T} \right) d\xi = \frac{1}{\rho}. \quad (1.3.12)$$

- Prvo se analizira slučaj kada  $T \rightarrow 0$  K.

Tada  $\tanh \mathcal{E}/(2k_{\text{B}}T) \rightarrow 1$ . Za većinu superprovodnika parametar  $\rho$  je mali (slaba veza). Integral ima rešenje  $\sinh \rho^{-1} = \hbar\omega_{\text{D}}/\Delta(0)$ , koje se, za slučaj slabe veze, može transformisati u:  $\sinh \rho^{-1} \approx e^{1/\rho}/2$ . Za  $T = 0$  K, gep ima vrednost:

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_{\text{D}}e^{-1/\rho}. \quad (1.3.13)$$

Konstanta veze ulazi u imenilac eksponenta i time se može objasniti zašto se ovo rešenje nije moglo dobiti običnom teorijom perturbacija po malom parametru – konstanti veze.

Kritična temperatura se određuje iz zahteva za iščezavanjem energetskog gepa:  $\Delta(T_C) = 0$ . Ona se nalazi iz jednačine:

$$\int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{\xi} \tanh\left(\frac{\xi}{2k_B T_C}\right) = \frac{1}{\rho}. \quad (1.3.14)$$

Parcijalnom integracijom se dobija:

$$\ln\left(\frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_C}\right) \tanh\left(\frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_C}\right) - \int_0^{\hbar\omega_D/(2k_B T_C)} \frac{\ln x}{\cosh^2 x} dx = \frac{1}{\rho}.$$

Ako je  $\hbar\omega_D \gg k_B T_C$ , sledi:  $\tanh\left(\frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_C}\right) \approx 1$ . Osim toga je

$$\int_0^{\infty} \ln x \cosh^{-2} x dx = -\ln \frac{4\gamma}{\pi},$$

gde je  $\gamma = e^C$ ,  $C = 0,577\dots$  – Ojlerova konstanta, pa se dobija:

$$\ln\left(\frac{2\hbar\omega_D\gamma}{\pi k_B T_C}\right) = \frac{1}{\rho}; \quad T_C = \frac{2\hbar\omega_D\gamma e^{-1/\rho}}{\pi k_B}; \quad |\Delta(0)| = \frac{\pi k_B}{\gamma} T_C \approx 1,76 T_C. \quad (1.3.15)$$

Kao što se vidi iz formule za  $T_C$ , pretpostavka da je  $\hbar\omega_D \gg k_B T_C \sim \Delta(0)$  je opravdana imajući u vidu da je eksponencijalni član mali. Za većinu čistih superprovodnika aproksimacija slabe veze je opravdana.

- Slučaj kada je  $T \neq 0$  K.

Ovaj slučaj se svodi na:

$$\frac{1}{\rho} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2(T)}} - 2 \int_0^{\infty} \left[ e^{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2(T)}/(k_B T)} + 1 \right]^{-1} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2(T)}}. \quad (1.3.16)$$

Koristeći rešenje integrala za slučaj kada je  $T = 0$  K, dobija se:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} &= -2 \int_0^{\infty} \left[ e^{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2(T)}/k_B T} + 1 \right]^{-1} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2(T)}} = \\ &= -2 \int_0^{\infty} \left[ e^{\frac{\Delta(T)}{k_B T} \cosh(\varphi)} + 1 \right]^{-1} d\varphi. \end{aligned} \quad (1.3.17)$$

Nadalje se ovo može zapisati u obliku:

$$\ln \left( \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} \right) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} K_0 \left( n \frac{\Delta(T)}{T} \right). \quad (1.3.18)$$

Ovde je  $K_0(x)$  – Mekdonaldova funkcija [28]. Iz ovoga sledi asimptotsko ponašanje gepa na niskim temperaturama kada je  $k_B T \ll \Delta$ . Kako je  $K_0(x) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x}$  kada  $x \rightarrow \infty$ , može se zadržati samo član sa  $n = 1$ . Zbog toga je:

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\Delta(T)}} e^{-\Delta(T)/(k_B T)}. \quad (1.3.19)$$

Sada se, s obzirom na bliskost  $\Delta(T)$  i  $\Delta(0)$ , logaritam razvija u razlomak:

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} \approx \frac{\Delta(0) - \Delta(T)}{\Delta(0)},$$

a odatle sledi:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \sqrt{2\pi k_B T \Delta(0)} \left[ 1 - \frac{k_B T}{8\Delta(0)} \right] e^{-\Delta(0)/(k_B T)}. \quad (1.3.20)$$

Vidi se da je popravka na  $\Delta(0)$  eksponencijalno mala.

Radi nalaženja asimptotskog ponašanja  $\Delta(T)$  blizu  $T_C$  u jednačini za gep treba izvršiti razlaganje u red po  $\Delta$ , pa zatim izvršiti sumiranje po frekvencijama, tj.

$$\frac{1}{\rho} = 2k_B T \sum_n \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{(\hbar\omega)^2 + \xi^2} \left\{ 1 - \frac{\Delta^2}{(\hbar\omega)^2 + \xi^2} + \frac{\Delta^4}{[(\hbar\omega)^2 + \xi^2]^2} + \dots \right\}. \quad (1.3.21)$$

Menjajući redosled sumiranja po frekvencijama i integracije po  $\xi$  ima se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho} &= \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{\xi} \tanh \left( \frac{\xi}{2k_B T} \right) - \frac{\Delta^2}{(\pi k_B T)^2} \sum_0^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^3} + \\ &+ \frac{3}{4} \frac{\Delta^4}{(\pi k_B T)^4} \sum_0^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^5} + \dots \end{aligned} \quad (1.3.22)$$

Redovi u ovom izrazu se izražavaju preko Rimanovih funkcija:

$$\sum_0^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^z} = \frac{2^z - 1}{2^z} \zeta(z)$$

na osnovu čega se on svodi na:

$$\ln \frac{T}{T_C} = -\frac{7\zeta(3)}{8} \frac{\Delta^2}{(\pi k_B T)^2} + \frac{93\zeta(5)}{128} \frac{\Delta^4}{(\pi k_B T)^4} + \dots$$

Ako se zadrži samo prvi član tog razvoja, ostaje

$$\ln \frac{T_C}{T} = \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2 k_B^2 T_C^2} \Delta^2,$$

a razvijajući logaritam aproksimativno

$$\frac{T_C - T}{T_C} = \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2 k_B^2 T_C^2} \Delta^2,$$

dobija se asimptotska formula za veličinu gepa u blizini  $T_C$ :

$$\Delta(T) = \sqrt{\frac{8\pi^2}{7\zeta(3)}} k_B T_C \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}} \approx 3,06 k_B T_C \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}}. \quad (1.3.23)$$

### Entropija i toplotna kapacitivnost

Entropija se nalazi polazeći od standardnog izraza za idealni Fermi gas [40]:

$$S_{eS} = -2k_B \sum_{\nu} [f_{\nu} \ln(f_{\nu}) + (1 - f_{\nu}) \ln(1 - f_{\nu})]; \quad f_{\nu} = 1 + e^{\mathcal{E}_{\nu}/(k_B T)}. \quad (1.3.24)$$

U slučaju prostorno-homogenog superprovodnika kvantni broj  $\nu$  označava impuls  $\vec{p}$ , a  $\mathcal{E}_{\nu} = \mathcal{E}_{\vec{p}}$ , tj.  $f_{\nu} = f_{\vec{p}}$ . Kada se posmatra entropija po jedinici zapremine u graničnom slučaju kada  $V \rightarrow \infty$ , može se pisati:

$$S_{eS} = 2k_B \int \left( \ln f_{\vec{p}} + \frac{\mathcal{E}_{\vec{p}}}{k_B T} f_{\vec{p}}^{-1} \right) \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3}. \quad (1.3.25)$$

Analognim postupkom kao u slučaju izračunavanja gepa ( $\xi = \frac{p^2}{2m} - \mu$ ) nalazi se:

$$S_{eS} = \frac{4D(\mathcal{E}_F)}{T} \int_0^{\infty} \frac{(2\xi^2 + \Delta^2) d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \left( 1 + e^{\frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{k_B T}} \right)}. \quad (1.3.26)$$

Smenom  $\xi = \Delta \sinh \varphi$ , gornji integral se transformiše u:

$$S_{eS} = \frac{4D(\mathcal{E}_F)\Delta^2}{T} \int_0^{\infty} \frac{\cosh 2\varphi d\varphi}{1 + e^{\frac{\Delta \cosh \varphi}{k_B T}}} = \frac{4D(\mathcal{E}_F)\Delta^2}{T} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} K_2 \left( n \frac{\Delta}{k_B T} \right), \quad (1.3.27)$$

gde je  $K_2 = \int_0^{\infty} e^{-x \cosh \varphi} \cosh(2\varphi) d\varphi$  – Mekdonaldova funkcija reda 2.

- U slučaju temperatura bliskih apsolutnoj nuli, kada je  $k_B T \ll \Delta(0)$ , ima se:

$$S_{eS} = 2k_B D(\mathcal{E}_F) \sqrt{\frac{2\pi\Delta(0)^3}{k_B T}} e^{-\Delta(0)/(k_B T)}. \quad (1.3.28)$$

- U blizini kritične temperature je:

$$S_{eS} = S_{eN} - D(\mathcal{E}_F) \frac{\Delta^2}{T_C} = \frac{2}{3} \pi^2 D(\mathcal{E}_F) k_B^2 T - D(\mathcal{E}_F) \frac{\Delta^2}{T_C}. \quad (1.3.29)$$

Ovde je  $S_{eN}$  entropija u normalnom stanju.

Na osnovu ovoga može se dobiti asimptotsko ponašanje toplotne kapacitivnosti za temperature koje su bliske apsolutnoj nuli.

$$C_{eS} = 2D(\mathcal{E}_F) \sqrt{\frac{2\pi\Delta(0)^3}{k_B T}} \frac{\Delta(0)}{T} e^{-\Delta(0)/(k_B T)}.$$

Ako se uporedi ova toplotna kapacitivnost sa kapacitivnošću u normalnom stanju na  $T = T_C$ , dobija se:

$$\frac{C_{eS}}{C_{eN}(T_C)} = \frac{3}{\gamma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[ \frac{\Delta(0)}{k_B T} \right]^{3/2} e^{-\Delta(0)/(k_B T)}; \quad \gamma = e^C. \quad (1.3.30)$$

Kao i što se očekivalo, toplotna kapacitivnost opada na niskim temperaturama zbog postojanja gepa u spektru superprovodnika. Asimptotsko ponašanje gepa u blizini  $T_C$  određuje veličinu skoka toplotne kapacitetivnosti pri prelazu kroz kritičnu temperaturu, tako da je:

$$\frac{C_{eS} - C_{eN}}{C_{eN}} = \frac{12}{7\zeta(3)} \approx 1,43. \quad (1.3.31)$$

## 1.4 Superprovodni materijali

Osnovni kriterijum podele superprovodnika jeste vrsta materijala i veličina kritične temperature.

### 1.4.1 Klasični superprovodnici

Od 1911. do danas [41] superprovodnost je primećena kod preko 45 hemijskih elemenata periodnog sistema [32]. Pri normalnim uslovima (u masivnom stanju i pri atmosferskom pritisku) superprovodnost je utvrđena kod 29 elemenata. Uočeno je da metali koji su među najslabijim provodnicima na sobnoj temperaturi, imaju najbolje superprovodne karakteristike. Najveću kritičnu temperaturu ima Nb, a nešto slabije osobine imaju Tc, Pb, La, V, Sn, In, itd. Relativno male vrednosti

za  $H_C$  (10 – 100) kA/m dopuštaju male  $j_C$ , približno 10 – 100 A/cm<sup>2</sup>, pa se zato koriste superprovodna jedinjenja i legure koji imaju bolje osobine.

Najpoznatija superprovodna legura Nb<sub>3</sub>Sn (na 4,2 K,  $j_C \geq 1$  kA/mm<sup>2</sup> i  $H_C \approx 6,5$  MA/m [22]) koristi se za izradu multivlaknaste superprovodne žice u provodnoj bronzanoj matrici, koja se u poslednje vreme zamenjuje aluminijumskom matricom zbog njene dvostruko veće električne i toplotne provodnosti.

Superprovodni elementi i legure mogu da se dobiju metodama tankoslojne tehnologije (termootpornim i elektronskim naparavanjem u vakuumu, katodnim raspršivanjem, hemijskim nanošenjem i sl.). Tanki slojevi imaju više  $T_C$  prelaza u S stanje u odnosu na masivne uzorke istih materijala [22]. Nedostatak ovih – LTS je taj što cela aparatura mora da se održava na temperaturi tečnog helijuma.

### 1.4.2 Visokotemperaturski superprovodnici

Početakom 1987. su sintetizovani superprovodni materijali na bazi La–Ba–Cu–O sa  $T_C > 40$  K, čime je dovedena u pitanje tvrdnja o postojanju isključivo fononskog mehanizma kod superprovodnika [43]. Nakon ovoga nastavljaju se eksperimenti na ovim sistemima sa različitim stehiometrijskim sastavom, uslovima sinteze (atmosfera kiseonika, vakuum, vazduh) pri različitim temperaturama i vremenima sinterovanja, ali tek zamena La → Sr, Y i Tl dovodi do  $T_C = 95, 105, 127$  K. Novija istraživanja na Hg–Ba–Ca–Cu–O sistemu [44], pokazuju porast kritične temperature do 165 K, pri hidrostatičkom pritisku od 31 GPa.

HTS materijali su keramike na bazi CuO, ali sinterovani i dopirani teškim elementima: La, Ba, Y, Ca, Tl, Bi, ... u različitim koncentracijama<sup>9</sup>. Interes za okside (ili čak sulfide) iz treće grupe elemenata postoji zbog toga što oni poseduju dosta veliku koncentraciju slabo vezanih elektrona koji možda imaju odlučujuću ulogu u superprovođenju. Koliko je ovo iznenađujuće, isto toliko je iznenađujuća činjenica da samo neznatne promene fizičkih uslova ili hemijskog sastava mogu potpuno da promene prirodu materijala. Tako neki uzorci mogu da budu feromagnetici ili poluprovodnici, drugi izolatori ili feroelektrici. Kristalna struktura do sada poznatih HTS materijala nastala je modifikacijom strukture tipa prirodnog minerala perovskita CaTiO<sub>3</sub>. Zajedničko za sva ova jedinjenja je da imaju dvodimenzionu ili slojevituu strukturu<sup>10</sup>. Sve to ima za posledicu značajnu anizotropiju mnogih osobina keramika ( $j_C$  varira u zavisnosti od toga kojim pravcem električna stuja teče kroz kristale,  $H_C$  se menja u zavisnosti od orijentacije primenjenog polja itd.). Između slojeva nalaze se međuslojene oblasti koje, pored toga što stabilizuju kristalnu strukturu, imaju i ulogu „rezervoara” nosilaca naelektrisanja<sup>11</sup>.

Perspektiva primene HTS je značajna pre svega jer zamena helijuma kao rashladnog sredstva tečnim azotom ima mnogostruke prednosti. Malo je verovatno da

<sup>9</sup>Kritična temperatura dostiže maksimum samo pri nekom optimalnom dopiranjju.

<sup>10</sup>Elementarna ćelija im je tetragonalna ili ortorombična, pri čemu su  $a$  i  $b$  parametri približno jednake dužine, dok je  $c$  nekoliko puta veći. Osnovni izgrađivački element kristalne strukture keramika su  $CuO_6$  oktaedri koji su međusobno spojeni preko zajedničkih rogljeva u  $ab$  ravni, pri čemu se formira slojevita struktura. Pored toga one sadrže i lance bakar-oksida.

<sup>11</sup>Svi HTS, osim Nd–Ce–Cu–O su P-tipa.

će u skoroj budućnosti ovi materijali imati primenu za transport i akumulaciju električne energije, ali se njihova odlučujuća uloga već sada vidi u području primene kao sastavnih delova za izradu elemenata elektronske opreme, zatim magnetnih senzora, pa brzih analogno-digitalnih pretvarača i prekidača.

### 1.4.3 Organski superprovodnici

Zahvaljujući „bumu” koji su napravile HTS keramike, jedna klasa superprovodnim materijala je ostala u senci. To su organski superprovodnici (OS).

#### Polimerni superprovodnici

Inicijativu u traganju za ovim superprovodnicima dala je hipoteza Litla [45], u kojoj se HTS predviđa u linearnim organskim lancima sa polarizovanim bočnim grupama. Mehanizam obrazovanja superprovodnih parova pri tome nije povezan sa deformacijom kristalne rešetke (tj. sa fononima, kao kod LTS), već sa elektronskom polarizacijom bočnih organskih molekulskih grupa<sup>12</sup>. Krajem 1979. je otkriven prvi OS: (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (tetrametil-tetraselenofulvalen-heksafluorofosfat), sa  $T_C = 1,2$  K, ali pod pritiskom od 1,2 GPa. Istraživanja na sličnim sistemima [46], dovela su do otkrića jedinjenja (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, gde manja ClO<sub>4</sub> grupa omogućava bliži raspored susednih TMTSF lanaca i prelaz u superprovodno stanje na 1,3 K. Sintetizovan je i OS: (BEDT-TTF)<sub>2</sub>J<sub>3</sub>, sa  $T_C \approx 8$  K, čija je struktura slična strukturi napred navedenih jedinjenja: sva imaju kvazidvodimenzionu elektronsku strukturu koja im omogućava superprovodni prelaz i pri normalnom pritisku.

#### Fulerenska superprovodnost

Savremena istraživanja na fulerenima [47], odnosno molekulu C<sub>60</sub>, dala su zavidljivo rezultate.<sup>13</sup> Naime, ispostavilo da jedan ovakav molekul, koji je inače dielektrik na sobnoj temperaturi, postaje superprovodan kada se dopira nekim alkalnim i nekim drugim metalima (K, Rb, Cs, Tl, ... ). Kako je ugljenik gradivni element materija organskog porekla, može se reći da otkriće klase molekulsko-metalnih (ili metaloorganskih) sistema tipa A<sub>3</sub>C<sub>60</sub> (gde je A alkalni metal) nesumnjivo predstavlja principijelno novu etapu u istraživanju superprovodnosti – A FS. Relativno jednostavna struktura dopiranih fulerena otklanja mnoge probleme vezane za hemijsku nehomogenost koji se javljaju pri izučavanju bakaroksidnih superprovodnika. Novija istraživanja [49] su pokazala da superprovodne

<sup>12</sup>U Litlovom modelu efektivno privlačenje elektrona nastaje zahvaljujući pomeranju valentnih elektrona u bočnim ugljovodoničnim grupama. Ovakav – eksitonski mehanizam obrazovanja superprovodnih parova (interakcijom elektrona sa pobuđenim stanjima valentnih elektrona) još uvek je fizički nejasan.

<sup>13</sup>Najbitnija komponenta fulerenskih superprovodnika (FS) jeste molekulski klaster C<sub>60</sub> – izgrađen od 60 međusobno ekvivalentnih atoma ugljenika, raspoređenih u skoro sfernu ljusku dijametra 0,7 nm. Molekul ima formu zarubljenog ikosaedra, tj. pravilnog poligona sa 60 čvorova i 32 strane (20 heksagona i 12 pentagona), te poseduje najvišu moguću konačnu simetriju [48]. Pažnju naučnika zaokupili su ne samo čisti fulereni već i njihove soli (dopirani fulereni-fuleridi), razni hemijski derivati, endofulereni i nanotube.

osobine poseduju i fulereni dopirani zemnoalkalnim metalima:  $\text{Ca}_5\text{C}_{60}$  i  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$ . U tabeli 1.4.1 dat je pregled osobina pojedinih  $\text{M}_3\text{C}_{60}$  superprovodnika.

Materijal	Konstanta rešetke (nm)	$T_C$ (K)
$\text{Na}_2\text{RbC}_{60}$	1,4028	2,5
$\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$	1,4133	11,0
$\text{K}_3\text{C}_{60}$	1,4253	19,2
$\text{K}_2\text{RbC}_{60}$	1,4299	21,8
$\text{K}_2\text{CsC}_{60}$	1,4292	24,0
$\text{KRb}_2\text{C}_{60}$	1,4364	26,0
$\text{Rb}_3\text{C}_{60}$	1,4463	29,4
$(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{C}_{60}$	1,4473	29,6
$\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$	1,4493	31,3

Tabela 1.4.1: Konstante rešetke i kritične temperature za fulerene dopirane alkalnim metalima

Kako su molekuli  $\text{C}_{60}$  u kristalu međusobno povezani slabim Van der Valsovim silama, energetska spektar molekula može se naći poluempirijskim proračunom: 60 ekvivalentnih atomskih  $\pi$  orbitala (od kojih svaka poseduje po jedan elektron) formiraju 60 molekulskih orbitala. Popunjavanjem tih orbitala sa 60  $\pi$  elektrona uočava se da  $\text{C}_{60}$  ima zatvorenu elektronsku ljusku gde najviša popunjena molekulaska orbitala (HOMO) sadrži 10 elektrona, dok najniža nepopunjena molekulaska orbitala (LUMO) može da primi 6 elektrona. U gasnoj fazi  $\text{C}_{60}$  (kada se međumolekulske interakcije mogu zanemariti) nađeno je da je energetska gep HOMO-LUMO jednak 1,9 eV. Formiranjem kristala  $\text{C}_{60}$ , dolazi do zonskog cepanja HOMO i LUMO orbitala u 5 valentnih i 3 provodne zone, a HOMO-LUMO gep postaje zabranjena zona širine 1,5 eV.

Merenja električne i magnetne otpornosti su važne eksperimentalne metode za određivanje tačke prelaza iz N u S fazu. U početku su ispitivani uglavnom polikristalni dopirani tanki filmovi, jer postupci za dobijanje monokristala nisu bili još razvijeni. Pri tome su različite metode davale oprečne rezultate. Kod  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  filmova je merenje otpornosti dalo temperaturu prelaza od 5 K, a merenje magnetizacije temperaturu od 19,2 K. Redukcija  $T_C$  određene merenjem električne otpornosti potiče verovatno od granularnosti materijala. Veličina zrna polikristalnog filma je mala (6 nm) i preko aktivacione energije slobodnih nosilaca naelektrisanja znatno utiče na otpornost. Otpornost N faze eksponencijalno zavisi od aktivacione energije, što ukazuje da se pri ispitivanju N i S osobina polikristalnog FS filma mora uzeti u obzir granularnost materijala. Pri tome, merenjem otpornosti polikristalnog filma može se odrediti prosečna veličina zrna. Razvojem tehnike dobijeni su i monokristalni uzorci FS što je pokazalo da polikristalno stanje nije svojstveno ovim materijalima. Merenja električne otpornosti su za  $T_C$  monokristalnih A FS filmova tada dala istu vrednost kao i merenja magnetizacije [47].

A FS su izraziti SII:  $\kappa \approx 96 \gg 1$ ). Merenja indukcije drugog kritičnog magnetnog polja kod  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  i  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  daju visoke vrednosti (30 T i 50 T, respektivno). Gornje kritično polje odgovara polju pri kome postoji jedan kvant magnetnog

fluksa  $\Phi_0$  po jednom Kuperovom paru. Pomoću toga se može direktno odrediti  $\xi_0$  i njena vrednost je uporediva sa dužinom koherencije u HTS, ali znatno manja nego kod LTS. Vrednost za  $\lambda_L$ , određena metodom mionske spinske relaksacije i infracrvene refleksije, iznosi 400 do 800 nm (varijacije u rezultatima merenja nastaju najverovatnije zbog različitih kvaliteta uzoraka kao i zbog efekata granularnosti).

Eksperimentalnim istraživanjima je otkrivena zavisnost  $T_C$  od dimenzija rešetke [50]: ona monotonno (i skoro linearno) raste sa uvećanjem konstante rešetke koja se može menjati izborom radiusa dopirajućeg jona ili kombinacijom različitih jona.

Energetski gep ( $2\Delta$ ), koji je mera jačine veze elektrona u Kuperovim parovima i osnovni parametar svih modela FS, izmeren je pomoću nekoliko spektroskopskih metoda:  $2\Delta/(k_B T_C) = 5,2 - 5,3$  (TUNELSKOM),  $3 - 5$  (IR) i  $3 - 4$  (NMR). Ove vrednosti (iznad 3) ukazuju na prisustvo jake elektron-fonon interakcije.

U kristalnom FS postoji nekoliko vrsta fonona koji mogu biti uzrok kuperovskog sparivanja elektrona [51]:

- fononi nastali oscilovanjem klastera  $C_{60}$  u kristalnoj rešetki ( $\omega \propto 15 \text{ cm}^{-1}$ ),
- međumolekulske  $C_{60}-C_{60}$  vibracije ( $\omega \propto 40 \text{ cm}^{-1}$ ),
- $C_{60}-M^+$  optički mod ( $\omega \propto 60 - 100 \text{ cm}^{-1}$ ),
- radijalni ( $\omega \propto 200 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ) i tangencijalni ( $\omega \propto 1000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) unutamolekulski modovi.

Nađeno je da se u  $K_3C_{60}$  i  $Rb_3C_{60}$  pojavljuju samo tri oscilatorna moda iz spektra  $C_{60}$ : 265, 497 i 1447  $\text{cm}^{-1}$ . Nestanak pojedinih linija može biti posledica njihovog širenja usled elektron-fonon kuplovanja (na šta ukazuju eksperimenti sa Ramanovim i neelastičnim neutronske rasejanjem).

Izotopski efekat je bio potvrda modela superprovodnosti zasnovanog na elektron-fonon interakciji. BCS prilaz predviđa:  $\alpha \approx 0,25$ , a odstupanja nastaju usled kulonovske interakcije ( $\alpha < 0,5$ ). Ključni test za određivanje mehanizma FS bilo bi merenje  $^{13}C/^{12}C$  izotopskog efekta. U svim eksperimentima zapažen je izrazit izotopski efekat sa  $\alpha \approx 0,3$ .

FS materijali za sada drže rekord u veličini  $T_C$  za OS [38]: legirani  $K_3C_{60}$  sa 18 K,  $Rb_3C_{60}$  sa 29 K i  $Rb_{3-x}Tl_xC_{60}$  sa 43 K. Kao i kod HTS i ovde  $T_C$  zavisi od tipa dopinga i strukture, što povezuje ove dve potpuno različite klase čvrstih tela. Pritom, nesumnjivo preimućstvo FS nad HTS jeste njihova prostorna izotropnost, tj. trodimenzionost, koja daje znatno veću mogućnost njihove primene (delimično i za propuštanje jačih struja u masivnim uzorcima).

Zbog veoma velike osetljivosti na oksidaciju, A FS su nestabilni na vazduhu, te se većina merenja vrši u zaštitnoj atmosferi inertnog gasa. Za razliku od elektronskog dopinga alkalnim metalima, postoji mogućnost šupljinskog dopinga halogenim elementima. Umesto čistih halogenih elemenata koriste se interhalogeni (JCl i JBr) jer poseduju velik električni dipolni moment i znatno su reaktivniji [47–51]. Prah JCl fullerena se stavlja u želatinsku kapsulu te se magnetizacija uzorka meri kvantnim SQUID magnetimetrom. Nedopirani fullerenski prah pokazuje slabi paramagnetizam. Ponašanje u skladu sa Kirijevevim zakonom postoji do temperature

od 30 K, kada šum nađaćava slabi paramagnetni signal. JCl FS pokazuju dijamagnetno ponašanje ispod  $T_C = 60 - 80$  K, dok i kod njih postoji paramagnetni „rep” ispod 30 K zbog prisustva nedopiranih fullerena i JCl molekula koji nisu stupili u reakciju. Rezultati X-difrakcije pokazuju da je struktura JCl FS ista kao i kod nedopiranih fullerena i A FS: kristalna rešetka je i dalje površinski centrirana. Nedostatak JCl FS je taj što je opaženi dijamagnetizam oko 100 puta manji nego kod A FS. To može biti posledica male veličine superprovodnih zrna u odnosu na dubinu prodiranja magnetnog polja.

### Model FS kristalnog filma

Na osnovu izražene granularnosti – sitnozrnaste strukture FS, prilagodili smo model kristalnog filma [52–62] na FS film, u okviru kog smo ispitali uticaje granica sistema na spektre i stanja elementarnih pobuđenja (fonona i elektrona) i njihov udeo u termodinamičkom ponašanju. Rezultati pokazuju pojavu energetskih gepova u zakonima disperzije, koji su nesvojstveni za masivne uzorke i koji zavise od graničnih parametara<sup>14</sup>. Za ultratanke filmove ( $L \leq 10a$ , [60–69]) i relevantne podatke navedene u prethodnom paragrafu za A FS, procenili smo aktivacione temperature (temperature pridružene gepovima) na:  $T_{ac}^{PH} = 10 \div 20$  K i  $T_{ac}^{EL} = 30 \div 40$  K. Prihvatajući BCS prilaz, kritične temperature A FS mogu se proceniti:  $T_C^{A FS} \approx T_{ac}^{PH} (+) T_{ac}^{EL} (+) T_C^{BCS} \sim 100$  K. Na isti način, a sa podacima za JCl FS, moglo bi se očekivati i znatnije povećanje:  $T_C^{JCl FS} > 200$  K. Ovi rezultati, iako preliminarni, veoma ohrabruju i daju prednost OS nad HTS.

Postoje hipoteze da usled specifične interakcije JCl molekula velikog električnog dipolnog momenta sa visoko simetričnim  $C_{60}$  molekulima postoji neki drugi mehanizam sparivanja elektrona različit od fononskog [70]. Podatak  $T_C > 60$  K ukazuje na to da bi JCl FS uskoro mogli dostići HTS.

Za praktičnu primenu OS je još rano, jer se javlja niz problema (slično kao i kod HTS). Pre svega, mnogobrojni procesi ubacivanja atoma u molekulsku matricu i njihov uticaj na  $T_C$ , zatim, problem elektronskog spektra, formiranja provodne zone i svojstava nosioca naelektrisanja i na kraju, uzajamno dejstvo nosioca naelektrisanja sa drugim elementarnim pobuđenjima – fononima, eksitonima (ako se oni nalaze u metalnoj fazi), kao i sam mehanizam sparivanja (kuperovski ili lokalni).

## 1.5 Zaključna razmatranja

Prirodni izvori energije – drvo, voda, nafta, zemni gas i ugalj, poseduju se na Zemlji u ograničenim količinama, koje se sve više eksploatišu i čije rezerve svakim danom drastično opadaju. Upotreba i primena solarne energije, energije plime i oseke, energije morskih talasa ili vetrova, nije razvijena i ograničena je samo na geografska područja koja date „darove prirode” mogu da iskoriste. Nuklearna energija je, svakako, zauzela veliko mesto u energetskejoj primeni i istraživanjima

<sup>14</sup>Veličine gepova brzo opadaju sa povećanjem debljine filmova (uvećavanjem zrna), što sugeriše izraženu (ali možda skrivenu) slojevitou strukturu FS, slično kao i kod HTS.

fizike dvadesetog veka, ali problem nuklearnog otpada još uvek nije rešen na odgovarajući način. Zato se nameće kao jasan i precizan zadatak: *što racionalnija proizvodnja, prenos i potrošnja električne energije.*

Rešenje ovog problema nalazi se, sigurno, u problemu korišćenja superprovodnih materijala i efekata superprovodnosti. Razlog za to leži u anuliranju električnog otpora i „istikivanju” magnetnog polja iz njih. Na *dovoljno niskim temperaturama*, ovi materijali gube električnu otpornost i prelaze u dijamagnetno stanje, te električna struja kroz njih može da se prenosi bez gubitaka i da se akumulira proizvoljno dugo.

Već sa klasičnim materijalima, elementima i njihovim legurama, koji superprovode na temperaturama nižim od 30 K, nađene su značajne primene superprovodnosti, pre svega za konstrukciju uređaja sa veoma jakim magnetnim poljima. Od kada su obelodanjeni rezultati o otkriću „veštačkih” organskih molekula sa 60 ugljenikovih atoma i bakar-oksidnih keramika<sup>15</sup> koji superprovode do 40 K, tj. do 90 K, nova tehničko-tehnološka revolucija, koju bi superprovodnost trebala da donese u pogledu racionalizacije proizvodnje, transporta, potrošnje i akumulacije energije, postala je sasvim blizu stvarnosti.

Premda je prodor rezultata fundamentalnih istraživanja iz ove oblasti izuzetno velik, da bi se postigli odgovarajući rezultati i u savremenim tehničkim disciplinama koji bi povelili čovečanstvo u spokojniju budućnost, potrebno je još štošta da se reši u istraživanjima superprovodnosti. Mnogo toga je nepoznato o osobinama novih superprovodnih materijala, pogotovo što se tiče mehanizma bezotpornog transfera naelektrisanja kroz njih. Jedna od osnovnih prepreka u konstrukciji superprovodnika na sobnoj temperaturi jeste zagonetka o tome šta se dešava u njihovoj mikrostrukturi da oni, pod izvesnim uslovima, iz izolatorskog ili poluprovodničkog prelaze u superprovodno stanje.

Superprovodnici na bazi bakar-oksidnih keramika su, kada se posmatraju inovacije, dospеле u blagi „ćorsokak”. Kao perspektivno aplikativniji, istraživački primat zauzimaju nepravedno (ili slučajno) zapostavljeni OS, posebno klasa JCl FS koja, sa  $T_C$  iznad 100 K, to i zaslužuje.

## Literatura

1. J.P.Šetrajić: Superprovodljivost danas, Uvodno predavanje po pozivu, 33. Jugoslovenska konferencija ETAN, Novi Sad 1989.
2. R.P.Đajić, D.Lj.Mirjanić, J.P.Šetrajić and B.S.Tošić: The Possibility of Cooper's Pairing in Sputtered Perovskites, *International Conference on Transport Properties of Superconductors*, Rio de Janeiro (Brasil) 1990.
3. D.Lj.Mirjanić, J.P.Šetrajić, B.S.Tošić: Charge Carriers States in Bounded and Anisotropic Structures (A Model of Superconductive Ceramics), *8th World Ceramics Congress and Forum on New Materials (CIMTEC)*, Florence 1994.

---

<sup>15</sup>Otkriće novih (HTS i OS) superprovodnika uzrokovano je visokim stepenom razvoja nauke o materijalima, posebno uspesima u stvaranju i proizvodnji sinterovanih materijala.

4. B.S.Tošić, D.Lj.Mirjanić i J.P.Šetrajić: Spektri elementarnih pobuđenja u anizotropnoj film-strukturi – Model superprovodnih keramika, *Društvo fizičara Republike Srpske*, Banja Luka - 1995.
5. D.Lj.Mirjanić i J.P.Šetrajić: Elektronska i energetska perspektiva – visokotemperaturska superprovodnost, *39. Konferencija ETRAN*, Zlatibor 1995.
6. J.P.Šetrajić: Superprovodnost, *Zmaj*, Novi Sad 2001.
7. J.P.Šetrajić i D.Lj.Mirjanić: Energetika budućnosti – superprovodnost *ZUNS*, Istočno Sarajevo 2006.
8. J.P.Šetrajić i D.Lj.Mirjanić, *Zbornik radova – 1. Naučni skup: Savremeni materijali (Sav.Mat.)*, 35-57 (2008).
9. J.P.Šetrajić: Effects and investigation of superconductivity, *1st Physics Congress of BiH, Teslić* (2008).
10. J.P.Šetrajić i D.Lj.Mirjanić: Istraživanje mehanizama superprovođenja kod visokotemperaturskih materijala, *1. SavMat*, Banja Luka (2008).
11. J.P.Šetrajić: Fenomen superprovodnosti, Predavanje po pozivu, *Seminar: Fulereni i superprovodnost*, Beograd 1997.
12. S.M.Stojković and J.P.Šetrajić, *NBP-Beograd* **3/1**, 39 (1998).
13. S.M.Stojković, J.P.Šetrajić, D.Raković, D.Veljković, S.K.Jačimovski i D.Lj.Mirjanić, *Tehnika – Novi materijali* **7/1**, 1 (1998).
14. J.P.Šetrajić, S.M.Stojković, I.D.Vragović, R.Kostić, D.Raković, D.Veljković and M.Grujić, *Fullerenes and Nanotubes Review* **2/1**, 23 (1998).
15. J.P.Šetrajić, *Materials Science Forum* **282-283**, 71 (1998).
16. D.Lj.Mirjanić and J.P.Šetrajić, *Proceedings UNITECH'02*, 78-81 (2002).
17. J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić and I.J.Šetrajić, *Proceedings UNITECH'09*, 1-3 (2009).
18. S.K.Jačimovski, D.I.Raković, J.P.Šetrajić, S.Armaković and V.M.Zorić: Thermal conductivity classical and high-Tc-superconductors *Cont.Mat.*, Banja Luka 2011.
19. J.Mirković, Sh.Hayama, A.Nakano, K.Ivanović, J.P.Šetrajić and K.Kadowaki, *Materials Science Forum* **453-454**, 67-70 (2004).
20. S.K.Jačimovski, D.I.Raković, J.P.Šetrajić, S.Armaković and V.M.Zorić, *Proceedings 4th International Conference "Contemporary Materials"* (*Cont.Mat.*), 21-34 (2011).
21. A.C.Rose-Innes, E.H.Rhoderick: Introduction to Superconductivity, *Pergamon Press*, Oxford 1969.
22. P.G.de Gennes: Superconductivity of Metals and Alloys, *Benjamin*, New York 1966.
23. D.R.Tilley, J.Tilley: Superfluidity and superconductivity, *Reinhold*, New York 1974.
24. M.Timkham: Introduction to superconductivity, *Mc Graw-Hill*, Kogamusha 1975.
25. R.P.Huebner: Magnetic Flux Structures in Superconductors, *Springer*, New York 1979.
26. A.L.Fetter and P.G.Hohenberg, in: Superconductivity, ed.R.D.Parks, *M.Dekker*, New York 1969.
27. J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer, *Phys.Rev.* **108**, 1175 (1957).
28. B.S.Tošić: Statistička fizika, *IF PMF*, Novi Sad 1978.
29. J.P.Šetrajić: O problemu superfluidnog transfera u kondenzovanoj materiji, doktorska disertacija, *PMF*, Novi Sad 1985.

30. D.R.Tilley, J.Tilley: Superfluidity and Superconductivity, *Reinhold*, New York 1974.
31. D.Pines: The Many Body Problem, *Benjamin*, New York 1961.
32. Problema visokotemperaturnoi sverhprovodivosti, Red. V.L.Ginzburg, D.A.Kirzhnic, *Nauka*, Moskva 1977.
33. B.S.Tošić, J.P.Šetrajić, R.P.Đajić, D.Lj.Mirjanić, *Phys.Rev.B* **36**, 9094 (1987).
34. J.P.Šetrajić, R.P.Đajić-Jovanović, D.Lj.Mirjanić, B.S.Tošić, *Physica Scripta* **42**, 732 (1990).
35. R.P.Đajić-Jovanović, B.S.Tošić, J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić, *Physica C* **185**, 713 (1991).
36. B.S.Tošić, D.Lj.Mirjanić, J.P.Šetrajić: Spektri elementarnih pobuđenja u anizotropnoj film-strukturi – model superprovodnih keramika, *Društvo fizičara Republike Srpske*, Banja Luka 1995.
37. J.P.Šetrajić, D.V.Kapor, *Fullerenes and Nanotubes Review* **1/4**, 1 (1997).
38. J.P.Šetrajić, *Materials Science Forum* **282-283**, 71 (1998).
39. J.P.Šetrajić: Priroda i osobine superprovodnika, *Zbornik Republičkog seminara o nastavi fizike – Beograd*, 45 (1995).
40. R.Resnick, D.Halliday, K.S.Krane: Physics (V 1), *Wiley & Sons*, New York 1992.
41. S.K.Jačimovski and S.K.Stojković, *Fullerenes and Nanotubes Review* **1(4)**, 43 (1997).
42. J.P.Šetrajić, D.V.Kapor, *Fullerenes and Nanotubes Review* **1(4)**, 1 (1997).
43. J.G.Bednorz and K.H.Müller, *Rev.Mod.Phys.* **60**, 585 (1988).
44. V.V.Schmidt: Introduction to Physics of Superconductors, *Nauka*, Moskva 1982.
45. Solid State Physics, ed.H.Ehrenreich and F.Spaepen, (V 48), *Ac.Press*, Boston 1994.
46. J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić, B.S.Tošić and G.Knežević: Electron Spectra in Symmetrically Sputtered Structures, *11th GCCMD*, Exeter (England) 1991.
47. D.Raković, *Fullerenes and Nanotubes Review* **1(2-3)**, 53 (1997).
48. A.P.Ramirez, *Cond.Matt.News* **3**, 9 (1994).
49. V.M.Loktev, *FNT* **18**, 217 (1992).
50. X.D.Xiang, et.al., *Science* **256**, 1190 (1992).
51. R.Kostić, D.Raković and M.Grujić, *Fullerenes and Nanotubes Review* **1(4)**, 55 (1997).
52. J.P.Šetrajić, I.D.Vragović, D.Lj.Mirjanić and S.K.Jačimovski, *Bal.Phys.Let.* **5**, 418 (1998).
53. J.P.Šetrajić, S.K.Stojković, B.Abramović, *Bal.Phys.Let.* **5**, 414 (1998).
54. J.P.Šetrajić, I.D.Vragović and S.Lazarev, *Fullerenes and Nanotubes Review* **1(4)**, 39 (1997).
55. J.P.Šetrajić, V.M.Zorić, N.V.Delić, D.Lj.Mirjanić and S.K.Jačimovski: Phonon participation in thermodynamics and superconductive properties of thin ceramic films, In "Thermodynamics", Ed.M.Tadashi, Ch.15, pp.317-348, *InTech*, Vienna 2011.
56. D.Lj.Mirjanić, S.M.Vučenović, J.P.Šetrajić, B.S.Tošić and V.D.Sajfert, *Proceedings UNITECH'04* **3**, 459-463 (2004).
57. J.P.Šetrajić, B.S.Tošić, S.K.Jačimovski, D.Lj.Mirjanić and S.M.Vučenović, *Proceedings UNITECH'04* **3**, 464-468 (2004).

58. J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić and S.M.Vučenović, *Proceedings UNITECH'06* **1**, 479-483 (2006).
59. J.P.Šetrajić, B.S.Tošić, S.K.Jaćimovski, D.Lj.Mirjanić and S.M.Vučenović, *UNITECH'04*, Gabrovo 2004.
60. J.Mirković, A.Nakano, H.Satou, K.Ivanović, and J.P.Šetrajić, Crossing lattice and vortex phase transitions in layered superconductors, *6th YUCOMAT*, Herceg Novi 2004.
61. J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić and I.J.Šetrajić: Charge carriers contribution in ultrathin film thermodynamics and superconductive consequences, *UNITECH'09*, Gabrovo 2009.
62. I.J.Šetrajić, D.Rodić, I.Mandić, S.Armaković, N.V.Delić and J.P.Šetrajić: Phonon contribution in the superconducting properties of ultra-thin film structure, *9th YRC-MSE*, Belgrade 2010.
63. B.S.Tošić, D.Lj.Mirjanić i J.P.Šetrajić, *Fullerenes and Nanotubes Review* **1/4**, 31-38 (1997).
64. J.P.Šetrajić, I.D.Vragović i S.Lazarev, *Fullerenes and Nanotubes Review* **1/4**, 39-42 (1997).
65. S.M.Stojković, D.Lj.Mirjanić, J.P.Šetrajić i J.K.Junger, *SFIN* **15/A1**, 256-263 (2001).
66. I.J.Šetrajić, D.Rodić, I.Mandić, S.Armaković, N.V.Delić and J.P.Šetrajić, *Tehnika – Novi materijali* **20(2)**, 189-193 (2011).
67. S.K.Jaćimovski, D.Lj.Mirjanić, S.Armaković i J.P.Šetrajić, *Zbornik radova* **55. ETRAN MO 2.3**, 1-3 (2011).
68. S.K.Jaćimovski, D.I.Raković, I.J.Šetrajić, S.Armaković, V.D.Sajfert, *Cont.Mat.* **3/1**, 81-85(2012).
69. S.Jaćimovski: Fononska termodinamika slojevitih nanostruktura, DR disertacija, *ETF*, Beograd, (2003).
70. O.Gunnarsson, *Rev.Mod.Phys* **69**, 575 (1997).

## Glava 2

# Fononi u niskodimenzionim kristalima

### 2.1 Uvod

Za modernu nauku o materijalima danas je najznačajnije precizno strukturiranje materijala do dimenzija reda veličine nanometara [1], posebno na polju elektronike, optoelektronike i visokotemperaturske superprovodnosti [2,3]. Teorijska i eksperimentalna istraživanja osobina niskodimenzionih sistema (tanki filmovi [4], kvantne žice i kvantne tačke [5], superrešetke [6]), postala su u poslednjoj deceniji veoma intenzivna, pa bi se moglo reći da predstavljaju jedan od udarnih pravaca istraživanja u savremenoj fizici kondenzovane materije. Razlozi interesovanja za ovakve sisteme, kao realnije strukture od neograničenih, jesu mnogobrojni. Fenomeni povezani sa tako malim dimenzijama dovode do pojave novih i drugačijih, odnosno izmenjenih osobina materijala i specifičnih pojava, što je interesantno ne samo sa fundamentalnog fizičkog stanovišta, već su takve strukture od šireg praktičnog značaja.

Fononi predstavljaju osnovna pobuđenja u kristalima i fononski podsistem je u njima uvek prisutan, bez obzira na to da li se kao glavni nosioci mehanizama koji „proizvode” određene fizičke osobine, pojave i efekte u kristalnim strukturama javljaju elektroni, eksitoni, feroelektronska pobuđenja ili neki drugi vidovi elementarnih ekscitacija [7,8]. Ispitivanje udela i uticaja fononskog podsistema na fizičke karakteristike materijala ima presudan značaj za teoriju čvrstog stanja.

### 2.2 Balkovske analize i relevantni rezultati

Mada u prirodi nema čistih izotropnih kristala, niti se oni mogu na današnjem nivou tehnologije proizvesti, izučavanje idealnih (beskonačnih) struktura korisno je zbog toga što se za osnovne fizičke fenomene mogu izračunati njihove globalne kara-

kteristike i dobiti ono što se naziva kvalitativnom slikom, a zaključci dobijeni na taj način, kao i metodologija istraživanja, mogu se prenositi na neidealne strukture, a pre svega na kristalne strukture sa narušenom translacionom simetrijom. Idealne beskonačne strukture su kristali sa osobinom translacione invarijantnosti u tri uzajamno nekomplanarna pravca. Ovi pravci, koji se uvode u kristalografiji, ne moraju biti uzajamno ortogonalni, pa se u teorijskoj fizici kondenzovane materije uvodi dodatni Dekartov sistem. Ovde će biti posmatran samo kubni kristal kada su kristalografski uvedeni pravci uzajamno ortogonalni i ovih problema nema.

### 2.2.1 Fononi u neograničenim idealnim strukturama

Analiza fononskog sistema u neograničenim idealnim kristalima započinje se standardnim oscilatornim hamiltonijanom u harmonijskoj aproksimaciji [9–11]:

$$H = \sum_{\alpha; \vec{n}} \frac{M}{2} \dot{u}_{\alpha}^2(\vec{n}) + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta; \vec{n}, \vec{\lambda}} C_{\alpha\beta} \left[ u_{\alpha}(\vec{n}) - u_{\alpha}(\vec{n} \pm \vec{\lambda}) \right] \left[ u_{\beta}(\vec{n}) - u_{\beta}(\vec{n} \pm \vec{\lambda}) \right]. \quad (2.2.1)$$

gde su  $C_{\alpha\beta}(\vec{n} - \vec{m}) = \left[ \frac{\partial^2 V(\vec{n} - \vec{m})}{\partial(\vec{n} - \vec{m})_{\alpha} \partial(\vec{n} - \vec{m})_{\beta}} \right]_0$  – Hukove konstante elastičnosti.

Hamiltonijan sistema u aproksimaciji najbližih suseda može da se napiše u obliku:

$$H = \sum_{\alpha; \vec{n}} \frac{p_{\alpha; \vec{n}}^2}{2M} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha; \vec{n}, \vec{\lambda}} C_{\vec{n}, \vec{\lambda}}^{\alpha\alpha} \left( u_{\alpha; \vec{n}} - u_{\alpha; \vec{n} \pm \vec{\lambda}} \right)^2, \quad (2.2.2)$$

Energetski spektri i stanja biće potraženi metodom Grinovih funkcija [9–13]. U tu svrhu posmatra se dvovremenska temperaturska Grinova funkcija:

$$G_{\vec{n}, \vec{m}}^{\alpha\alpha}(t) \equiv \langle \langle u_{\vec{n}}^{\alpha}(t) | u_{\vec{m}}^{\alpha}(0) \rangle \rangle = \Theta(t) \langle [u_{\vec{n}}^{\alpha}(t), u_{\vec{m}}^{\alpha}(0)] \rangle_0. \quad (2.2.3)$$

Standardnom procedurom (koja obuhvata i potpunu vremensku i prostornu Furije transformaciju) dolazi se do jednačina kretanja za fononske Grinove funkcije:

$$M\omega^2 G_{\vec{n}, \vec{m}}^{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{\vec{n}, \vec{m}} - \frac{1}{i\hbar} \langle \langle [p_{\vec{n}}^{\alpha}, H], u_{\vec{m}}^{\alpha} \rangle \rangle_{\omega}, \quad (2.2.4)$$

odakle se za fononsku Grinovu funkciju beskonačne kristalne strukture dobija:

$$G_{\vec{k}}^{\alpha}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \left[ M\omega^2 - 4 \left( C_x^{\alpha\alpha} \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + C_y^{\alpha\alpha} \sin^2 \frac{a_y k_y}{2} + C_z^{\alpha\alpha} \sin^2 \frac{a_z k_z}{2} \right) \right]^{-1}. \quad (2.2.5)$$

Polovi Grinovih funkcija u kompleksnoj ravni određuju moguće energije elementarnih pobuđenja sistema [14–16]:

$$E^{\alpha}(\vec{k}) \equiv \hbar\omega_{\vec{k}}^{\alpha} = 2\hbar \left[ \left( \Omega_x^{\alpha} \sin \frac{a_x k_x}{2} \right)^2 + \left( \Omega_y^{\alpha} \sin \frac{a_y k_y}{2} \right)^2 + \left( \Omega_z^{\alpha} \sin \frac{a_z k_z}{2} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (2.2.6)$$

Zbog poređenja ove relacije sa odgovarajućom za film strukture, zgodno ju je napisati u sledećoj (bezdimenzionoj) formi:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_\alpha(\vec{k}) &= 2 \sqrt{\mathcal{R}(k_x k_y) + \mathcal{S}(k_z)} ; & \mathcal{E}_\alpha(\vec{k}) &\equiv \frac{E_\alpha(\vec{k})}{E_\alpha} ; & (2.2.7) \\ \mathcal{R}(k_x k_y) &= \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \sin^2 \frac{a_y k_y}{2} ; & \mathcal{S}(k_z) &= \sin^2 \frac{a_z k_z}{2} . \end{aligned}$$

U aproksimaciji malih talasnih vektora:  $a k \ll 1$ ,  $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ , obeležavanjem  $(\Omega_i^\alpha)^2 \equiv \sqrt{C_i^{\alpha\alpha}/M}$ ,  $i = x, y, z$ , te posmatranjem proste kubne strukture  $a = a_x = a_y = a_z$ , poslednja relacija se svodi na:

$$\mathcal{E}_\alpha(\vec{k}) = a k , \quad (2.2.8)$$

što predstavlja tipičan i poznat [6–9] izraz za zakon disperzije akustičkih fonona.

## 2.2.2 Termodinamičke osobine

Opšti obrazac za unutrašnju energiju fononskog sistema je [15–18]:

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \sum_{\vec{k}, j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \langle \hat{n}_j(\vec{k}) \rangle = \sum_{\vec{k}, j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \left\{ \exp \left[ \hbar \omega_j(\vec{k}) / \Theta \right] - 1 \right\}^{-1} . \quad (2.2.9)$$

Uzima se da su brzine za sve tri komponente zvučnih talasa međusobno jednake i da je na snazi dugotalasna aproksimacija  $\omega(\vec{k}) = v \cdot k$ . Veza između brzine zvuka i karakteristične frekvencije oscilovanja atoma kristala je  $v = a \sqrt{C/M} = a \Omega = a E_0 / \hbar$ . Nakon smene uz prelaz sa sume na integral dobija se:

$$U = \frac{3 \hbar v V}{2 \pi^2} \int_0^{k_D} dk k^3 \left( e^{\hbar v k / \theta} - 1 \right)^{-1} , \quad (2.2.10)$$

gde je  $k_D = (6 \pi^2)^{1/3} / a$  – Debajev talasni vektor nađen iz uslova:  $\sum_{\vec{k}} 1 = N$ .

Za niske temperature se može uvesti smena  $\hbar v k / \theta = x$  i gornja granica  $\hbar v k_D / \theta$  uzeti kao približno beskonačna, pa je:

$$U = \frac{3 V \Theta^4}{2 \pi^2 (\hbar v)^3} \int_0^\infty dx x^3 (e^x - 1)^{-1} = \frac{\pi^2 V \Theta^4}{10 (\hbar v)^3} . \quad (2.2.11)$$

Diferenciranjem unutrašnje energije po apsolutnoj temperaturi dobija se specifični toplotni kapacitet pri stalnoj zapremini [17,18]:

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{2 \pi^2}{5} V k_B \left( \frac{\Theta}{\hbar v} \right)^3 = \frac{2 \pi^2}{5} N k_B \left( \frac{\Theta}{E_0} \right)^3 , \quad (2.2.12)$$

što je poznati Debajev zakon.

