

D-349

Природно-математички факултет  
Радна заједница заједничких послова  
НОВИ САД

Примљена: 23. Јула 1994			
Орг. јед.	Број	Имя:	Иницијал
0603	9/152		

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
INSTITUT ZA FIZIKU

Vojkan M. Zorić

TERMODINAMIKA FONONA  
U STRUKTURAMA SA NARUŠENOM  
TRANSLACIONOM SIMETRIJOM

- DIPLOMSKI RAD -

NOVI SAD, jula 1994.

*Praksa uvek mora biti  
gradjena na dobroj teoriji.*  
Leonardo da Vinči

*Mašta je važnija od znanja.*  
Ajnštajn

Koristim priliku da se zahvalim svojim roditeljima, dedi, bratu, D.Jović i rodbini na strpljenju i podršci. Svom *LaTeX* - š mentoru ć dr J.P.Šetrajčiću dugujem više od zahvalnosti, jer da njega i jedne milimetarske kritike nije bilo, verovatno da ni ove studije ne bih okončao niti bi bilo ovog estetskog rada.

Posebnu zahvalnost dugujem svom "razrednom starešini" dr D.Kaporu, na pomoći prilikom takmičenja učenika osnovnih škola u znanju iz fizike, kao i na pomoći prilikom spremanja ispita, naročito FČS.

Zahvalan sam i svojim kolegama A.Utješanoviću i N.Deliću na tehničkoj pomoći prilikom izrade ovog rada.

# SADRŽAJ

Strana

1. UVOD.....	4
2. FONONI - KOLEKTIVNA POBUDJENJA KRISTALA.....	5
3. FONONSKA STANJA I SPEKTRI U DEFORMISANIM FILM - STRUKTURAMA.....	11
4. TERMODINAMIKA FONONA U STRUKTURAMA SA NARUŠENOM TRANSLACIONOM SIMETRIJOM.....	21
5. ZAKLJUČAK.....	27
6. LITERATURA.....	28

3.2 →

# 1. U V O D

Zadatak ovog rada je ispitivanje fononskog ponašanja u strukturama sa narušenom translacionom simetrijom. Narušenje translacione simetrije nastaje zbog: realnog postojanja granica sistema, defekata i primesa u strukturi, kao i načina spravljanja, sintetizovanja i dopingovanja tih struktura.

Oblast istraživanja je ograničena na analizu fonona tj. fononskih stanja u tankim strukturama ili filmovima. Filmovi predstavljaju ograničene strukture duž jednog pravca i beskonačne strukture u svim ravnima normalnim na taj pravac. To podrazumeva postojanje dveju graničnih površina normalnih na privilegovan pravac. Pored toga, ove film-strukture se dopinguju stranim atomima i to sa obe strane normalno na granične površine. Na taj način se unutrašnja konfiguracija rasporeda atoma narušava.

Polazeći od standardnog hamiltonijana za fononski sistem, te korišćenjem uobičajenih metoda kvantne teorije fizike čvrstog stanja, dolazi se do sistema jednačina, čijim se rešavanjem dobija zakon disperzije fonona kao i moguća fononska stanja u tankom filmu.

Kako konstanta elastičnosti i atomska masa definišu fononske spektre i fononska stanja, zaključujemo da fononski spektri moraju biti izmenjeni i sa odgovarajućom raspodelom masa duž jednog pravca i postojanjem konačne debljine strukture duž tog pravca.

Jedan od najvažnijih ciljeva je da se ispita da li su minimalne frekvencije u filmu različite od nule. U slučaju da jesu, to bi značilo da u takvim strukturama može da dodje do prigušenja ili eliminacije akustičkih fonona, a da ostanu samo fononi optičkog tipa. To bi imalo za posledicu da se film ponaša kao "zamrznuta" struktura (sve dok se ne postigne odgovarajuća aktivaciona temperatura u filmu), jer do te temperature realni fononi nisu prisutni. Na primer, elektroni bi se sve do ovih temperatura u datoj strukturi kretali bez trenja tj. idealno provodno.

S obzirom na ovo, prisustvo fononskog gepe bi moglo da predstavlja moguće objašnjenje činjenice da tanki filmovi imaju višu kritičnu temperaturu nego masene strukture i da predstavljaju uredjenije termodinamičke sisteme.

