



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



FONONSKA STANJA NANO-KRISTLNIH FILM-STRUKTURA

-DIPLOMSKI RAD-

Mentor:

Jovan Šetrajčić

Kandidat:

Igor Mandić

Novi Sad, 2010.

Predgovor

Savremena nauka materijala istražuje mogućnost „pojačavanja” određenih (potrebnih) i „pri-
gušivanje” drugih (nepotrebnih) fizičkih osobina. U tu svrhu su posebno ispitivani niskodimenzioni
kristalni sistemi (ultratanki filmovi, superrešetke, te kvantne žice i tačke).

Današnji razvoj tehnike i tehnologije omogućava pravljenje ovakvih kvantnih sistema, eksper-
imentalni rezultati su prisutni i merna oprema može da ih prati, ali je u domenu teorijskih raz-
matranja (modelovanja i analitičkog rešavanja) ostalo dosta prostora za rad.

Najveća poteškoća je upravo u slabo i neadekvatno primenljivom matematičkom aparatu. U
ovom radu se pokazuje da se metode diferencnog računa uz odgovarajuću podršku numeričkih
proračuna mogu uspešno primeniti na iznalaženje zakona disperzije i Grinovih funkcija fonona u
ultratankim kristalnim filmovima.

Fononi su osnovna elementarna pobuđenja u fizici čvrstog stanja, određuju sve mehaničke
osobine sistema, učestvuju u svim transportnim procesima definišući praktično sve relevantne
karakteristike supstancije. U radu su određene osnovne mikroskopske fizičke veličine fononskog
podsistema – energije, tj. frekvencije koje karakterišu prvenstveno sva transportna svojstva
kristala.

Ovaj diplomski rad je uradjen pod mentorstvom prof. dr Jovana Šetrajića.

Novi Sad, 04.01.2010.

Igor Mandić

Sadržaj

1	U v o d	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	11
3.1	Analiza fononskog modela	11
3.2	Spektri fonona u filmu	14
4	Z a k l j u č a k	19
5	L i t e r a t u r a	20
6	D o d a t a k	21
6.1	Introduction	21
6.2	Normal frequencies and normal modes of phonons in ideal films	22
6.3	Conclusion	27
6.4	References	27

1 U v o d

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 kondezovane 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 pobuđenja u kristalima i fononski podsistem je u njima uvek prisutan, bez obzira na to da li se kao glavni nosioci mehanizama koji „proizvode” određene fizičke osobine, pojave i efekte u kristalnim strukturama javljaju elektroni, eksitoni, feroelektronska pobuđenja ili neki drugi vidovi elementarnih ekscitacija. 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 ultratankih kristalnih filmova metodom dvovremenskih temperaturnih 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 linearnog 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 međusobno 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 obezbeđuje 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 samim 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 ultratankim filmovima, moraju se prethodno spomenuti te iste karakteristike u neograničenim kristalnim strukturama i na osnovu toga izvršiti poređenje fundamentalnih karakteristika ovih struktura.

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 elektromagnetnih talasa: naime, slično kao što elektromagnetno polje vrši razmenu energije 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 analogan 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 toplotnom 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 - uvode se prilikom kvantnomehaničkih analiza linearnog 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, preko $\Omega = \sqrt{C/M}$, zavisi od mase oscilatora M i konstante C koja karakteriše elastičnu silu oscilatora, 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 pobuđenja 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:

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

(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 $\sum_{\alpha; \vec{n}} M \dot{u}_\alpha^2 / 2$, dobija se oscilatorni 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!), koeficijent $C_{\alpha\beta}(\vec{\lambda})$ ne zavisi od $\vec{\lambda}$. Na taj način oscilatorni 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

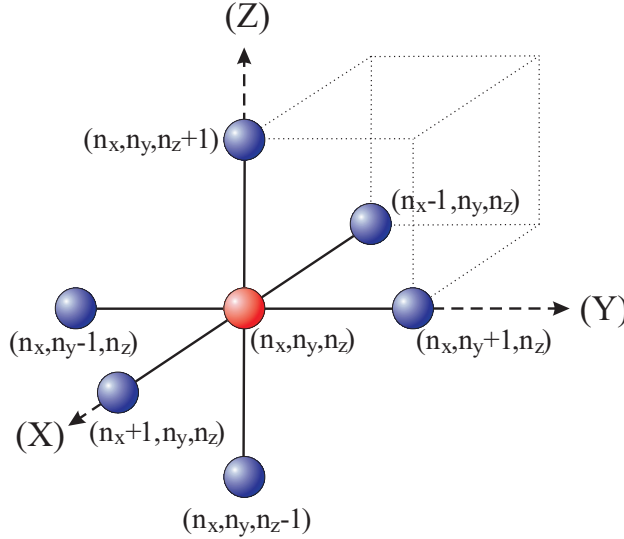
Mada u prirodi nema čistih izotropnih kristala, niti se oni mogu na današnjem nivou tehnologije proizvesti, izučavanje idealnih (beskonačnih) struktura korisno je zbog toga, što se za osnovne fizičke fenomene mogu izračunati njihove globalne karakteristike i dobiti ono što se naziva - kvalitativna slika, 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 uvode u kristalografiji, ne moraju biti uzajamno ortogonalni, pa se zato u teorijskoj fizici kondenzovane materije uvodi 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

S obzirom na to, hamiltonijan sistema u aproksimaciji najbližih suseda (2.6) može da se napiše u obliku:

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

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



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

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

pri čemu su:

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

Slika 2.1: Atom u okruženju najbližih suseda

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

Torzion 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 sređivanjem, 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:

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

koja je zadovoljena za:

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

Dalji postupak određivanja Grinovih funkcija $G_{\vec{n},\vec{m}}^\alpha(\omega)$, zahteva izračunavanje komutatora koji figurišu u višim Grinovim funkcijama $\langle\langle \dots | \dots \rangle\rangle$ 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}) + \\ &+ \left. 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}) \right\} = \\ &= -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 (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} - \\ &- 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}). \end{aligned}$$

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

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

i zamenom nađenih komutatora u jednačinu (2.13) sledi:

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

Primenom nove Furiije 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:

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

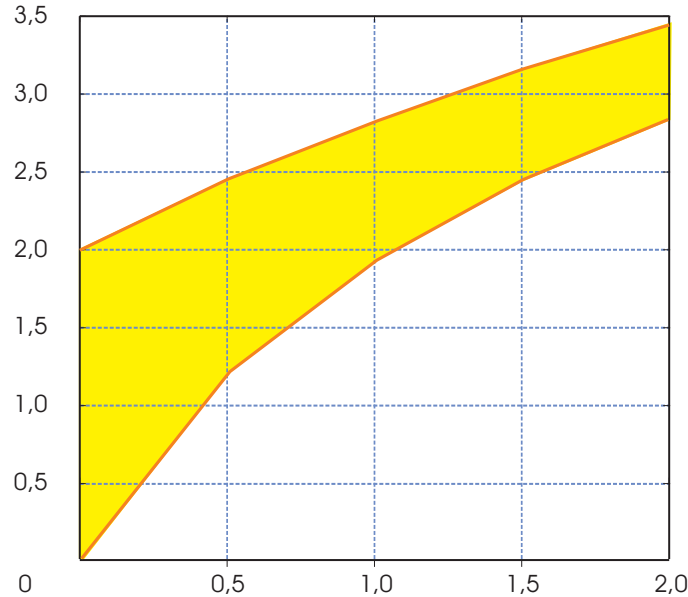
Oдавde se, očigledno, polovi Grinovih funkcija nalaze kada se imenioci izraza u uglastoj zagradi izjednače sa nulom. Rešavanjem tog uslova po $\omega \equiv \omega_{\alpha}(\vec{k})$ dobija se traženi zakon disperzije fonona:

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

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

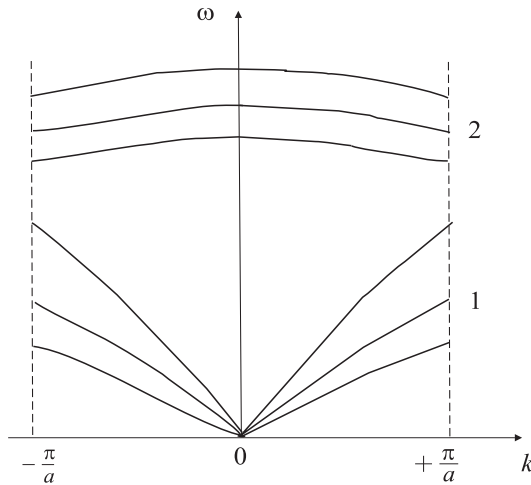
$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{k}) &= 2 \sqrt{\mathcal{R}(k_x k_y) + \mathcal{S}(k_z)} ; & \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{k}) &\equiv \frac{E_{\alpha}(\vec{k})}{E_{\alpha}} ; \\ \mathcal{R}(k_x k_y) &= \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \sin^2 \frac{a_y k_y}{2} ; & \mathcal{S}(k_z) &= \sin^2 \frac{a_z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

Ovaj zakon disperzije pogodno je prikazati u obliku: $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathcal{S}}(\mathcal{R})$, dakle u funkciji dvodimenzionalne funkcije $\mathcal{R}(k_x k_y) \in [0, 2]$ pri čemu je funkcija $\mathcal{S}(k_z) \in [0, 1]$ parametar (slika 2.2)



Slika 2.2: Fononski spektar balk uzorka

S obzirom da k_z praktično ima beskonačno mnogo mogućih vrednosti ($a_z k_z \in [-\pi, +\pi]$), to i $\mathcal{S}(k_z)$ ima isto toliko. To ima za posledicu da se formira kontinualna zona dozvoljenih fononskih energija.



Slika 2.3: Akustičke (1) i optičke (2) fononske grane

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

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

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

Kvanti mehaničkih pobuđenja sa linearnim zakonom disperzije, tj. osobinom

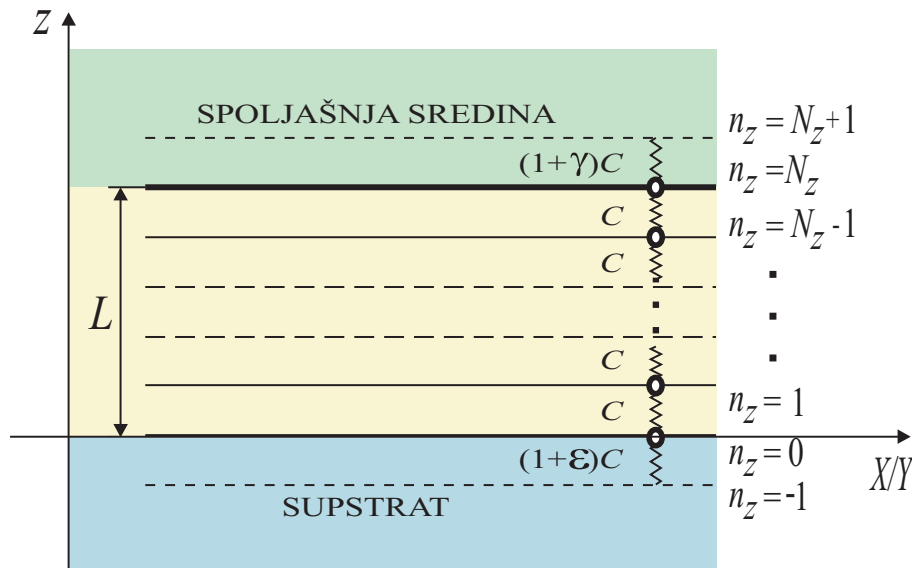
$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega_\alpha(\vec{k}) = 0 ,$$

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 (između graničnih površina) nema nikakvih deformacija (narušenja) kristalne strukture (kristalna rešetka je bez primesa, vakancija i sl.), onda se on naziva idealnim filmom. 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:

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

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

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

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. Torzione 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:

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

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

Kada bi bilo: $C_{-1} = C_{N_z+1} = 0$ ($\varepsilon = \gamma = -1$), 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 važiolo: $C_{-1} = C_{N_z+1} = C$ ($\varepsilon = \gamma = 0$), 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:

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

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 $m_z = 0$:

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

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

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

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

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

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

- za $n_z = 0$,

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

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

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

- za $n_z = N_z$,

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

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

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

na sistem jednačina (3.7 – 3.9), 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:

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

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

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

3.2 Spektri 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:

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

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:

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

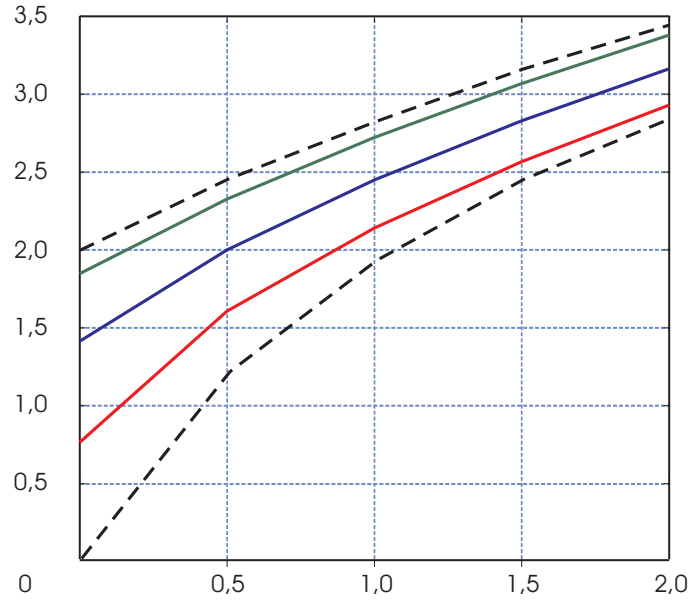
Determinanta (3.13) sistema jednačina (3.11) se izražava direktno preko karakterističnih polinoma Čebiševa reda N_z . Iz uslova (3.14) slede nule Čebiševljevih polinoma, a uzimajući u obzir i izraz

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

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

$$R(k_x, k_y) \equiv \sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} ; \quad S_\nu(k_z) \equiv \sin^2 \frac{ak_z(\nu)}{2} .$$

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, između kojih je on kontinualan, i za tanki film (3.16) - punim linijama, on je diskretan.



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

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

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: $k_x^{\max} = k_y^{\max} = \frac{\pi}{a}$; $k_z^{\max} \equiv k_z(\nu = N_z + 1) = \frac{\pi}{a} \frac{N_z + 1}{N_z + 2} < \frac{\pi}{a}$. Između 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” energetskei 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.

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

Ova minimalna energija odgovara aktivacionoj temperaturi:

$$k_B T_{ac}^0 = E_1(0) \implies T_{ac}^0 = 2 \frac{\hbar \Omega}{k_B} \sin \frac{\pi}{2(N_z + 2)}. \quad (3.19)$$

U slučaju dvoslojnog filma ($N_z = 2$) i za tipične podatke visokotemperaturnih keramika:

$$T_{ac}^0 = (15 - 25) \text{ K}. \quad (3.20)$$

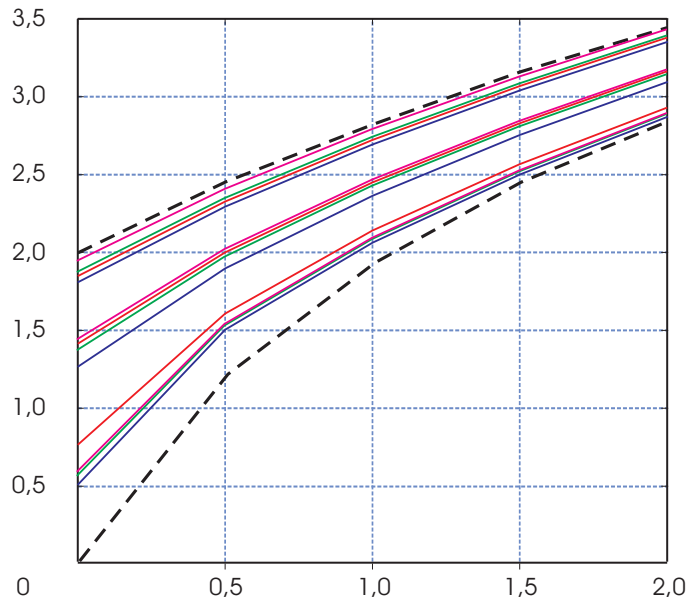
U toku istraživanja razradili smo računarski program pomoću kojeg smo mogli numerički da nalazimo korene determinante (3.13) za proizvoljan broj atomski ravni filma ($n_z \geq 2$, $n_z \leq 10$) i za proizvoljne vrednosti graničnih (perturbacionih) parametara: $(\varepsilon, \gamma) \in [-0,99; +1,5]$. Za brojeve kristalografskih ravni filma $n_z < 2$ naš model „ne funkcioniše”, a za $n_z > 10$, efekata dimenzionog kvantovanja nema. Perturbacioni parametri ne mogu da imaju vrednosti ispod -0,99 jer već za vrednost -1, nema interakcije graničnih atoma filma sa okruženjem (supstrat i sredina u kojoj se sve nalazi). Ako bi ovi parametri bili manji od -1, onda bi se promenio znak (priroda) međuatomske interakcije. Isto tako i vrednosti preko 1,5 nemaju opravdanje jer je teško očekivati da će interakcija sa okolnim atomima više nego 2,5 puta nadjačati elastičnu interakciju između atoma u unutrašnjosti filma!

Numerička obrada je tako sprovedena da smo, pored brojnih vrednosti za redukovane energije, odmah dobijali i grafičku prezentaciju tih energija u funkciji veličine $R_{xy} \in [0; 2]$. Na slikama 3.3-5 predstavljeni su karakteristični slučajevi: $\gamma = -0,9$ (sl.3.3), $\gamma = -0,5$ (sl.3.4) i $\gamma = 0,0$ (sl.3.5), za najtanji mogući film – film sa dva sloja ($N_z = 2$). Na svakom grafiku, drugi perturbacioni parametar (ε) se menja tako da uzima sledeće vrednosti: 0,0; 0,5 i 1,0. Na taj način, svaki diskretan energetski nivo predstavljen je skupom od tri krive iste boje! Crvene krive odgovaraju idealnom filmu, crne isprekidane označavaju balkovske granice, a krive drugih boja predstavljaju raspored energetskih nivoa fonona u perturbovanom filmu. Dakle, u slučaju perturbovanog ultrartankog filma, zakon disperzije fonona može biti napisan u istom obliku kao i za idealni film:

$$\mathcal{E}_\nu(\vec{k}) = 2 \sqrt{R_{xy} + S_\nu}; \quad (3.21)$$

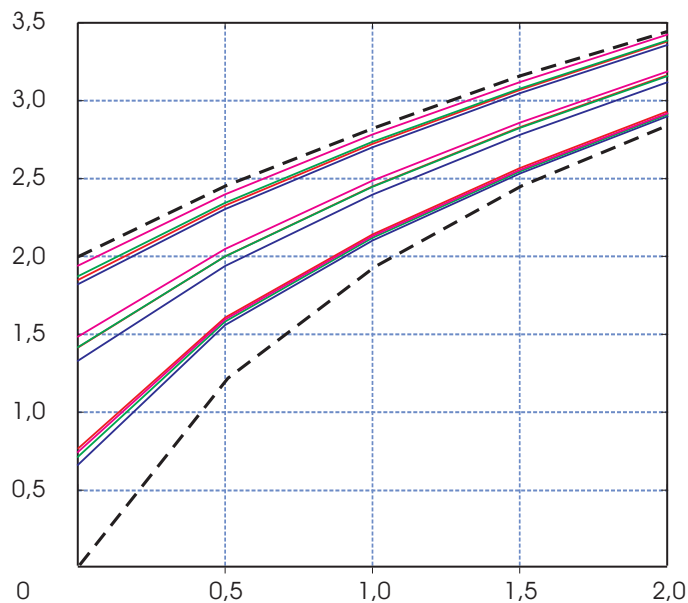
$$R_{xy} \equiv \sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2}; \quad S_\nu \equiv \frac{\varrho_\nu + 2}{4}.$$

gde su ϱ_ν koreni determinante (3.13).