U oblasti visokih temperatura važi  $\hbar v k / \Theta \ll 1$ , pa je  $[\exp(\hbar v k / \theta) - 1]^{-1} \approx \Theta / (\hbar v k)$ . Zamenom  $k_D$  i integracijom sledi  $U = 3N\Theta$ , a zatim poznati Dilon-Ptijev zakon:

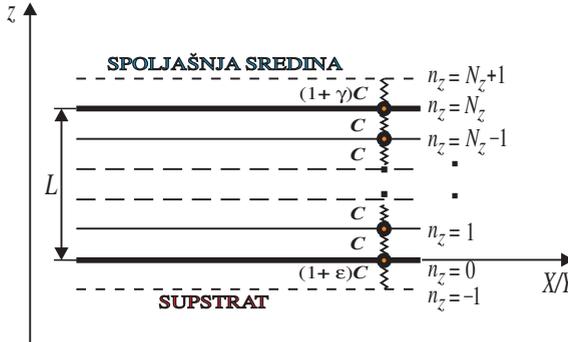
$$C_v = 3Nk_B = \text{const.} \quad (2.2.13)$$

## 2.3 Ultratanki filmovi

Tanki kristalni filmovi predstavljaju ograničene kristalne strukture kod kojih se uslovi na granicama razlikuju od onih u unutrašnjosti, tj. translaciona simetrija narušena je duž pravca normalnog na film ( $z$ -pravac na slici 2.3.1) [19–21]. Ako unutar filma (između graničnih površina) nema nikakvih deformacija (narušenja) kristalne strukture (kristalna rešetka je bez primesa, vakancija i sl.), onda se on naziva idealnim filmom [20]. U suprotnom, ako ove deformacije postoje (npr. kao posledice dopingovanja stranim atomima), tada se ta struktura naziva deformisanim filmom [21].

Uticao spoljašnje sredine i supstrata na kome je film formiran opisuje se površinskim perturbacionim parametrima, tj. promenom konstanti elastičnosti:

$$\begin{aligned} C_{\vec{n}, \vec{m}}^{\alpha, \beta} &= C_{\vec{n}, \vec{m}}^{\alpha, \alpha} = C_{\vec{n}, \vec{n} \pm \lambda}^{\alpha} = C_{\vec{n}, \vec{n} \pm \lambda} = C_{n_z, n_z \pm 1}; \\ C_{N_z, N_z+1} &= C_{N_z+1, N_z} = (1 + \gamma) C = \theta C; \\ C_{-1, 0} &= C_{0, -1} = (1 + \varepsilon) C = \eta C; \quad \varepsilon, \gamma \in [-1, 5; +1, 5]. \end{aligned}$$



Slika 2.3.1: Poprečni presek (u  $X/Y - Z$  ravni) modela kristalnog filma

S obzirom na definisani model, hamiltonijan fononskog podsistema filma u aproksimaciji najbližih suseda ima isti oblik kao i kod neograničenih kristala, ali ga je, zbog graničnih slojeva, zgodno napisati u razdvojenom vidu [22–24]:

$$H = H_P + H_Z \equiv T + V_{\text{eff}}^P + V_{\text{eff}}^Z, \quad (2.3.1)$$

gde je  $T$  – standardan kinetički član. Površinski potencijal interakcije ima oblik:

$$\begin{aligned}
V_{eff}^P = & \sum_{\alpha; n_x, n_y} \frac{C_\alpha}{4} \left[ 2(1 + \varepsilon) (u_{\alpha; n_x, n_y, 0})^2 + 2(1 + \gamma) (u_{\alpha; n_x, n_y, N_z})^2 + \right. \\
& + 2(u_{\alpha; n_x, n_y, 1} - u_{\alpha; n_x, n_y, 0})^2 + 2(u_{\alpha; n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, N_z - 1})^2 + \\
& + (u_{\alpha; n_x + 1, n_y, 0} - u_{\alpha; n_x, n_y, 0})^2 + (u_{\alpha; n_x - 1, n_y, 0} - u_{\alpha; n_x, n_y, 0})^2 + \\
& + (u_{\alpha; n_x, n_y + 1, 0} - u_{\alpha; n_x, n_y, 0})^2 + (u_{\alpha; n_x, n_y - 1, 0} - u_{\alpha; n_x, n_y, 0})^2 + \\
& + (u_{\alpha; n_x + 1, n_y, N_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, N_z})^2 + (u_{\alpha; n_x - 1, n_y, N_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, N_z})^2 + \\
& \left. + (u_{\alpha; n_x, n_y + 1, N_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, N_z})^2 + (u_{\alpha; n_x, n_y - 1, N_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, N_z})^2 \right], \quad (2.3.2)
\end{aligned}$$

dok je zapreminski potencijal interakcije „standardnog” oblika, tj.

$$\begin{aligned}
V_{eff}^Z = & \sum_{\alpha; n_x, n_y} \frac{C_\alpha}{4} \left\{ \sum_{n_z=1}^{N_z-1} \left[ (u_{\alpha; n_x + 1, n_y, n_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, n_z})^2 + \right. \right. \\
& + (u_{\alpha; n_x - 1, n_y, n_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, n_z})^2 + \\
& + (u_{\alpha; n_x, n_y + 1, n_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, n_z})^2 + \\
& \left. \left. + (u_{\alpha; n_x, n_y - 1, n_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, n_z})^2 \right] + \right. \quad (2.3.3) \\
& + \sum_{n_z=1}^{N_z-2} (u_{\alpha; n_x, n_y, n_z + 1} - u_{\alpha; n_x, n_y, n_z})^2 + \\
& \left. + \sum_{n_z=2}^{N_z-1} (u_{\alpha; n_x, n_y, n_z - 1} - u_{\alpha; n_x, n_y, n_z})^2 \right\}.
\end{aligned}$$

### 2.3.1 Spektri i stanja fonona u filmu

Zakon disperzije fonona i u ovom slučaju se nalazi, kao i kod balka, metodom Grinovih funkcija, traženjem Grinove funkcije pomoću standardne jednačine kretanja. Za razliku od (jednostavnije) situacije za idealne strukture, ovdje se moraju izračunati odgovarajući komutatori, odnosno odrediti Grinove funkcije posebno za atome graničnih slojeva, a posebno za atome iz unutrašnjosti filma. Takođe se zbog narušenja translacione simetrije duž  $z$  pravca, mora primeniti delimična prostorna Furije transformacija (u  $XY$  ravni) [20–27]:

$$\begin{aligned}
G_{n_x, n_y, n_z; m_x, m_y, m_z}^\alpha & \equiv G_{\vec{n}, \vec{m}}^\alpha(\omega) = \quad (2.3.4) \\
= & \frac{1}{N} \sum_{k_x, k_y} e^{-ia[(n_x - m_x)k_x + (n_y - m_y)k_y]} G_{n_z, m_z}^\alpha(k_x, k_y; \omega),
\end{aligned}$$

čime se dobija sistem algebarsko-diferencnih jednačina za Grinove funkcije:

$$\begin{aligned}
[\rho + (1 - \theta)] G_{0,m_z}^{\alpha\alpha} + G_{1,m_z}^{\alpha\alpha} &= \mathcal{K}_{0,m_z} \\
G_{0,m_z}^{\alpha\alpha} + \rho G_{1,m_z}^{\alpha\alpha} + G_{2,m_z}^{\alpha\alpha} &= \mathcal{K}_{1,m_z} \\
----- &----- \\
G_{n_z-1,m_z}^{\alpha\alpha} + \rho G_{n_z}^{\alpha\alpha} + G_{n_z+1,m_z}^{\alpha\alpha} &= \mathcal{K}_{n_z,m_z} \\
----- &----- \\
G_{N_z-2,m_z}^{\alpha\alpha} + \rho G_{N_z-1,m_z}^{\alpha\alpha} + G_{N_z,m_z}^{\alpha\alpha} &= \mathcal{K}_{N_z-1,m_z} \\
G_{N_z-1,m_z}^{\alpha\alpha} + [\rho + (1 - \eta)] G_{N_z,m_z}^{\alpha\alpha} &= \mathcal{K}_{N_z,m_z}
\end{aligned} \tag{2.3.5}$$

gde su:  $G_{n_z,m_z}^{\alpha} \equiv G_{n_z m_z}^{\alpha}(k_x, k_y; \omega)$ ,  $\mathcal{K} = \frac{i\hbar}{2\pi C}$ ,  $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  i

$$\varrho_k^{\alpha} = \frac{\omega^2}{\Omega_{\alpha}^2} - 4 \sin^2 \frac{ak_x}{2} - 4 \sin^2 \frac{ak_y}{2} - 2 \equiv \varrho. \tag{2.3.6}$$

Sistem jednačina ima rešenja koja mogu da se prikažu u obliku  $G_{a,b} = D_a/D$ , gde je  $D_a$  odgovarajuća zamenska, a  $D$  determinanta sistema:

$$D = \left[ \begin{array}{cccc|cccc}
\rho - \theta & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & \rho & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & \rho & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & \rho & 0 & 0 & 0 & 0 \\
----- & ----- & ----- & ----- & ----- & ----- & ----- & ----- \\
0 & 0 & 0 & 0 & \rho & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \rho & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \rho & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \rho + 1 - \eta
\end{array} \right]_{N_z+1} \tag{2.3.7}$$

gde je zamenjeno:  $\varepsilon \equiv \theta - 1$  i  $\eta \equiv \gamma - 1$ . Razvijanjem determinante sistema dobija se jednačina za nalaženje polova Grinovih funkcija:  $D \equiv 0$  (fonoskog spektra), izražena preko polinoma Čebiševa:

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) &= (\varrho - \varepsilon)(\varrho - \gamma) \mathcal{P}_{N_z-1}(\varrho) - (2\varrho - \varepsilon - \gamma) \mathcal{P}_{N_z-2}(\varrho) + \mathcal{P}_{N_z-3}(\varrho) = \\
&= \mathcal{P}_{N_z+1}(\varrho) - (\varepsilon + \gamma) \mathcal{P}_{N_z}(\varrho) + \varepsilon\gamma \mathcal{P}_{N_z-1}(\varrho) \equiv 0,
\end{aligned} \tag{2.3.8}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow & \quad (\rho + 1 - \theta)(\rho + 1 - \eta) D_{N-1} - (\rho + 1 - \theta) D_{N-2} - \\
& \quad - (\rho + 1 - \eta) D_{N-2} + D_{N-3} = 0.
\end{aligned} \tag{2.3.9}$$

Navedena jednačina se ne može u opštem slučaju rešiti analitički, te se moraju primeniti numeričke metode izračunavanja ili se moraju uvesti fizički opravdane aproksimacije u cilju nalaženja približnog rešenja [25–28].

Zakon disperzije fonona perturbovanog kristalnog filma ima sledeću formu:

$$\omega_k^\alpha = 2 \left\{ \left( \Omega_x^\alpha \sin \frac{a_x k_x}{2} \right)^2 + \left( \Omega_y^\alpha \sin \frac{a_y k_y}{2} \right)^2 + \left[ \Omega_z^\alpha \cos \frac{\pi \nu_z}{2(N_z + f(\theta, \eta))} \right]^2 \right\}^{1/2}$$

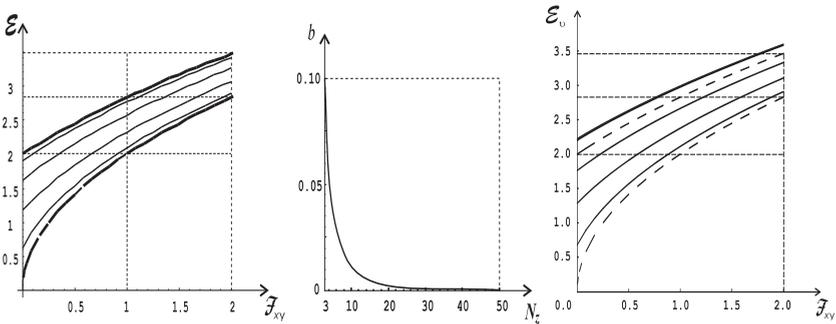
koju ćemo, radi poređenja sa balkovskim, predstaviti u bezdimenzionom obliku:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{xy}(\nu) &\equiv \frac{\omega_{xy}(\nu)}{2\Omega} = \sqrt{\mathcal{F}_{xy} + \mathcal{G}_\nu}; & (2.3.10) \\ \mathcal{F}_{xy} &\equiv \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \sin^2 \frac{a_y k_y}{2}; & \mathcal{G}_\nu &\equiv \frac{\rho_\nu + 2}{4}. \end{aligned}$$

Najbitnija posledica narušenja translacione simetrije i postojanja prostornog ograničenja sistema je stroga diskretizacija spektra elementarnih pobuđenja. Kod idealnih i slabo perturbovanih filmova (slika 2.3.2 – levo) energetska zona je uža nego kod balka i dolazi do pojave gornjeg ( $t$ ) i donjeg ( $b$ ) energetskog gepa [28–30]:

$$t \equiv 1 - \sqrt{\mathcal{G}_\nu^{max}} = 1 - \sqrt{\mathcal{G}_{\nu=N_z+1}(\varepsilon)}; \quad b \equiv \sqrt{\mathcal{G}_\nu^{min}} = \sqrt{\mathcal{G}_{\nu=1}(\varepsilon)}. \quad (2.3.11)$$

Njihove veličine zavise od debljine filma i teže nuli pri povećanju broja slojeva filma (slika 2.3.2 – u sredini). Već za filmove debljine dvadesetak slojeva energetski gepovi praktično iščezavaju, te se time gube za praktičnu primenu bitne osobine prostorno ograničenih kvantnih sistema.



Slika 2.3.2: Fononski spektar slabo perturbovanog petoslojnog filma (levo), opadajuća zavisnost donjeg energetskog gepa od debljine ultratankog filma (u sredini) i fononski spektar jako perturbovanog petoslojnog filma (desno) – pojava lokalizovanih fononskih stanja

Jednačina za nalaženje polova fononskih Grinovih funkcija (dozvoljenih energija fonona) može se rešiti analitički samo u tri specijalna slučaja [30–33]:

$$\text{a) } \theta = \eta = 1, \quad \text{b) } \theta = 0; \eta = 1 \quad \text{i} \quad \text{c) } \theta = \eta = 0.$$

Rešenja su respektivno:

$$\xi_{\nu_z}^{(a)} = \frac{\pi\nu_z}{N_z + 1}, \quad \xi_{\nu_z}^{(b)} = \frac{\pi\nu_z}{N_z + 1/2}, \quad \xi_{\nu_z}^{(c)} = \frac{\pi\nu_z}{N_z}, \quad \nu_z = 1, 2, \dots, N_z. \quad (2.3.12)$$

Analitički rešivi slučajevi su bitni zato što se na osnovu forme rešenja može potražiti približno rešenje za opšti slučaj perturbovanog filma. Time se izbejavu dugotrajna numerička računanja za široku klasu perturbacionih parametara, a i dobija se izraz koji se može uspešno koristiti u termodinamičkim proračunima.

Trigonometrijskim reprezentacijama polinoma Čebiševa i razvojem po malim argumentima dobija se [25–30]:

$$\xi_{\nu_z} = \frac{\pi\nu_z}{N_z + f(\theta, \eta)}; \quad f(\theta, \eta) = \frac{1 - (1 - \theta)(1 - \eta)}{(1 - \theta)(1 - \eta) + 3 - \theta - \eta}. \quad (2.3.13)$$

Povećanjem intenziteta površinske perturbacije, pojedine fononske frekvencije će izaći van balkovske zone energija, to jest doći će do pojave lokalizovanih površinskih fononskih stanja [34–35]. Uslov za pojavu lokalizovanih fononskih stanja u simetrično perturbovanom filmu je:

$$\theta = \eta > 2.$$

Energije lokalizovanih fononskih stanja takođe strogo zavise od debljine kristalnog filma. Povećanjem debljine filma one teže energijama površinskih fonona polubeskonačnog kristala, da bi se poklopile sa balkovskim energetskim granicama tek u potpunom termodinamičkom limesu, to jest u odsustvu perturbacije.

Osim modela u kome je perturbacija ograničena samo na površinske slojeve filma, ispitan je i model u kome uticaj okoline prodire i u unutrašnjost filma po opadajućem eksponencijalnom zakonu [36–49]. Površinski perturbacioni parametri eksponencijalnog modela su:

$$C_{n_z, n_z+1} = 1 + (\theta - 1)e^{n_z} + (\eta - 1)e^{-(N_z - n_z)}, \quad (2.3.14)$$

odnosno:

$$\begin{array}{ll} C_{01} \approx \theta & C_{N_z, N_z+1} \approx \eta \\ C_{12} \approx 1 + 0,37(\theta - 1) & C_{N_z-1, N_z} \approx 1 + 0,37(\eta - 1) \\ C_{23} \approx 1 + 0,14(\theta - 1) & C_{N_z-2, N_z-1} \approx 1 + 0,14(\eta - 1) \\ C_{34} \approx 1 + 0,05(\theta - 1) & C_{N_z-3, N_z-2} \approx 1 + 0,05(\eta - 1) \\ C_{45} \approx 1 + 0,02(\theta - 1) & C_{N_z-4, N_z-3} \approx 1 + 0,02(\eta - 1) \end{array}$$

Standardnom procedurom dobija se jednačina za nalaženje fononskih frekvencija:

$$\begin{aligned} p_\theta p_\eta D_{N_z-8} + [p_\theta q_\eta + q_\theta p_\eta] D_{N_z-9} + q_\theta q_\eta D_{N_z-10} &= \\ = A \cdot D_{N_z-8} + B \cdot D_{N_z-9} + C \cdot D_{N_z-10} &= 0, \end{aligned} \quad (2.3.15)$$

gde su:

$$\begin{aligned}
 p_x &= [\rho - 1, 37(x - 1)][\rho - 0, 51(x - 1)][\rho - 0, 19(x - 1)] \times \\
 &\times [\rho - 0, 05(x - 1)] - [\rho - 1, 37(x - 1)][\rho - 0, 51(x - 1)] \times \\
 &\times [1 + 0, 05(x - 1)]^2 - [\rho - 1, 37(x - 1)][\rho - 0, 05(x - 1)] \times \\
 &\times [1 + 0, 14(x - 1)]^2 - [\rho - 0, 19(x - 1)][\rho - 0, 05(x - 1)] \times \\
 &\times [1 + 0, 37(x - 1)]^2 + [1 + 0, 37(x - 1)]^2 [1 + 0, 05(x - 1)]^2; \\
 q_x &= [\rho - 0, 19(x - 1)][1 + 0, 37(x - 1)]^2 + \\
 &+ [\rho - 1, 37(x - 1)][1 + 0, 14(x - 1)]^2 - \\
 &- [\rho - 1, 37(x - 1)][\rho - 0, 51(x - 1)][\rho - 0, 19(x - 1)].
 \end{aligned}$$

Najznačajnija posledica povećanja uticaja površinske perturbacije usled njenog prodiranja u unutrašnjost ispitivanog sistema jeste smanjenje kritične vrednosti perturbacionog parametra, pri kome dolazi do pojave lokalizovanih fononskih stanja. Za eksponencijalni model ta vrednost je:  $\theta_{kr} = 1, 24$ .

### 2.3.2 Niskotemperaturske termodinamičke osobine

Zbog narušenja translacione invarijantnosti duž jednog ( $z$ ) pravca sistema, prelaz sa sume na integral pri izračunavanju unutrašnje energije kristalnog filma mora se izvršiti pomoću cilindričnih koordinata [23–27]:

$$\sum_{k_x, k_y, k_z} \longrightarrow \frac{N_x N_y N_z a^2}{2\pi} \int_0^{k_{\max}} k \cdot dk.$$

U obzir je već uzeta pretpostavka  $a_x = a_y = a$ ;  $\Omega_x^\alpha = \Omega_y^\alpha = \Omega^\alpha$  koja znatno pojednostavljuje račun. Uvođenjem veličina  $\varepsilon_0 = \hbar\Omega^\alpha$ ,  $\Delta = \hbar\Omega_z^\alpha a_z k_z^{min}$  i  $k^2 = k_x^2 + k_y^2$ , zakon disperzije u dugotalasnoj aproksimaciji može se predstaviti izrazom:

$$E(\vec{k}) = \sqrt{a^2 k^2 \varepsilon_0^2 + \Delta^2}.$$

Ako su brzine longitudinalnih i transverzalnih talasa približno jednake, sledi:

$$U = \frac{3 N_x N_y N_z a^2}{2\pi} \int_0^{k_{\max}} \frac{\sqrt{a^2 k^2 \varepsilon_0^2 + \Delta^2} k dk}{e^{\sqrt{a^2 k^2 \varepsilon_0^2 + \Delta^2}/\theta} - 1}. \quad (2.3.16)$$

Integral se rešava uvođenjem smene  $a^2 k^2 \varepsilon_0^2 + \Delta^2 = t^2$ , razvojem podintegralne funkcije u red i parcijalnom integracijom. Definisanjem veličina  $E_D = a k_{\max} \varepsilon_0$ ,  $N_f = N_x N_y N_z$  i  $\delta\Delta = \sqrt{E_D^2 + \Delta^2}$ , gde je  $k_{\max}$  dvodimenzioni Debajev talasni vektor:  $k_{\max} = 2\sqrt{\pi}/a$ , konačan izraz za fononski doprinos unutrašnjoj energiji postaje [50–52]:

$$\begin{aligned}
 U = & \frac{3 N_f \Delta^3 \theta}{2\pi \varepsilon_0^2 \Delta} \left\{ \left[ Z_1 \left( \frac{\Delta}{\theta} \right) - \delta^2 Z_1 \left( \frac{\delta \Delta}{\theta} \right) \right] + \right. \\
 & \left. + 2 \left[ Z_2 \left( \frac{\Delta}{\theta} \right) - \delta Z_2 \left( \frac{\delta \Delta}{\theta} \right) \right] + 2 \left[ Z_3 \left( \frac{\Delta}{\theta} \right) - Z_3 \left( \frac{\delta \Delta}{\theta} \right) \right] \right\}, \quad (2.3.17)
 \end{aligned}$$

gde je sa  $Z_r(x)$  označena Dajsonova funkcija

$$Z_r(x) = \sum_{j=1}^{\infty} j^{-r} e^{-jx}.$$

Sledeća bitna termodinamička veličina je specifični toplotni kapacitet po elementarnoj ćeliji (može se eksperimentalno odrediti) koji se nalazi po klasičnom obrascu [10–15]:

$$C = \frac{1}{N_f} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{k_B}{N_f} \frac{\partial U}{\partial \theta}, \quad (2.3.18)$$

a u razvijenom obliku je [53]:

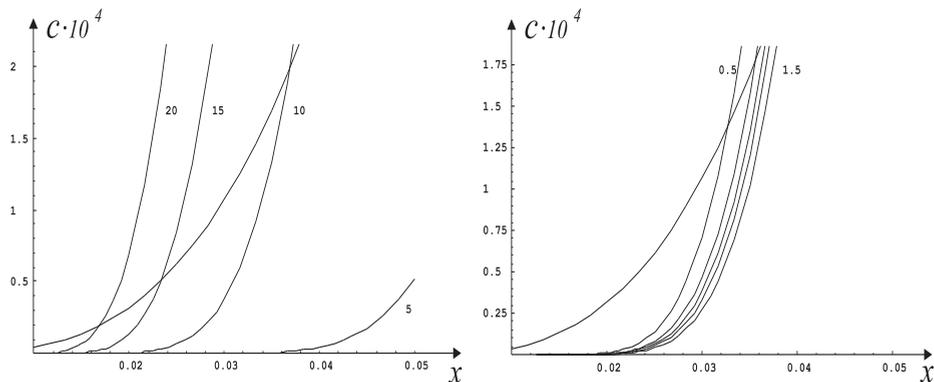
$$\begin{aligned}
 C = & \frac{3 k_B \Delta^2}{2\pi \varepsilon_0^2} \left\{ \frac{\Delta}{\theta} \left[ \left( e^{\Delta/\theta} - 1 \right)^{-1} - \delta^3 \left( e^{\delta \Delta/\theta} - 1 \right)^{-1} \right] + \right. \\
 & \left. + 3 \cdot \left[ Z_1 \left( \frac{\Delta}{\theta} \right) - \delta^2 Z_1 \left( \frac{\delta \Delta}{\theta} \right) \right] + \right. \quad (2.3.19)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \left. + \frac{6}{\Delta/\theta} \left[ Z_2 \left( \frac{\Delta}{\theta} \right) - \delta Z_2 \left( \frac{\delta \Delta}{\theta} \right) \right] + \right. \quad (2.3.20) \\
 & \left. + \frac{6}{\Delta/\theta} \left[ Z_3 \left( \frac{\Delta}{\theta} \right) - Z_3 \left( \frac{\delta \Delta}{\theta} \right) \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

Na sledećim graficima (slika 2.3.3) predstavljeni su specifični toplotni kapaciteti (u jedinicama  $k_B$ ) u zavisnosti od relativne temperature  $x = \theta/\varepsilon_0$ , za idealnu i za film-strukturu na niskim temperaturama. Specifični toplotni kapacitet idealne beskonačne kristalne strukture je:

$$C_{\text{id}} = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left( \frac{\Theta}{\varepsilon_0} \right)^3. \quad (2.3.21)$$

Vidi se da je u području niskih temperatura specifični toplotni kapacitet niži kod filma nego kod masivnih kristalnih uzoraka, dok je pri srednjim temperaturama obratno. Tačka preseka dve krive se smanjivanjem konstante elastičnosti na površini filma, kao i povećanjem debljine filma pomera ka nižim temperaturama.



Slika 2.3.3: Niskotemperaturna zavisnost toplotnog kapaciteta idealnog filma za razne debljine  $N_z + 1 = 5, 10, 15, 20$  (levo) i perturbovanog desetoslojnog filma za različite vrednosti površinskog parametra  $\eta = 0, 5; 0, 8; 1, 0; 1, 2; 1, 5$

## 2.4 Fononi u superrešetkama

Superrešetke su veštački formirane strukture, periodične u jednom pravcu, sa periodom koji dvadesetak puta prevazilazi konstantu kristalne rešetke. Postoje dva osnovna tipa superrešetki: dopirane i kompozicione [54].

Dopirane superrešetke dobijaju se periodičnim naizmeničnim dopiranjem poluprovodničkog materijala akceptorskim i donorskim primesama, usled čega dolazi do krivljenja energetske zone i formiranja jednodimenzionog periodičnog potencijala. Kompozicione superrešetke dobijaju se naizmeničnom izradom tankih monokristalnih slojeva dve vrste poluprovodničkih materijala.

U odnosu na kompozicione, dopirane superrešetke poseduju prednost jer ne zahtevaju usaglašenost rešetkinih konstanti. Pored toga, one poseduju još jednu interesantnu osobinu: indirektni energetski procep u realnom prostoru (elektroni i šupljine su prostorno razdvojeni). Iz tehnoloških razloga, kod ovih superrešetki ne mogu se ostvariti periodi manji od nekoliko desetina nanometara, dok je to kod kompozicionih moguće. Da bi se dobile dovoljno duboke jame, potrebno je izvršiti dopiranje vrlo visokom koncentracijom primesa. Kod kompozicionih superrešetki jame se ostvaruju diskontinuitetima provodne (valentne) zone, a potrebno dopiranje je znatno manje. Zbog toga se kompozicione superrešetke češće primenjuju od dopiranih.

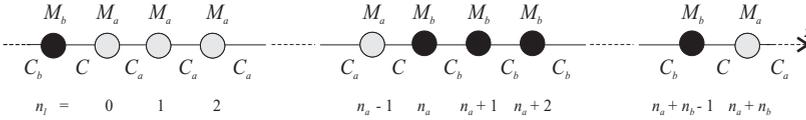
Kod superrešetke, pored trodimenzionalne zavisnosti potencijalne energije koja se intenzivno menja u okviru konstante rešetke, postoji dodatna periodična jednodimenzionalna zavisnost potencijalne energije koja se vrlo sporo menja na domenu konstante rešetke. Ova dodatna sporo promenljiva zavisnost je uzrok da se dno (vrh) provodne (valentne) zone cepa na niz dozvoljenih podzona. Ovako drastično odstu-

panje strukture provodne (valentne) zone od balkovske uzrok je da se i makroskopski parametri superrešetki bitno razlikuju od balkovskih. Sporopromenljiva zavisnost potencijalne energije kod superrešetki se može relativno jednostavno menjati, na primer promenom debljine polaznih materijala, čime se menjaju i njihove makroskopske osobine. Na ovaj način superrešetke predstavljaju nove materijale, čije se osobine, bar u principu, mogu podešavati u željenom opsegu. Ovo je osnovni razlog proučavanja superrešetki (a i ostalih nanostruktura).

Superrešetke se danas primenjuju za izradu: poluprovodničkih laserskih dioda i lasera, detektora infracrvenog zračenja, tranzistora sa efektom polja... Potencijalne primene ovih struktura koje se mogu uskoro očekivati su: infracrveni detektori na bazi unutarzonskih prelaza, izvori mikrotalasnog zračenja, diode sa rezonantnim tunelovanjem, unipolarni poluprovodnički laseri (sa unutarzonskim prelazima), elektrooptički modulatori...

### 2.4.1 Model superrešetke sa dva motiva

Ultratanke slojevite strukture tipa  $(AC)_m(BC)_n$ , koje sadrže naizmenično  $m$  slojeva dvikomponentnog jedinjenja  $AC$  i  $n$  slojeva jedinjenja  $BC$ , duž specifičnog pravca rasta, tipičan su primer superrešetki [55–62].



Slika 2.4.1: Skica modelne strukture superrešetki

Ovde je posmatrana kristalna superrešetka formirana od naizmenično raspoređenih  $n_a$  slojeva jedne i  $n_b$  slojeva druge vrste atoma (slika 2.4.1) duž  $z$ -pravca, koja je duž  $x$  i  $y$  pravaca neograničena [62–69]. Da bi bio moguć spoj slojeva sačinjenih od različitih atoma, moraju konstante rešetke duž  $x$  i  $y$  pravaca, respektivno, biti jednake, tj.  $a_x^a = a_x^b = a_x$  i  $a_y^a = a_y^b = a_y$ , dok duž  $z$ -pravca mogu biti različite ( $a_z^a = a^a \neq a_z^b = a^b$  i  $a_z^{a-b} = a$ ).

Uvodimo sledeću simboličke oznake:

$$\vec{n} \equiv \{n_x, n_y, n_z\}, \quad n_{x/y/z} \in \left[ -\frac{N_{x/y/z}}{2}, +\frac{N_{x/y/z}}{2} \right],$$

pri čemu su označeni brojači položaja:  $n_{x/y}$  – atomskog čvora po  $x$ , odnosno  $y$ -pravcu,  $n_z$  – osnovnog motiva superrešetke ( $z$ -pravac) i  $n_l$  – čvora u osnovnom motivu. Hamiltonijan fononskog podsistema superrešetke ponovo je, kao i u slučaju kristalnog filma, moguće napisati u obliku:

$$H = T + V_{\text{eff}}^{\text{P}} + V_{\text{eff}}^{\text{Z}} \equiv H_{\text{P}} + H_{\text{Z}}. \quad (2.4.1)$$

Operator kinetičke energije može se predstaviti u obliku:

$$T \equiv T_1 + T_2; \quad T_1 = \sum_{\vec{n}, \alpha} \sum_{n_l=0}^{n_a-1} \frac{p_{\vec{n}, n_l; \alpha}^{2(a)}}{2M_a}; \quad T_2 = \sum_{\vec{n}, \alpha} \sum_{n_l=n_a}^{n_a+n_b-1} \frac{p_{\vec{n}, n_l; \alpha}^{2(b)}}{2M_b}. \quad (2.4.2)$$

Površinski potencijal interakcije može se napisati u obliku sume:

$$V_{\text{eff}}^P = V_1^P + V_2^P + V_3^P + V_4^P, \quad (2.4.3)$$

čiji se članovi odnose respektivno na površine  $n_l = 0$ ,  $n_a - 1$ ,  $n_a$  i  $n_a + n_b - 1$ :

$$\begin{aligned} V_1^P &= \sum_{\vec{n}} \left\{ \frac{C_a^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, 0} - u_{n_x+1, n_y, n_z, 0})^2 + \right. \\ &+ (u_{n_x, n_y, n_z, 0} - u_{n_x-1, n_y, n_z, 0})^2] + \\ &+ \frac{C_a^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, 0} - u_{n_x, n_y+1, n_z, 0})^2 + \\ &+ (u_{n_x, n_y, n_z, 0} - u_{n_x, n_y-1, n_z, 0})^2] + \\ &+ \frac{C_a^z}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, 0} - u_{n_x, n_y, n_z, 1})^2 + \\ &+ \left. \frac{C}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, 0} - u_{n_x, n_y, n_z-1, n_a+n_b-1})^2 \right\}; \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

$$\begin{aligned} V_2^P &= \sum_{\vec{n}} \left\{ \frac{C_a^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_a-1})^2 + \right. \\ &+ (u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_a-1})^2] + \\ &+ \frac{C_a^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_a-1})^2 \\ &+ (u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_a-1})^2] + \\ &+ \frac{C_a^z}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a-2})^2 + \\ &+ \left. \frac{C}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1} - u_{n_x, n_y, n_z-1, n_a})^2 \right\}; \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

$$\begin{aligned} V_3^P &= \sum_{\vec{n}} \left\{ \frac{C_b^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_a})^2 + \right. \\ &+ (u_{n_x, n_y, n_z, n_a} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_a})^2] + \\ &+ \frac{C_b^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_a})^2 + \\ &+ (u_{n_x, n_y, n_z, n_a} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_a})^2] + \\ &+ \frac{C_b^z}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a+1})^2 + \\ &+ \left. \frac{C}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1})^2 \right\}; \end{aligned} \quad (2.4.6)$$

$$\begin{aligned}
V_4^P &= \sum_{\vec{n}} \left\{ \frac{C_b^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_a+n_b-1})^2 + \right. \\
&+ (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_a+n_b-1})^2] + \\
&+ \frac{C_b^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_a+n_b-1})^2 + \\
&+ (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_a+n_b-1})^2] + \\
&+ \frac{C_b^z}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-2})^2 + \\
&+ \left. \frac{C}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1} - u_{n_x, n_y, n_z+1, 0})^2 \right\}. \tag{2.4.7}
\end{aligned}$$

Zapreminski potencijal interakcije može se predstaviti u obliku:

$$V_{\text{eff}}^Z = V_1^Z + V_2^Z, \tag{2.4.8}$$

$$\begin{aligned}
V_1^Z &= \sum_{\vec{n}} \sum_{n_l=1}^{n_a-2} \left\{ \frac{C_a^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_l})^2 + \right. \\
&+ (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_l})^2] + \\
&+ \frac{C_a^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_l})^2 + \\
&+ (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_l})^2] + \\
&+ \frac{C_a^z}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y, n_z, n_l+1})^2 + \\
&+ (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y, n_z, n_l-1})^2] \left. \right\}; \tag{2.4.9}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_2^Z &= \sum_{\vec{n}} \sum_{n_l=n_a+1}^{n_a+n_b-2} \left\{ \frac{C_b^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_l})^2 + \right. \\
&+ (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_l})^2] + \\
&+ \frac{C_b^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_l})^2 + \\
&+ (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_l})^2] + \\
&+ \frac{C_b^z}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y, n_z, n_l+1})^2 + \\
&+ (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y, n_z, n_l-1})^2] \left. \right\}. \tag{2.4.10}
\end{aligned}$$

Zakon disperzije fonona nalazi se u analizi ultratankih filmova već upotrebljenim metodom. Dobija se sledeći sistem jednačina za Grinove funkcije:

$$\begin{aligned}
& \left[ \omega^2 - 4(\Omega_{a_x}^2 \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \Omega_{a_y}^2 \sin^2 \frac{a_y k_y}{2}) - \Omega_{a_z}^2 - \Omega_a^2 \right] G_{0;m_l} + \\
& + \Omega_{a_z}^2 e^{ia^a k_z} G_{1;m_l} + \Omega_a^2 e^{-ia^a k_z} G_{n_a+n_b-1;m_l} = \frac{i\hbar}{2\pi M_a} \delta_{0,m_l} \\
& \left[ \omega^2 - 4(\Omega_{a_x}^2 \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \Omega_{a_y}^2 \sin^2 \frac{a_y k_y}{2}) - 2\Omega_{a_z}^2 \right] G_{1;m_l} + \\
& + \Omega_{a_z}^2 e^{ia^a k_z} G_{2;m_l} + \Omega_{a_z}^2 e^{-ia^a k_z} G_{0;m_l} = \frac{i\hbar}{2\pi M_a} \delta_{1,m_l} \\
& \quad * \quad * \quad * \\
& \left[ \omega^2 - 4(\Omega_{a_x}^2 \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \Omega_{a_y}^2 \sin^2 \frac{a_y k_y}{2}) - 2\Omega_{a_z}^2 \right] G_{n_a-2;m_l} + \\
& + \Omega_{a_z}^2 e^{ia^a k_z} G_{n_a-1;m_l} + \Omega_{a_z}^2 e^{-ia^a k_z} G_{n_a-3;m_l} = \frac{i\hbar}{2\pi M_a} \delta_{n_a-2,m_l} \\
& \left[ \omega^2 - 4(\Omega_{a_x}^2 \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \Omega_{a_y}^2 \sin^2 \frac{a_y k_y}{2}) - \Omega_{a_z}^2 - \Omega_a^2 \right] G_{n_a-1;m_l} + \\
& + \Omega_a^2 e^{iak_z} G_{n_a;m_l} + \Omega_{a_z}^2 e^{-ia^a k_z} G_{n_a-2;m_l} = \frac{i\hbar}{2\pi M_a} \delta_{n_a-1,m_l} \quad (2.4.11) \\
& \left[ \omega^2 - 4(\Omega_{b_x}^2 \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \Omega_{b_y}^2 \sin^2 \frac{a_y k_y}{2}) - \Omega_{b_z}^2 - \Omega_b^2 \right] G_{n_a;m_l} + \\
& + \Omega_{b_z}^2 e^{ia^b k_z} G_{n_a+1;m_l} + \Omega_b^2 e^{-ia^b k_z} G_{n_a-1;m_l} = \frac{i\hbar}{2\pi M_b} \delta_{n_a,m_l} \\
& \left[ \omega^2 - 4(\Omega_{b_x}^2 \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \Omega_{b_y}^2 \sin^2 \frac{a_y k_y}{2}) - 2\Omega_{b_z}^2 \right] G_{n_a+1;m_l} + \\
& + \Omega_{b_z}^2 e^{ia^b k_z} G_{n_a+2;m_l} + \Omega_{b_z}^2 e^{-ia^b k_z} G_{n_a;m_l} = \frac{i\hbar}{2\pi M_b} \delta_{n_a+1,m_l} \\
& \quad * \quad * \quad * \\
& \left[ \omega^2 - 4(\Omega_{b_x}^2 \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \Omega_{b_y}^2 \sin^2 \frac{a_y k_y}{2}) - 2\Omega_{b_z}^2 \right] G_{n_a+n_b-2;m_l} + \\
& + \Omega_{b_z}^2 e^{ia^b k_z} G_{n_a+n_b-1;m_l} + \Omega_{b_z}^2 e^{-ia^b k_z} G_{n_a+n_b-3;m_l} = \frac{i\hbar}{2\pi M_b} \delta_{n_a+n_b-2,m_l} \\
& \left[ \omega^2 - 4(\Omega_{b_x}^2 \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \Omega_{b_y}^2 \sin^2 \frac{a_y k_y}{2}) - \Omega_{b_z}^2 - \Omega_b^2 \right] G_{n_a+n_b-1;m_l} + \\
& + \Omega_b^2 e^{iak_z} G_{0;m_l} + \Omega_{b_z}^2 e^{-ia^b k_z} G_{n_a+n_b-2;m_l} = \frac{i\hbar}{2\pi M_b} \delta_{n_a+n_b-1,m_l} .
\end{aligned}$$

Pri tome je primenjena karakteristična prostorna Furije transformacija za superrešetke: potpuna, samo po indeksima  $x, y$  i  $z$ , ali ne i po indeksu  $l$ , jer je translaciona simetrija narušena unutar motiva:

$$G_{\vec{n}, n_l; \vec{m}, m_l}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{n_l; m_l} \times \quad (2.4.12)$$

$$\times e^{i[a_x k_x (n_x - m_x) + a_y k_y (n_y - m_y) + \tilde{a}(n_a + n_b) k_z (n_z - m_z) + J]},$$

gde je  $N = N_x N_y N_z$ ,  $\vec{k} \equiv \{k_x, k_y, k_z\}$  i:

$$J = \begin{cases} 1. & a^a k_z (n_l - m_l) & , & n_l - m_l < n_a \\ 2. & a^a k_z (n_a - 1) + a k_z & , & n_l - m_l = n_a \\ 3. & a^a k_z (n_a - 1) + \\ & + a k_z + a^b k_z (n_l - m_l - n_a) & , & n_a < n_l - m_l < n_a + n_b \\ 4. & a^a k_z (n_a - 1) + \\ & + a^b k_z (n_b - 1) + 2a k_z & , & n_l - m_l = n_a + n_b \end{cases} \quad (2.4.13)$$

S obzirom da superrešetka predstavlja periodičnu kristalnu strukturu, za proizvoljnu funkciju položaja važe uslovi cikličnosti po  $x, y$  i  $z$  indeksima pomoću kojih se dobijaju dozvoljene vrednosti  $x, y$  i  $z$  komponente talasnog vektora:

$$f_{m_x m_y m_z m_l + N_{x/y}} = f_{m_x m_y m_z m_l} \Rightarrow e^{i N_{x/y} k_{x/y} a_{x/y}} = e^{2\pi \nu_{x/y} i},$$

$$f_{m_x m_y m_z m_l + (n_a + n_b) N_z} = f_{m_x m_y m_z m_l} \Rightarrow e^{i (n_a + n_b) N_z k_z \tilde{a}} = e^{2\pi \nu_z i}.$$

Prebrojavanje dozvoljenih vrednosti  $z$ -komponente talasnog vektora vrši se brojačem  $\nu_z \in 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N_z/2$  čime se definišu granice prve Brilloune zone:

$$k_z \in \left[ -\frac{\pi}{(n_a + n_b)\tilde{a}}, +\frac{\pi}{(n_a + n_b)\tilde{a}} \right]; \quad (2.4.14)$$

$$\tilde{a} = \frac{(n_a - 1)a^a + (n_b - 1)a^b + 2a}{n_a + n_b}.$$

Ako ovaj model pojednostavimo, svodeći ga smenama:  $a^a = a^b = \tilde{a} = a = a_z$ ,  $a_x^{a/b} = a_y^{a/b} = a_z = a$ ,  $\Omega_{a_x}^2 = \Omega_{a_y}^2 = \Omega_{a_z}^2 = \alpha \Omega_a^2$  i  $\Omega_{b_x}^2 = \Omega_{b_y}^2 = \Omega_{b_z}^2 = \beta \Omega_b^2$  i

$$\varrho_a = \frac{\omega^2}{\Omega_a^2} - 4\alpha \left( \sin^2 \frac{a k_x}{2} + \sin^2 \frac{a k_y}{2} \right) - 2\alpha; \quad (2.4.15)$$

$$\varrho_b = \frac{\omega^2}{\Omega_b^2} - 4\beta \left( \sin^2 \frac{a k_x}{2} + \sin^2 \frac{a k_y}{2} \right) - 2\beta,$$

na strukturu proste kubne rešetke, dobijamo sistem jednačina, čija se determinanta, sa  $\mathcal{N}_{II} = (n_a + n_b) \times (n_a + n_b)$ , može napisati u sledećoj formi:

$$\mathcal{D} = \left[ \begin{array}{ccc|c} D_\alpha & O_g & A_g & \\ O_l & D_{\alpha\beta} & O_r & \\ A_d & O_d & D_\beta & \mathcal{N}_{II} \end{array} \right] \quad (2.4.16)$$

$$D_\alpha = \left[ \begin{array}{ccc|c} \varrho_a + \alpha - 1 & \alpha e^{iak_z} & 0 & \\ \alpha e^{-iak_z} & \varrho_a & \alpha e^{iak_z} & \\ 0 & \alpha e^{-iak_z} & \varrho_a & \\ - & - & - & \end{array} \right]$$

$$O_g = \left[ \begin{array}{ccc|c} 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \\ - & - & - & \end{array} \right] \quad O_d = \left[ \begin{array}{ccc|c} - & - & - & \\ 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \end{array} \right]$$

$$O_l = \left[ \begin{array}{ccc|c} - & - & - & \\ 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \\ - & - & - & \end{array} \right] \quad O_r = \left[ \begin{array}{ccc|c} - & - & - & \\ 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \\ - & - & - & \end{array} \right]$$

$$D_{\alpha\beta} = \left[ \begin{array}{ccc|c} - & - & - & \\ \varrho_a + \alpha - 1 & e^{iak_z} & 0 & \\ e^{-iak_z} & \varrho_b + \beta - 1 & \beta e^{iak_z} & \\ 0 & \beta e^{-iak_z} & \varrho_b & \\ - & - & - & \end{array} \right]$$

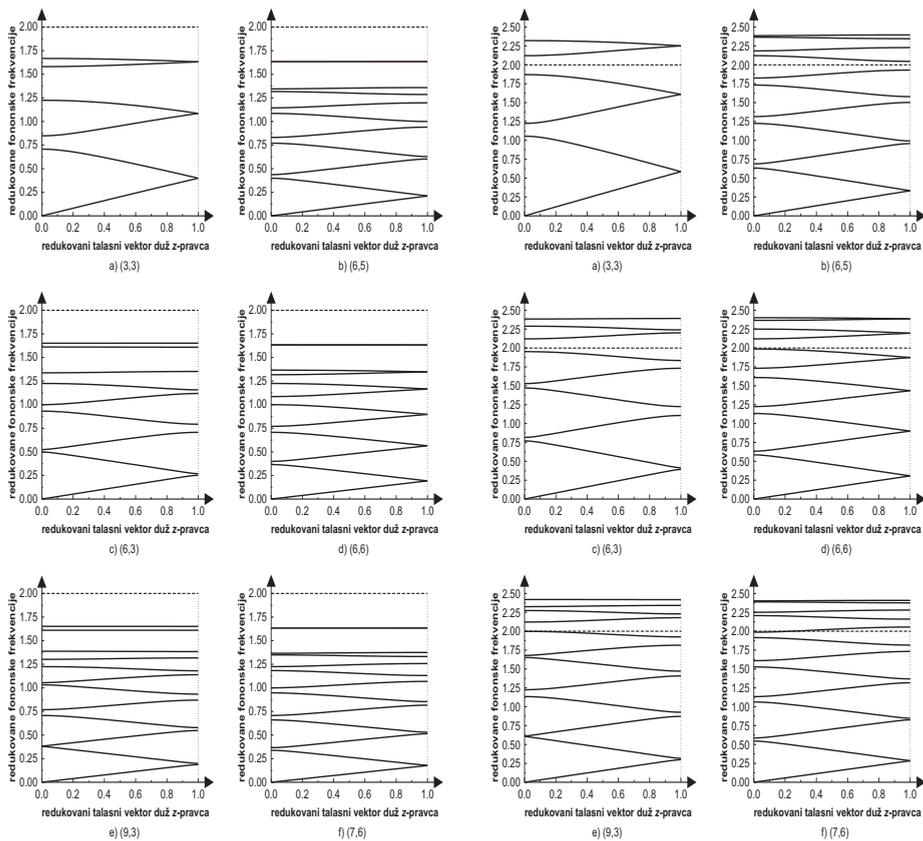
$$D_\beta = \left[ \begin{array}{ccc|c} - & - & - & \\ \varrho_b & \beta e^{iak_z} & 0 & \\ \beta e^{-iak_z} & \varrho_b & \beta e^{iak_z} & \\ 0 & \beta e^{-iak_z} & \varrho_b + \beta - 1 & \end{array} \right]$$

$$A_d = \left[ \begin{array}{ccc|c} - & - & - & \\ 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \\ e^{iak_z} & 0 & 0 & \end{array} \right] \quad A_g = \left[ \begin{array}{ccc|c} 0 & 0 & e^{-iak_z} & \\ 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \\ - & - & - & \end{array} \right]$$

### 2.4.2 Zakon disperzije fonona u superrešetki

Kako je uslov  $D = 0$  analitički nerešiv, ovde su izvršene numeričke analize za neke konkretne slučajeve. Posmatrane su različite kombinacije brojeva atoma  $n_a$  i  $n_b$ , kao i promena odnosa konstanti elastičnosti između i unutar filmova. Prilikom dalje analize posmatrane su superrešetke izgrađene od filmova (sa  $n_a$  odnosno  $n_b$  slojeva) iste vrste atoma i to u dva slučaja – kada je veza između

atoma unutar slojeva: slabija ( $\alpha = \beta = 0,5$ ) i kada je ona jača ( $\alpha = \beta = 1,5$ ) od veze između atoma s graničnih površina filмова. Ova dva slučaja grafički su prikazana na slikama 2.4.2 a-f, pri čemu su na ordinatama predstavljene redukovane fononske frekvencije ( $\omega/\Omega$ ), a na apscisama redukovani talasni vektori duž  $z$ -pravca ( $\tilde{a}k_z(n_a + n_b)/\pi$ ). Razmatran je samo centar prve Brilloune zone ( $k_x = k_y = 0$ ). U zagradama su dati brojevi atoma u odgovarajućim slojevima: ( $n_a, n_b$ ).



Slika 2.4.2: Zakon disperzije fonona u prostoj superrešetki za  $\alpha = \beta = 0,5$  (levo) i za  $\alpha = \beta = 1,5$  (desno)

Analizom prikazanih grafika uočene su sledeće karakteristike zakona disperzije fonona u superrešetkama.

- o Sa porastom energije (redukovane fononske frekvencije) fononska stanja se zgusnjavaju i to za sve posmatrane vrednosti kombinacija brojeva atoma u slojevima superrešetke, kao i parametara  $\alpha$  i  $\beta$ , pri čemu je pojava izraženija u slučaju jače vezanih filмова ( $\alpha = \beta = 0,5$ ).

○ U slučaju jače veze između slojeva superrešetke ( $\alpha = \beta = 0, 5$ ) dolazi do potiskivanja energetskih nivoa unutar balkovske zone ( $\omega/\Omega \approx 2$ ) za oko  $1/8$  njene širine i to bez obzira na ukupan broj atoma  $n_a + n_b$  unutar osnovnog motiva superrešetke. Ako je veza između slojeva slabija ( $\alpha = \beta = 1, 5$ ), energetski nivoi bivaju izbačeni iznad balkovske zone za otprilike isti iznos. Pri tome je broj disperzionih grana  $N$  izvan zone približno dat relacijama:

- ako je  $n_a + n_b$  parno  $\Rightarrow N = (n_a + n_b - 2)/2$ ,
- ako je  $n_a + n_b$  neparno  $\Rightarrow N = (n_a + n_b - 3)/2$ .

○ U slučaju simetrične superrešetke ( $n_a = n_b$ ), disperzione grane se međusobno spajaju na granici prve Brillueneve zone.

○ Za iste vrednosti zbira brojeva atoma u slojevima superrešetke ( $n_a + n_b$ ), međusobno približavanje najviših disperzionih grana je utoliko veće, ukoliko je razlika između  $n_a$  i  $n_b$  manja.

○ Nisu uočene nikakve simetrije disperzionih grana, niti izrazitije pravilnosti u rasporedu i širini dozvoljenih, odnosno zabranjenih energetskih zona.

