

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИМЉЕНО:	6 - ФЕБ 2002
ОРГАНИЗ.ЈЕД.	БРОЈ
0603	9/23

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

KOEFICIJENT DIFUZIJE KRISTALNIH FILMOVA

M E N T O R

PROF. DR. JOVAN ŠETRAJČIĆ

K A N D I D A T

S N J E Ž A N A C V I J I Ć

Novi Sad, 2002. godine

Koristim priliku da se zahvalim roditeljima na strpljenju, razumevanju i podršci, kao i mom mentoru prof. dr Jovan Šetrajčić, na pomoći u toku izrade ovog diplomskog rada.

Sadržaj

1 Uvod	4
2 Fononi u kristalima	5
2.1 Fononi u neograničenim strukturama	5
2.2 Formiranje fononskog modela	6
2.3 Zakon disperzije fonona	7
3 Fononi u kristalnim filmovima	10
3.1 Analiza fononskog modela	10
3.2 Spektri i stanja fonona u filmu	13
4 Difuzija i toplota	15
4.1 Koeficijent difuzije	15
4.2 Specifična toplota	17
5 Zaključak	20
6 Literatura	21

1 Uvod

Za modernu nauku o materijalima danas je najznačajnije precizno strukturiranje materijala do dimenzija reda veličine nanometara, posebno na polju elektronike, optoelektronike i visokotemperaturske superprovodnosti. Teorijska i eksperimentalna istraživanja osobina niskodimenzionih sistema (superrešetke, tanki filmovi, kvantne žice i kvantne tačke), 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, su 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 pobudjenja u kristalima i fononski podsistem je u njima uvek prisutan, bez obzira na to da li se kao glavni nosioci mehanizama koji „proizvode“ odredjene fizičke osobine, pojave i efekte u kristalnim strukturama javljaju elektroni, eksitoni, feroelektronska pobudjenja ili neki drugi vidovi elementarnih ekscitacija. Iz tog razloga, ispitivanje udela i uticaja fononskog podsistema na fizičke karakteristike materijala poseduje veliki značaj za teoriju čvrstog stanja. U ovom radu izvršena je analiza fononskih spektara u kristalnim filmovima na bazi metoda dvovremenskih temperaturskih retardovanih Grinovih funkcija. Za rešavanje ovog problema razvijen je i niz drugih matematičkih aparata (metod Hajzenbergovih jednačina kretanja, malih perturbacija, talasnih funkcija itd.), ali je pomenuti formalizam odabran iz sledećih razloga.

1. Iz opšte teorije linearног odziva sistema poznato je da se formiranjem jednačine kretanja za Grinovu funkciju u opštem slučaju dobija nova funkcija Grina, čiji je red viši od reda polazne funkcije. Sukcesivnim ponavljanjem ove procedure dobija se beskonačni lanac medjusobno povezanih jednačina za Grinove funkcije, koji se korišćenjem izvesne dovoljno dobre aproksimacije prekida na taj način što se viša Grinova funkcija izražava pomoću prve niže. Od ovog pravila, međutim, izuzeti su tzv. „kvadratni“ hamiltonijani, čije prisustvo obezbedjuje da se u jednačini kretanja ne pojavljuju Grinove funkcije višeg reda. Kao što će u daljem tekstu biti pokazano, hamiltonijan fononskog podsistema superrešetke upravo je takvog oblika.
2. Realni deo pola Grinove funkcije određuje frekvenciju (a s tim i energiju) elementarnih ekscitacija koje se javljaju u sistemu, dok je recipročna vrednost njegovog imaginarnog dela proporcionalna vremenu života ovih ekscitacija (tj. kvazičestica).

Da bi se izučile posebnosti karakteristika fonona u kristalnim filmovima, moraju se prethodno spomenuti te iste karakteristike u neograničenim kristalnim strukturama i na osnovu toga izvršiti poređenje ovih struktura. U radu su posebno izučene i odredjene makroskopske termodinamičke osobine: koeficijent difuzije i specifična toplota.

2 Fononi u kristalima

Najjednostavniji oblik kretanja u čvrstom telu jeste oscilatorno kretanje konstituenata od kojih je sastavljena kristalna rešetka (atoma, molekula, odnosno jona) oko odgovarajućih položaja ravnoteže. Ukoliko se posmatrana kristalna struktura može smatrati neograničenom, onda je ovo oscilatorno kretanje atoma analogno prostiranju talasnih poremećaja (tj. elastičnih talasa) kroz kristal. Ova činjenica implicira mogućnost uspostavljanja izvesne formalne analogije između mehaničkih oscilacija sredine i prostiranja elektromagnetskih talasa: naime, slično kao što elektromagnetno polje vrši razmennu energiju sa drugim sistemima u nedeljivim elementarnim iznosima $\hbar\omega$ (tj. fotonima), energija vibracije kristalne rešetke takođe je kvantovana, pri čemu se kvant energije elastičnog talasa naziva **fononom**. S obzirom da nikakav eksperiment direktno analagan fotoelektričnom efektu - koji predstavlja jak dokaz u prilog kvantovanja svetlosti - nije do danas izveden sa fononima, postavlja se pitanje eksperimentalne potvrde njihovog postojanja. Najvažniji dokazi uključuju sledeće.

1. Udeo rešetke u topotnom kapacitetu čvrstog tela uvek teži nultoj vrednosti kada temperatura teži nuli. Ovo može biti objašnjeno jedino kvantovanjem vibracija kristalne rešetke.
2. X-zraci i neutroni se neelastično rasejavaju na kristalima, pri čemu promene njihove energije odnosno impulsa odgovaraju kreaciji ili anihilaciji jednog ili više fonona.

Dakle, fononi opisuju oscilatorno kretanje u posmatranoj kristalnoj strukturi i - s obzirom da se kristal u smislu njegovih oscilatornih karakteristika može smatrati sistemom povezanih oscilatora - uvođe se prilikom kvantomehaničkih analiza linearног oscilatora, čija je energija data izrazom:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\Omega, \quad n \in (0, 1, 2, \dots) \quad (2.1)$$

a priraštaj energije pri prelasku iz stanja n u stanje $n + 1$ (tj. energija fonona):

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\Omega \quad (2.2)$$

Energija fonona zavisi od mase oscilatora M i konstante koja karakteriše elastičnu silu oscilatora C : $\Omega = \sqrt{C/M}$, a impuls mu je jednak $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. S obzirom da svaki atom prilikom oscilovanja trpi uticaje okolnih atoma i istovremeno i sam utiče na njihovo oscilovanje, fononi u kristalnim strukturama ne mogu se smatrati kvantima oscilovanja pojedinačnih atoma, već predstavljaju elementarna pobudjenja čitavog kristala.

2.1 Fononi u neograničenim strukturama

Potencijalna energija kristala na apsolutnoj nuli (tzv. zamrznuti kristal) data je izrazom:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} V(\vec{n} - \vec{m}) \quad (2.3)$$

pri čemu je $V(\vec{n} - \vec{m})$ potencijal interakcije između dva atoma na mestima \vec{n} i \vec{m} . Ako se temperatura povisi, atomi počinju da osciluju tako da trenutni položaj atoma ne karakterišu više vektori \vec{n} i \vec{m} , već vremenski zavisni vektori

$$\vec{n} + \vec{u}(\vec{n}, t), \quad \vec{m} + \vec{u}(\vec{m}, t),$$

gde je $\vec{u}(\vec{n}, t) \equiv \vec{u}(\vec{n})$ pomeraj atoma iz ravnotežnog položaja \vec{n} . Tada se mora izvršiti i prelaz:

$$V(\vec{n} - \vec{m}) \equiv V_0(\vec{n} - \vec{m}) \rightarrow V \{ (\vec{n} - \vec{m}) + [\vec{u}(\vec{n}) - \vec{u}(\vec{m})] \} .$$

S obzirom da su na niskim temperaturama pomeraji $\vec{u}(\vec{n})$ mali, koristeći standardnu teoriju malih oscilacija, funkcija V se razvija u stepeni red po Dekartovim komponentama $u_\alpha(\vec{n})$ vektora $\vec{u}(\vec{n})$ oko položaja ravnoteže:

$$\begin{aligned} V \{ (\vec{n} - \vec{m}) + [(\vec{u}(\vec{n}) - \vec{u}(\vec{m})] \} &= V_0(\vec{n} - \vec{m}) + \sum_{\alpha; \vec{n}, \vec{m}} \left[\frac{\partial V(\vec{n} - \vec{m})}{\partial(\vec{n} - \vec{m})_\alpha} \right]_0 [u_\alpha(\vec{n}) - u_\alpha(\vec{m})] + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta; \vec{n}, \vec{m}} \left[\frac{\partial^2 V(\vec{n} - \vec{m})}{\partial(\vec{n} - \vec{m})_\alpha \partial(\vec{n} - \vec{m})_\beta} \right]_0 [u_\alpha(\vec{n}) - u_\alpha(\vec{m})] [u_\beta(\vec{n}) - u_\beta(\vec{m})] + \dots \end{aligned} \quad (2.4)$$

