

D-344

Природно-математички факултет  
Радна заједница средњих послова  
У О Б С А

Прихваћено: 26. avg. 1996			
Орг. јед.	Број	Датум	Вредност
0603	9/210		

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
INSTITUT ZA FIZIKU

Igor D. Vragović

UTICAJ GRANICA NA FONONSKI SPEKTAR  
I TERMODINAMIKU KRISTALNIH FILMOVA

- DIPLOMSKI RAD -

NOVI SAD, 1996.



Ovaj rad je izradjen u Laboratoriji za teorijsku fiziku,  
Instituta za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u  
Novom Sadu, pod mentorstvom prof.dr.Jovana Šetrajića.

Zahvaljujem se svojim roditeljima, babi, dedi i tetki  
za njihovo strpljenje i podršku, kao i svom mentoru  
za pomoć pruženu tokom studija i izrade ovog rada.

**SADRŽAJ**

	Strana
1. UVOD .....	4
2. ZAKON DISPERZIJE FONONA .....	5
2.1 Slučaj I .....	8
2.2 Slučaj II .....	8
2.3 Slučaj III .....	9
2.4 Opšti slučaj .....	10
2.5 Eksponencijalni model .....	11
3. NISKOTEMPERATURSKE OSOBINE KRISTALNIH FILMOVA .....	15
4. ZAKLJUČAK .....	17
5. DODATAK I : Grinove funkcije u teorijskoj fizici .....	18
6. DODATAK II: Zakon disperzije fonona u idealnim kristalima .....	20
7. DODATAK III: Debajeva teorija specifičnih toplota .....	22
8. LITERATURA .....	23

## 1. U V O D

U ovom radu ispitan je uticaj granica na fononski spektar kristalnih filmova kao i njihove termodinamičke osobine.

Kristal možemo posmatrati kao sistem pravilno raspoređenih atoma duž tri nekomplanarna pravca, tj. sistem obrazovan pravilnim ponavljanjem identičnih strukturnih elemenata u obliku paralelopipeda [1]. Idealna kristalna struktura, koja je beskonačna, homogena i translatorno invarijantna, se u prirodi ne javlja. Postojanje granica i anizotropije sistema (defekti, primese, vakancije) dovode do specifičnih efekata u realnim kristalima. Najjednostavniji model ograničenih kristalnih struktura predstavlja kristalni film, koji je sistem ograničen sa dve paralelne površine duž jednog kristalografskog pravca, dok je duž druga dva pravca neograničen. Ako unutar filma nema deformacija kristalne rešetke naziva se idealni film, a u suprotnom deformisani.

U kristalu atomi osciluju oko ravnotežnih položaja. Kako kristal predstavlja sistem povezanih oscilatora, oscilovanje jednog atoma utiče na kretanja svih ostalih atoma, pa se kristal kao celina nalazi u pobudjenom stanju. Ovo oscilatorno i kolektivno pobudjenje svih atoma kristala naziva se FONON [2]. Potreba za izučavanjem fononskog podsistema proizilazi iz činjenice da je on uvek prisutan podsistem u kristalu i da se termalno lako pobudjuje. Toplotne vibracije u kristalima su toplotno pobudjeni (kreirani) fononi. Fononski spektri u filmovima ispitani su metodom Grinovih funkcija. Pretpostavljeno je da su temperature niske, tj. da su oscilovanja mala, pa se potencijalna energija sistema može predstaviti kao homogena kvadratna funkcija generalisanih koordinata [3].

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j b_{ij} q_i q_j \quad (1.1)$$

Takodje su ispitane bitne termodinamičke veličine kristalnih filmova na niskim temperaturama i uporedjene sa odgovarajućim veličinama idealne beskonačne strukture.

## 2. ZAKON DISPERZIJE FONONA

Zakoni disperzije za beskonačnu i za film strukturu mogu se dobiti metodom Grinovich funkcija [2], (u daljem tekstu GF). Formira se sledeća dvovremenska temperaturska retardovana GF:

$$G_{\vec{n},\vec{m}}^{\alpha\alpha}(t) \equiv \langle \langle u_{\vec{n}}^{\alpha}(t) | u_{\vec{m}}^{\alpha}(0) \rangle \rangle = \Theta(t) \langle [u_{\vec{n}}^{\alpha}(t), u_{\vec{m}}^{\alpha}(0)] \rangle_0 \quad (2.1)$$

čijim se dvostrukim diferenciranjem dobija jednačina kretanja za GF:

$$m_{\vec{n}} \frac{d^2}{dt^2} G_{\vec{n},\vec{m}}^{\alpha\alpha}(t) = -i\hbar \delta_{\vec{n},\vec{m}} \delta(t) + \frac{\Theta(t)}{i\hbar} \langle [p_{\vec{n}}^{\alpha}, H(t)], u_{\vec{m}}^{\alpha}(0) \rangle_0 \quad (2.2)$$

Furijske transformacijom  $t \rightarrow \omega$  jednačina prelazi u:

$$m_{\vec{n}} \omega^2 G_{\vec{n},\vec{m}}^{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{\vec{n},\vec{m}} - \frac{1}{i\hbar} \langle [p_{\vec{n}}^{\alpha}, H], u_{\vec{m}}^{\alpha} \rangle_{\omega} \quad (2.3)$$

gde je  $H$  hamiltonijan kristalnog sistema (u harmonijskoj i aproksimaciji najbližih suseda sa zanemarenim torzionim konstantama  $C^{\alpha\neq\beta}$ ):

$$H = T + W = \frac{1}{2} \sum_{n_x n_y n_z; \alpha} m_{n_x n_y n_z} \dot{u}_{n_x n_y n_z; \alpha}^2 + \frac{1}{4} \sum_{n_x n_y n_z; \alpha} \left[ C_{n_x n_y n_z; n_x \pm 1, n_y n_z}^{\alpha\alpha} \left( u_{n_x n_y n_z}^{\alpha} - u_{n_x \pm 1, n_y n_z}^{\alpha} \right)^2 + \right. \\ \left. + C_{n_x n_y n_z; n_x n_y \pm 1, n_z}^{\alpha\alpha} \left( u_{n_x n_y n_z}^{\alpha} - u_{n_x n_y \pm 1, n_z}^{\alpha} \right)^2 + C_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z \pm 1}^{\alpha\alpha} \left( u_{n_x n_y n_z}^{\alpha} - u_{n_x n_y n_z \pm 1}^{\alpha} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

pri čemu dvojni znaci podrazumevaju sumiranje po oba znaka.

Dalji postupak određivanja GF zahteva izračunavanje komutatora koji figurišu u višim GF.

### a) Beskonačna kristalna struktura:

Model se pojednostavljuje pretpostavkom da su svi atomi u kristalu iste mase  $M$  i da između njih duž svakog pravca deluju iste sile okarakterisane sa  $C_x^{\alpha\alpha}$ ,  $C_y^{\alpha\alpha}$  i  $C_z^{\alpha\alpha}$ .

$$\left[ p_{n_x n_y n_z}^{\alpha}, H \right] = \left[ p_{n_x n_y n_z}^{\alpha}, W \right] = -i\hbar \left[ C_x^{\alpha\alpha} \left( u_{n_x n_y n_z}^{\alpha} - u_{n_x \pm 1, n_y n_z}^{\alpha} \right) + \right. \\ \left. C_y^{\alpha\alpha} \left( u_{n_x n_y n_z}^{\alpha} - u_{n_x n_y \pm 1, n_z}^{\alpha} \right) + C_z^{\alpha\alpha} \left( u_{n_x n_y n_z}^{\alpha} - u_{n_x n_y n_z \pm 1}^{\alpha} \right) \right] \quad (2.5)$$

Zamenom komutatora u jednačinu kretanja za GF ona poprima sledeći oblik:

$$M\omega^2 G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}^{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_x, m_x} \delta_{n_y, m_y} \delta_{n_z, m_z} + \left[ C_x^{\alpha\alpha} \left( G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}^{\alpha\alpha} - G_{n_x \pm 1, n_y n_z; m_x m_y m_z}^{\alpha\alpha} \right) + \right. \\ \left. C_y^{\alpha\alpha} \left( G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}^{\alpha\alpha} - G_{n_x n_y \pm 1, n_z; m_x m_y m_z}^{\alpha\alpha} \right) + C_z^{\alpha\alpha} \left( G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}^{\alpha\alpha} - G_{n_x n_y n_z \pm 1; m_x m_y m_z}^{\alpha\alpha} \right) \right] \quad (2.6)$$

čijom se Furijske transformacijom nalazi transformisana GF:

$$G_k^{\alpha}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \cdot \frac{1}{M\omega^2 - 4 \left( C_x^{\alpha\alpha} \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + C_y^{\alpha\alpha} \sin^2 \frac{a_y k_y}{2} + C_z^{\alpha\alpha} \sin^2 \frac{a_z k_z}{2} \right)} \quad (2.7)$$

Nalaženjem polova GF (koji su realni) dobija se zakon disperzije fonona:

$$E^\alpha(\vec{k}) \equiv \hbar\omega_{\vec{k}}^\alpha = 2\hbar\sqrt{\left(\Omega_x^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_x k_x}{2}\right)^2 + \left(\Omega_y^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_y k_y}{2}\right)^2 + \left(\Omega_z^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_z k_z}{2}\right)^2} \quad (2.8)$$