### 2.4.3 Superrešetka sa troslojnim motivom

Takođe je analizirana kristalna superrešetka sa motivom formiranim od tri kristalna filma razičitih materijala. to jest od naizmenično raspoređenih  $n_a$  slojeva jedne,  $n_b$  slojeva druge vrste atoma i  $n_c$  slojeva treće vrste atoma duž  $z$ -pravca, koja je duž  $x$  i  $y$  pravaca neograničena.[70,71]

Površinski potencijal interakcije može se napisati u obliku sume:

$$V_{eff}^P = V_1^P + V_2^P + V_3^P + V_4^P + V_5^P + V_6^P, \quad (2.4.17)$$

čiji se članovi odnose respektivno na površine  $n_l = 0, n_a - 1, n_a, n_a + n_b - 1, n_a + n_b$  i  $n_a + n_b + n_c - 1$ , tj.

$$\begin{aligned} V_1^P = & \sum_{\vec{n}} \left\{ \frac{C_a^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, 0} - u_{n_x+1, n_y, n_z, 0})^2 + \right. \\ & \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, 0} - u_{n_x-1, n_y, n_z, 0})^2] + \right. \\ & + \frac{C_a^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, 0} - u_{n_x, n_y+1, n_z, 0})^2 + \\ & \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, 0} - u_{n_x, n_y-1, n_z, 0})^2] + \right. \\ & + \frac{C_a^z}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, 0} - u_{n_x, n_y, n_z, 1})^2 + \\ & \left. + \frac{C_1}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, 0} - u_{n_x, n_y, n_z-1, n_a+n_b+n_c-1})^2 \right\}; \end{aligned} \quad (2.4.18)$$

$$\begin{aligned}
V_2^P &= \sum_{\vec{n}} \left\{ \frac{C_a^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_a-1})^2 + \right. \\
&\quad \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_a-1})^2] \right. \\
&+ \frac{C_a^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_a-1})^2 + \\
&\quad \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_a-1})^2] + \right. \\
&+ \frac{C_a^z}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a-2})^2 + \\
&+ \left. \frac{C_2}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a})^2 \right\}; \tag{2.4.19}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_3^P &= \sum_{\vec{n}} \left\{ \frac{C_b^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_a})^2 + \right. \\
&\quad \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_a} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_a})^2] + \right. \\
&+ \frac{C_b^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_a})^2 + \\
&\quad \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_a} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_a})^2] + \right. \\
&+ \frac{C_b^z}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a+1})^2 + \\
&+ \left. \frac{C_2}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a-1})^2 \right\}; \tag{2.4.20}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_4^P &= \sum_{\vec{n}} \left\{ \frac{C_b^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_a+n_b-1})^2 + \right. \\
&\quad \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_a+n_b-1})^2] + \right. \\
&+ \frac{C_b^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_a+n_b-1})^2 + \\
&\quad \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_a+n_b-1})^2] + \right. \\
&+ \frac{C_b^z}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-2})^2 + \\
&+ \left. \frac{C_3}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b})^2 \right\}; \tag{2.4.21}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_5^P &= \sum_{\vec{n}} \left\{ \frac{C_c^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_a+n_b})^2 + \right. \\
&\quad \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_a+n_b})^2] + \right. \\
&+ \frac{C_c^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_a+n_b})^2 + \\
&\quad \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_a+n_b})^2] + \right. \\
&+ \left. \frac{C_3}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1})^2 \right\}; \tag{2.4.22}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{C_c^z}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b+1})^2 + \\
& + \frac{C_3}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b-1})^2 \Big\} ; \\
V_6^P = & \sum_{\vec{n}} \left\{ \frac{C_c^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b+n_c-1} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_a+n_b+n_c-1})^2 + \right. \\
& \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b+n_c-1} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_a+n_b+n_c-1})^2] + \right. \\
& + \frac{C_c^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b+n_c-1} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_a+n_b+n_c-1})^2 + \quad (2.4.23) \\
& \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b+n_c-1} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_a+n_b+n_c-1})^2] + \right. \\
& + \frac{C_c^z}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b+n_c-1} - u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b+n_c-2})^2 + \\
& \left. + \frac{C_1}{2} (u_{n_x, n_y, n_z, n_a+n_b+n_c-1} - u_{n_x, n_y, n_z+1, 0})^2 \right\} .
\end{aligned}$$

Zapreminski potencijal interakcije može se predstaviti u obliku:

$$V_{\text{eff}}^Z = V_1^Z + V_2^Z + V_3^Z, \quad (2.4.24)$$

$$\begin{aligned}
V_1^Z = & \sum_{\vec{n}} \sum_{n_l=1}^{n_a-2} \left\{ \frac{C_a^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_l})^2 + \right. \\
& \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_l})^2] + \right. \\
& + \frac{C_a^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_l})^2 + \\
& \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_l})^2] + \quad (2.4.25) \\
& + \frac{C_a^z}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y, n_z, n_l+1})^2 + \\
& \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y, n_z, n_l-1})^2] \right\} ;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_2^Z = & \sum_{\vec{n}} \sum_{n_l=n_a+1}^{n_a+n_b-2} \left\{ \frac{C_b^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_l})^2 + \right. \\
& \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_l})^2] + \right. \\
& + \frac{C_b^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_l})^2 + \\
& \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_l})^2] + \quad (2.4.26) \\
& + \frac{C_b^z}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y, n_z, n_l+1})^2 + \\
& \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y, n_z, n_l-1})^2] \right\} ;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_3^Z &= \sum_{\vec{n}} \sum_{n_l=n_a+n_b+1}^{n_a+n_b+n_c-2} \left\{ \frac{C_c^x}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x+1, n_y, n_z, n_l})^2 + \right. \\
&\quad \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x-1, n_y, n_z, n_l})^2] + \right. \\
&+ \frac{C_c^y}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y+1, n_z, n_l})^2 + \\
&\quad \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y-1, n_z, n_l})^2] + \right. \\
&+ \frac{C_c^z}{4} [(u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y, n_z, n_l+1})^2 + \\
&\quad \left. + (u_{n_x, n_y, n_z, n_l} - u_{n_x, n_y, n_z, n_l-1})^2] \right\}. \tag{2.4.27}
\end{aligned}$$

S obzirom da superrešetka predstavlja periodičnu kristalnu strukturu, za proizvoljnu funkciju položaja važe uslovi cikličnosti po  $x$ ,  $y$  i  $z$  indeksima pomoću kojih se dobijaju dozvoljene vrednosti  $x$ ,  $y$  i  $z$  komponente talasnog vektora:

$$\begin{aligned}
f_{m_x m_y m_z m_l + N_{x/y}} &= f_{m_x m_y m_z m_l} \Rightarrow e^{i N_{x/y} k_x / y \tilde{a}_{x/y}} = e^{2\pi \nu_{x/y} i}; \\
f_{m_x m_y m_z m_l + (n_a + n_b + n_c) N_z} &= f_{m_x m_y m_z m_l} \Rightarrow e^{i (n_a + n_b + n_c) N_z k_z \tilde{a}} = e^{2\pi \nu_z i}.
\end{aligned}$$

Prebrojavanje dozvoljenih vrednosti  $z$ -komponente talasnog vektora, tj.  $k_z$  vrši se brojačem  $\nu_z \in 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N_z/2$  čime se definišu granice prve Brillouinove zone duž  $z$ -pravca:

$$k_z \in \left[ -\frac{\pi}{(n_a + n_b + n_c) \tilde{a}}, +\frac{\pi}{(n_a + n_b + n_c) \tilde{a}} \right], \tag{2.4.28}$$

gde je uvedena oznaka  $\tilde{a}$  za srednju vrednost konstante rešetke duž  $z$ -pravca:

$$\tilde{a} = \frac{(n_a - 1)a^a + (n_b - 1)a^b + (n_c - 1)a^c + a^{a/b} + a^{b/c} + a^{a/c}}{n_a + n_b + n_c}. \tag{2.4.29}$$

Kao u prethodnom slučaju superrešetke formirane od sistema dva kristalna filma, i ovde se pri nalaženju jednačina kretanja za Grinove funkcije primenjuje karakteristična Furije transformacija:

$$\begin{aligned}
G_{\vec{n}, n_l; \vec{m}, m_l}(\omega) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{n_l; m_l} e^{i [a_x k_x (n_x - m_x) + a_y k_y (n_y - m_y)]} \times \\
&\quad \times e^{i [\tilde{a} (n_a + n_b + n_c) k_z (n_z - m_z) + J]}, \tag{2.4.30}
\end{aligned}$$

gde je  $N = N_x N_y N_z$ ,  $\vec{k} \equiv \{k_x, k_y, k_z\}$  i:

$$J = \begin{cases} 1. & a^a k_z (n_l - m_l), & n_l - m_l < n_a; \\ 2. & a^a k_z (n_a - 1) + a^{a/b} k_z, & n_l - m_l = n_a; \\ 3. & a^a k_z (n_a - 1) + a^{a/b} k_z + \\ & + a^b k_z (n_l - m_l - n_a), & n_a < n_l - m_l < \\ & & < n_a + n_b; \\ 4. & a^a k_z (n_a - 1) + a^{a/b} k_z + \\ & + a^b k_z (n_b - 1) + a^{b/c} k_z, & n_l - m_l = \\ & & = n_a + n_b; \\ 5. & a^a k_z (n_a - 1) + a^b k_z (n_b - 1) + a^{a/b} k_z + \\ & + a^{b/c} k_z + a^c k_z (n_l - n_a - n_b), & n_a + n_b < n_l - m_l < \\ & & < n_a + n_b + n_c; \\ 6. & a^a k_z (n_a - 1) + a^b k_z (n_b - 1) + a^{a/b} k_z + \\ & + a^{b/c} k_z + a^c k_z (n_c - 1) + a^{a/c} k_z, & n_l - m_l = \\ & & = n_a + n_b + n_c. \end{cases} \quad (2.4.31)$$

Determinanta dobijenog sistema jednačina ima sledeći oblik:

$$\begin{vmatrix} \mathcal{A}_a(\alpha, \varepsilon) & \mathcal{B}(\varepsilon) & \mathcal{B}^+(\alpha) \\ \mathcal{B}^+(\beta) & \mathcal{A}_b(\beta, \kappa) & \mathcal{B}(\kappa) \\ \mathcal{B}(\eta) & \mathcal{B}^+(\gamma) & \mathcal{A}_c(\gamma, \eta) \end{vmatrix}_{(n_a+n_b+n_c) \times (n_a+n_b+n_c)} \quad (2.4.32)$$

pri čemu su elementi determinante sledeće matrice:

$$\mathcal{A}_a(\alpha, \varepsilon) = \begin{bmatrix} \varrho_a^- & e^+ & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ e^- & \varrho_a & e^+ & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^- & \varrho_a & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \varrho_a & e^+ & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & e^- & \varrho_a & e^+ \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & e^- & \varrho_a^- \end{bmatrix}_{n_a \times n_a} \quad (2.4.33)$$

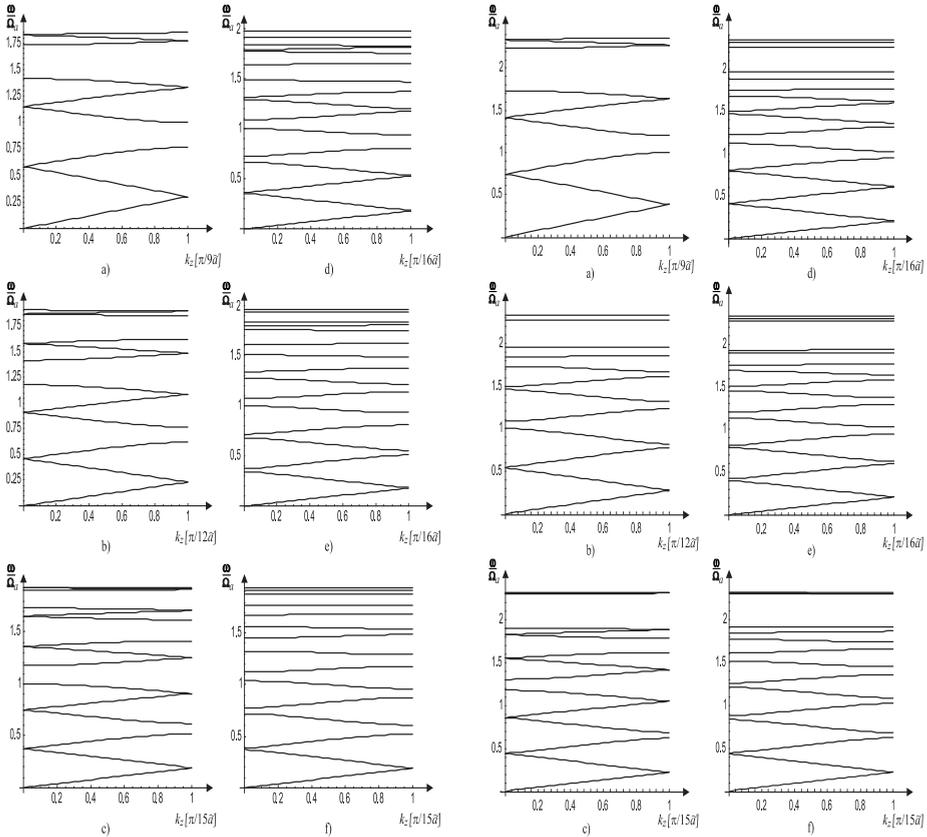
$$\mathcal{B}(\varepsilon) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon e^+ & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_{n_a \times n_b} \quad (2.4.34)$$

i  $\varrho_a^- \equiv \varrho_a - \varepsilon + 1$ , a  $e^\pm \equiv e^{\pm i a k_z}$ .

Kako je uslov  $D = 0$  analitički nerešiv, ovde su izvršene numeričke analize za neke konkretne slučajeve. Model je dodatno uprošćen pretpostavkom da su sva tri filma izgrađena od istovrsnih atoma (uz zadržavanje graničnih uslova), u kom slučaju je  $M_a = M_b = M_c$  i  $\varepsilon = \beta$ ,  $\gamma = \kappa$  i  $\eta = \alpha$ . Ispitivane su različite kombinacije brojeva atoma  $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_c$ , kao i promena odnosa konstanti elastičnosti između i unutar filmova, i to u dva slučaja – kada je veza između atoma unutar slojeva:

- jača (svi parametri jednaki 0,5), što je prikazano na slici 2.4.3a-f (levo)
- slabija (svi parametri jednaki 2), slika 2.4.3a-f (desno).

U oba slučaja na ordinatama su predstavljene redukovane fononske frekvencije ( $\omega/\Omega_a$ ), a na apscisama redukovani talasni vektori duž  $z$ -pravca  $\tilde{a}k_z(n_a + n_b + n_c)/\pi$ . Razmatrana je situacija samo za centar prve Brillueneve zone ( $k_x = k_y = 0$ ).



Slika 2.4.3: Zakon disperzije fonona u prostoj superrešetki:  
sa jačom (levo) i sa slabijom (desno) vezom

Analizom prikazanih grafika uočene su sledeće karakteristike zakona disperzije fonona u superrešetkama<sup>1</sup>.

- Provera teorijskog modela troslojne superrešetke može se izvršiti njegovim svodenjem na model superrešetke sa dva filma:
  - izjednačavanje odgovarajućeg parametra između bilo koja dva susedna filma sa jedinicom, čime se izjednačavaju i veze između i unutar posmatranih filmova,
  - eliminacija jednog od filmova, izjednačavanjem odgovarajućeg broja atoma sa nulom.
- Sa porastom energije (redukovane fononske frekvencije) fononska stanja se zgušnjavaju i to za sve posmatrane vrednosti kombinacija brojeva atoma u slojevima superrešetke, kao i parametara, pri čemu je pojava izraženija u slučaju slabije vezanih filmova (svi parametri jednaki 0,5).
- U slučaju sabije veze između slojeva superrešetke dolazi do potiskivanja energetskih nivoa unutar balkovske zone i to bez obzira na ukupan broj atoma  $n_a + n_b + n_c$  unutar osnovnog motiva superrešetke. Ako je veza između slojeva jaca, energetski nivoi bivaju izbačeni iznad balkovske zone.
- Kod simetrične superrešetke ( $n_a = n_b = n_c$ ), dolazi do grupisanja po tri disperzione grane, koje su spojene u centru i na granici prve Brillueneve zone.
- Zakon disperzije je invarijantan u odnosu na permutaciju debljina filmova unutar jednog motiva.
- Na osnovu sprovedenih analiza nisu uočene nikakve simetrije disperzionih grana, niti izrazitije pravilnosti u rasporedu i širini dozvoljenih, odnosno zabranjenih energetskih zona.

#### 2.4.4 Termodinamika fonona u superrešetkama

Za izabrani (linearni) zakon disperzije fonona, izraz za unutrašnju energiju sistema traži se na uobičajeni način [22–27]:

$$U_s = \frac{3}{(2\pi)^3} N a^3 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{k_{max}} dk k^2 \frac{\hbar\Omega a k}{e^{\hbar\Omega a k/\theta} - 1}.$$

Označavanjem:  $\frac{\hbar\Omega a k_{max}}{\theta} \equiv \frac{\Delta_m}{\theta}$  i višestrukom parcijalnom integracijom sledi:

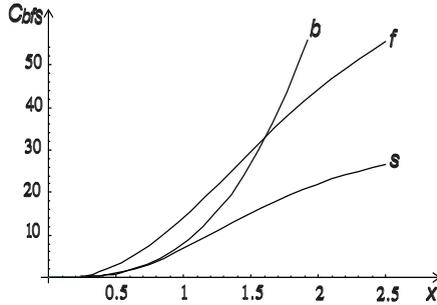
$$U_s = \frac{3N}{2\pi^2} \theta \left\{ 6\zeta(4) \frac{\theta^3}{(\hbar\Omega)^3} - \left[ a^3 k_M^3 Z_1\left(\frac{\Delta_m}{\theta}\right) + 3 \frac{\theta}{\hbar\Omega} a^2 k_M^2 Z_2\left(\frac{\Delta_m}{\theta}\right) + 6 \left(\frac{\theta}{\hbar\Omega}\right)^2 a k_M Z_3\left(\frac{\Delta_m}{\theta}\right) + 6 \left(\frac{\theta}{\hbar\Omega}\right)^3 Z_4\left(\frac{\Delta_m}{\theta}\right) \right] \right\}. \quad (2.4.35)$$

<sup>1</sup>U cilju egzaktnije analize ispitano je više od 60 različitih slučajeva, a na graficima su ovde prikazani samo najkarakterističniji.

Kako je  $C \equiv \frac{k_B}{N} \frac{\partial U}{\partial \theta}$  i korišćenjem poznatih relacija za Dajsonove i zeta-funkcije, dobijamo izraz za toplotnu kapacitivnost superrešetke:

$$C_s = \frac{3k_B}{2\pi^2} \left\{ \frac{\Delta_m}{\theta} \frac{a^3 k_M^3}{1 - e^{\Delta_m/\theta}} - 4a^3 k_M^3 Z_1 \left( \frac{\Delta_m}{\theta} \right) - 12a^2 k_M^2 \frac{\theta}{\hbar\Omega} Z_2 \left( \frac{\Delta_m}{\theta} \right) - 24ak_M \left( \frac{\theta}{\hbar\Omega} \right)^2 Z_3 \left( \frac{\Delta_m}{\theta} \right) + 24 \left( \frac{\theta}{\hbar\Omega} \right)^3 \left[ \zeta(4) - Z_4 \left( \frac{\Delta_m}{\theta} \right) \right] \right\}. \quad (2.4.36)$$

Temperatursku zavisnost toplotne kapacitivnosti određuju dva ključna člana. Prvi:  $\sim (1 - e^{\Delta_m/\theta})^{-1} / \theta$ , koji je „odgovoran” u oblasti niskih i visokih temperatura i drugi, sa zeta-funkcijama, koji određuje temperatursku zavisnost u srednjetemperaturskom domenu.



Slika 2.4.4: Toplotne kapacitivnosti balka, filma i superrešetke

Grafička prezentacija zavisnosti relativne toplotne kapacitivnosti

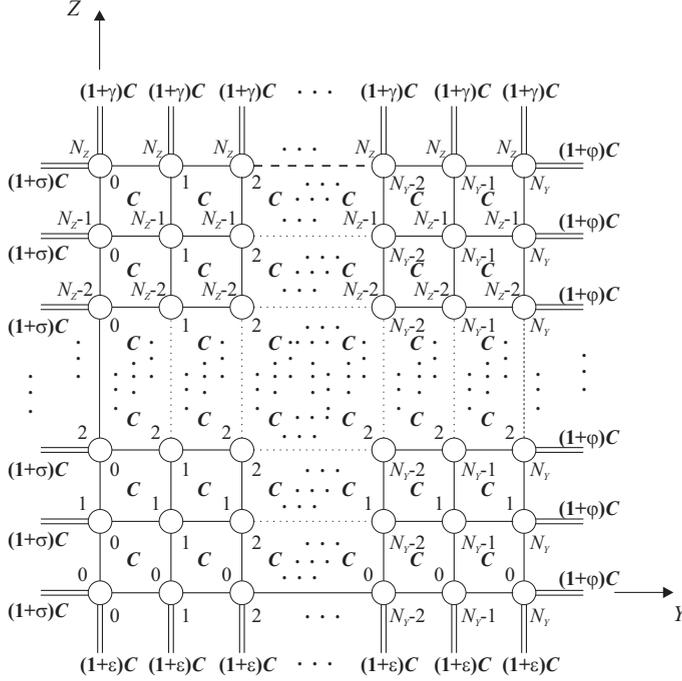
$$C_s \equiv C_s(x) = \frac{C_s(x)}{C_0}; \quad C_0 = \frac{k_B}{2} \left( \frac{\Delta}{E_0} \right)^3 \quad (2.4.37)$$

od relativne temperature ( $x \equiv \theta/\theta_D$ ) data je na slici 2.4.4. Radi poređenja, prikazane su i ove zavisnosti za odgovarajuće film ( $C_f$ ) i balk ( $C_b$ ) strukture.

Sa grafika se može zaključiti da je u niskotemperaturskoj oblasti ponašanje toplotne kapacitivnosti superrešetke slično kao i kod film-struktura (nešto više vrednosti od balkovskih), dok je odstupanje (saturacija) znatnije u srednjetemperaturskom, a izuzetno jako u visokotemperaturskom domenu. Na osnovu toga se može zaključiti da su superrešetke u niskotemperaturskoj oblasti nešto bolji provodnici toplote od balk-struktura, ali slabiji od filmova. Suprotno, u domenu visokih temperatura superrešetke su daleko bolji toplotni izolatori (slabiji toplotni provodnici) i od film-struktura, a posebno od odgovarajućih prostorno neograničenih kristalnih struktura.

## 2.5 Fononi u kvantnim žicama i tačkama

Daljim narušavanjem translacione invarijantnosti sistema duž  $y$  i  $z$ , to jest duž sva tri prostorna pravca, nastaju nove klase kvantnih niskodimenzionih sistema: kvantne žice i kvantne tačke [13–16,72–80].



Slika 2.5.1: Poprečni presek (u  $YZ$  ravni) modela kvantne žice

Granični uslovi za Grinove funkcije u ovim strukturama su [10]:

$$\text{a) za žice: } \begin{cases} n_y < 0 \text{ i } n_y > N_y \\ n_z < 0 \text{ i } n_z > N_z \end{cases} \quad \text{b) za tačke: } \begin{cases} n_x < 0 \text{ i } n_x > N_x \\ n_y < 0 \text{ i } n_y > N_y \\ n_z < 0 \text{ i } n_z > N_z \end{cases}$$

Postupkom analognim kao kod ultratankog filma dobijaju se sistemi jednačina kretanja za Grinove funkcije:

a) za žice

$$\begin{aligned} & b_w \left( G_{n_y-1, n_z; m_y m_z}^\alpha + G_{n_y+1, n_z; m_y m_z}^\alpha \right) + \\ & + c_w \left( G_{n_y n_z-1; m_y m_z}^\alpha + G_{n_y n_z+1; m_y m_z}^\alpha \right) + \\ & + \rho_w G_{n_y n_z; m_y m_z}^\alpha = \mathcal{K}_{n_y n_z; m_y m_z}, \end{aligned} \quad (2.5.1)$$

gde su:

$$\rho_w = -2 + \frac{\omega^2 - 4 (\Omega_x^{\alpha\alpha})^2 \sin^2 \frac{a_x k_x}{2}}{(\Omega_y^\alpha)^2 + (\Omega_z^\alpha)^2}; \quad (2.5.2)$$

$$b_w = \frac{(\Omega_y^\alpha)^2}{(\Omega_y^\alpha)^2 + (\Omega_z^{\alpha\alpha})^2}; \quad c_w = \frac{(\Omega_z^\alpha)^2}{(\Omega_y^\alpha)^2 + (\Omega_z^{\alpha\alpha})^2};$$

$$\mathcal{K}_{n_y n_z; m_y m_z} \equiv \frac{i\hbar \delta_{n_y n_z; m_y m_z}}{2\pi \cdot [(\Omega_y^\alpha)^2 + (\Omega_z^\alpha)^2]},$$

b) za tačke

$$a_d \left( G_{n_x-1, n_y n_z; m_x m_y m_z}^\alpha + G_{n_x+1, n_y n_z; m_x m_y m_z}^\alpha \right) +$$

$$+ b_d \left( G_{n_x n_y-1, n_z; m_x m_y m_z}^\alpha + G_{n_x n_y+1, n_z; m_x m_y m_z}^\alpha \right) +$$

$$+ c_d \left( G_{n_x n_y n_z-1; m_x m_y m_z}^\alpha + G_{n_x n_y n_z+1; m_x m_y m_z}^\alpha \right) + \quad (2.5.3)$$

$$+ \rho_d G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}^\alpha = \mathcal{K}_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z},$$

gde su:

$$\rho_d = -2 + \frac{\omega^2}{(\Omega_x^\alpha)^2 + (\Omega_y^\alpha)^2 + (\Omega_z^\alpha)^2}; \quad (2.5.4)$$

$$a_d = \frac{(\Omega_x^\alpha)^2}{(\Omega_x^\alpha)^2 + (\Omega_y^\alpha)^2 + (\Omega_z^\alpha)^2}; \quad b_d = \frac{(\Omega_y^\alpha)^2}{(\Omega_x^\alpha)^2 + (\Omega_y^\alpha)^2 + (\Omega_z^\alpha)^2};$$

$$c_d = \frac{(\Omega_z^\alpha)^2}{(\Omega_x^\alpha)^2 + (\Omega_y^\alpha)^2 + (\Omega_z^\alpha)^2};$$

$$\mathcal{K}_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z} \equiv \frac{i\hbar \delta_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}}{2\pi \cdot [(\Omega_x^\alpha)^2 + (\Omega_y^\alpha)^2 + (\Omega_z^{\alpha\alpha})^2]}.$$

Gornji sistemi jednačina se mogu napisati u sledećim kompaktnijim formama:

a) za žice

$$b_w \left[ G_{l_w-(N_z+1)}^\alpha + G_{l_w+(N_z+1)}^\alpha \right] +$$

$$+ c_w \left( G_{l_w-1}^\alpha + G_{l_w+1}^{\alpha\alpha} \right) + \rho_w G_{l_w}^\alpha = \mathcal{K}_{l_w}; \quad (2.5.5)$$

$$l_w \in [1, (N_y + 1) \times (N_z + 1)],$$

b) za tačke

$$\begin{aligned}
 & a_d \left[ G_{l_d - (N_y + 1) \times (N_z + 1)}^\alpha + G_{l_d + (N_y + 1) \times (N_z + 1)}^\alpha \right] + \\
 & + b_d \left[ G_{l_d - (N_z + 1)}^\alpha + G_{l_d + (N_z + 1)}^\alpha \right] + c_d (G_{l_d - 1}^\alpha + G_{l_d + 1}^\alpha) + \rho_d G_{l_d}^\alpha = \mathcal{K}_{l_d} \quad (2.5.6) \\
 & l_d \in [1, (N_x + 1) \times (N_y + 1) \times (N_z + 1)].
 \end{aligned}$$

Polovi Grinovih funkcija (to jest dozvoljene fononske energije) nalaze se iz uslova da determinante sistema budu jednake nuli:

a) za žice

$$D_w = \begin{vmatrix} R_w & B_w & O & \cdots & O & O & O \\ B_w & R_w & B_w & \cdots & O & O & O \\ O & B_w & R_w & \cdots & O & O & O \\ \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot \\ O & O & O & \cdots & R_w & B_w & O \\ O & O & O & \cdots & B_w & R_w & B_w \\ O & O & O & \cdots & O & B_w & R_w \end{vmatrix}_{N_y + 1} \quad (2.5.7)$$

$$R_w = \begin{vmatrix} \rho_w & c_w & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ c_w & \rho_w & c_w & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_w & \rho_w & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \rho_w & c_w & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & c_w & \rho_w & c_w \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & c_w & \rho_w \end{vmatrix}_{N_z + 1};$$

$$B_w = \text{diag}[b_w]_{N_z + 1}$$

b) za tačke

$$D_d = \begin{vmatrix} \mathcal{R}_d & \mathcal{A}_d & O & \cdots & O & O & O \\ \mathcal{A}_d & \mathcal{R}_d & \mathcal{A}_d & \cdots & O & O & O \\ O & \mathcal{A}_d & \mathcal{R}_d & \cdots & O & O & O \\ \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot \\ O & O & O & \cdots & \mathcal{R}_d & \mathcal{A}_d & O \\ O & O & O & \cdots & \mathcal{A}_d & \mathcal{R}_d & \mathcal{A}_d \\ O & O & O & \cdots & O & \mathcal{A}_d & \mathcal{R}_d \end{vmatrix}_{N_x + 1} \quad (2.5.8)$$

$$\mathcal{R}_d = \begin{bmatrix} R_d & B_d & O & \cdots & O & O & O \\ B_d & R_d & B_d & \cdots & O & O & O \\ O & B_d & R_d & \cdots & O & O & O \\ \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot \\ O & O & O & \cdots & R_d & B_d & O \\ O & O & O & \cdots & B_d & R_d & B_d \\ O & O & O & \cdots & O & B_d & R_d \end{bmatrix}_{N_y+1}$$

$$R_d = \begin{bmatrix} \rho_d & c_d & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ c_d & \rho_d & c_d & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_d & \rho_d & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \rho_d & c_d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & c_d & \rho_d & c_d \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & c_d & \rho_d \end{bmatrix}_{N_z+1}$$

$$\mathcal{A}_d = \text{diag}[a_d]_{(N_y+1) \times (N_z+1)} ; \quad B_d = \text{diag}[b_d]_{N_z+1}$$

gde su  $O$  i  $O$ ,  $3D$  i  $2D$  nula-matrice, respektivno.

Analiitički izrazi za zakone disperzije fonona se, kao kod filma, mogu naći samo za idealne neperturbovane sisteme, dok se u slučajevima deformisanih sistema moraju primeniti numeričke metode izračunavanja [72].

a) Zakon disperzije fonona u idealnim kvantnim žicama:

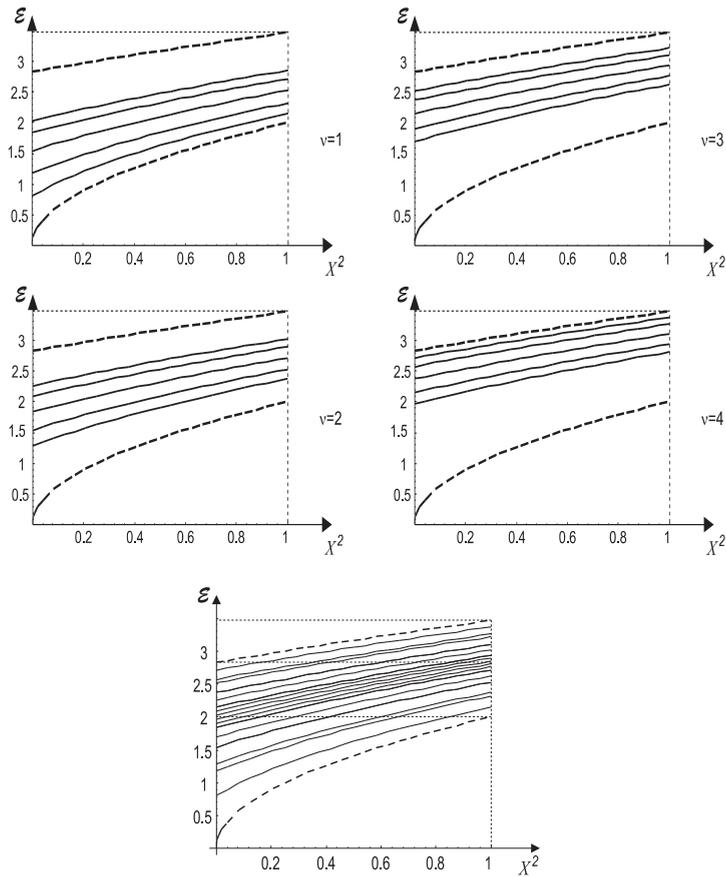
$$\omega_{k_x k_y n_z / w}^\alpha = 2 \left[ \Omega_x^\alpha \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \Omega_y^\alpha \sin^2 \frac{\pi \nu_y}{2(N_y + 2)} + \Omega_z^\alpha \sin^2 \frac{\pi \nu_z}{2(N_z + 2)} \right]^{1/2} . \quad (2.5.9)$$

b) Zakon disperzije fonona u idealnim kvantnim tačkama:

$$\omega_{k_x k_y n_z / d}^\alpha = 2 \times \left[ \Omega_x^\alpha \sin^2 \frac{\pi \nu_x}{2(N_x + 2)} + \Omega_y^\alpha \sin^2 \frac{\pi \nu_y}{2(N_y + 2)} + \Omega_z^\alpha \sin^2 \frac{\pi \nu_z}{2(N_z + 2)} \right]^{1/2} . \quad (2.5.10)$$

Donji energetski gepovi u idealnim kvantnim žicama i tačkama su veći nego u filmovima, zbog izraženijih efekata prostornog ograničenja sistema:

$$b_{w/d}^\alpha \approx \pi \left[ \sum_{\beta \in \{x,y,z\}} \left( \Omega_\beta^\alpha \frac{\nu_{min}^\beta}{N_\beta + 2} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (2.5.11)$$



Slika 2.5.2: Fononski spektri idealne kvantne žice:

- parcijalni (gornja 4 grafika)  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mu,\nu}(X^2)$ ;
- kompletan (donji grafika)  $X \equiv \sin(ak_x/2)$ ;  $\nu = 1, 2, 3, 4$ .

Kod površinske perturbacije struktura (u ovom slučaju kvantna žica) može sa svake strane biti okružena supstratom/sredinom različitih karakteristika. Perturbacioni parametri ( $\varepsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma$ ,  $\varphi$ ) kod ovih kvantnih žica redefinišu „površinske” konstante elastičnosti [78]:

$$\begin{aligned}
C_{\vec{n}, \vec{m}}^\alpha &= C_{\vec{n}, \vec{n} \pm \vec{\lambda}}^\alpha \equiv C_{n_x n_y n_z; n_x \pm 1, n_y n_z}^\alpha = \\
&= C_{n_x n_y n_z; n_x n_y \pm 1, n_z}^\alpha = C_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z \pm 1}^\alpha \equiv C^\alpha; \\
C_{n_y 0; n_y, -1}^\alpha &= C_{n_y, -1; n_y 0}^\alpha = (1 + \varepsilon) C^\alpha; \\
C_{n_y N_z; n_y N_z + 1}^\alpha &= C_{n_y N_z + 1; n_y N_z}^\alpha = (1 + \gamma) C^\alpha; \\
C_{0 n_z; -1 n_z}^\alpha &= C_{-1 n_z; 0 n_z}^\alpha = (1 + \sigma) C^\alpha; \\
C_{N_y n_z; N_y + 1, n_z}^\alpha &= C_{N_y + 1, n_z; N_y n_z}^\alpha = (1 + \varphi) C^\alpha, \\
&(\varepsilon, \gamma, \sigma, \varphi) \geq -1,
\end{aligned}$$

gde su  $n_{y,z}$  – indeksi rešetke duž  $y$  i  $z$  pravaca i  $n_{y,z} \in (0, 1, 2, \dots, N_{y,z})$ .

Sistem jednačina kretanja za Grinove funkcije deformisane kvantne žice je:

1.  $n_z = 0$

•  $n_y = 0$

$$\begin{aligned}
\left[ \left( \frac{\omega}{\Omega_\alpha} \right)^2 - (6 + \varepsilon + \sigma) + 2 \cos ak_x \right] G_{0,0} + \\
+ G_{1,0} + G_{0,1} = \mathcal{K}_{0,0}
\end{aligned} \quad (2.5.12)$$

•  $1 \leq n_y \leq N_y - 1$

$$\begin{aligned}
\left[ \left( \frac{\omega}{\Omega_\alpha} \right)^2 - (6 + \varepsilon) + 2 \cos ak_x \right] G_{n_y,0} + \\
+ G_{n_y+1,0} + G_{n_y-1,0} + G_{n_y,1} = \mathcal{K}_{n_y,0}
\end{aligned} \quad (2.5.13)$$

•  $n_y = N_y$

$$\begin{aligned}
\left[ \left( \frac{\omega}{\Omega_\alpha} \right)^2 - (6 + \varepsilon + \varphi) + 2 \cos ak_x \right] G_{N_y,0} + \\
+ G_{N_y-1,0} + G_{N_y,1} = \mathcal{K}_{N_y,0}
\end{aligned} \quad (2.5.14)$$

2.  $1 \leq n_z \leq N_z - 1$

•  $n_y = 0$

$$\begin{aligned}
\left[ \left( \frac{\omega}{\Omega_\alpha} \right)^2 - (6 + \sigma) + 2 \cos ak_x \right] G_{0,n_z} + \\
+ G_{1,n_z} + G_{0,n_z+1} + G_{0,n_z-1} = \mathcal{K}_{0,n_z}
\end{aligned} \quad (2.5.15)$$

- $1 \leq n_y \leq N_y - 1$

$$\left[ \left( \frac{\omega}{\Omega_\alpha} \right)^2 - 6 + 2 \cos ak_x \right] G_{n_y, n_z} + \quad (2.5.16)$$

$$+ G_{n_y+1, n_z} + G_{n_y-1, n_z} + G_{n_y, n_z+1} + G_{n_y, n_z-1} = \mathcal{K}_{n_y, n_z}$$

- $n_y = N_y$

$$\left[ \left( \frac{\omega}{\Omega_\alpha} \right)^2 - (6 + \varphi) + 2 \cos ak_x \right] G_{N_y, n_z} + \quad (2.5.17)$$

$$+ G_{N_y-1, n_z} + G_{N_y, n_z+1} + G_{N_y, n_z-1} = \mathcal{K}_{N_y, n_z}$$

### 3. $n_z = N_z$

- $n_y = 0$

$$\left[ \left( \frac{\omega}{\Omega_\alpha} \right)^2 - (6 + \gamma + \sigma) + 2 \cos ak_x \right] G_{0, N_z} + \quad (2.5.18)$$

$$+ G_{1, N_z} + G_{0, N_z-1} = \mathcal{K}_{0, N_z}$$

- $1 \leq n_y \leq N_y - 1$

$$\left[ \left( \frac{\omega}{\Omega_\alpha} \right)^2 - (6 + \gamma) + 2 \cos ak_x \right] G_{n_y, N_z} + \quad (2.5.19)$$

$$+ G_{n_y+1, N_z} + G_{n_y-1, N_z} + G_{n_y, N_z-1} = \mathcal{K}_{n_y, N_z}$$

- $n_y = N_y$

$$\left[ \left( \frac{\omega}{\Omega_\alpha} \right)^2 - (6 + \varphi + \gamma) + 2 \cos ak_x \right] G_{N_y, N_z} + \quad (2.5.20)$$

$$+ G_{N_y-1, N_z} + G_{N_y, N_z-1} = \mathcal{K}_{N_y, N_z}$$

Ovde su:

$$G_{n_y n_z; m_y m_z}^\alpha(k_x; \omega) \equiv G_{n_y, n_z}; \quad \mathcal{K}_{n_y n_z} = \frac{i\hbar}{2\pi C_\alpha} \delta_{n_y n_z, m_y m_z}; \quad \Omega_\alpha^2 = \frac{C_\alpha}{M}.$$

Kao što je napred rečeno, fononski spektar perturbovane žice nalazi se numeričkim metodama. Pokazuje se da pri jačim perturbacijama mogu nastati dve bitne pojave: povećanje vrednosti donjeg energetskeg gepa, a samim tim i aktivacione temperature fononskog sistema (pri čemu dolazi do pomeranja celokupnog fononskog spektra ka višim energijama), i pojava lokalizovanih fononskih stanja, na svakoj od četiri površine kvantne žice.

Na osnovu eksperimentalnih podataka i naših proračuna, za idealne film-strukture se aktivaciona temperatura može proceniti na 30 do 40 K. Iz analiza ponašanja donjih energetskeg gepova u kvantnim žicama  $b_w \approx \sqrt{2}b_f$  i u kvantnim tačkama  $b_d \approx \sqrt{3}b_f$  mogu se očekivati minimalne sledeće aktivacione temperature: u žicama 35 do 55 K, a u tačkama 55 do 70 K!

### 2.5.1 TD fonona u kvantnim žicama i tačkama

Unutrašnja energija [22–27] kvantne žice izračunava se pomoću jednačine:

$$U_w = \int d\omega^w \mathcal{D}(\omega^w) \langle n(\omega^w, T) \rangle \hbar\omega^w = \int_0^{\omega_D^w} d\omega^w \frac{(\omega^w)^2 V}{2\pi^2 v^3} \frac{\hbar\omega^w}{e^{\hbar\omega^w/(k_B T)} - 1},$$

iz koje se, na isti način kao što je to učinjeno za neograničene kristalne strukture i tanke filmove, dobija da je:

$$U_w = 9N_w k_B T \left( \frac{T}{T_D^w} \right)^3 \int_0^{x_D^w} \frac{(x^w)^3 dx^w}{e^{x^w} - 1}, \quad (2.5.21)$$

gde su:  $N_w = N_x(N_y + 1)(N_z + 1)$ ,  $x^w = \frac{\hbar\omega^w}{k_B T}$ ,  $x_D^w = \frac{T_D^w}{T}$  i  $T_D^w = \frac{\hbar\omega_D^w}{k_B}$ .

Toplotna kapacitivnost određuje se diferenciranjem ovog izraza po temperaturi:

$$C_w = 9N_w k_B T \left( \frac{T}{T_D^w} \right)^3 \int_0^{x_D^w} \frac{(x^w)^4 e^{x^w} dx^w}{(e^{x^w} - 1)^2}. \quad (2.5.22)$$

U slučaju visokih temperatura:

$$T \gg T_D^w = \frac{\hbar\omega_D^w}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} \frac{\sqrt[3]{6\pi^2}}{a} \cdot \sqrt[3]{\frac{N_y^w + 1}{N_y^w} \cdot \frac{N_z^w + 1}{N_z^w}},$$

dobija se:

$$U_w = 9N_w k_B T \left( \frac{T}{T_D^w} \right)^3 \frac{(x_D^w)^3}{3} = 3N_w k_B T, \quad (2.5.23)$$

odnosno:

$$C_w = 3N_w k_B, \quad (2.5.24)$$

pa i za kvantne žice u visokotemperaturskom području važi Dilon–Ptijev zakon.

U granicama niskih temperatura, kada  $x_D^w \rightarrow \infty$ , sledi:

$$\int_0^{\infty} \frac{(x^w)^3}{e^{x^w} - 1} dx^w = \frac{\pi^4}{15},$$

zbog čega je:

$$U_w = \frac{3\pi^4}{5} N_w k_B T \left( \frac{T}{T_D^w} \right)^3, \quad (2.5.25)$$

te se za toplotnu kapacitivnost kvantne žice dobija izraz:

$$C_w = \frac{12\pi^4}{5} N_w k_B \left( \frac{T}{T_D^w} \right)^3. \quad (2.5.26)$$

Toplotna kapacitivnost obračunata po jednoj elementarnoj ćeliji kristala iznosi:

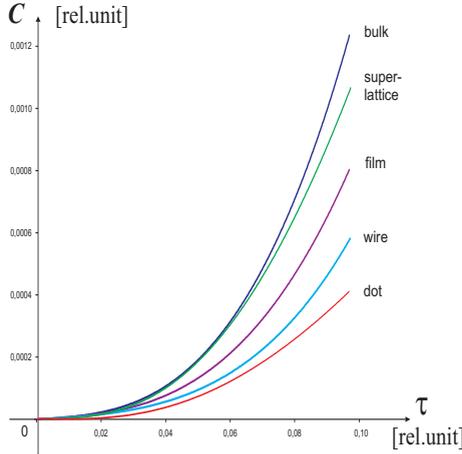
$$C_w^* = \frac{1}{N_w} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4}{5} k_B \left( \frac{T}{T_D^w} \right)^3 \equiv C_0 \cdot \mathcal{T}_w^3, \quad (2.5.27)$$

gde je:  $C_0 = \frac{12\pi^4}{5} k_B$ , a  $\mathcal{T}_w = \frac{T}{T_D^w}$ . Upoređivanjem ovih vrednosti za kvantnu žicu i neograničenu kristalnu strukturu, dobija se da je:

$$\frac{C_w^*}{C_b^*} = \left( \frac{\mathcal{T}_w}{\mathcal{T}_b} \right)^3 = \left( \frac{T_D^b}{T_D^w} \right)^3 = \left( \frac{\omega_D^b}{\omega_D^w} \right)^3 \equiv \frac{N_y^w}{N_y^w + 1} \cdot \frac{N_z^w}{N_z^w + 1}. \quad (2.5.28)$$

Na sličan, ali i komplikovaniji način, dobija se izraz za toplotnu kapacitivnost kvantne tačke po jednoj elementarnoj ćeliji kristala u sledećoj formi:

$$\frac{C_d^*}{C_b^*} = \frac{N_x^d}{N_x^d + 1} \cdot \frac{N_y^d}{N_y^d + 1} \cdot \frac{N_z^d}{N_z^d + 1}. \quad (2.5.29)$$



Slika 2.5.3: Zavisnost toplotne kapacitivnosti od temperature u nisko-temperaturskoj oblasti za balk, kristalni film, te za kvantnu žicu i tačku

Da bismo zavisnost opisanih kristalnih struktura od temperature u nisko-temperaturskoj oblasti prikazali grafički, uvešćemo bezdimenzioni parametar:

$$C_i \equiv \frac{C_i^*}{C_0} = \mathcal{T}_i^3,$$

gde se indeks „ $l$ ” odnosi na balk, tanki film, kvantnu žicu i tačku, respektivno:

$$\begin{aligned} C_b &= \mathcal{T}_b^3; & C_w &= \frac{N_y^w}{N_z^w + 1} \frac{N_z^w}{N_z^w + 1} \mathcal{T}_b^3; \\ C_f &= \frac{N_z^f}{N_z^f + 1} \mathcal{T}_b^3; & C_d &= \frac{N_x^d}{N_x^d + 1} \frac{N_y^d}{N_y^d + 1} \frac{N_z^d}{N_z^d + 1} \mathcal{T}_b^3. \end{aligned} \quad (2.5.30)$$

U analizi je uzet slučaj  $N_y^d = N_z^{f/w/d} = 2$ , a dobijena zavisnost prikazana je na slici 2.5.3.

Veoma je uočljivo se da je u području niskih temperatura specifični toplotni kapacitet niži kod filma nego kod superrešetki i masivnih kristalnih uzoraka. Isto tako, on je niži kod kvantnih žica, a još niži kod kvantnih tačaka – niži nego kod ultratankog filma. U oblasti srednjih temperatura, situacija je potpuno obrnuta!

## 2.6 Zaključna razmatranja

Istražujući i upoređujući fononske spektre, termodinamičke i transportne osobine u idealnim neograničenim strukturama i ograničenim (filmovi, kvantne žice i tačke, superrešetke), došli smo do sledećih zaključaka.

Mehanički talasi u idealnoj beskonačnoj strukturi su ravni talasi u svim pravcima, a kod nanostrukture se javljaju stojeći talasi u pravcima normalnim na granične površine uzorka. Amplituda fononskih pomeraja zavisi od dimenzija ograničenih uzoraka i  $\sim 10^4 N^{-1/2}$  puta je veća nego kod idealnih, masivnih, struktura. Ovo rezultira višom tačkom topljenja kvantnih struktura. Sve tri akustičke frekvencije u masivnim strukturama teže nuli kada  $k \rightarrow 0$ , dok u nanostrukturama teže nekoj minimalnoj vrednosti koja zavisi od njihovih dimenzija (i obrnuto im je srazmerna), ali i od promena konstanti elastičnosti  $u/na$  graničnim slojevima, tj. od graničnih parametara.

Fononski spektar u kvantnim strukturama poseduje gep koji je isključiva posledica postojanja granica i izmenjenih graničnih uslova. Takođe, spektar je izrazito diskretan – za razliku od kontinualnog spektra fonona u balk-strukturama. Postojanje minimalne energije potrebne za pobuđenje fonona u ograničenim strukturama i njoj odgovarajuće aktivacione temperature  $T_{ac}$  upućuju na zaključak da se sistem do  $T_{ac}$  ponaša kao „zamrznut”, tj. fononi realno nisu prisutni (nema mehaničkih vibracija koje bi stvarale otpor električnoj struji).

Gustine fononskih stanja i Debajevе frekvencije imaju manje vrednosti u nanoskopskim, nego u neograničenim strukturama. To znači da se u njima fononska pobuđenja teže javljaju.

Na relativno niskim temperaturama toplotni kapacitet i entropija masivnih uzoraka menjaju se sa temperaturom kao  $T^3$ , dok je u kvantnim strukturama ta zavisnost  $T^{-1} \exp\{\text{const}/T\}$ . Sve do neke temperature  $T_*$ , toplotni kapacitet ima niže vrednosti u prostorno jako ograničenim nego u masivnim uzorcima. Do

temperature  $T_*$ , potrebno je utrošiti veću toplotu za zagrevanje kvantnih struktura, što je u skladu sa činjenicom da je kod njih energija pobuđivanja fonona veća nego u masivnim uzorcima. Do temperature  $T_*$ , entropija kod nanostrukture ima više vrednosti nego kod masivnih struktura, što ukazuje da su oni neuređeniji termodinamički sistem – bliži ravnotežnom stanju. Ovo odgovara činjenici da se u jako ograničenim strukturama ostvaruje bolja kolektivizacija fonona i da oni imaju dugodometniji uticaj na fizičke osobine materijala.

Veoma je uočljivo se da je u području niskih temperatura specifični toplotni kapacitet niži kod filma nego kod superrešetki i masivnih kristalnih uzoraka. Isto tako, on je niži kod kvantnih žica, a još niži kod kvantnih tačaka – niži nego kod ultratankog filma. U oblasti srednjih temperatura, situacija je potpuno obrnuta!

Kakve su reperkusije ovih rezultata na superprovodne osobine materijala koji je iste dimenzione strukture i kristalne građe? Nesumnjivo je da su prostorno ograničene kvantne strukture bolji superprovodnici od neograničenih (ovo je i eksperimentalno konstatovano). Ima više razloga za tu tvrdnju [15,16,51,52].

Duž privilegovanih pravaca kod kvantnih struktura javljaju se stojeći fononski talasi. Oni su tipični za makroskopsko kvantnomehaničko stanje, koje je odlika superprovodnosti. Veće amplitude fononskih pomeraja izazivaju veću dužinu koherencije, odnosno, veći radijus Kuperovih parova koji se ovde javljaju. Pojava gepova u fononskom spektru kvantnih struktura znači da se, do aktivacione temperature, ovi sistemi ponašaju kao idealni provodnici.

Debajeve frekvencije su niže kod ograničenih struktura, što znači da je tu veća interakcija između sparenih elektrona i da je za njihovo razgrađivanje je potrebna veća energija. To rezultira višom temperaturom superprovodnog prelaza.

Veća tačka topljenja filma znači da je potrebno uložiti više energije za razaranje Kuperovih parova, a to znači da prostorno jako ograničene strukture imaju veće kritične temperature.

Entropija je viša kod nanostrukture, pa su stoga one neuređeniji sistem od neograničenih struktura. Zbog toga je kod njih moguća jača kolektivizacija elementarnih pobuđenja, te su oni potencijalno bolji superprovodnici.

## Literatura

1. L.Esaki, *IEEE J.Quantum Electronics* **22**, 1611 (1986).
2. L.L.Chang and L.Esaki, *Phys.Today*, **Oct.36** (1992).
3. H.Watanabe: The Physics and Fabrication of Microstructures and Microdevices, ed. M.J.Kelly, C.Weisbuch, *Springer*, 158 (1986).
4. G.Bastard: Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructure, *Les Eds de Physique*, Les Ulis, France 1990.
5. P.M.Petroff et al., *Appl.Phys.***19**, L375 (1980).
6. L.Esaki, R.Tsu, *IBM.J.Res.Dev.* **14**, 61 (1970).
7. I.M.Lifshits, *JETP*, **22**, 471 (1952).
8. J.M.Worlock: Phonons in Superlattices, *Proc. 2<sup>nd</sup> Int.Conf.Phonon Physics, Hungary*, 506 (1985).
9. B.S.Tošić: Statistička fizika, *IF PMF*, Novi Sad 1978.

10. W.Jones and N.H.March: Theoretical Solid State Physics, *Dover*, New York 1990.
11. G.Mahan: Many Particle Physics, *Plenum Press*, New York 1990.
12. G.Rickayzen: Green's Functions and Condensed Matter, *Ac.Press*, London 1980.
13. D.S.Sondheimer: Green's Functions for Solid State Physics, *Benjamin*, New York 1974.
14. C.Kittel: Introduction to Solid State Physics, *Wiley*, New York 1971.
15. C.Kittel: Quantum Theory of Solids, *Wiley*, New York 1963.
16. N.W.Ashcroft and N.D.Mermin: Solid State Physics, *Holt.*, New York 1976.
17. L.D.Landau i E.M.Lifshic: Statisticheskaya fizika, *Nauka*, Moskva 1961.
18. J.M.Ziman: Principles of the Theory of Solids, *Univ.Press*, Cambridge 1972.
19. J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić, S.Lazarev, V.M.Zorić, N.V.Delić, A.S.Utješanović i I.D.Vragović, *Zbornik radova – 9. Kongres fizičara Jugoslavije*, 309 (1995).
20. S.M.Stojković, S.K.Jaćimovski, S.Lazarev, J.P.Šetrajić i D.Lj.Mirjanić, *Zbornik radova PMF-fizika (Novi Sad)* **24/25**, 84 (1995).
21. J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić, Z.V.Bundalo, Z.Rajilić, S.Lazarev, M.Pantić, V.M.Zorić, N.V.Delić, A.S.Utješanović, S.M.Stojković, S.K.Jaćimovski, I.D.Vragović i A.Slavković, *SFIN* **9/1**, 102 (1996).
22. S.Lazarev, S.K.Jaćimovski, S.M.Stojković, J.P.Šetrajić, I.D.Vragović and D.Lj.Mirjanić, *Bul.Sci.Timisoara (Phys.)* – prihvaćeno (2000).
23. S.K.Jaćimovski, I.D.Vragović, S.M.Stojković, J.P.Šetrajić and D.Lj.Mirjanić, *Zbornik radova – 1. Simpozijum industrijska elektronika (INDEL)*, 18 (1997).
24. S.M.Stojković and J.P.Šetrajić, *Journal of Police Academy (NBP-Belgrade)*, **3/1**, 39 (1998).
25. S.M.Stojković, I.D.Vragović i S.K.Jaćimovski, *Zbornik radova – 22. Jugoslovenski kongres teorijske i primenjene mehanike (JUMEH)*, 465 (1997).
26. S.B.Lazarev, M.R.Pantić, S.M.Stojković, B.S.Tošić and J.P.Šetrajić, *J.Phys.Chem.Sol.* **61**, 931 (2000).
27. S.M.Stojković, J.P.Šetrajić, D.Raković, S.K.Jaćimovski i D.Lj.Mirjanić, *Tehnika – Novi materijali* **7/1**, 1 (1998).
28. I.D.Vragović, Uticaj granica na spektar i termodinamiku kristalnih filmova, *diplomski rad, PMF Novi Sad*, 1996.
29. D.Lj.Mirjanić, D.Raković, J.P.Šetrajić, S.M.Stojković, I.D.Vragović and S.K.Jaćimovski, *Sol.Stat.Phen.* **61-62**, 197 (1998).
30. J.P.Šetrajić, I.D.Vragović, S.M.Stojković, D.Raković, D.Lj.Mirjanić i S.K.Jaćimovski, *Zbornik radova – 42.ETRAN*, 328 (1998).
31. R.E.Allen, G.P.Allredge and F.W. de Wette, *Phys.Rev.B* **6**, 1648 (1971).
32. J.B.Pendry: Low Energy Electron Diffraction, *Accademic press*, London 1974.
33. M.G.Cottam And D.R.Tilley: Introductiona to Surface and Superlattice Excitations, *Cambridge University Press*, Cambridge 1989.
34. R.F.Wallis, *Surf.Sci.* **2**, 146 (1964)
35. J.P.Šetrajić, I.D.Vragović, D.Lj.Mirjanić and S.K.Jaćimovski, *Bal. Phys.Lett.* **5**, 418 (1997).
36. I.D.Vragović, *Zbornik radova – 22.JUMEH*, 471 (1997).