(α i β označavaju moguće projekcije vektora na ose Dekartovog sistema). Svaki atom leži u nekoj potencijalnoj jami, pa iz uslova stabilnosti kristala sledi da je drugi sabirak s desne strane znaka jednakosti u izrazu (2.4) jednak nuli. Dakle, oscilovanje karakteriše samo treći sabirak u izrazu (2.4) - harmonijski član. Ako se ovaj član sumira po svim čvorovima i doda mu se kinetička energija $\sum_{\alpha; \vec{n}} M u_\alpha^2 / 2$, dobija se oscilatorični hamiltonijan sistema:

$$H = \sum_{\alpha; \vec{n}} \frac{M}{2} \dot{u}_\alpha^2(\vec{n}) + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta; \vec{n}, \vec{m}} C_{\alpha\beta}(\vec{n} - \vec{m}) [u_\alpha(\vec{n}) - u_\alpha(\vec{m})] [u_\beta(\vec{n}) - u_\beta(\vec{m})], \quad (2.5)$$

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.

Pošto sile koje deluju između atoma u kristalu brzo opadaju sa porastom rastojanja $|\vec{n} - \vec{m}|$ između atoma¹, to se izraz za potencijalnu energiju može napisati na sledeći način:

$$V(\vec{n} - \vec{m}) \sim \frac{1}{|\vec{n} - \vec{m}|^\gamma}, \quad \gamma > 1.$$

Tada se izraz za potencijalnu energiju u (2.5) može napisati u aproksimaciji najbližih suseda, koja se sastoji u zameni sumiranja $\vec{n}, \vec{m} \rightarrow \vec{n}, \vec{n} \pm \vec{\lambda}$, gde $\vec{\lambda}$ povezuje atom na mestu \vec{n} sa njegovim najbližim susedima. Kako je intenzitet $\vec{\lambda}$ za sve najbliže susede isti (idealni kristal!), koefficijent $C_{\alpha\beta}(\vec{\lambda})$ ne zavisi od $\vec{\lambda}$. Na taj način oscilatorični hamiltonijan sistema postaje:

$$H = \sum_{\alpha; \vec{n}} \frac{M}{2} \dot{u}_\alpha^2(\vec{n}) + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta; \vec{n}, \vec{\lambda}} C_{\alpha\beta} [u_\alpha(\vec{n}) - u_\alpha(\vec{n} \pm \vec{\lambda})] [u_\beta(\vec{n}) - u_\beta(\vec{n} \pm \vec{\lambda})]. \quad (2.6)$$

2.2 Formiranje fononskog modela

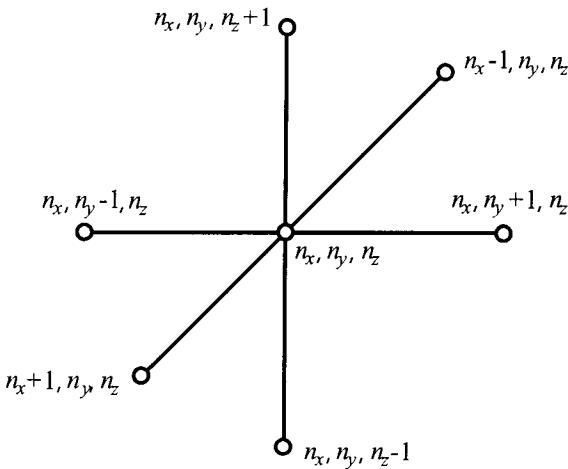
Mada u prirodi nema čistih izotropnih kristala, niti se oni mogu na današnjem nivou tehnologije proizvesti, izučavanje idealnih (beskonačnih) struktura korisno je zbog toga, što se za osnovne fizičke fenomene mogu izračunati njihove globalne karakteristike i dobiti ono što se naziva - kvalitativna slika, 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 uvođe u kristalografskoj, ne moraju biti uzajamno ortogonalni, pa se zato u teorijskoj fizici kondenzovane materije uvođi dodatni Dekartov sistem. Ovde će biti posmatran samo kubni kristal kada su kristalografski uvedeni pravci uzajamno ortogonalni

¹Lenard-Džonsov potencijal koji je proporcionalan $Ar^{-6} - Br^{-12}$, najpogodniji je kod fonona u slučaju kovalentnih i molekulskih kristala

i ovih problema nema. S obzirom na to, hamiltonijan sistema u aproksimaciji najблиžih suseda (2.6) može da se napiše u obliku:

$$H = \sum_{\alpha; \vec{n}} \frac{p_{\alpha; \vec{n}}^2}{2M} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha; \vec{n}, \vec{\lambda}} C_{\vec{n}, \vec{\lambda}}^{\alpha\alpha} (u_{\alpha; \vec{n}} - u_{\alpha; \vec{n} \pm \vec{\lambda}})^2, \quad (2.7)$$

gde je $\vec{p} = M \vec{u}$ - impuls atoma kristala, a M - masa tih atoma. Drugi sabirak sa desne strane znaka jednakosti predstavlja efektivni medjuatomski potencijal interakcije (V_{eff}).



Slika 2.1: Atom u okruženju najблиžih suseda

Da bi se shvatio početak primene matematičkog formalizma, priložena je slika 2.1, koja analitički prikazuje \vec{n} -ti atom kristala u okruženju svojih najблиžih suseda. Radi jednostavnosti, pretpostavlja se da se radi o prostoj kubnoj strukturi sa jednim atomom po elementarnoj celiji (primitivna celija). Vidi se da $|\vec{\lambda}|/a$ može jedino da uzme vrednosti: -1 i 1. U skladu sa svim ovim, izraz za fononski hamiltonijan (2.7) može da se napiše u pogodnijoj (razvijenoj) formi:

$$H = T + V_{eff} \quad (2.8)$$

pri čemu su:

$$T = \sum_{\alpha; \vec{n}} \frac{p_{\alpha; \vec{n}}^2}{2M} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} V_{eff} &= \sum_{\alpha; n_x, n_y, n_z} \frac{C_\alpha}{4} \left[(u_{\alpha; n_x+1, n_y, n_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, n_z})^2 + (u_{\alpha; n_x-1, n_y, n_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, n_z})^2 + \right. \\ &+ (u_{\alpha; n_x, n_y+1, n_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, n_z})^2 + (u_{\alpha; n_x, n_y-1, n_z} - u_{\alpha; n_x, n_y, n_z})^2 + \\ &\left. + (u_{\alpha; n_x, n_y, n_z+1} - u_{\alpha; n_x, n_y, n_z})^2 + (u_{\alpha; n_x, n_y, n_z-1} - u_{\alpha; n_x, n_y, n_z})^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Torzione Hukove konstante $C_{\alpha\beta}$ su zanemarene u odnosu na konstante istezanja $C_\alpha \equiv C_{\alpha\alpha}$, a operatori $u_{\alpha\vec{n}}$ i $p_{\alpha\vec{n}} = M \dot{u}_{\alpha\vec{n}}$ zadovoljavaju standardne komutacione relacije:

$$[u_{\alpha\vec{n}}, p_{\beta, \vec{m}}] = i\hbar \delta_{\alpha, \beta} \delta_{\vec{n}, \vec{m}}; \quad [u_{\alpha\vec{n}}, u_{\beta, \vec{m}}] = [p_{\alpha\vec{n}}, p_{\beta, \vec{m}}] = 0. \quad (2.11)$$

2.3 Zakon disperzije fonona

Energetski spektri i stanja, kao što je u uvodnom delu naglašeno, biće potraženi metodom Grinovih funkcija. U tu svrhu posmatra se dvovremenska temperaturska Grinova funkcija:

$$G_{\vec{n}, \vec{m}}^\alpha(t - t') \equiv \langle \langle u_{\alpha; \vec{n}}(t) | u_{\alpha; \vec{m}}(t') \rangle \rangle = \Theta(t - t') \langle [u_{\alpha; \vec{n}}(t), u_{\alpha; \vec{m}}(t')] \rangle_0. \quad (2.12)$$

Dvostrukim diferenciranjem ovog izraza po vremenu i neznatnim sredjivanjem, dobija se:

$$M \frac{d^2}{dt^2} G_{\vec{n}, \vec{m}}^\alpha(t - t') = -i\hbar \delta_{\vec{n}, \vec{m}} \delta(t - t') + \frac{\Theta(t - t')}{i\hbar} \langle [[p_{\alpha; \vec{n}}(t), H(t)], u_{\alpha; \vec{m}}(t')] \rangle_0.$$