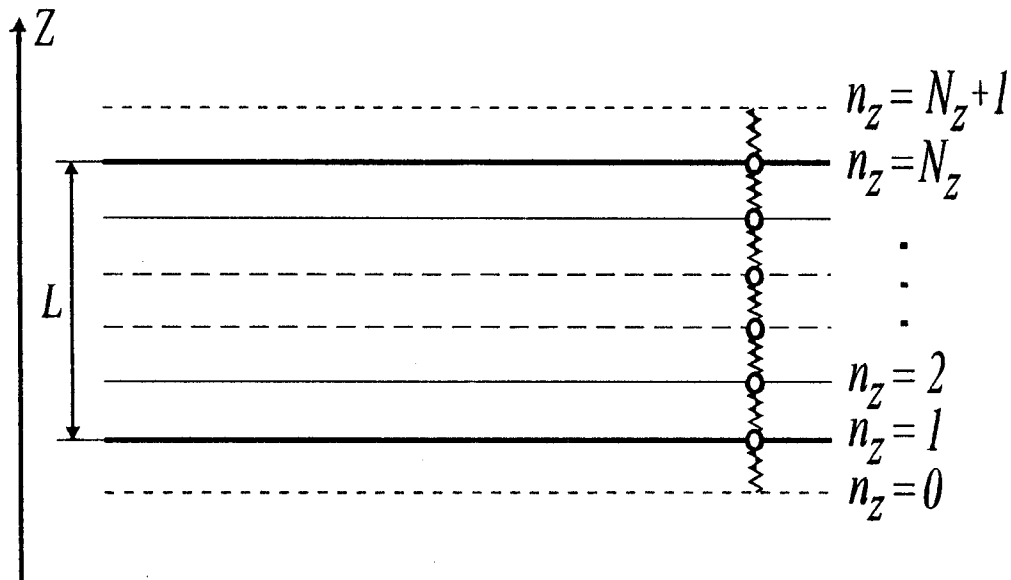
gde su radi konciznijeg pisanja uvedene veličine:  $\Omega_\lambda^{\alpha\alpha} = \sqrt{C_\lambda^{\alpha\alpha}/M}$ .

Gornje rešenje je poznati izraz za zakon disperzije akustičkih fonona.

### b) Kristalna film-struktura

Posmatra se kristal ograničen duž  $Z$  pravca, a duž  $X$  i  $Y$  pravca neograničen čije se konstante elastičnosti na površinama razlikuju od onih u unutrašnjosti (sl.1).

$$\Omega_{n_z n_z + 1}^{\alpha\alpha} = \Omega_z^{\alpha\alpha}, \quad n_z \in [1, N_z - 1], \quad \Omega_{0,1}^{\alpha\alpha} = \sqrt{\theta} \cdot \Omega_z^{\alpha\alpha}, \quad \Omega_{N_z, N_z + 1}^{\alpha\alpha} = \sqrt{\eta} \cdot \Omega_z^{\alpha\alpha}$$



Slika 1.

Šematski prikaz vertikalnog preseka modela film-strukture

GF kristalnog filma se nalaze iz jednačine (2.6) uz uslove:

$$u_{n_x n_y n_z}^\alpha = 0, \quad G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}^{\alpha\alpha}(\omega) = 0 \quad \text{za } n_z \leq 0 \quad \text{i} \quad n_z \geq N_z + 1$$

Time se dobija sistem od  $N_z$  jednačina, čijom se delimičnom (zbog narušenja translacione simetrije duž  $Z$  pravca) Furije transformacijom :

$$G_{n_x n_y n_z; m_x m_y m_z}^{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{k_x, k_y} e^{-i[a_x(n_x - m_x)k_x + a_y(n_y - m_y)k_y]} \cdot G_{n_z m_z}^{\alpha\alpha}(k_x, k_y; \omega)$$

dobija sistem  $N_z$  nehomogenih algebarsko-diferencnih jednačina po traženim GF  $G_{n_z m_z}^{\alpha\alpha}(k_x, k_y; \omega)$  [4].

$$\begin{aligned}
[\rho + (1 - \theta)] G_{1,m_z}^{\alpha\alpha} + G_{2,m_z}^{\alpha\alpha} &= \mathcal{K}_{1,m_z} \\
G_{1,m_z}^{\alpha\alpha} + \rho G_{2,m_z}^{\alpha\alpha} + G_{3,m_z}^{\alpha\alpha} &= \mathcal{K}_{2,m_z} \\
&\text{-----} \\
G_{n_z-1,m_z}^{\alpha\alpha} + \rho G_{n_z}^{\alpha\alpha} + G_{n_z+1,m_z}^{\alpha\alpha} &= \mathcal{K}_{n_z,m_z} \\
&\text{-----} \\
G_{N_z-2,m_z}^{\alpha\alpha} + \rho G_{N_z-1,m_z}^{\alpha\alpha} + G_{N_z,m_z}^{\alpha\alpha} &= \mathcal{K}_{N_z-1,m_z} \\
G_{N_z-1,m_z}^{\alpha\alpha} + [\rho + (1 - \eta)] G_{N_z,m_z}^{\alpha\alpha} &= \mathcal{K}_{N_z,m_z}
\end{aligned} \tag{2.9}$$

gde je  $\mathcal{K}_{n_z,m_z} \equiv \frac{i\hbar}{2\pi \cdot C_z^{\alpha\alpha}} \delta_{n_z,m_z}$ , a :

$$\rho = \frac{\omega^2}{(\Omega_z^{\alpha\alpha})^2} - 4 \frac{(\Omega_x^{\alpha\alpha})^2 \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + (\Omega_y^{\alpha\alpha})^2 \sin^2 \frac{a_y k_y}{2}}{(\Omega_z^{\alpha\alpha})^2} - 2 \tag{2.10}$$

Rešenja sistema su oblika  $G_{n_z,m_z}^{\alpha\alpha} = \frac{D_{n_z}}{D}$ , gde je  $D$  determinanta sistema jednačina (2.9). Polove dobijenih GF tražimo iz uslova  $D = 0$ , tj:

$$D = \begin{bmatrix} \rho + 1 - \theta & 1 & 0 & 0 & | & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \rho & 1 & 0 & | & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \rho & 1 & | & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \rho & | & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{-----} & & & & | & \text{-----} & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & | & \rho & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & | & 1 & \rho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & | & 0 & 1 & \rho & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & | & 0 & 0 & 1 & \rho + 1 - \eta \end{bmatrix}_{N_z} = 0 \tag{2.11}$$

Razvijanjem determinante  $D$  uslov postaje:

$$(\rho + 1 - \theta)(\rho + 1 - \eta)D_{N-2} - (\rho + 1 - \theta)D_{N-3} - (\rho + 1 - \eta)D_{N-3} + D_{N-4} = 0 \tag{2.12}$$

Determinante  $D_n(\rho)$  su reprezentacije Čebiševljevih polinoma druge vrste  $n$ -tog reda [5], i za njih se može pisati:

$$D_n(\rho) = \frac{\sin(n+1)\xi_\nu}{\sin \xi_\nu}$$

gde je  $\rho = 2 \cos \xi_\nu$ . Uslov da GF ima pol prelazi u oblik:

$$\sin(N_z + 1)\xi_{\nu_z} + (2 - \theta - \eta) \sin N_z \xi_{\nu_z} + (1 - \theta)(1 - \eta) \sin(N_z - 1)\xi_{\nu_z} = 0 \tag{2.13}$$

Nalaženjem rešenja ove jednačine, u skladu sa osobinama GF, dobija se zakon disperzije fonona u kristalnim filmovima. Analitička rešenja postoje u tri specijalna slučaja.

## 2.1 Slučaj I

Neka su  $\theta = \eta = 1$ . Tada uslov netrivialnosti postaje:

$$\sin(N_z + 1)\xi_{\nu_z} = 0 \quad (2.14)$$

Rešenje gornje jednačine je  $\xi_{\nu_z}^{(a)} = \frac{\pi\nu_z}{N_z+1}$  dok se za moguće fononske frekvencije dobija [6]:

$$\omega_{k_x, k_y, k_z}^{\alpha\alpha} = 2\sqrt{\left(\Omega_x^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_x k_x}{2}\right)^2 + \left(\Omega_y^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_y k_y}{2}\right)^2 + \left[\Omega_z^{\alpha\alpha} \cos \frac{\pi\nu_z}{2(N_z+1)}\right]^2} \quad (2.15)$$

Smenom indeksa  $\mu_z = N_z + 1 - \nu_z$  ovaj izraz možemo napisati i u sledećem obliku:

$$\omega_{k_x, k_y, k_z}^{\alpha\alpha} = 2\sqrt{\left(\Omega_x^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_x k_x}{2}\right)^2 + \left(\Omega_y^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_y k_y}{2}\right)^2 + \left(\Omega_z^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_z k_z}{2}\right)^2} \quad (2.16)$$

gde je uvedena oznaka:

$$k_z = \frac{\pi}{a_z} \frac{\mu_z}{N_z + 1}$$

uz uslov da je  $\mu_z = 1, 2, \dots, N_z$ .

Za razliku od  $k_x$  i  $k_y$  minimalna vrednost  $k_z$  je:

$$k_z^{\min} = \frac{\pi}{a_z} \frac{1}{N_z + 1} > 0 \quad (2.17)$$

Analizirajući izraz (2.15) možemo odrediti minimalnu fononsku frekvenciju:

$$\omega_{\min}^{\alpha\alpha} = 2\Omega_z^{\alpha\alpha} \sin \frac{\pi}{2(N_z + 1)} \quad (2.18)$$

Što je film tanji ( $L = N_z \cdot a_z$ ), minimalna frekvencija je veća.