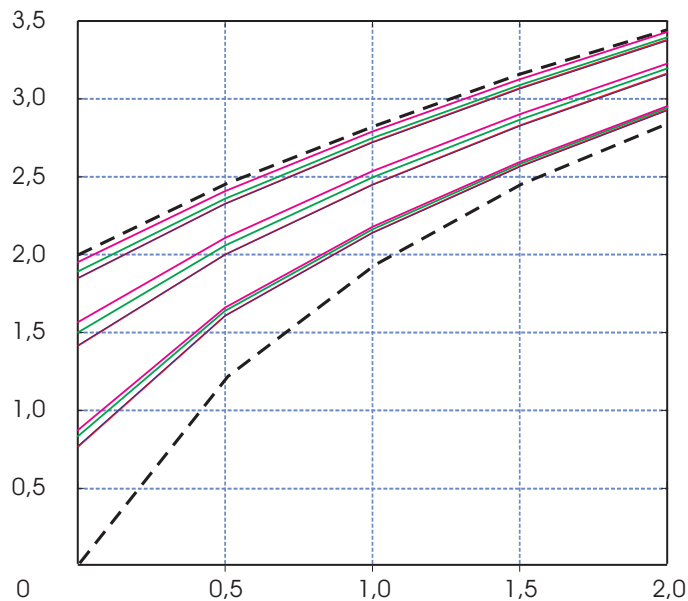


Slika 3.3: Fononski spektar slabo perturbovanog filma

Sa grafika (sl.3.2 i 3.3) se vidi da su fononski spektri izrazito diskretni (duž pravca normalnog na granične površi filma) i ima ih onoliko koliko ima kristalografskih (atomskih) ravni. U našem istraživanom slučaju to su tri: dve granične i jedna u sredini filma. Dakle, u ovom sistemu se mogu javiti tri različite fononske grane, što se najbolje vidi na sl.3.2 za idealan ultratanki film. Kada se u proračun uključe i perturbacioni parametri oni pomeraju („šiftuju”) ovaj spektar, ali ga i šire/skupljaju.



Slika 3.4: *Fononski spektar jače perturbovanog filma*



Slika 3.5: *Fononski spektar jako perturbovanog filma*

Negativne vrednosti parametra γ (koji umanjuju elastičnu interakciju atoma filma sa atomima ili molekulima spoljašnje sredine) dovode do širenja spektra ka balkovskim granicama. Najveći uticaj imaju najmanje vrednosti za $\gamma = -0,9$ (sl.3.3), a za $\varepsilon = 0,0$ (donja grana) i za $\varepsilon = 1,0$ (gornja grana).

Kada je $\gamma = 0,0$ (sl.3.5), a za $\varepsilon = 0,0$ (donja grana) se poklapa sa ponašanjem donje fononske grane kod idealnog filma, ali se za $\varepsilon = 1,0$ (takođe donja grana) poprilično izdiže i povećava energetska gep za 13,4 %. To ima za posledicu da se aktivaciona temperatura, prema (3.19) i (3.20), poveća za isti procenat, tj.

$$T_{ac}^N = (17 - 28) \text{ K}. \quad (3.22)$$

U svim perturbacionim slučajevima, gornja fononska grana se približava balkovskoj zoni, ali iz nje ne izlazi. To znači da sva fononska stanja pripadaju zapreminskim stanjima, nema lokalizacije ni skin-efekta! Zanimljivo bi bilo nastaviti ova istraživanja i ispitati ponašanje fononskog sistema u simetričnim filmovima koji se stvaraju, npr. dopiranjem u nekom supstratu koji će oba perturbaciona parametra „podići” na pozitivne vrednosti.

4 Z a k l j u č a k

U radu su istraženi i analizirani energetske spektri (moguća energetska stanja) fonona u kristalnim idealnim beskonačnim, tj. neograničenim i u jako ograničenim strukturama (ultratankim 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 energetske spektri poseduju energetske gepove. Veličine gepova 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) energetske gep. Posledica postojanja donjeg energetske gepa može da se tumači na sledeći način: on odgovara energiji osnovnog stanja fononske 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 izražene, što je film tanji i iščezavaju kada debljina filma teži beskonačnosti.

Kako su fononi sa nižim frekvencijama i malim talasnim vektorima odgovorni za električna i toplotna (transportna) svojstva materijala, iz ove analize sledi da će film-struktura biti slabiji električni i toplotni provodnik od odgovarajućih masivnih struktura, ukoliko među njima nema hemijskih, odnosno strukturnih razlika.

5 L i t e r a t u r a

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.Mitrović, D.Mihailović i P.M.Vasić:
LINEARNA ALGEBRA, POLINOMI, ANALITIČKA GEOMETRIJA
Gradjevinska knjiga, Beograd 1990.

6 D o d a t a k

15th International Conference for Physics Students (ICPS),
Zadar (Croatia) 2000; 24th ICPS Split (Croatia) 2009

Phonon States of Crystalline Film-Structures

Igor M. Mandić, *Third Year Undergraduated Student*

Dr Jovan P. Šetrajić, *Full Professor*

Institute of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad,
Trg Dositeja Obradovića 4, 21 000 Novi Sad, Yugoslavia

Abstract

The phonon spectra and states in three-dimensional bounded structures - ideal crystal films were studied as continuation of the investigation on analogous one- and two-dimensional systems. The comparison to corresponding unbounded crystal structures was done. Solving the Hamilton's equation of motion, the system of homogeneous difference equations for determination of the amplitude of small mechanical disturbances which extended through the observed system, was formulated. From the condition of nontriviality of the solutions of this system of equations, the phonon dispersion law with main characteristics - appearance of energy gap, was obtained. In the model structure, the acoustic phonon branches of optical type arise as the exclusive consequence of finite boundaries of system. The gap magnitude determining the different thermodynamical behaviour of film-structures, decreases with increase of film thickness and disappears with its increase.

6.1 Introduction

The scope of our study in this paper is limited to the analysis of the phonons, i.e. phonon behaviour in thin layered structures or crystalline films, which implies the existence of two boundary surfaces perpendicular to a preferred direction. Besides that, these film-structures could be doped by foreign atoms from one or both sides of the boundary surfaces [1,2] in which way the internal configuration of the atom distribution is disturbed [3,4].