Uzimanjem $t' = 0$ i Furije transformacijom $t \rightarrow \omega$ poslednji izraz prelazi u jednakost:

$$\int d\omega e^{-i\omega t} \left\{ \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{\vec{n},\vec{m}} - M\omega^2 G_{\vec{n},\vec{m}}^\alpha(\omega) - \frac{1}{i\hbar} \langle\langle [p_{\alpha;\vec{n}}, H] \mid u_{\alpha;\vec{m}} \rangle\rangle_\omega \right\} = 0 ,$$

koja je zadovoljena za:

$$-M\omega^2 G_{\vec{n},\vec{m}}^\alpha(\omega) = -\frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{\vec{n},\vec{m}} + \frac{1}{i\hbar} \langle\langle [p_{\alpha;\vec{n}}, H] \mid u_{\alpha;\vec{m}} \rangle\rangle_\omega . \quad (2.13)$$

Dalji postupak određivanja Grinovih funkcija $G_{\vec{n},\vec{m}}^\alpha(\omega)$, zahteva izračunavanje komutatora koji figurišu u višim Grinovim funkcijama $\langle\langle \cdots | \cdots \rangle\rangle$ iz gornje jednačine.

$$\begin{aligned} [p_{\beta;m_x,m_y,m_z}, H] &= [p_{\beta;m_x,m_y,m_z}, T] + [p_{\beta;m_x,m_y,m_z}, V_{eff}] \equiv \\ &\equiv [p_{\beta;m_x,m_y,m_z}, V_{eff}] = \sum_{\alpha;n_x,n_y,n_z} \frac{C_\alpha}{4} \times \\ &\times \left\{ 2 [p_{\beta;m_x,m_y,m_z}, (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x+1,n_y,n_z})] (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x+1,n_y,n_z}) + \right. \\ &+ 2 [p_{\beta;m_x,m_y,m_z}, (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x-1,n_y,n_z})] (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x-1,n_y,n_z}) + \\ &+ 2 [p_{\beta;m_x,m_y,m_z}, (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y+1,n_z})] (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y+1,n_z}) + \\ &+ 2 [p_{\beta;m_x,m_y,m_z}, (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y-1,n_z})] (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y-1,n_z}) + \\ &+ 2 [p_{\beta;m_x,m_y,m_z}, (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z+1})] (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z+1}) + \\ &+ 2 [p_{\beta;m_x,m_y,m_z}, (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z-1})] (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z-1}) \Big\} = \\ &= -i\hbar \sum_{\alpha;n_x,n_y,n_z} \frac{C_\alpha}{2} \delta_{\alpha\beta} [(\delta_{\vec{n},\vec{m}} - \delta_{n_x+1,m_x} \delta_{n_y,m_y} \delta_{n_z,m_z}) (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x+1,n_y,n_z}) + \\ &+ (\delta_{\vec{n},\vec{m}} - \delta_{n_x-1,m_x} \delta_{n_y,m_y} \delta_{n_z,m_z}) (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x-1,n_y,n_z}) + \\ &+ (\delta_{\vec{n},\vec{m}} - \delta_{n_x,m_x} \delta_{n_y+1,m_y} \delta_{n_z,m_z}) (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y+1,n_z}) + \\ &+ (\delta_{\vec{n},\vec{m}} - \delta_{n_x,m_x} \delta_{n_y-1,m_y} \delta_{n_z,m_z}) (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y-1,n_z}) + \\ &+ (\delta_{\vec{n},\vec{m}} - \delta_{n_x,m_x} \delta_{n_y,m_y} \delta_{n_z+1,m_z}) (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z+1}) + \\ &+ (\delta_{\vec{n},\vec{m}} - \delta_{n_x,m_x} \delta_{n_y,m_y} \delta_{n_z-1,m_z}) (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z-1})] = \\ &= -i\hbar C_\beta \left(6u_{\beta;m_x,m_y,m_z} - u_{\beta;m_x+1,m_y,m_z} - u_{\beta;m_x-1,m_y,m_z} - \right. \\ &\quad \left. - u_{\beta;m_x,m_y+1,m_z} - u_{\beta;m_x,m_y-1,m_z} - u_{\beta;m_x,m_y,m_z+1} - u_{\beta;m_x,m_y,m_z-1} \right) . \end{aligned}$$

Ovde su iskorišćene komutacione relacije za pomeraje i impulse (2.11), kao i definicija Kroekerovog simbola. Dalje, uzimajući u obzir:

$$G_{\vec{n},\vec{m}}^\alpha \equiv G_{n_x,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha = \langle\langle u_{\alpha;n_x,n_y,n_z} \mid u_{\alpha;m_x,m_y,m_z} \rangle\rangle \quad (2.14)$$

i zamenom nadjenih komutatora u jednačinu (2.13) sledi:

$$\begin{aligned} -M\omega^2 G_{n_x,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha &= -\frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_x,m_x} \delta_{n_y,m_y} \delta_{n_z,m_z} - C_\alpha \left(6 G_{n_x,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - \right. \\ &- G_{n_x+1,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x-1,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x,n_y+1,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - \\ &\quad \left. - G_{n_x,n_y-1,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x,n_y,n_z+1;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x,n_y,n_z-1;m_x,m_y,m_z}^\alpha \right) . \end{aligned} \quad (2.15)$$

Primenom nove Furije transformacije ($\vec{n}, \vec{m} \rightarrow \vec{k}$):

$$G_{\vec{n}, \vec{m}}^{\alpha}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i(\vec{n}-\vec{m})\vec{k}} G_{\vec{k}}^{\alpha}(\omega) ; \quad \delta_{\vec{n}, \vec{m}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i(\vec{n}-\vec{m})\vec{k}}$$

na jednačinu (2.15), te nakon neznatnih algebarskih operacija, ona prelazi u:

$$\frac{M}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i(\vec{n}-\vec{m})\vec{k}} \left\{ \frac{i\hbar}{2\pi M} - G_{\vec{k}}^{\alpha}(\omega) \left[\omega^2 + 2 \frac{C_{\alpha}}{M} (3 - \cos a_x k_x - \cos a_y k_y - \cos a_z k_z) \right] \right\} = 0 .$$

Ova jednakost je ispunjena za:

$$\left[\frac{\omega^2}{\Omega_{\alpha}^2} + 2 (\cos a_x k_x + \cos a_y k_y + \cos a_z k_z - 3) \right] G_{\vec{k}}^{\alpha}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi C_{\alpha}} , \quad (2.16)$$

odnosno:

$$G_{\vec{k}}^{\alpha}(\omega) = \frac{i\hbar}{4\pi M \omega_{\alpha}(\vec{k})} \left[\frac{1}{\omega - \omega_{\alpha}(\vec{k})} - \frac{1}{\omega + \omega_{\alpha}(\vec{k})} \right] . \quad (2.17)$$

Odavde se, očigledno, polovi Grinovih funkcija nalaze kada se imenioci izraza u uglastoj zagradi izjednače sa nulom. Rešavanjem tog uslova po $\omega \equiv \omega_{\alpha}(\vec{k})$ dobija se traženi zakon disperzije fonona:

$$E_{\alpha}(\vec{k}) \equiv \hbar \omega_{\alpha}(\vec{k}) = 2 E_{\alpha} \sqrt{\sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \sin^2 \frac{a_y k_y}{2} + \sin^2 \frac{a_z k_z}{2}} , \quad (2.18)$$

gde je $E_{\alpha} = \hbar \Omega_{\alpha} = \hbar \sqrt{C_{\alpha}/M}$. Zbog poredjenja ove relacije sa odgovarajućom za film strukture, zgodno ju je napisati u sledećoj (bezdimenzionoj) formi:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{k}) &= 2 \sqrt{\mathcal{R}(k_x k_y) + \mathcal{S}(k_z)} ; & \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{k}) &\equiv \frac{E_{\alpha}(\vec{k})}{E_{\alpha}} ; \\ \mathcal{R}(k_x k_y) &= \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \sin^2 \frac{a_y k_y}{2} ; & \mathcal{S}(k_z) &= \sin^2 \frac{a_z k_z}{2} . \end{aligned} \quad (2.19)$$

U aproksimaciji malih talasnih vektora $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ i obeležavanjem: $a = a_x = a_y = a_z$, poslednja relacija se svodi na:

$$\mathcal{E}_{\alpha}(\vec{k}) = a k , \quad (2.20)$$

što predstavlja tipičan i poznat izraz za zakon disperzije akustičkih fonona.

