

D-317

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Institut za fiziku

Природно-математички факултет  
"Радна заједница заједничких послова"  
НОВИ САД

Примљено: 29. sept 1994			
Орг. јед.	Број	Изнаг	Вредност
0603	9/211		

Miroslav V. Smajić

TERMODINAMIČKE OSOBINE  
FONONSKOG PODSISTEMA U  
FILM-STRUKTURAMA

Diplomski rad

mentor: dr Jovan P. Šetrajčić

NOVI SAD, septembar 1994.

*Koristim priliku da se zahvalim rodbini i prijateljima na strpljenju, svom mentoru dr. J.P. Šetrajiću na svesrdnoj pomoći prilikom izrade ovog rada.*

*Takođe se zahvaljujem "razrednom" dr. D. Kaporu na brizi tokom studija. Posebnu zahvalnost dugujem Polcu na saradnji prilikom kucanja diplomskog rada.*

## SADRŽAJ

1. UVOD	4
2. FONONSKA POBUĐENJA U KRISTALIMA	5
2.1 Fononska stanja u kristalima	5
2.2 Termodinamika kristala uslovljena fononima	12
3. FONONI U FILM STRUKTURAMA	23
3.1 Fononska stanja u filmovima	23
3.2 Termodinamika filmova uslovljena fononima	27
4. ZAKLJUČAK	32
5. LITERATURA	34

## 1. U V O D

Predmet ovog rada je ispitivanje termodinamičkih osobina fononskog stanja u idealnim strukturama i filmovima i njihovo poređenje.

Analogno fotonu koji je kvant energije elektromagnetnog talasa uvodi se fonon kao kvant energije vibracije kristalne rešetke ili elastičnog talasa. Zvučni talasi u kristalima su "sastavljeni" od fonona. Toplotne vibracije u kristalima su toplotno (kreirani) fononi - analogno toplotno pobuđenim fotonima elektromagnetnog zračenja crnog tela. Takav eksperiment, direktno analogan fotoelektričnom efektu, nije dosada izveden sa fononima. Fotoelektrični efekat ne potvrđuje da je foton čestica, već pokazuje da elektromagnetno polje vrši razmenu energije sa drugim sistemima u nedeljivim elementarnim iznosima od  $h\omega$ . Ovo pokazuje da se energija elektromagnetnog polja kvantuje. Ovakvo isto razmatranje važi i za elastične talase-fonone, tj. i oni su kvantovani.

Oblast istraživanja u okviru ovog rada biće podeljena na dva dela. U prvom delu biće analizirana fononska pobuđenja u kristalima gde će se razmotriti tri slučaja: oscilovanje jednoatomske linearne lanca, oscilovanje jednodimenzionalne dvoatomske rešetke i oscilovanje atoma idealne trodimenzionalne rešetke. Zatim ćemo analizirati termodinamičke osobine kristala uslovljene fononima, unutrašnju energiju, specifičnu toplotu toplotno širenje i toplotnu provodnost kristala. U drugom delu rada se izvršava analiza fonona u film-strukturama i termodinamičke osobine fonona u film-strukturama, a na kraju drugog dela analiziraju se odnosi termodinamičkih veličina u film-strukturama i idealnim kristalima. Na kraju, u zaključku, je dat rezime najvažnijih rezultata istraživanja i njihov kratak komentar.



## 2. FONONSKA POBUĐENJA U KRISTALIMA

U svakom čvrstom telu, pri bilo kojoj temperaturi (uključujući i 0 K), atomi stalno osciluju oko svog srednjeg ravnotežnog položaja. Pri malim amplitudama takve oscilacije mogu se smatrati harmonijskim. Sa povećanjem temperature ove oscilacije se povećavaju kao i energija oscilovanja. Pošto su atomi jako povezani jedan sa drugim, oscilovanje jednog atoma kristalne rešetke prouzrokuje oscilovanje susednih atoma i nastaje mehanički talas.

Sve moguće oscilacije jako međusobno spregnutih atoma mogu se predstaviti kao skup interagujućih elastičnih talasa različitih talasnih dužina odnosno frekvencija koji se prostiru u celoj zapremini kristala. Kako je čvrsto telo ograničenih dimenzija, na datoj temperaturi se uspostavlja stanje stacionarnih oscilovanja, koje predstavlja superpoziciju svih talasa, mogu da nastanu stojeći talasi i ovaj proces je sličan prostiranju zvučnih talasa u čvrstim telima.

Oscilovanje atoma kristalne rešetke vezano je sa mnogim fizičkim pojavama u kristalu kao što su: specifična toplota, toplotna provodnost, termičko širenje, električna provodnost itd. Fononi su osnovna pobuđenja u čvrstim telima.

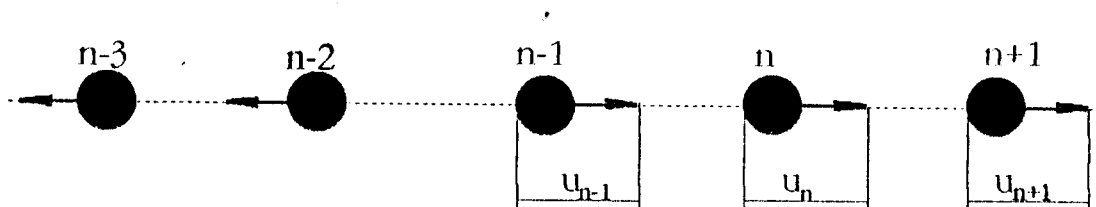
### 2.1. Fononska stanja u kristalima

Fononska stanja u kristalu ćemo posmatrati na primerima:

1. Oscilovanje jednoatomske linearne lanca
2. Oscilovanje jednodimenzionalne dvoatomske rešetke
3. Oscilovanja atoma idealne trodimenzionalne rešetke

## 2.1.1. Oscilovanje jednoatomskeg linearnog lanca

Posmatramo rešetku od  $N$  ( $N \gg 1$ ) jednakih atoma mase  $M$  koji se pod dejstvom elastičnih veza pomeraju duž prave linije. Svaki atom u takom sistemu ima jedan stepen slobode a ceo sistem  $N$  stepeni slobode.



Sl. 1 Linearna rešetka jednakih atoma

Pošto su svi atomi ravnopravni dovoljno je naći jednačinu kretanja nekog  $n$ -tog atoma. Na osnovu Hukovog zakona elastičnosti.

$$F_n = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (2.1.1)$$

$\beta$  - konstanta sile koja je povezana sa konstantom elastičnosti  $C = \beta a$ ,  
 $a$  - međuatomsko rastojanje u položaju ravnoteže.

Na osnovu II Njutnovog zakona može se napisati:

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (2.1.2)$$

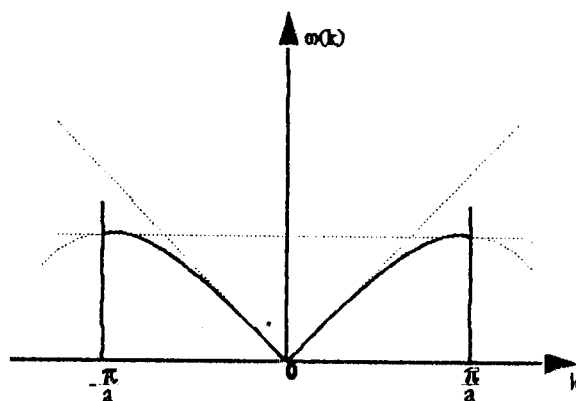
Rešenje jednačine (2.1.2) je u oblika:

$$u_n = u_0 e^{i(kna - \omega t)} \quad (2.1.3)$$

$\omega$  - ugaona frekvencija oscilovanja posmatranog atoma

$$\omega = \pm \left( \frac{4\beta}{M} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (2.1.4)$$

Budući da  $\omega$  ne može biti negativna, znak minus odgovara oblasti negativnih vrednosti  $k$ . Zavisnost funkcije  $\omega = \omega(k)$  data je na slici 2 i predstavlja zakon disperzije fonona u monoatomskom lancu.