37. J.P.Šetrajić, V.M.Zorić, N.V.Delić, D.Lj.Mirjanić and S.K.Jaćimovski: Phonon participation in thermodynamics and superconductive properties of thin ceramic films, Chapter 15, pp. 317-348, In "Thermodynamics", Ed.M.Tadashi, *InTech*, Vienna 2011.
38. J.P.Šetrajić, S.K.Jaćimovski, D.Raković and D.I.Ilić: Phonon spectra in crystalline nanostructures, in "Electrical and Computer Engineering Series: Advances in Simulation, Systems Theory and Systems Engineering", pp.146-151, Eds. N.E.Mastorakis, V.V.Kluev and .Koruga, *WSEAS Press*, Athens 2003.
39. D.Popov, S.K.Jaćimovski, B.S.Tošić and J.P.Šetrajić, *Physica A* **317**, 129-139 (2003).
40. J.P.Šetrajić, V.M.Zorić, S.M.Vučenović, D.Lj.Mirjanić, V.D.Sajfert, S.K.Jaćimovski and D.I.Ilić, *Materials Science Forum* **555**, 291-296 (2007).
41. D.Lj.Mirjanić and J.P.Šetrajić, *Proceedings UNITECH'08* **3**, 566 (2008).
42. J.P.Šetrajić, S.K.Jaćimovski, D.Raković and D.I.Ilić, *Proceedings 2nd WSEAS International Conference on Nanoelectronics and Electro-Magnetic Compatibility (ICONEMC)* **1**, 1091-1096 (2002).
43. D.Lj.Mirjanić, S.M.Vučenović and J.P.Šetrajić, *Proceedings UNITECH'07* **2**, 406-409 (2007).
44. S.K.Jaćimovski, D.I.Raković, J.P.Šetrajić, S.Armaković and V.M.Zorić, *Proceedings 4th Cont.Mat.* 21-34 (2011).
45. S.Jaćimovski, S.Armaković, D.Rodić, I.J.Šetrajić, V.Zorić: Temperature dependence of the conductivity of graphene, *Cont.Mat.*, Banja Luka 2012.
46. S.K.Jaćimovski, D.I.Raković, I.J.Šetrajić, S.Armaković, V.D.Sajfert, *Cont.Mat.* **3**/1, 81-85 (2012).
47. S.K.Jaćimovski, B.S.Tošić, A.S.Utješanović, V.M.Zorić, N.V.Delić, *Zbornik radova 10. KFJ*, 203-206 (2000).
48. V.Sajfert, R.Dajić, M.Četković and B.S.Tošić, *Nanotechnology* **14**, 358-365 (2003).
49. S.Jaćimovski: Fononska termodinamika slojevitih nanostruktura, Dr disertacija, *ETF*, Beograd 2003.
50. B.S.Tošić, J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić and Z.V.Bundalo, *Physica A* **184**, 354 (1992).
51. D.Lj.Mirjanić, B.S.Tošić and J.P.Šetrajić, *Proc.1st General Conference of the Balkan Physics Union (GCBPU)* **2**, 1026 (1992).
52. J.P.Šetrajić, B.S.Tošić, D.Lj.Mirjanić and S.Lazarev, *Bal.Phys.Lett.* **2**, 741 (1995).
53. J.P.Šetrajić, I.D.Vragović and S.Lazarev, *Fullerenes and Nanotubes Review* **1**(4), 39 (1997).
54. Z.Ikonić i V.Milanović: Popuprovodničke kvantne mikrostrukture, *Univerzitet u Beogradu*, Beograd 1997.
55. M.Babiker et al., *J.Phys.C: Solid State Phys.*, **18**, 1269 (1985).
56. F.Bechsted and H.Gerecke, *phys.stat.sol.(b)* **154**, 565 (1989).
57. Shang-Feu Ren, Hanyou Chu and Yia-Chung Chang, *Phys.Rev.B* **37**, 15 (1987).
58. S.K.Jaćimovski: Kolektivno mehaničko oscilovanje i termodinamičke osobine superprovodnih filmova *Magistarska teza - ETF*, Beograd 1997.
59. B.S.Tošić, D.Lj.Mirjanić i J.P.Šetrajić: Spektri elementarnih pobudjenja u anizotropnoj film-strukturi – model superprovodnih keramika, *Monografija – Društvo fizičara Republike Srpske*, Banja Luka - 1995.

60. I.D.Vragović, R.Fürstenberg, S.M.Stojković, J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić, *Zbornik radova – 13. Conference of Applied Mathematics – u štampi* (2000).
61. J.P.Šetrajić: Istraživanje fizičkih svojstava superprovodnih materijala, *Studija – Završni izveštaj SMRNŽS za realizaciju projekta TSI-393*, Novi Sad 2000.
62. S.K.Jačimovski, J.P.Šetrajić, B.S.Tošić and V.D.Sajfert, *Materials Science Forum* **453-454**, 33-36 (2004).
63. S.K.Jačimovski, B.S.Tošić, J.P.Šetrajić, V.M.Zorić, V.D.Sajfert and D.I.Ilić, *Int.J.Mod.Phys.B* **21**(6), 917-930 (2007).
64. S.K.Jačimovski, D.Lj.Mirjanić and J.P.Šetrajić, *Physica Macedonica* **61**, 21-26 (2012).
65. S.K.Jačimovski, I.D.Ilić, I.K.Junger and J.P.Šetrajić, *Novi Sad J.Math.* **31**/1, 55-64 (2001).
66. S.K.Jačimovski, V.D.Sajfert, P.Ranitović, J.P.Šetrajić, D.I.Raković, *IEEE: Proceedings 24th MIEL* **1**, 275-278 (2004).
67. J.P.Šetrajić, S.K.Jačimovski and D.Lj.Mirjanić, *IEEE: Proceedings 23rd MIEL* **1**, 385-388 (2002).
68. S.K.Jačimovski, J.P.Šetrajić, B.S.Tošić and V.D.Sajfert, *Proceedings 5th GCBPU*, 629-633 (2003).
69. D.I.Ilić, S.M.Vučenović, S.K.Jačimovski, V.M.Zorić and J.P.Šetrajić: Phonon spectra and thermodynamics of crystalline nanowires, in *Low-Dimensional Materials Synthesis, Assembly, Property Scaling, and Modeling*, Eds M.Shim, M.Kuno, X-M.Lin, R.Pachter, S.Kumar, Vol.50, pp.1-6 *Mater.Res.Soc.*, San Francisco 2007.
70. B.S.Tošić, J.P.Šetrajić, V.D.Sajfert, S.M.Vučenović, D.Lj.Mirjanić, S.K.Jačimovski, *Materials Science Forum* **518**, 47-50 (2006).
71. V.D.Sajfert, Lj.D.Mašković, B.S.Tošić and J.P.Šetrajić, *J.Comput.Theor.Nanosci.* **5**(4), 587-590 (2008).
72. J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić, S.M.Vučenović, D.I.Ilić, B.Markoski, S.K.Jačimovski, V.D.Sajfert and V.M.Zorić, *Acta Phys.Pol.A* **115**, 778-782 (2009).
73. S.K.Jačimovski, D.Raković, *Acta Phys.Pol.A* **120**/2, 231-233 (2011).
74. V.D.Sajfert, J.P.Šetrajić, S.K.Jačimovski and B.S.Tošić, *Proceedings 5th GCBPU*, 639-642 (2003).
75. D.I.Ilić, S.K.Jačimovski, J.P.Šetrajić, V.D.Sajfert, S.M.Vučenović, D.Raković, *Proceedings 1st International Workshop on Nanosciences and Nanotechnology (IWON)*, 160-163 (2005).
76. D.I.Ilić, S.M.Vučenović, S.K.Jačimovski, V.M.Zorić and J.P.Šetrajić, *Proceedings MRS spring* **07 DD**/08-50, 1-6 (2007).
77. I.D.Vragović, R.Fürstenberg, S.M.Stojković, J.P.Šetrajić and D.Lj.Mirjanić, *Novi Sad J.Math.* **30**/3, 185-190 (2000).
78. B.S.Tošić, V.D.Sajfert, J.P.Šetrajić and S.K.Jačimovski, *Tehnika – Novi materijali* **13**/2, 1-4 (2004).
79. V.D.Sajfert, J.P.Šetrajić, S.K.Jačimovski and B.S.Tošić, *Physica E* **353**, 479-491 (2005).
80. V.D.Sajfert, M.Garić, J.P.Šetrajić and B.S.Tošić, *Bul.Sti.Univ. Politehnica Timisoara (Mat.Fiz.)* **49**, 96-101 (2004/5).

## Glava 3

# Nosioci naelektrisanja u ND kristalima

### 3.1 Uvod

Niskodimenzioni sistemi (ultratanki filmovi, superrešetke, kvantne žice i kvantne tačke) nalaze se danas (a i tokom poslednje dve decenije) na samom frontu istraživanja u oblasti fizike i fizičke elektronike [1–6]. Razvoj specijalnih tehnoloških postupaka (epitaksija molekulskim snopom i naparavanje iz metal-organskih jedinjenja) omogućio je izradu tankih slojeva, čije su dimenzije manje od srednje dužine slobodnog puta nosilaca naelektrisanja i iznose od nekoliko do nekoliko desetina nanometara [7,8]. Stoga su u ovim slojevima izraženi kvantni efekti u smislu da je kvantomehanički postupak neophodan za opis kretanja elektrona na nivou cele strukture, a ne samo u okviru elementarne ćelije kristala, što dovodi do bitno različitih fizičkih osobina ovih struktura u odnosu na masivne uzorke. Ove osobine se mogu kontinualno menjati, na vrlo jednostavan način (npr. promenom debljine slojeva ili sastava materijala) u dosta širokom opsegu. Mnoge od ovih osobina poželjne su u različitim primenama, što je dalo podstrek proučavanju ovih struktura, kako teorijski tako i eksperimentalno [9–15].

Od velikog značaja za teoriju čvrstog stanja je ispitivanje udela i uticaja elektronskog podsistema na fizičke karakteristike materijala, jer su upravo elektroni nosioci svih transportnih i drugih fizički interesantnih procesa [16,17].

Naša istraživanja poslednjih decenija stoga su bazirana na ispitivanju ovih niskodimenzionih sistema. Najveći deo posvećen je ispitivanju elektronskih stanja, spektara i transportnih karakteristika u tankim kristalnim filmovima sa primitivnom kubnom rešetkom [18–38] i sa dve podrešetke [39,40], te sistemima formiranim od niza tankih filmova – superešetkama [40–43], kao i kvazi-1D sistemima – kvantnim žicama i kvazi-0D sistemima – kvantnim tačkama [44–46].

Pomenuta analiza vršena je, uglavnom, metodom dvovremenskih temperatur-

skih Grinovih funkcija [47] koji se danas veoma često koristi u kvantnoj teoriji čvrstog stanja. Zahvaljujući ugrađenoj statistici, taj metod se uspešno primenjuje kod izračunavanja kako mikroskopskih tako i makroskopskih, ravnotežnih i neravnotežnih svojstava kristala [48]. Primenjeni metod je odabran zbog pogodnosti koje nudi definicija polova Grinovih funkcija<sup>1</sup>.

## 3.2 Elektroni u neograničenim kristalima

Odabranim metodom najpre su vršena istraživanja na idealnim beskonačnim kristalnim strukturama, a zatim na niskodimenzionim sistemima i to da bi se na osnovu tih rezultata uočile najbitnije razlike koje se javljaju usled ograničenosti niskodimenzionih kristala.

### 3.2.1 Spektri i stanja elektrona neograničenih kristala

Ovde su, metodom Grinovih funkcija, razmotrena neka svojstva u idealnim beskonačnim (balk) kristalima sa primitivnom kubnom rešetkom, kao i u beskonačnim kristalnim sistemima sa dve podrešetke (struktura tipa NaCl). Polazi se od hamiltonijana kvazislobodnih elektrona [16,17] koji u konfiguracionom prostoru i harmonijskoj aproksimaciji ima oblik:

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta_{\vec{n}} a_{\vec{n}}^+ a_{\vec{n}} - \sum_{\vec{n}, \vec{\lambda}} W_{\vec{n}, \vec{n}+\vec{\lambda}} a_{\vec{n}}^+ a_{\vec{n}+\vec{\lambda}}, \quad (3.2.1)$$

gde su  $a_{\vec{n}}^+$  i  $a_{\vec{n}}$  operatori kreacije i anihilacije elektrona na čvoru kristalne rešetke  $\vec{n}$ ,  $\Delta_{\vec{n}}$  predstavlja energiju elektrona lokalizovanog na čvoru rešetke  $\vec{n}$ , a  $W_{\vec{n}, \vec{n}+\vec{\lambda}}$  su matricni elementi elektronskog transfera između susednih čvorova rešetke.

Svojstva posmatranog elektronskog sistema analiziraju se pomoću antikomutatorske Grinove funkcije [47,48]:

$$G_{\vec{n}, \vec{m}}(t) = \Theta(t) \langle \{ a_{\vec{n}}(t), a_{\vec{m}}^+(0) \} \rangle, \quad (3.2.2)$$

koja zadovoljava jednačinu kretanja:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n}, \vec{m}}(t) = i\hbar \delta_{\vec{n}\vec{m}} \delta(t) + \Theta(t) \langle \{ [a_{\vec{n}}, H], a_{\vec{m}}^+ \} \rangle. \quad (3.2.3)$$

Primenjujući standardnu proceduru izračunavanja komutatora  $[a_{\vec{n}}, H]$  (korišćenjem standardnih fermionskih antikomutatorskih relacija [16–22]) i uvođenjem potpune vremenske Furije transformacije jednačina kretanja dobija oblik:

$$\hbar\omega G_{\vec{n}; \vec{m}}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{\vec{n}; \vec{m}} + \Delta_{\vec{n}} G_{\vec{n}; \vec{m}}(\omega) - \sum_{\vec{\lambda}} W_{\vec{n}; \vec{n}+\vec{\lambda}} G_{\vec{n}+\vec{\lambda}; \vec{m}}. \quad (3.2.4)$$

---

<sup>1</sup>Realni delovi polova Grinovih funkcija definišu energije elementarnih ekscitacija (pobuđenja) koje se javljaju u sistemu (odakle se dobija njihov zakon disperzije), dok su imaginarni delovi proporcionalni recipročnim vrednostima vremena života tih ekscitacija.

### Kristal sa primitivnom kubnom rešetkom

U ovom slučaju uzimamo da je  $\Delta_{\vec{n}} = \Delta$  i  $W_x = W_y = W_z = W$  (što je opravdano s obzirom da je u pitanju translaciono invarijantna struktura), pa se uvođenjem potpune prostorne Furije transformacije, iz jednačine (3.2.4), dobija izraz za Grinovu funkciju [18–22]:

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

Nalaženjem polova Grinove funkcije dobija se izraz za zakon disperzije slabo vezanih elektrona (degenerisan elektronski gas), kada je  $\Delta = 6W$ , u obliku:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\vec{k}} &\equiv \frac{E_{\vec{k}}}{4W} = \mathcal{F}_{k_x k_y} + \mathcal{G}_{k_z}, \\ \mathcal{F}_{k_x k_y} &= \sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2}; \quad \mathcal{G}_{k_z} = \sin^2 \frac{ak_z}{2}. \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

### Kristalna struktura sa podrešetkom

U beskonačnoj kristalnoj strukturi sa podrešetkom uvode se sledeće smene:  $\Delta_{\vec{n}} \rightarrow \Delta_a$  i  $\Delta_{\vec{n}+\vec{\lambda}} \rightarrow \Delta_b$  ( $a$  i  $b$  su dve različite vrste atoma od kojih je izgrađena kristalna rešetka). Jednačina kretanja za Grinove funkcije (3.2.4) se prema tome deli na dve jednačine kretanja za dve Grinove funkcije, koje posle potpune prostorne Furije-transformacije [18–20,48] dobijaju oblik [39]:

$$\hbar\omega G_{\vec{k}}^a(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} + \Delta_a G_{\vec{k}}^a(\omega) - \quad (3.2.6)$$

$$- 2G_{\vec{k}}^b(\omega) (W_x \cos a_x k_x + W_y \cos a_y k_y + W_z \cos a_z k_z),$$

$$\hbar\omega G_{\vec{k}}^b(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} + \Delta_b G_{\vec{k}}^b(\omega) - \quad (3.2.7)$$

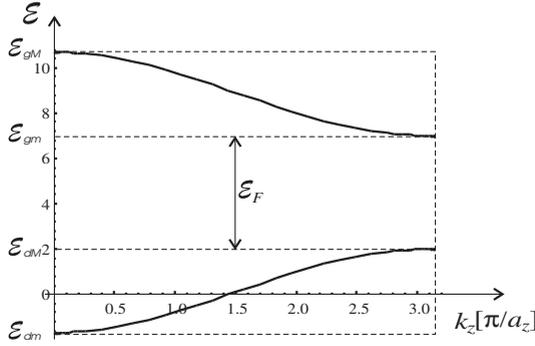
$$- 2G_{\vec{k}}^a(\omega) (W_x \cos a_x k_x + W_y \cos a_y k_y + W_z \cos a_z k_z).$$

Nalaženje zakona disperzije svodi na nalaženje polova Grinovih funkcija u  $(\omega, \vec{k})$  prostoru [47]. Nepoznate iz sistema jednačina nalaze se iz odnosa determinante promenljive i determinante sistema:  $G^{a/b} = D_{G^{a/b}}/D$ . Na taj način se nalaženje korena determinante svodi na rešavanje uslova  $D = 0$ . Kako je  $E = \hbar\omega$ , to se uvođenjem novog parametra  $\theta = \Delta_b/\Delta_a$  zakon disperzije dobija u obliku:

$$E = (1 + \theta) \frac{\Delta_a}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(1 - \theta)^2 \Delta_a^2 + 16 \left( \sum_{i=x,y,z} W_i \cos a_i k_i \right)^2}. \quad (3.2.8)$$

Na slici 3.2.1 predstavljen je zakon disperzije elektrona u beskonačnom kristalu sa podrešetkom za  $k_x = k_y = 0$ ,  $\Delta_a = 6W$  i  $\theta = 0,5$ , pri čemu je uzeto da je

$W_x = W_y = W_z = W$ . Energetska zona kristalne strukture sa podrešetkom je kontinualna, kao kod kristala sa primitivnom kubnom rešetkom [16,17], ali se cepa na dve podzone dozvoljenih elektronskih stanja, međusobno razdvojene zabranjenom zonom.



Slika 3.2.1: Zakon disperzije elektrona balk-kristala, tipa NaCl

Karakteristične redukovane energije ( $\mathcal{E} \equiv \hbar\omega/W$ ) za ovaj sistem izračunate su iz jednačine (3.2.8) uzimajući  $k_x = k_y = 0$  i  $k_z = 0$  za  $\mathcal{E}_{dm}$  i  $\mathcal{E}_{gM}$ , kao i  $k_z = \pi$  za  $\mathcal{E}_{dM}$  i  $\mathcal{E}_{gm}$ . Na taj način se dobija:

$$\mathcal{E}_{dm} = -1,68; \quad \mathcal{E}_{dM} = 2,00; \quad \mathcal{E}_{gm} = 7,00; \quad \mathcal{E}_{gM} = 10,68, \quad (3.2.9)$$

gde su  $\mathcal{E}_{(d/g)m}$  minimalne i  $\mathcal{E}_{(d/g)M}$  maksimalne redukovane energije donje (d) i gornje (g) dozvoljene energetske zone. Stoga je širina zabranjene energetske zone:  $\mathcal{E}_F = \mathcal{E}_{gm} - \mathcal{E}_{dM} = 5,00$ .

### 3.2.2 Termodinamička svojstva kristala

Na osnovu dobijenog zakona disperzije (3.2.5), uzetog u dugotalasnoj aproksimaciji [32], ovde ćemo izvesti izraz za toplotni kapacitet i entropiju elektrona u idealnom kristalu sa primitivnom kubnom rešetkom.

#### Toplotni kapacitet elektrona

Polazi se od standardnog izraza za unutrašnju energiju elektronskog gasa [49]:

$$U = \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) \left\{ e^{[E(\vec{k}) - \mu]/\theta} + 1 \right\}^{-1}, \quad (3.2.10)$$

Kako se energija elektrona u zoni menja praktično kontinualno, sumacioni izraz za unutrašnju energiju može da se prevede u integral po talasnom vektoru<sup>2</sup>:

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{N_x N_y N_z a^3}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{k_F} k^2 dk. \quad (3.2.11)$$

Zamenom prethodnog izraza u (3.2.10) i prevođenjem u integral po  $E(\vec{k})$  pomoću zakona disperzije (3.2.5) koji u dugotalasnoj aproksimaciji ima jednostavan oblik [32]:  $E = Wa^2k^2$  i uvođenjem smena  $\tau = E/\theta$  i  $\eta = \mu/\theta$ , dobija se:

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

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

$$U = -\frac{1}{10} \frac{N_x N_y N_z}{\pi^2 W^{3/2}} \theta^{5/2} \int_{-\eta}^{\infty} (\xi + \eta)^{5/2} \frac{d}{d\xi} \frac{1}{1 + e^\xi} d\xi. \quad (3.2.12)$$

Na apsolutnoj nuli negativni izvod Fermijeve funkcije jednak je singularnoj  $\delta$ -funkciji [16,49]. To ponašanje ostaje kvalitativno sačuvano u celom području degeneracije. Drugim rečima, funkcija  $1/(1 + e^\xi)$  se menja samo u okolini nule. Zbog toga se prvi faktor u prethodnom integralu može razviti u red oko  $\xi = 0$  [49,50]:  $(\xi + \eta)^{5/2} = \eta^{5/2} + \frac{5}{2}\xi\eta^{3/2} + \frac{15}{8}\xi^2\eta^{1/2} + \dots$

Po pretpostavci  $\eta$  je veliki broj, a kako doprinosi integralu u području velikih apsolutnih vrednosti promenljive  $\xi$  eksponencijalno opadaju, to se donja granica integrala može zameniti sa  $-\infty$ , jer je greška uzrokovana tom aproksimacijom zanemarljivo mala. Članovi u prethodnom razvoju sa neparnim eksponentom od  $\xi$  ne doprinose integralu, a izvod Fermijeve funkcije ne menja se zamenom  $\xi \rightarrow -\xi$ . Razmatranje se ograničava na kvadratne članove po temperaturi – viši doprinosi se zanemaruju [32,49]. Na taj način, imajući u vidu da je integral tipa:

$$I_{2n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^{2n} e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}, \quad \text{za } n = 1,$$

sledi da je:

$$U = \frac{1}{10} \frac{N_x N_y N_z}{\pi^2 W^{3/2}} \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (3.2.13)$$

<sup>2</sup>Uvode se sferne koordinate zbog sferne simetrije ovog problema.

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

$$N = \frac{2}{3} \left( \frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_\theta, \quad (3.2.14)$$

( $N = N_x N_y N_z$ ), te nalaženjem odgovarajućeg izvoda, dobija se zavisnost hemijskog potencijala od temperature [49]:

$$\mu_b = \mu_0^b \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{\theta}{\mu_0^b} \right)^2 \right], \quad (3.2.15)$$

gde je  $\mu_0^b = (6\pi^2 W^{3/2})^{2/3}$  – vrednost hemijskog potencijala kod balkovskih struktura na  $\theta = 0$ . U saglasnosti sa već učinjenim aproksimacijama, uslov (3.2.14) rešavan je do kvadratnih članova po temperaturi.

Zamenom (3.2.15) u (3.2.13) dobija se izraz za unutrašnju energiju elektrona idealne strukture:

$$U_b = \frac{3}{5} N \mu_0^b \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{\theta}{\mu_0^b} \right)^2 \right]. \quad (3.2.16)$$

Prema [49] toplotni kapacitet se izražava kao:  $C = \frac{k_B}{N} \frac{\partial U}{\partial \theta}$ , te sledi da je:

$$C_b = \frac{k_B \pi^2 \theta}{2\mu_0^b}. \quad (3.2.17)$$

Ovaj izraz predstavlja elektronski doprinos toplotnom kapacitetu po atomu<sup>3</sup> u idealnom kristalu, odakle se vidi da je on linearno proporcionalan temperaturi.

### Entropija kvazislobodnih elektrona

Prilikom računanja entropije polazimo od izraza za slobodnu energiju elektronskog gasa [49]:

$$F = -\theta \sum_{\vec{k}} \ln \left\{ 1 + e^{[\mu - E(\vec{k})]/\theta} \right\}. \quad (3.2.18)$$

Prevođenjem sume po  $\vec{k}$  u integral na isti način kao u prethodnom slučaju kod izračunavanja unutrašnje energije i uvođenjem istih smena i aproksimacija izraz za slobodnu energiju (3.2.18) postaje:

$$F = -\frac{1}{15} \frac{N_x N_y N_z}{\pi^2 W^{3/2}} \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right], \quad (3.2.19)$$

<sup>3</sup>Pretpostavlja se da struktura sadrži jedan elektron po elementarnoj ćeliji (primitivna ćelija i razređen elektronski gas  $\Rightarrow$  jedan elektron po atomu).

odakle se zamenom (3.2.15) u (3.2.19) dobija:

$$F_b = -\frac{2}{5} N \mu_0^b \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (3.2.20)$$

Kako je entropija [32,49]:

$$S = -\frac{3}{2} \frac{k_B}{N} \frac{\partial F}{\partial \theta}, \quad (3.2.21)$$

to sledi da je i entropija linearno proporcionalna temperaturi:

$$S_b = \frac{k_B \pi^2 \theta}{2 \mu_{b0}}. \quad (3.2.22)$$

### 3.3 Elektroni u ultratankim kristalnim filmovima

U prethodnoj glavi istraženi su spektri i stanja naelektrisanja i njihov udeo u termodinamici neograničenih struktura. Primenjujući isti pristup, ovde ćemo odrediti iste karakteristike naelektrisanja, ali u kristalnim film-strukturama. Za razliku od idealnih beskonačnih struktura, realni kristali ne poseduju osobinu translacione invarijantnosti. Postojanje izvesnih graničnih uslova jedan je od uzroka narušenja simetrije. Zakon disperzije i prostornu raspodelu elektrona računaćemo za film sa primitivnom kubnom rešetkom i za film-strukturu sa dve podrešetke. S druge strane, termodinamička svojstva biće računata samo za film proste kubne kristalne strukture.

#### 3.3.1 Spektri i stanja elektrona

Ovde će najpre biti razmatrana kristalna film-struktura sa primitivnom kubnom rešetkom, a potom struktura sa dve podrešetke [18–40,51–65]. Posmatra se tanki film načinjen na supstratu nekim tehničko-tehnološkim postupkom (naparivanjem, spaterovanjem i sl.). Takođe se uzima da u filmu nema narušenja kristalne strukture (bez prisustva defekata, primesa i sl.).

Hamiltonijan vezanih elektrona u kristalnim filmovima možemo formirati polazeći od hamiltonijana (3.2.1), ali u aproksimaciji najbližih suseda. Pošto su granične površine filma uzete normalno na  $z$  – pravac, indeks sloja  $n_z$  uzima vrednosti  $n_z = 0, 1, 2, \dots, N_z$ , gde je  $N_z \in [2, 20]$  kod ultratankih filmova. Indeksi  $n_x$  i  $n_y$ , koji određuju položaj atoma u svakom sloju, mogu imati proizvoljne celobrojne vrednosti (praktično, od  $-\infty$ , do  $+\infty$ ).

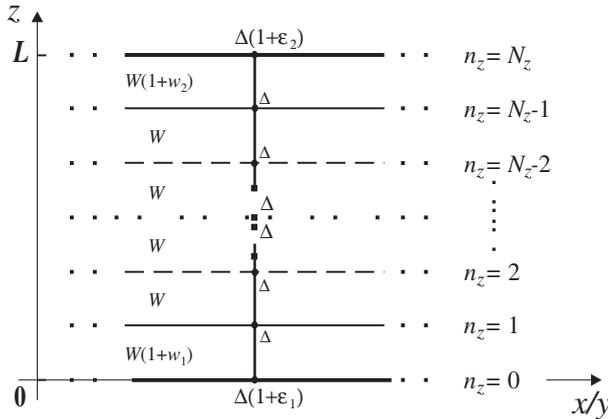
#### Kristalna film-struktura sa primitivnom kubnom rešetkom

Na slici 3.3.1 je dat presek modela tankog filma, primitivne kubne kristalne strukture. Dimenzije filma su takve da je on u  $XY$  ravnima beskonačan, a u  $z$

pravcima ima konačnu debljinu ( $L$ ). Znači da ovaj film poseduje dve beskonačne granične površine paralelne  $XY$  ravnima i to za:  $z = 0$  i  $z = L$ . Zbog izmenjenih uslova na granicama filma [18–25] sledi:  $\Delta_{n_x n_y n_z}^{(n_z < 0; n_z > N_z)} = 0$ ,  $\Delta_{n_x n_y n_z}^{(1 \leq n_z \leq N_z - 1)} = \Delta$ ,  $\Delta_{n_x n_y 0} = \Delta(1 + \varepsilon_1)$  i  $\Delta_{n_x n_y N_z} = \Delta(1 + \varepsilon_2)$ , gde je  $\Delta$  – energija elektrona na čvoru beskonačnog kristala. Površinski parametri  $\varepsilon_1$  i  $\varepsilon_2$  (koji mogu biti  $> 0$  i/ili  $< 0$ ) izražavaju relativnu promenu ove energije na granicama filma. Matrični elementi elektronskog preskoka sa sloja na sloj [19], su onda:

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

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



Slika 3.3.1: Presek modela kristalnog filma u  $X(Y)Z$  ravni

Elektronski hamiltonijan tankih kristalnih filmova možemo sada napisati u obliku zbira zapreminskog i površinskog hamiltonijana:

$$H = H_Z + H_P, \quad (3.3.1)$$

$$\begin{aligned} H_Z = \sum_{m_x m_y} \sum_{m_z=2}^{N_z-2} a_{m_x m_y m_z}^+ & [\Delta a_{m_x m_y m_z} - W (a_{m_x+1, m_y m_z} + a_{m_x-1, m_y m_z} + \\ & + a_{m_x m_y+1, m_z} + a_{m_x m_y-1, m_z} + a_{m_x m_y m_z+1} + a_{m_x m_y m_z-1})]; \quad (3.3.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_P = & \sum_{m_x m_y} \left\{ a_{m_x m_y 0}^+ \left[ (1 + \varepsilon_1) \Delta a_{m_x m_y 0} - W(1 + w_1) a_{m_x m_y 1} \right] + \right. \\
 & + a_{m_x m_y 1}^+ \left[ \Delta a_{m_x m_y 1} - W(1 + w_1) a_{m_x m_y 0} \right] + \\
 & + a_{m_x m_y N_z - 1}^+ \left[ \Delta a_{m_x m_y N_z - 1} - W(1 + w_2) a_{m_x m_y N_z} \right] + \\
 & + a_{m_x m_y N_z}^+ \left[ (1 + \varepsilon_2) \Delta a_{m_x m_y N_z} - W(1 + w_2) a_{m_x m_y N_z - 1} \right] - \\
 & - W a_{m_x m_y 0}^+ (a_{m_x + 1, m_y 0} + a_{m_x - 1, m_y 0} + a_{m_x m_y + 1, 0} + a_{m_x m_y - 1, 0}) - \\
 & - W a_{m_x m_y 1}^+ (a_{m_x + 1, m_y 1} + a_{m_x - 1, m_y 1} + a_{m_x m_y + 1, 1} + a_{m_x m_y - 1, 1}) - \\
 & - W a_{m_x m_y N_z - 1}^+ (a_{m_x + 1, m_y N_z - 1} + a_{m_x - 1, m_y N_z - 1} + \\
 & \quad + a_{m_x m_y + 1, N_z - 1} + a_{m_x m_y - 1, N_z - 1}) - \\
 & \left. - W a_{m_x m_y N_z}^+ (a_{m_x + 1, m_y N_z} + a_{m_x - 1, m_y N_z} + a_{m_x m_y + 1, N_z} + a_{m_x m_y - 1, N_z}) \right\} .
 \end{aligned} \tag{3.3.3}$$

Elektronske Grinove funkcije se mogu izračunati mikroteorijskom procedurom na sličan način kao što je urađeno u prethodnoj glavi. Polazi se od Grinove funkcije (3.2.2) i jednačine kretanja (3.2.3). Izračunavanjem odgovarajućih komutatora (istim postupkom kao i za idealne strukture), te uvođenjem vremenske i delimične<sup>4</sup> prostorne Furije-transformacije, dobija se sistem od  $N_z + 1$  algebarsko-diferencne jednačine sa isto toliko nepoznatih Grinovih funkcija [18–38,66]:

$$\begin{aligned}
 \left( \varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_1 \right) G_0 + (1 + w_1) G_1 &= \mathcal{K}_0 \\
 (1 + w_1) G_0 + \varrho G_1 + G_2 &= \mathcal{K}_1 \\
 G_1 + \varrho G_2 + G_3 &= \mathcal{K}_2 \\
 \cdot & \cdot \cdot \cdot \\
 G_{n_z - 1} + \varrho G_{n_z} + G_{n_z + 1} &= \mathcal{K}_{n_z} \\
 \cdot & \cdot \cdot \cdot \\
 G_{N_z - 3} + \varrho G_{N_z - 2} + G_{N_z - 1} &= \mathcal{K}_{N_z - 2} \\
 G_{N_z - 2} + \varrho G_{N_z - 1} + (1 + w_2) G_{N_z} &= \mathcal{K}_{N_z - 1} \\
 (1 + w_2) G_{N_z - 1} + \left( \varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_2 \right) G_{N_z} &= \mathcal{K}_{N_z} ,
 \end{aligned} \tag{3.3.4}$$

gde su uvedene oznake:

$$\begin{aligned}
 \varrho &= \hbar \frac{\omega}{W} - \frac{\Delta}{W} + 2(\cos ak_x + \cos ak_y) ; \\
 G_{n_z; m_z}(k_x, k_y; \omega) &\equiv G_{n_z} ; \quad \mathcal{K}_{n_z} = \frac{i\hbar}{2\pi W} \delta_{n_z, m_z} .
 \end{aligned} \tag{3.3.5}$$

U cilju osnovnog zadatka ovog istraživanja, a to je određivanje elektronskih energija, potrebni su nam polovi Grinovih funkcija koji se dobijaju kada one teže

<sup>4</sup>Prostorna Furije-transformacija mora biti delimična ( $n_x n_y n_z$ )  $\rightarrow$  ( $k_x, k_y, n_z$ ) jer je posmatrani sistem ograničen duž  $z$ -pravca.

beskonačnosti [47], što znači da mora biti:

$$\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) \equiv 0, \quad (3.3.6)$$

gde  $\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho)$  predstavlja determinantu sistema i može da se izrazi preko [32]:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) &= \left( \varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_1 \right) \left( \varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_2 \right) \mathcal{P}_{N_z-1} - \\ &- \left[ (1+w_1)^2 \left( \varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_2 \right) + (1+w_2)^2 \left( \varrho - \frac{\Delta}{W} \varepsilon_1 \right) \right] \mathcal{P}_{N_z-2} + \\ &+ (1+w_1)^2 (1+w_2)^2 \mathcal{P}_{N_z-3}, \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

karakterističnih Čebisevljevih polinom druge vrste  $\mathcal{P}_{N_z}$ .

Uslov (3.3.6), u opštem slučaju, može da se reši numerički za zadate parametre  $\varepsilon_{1/2}$ ,  $w_{1/2}$  i  $N_z$  [32,37], ali i analitički u tri karakteristična slučaja [19,37]. Pri tome je uvek  $w_1 = w_2 = 0$ , dok parametri  $\varepsilon$  mogu uzimati vrednosti:  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ ,  $\varepsilon_1 = 0$  i  $\varepsilon_2 = -W/\Delta$  ili  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -W/\Delta$ .

Prva pomenuta mogućnost analitičkog rešenja (svi parametri jednaki nuli – neperturbovan, odnosno idealan film) odgovara film-strukturi „isečenjoj” iz beskonačne [18–24]. Tada je:

$$\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) = \mathcal{P}_{N_z+1}(\zeta) = \frac{\sin(N_z+2)\zeta}{\sin \zeta}; \quad \varrho = 2 \cos \zeta. \quad (3.3.8)$$

Iz uslova (3.3.6), tj. za  $\mathcal{P}_{N_z+1} \equiv 0$ , dobija se:

$$\zeta_\mu = \frac{\pi \mu}{N_z + 2}; \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1, \quad (3.3.9)$$

a na osnovu ovoga nalazimo:

$$\hbar \omega_\mu = \Delta - 2W (\cos ak_x + \cos ak_y - \cos \zeta_\mu), \quad (3.3.10)$$

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

$$k_z(\nu) = \frac{\pi - \zeta_\mu}{a} = \frac{\pi}{a} \frac{\nu}{N_z + 2}; \quad \nu = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1. \quad (3.3.11)$$

Zamenom ovih relacija u (3.3.8) i uzimajući da je  $E_{\vec{k}}(\nu) = \hbar \omega_\nu$  i  $\Delta = 6W$ , sledi:

$$\mathcal{E}_{\vec{k}}(\nu) \equiv \frac{E_{\vec{k}}(\nu)}{4W} = \mathcal{F}_{k_x k_y} + \mathcal{G}_{k_z}(\nu); \quad (3.3.12)$$

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

Izraz (3.3.12) predstavlja zakon disperzije slabo vezanih elektrona u filmu i ima istu formu kao izraz (3.2.5) dobijen za idealne neograničene strukture, s razlikom

što je tamo  $k_z$  praktično kontinualno promenljivo (u intervalu<sup>5</sup>  $[0, \pi/a]$ ) kao što su  $k_x$  i  $k_y$ , a ovde je diskretno – dato izrazom (3.3.9). Između minimalne i maksimalne vrednosti za  $k_z$ , pa prema tome i za  $\mathcal{E}_k^z$ , postoji još  $N_z - 1$ -a diskretna vrednost.

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

$$g_d \equiv \mathcal{E}_f^{\min} - \mathcal{E}_b^{\min} = \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2 = \mathcal{E}_b^{\max} - \mathcal{E}_f^{\max} \equiv g_h \quad (3.3.13)$$

(indeks f označava film, a b balk-strukturu). Vidi se, da veličine gepova naglo opadaju sa debljinom filma (kvadratna zavisnost). To znači da je njihova praktična egzistencija vezana samo za ultratanke (nano) strukture [18–65].

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

$$\Delta\mathcal{E} \equiv (\Delta\mathcal{E})_f = (\Delta\mathcal{E})_b - (g_d + g_h) = 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2. \quad (3.3.14)$$

Što se tiče druga dva analitička rešenja, nije teško pokazati [37] da se u tim slučajevima dobijaju vrednosti:

$$\begin{aligned} \zeta_\mu &= \frac{\pi\mu}{N_z + 1,5} & \text{za} & \quad \varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = -\frac{W}{\Delta}; \\ \zeta_\mu &= \frac{\pi\mu}{N_z + 1,0} & \text{za} & \quad \varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = -\frac{W}{\Delta}. \end{aligned} \quad (3.3.15)$$

Analizirajući analitički moguće slučajeve (3.3.15), može se naći aproksimativno analitičko rešenje – opšti slučaj, u obliku [37]:

$$\zeta_\mu = \frac{\pi\mu}{N_z + f(\varepsilon_{1/2}, w_{1/2})}. \quad (3.3.16)$$

Korišćenjem trigonometrijskog oblika Čebiševljevih polinoma:  $\mathcal{P}_n(\varrho) = \sin[(n + 1)\zeta_\mu] / \sin(\zeta_\mu)$ , gde je  $\varrho = 2 \cos \zeta_\mu$ , za male  $f(\varepsilon_{1/2}, w_{1/2})$  možemo izvršiti sledeće aproksimacije:  $\sin N_z \zeta_\mu \approx -(-1)^\mu f \zeta_\mu$ ,  $\cos N_z \zeta_\mu \approx (-1)^\mu$ ,  $\sin \zeta_\mu \approx \zeta_\mu$ ,  $\cos \zeta_\mu \approx 1$ . Stavljajući to u (3.3.15), dobijamo aproksimativne izraze za  $f$ ,  $\zeta_{\mu \rightarrow \nu}$  i energetske gepove:  $g_d$  i  $g_h$ . Kako je izračunavanje energetskih gepova veoma komplikovano, analiziraćemo samo simetričan slučaj ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ ,  $w_1 = w_2 = w$ ):

$$g_{d(+)}^h \approx 2 \left\{ 1 - \cos \frac{\left[ 2 \pm \frac{\Delta}{W} \varepsilon - (1+w)^2 \right] \pi}{N_z \left( 2 \pm \frac{\Delta}{W} \varepsilon \right) - (N_z - 2)(1+w)^2} \right\}. \quad (3.3.17)$$

<sup>5</sup>Posmatra se „desna” polovina spektra:  $k_j \geq 0$ ,  $j = x, y, z$ , jer je ogledalski simetričan.

Ovaj izraz važi u oblasti  $\varepsilon\Delta/W \geq (1+w)^2 - 2$  za donji energetski gep i  $\varepsilon\Delta/W \leq 2 - (1+w)^2$  za gornji. U svim ostalim slučajevima mora se primeniti numeričko rešavanje uslova (3.3.6) za zadate vrednosti pet parametara:  $\varepsilon_{1/2}$ ,  $w_{1/2}$  i  $N_z$ . Rešavanjem jednačine (3.3.4), odnosno uslova (3.3.6) po promenljivoj  $\varrho_\nu$  ( $\nu = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1$ ), dobija se zakon disperzije u sledećem obliku:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\vec{k}}(\nu) &\equiv \frac{\hbar\omega_{\vec{k}}(\nu) - \Delta + 6W}{4W} = & (3.3.18) \\ &= \mathcal{F}_{k_x k_y} + \mathcal{G}_{k_z}(\nu); \quad \mathcal{G}_{k_z}(\nu) = \frac{\varrho_\nu + 2}{4}, \end{aligned}$$

gde je veličina  $\mathcal{F}_{k_x k_y}$  ista kao u izrazu (3.3.12).

Rezultati numeričke procedure prikazani su grafički (slika 3.3.2), gde su analizirane redukovane energije elektrona  $\mathcal{E}_{\vec{k}}(\nu)$  u zavisnosti od graničnih parametara za petoslojni film ( $N_z = 4$ ) pri  $k_x = k_y = 0$ .

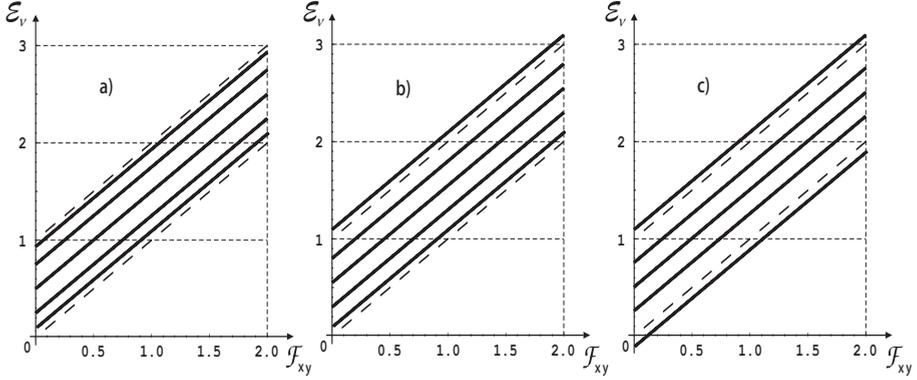
Analiza dobijenih i grafički prikazanih rezultata pokazuje niz vrlo zanimljivih podataka koji ukazuju na sledeći (veoma bitan) uticaj svih graničnih parametara modelne strukture.

Povećanjem parametara  $\varepsilon_{1/2}$ , ceo spektar se pomera ka višim vrednostima energija, pa čak može da izađe i iznad najviše balkovske granice. Povećanjem parametara  $w_{1/2}$  energetski spektar se širi, prema granicama ili van granica energetske zone prostorno neograničenog kristala.

Pored „sužene” energetske zone (redukovane energije  $0 < 4\mathcal{E} < 4$ ), što je prikazano na slici 3.3.2a, sva energetska stanja filma leže unutar energetske zone idelanog kristala kada spektar poseduje gornji i donji energetski gep, zona dozvoljenih elektronskih energija može da se proširi i van balkovskih granica. Tada se pojavljuju i *lokalizovana* elektronska stanja (samo jedno, što je prikazano na slici 3.3.2b, ili dva,<sup>6</sup> slika 3.3.2c). Pokazano je [24,37] da se lokalizovana stanja javljaju u slučaju kada su perturbovane energije elektronskog transfera u  $XY$  graničnim ravnima, dok u slojevima paralelnim ovim ravnima nema perturbacije. Međutim, ovde je analizirana pojava lokalizovanih stanja (numerički i grafički) u slučaju perturbacije elektronskih energija i elektronskog transfera u graničnim i njima susednim slojevima, duž  $z$ -pravca.

Na osnovu prikazanih rezultata sledi da će najviša energija u spektru izaći iz energetske zone masivnog kristala za veće vrednosti parametara  $\varepsilon_{1/2}\Delta/W$  i  $w_{1/2}$ , tj. pojavice se lokalizovana stanja elektrona. To je uočeno za sledeće vrednosti:  $\varepsilon_1\Delta/W = \varepsilon_2 = 0,5$  i  $w_1 = w_2 = 0,6$  kada je najviša elektronska enegija  $\mathcal{E} = 1,075$ . Takođe, zbog velikog širenja spektra elektrona pri  $w_1 = w_2 = 0,6$  i pored toga što je spektar pomeren ka višim energijama (zbog  $\varepsilon_1\Delta/W = \varepsilon_2 = 0,5$ ), uočava se da je minimalna energija elektrona manja od nule, tj. javlja se lokalizovano stanje sa energijom ispod energetske zone masivnog kristala.

<sup>6</sup>Broj lokalizovanih stanja nije ograničen na najviše dva, jer se manipulisanjem parametrima filma mogu javiti još neka.



Slika 3.3.2: Energetski spektri elektrona ultratankog filma:

- unutar balkovskih granica (a),
- pojava lokalizovanog stanja elektrona (b),
- pojava lokalizovanih stanja elektrona (c)

Uslove za pojavu lokalizovanih stanja<sup>7</sup> nalazimo iz jednačine (3.3.3), odnosno (3.3.5) uvrštavajući  $\omega_{\min} < 0$ , pri čemu su:  $\varrho < -2$  i  $\mathcal{P}_n = (-1)^n(n+1)$  ili  $\omega_{\max} > 0$ , sa  $\varrho > 2$  i  $\mathcal{P}_n = n+1$ , a sve to uz  $k_x = k_y = 0$  u oba slučaja:

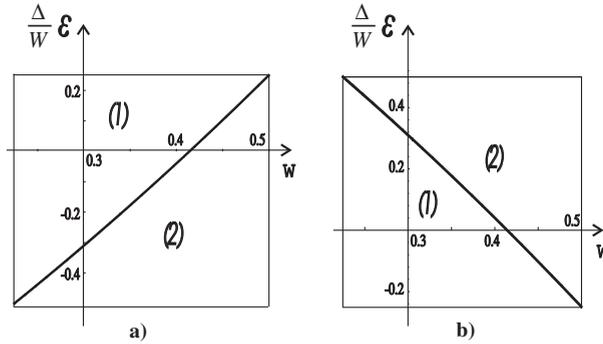
$$\begin{aligned}
 & \left[ N_z \left( 2 + \frac{\Delta}{W} \varepsilon - (1+w)^2 \right) + 2(1+w)^2 \right] \times \\
 & \quad \times \left( 2 + \frac{\Delta}{W} \varepsilon - (1+w)^2 \right) < 0; \quad \omega_{\min} < 0, \\
 & \left[ N_z \left( 2 - \frac{\Delta}{W} \varepsilon - (1+w)^2 \right) + 2(1+w)^2 \right] \times \\
 & \quad \times \left( 2 - \frac{\Delta}{W} \varepsilon - (1+w)^2 \right) > 0; \quad \omega_{\max} > \frac{\Delta - 2W}{\hbar}.
 \end{aligned} \tag{3.3.19}$$

Rešavanjem ovih jednačina se dobijaju uslovi:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\Delta}{W} \varepsilon < (1+w)^2 - 2, \quad \omega_{\min} < 0; \\
 & \frac{\Delta}{W} \varepsilon > 2 - (1+w)^2, \quad \omega_{\max} > \frac{\Delta - 2W}{\hbar}.
 \end{aligned} \tag{3.3.20}$$

Zanimljivo je da ovi uslovi ne zavise od broja slojeva (debljine filma)  $N_z$ , što je prikazano na slikama 3.3.3a i b, respektivno (oblasti gde se pojavljuju lokalizovana stanja obeležena su brojem 2).

<sup>7</sup>Ova stanja razmatrali smo za slučaj simetričnog filma:  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \equiv \varepsilon$  i  $w_1 = w_2 \equiv w$ .



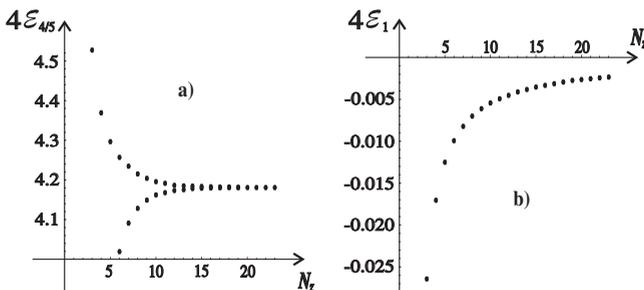
Slika 3.3.3: Fazni dijagrami graničnih uslova za pojavu lokalizovanih stanja ispod balkovskih granica (levo) i iznad balkovskih granica (desno)

U želji da ispitamo zavisnost energije lokalizovanih stanja elektrona od debljine filma analizirali smo ponašanje veličine redukovanih energija ( $4\mathcal{E}$ ) od  $N_z$  u karakterističnom slučaju  $\varepsilon_1 \Delta/W = \varepsilon_2 \Delta/W = 0,5$  i  $w_1 = w_2 = 0,6$  (slika 3.3.4). Povećanjem debljine filma energije lokalizovanih elektronskih stanja teže granicama energetske zone idealnog kristala, što je i grafički prikazano (u graničnom slučaju  $N_z \rightarrow \infty$ ) na slici 3.3.4.

Zavisnost energije lokalizovanih stanja od debljine filma, kao i energije tih stanja mogu se naći korišćenjem hiperboličnog oblika Čebiševljevih polinoma:  $\mathcal{P}_n(\varrho) = \sinh[(n+1)\eta]/\sinh(\eta)$ , gde je  $\varrho = 2 \cosh \eta$ . Zamenom ovog izraza u jednačinu (3.3.5), primenom adicione teoreme i stavljajući  $\lim_{N_z \rightarrow \infty} \tanh N_z \eta = 1$ , dobija se jednačina za  $\varrho_{loc}$  koja ne zavisi od debljine filma  $N_z$ :

$$w(w+2)\varrho_{loc}^2 - \varepsilon \frac{\Delta}{W} [(1+w)^2 - 2] \varrho_{loc} - \left(\frac{\Delta}{W}\right)^2 \varepsilon^2 - (1+w)^4 = 0, \quad (3.3.21)$$

koja važi kako za donja, tako i za gornja lokalizovana stanja, gde je uslov za njihovu pojavu ispunjen.