## 2.2 Slučaj II

U ovom slučaju kristal sa jedne strane ima slobodnu površinu, tj.  $C_{n_x n_y, 1, n_x n_y 0}^{\alpha\alpha} = 0$ . Tada su  $\theta = 0$  i  $\eta = 1$  dok uslov netrivialnosti postaje:

$$\tan(N_z \xi_{\nu_z}) = -\frac{\sin \xi_{\nu_z}}{1 + \cos \xi_{\nu_z}} \quad (2.19)$$

Numeričkim rešavanjem dobija se da je fononski spektar kristala sa jednom slobodnom površinom i sa  $N_z$  atoma duž  $Z$  pravca jednak spektru kristala bez slobodnih površina i sa  $M_z = 2N_z$  atoma duž  $Z$  pravca, pod uslovom da se uzme svaka druga frekvencija iz  $M_z$  spektra. Kako je:  $M_z = 2N_z$  i  $\sin(M_z + 1) = 0$  tj.  $\tan(M_z \xi_{\nu_z}) = -\frac{\sin \xi_{\nu_z}}{\cos \xi_{\nu_z}}$  sledi:

$$\tan(N_z \xi_{\nu_z}) = \tan\left(\frac{M_z}{2} \xi_{\nu_z}\right) = \sqrt{\frac{1 - \cos(M_z \xi_{\nu_z})}{1 + \cos(M_z \xi_{\nu_z})}} = \sqrt{\frac{1 - \cos \xi_{\nu_z}}{1 + \cos \xi_{\nu_z}}} = -\frac{\sin \xi_{\nu_z}}{1 + \cos \xi_{\nu_z}}$$

jer je :

$$\cos(M_z \xi_{\nu_z}) = \frac{1}{\sqrt{1 + (\tan(M_z \xi_{\nu_z}))^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\tan \xi_{\nu_z})^2}} = \cos \xi_{\nu_z}$$



Time je pokazano da se numerički rezultati mogu dobiti i analitički. Za frekvencije se dobija:

$$\omega_{k_x, k_y, k_z}^{\alpha\alpha} = 2\sqrt{\left(\Omega_x^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_x k_x}{2}\right)^2 + \left(\Omega_y^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_y k_y}{2}\right)^2 + \left[\Omega_z^{\alpha\alpha} \cos \frac{\pi \nu_z}{2N_z + 1}\right]^2} \quad (2.20)$$

jer je:

$$\omega_{\eta_z} = 2\Omega_z^{\alpha\alpha} \cos \frac{\eta_z \pi}{2(M_z + 1)} \Rightarrow \omega_{\nu_z} = 2\Omega_z^{\alpha\alpha} \cos \frac{\nu_z \pi}{2N_z + 1}$$

uz  $M_z = 2N_z$  i  $\eta_z = 2\nu_z$ .

Formalno možemo uvesti:

$$k_z = \frac{\pi}{a_z} \frac{2\mu_z - 1}{2N_z + 1}$$

uz uslov da je  $\mu_z = 1, 2, \dots, N_z$ . Takođe dobijamo:

$$k_z^{\min} = \frac{\pi}{a_z} \frac{1}{2N_z + 1} > 0$$

Minimalna frekvencija je:

$$\omega_{\min}^{\alpha\alpha} = 2\Omega_z^{\alpha\alpha} \sin \frac{\pi}{2(2N_z + 1)} \quad (2.21)$$

i ona je niža od minimalne frekvencije odgovarajućeg kristala bez slobodne površine.

### 2.3 Slučaj III

U ovom slučaju kristal sa obe strane ima slobodne površine, tj.  $C_{n_x n_y 1, n_x n_y 0}^{\alpha\alpha} = C_{n_x n_y N_z, n_x n_y N_z + 1}^{\alpha\alpha} = 0$ . Tada su  $\theta = \eta = 0$  i uslov netrivialnosti postaje:

$$\tan(N_z \xi_{\nu_z}) = 0$$

Fononski spektar kristala sa dve slobodne površine i sa  $N_z$  atoma duž  $Z$  pravca svodi se na spektar kristala bez slobodnih površina i sa  $M_z = N_z - 1$  atoma duž  $Z$  pravca. Vidimo da je broj mogućih načina oscilovanja za jedan manji od broja atoma jer se za minimalnu frekvenciju dobija da je nula. Ako uzmemo da je frekvencija oscilovanja nula iz jednačina kretanja sledi:

$$A_1^\alpha = A_2^\alpha = \dots = A_{N_z}^\alpha$$

Ovaj slučaj odgovara translaciji celokupnog kristala za  $A_1^\alpha$ . Kako je  $A_1^\alpha$  proizvoljna konstanta možemo odabrati da je nula, čime smo slučaj sveli na trivijalni koji fizički nije interesantan, jer se u kristalu ne dešavaju nikava međusobna kretanja atoma.

Kako je  $M_z = N_z - 1$  i  $\tan(M_z \xi_{\nu_z}) = -\tan \xi_{\nu_z}$  sledi:

$$\tan(N_z \xi_{\nu_z}) = \tan(M_z + 1) \xi_{\nu_z} = \frac{\tan(M_z \xi_{\nu_z}) + \tan \xi_{\nu_z}}{1 - \tan(M_z \xi_{\nu_z}) \tan \xi_{\nu_z}} = 0$$

čime je dokazana gornja tvrdnja o fononskom spektru filma sa dve slobodne površine. Iz transformacije:

$$\omega_{\eta_z} = 2\Omega_z^{\alpha\alpha} \cos \frac{\eta_z \pi}{2(M_z + 1)} \Rightarrow \omega_{\nu_z} = 2\Omega_z^{\alpha\alpha} \cos \frac{\nu_z \pi}{2N_z}$$

sledi formula za fononske frekvencije:

$$\omega_{k_x, k_y, k_z}^{\alpha\alpha} = 2\sqrt{\left(\Omega_x^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_x k_x}{2}\right)^2 + \left(\Omega_y^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_y k_y}{2}\right)^2 + \left[\Omega_z^{\alpha\alpha} \cos \frac{\pi \nu_z}{2N_z}\right]^2} \quad (2.22)$$

Takodje uvodimo da je  $k_z = \frac{\pi \mu_z - 1}{a_z N_z}$ . Kako minimalne vrednosti talasnog vektora i frekvencije nisu fizički interesantne jer su jednake nuli, bitno je uočiti najnižu frekvenciju koja je različita od nule.

$$\omega_{min+1}^{\alpha\alpha} = 2\Omega_z^{\alpha\alpha} \sin \frac{\pi}{2N_z} \quad (2.23)$$

Minimalna fononska fekvencija kristala sa dve slobodne površine je viša od minimalne frekvencije za kristal bez slobodnih površina.

## 2.4 Opšti slučaj

Rešenja za tri razmatrana slučaja ( a)  $\theta = \eta = 1$ , b)  $\theta = 0$ ,  $\eta = 1$ , c)  $\theta = \eta = 0$ ) respektivno su:

$$\xi_{\nu_z}^{(a)} = \frac{\pi \nu_z}{N_z + 1}, \quad \xi_{\nu_z}^{(b)} = \frac{\pi \nu_z}{N_z + 1/2}, \quad \xi_{\nu_z}^{(c)} = \frac{\pi \nu_z}{N_z}, \quad \nu_z = 1, 2, \dots, N_z. \quad (2.24)$$

Rešenje u opštem slučaju se može potražiti u obliku:

$$\xi_{\nu_z} = \frac{\pi \nu_z}{N_z + f(\theta, \eta)} \quad (2.25)$$

Ako se gornji izraz zameni u uslov netrivialnosti, jednačina razvije i pretpostavi da su količnici koji sadrže broj atoma duž  $Z$  pravca u imeniocu bliski nuli, te se njihovi sinusi mogu uzeti približno jednaki njima samima, a kosinusi približno jednaki jedinici, može se doći do aproksimativnog izraza za  $\xi_{\nu_z}$  u analitičkoj formi [7]:

$$\xi_{\nu_z} = \frac{\pi \nu_z}{N_z + \frac{1 - (1-\theta)(1-\eta)}{(1-\theta)(1-\eta) + 3 - \theta - \eta}} \quad (2.26)$$

Analitičku formu rešenja jednačine (2.13) potrebno je znati zbog kasnije teorijske analize ostalih fizičkih (termodinamičkih) karakteristika posmatranog sistema. Ona daje bolje rezultate ukoliko je  $\nu_z < N_z$  što je u skladu sa pretpostavkama korišćenim pri njenom nalaženju. U sledećoj tabeli dato je poredjenje numeričkih rezultata (dobijenih upotrebom programskog paketa *Mathematica* [8]) sa približnim rešenjima koja daje formula (2.26) za desetoslojni film.

$$\eta = 1$$

$\theta$	$\nu = 10$	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
0.8	0.241	0.525	0.799	1.055	1.290	1.497	1.673	1.814	1.916	1.979	form.
0.8	0.278	0.552	0.817	1.066	1.296	1.500	1.674	1.814	1.916	1.979	num.
1.0	0.285	0.563	0.831	1.081	1.310	1.512	1.683	1.819	1.919	1.980	form.
1.0	0.285	0.563	0.831	1.081	1.310	1.512	1.683	1.819	1.919	1.980	num.
1.2	0.347	0.618	0.877	1.118	1.338	1.532	1.696	1.827	1.923	1.981	form.
1.2	0.289	0.572	0.842	1.094	1.323	1.532	1.692	1.826	1.922	1.981	num.