Posmatraćemo ograničene strukture sa nepravilnim rasporedom atoma i ispitati uticaj spektara i mogućih stanja na termodinamičko ponašanje fononskog podsistema. U glavi 3 biće dat pregled i analiza mogućih fononskih stanja i spektara u filmovima sa narušenom translacionom simetrijom, a u glavi 4 biće ispitan njihov uticaj na termodinamičko ponašanje tog sistema i rezultati upoređeni sa idealnim strukturama. U zaključku biće dat rezime najvažnijih rezultata istraživanja. Literatura sadrži spisak najvažnijih korišćenih referenci.

## 2. FONONI - KOLEKTIVNA POBUDJENJA KRISTALA

Pojam fonona se uvodi prilikom kvantnomehaničkih analiza linearnog oscilatora. Energija linearnog oscilatora ima oblik:

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

a priraštaj energije tog oscilatora pri prelasku iz stanja  $n$  u stanje  $n + 1$  iznosi:

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$$

Ovaj kvant pobudjenja linearnog oscilatora, čija energija iznosi  $\hbar\omega$ , naziva se **fononom**. Energija fonona zavisi od mase  $M$  oscilatora i konstante  $C$  koja karakteriše elastična svojstva oscilatora, tj.

$$\hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{C}{M}}.$$

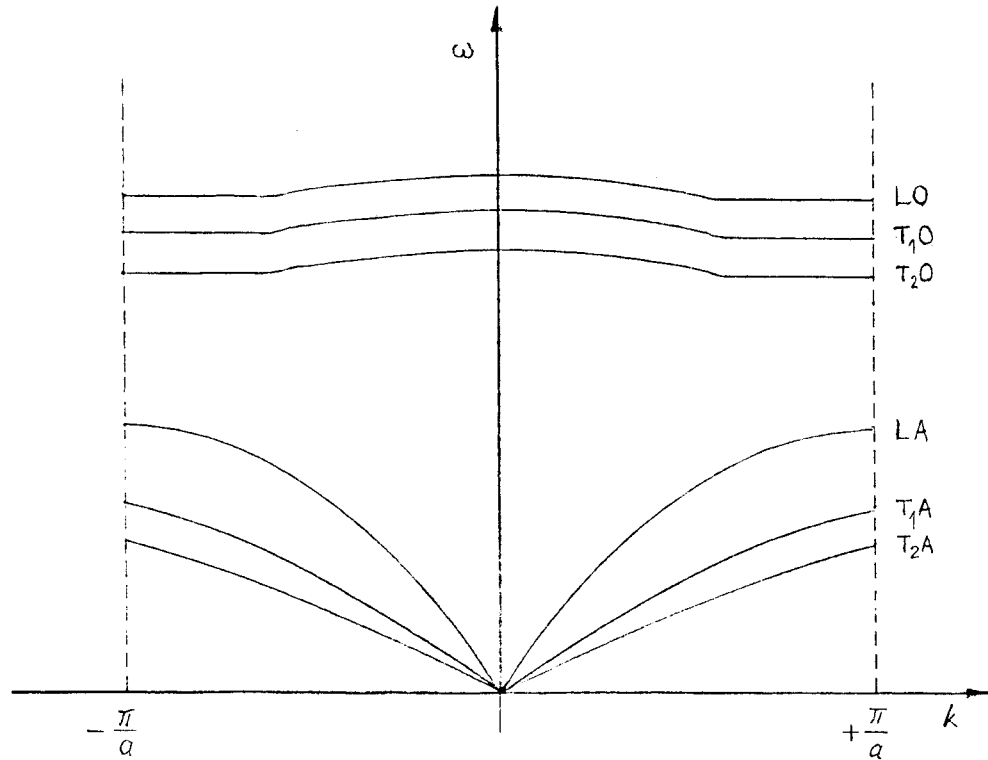
Uopšte, u fizici kondenzovane materije, fonon predstavlja kvant energije vibracija kristalne rešetke ili elastičnog talasa kao kolektivnog pobudjenja celog kristala. Zvučni talasi u kristalima su "sastavljeni" od fonona. Toplotne vibracije u kristalima su termalno pobudjeni fononi.