Slika 3.3.4: Zavisnost energije lokalizovanih stanja od debljine filma iznad (a) i ispod (b) balkovskih granica

Ova analiza može takođe biti primenjena i na model polubeskonačnog kristala. U tom slučaju lokalizovana elektronska stanja mogu da se pojave na perturbovanim površinama sistema. Formalno, uslovi za pojavu lokalizovanih stanja mogu se dobiti stavljanjem  $\varepsilon_1 = \varepsilon$ ,  $w_1 = w$  (za perturbovanu površ) i  $\varepsilon_2 = 0$ ,  $w_2 = 0$  (za drugu, neperturbovanu površ, koja leži u beskonačnosti,  $N_z \rightarrow \infty$ ). Determinanta sistema je tada:

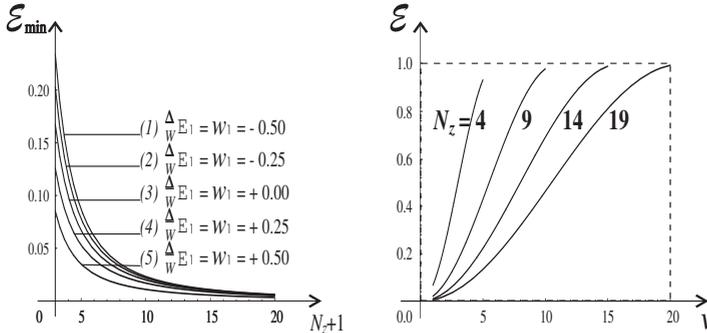
$$\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) = \varrho \left( \varrho - \varepsilon \frac{\Delta}{W} \right) \mathcal{P}_{N_z-1} - \left[ (1+w)^2 \varrho + \varrho - \varepsilon \frac{\Delta}{W} \right] \mathcal{P}_{N_z-2} + (1+w)^2 \mathcal{P}_{N_z-3} = 0. \quad (3.3.22)$$

Stavljajući iste uslove kao i za slučaj filma:  $\omega_{\min} < 0$  za  $\varrho < -2$  i  $\mathcal{P}_n = (-1)^n(n+1)$  ili  $\omega_{\max} > 0$  za  $\varrho > 2$  i  $\mathcal{P}_n = n+1$ , kao i  $k_x = k_y = 0$  (u oba slučaja) dobija se:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\Delta}{W} &< \frac{N_z}{N_z+1} (1+w)^2 - 2, & \omega_{\min} < 0; \\ \varepsilon \frac{\Delta}{W} &> 2 - \frac{N_z}{N_z+1} (1+w)^2, & \omega_{\max} > \frac{\Delta - 2W}{\hbar}. \end{aligned} \quad (3.3.23)$$

Stavljajući  $N_z \rightarrow \infty$  ovi uslovi se poklapaju sa uslovima (3.3.18) za simetrično perturbovan tanki film. Dakle, film dovoljne debljine (već za  $N_z > 20$ ) se ponaša kao polubeskonačni kristal, odnosno granice filma ne utiču jedna na drugu zbog velike debljine filma.

Minimalna vrednost energije nosilaca naelektrisanja u tankom filmu je različita od nule, što je pokazano i u slučaju idealnog filma izrazom (3.3.11). Veličina ovog (donjeg) energetskog gepa zavisi kako od graničnih energetskih parametara ( $\varepsilon_{1/2}$ ,  $w_{1/2}$ ), tako i od debljine filma ( $N_z$ ) sa čijim povećanjem vrlo brzo postaje iščezavajuće mala (slika 3.3.5, u svim slučajevima uzeto je:  $\varepsilon_2 = w_2 = 0$ ).



Slika 3.3.5: Zavisnost minimalne energije od debljine filma (levo)

Slika 3.3.6: Zavisnost energije elektrona od kvaziimpulsa (desno)

Sa slike 3.3.5 je jasna tendencija i odlučujuća zavisnost opadanja veličine gepa (pa i  $T_{ac}$ ) sa povećanjem debljine filma. Uticaj perturbacija graničnih energetskih

parametara ( $\Delta_{1/N_z}, W_{1/N_z}$ ) promenom  $\varepsilon_{1/2}$  i  $w_{1/2}$  je ipak minoran jer treba uzeti u obzir da su čak i nanostrukture teško praktično izvodljive sa manje od 5 atomskih ravni, gde bi ovaj uticaj imao značajne reperkusije.

Fizički značaj postojanja donjeg energetskog gepa je, pre svega, u definisanju energije osnovnog stanja posmatranog sistema. Naime, za veličinu tog gepa se energija osnovnog stanja sistema kvazislobodnih naelektrisanja (degenerisan fermionski gas) izdiže iznad energije osnovnog stanja istih naelektrisanja ali u neograničenim kristalnim strukturama. Pored toga, uzimajući u obzir izraz za donji energetski gep (3.3.11), možemo odrediti aktivacionu temperaturu<sup>8</sup> elektrona [32] u filmu:  $T_{ac} = gW/k_B$ , odakle se vidi da se ona ponaša na isti način kao i gepovi. Za ultratanke filmove (do desetak kristalnih ravni) procenjeno je [32]:  $T_{ac} \sim 20$  K.

Za razliku od toga, pojava gornjeg energetskog gepa redefiniše položaj Fermijevog nivoa (spušta ga za vrednost  $f$ ) ovih naelektrisanja u odnosu na njegovu vrednost kod masivnih uzoraka.

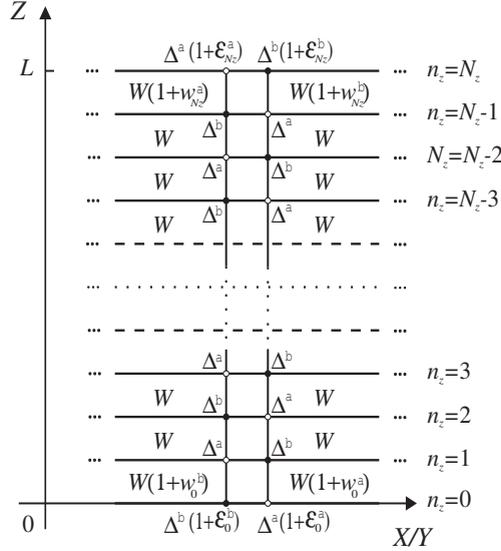
Zavisnost energije elektrona  $\mathcal{E}_\nu(0)$  ( $k_x = k_y = 0$ ) od dozvoljenih vrednosti kvaziimpulsa poprečnog (u odnosu na  $XY$  ravni) kretanja ( $k_z = k_z(\nu)$ ) prikazana je na slici 3.3.6 za filmove različitih debljina  $L = N_z a$ . Vidi se da se pri smanjenju debljine filma energije podzona povećavaju kao i rastojanje između njih. Kretanje elektrona u svim slojevima filma paralelnim  $XOY$  ravni, ostaje isto kao i u masivnom kristalu.

### Kristalna film-struktura sa dve podrešetke

Na osnovu prethodnog modela filma formiran je model kristalne film-strukture sa podrešetkom – tipa NaCl. Sličnim postupkom izračunavanja, kao za odgovarajuću beskonačnu kristalnu strukturu, ali uz primenu graničnih uslova iz prethodnog poglavlja dobijen je zakon disperzije elektrona u filmu sa podrešetkom. Narušavanje translacione simetrije duž jednog privilegovanog pravca i ovde se uvodi preko indeksa  $n_z$ , koji može poprimati vrednosti  $n_z = 0, 1, 2, \dots, N_z$ , gde  $N_z \in [2, 20]$ . Na slici 3.3.7 je šematski prikazan model kristalne film-strukture sa podrešetkom. Veličina  $\Delta^a$  predstavlja energiju elektrona lokalizovanog na čvoru vrste  $a$  – beli krugovi, dok je  $\Delta^b$  energija elektrona na čvoru vrste  $b$  – crni krugovi. Perturbacija filma uvodi se preko sledećih parametara:  $\varepsilon_{0/N_z}^{a/b}$  koji opisuju relativnu promenu energije elektrona ( $\Delta^{a/b}$ ) lokalizovanih na čvoru  $\vec{n}$  ( $n_z = 0, N_z$ ), i parametara  $w_{0/N_z}^{a/b}$ , koji opisuju perturbaciju elektronskog transfera  $W$  između susednih čvorova u površinskim slojevima, na granici. Prema tome se može napisati:

$$\begin{aligned} W_{n_z, n_z-1} &\equiv W_z^{a/b} = W_z \left( 1 + w_0^{a/b} \delta_{1, n_z}^{b/a} + w_{N_z}^{b/a} \delta_{N_z, n_z}^{b/a} \right), \\ W_{n_z, n_z+1} &\equiv W_z^{a/b} = W_z \left( 1 + w_0^{a/b} \delta_{0, n_z}^{a/b} + w_{N_z}^{b/a} \delta_{N_z-1, n_z}^{a/b} \right), \\ \Delta_z^{a/b} &= \Delta^{a/b} \left( 1 + \varepsilon_0^{a/b} \delta_{0, n_z}^{a/b} + \varepsilon_{N_z}^{b/a} \delta_{N_z, n_z}^{b/a} \right). \end{aligned}$$

<sup>8</sup>Ova temperatura je pridružena energiji aktivacije – donjem (pravom) energetskom gepu. U masivnim – balk-strukturama ona ne egzistira jer nema pojave gepa [16].



Slika 3.3.7: Presek modela kristalne film-strukture tipa NaCl

U skladu sa gore navedenim hamiltonijan posmatrane strukture je oblika:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{m_x m_y} \sum_{m_z}^{N_z} a_{m_x m_y m_z}^+ \left[ \Delta_z^{a/b} a_{m_x m_y m_z} - \right. \\
 & - W_x^{a/b} (a_{m_x+1, m_y m_z} + a_{m_x-1, m_y m_z}) - \\
 & - W_y^{a/b} (a_{m_x m_y+1, m_z} + a_{m_x m_y-1, m_z}) - \\
 & - W_z \left( 1 + w_0^{a/b} \delta_{1, n_z}^{b/a} + w_{N_z}^{b/a} \delta_{N_z, n_z}^{b/a} \right) a_{m_x m_y, m_z-1} - \\
 & \left. - W_z \left( 1 + w_0^{a/b} \delta_{0, n_z}^{a/b} + w_{N_z}^{b/a} \delta_{N_z-1, n_z}^{a/b} \right) a_{m_x m_y, m_z+1} \right]. \quad (3.3.24)
 \end{aligned}$$

Postupak izračunavanja je analogan postupku za odgovarajuću balk-strukturu, naravno uz primenu odgovarajućih graničnih uslova. Zbog ograničenosti sistema, kao i kod prethodnog modela filma, moguće je u jednačinu (3.2.4) uvesti samo delimičnu prostornu Furije transformaciju (duž  $x$  i  $y$  pravca) [40], nakon koje se dobijaju dva sistema jednačina za  $2(N_z + 1)$  Grinovih funkcija.

Prvi set:  $(G_0^a, G_1^b, G_2^a, \dots, G_{N_z-1}^a, G_{N_z}^b)$  odgovara nizu atoma (duž  $z$ -pravca) kada on počinje sa atomom  $a$  vrste u prvom  $XY$ -sloju ( $n_z = 0$ ), dok u drugom setu:  $(G_0^b, G_1^a, G_2^b, \dots, G_{N_z-1}^b, G_{N_z}^a)$  prvi sloj počinje atomom  $b$  vrste. Pored toga važi i  $G_{n_z}^{a/b} = 0$  za  $n_z > N_z$  i  $n_z < 0$ .

Prvi set jednači nanapisan u opštem obliku ima sledeću formu:

$$\begin{aligned}
& G_{2j-1;m_z}^b + \left( \varrho - \frac{\Delta^a}{W_z} \varepsilon_0^a \delta_{0,n_z}^a \right) G_{2j;m_z}^a + \\
& + \left( 1 + w_0^a \delta_{0,n_z}^a + w_{N_z}^b \delta_{N_z-1,n_z}^a \right) G_{2j+1;m_z}^b + \\
& \quad + R G_{2j;m_z}^b = \mathcal{K}_{2j;m_z}^a, \\
& \quad \left( 1 + w_0^a \delta_{1,n_z}^b + w_{N_z}^b \delta_{N_z,n_z}^b \right) G_{2j;m_z}^a + \\
& + \left[ \varrho + \frac{\Delta^a}{W_z} (1 - \theta - \theta \varepsilon_{N_z}^b \delta_{N_z,n_z}^b) \right] G_{2j+1;m_z}^b + \\
& \quad + G_{2j+2;m_z}^a + R G_{2j+1;m_z}^a = \mathcal{K}_{2j+1;m_z}^b.
\end{aligned} \tag{3.3.25}$$

Prvi i drugi set jednačina su međusobno ekvivalentni ukoliko se uvede smena  $a \leftrightarrow b$ , pa je opšti oblik drugog seta:

$$\begin{aligned}
& G_{2j-1;m_z}^a + \left[ \varrho + \frac{\Delta^a}{W_z} (1 - \theta - \theta \varepsilon_0^b \delta_{0,n_z}^b) \right] G_{2j;m_z}^b + \\
& + \left( 1 + w_0^b \delta_{0,n_z}^b + w_{N_z}^a \delta_{N_z-1,n_z}^b \right) G_{2j+1;m_z}^a + \\
& \quad + R G_{2j;m_z}^a = \mathcal{K}_{2j;m_z}^b, \\
& \quad \left( 1 + w_0^b \delta_{1,n_z}^a + w_{N_z}^a \delta_{N_z,n_z}^a \right) G_{2j;m_z}^b + \\
& + \left( \varrho - \frac{\Delta^a}{W_z} \varepsilon_{N_z}^a \delta_{N_z,n_z}^a \right) G_{2j+1;m_z}^a + \\
& \quad + G_{2j+2;m_z}^b + R G_{2j+1;m_z}^b = \mathcal{K}_{2j+1;m_z}^a,
\end{aligned} \tag{3.3.26}$$

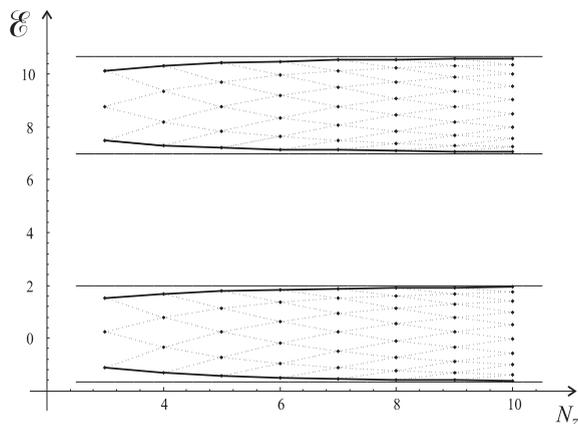
gde su, zbog konciznijeg zapisa, uvedene sledeće oznake:

$$\begin{aligned}
\varrho &= \frac{\hbar w}{W_z} - \frac{\Delta^a}{W_z}; \quad R = 2 \frac{W_x \cos a_x k_x + W_y \cos a_y k_y}{W_z}; \\
\mathcal{K}_{n_z;m_z}^{a/b} &= \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\delta_{n_z;m_z}^{a/b}}{W_z}; \quad \theta = \frac{\Delta^b}{\Delta^a}.
\end{aligned} \tag{3.3.27}$$

Određivanje energije elektrona se, kao i kod odgovarajuće idealne kristalne strukture, svodi na nalaženje korena determinanate sistema jednačina (3.3.25) i (3.3.26). Ovaj model se uprošćava uzimajući da su parametri na graničnim površinama i u graničnim slojevima međusobno približno isti:  $\varepsilon_0^a = \varepsilon_0^b \equiv \varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_{N_z}^a = \varepsilon_{N_z}^b \equiv \varepsilon_{N_z}$ ,  $w_0^a \approx w_0^b \equiv w_0$  i  $w_{N_z}^a \approx w_{N_z}^b \equiv w_{N_z}$ . U opštem slučaju uslov  $D = 0$  nije analitički rešiv pa se mora pribeci metodama numeričke analize<sup>9</sup>.

Numeričkim izračunavanjem analiziran je uticaj perturbacionih parametara i debljine (broj slojeva) filma na energetski spektar i stanja elektrona. Pri tome su razmatrane različite vrednosti perturbacionih energetskih parametara  $\varepsilon_{0/N_z}$  i  $w_{0/N_z}$  za filmove raznih debljina  $N_z \in [3, 13]$  sa  $\theta = 0, 5$  ( $\Delta_b = 0, 5 \Delta_a$ ), pri čemu je uzeto  $\Delta_a = 6W$  i  $W_x = W_y = W_z = W$ .

<sup>9</sup>U ovom slučaju čak i za slučaj neperturbovanog filma nije moguće dobiti analitička rešenja.



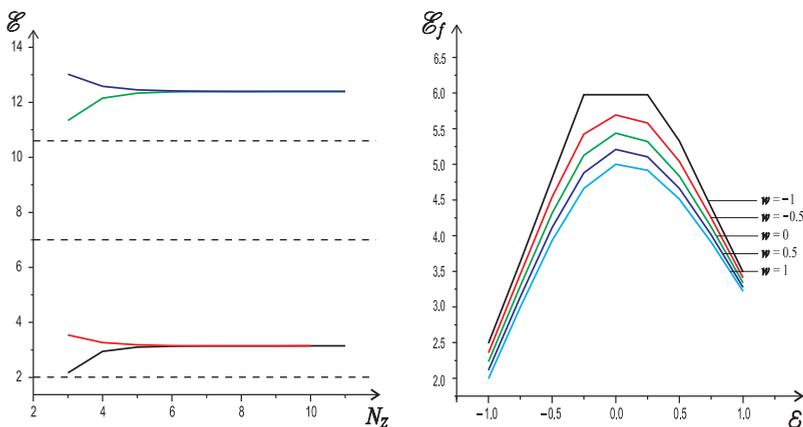
Slika 3.3.8: Zavisnost energetske širine i položaja zabranjene zone od debljine filma

Najpre će biti razmatran neperturbovan film ( $\varepsilon_{0/N_z} = w_{0/N_z} = 0$ ) da bi se uočio uticaj prisustva granica film struktura na energetski spektar. Analiza pokazuje da se (a i sa slike 3.3.8 se uočava), kao i u slučaju kristalnog filma sa primitivnom kubnom rešetkom, javlja konačan broj mogućih frekvencija, tj. energetski spektar elektrona je diskretan. Kao i kod odgovarajuće beskonačne kristalne strukture, ceo spektar se cepa na dve dozvoljene energetske zone razdvojene zabranjenom zonom, pa je ukupan broj diskretnih stanja  $2(N_z + 1)$ . Širine dozvoljenih energetske zone su uže u odnosu na odgovarajući masivan uzorak, odnosno u spektru se pojavljuju energetske gepove (dva donja i dva gornja). To nas dovodi do zaključka da je egzistencija energetske gepove isključiva posledica ograničenosti film struktura.

Uočava se, kao i kod filma sa primitivnom kubnom rešetkom, opadanje vrednosti donjeg i gornjeg energetske gepove, pri povećanju debljine filma. Povećanjem debljine filma povećavaju se širine dozvoljenih energetske zone, dok se širina zabranjene energetske zone smanjuje.

Rezultati numeričkih analiza za perturbovan film prikazani su grafički na slikama 3.3.9 i 3.3.10. Kao i kod filma sa primitivnom kubnom rešetkom, elektronski energetski spektar zavisi od perturbacionih parametara. Povećanjem energije elektrona lokalizovanih na površinskim slojevima ceo spektar se pomera ka višim energijama, dok se povećanjem energije elektronske transfera između površinskih slojeva ceo spektar širi. Na taj način neka od elektronske stanja mogu da izađu van najviše i/ili najniže balkovske energetske zone, kao i da se nađu u zabranjenoj zoni idealnog kristala. Kao primer za to, za date vrednosti parametara  $w_0 = 0,6$ ;  $w_{N_z} = -0,6$ ;  $\varepsilon_0 = 0,5$  i  $\varepsilon_{N_z} = -0,5$  (kao i za  $\theta = 0,5$ , i  $k_x = k_y = 0$ , te  $\Delta^a = 6W_z$ ), pojavljuju se četiri lokalizovana stanja (dva u zabranjenoj zoni, jedno ispod najniže balkovske energije i jedno iznad najviše balkovske energije). Zabranjena zona je u ovom slučaju (zbog pojave lokalizovanih stanja) uža od balkovske.

Za određene vrednosti parametara, npr.  $w_0 = w_{N_z} = 1$  i  $\varepsilon_0 = \varepsilon_{N_z} = 0,5$ , istovremeno mogu da se jave dva (gornja) lokalizovana stanja, oba iznad najviše balkovske granice, ili pak dva (donja) lokalizovana stanja ispod najniže granice npr. za  $\varepsilon_0 = w_0 = -0,5$  i  $\varepsilon_{N_z} = w_{N_z} = 0,5$ . Njihov položaj takođe zavisi od debljine filma. Pored toga uočeno je [40] da uvek pri pojavi gornjih lokalizovanih stanja dolazi do pojave istog broja stanja u zabranjenoj zoni idealnog kristala, i to, bliže granici donje balkovske dozvoljene zone, dok se pri pojavi donjih lokalizovanih stanja javlja isti broj stanja bliže gornjoj balkovskoj zoni. Ukoliko imamo npr. dva gornja ili donja lokalizovana stanja, odgovarajuća stanja u zabranjenoj zoni će se sa povećanjem debljine filma ponašati na isti način (povećanjem broja slojeva stapaju se u jedno stanje). To je za slučaj pojave gornjih lokalizovanih stanja i shodno s tim pojave stanja u zabranjenoj zoni (bliže donjoj balkovskoj zoni) prikazano na slici 3.3.9 ( $w_0 = w_{N_z} = 1$  i  $\varepsilon_0 = \varepsilon_{N_z} = 0,5$ ). Isto važi i za donja lokalizovana i njima odgovarajuća stanja u zabranjenoj zoni. S druge strane, iz tabele se uočava da ukoliko postoji samo po jedno gornje i/ili donje lokalizovano stanje sa odgovarajućim stanjima u zabranjenoj zoni, povećanjem debljine filma energije tih stanja se udaljavaju od karakterističnih balkovskih energija, težeći jednoj konstantnoj vrednosti. Na taj način širina zabranjene zone u filmu poprima jednu određenu vrednost već pri  $N_z > 5$ .



Slika 3.3.9: Položaj lokalizovanih – površinskih stanja i stanja u zabranjenoj zoni u funkciji debljine filma (levo) i zavisnost širine zabranjene zone od vrednosti perturbacionih parametara (desno)

Širina zabranjene energetske zone zavisi od vrednosti perturbacionih energetskih parametara. Povećanjem energije elektronskog transfera u površinskim slojevima (parametri  $w_{0/N_z}$  širina zabranjenog energetske zone se smanjuje. Ukoliko energija elektrona lokalizovanih na površinskom slojevima (duž  $z$  pravca) nije perturbovana  $\varepsilon_{0/N_z} = 0$ , onda je širina zabranjenog energetske gema maksimalna (pri fiksnoj vrednosti elektronskog transfera). Ta zavisnost je prikazana i na slici 3.3.8 ( $\varepsilon_{0/N_z} = \varepsilon$  i  $w_{0/N_z} = w$ ).

### 3.3.2 Termodinamika tankih filmova

U prethodnim razmatranjima elektronskih svojstava kristalnih filmova analiziran je uticaj graničnih energetske parametara i debljine filma na energetski spektar elektrona. Poređenjem dobijenih rezultata sa balkovskim uočene su značajne razlike koje su posledica dimenzione ograničenosti filma. Na osnovu toga može da se očekuje da će se termodinamička svojstva filma i idealnih struktura razlikovati. Sličnim postupkom, kao u slučaju beskonačnih kristala, ovde ćemo analizirati termodinamičke veličine elektronskog podsistema kao što su toplotni kapacitet i entropija. Poznavanje ovih veličina veoma je značajno sa aspekta superprovodnosti – njihovim merenjem dobijaju se informacije o superprovodnom gepu [35,36]. Prilikom ovih analiza ograničićemo se na teorijska razmatranja u okviru modela simetričnog filma (perturbacioni parametri na obe granične površine su jednaki) sa primitivnom kubnom rešetkom.

#### Toplotni kapacitet elektronskog podsistema

Zakon disperzije elektrona u filmu (3.3.18) uzet je u dugotalasnoj aproksimaciji i za najnižu moguću vrednost komponente kvaziimpulsa  $k_z$  (samo donji energetski gep), kako se to obično u literaturi koristi [16,17,32], tako da se energija elektrona dobija u sledećem obliku:

$$E(k) = Wa^2k^2 + G; \quad G = 4gW, \quad (3.3.28)$$

dok za  $g$  uzima vrednost donjeg energetskog gepa iz izraza (3.3.17).

Za izračunavanje toplotnog kapaciteta elektrona u tankim filmovima polazimo od izraza (kao i u slučaju idealnog kristala) za unutrašnju energiju elektronskog gasa (3.2.10), s tom razlikom što koristimo sledeći prelaz od sume na integral<sup>10</sup>:

$$\sum_{\vec{k}} \equiv \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_z} \longrightarrow \frac{N_f a^2}{(2\pi)^2} \frac{1}{k_z^{\max} - k_z^{\min}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{k_z^{\min}}^{k_z^{\max}} dk_z \int_0^{k_z^{\max}} k dk, \quad (3.3.29)$$

gde su  $N_f = N_x N_y (N_z + 1)$  i  $k^2 = k_x^2 + k_y^2$ . Zamenom ovoga u (3.2.10) sledi:

$$U_f = \frac{N_f}{2\pi} \int_0^{k_z^{\max}} \frac{k}{e^{(E-\mu)/\theta} + 1} dk. \quad (3.3.30)$$

Primenjujući isti postupak izračunavanja integrala kao u poglavlju 3.2.2 (prelaskom na integral po energiji, uvođenjem istih smena, kao i smene  $\delta = G/\theta$ ), nakon

<sup>10</sup>Zbog ograničenosti modelne strukture samo duž  $z$ -pravca, najzgodnije je bilo izabrati cilindrične koordinate.

parcijalne integracije sledi:

$$U_f = \frac{N_f}{8\pi W} \theta^2 \left[ \frac{-\delta^2}{e^{\delta-\eta} + 1} - \int_{-\infty}^{\infty} (\xi + \eta)^2 \frac{d}{d\xi} \frac{1}{1 + e^\xi} d\xi \right], \quad (3.3.31)$$

gde je, zbog  $\eta \gg \delta \rightarrow 0$ , donja granica integrala zamenjena sa  $-\infty$ .

Sličnim postupkom kao za idealne kristale, uz primenu linearne aproksimacije<sup>11</sup> razvoja  $(1 + e^{\delta-\eta})^{-1} \approx 1 - e^{\delta-\eta}$  dobija se da je:

$$U_f = \frac{N_f}{8\pi W} \left[ \frac{\pi^2}{3} \theta^2 + \mu^2 - G^2 \left( 1 - e^{(G-\mu)/\theta} \right) \right]. \quad (3.3.32)$$

Kao i kod filma, ukupan broj elektrona jednak je mogućem broju njihovih (energetskih) stanja, pa se nalaženjem izvoda energije po  $\mu$  pri konstantnoj temperaturi – primenom (3.2.14), dobija izraz za hemijski potencijal elektrona u filmu:

$$\mu_f \approx 6\pi W + \frac{G^2}{2\theta} e^{(G-\mu_f^{(2)})/\theta}, \quad (3.3.33)$$

odakle, tražeći limes kada  $\theta \rightarrow 0$ , sledi da je hemijski potencijal na temperaturi  $T = 0$  K:  $\mu_0^f = 6\pi W$ . U eksponencijalnoj funkciji  $\mu_f$  se može zameniti sa  $\mu_0^f$  zbog toga što hemijski potencijal filma slabo zavisi od temperature, tj.  $\mu_f \approx \mu_0^f$  (što važi i u slučaju neograničenog kristala) [32].

Zamenom izraza za hemijski potencijal (3.3.33) u izraz za unutrašnju energiju (3.3.32) i primenom (3.2.17), za toplotni kapacitet elektrona u filmu se dobija:

$$C_f = \frac{k_B \pi^2}{2} \left[ \frac{\theta}{\mu_0^f} + \frac{3}{2\pi^2} \left( \frac{\mu_0^f}{\theta} \right)^3 \left( \frac{G}{\mu_0^f} \right)^2 e^{(G-\mu_0^f)/\theta} \right]. \quad (3.3.34)$$

Treba reći da su prilikom ovog izvođenja zanemarivani kvadratni i viši članovi u eksponencijalnoj funkciji, kao i kubni i viši članovi veličine  $\Delta$  (u odnosu na  $\mu$ ), što je opravdano zbog primene linearne aproksimacije.

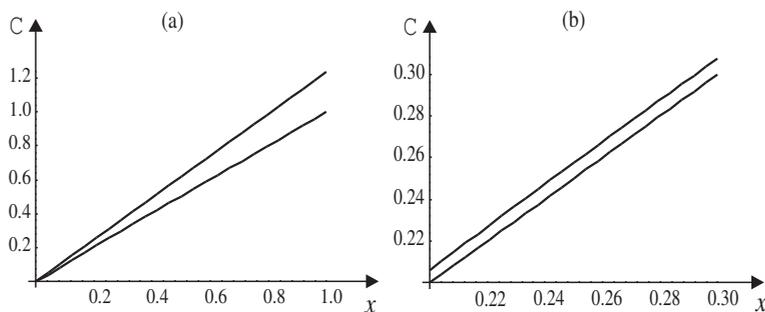
Radi poređenja ovih rezultata sa odgovarajućim za idealne (neograničene) kristale, uvodimo sledeće oznake:  $C_0 = k_B \pi^2 / 2$  i  $\theta / \mu_0^f = x$ , što nam omogućava da potrebne veličine pretvorimo u bezdimenzione, kako bismo grafički mogli da prikazemo njihovu zavisnost od temperature. Zamenom ovih relacija, u izraz za toplotni kapacitet elektrona u neograničenim strukturama (3.2.5) i film-strukturama (3.3.18) oni, respektivno, postaju:

$$\begin{aligned} C_b &\equiv \frac{C_b}{C_0} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} x \approx 1,24 x; \\ C_f &\equiv \frac{C_f^{(2)}}{C_0} = x + \frac{2}{3\pi^4} \frac{g^2}{x^3} e^{-[1-2g/(3\pi)]/x}. \end{aligned} \quad (3.3.35)$$

<sup>11</sup>Linearna aproksimacija u ovim analizama je opravdana zbog dugotalasne aproksimacije sinusa iz zakona disperzije, tako da nema razloga ići na više članove jer je  $a^2 k^2 / (2m^*) \sim \theta$ .

Detaljnije analize sprovedene su numerički i grafičkim prikazivanjem<sup>12</sup>. Naime, za razne vrednosti perturbacionih parametara računata je veličina donjeg gepa  $g$  (iz izraza (3.3.16)) i zamenjivana u izraz (3.3.34). Ako se uzme da veličina  $x$  uzima vrednosti u intervalu  $x \in \{0, 1\}$ , dobija se da je toplotni kapacitet u filmu isti bez obzira na vrednosti perturbacionih parametara (odnosno isti je za idealan i perturbovan film). Ta zavisnost je prikazana na slici 3.3.10a. Gde se kriva 1 odnosi na toplotni kapacitet u balku, a kriva 2 na toplotni kapacitet u filmu.

Međutim, analize pokazuju da u oblasti niskih temperatura ( $0, 1 - 0, 4$ )  $x$  dolazi do izvesnog odstupanja u zavisnosti toplotnog kapaciteta filma od temperature, između idealnog i perturbovanog filma. Ovo odstupanje je maksimalno u oblasti ( $0, 2 - 0, 3$ )  $x$ , što je i grafički prikazano na slici 3.3.10b, za petoslojni film i vrednosti perturbacionih parametara  $\varepsilon_{1/2} = w_{1/2} = -0, 5$ . Povećanjem veličine donjeg energetskog gepa (pogodnim izborom parametara, kao i smanjenjem debljine filma) ovo odstupanje je jače, odnosno toplotni kapacitet filma ima nižu vrednost u odnosu na idealan film.



Slika 3.3.10: Zavisnost toplotnog kapaciteta elektrona od temperature

Sa prikazanih slika je evidentno da, praktično u celom relevantnom temperaturnom intervalu, toplotni kapacitet linearno zavisi od temperature i u film-strukturama, ali je, za razliku od masivnih uzoraka, ovde ta zavisnost „manje strma”. Drugim rečima, toplotni kapacitet filma ima niže vrednosti na istim temperaturama nego neograničene strukture. Fizički bi to značilo da je za zagrevanje filmova od–do nekih temperatura potrebno uložiti veću energiju nego od–do istih temperatura za masivne uzorke<sup>13</sup>.

### Elektronski udeo u entropiji

Isti postupak kao u prethodnom slučaju i kao u slučaju idealnog kristala primenićemo sada za izračunavanje entropije podsistema elementarnih naelektrisanja

<sup>12</sup>Korišćenjem softverskog paketa WINMATH 2.2.

<sup>13</sup>Deo energije se „troši” na aktivaciju elektronskog podsistema, pa tek tako nastali podsistem može da učestvuje u transportu toplote.

u film-strukturi, polazeći od izraza za slobodnu energiju (3.2.19). Na taj način, ovaj izraz prelazi u:

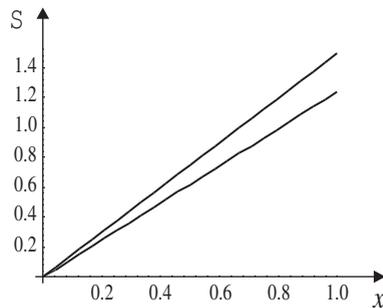
$$F_f = -\frac{N_f}{4\pi W} \theta^2 \left[ (\eta - \delta) \ln(1 + e^{\eta - \delta}) - \frac{(\delta - \eta)^2}{2(e^{\eta - \delta} + 1)} + \frac{\pi^2}{6} \right]. \quad (3.3.36)$$

Na osnovu već obrazloženih i napred učinjenih aproksimacija, uzimajući  $\ln(1 + e^{\eta - \delta}) \approx \eta - \delta$ , te zamenom izraza (3.3.36) i primenom (3.2.22) dobija se izraz za entropiju elektrona u filmu kao:

$$S_f = \frac{k_B \pi^2}{2} \left\{ \frac{3}{2} \frac{\theta}{\mu_0^f} + \frac{9}{4\pi^2} \left( \frac{\mu_0^f}{\theta} \right)^2 \left[ 2 \left( \frac{\Delta}{\mu_0^f} \right)^2 - 3 \frac{\Delta}{\mu_0^f} + 1 \right] e^{(\Delta - \mu_0^f)/\theta} + \frac{9}{4\pi^2} \left( \frac{\mu_0^f}{\theta} \right)^3 \left( \frac{\Delta}{\mu_0^f} \right)^2 e^{(\Delta - \mu_0^f)/\theta} \right\}. \quad (3.3.37)$$

Dobijene rezultate za entropiju elektrona u film-strukturama upoređićemo sa odgovarajućim u neograničenim kristalima, pa stoga uvodimo pomoćne oznake:  $S_0 = k_B \pi^2 / 2$ ;  $\theta / \mu_0^f = x$ . Njihovom zamenom u izraze za entropiju idealnog kristala (3.2.22), odnosno entropiju filma (3.3.37) dobija se:

$$S_b \equiv \frac{S_b}{S_0} \approx 1,24; \quad S_f^{(2)} \equiv \frac{S_f^{(2)}}{S_0} = \frac{3}{2} x + \left[ \frac{9}{4\pi^2} \frac{1}{x^2} \left( 1 - \frac{2g}{\pi} + \frac{8g^2}{9\pi^2} \right) + \frac{g^2}{\pi^4} \frac{1}{x^3} \right] e^{-[1 - 2g/(3\pi)]/x}. \quad (3.3.38)$$



Slika 3.3.11: Zavisnost entropije elektrona od temperature

Ove zavisnosti predstavljene su na slici 3.3.11, odakle se vidi da je entropija u filmu (krive 1) veća u odnosu na beskonačne strukture (kriva 2), naravno, pri poređenju na istoj temperaturi. Pri tome, kao i uslučaju toplotnog kapaciteta, odstupanje entropije u idealnom i perturbovanom filmu javlja se u oblasti niskih

temperatura. Dakle, za što veće vrednosti energetske gępa entropija je viša (to se postięe ili pogodnim izborom perturbacionih parametara ili smanjenjem debljine filma).

S obzirom na predominantnu linearnu temperatursku zavisnost, jasno je da je koeficijent pravca za entropiju film-strukture veći nego balkovski. Kako je entropija mera neuređenosti sistema, dolazimo do zaključka da su filmovi neuređeniji termodinamički sistemi i da je podsistem nosilaca naelektrisanja u stanju koje je uvek blięe ravnoteęnom stanju nego onom u neograničenim strukturama. Takvo ponašanje film-struktura javlja se kao posledica dimenzione ograničenosti.

Na osnovu sprovedene termodinamičke analize može se zaključiti da film-strukture predstavljaju „bolje” superprovodne sisteme jer su „blięi” ravnoteęnom stanju i mogu da pretrpe veći skok toplotnog kapaciteta. Ovo potvrđuju eksperimentalne činjenice [3,32], a ono što je još bitnije, na osnovu ovoga se može zaključiti (i u okviru BCS teorije) da se odgonetka o visokotemperaturskoj superprovodnosti može potražiti u specifičnostima ponašanja sistema unutar veom izraęenih granica (slojevita struktura i sl.).

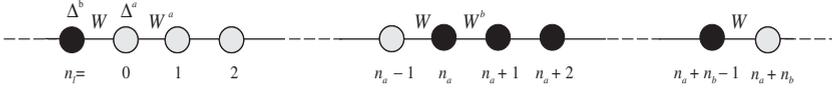
## 3.4 Elektroni u superrešetkama

Poslednjih godina sve širu primenu u nanoelektronici i optoelektronici nalaze višeslojne poluprovodničke nanostrukture (nanometarskih karakterističnih dimenzija), tzv. superrešetke, kvantne ęice, kvantne tačke. Razvoj moderne tehnike kristalnog rasta, kao što su epitaksija molekulskim snopom i naporanje iz metal-organskih jedinjenja [7,8] izazvao je mogućnost izrade ovakvih struktura. Superrešetke su veštački formirane strukture, periodične u jednom pravcu, sa periodom koji dvadesetak puta prevazilazi konstantu kristalne rešetke.

Poseban interes za proučavanje superrešetki pojavio se nakon otkrića da su visokotemperaturski keramički superprovodnici izrazito slojevite strukture u kojima je dominantna pojava periodični raspored  $\text{CuO}_2$  ravni [5]. Efekti na kvantnom nivou modifikuju kvazidvodimenzionu strukturu kristalnog filma u 3D neograničenu strukturu superrešetke.

### 3.4.1 Zakon disperzije elektrona u superrešetkama

Ultratanke slojevite strukture tipa  $(\text{AC})_m(\text{BC})_n$ , koje sadręe naizmenično  $m$  slojeva dvokomponentnog jedinjenja AC i  $n$  slojeva jedinjenja BC, duę specifičnog pravca rasta, tipičan su primer superrešetki [6]. Ovde je posmatrana kristalna superrešetka formirana od naizmenično raspoređenih  $n_a$  slojeva jedne i  $n_b$  slojeva druge vrste atoma duę  $z$  pravca, koja je duę  $x$  i  $y$  pravaca neograničena [39–43,67–69] (na slici 3.4.1 prikazan je raspored atoma superrešetke duę  $z$ -pravca). Da bi bio moguć spoj slojeva sačinjenih od različitih atoma, moraju konstante rešetke duę  $x$  i  $y$  pravaca, respektivno, biti jednake, tj.  $a_x^a = a_x^b = a_x$  i  $a_y^a = a_y^b = a_y$ , dok duę  $z$  pravca mogu biti različite ( $a_z^a = a^a \neq a_z^b = a^b$  i  $a_z^{a-b} = a$ ).



Slika 3.4.1: Raspored atoma u superrešetki

Analizu elektronskog podsistema superrešetke započinjemo standardnim hamiltonijanom modelne strukture koji u aproksimaciji najbližih suseda ima oblik [42]:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{m_x/y/z=-N_{x/y/z}/2}^{N_{x/y/z}/2} \left\{ \sum_{m_l=0}^{n_a-1} \Delta^a a_{m_x m_y m_z m_l}^+ a_{m_x m_y m_z m_l} + \right. \\
 & + \sum_{m_l=n_a}^{n_a+n_b-1} \Delta^b a_{m_x m_y m_z m_l}^+ a_{m_x m_y m_z m_l} - \\
 & - \sum_{m_l=1}^{n_a-2} W^a a_{m_x m_y m_z m_l}^+ (a_{m_x m_y m_z m_l-1} + a_{m_x m_y m_z m_l+1}) - \\
 & - \sum_{m_l=n_a+1}^{n_a+n_b-2} W^b a_{m_x m_y m_z m_l}^+ (a_{m_x m_y m_z m_l-1} + a_{m_x m_y m_z m_l+1}) - \\
 & - a_{m_x m_y m_z, 0}^+ (W^a a_{m_x m_y m_z, n_a+n_b-1} + W^a a_{m_x m_y m_z, 1}) - \\
 & - a_{m_x m_y m_z, n_a-1}^+ (W^a a_{m_x m_y m_z, n_a-2} + W^a a_{m_x m_y m_z, n_a}) - \\
 & - a_{m_x m_y m_z, n_a}^+ (W^a a_{m_x m_y m_z, n_a-1} + W^b a_{m_x m_y m_z, n_a+1}) - \\
 & - a_{m_x m_y m_z, n_a+n_b-1}^+ (W^b a_{m_x m_y m_z, n_a+n_b-2} + W^a a_{m_x m_y m_z+1, 0}) - \\
 & - \sum_{m_l} \left[ W_x^{a/b} a_{m_x m_y m_z m_l}^+ (a_{m_x-1, m_y m_z m_l} + a_{m_x+1, m_y m_z m_l}) + \right. \\
 & \left. + W_y^{a/b} a_{m_x m_y m_z m_l}^+ (a_{m_x m_y-1, m_z m_l} + a_{m_x m_y+1, m_z m_l}) \right] \Big\}, \quad (3.4.1)
 \end{aligned}$$

gde su  $\Delta^{a/b}$  energije elektrona lokalizovanih na kristalnim čvorovima, dok su  $W_x^{a/b}$ ,  $W_y^{a/b}$  i  $W^a/b$  energije elektronskog transfera između istih atoma duž  $x$ ,  $y$  i  $z$  pravaca respektivno;  $W$  je energija elektronskog transfera između različitih atoma duž  $Z$  pravca;  $m_x/y$  brojač atomskog čvora po  $x$ , tj.  $y$  pravcu;  $m_z$  brojač položaja početka osnovnog lanca superrešetke (duž  $z$  pravca), a  $m_l \in [0, n_a + n_b - 1]$  je brojač položaja čvora u osnovnom lancu. Za proizvoljnu funkciju položaja važe uslovi cikličnosti po  $x$  i  $y$  indeksima pomoću kojih se dobijaju dozvoljene vrednosti  $x$  i  $y$  komponente talasnog vektora:

$$f_{m_x m_y m_z m_l + N_{x/y}} = f_{m_x m_y m_z m_l} \Rightarrow e^{i N_{x/y} k_{x/y} a_{x/y}} = e^{2\pi \nu_{x/y} i}. \quad (3.4.2)$$

Na analogan način se može napisati i ciklični uslov po  $z$  koordinati:

$$f_{m_x m_y m_z m_l + (n_a + n_b) N_z} = f_{m_x m_y m_z m_l} \Rightarrow e^{i (n_a + n_b) N_z k_z \bar{a}} = e^{2\pi \nu_z i}. \quad (3.4.3)$$

Prebrojavanje mogućih vrednosti  $k_z$  vrši se brojačem  $\nu_z \in 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N_z/2$  čime se definišu granice I Brillueneve zone duž  $z$  pravca.

$$k_z \in \left[ -\frac{\pi}{(n_a + n_b)\tilde{a}}, +\frac{\pi}{(n_a + n_b)\tilde{a}} \right]; \quad (3.4.4)$$

$$\tilde{a} = \frac{(n_a - 1)a^a + (n_b - 1)a^b + 2a}{n_a + n_b},$$

gde je  $\tilde{a}$  oznaka za srednju vrednost konstante rešetke duž  $z$  pravca.

Zakon disperzije elektrona može se naći standardnim metodom Grinovih funkcija [40–43,47]. Računa se jednočestična antikomutatorska Grinova funkcija pomoću prethodno definisanog Hamiltonijana sistema:

$$G_{n_x n_y n_z n_l; m_x m_y m_z m_l} = \Theta(t) \langle \{ a_{n_x n_y n_z n_l}, a_{m_x m_y m_z m_l}^+ \} \rangle. \quad (3.4.5)$$

U daljem tekstu uzima se da je  $\vec{n} \equiv (n_x n_y n_z n_l)$  i  $\vec{m} \equiv (m_x m_y m_z m_l)$ . Jednačina kretanja za Grinovu funkciju nakon računanja odgovarajućih komutatora i izvršene vremenske Furije transformacije [39–43] postaje:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n}, \vec{m}}(t) &= i\hbar \delta_{\vec{n}\vec{m}} \delta(t) + \Delta_{\vec{n}} G_{\vec{n}, \vec{m}}(t) - \\ &- W_x^{\vec{n}} [G_{n_x+1, n_y n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x-1, n_y n_z; \vec{m}}(t)] - \\ &- W_y^{\vec{n}} [G_{n_x n_y+1, n_z; \vec{m}}(t) + G_{n_x n_y-1, n_z; \vec{m}}(t)] - \\ &- W_{\vec{n}; n_x n_y n_z n_l-1} G_{n_x n_y n_z n_l-1; \vec{m}} - W_{\vec{n}; n_x n_y n_z n_l+1} G_{n_x n_y n_z n_l+1; \vec{m}}, \end{aligned} \quad (3.4.6)$$

gde su:

$$\Delta \in \{\Delta^a, \Delta^b\}; \quad W_{x/y}^{\vec{n}} \in \{W_{x/y}^a, W_{x/y}^b\}; \quad W_{\vec{n}; n_x n_y n_z n_l \pm 1} \in \{W^a, W^b, W\},$$

u zavisnosti od položaja čvora u superrešetki.

Zbog narušenja translacione invarijantnosti posmatranog sistema uvodi se delimična prostorna Furije transformacija po indeksima  $x, y$  i  $z$  (jer je po indeksu  $l$  translaciona simetrija narušena):

$$f_{\vec{n}; \vec{m}} = \sum_{k_x k_y k_z} \frac{f_{n_l; m_l}}{N_x N_y N_z} e^{i[a_x k_x (n_x - m_x) + a_y k_y (n_y - m_y) + \tilde{a}(n_a + n_b)k_z (n_z - m_z) + J]}, \quad (3.4.7)$$

gde je:

$$J = \begin{cases} 1. a^a k_z (n_l - m_l), & n_l - m_l < n_a; \\ 2. a^a k_z (n_a - 1) + a k_z, & n_l - m_l = n_a; \\ 3. a^a k_z (n_a - 1) + a k_z + & n_a < n_l - m_l < \\ \quad + a^b k_z (n_l - m_l - n_a), & < n_a + n_b; \\ 4. a^a k_z (n_a - 1) + & n_l - m_l = \\ \quad + a^b k_z (n_b - 1) + 2a k_z, & = n_a + n_b. \end{cases} \quad (3.4.8)$$

Nakon toga, dobija se sistem od  $n_a + n_b$  nehomogenih algebarsko-diferencnih jednačina, sa isto toliko nepoznatih Grinovih funkcija:

$$\begin{aligned}
[\hbar\omega - \Delta^a + 2(W_x^a \cos a_x k_x + W_y^a \cos a_y k_y)] G_0 + \\
+ W G_{n_a+n_b-1} e^{-iak_z} + W^a G_1 e^{ia^a k_z} &= \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_0 \\
[\hbar\omega - \Delta^a + 2(W_x^a \cos a_x k_x + W_y^a \cos a_y k_y)] G_1 + \\
+ W^a (G_0 e^{-ia^a k_z} + G_2 e^{ia^a k_z}) &= \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_1 \\
& * \quad * \quad * \\
[\hbar\omega - \Delta^a + 2(W_x^a \cos a_x k_x + W_y^a \cos a_y k_y)] G_{n_a-2} + \\
+ W^a (G_{n_a-3} e^{-ia^a k_z} + G_{n_a-1} e^{ia^a k_z}) &= \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_a-2} \\
[\hbar\omega - \Delta^a + 2(W_x^a \cos a_x k_x + W_y^a \cos a_y k_y)] G_{n_a-1} + \\
+ W^a G_{n_a-2} e^{-ia^a k_z} + W G_{n_a} e^{iak_z} &= \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_a-1} \\
[\hbar\omega - \Delta^b + 2(W_x^b \cos a_x k_x + W_y^b \cos a_y k_y)] G_{n_a} + \\
+ W G_{n_a-1} e^{-iak_z} + W^b G_{n_a+1} e^{ia^b k_z} &= \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_a} \\
[\hbar\omega - \Delta^b + 2(W_x^b \cos a_x k_x + W_y^b \cos a_y k_y)] G_{n_a+1} + \\
+ W^b (G_{n_a} e^{-ia^b k_z} + G_{n_a+2} e^{ia^b k_z}) &= \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_a+1} \\
& * \quad * \quad * \\
[\hbar\omega - \Delta^b + 2(W_x^b \cos a_x k_x + W_y^b \cos a_y k_y)] G_{n_a+n_b-2} + \\
+ W^b (G_{n_a+n_b-3} e^{-ia^b k_z} + G_{n_a+n_b-1} e^{ia^b k_z}) &= \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_a+n_b-2} \\
[\hbar\omega - \Delta^b + 2(W_x^b \cos a_x k_x + W_y^b \cos a_y k_y)] G_{n_a+n_b-1} + \\
+ W^b G_{n_a+n_b-2} e^{-ia^b k_z} + W + G_0 e^{iak_z} &= \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_a+n_b-1}.
\end{aligned} \tag{3.4.9}$$

Kako indeks  $l$  prebrojava  $n_a + n_b$  neekvivalentnih kristalnih čvorova unutar osnovnog lanca superrešetke, postoji samo  $n_a + n_b$  različitih transformacija Grinovih funkcija. Stoga je pri pisanju navedenog sistema jednačina iskorišćena relacija:  $G_{n_x n_y n_z n_l + (n_a + n_b)} = G_{n_x n_y n_z n_l}$ . U daljoj analizi model se pojednostavljuje uvo-

đenjem sledećih smena:

$$\left. \begin{aligned} a^a &= a^b = \tilde{a} = a = a_z \\ a_x^{a/b} &= a_y^{a/b} = a_z = a \end{aligned} \right\} \text{model proste kubne rešetke;} \\ \Delta^a \equiv \Delta; \quad \Delta^b = \varepsilon\Delta; \\ \frac{W_{x/y}^a}{W} = \frac{W^a}{W} = \alpha; \quad \frac{W_{x/y}^b}{W} = \frac{W^b}{W} = \beta; \\ F = 2(\cos ak_x + \cos ak_y) \in [-4, 4], \end{aligned} \quad (3.4.10)$$

ovde je analizirana prosta superrešetka – izgrađena od filmova (sa  $n_a$ , odnosno  $n_b$  slojeva) istih atoma gde su energije transfera elektrona između filmova različite od energija transfera unutar filma, tj.  $W \neq \tilde{W}$ .

Nepoznatih  $n_a + n_b$  Grinovih funkcija određuju se formulom  $G_{m_z} = D_{m_z}/D$ , gde je  $D_{m_z}$  determinanta promenljive, a  $D$  determinanta sistema. Polovi Grinovih funkcija pomoću kojih se određuje zakon disperzije elektrona dobijaju se iz uslova da je determinanta sistema (3.4.9) jednaka nuli [43,47].

Kako je uslov za nalaženje zakona disperzije  $D = 0$ , u generalnom slučaju, analitički nerešiv, zakon disperzije je analiziran numeričkim putem. Posmatraju se različite kombinacije  $n_a$  i  $n_b$ , promena odnosa energije transfera između i unutar filmova, kao i različite vrednosti komponenata talasnih vektora duž  $x$  i  $y$  pravaca.

Na slikama 3.4.2a-c (pojava donjeg i gornjeg energetskog gepa i zabranjenih energetskih zona) i 3.4.3a-c (pojava lokalizovanih stanja) prikazani su zakoni disperzije elektrona u superrešetkama sa filmovima različitih debljina. Ovde je razmatran samo centar I Brilluenove zone gde je  $F = 4$ , jer je  $k_x = k_y = 0$ .

Analizom prikazanih grafika i tabela uočene su sledeće karakteristike zakona disperzije elektrona u superrešetkama<sup>14</sup>.