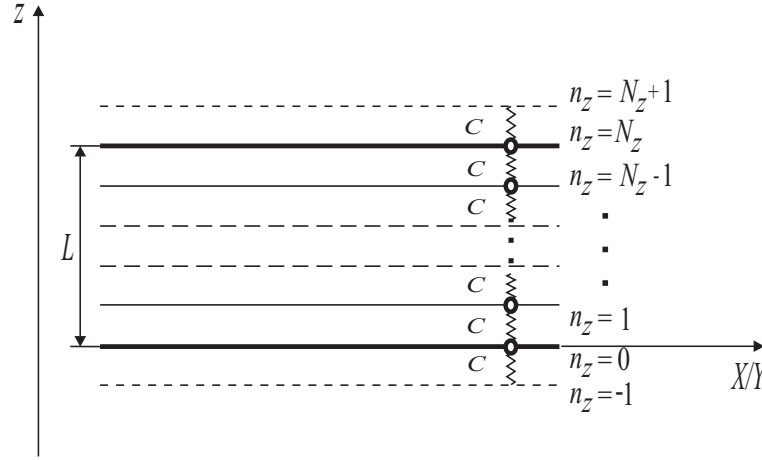
Since elastic constants and atomic masses define phonon spectra and states, we conclude that they must be different in the film-structures with respect to the corresponding ones in the ideal unbounded and translationally invariant crystalline structures [5,6].

We shall study the thin film "cut-out" from the ideal cubic crystalline structure with lattice constants $a_x = a_y = a_z = a$. This structure has a finite width in the z -direction, while XY -planes are assumed to be infinite, meaning that the structure possesses two infinite boundary surfaces (parallel to the unbounded XY -planes) lying at $z = 0$ and $z = L$ (Fig.1.1). The number of the atoms located along z -direction is assumed to be N_z , and it is also assumed that torsion constants $C_{\alpha\beta}$ ($\alpha \neq \beta$) can be neglected with respect to the elongation constants $C_{\alpha\alpha}$ [7,8]. These structures will be entitled the ideal crystalline films.

The starting point of our study will be the standard Hamiltonian of the phonon system [6-9] in the nearest neighbor approximation:

$$H_{ID} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \frac{p_{\vec{n}}^2}{M_{\vec{n}}} + \frac{1}{4} \sum_{\vec{n}, \vec{\lambda}} C_{\vec{n}, \vec{\lambda}} (\vec{u}_{\vec{n}} - \vec{u}_{\vec{n}+\vec{\lambda}})^2 \quad (6.1)$$

where: $\vec{p}_{\vec{n}}$ and $\vec{u}_{\vec{n}}$ - are the momentum and displacement of the atom of mass $M_{\vec{n}}$ at the crystal site $\vec{n} = a(n_x \vec{e}_x + n_y \vec{e}_y + n_z \vec{e}_z)$, while $C_{\vec{n}, \vec{\lambda}} \equiv C_{\vec{\lambda}, \vec{n}}$ - is Hooke's elastic constants between the atom at the site \vec{n} and its neighbouring atoms at the site $\vec{m} = \vec{n} + \vec{\lambda}$, $\vec{\lambda} = a(\vec{e}_x + \vec{e}_y + \vec{e}_z)$.



Slika 6.1: Schematic representation of the models of ideal crystalline film-structures

6.2 Normal frequencies and normal modes of phonons in ideal films

The Hamiltonian of the phonon subsystem of the model film-structure in the nearest neighbours approximation [7-10] is given in the form (1.1), where:

$$-\frac{N_\beta}{2} \leq n_\beta \leq \frac{N_\beta}{2}; \quad N_\beta \sim 10^8; \quad \beta \in (x, y); \quad 0 \leq n_z \leq N_z; \quad N_z = \frac{L}{a} \sim 20.$$

The concept of the ideal film means here the model of the crystal bounded by two parallel surfaces which can "breathe" (no rigid walls) along one crystallographic direction (which we choose for the positive direction of z -axis) perpendicular to the boundary surfaces and unbounded in the two other remaining directions. Furthermore, besides boundaries, there are no other defects in the ideal film, so inside the boundaries we encounter single atom cubic structure.

The Hamiltonian (2.1) adapted to the above mentioned model can be separated into two parts: the first one H_S , which includes "surface" terms and the second one H_B , which includes "bulk" terms subject to the conditions (see Fig.1):

$$M_{n_x, n_y, n_z} \equiv M; \quad C_{n_x n_y n_z; n_x \pm 1, n_y n_z}^\alpha = C_{n_x n_y n_z; n_x n_y \pm 1, n_z}^\alpha = C_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z \pm 1}^\alpha = C_\alpha.$$

Since there are no layers for $n_z \leq -1$ and for $n_z \geq N_z + 1$, we must include the following condition, too:

$$u_{n_x, n_y, l}^\alpha = 0; \quad l \leq -1 \wedge l \geq N_z + 1 \quad (\text{i.e. } l \notin [0, N_z]).$$

If we would assign $C_{-1}^\alpha = C_{N_z+1}^\alpha = 0$, then the boundary atoms (for $n_z = 0$ and $n_z = N_z$) would be "frozen", i.e. we would have the effects of rigid walls [11]. In this way, the expression for the total Hamiltonian of the ideal crystalline film obtains the following form:

$$H_{IF} = H_S + H_B, \quad (6.2)$$

where:

$$\begin{aligned}
H_S &= \frac{1}{2M} \sum_{\alpha} \sum_{n_x, n_y} \left[\left(p_{n_x, n_y, 0}^{\alpha} \right)^2 + \left(p_{n_x, n_y, N_z}^{\alpha} \right)^2 \right] + \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \mathcal{C}_{\alpha} \sum_{n_x, n_y} \left[2 \left(u_{n_x, n_y, 0}^{\alpha} \right)^2 + 2 \left(u_{n_x, n_y, N_z}^{\alpha} \right)^2 + \right. \\
&+ \left(u_{n_x, n_y, N_z-1}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, N_z}^{\alpha} \right)^2 + \left(u_{n_x, n_y, 1}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, 0}^{\alpha} \right)^2 + \\
&+ \left(u_{n_x, n_y, 0}^{\alpha} - u_{n_x+1, n_y, 0}^{\alpha} \right)^2 + \left(u_{n_x, n_y, 0}^{\alpha} - u_{n_x-1, n_y, 0}^{\alpha} \right)^2 + \\
&+ \left(u_{n_x, n_y, 0}^{\alpha} - u_{n_x, n_y+1, 0}^{\alpha} \right)^2 + \left(u_{n_x, n_y, 0}^{\alpha} - u_{n_x, n_y-1, 0}^{\alpha} \right)^2 + \\
&+ \left(u_{n_x, n_y, N_z}^{\alpha} - u_{n_x+1, n_y, N_z}^{\alpha} \right)^2 + \left(u_{n_x, n_y, N_z}^{\alpha} - u_{n_x-1, n_y, N_z}^{\alpha} \right)^2 + \\
&+ \left. \left(u_{n_x, n_y, N_z}^{\alpha} - u_{n_x, n_y+1, N_z}^{\alpha} \right)^2 + \left(u_{n_x, n_y, N_z}^{\alpha} - u_{n_x, n_y-1, N_z}^{\alpha} \right)^2 \right] ; \\
H_B &= \frac{1}{2M} \sum_{\alpha} \sum_{n_x, n_y} \left(p_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \mathcal{C}_{\alpha} \times \\
&\times \sum_{n_x, n_y} \left\{ \sum_{n_z=1}^{N_z-1} \left[\left(u_{n_x+1, n_y, n_z}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 + \left(u_{n_x-1, n_y, n_z}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 + \right. \right. \\
&+ \left. \left(u_{n_x, n_y+1, n_z}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 + \left(u_{n_x, n_y-1, n_z}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 \right] + \\
&+ \left. \sum_{n_z=2}^{N_z-2} \left[\left(u_{n_x, n_y, n_z+1}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 + \left(u_{n_x, n_y, n_z-1}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 \right] + \right\} .
\end{aligned} \tag{6.3}$$

$$\begin{aligned}
&\times \sum_{n_x, n_y} \left\{ \sum_{n_z=1}^{N_z-1} \left[\left(u_{n_x+1, n_y, n_z}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 + \left(u_{n_x-1, n_y, n_z}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 + \right. \right. \\
&+ \left. \left(u_{n_x, n_y+1, n_z}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 + \left(u_{n_x, n_y-1, n_z}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 \right] + \\
&+ \left. \sum_{n_z=2}^{N_z-2} \left[\left(u_{n_x, n_y, n_z+1}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 + \left(u_{n_x, n_y, n_z-1}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right)^2 \right] + \right\} .
\end{aligned} \tag{6.4}$$

We have decided to use the approach of canonical equations of motion [6-9] for the determination of possible frequencies (energy spectrum) and the states of phonons. We start from the following system of the equations of motion for the phonon displacements:

- for $n_z = 0$:

$$\begin{aligned}
\ddot{u}_{n_x, n_y, 0}^{\alpha} &- \Omega_{\alpha}^2 \left(u_{n_x+1, n_y, 0}^{\alpha} + u_{n_x-1, n_y, 0}^{\alpha} + u_{n_x, n_y+1, 0}^{\alpha} + \right. \\
&+ \left. u_{n_x, n_y-1, 0}^{\alpha} + u_{n_x, n_y, 1}^{\alpha} - 6u_{n_x, n_y, 0}^{\alpha} \right) = 0 ,
\end{aligned} \tag{6.5}$$

- for $1 \leq n_z \leq N_z - 1$:

$$\begin{aligned}
\ddot{u}_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} &- \Omega_{\alpha}^2 \left(u_{n_x+1, n_y, n_z}^{\alpha} + u_{n_x-1, n_y, n_z}^{\alpha} + u_{n_x, n_y+1, n_z}^{\alpha} + \right. \\
&+ \left. u_{n_x, n_y-1, n_z}^{\alpha} + u_{n_x, n_y, n_z+1}^{\alpha} - u_{n_x, n_y, n_z-1}^{\alpha} - 6u_{n_x, n_y, n_z}^{\alpha} \right) = 0 ,
\end{aligned} \tag{6.6}$$

- for $n_z = N_z$:

$$\begin{aligned}
\ddot{u}_{n_x, n_y, N_z}^{\alpha} &- \Omega_{\alpha}^2 \left(u_{n_x+1, n_y, N_z}^{\alpha} + u_{n_x-1, n_y, N_z}^{\alpha} + u_{n_x, n_y+1, N_z}^{\alpha} + \right. \\
&+ \left. u_{n_x, n_y-1, N_z}^{\alpha} + u_{n_x, n_y, N_z-1}^{\alpha} - 6u_{n_x, n_y, N_z}^{\alpha} \right) = 0 ,
\end{aligned} \tag{6.7}$$

where $\Omega_{\alpha} = \sqrt{\mathcal{C}_{\alpha}/M}$. The solution of this system of N_{z+1} homogeneous differential-difference equations for phonon displacements can be looked for in the form of the product of an unknown

function (along z -axis) and harmonic function of the position (within XY -plane) known from the bulk solutions, i.e.

$$u_{n_x, n_y, n_z}^\alpha(t) = \sum_{k_x, k_y} \sum_{k_z} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{ia(k_x n_x + k_y n_y) - it\omega} \Phi_{n_z}^\alpha; \quad \Phi_{n_z}^\alpha \equiv \Phi_{n_z}^\alpha(k_z, \omega). \quad (6.8)$$

Substituting this expression into the equations (2.5-7) we obtain:

$$\begin{aligned} R \Phi_0^\alpha + \Phi_1^\alpha &= 0 \\ \Phi_0^\alpha + R \Phi_1^\alpha + \Phi_2^\alpha &= 0 \\ \cdot &\quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \Phi_{n_z-1}^\alpha + R \Phi_{n_z}^\alpha + \Phi_{n_z+1}^\alpha &= 0 \\ \cdot &\quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \Phi_{N_z-2}^\alpha + R \Phi_{N_z-1}^\alpha + \Phi_{N_z}^\alpha &= 0 \\ \Phi_{N_z-1}^\alpha + R \Phi_{N_z}^\alpha &= 0, \end{aligned} \quad (6.9)$$

where:

$$R \equiv W_\alpha^2 - 4 \mathcal{F}_{k_x k_y} - 2; \quad W_\alpha \equiv \frac{\omega}{\Omega_\alpha}; \quad \mathcal{F}_{k_x k_y} \equiv \sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2}. \quad (6.10)$$