U kristalima sa prostom elementarnom ćelijom sve tri komponente frekvencija zvučnih talasa  $\omega_\alpha(k)$  teže nuli kada  $k \rightarrow 0$ . Takvi kvanti mehaničkih pobudjenja sa linearnim zakonom disperzije zovu se **akustički fononi**.

Ako se analizira kristal složene strukture sa  $\sigma$  podrešetki, onda se za dozvoljene frekvencije dobija  $3\sigma$  rešenja, od kojih tri frekvencije uvek teže nuli kada  $k \rightarrow 0$  i odgovaraju akustičkim fononskim granama, dok za ostale  $(3\sigma - 3)$  grane važi  $\lim_{k \rightarrow 0} \omega(k) \neq 0$  i mehaničke oscilacije sa ovom osobinom zovu se **optički fononi**.

Dakle, u čvrstom telu su mogući kako akustički tako i optički fononi. Ukoliko je frekvencija oscilovanja optičkih fonona veća od frekvencije oscilovanja akustičkih fonona, energija optičkih fonona je veća od energije akustičkih fonona.

Na slici 2.1 niže grane oscilovanja atoma trodimenzione rešetke predstavljaju akustičke a više optičke fonone. To je fononski spektar idealnog kristala.



Slika 2.1

I optički i akustički fononi mogu biti longitudinalni (L) i transverzalni (T). Kod longitudinalnih talasa vektor pomeraja atoma  $\vec{u}(\vec{k})$  je usmeren duž lanca i podudara se sa pravcem prostiranja talasa  $\vec{e}_1 \parallel \vec{k}$ . Kod transverzalnih talasa, vektor polarizacije  $\vec{e}_2$  usmeren je normalno na osu lanca, tj. normalan je na talasni vektor  $\vec{k}$ ,  $\vec{e}_2 \perp \vec{k}$ . Ovde su  $\vec{e}_j(\vec{k})$ ;  $j = 1, 2$  polarizacioni fononski ortovi.

Eksperimentalni dokazi kvantovanja nekog elastičnog talasa uključuju sledeće:

1. Udeo rešetke u toplotnom kapacitetu čvrstog tela uvek teži nuli kada temperatura teži nuli. Ovo jedino može biti objašnjeno kvantovanjem vibracija kristalne rešetke. To je najvažniji dokaz postojanja fonona.
2. Detekcija fonona se može izvršiti X - zracima i neutronima koji se neelastično rasejavaju na kristalima. Ova rasejanja se odvijaju sa promenama energije i impulsa koje odgovaraju stvaranju ili apsorbovanju jednog ili više fonona. Meranjem "uzmaka" rasejanih X - zraka ili neutrona, određuju se svojstva pojedinih fonona. Takvi eksperimenti pružaju najbolji način za određivanje disperzionih relacija za fonone, tj. daju zavisnost frekvencije od talasnog vektora i predstavljaju dokaz postojanja fonona.

Termodinamičko ponašanje gotovo svih karakteristika kristala određuju fononi. Zato je neophodno videti njihov udeo u specifičnoj toploti čvrstog tela, odnosno u toplotnom kapacitetu tog kristala (jer se obračun vrši po elementarnoj ćeliji posmatranog čvrstog tela).

Pod toplotnim kapacitetom kristala, u ovom smislu, podrazumeva se specifična toplota pri konstantnoj zapremini, koja je definisana kao:

$$C_V \equiv \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.1)$$

gde je  $S$  - entropija,  $U$  - unutrašnja energija i  $T$  - temperatura sistema.

Eksperimentalne činjenice u vezi sa toplotnim kapacitetom kristala su:

1. U oblasti sobnih temperatura vrednost toplotnog kapaciteta skoro svih čvrstih tela je bliska  $3Nk_B$ , gde je  $N$  broj atoma, broj elementarnih ćelija u uzorku, a  $k_B$  je Bolcmanova konstanta.
2. Pri nižim temperaturama toplotni kapacitet primetno opada i teži nuli kao  $T^3$  - kod izolatora, a kao  $T$  - kod metala. Ako metal postaje superprovodnik opadanje je i brže.

Normalne vibracije rešetke su uzajamno nezavisne, ako je primenljiv Hukov zakon. Na taj način, energija bilo koje od mogućih vibracija zavisi samo od njene frekvencije  $\omega$  i od fononske zauzetosti stanja  $n$ , a nezavisna je od zauzetosti stanja kod ostalih vibracija rešetke.