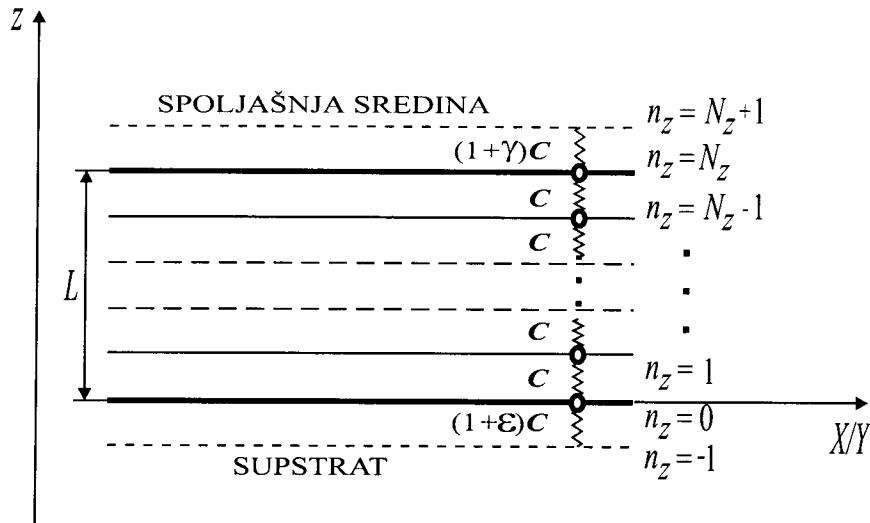
Kvanti mehaničkih pobudjenja sa linearnim zakonom disperzije, tj. osobinom

$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega_{\alpha}(\vec{k}) = 0 ,$$

nazivaju se **akustičkim fononima**. Analizom kristala složene strukture (sa σ podrešetki) dobija se 3σ dozvoljenih frekvencija, od kojih tri uvek teže nuli kada $k \rightarrow 0$ (akustički fononi), dok preostalih $3\sigma - 3$ frekvencija zadovoljavaju uslov $\lim_{k \rightarrow 0} \omega_{\alpha}(\vec{k}) \neq 0$. Mehaničke oscilacije sa ovom osobinom nazivaju se **optičkim fononima**.

3 Fononi u kristalnim filmovima

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).



Slika 3.1: Poprečni presek (u $X/Y - Z$ ravni) modela kristalnog filma

Ako unutar filma (izmedju graničnih površina) nema nikakvih deformacija (narušenja) kristalne strukture (kristalna rešetka je bez primesa, vakancija i sl.), onda se on naziva idealnim filmom [10]. U suprotnom, ako ove deformacije postoje (npr. kao posledice dopingovanja stranim atomima), tada se ta struktura naziva deformisanim filmom.

3.1 Analiza fononskog modela

Posmatra se idealni² tanki film kubne kristalne strukture načinjen na supstratu nekim tehničko-tehnološkim postupkom (naparavanjem, spaterovanjem i sl.), čiji su osnovni kristalografski podaci:

$$a_x = a_y = a_z = a ; \quad N_{x,y} \sim 10^8 \gg N_z \sim 10 ;$$

$$C_{\vec{n},\vec{m}}^{\alpha,\beta} = C_{\vec{n},\vec{m}}^{\alpha,\alpha} = C_{\vec{n},\vec{n} \pm \vec{\lambda}}^{\alpha} = C_{\vec{n},\vec{n} \pm \vec{\lambda}} = C_{n_z,n_z \pm 1} ;$$

$$C_{N_z,N_{z+1}} = C_{N_{z+1},N_z} = (1 + \gamma)C , \quad C_{-1,0} = C_{0,-1} = (1 + \varepsilon)C ; \quad \varepsilon, \gamma \geq -1 ,$$

gde je n_z - indeks rešetke duž z -pravca i $n_z \in (0, 1, 2, \dots, N_z)$. Na osnovu toga, o modelu se može zaključiti sledeće.

1. Kristalni film poseduje dve beskonačne granične površine paralelne XY - ravnima i to za $z = 0$ i $z = L$, dok u z - pravcima ima konačnu debljinu (L).
2. Duž z - ose locirano je $N_z + 1$ atoma.
3. Torzionalne konstante $C^{\alpha\beta}$ zanemarljive su u odnosu na konstante istezanja C_α .

²Pojam - idealni, koristi se u smislu nenarušenja kristalne strukture (bez prisustva defekata, primesa i sl.), a ne u smislu njene prostorne neograničenosti.

4. Smatra se da atomi, koji pripadaju graničnim slojevima prikazanog tankog filma, interaguju sa spoljašnjom sredinom, bez obzira na to što duž z -pravaca iznad gornje i ispod donje granične površine nema atoma (motiva, čvorova) filma, ali su granični atomi „spregnuti” izmenjenim Hukovim silama za atome sredine, odnosno supstrata. U skladu sa napred navedenim uslovima, konstante elastičnosti koje opisuju interakciju atoma graničnih površina sa spoljašnjim sredinama (supstrat i npr. vazduh), modifikovane su odgovarajućim koeficijentima ϵ i γ .

Uzimajući u obzir uslove $C_j = C$, ($j = 1, 2, \dots, N_z - 1, N_z$) i činjenicu da su slojevi za $n_z \leq -1$ i za $n_z \geq N_z + 1$ odsutni, moramo obračunati i sledeće:

$$u_{\alpha;n_x,n_y,j} = 0 ; \quad -1 \geq j \wedge j \geq N_z + 1 ; \quad (j \notin [0, N_z]) ,$$

$$C_{-1} = (1 + \epsilon) C ; \quad C_{N_z+1} = (1 + \gamma) C .$$

Kada bi bilo: $C_{-1} = C_{N_z+1} = 0$ ($\epsilon = \gamma = -1$), tada bi granični atomi za $n_z = 0$ i $n_z = N_z$ bili „zamrznuti”, tj. javio bi se efekat „krutih zidova”, a ako bi važilo: $C_{-1} = C_{N_z+1} = C$ ($\epsilon = \gamma = 0$), bio bi to efekat „slobodnih površina”.

S obzirom na definisani model, hamiltonijan fononskog podsistema opisanog filma u aproksimaciji najbližih suseda ima isti oblik kao i kod neograničenih kristala - izrazi (2.8-10), ali ga je, zbog postojanja graničnih slojeva, zgodno napisati u razdvojenom vidu:

$$H \equiv T + V_{eff}^P + V_{eff}^Z , \quad (3.1)$$

gde je T - standardan kinetički član. Potencijal koji uključuje interakcije sa graničnim slojevima je oblika:

$$\begin{aligned} V_{eff}^P &= \sum_{\alpha;n_x,n_y} \frac{C_\alpha}{4} \left[2 (1 + \epsilon) (u_{\alpha;n_x,n_y,0})^2 + 2 (1 + \gamma) (u_{\alpha;n_x,n_y,N_z})^2 + \right. \\ &+ 2 (u_{\alpha;n_x,n_y,1} - u_{\alpha;n_x,n_y,0})^2 + 2 (u_{\alpha;n_x,n_y,N_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,N_z-1})^2 + \\ &+ (u_{\alpha;n_x+1,n_y,0} - u_{\alpha;n_x,n_y,0})^2 + (u_{\alpha;n_x-1,n_y,0} - u_{\alpha;n_x,n_y,0})^2 + \\ &+ (u_{\alpha;n_x,n_y+1,0} - u_{\alpha;n_x,n_y,0})^2 + (u_{\alpha;n_x,n_y-1,0} - u_{\alpha;n_x,n_y,0})^2 + \\ &+ (u_{\alpha;n_x+1,n_y,N_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,N_z})^2 + (u_{\alpha;n_x-1,n_y,N_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,N_z})^2 + \\ &\left. + (u_{\alpha;n_x,n_y+1,N_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,N_z})^2 + (u_{\alpha;n_x,n_y-1,N_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,N_z})^2 \right] . \end{aligned} \quad (3.2)$$