In this way the system of $N_z + 1$ differential - difference equations (2.5 - 7) turns into a system of $N_z + 1$ homogeneous algebraic-difference equations (2.9). In order that this system possesses nontrivial solutions, its determinant:

$$\mathcal{D}_{N_z+1}(R) = \begin{vmatrix} R & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & R & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & R & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & R & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & R & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 & R \end{vmatrix} \quad (6.11)$$

must vanish. The roots (poles) of this determinant represent one of the forms of Chebishev's polynomials of the second order [11-14] and can be written in the form:

$$\mathcal{D}_{N_z+1}(R) = \frac{\sin[(N_z + 2)\xi]}{\sin \xi}; \quad \xi \neq 0, \quad (6.12)$$

where: $R = 2 \cos \xi$. Above mentioned condition ($\mathcal{D}_{N_z+1}(R_\nu) = 0$) is satisfied for:

$$\xi_\nu = \frac{\pi \nu}{N_z + 2}; \quad \nu = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1, \quad (6.13)$$

whose substitution into (2.10) leads to the expression for demanded (possible) unknown phonon frequencies:

$$\omega_{k_x k_y}^\alpha(\mu) = 2 \Omega_\alpha \sqrt{\mathcal{G}_\mu^2 + \mathcal{F}_{k_x k_y}}, \quad (6.14)$$

where:

$$\mathcal{G}_\mu \equiv \sin^2 \frac{ak_z(\mu)}{2}; \quad k_z(\mu) = \frac{\pi}{a} \frac{\mu}{N_z + 2}; \quad \mu \equiv N_z + 2 - \nu = 1, 2, 3, \dots, N_z + 1. \quad (6.15)$$

One must notice that contrary to k_x and k_y which range from 0 to π/a , one has:

$$k_z^{min} \equiv k_z(1) = \frac{\pi}{a} \frac{1}{N_z + 1} > 0; \quad k_z^{max} \equiv k_z(N_z + 1) = \frac{\pi}{a} \frac{N_z + 1}{N_z + 2} < \frac{\pi}{a}, \quad (6.16)$$

because $N_z \ll (N_x, N_y)$.

If one divides the system of equations (2.9) by $\Phi_0^\alpha \equiv \Phi_0^\alpha(k_z)$ and rejects the last equation, this system is obtained in the new form:

$$\begin{aligned} R_\nu + \varrho_1 &= 0, & \text{for: } n_z &= 0; \\ 1 + R_\nu \varrho_1 + \varrho_2 &= 0, & \text{for: } n_z &= 1; \\ \varrho_{n_z-1} + R_\nu \varrho_{n_z} + \varrho_{n_z+1} &= 0, & \text{for: } 2 \leq n_z &\leq N_z - 1, \end{aligned} \quad (6.17)$$

where:

$$\varrho_{n_z} \equiv \varrho_{n_z}^\alpha = (\Phi_0^\alpha)^{-1} \Phi_{n_z}^\alpha \implies \Phi_{n_z}^\alpha = \Phi_0^\alpha \varrho_{n_z}^\alpha. \quad (6.18)$$

The last of the equations (2.17) is satisfied for:

$$\varrho_{n_z} = (-1)^{n_z} \{P \sin(n_z \xi_\nu) + Q \sin[(n_z - 1) \xi_\nu]\}, \quad (6.19)$$

and using this and (2.12) it follows:

$$\varrho_1 = -P \sin(\xi_\nu); \quad \varrho_2 = P \sin(2 \xi_\nu) + Q \sin(\xi_\nu).$$

Substituting these expressions into the first and second equation in the system (2.17) we arrive to the unknown coefficients $P \equiv P_\nu = R_\nu \sin^{-1} \xi_\nu$ and $Q \equiv Q_\nu = -\sin^{-1} \xi_\nu$, while returning them into (2.19), and (2.18), it follows:

$$\Phi_{n_z}^\alpha(k_z) = (-1)^{n_z} \frac{\sin[(n_z + 1) \xi_\nu]}{\sin \xi_\nu} \Phi_0^\alpha. \quad (6.20)$$

According to above calculations (combining (2.8), (2.20) and standard normalization [12]), one can easily obtain the final expression for phonon displacements in the form:

$$u_{n_x, n_y, n_z}^\alpha(t) = \sum_{k_x k_y} \sum_{\mu=1}^{N_z+1} \mathcal{N}_{n_z}^\alpha(k_x k_y, \mu) e^{ia(k_x n_x + k_y n_y) - it \omega_{k_x k_y}^\alpha(\mu)} \sin[(n_z + 1) a k_z(\mu)]; \quad (6.21)$$

$$\mathcal{N}_{n_z}^\alpha(k_x k_y, \mu) = (-1)^{n_z} \sqrt{\frac{\hbar}{M N_x N_y (N_z + 2) \omega_{k_x k_y}^\alpha(\mu)}}.$$

Comparing the result obtained here with the corresponding one for ideal infinite structures, one can conclude that mechanical vibrations in the ideal unbounded structure are plane waves in all spatial directions, while in the thin film they represent the superposition of the standing waves in z -direction and plane waves in XY -planes. It is also evident that the displacement amplitude in the films is $\sim 10^4 \sqrt{2/N_z}$ times larger⁴ than the amplitude in corresponding unbounded structures.

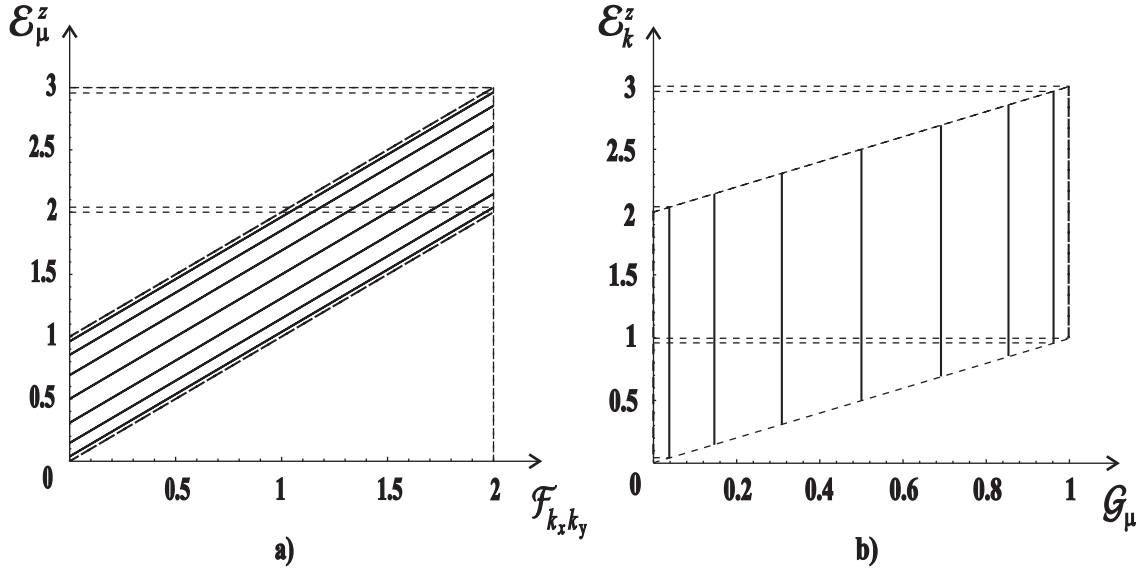
Using (2.14) one can determine the dispersion law for phonons in thin un-deformed ideal film⁵:

$$E_{k_x k_y}^\alpha(\mu) \equiv \hbar \omega_{k_x k_y}^\alpha(\mu) = E_\alpha \sqrt{\mathcal{G}_\mu + \mathcal{F}_{k_x k_y}}, \quad (6.22)$$

⁴For very thin films $N_z \sim 20$, so the factor of the amplitude increase can achieve even 10^3 .