Kako je  $\omega \sim \rho = 2 \cos \xi_{\nu_z}$  vidi se da aproksimativno rešenje znatnije odstupa od numeričkog za niže frekvencije fonona (donji fononski gep), dok su odstupanja u oblasti visokih frekvencija (gornji fononski gep) zanemarljiva. Vidi se da za razliku od fononskih frekvencija u idealnoj strukturi koje teže nuli kada intenzitet talasnog vektora teži nuli, u filmu su minimalne frekvencije veće od nule. One zavise od debljine filma (obrnuto su mu proporcionalne) i u graničnom slučaju kada  $N_z \rightarrow \infty$  dobija se da spektar  $k_z$  prelazi u kvazikontinuirani spektar idealne strukture unutar intervala  $[0, \pi/a_z]$ , dok frekvencioni gep iščezava.

## 2.5 Eksponencijalni model

Do sad je ispitan fononski spektar filma sa promenjenim površinskim osobinama, ali samo na samoj njegovoj površini. Medjutim, nerealno je očekivati da će uticaj granica postojati samo za periferni sloj atoma, već će postojati i u dubini filma (naravno manjeg intenziteta). Funkcionalnu zavisnost slabljenja uticaja granica u zavisnosti od položaja sloja atoma odabraćemo tako da već kod petog sloja uticaj postane zanemarljivo mali, jer iskustvo pokazuje da u unutrašnjosti filmova debljine tek deset, petnaest konstanti rešetke postaju dominantni efekti masivne strukture. Jedan od mogućih izbora je opadajuća eksponencijalna zavisnost:

$$C_{n_z, n_z+1} = 1 + (\theta - 1)e^{n_z} + (\eta - 1)e^{-(N_z - n_z)} \quad (2.27)$$

ili konkretno:

$$\begin{array}{ll} C_{01} \approx \theta & C_{N_z, N_z+1} \approx \eta \\ C_{12} \approx 1 + 0.37(\theta - 1) & C_{N_z-1, N_z} \approx 1 + 0.37(\eta - 1) \\ C_{23} \approx 1 + 0.14(\theta - 1) & C_{N_z-2, N_z-1} \approx 1 + 0.14(\eta - 1) \\ C_{34} \approx 1 + 0.05(\theta - 1) & C_{N_z-3, N_z-2} \approx 1 + 0.05(\eta - 1) \\ C_{45} \approx 1 + 0.02(\theta - 1) & C_{N_z-4, N_z-3} \approx 1 + 0.02(\eta - 1) \end{array}$$

$0.02(\theta - 1)$ ,  $0.02(\eta - 1)$  zanemarujemo. Uslov netrivialnosti rešenja je:

$$D = \begin{bmatrix} \rho - 1.37(\theta - 1) & 1 + 0.37(\theta - 1) & 0 & 0 & 0 & 0 & | & | \\ 1 + 0.37(\theta - 1) & \rho - 0.51(\theta - 1) & 1 + 0.14(\theta - 1) & 0 & 0 & 0 & | & | \\ 0 & 1 + 0.14(\theta - 1) & \rho - 0.19(\theta - 1) & 1 + 0.05(\theta - 1) & 0 & 0 & | & | \\ 0 & 0 & 1 + 0.05(\theta - 1) & \rho - 0.05(\theta - 1) & 1 & 0 & | & | \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \rho & 1 & | & | \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \rho & | & | \\ | & | & | & | & | & | & | & | & | \\ | & | & | & | & | & | & | & | & | \end{bmatrix}_{N_z} = 0$$

to jest:

$$p_\theta p_\eta D_{N_z-8} + [p_\theta q_\eta + q_\theta p_\eta] D_{N_z-9} + q_\theta q_\eta D_{N_z-10} = A \cdot D_{N_z-8} + B \cdot D_{N_z-9} + C \cdot D_{N_z-10} = 0 \quad (2.28)$$

gde su:

$$\begin{aligned} p_x &= [\rho - 1.37(x - 1)][\rho - 0.51(x - 1)][\rho - 0.19(x - 1)][\rho - 0.05(x - 1)] - \\ &- [\rho - 1.37(x - 1)][\rho - 0.51(x - 1)][1 + 0.05(x - 1)]^2 - [\rho - 1.37(x - 1)] \times \\ &\times [\rho - 0.05(x - 1)][1 + 0.14(x - 1)]^2 - [\rho - 0.19(x - 1)][\rho - 0.05(x - 1)] \times \\ &\times [1 + 0.37(x - 1)]^2 + [1 + 0.37(x - 1)]^2 [1 + 0.05(x - 1)]^2 \end{aligned}$$

$$q_x = [\rho - 0.19(x-1)][1 + 0.37(x-1)]^2 + [\rho - 1.37(x-1)][1 + 0.14(x-1)]^2 - \\ - [\rho - 1.37(x-1)][\rho - 0.51(x-1)][\rho - 0.19(x-1)]$$

Rešavanjem jednačine (2.28) po  $\rho$ , uz zadate parametre  $\theta$  i  $\eta$  i zamenom u (2.10), dobija se fononski spektar. U tabelama što slede date su fononske frekvencije za slučaj  $N_z = 10$ , uz  $k_x = k_y = 0$ .

$$\theta = 0.5$$

$\eta$	$\nu = 10$	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
0.5	0.236	0.489	0.739	0.976	1.196	1.394	1.572	1.724	1.854	1.957	num.
0.8	0.252	0.513	0.769	1.010	1.232	1.430	1.606	1.753	1.873	1.964	num.
1.0	0.259	0.525	0.783	1.027	1.251	1.452	1.627	1.774	1.891	1.971	num.
1.2	0.264	0.524	0.795	1.042	1.267	1.470	1.647	1.793	1.912	1.985	num.
1.5	0.271	0.546	0.810	1.060	1.287	1.492	1.671	1.818	1.936	2.031	num.

$$\theta = 1$$

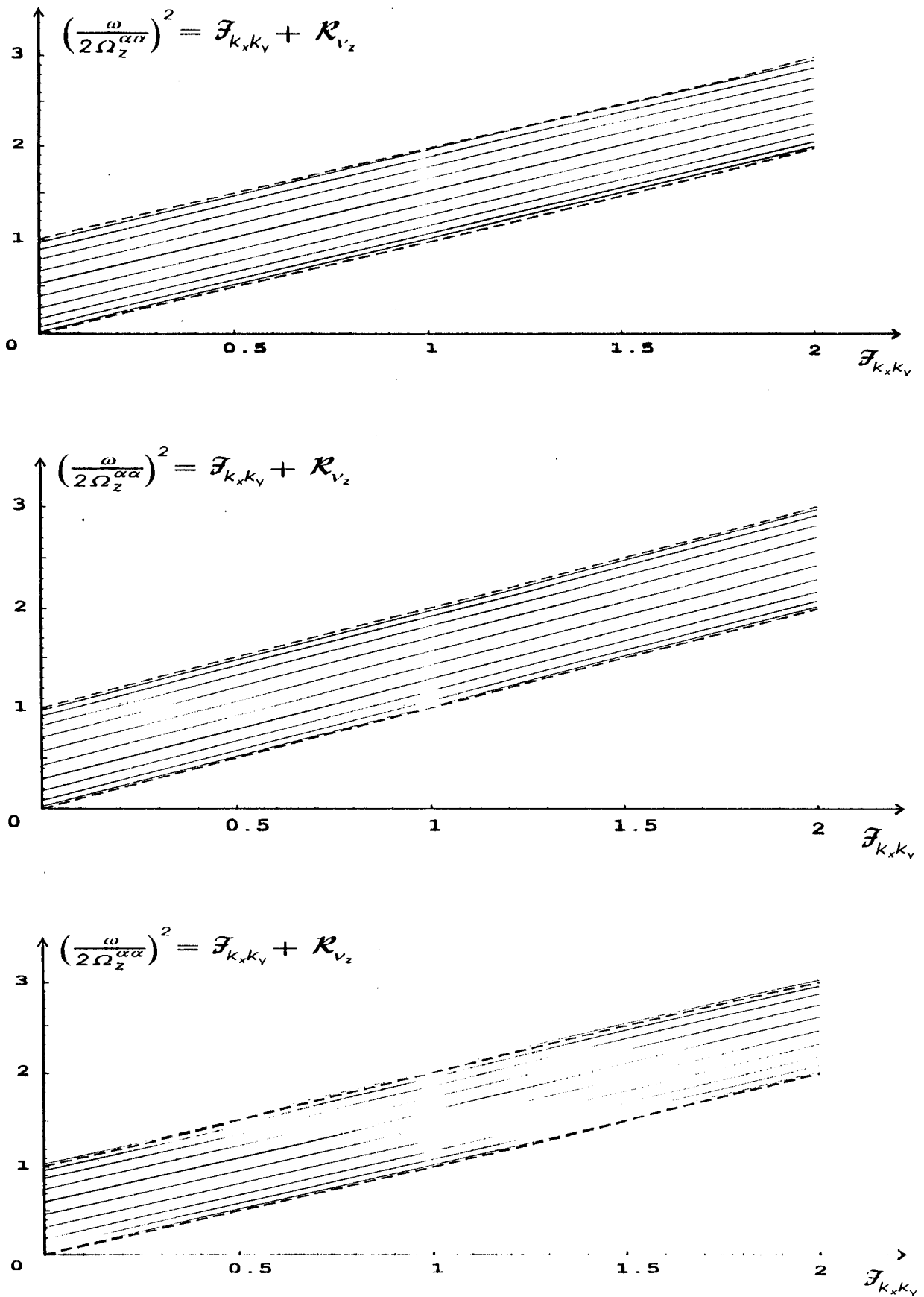
$\eta$	$\nu = 10$	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
0.5	0.259	0.525	0.783	1.027	1.251	1.452	1.628	1.774	1.891	1.971	num.
0.8	0.277	0.525	0.815	1.063	1.289	1.489	1.659	1.799	1.905	1.975	num.
1.0	0.285	0.563	0.831	1.081	1.310	1.511	1.683	1.819	1.919	1.980	num.
1.2	0.291	0.574	0.844	1.097	1.327	1.531	1.702	1.839	1.937	1.990	num.
1.5	0.299	0.586	0.860	1.116	1.349	1.554	1.727	1.862	1.957	2.031	num.

$$\theta = 1.5$$

$\eta$	$\nu = 10$	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
0.5	0.271	0.546	0.810	1.060	1.287	1.492	1.671	1.818	1.936	2.031	num.
0.8	0.290	0.573	0.843	1.097	1.327	1.531	1.704	1.842	1.946	2.031	num.
1.0	0.299	0.586	0.860	1.116	1.349	1.554	1.727	1.862	1.957	2.031	num.
1.2	0.306	0.597	0.874	1.133	1.367	1.575	1.762	1.883	1.976	2.031	num.
1.5	0.314	0.546	0.891	1.153	1.390	1.601	1.775	1.909	2.021	2.037	num.