Potencijal sa interakcijama koje obuhvataju unutrašnje slojeve je onda sledećeg oblika:

$$\begin{aligned} V_{eff}^Z &= \sum_{\alpha;n_x,n_y} \frac{C_\alpha}{4} \left\{ \sum_{n_z=1}^{N_z-1} \left[(u_{\alpha;n_x+1,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z})^2 + (u_{\alpha;n_x-1,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z})^2 + \right. \right. \\ &+ (u_{\alpha;n_x,n_y+1,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z})^2 + (u_{\alpha;n_x,n_y-1,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z})^2 \left. \right] + \\ &+ \left. \sum_{n_z=1}^{N_z-2} (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z+1} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z})^2 + \sum_{n_z=2}^{N_z-1} (u_{\alpha;n_x,n_y,n_z-1} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z})^2 \right\} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Zakon disperzije fonona i u ovom slučaju se nalazi, kao i u prethodnoj glavi, metodom Grinovih funkcija, tražeći Grinovu funkciju istog oblika kao i (2.12) pomoću jednačine kretanja (2.13). Za razliku od (jednostavnije) situacije za idealne strukture, ovde se moraju izračunati odgovarajući komutatori, odnosno odrediti Grinove funkcije posebno za atome graničnih slojeva, a posebno za atome iz unutrašnjosti filma. Koristeći u prethodnoj glavi navedene standardne komutacione relacije za pomeraje i impulse atoma (2.11), kao i ostale neophodne osnovne definicije,

izračunavaju se potrebni komutatori impulsa i hamiltonijana.
Za donju graničnu površinu za koju je $m_z = 0$:

$$\begin{aligned} [p_{\beta;m_x,m_y,0}, H] &= -i\hbar C_\alpha \left[(6 + \varepsilon) u_{\beta;m_x,m_y,0} - \right. \\ &\quad - u_{\beta;m_x,m_y,1} - u_{\beta;m_x+1,m_y,0} - \\ &\quad \left. - u_{\beta;m_x-1,m_y,0} - u_{\beta;m_x,m_y+1,0} - u_{\beta;m_x,m_y-1,0} \right], \end{aligned} \quad (3.4)$$

za $1 \leq m_z \leq N_z - 1$,

$$\begin{aligned} [p_{\beta;m_x,m_y,m_z}, H] &= -i\hbar C_\alpha \left(6 u_{\beta;m_x,m_y,m_z} - \right. \\ &\quad - u_{\beta;m_x+1,m_y,m_z} - u_{\beta;m_x-1,m_y,m_z} - u_{\beta;m_x,m_y+1,m_z} - \\ &\quad \left. - u_{\beta;m_x,m_y-1,m_z} - u_{\beta;m_x,m_y,m_z+1} - u_{\beta;m_x,m_y,m_z-1} \right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

i konačno, za gornju graničnu površinu za koju je $m_z = N_z$, dobijamo:

$$\begin{aligned} [p_{\beta;m_x,m_y,N_z}, H] &= -i\hbar C_\alpha \left[(6 + \gamma) u_{\beta;m_x,m_y,N_z} - \right. \\ &\quad - u_{\beta;m_x,m_y,N_z-1} - u_{\beta;m_x+1,m_y,N_z} - \\ &\quad \left. - u_{\beta;m_x-1,m_y,N_z} - u_{\beta;m_x,m_y+1,N_z} - u_{\beta;m_x,m_y-1,N_z} \right]. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Zamenom nadjenih komutatora u (2.13) i preimenovanjem $\beta \rightarrow \alpha$; $m \rightarrow n$, dobija se:

- za $n_z = 0$,

$$\begin{aligned} - M\omega^2 G_{n_x,n_y,0;m_x,m_y,m_z}^\alpha &= -\frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_x,m_x} \delta_{n_y,m_y} \delta_{0,m_z} - \\ - C_\alpha \left[(6 + \varepsilon) G_{n_x,n_y,0;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x,n_y,1;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x+1,n_y,0;m_x,m_y,m_z}^\alpha - \right. \\ \left. - G_{n_x-1,n_y,0;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x,n_y+1,0;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x,n_y-1,0;m_x,m_y,m_z}^\alpha \right], \end{aligned} \quad (3.7)$$

- za $1 \leq n_z \leq N_z - 1$,

$$\begin{aligned} - M\omega^2 G_{n_x,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha &= -\frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_x,m_x} \delta_{n_y,m_y} \delta_{n_z,m_z} - \\ - C_\alpha \left(6 G_{n_x,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x+1,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x-1,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - \right. \\ \left. - G_{n_x,n_y+1,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x,n_y-1,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x,n_y,n_z+1;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x,n_y,n_z-1;m_x,m_y,m_z}^\alpha \right), \end{aligned} \quad (3.8)$$

- za $n_z = N_z$,

$$\begin{aligned} - M\omega^2 G_{n_x,n_y,N_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha &= -\frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_x,m_x} \delta_{n_y,m_y} \delta_{N_z,m_z} - \\ - C_\alpha \left[(6 + \gamma) G_{n_x,n_y,N_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x,n_y,N_z-1;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x+1,n_y,N_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - \right. \\ \left. - G_{n_x-1,n_y,N_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x,n_y+1,N_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha - G_{n_x,n_y-1,N_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha \right]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Primenom delimične (zbog narušenja translacione simetrije samo duž z -pravaca) Furije transformacije:

$$G_{n_x,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}^\alpha \equiv G_{\vec{n},\vec{m}}(\omega) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x, k_y} e^{-ia[(n_x - m_x)k_x + (n_y - m_y)k_y]} G_{n_z,m_z}^\alpha(k_x, k_y; \omega) \quad (3.10)$$

na sistem jednačina (3.7-9), i nakon istovetnih algebarskih operacija koje su iskorišćene na odgovarajućem mestu u prethodnoj glavi, dolazi se do relacija na osnovu kojih se može uspostaviti sledeći sistem algebarskih diferencnih jednačina:

$$\begin{aligned}
 (\varrho_k^\alpha - \varepsilon) G_{0,m_z}^\alpha + G_{1,m_z}^\alpha &= \mathcal{K} \delta_{0,m_z} \\
 G_{0,m_z}^\alpha + \varrho_k^\alpha G_{1,m_z}^\alpha + G_{2,m_z}^\alpha &= \mathcal{K} \delta_{1,m_z} \\
 G_{1,m_z}^\alpha + \varrho_k^\alpha G_{2,m_z}^\alpha + G_{3,m_z}^\alpha &= \mathcal{K} \delta_{2,m_z} \\
 &\vdots && \vdots && \vdots \\
 G_{n_z-1,m_z}^\alpha + \varrho_k^\alpha G_{n_z,m_z}^\alpha + G_{n_z+1,m_z}^\alpha &= \mathcal{K} \delta_{n_z,m_z} \\
 &\vdots && \vdots && \vdots \\
 G_{N_z-3,m_z}^\alpha + \varrho_k^\alpha G_{N_z-2,m_z}^\alpha + G_{N_z-1,m_z}^\alpha &= \mathcal{K} \delta_{N_z-2,m_z} \\
 G_{N_z-2,m_z}^\alpha + \varrho_k^\alpha G_{N_z-1,m_z}^\alpha + G_{N_z,m_z}^\alpha &= \mathcal{K} \delta_{N_z-1,m_z} \\
 G_{N_z-1,m_z}^\alpha + (\varrho_k^\alpha - \gamma) G_{N_z,m_z}^\alpha &= \mathcal{K} \delta_{N_z,m_z}
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

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

$$\varrho_k^\alpha = \frac{\omega^2}{\Omega_\alpha^2} - 4 \sin^2 \frac{ak_x}{2} - 4 \sin^2 \frac{ak_y}{2} - 2 \equiv \varrho. \tag{3.12}$$

Sistem jednačina (3.11) 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 (obe kvadratne):

$$\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) = \begin{vmatrix} \varrho - \varepsilon & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \varrho & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \varrho & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & \varrho - \gamma \end{vmatrix}_{N_z+1} \tag{3.13}$$

3.2 Spektri i stanja fonona u filmu

U skladu sa osnovnim zadatkom ovog istraživanja, a to je određivanje spektra dozvoljenih fononskih energija, koji se dobija iz (3.12) i na osnovu osobina Grinovih funkcija, potrebno je da se odrede polovi traženih Grinovih funkcija. Jasno je da se ovo svodi na određivanje korena (nula) determinante (3.13), odnosno rešavanje jednakosti:

$$\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho; \varepsilon, \gamma) \equiv 0 \implies \varrho = \varrho_\nu(\varepsilon, \gamma); \quad \nu = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1. \tag{3.14}$$

Ovaj zadatak u opštem slučaju nije analitički rešiv (može se rešiti numerički za zadate parametre: ε , γ i N_z).