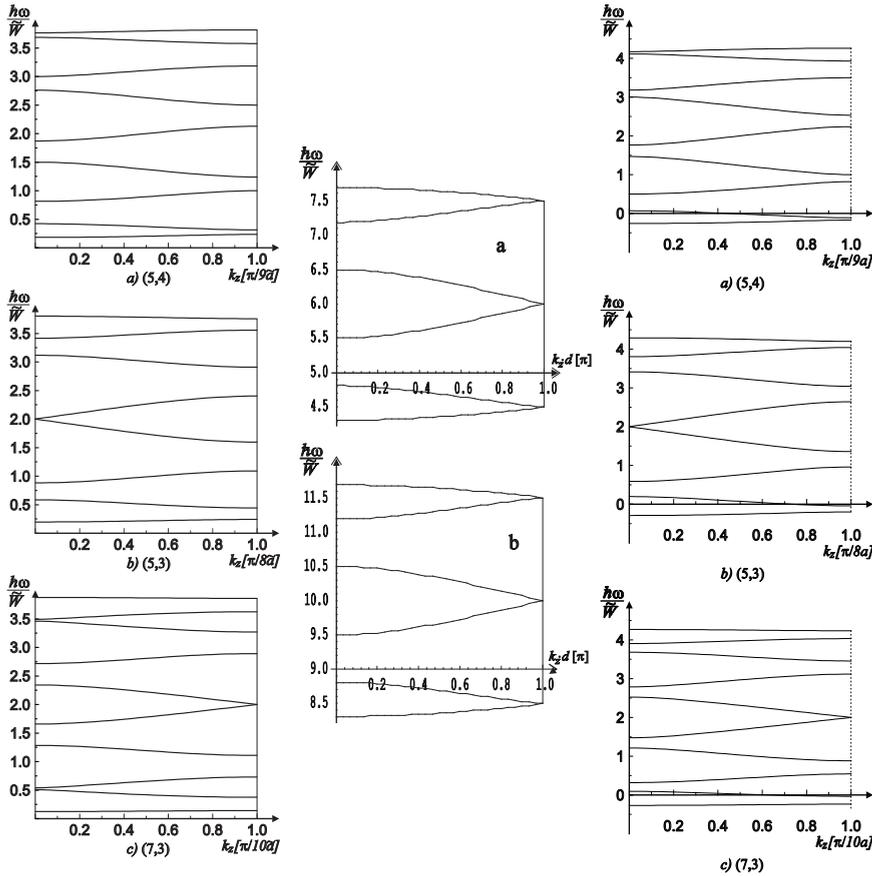
U slučaju kada je transfer elektrona između filmova slabiji od transfera unutar filma (slika 3.4.2a-c) javljaju se zabranjene energetske zone od kojih se najniža i najviša mogu (po analogiji sa modelom kristalnog filma [18–38]) nazvati donji i gornji energetski gep. Celokupna disperziona kriva leži unutar balkovske energetske zone ( $\hbar\omega/\tilde{W} \in [0, 4]$ ), tj. dolazi do sužavanja energetske zone elektrona u superrešetki. To je direktna posledica smanjenja energije elektronskog transfera (što je pokazano u slučaju kristalnog filma).

Pri intenzivnijem transferu elektrona između filmova ( $W > \tilde{W}$ ) dolazi do širenja energetske zone van balkovskih granica i do pojave lokalizovanih stanja (slika 3.4.2a-c). Za razliku od modela kristalnog filma [23,26,32], gde se javljaju diskretna stanja, kod superrešetke egzistiraju kvazikontinualne disperziona podgrane lokalizovanih stanja (ispod donje i iznad gornje granice balkovske energetske zone), što je posledica neograničenosti sistema i duž  $z$  pravca. Takođe je uočena pojava zabranjenih energetskih zona.

Ukoliko je zbir slojeva filmova  $n_a + n_b$  neparan (slike 3.4.2a – levo i desno), dolazi do pojave simetrije disperzionih grana u odnosu na tačku:  $k_z = \pi/[2a(n_a +$

<sup>14</sup>Radi egzaktnije analize, pored prikazanih ispitani su još mnogi slučajevi.

$n_b$ ),  $\hbar\omega/\tilde{W} = 2$ , a ukoliko je paran (slike 3.4.2b i c – levo i desno) javlja se simetrija u odnosu na pravu  $\hbar\omega/\tilde{W} = 2$ .



Slika 3.4.2: Elektronski spektar za  $W = 0, 5\tilde{W}$  (levo);

zakon disperzije pri  $W = 0, 5\tilde{W}$  za:

a)  $k_x = k_y = \pi/(2a)$ , b)  $k_x = k_y = \pi/a$  (u sredini) i

elektronski spektar za  $W = 1, 5\tilde{W}$  (desno)

Za superrešetku sa neparnim brojevima  $n_a$  i  $n_b$  dobija se spajanje centralnih disperzionih grana u tački ( $k_z = 0$ ,  $\hbar\omega/\tilde{W} = 2$ ) ukoliko je  $(n_a + n_b)/2$  parno (slike 3.4.2b – levo i desno), odnosno spajanje u tački ( $k_z = \pi/[a(n_a + n_b)]$ ,  $\hbar\omega/\tilde{W} = 2$ ) ako je  $(n_a + n_b)/2$  neparno (slike 3.4.2c – levo i desno).

Kod simetrične superrešetke ( $n_a = n_b$ ) sa istim atomima  $a \cong b$  (slike 3.4.2a,b – u sredini), disperzione podgrane se međusobno spajaju na granici I Brillouneove zone:  $k_z = \pi/(2n_a a)$ , tj. promenom samo elektronskog transfera između identičnih

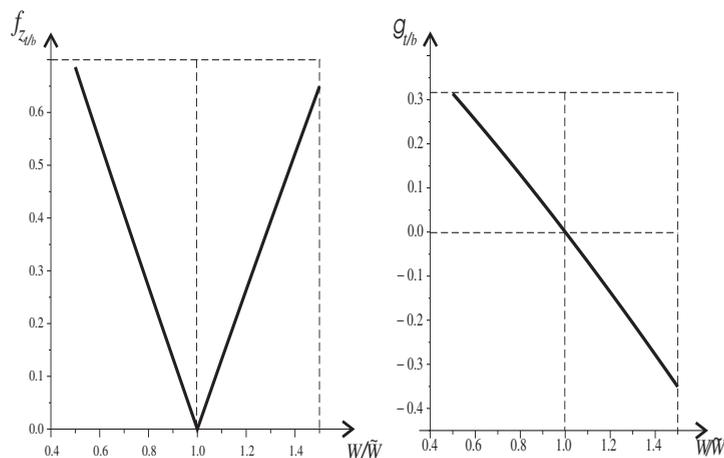
kristalnih filmova ne dolazi do pojave zabranjenih zona na granici prve Brillouinove zone:  $k_z^{\max} = \pi/[(n_a + n_b)\tilde{a}]$ . Osnovni motiv koji se ponavlja periodično duž  $z$  pravca nije više dvostruki film dužine  $n_a + n_b = 2n_a$ , jer su filmovi međusobno jednaki. Konstanta periodičnosti duž  $z$  pravca je upola kraća u odnosu na opšti slučaj:  $(n_a + n_b)/2 = n_a$ .

Analizom zakona disperzije za  $k_x = k_y > 0$  nije uočena promena forme i međusobnog položaja disperzionih krivih, već samo translatorno pomeranje spektra ka višim energijama (iako su analize izvršene za veći broj slučajeva, grafički je prikazana samo simetrična superrešetka  $n_a = n_b = 3$ ). U slučaju  $k_x = k_y = \pi/(2a)$  dobija se  $\hbar\omega/\tilde{W} \in [4, 8]$  (slika 3.4.2a – u sredini), dok je za  $k_x = k_y = \pi/a$ :  $\hbar\omega/\tilde{W} \in [8, 12]$  (slika 3.4.2b – u sredini).

Pojava energetskih gepova i zabranjenih zona analizirana je na najprostijem primeru superrešetke (sastavljena od troslojnih filmova istih atoma). Sledeća tabela 3.4.1 i slike 3.4.3 daju zavisnost širina zabranjenih zona i energetskih gepova od odnosa elektronskih transfera.

$W/\tilde{W}$	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$g_{t/b}$	0,314	0,254	0,193	0,130	0,066
$f_{z_t/b}$	0,686	0,546	0,407	0,270	0,134
$W/\tilde{W}$	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
$g_{t/b}$	-0,067	-0,136	-0,206	-0,278	-0,351
$f_{z_t/b}$	0,133	0,246	0,394	0,522	0,649

Tabela 3.4.1: Promena širine zabranjenih zona za  $k_z = 0$  sa promenom veličine odnosa  $W/\tilde{W}$



Slika 3.4.3: Zavisnost zabranjene energetske zone (levo) i energetski gepovi (desno) od veličine odnosa  $W/\tilde{W}$

Sa ovih slika se vidi da, za posmatranu superrešetku, širine zabranjenih zona linearno zavise od odnosa  $W/\tilde{W}$ . Može se reći da je i za energetske gepove ta zavisnost praktično linearna. Isto tako je evidentno da se, kada je energetski transfer između i unutar filmova jednak ( $W/\tilde{W} = 1$ ), zabranjene zone gube, odnosno superrešetka prelazi u film.

### 3.4.2 Prostorna raspodela elektrona u superrešetkama

Prostorna raspodela elektrona, tj. verovatnoće nalaženja na pojedinim slojevima superrešetke, nalazi se sličnim postupkom kao u slučaju kristalnog filma. Polazi se od sistema jednačina za elektronske Grinove funkcije (4.9), napisanog matricnom obliku:  $\hat{D}\tilde{G} = \tilde{K}$ , gde su:  $\hat{D}$  - matrica reda -  $(n_a + n_b) \times (n_a + n_b)$  koja odgovara determinanti sistema (4.9)  $D$ , a  $\tilde{G}$  and  $\tilde{K}$  su vektori Grinovih funkcija i Kronekerovih simbola:

$$\tilde{G} = \begin{pmatrix} G_{0;m_l} \\ G_{1;m_l} \\ \dots \\ G_{n_a-2;m_l} \\ G_{n_a-1;m_l} \\ G_{n_a;m_l} \\ G_{n_a+1;m_l} \\ \dots \\ G_{n_a+n_b-2;m_l} \\ G_{n_a+n_b-1;m_l} \end{pmatrix}, \quad \tilde{K} = \frac{i\hbar}{2\pi W} \begin{pmatrix} \delta_{0;m_l} \\ \delta_{1;m_l} \\ \dots \\ \delta_{n_a-2;m_l} \\ \delta_{n_a-1;m_l} \\ \delta_{n_a;m_l} \\ \delta_{n_a+1;m_l} \\ \dots \\ \delta_{n_a+n_b-2;m_l} \\ \delta_{n_a+n_b-1;m_l} \end{pmatrix}.$$

Istim postupkom izračunavanja kao za kristalni film, dolazi se do izraza za dijagonalne Grinove funkcije [43]:

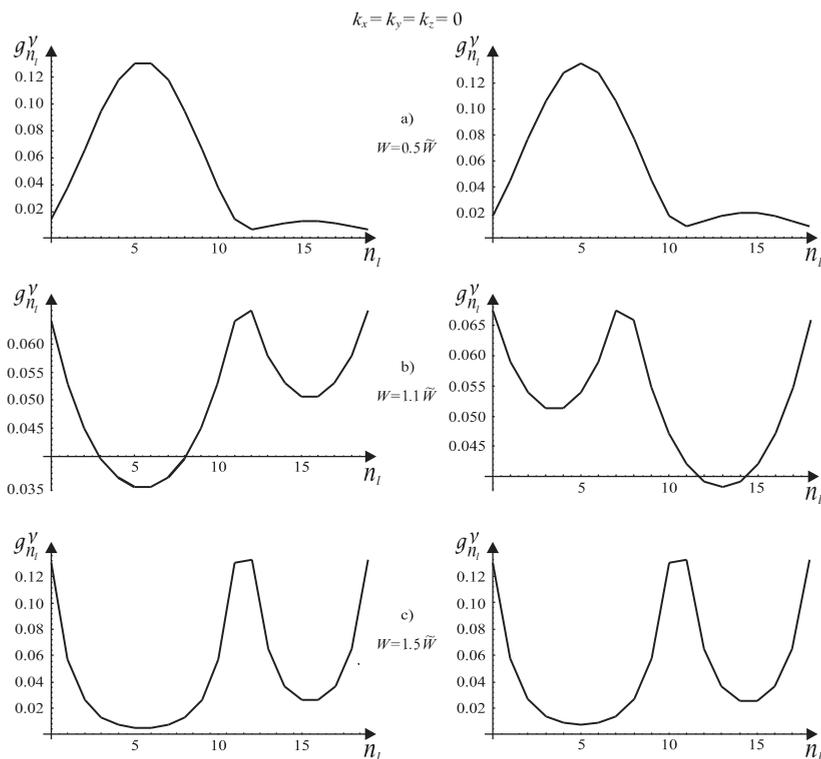
$$G_{n_l;n_l} = \frac{i\hbar}{2\pi W} \sum_{\nu=1}^{(n_a+n_b) \times (n_a+n_b)} \frac{g_{n_l;n_l}(\varrho_\nu)}{\varrho - \varrho_{n\nu}}. \quad (3.4.11)$$

a spektralne težine  $g_{n_l;n_l}(\varrho)$  izračunavaju se preko:

$$g_{n_l;n_l}(\varrho) = \frac{D_{n_l;n_l}(\varrho_\nu)}{\frac{d}{d\varrho} D(\varrho)|_{\varrho=\varrho(\nu)}}. \quad (3.4.12)$$

Numeričkim metodama izračunate su prostorne raspodele elektrona u prostim superrešetkama, kako za centar I Brillueneve zone ( $k_x = k_y = k_z = 0$ , što je prikazano na slikama 3.4.4a-c), tako i za njenu granicu duž  $z$ -pravca ( $k_x = k_y = 0$ ,

$k_z = \pi / [(n_a + n_b)\tilde{a}]$ , što je prikazano na slikama 3.4.5d,e). Pri tome su razmatrane proste superrešetke (izgrađene od iste vrste atoma) sa različitim brojem slojeva i različitim odnosom energetskeg transfera. Rezultati ovih analiza prikazani su na slikama 3.4.4a-c i 3.4.5d-e (sa leve strane) za superrešetke sa parnim brojem slojeva i 3.4.4a-c i 3.4.5d-e (sa desne strane) za superrešetke sa neparnim brojem slojeva.



Slika 3.4.4: Prostorna raspodela elektrona za centar Brillouneve zone u superrešetki sa parnim (levo) i neparnim (desno) brojem slojeva

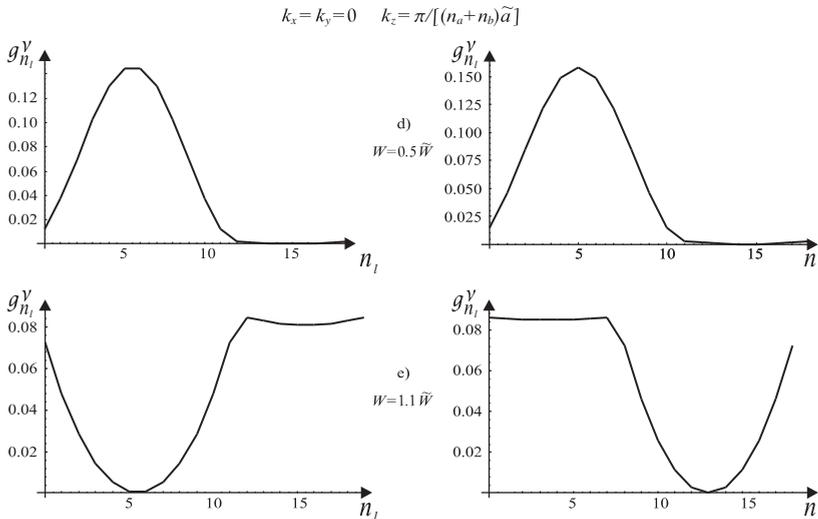
Na osnovu celokupne analize prostorne raspodele elektrona po slojevima superrešetke došlo se do sledećih zaključaka.

Uočeno je da su neka od balkovskih stanja ravnomerno raspoređena u oba filma (u većini slučajeva to su stanja sa srednjim energijama), dok se druga pojavljuju samo u jednom od filmova. Pri tome, elektronska stanja sa najnižim i najvišim energijama se isključivo javljaju samo u jednom filmu (slike 3.4.4a – centar I Brillouneve zone i slike 3.4.5d – granica I Brillouneve zone). Dakle, ovakav uprošćen model, razmatran u aproksimaciji najbližih suseda, već samo pri promeni energetskeg transfera između filmova daje rezultate uočene od strane drugih autora [15]. Ovim se potvrđuje da primenjeni metod izračunavanja može da se koristi za analizu komplikovanijih modela superrešetki.

U slučaju kada je energijski transfer elektrona između filmova slabiji od onog unutar filma ( $W < \tilde{W}$ ), sa porastom interakcije  $W$  maksimumi verovatnijih stanja u okviru jednog filma se smanjuju, a povećavaju se stanja koja su pre tog bila manje verovatna, u okviru drugog filma. Pri tome su sva elektronska stanja balkovska (slike 3.4.4a i 3.4.5d), što je uočeno i prilikom zakona disperzije – sve disperzione grane leže unutar zone idealnog kristala [40–43].

Pri jačem elektronskom transferu između filmova ( $W > \tilde{W}$ ) slika je obrnuta. Povećanjem interakcije  $W$  manje verovatna stanja u okviru jednog filma se smanjuju, a verovatnija stanja u drugom filmu postaju izraženija. Na taj način dolazi do pojave lokalizovanih elektronskih stanja (slike 3.4.4b,c) čija je verovatnoća najveća na spoju dva filma i naglo opada ka njihovoj unutrašnjosti, pri čemu se broj tih stanja povećava sa porastom  $W$ . Analizom zakona disperzije pokazano je da ta stanja izlaze van granica balkovske energetske zone.

Kod superrešetke sa parnim brojem slojeva javlja se simetrija prostorne raspodele elektrona. Prostorna raspodela za niže energije ista je kao i odgovarajuća za više energije (potpuno su iste raspodele najniže (poslednje) i najviše (prve) energije, zatim pretposlednje i druge itd.). Tako će za ovu superrešetku (gde se javlja simetrija zakona disperzije u odnosu na pravu  $\hbar\omega/\tilde{W} = 2$ ) uvek pri  $W > \tilde{W}$ , za centar I Brilloune zone doći do pojave kako donjih (za najniže energije), tako i gornjih (za najviše energije) lokalizovanih stanja (slike 3.4.4b,c). Na granici I Brilloune zone ova stanja će se pojaviti samo pri dovoljno velikoj interakciji  $W$  (npr.  $W = 1,5\tilde{W}$ ), dok pri relativno maloj razlici između elektronskih transfera (npr.  $W = 1,1\tilde{W}$ , slika 3.4.5e) neće doći do pojave ovih stanja.

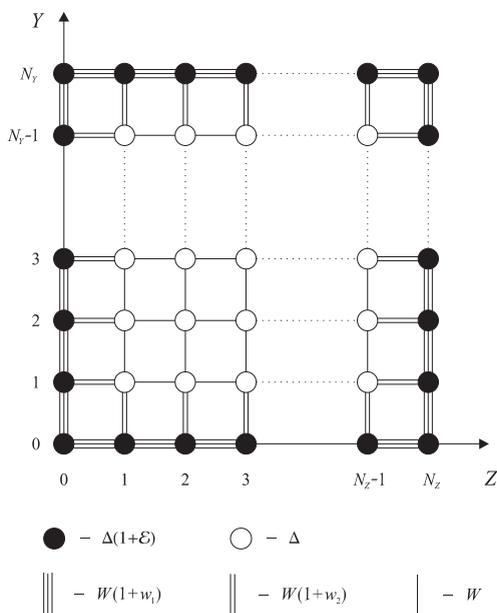


Slika 3.4.5: Prostorna raspodela elektrona za kraj Brilloune zone u superrešetki sa parnim (levo) i neparnim (desno) brojem slojeva

Ukoliko je broj slojeva superrešetke neparan, dolazi do pojave ogledalske simetrije u odnosu na centar i granicu I Brillueneve zone (raspodele za najniže energije u centru I Brillueneve zone su iste kao i odgovarajuće raspodele za najviše energije na njenoj granici). Zbog toga će kod ove superrešetke, kod koje se javlja simetrija disperzionih krivih u odnosu na tačku:  $k_z = \pi/[2\tilde{a}(n_a + n_b)]$ ,  $\hbar\omega/\tilde{W} = 2$ , uvek pri  $W > \tilde{W}$  doći do pojave gornjih i/ili donjih lokalizovanih elektronskih stanja (slike 3.4.4b,c). Tako npr. pri  $W = 1, 1\tilde{W}$  na granici I Brillueneve zone neće doći do pojave donjih lokalizovanih elektronskih stanja (slika 3.4.5e), ali će doći do pojave gornjeg lokalizovanog stanja, što je prikazano na slici 3.4.4b (tu je ustvari, prikazana prostorna raspodela elektrona za najnižu energiju u centru I Brillueneve zone i najvišu na njenoj granici).

### 3.5 Elektroni u kvantnim žicama

Kvantne žice i kvantne tačke su kvazijednodimenzioni i kvazinuladimenzioni sistemi ograničeni u dva i tri pravca ( $y$  i  $z$  – žice,  $x, y$  i  $z$  – tačke). Ovde ćemo posmatrati simetrično perturbovanu kvantnu žicu i idealnu kvantnu tačku (ne uračunava se promena površinskih parametara) kubne kristalne strukture.



Slika 3.5.1: Presek modela kvantne žice

### 3.5.1 Spektri i stanja elektrona u kvantnim žicama

Posmatra se kvantna žica proste kubne kristalne strukture. Dimenzije žice su takve da je ona u  $x$  pravcu beskonačna, a u  $y$  i  $z$  pravcima ima konačnu debljinu ( $L_1$  i  $L_2$ ). Znači da ovaj sistem poseduje dve granične površine paralelne  $XZ$  ravnima i to za:  $y = 0$  i  $y = L_1$  i dve granične površine paralelne  $XY$  ravnima za:  $z = 0$  i  $z = L_2$  (slika 3.5.1).

Analizu elektronskog podsistema u simetrično perturbovanoj kvantnoj žici započinjemo od standardnog elektronskog hamiltonijana u harmonijskoj aproksimaciji i aproksimaciji najbližih suseda [44–46,70–75]:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{m_x} \sum_{m_y=0}^{N_y} \sum_{m_z=0}^{N_z} a_{m_x m_y m_z}^+ \left[ \Delta_{n_y n_z} a_{m_x m_y m_z} - \right. \\
 & - W (a_{m_x+1, m_y m_z} + a_{m_x-1, m_y m_z}) - \\
 & - W_{n_y n_z; n_y+1, n_z} a_{m_x m_y+1, m_z} - W_{n_y n_z; n_y-1, n_z} a_{m_x m_y-1, m_z} - \\
 & \left. - W_{n_y n_z; n_y n_z+1} a_{m_x m_y, m_z+1} - W_{n_y n_z; n_y n_z-1} a_{m_x m_y, m_z-1} \right], \quad (3.5.1)
 \end{aligned}$$

gde je:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{n_y n_z} = & \Delta \left[ 1 + \varepsilon (\delta_{n_y, 0} + \delta_{n_z, 0} + \delta_{n_y, N_y} + \delta_{n_z, N_z} - \right. \\
 & \left. - \delta_{n_y n_z, 00} - \delta_{n_y n_z, N_y N_z} - \delta_{n_y n_z, 0 N_z} \delta_{n_y n_z, N_y 0}) \right],
 \end{aligned}$$

energija elektrona lokalizovanog na čvoru rešetke  $\vec{n}$  (pri čemu se  $\Delta$  odnosi na balk-kristal), dok su matricni elementi elektronskog transfera između slojeva:

$$\begin{aligned}
 W_{n_y n_z; n_y+1, n_z} &= W \left[ 1 + w_1 (\delta_{n_z, 0} + \delta_{n_z, N_z}) + \right. \\
 & \left. + w_2 (1 - \delta_{n_z, 0} - \delta_{n_z, N_z}) (\delta_{n_y, 0} + \delta_{n_y, N_y-1}) \right]; \\
 W_{n_y n_z; n_y-1, n_z} &= W \left[ 1 + w_1 (\delta_{n_z, 0} + \delta_{n_z, N_z}) + \right. \\
 & \left. + w_2 (1 - \delta_{n_z, 0} - \delta_{n_z, N_z}) (\delta_{n_y, 1} + \delta_{n_y, N_y}) \right]; \\
 W_{n_y n_z; n_y, n_z+1} &= W \left[ 1 + w_1 (\delta_{n_y, 0} + \delta_{n_y, N_y}) + \right. \\
 & \left. + w_2 (1 - \delta_{n_y, 0} - \delta_{n_y, N_y}) (\delta_{n_z, 0} + \delta_{n_z, N_z-1}) \right]; \\
 W_{n_y n_z; n_y, n_z-1} &= W \left[ 1 + w_1 (\delta_{n_y, 0} + \delta_{n_y, N_y}) + \right. \\
 & \left. + w_2 (1 - \delta_{n_y, 0} - \delta_{n_y, N_y}) (\delta_{n_z, 1} + \delta_{n_z, N_z}) \right],
 \end{aligned}$$

( $W$  je konstanta elektronskog transfera neograničenog kristala). Perturbacioni parametar  $\varepsilon$  opisuje relativnu promenu energije elektrona  $\Delta$  na graničnim slojevima žice, dok  $w_1$  i  $w_2$  izražavaju promenu energetskeg transfera na površinskim i njima sususednim slojevima žice, respektivno.

Pošto su granične površine kvantne žice uzete normalno na  $y$  i  $z$  pravce, indeksi slojeva  $n_y$  i  $n_z$  u (3.5.1) uzimaju vrednosti  $n_y = 0, 1, 2, \dots, N_y$ ;  $n_z = 0, 1, 2, \dots, N_z$ ,

gde je  $N_{y/z} \in [2, 20]$ . Indeks  $n_x$ , koji određuje položaj atoma u svakom sloju, može imati proizvoljne celobrojne vrednosti (praktično, od  $-\infty$ , do  $+\infty$ ).

Svojstva posmatranog elektronskog sistema analiziraćemo pomoću jednočestične antikomutatorske Grinove funkcije (3.2.2) sa jednačinom kretanja (3.2.3). Standardnom procedurom [44–46], najpre se izračunavaju komutatori  $[a_{\vec{n}}(t), H]$ , a zatim primenjuje potpuna vremenska i delimična prostorna (zbog ograničenosti sistema) Furijske transformacije, nakon čega se dobija sistem od  $(N_y + 1) \times (N_z + 1)$  diferencijalnih algebarskih jednačina, čiji se opšti oblik može predstaviti u sledećoj kompaktnoj formi:

$$\begin{aligned}
& G_{n_y-1, n_z; m_y m_z} [1 + w_1 (\delta_{n_z, 0} + \delta_{n_z, N_z}) + \\
& \quad + w_2 (1 - \delta_{n_z, 0} - \delta_{n_z, N_z}) (\delta_{n_y, 1} + \delta_{n_y, N_y})] + \\
& + G_{n_y+1, n_z; m_y m_z} [1 + w_1 (\delta_{n_z, 0} + \delta_{n_z, N_z}) + \\
& \quad + w_2 (1 - \delta_{n_z, 0} - \delta_{n_z, N_z}) (\delta_{n_y, 0} + \delta_{n_y, N_y-1})] + \\
& + G_{n_y n_z - 1; m_y m_z} [1 + w_1 (\delta_{n_y, 0} + \delta_{n_y, N_y}) + \\
& \quad + w_2 (1 - \delta_{n_y, 0} - \delta_{n_y, N_y}) (\delta_{n_z, 1} + \delta_{n_z, N_z})] + \\
& + G_{n_y n_z + 1; m_y m_z} [1 + w_1 (\delta_{n_y, 0} + \delta_{n_y, N_y}) + \\
& \quad + w_2 (1 - \delta_{n_y, 0} - \delta_{n_y, N_y}) (\delta_{n_z, 0} + \delta_{n_z, N_z-1})] + \\
& + \varrho G_{n_y n_z; m_y m_z} \left[ 1 + \frac{\Delta}{W} \varepsilon (\delta_{n_y, 0} + \delta_{n_z, 0} + \delta_{n_y, N_y} + \delta_{n_z, N_z} - \right. \\
& \quad \left. - \delta_{n_y n_z, 00} - \delta_{n_y n_z, N_y N_z} - \delta_{n_y n_z, 0 N_z} \delta_{n_y n_z, N_y 0}) \right] = \mathcal{K}_{n_y n_z},
\end{aligned} \tag{3.5.2}$$

gde su uvedene oznake:

$$\varrho = \frac{\hbar\omega - \Delta}{W} + 2 \cos a_x k_x, \quad \mathcal{K}_{n_y n_z} = \frac{i\hbar}{2\pi W} \delta_{n_y n_z; m_y m_z}. \tag{3.5.3}$$

Ovo je zapravo 2D sistem jednačina (posebno po  $n_y$  i svaka posebno po  $n_z$ ) i sadrži ukupno  $(N_y + 1) \times (N_z + 1)$  nepoznatih Grinovih funkcija koje se, na osnovu opštih algebarskih stavova, izražavaju kao:  $G_{n_y n_z; m_y m_z} = \frac{D_{n_y n_z; m_y m_z}}{D_{N_y+1, N_z+1}}$ , gde  $D_{n_y n_z; m_y m_z}$  predstavlja odgovarajuću „zamensku” determinantu, a  $D_{N_y+1, N_z+1} \equiv D$ , upravo 2D determinantu sistema.

Nalaženje spektralnih težina, odnosno prostorne raspodele elektrona po slojevima kvantne žice započinje se od sistema jednačina (3.5.2) napisanog u matricnoj formi:  $\hat{D}\hat{\mathcal{G}} = \hat{\mathcal{K}}$  gde je  $\hat{D}$  matrica reda  $(N_y + 1) \times (N_z + 1)$ , dok  $\hat{\mathcal{G}}$  i  $\hat{\mathcal{K}}$  predstavljaju vektore Grinovih funkcija i kronekerovih simbola [46]. Primenom inverzne matrice  $\hat{D}^{-1}$  dobija se:  $\hat{\mathcal{G}} = \hat{D}^{-1}\hat{\mathcal{K}}$ , odnosno:

$$\begin{aligned}
G_{n_y n_z; m_y m_z} &= \frac{1}{D} \sum_{q_z} \sum_{q_z} D_{n_y n_z; q_y q_z} \mathcal{K}_{q_y q_z; m_y m_z} = \\
&= \frac{1}{D} \frac{i\hbar}{2\pi W} \sum_{q_z} \sum_{q_z} D_{n_y n_z; q_y q_z} \delta_{q_y q_z; m_y m_z},
\end{aligned} \tag{3.5.4}$$

gde su  $D_{n_y n_z; q_y q_z}$  kofaktori determinante sistema (3.5.2). Kao i u prethodnim slučajevima računamo samo diajgonalne Grinove funkcije  $G_{n_y n_z; n_y n_z}$  [46]:

$$G_{n_y n_z; n_y n_z} = \frac{i\hbar}{2\pi W} \sum_{\nu=1}^{(N_y+1) \times (N_z+1)} \frac{g_{n_y n_z; n_y n_z}(\varrho_\nu)}{\varrho - \varrho_\nu}. \quad (3.5.5)$$

Spektralne težine  $g_{n_y n_z; n_y n_z}(\varrho)$  odatle su:

$$g_{n_y n_z; n_y n_z}(\varrho) = \frac{D_{n_y n_z; n_y n_z}(\varrho_\nu)}{\frac{d}{d\varrho} D(\varrho)|_{\varrho=\varrho(\nu)}}. \quad (3.5.6)$$

Nalaženje elektronskih energija svodi se na rešavanje uslova  $D = 0$ . Ovaj uslov može se analitički rešiti samo u slučaju  $\varepsilon = 0$ ,  $w_1 = w_2 = 0$ , što bi odgovaralo kvantnoj žici koja je „isečena” iz beskonačne strukture. U ovom slučaju zakon disperzije ima oblik [44–46]:

$$\hbar\omega_{k_x \nu_y \nu_z} = \Delta - 2W \left( \cos ak_x + \cos \frac{\pi \nu_y}{N_y + 2} + \cos \frac{\pi \nu_z}{N_z + 2} \right), \quad (3.5.7)$$

gde kvantni broj  $\nu_\alpha$  ( $\alpha = y, z$ ), uzima vrednosti  $\nu_\alpha \in [1, N_\alpha + 1]$ . Vidi se da kvazi-impuls elektrona u kvantnim žicama uzima diskretne vrednosti u  $y$  i  $z$  pravcima, dok je u  $x$  pravcu praktično kontinualan.

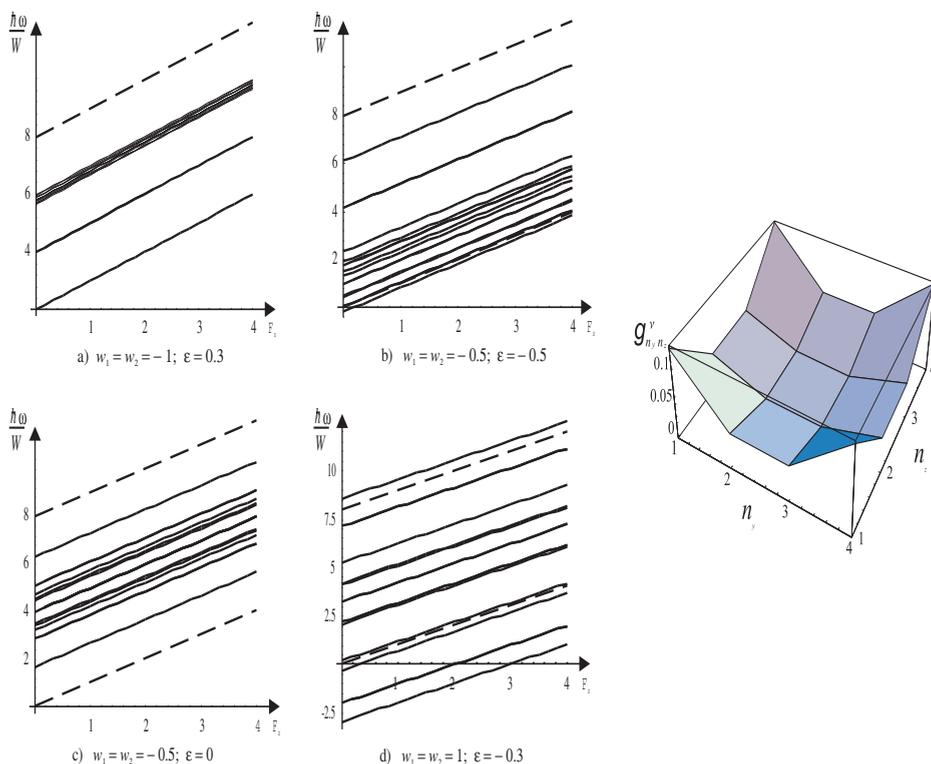
Takođe se uočava da je minimalna energija elektrona različita od nule (kada je  $k_x^{\min} = 0$ ), odnosno da se u energetsom spektru javlja donji energetski gep:

$$g \approx W \left[ \left( \frac{\pi}{N_y + 2} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2 \right]. \quad (3.5.8)$$

Vidi se, kao i u slučaju kristalnog filma, da veličina eneretskog gepa zavisi od dimenzija uzoraka (opadaju sa povećanjem dimenzija), ali da je to kod kvantnih žica izraženije jer poseduju dva ograničenja.

U opštem slučaju zakon disperzije se nalazi numerički za zadate vrednosti perturbacionih parametara  $\varepsilon$ ,  $w_1$ ,  $w_2$  i broj slojeva žice  $N_y$  i  $N_z$ . Na slikama 3.5.2a-d prikazani su rezultati numeričke analize za kvantnu žicu sa  $(N_y + 1) \times (N_z + 1) = 4 \times 4$  slojeva. Ispitan je uticaj perturbacionih parametara na energetski spektar elektrona. Ono što se odmah uočava, jeste da je energetska zona kvantne žice izrazito diskretna. Diskretizacija komponente talasnog vektora javlja se u pravcima duž kojih je posmatrani sistem aograničen. Broj diskretnih energetskih stanja bi, po analogiji sa modelom kristalnog filma, trebalo da bude jednak broju slojeva žice. Međutim, ovde je uočeno da je broj stanja manji od očekivanog, jer su neki od energetskih nivoa (u zavisnosti od vrednosti perturbacionih parametara) degenerisani ili su toliko blisko raspoređeni da čine jednu, praktično kontinualnu, mini energetska zonu.

Povećanjem energije elektrona lokalizovanih na površinskim i njima susjednim slojevima (parametri  $w_1$  i  $w_2$ ) ceo spektar se širi, dok se povećanjem energije elektronskog transfera (parametar  $\varepsilon$ ) pomera ka višim energijama. Ukoliko je energija elektrona na površinskim slojevima jača od balkovske ( $\varepsilon > 0$ ), veći broj stanja grupisan je na višim energijama (slika 3.5.2a), a ukoliko je slabija ( $\varepsilon < 0$ ), veći broj stanja grupisan je na nižim energijama (slika 3.5.2b). Kada je  $\varepsilon = 0$  najveći broj stanja nalazi se na sredini energetske zone (slika 3.5.2c). Sa smanjenjem energetske zone ova grupisana stanja postaju sve bliskija, tako da za dovoljno male vrednosti parametara  $w_1$  i  $w_2$  mogu obrazovati jednu mini zonu (slika 3.5.2a). Za neke vrednosti perturbacionih parametara celokupna energetska zona kvantne žice nalazi se unutar dozvoljene energetske zone idealnog kristala, kada se pojavljuju energetske gepovi (slike 3.5.2a,c).



Slika 3.5.2: Elektronski zakon disperzije u kvantnoj žici (levo i sredina) i prostorna raspodela elektrona u kvantnoj žici (desno)

Pogodnim izborom perturbacionih parametara može se postići da neka od elektronskih stanja izađu van najviše i/ili najniže balkovske energije, kada se dobijaju lokalizovana stanja. U slučaju kada je energija elektrona na površinskim slojevima približno jednaka balkovskoj energetske vrednosti (parametar  $\varepsilon \in [-0, 3; 0, 3]$ ), a

energetski transfer elektrona znatno jači od balkovskog ( $w_{1/2} > 0,6$ ) dolazi do istovremene pojave donjih i gornjih lokalizovanih stanja (iznad i ispod balkovskih granica), što je prikazano na slici 3.5.2d.

Egzistencija lokalizovanih stanja dokazana je ispitivanjem prostorne raspodele elektrona [46]. Verovatnoće nalaženja ovih stanja najviše su na graničnim slojevima kvantne žice i opađu ka njenoj unutrašnjosti. Pojava donjih lokalizovanih stanja prikazana je na slici 3.5.3 – sasvim desno, za vrednosti perturbacionih parametara:  $\varepsilon = -0,3$  i  $w_1 = w_2 = 1$ .

## 3.6 Elektroni u kvantnim tačkama

Proučavanje elektronskog ponašanja u praktično 1D strukturama – kvantnim tubama (kvantnim žicama ili nanogredicama) kao i u kvantnim tačkama (0D) vrlo je popularna istraživačka tema. Praktično je većina aspekata elektronske teorije nanotuba već dobro proanalizirana [76–85].

Poenta svih ovih izučavanja je formulacija metoda Grinovich ili talasnih funkcija pogodnih za analizu sistema sa veoma narušenom prostornom simetrijom. No, mora se istaći da ovo nije nimalo jednostavan problem jer za strukture sa narušenom simetrijom (kakve su nano ili kvantne strukture) talasne ili Grinove funkcije (GF) zavise od dve koordinate, zasebno.<sup>15</sup> Pokušaji primene GF na analizu sistema sa narušenom simetrijom do sada su se svodili na pronalaženje GF sa jednakim konfiguracionim indeksima [76,77].

Potpuno je jasno da fizičke osobine struktura sa narušenom translacionom simetrijom moraju da zavise od položaja, tj. od koordinata. To važi i za elektronski udeo [78–80]: Holova konstanta, pokretljivost elektrona, vremena relaksacije i ostale karakteristike zavise od trenutnog prostornog položaja.

### 3.6.1 Pravougaone kvantne tačke

Kod kvantnih tački koje, kao što je rečeno, predstavljaju kvantne sisteme u sva tri kristalografska pravca, uvodimo sledeće granične uslove u jednačinu kretanja (3.2.3):  $\Delta_{n_x n_y n_z} = 0$ ,  $W_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z} = 0$  i  $G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}(\omega) = 0$  za:  $n_x < 0$  i  $n_x > N_x$ ,  $n_y < 0$  i  $n_y > N_y$  i  $n_z < 0$  i  $n_z > N_z$ , pri čemu indeksi uzimaju vrednosti:  $n_{x/y/z} = 0, 1, 2, \dots, N_{x/y/z}$ , a  $N_{x/y/z} \in [2, 20]$ .

Istim postupkom izračunavanja kao kod napred analiziranih niskodimenzionih struktura, uvođenjem delimične prostorne Furije transformacije [40,44,81–85], dobija se sistem od  $(N_x + 1) \times (N_y + 1) \times (N_z + 1)$  nehomogenih algebarsko-diferencnih jednačina (sa isto toliko nepoznatih Grinovich funkcija), čiji je opšti oblik:

$$G_{n_x-1, n_y n_z; m_x m_y m_z} + G_{n_x+1, n_y n_z; m_x m_y m_z} + \\ + G_{n_x n_y-1, n_z; m_x m_y m_z} + G_{n_x n_y+1, n_z; m_x m_y m_z} +$$

<sup>15</sup>U idealnim strukturama GF zavise samo od razlike koordinata, što praktično znači da u balk-strukturama GF imaju samo jednu konfiguracionu karakteristiku.

$$\begin{aligned}
& + G_{n_x n_y n_z - 1; m_x m_y m_z} + G_{n_x n_y n_z + 1; m_x m_y m_z} + \\
& + \varrho G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z} = \mathcal{K}_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z},
\end{aligned} \tag{3.6.1}$$

gde su uvedene oznake:

$$\varrho = \frac{\hbar\omega - \Delta}{W}; \quad \mathcal{K}_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z} = \frac{i\hbar}{2\pi W} \delta_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}. \tag{3.6.2}$$

Ovaj sistem jednačina je zapravo „trodimenzioni” (posebno po  $n_x$ ,  $n_y$  i  $n_z$ ). Nepoznate Grinove funkcije izražavaju se kao:

$$G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z} = \frac{D_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}}{D_{N_x+1, N_y+1, N_z+1}},$$

gde  $D_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}$  predstavlja odgovarajuću „zamensku” determinantu, a  $D_{N_x+1, N_y+1, N_z+1} \equiv D - 3D$  determinantu sistema.

Rešavanjem uslova  $D = 0$  dobija se analitički oblik zakona disperzije u idealnim kvantnim tačkama:

$$\hbar\omega_{\nu_x \nu_y \nu_z} = \Delta - 2W \left( \cos \frac{\pi\nu_x}{N_x + 2} + \cos \frac{\pi\nu_y}{N_y + 2} + \cos \frac{\pi\nu_z}{N_z + 2} \right), \tag{3.6.3}$$

gde kvantni broj  $\nu_{alpha}$ ,  $\alpha = (x, y, z)$  uzima vrednosti  $\nu_{alpha} \in [1, N - \alpha + 1]$ . Vidi se da, kao i u slučaju kristalnog filma i kvantnih žica, kvaziimpuls elektrona uzima diskretne vrednosti u ograničenim pravcima. Minimalna energija je i u ovom slučaju različita od nule, odnosno energetski spektar poseduje donji energetski gep:

$$g \approx W \left[ \left( \frac{\pi}{N_x + 2} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{N_y + 2} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2 \right]. \tag{3.6.4}$$

Ovde je potvrđena prethodna tvrdnja da je pojava gepova isključiva posledica ograničenosti sistema. Kao što se iz ovih izraza vidi, veličina gepova zavisi od dimenzija sistema, to su gepovi najizraženiji u kvantnim tačkama, zatim kvantnim žicama pa kristalnim filmovima, dok se kod neograničenih kristala ne pojavljuju [16]. Povećanjem dimenzija sistema veličine gepova opadaju, pa je njihova dimenzija vezana samo za ultratanke strukture.

### 3.6.2 Cilindrične nanotačke

Mi analiziramo naelektrisanja u cilindričnoj kvantnoj tački. Elektronski hamiltonijan pojednostavljenog Habardovog modela [86–89] ima sledeći oblik:

$$\begin{aligned}
H = & \frac{1}{2} \sum_{m,n} (W_{m,n;m+1,n} + W_{m,n;m-1,n} + \\
& + W_{m,n;m,n+1} + W_{m,n;m,n-1}) a_{mn}^+ a_{mn} - \\
& - \frac{1}{2} \sum_{n,m} a_{m,n}^+ (W_{m,n;m+1,n} a_{m+1,n} + W_{m,n;m-1,n} a_{m-1,n} + \\
& + W_{m,n;m,n+1} a_{m,n+1} + W_{m,n;m,n-1} a_{m,n-1})].
\end{aligned} \tag{3.6.5}$$

U ovoj formuli indeks  $m$  se menja duž  $z$ -ose i definiše položaj diska. Indeks  $n$  označava atome u disku. U disku je zastupljena ciklična simetrija [90], zbog čega indeksi uzimaju vrednosti:  $m = 0, 1, 2, 3, \dots, M$ , a  $n = 0, 1, 2, 3, \dots, N$ , gde su  $M$  i  $N$  reda 10. Ovaj hamiltonijan biće uzet u aproksimaciji najbližih suseda [91]:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{m,n} [2(Q + R) a_{mn}^+ a_{mn} - Q (a_{m+1,n} + a_{m-1,n}) - R (a_{m,n+1} + a_{m,n-1})]. \quad (3.6.6)$$

gde je označeno:  $Q \equiv W_{m,n;m\pm 1,n}$  i  $R \equiv W_{m,n;m,n\pm 1}$ .

Operatori  $a^+$  i  $a$  su Fermi-operator kreacije i anihilacije elektrona. Fermi-operatori zadovoljavaju sledeća (dobro poznata) komutatorska pravila<sup>16</sup>:

$$\begin{aligned} \{a_{m,n}, a_{m',n'}^+\} &= \delta_{m,m'} \delta_{n,n'}; & a_{m,n}^2 &= (a_{m,n}^+)^2 = 0; \\ \{a_{m,n}, a_{m',n'}\} &= \{a_{m,n}^+, a_{m',n'}^+\} = 0. \end{aligned}$$

Korišćenjem ovih relacija nalazimo sledeći komutator:

$$[a_{m,n}, H] = (Q + R) a_{m,n} - \frac{Q}{2} (a_{m+1,n} + a_{m-1,n}) - \frac{R}{2} (a_{m,n+1} + a_{m,n-1}), \quad (3.6.7)$$

koji ćemo kasnije koristiti u proračunima.

### Spektri i stanja elektrona

Sistem će biti analiziran pomoću antikomutatorske Grinove funkcije [88,92]:

$$\Gamma_{m,n;m',n'}(t) = \ll a_{m,n}(t) | a_{m',n'}^+(t) \gg = \Theta(t) \langle \{a_{m,n}(t), a_{m',n'}^+(0)\} \rangle, \quad (3.6.8)$$

gde je  $\Theta(t)$  Heavisajdova step-funkcija. Diferenciranjem ovog izraza po vremenu dobijamo:

$$\frac{d}{dt} \ll a_{m,n}(t) | a_{m',n'}^+(0) \gg = \delta(t) \delta_{m,m'} \delta_{n,n'} + \Theta(t) \langle \{\dot{a}_{m,n}(t), a_{m',n'}^+(0)\} \rangle. \quad (3.6.9)$$

Uz pomoć jednačine kretanja za operator  $a_{m,n}$  u obliku:  $\dot{a}_{m,n}(t) = \frac{1}{i\hbar} [a_{m,n}, H]$ , ona se redukuje u:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \ll a_{m,n}(t) | a_{m',n'}^+(0) \gg &= \\ &= i\hbar \delta_{m,m'} \delta_{n,n'} \delta(t) + (Q + R) \ll a_{m,n}(t) | a_{m',n'}^+(0) \gg - \\ &- \frac{Q}{2} \left[ \ll a_{m+1,n}(t) | a_{m',n'}^+(0) \gg \ll a_{m-1,n}(t) | a_{m',n'}^+(0) \gg \right] - \\ &- \frac{R}{2} \left[ \ll a_{m,n+1}(t) | a_{m',n'}^+(0) \gg \ll a_{m,n-1}(t) | a_{m',n'}^+(0) \gg \right]. \end{aligned} \quad (3.6.10)$$

<sup>16</sup>Velike zagrade označavaju antikomutator.

Sada ovde primenimo Furije-transformaciju vreme-frekvencija:

$$\Gamma_{m,n;m',n'}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \Gamma_{m,n;m',n'}(\omega) e^{-i\omega t}; \quad \delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t},$$

nakon čega se dobija:

$$\begin{aligned} & Q [\Gamma_{m+1,n;m',n'}(\omega) + \Gamma_{m-1,n;m',n'}(\omega)] + \\ & + R [\Gamma_{m,n+1;m',n'}(\omega) + \Gamma_{m,n-1;m',n'}(\omega)] + \\ & + 2 (E - Q - R) \Gamma_{m,n;m',n'}(\omega) = \frac{i\hbar}{\pi} \delta_{m,m'} \delta_{n,n'}. \end{aligned} \quad (3.6.11)$$

Elektroni u disku zadovoljavaju pravilo cikličnosti [93], pa se GF mogu izraziti preko periodične (harmonijske, npr. kosinusne) funkcije:

$$\Gamma_{m,n;m',n'}(\omega) = \sum_{\nu=0}^N G_{m,m'}(\omega, \nu) \cos\left(\frac{2\pi n}{N+1} \nu\right) \cos\left(\frac{2\pi n'}{N+1} \nu\right). \quad (3.6.12)$$

Kako je pokazano u [93], važe sledeća pravila:

$$\delta_{n,n'} = \begin{cases} \frac{1}{N+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} \cos\left(\frac{2\pi n}{N+1} \nu\right) \cos\left(\frac{2\pi n'}{N+1} \nu\right), & \frac{2\nu}{N+1} - \text{ceo broj}; \\ \frac{2}{N+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} \cos\left(\frac{2\pi n}{N+1} \nu\right) \cos\left(\frac{2\pi n'}{N+1} \nu\right), & \frac{2\nu}{N+1} - \text{nije ceo}. \end{cases} \quad (3.6.13)$$

Pomoću ovoga i primenom prethodne transformacije, jednačina (3.6.11) prelazi u:

$$\begin{aligned} & \frac{Q}{2} [G_{m+1,m'}(\omega, \nu) + G_{m-1,m'}(\omega, \nu)] + \\ & + \left\{ E - R \left[ 1 - \cos\left(\frac{2\pi \nu}{N+1}\right) \right] - Q \right\} G_{m,m'}(\omega, \nu) = \\ & = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{m,m'} \begin{cases} \frac{1}{N+1}, & \frac{2\nu}{N+1} - \text{ceo broj}; \\ \frac{2}{N+1}, & \frac{2\nu}{N+1} - \text{nije ceo}. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.6.14)$$

U cilju pojednostavljenja notacije, uvodimo sledeće oznake:

$$\begin{aligned} \rho & \equiv E - R \left[ 1 - \cos\left(\frac{2\pi \nu}{N+1}\right) \right] - Q; \\ F_{m,m'} & \equiv \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{m,m'} \begin{cases} \frac{1}{N+1}, & \frac{2\nu}{N+1} - \text{ceo broj}; \\ \frac{2}{N+1}, & \frac{2\nu}{N+1} - \text{nije ceo}, \end{cases} \end{aligned} \quad (3.6.15)$$

kao i  $G_{m,m'}(\omega, \nu) \equiv G_{m,m'}$ .