U toplotnoj ravnoteži, pri temperaturi  $T$ , zauzetost stanja je data Plankovom ili Boze-Ajnštajnovom raspodelom:

$$\langle n \rangle = \left[ \exp \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}$$

gde  $\langle \dots \rangle$  označava srednju vrednost odgovarajuće veličine u toplotnoj ravnoteži sistema.

U okviru Ajnštajnovog modela, srednja vrednost energije jednog oscilatora frekvencije  $\omega$  je  $\langle n \rangle \hbar\omega$ . Za  $N$  - oscilatora (svi jednake rezonantne frekvencije) ukupna unutrašnja energija je:

$$U = N \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{N \hbar\omega}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.2)$$

U skladu sa formulom (2.1) toplotni kapacitet ovih oscilatora se izražava kao:

$$C_V = \left( \frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right)^2 e^{\beta \hbar \omega} \quad (2.3)$$

Ovo je rezultat koji se dobija na osnovu Ajnštajnovog modela za udeo  $N$  oscilatora, istih rezonantnih frekvencija, u toplotnom kapacitetu kristala. Ako se  $N$  zameni sa  $3N$ , pošto svaki od  $N$  atoma ima 3 stepena slobode, visokotemperaturna granična vrednost za  $C_V$  postaje  $3Nk_B$  - Dilon-Ptijeve vrednost. Nepotpunost Ajnštajnovog modela je u tome što svi elastični talasi u čvrstom telu nemaju istu frekvenciju. Ipak, ovaj model se često koristi kao dobra aproksimacija za udeo fononskog spektra, naročito za optičke fonone, u termodinamičkim karakteristikama sistema.

U kvantnoj teoriji harmonijskog kristala udeo specifične toplote nije konstantan, a opisuje se izrazom:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}_s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1} \quad (2.4)$$

koji zavisi od konkretnog oblika spektra dela normalnih moda.

Temperaturno ponašanje specifične toplote se vidi iz analiza ovog izraza u dva granična slučaja.

### Visoke temperature

Kada je odnos  $k_B T / \hbar$  velik u odnosu na sve frekvencije fonona (tj. kada se svaka normalna moda nalazi u jako pobudjenom stanju), eksponent za svaki od sabiraka je mali i može se zameniti razvojem u red:

$$\frac{1}{e^x - 1} \approx \frac{1}{x} \left[ 1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + \dots \right]; \quad x = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \ll 1$$

Ako se ostavi samo prvi dominantan član u tom razvoju, to su svi činioci u (2.4) jednaki i ekvivalentni  $k_B T$ ; udeo specifične toplote je tada jednak proizvodu konstante  $k_B$  na sumiranu površinu normalnih moda  $3N/V$ . To je klasičan Dilon-Ptijev zakon. Linearni član po  $x$  (u uglastim zagrada) dovodi do temperaturne nezavisnosti činioca od toplotne energije i zato ne utiču na veličinu  $C_V$ .

### Niske temperature

Pri većem broju  $N$  elementarnih ćelija u kristalu, suma u izrazu (2.4) se može zameniti integralom (za proizvoljne amplitude talasnih vektora, koji su određeni graničnim uslovima Born-Karmana) i izraz (2.4) napisati u obliku:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1} \quad (2.5)$$

pri čemu se integracija vrši po prvoj Brillucinoj zoni.



Pri vrlo niskim temperaturama, mode sa delovima  $\hbar\omega_s(k_B) \gg k_B T$  neizbežno daju mali udeo u veličini (2.5), jer pri tim uslovima podintegralni izraz eksponencijalno teži nuli. U tri akustičke grane  $\omega_s(\vec{k}) \rightarrow 0$  pri  $k \rightarrow 0$  i kada temperatura ne bi bila niska, uvedeni uslovi uvek se narušavaju za akustičke mode sa dosta velikim talasnim dužinama. Takve mode nose osnovni udeo u specifičnoj toploti. Sa udelom tih uprošćenja pri vrlo niskim temperaturama izraz (2.5) dobija oblik:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar v_s(\vec{k}) k}{e^{\hbar v_s(\vec{k}) k/k_B T} - 1} \quad (2.6)$$

gde se integral uzima po celom  $\vec{k}$ -prostoru.