Vidi se da je za  $\theta = 1$  i  $\eta = 1.5$  najviša fononska frekvencija viša od granične frekvencije I Brilloune zone idealnog kristala, tj.  $2\Omega_z^{\alpha\alpha}$ .

Na narednim graficima (sl.2) su predstavljeni spektri za  $(\theta, \eta) \in \{(1, 0.5), (1, 1), (1, 1.5)\}$



Slika 2:

Grafički prikaz zakona disperzije fonona za različite vrednosti graničnih parametara

Ako uzmemo da je uticaj granica simetričan, tj.  $\theta = \eta$ , tada uvrštavanjem u (2.28)  $\rho = 2$  možemo dobiti kritičnu vrednost parametra  $\theta_{kr}$  za koju je (bez obzira na  $N_z$ )  $\omega_{max}^{\alpha\alpha} = 2\omega_z^{\alpha\alpha}$

$$\theta_{kr} \approx 1.24182 \quad (2.29)$$

Ovaj rezultat se dobija i sledećim postupkom. Uslov netrivialnosti transformisan pomoću Čebiševljevih polinoma je:

$$\sin N\xi_{\nu_z} \cdot [A \cos 7\xi_{\nu_z} + B \cos 8\xi_{\nu_z} + C \cos 9\xi_{\nu_z}] = \cos N\xi_{\nu_z} \cdot [A \sin 7\xi_{\nu_z} + B \sin 8\xi_{\nu_z} + C \sin 9\xi_{\nu_z}]$$

Uvodjenjem sledećih aproksimacija:

$$\xi_{\nu_z} = \frac{\nu\pi}{N_z + f}, \quad \xi_{\nu_z 0} = \frac{\nu\pi}{N_z}; \quad A \approx A_0, \quad B \approx B_0, \quad C \approx C_0$$

$$\sin N_z \xi_{\nu_z} \approx -(-1)^{\nu_z} f \xi_{\nu_z 0}, \quad \cos N_z \xi_{\nu_z} \approx (-1)^{\nu_z}, \quad \sin \xi_{\nu_z} \approx \xi_{\nu_z 0}, \quad \cos \xi_{\nu_z} \approx 1$$

dobija se:

$$f \approx -\frac{7A_0 + 8B_0 + 9C_0}{A_0 + B_0 + C_0} \quad (2.30)$$

Ovo približno rešenje daje zadovoljavajuće rezultate samo za gornji fononski gep ( $\nu_z = 1 \ll N_z$ ) i to samo za one vrednosti parametara  $\theta, \eta$ , koje su manje od kritičnih vrednosti u kojima  $f$  postaje beskonačno, što se vidi iz tabele:

$$N_z = 10, \quad \nu_z = 1$$

$\eta$	$\theta = 0.5$	0.8	1	1.2	$\omega$
0.5	1.9575	1.9638	1.9713	1.9854	num.
0.5	1.9552	1.9620	1.9709	1.9942	form.
0.8	-	1.9688	1.9750	1.9873	num.
0.8	-	1.9673	1.9746	1.9945	form.
1.0	-	-	1.9796	1.9897	num.
1.0	-	-	1.9796	1.9951	form.
1.2	-	-	-	1.9957	num.
1.2	-	-	-	1.9978	form.

Ako uzmemo da je uticaj granica simetričan ( $\theta = \eta$ ) i rešimo jednačinu:

$$A_0(\theta, \theta) + B_0(\theta, \theta) + C_0(\theta, \theta) = 0$$

po  $\theta$ , dobijamo vrednost parametra za koju  $f \rightarrow \infty$ , te je zadovoljeno  $\cos \xi_{\nu_z} = 1$  (što je ranije uzeto kao aproksimacija). Iz toga sledi da je  $\rho = 2$ , tj.  $\omega_{max}^{\alpha\alpha} = 2\Omega_z^{\alpha\alpha}$ . Znači da je to kritična vrednost parametra simetričnog površinskog uticaja za koju se još uvek mogu dobiti najviše frekvencije fononskih spektara niže od granične frekvencije I Brilloune zone idealnog kristala, odnosno  $2\Omega_z^{\alpha\alpha}$ . Za model koji pretpostavlja da uticaj postoji samo na površinskom sloju atoma, iz (2.12) sledi  $\theta_{kr} = 2$ , dok je za model eksponencijalno opadajućeg uticaja površina:  $\theta_{kr} \approx 1.24182$ , kao i u (2.29).

Pojavu da je  $\omega_{max}^{\alpha\alpha} \geq 2\Omega_z^{\alpha\alpha}$  možemo objasniti tako što ćemo posmatrati film tretirati kao film sa sopstvenim konstantama  $\tilde{C}_z^{\alpha\alpha} = \theta_{kr} C_z^{\alpha\alpha}$ , tj.  $\tilde{\Omega}_z^{\alpha\alpha} = \sqrt{\theta_{kr}} \Omega_z^{\alpha\alpha} \approx 1.11437 \Omega_z^{\alpha\alpha}$ , kod koga postoji ne uticaj površina već tzv. "uticaj sredine", usled kojeg dolazi do smanjenja konstanti  $\tilde{\Omega}_z^{\alpha\alpha}$  od površinskih ka unutrašnjim slojevima. Tada je  $\omega_{max}^{\alpha\alpha}$  ispod granične frekvencije I Brilloune zone filma tretiranog na ovaj način, odnosno  $2\tilde{\Omega}_z^{\alpha\alpha} \approx 2.2287 \Omega_z^{\alpha\alpha}$ . Takodje se i kod ovog modela za  $\theta = \eta = 0$  dobija da je najniža fononska frekvencija (bez obzira na debljinu filma) jednaka nuli, što se može protumačiti kao translacija celokupnog filma duž  $Z$  ose.

### 3. NISKOTEMPERATURSKE OSOBINE KRISTALNIH FILMOVA

Osnovna termodinamička veličina sistema je njegova unutrašnja energija koja se za bozone računa po obrascu [2]:

$$U = \sum_{\alpha, \vec{k}} E^\alpha(\vec{k}) \left\{ \exp \left[ E^\alpha(\vec{k}) / \theta \right] - 1 \right\}^{-1} \quad (3.1)$$

dok je  $E^\alpha(\vec{k}) = \hbar \cdot \omega^\alpha(\vec{k})$  dato zakonom disperzije. Da bi se unutrašnja energija kristalnih filmova izračunala prelazi se sa sume na integral na sledeći način:

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

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

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

Smatrajući brzine longitudinalnih i transverzalnih talasa približno jednakim dobija se:

$$U = \frac{3 N_x N_y N_z a^2}{2\pi} \int_0^{k_{max}} k \sqrt{a^2 k^2 \varepsilon_0^2 + \Delta^2} \left[ \exp \left\{ \sqrt{a^2 k^2 \varepsilon_0^2 + \Delta^2} / \theta \right\} - 1 \right]^{-1} \cdot dk \quad (3.2)$$

Integral se rešava uvodjenjem smene  $a^2 k^2 \varepsilon_0^2 + \Delta^2 = t^2$ , razvojem podintegralne funkcije u red i parcijalnom integracijom [9]. Definisanjem veličina  $E_D = a \cdot k_{max} \varepsilon_0$ ,  $N_f = N_x N_y N_z$  i  $\delta \Delta = \sqrt{E_D^2 + \Delta^2}$ , gde je  $k_{max}$  Debajev talasni vektor za dve dimenzije:  $k_{max} = \frac{2\sqrt{\pi}}{a}$ , konačan izraz za unutrašnju energiju postaje:

$$U = \frac{3 N_f \Delta^2}{2\pi \varepsilon_0^2} \theta \left\{ \left[ Z_1 \left( \frac{\Delta}{\theta} \right) - \delta^2 Z_1 \left( \frac{\delta \Delta}{\theta} \right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{2}{\Delta/\theta} \left[ Z_2 \left( \frac{\Delta}{\theta} \right) - \delta Z_2 \left( \frac{\delta \Delta}{\theta} \right) \right] + 2 \frac{1}{\Delta/\theta} \left[ Z_3 \left( \frac{\Delta}{\theta} \right) - Z_3 \left( \frac{\delta \Delta}{\theta} \right) \right] \right\} \quad (3.3)$$

Sa  $Z_r(x)$  je označena Dajsonova funkcija  $Z_r(x) = \sum_{j=1}^{\infty} j^{-r} \exp\{-j x\}$ .