Sl. 2. Disperziona kriva linearne jednoatomske rešetke

Kako je  $|k| = 2\pi/\lambda$  i pri  $\lambda = 2a$  iz jednačine (2.1.4) sledi da je:

$$\omega_{max} = \left(\frac{4\beta}{M}\right)^{1/2} \sin \frac{\pi}{2} = \left(\frac{4\beta}{M}\right)^{1/2} \quad (2.1.5)$$

Opšte rešenje linearne jednačine kretanja za harmonijska oscilovanja  $n$ -tog atoma može se predstaviti u obliku superpozicije progresivnih talasa. Svaki od njih se karakteriše talasnim brojem  $k$ , frekvencijom  $\omega_k$  i amplitudom  $A_k$ . Tada se pomeraj  $u_n$  može predstaviti u obliku:

$$u_n = \sum_k A_k e^{i(kna - \omega_k t)} \quad (2.1.6)$$

Ukupna energija linearnog harmonijskog oscilatora sastoji se od zbira njegove kinetičke i potencijalne energije i određuje se klasičnim izrazom

$$E_k = \frac{M}{2} \dot{q}_k^2 + \frac{M}{2} \omega_k^2 q_k^2 \quad (2.1.7.)$$

gde je:

$M$  - masa oscilatora

$q_k$  - normalna koordinata

$\omega_k$  - kružna frekvencija

Ukupna energija oscilovanja atomskog lanca je:

$$E = T + U = U_0 + \sum_k E_k \quad (2.1.8)$$

$T$  - kinetička energija

$U_0$  - potencijalna energija u stanju ravnoteže

Kvantnomehaničko rešenje za energiju linearnog harmonijskog oscilatora dobija se iz Šredingerove jednačine za stacionarna stanja

$$\hat{H}\psi \equiv -\frac{\hbar}{2M} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{M\omega_k^2 x^2}{2} \psi = E_K \psi \quad (2.1.9)$$

odnosno rešavanjem svojstvenog problema hamiltonijana LHO:

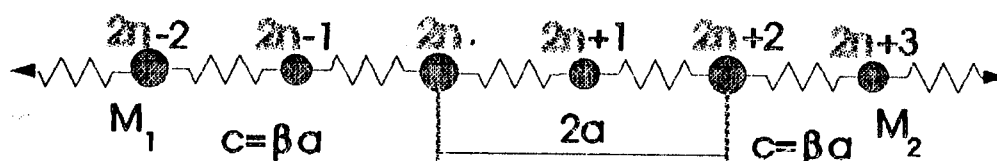
$$E_K = \hbar\omega_k \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.1.10)$$

pa je ukupna energija atoma u rešetki onda:

$$E = U_0 + \sum_k \hbar\omega_k \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.1.11)$$

### 2.1.2. Oscilovanje jednodimenzione dvoatomske rešetke

Ovaj model predstavlja lanac duž kojeg su naizmenično poređani atomi sa različitim masama  $M_1$  i  $M_2$ , a sile među parovima susednih atoma su jednake.



Sl.3. Dvoatomska linearna rešetka sa masama  $M_1$  i  $M_2$

Rezultujuće sile koje deluju na susedne atome imaju oblik, prema II Njutnovom zakonu, imaju oblik:

$$M_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) \quad (2.1.12)$$

$$M_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1})$$

Rešenja ovog sistema diferencno-diferencijalni jednačina u obliku progresivnih talasa su tipa:

$$\begin{aligned} u_{2n} &= u_1 e^{i(2nka - \omega t)} \\ u_{2n+1} &= u_2 e^{i(2(n+1)ka - \omega t)} \end{aligned} \quad (2.1.13)$$



Rešavajući jednačinu (2.1.12) dobija se sistem sa netrivialnim rešenjima samo ako je determinanta sistema jednaka nuli, odakle se za kvadrat frekvencije dobija izraz:

$$\omega^2(k) = \beta \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \pm \beta \sqrt{\left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 ka} \quad (2.1.14)$$

Negativna kružna frekvencija  $\omega$  nema fizičkog smisla, zato je interesantna samo pozitivna vrednost  $\omega$ . Iz (2.1.14) sledi da svakoj vrednosti talasnog broja  $k$  odgovaraju dve vrednosti  $\omega$ , kao i dva tipa oscilovanja.

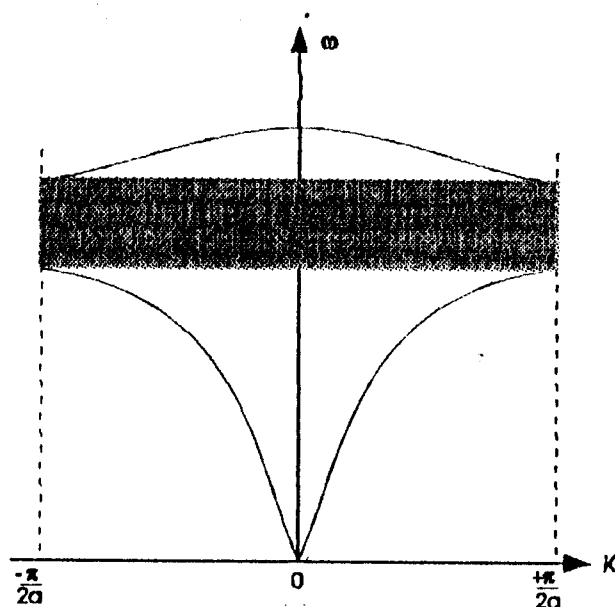
Granične vrednosti za ove frekvencije (iz jednačine (2.1.14) za slučaj malih talasnih vektora) su:

$$\omega_1 \approx \sqrt{2\beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (2.1.15)$$

$$\omega_2 \approx ka \sqrt{\frac{2\beta}{M_1 + M_2}} \quad (2.1.16)$$

Vrednost  $\omega_1$  se zove optička grana a vrednost  $\omega_2$  akustična grana pri

$$-\frac{\pi}{2a} \leq k \leq \frac{\pi}{2a}$$



Sl. 4. Disperziona kriva dvoatomske linearne rešetke

Sa (Sl.4.) vidi se da su dve grane odvojene zabranjenom trakom frekvencija i u toj:

$$\sqrt{2\beta/M_1} < \Delta\omega < \sqrt{2\beta/M_2}$$

jednačina (2.1.12) nema rešenje

Na taj način, u celom intervalu:  $0 \leq k \leq \pi/2a$ , u rešetki sastavljenoj od dve vrste atoma, sledi podela oscilovanja na akustičku i optičku granu. Pri tome za akustički deo atomi oba tipa kreću se u sažetom talasu zajedno (u fazi). Za optički deo oscilovanja susednih atoma odvija se u protivfazi.

### 2.1.3. Oscilovanje atoma idealne trodimenzionalne rešetke

Posmatra se trodimenziona rešetka koja se sastoji od atoma jednakih masa  $M$  tako da zapreminu  $V$  dolazi  $N$  elementarnih primitivnih Bravaisovih ćelija. Ukoliko svaki atom ima tri stepena slobode to ceo kristal karakteriše  $3N$  stepeni slobode. Ovde se umesto pomeraja  $u$  mora uvesti vektor pomeraja  $\vec{u}_j$  u obliku progresivnih talasa:

$$\vec{u}_j = A_{\vec{k}} \varepsilon_{\nu}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{R}_j - \omega t)} \quad (2.1.17)$$

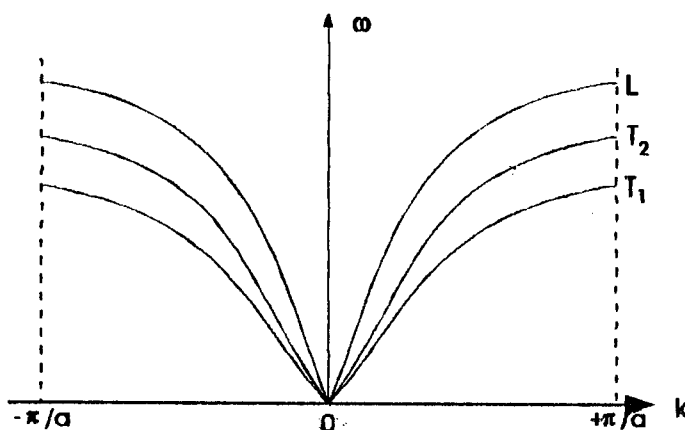
gde je:

$\vec{k}$  - talasni vektor opredeljenog pravca prostiranja talasa;

$A_{\vec{k}}$  - amplituda oscilovanja;

$\varepsilon_{\nu}(\vec{k})$  - jedinični vektor polarizacije normalnog modela, kojim se opisuje pravac u kom se kreću joni;

$\vec{R}_j$  - radijus vektor  $j$ -tog atoma u ravnotežnoj konfiguraciji;