U slučaju modela slobodnih površina, kada su: $\varepsilon = \gamma = 0$, ovaj problem ima analitičko rešenje:

$$\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) = \varrho \mathcal{P}_{N_z}(\varrho) - \mathcal{P}_{N_z-1}(\varrho) \equiv \mathcal{P}_{N_z+1}(\varrho). \tag{3.15}$$

Determinanta (3.13) sistema jednačina (3.11) se izražava direktno preko karakterističnih polinoma Čebiševa reda N_z . Iz uslova (3.14) slede nule Čebiševljevih polinoma, a uzimajući u obzir i izraz

(3.12), jednostavnim algebarskim transformacijama dolazi se do izraza koji daje zakon disperzije fonona u tankom (strukturno nedeformisanom) filmu:

$$\mathcal{E}_\nu^\alpha(\vec{k}) \equiv \frac{\omega_\nu^\alpha(\vec{k})}{\Omega_\alpha} = 2 \sqrt{\mathcal{R} + \mathcal{S}(\nu)} ; \quad (3.16)$$

$$\mathcal{R} \equiv \sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} ; \quad \mathcal{S}(\nu) \equiv \sin^2 \frac{ak_z(\nu)}{2} .$$

Na ovaj način, izraz za moguće energije fonona po formi je isti kao izraz (2.19) dobijen za idealne neograničene strukture, s tom razlikom što je tamo k_z praktično kontinualno promenljivo (u intervalu $[0, \pi/a]$) kao što su k_x i k_y , a ovde je izrazito diskretno:

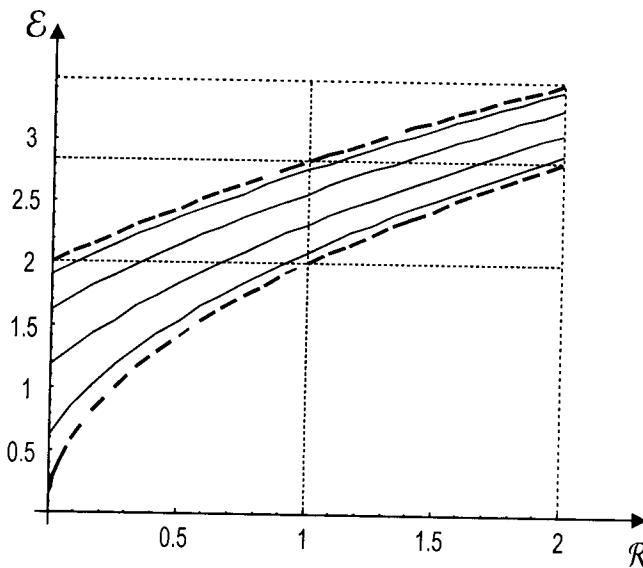
$$k_z(\nu) = \frac{\pi}{a} \frac{\nu}{N_z + 2} ; \quad \nu = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1 . \quad (3.17)$$

Pored toga, uočava se da je: $k_x^{min} = k_y^{min} = 0$; $k_z^{min} \equiv k_z(\nu = 1) = \frac{\pi}{a} \frac{1}{N_z + 2} > 0$, pošto je u pitanju tanak film, odnosno $N_z \ll (N_x, N_y)$, i: $k_x^{max} = k_y^{max} = \frac{\pi}{a}$; $k_z^{max} \equiv k_z(\nu = N_z + 1) = \frac{\pi}{a} \frac{N_z + 1}{N_z + 2} < \frac{\pi}{a}$. Izmedju minimalne i maksimalne vrednosti za k_z , pa prema tome i za $\mathcal{E}_\nu(\vec{k})$, postoji još $N_z - 1$ diskretnih vrednosti³. To znači da fononi u tankim filmovima poseduju „donji“ energetski gep:

$$\Delta \equiv \Delta_{min} = \mathcal{E}_1^\alpha(k_x = k_y = 0, k_z = k_z^{min}) = 2 \sin \left[\frac{\pi}{2(N_z + 2)} \right] , \quad (3.18)$$

kao i „gornji“, ali fizički manje interesantan gep.

Na osnovu ovih rezultata zakon disperzije (3.16) grafički je prikazan na slici 3.2 i to: za idealne beskonačne strukture (2.19) - isprekidanim linijama, izmedju kojih je on kontinualan, i za tanki film (3.16) - punim linijama, on je diskretan.



Slika 3.2: Fononski spektar $\mathcal{E} = \mathcal{E}_\nu(\mathcal{R})$ i parametrom $\mathcal{S}(\nu)$

Primetni su gepovi i energetska diskretnost (za film), koji su isključiva posledica postojanja prostornih granica.

³Ukupan broj mogućih vrednosti kvaziimpulsa k_z jednak je broju energetskih i dvodimenzionalih podzona: $N_z + 1$.

4 Difuzija i topota

4.1 Koeficijent difuzije

Koeficijent difuzije D (tačnije tenzor difuzije D_{ij}) biće odredjen korišćenjem Kubo formule. Radi određivanja temperaturske zavisnosti gustine filma biće korišćen metod Grinovih funkcija za izračunavanje unutrašnje energije i srednjeg kvadrata molekulskih pomeraja.

Svi navedeni računi biće izvedeni za idealne uslove na granicama filma i posebne površinske uslove koji se u principu mogu birati sa ciljem da se postigne željeni efekat.

Pri određivanju koeficijenta difuzije polazimo od Kubo formule:

$$D_{ij} = \frac{1}{\beta} \int_0^\infty dt e^{-\delta t} \int_0^\beta d\lambda \langle \hat{v}_i(-i\hbar\lambda) \hat{v}_j(t) \rangle , \quad (4.1)$$

gde su \hat{v}_i i \hat{v}_j operatori brzina, u Hajzenbergovojoj reprezentaciji, prostiranja mehaničkih oscilacija duž kristalografskog pravca $i, j \in (x, y, z)$, δ perturbacioni parametar.

Na osnovu činjenice da je

$$\hbar\beta \equiv \frac{\hbar}{k_B T} \ll 1 ,$$

formulu (4.1) svodimo na

$$D_{ij} = \lim_{\delta \rightarrow \infty} \int_0^\infty dt e^{-\delta t} \langle \hat{v}_i(0) \hat{v}_j(t) \rangle . \quad (4.2)$$

Usrednjavanje se vrši po velikom kanoničkom ansamblu:

$$\langle \dots \rangle = \text{Sp} \left\{ e^{\frac{\Omega + \mu N - H}{\theta}} (\dots) \right\} , \quad (4.3)$$

gde je Ω termodinamički potencijal, μ hemijski potencijal, H hamiltonijan sistema, $\theta = k_B T$.

Da bi se odredila korelaciona funkcija $\langle \hat{v}_i \hat{v}_j \rangle$ naći ćemo Grinovu funkciju $\ll p_i(t) | p_j(0) \gg$, gde su $p_i(t), p_j(0)$ komponente impulsa.

Fononski hamiltonijan sistema ima oblik

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{\vec{n}} p_{\vec{n}}^2 + \frac{C_H}{2} \sum_{\vec{n}} (u_{\vec{n}}^2 + u_{\vec{n}-1}^2 - 2u_{\vec{n}}u_{\vec{n}-1}) ; \quad \vec{n} \in (n_x, n_y, n_z) , \quad (4.4)$$

gde su M mase molekula, C_H Hukove konstante istezanja, u molekulski pomeraji. Treba naglasiti da je navedeni hamiltonijan idealne fononske strukture u harmonijskoj i aproksimaciji najблиžih suseda, a granični uslovi će biti uzeti u obzir u sistemu jednačina za Grinovu funkciju.

Potražićemo Grinovu funkciju

$$G_{n_x n_y n_z f; m_x m_y m_z g} = \ll p_{n_x n_y f}(t) | p_{m_x m_y g}(0) \gg . \quad (4.5)$$

U jednačini za Grinovu funkciju (4.5) pojavljuje se i Grinova funkcija $\ll u_{n_x n_y f}(t) | u_{m_x m_y g}(0) \gg$. Koristeći standardnu proceduru tehnike dvovremenih Grinovih funkcija, i transformaciju:

$$G_{n_x n_y f; m_x m_y g}(t) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} G_{k_x k_y f; k_x k_y g}(t) e^{i k_x a(n_x - m_x) + i k_y a(n_y - m_y)} \quad (4.6)$$

za Furije lik Grinove funkcije $G_{k_x k_y f; k_x k_y g}(t) \equiv G_f(t)$ (drugi indeks se ispušta jer nije od bitne važnosti)

$$G_f(\omega) \equiv \ll p_f | p_f \gg_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_f(t) e^{i\omega t} dt \quad (4.7)$$

dobijamo sledeći rezultat

$$G_{f+1}(\omega) + G_{f-1}(\omega) + \rho G_f(\omega) = \frac{i\hbar}{\pi} M , \quad (4.8)$$

gde je

$$\rho = \frac{M\omega^2}{C_H} - 4 \left(\sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} \right) - 2 . \quad (4.9)$$

Na ovom nivou možemo uzeti u obzir da se radi o filmu i da na granicama filma postoje određeni granični uslovi.