Sledeća bitna termodinamička veličina je specifični toplotni kapacitet po elementarnoj ćeliji (može se eksperimentalno odrediti) koji se nalazi po obrascu [2]:

$$C = \frac{1}{N_f} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{k_B}{N_f} \frac{\partial U}{\partial \theta} \quad (3.4)$$

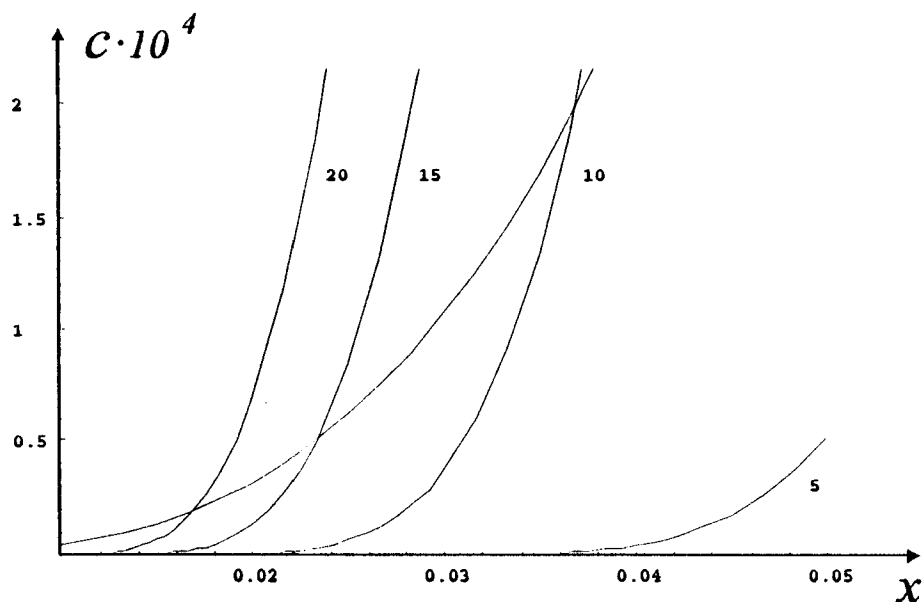
U razvijenom obliku je [9]:

$$C = \frac{3 k_B \Delta^2}{2\pi \varepsilon_0^2} \left\{ \frac{\Delta}{\theta} \left[ \left( e^{\frac{\Delta}{\theta}} - 1 \right)^{-1} - \delta^3 \left( e^{\frac{\delta \Delta}{\theta}} - 1 \right)^{-1} \right] + 3 \cdot \left[ Z_1 \left( \frac{\Delta}{\theta} \right) - \delta^2 Z_1 \left( \frac{\delta \Delta}{\theta} \right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{6}{\Delta/\theta} \left[ Z_2 \left( \frac{\Delta}{\theta} \right) - \delta Z_2 \left( \frac{\delta \Delta}{\theta} \right) \right] + 6 \frac{1}{\Delta/\theta} \left[ Z_3 \left( \frac{\Delta}{\theta} \right) - Z_3 \left( \frac{\delta \Delta}{\theta} \right) \right] \right\} \quad (3.5)$$

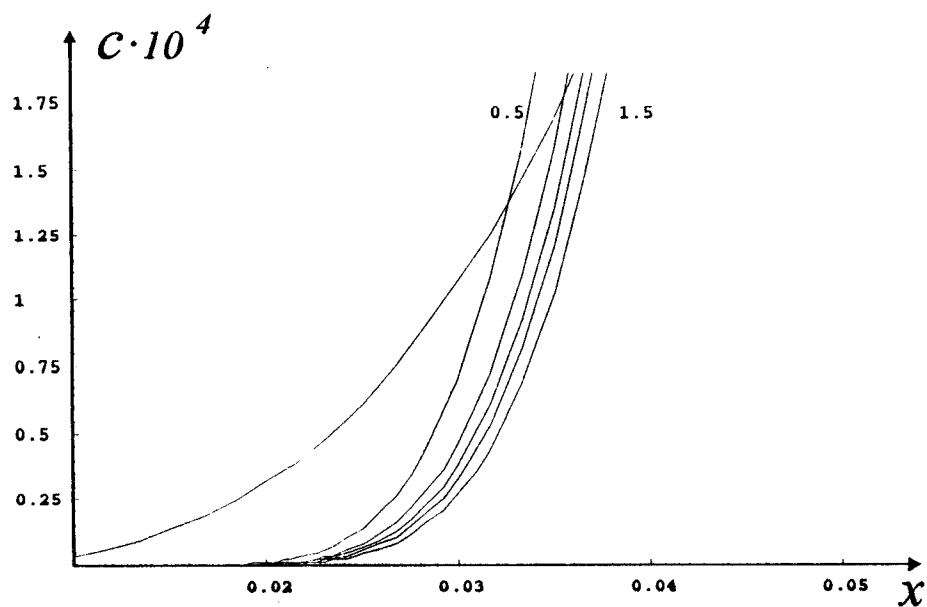
Na sledećim graficima predstavljeni su specifični toplotni kapaciteti u jedinicama  $k_B$  u zavisnosti od relativne temperature  $x = \frac{\theta}{\varepsilon_0}$  za idealnu i za film strukture na niskim temperaturama [10]. Specifični toplotni kapacitet idealne beskonačne kristalne strukture je [11]:

$$C_{id} = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left( \frac{\theta}{\varepsilon_0} \right)^3 \quad (3.6)$$

Slika 3:  
 $N_z = 5, 10, 15, 20$   
 $\theta = \eta = 1$



Slika 4:  
 $\eta =$   
 $0.5, 0.8, 1, 1.2, 1.5$   
 $\theta = 1, N_z = 10$



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 [12]. Tačka preseka dve krive se smanjivanjem konstante elastičnosti na površini filma, kao i povećanjem debljine filma pomera ka nižim temperaturama.



#### 4. ZAKLJUČAK

1. Za razliku od fononskih frekvencija u idealnoj strukturi koje teže nuli kada intenzitet talasnog vektora teži nuli, u filmu su minimalne frekvencije veće od nule. One zavise od debljine filma, tj. obrnuto su mu proporcionalne.
2. Data je približna analitička forma zakona disperzije fonona u filmovima iz koje se vidi da minimalne frekvencije opadaju smanjenjem konstanti elastičnosti na površinama filma.
3. Frekvencioni gep opada ka nuli pri povećanju broja slojeva (debljine filma). U graničnom slučaju kada  $N_z \rightarrow \infty$  dobija se da spektar  $k_z$  prelazi u kvazikontinuirani spektar idealne strukture unutar intervala  $[0, \pi/a_z]$ , dok frekvencioni gep iščezava.
4. Na osnovu postojanja minimalne energije potrebne za pobudjivanje fonona u film-strukturama zaključuje se da se sistem do njoj odgovarajuće aktivacione temperature  $T_{ac} = E_{min}^\alpha/k_B$  ponaša kao „zamrznut”, tj. fononi nisu realno prisutni [13,14].
5. Specifični toplotni kapacitet teži nuli za  $T \rightarrow 0$  i to kod masenih uzoraka kao  $T^3$ , a kod filmova kao  $T^{-1} \exp\{-\text{const}/T\}$ .
6. Pri niskim temperaturama je specifični toplotni kapacitet filma niži nego kod masivne strukture (film je lakše zagrijati), dok je pri srednjim temperaturama obrnuto.
7. Temperatura pri kojoj su specifični toplotni kapaciteti filma i masivne strukture jednaki opada smanjenjem fononskog energetskog gepa filma, tj. smanjenjem konstanti elastičnosti na površinama filma, kao i povećanjem njegove debljine.

## 5. Dodatak 1: GRINOVE FUNKCIJE

Bitan zadatak statističke fizike je nalaženje srednjih vrednosti dinamičkih veličina. Srednja statistička vrednost nekog operatora  $\hat{A}(x, t)$  fizičke veličine  $A$  definiše se kao:

$$\langle \hat{A}(x, t) \rangle_t = \langle \hat{S}^{-1}(t, t_0) \hat{A}(x, t) \hat{S}(t, t_0) \rangle_0 \quad (5.1)$$

gde je:

$$\hat{A}(x, t) = \exp \left\{ -\frac{H_0 t}{i\hbar} \right\} \hat{A}(x, t) \exp \left\{ \frac{H_0 t}{i\hbar} \right\}$$

Šredingerov operator u reprezentaciji interakcije, a  $\hat{S}(t, t_0)$  matrica rasejanja [2]. U aproksimaciji linearnog odziva je:

$$\hat{S}^{\pm 1}(t, t_0) = 1 \pm \frac{\hat{T}}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}(t')$$

pa je tada:

$$\langle \hat{A}(x, t) \rangle_t = \langle \hat{A}(x, t) \rangle_0 + L(t, t_0) \quad (5.2)$$

$$L(t, t_0) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \Theta(t - t') \langle [\hat{A}(x, t), \hat{W}(t')] \rangle_0 \quad (5.3)$$

gde je  $L(t, t_0)$  linearni odziv sistema. Hamiltonijan spoljašnje perturbacije se vrlo često može prikazati u sledećoj opštoj formi:

$$\hat{W}(t') = \int dx' \hat{B}(x', t') \varepsilon(x', t')$$

Tada se linearni odziv može napisati kao:

$$L(t, t_0) = \frac{1}{i\hbar} \int dx' \int_{t_0}^t dt' \varepsilon(x', t') G(x, x'; t, t') \quad (5.4)$$

pri čemu je:

$$G(x, x'; t, t') = \Theta(t - t') \langle [\hat{A}(x, t), \hat{B}(x', t')] \rangle_0 \quad (5.5)$$

dvovremenska temperaturska retardovana funkcija Grina (GF). Ako je sistem prostorno homogen, a operatori  $\hat{A}$  i  $\hat{B}$  ne zavise eksplicitno od vremena, GF zavisi samo od razlike vremenskih i prostornih koordinata  $t - t'$  i  $x - x'$ , tj. od  $3N + 1$  promenljive.