Uzimajući u obzir da su diskovi sa indeksima  $m = -1$  i  $m = M + 1$  odsutni, dobijena diferencna jednačina:

$$\frac{Q}{2} (G_{m+1,m'} + G_{m-1,m'}) + \rho G_{m,m'} = F_{m,m'} \quad (3.6.16)$$

prelazi u tri podsistema diferencnih jednačina:

- za  $m = 0$

$$\frac{Q}{2} G_{1,m'} + \rho G_{0,m'} = F_{0,m'}; \quad (3.6.17)$$

- za  $m = 1, 2, 3, \dots, M - 1$

$$\frac{Q}{2} (G_{m+1,m'} + G_{m-1,m'}) + \rho G_{m,m'} = F_{m,m'}; \quad (3.6.18)$$

- za  $m = M$

$$\frac{Q}{2} G_{M-1,m'} + \rho G_{M,m'} = F_{M,m'}. \quad (3.6.19)$$

Sada ćemo  $G_{m,m'}$  potražiti u formi:

$$G_{m,m'} = \sum_{\mu} \alpha_{\mu,m'} [A_{\mu} \sin(m+1) \xi_{\mu} + B_{\mu} \sin m \xi_{\mu}], \quad (3.6.20)$$

uz  $\alpha_{m'}(\mu, \nu, \omega) \equiv \alpha_{\mu,m'}$ . Odavde je očigledno važenje relacije:

$$G_{m+1,m'} + G_{m-1,m'} = \sum_{\mu} 2 \cos \xi_{\mu} \alpha_{\mu,m'} [A_{\mu} \sin(m+1) \xi_{\mu} + B_{\mu} \sin m \xi_{\mu}].$$

Zamenom (3.6.20) u (3.6.18), dobijamo opštu jednačinu:

$$\sum_{\mu} \alpha_{\mu,m'} (Q \cos \xi_{\mu} + \rho) [A_{\mu} \sin(m+1) \xi_{\mu} + B_{\mu} \sin m \xi_{\mu}] = F_{m,m'}, \quad (3.6.21)$$

a kada GF  $G_{0,m'}$  i  $G_{1,m'}$  iz (3.6.20) zamenimo u (3.6.17) dobićemo jednačinu koja treba da bude ekvivalentna ovoj poslednjoj. Tako dobijamo  $B_{\mu} = 0$  i:

$$\sum_{\mu} \alpha_{\mu,m'} (Q \cos \xi_{\mu} + \rho) A_{\mu} \sin \xi_{\mu} = F_{0,m'}. \quad (3.6.22)$$

U granični podsistem (3.6.19) zamenimo  $B_{\mu} = 0$  i dobijamo:

$$G_{M-1,m'} = \sum_{\mu} \alpha_{\mu,m'} A_{\mu} \sin M \xi_{\mu}; \quad G_{M,m'} = \sum_{\mu} \alpha_{\mu,m'} A_{\mu} \sin(M+1) \xi_{\mu}, \quad (3.6.23)$$

a zamenom ovoga u (3.6.21), sledi relacija:

$$\sum_{\mu} \alpha_{\mu,m'} \left[ \frac{Q}{2} \frac{\sin M \xi_{\mu}}{\sin(M+1) \xi_{\mu}} + \rho \right] A_{\mu} \sin \xi_{\mu} = F_{m,m'}, \quad (3.6.24)$$

koja važi ako je:

$$\begin{aligned} \frac{\sin M \xi_\mu}{\sin(M+1) \xi_\mu} &= 2 \cos \xi_\mu \Rightarrow \sin(M+2) \xi_\mu = 0; \\ \Rightarrow \xi_\mu &= \frac{\pi \mu}{M+2}; \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, M+1. \end{aligned}$$

Na taj način, tri podsistema diferencnih jednačina redukuju se u jedan sistem:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu=1}^{M+1} \alpha_{\mu, m'} [Q \cos \xi_\mu + \rho] A_\mu \sin(m+1) \xi_\mu &= F_{m, m'}; \\ \xi_\mu &= \frac{\pi \mu}{M+2}; \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, M+1. \end{aligned} \quad (3.6.25)$$

Nije teško pokazati da se Kronekerov simbol može izraziti preko sledeće relacije:

$$\begin{aligned} \delta_{m, m'} &= \frac{2}{M+2} \sum_{\mu=1}^{M+1} \sin(m+1) \xi_\mu \sin(m'+1) \xi_\mu; \\ \xi_\mu &= \frac{\pi \mu}{M+2}; \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, M+1. \end{aligned}$$

Uzimajući:  $A_\mu = \frac{2}{M+2}$ , kao i

$$\begin{aligned} \alpha_{\mu, m'} &\equiv \alpha_{m'}(\mu, \nu, \omega) = \\ &= g_\mu(\mu, \nu, \omega) \frac{2 \sin(m'+1) \xi_\mu}{M+2} \cdot \begin{cases} \frac{1}{N+1}, & \frac{2\nu}{N+1} & - \text{ceo broj;} \\ \frac{2}{N+1}, & \frac{2\nu}{N+1} & - \text{nije ceo,} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.6.26)$$

te ako se to primeni na izraz (3.6.25), dobija se:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu=1}^{M+1} [Q \cos \xi_\mu + \rho] g_\mu(\nu, \omega) \sin(m+1) \xi_\mu \sin(m'+1) \xi_\mu \cdot \\ \cdot \begin{cases} \frac{1}{N+1}, & \frac{2\nu}{N+1} & - \text{ceo broj;} \\ \frac{2}{N+1}, & \frac{2\nu}{N+1} & - \text{nije ceo,} \end{cases} = \\ = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{2}{M+2} \sum_{\mu=1}^{M+1} \sin(m+1) \xi_\mu \sin(m'+1) \xi_\mu \cdot \\ \cdot \begin{cases} \frac{1}{N+1}, & \frac{2\nu}{N+1} & - \text{ceo broj;} \\ \frac{2}{N+1}, & \frac{2\nu}{N+1} & - \text{nije ceo.} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.6.27)$$

Iz ovih jednakosti, a na osnovu relacije (3.6.15), sledi:

$$g_{\mu}(\mu, \nu, \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{1}{Q \cos \xi_{\mu} + \rho} = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - \omega_{\mu, \nu}}, \quad (3.6.28)$$

a na osnovu toga izvodi se zakon disperzije elektrona u cilindričnoj kvantnoj tački:

$$\begin{aligned} E_{\mu, \nu} \equiv \hbar \omega_{\mu, \nu} &= Q \left( 1 - \cos \frac{\pi \mu}{M+2} \right) + R \left( 1 - \cos \frac{2\pi \nu}{N+1} \right) = \\ &= 2 \left[ Q \sin^2 \frac{\pi \mu}{2(M+2)} + R \sin^2 \frac{\pi \nu}{N+1} \right]. \end{aligned} \quad (3.6.29)$$

Pošto smo se bavili antikomutatorskom GF, spektralna intenzivnost će biti [59,63]:

$$I_g(\omega) = \frac{g(\mu, \nu, \omega + i\delta) - g(\mu, \nu, \omega - i\delta)}{e^{\hbar \omega_{\mu, \nu} / \theta} + 1}, \quad (3.6.30)$$

U daljim proračunima možemo napisati:

$$g(\mu, \nu, \omega \pm i\delta) = \frac{i}{2\pi} \left[ \frac{1}{\omega - \omega_{\mu\nu}} \mp i\pi \delta(\omega - \omega_{\mu, \nu}) \right],$$

tako da sledi:

$$I_g(\omega) = \frac{\delta(\omega - \omega_{\mu, \nu})}{e^{\hbar \omega / \theta} + 1}. \quad (3.6.31)$$

Na osnovu definicije i gore nađenog, impulsna korelaciona funkcija je:

$$\langle a_{\mu\nu}^+(0) a_{\mu\nu}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} I_g(\omega) = \frac{e^{-i\omega_{\mu\nu} t}}{e^{\hbar \omega_{\mu\nu} / \theta} + 1}. \quad (3.6.32)$$

Primenom Kronekerovog simbola sa leve strane ove jednačine, ona prelazi u:

$$\begin{aligned} \langle a_{m'n'}^+(0) a_{mn}(t) \rangle &= \delta_{m,m'} \delta_{n,n'} \langle a_{\mu\nu}^+(0) a_{\mu\nu}(t) \rangle = \\ &= \frac{2}{M+2} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N+1}, \quad \frac{2\nu}{N+1} \text{ - ceo broj} \\ \frac{2}{N+1}, \quad \frac{2\nu}{N+1} \text{ - nije ceo} \end{array} \right\}. \quad (3.6.33) \\ &\cdot \sum_{\mu=1}^{M+1} \sum_{\nu=0}^N \frac{e^{-iE_{\mu, \nu} t / \hbar}}{e^{E_{\mu, \nu} / \theta} + 1} \sin(m+1) \frac{\pi \mu}{M+2} \sin(m'+1) \frac{\pi \mu}{M+2} \cdot \\ &\quad \cdot \cos \nu \frac{2\pi n}{N+1} \cos \nu \frac{2\pi n'}{N+1}. \end{aligned}$$

Pošto se broj elektrona održava, ovde je neophodno uvesti hemijski potencijal:  $e^{E_{\mu, \nu} / \theta} \rightarrow e^{(E_{\mu, \nu} - \chi) / \theta}$ , gde je  $\chi \equiv E_{\max} = 2(Q + R)$ .

Na osnovu sprovedenih analiza, mogu se sumirati sledeći rezultati:

– elektronska stanja u kvantnim tačkama su stojeći talasi, stoga je elektronska

struja jednaka nuli<sup>17</sup>;

– minimalna energija elektrona u ovoj nanotački je:  $E_{\min} = 2Q \sin^2 \frac{\pi}{2(M+2)}$ .

To znači da za troslojnu tačku ( $M = 2$ , sa 3 diska) ona iznosi:  $E_{\min}^{(3)} \approx Q/3$ , a za onu sa 11 diskova ( $M = 11$ ):  $E_{\min}^{(11)} \approx Q/32$ .

### Elektronski udeo u TD cilindrične nanotačke

Na početku, izračunaćemo unutrašnju energiju koristeći standardni definicioni izraz [89], prilagođen sa tri strane prostorno ograničenoj strukturi – cilindričnoj kvantnoj tački:

$$U = \sum_{\mu=1}^{M+1} \sum_{\nu=0}^N \frac{E_{\mu,\nu}}{e^{(E_{\mu,\nu}-\chi)/\theta} + 1}, \quad (3.6.34)$$

pri čemu su veličine  $E_{\mu,\nu}$ ,  $\chi$  i  $\theta$  definisane ranije. Za male argumente harmonijskih funkcija u (3.6.29), zapravo u dugotalasnoj aproksimaciji, on prelazi u:

$$E_{\mu,\nu} = \pi^2 \left[ \frac{Q \mu^2}{2(M+2)^2} + \frac{R \nu^2}{(N+1)^2} \right]. \quad (3.6.35)$$

Pošto brojevi  $M$  i  $N$  nisu veliki ( $M, N \leq 10$ ), u izrazu (3.6.34) možemo preći na kontinuum uzimajući:

$$\sum_{\mu} \rightarrow \frac{2\pi}{Ma} \int_0^{(\mu a)_{\max}} d(\mu a); \quad \sum_{\nu} \rightarrow \frac{2\pi}{Nb} \int_0^{(\nu b)_{\max}} d(\nu b),$$

tako sa dobijamo:

$$U = \frac{4\pi^4}{MNab} \int_0^{(\mu a)_{\max}} d(\mu a) \int_0^{(\nu b)_{\max}} d(\nu b) \times \quad (3.6.36)$$

$$\times \frac{\frac{Q}{2(M+2)^2 a^2} (\mu a)^2 + \frac{R}{(N+1)^2 b^2} (\nu b)^2}{e^{\{Q(\mu a)^2/[2(M+2)^2 a^2] + R(\nu b)^2/[(N+1)^2 b^2] - \chi\}/\theta}},$$

gde je  $a$  rastojanje između dva susedna diska, dok  $b$  dužina veze između dva susedna atoma u disu. Uvođenjem smena:

$$\mu \frac{\pi}{M+2} \sqrt{\frac{Q}{2\theta}} = \xi; \quad \nu \frac{\pi}{N+1} \sqrt{\frac{R}{\theta}} = \eta,$$

<sup>17</sup>Ona ipak može da se pojavi primenom spoljašnjeg elektromagnetnog polja ili zbog prisustva nečistoća ili vakancija.

i primenom niskotemperaturske aproksimacije:  $\lim_{\theta \rightarrow 0} \theta^{-\frac{1}{2}} \rightarrow \infty$ , izraz za unutrašnju energiju transformišemo u:

$$U = \frac{4\pi^2}{MN\sqrt{AB}} \theta^2 \int_0^\infty \int_0^\infty d\xi d\eta \frac{\xi^2 + \eta^2}{e^{\xi^2 + \eta^2 - \chi/\theta} + 1}. \quad (3.6.37)$$

Prelaskom na polarne koordinate  $(\xi, \eta \rightarrow \rho, \phi)$ , ovaj izraz se transformiše u:

$$U = 2\pi \frac{M+2}{M} \frac{N+1}{N} \frac{\theta^2}{\sqrt{QR}} \int_0^\infty \frac{d\rho \rho^3}{e^{\rho^2 - \chi/\theta} + 1}, \quad (3.6.38)$$

koji se može parcijalno integraliti. Tako se konačno dobija:

$$U = \frac{\pi(M+2)(N+1)}{2MN\sqrt{QR}} \left( \chi^2 + \frac{\pi^2}{3} \theta^2 \right). \quad (3.6.39)$$

Na uobičajen način – diferenciranjem ovog izraza po temperaturi ( $\theta \equiv k_B T$ ), dobijamo izraz za elektronski udeo u specifičnoj toploti cilindrične nanotačke:

$$C_v = \frac{\pi^3 k_B^2}{3} \frac{(M+2)(N+1)}{MN\sqrt{QR}} T, \quad (3.6.40)$$

odakle se vidi da je elektronska specifična toplota u niskotemperaturskoj oblasti linearna funkcija temperature.

### Elektronski udeo u elektroprovodnosti cilindrične nanotačke

Sada ćemo odrediti zavisnost koncentracije elektrona, koja „ulazi” u niz električnih karakteristika sistema [88,92]. Zbog toga polazimo od izraza (3.6.33) za  $t = 0$ ,  $m' = m$  i  $n' = n$ :

$$\begin{aligned} \langle a_{m'n'}^+(0) a_{mn}(0) \rangle = & \frac{2}{M+2} \left\{ \begin{array}{cc} \frac{1}{N+1}, & \frac{2\nu}{N+1} \text{ – ceo broj} \\ \frac{2}{N+1}, & \frac{2\nu}{N+1} \text{ – nije ceo} \end{array} \right\} \\ & \cdot \sum_{\mu=1}^{M+1} \sum_{\nu=0}^N \left( e^{E_{\mu,\nu}/\theta} + 1 \right)^{-1} \sin^2(m+1) \frac{\pi \mu}{M+2} \cos^2 \nu \frac{2\pi n}{N+1}. \end{aligned} \quad (3.6.41)$$

S obzirom na mogućnost prelaska na kontinuum zahvaljujući aproksimaciji malih talasnih vektora i sličnih proračuna provedenih kod unutrašnje energije, dobijamo:

$$\begin{aligned} c_e \equiv \langle a_{mn}^+(0) a_{mn}(0) \rangle = & \frac{\pi \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right\}}{MNQ^{3/2}R^{1/2}} \left( \chi^2 + \frac{\pi^2}{6} \theta^2 \right) (m+1)^2; \quad (3.6.42) \\ \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right\} \equiv & \left\{ \begin{array}{l} 1; \quad \text{za } \frac{2\nu}{N+1} \text{ ceo broj} \\ 2; \quad \text{za } \frac{2\nu}{N+1} \text{ neceo broj} \end{array} \right\}; \quad \chi \equiv 2(Q+R). \end{aligned}$$

Kao što je očekivano, elektronske koncentracije zavise od indeksa  $m$  koji označavaju diskove u cilindričnoj tubi.<sup>18</sup>

Zaključujući ove analize nalazimo izraz za Holovu konstantu za metalne strukture [78,95]:

$$R_H \equiv \frac{1}{e c_e} = \left[ \frac{\frac{e}{\pi} \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right\}}{MNQ^{3/2}R^{1/2}} \left( \chi^2 + \frac{\pi^2}{6} \theta^2 \right) (m+1)^2 \right]^{-1}, \quad (3.6.43)$$

kao i izraz za električnu provodnost [96]:

$$\sigma_e \equiv \frac{e \tau}{2m_e R_H} = \frac{e^2 \pi \tau}{2m_e} \frac{\pi \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right\}}{MNQ^{3/2}R^{1/2}} \left( \chi^2 + \frac{\pi^2}{6} \theta^2 \right) (m+1)^2. \quad (3.6.44)$$

Kao što se može videti, Holova konstanta se menja (smanjuje) sa diska na disk, u skladu sa kvadratnom zakonitošću. Električna svojstva se menjaju, ali povećavaju, takođe, po istoj zakonitosti.

### 3.7 Zaključna razmatranja

U ovom delu su istraženi i analizirani energetske spektri (moguća energetska stanja) elementarnih nosilaca naelektrisanja u kristalnim, idealnim beskonačnim i ograničenim kvantnim mikrostrukturama (ultratanki filmovi, superrešetke, kvantne žice i tačke), na osnovu čega se došlo do sledećih važnijih rezultata.

- Ove analize su pokazale bitne razlike u zakonu disperzije naelektrisanja u pomenuta dva sistema, kao isključive posledice postojanja granica mikrostruktura, u kojima energetske spektri poseduju dva gema. Veličine gema zavise od debljine filma i veoma brzo opadaju sa njenim povećanjem.

- Postojanje graničnih uslova ima za posledicu promenu širine energetske zone elektrona. U odnosu na zonu dozvoljenih energija idealnih struktura sa praktično kontinualnim rasporedom, zona elektronskih dozvoljenih energija u filmu je izrazito diskretna. Povećanjem broja slojeva filma povećava se broj diskretnih stanja

<sup>18</sup>Ovaj izraz je važeći ukoliko je kristalna struktura bliska metalnoj metalna. Međutim, kod poluprovodničkih struktura prevladavaju procesi rekombinacije elektrona i šupljina, pa je hemijski potencijal zanemariv, tj.

$$c_e = \frac{\pi^3 \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right\}}{6MNQ^{3/2}R^{1/2}} \theta^2 (m+1)^2.$$

Poznato je da koncentracija nosilaca naelektrisanja kod poluprovodnika oštro povećava sa temperaturom [94]. Saglasno nađenom, ovo povećanje je srazmerno kvadratu temperature!

unutar zone dozvoljenih energija, kao i sama širina ove zone.

- Uticaj graničnih lokalizacionih parametara manifestuje se tako da sa njihovim povećanjem dolazi do pomeranja celog spektra ka višim vrednostima energija. S druge strane, povećanjem transfer-parametara zona dozvoljenih elektronskih energija u mikrostrukturi se širi prema granicama balkovske energetske zone.
- Za zadate vrednosti graničnih parametara energetska zona elektrona je uža od balkovske, odnosno spektar elektrona poseduje jedan donji i/ili jedan gornji energetski gep. Posledica postojanja donjeg energetskog gepa može da se tumači na sledeći način: on odgovara energiji osnovnog stanja elektronskog sistema i predstavlja najmanju energiju koju treba uložiti da bi u filmu egzistirao elektronski gas. Sve do te energije (aktivacione temperature) elektroni se mogu nalaziti samo u nekim od vezanih stanja. S druge strane, pojavu gornjeg energetskog gepa možemo tumačiti i tako da se u film-strukturama, za veličinu minimalnog energetskog gepa, „spušta” Fermijev nivo. Samo elektroni sa energijama većim od ove minimalne, mogu da učestvuju u transportnim i ostalim fizički interesantnim procesima, pa se lako može zaključiti da se to lakše ostvaruje u filmovima.
- Za neke vrednosti pomenutih parametara energetska zona elektrona izlazi van zone elektronskih energija neograničenog kristala – u kom slučaju se pojavljuju lokalizovana stanja. Energije ovih stanja zavise od debljine filma – povećanjem debljine filma teže granicama balkovske energetske zone, čime zapravo prestaju da budu lokalizovana stanja. Uočljiva je i izražena zavisnost veličine energije lokalizovanih stanja elektrona od vrednosti graničnih energetskih parametara.
- Elektronski udeo u toplotnom kapacitetu nanostrukture ima istu (linearnu) zavisnost od temperature, ali sa smanjenim koeficijentom nagiba. Mali uticaj graničnih parametara ipak pokazuje da je toplotni kapacitet filmova niži od odgovarajućeg (i na istim temperaturama) za masivne – neograničene strukture. To znači da filmovi predstavljaju slabije toplotne (a i električne) provodnike, a to vodi indirektno do zaključka da su oni bolji superprovodni materijali.
- Udeo naelektrisanja u entropiji ograničenih sistema pokazuje malo odstupanje od linearne temperaturske zavisnosti, kakva je kod masivnih uzoraka. Više vrednosti koeficijenta nagiba ukazuju da su nanostrukture neuređeniji termodinamički sistemi od neograničenih, ali i bliži ravnotežnom stanju.

Na osnovu svega toga, te na osnovu skupa eksperimentalnih činjenica, može se potvrditi da su prostorno ograničene kvantne mikrostrukture kvalitetniji superprovodnici od odgovarajućih (iste fizičko-hemijske, odnosno, kristalografske građe) neograničenih struktura. S obzirom na slojevitu strukturu visokotemperaturskih superprovodnih keramika i rezultata ovih analiza (mada parcijalnih jer obračunavaju uticaj samo jednog fundamentalnog podsistema – nosilaca naelektrisanja, bez fononskog prisustva) moglo bi se zaključiti da prisustvo granica i izmenjeni energetski parametri na tim granicama, imaju veoma bitnu ulogu u objašnjenju nastanka i osobina visokotemperaturske superprovodnosti.

## Literatura

1. S.G.Davison and M.Steslicka, Basic Theory of Surface States, *Clarendon*, Oxford 1996.
2. M.G.Cottam, D.R.Tilley, Introduction to Surface and Superlattice Excitations, *Univ.Press*, Cambridge 1989.
3. P.W.Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987).
4. D.Esteve et.al, *Europhys.Lett.* **3**, 1237 (1987).
5. Solid State Physics, Vol.42, ed.H.Ehrenreich and D.Turnbull, *Ac.Press*, Boston 1989.
6. E.Lazo, *Phys.Stat.Sol.(b)* **167**, 95 (1991).
7. M.Milun, P.Pervan, B.Gumhalter and D.P.Woodruf, *Phys.Rev.B* **59**/7, 5170 (1999).
8. G.T.Einevoll and P.C.Hemmer, *Semicond.Sci.Technol.* **6**, 590 (1991).
9. M.Prutton, Introduction to Surface Physics, Clarendon, Oxford 1995.
10. C.Weisbuch and B.Winter, Quantum Semiconductor Structures, *Ac.Press*, San Diego 1991.
11. C.W.J.Beenakker and H.van Houten, Quantum Transport in Semiconductor Nanostructures, Solid State Physics Vol.44: Semiconductor Heterostructures and Nanostructures, *Ac.Press*, Boston 1991.
12. Nanostructure Physic and Fabrication, Eds M.A.Reed and W.P.Kirk, *Ac.Press*, Boston 1989.
13. A.A.Maradudin, E.W.Montroll and G.H.Weiss, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Ser. Solid State Physics – Advances in Research and Applications, Eds F.Seitz and D.Turnbull, *Ac.Press*, New York and London 1963.
14. L.Esaki, *IEEE J. Quantum Electronics* **22**, 1611 (1986).
15. S.G.Tihkodeev, *Solid State Communications* **78**/5, 339 (1991).
16. G.D.Mahan: Many-Particle Physics, *Plenum Press*, New York 1981.
17. W.Jones and N.H.March: Theoretical Solid State Physics, *Dover*, New York 1985.
18. D.Lj.Mirjanić, S.M.Stojković, J.P.Šetrajić and S.K.Jaćimovski, *IEEE – Proc. 20th MIEL* **1**, 177 (1995).
19. S.K.Jaćimovski, S.M.Stojković, A.Slavković, J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić and S.Lazarev, *Zbornik Matice srpske (pr.nauke)* **90**, 95 (1996).
20. J.P.Šetrajić, S.M.Stojković, S.Lazarev, D.Lj.Mirjanić and M.Budinčević, *Zbornik radova – 10. Seminar primenjene matematike (PriM)*, 73 (1996).
21. J.P.Šetrajić, S.M.Stojković, S.Lazarev, D.Lj.Mirjanić and S.K.Jaćimovski, *Proceedings 4th International Conference on Low Temperature Engineering (Cryogenics)*, 103 (1996).
22. J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić, Z.V.Bundalo, Z.Rajilić, S.Lazarev, M.Pantić, V.M.Zorić, N.V.Delić, A.S.Utješanović, S.M.Stojković, S.K.Jaćimovski, I.D.Vragović i A.Slavković, *SFIN* **9**/1, 102 (1996).
23. D.Lj.Mirjanić, J.P.Šetrajić, S.M.Stojković, I.D.Vragović, S.K.Jaćimovski, *IEEE – Proc. 21th MIEL* **1**, 121 (1997).
24. S.B.Lazarev, S.D.Markoski, D.Lj.Mirjanić, M.Pantić and J.P.Šetrajić, *IEEE – Proc. 21th MIEL* **1**, 125 (1997).
25. S.Lazarev, M.Pantić and B.S.Tošić, *Physica A* **246**, 53 (1997).
26. J.P.Šetrajić, S.M.Stojković, B.Abramović and S.Lazarev, *Bal.Phys.Lett.* **5**, 414 (1997).
27. J.P.Šetrajić, S.Lazarev, S.M.Stojković, S.K.Jaćimovski and D.Lj.Mirjanić, *Bul.Stii.Univ. Politehnica Timisoara (Mat.Fiz.)* **42**, 50 (1997).

28. M.Pantić, Lj.Mašković and B.Tošić, *Bal.Phys.Let.* **5**, 482 (1997).
29. D.Lj.Mirjanić, S.M.Stojković i J.P.Šetrajić, *Zbornik radova – 41. ETRAN*, 400 (1997).
30. I.D.Vragović, S.M.Stojković, B.Abramović, J.P.Šetrajić, S.K.Jačimovski i D.Lj.Mirjanić, *Zbornik saopštenja – Elektron – sto godina od otkrića* **7**, 145 (1997).
31. S.K.Jačimovski, I.D.Vragović, S.M.Stojković, J.P.Šetrajić i D.Lj.Mirjanić, *Zbornik radova – 1. Simpozijum industrijska elektronika (INDEL)*, 18 (1997).
32. S.M.Stojković, Spektri i stanja nosilaca naelektrisanja i transportne karakteristike kvazidvodimenzionih superprovodnih materijala (mr.teza), *Elektrotehnički fakultet*, Beograd 1997.
33. D.Lj.Mirjanić, D.Raković, J.P.Šetrajić, S.M.Stojković, I.D.Vragović and S.K.Jačimovski, *Solid State Phenomena* **61-62**, 197 (1998).
34. D.Lj.Mirjanić, B.S.Tošić, S.M.Stojković and J.P.Šetrajić, *Bul.Stii. Univ.Politehnica Timisoara (Mat.Fiz.)* **43**, 121 (1998).
35. S.M.Stojković, J.P.Šetrajić, D.Raković, S.K.Jačimovski i D.Lj.Mirjanić, *Tehnika – Novi materijali* **7/1**, 1 (1998).
36. S.M.Stojković and J.P.Šetrajić, *NBP-Beograd* **3/1**, 39 (1998).
37. J.P.Šetrajić, S.M.Stojković, D.Šijačić i I.D.Vragović, *J.Res.Phys.* **27**, 155 (1998).
38. D.Lj.Mirjanić, S.B.Lazarev, S.K.Jačimovski, I.D.Vragović, S.M.Stojković and J.P.Šetrajić, *Bul.Stii.Univ. Politehnica Timisoara (Mat. Fiz.)* **44**, 84-90 (1999).
39. S.M.Stojković, D.D.Šijačić, I.K.Junger and J.P.Šetrajić, Spectra and States of Electrons in Layered Crystalline Structures, *NBP-Beograd – prihvaćeno* (2000).
40. S.M.Stojković, D.D.Šijačić, I.K.Junger, I.R.Radivojević i S.B.Lazarev, *Zbornik radova 10. Kongres fizičara Jugoslavije* **1**, 279 (2000).
41. S.M.Stojković, J.P.Šetrajić, I.Junger, I.D.Vragović and S.B.Lazarev, *IEEE – Proc. 22nd MIEL* **1**, 177 (2000).
42. S.M.Stojković, J.P.Šetrajić, D.Šijačić, I.D.Vragović, D.Lj.Mirjanić i S.B.Lazarev, *Zbornik radova – 2. INDEL*, 27 (1999).
43. D.Šijačić, I.D.Vragović, S.M.Stojković, J.P.Šetrajić i D.Lj.Mirjanić, Prostorna distribucija elektrona u prostoju superrešetki, *Tehnika – Novi materijali – prihvaćeno* (2000).
44. D.Lj.Mirjanić, J.P.Šetrajić, S.M.Stojković, D.Šijačić and I.D.Vragović, *IEEE – Proc. 22nd MIEL* **1**, 173 (2000).
45. I.Junger, S.M.Stojković, J.P.Šetrajić, I.D.Vragović i S.B.Lazarev, Elektronski spektri u simetrično perturbovanoj kvantnoj žici, *Tehnika – Novi materijali – prihvaćeno* (2000).
46. S.M.Stojković, J.P.Šetrajić, D.Šijačić and I.Junger, Electron States in Surface Perturbed Quantum Wires, *18th European Conference on Surface Science (ECOSS)*, Vienna (Austria) 1999.
47. F.Banhart, N.Grobert, M.Terrones, J.C.Charlier and P.M.Ajayan, *Int.J.Mod.Phys.B* **15/31**, 4037-4069 (2001).
48. A.Schiber, *Phys.Rev. B* **66**, 235414 (2002).
49. P.Poncharal, C.Berger, Yan Yi, Z.L.Wang and W.A.de Heer, *J.Phys.Chem.B* **106**, 12104 (2002).
50. G.Moos, R.Fasel and T.Hertel, *J.Nanosci.Nanotech.* **3**, 145 (2002).

51. B.S.Tošić, J.P.Šetrajić, V.D.Sajfert, S.M.Vučenović, D.Lj.Mirjanić, S.K.Jačimovski, *Materials Science Forum* **518**, 47-50 (2006).
52. B.Markoski, J.P.Šetrajić, Lj.Džambas, D.Lj.Mirjanić and S.M.Vučenović, *Mod.Phys.Lett.B* **23**(2), 129-135 (2009).
53. J.P.Šetrajić, S.M.Stojković, D.Lj.Mirjanić, S.M.Vučenović and D.Popov, *Materials Science Forum* **413**, 33-38 (2003).
54. J.P.Šetrajić, S.Armaković, I.J.Šetrajić and Lj.D.Džambas, *Mod.Phys.Lett.B* **28**(4), 1450023 (2014).
55. S.Jačimovski, B.Tošić, J.P.Šetrajić and V.D.Sajfert *Int.J.Mod.Phys.B* **24**/27, 5345-5358 (2010).
56. D.Lj.Mirjanić, S.M.Vučenović and J.P.Šetrajić, *Proceedings of International Science Conference (UNITECH'02)*, 74-77 (2002).
57. D.Lj.Mirjanić, S.M.Vučenović, J.P.Šetrajić, B.S.Tošić, V.D.Sajfert, *Proceedings UNITECH'04* **3**, 459-463 (2004).
58. J.P.Šetrajić, B.S.Tošić, S.K.Jačimovski, D.Lj.Mirjanić and S.M.Vučenović, *Proceedings UNITECH'04* **3**, 464-468 (2004).
59. J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić and I.J.Šetrajić, *Proceedings UNITECH'09*, 1-3 (2009).
60. S.K.Jačimovski, D.I.Raković, J.P.Šetrajić, S.Armaković and V.M.Zorić, *Proceedings 4th International Conference "Contemporary Materials" (Cont.Mat.)*, 21-34 (2011).
61. B.S.Tošić, D.Lj.Mirjanić i J.P.Šetrajić, *Fullerenes and Nanotubes Review* **1**/4, 31-38 (1997).
62. S.M.Stojković, D.D.Šijačić, I.K.Junger and J.P.Šetrajić, *NBP – Beograd* **5**/2, 67-86 (2000).
63. S.M.Stojković, D.Lj.Mirjanić, J.P.Šetrajić i J.K.Junger, *SFIN* **15**/A1, 256-263 (2001).
64. I.D.Vragović, S.M.Stojković, D.D.Šijačić, I.K.Junger, J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić, S.M.Vučenović, *Bul.Sti.Univ.Politehnica Timisoara (Mat.Fiz.)* **45**, 70-79 (2001).
65. V.Sajfert, Lj.Mašković, S.K.Jačimovski, D.Popov and B.S.Tošić, *J.Comput.Theor.Nanosci.* **5**, 1230-1239 (2008).
66. Guo-meng Zhao, <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0208201> (2002).
67. I.D.Vragović, S.M.Stojković, D.D.Šijačić and J.P.Šetrajić, *Novi Sad J.Math.* **31**/1, 75-83 (2001).
68. D.D.Šijačić, I.D.Vragović, S.M.Stojković, J.P.Šetrajić i D.Lj.Mirjanić, *Tehnika – Novi materijali* **9**/2, 6-11 (2000).
69. J.P.Šetrajić, B.S.Tošić, S.M.Stojković and D.Lj.Mirjanić, *Bul.Sti.Univ. Politehnica Timisoara (Mat.Fiz.)* **46**, 80-83 (2001).
70. S.M.Stojković, D.Lj.Mirjanić, J.P.Šetrajić, D.D.Šijačić and I.K.Junger, *Surface Science* **477**, 235-242 (2001).
71. S.M.Stojković, J.P.Šetrajić and I.D.Vragović *Materials Science Forum* **352**, 129-134 (2000).
72. V.D.Sajfert, Lj.D.Mašković, J.P.Šetrajić and B.S.Tošić, *Int.J.Theor.Phys.* **47**, 1137-1146 (2008).
73. S.M.Stojković, B.S.Tošić, J.P.Šetrajić and D.Popov, *IEEE: Proceedings 23rd MIEL* **1**, 389-391 (2002).
74. J.P.Šetrajić, B.S.Tošić, V.D.Sajfert, D.I.Ilić, S.K.Jačimovski and S.M.Vučenović, *IEEE: Proceedings 25th MIEL* **2**, 533-535 (2006).
75. V.D.Sajfert, J.P.Šetrajić and S.K.Jačimovski *Proceedings 6th GCBPU*, AIP 6-P-130 (2007); CP899 AIP BPU 645 (2007).

76. J.M.Wesselinova, *phys.stat.sol.(b)* **223**, 737 (2001).
77. J.M.Wesselinova, *phys.stat.sol.(b)* **229**, 1329 (2002).
78. H.Ibach and H.Lüth: Solid state physics – An Introduction to Principles of Materials Science, *Springer-Verlag*, Berlin–Heidelberg–New York 2003.
79. Ch.Kittel: Introduction to Solid State Physics, 7th ed. *Wiley*, New York 1995.
80. M.A.Baranov, A.M.M.Pruisken and B.Škorić, <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0011410> (2000).
81. I.Junger, S.M.Stojković, J.P.Šetrajić, I.D.Vragović i S.B.Lazarev, *Tehnika – Novi materijali* **9/2**, 1-5 (2000).
82. D.Lj.Mirjanić, J.P.Šetrajić, V.D.Sajfert and S.K.Jačimovski, *Proceedings 5th WSEAS International Conference on Heat and Mass Transfer* **488/168**, 1-7 (2004).
83. V.Sajfert, D.Popov, S.Jačimovski, S.Krstić, B.Tošić, *Analele Universitatii de vest din Timisoara, Seria Fizica* **51**, 17-20 (2007).
84. J.P.Šetrajić, *Zbornik radova – Naučni skup: Teorijska i eksperimentalna ispitivanja u nanomaterijalima (TEIN)*, 119-130 (2005).
85. J.P.Šetrajić i D.Lj.Mirjanić, *Zbornik radova 1. Naučni skup: Savremeni materijali (Sav.Mat.)*, 35-57 (2008).
86. T.Baier, E.Bick and C.Weterich, <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0308591> (2003).
87. J.Hubbard, *Proc.Roy.Soc.A* **276**, 238 (1963).
88. B.S.Tošić, *Statistička fizika, IF PMF*, Novi Sad 1978.
89. I.Supek, *Teorijska fizika i struktura materije, Školska knjiga*, Zagreb 1977.
90. S.M.Stojković, B.S.Tošić, J.P.Šetrajić and D.Popov, *IEEE – Proceedings 23rd MIEL* **1**, 389-391 (2002).
91. V.Sajfert, B.S.Tošić, M.M.Marinković, U.F.Kozmidis-Luburić, *Physica A* **166**, 430-446 (1990).
92. G.Rickayzen, *Green's Functions and Condensed Matter*, *Ac.Press*, London 1980.
93. V.Sajfert, R.Dajić, M.Ćetković and B.S.Tošić, *Nanotechnology* **14**, 358-365 (2003).
94. V.E.Kuzmichev: *Physical Laws and Formulae, Handbook, Naukova Dumka*, Kiev 1989.
95. G.Strobl: *Condensed Matter Physics – Crystals, Liquid Crystals, and Polymers*, *Springer-Verlag*, Berlin–Heidelberg–New York 2004.
96. N.W.Ashcroft and N.D.Mermin: *Solid State Physics, Hold, Rinhradt and Winston*, New York 1976.

## Glava 4

# Transportni procesi kod superprovodnika

### 4.1 Toplotna provodnost neograničenih struktura

Da bi uređjaji što efikasnije radili, neophodna je što niža radna temperatura tj. veća toplotna provodnost radnih elemenata. Stoga je proučavanje toplotne provodnosti od izuzetnog značaja [1–3]. Sva čvrsta tela su u manjoj ili većoj meri sposobna da provode toplotu. Posebno je proučavanje toplotne provodnosti bitno kod superprovodnika pošto je toplotna provodnost ispod kritične temperature superprovodnog prelaza  $T_C$  moćan alat za utvrđivanje mehanizama koji funkcionišu u ovom stanju i utvrđivanje strukture uzorka. Merenjem toplotne provodnosti može se odrediti i simetrija superprovodnog gepa [4–6]. Promena temperaturske zavisnosti toplotne provodnosti superprovodnika daje odlučujuću informaciju o osobinama kvazičestica (fonona, magnona, slobodnih nosioca naelektrisanja) i karakteru njihovog rasejanja jedan na drugom.

Za anizotropna tela  $\vec{J}$  se u opštem slučaju ne poklapa sa pravcem normale na izotermnsku površinu pa je Furijeov zakon oblika:

$$\vec{J} = -\kappa_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}; \quad i, j \in (x, y, z),$$

gde je  $J$  toplotni fluks, a  $\kappa_{ij}$  koeficijent toplotne provodnosti i predstavlja simetrični tenzor drugog reda  $\kappa_{ij} = \kappa_{ji}$ . U izotropnom čvrstom telu koeficijent toplotne provodnosti je  $\kappa_{ij} = \kappa \delta_{ij}$ , gde je  $\delta_{ij}$  Kronekerov simbol. Čvrsto telo se može modelovati kao zatvorena kutija u kojoj se kreće gas fonona. Radi nalaženja zavisnosti koeficijenta toplotne provodnosti čvrstog tela od temperature, koristiće se izraz za

koeficijent toplotne provodnosti iz kinetičke teorije gasova [7–12]:

$$\kappa_r = \frac{1}{3} C_v \langle v^2 \rangle \langle \tau \rangle = \frac{1}{3} C_v \langle v \rangle \langle l \rangle, \quad (4.1.1)$$

gde je  $C_v$  toplotna kapacitivnost po jedinici zapremine,  $\langle v \rangle$  srednja brzina fonona,  $\langle \tau \rangle$  srednje vreme sudara, a  $\langle l \rangle$  srednji slobodni put. Srednja brzina fonona u kristalu (koja je približno jednaka brzini zvuka u kristalu) slabo zavisi od temperature, pa toplotna kapacitivnost i srednji slobodni put fonona odlučujuće utiču na temperatursku zavisnost koeficijenta toplotne provodnosti. Ovaj izraz je od koristi kod analiza mehanizama koji određuju ponašanje toplotne provodnosti.

### 4.1.1 Toplotna provodnost metala

Provođenje toplote u metalu se sastoji od dve komponente: elektronske (e) i toplotne provodnosti rešetke (r) [1,2,5,6], pa se i koeficijent toplotne provodnosti može napisati u obliku zbira:

$$\kappa^n = \kappa_e^n + \kappa_r^n. \quad (4.1.2)$$

Stacionarni karakter procesa prenošenja toplote se obezbeđuje pomoću nekoliko mehanizama relaksacije. Kod elektronske toplotne provodnosti normalnih (ne superprovodnih) metala ti mehanizmi su:

- sudari elektrona sa primesama  $\kappa_{ed}^n$ ,
- sudari elektrona sa fononima  $\kappa_{er}^n$ ,
- međusobni sudari elektrona  $\kappa_{ee}^n$ .

Mehanizmi relaksacije kod toplotne provodnosti rešetke su:

- sudari fonona i elektrona  $\kappa_{re}^n$ ,
- međusobni sudari fonona  $\kappa_{rr}^n$ ,
- sudari fonona sa granicama, defektima i primesama  $\kappa_{rd}^n$ .

Praktično postoji šest mehanizama toplotne provodnosti. Za egzaktno nalaženje koeficijenta toplotne provodnosti treba rešiti potpunu Bolcmanovu kinetičku jednačinu koja obuhvata svih šest mehanizama.

Zbog Matisenovog pravila (aditivnost recipročnih vremena relaksacije) toplotna otpornost za odgovarajući tip nosilaca može se napisati kao zbir toplotnih otpornosti koji odgovaraju različitim mehanizmima relaksacije:

$$\begin{aligned} \kappa_e^{n-1} &\approx \kappa_{ed}^{n-1} + \kappa_{er}^{n-1} + \kappa_{ee}^{n-1}; \\ \kappa_r^{n-1} &\approx \kappa_{re}^{n-1} + \kappa_{rr}^{n-1} + \kappa_{rd}^{n-1}. \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

U zavisnosti od uslova, različiti mehanizmi imaju različiti uticaj. Kod običnih metala osnovni udeo u prenošenju toplote daje elektronska komponenta  $\kappa_e$ , dok udeo fononske komponente  $\kappa_p$  čini svega nekoliko procenata ukupne toplotne provodnosti.

Temperaturna zavisnost  $\kappa_e^n$  normalnih metala je definisana relacijom [1,2,8]:

$$\frac{1}{\kappa_e^n} = \alpha T^2 + \frac{\beta}{T}. \quad (4.1.4)$$

Prvi član je određen interakcijom elektrona i fonona, a drugi rasejanjem elektrona na defektima, primesama ili granicama kristala. U idealnom kristalu toplotna provodnost bila bi data samo prvim članom i težila bi u  $\infty$  kada  $T \rightarrow 0$  K. Ipak, na dovoljno niskim temperaturama elektroni se rasejavaju na uvek prisutnim defektima i primesama što postepeno dovodi do linearnog opadanja toplotne provodnosti kada  $T \rightarrow 0$  K. Pri nekoj temperaturi, koja je određena čistoćom uzorka, uočava se maksimum toplotne provodnosti normalnih metala. Što je veća koncentracija primesa, maksimum se pomera ka višim temperaturama. Relacija (4.1.4) se može transformisati u oblik:

$$\frac{T}{\kappa_e^n} = \alpha T^3 + \beta, \quad (4.1.5)$$

gde se uočava linearna zavisnost  $T/\kappa_e^n$  od  $T^3$ , što je i eksperimentalno potvrđeno. Odsečak na ordinati odgovara vrednosti  $\beta$ , a nagib linearnog grafika definiše koeficijent  $\alpha$ . Povećanje učešća primesa u materijalu ne menja koeficijent  $\alpha$ , dok se koeficijent  $\beta$  povećava. Eksperimentalno registrovana linearna zavisnost  $T/\kappa_e^n$  od  $T^3$  ukazuje na mali udeo fononske toplotne provodnosti kod normalnih metala. Tek kod jako dopiranih uzoraka metala usled smanjenja srednjeg slobodnog puta elektrona dolazi do smanjenja elektronske komponente toplotne provodnosti i porasta vrednosti fononskog udela u toplotnu provodnost.

Uticaaj rešetke na toplotnu provodnost kod normalnih metala je mali. Nedovoljan uticaaj rešetke na toplotnu provodnost kod metala je uslovljen velikim rasejanjem fonona na slobodnim elektronima. Međutim, kod dielektrika je fononska toplotna provodnost srazmerno velika.

## 4.1.2 Toplotna provodnost dielektrika

Kod dielektrika osnovni udeo u prenošenju toplote daju fononi. Mehanizmi toplotne provodnosti u dielektricima su, osim sudara među fononima (N i U procesi)<sup>1</sup> i sudari fonona sa primesama, defektima kristalne rešetke ili sudari

<sup>1</sup>Normalni fonon-fononski procesi su procesi u kojima se ukupni kvaziimpuls održava, tj.  $\vec{P} = \sum_{\vec{q}} n_{\vec{q}} \hbar \vec{q} = \text{const.}$  Normalni procesi (N-procesi) rasejanja fonona na fononima ne menjaju

veličinu  $\vec{P}$ . Stoga ukupni protok toplote, koji ima datu vrednost  $\vec{P}$ , neće biti prigušen i toplotna provodnost mora biti beskonačna. To znači da je u uzorku prisutna konvekcija fonona. Toplotna provodnost u kristalu biće konačna zahvaljujući postojanju procesa preskoka (U-procesa). To su procesi u kojima se ukupni početni i krajnji kvaziimpulsi razlikuju za nenulti vektor recipročne rešetke. U ovim procesima kvaziimpuls se ne održava i to dovodi do smanjenja proticanja toplote i uspostavljanja ravnotežne raspodele fonona, a protok toplote postaje konačan.

fonona sa granicama kristala. Temperaturska zavisnost toplotne provodnosti kod dielektrika je oblika:

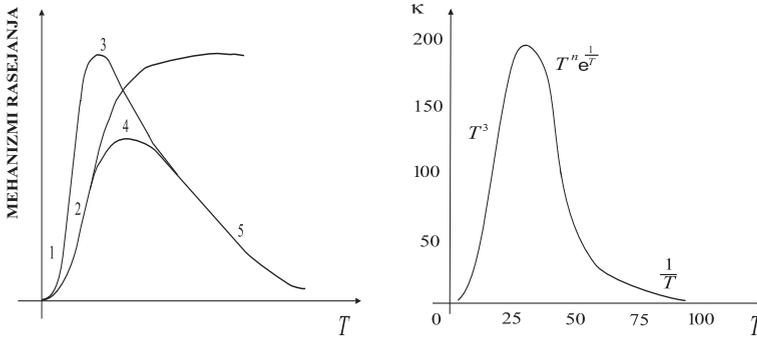
$$\frac{1}{\kappa_T^n} = AT^2 + BT^3. \tag{4.1.6}$$

Prvi član u izrazu za  $1/\kappa_T^n$  odnosi se na rasejanje fonona na elektronima, a drugi na rasejanje fonona na granicama uzorka.

Temperaturska zavisnost mehanizama rasejanja fonona [3,11,13] jeste:

- rasejanje na granicama uzorka  $\sim BT^{-3}$ ,
- rasejanje na elektronima  $\sim ET^{-2}$ ,
- rasejanje na dislokacijama  $\sim DT^{-2}$ ,
- rasejanje na tačkastim defektima  $\sim PT$ ,
- rasejanje na drugim fononima  $\sim GT^n e^{-\eta/(mT)}$ .

Na slici 4.1.1 (levo) prikazana je temperaturska zavisnost mehanizama relaksacije na granicama (1), elektronima (2), U- procesima (3), nečistoćama (4) i usled anharmonijskih veza (5).



Slika 4.1.1: Temperaturska zavisnost mehanizama relaksacije (levo) i toplotna provodnost  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u širem temperaturskom intervalu (desno)

Ukupna fononska toplotna otpornost je [1,2,3,11]:

$$\frac{1}{\kappa_T^n} = BT^{-3} + ET^{-2} + DT^{-2} + PT + GT^n e^{-\eta/(mT)}. \tag{4.1.7}$$

Temperatursko ponašanje toplotne provodnosti u celokupnom opsegu temperatura je sledeće. Za  $T \gg T_D$  ( $T_D$  je Debajeva temperatura) toplotna kapacitivnost po Dilon–Ptijevom zakonu ima vrednost  $C_V = 3Nk_B$ , tj. konstantna je pa  $\kappa_T$  zavisi isključivo od  $\langle l \rangle$ . Kako je na tim temperaturama broj fonona veoma velik  $\langle n \rangle \approx k_B T / \hbar \omega$ , verovatnoća da dođe do U–procesa raste linearno sa  $T$ , pa frekvencija sudara fonona, takođe, raste sa  $T$ , a  $\langle l \rangle \sim 1/T$ . Očigledno je onda:  $\kappa_T^n \sim T^{-1}$ .

Na temperaturama  $T < T_D$  srednji broj fonona koji učestvuju u U–procesima opada eksponencijalno  $\langle n \rangle \approx e^{-T/T_D}$  sa temperaturom, što znači i da se verovatnoća ovih procesa eksponencijalno smanjuje. S druge strane  $\langle \tau \rangle$  i  $\langle l \rangle$  eksponencijalno rastu. Kako je na ovim temperaturama  $C_V \sim T^3$ , onda je zavisnost koeficijenta toplotne provodnosti od temperature sledeća:  $\kappa_r^n \sim T^3 e^{T/T_D}$ .

Kada  $T \rightarrow 0$  K, verovatnoća U–procesa je vrlo mala,  $\langle l \rangle$  je reda veličine kristala i ne zavisi od  $T$ . Temperatursko ponašanje  $\kappa_r$  određuje jedino  $C_V$  pa je  $\kappa_r^n \sim T^3$ .

Defekti kristalne rešetke, takođe, utiču na veličinu  $\langle l \rangle$ , ali se taj uticaj smanjuje sa sniženjem temperature. U toj situaciji najvažniji su dugotalasni fononi čija talasna dužina na  $T = 1$  K iznosi približno 100 konstanti rešetke. Defekti koji su reda konstante rešetke ne utiču na ove fonone, ali utiču granice kristala na kojima se oni rasejavaju [14–17].

U čistim kristalima na temperaturama  $T > T_D$  toplotna provodnost se može izraziti [1,3] kao:

$$\kappa_r^n = \kappa_0 \frac{T_D}{T}; \quad \kappa_0 \approx 5 \cdot 10^{-8} \frac{\bar{A} a T_D^2}{\gamma^2},$$

gde je  $\bar{A}$  srednja atomska masa,  $a$  je konstanta rešetke merena u  $10^{-10}$  m,  $T_D$  Debajeva temperatura izražena u K, a  $\gamma$  Grinajzenova konstanta. Za slučaj kada je  $T < T_D$ , toplotna provodnost rešetke je:

$$\kappa_r^n = P \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 e^{T_D/(mT)},$$

gde su  $P$  i  $m$  konstante koje se određuju eksperimentalno.

### 4.1.3 Toplotna provodnost superprovodnika

Posebno je proučavanje toplotne provodnosti bitno kod superprovodnika pošto je toplotna provodnost ispod kritične temperature superprovodnog prelaza  $T_C$  moćan alat za utvrđivanje mehanizama koji funkcionišu u ovom stanju i utvrđivanje strukture uzorka. Merenjem toplotne provodnosti može se odrediti i simetrija superprovodnog gepa [13,18–23]. Promena temperaturske zavisnosti toplotne provodnosti superprovodnika daje odlučujuću informaciju o osobinama kvazičestica (fonona, magnona, slobodnih nosioca naelektrisanja) i karakteru njihovog rasejanja. Kada metal prelazi u superprovodno stanje, njegova toplotna provodnost se menja. Superprovodni elektroni ne interaguju sa rešetkom i ne razmenjuju s njom energiju, pa stoga ne vrše transport toplote. Time se toplotna provodnost smanjuje pri prelazu u superprovodno stanje. Ovaj efekat je naročito uočljiv na temperaturama znatno nižim od  $T_C$ , kada ostaje znatno manje normalnih elektrona sposobnih da prenose toplotu. Na temperaturi od  $T = 1$  K, toplotna provodnost olova je svega stoti deo toplotne provodnosti u normalnom stanju [24].

Čini se da bi toplotna otpornost superprovodnika trebala da bude znatno veća u superprovodnom nego u normalnom stanju, što je i uočeno kod nekoliko čistih metala [13]. Međutim, u procesu kondenzacije uzajamno rasejanje elektrona i fonona

se toliko umanjuje da se fononska provodnost menja i u principu povećava. U današnje vreme je nemoguće predvideti do koje mere neki od mehanizama toplotne otpornosti utiče na toplotnu provodnost nekog konkretnog uzorka, jer još ne postoji teorijski kompletna kvantitativna analiza ukupne toplotne provodnosti. Teorijska interpretacija toplotne provodnosti superprovodnika je teška zbog toga što mogu istovremeno delovati više različitih mehanizama. U superprovodnom stanju, kao i u normalnom, toplotna provodnost je jednaka zbiru elektronske komponente toplotne provodnosti  $\kappa_e^s$  i toplotne provodnosti rešetke  $\kappa_r^s$  [5,6,18,19]:

$$\kappa^s = \kappa_e^s + \kappa_r^s, \quad (4.1.8)$$

gde je  $\kappa_e^s$  toplotna provodnost elektrona, a  $\kappa_r^s$  toplotna provodnost fonona. Koefficient toplotne provodnosti se određuje rešavanjem Bolcmanove transportne jednačine u aproksimaciji vremena relaksacije [3,5,6,10,18]. Za različite mehanizme rasejanja koristi se Matisenovo pravilo:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}.$$

Toplotna otpornost za odgovarajući tip osnovnih nosilaca može se napisati kao zbir toplotnih otpornosti koji odgovaraju različitim mehanizmima, slično kao u normalnom stanju:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\kappa_e^s} &\approx \frac{1}{\kappa_{ed}^s} + \frac{1}{\kappa_{er}^s} + \frac{1}{\kappa_{ee}^s}; \\ \frac{1}{\kappa_r^s} &\approx \frac{1}{\kappa_{rd}^s} + \frac{1}{\kappa_{re}^s} + \frac{1}{\kappa_{rr}^s}. \end{aligned} \quad (4.1.9)$$

Isti mehanizmi deluju i u superprovodnom stanju. Ipak, temperaturna zavisnost kod superprovodnika je znatno složenija nego u normalnom stanju.

#### 4.1.4 Elektronska toplotna provodnost klasičnih superprovodnika

Pod klasičnim superprovodnicima podrazumevamo one superprovodnike koji imaju nisku temperaturu superprovodnog prelaza  $T_C \leq 23$  K. Najveću temperaturu prelaza  $T_C = 23$  K ima jedinjenje  $Nb_3Ge$ . Mikroteoriju klasičnih superprovodnika su dali Bardin, Kuper i Šrifer (BCS teorija) za  $s$  sparivanje Kuperovih parova u slučaju slabe elektron-fonon interakcije. Za slučaj  $d$  sparivanja, tj. jake elektron-fonon interakcije, BCS mikroteoriju je proširio Eliašberg [25].