Za njegovo izračunavanje najzgodnije je da se uzme sferni koordinatni sistem,  $d\vec{k} = k^2 dk d\Omega$ . Ako se uvede smena promenljivih  $\beta\hbar v_s(\vec{k})k = x$  u integraciji po  $k$ , onda se integral u (2.6) može napisati u obliku:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v)^3} \frac{3}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v)^3} \frac{3}{2\pi^2} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^3 e^{-nx} dx \quad (2.7)$$

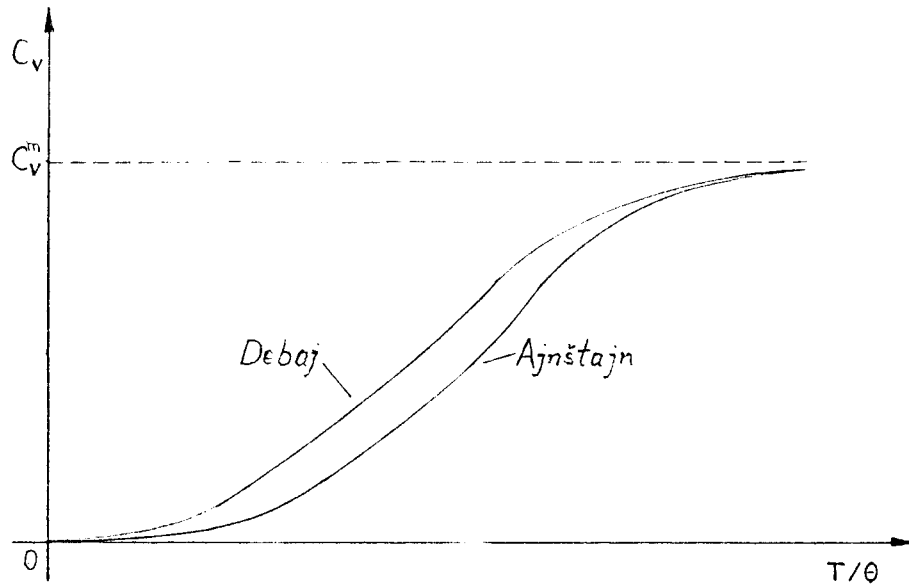
Zato pri vrlo niskim temperaturama se ima:

$$C_V \approx \frac{2\pi^2}{5} k_B \left( \frac{k_B T}{\hbar v} \right)^3 \quad (2.8)$$

Za korišćenje formule (2.8) neophodno je da veličina  $k_B T/\hbar$  bude mala u poređenju sa svim frekvencijama fonona, koje ne leže u linearnom delu spektra; odatle sledi da je veličina  $k_B T/\hbar$  odgovorna za stvaranje male dolje karakterističnog dela spektra na granicama zona. Za dopunjavanje odgovarajućeg uslova temperatura  $T$  treba da bude znatno niža od sobne.

Tako se dakle, pri temperaturama nižim od sobne, Dilon-Ptijejev zakon narušava, naravno u širokoj temperaturskoj oblasti u kojoj nisu primenljivi ni niskotemperaturske ni visokotemperaturske oblasti, a sledi da treba koristiti opštu formulu (2.5). Praktično, u tim sumnjivim oblastima temperatura, često su u upotrebi interpolacione metode.

Za kristale sa poliatomnim bazisom, optičke grane spektra odgovaraju većim vrednostima  $k$ . Kako je model Debaja upotrebljiv samo onda kada energetski spektar poseduje isključivo tri akustičke grane, to se u složenijim slučajevima može koristiti jedino Ajnštajnova aproksimacija u kojoj delovi svake optičke grane ne zavise od  $\vec{k}$  i jednake su  $\hbar\omega_E$  (slika 2.2).