Za $f \in (1, \dots, N_z - 1)$ jednačina za Grinovu funkciju je oblika:

$$G_{f+1}(\omega) + G_{f-1}(\omega) + \rho G_f(\omega) = R ; \quad R \equiv \frac{i\hbar}{\pi} M . \quad (4.10)$$

Za sloj $f = 0$ imamo jednačinu

$$G_1(\omega) + (\rho + \rho_0) G_0(\omega) = R , \quad (4.11)$$

gde je ρ_0 popravka veličini ρ na granici $f = 0$.

Za sloj $f = N_z$ imamo jednačinu

$$G_{N_z-1}(\omega) + (\rho + \rho_N) G_{N_z}(\omega) = R , \quad (4.12)$$

gde je ρ_N popravka veličini ρ na granici $f = N_z$.

Sistem jednačina (4.7), (4.9) i (4.11) rešavamo smenom

$$G_f(\omega) = A \sin fk_z a + B \sin (f-1)k_z a , \quad (4.13)$$

gde je a konstanta rešetke, k_z komponenta talasnog vektora, a A i B konstante koje ćemo odrediti iz graničnih uslova.

Ako se (4.13) uvrsti u sistem (4.10), (4.11) i (4.12), dobija se:

$$G_f(\omega) = \frac{i\hbar}{\pi} C_H \frac{1}{\omega^2 - \omega_k^2} , \quad (4.14)$$

gde je

$$\omega_k \equiv \omega_{k_x k_y k_z} = 2\Omega \sqrt{\sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} + \sin^2 \frac{ak_z}{2}} . \quad (4.15)$$

Ovde su:

$$\Omega \equiv \sqrt{\frac{C_H}{M}} ; \quad k_x = \frac{2\pi\nu_x}{N_x a} ; \quad k_y = \frac{2\pi\nu_y}{N_y a} ; \quad \nu_{x/y} \in \left[-\frac{N_{x/y}}{2}, +\frac{N_{x/y}}{2} \right] ; \quad N_{x/y} \sim 10^8 ,$$

dok se k_z dobija iz transcedentne jednačine

$$\cot(N_z - 1)ak_z = \frac{4 \cos^3 ak_z - 2(\rho_0 + \rho_N) \cos^2 ak_z + (\rho_0 \rho_N - 3) \cos ak_z + \rho_0 \rho_N}{-\sin ak_z [4 \cos^2 ak_z + 2(\rho_0 + \rho_N) \cos ak_z + (1 - \rho_0 \rho_N)]} . \quad (4.16)$$

U "cut-off" slučaju:

$$k_z = \frac{\pi\nu_z}{N_z + 2} a ; \quad \nu_z = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1 . \quad (4.17)$$

Vidi se da su nivoi k_x i k_y ekvidistantni, dok nivoi k_z , zbog deformacija strukture, gube ekvidistantnost.

Korelaciona funkcija Grinove funkcije (4.13) računa se po opštoj formuli:

$$\langle p_f(t)p_f(0) \rangle = \lim_{\delta \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \frac{G_f(\omega + i\delta) - G_f(\omega - i\delta)}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} . \quad (4.18)$$

Grinova funkcija (4.14) razbija se na sumu elementarnih razlomaka i posle zamene u (4.18) dobijamo korelacionu funkciju

$$\langle p_f(t)p_f(0) \rangle = \frac{\hbar C_H}{\omega_k} \left(\frac{e^{-i\omega_k t}}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} - 1} - \frac{e^{i\omega_k t}}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} - 1} \right) , \quad (4.19)$$

odakle sledi

$$\langle v_f(t)v_f(0) \rangle = \frac{\hbar C_H}{M^2 \omega_k} \left(\frac{e^{-i\omega_k t}}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} - 1} - \frac{e^{i\omega_k t}}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} - 1} \right) . \quad (4.20)$$

Prema opštoj formuli (4.2) koeficijent difuzije je dat sa:

$$\begin{aligned} D_k \equiv D_{ii} &= \left| \frac{\hbar C_H}{M^2 \omega_k} \int_0^\infty \left(e^{-\delta t} \frac{e^{-i\omega_k t}}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} - 1} - e^{-\delta t} \frac{e^{i\omega_k t}}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} - 1} \right) dt \right| = \\ &= \frac{\hbar C_H}{M^2 \omega_k^2} . \end{aligned} \quad (4.21)$$

Kao što se vidi fononski koeficijent difuzije u filmu, kao i kod balka, ne zavisi od temperature.

4.2 Specifična toplota

Da bi se odredio koeficijent toplotne provodnosti, kao što je to naglašeno u uvodnom delu rada, pored koeficijenta difuzije, koji je definišan u prethodnom paragrafu, potrebno je izračunati specifičnu toplotu i gustinu posmatranog sistema.

Specifična toplota film-struktura određena je preko unutrašnje energije. Uzimajući da, kada $k \rightarrow 0$ (u dugotalasnoj aproksimaciji), energije sve tri fononske grane ostaju različite od nule, možemo koristiti disperzionu relaciju (4.15) u nešto uprošćenom obliku. Uvodjenjem aproksimacija: $4 \left[\sin^2 \left(\frac{ak_x}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{ak_y}{2} \right) \right] \approx a^2 k^2$; $k^2 = k_x^2 + k_y^2$; $\Delta = ak_z^{\min} E_0$. Tada zakon disperzije fonona u filmu ima sledeću formu:

$$E(\vec{k}) = \sqrt{a^2 k^2 E_0^2 + \Delta^2} . \quad (4.22)$$

Unutrašnju energiju ovog sistema izračunaćemo polazeći od standardnog oblika:

$$U_f = 3 \sum_{k_x, k_y, k_z} E(\vec{k}) \left[e^{E(\vec{k})/\theta} - 1 \right]^{-1} . \quad (4.23)$$

Prelaz sa sume na integral se izražava na sledeći način:⁴

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

gde je $k_{max} \approx k_D = \sqrt[3]{6\pi^2}$ Debajev talasni vektor za dve dimenzije. Ovaj integral se rešava razvojem podintegralne funkcije u red i višestrukou parcijalnom integracijom, nakon čega se dobija konačan izraz za unutrašnju energiju posmatranog prostorno-ograničenog kristalnog sistema:

$$\begin{aligned} U_f &= \frac{3N_f}{2\pi} \left(\frac{\Delta}{E_0} \right)^2 \theta \left\{ \left[Z_1 \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) - \varepsilon^2 Z_1 \left(\varepsilon \frac{\Delta}{\theta} \right) \right] + \right. \\ &+ \left. 2 \frac{\theta}{\Delta} \left[Z_2 \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) - \varepsilon Z_2 \left(\varepsilon \frac{\Delta}{\theta} \right) \right] + 2 \left(\frac{\theta}{\Delta} \right)^2 \left[Z_3 \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) - Z_3 \left(\varepsilon \frac{\Delta}{\theta} \right) \right] \right\} , \end{aligned} \quad (4.24)$$

gde su

$$E_D = E_0 ak_{max} ; \quad E_0 = \hbar\Omega ; \quad N_f = N_x N_y (N_z + 1) ; \quad \varepsilon = \sqrt{1 + (E_D/\Delta)^2} ;$$

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 ; \quad \Delta = ak_z^{min} E_0 ; \quad Z_r(X) = \sum_{j=1}^{\infty} j^{-r} e^{-jX} , \quad (4.25)$$

(Z_r - su Dajsonove funkcije).

Za nalaženje izraza za topotni kapacitet po jednoj elementarnoj ćeliji (ovde: po jednom atomu) koji se može eksperimentalno odrediti, krećemo od standardnog izraza:

$$C_f = \frac{1}{N_f} \frac{\partial U_f}{\partial T} = \frac{k_B}{N_f} \frac{\partial U_f}{\partial \theta} , \quad (4.26)$$

i, nakon jednostavnijih matematičkih transformacija dobijamo:

$$\begin{aligned} C_f &= \frac{3k_B}{2\pi} \left(\frac{\Delta}{E_0} \right)^2 \left\{ \frac{\Delta}{\theta} \left[(e^{\Delta/\theta} - 1)^{-1} - \varepsilon^3 (e^{\varepsilon\Delta/\theta} - 1)^{-1} \right] + 3 \left[Z_1 \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) - \varepsilon^2 Z_1 \left(\varepsilon \frac{\Delta}{\theta} \right) \right] + \right. \\ &+ \left. 6 \frac{\theta}{\Delta} \left[Z_2 \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) - \varepsilon Z_2 \left(\varepsilon \frac{\Delta}{\theta} \right) \right] + 6 \left(\frac{\theta}{\Delta} \right)^2 \left[Z_3 \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) - Z_3 \left(\varepsilon \frac{\Delta}{\theta} \right) \right] \right\} . \end{aligned} \quad (4.27)$$