Kvazičestični spektar superprovodnika je oblika:

$$E(\vec{k}) = \sqrt{\varepsilon^2(\vec{k}) + \Delta^2(\vec{k})}, \quad (4.1.10)$$

gde je  $\Delta(\vec{k})$  energetska gep u spektru, a  $\varepsilon(\vec{k})$  energija elektrona u normalnom metalu,  $\vec{k}$  talasni vektor, dok je zavisnost gepa od temperature [18–23] izražena

preko sledeće relacije:

$$\frac{\Delta_{\text{BCS}}(T)}{\Delta_{\text{BCS}}} = 1,74 \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}}; \quad \Delta_{\text{BCS}} = 1,76 k_B T_C \quad (4.1.11)$$

Nešto nakon izgradnje BCS mikroteorije, Bardin, Rikajzen i Tevordt su dali prvu teoriju toplotne provodnosti superprovodnika (BRT teorija) [18,26]. Eksperimentalni podatak je da sa sniženjem temperature, ispod  $T_C$  naglo raste fononski doprinos u ukupnoj toplotnoj provodnosti u odnosu na doprinos elektrona. Ova činjenica je povezana sa podatkom da se prilikom prelaska u superprovodno stanje smanjuje broj normalnih elektrona na račun onih koji se vezuju u parove. Kondenzat Kuperovih parova ima nultu entropiju i stoga ne doprinosi toplotnom fluksu.

Dakle, dva su aspekta superprovodnog kondenzata koji imaju uticaj na toplotnu provodnost superprovodnika:

1. Kuperovi parovi se ne sudaraju sa fononima,
2. Kuperovi parovi ne povećavaju entropiju.

U radu se analizira klasični superprovodnik  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  koji ima najveću temperature superprovodnog prelaza  $T_C = 23,2$  K i Debajevu temperaturu  $T_D = 276$  K. U BRT prilazu se analizira elektronska komponenta toplotne provodnosti superprovodnika i to  $\kappa_{\text{ed}}^{\text{s}}$  komponenta, jer na izuzetno niskim temperaturama (a to su temperature na kojima klasični superprovodnici prelaze u superprovodno stanje) elastični sudari elektrona i primesa strukture preovlađuju. Bardin, Rikajzen i Tevordt [18] našli su odnos toplotnih provodnosti u funkciji redukovane temperature  $t = T/T_C$ :

$$\frac{\kappa_{\text{ed}}^{\text{s}}}{\kappa_{\text{ed}}^{\text{n}}} = \frac{2 \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^{x+y} + 1} + 2y \ln(1 + e^{-y}) + \frac{y^2}{1 + e^y}}{2 \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1}}; \quad (4.1.12)$$

$$y = \frac{\Delta_{\text{BCS}}(T)}{k_B T} = 3,06 \frac{\sqrt{1-t}}{t}.$$

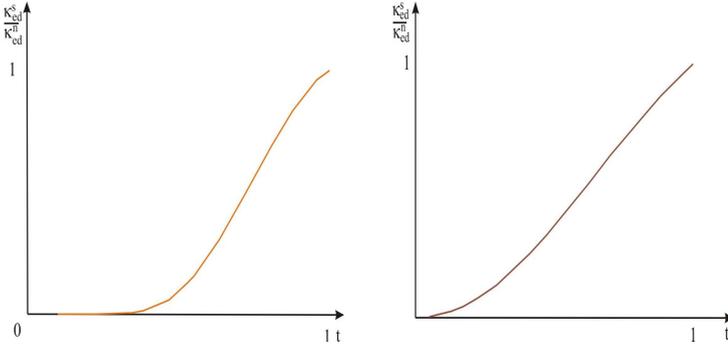
Kadanov i Martin [22] su nešto kasnije došli do izraza za slučaj kada su dominantni sudari elektrona sa primesama koji daje još bolju saglasnost sa eksperimentalnim podacima:

$$\frac{\kappa_{\text{ed}}^{\text{s}}}{\kappa_{\text{ed}}^{\text{n}}} = \frac{3}{2\pi} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^2 \cosh^{-2} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{[\varepsilon^2 + (\beta \Delta_{\text{BCS}})^2]} \right\} \times$$

$$\times \frac{1 + bt^3}{\frac{\varepsilon}{[\varepsilon^2 + (\beta \Delta_{\text{BCS}})^2]^{1/2}} + bt^3}, \quad (4.1.13)$$

gde se parametar  $a$  određuje iz specifične otpornosti:

$$\rho(T) = \rho(T_C) \left( \frac{1}{b+1} + \frac{b}{b+1} t^n \right). \quad (4.1.14)$$



Slika 4.1.2: Temperaturna zavisnost redukovane komponente elektronske toplotne provodnosti za slučaj rasejanja elektrona na primesama prema BRT teoriji (levo) i teoriji Kadanov Martina (desno)

Međutim, za slučaj kada prevlađuju sudari između elektrona i fonona koji su neelastični rezultati BRT teorije nisu u dobroj saglasnosti sa eksperimentalnim podacima. Za ovaj slučaj su Gejlikman i Kresin [5,6,27] su numerički izračunali i tabelarno prezentovali vrednosti  $\kappa_{ep} = \frac{\kappa_{ep}^s}{\kappa_{ep}^n}$  u funkciji redukovane temperature.

$t$	$\frac{\kappa_{ep}^s}{\kappa_{ep}^n}$	$t$	$\frac{\kappa_{ep}^s}{\kappa_{ep}^n}$	$t$	$\frac{\kappa_{ep}^s}{\kappa_{ep}^n}$
0,16	0,56	0,44	1,97	0,72	1,29
0,20	1,57	0,48	1,85	0,76	1,23
0,24	2,25	0,52	1,75	0,80	1,18
0,28	2,44	0,56	1,61	0,84	1,13
0,32	2,40	0,60	1,51	0,88	1,10
0,36	2,28	0,64	1,43	0,92	1,06
0,40	2,19	0,68	1,35	0,96	1,04

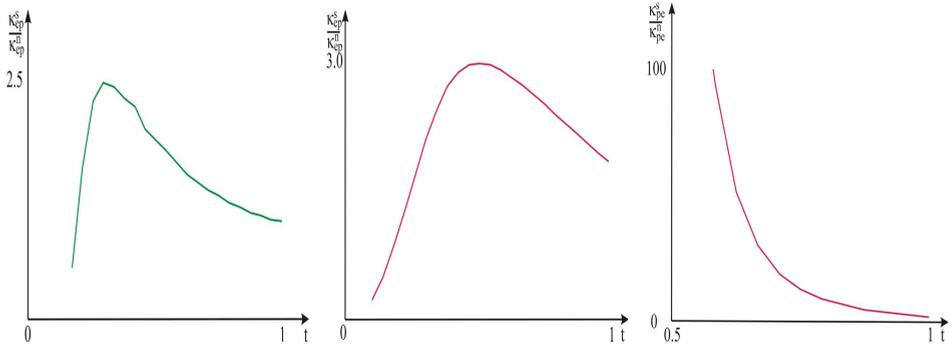
Tabela 4.1.1: Podaci za izračunatu redukovanu toplotnu provodnost kada je dominantno elektron-fonon rasejanje<sup>2</sup>

Kasnije su Kadanov i Martin [26] za isti tip rasejanja došli do izraza:

$$\kappa_{er} = \frac{\kappa_{er}^s}{\kappa_{er}^n} = \frac{3}{2\pi^2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^2 \cosh^{-2} \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon^2 + (\beta \Delta_{BCS})^2}, \quad (4.1.15)$$

<sup>2</sup>Na temperaturama na kojima se javlja superprovodnost elektron-elektron rasejanje se zanemaruje.

koji daje vrednosti toplotne provodnosti koje su u znatno boljoj saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima.



Slika 4.1.3: Temperaturna zavisnost redukovane komponente elektronske toplotne provodnosti za slučaj rasejanja elektrona na fononima prema Gejlikmanu i Kresinu (levo) i Kadanovu i Martinu (u sredini); fononske toplotne provodnosti za slučaj rasejanja fonona na elektronima prema BRT teoriji (desno)

#### 4.1.5 Fononska toplotna provodnost klasičnih superprovodnika

Na superprovodnim temperaturama prema BRT teoriji osnovni udeo u fononskoj toplotnoj provodnosti daju sudari fonona sa elektronima, a na ekstremno niskim temperaturama sudari fonona sa granicama uzorka. Za slučaj sudara fonona sa elektronima prema BRT teoriji [18] imamo da je:

$$\frac{\kappa_{re}^s}{\kappa_{re}^n} = 0,141 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x}) g(x)}; \quad x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}, \quad (4.1.16)$$

gde je  $g(x)$  funkcija odnosa relaksacionih vremena elektrona u normalnom stanju  $\tau_e^n$  i relaksacionog vremena kvazičestica u superprovodnom stanju  $\tau_e^s$ :

$$g(x) \equiv \frac{(1 - e^x)}{x} [2J_1(x) + J_2(x)]; \quad (4.1.17)$$

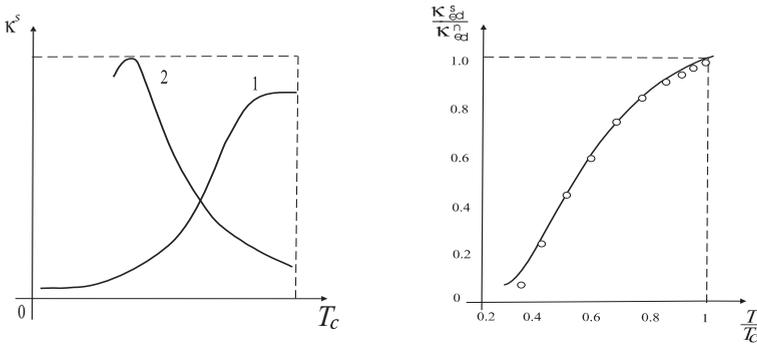
$$J_1(x) = e^{-\beta \Delta} \sqrt{\frac{2\beta \Delta}{x + 2\beta \Delta}} \frac{x}{2} e^{x/2} \left\{ K_1\left(\frac{x}{2}\right) + \frac{(3x + 4\beta \Delta)x}{8\beta \Delta (x + 2\beta \Delta)} \left[ K_1\left(\frac{x}{2}\right) - K_0\left(\frac{x}{2}\right) \right] \right\}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T},$$

$$J_2(x) = 2 \left[ \left( \frac{x}{2} + \beta \Delta \right) \tilde{E} \left( \frac{x - 2\beta \Delta}{x + 2\beta \Delta} \right) - \frac{x\beta \Delta}{x/2 + \beta \Delta} \tilde{K} \left( \frac{x - 2\beta \Delta}{x + 2\beta \Delta} \right) \right],$$

a  $K_1$  i  $K_0$  su su Beselove funkcije, a  $\tilde{E}$  i  $\tilde{K}$  eliptički integrali.

### Uticaj primesa

Osnovne osobine superprovodnika su vezane za korelisano ponašanje elektron-skog sistema pa je temperatursko ponašanje  $\kappa_{rr}^s$  i  $\kappa_{rd}^s$  kao kod čistog metala. Za čiste i slabo dopirane superprovodnike, kao i kod metala, toplotna provodnost je  $\kappa^s \approx \kappa_e^s$ . Tačnije, za vrlo čiste superprovodnike je  $\kappa^s \approx \kappa_{er}^s$ , a za slabo dopirane  $\kappa^s \approx \kappa_{ed}^s$  osim u oblasti koja je bliska apsolutnoj nuli. Na slici 4.1.4 (levo) data je temperaturska zavisnost toplotne provodnosti elektrona (1) i toplotne provodnosti rešetke (2) superprovodnog materijala.



Slika 4.1.4: Temperaturska zavisnost toplotne provodnosti superprovodnika(levo) i zavisnost  $\kappa_{ed}^s$  od temperature (desno)

Proučavajući koeficijent toplotne provodnosti kod superprovodnika, Gejlikman i Kresin su teorijski došli do relacija kojima se većina eksperimentalnih podataka može objasniti [5,6]:

$$\kappa_{ed}^s = \frac{2}{3} \frac{p_F^3 \tau_0}{\pi^2 m} F(T); \quad (4.1.18)$$

$$F(T) = \frac{\Delta^2}{k_B T} \left( e^{\Delta/(k_B T)} + 1 \right)^{-1} + 2T \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^{s+1}}{s^2 e^{s \Delta/(k_B T)}} + 2\Delta \ln \left( 1 + e^{-\Delta/(k_B T)} \right).$$

Ovde je  $\tau_0$  vreme relaksacije normalnih elektrona,  $m$  masa elektrona i  $p_F$  impuls na Fermijevoj površi, a  $\Delta$  energetski gep superprovodnika. Ova relacija odgovara BRT izrazu. Zavisnost  $\kappa_{ed}^s$  od redukovane temperature data je na slici 4.1.4 (desno).

Poređenje rezultata dobijenih na ovaj način sa rezultatima eksperimenta nije lako jer iz eksperimentalnih rezultata treba izdvojiti doprinos fonona. Ipak, Kodi i Koen [13] su našli da se ponašanje toplotne provodnosti blizu  $T_C$  dobro opisuje pomoću BRT formule [5,6,18].

## Fononski doprinos

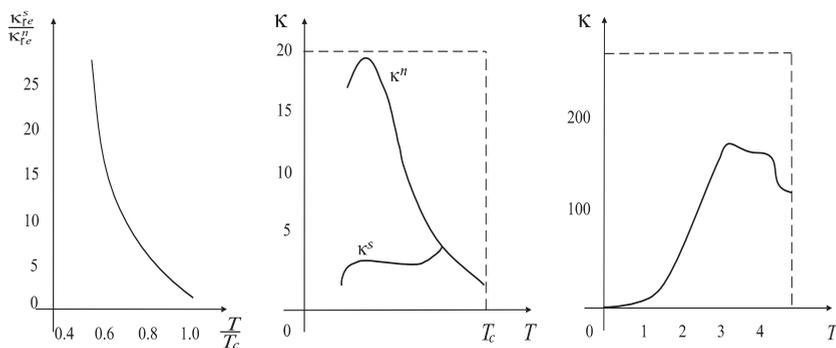
Ovaj uticaj se opisuje relacijom:

$$\kappa_{\text{er}}^{\text{s}} = B T^2 F_1(T); \quad (4.1.19)$$

$$\begin{aligned} F_1(T) = & 8b^3 (e^b - 1)^{-1} \left[ 4 (e^b + 1)^{-1} - b - 1 \right] + \\ & + 6 (e^b + 1) \left[ \zeta(3) - \sum_s \frac{e^{-2bs}}{s^3} (2b^2 s^2 + 1) \right] + \\ & + 2 (e^b - 1) \left[ 3\zeta(4) - \sum_s \frac{e^{-2bs}}{s^4} (4b^3 s^3 + 6b^2 s^2 + 6bs + 3) \right] + \\ & + 6 \sum_s \frac{e^{-2bs}}{s^3} - a^4 \sum_s s e^{-2bs} \text{Ei}(-s(2b - a)), \end{aligned}$$

gde je  $a = 2b - 0,16$ , a  $\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-s}$  i  $b = \frac{\Delta}{k_{\text{B}}T}$ , dok je  $\text{Ei}(x)$  integralna eksponencijalna funkcija [29]. Grafički prikaz zavisnosti  $\kappa_{\text{er}}^{\text{s}}$  od redukovane temperature dat je na slici 4.1.5 (levo).

Ukoliko je  $\Delta = 0$ , dobija se izraz za  $\kappa_{\text{er}}^{\text{n}}$  kod normalnih metala. Ovaj koeficijent je bitan u oblasti  $T \geq (0,3 - 0,5) T_{\text{C}}$  u kojoj je mehanizam rasejanja elektrona na fononima značajan. Za razliku od normalnih metala, koeficijent  $\kappa_{\text{re}}^{\text{s}}$  raste sa smanjenjem temperature. To je povezano sa eksponencijalnim povećanjem srednjeg slobodnog puta fonona i smanjenjem broja pobuđenih elektrona. Pri dovoljno niskim temperaturama fononi se uglavnom rasejavaju na defektima i granicama kristala pa im je  $\kappa(T)$  kao kod običnih čvrstih tela na niskim temperaturama.



Slika 4.1.5: Zavisnost  $\kappa_{\text{re}}^{\text{s}}$  od temperature (levo), toplotna provodnost olova u S i N stanju (u sredini) i toplotna provodnost hemijski čistog olova u S i N stanju (desno)

### Uticaj međuelektronske interakcije

Mehanizam elektron–elektron rasejanja je stepena funkcija temperature, a ne eksponencijalna. On je bitan na niskim temperaturama gde je  $k_B T/\Delta \ll 1$ . U tom slučaju:

$$\kappa_{ee}^s \approx \frac{\text{const}}{T} [1 + O(k_B T/\Delta)] , \quad (4.1.20)$$

Konačno, za elektronsku komponentu toplotne provodnosti superprovodnika, slično relaciji (4.1.4) za normalne metale, može se pisati:

$$\kappa_e^s = \frac{\alpha T^2}{g(t)} + \frac{\beta}{T f(t)} , \quad (4.1.21)$$

gde su  $g(t)$  i  $f(t)$  funkcije od  $t = T/T_C$  i za BCS model njihove vrednosti su dobro poznate i izračunate.

Detaljna analiza procesa toplotnog transporta u superprovodnim materijalima pokazuje, uglavnom, tri tipa (vrste) temperaturnog ponašanja i ova podela je povezana sa učešćem primesa, dislokacija i granica sistema.

### ČISTI I SLABODOPIRANI SUPERPROVODNICI

U okolini  $T_C$  uticaj primesa se određuje odnosom  $a = \alpha T^3/\beta$  koji se neposredno određuje iz ekperimentalnih podataka dobijenih za normalne metale. Snižavanjem temperature ispod  $T_C$ , broj ekscitovanih elektrona se smanjuje i  $\kappa^s \rightarrow 0$ .

Poznato je da kriva toplotne provodnosti normalnih metala poseduje maksimum. Ako je  $T_C > T_{\text{max}}$ , onda se krive  $\kappa^s$  i  $\kappa^n$  bitno razlikuju. Ako je  $T_C \approx T_{\text{max}}$ , onda se dotične krive neznatno razlikuju (slika 4.1.5 – u sredini).

Pri vrlo niskim temperaturama (0,3 – 0,5 K):  $\kappa_e^s \ll \kappa_r^s$ , pa je  $\kappa_r^s \approx \kappa_{rd}^s$ . Nagli porast uloge  $\kappa_r^s$  u toplotnom provođenju jedna je od anomalija superprovodnog stanja. Kondenzat Kuperovih parova ima nultu entropiju i stoga ne utiče na prenos toplote. Za temperature  $T < 0,3 - 0,5$  K superprovodnik se ne razlikuje od dielektrika. Kada  $T \rightarrow 0$ ,  $\kappa^s \sim \kappa_{rd}^s \sim T^3$  (slika 4.1.5 – desno).

Činjenica da pri ovim temperaturama odlučujuću ulogu u provođenju toplote imaju fononi, eksperimentalno se potvrđuje na sledeći način. Pri plastičnim deformacijama uzorka znatno se menja srednji slobodni put dugotalasnih toplotnih fonona i oni se pre svega rasejavaju na dislokacijama koje se javljaju pri plastičnim deformacijama. Za elektrone, koji imaju malu talasnu dužinu, pojava dislokacija je nebitna i oni se i dalje najviše rasejavaju na atomima primesa. Stoga se, pri plastičnim deformacijama, toplotna provodnost uzorka smanjuje – ako osnovni udeo daju fononi, a ne menja se ako toplotna provodnost potiče od elektrona. Merenja koja su vršena [30] pokazuju smanjenje toplotne provodnosti i do šest puta, pri plastičnim deformacijama uzorka superprovodnog olova na  $T = 1$  K.

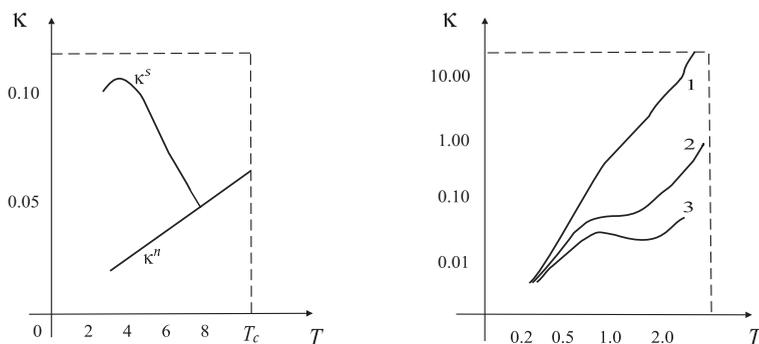
### SUPERPROVODNICI SA VISOKOM KONCENTRACIJOM PRIMESA

Kod jako dopiranih materijala srednji slobodni put elektrona je znatno manji i kod njih je  $\kappa_{re}^s \gg \kappa_{ee}^s$  na svim temperaturama. U oblasti  $T \approx (0,3 - 0,4) T_C$  i kada  $T \rightarrow T_C$ , odlučujući je mehanizam rasejanja fonona na elektronima i ponašanje

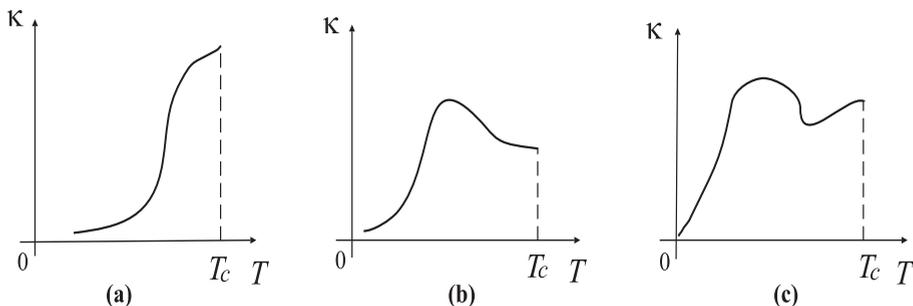
$\kappa_{re}^s$  je određeno izrazom (4.1.19) – slika 4.1.4 (levo), kriva 2. Pritom funkcija  $\kappa_{re}^s$  raste sa sniženjem temperature, dostiže maksimum u oblasti temperatura kada je  $\kappa_{re}^s \approx \kappa_{rd}^s$  i zatim teži nuli kada  $T \rightarrow 0$  (slika 4.1.6 – levo). Ovo odgovara oblasti u kojoj se fononi u osnovi rasejavaju samo na primesama i granicama, pa  $\kappa_{rd}^s \rightarrow 0$  kada  $T \rightarrow 0$ .

NE SUVIŠE ČISTI SUPERPROVODNICI

Kada superprovodnici nisu suviše čisti, onda je u oblasti  $T_C$  odlučujuća  $\kappa_e^s$  koja opada sa temperaturom po zakonu (4.1.18), (slika 4.1.4 – levo, kriva 1). Na dovoljno niskim temperaturama  $\kappa_r^s > \kappa_e^s$ , što odgovara krivoj 2 na slici 4.1.4 (levo) i formuli (4.1.20). Povećanje primesa dovodi do rasta  $\kappa_r^s$  i pojave maksimuma (kriva 3 na slici 4.1.6 (desno), za Sn + 3 % In). Na istoj slici, krivom 1 je prikazano ponašanje koeficijenta toplotne provodnosti za čist Sn, a krivom 2 za Sn + 0,3 % In [5,6].



Slika 4.1.6: Toplotna provodnost legure olova i bizmuta (levo) i promena  $\kappa_e(T)$  pri povećanju koncentracija primesa (desno)



Slika 4.1.7: Osnovni tipovi toplotne provodnosti

Dakle, postoje tri tipa temperaturske zavisnosti toplotne provodnosti kod superprovodnika (slika 4.1.7).

- a) Kod čistih i slabodopiranih superprovodnika pri  $T \rightarrow T_C$  i u prelaznoj oblasti je bitan  $\kappa_e^s$ . Sa snižavanjem temperature  $\kappa^s$  opada eksponencijalno. Kada  $T \rightarrow 0$ ,  $\kappa^s \approx \kappa_{rd}^s$  i teži nuli kao  $T^3$ .
- b) Kod superprovodnika sa velikom koncentracijom primesa,  $\kappa^s$  raste kada je  $T \approx T_C$  i pri sniženju temperature. Glavni udeo u  $\kappa^s$  u ovoj oblasti daje  $\kappa_{er}^s$ . Pri sniženju temperature javlja se maksimum, a daljim snižavanjem  $\kappa^s \rightarrow 0$  na način kao i  $\kappa_{rd}^s$ .
- c) Ne suviše čisti superprovodnici ponašaju se kao čisti superprovodnici u slučaju  $T \approx T_C$ , dok se u prelaznoj oblasti ponašaju kao dopirani superprovodnici. Dakle kada je  $T \approx T_C$  osnovni udeo daje  $\kappa_{ed}^s$ . Snižavanjem temperature  $\kappa_r^s$  postaje veće od  $\kappa_e^s$  i onda se ponašaju kao  $\kappa_{rd}^s$ .

## 4.2 Toplotna provodnost ograničenih struktura

### 4.2.1 Elektronska toplotna provodnost visokotemperaturskih superprovodnika

Interes za proučavanje toplotne provodnosti visokotemperaturskih superprovodnika (VTS) izuzetno je visok usled niza razloga. Kao prvo, mehanizam superprovodnosti u tim jedinjenjima nije poznat do današnjih dana, tj. mikroteorija VTS nije izgrađena i neophodna je dodatna informacija o procesima elektron-fonon relaksacije. S druge strane, u širokom intervalu temperatura ispod kritične temperature  $T_C$  nije moguće eksperimentalno istraživati tradicionalne galvanomagnetne osobine kao što su elektrootpornost, termoelektromotorna sila, Holov efekat. Ova ograničenja ne važe za istraživanje toplotne provodnosti, što daje mogućnost za dobijanje informacija o transportnim osobinama VTS u širokom dijapazonu temperatura. VTS na bazi bakar-oksida se odlikuju visokom temperaturom superprovodnog prelaza  $T_C$ , slojevitom strukturom i nizom drugih osobina. Ono što je poznato, jeste da se kod VTS javlja  $d$  sparivanje elektrona u Kuperove parove. U tom slučaju je energetski gep oblika [21,22,31,32]:

$$\Delta(T) = \chi \Delta_{BCS}(T) \sqrt{2} \cos 2\phi,$$

gde je  $\phi$  azimutalni ugao u dvodimenzionoj Fermi-sferi. Opšte je prihvaćena činjenica da se naelektrisanja kreću duž bakar- oksidnih ravni, tj. da se transfer naelektrisanja ostvaruje u dvodimenzionom prostoru.

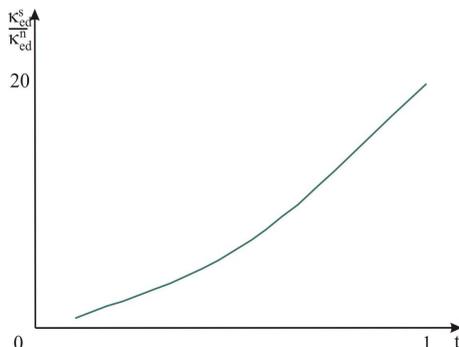
Za slučaj VTS i elektronske toplotne provodnosti kada su dominantni sudari elektron-primese koristi se Kadanov-Martinov izraz [33-36]:

$$\frac{\kappa_{ed}^s}{\kappa_{ed}^n} = \frac{3}{2\pi} \int_0^\infty \cosh^{-2} \left[ \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon^2 + (\beta \Delta)^2} \right] \frac{(1 + bt^n) \varepsilon^2 d\varepsilon}{\varepsilon [\varepsilon^2 + (\beta \Delta)^2]^{-1/2} + bt^n}. \quad (4.2.1)$$

Elektronska toplotna provodnost u slučaju kada preovlađuju elektron-fonon sudari [31,37] izračunava se kao:

$$\begin{aligned}\kappa_e^s &= K \frac{\kappa_{ep}^s}{\kappa_{ep}^n}, & T < T_C; \\ \kappa_e^s &= K, & T > T_C,\end{aligned}\tag{4.2.2}$$

gde je  $K$  konstanta. Za slučaj kada je  $T < T_C$ , grafik temperaturske zavisnosti toplotne provodnosti je oblika kao na slici 4.2.1.



Slika 4.2.1: Temperaturska zavisnost redukovane komponente elektronske toplotne provodnosti za slučaj rasejanja elektrona na primesama kod VTS

## 4.2.2 Fononska toplotna provodnost VTS

Teoriju fononske toplotne provodnosti za slučaj VTS postavili su Tevordt i Volkhauzen [28]. Prema njoj je:

$$\kappa_r^s = A t^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx}{1 + \alpha t^4 x^4 + \beta t^2 x^2 + \delta t x + \gamma t x g(x, y) + U t^4 x^2}.\tag{4.2.3}$$

U ovom izrazu su:

$$\begin{aligned}x &= \frac{\hbar \omega}{k_B T}; & y &= \frac{\Delta(T)}{k_B T}; \\ A &= (6\pi^2)^{-1/3} \frac{k_B^2 T_D}{\hbar a^2} \left(\frac{T_C}{T_D}\right)^3 L_b,\end{aligned}$$

$A$  je konstanta određena rasejanjem na granicama,  $T_D$  Debajeva temperatura za dati materijal,  $L_b$  je najveća dimenzija uzorka, a  $a$  srednja vrednost konstante rešetke. Veličina  $\alpha$  karakteriše rasejanje na tačkastim defektima (primesama, vakansijama):

$$\alpha = 2\pi (6\pi^2)^{1/3} \left(\frac{\Delta M}{N M}\right)^2 \left(\frac{L_b}{a}\right) \left(\frac{T_C}{T_D}\right)^4 n,$$

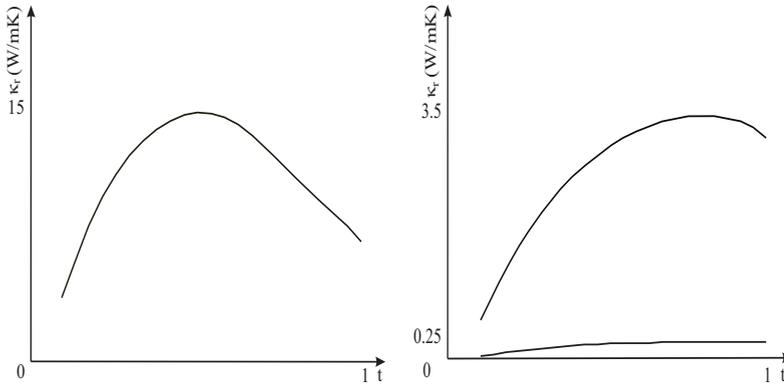
gde je  $n$  koncentracija tačkastih defekata,  $\Delta M$  razlika masa atoma supstancije i defekata. Veličina  $\beta$  definiše rasejanje na dislokacijama:

$$\beta = 0,7 (6\pi^2)^{2/3} \gamma_G \left( \frac{T_C}{T_D} \right)^2 N_s L_b,$$

gde je  $\gamma_G$  jačina anharmonijske veze atoma,  $N_s$  broj dislokacija, a  $\delta$  karakteriše rasejanje fonona na polju koje potiče od dislokacija. Konačno,  $g(x, y)$  predstavlja rasejanje fonona na elektronima i određena je u BRT teoriji, a koeficijent  $\gamma$  je jednak:

$$\gamma \approx \frac{\pi}{2} \frac{k_B T_C}{\bar{t}} \frac{L_b}{a} \lambda$$

i određuje se preko jačine elektron-fonon interakcije  $\lambda$ , a  $\bar{t}$  određuje efektivni matrični element preskoka za dvodimenzionu zonu kod jake veze elektrona.



Slika 4.2.2: Temperaturska zavisnost fononske toplotne provodnosti prema Tevordtu i Volkhauzenu (levo) i odnos fononske toplotne provodnosti u  $ab$  ravni prema fononskoj toplotnoj provodnosti u pravcu ose  $c$  kod VTS (desno)

Koeficijent  $U$  definiše procese rasejanja fonona na fononu sa prebačajem ili  $U$ -proces. Za konkretan sličaj VTS strukture  $YBa_2Cu_3O_7$  vrednosti odgovarajućih veličina su date u tabelama 4.2.1 i 4.2.2. U tabeli 4.2.3 date su vrednosti parametara za slučaj kada je toplotni fluks usmeren duž  $ab$  ravni i za slučaj kada se kreće duž  $c$  pravca [37]. Na slici 4.2.2 desno, uporedno su prikazane vrednosti toplotnih provodnosti za oba slučaja prostiranja toplotnog fluksa.

$T_D$ (K)	$T_C$ (K)	$a$ ( $10^{-10}m$ )	$\bar{t}$ (K)	$L_b$ ( $10^{-6}m$ )	$\lambda$
360	92	4	5000	80	0.25

Tabela 4.2.1: Karakteristične veličine za VTS strukture  $YBa_2Cu_3O_7$

$A$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$U$	$\chi$
650	30	20	100	0	50	1,1

Tabela 4.2.2: Koeficijenti uz relaksaciona vremena za  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 

	$A$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$U$	$\chi$
$ab$	80	17	15	5	0	7	1,3
$c$	6	17	15	1	0	13	1,3

Tabela 4.2.3: Koeficijenti uz relaksaciona vremena za  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 

### 4.2.3 Toplotna provodnost $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Bi2212)

Za izračunavanje temperaturske zavisnosti toplotne provodnosti kod superprovodnih struktura tipa  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_y$  koristi se teorijski model koji su razvili Li i Housa [32,38]. Za ove strukture je karakteristična pojava dva pika u temperaturskoj zavisnosti toplotne provodnosti. Pik u temperaturskoj zavisnosti toplotne provodnosti se obično uočava u dielektričnoj fazi na niskim temperaturama i potiče od procesa prebačaja kod fonona ili U-procesa. Drugi pik se pojavljuje ispod  $T_C$  u superprovodnoj fazi i izaziva mnoge kontraverze. Analizirano jedinjenje Bi2212 u intervalu temperatura  $T = 77 - 80$  K prelazi u superprovodno stanje [38]. Ukoliko se dopira sa Ce, jedinjenje Bi2212 za  $x = 0,25$  iz superprovodnog stanja prelazi u dielektričnu fazu. U zavisnosti od nivoa dopiranja, čak i u homogenim uzorcima, mogu se naći oblasti sa različitim fizičkim osobinama. Ovi regioni predstavljaju koegzistenciju dve različite faze, tj. unutrašnju nehomogenost. Porastom dopiranja pik ispod  $T_C$  biva prigušen, dok je pik, koji je posledica fononskog udela, pojačan.

Nastanak pika ispod  $T_C$  se objašnjava modelom relaksacionog vremena za normalne elektrone u kome se elektronska komponenta toplotna provodnost određuje izrazom [38,39]:

$$\kappa_e^s = \frac{\pi^2}{3} n_e(T) \frac{k_B^2 T}{m^*} \tau_e(T), \quad (4.2.4)$$

gde je  $n_e(T)$  koncentracija normalnih elektrona efektivne mase  $m^*$ . Temperaturska zavisnost koncentracije normalnih elektrona je data kao

$$n_e(T) = n_c e^{-\Delta(T)/(k_B T)}, \quad (4.2.5)$$

gde je koncentracija elektrona na kritičnoj temperaturi [38]:  $n_c = 10^{27} \text{ m}^{-3}$ . Temperaturska zavisnost superprovodnog gepa se izražava preko:

$$\Delta(T) = \chi k_B T_C \sqrt{\frac{T_C - T}{T_C}}, \quad (4.2.6)$$

dok je elektronsko relaksaciono vreme dato poluempirijskom formulom [40,41]:

$$\tau_e(T) = \alpha \left( \frac{T_C}{T} \right)^2 + \beta \left( \frac{T_C - T}{T_C} \right)^2. \quad (4.2.7)$$

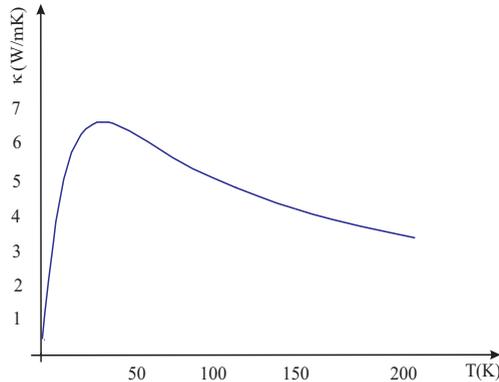
U ovom izrazu prvi član predstavlja elektron-elektron relaksaciono vreme Fermi tečnosti, a drugi član je relaksaciono vreme za normalne elektrone koji potiču od fluktuacija u visokotemperaturnim superprovodnicima [36,41]. U dopiranim uzorcima sa Ce kao dopantom, uočava se smanjenje superprovodnog gepa i koeficijenta  $\alpha$  u odnosu na nedopirane uzorke. Promene ukazuju na to da se sa porastom primesa superprovodna faza smanjuje, a dielektrična faza povećava. S druge strane,  $\beta$  opada dok se  $\xi$  neznatno menja, što ukazuje na manji udeo superprovodnih fluktuacija u dopiranim uzorcima. Za oblast temperatura viših od  $T_C$ , elektronska toplotna provodnost se izračunava po Videman–Francovom zakonu:

$$\kappa_e = \frac{L_0 T}{\rho} = \frac{L_0 T}{\rho_0 + A \left( v \frac{T_D}{T} \right)^3 J_3 \left( \frac{T_D}{T} \right)}, \quad (4.2.8)$$

gde su:  $\rho_0 = 5,56 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$ ;  $A = 5,85 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ m}$ ;  $T_D = 288 \text{ K}$ , dok je Debajev integral:

$$J_3 \left( \frac{T_D}{T} \right) = \int_0^{T_D/T} \frac{z^3 e^z}{(e^z - 1)^2} dz.$$

Toplotna provodnost u intervalu temperatura 1–200 K je data na slici 4.2.3.



Slika 4.2.3: Elektronska toplotna provodnost strukture Bi2212

Fononska komponenta toplotne provodnosti se određuje iz izraza za toplotnu provodnost sa Debajevom aproksimacijom gustine fononskih stanja [8,41]:

$$\begin{aligned}\kappa_r^s &= \frac{1}{3} \int_0^{T_D/T} v^2 \tau(x, T) C_v(x) dx = \\ &= \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left( \frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{T_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2 \tau^{-1}(x, T)},\end{aligned}\quad (4.2.9)$$

gde su:  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ , a  $v = 5 \cdot 10^3$  m/s srednja brzina zvuka u jedinjenju [8,41], dok je  $\tau(x, T)$  ukupno vreme relaksacije fonona koje se određuje iz [8,38,42] kao:

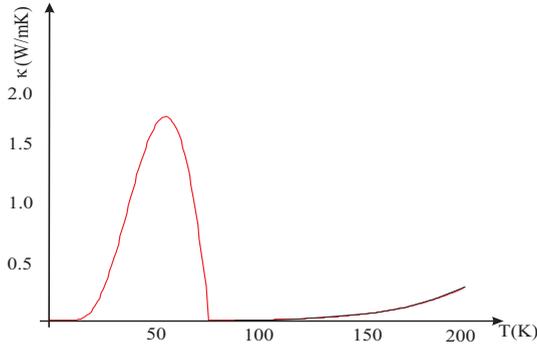
$$\tau^{-1}(x, T) = \frac{v}{L} + B\omega^4 + CT\omega^2 e^{-T_D/(bT)} + [D + E g(x, y)] \omega. \quad (4.2.10)$$

Prvi član u ovom izrazu odgovara rasejanju fonona na granicama ( $L$  je odgovarajuća dužina srednjeg slobodnog puta), drugi član odgovara rasejanju fonona na tačkastim defektima, a treći član je tipičan za rasejanje fonona na fononima (U-procesi), četvrti za rasejanje fonona na dislokacijama i peti član za rasejanje fonona na elektronima;  $g(x, y)$  je poznata funkcija dobijena u radu [18] – BRT funkcija. Za oblast temperatura iznad  $T_C$ , fononska TP se određuje iz jednačine (4.2.9) kada je relaksaciono vreme dato sa:

$$\tau^{-1}(x, T) = \frac{v}{L} + B\omega^4 + CT\omega^2 e^{-T_D/(bT)} + (D + E) \omega. \quad (4.2.11)$$

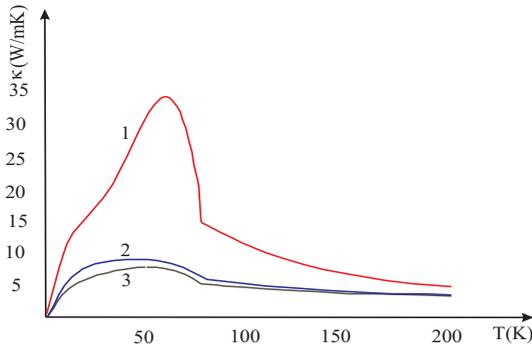
VREDNOST PARAMETARA	$x = 0, 1$	$x = 0, 2$	$x = 0, 3$
$T_C$ [K]	77	80	77
$\chi$	2,1	1,4	1,4
$\alpha \cdot 10^{-15}$ [s]	9,4	1,0	0,4
$\beta \cdot 10^{-13}$ [s]	7,9	0,9	0,6
$\xi$	1,2	1,3	0,9
$L \cdot 10^{-5}$ [m]	7,5	4,8	4,1
$B \cdot 10^{-42}$ [s <sup>-3</sup> ]	3,0	4,2	5,9
$C \cdot 10^{-18}$ [s/K]	6,9	3,5	2,8
$D \cdot 10^{-5}$	1,0	7,0	8,5
$b$	1,2	1,2	5,0
$E \cdot 10^{-5}$	0,1	1,0	2,0

Tabela 4.2.4: Vrednosti parametara za strukturu Bi-2212 za različite koncentracije primesa



Slika 4.2.4: Fononska toplotna provodnost strukture Bi2212

Ukupna TP ( $\kappa^s = \kappa_e^s + \kappa_T^s$ ) u oblasti temperatura 1–200 K data je na slici 4.2.5 za različite koncentracije primesa ( $x = 0, 1$  – crvena,  $x = 0, 2$  – plava i  $x = 0, 3$  – crna linija).



Slika 4.2.5: Ukupna toplotna provodnost strukture Bi-2212

Iz numeričkih proračuna za toplotnu provodnost za ovaj slučaj, uočava se da je za jedinjenje  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  doprinos elektronske komponente mali za temperature iznad  $T_C$ . Porastom koncentracije dopanata vrednost toplotne provodnosti opada u analiziranoj oblasti temperatura od 1–200 K. Što je koncentracija primesa veća, to je ukupna vrednost toplotne provodnosti manja. Osim toga, uočljivo je i postojanje dva pika u temperaturskoj zavisnosti toplotne provodnosti, jednog koji potiče od elektronske komponente toplotne provodnosti i drugog koji potiče od fononske komponente toplotne provodnosti. Sa porastom koncentracije primesa (veće  $x$ ) smanjuje se i skoro nestaje pik koji potiče od elektronske komponente toplotne provodnosti. Ovo ukazuje na to da se oblast uzorka sa superprovodnom fazom smanjuje.

## 4.3 Zaključak

Analizom toplotne provodnosti klasičnih i VTS može se uočiti sledeće.

- Klasični superprovodnici (tipa Nb<sub>3</sub>Ge) veoma su dobro proučeni.
  - Za čiste superprovodnike i one koje imaju malu količinu primesa  $\kappa^s \approx \kappa_e^s$ , pri čemu je za čiste  $\kappa^s \approx \kappa_{er}^s$ , a za one sa nešto primesa  $\kappa^s \approx \kappa_{ed}^s$ .
  - Sa smanjenjem temperature ispod  $T_C$  toplotna provodnost  $\kappa_{ed}^s$  opada sporije od toplotne provodnosti  $\kappa_{er}^s$ .
  - Za veoma niske temperature  $\kappa_e^s \ll \kappa_r^s$ , pri čemu je  $\kappa_r^s \approx \kappa_{rd}^s$ .
- U VTS kristalima (tipa YBCO) uočljivo je sledeće.
  - Osnovni udeo u toplotnoj provodnosti je onaj koji potiče od fonona.
  - Elektronska komponenta čini oko 1/8 ukupne toplotne provodnosti.
  - Elektronska komponenta toplotne provodnosti (u skladu sa Videman–Francovim zakonom) može se smatrati nezavisnom od temperature, za  $T > T_C$ .
  - Maksimalna toplotna provodnost ispod  $T_C$  se javlja u oblasti 20 – 25 K.
  - Porast toplotne provodnosti za  $T < T_C$  uslovljen je smanjenjem fonon-elektronskog rasejanja usled kondenzacije u kuperovske parove.
  - Smanjenje toplotne provodnosti za  $T < T_C/2$  posle postizanja maksimuma uslovljeno je ograničenjem dužine srednjeg slobodnog puta fonona zbog rasejanja na tačkastim defektima i granicama uzorka; u toj situaciji elektron-fonon rasejanje nema značaja.
  - Elektron-fonon veza je prilično jaka i ne treba je odbaciti kao mogući mehanizam realizacije superprovodnog stanja kod VTS.

## Literatura

1. R.Berman: Thermal conduction in solids, *Clarendon Press*, Oxford 1976, pp. 31–104.
2. T.M.Tritt: Thermal Conductivity – Theory, Properties and Applications, *Kluwer*, New York 2004.
3. J.M.Ziman: Electrons and Phonons, *Oxford Science*, Oxford 1996.
4. C.Uher: Thermal conductivity of High Tc superconductors, *Journal of Superconductivity* **3**(4), 337-389 (1990).
5. B.T.Geilikman: Research in Low Temperature Physics, *Atomizdat*, Moscow 1977, pp.5-34.
6. B.T.Geilikman, V.Z.Kresin: Kinetic and non steady state effects in superconductors, *Wiley*, New York 1974.
7. G.P.Srivastava: The physics of phonons, *Taylor & Francis*, New York 1990.
8. J.Callaway: Quantum Theory of the Solid State, *Academic Press*, Boston 1991, pp.168-188.
9. A.S.Davydov: Teoriya tverdogo tela, *Nauka*, Moskva 1976.
10. A.O.E.Animalu: Intermediate Quantum Theory of Crystalline Solids, *Prentice-Hall*, New Jersey 1977.

11. N.B.Brandt i S.M.Chudinov: Elektrony i fonony v metalah, *MGU*, Moskva 1980.
12. N.B.Brandt i S.M.Chudinov: Eksperimentalnye metody isledovaniya energeticheskikh spektrov elektronov i fononov v metalah, *MGU*, Moskva 1983.
13. D.Saint-James, G.Sarma and J.Thomas: Type II Superconductivity, *Pergamon Press*, New York 1969.
14. D.Popov, S.K.Jačimovski, B.S.Tošić and J.P.Šetrajić, *Physica A* **317**, 129-139 (2003).
15. V.D.Sajfert, J.P.Šetrajić, S.K.Jačimovski, B.S.Tošić, *Physica E* **353**, 479-491 (2005).
16. S.K.Jačimovski, V.D.Sajfert, P.Ranitović, J.P.Šetrajić, D.I.Raković, *IEEE: Proceedings 24th MIEL* **1**, 275-278 (2004).
17. S.Jačimovski, D.Raković, *Acta Phys.Pol.A* **120/2**, 231-233 (2011).
18. J.Bardeen, G.Rickayzen and L.Tewordt: Theory of the Thermal Conductivity of Superconductors, *Phys.Rev.* **113**(4), 982-994 (1959).
19. J.Bardeen, J.Schrieffer: Recent developments in superconductivity, *North-Holland*, Amsterdam 1961.
20. J.R.Schrieffer: Theory of superconductivity, Advanced book classic, *Oxford University*, Oxford 2009.
21. A.S.Alexandrov: Theory of Superconductivity – From weak to strong coupling, *IOP*, Bristol and Philadelphia 2003.
22. N.Kopnin: Theory of nonequilibrium superconductivity, *Oxford University*, Oxford 2001.
23. S.Fujita, K.Ito and S.Godoy: Quantum theory of conducting matter, *Springer*, Berlin 2009.
24. A.C.Rose-Innes, E.H.Rhoderick: Introduction to Superconductivity, *Pergamon*, Oxford 1969.
25. Problema vysokotemperaturnoj svrhprovodivosti, Red. V.L.Ginzburg, D.A.Kirzhnits, *Nauka*, Moscow 1977.
26. L.P.Kadanoff, P.C.Martin: Theory of Many-Particle Systems, II Superconductivity, *Phys.Rev.* **124**(3), 670-697 (1961).
27. B.T.Geilikman, M.I.Dushenat, V.R.Chechetkin: The electronic thermal conductivity of clean superconductors, *Sov.Phys.JETP*, 1213-1215 (1977).
28. L.Tewordt, Th. Wolkhausen: Theory of thermal conductivity of the lattice for high-Tc superconductors, *Sol.St.Comm.* **70**(8), 839-844 (1989).
29. I.S.Gradshteyn i I.M.Ryzhik: Tablyci integralov, summ, ryadov i proizvodanii, *Fizmatgiz*, Moskva 1962.
30. K.Mendelsohn and H.Montgomery, *Phil.Mag.* **1**, 718 (1956).
31. R.A.Richardson, S.D.Peachor, C.Uher, F.Nori, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, films: Calculation of the thermal conductivity and phonon free path, *J.Appl.Phys.* **72**(10), 4788-4791 (1992).
32. M.Houssa, M.Ausloos: In-plane electronic thermal conductivity of layered d-wave high-Tc superconductors, *Physica C*, **257** 321-331 (1996).
33. M.Matsukawa, T.Mizukoshi, K.Noto, Y.Siohara: In-plane thermal conductivity of single crystals of Zn-doped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, in the mixed state, *Physica C* **317-318**, 600-602 (1999).
34. M.Matsukawa, T.Mizukoshi, K.Noto, Y.Siohara: In plane and out of plane thermal conductivity a large single crystal of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, *Phys.Rev.B* **53**(10), R6034-R6037 (1996).

35. S.K.Jačmovski, D.I.Raković, J.P.Šetrajić, S.Armaković, V.D.Sajfert: Heat conductivity of some layered structures, *Contemporary Materials* **3**(1), 81-85 (2012); doi:10.7251/COM1201081J.
36. A.A.Varlamov, D.V.Livanov: Effect of superconducting fluctuations on the thermoelectric force and thermal conductivity of a superconductor near the critical temperature, *JETP* **71**(2), 325-330 (1990).
37. M.Onuki, T.Fujiyoshi, T.Hoshino: Effect of the Phonon-Electron Interaction on Anisotropy in the Thermal Conductivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Crystals, *Chin.J.Phys.* **34**(2-11), 638-640 (1996).
38. B.Li, B.Wu, M.Ausloos: Thermal conductivity of Ce doped  $\text{Bi}2212$  superconductors, *Chin.Phys.Lett.* **21**(7), 1337-1339 (2004).
39. S.K.Jačmovski, D.I.Raković, J.P.Šetrajić, S.Armaković: Toplotna provodnost klasičnih i visokotemperaturskih superprovodnika, *Contemporary materials*, Banja Luka 2011.
40. D.Tilley, J.Tilley: Superfluidity and Superconductivity, *IOP*, Bristol 1990.
41. M.Houssa, M.Ausloos, R.Cloots, H.Bougrine: Superconducting fluctuations in the thermal conductivity of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  and  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.2x}$  materials, *Phys.Rev.B* **56**(2), 802-808 (1997).
42. S.Jačimovski, D.Mirjanić, S.Armaković: Toplotna provodnost nekih superprovodnih struktura, *ETRAN*, Teslić 2011.

## INDEKS IMENA

Bardin Dž. 16,132,133  
Besel F. 135  
Bogoljubov N. 17,19  
Bolcman L. 128  
Briluen L. 48,51,54,56,57,99,101,103,104,105,106,107  
Čebišev P. 38,40,82,83,86  
Dajson F. 42,58  
Debaj P. 36,133,141,144  
Dekart R. 34  
Dilon P. 36  
Džozefson B. 8, 12  
Eliašberg G. 132  
Fermi E. 8,15,17,19,122,136  
Franc R. 144  
Furije J. 48,54,75,81,89,99,109,115,127  
Gejlikman B. 134,135,136  
Ginzburg V. 9  
Grin Dž. 34,37,38,40,46,59,61,64,74,75,81,89,99,100,101,104,109,110,112,113,114,  
115,118  
Habard J. 113  
Hevisajd O. 114  
Hol E. 112,121  
Housa M. 143  
Huk R. 34  
Kadanov L. 133,134,135,140  
Kremar D. 8  
Kresin V. 134,135,136  
Kroneker L. 117  
Krotov S. 8  
Kuper L. 15,16,17,27,132,133  
Landau L. 9  
Li B. 143  
Litl U. 12,25  
Majsner V. 8,9  
Martin P. 133,134,135,140  
Matisen a. 132  
Mekdonald J., 21,22  
Ojler L. 18,20  
Parks R. 12  
Pti A. 36  
Rikajzen G. 133  
Riman B. 21

Rutgers R. 14  
Šrifer Dž. 16,132  
Tevordt L. 133,141,142  
Tošić B. 6  
Van der Vals J. 26  
Videman G. 144  
Volkhauzen T. 141,142  
Vragović I. 6

CIP-Katalogizacija u publikaciji  
Narodna biblioteka Srbije, Beograd

66.017/.018:538.945

621.315.5

538.945

Šetrajić, Jovan P., 1951-  
Elementarna pobuđenja u nanostrukturnim  
superprovodnicima/ Jovan P. Šetrajić, Stevo  
K. Jaćimovski- Beograd:  
Kriminalističko-polijska akademija, 2014  
(Beograd: Službeni glasnik) - 147 str.:  
ilustr.; 24 cm.-(# Edicija # Monografije/  
Kriminalističko-polijska akademija; # knj.  
# 20)

Tiraž 100. -Napomene uz tekst.-  
Bibliografija uz svako poglavlje.-Registar.

ISBN 978-86-7020-273-3

1. Jaćimovski Stevo K., 1955- [autor]  
a) Nanomaterijali-superprovodljivost b)  
Superprovodnici  
COBISS.SR-ID 209745676