Slika 2.2

Karakteristična osobina Ajnštajnovog člana  $\omega_E$  je u sledećem:

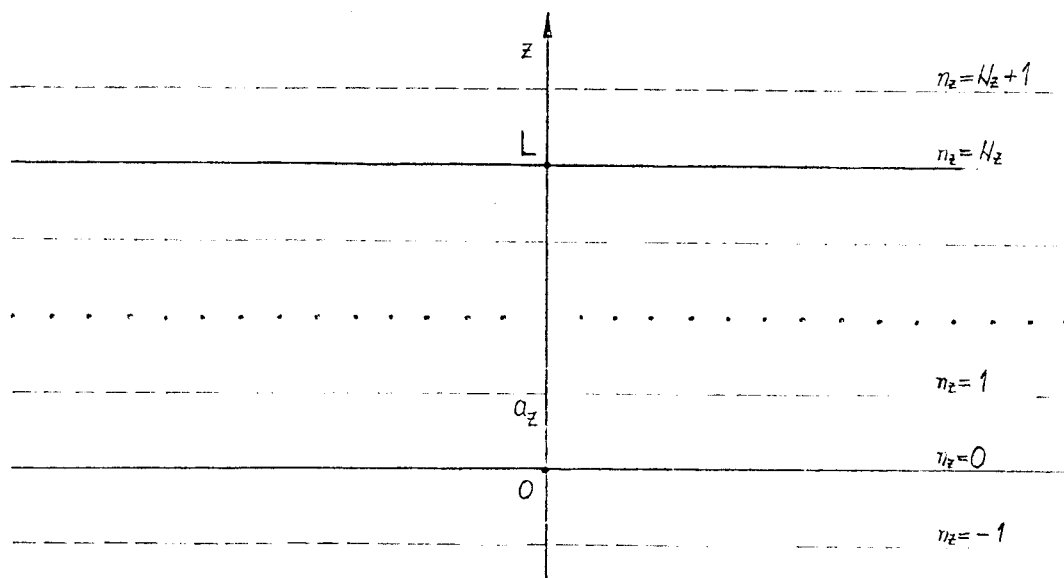
- 1) pri temperaturama mnogo višim od Ajnštajnovne,  $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ , svaka optička moda daje konstantni udeo  $k_B/v$  u izrazu za specifičnu toplotu, kao što i treba po klasičnom Dilon-Ptijeovom zakonu.
- 2) na temperaturama mnogo nižim od Ajnštajnovne, udeo optičke mode u specifičnoj toploti eksponencijalno opada, što odlikuje potrebu termičkog pobudjenja moda pri niskim temperaturama.

### 3. FONONSKA STANJA I SPEKTRI U DEFORMISANIM FILM-STRUKTURAMA

Realni kristali, za razliku od idealnih struktura, imaju granične površine. Narušenje simetrije je posledica postojanja izvesnih graničnih uslova. Sistemi koji imaju dve paralelne granične površine nazivaju se filmovima.

Posmatra se tanki film koji je u  $XY$  - ravni beskonačan, a u  $z$  - pravcu ima konačnu debljinu. Dopingovanjem (spaterovanjem) tankog filma primesnim atomima duž  $z$  - pravca sa obe granične površine dobija se film sa narušenom translacionom simetrijom. Pretpostavlja se da je u nedopingovanoj matrici duž  $z$ -ose locirano  $N_z$  atoma i da su torzione konstante  $C_{\alpha\beta}$  zanemarljive u odnosu na konstante istezanja  $C_{\alpha\alpha}$ .

Parametri elementarne ćelije nedopingovanog filma su:  $a_x = a_y = a$  i  $a_z = 3a$  (slika 3.1).



Slika 3.1:  $n_z$  - indeks rešetke duž  $z$ -pravca i  $n_z \in (0, 1, 2, \dots, N_z)$

Hamiltonijan fononskog sistema u aproksimaciji najbližih suseda ima standardan oblik:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \vec{n}} \frac{(p_{\vec{n}}^{\alpha})^2}{M_{\vec{n}}} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \vec{n}, \vec{\lambda}} C_{\vec{n}}^{\alpha\alpha} (u_{\vec{n}}^{\alpha} - u_{\vec{n}-\vec{\lambda}}^{\alpha})^2 \quad (3.1)$$

Prilikom spaterovanja ubačeni atomi se razmeštaju duž  $z$  - ose zato što im je u tom pravcu tako energetski najpogodnije. Zbog toga će masa atoma zavistiti od njegovog položaja, odnosno od indeksa rešetke u  $z$  - pravcu, ali ne i u  $x$  i  $y$  - pravcima:

$$M_{\vec{n}} \equiv M_{n_x, n_y, n_z} = M_{n_z}$$

Isto važi i za konstante istežanja:

$$C_{\vec{n}}^{\alpha\alpha} \equiv C_{\alpha\alpha, n_x, n_y, n_z} = C_{\alpha\alpha, n_z}$$