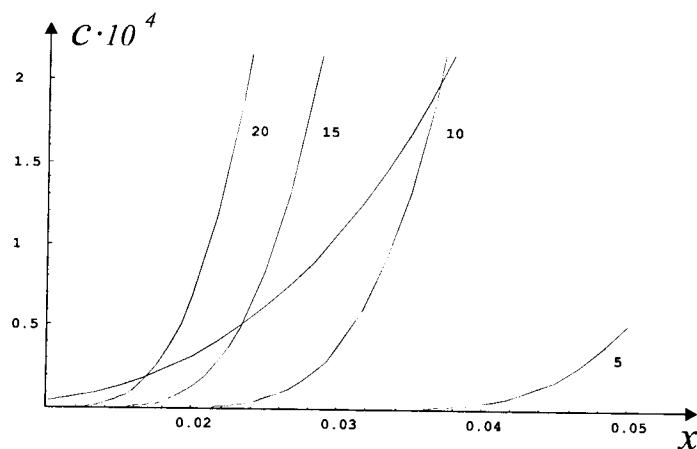
Kod nalaženja odgovarajućih izvoda korištene su sledeće relacije:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta} Z_1 \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) &= \frac{\Delta}{\theta^2} (e^{\Delta/\theta})^{-1} , \\ \frac{\partial}{\partial \theta} Z_r \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) &= \frac{\Delta}{\theta^2} Z_{r-1} \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) , \quad \text{za } r > 1 . \end{aligned}$$

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je specifična topota tankih filmova na niskim temperaturama znatno niža od specifične topote masivnih struktura jer ona opada eksponencijalno, dok u masivnoj strukturi opada sa trećim stepenom temperature. Ovaj rezultat bi trebalo da nadje neposrednu primenu: sendvič od nekoliko filmova trebalo bi da obezbedjuje znatno bolju izolaciju nego masivna struktura iste debljine.

⁴Razlika u odnosu na „balkovski“ prelaz $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \int d\vec{k} = \int d^3 k$, gde se sa Dekartovih prelazi na sferne koordinate, ovde, zbog ograničenosti jedne prostorne koordinate, moramo preći na cilindrične.

Iz izraza (4.26) i (4.27) vidi se da toplotni kapacitet film-strukture zavisi od debljine filma. Ova zavisnost je prikazana na sl.4.1.



Slika 4.1: Niskotemperaturska zavisnost toplotnog kapaciteta idealnog filma za razne debljine $N_z + 1 = 5, 10, 15, 20$

5 Z a k l j u č a k

U radu su istraženi i analizirani energetski spektri (moguća energetska stanja) fonona u kristalnim idealnim beskonačnim, tj. neograničenim i u ograničenim strukturama (filmovima), sa primitivnom kubnom rešetkom. Na osnovu ovoga se došlo do sledećih važnijih rezultata.

1. Ove analize su pokazale bitne razlike u zakonu disperzije fonona u pomenutim sistemima, kao isključive posledice postojanja granica odgovarajuće strukture, u kojima energetski spektri poseduju energetske geopolje. Veličine geopolje zavise od dimenzija uzoraka (debljine filma) i veoma brzo - praktično parabolički, opadaju sa njihovim povećanjem.
2. Postojanje graničnih uslova ima za posledicu promenu energetske zone fonona. U odnosu na zonu dozvoljenih energija idealnih struktura sa praktično kontinualnim rasporedom, zona fononskih dozvoljenih energija u filmu je izrazito diskretna. Ona se sastoji od dvodimenzionalnih podzona. U svakoj od podzona energija uzima kontinualne vrednosti. Povećanjem broja slojeva filma povećava se broj diskretnih stanja unutar zone dozvoljenih energija.
3. Spektri fonona u film-strukturama poseduju donji (kao i jedan gornji) energetski geopolje. Posledica postojanja donjeg energetskog geopolja može da se tumači na sledeći način: on odgovara energiji osnovnog stanja fononskog sistema i predstavlja najmanju energiju koju treba uložiti da bi se u filmu pojavili akustički fononi (optičkog tipa). Sve do te energije (aktivacione temperature) fononi se mogu nalaziti samo u nekim od vezanih stanja, npr. sa elektronima u Kuperovim parovima. Do te temperature ceo sistem se ponaša kao zamrznut.
4. Sve razlike između posmatranih (neograničenih i ograničenih) kristalnih sistema su izraženije, što je film tanji i isčezavaju kada debljina filma teže beskonačnosti.

6 Literatura

1. D.Raković:
FIZIČKE OSNOVE I KARAKTERISTIKE ELEKTROTEHNIČKIH MATERIJALA,
Elektrotehnički fakultet, Beograd 1995.
2. Z.Ikonić i V.Milanović:
POLUPROVODNIČKE KVANTNE MIKROSTRUKTURE,
Univerzitet u Beogradu, Beograd 1997.
3. S.G.Davison and M.Steslicka:
BASIC THEORY OF SURFACE STATES,
Clarendon, Oxford 1996.
4. M.G.Cottam, D.R.Tilley:
INTRODUCTION TO SURFACE AND SUPERLATTICE EXCITATIONS,
Univ. Press, Cambridge 1989.
5. Ž.A.Spasojević i Z.V.Popović:
ELEKTROTEHNIČKI I ELEKTRONSKI MATERIJALI,
Promezzia, Beograd 1995.
6. I.Supek:
TEORIJSKA FIZIKA I STRUKTURA MATERIJE,
Školska knjiga, Zagreb 1977.
7. C.Kittel:
QUANTUM THEORY OF SOLIDS,
Wiley, New York 1963.
8. B.S.Tošić:
STATISTIČKA FIZIKA,
Institut za fiziku PMF, Novi Sad 1978.
9. G.Rickayzen:
GREEN'S FUNCTIONS AND CONDENSED MATTER,
Academic Press, London 1980.
10. S.Jaćimovski:
KOLEKTIVNO MEHANIČKO OSCILOVANJE I TERMODINAMIČKE
OSOBINE SUPERPROVODNIH FILMOVA,
Elektrotehnički fakultet, Beograd 1997.
11. L.A.Gribov:
THEORY OF INFRARED SPECTRA OF POLYMERS
Nauka, Moskva 1977.
12. D.S.Mitrinović, D.Mihailović i P.M.Vasić:
LINEARNA ALGEBRA, POLINOMI, ANALITIČKA GEOMETRIJA
Gradjevinska knjiga, Beograd 1990.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- Redni broj:
RBR
- Identifikacioni broj:
IBR
- Tip dokumentacije: *Monografska dokumentacija*
TD
- Tip zapisa: *Tekstualni štampani materijal*
TZ
- Vrsta rada: *Diplomski rad*
VR
- Autor: *Snježana Cvijić*, br.dos. 500/90
AU
- Mentor: *Dr Jovan Šetrajčić, redovni profesor, PMF, Novi Sad*
MN
- Naslov rada: *Koeficijent difuzije kristalnih filmova*
NR
- Jezik publikacije: *Srpski (latinica)*
JP
- Jezik izvoda: *Srpski*
JI
- Zemlja publikovanja: *Jugoslavija*
ZP
- Uže geografsko područje: *Vojvodina*
UGP
- Godina: 2002.
GO
- Izdavač: *Autorski reprint*
IZ
- Mesto i adresa: *Prirodno-matematički fakultet, Trg D.Obradovića 4, 21000 N.Sad*
MA
- Fizički opis rada: *(6/22/12/0/2/2/0)*
FO
- Naučna oblast: *Fizika*
NO
- Naučna disciplina: *Fizika čvrstog stanja*
ND
- Predmetna odrednica / ključne reči:
kristalni filmovi, fononi,
Grinove funkcije, spektri
difuzija, toplota
PO
- Čuva se: *Biblioteka Instituta za fiziku,*
PMF, Novi Sad
- Izvod: *U radu je primenjen metod Grinovih funkcija za ispitivanje uticaja graničnih uslova na energetski spektar i moguća stanja fonona (fononski zakon disperzije) kod kristalnih filmova sa primitivnom kubnom celijom. Odredjen je koeficijent difuzije i toplotni kapacitet.*
Dobijeni rezultati predstavljeni su grafički i izvršene su analize, odnosno njihova poredjenja sa odgovarajućim rezultatima u idealnim beskonačnim i film-strukturama. Na osnovu toga uočene su najbitnije razlike između posmatranih sistema.
IZ
- Datum prihvatanja teme od strane Veća:
14.02.2002.
DP
- Datum odbrane:
14.02.2002.
DO
- Članovi komisije:
 - Predsednik:
Dr Bratislav Tošić,
redovni profesor, PMF, Novi Sad
 - Članovi:
Dr Jovan Šetrajčić,
redovni profesor, PMF, Novi Sad
Dr Radomir Kobilarov,
*redovni profesor, PMF, Novi Sad*KO