Sl.5. Disperziona kriva za primitivnu 3d rešetku

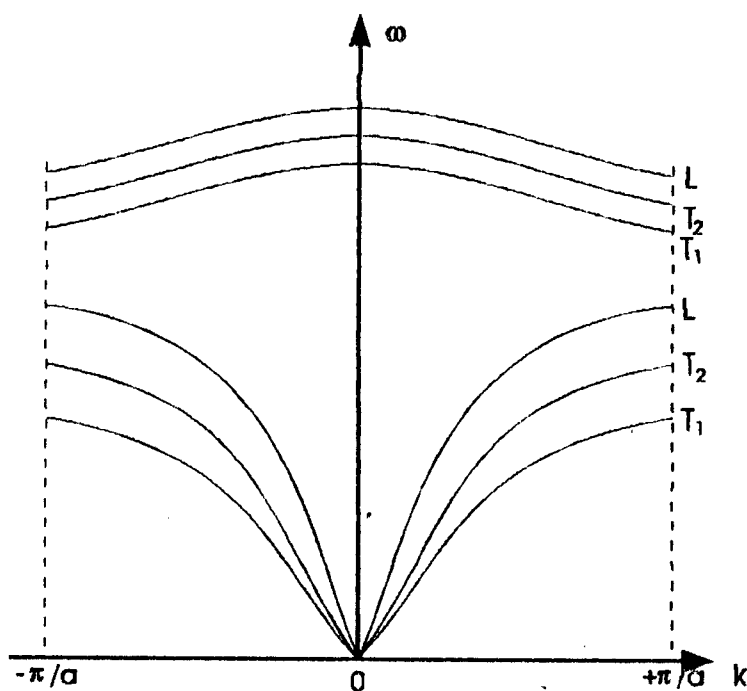
Sa disperzione krive se vidi da za svaku vrednost talasnog vektora  $\vec{k}$  postoje tri načina oscilovanja koji određuju tri grane disperzione relacije:

$$\omega = \omega_\nu(\vec{k}) \quad (\nu = 1, 2, 3) \quad (2.1.18)$$

gde postoji jedan  $\ell$  - longitudinalan talas i dva  $t_1$  i  $t_2$  transferzalna talasa.

Isto tako se vidi da se promene talasnih vektora mogu ograničiti granicom prve Brillueneve zone, tj. od  $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ . U slučaju oscilovanja atoma trodimenzionalne rešetke sa bazisom, kada na elementarnu ćeliju pada  $r$  atoma (sistem sa  $3rN$  stepeni slobode), rešenje  $3rN$  jednačina dovodi do postojanja  $3r$  grana oscilovanja i disperzione relacije tih grana mogu se zapisati u sledećem obliku:

$$\omega = \omega_\nu^s(\vec{k}) \quad (\nu = 1, 2, 3; s = 1, 2, 3, \dots, r) \quad (2.1.19)$$



Sl.6 Disperziona kriva trodimenzionalne rešetke sa bazisom

Tri niže grane sa slike koje pri malim vrednostima talasnog vektora približno linearno teže ka nuli nazivaju se akustičnim, a ostale ( $3r-3$ ) su optičke.

Ukupna energija oscilovanja kristala jednaka je sumi kinetičke i potencijalne energije i ima oblik:

$$E = \sum_{\vec{k}} \sum_s E_s(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}} \sum_s \left[ n_s(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_s(\vec{k}) + U_0 \quad (2.1.20)$$

$U_0$  - potencijalna energija atoma u stanju ravnoteže;

U mnogim zadacima vezanim za toplotna svojstva čvrstih tela potrebno je znati srednju vrednost broja fonona  $\langle n_s(\vec{k}) \rangle$  i energiju  $\hbar \omega_s(\vec{k})$  koji moraju biti na datoj promenljivoj temperaturi  $T$ . Za nalaženje srednje vrednosti broja fonona  $\langle n_s(\vec{k}) \rangle$  neophodno je znati srednju energiju kvantnog oscilatora, datu Plankovim zakonom:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1} + \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2} \quad (2.1.21)$$

$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  - Bolcmanova konstanta

Drugi član jednačine (2.1.21) pri izračunavanju srednje vrednosti broja fonona  $\langle n_s(\vec{k}) \rangle$  može se zanemariti pošto ne zavisi od temperature, tako da je:

$$\langle n_s(\vec{k}) \rangle = \frac{\langle E \rangle}{\hbar \omega_s(\vec{k})} = \frac{1}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1} \quad (2.1.22)$$

Izraz (2.1.22) predstavlja poznatu Boze-Ajnštajnovu raspodelu.

## 2.2 Termodinamika kristala uslovljena fononima

U ovom delu razmotriće se Dilon-Ptijeve zakon, Ajnštajnova i Debajeva aproksimacija kod izračunavanja specifične toplote koja je povezana sa vibracijama rešetki kristala; naznačene su glavne crte tačnijih izračunavanja. Zatim se razmatraju efekti anharmonijskih interakcija u rešetku koji uključuju: toplotno širenje i toplotnu provodnost kristala.

### 2.2.1. Dilon-Ptijeve zakon

U kristalu na bilo kojoj temperaturi  $T$  pri promeni toplote atomi osciluju oko srednjeg ravnotežnog položaja. Pri zagrevanju kristala toplota sa troši na intenzivnije oscilovanje atoma. Moguće je pokazati da se amplituda oscilovanja atoma pri umereno visokim temperaturama menja proporcionalno  $T^{1/2}$ . Specifična toplota pri stalnoj zapremini definiše se kao količnik promene energije i temperature.

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (2.2.1)$$

Dilon i Pti su eksperimentalno došli do zakona, da specifična toplota pri konstantnoj zapremini na vrlo visokim temperaturama ne zavisi od temperature nego je konstantna veličina i iznosi približno  $25 \text{ J/molK}$ . Srednja energija za idealan gas bozona data je izrazom:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.2.2)$$

Izraz za srednju energiju idealnog gasa može se iskoristiti za izračunavanje srednje energije sistema čestica koje harmonijski osciluju tj. koje podležu Hukovom zakonu. Pri harmonijskom kretanju čestica dolazi do promene energije, odnosno kinetička prelazi u potencijalnu i obrnuto, i te dve energije na osnovu zakona održanja su jednake.

$$\bar{E}_K = \bar{E}_P = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.2.3)$$

Ukupna energija oscilatora jednaka je zbiru kinetičke i potencijalne energije.

$$\bar{E} = \bar{E}_K + \bar{E}_P \quad (2.2.4)$$

Pošto se svaki kristal sastoji iz Avogadrovog broja atoma  $N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  i tri stepena slobode, tada svaki kristal ima  $3N_A$  stepeni slobode. Ukupna srednja toplotna energija kristala iznosi:

$$\bar{E} = 3N_A k_B T \quad (2.2.5)$$

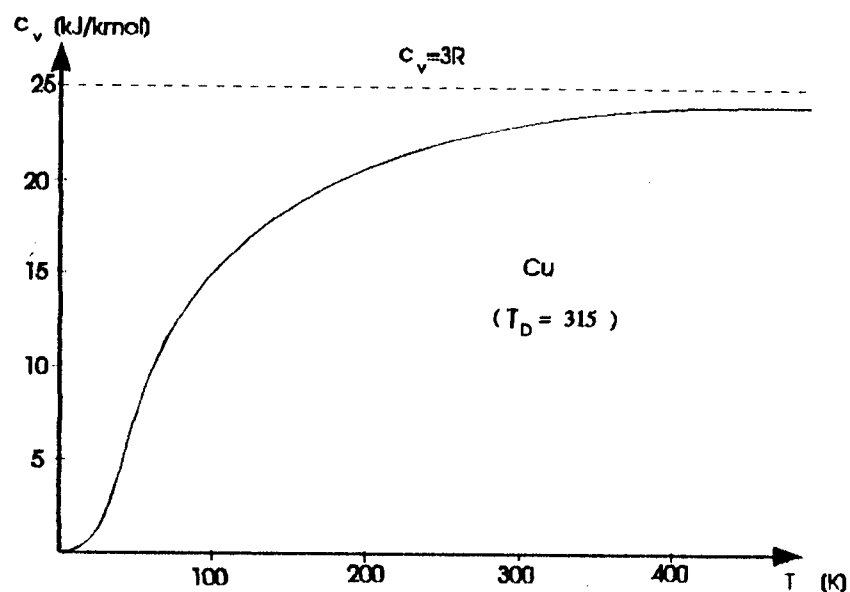
Odatle specifična toplota pri konstantnoj zapremini iznosi:

$$c_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = 3N_A k_B = 3R \quad (2.2.6)$$

gde je  $R = 8.314 \text{ J/molK}$  - univerzalna gasna konstanta, a tada je specifična toplota jednaka  $c_v = 25 \text{ J/molK}$ .

### 2.2.2. Ajnštajnova teorija specifične toplote

Za razliku od dobrog slaganja teorije i eksperimenta pri visokim temperaturama, pri niskim temperaturama kriva odstupa od Dilon-Ptijevoog zakona, i u širokom intervalu temperature postoji neslaganje. Pri niskim temperaturama specifična toplota nema konstantnu vrednost nego se povećava od nule do Dilon-Ptijevoog ograničenja.