$$G(x - x'; t - t') = \Theta(t - t') [J_{AB}(x - x'; t - t') - J_{BA}(x - x'; t - t')] \quad (5.6)$$

gde su:

$$J_{AB}(x - x'; t - t') = \langle \hat{A}(x, t) \hat{B}(x', t') \rangle_0$$

$$J_{BA}(x - x'; t - t') = \langle \hat{B}(x', t') \hat{A}(x, t) \rangle_0$$

korelacione funkcije sistema. Usrednjavanjem po kanoničkom ansamblu za Furijeove likove korelacionih funkcija se dobija:

$$J_{BA}(x - x'; \omega) = \frac{1}{Q} \sum_{k, l} \langle k | \hat{B}(x') | l \rangle \langle l | \hat{A}(x) \rangle \exp \left\{ -\frac{E_k}{\theta} \right\} \delta(\omega - \Omega_{kl})$$

$$J_{AB}(x - x'; \omega) = \exp \left\{ \frac{\hbar\omega}{\theta} \right\} J_{BA}(x - x'; \omega)$$

dok je  $\Omega_{kl} = (E_k - E_l)/\hbar$ .

Na osnovu prisustva Dirakovih delta funkcija  $\delta(\omega - \Omega_{kl})$  u dobijenim izrazima, sa obzirom na vezu korelacionih i GF, može se zaključiti da singulariteti GF u kompleksnoj  $E$  ravni odredjuju osobine elementarnih pobudjenja sistema.

Korišćenjem Hajzenbergove jednačine kretanja dobija se jednačina kretanja za tražene GF  $\langle\langle \hat{A}(x, t) | \hat{B}(x', t') \rangle\rangle$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle \hat{A}(x, t) | \hat{B}(x', t') \rangle\rangle = i\hbar \delta(t - t') \langle [\hat{A}(x, t), \hat{B}(x', t')] \rangle_0 + \Theta(t - t') \langle\langle [\hat{A}(x, t), \hat{H}_0(t)] | \hat{B}(x', t') \rangle\rangle \quad (5.7)$$

iz koje se vidi da se funkcija  $\langle\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle\rangle$  izražava preko nove više GF  $\langle\langle [\hat{A}, \hat{H}_0] | \hat{B} \rangle\rangle$ . Furijeovom transformacijom sledi:

$$\langle\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle\rangle_{k\omega} = \frac{i\hbar}{2\pi} C(k) + \langle\langle [\hat{A}, \hat{H}_0] | \hat{B} \rangle\rangle_{k\omega} \quad (5.8)$$

Ova jednačina je prva u lancu povezanih jednačina u kojima ulaze sve više GF i taj problem je u opštem slučaju nerošiv. Stoga se lanac mora u nekoj fazi prekinuti korišćenjem nekakve, dovoljno opravdane, aproksimacije:

$$\langle\langle [\hat{A}, \hat{H}_0] | \hat{B} \rangle\rangle_{k\omega} = \Omega(k) \langle\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle\rangle_{k\omega}$$

iz koje sledi:

$$\langle\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle\rangle_{k\omega} \equiv G(k, \omega) = \frac{i}{2\pi} \frac{C(k)}{\omega - \Omega(k)} \quad (5.9)$$

Funkcija  $G(k, \omega)$  u kompleksnoj  $\omega$  ravni ima singularitet u tački  $\omega = \Omega(k) = \Omega'(k) - i\Omega''(k)$ . Realni deo  $\Omega'(k)\hbar$  predstavlja energiju ekscitacija, dok recipročna vrednost imaginarnog dela  $\Omega''(k)$  odredjuje vreme života ovih ekscitacija.

GF u konfiguracionom prostoru se dobija inverznom Furijeovom transformacijom:

$$G(x - x'; t - t') = \int dk d\omega G(k, \omega) e^{ik(x-x') - i\omega(t-t')}$$

Pomoću veza korelacionih i GF:

$$(e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1) J_{BA}(x - x'; \omega)_{\delta \rightarrow +0} = (G(x - x', \omega + i\delta) - G(x - x', \omega - i\delta))$$

$$(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}) J_{AB}(x - x'; \omega)_{\delta \rightarrow +0} = G(x - x', \omega + i\delta) - G(x - x', \omega - i\delta)$$

moгу se naći srednje vrednosti proizvoda operatora.

$$\langle \hat{B}(x') \hat{A}(x) \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_{\delta \rightarrow +0} \frac{G(x - x', \omega + i\delta) - G(x - x', \omega - i\delta)}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} = \int dk \frac{C(k) e^{ik(x-x')}}{e^{\frac{\hbar\Omega(k)}{\theta}} - 1} \quad (5.10)$$

$$\langle \hat{A}(x) \hat{B}(x') \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_{\delta \rightarrow +0} \frac{G(x - x', \omega + i\delta) - G(x - x', \omega - i\delta)}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}} = \int dk \frac{C(k) e^{ik(x-x')}}{1 - e^{-\frac{\hbar\Omega(k)}{\theta}}} \quad (5.11)$$

čine su odredjene sve bitne karakteristike sistema.

## 6. Dodatak 2: ZAKON DISPERZIJE FONONA U IDEALNIM KRISTALIMA

Potencijalna energija kristala u stanju ravnoteže može se predstaviti u obliku [2]:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} V(\vec{n} - \vec{m}) \quad (6.1)$$

Ako atomi osciluju oko ravnotežnih položaja tada su njihovi položaji određeni vektorima  $\vec{n} + \vec{u}(\vec{n}, t)$  gde je  $\vec{u}(\vec{n}, t)$  pomeraj  $\vec{n}$ -tog atoma iz ravnotežnog položaja. Potencijalna energija tada prelazi u:

$$V(\vec{n} - \vec{m} + \vec{u}(\vec{n}, t) - \vec{u}(\vec{m}, t)) \quad (6.2)$$

Ako se definiše  $\Delta \vec{u}_{\vec{n}\vec{m}}(t) \equiv \vec{u}(\vec{n}, t) - \vec{u}(\vec{m}, t)$ , a takodje i  $\Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\alpha = u^\alpha(\vec{n}, t) - u^\alpha(\vec{m}, t)$ , razvijanjem u red (6.2) po malom parametru  $\Delta u$  sledi:

$$\begin{aligned} V(\vec{n} - \vec{m} + \Delta \vec{u}_{\vec{n}\vec{m}}(t)) &= V(\vec{n} - \vec{m}) + \sum_{\vec{n}, \vec{m}, \alpha} \left[ \frac{\partial V(\vec{n} - \vec{m} + \Delta \vec{u}_{\vec{n}\vec{m}}(t))}{\partial \Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\alpha} \right]_{\Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\alpha = 0} \Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\alpha + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}, \alpha, \beta} \left[ \frac{\partial^2 V(\vec{n} - \vec{m} + \Delta \vec{u}_{\vec{n}\vec{m}}(t))}{\partial \Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\alpha \partial \Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\beta} \right]_{\Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\alpha = 0, \Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\beta = 0} \Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\alpha \Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\beta + \dots \end{aligned} \quad (6.3)$$

Indeksi  $\alpha$  i  $\beta$  označavaju projekcije vektora pomeraja na ose Dekartovog sistema. Ako se za multi nivo potencijalne energije uzme potencijalna energija nepobudjenog sistema tada je  $V(\vec{n} - \vec{m}) = 0$ . Zahtev da su položaji atoma u nepobudjenom kristalu ravnotežni svodi se na uslov minimuma potencijalne energije u njima:

$$\left[ \frac{\partial V(\vec{n} - \vec{m} + \Delta \vec{u}_{\vec{n}\vec{m}}(t))}{\partial \Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\alpha} \right]_{\Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\alpha = 0} = 0 \quad (6.4)$$

Zanemarivanjem članova u razvoju (6.3) reda višeg od dva, za ukupnu potencijalnu energiju sistema se dobija:

$$W = \frac{1}{4} \sum_{\vec{n}, \vec{m}; \alpha, \beta} C_{\vec{n}-\vec{m}}^{\alpha\beta} \Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\alpha \Delta u_{\vec{n}\vec{m}}^\beta \quad (6.5)$$

$C^{\alpha\beta}$  predstavljaju Hukove konstante elastičnosti. Ako se pretpostavi da su torzione konstante  $C^{\alpha \neq \beta}$  zanemarive u odnosu na konstante istezanja  $C^{\alpha\alpha}$  i ako atomi interaguju samo sa svojim najbližim susedima, potencijalna energija sistema može da se napiše u sledećem obliku:

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{4} \sum_{n_x n_y n_z; \alpha} \left[ C_{n_x n_y n_z; n_x \pm 1, n_y n_z}^{\alpha\alpha} \left( u_{n_x n_y n_z}^\alpha - u_{n_x \pm 1, n_y n_z}^\alpha \right)^2 + \right. \\ &\left. + C_{n_x n_y n_z; n_x n_y \pm 1, n_z}^{\alpha\alpha} \left( u_{n_x n_y n_z}^\alpha - u_{n_x n_y \pm 1, n_z}^\alpha \right)^2 + C_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z \pm 1}^{\alpha\alpha} \left( u_{n_x n_y n_z}^\alpha - u_{n_x n_y n_z \pm 1}^\alpha \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (6.6)$$

pri čemu dvojni znaci podrazumevaju sumiranje po jednom i po drugom znaku.