Ako se posmatra  $n$  -ti atom i njegova dva najbliža suseda, hamiltonijan dobija oblik:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \vec{n}} \frac{(p_{\vec{n}}^{\alpha})^2}{M_{n_z}} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \vec{n}} C_{\alpha\alpha, n_z} [(u_{\vec{n}}^{\alpha} - u_{\vec{n}-1}^{\alpha})^2 + (u_{\vec{n}}^{\alpha} - u_{\vec{n}+1}^{\alpha})^2]$$

S obzirom na opisani model (postojanje dveju graničnih površina), on se može napisati kao zbir površinskog ( $H_P$ ) i zapreminskog ( $H_Z$ ) hamiltonijana:

$$H = H_P + H_Z \quad (3.2)$$

$H_P$  opisuje granične površine ( $n_z = 0, N_z$ ), a zapreminski unutrašnje slojeve filma. Zbog odsustva slojeva  $n_z = -1$  i  $n_z = N_z + 1$ , odgovarajući fononski pomeraji biće jednaki nuli:

$$u_{\alpha, n_x, n_y, -1} = u_{\alpha, n_x, n_y, N_z+1} = 0; \quad C_{\alpha\alpha, -1} = C_{\alpha\alpha, N_z+1} \neq 0$$

pa će hamiltonijani  $H_P$  i  $H_Z$  imati oblik:

$$\begin{aligned} H_P = \frac{1}{4} \sum_{\alpha, n_x, n_y} \{ & C_{\alpha\alpha, 0} [(u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x-1, n_y, 0})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x+1, n_y, 0})^2 + \\ & + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x, n_y-1, 0})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x, n_y+1, 0})^2 + \\ & + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0} - u_{\alpha, n_x, n_y, 1})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, 0})^2] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + C_{\alpha\alpha, N_z} \left[ (u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x-1, n_y, N_z})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x+1, n_y, N_z})^2 + \right. \\
& + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x, n_y-1, N_z})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x, n_y+1, N_z})^2 + \\
& \left. + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_z} - u_{\alpha, n_x, n_y, N_z-1})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, N_z})^2 \right] \} \\
H_Z = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha, n_x, n_y, n_z} \frac{(p_{\alpha, n_x, n_y, n_z})^2}{M_{n_z}} + \frac{1}{4} \sum_{n_z=1}^{N_z-1} C_{\alpha\alpha, n_z} \left[ (u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x-1, n_y, n_z})^2 + \right. \\
& + (u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x+1, n_y, n_z})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x, n_y-1, n_z})^2 + \\
& + (u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x, n_y+1, n_z})^2 + (u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_z-1})^2 + \\
& \left. + (u_{\alpha, n_x, n_y, n_z} - u_{\alpha, n_x, n_y, n_z+1})^2 \right]
\end{aligned}$$

Koristeći Hajzenbergove jednačine za  $u$  i  $p$ :

$$i\hbar \dot{u}_{\vec{m}}^\beta = [u_{\vec{m}}^\beta, H]; \quad i\hbar \dot{p}_{\vec{m}}^\beta = [p_{\vec{m}}^\beta, H]; \quad \vec{m} \in (m_x, m_y, m_z)$$

i uzimajući u obzir komutacione relacije za operatore pomeraja  $u$  i impulsa  $p$ :

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

dobija se sistem od  $N_z+1$  diferencijalno-diferencne jednačine za fononske pomeraje:

1) za  $n_z = 0$

$$\begin{aligned}
\ddot{u}_{\beta, m_x, m_y, 0} = & \frac{C_{\beta\beta, 0}}{M_0} (u_{\beta, m_x+1, m_y, 0} + u_{\beta, m_x-1, m_y, 0} - 5u_{\beta, m_x, m_y, 0} + \\
& + u_{\beta, m_x, m_y+1, 0} + u_{\beta, m_x, m_y-1, 0} + u_{\beta, m_x, m_y, 1}) + \\
& + \frac{C_{\beta\beta, 1}}{2M_0} (u_{\beta, m_x, m_y, 1} - u_{\beta, m_x, m_y, 0}) - \frac{C_{\beta\beta, -1}}{2M_0} u_{\beta, m_x, m_y, 0}
\end{aligned} \tag{3.3}$$