Sl. 7. Zavisnost specifične toplote od temperature

Za objašnjenje ovog neslaganja više nije mogla poslužiti klasična fizika, nego je odgovor na to dala kvantna statistika. Za definisanje zavisnosti specifične toplote od temperature  $T$  neophodno je znati kako toplotne energija kretanja zavisi od temperature:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-n\hbar\omega/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/k_B T}} = \frac{\hbar\omega (e^{-\hbar\omega/k_B T} + 2e^{-2\hbar\omega/k_B T} + \dots)}{1 + e^{-\hbar\omega/k_B T} + 2e^{-2\hbar\omega/k_B T} + \dots} \quad (2.2.6)$$

Ako se uvede nova promenljiva  $x = -\hbar\omega/k_B T$

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \frac{d}{dx} \ln(1 + e^x + e^{2x} + \dots) = \hbar\omega \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{\hbar\omega}{e^{-x} - 1} \quad (2.2.7)$$

i konačno

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (2.2.9)$$

Ovo je izraz za srednju energiju kvantnog oscilatora, a ukupna energija u kristalu koja ima Avogadrov broj atoma.

$$E = 3N_A \langle E \rangle = 3N_A \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (2.2.10)$$

Specifična toplota je tada:

$$c_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{3N_A \hbar \omega \frac{\hbar \omega}{k_B T^2}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2} e^{\hbar \omega / k_B T} \quad (2.2.11)$$

odnosno:

$$c_v = \frac{3N_A k_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2} e^{\hbar \omega / k_B T} \quad (2.2.12)$$

Ovaj izraz razmotriće se u dva krajnja temperaturna slučaja.

1.) Visoke temperature ( $k_B T \gg \hbar \omega$ )

U ovom slučaju imenioc iz formule (2.2.12) se može razviti u red

$$(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2 = \left( 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T} + \dots - 1 \right)^2 \approx \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \quad (2.2.13)$$

Nadalje eksponencijalni član  $e^{\hbar \omega / k_B T}$  teži jedinici, pa tada formula (2.2.12) dobija oblik:

$$c_v = 3N_A k_B = 3R = 25 \text{ J/molK} \quad (2.2.14)$$

Oдавde se vidi da pri visokim temperaturama Ajnštajnova formula dobija oblik Dilon-Ptijevoг zakona.

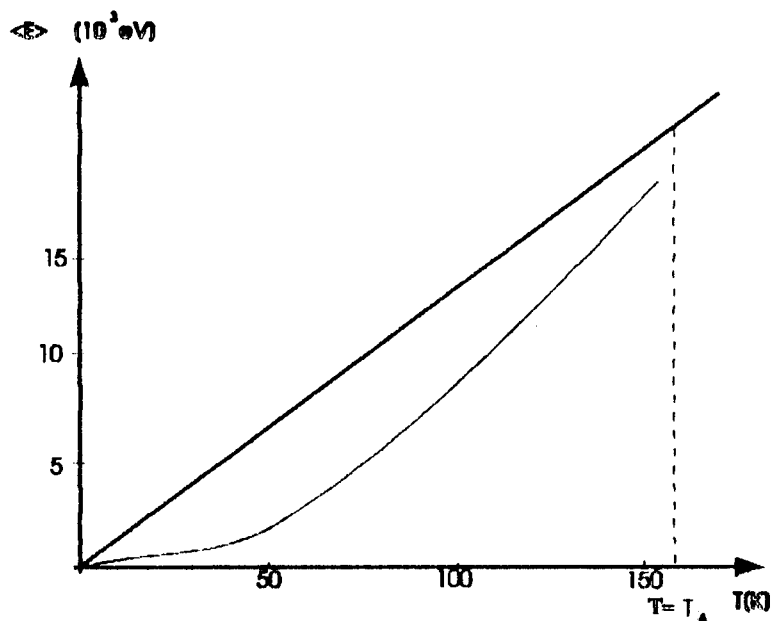
2.) Niske temperature ( $k_B T \ll \hbar \omega$ )

U ovom slučaju je  $e^{\hbar \omega / k_B T} \gg 1$  pa se jedinica u imeniocu može zanemariti i izraz (2.2.12) dobija nov oblik:

$$c_v = 3N_A k_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \quad (2.2.15)$$

Iz ove formule se vidi da kad temperatura teži nuli, eksponencijalni množitelj je dominantniji, i odavde sledi da specifična toplota takođe eksponencijalno opada sa smanjenjem temperature.





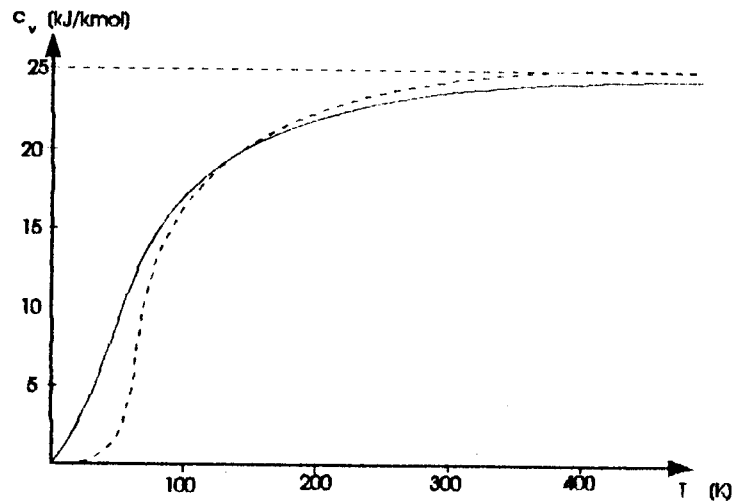
Sl. 8. Zavisnost srednje energije oscilatora od temperature pri  $T < T_A$   
 1. klasični      2. kvantni oscilator

Temperatura  $T_A$  na kojoj specifična toplota počinje brzo da opada dobila je naziv karakteristična temperatura Ajnštajna. Ajnštajnova temperatura je jedna od bitnijih veličina koje karakterišu kristal. Pri temperaturama koje su niže od karakteristične temperature  $T \ll T_A$  neophodan je kvantan pristup, a pri  $T \gg T_A$  može se prebaciti na klasičan prilaz.

### 2.2.3. Debajeva teorija specifične toplote

Ajnštajnova formula za specifičnu toplotu dobila je dobre rezultate samo za temperature bliske Ajnštajnovoj temperaturi, no pri vrlo niskim temperaturama slaganje je loše pošto specifična toplota pri vrlo niskim temperaturama brže opada nego što je to eksperimentalno utvrđeno a utvrđeno je da specifična toplota opada sa kubom temperature  $T^3$ .





Sl.9. Zavisnost specifične toplote od temperature  
1.eksperimentalna kriva 2.Ajnštajnova teoretska kriva

Ukupna energija oscilovanja kristala (toplotna energija), u opštem slučaju pri temperaturi  $T$ , jednaka je zbiru energija  $3rN$  atoma koji međusobno ne interaguju.

$$E = \sum_{s=1}^{3r} \sum_{\vec{k}} \langle E_s(\vec{k}) \rangle \equiv \langle E_a \rangle + \langle E_o \rangle \quad (2.2.16)$$

$\langle E_a \rangle$ - energija akustičnih oscilovanja rešetke

$\langle E_o \rangle$ - energija optičkih oscilovanja

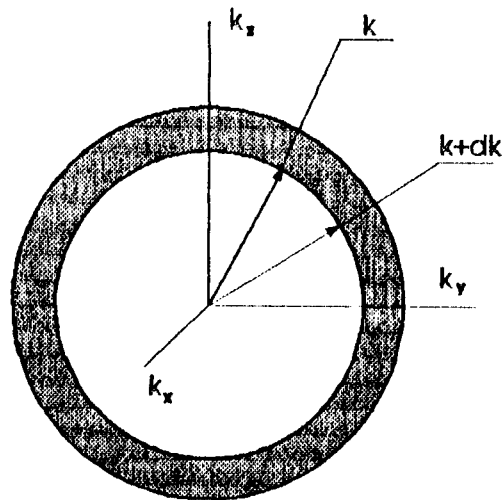
$$\langle E_a \rangle = \sum_{s=1}^3 \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1} \quad (2.2.17)$$

$$\langle E_o \rangle = \sum_{s=4}^{3r} \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1} \quad (2.2.18)$$

Sumiranje u ovim gornjim jednačinama se vrši po svim talasnim vektorima koji se nalaze u Brilluonovoj zoni. U formuli (2.2.17) zameni se sumiranje po talasnim vektorima sa integracijom, te izraz za akustičku energiju prelazi u:

$$E_a = \int \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/k_B T} - 1} dN \quad (2.2.19)$$

$dN$  - broj normalnih oscilacija u intervalu od  $k$  do  $k+dk$  integracija se vrši po celoj Brilluonovoj zoni.