⁵Most common treatment is that using classical procedure, for example, second quantization method [14], on the basis of (2.2-4), (2.15) and (2.21), the Hamiltonian H_{IF} is diagonalized, and then the energy spectrum in the form (2.22) is readily obtained.

where $E_\alpha = 2\hbar\Omega_\alpha$ and which is valid together with (2.10) and (2.15). We represent graphically this energy spectrum at the Figure 2.1a) in function of XY -plane vector $k^2 = k_x^2 + k_y^2$: $\mathcal{E}_\mu^z \equiv \left(E_{k_x k_y}^z(\mu)/E_z\right)^2 = \mathcal{E}_{k_z(\mu)}^z(\mathcal{F}_{k_x k_y})$, and the Figure 2.1b) shows the same spectrum in terms of z -axis vector $k_z = k_z(\mu)$: $\mathcal{E}_k^z \equiv \left(E_{k_x k_y}^z(\mu)/E_z\right)^2 = \mathcal{E}_{k_x k_y}^z(\mathcal{G}_\mu)$.



Slika 6.2: Energy spectrum of phonons in the ideal (ultrathin $N_z = 6$) crystalline films in function of two-dimensional (XY planar) wave vector and perpendicular wave vector. Within the band of bulk energies with continual spectrum (bulk limits are denoted by solid dashes lines) one can notice (7) allowed distance photon energies in the film studied (thin solid lines). One can notice the narrowing of the energy band and the existence of the energy gap.

One can clearly see from the plot explicit discreteness of the allowed energy levels of phonons in the ideal film with respect to the continuum of these values for the corresponding bulk-structures. All three acoustic frequencies in bulk-structures vanish when three-dimensional (spatial) vector $k = |\vec{k}|$ vanishes, while the minimal frequencies of phonons in the thin ideal film-structure are:

$$\omega_\alpha^{min} \equiv \omega_\alpha(k_x = k_y = 0, k_z = k_z^{min}) \approx \Omega_\alpha \frac{\pi}{N_z + 2} > 0. \quad (6.23)$$

On the other hand, maximal values of the frequencies of acoustic branches in the ideal infinite crystal tend to the value $(\omega_\alpha^B)_{max} = 2 \Omega_\alpha \sqrt{3}$ when $k_\alpha \rightarrow \pi/a$ ($\alpha = x, y, z$), while in the studied ideal film they are:

$$\omega_\alpha^{max} \equiv \omega_\alpha(k_x = k_y = \pi/a, k_z = k_z^{max}) \approx 2 \Omega_\alpha \sqrt{3} \left[1 - \frac{\pi^2/12}{(N_z + 2)^2} \right] < (\omega_\alpha^B)_{max}. \quad (6.24)$$

It can be also seen from the same figure that the width of the energy band in the film is narrower. From (2.23) and (2.24) we can determine the total narrowing of the band of allowed energies of the phonons in the film-structures with respect to the bulk band:

$$\mathcal{W}_\alpha \equiv \hbar [(\omega_\alpha^B)_{max} - (\omega_\alpha^{max} - \omega_\alpha^{min})] \approx \hbar \Omega_\alpha \frac{\pi (N_z + 3)}{(N_z + 2)^2} > 0. \quad (6.25)$$

6.3 Conclusion

Studying and comparing the phonon spectra and states in the ideal unbounded and nondeformed (bulk) structures and the structures with broken translational symmetry (films) we have reached the following conclusions.

1. Mechanical vibrations in bulk structures are plane waves in all directions, while in the films they represent the superposition of the standing waves in z -directions (perpendicular to the boundary surfaces) and plane waves in XY -planes (parallel to boundary surfaces).
2. The amplitude of phonon displacements in the films depends on the film width and it is $\sim 10^4 \sqrt{2/N_z}$ times higher than in the ideal structures. This indicates their larger elastic "maneuvering space" without any negative effect to the mechanical properties of the given material (for example no breaking of interatomic bonds) which leads to higher resistance and higher melting point of the films with respect to bulk samples.
3. All three acoustic frequencies in bulk structures vanish for $\vec{k} \rightarrow 0$, while in the films they tend toward some minimal value depending on the film width. This means that phonons in the films possess the energy gap, that for their excitation (creation) one should spend certain energy, i.e. heat them up to certain - activation temperature, meaning that the system up to that temperature behaves as the "frozen" one, as if the phonons were not present.
4. Phonon gap, besides depending on the film width, depends also on the type of the atoms and their distribution along z -direction and also on the stoichiometric relation of the atoms injected in the films.

6.4 References

1. B.S.Tošić, J.P.Šetrajić, R.P.Djajić and D.Lj.Mirjanić; Phys.Rev.B **36**, 9094 (1987)
2. L.L.Chang and L.Esaki; Phys.Today **October**, 36 (1992)
3. J.G.Bednorz and K.A.Müller; Rev.Mod.Phys. **60**, 585 (1988)
4. J.P.Šetrajić, R.P.Djajić, D.Lj.Mirjanić and B.S.Tošić; Physica Scripta **42**, 732 (1990)
5. D.R.Harshman and A.P.Mills,Jr. ; Phys.Rev.B **45**, 10684 (1992)
6. G.Mahan: Many-Particle Physics; Plenum, London 1983
7. W.Jones and N.H.March: Theoretical Solid State Physics; Dover, New York 1985
8. B.S.Tošić: Statistical Physics, *IP Fac.Sci.*, Novi Sad 1978.
9. I.Supek: Theoretical Physics and Matter Structure, *Školska knjiga*, Zagreb 1977.
10. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition; Chemical Rubber, Cleveland 1989-1990
11. A.A.Maradudin: Physics of Phenomena; 33th Winter School of Theoretical Physics, Karpacz (Poland) 1987
12. B.S.Tošić, J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić and Z.V.Bundalo; Physica A **184**, 354 (1992)
13. M.G.Cottam and D.R.Tilley: Introduction to Surface and Superlattice Excitations; Univ. Press, Cambridge 1989
14. J.Callaway: Quantum Theory of the Solid State; Acad.Press, New York 1974