Kinetička energija ovog sistema ima uobičajenu formu [2]:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{n_x n_y n_z; \alpha} m_{n_x n_y n_z} \dot{u}_{n_x n_y n_z; \alpha}^2 \quad (6.7)$$

Sa dobro definisanom potencijalnom i kinetičkom energijom, dalja analiza atomskih pomeranja može se sprovesti u okviru dobro poznate Lagranževe metode [3]. Pomoću Lagranževe funkcije:  $L = T - W$  jednačine kretanja atoma oko njihovih ravnotežnih položaja imaju opšti oblik:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_{n_x n_y n_z}^\alpha} \right) - \frac{\partial L}{\partial u_{n_x n_y n_z}^\alpha} = 0 \quad (6.8)$$

odnosno, eksplicitno:

$$m_{n_x n_y n_z} \ddot{u}_{n_x n_y n_z}^\alpha + C_{n_x n_y n_z; n_x \pm 1, n_y n_z}^{\alpha\alpha} \left( u_{n_x n_y n_z}^\alpha - u_{n_x \pm 1, n_y n_z}^\alpha \right) + \\ + C_{n_x n_y n_z; n_x n_y \pm 1, n_z}^{\alpha\alpha} \left( u_{n_x n_y n_z}^\alpha - u_{n_x n_y \pm 1, n_z}^\alpha \right) + C_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z \pm 1}^{\alpha\alpha} \left( u_{n_x n_y n_z}^\alpha - u_{n_x n_y n_z \pm 1}^\alpha \right) = 0 \quad (6.9)$$

Ove jednačine, s obzirom na njihov generalni karakter, mogu poslužiti za izučavanje kretanja atoma i u uslovima kada sistem ne poseduje kompletnu translacionu invarijantnost, odnosno, kada je prisutno narušenje translacione simetrije kristala postojanjem graničnih površina. U idealnoj strukturi su mase svih atoma međusobno jednake, a takodje i konstante elastičnosti duž svakog pravca posebno. Jednačine kretanja su tada:

$$\ddot{u}_{n_x n_y n_z}^\alpha + (\Omega_x^{\alpha\alpha})^2 \left( 2u_{n_x n_y n_z}^\alpha - u_{n_x+1, n_y n_z}^\alpha - u_{n_x-1, n_y n_z}^\alpha \right) + \\ + (\Omega_y^{\alpha\alpha})^2 \left( 2u_{n_x n_y n_z}^\alpha - u_{n_x n_y+1, n_z}^\alpha - u_{n_x n_y-1, n_z}^\alpha \right) + (\Omega_z^{\alpha\alpha})^2 \left( 2u_{n_x n_y n_z}^\alpha - u_{n_x n_y n_z+1}^\alpha - u_{n_x n_y n_z-1}^\alpha \right) = 0 \quad (6.10)$$

Radi konciznijeg pisanja uveli smo veličine:

$$\Omega_i^{\alpha\alpha} = \sqrt{\frac{C_i^{\alpha\alpha}}{m}}$$

Rešenja ćemo tražiti u obliku:

$$u_{n_x n_y n_z}^\alpha = A^\alpha e^{i(a_x k_x n_x + a_y k_y n_y + a_z k_z n_z - \omega t)}$$

Uvrštavanjem rešenja u izabano obliku u jednačine kretanja sledi:

$$\omega_{k_x, k_y, k_z}^{\alpha\alpha} = 2\sqrt{\left( \Omega_x^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_x k_x}{2} \right)^2 + \left( \Omega_y^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_y k_y}{2} \right)^2 + \left( \Omega_z^{\alpha\alpha} \sin \frac{a_z k_z}{2} \right)^2} \quad (6.11)$$

što predstavlja poznati zakon disperzije fonona u idealnoj strukturi [1]. Prelaz na kvantnomehanički tretman problema sastoji se u nalaženju unitarne transformacije kojom se hamiltonijan sistema vezanih oscilatora svodi na hamiltonijan sistema nezavisnih oscilatora [2]. To se postiže razvijanjem pomeraja po ravnim talasima:

$$\hat{u}_{n_x n_y n_z}(t) = \sum_{\vec{k}, j} \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\omega_j(\vec{k})}} \vec{l}_j(\vec{k}) \left[ b_j(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{n} - i\omega_j(\vec{k})t) + e.c. \right] \quad (6.12)$$

Koeficijenti razvoja  $b_j(\vec{k})$  i  $b_j^\dagger(\vec{k})$  su boze operatori koji anihiliraju, tj. kreiraju fonone sa energijom  $\hbar\omega_j(\vec{k})$ . Vektori  $\vec{l}_j(\vec{k})$ ,  $j \in \{1, 2, 3\}$  su polarizacioni fononski vektori. Transformacijom hamiltonijan postaje:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}, j} \left[ \hat{n}_j(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega_j(\vec{k}), \quad \hat{n}_j(\vec{k}) = b_j(\vec{k}) b_j^\dagger(\vec{k}) \quad (6.13)$$

Vidi se da je hamiltonijan celog sistema dat kao suma hamiltonijana nezavisnih oscilatora.

### 7. Dodatak 3: DEBAJEVA TEORIJA SPECIFIČNIH TOPLOTA

Srednja energija fononskog sistema se izračunava po obrascu:

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \sum_{\vec{k}, j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \langle \hat{n}_j(\vec{k}) \rangle = \sum_{\vec{k}, j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \left\{ \exp \left[ \hbar \omega_j(\vec{k}) / \theta \right] - 1 \right\}^{-1} \quad (7.1)$$

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  $v = a \sqrt{\frac{c}{m}} = a \Omega = a \frac{\epsilon_0}{\hbar}$ . Nakon smene uz prelaz sa sume na integral dobija se:

$$U = \frac{3 \hbar v V}{2 \pi^2} \int_0^{k_D} dk k^3 \left[ \exp(\hbar v k / \theta) - 1 \right]^{-1} \quad (7.2)$$

gde je  $k_D = \frac{1}{a} (6 \pi^2)^{\frac{1}{3}}$  Debajev talasni vektor nadjen iz uslova  $\sum_{\vec{k}} 1 = N$ . Za niske temperature se može uvesti smena  $\frac{\hbar v k}{\theta} = x$  i gornja granica  $\frac{\hbar v k_D}{\theta}$  uzeti kao približno beskonačna.

$$U = \frac{3 V \theta^4}{2 \pi^2 (\hbar v)^3} \int_0^{\infty} dx x^3 (e^x - 1)^{-1} = \frac{\pi^2 V \theta^4}{10 (\hbar v)^3} \quad (7.3)$$

Diferenciranjem unutrašnje energije po apsolutnoj temperaturi dobija se specifični toplotni kapacitet pri stalnoj zapremini:

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{2 \pi^2}{5} V k_B \left( \frac{\theta}{\hbar v} \right)^3 = \frac{2 \pi^2}{5} N k_B \left( \frac{\theta}{\epsilon_0} \right)^3 \quad (7.4)$$

što je poznati Debajev zakon.

U oblasti visokih temperatura se može uzeti  $\frac{\hbar v k}{\theta} \ll 1$  pa je  $\left[ \exp \left( \frac{\hbar v k}{\theta} \right) - 1 \right]^{-1} \approx \frac{\theta}{\hbar v k}$ . Zamenom  $k_D$  i integracijom sledi  $U = 3 N \theta$ , a zatim poznati Dilon-Ptijejev zakon

$$C_v = 3 N k_B = \text{const} \quad (7.5)$$

## 8. LITERATURA

1. Č.Kittel: *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Savr.adm., Beograd 1970.
2. B.S.Tošić: *Statistička fizika*, IF PMF, Novi Sad 1978.
3. Dj.Mušicki: *Uvod u teorijsku fiziku I*, ZIU SRS, Beograd 1964.
4. J.Bogdanović: *Grinove funkcije fononskog sistema u film-strukturama* - diplomski rad, IF PMF, Univerzitet u Novom Sadu, 1995.
5. D.S.Mitrinović: *Uvod u specijalne funkcije*, Gradj.knjiga, Beograd 1972.
6. I.D.Vragović: *Fononi u kristalnim filmovima* - Primatijada 1995.
7. I.D.Vragović: *Oscilovanje atoma kristalnog filma* - nagradni temat Univerziteta u Novom Sadu, 1995.
8. N.Krejić i Dj.Herceg: *Matematika i Mathematica*, IM PMF, Novi Sad 1994.
9. Ž.B.Vasiljević: *Termodinamika fonona u filmovima* - diplomski rad, IF PMF, Univerzitet u Novom Sadu, 1994.
10. I.D.Vragović: *Termodinamičke osobine kristalnih filmova* - Primatijada 1996.
11. I.Supek: *Teorijska fizika i struktura materije II*, Školska knjiga, Zagreb 1977.
12. J.P.Šetrajčić and M.Pantić, *Phys.Lett.A* **192**, 292 (1994).
13. J.P.Šetrajčić, D.Lj.Mirjanić, S.Lazarev, V.M.Zorić, N.V.Delić, A.S.Utješanović i I.D.Vragović: *Fononi u kristalnim filmovima*, Zbornik radova - 9. Kongres fizičara, 309-312 (1995).
14. J.P.Šetrajčić, 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.Jačimovski, I.D.Vragović i A.Slavković: *Spektri i stanja fonona i elektrona u jednoslojnim kristalnim strukturama*, *SFIN* - prihvaćeno (1996).