Sl. 10. Sferni sloj debljine  $dk$  prostoru talasnog broja

Zapremina sfernog sloja data je izrazom:

$$dV_{SL} = \frac{4\pi}{3}(k+dk)^3 - \frac{4\pi}{3}k^3 \approx 4\pi k^2 dk \quad (2.2.20)$$

Zapremina jedne ćelije data je izrazom:

$$dV = dk_x dk_y dk_z = \frac{2\pi}{N_x a} \frac{2\pi}{N_y b} \frac{2\pi}{N_z c} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (2.2.22)$$

U sfernom sloju sa zapreminom  $dV_{SL}$  broj ćelija u jednoj akustičnoj grani je:

$$dN = \frac{dV_{SL}}{dV} = \frac{4\pi V k^2 dk}{8\pi^3} = \frac{V k^2 dk}{2\pi^2} \quad (2.2.22)$$

Debaj je u ovom modelu pretpostavio da je brzina zvuka jednaka za sve talase i da ne zavisi od polarizacije tj. sve tri akustične grane podležu istom linearnom zakonu disperzije.

$$\omega_s(\vec{k}) = v_s k \quad (s = 1, 2, 3) \quad (2.2.23)$$

$v_s$  - brzina zvuka (konstanta)

Odatle sledi da je u intervalu  $\omega$  i  $\omega+d\omega$  broj normalnih oscilacija:

$$dN = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{v_s^3} \omega^2 d\omega \quad (2.2.24)$$

odnosno :

$$\frac{dN}{Vd\omega} = G(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \quad (2.2.25)$$

Funkcija  $G(\omega)$  naziva se spektralnom funkcijom raspodele učestanosti. Pošto su u kristalu moguća tri tipa akustičnih oscilacija, jedna uzdužna sa brzinom  $v_l$  i dve poprečne sa brzinama zvuka  $v_t$ , to se spektralna funkcija može podeliti na dva dela:

$$G(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_l^2} + \frac{2\omega^2}{2\pi^2 v_t^2} = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v_s^2} \quad (2.2.26)$$

pri čemu je  $v_s$  je određeno kao:

$$\frac{1}{v_s^2} = \frac{1}{s} \left[ \frac{1}{v_s^2} + \frac{2}{v_t^2} \right] \quad (2.2.27)$$

Izraz (2.2.19) za akustičnu energiju dobija oblik:

$$E_a = \int_0^{\omega_D = v_s k_B} VG(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega \quad (2.2.28)$$

Debaj je predložio da spektralna funkcija raspodele može predstaviti kao:

$$G(\omega) = \begin{cases} \frac{3}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2 = A\omega^2 & (\omega < \omega_0) \\ 0 & (\omega > \omega_0) \end{cases}$$

onda izraz za akustičnu energiju na bilo kojoj temperaturi za ovu funkciju raspodele prelazi u:

$$E_a = \frac{3v\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (2.2.29)$$

i kada se uvedu smene  $x = \hbar\omega/k_B T$  i  $T_D = \hbar\omega_D/k_B$  dobija se:

$$E_a = \frac{3v\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (2.2.30)$$

$$E = \langle E_a \rangle = \frac{9Nk_B T}{(T_D/T)^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3Nk_B T D(T_D/T) \quad (2.2.31)$$

Izraz (2.2.32) nosi naziv interpolaciona formula Debajá, a

$$D(T_D/T) = \frac{3}{(T_D/T)^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (2.2.32)$$

se zove funkcija Debaja. Formula (2.2.32) interesantna je zato što je energija a samim tim i specifična toplota na svim temperaturama izražena preko jednog parametra  $T_D$ , koji se naziva karakteristična temperatura kristala ili temperatura Debaja. Njen fizički smisao je u tome što veličina  $k_B T_D = \hbar \omega_D$  predstavlja maksimalan kvant energije koji je sposoban da elastično pobudi oscilatornu rešetku. Kao i kod Ajnštajnovog tako i kod Debajevog modela mogu se razmotriti dva krajnja temperaturska slučaja.

### 1. Visoke temperature ( $\hbar \omega \ll k_B T$ )

U ovom slučaju interpolaciona Debajeva formula posle aproksimacije ima oblik:

$$E = \langle E_a \rangle = 9Nk_B T_D \left( \frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{T_D/T} x^2 dx = 3Nk_B T = 3RT \quad (2.2.33)$$

odnosno izraz za specifičnu toplotu:

$$c_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = 3R \quad (2.2.34)$$

Ovaj izraz ne zavisi od temperature i isti je Dilan-Ptijevo, i Ajnštajnovom.

### 2.) Niske temperature ( $\hbar \omega \gg k_B T$ )

Za ovaj slučaj integral Debajevе funkcije dobija oblik:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (2.2.35)$$

i izraz za akustičnu energiju prelazi u:

$$E = \langle E_a \rangle = \frac{9N_A k_B T_D \pi^4}{15} \left( \frac{T}{T_D} \right)^4 = \frac{3\pi^4 N_A k_B T_D}{5} \left( \frac{T}{T_D} \right)^4 \quad (2.2.36)$$

Odatle se specifična toplota izražava kao:

$$c_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{12\pi^4 N_A k_B}{5T_D^3} T^3 = \gamma_D T^3 \quad (2.2.37)$$

Ova zavisnost se dobro slaže sa eksperimentom datim u uskom intervalu temperature bliske 0 K

#### 2.2.4. Toplotno širenje kristala

Teorija vibracije rešetke, koja je razmatrana u prethodnom i ovom odeljku bila je ograničena na razvoj potencijalne energije u red do kvadratnog člana po međuatomskim pomerajima. Ova teorija je bila dobra za izučavanje specifične toplote, ali je loša za izračunavanje toplotnog širenja kristala; moraju se uzeti u obzir i anharmonijski članovi u izrazu za potencijalnu energiju.

$$U(x) = -U_0 + \beta x^2 - gx^3 + \dots \quad (2.2.38)$$

$$\text{gde su: } \beta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} \quad \text{i} \quad g = -\frac{1}{6} \left( \frac{\partial^3 U}{\partial x^3} \right)_{x=x_0}$$

Da bi se izračunala srednja vrednost odstupanja među atomima koristi se Bolcmanova funkcija raspodele.

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-2U(x)/k_B T} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-U(x)/k_B T} dx} \quad (2.2.39)$$

Ako se uvrsti izraz (2.2.38) i (2.2.39) uz aproksimacije:

$$e^{-u(x)/k_B T} = \left( e^{u_x/k_B T} \right) \left( e^{-\beta x^2/k_B T} \right) \left( 1 + \frac{gx^3}{k_B T} \right)$$

$$e^{gx^3/k_B T} \approx \left( 1 + \frac{gx^3}{k_B T} \right)$$

i izračunavanjem odgovarajućih integrala dobija se konačan izraz za srednje rastojanje između atoma:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4\beta^2} k_B T \quad (2.2.40)$$

Odavde se vidi da ako se uzme u obzir anharmonijski član iz formule za potencijalnu energiju, da pri povećanju temperature dolazi do povećanja ne toliko amplitude oscilovanja atoma, koliko do uvećanja srednjeg rastojanja među njima, što ustvari i dovodi do širenja kristala. Koeficijent linearnog širenja se računamo pomoću:

$$\alpha = \frac{1}{x_0} \frac{d\langle x \rangle}{dT} = \frac{3k_B \beta}{4x_0 \beta^2} \quad (2.2.41)$$

i odatle se vidi da je koeficijent toplotnog širenja za dati hemijski element konstantna veličina, i proporcionalna je koeficijentu anharmoničnosti  $g$

### 2.2.5. Toplotna provodnost kristala

Svi kristali u manjoj ili većoj meri, jedni dobro a drugi loše, provode toplotu. U izotropnom kristalu provođenje toplote podleže Furijevom zakonu:

$$q = -K \text{grad} T = -K \left( \frac{\partial T}{\partial n} \right)_n \quad (2.2.42)$$

gde su:

$q$  - fluks toplotne energije

$T$  - temperatura

$\partial T / \partial n$  - gradijent temperature

$K$  - koeficijent toplotne provodnosti

Znak (-) u izrazu (2.2.42) znači da se energija ne prostire pravo kroz kristal nego difunduje i suprotna je gradijentu temperature tj. kreće se od toplog ka hladnijem mestu. Izraz za anizotropna tela mora se drugačije defenirati.

$$q_i = -K_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (2.2.43)$$

pri čemu  $K_{ij}$  - predstavlja simetričan tenzor drugog reda

$$K_{ij} = \begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{vmatrix} ; \quad K_{ij} = K_{ji} \quad (2.2.44)$$

Ako se ovaj tenzor svede na glavne ose (X, Y, Z) može se zapisati u obliku:

$$\begin{vmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 \\ 0 & 0 & K_3 \end{vmatrix} \quad (2.2.45)$$

pa tada izraz (2.2.43) prelazi u:

$$q_x = -K_x \frac{\partial T}{\partial x} \quad q_y = -K_y \frac{\partial T}{\partial y} \quad q_z = -K_z \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.2.46)$$

### 3. FONONI U FILM STRUKTURAMA

Razvoj savremene tehnologije izrade kristala omogućio je stvaranje uzorka vrlo malih dimenzija. Među njima veoma su značajne tzv. film-strukture čije su dimenzije  $L_1$  i  $L_2$  mnogo veće od debljine  $L_3$ . Fizičke osobine tankih filmova uzduž njegove debljine jako se razlikuju od istih osobina uzduž druga dva pravca. Interesantno je istražiti upravo taj uticaj granica sistema na fononska stanja i spektre.

#### 3.1 Fononska stanja u filmovima

Posmatramo tanak film "istrgnut" iz izotropne kubne idealne strukture sa konstantama rešetke  $a_x = a_y = a_z = a$ , uz pretpostavku da film ima konačnu debljinu u z-pravcu, dok su x,y-pravci beskonačni. Da bi smo odredili pomeraje koji nastaju u tankoj film-strukturi, krećemo od hamiltonijana fononskog podsistema u aproksimaciji najbližih suseda. Hamiltonova funkcija može se napisati u obliku zbira dva bitna člana:

$$H = H_B + H_V \quad (3.1.1)$$

gde je:

$H_B$  - hamiltonijan koji opisuje pomeranje atoma graničnih slojeva

$H_V$  - hamiltonijan koji opisuje pomeranje atoma unutrašnjih slojeva

$$\begin{aligned}
 H_B = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha n_x n_y} \frac{(p_{\alpha n_x n_y, 0})^2 + (p_{\alpha n_x n_y, N_z})^2}{M} + \\
 & + \frac{1}{4} \sum_{\alpha n_x n_y} C_{\alpha\alpha} \left\{ 2(u_{\alpha n_x n_y, 0})^2 + 2(u_{\alpha n_x n_y, N_z})^2 + \right. \\
 & \left. + (u_{\alpha n_x n_y, 0} - u_{\alpha n_x + 1, n_y, 0})^2 + (u_{\alpha n_x n_y, 0} - u_{\alpha n_x - 1, n_y, 0})^2 + \right.
 \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

$$\begin{aligned}
& + \left( u_{\alpha, n_x, n_y, N_z-1} - u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} \right)^2 + \left( u_{\alpha, n_x, n_y, 1} - u_{\alpha, n_x, n_y, 0} \right)^2 + \\
& + \left( u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x, n_y, 1, 0} \right)^2 + \left( u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x, n_y, -1, 0} \right)^2 + \\
& + \left( u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x+1, n_y, N_z} \right)^2 + \left( u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x-1, n_y, N_z} \right)^2 + \\
& + \left. \left( u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x, n_y, 1, N_z} \right)^2 + \left( u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x, n_y, -1, N_z} \right)^2 \right\} \quad (3.1.2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_V = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha, n_x, n_y} \sum_{n_z=1}^{N_z-1} \frac{\left( p_{\alpha, n_x, n_y, n_z} \right)^2}{M} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, n_x, n_y} \sum_{n_z=1}^{N_z-1} C_{\alpha\alpha} \cdot \\
& \cdot \left\{ \left( u_{\alpha, n_x+1, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} \right)^2 + \left( u_{\alpha, n_x-1, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} \right)^2 + \right. \\
& + \left( u_{\alpha, n_x, n_y+1, n_z} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} \right)^2 + \left( u_{\alpha, n_x, n_y-1, n_z} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} \right)^2 + \\
& \left. + \left( u_{\alpha, n_x, n_y, n_z+1} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} \right)^2 + \left( u_{\alpha, n_x, n_y, n_z-1} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} \right)^2 \right\} \quad (3.1.3)
\end{aligned}$$

Da bi smo odredili konačne jednačine kretanja za pomeraje krenućemo od klasičnih hamiltonijanovih jednačina:

$$\dot{p}_{\alpha\bar{i}} = - \frac{\partial H}{\partial u_{\alpha, \bar{i}}} \quad ; \quad \dot{u}_{\alpha\bar{i}} = + \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha, \bar{i}}} \quad ; \quad \alpha \in (X, Y, Z) \quad (3.1.4)$$

Nalaženjem odgovarajućih izvoda, zatim diferenciranjem nađenog izraza za  $\dot{u}$  još jednom po vremenu i njihovim sređivanjem, dobije se sistem od  $N_z + 1$  homogenih diferencno-diferencijalnih jednačina:

$$\begin{aligned}
& \ddot{u}_{\alpha, n_x, n_y, 0} - \Omega_{\alpha\alpha}^2 \left( u_{\alpha, n_x+1, n_y, 0} + u_{\alpha, n_x-1, n_y, 0} - 2u_{\alpha, n_x, n_y, 0} + u_{\alpha, n_x, n_y, 1, 0} + \right. \\
& \left. + u_{\alpha, n_x, n_y, -1, 0} - 2u_{\alpha, n_x, n_y, 0} + u_{\alpha, n_x, n_y, 1} - 2u_{\alpha, n_x, n_y, 0} \right) = 0 \quad (3.1.5)
\end{aligned}$$

za  $1 \leq n_z \leq N_z - 1$ , na isti način, dobija se:



$$\begin{aligned} \ddot{u}_{\alpha,n_x,n_y,0} - \Omega_{\alpha\alpha}^2 \left( u_{\alpha,n_x+1,n_y,n_z} + u_{\alpha,n_x-1,n_y,n_z} - 2u_{\alpha,n_x,n_y,n_z} + u_{\alpha,n_x,n_y+1,n_z} + \right. \\ \left. + u_{\alpha,n_x,n_y-1,n_z} - 2u_{\alpha,n_x,n_y,n_z} + u_{\alpha,n_x,n_y,n_z+1} - u_{\alpha,n_x,n_y,n_z-1} - 2u_{\alpha,n_x,n_y,n_z} \right) = 0 \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

za  $n_z = N_z$  dobija se:

$$\begin{aligned} \ddot{u}_{\alpha,n_x,n_y,N_z} - \Omega_{\alpha\alpha}^2 \left( u_{\alpha,n_x+1,n_y,N_z} + u_{\alpha,n_x-1,n_y,N_z} - 2u_{\alpha,n_x,n_y,N_z} + u_{\alpha,n_x,n_y+1,N_z} + \right. \\ \left. + u_{\alpha,n_x,n_y-1,N_z} - 2u_{\alpha,n_x,n_y,N_z} + u_{\alpha,n_x,n_y,N_z-1} - 2u_{\alpha,n_x,n_y,N_z} \right) = 0 \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

Rešenje ovog sistema jednačina potražićemo u obliku (razvoj po ravnim talasima duž x i y pravaca):

$$u_{\alpha,n_x,n_y,n_z} = \sum_{k_x,k_z} A_{\alpha n_z}(k_z) e^{ia(n_x k_x + n_y k_y) - i\omega t} \quad (3.1.8)$$

$A_{\alpha n_z}$  - predstavlja nepoznatu amplitudu oscilovanja

Nakon uvrštavanja izraza po nepoznatim funkcijama  $A_{\alpha n_z}$ :

$$\begin{aligned} A_{\alpha,1}(k_z) + \rho_{\alpha,\bar{k}} A_{\alpha,0}(k_z) &= 0 \\ A_{\alpha,2}(k_z) + A_{\alpha,0}(k_z) + \rho_{\alpha,\bar{k}} A_{\alpha,1}(k_z) &= 0 \\ A_{\alpha,3}(k_z) + A_{\alpha,1}(k_z) + \rho_{\alpha,\bar{k}} A_{\alpha,2}(k_z) &= 0 \\ \vdots & \\ A_{\alpha,n_z+1}(k_z) + A_{\alpha,n_z-1}(k_z) + \rho_{\alpha,\bar{k}} A_{\alpha,n_z}(k_z) &= 0 \\ \vdots & \\ A_{\alpha,N_z-1}(k_z) + A_{\alpha,N_z-3}(k_z) + \rho_{\alpha,\bar{k}} A_{\alpha,N_z-2}(k_z) &= 0 \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

$$A_{\alpha, N_z}(k_z) + A_{\alpha, N_z-2}(k_z) + \rho_{\alpha, \bar{k}} A_{\alpha, N_z-1}(k_z) = 0$$

$$A_{\alpha, N_z-1}(k_z) + \rho_{\alpha, \bar{k}} A_{\alpha, N_z}(k_z) = 0$$

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

u sistem jednačina dobija se sistem od  $N_z + 1$  homogenih diferencnih algebarskih jednačina.

Da bi ovaj sistem jednačina imao netrivialna rešenja, determinanta sistema mora biti jednaka nuli. Determinanta predstavlja jednu od reprezentacija Čebiševljeovih polinoma druge vrste i za nju se može pisati:

$$D_{N_z+1}(\rho) = \frac{\sin(N_z+2)\zeta_{o_z}}{\sin \zeta_{o_z}}, \quad \zeta_{o_z} \neq 0, \quad \rho = 2\cos \zeta_{o_z} \quad (3.1.10)$$

Izjednačavajući ovu determinantu sa nulom dobija se:

$$\zeta_{o_z} = \frac{\pi v_z}{N_z+2}, \quad v_z = 1, 2, 3, \dots, N_z+1 \quad (3.1.11)$$

Nakon izjednačavanja dva izraza za  $\rho$  dobijamo izraz za normalne (fononske) frekvencije u nedeformisanim filmovima:

$$\omega_{\alpha; k_x, k_y, k_z} = 2\Omega_{\alpha\alpha} \sqrt{\sin^2\left(\frac{ak_x}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{ak_z}{2}\right)} \quad (3.1.12)$$

pri čemu su:

$$\Omega_{\alpha\alpha} = \sqrt{c_{\alpha\alpha}/M} \quad ; \quad k_z = \frac{\pi}{a} \frac{\mu_z}{N_z+2} \quad ; \quad \mu_z = 1, 2, 3, \dots, N_z+1$$

Ako prethodni sistem jednačina podelimo sa nultom amplitudom  $A_0$ , dobija se sistem jednačina u novom obliku čije je rešenje:

$$B_{n_z} = (-1)^{n_z} \frac{\sin(\zeta(n_z+1))}{\sin \zeta} \quad (3.1.13)$$

a pošto je

$$A_{\alpha, n_z} A_{\alpha, 0}^{-1} = B_{n_z} \quad (3.1.14)$$

$$A_{\alpha, n_z, v_z} = (-1)^{n_z} \frac{\sin(\zeta(n_z + 1)) \zeta_{\alpha, 0}}{\sin \zeta_{\alpha, 0}} A_{\alpha, 0} \quad (3.1.15)$$

Zamenjujući ovaj izraz za nađene amplitude atomskih pomeraja u jednačinu (3.1.8) dobijamo konačan izraz za atomske male pomeraje oko ravnotežnih položaja:

$$u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} = \sum_{\alpha; k_x, k_y, k_z} (-1)^{n_z} \frac{\sin(\zeta(n_z + 1)) \zeta_{\alpha, 0}}{\sin \zeta_{\alpha, 0}} A_{\alpha, 0} e^{i\alpha(n_x k_x + n_y k_y) - i\omega_{\alpha, k_x, k_y, k_z} t} \quad (3.1.16)$$

Posle normiranja određujemo  $A_{\alpha, 0}$  i izraz (3.1.16) postaje:

$$u_{\alpha, n_x, n_y, n_z}(t) = \sum_{\alpha; k_x, k_y, k_z} (-1)^{n_z} \sqrt{\frac{\hbar}{MN_x N_y (N_z + 2) \omega_{\alpha, k_x, k_y, k_z}}} e^{i\alpha(n_x k_x + n_y k_y) - i\omega_{\alpha, k_x, k_y, k_z} t} \quad (3.1.17)$$

Na ovaj način određene su kanonske jednačine fononskih pomeraja i njihove frekvencije, odnosno, moguće energije. Bitno je uočiti da one zavise od debljine filma i da u graničnom slučaju, kad  $N_z \rightarrow (N_x, N_y) \rightarrow \infty$ , ovaj izraz prelazi u klasičan trodimenzioni fononski slučaj:

### 3.2 Termodinamika filmova uslovljena fononima

Da bi se dobila kompletnija slika o osobinama anizotropnih struktura uslovljenu uočenom promenom u zakonu disperzije, posmatraće se promena nekih relevantnih veličina, unutrašnje energije, specifične toplote, slobodne energije, energiju i gustinu fononskih stanja.

Na kraju ćemo izračunati odnos specifične toplote, entropije i gustina fononskih stanja, u filmovima i idealnoj strukturi. U skladu s ovim analiziraće se specifična toplota ali pre toga mora se izračunati unutrašnja energija. Ako pođemo od standardnog oblika unutrašnje energije:

$$U_f = 3 \sum_{k_x, k_y, k_z} E(\vec{k}) \left[ e^{\frac{E(\vec{k})}{k_B T}} - 1 \right]^{-1} \quad (3.2.1)$$

Prelaz sa sume na integral se izvršava na sledeći način:

$$\sum_{k_x, k_y, k_z} \rightarrow 3(N_z + 1) \sum_{n_x, n_y} \rightarrow \frac{3N_x N_y (N_z + 1) a^2 2\pi}{4\bar{u}^2} \int_0^{k_{max}} d\varphi \int_0^k k dk \quad (3.2.2)$$

i ako ga iskoristimo u jednačini (3.2.1) dobijamo:

$$U_f = \frac{3N_x N_y (N_z + 1) a^2}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{k_{\text{max}}} k \frac{\sqrt{a^2 k^2 E_0 + \Delta^2}}{e^{\frac{a^2 k^2 E_0 + \Delta^2}{k_B T}} - 1} dk \quad (3.2.3)$$

gde je  $\sin \alpha \approx \alpha$ ,  $k^2 = k_x^2 + k_y^2$  i  $\Delta = ak_z^{\text{min}}$

Ako se sada izvrši integracija izraza (3.2.3) dobiće se konačan izraz za unutrašnju energiju posmatranog sistema:

$$U_f = \frac{3N_f \Delta^2}{2\pi E_0^2} k_B T \left\{ [Z_1(x) - \delta^2 Z_1(\delta x)] + 2 \frac{l}{x} [Z_2(x) - \delta Z_2(\delta x)] + 2 \left( \frac{l}{x} \right)^2 [Z_3(x) - Z_3(\delta x)] \right\} \quad (3.2.4)$$

gde su  $x = \frac{\Delta}{k_B T}$  i  $Z_j(x) = \sum_{j=1}^{\infty} j^{-r} e^{-jx}$  Dajsonova funkcija.

Za nalaženje specifične toplote kreće se od standardnog izraza:

$$c_f = \frac{1}{N_f} \frac{\partial U_f}{\partial T} \quad (3.2.5)$$

Diferenciranjem unutrašnje energije po temperaturi i sređivanjem tog izraza dobija se:

$$\frac{\partial U_f}{\partial T} = \frac{3N_f \Delta^2 k_B T}{2\pi E_0^2} \left\{ x \left[ (e^x - 1)^{-1} - \delta^2 (e^{-\delta x} - 1)^{-1} \right] + 3 [Z_1(x) - \delta^2 Z_1(\delta x)] + 6 \frac{l}{x} [Z_2(x) - \delta Z_2(\delta x)] + 6 \left( \frac{l}{x} \right)^2 [Z_3(x) - Z_3(\delta x)] \right\} \quad (3.2.6)$$

čijom zamenom u (3.2.5) se dobija konačan izraz za specifičnu toplotu po jediničnoj ćeliji za posmatranu strukturu:

$$c_f = \frac{3\Delta^2 k_B}{2\pi E_0^2} \left\{ x \left[ (e^x - 1)^{-1} - \delta^3 (e^{-\delta x} - 1)^{-1} \right] + 3 \left[ Z_1(x) - \delta^2 Z_1(\delta x) \right] + \right. \\ \left. + 6 \frac{1}{x} \left[ Z_2(x) - \delta Z_2(\delta x) \right] + 6 \left( \frac{1}{x} \right)^2 \left[ Z_3(x) - Z_3(\delta x) \right] \right\} \quad (3.2.7)$$

Pored unutrašnje energije i specifične toplote može se posmatrati ponašanje i slobodne energije kao i entropije posmatranog sistema.

Naime, slobodna energija se definiše kao:

$$F_f = \theta \sum_{k_x, k_y, k_z, \alpha} \ln \left[ 1 - e^{-\frac{E(\vec{k})}{k_B T}} \right] \quad (3.2.8)$$

Prelaskom sa sume na integral kao i u malopredložjenom slučaju gornji izraz se svodi na:

$$F_f = \frac{3N_x N_y (N_z + 1) a^2}{4\pi^2} k_B T \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{k_F} k \ln \left( 1 - e^{-\frac{\sqrt{a^2 k^2 E_0 + \Delta^2}}{k_B T}} \right) dk \quad (3.2.9)$$

Sređivanjem ovog izraza i izvršavanjem parcijalne integracije dobijamo izraz za slobodnu energiju:

$$F_f = -\frac{3N_f \Delta^2}{4\pi E_0^2} k_B T \left[ \ln(1 - e^{-x}) - \delta^2 \ln(1 - e^{-\delta x}) \right] - \frac{1}{2} U_f \quad (3.2.10)$$

Da bi se posmatralo ponašanje entropije posmatranog sistema moramo potražiti izvod slobodne energije po temperaturi. Standardni izraz za entropiju je dat u obliku:

$$S_f = -\frac{1}{N_f} \frac{\partial F_f}{\partial T} \quad (3.2.11)$$

Kada se izvrši diferencijacija dobija se konačan izraz za entropiju sistema u obliku:

$$S_f = \frac{3\Delta^2 k_B}{2\pi E_0^2} \left\{ \ln(1 - e^{-x}) - \delta^2 \ln(1 - e^{-\delta x}) + 3 \left[ Z_1(x) - \delta^2 Z_1(\delta x) \right] + \right. \\ \left. + 6 \frac{1}{x} \left[ Z_2(x) - \delta Z_2(\delta x) \right] + 6 \left( \frac{1}{x} \right)^2 \left[ Z_3(x) - Z_3(\delta x) \right] \right\} \quad (3.2.12)$$

Sada ćemo potražiti gustinu fononskih stanja u filmu. U oblasti frekvencija  $\omega$  i  $\omega + d\omega$  ukupan broj stanja možemo definisati kao:

$$n = \frac{N_x N_y (N_z + 1)}{4\pi} a^2 k^2 \quad (3.2.13)$$

Polazeći od izraza za gustinu stanja nalazimo:

$$D_i(\omega) = \frac{dn}{d\omega_f} = \left( \frac{d\omega_f}{dk} \right)^{-1} \frac{N_x N_y (N_z + 1)}{2\pi} a^2 k \quad (3.2.14)$$

Sređivanjem izraza (3.2.14) konačno se dobija izraz za gustinu stanja u filmu:

$$D_i(\omega) = \frac{a^2}{v^2} \frac{N_x N_y (N_z + 1)}{2\pi} \omega \quad (3.2.15)$$

Sada ćemo prvo napraviti odnos između specifičnih toplota u filmu i idealnoj strukturi.

$$\begin{aligned} \frac{c_f}{c_i} = \frac{15 \Delta^2 k_B E_0}{4 \pi^3 \theta^3} \left\{ x \left[ (e^x - 1)^{-1} - \delta^2 (e^{-\delta x} - 1)^{-1} \right] + 3 \left[ Z_1(x) - \delta^2 Z_1(\delta x) \right] + \right. \\ \left. + 6 \frac{1}{x} \left[ Z_2(x) - \delta Z_2(\delta x) \right] + 6 \left( \frac{1}{x} \right)^2 \left[ Z_3(x) - Z_3(\delta x) \right] \right\} \quad (3.2.16) \end{aligned}$$

Izraz za odnose entropija su u obliku:

$$\begin{aligned} \frac{S_f}{S_i} = \frac{45 \Delta^2 k_B E_0}{8 \pi^3 \theta^3} \left\{ \ln(1 - e^{-x}) - \delta^2 \ln(1 - e^{-\delta x}) + 3 \left[ Z_1(x) - \delta^2 Z_1(\delta x) \right] + \right. \\ \left. + 6 \frac{1}{x} \left[ Z_2(x) - \delta Z_2(\delta x) \right] + 6 \left( \frac{1}{x} \right)^2 \left[ Z_3(x) - Z_3(\delta x) \right] \right\} \quad (3.2.17) \end{aligned}$$

dok su odnosi gustine fononskih stanja:

$$\frac{D_f(\omega)}{D_i(\omega)} = \frac{1}{3} \sqrt[3]{36\pi} \frac{N_z + 1}{N_z} \quad (3.2.18)$$

Slično tome, možemo odrediti odnos Debajevih frekvencija:

$$\frac{\omega_D^f}{\omega_D^i} = 2 \frac{1}{\sqrt[3]{36\pi}} \quad (3.2.19)$$

koji pokazuje da Debajeva frekvencija ima nešto nižu vrednost u filmu nego u odgovarajućoj idealnoj strukturi iz koje je "iščupan" film, odnosno :

$$\omega_D^i > \omega_D^f \quad (3.2.20)$$

Napred izložene analize su pokazale, da je populacija fononskih stanja na Debajevim frekvencijama dosta manja, u strukturama koje poseduju dve granične površine nego li kod struktura koje nemaju takva ograničenja.

Kako su fononi upravo sa Debajevim frekvencijama odgovorni za električna i toplotna transportna svojstva materijala, možemo zaključiti da će se ove fizičke osobine razlikovati u ova dva slučaja iako kod posmatranih struktura nema hemijskih, odnosno strukturnih razlika.

## 4. ZAKLJUČAK

Ispitujući i upoređujući fononska stanja u idealnim strukturama i strukturama sa narušenom translacionom simetrijom duž jednog privilegovanog pravca došli smo do sledećih bitnih zaključaka.

1. Mehaničke vibracije u idealnoj beskonačnoj strukturi su ravni talasi u svim smerovima, dok u tankim filmovima predstavljaju spoj stojećih talasa u z-pravcu (koji je normalan na granične površine filma) i ravnih talasa u XY ravnima.
2. Amplituda fononskih pomaka u filmovima zavisi od debljine filma i  $(N_z^i/N_z^f)^{1/2}$  puta je veća od onih koje se javljaju u "bulk" strukturama. Ovo ukazuje na njihov veći elastični "manevarski prostor" i to bez negativnog uticaja na mehaničke osobine materijala, a to rezultira višom tačkom topljenja kod filmova.
3. Sve tri akustičke frekvencije u masenim strukturama teže nuli kad  $\bar{k} \rightarrow 0$ , dok u tankom filmu teže nekoj minimalnoj vrednosti koja zavisi od debljine filma. To znači da fononi u tankim strukturama poseduju energetski gep, da je za njihovo pobuđivanje (kreiranje) potrebno uložiti odgovarajuću energiju.
4. Prisustvo gepa u fononskom spektru ima za posledicu različito termodinamičko ponašanje filmova u poređenju sa idealnim strukturama. Na relativno niskim temperaturama specifična toplota i entropija masenih uzoraka menja se sa temperaturom  $\sim T^{-3}$  dok je kod filmova ta zavisnost  $\sim T^{-1} \exp(-const/T)$ . Ovi zaključci su u saglasnosti sa analiziranim Debajevim i Ajnštajnovim modelom.
5. Niže vrednosti za entropije kod filmova ukazuju da ove strukture sve do srednjih temperatura predstavljaju uređenije termodinamičke sisteme nego što su maseni uzorci.
6. Gustine fononskih stanja i Debajeve frekvencije imaju manje vrednosti u tankim strukturama nego u odgovarajućim idealnim 3d strukturama. To ukazuje na to da se u filmovima fononska pobuđenja "teže" javljaju, odnosno, da su oni tu slabije zastupljeni, kao i da su nastali fononi energetski "mekši" od onih koji se javljaju u "bulk" strukturama. S obzirom da fononi sa Debajevim frekvencijama definišu toplotna i električna svojstva materijala, ovo bi moglo da ukaže na to da su film-strukture slabiji i toplotni i električni provodnici.
7. Sve napred navedene razlike u fononskim spektrima i termodinamičkim osobinama u film strukturama u odnosu na idealne smanjuju se sa povećanjem debljine filma i u graničnom slučaju kada ona teži vrlo velikim vrednostima ( $N_z \rightarrow \infty$ ) isčezavaju.



---

---

## 5. LITERATURA

1. B.S.Tošić, J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić, Z.V.Bundalo, Physica A 184 (1992) 354.
2. M.Pantić, Fononska stanja u strukturama sa narušenom simetrijom, Mr. teza, FF PMF Beograd 1993.
3. B.S.Tošić, Statistička fizika, PMF IF, Novi Sad 1978.
4. П.Б.Павлов, А.Ф.Хохлов, Физика твердого тела, Высшая школа, Москва 1985.
5. Ch.Kittel, Uvod u fiziku čvrstog stanja, Sav.Administracija, Beograd 1970