2) za  $1 \leq n_z \leq N_z - 1$

$$\begin{aligned}
\ddot{u}_{\beta, m_x, m_y, m_z} = & \frac{C_{\beta\beta, m_z}}{M_{m_z}} \left( u_{\beta, m_x+1, m_y, m_z} + u_{\beta, m_x-1, m_y, m_z} - 2u_{\beta, m_x, m_y, m_z} + \right. \\
& \left. + u_{\beta, m_x, m_y+1, m_z} + u_{\beta, m_x, m_y-1, m_z} - 2u_{\beta, m_x, m_y, m_z} \right) + \\
& + \frac{C_{\beta\beta, m_z}}{2M_{m_z}} \left( u_{\beta, m_x, m_y, m_z+1} + u_{\beta, m_x, m_y, m_z-1} - 2u_{\beta, m_x, m_y, m_z} \right) + \quad (3.4) \\
& + \frac{C_{\beta\beta, m_z+1}}{2M_{m_z}} \left( u_{\beta, m_x, m_y, m_z+1} - u_{\beta, m_x, m_y, m_z} \right) + \\
& + \frac{C_{\beta\beta, m_z-1}}{2M_{m_z}} \left( u_{\beta, m_x, m_y, m_z-1} - u_{\beta, m_x, m_y, m_z} \right)
\end{aligned}$$

3) za  $n_z = N_z$

$$\begin{aligned}
\ddot{u}_{\beta, m_x, m_y, N_z} = & \frac{C_{\beta\beta, N_z}}{M_{N_z}} \left( u_{\beta, m_x+1, m_y, N_z} + u_{\beta, m_x-1, m_y, N_z} - 5u_{\beta, m_x, m_y, N_z} + \right. \\
& \left. + u_{\beta, m_x, m_y+1, N_z} + u_{\beta, m_x, m_y-1, N_z} + u_{\beta, m_x, m_y, N_z-1} \right) - \quad (3.5) \\
& - \frac{C_{\beta\beta}}{2M_{N_z}} u_{\beta, m_x, m_y, N_z} + \frac{C_{\beta\beta, N_z-1}}{2M_{N_z}} \left( u_{\beta, m_x, m_y, N_z-1} - u_{\beta, m_x, m_y, N_z} \right)
\end{aligned}$$

Rešenje sistema jednačina (3.3-5) se traži u obliku proizvoda nepoznate funkcije u  $z$ -pravcu i ravnih harmonijskih talasa u  $XY$ -ravnima:

$$u_{\beta, m_x, m_y, m_z} = \sum_{k_x, k_y} \Phi_{\beta, m_z} e^{ia(k_x m_x + k_y m_y) - i\omega t} \quad (3.6)$$

Nalaženjem odgovarajućih izvoda i njihovim ubacivanjem u jednačinu (3.4) dobija se diferencna jednačina za amplitude  $\Phi_{\alpha, n_z}$  (pri tome se vrše prelazi  $C_{\beta\beta} \rightarrow C_{\alpha\alpha}$ ;  $m_x, m_y, m_z \rightarrow n_x, n_y, n_z$ ):

$$\begin{aligned}
\Phi_{\alpha, n_z} \left\{ \frac{4C_{\alpha\alpha, n_z}}{M_{n_z}} \left[ \sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} \right] - \omega^2 \right\} = \\
= \frac{C_{\alpha\alpha, n_z}}{2M_{n_z}} (\Phi_{\alpha, n_z+1} + \Phi_{\alpha, n_z-1} - 2\Phi_{\alpha, n_z}) + \\
+ \frac{C_{\alpha\alpha, n_z+1}}{2M_{n_z}} (\Phi_{\alpha, n_z+1} - \Phi_{\alpha, n_z}) + \frac{C_{\alpha\alpha, n_z-1}}{2M_{n_z}} (\Phi_{\alpha, n_z-1} - \Phi_{\alpha, n_z})
\end{aligned} \quad (3.7)$$

koja važi za  $n_z = 1, 2, 3, \dots, N_z - 1$ .

Za  $n_z = 0$  dobija se prva (gornja) granična jednačina:

$$\begin{aligned}
2\Phi_{\alpha, 0} \left\{ \omega^2 M_0 - 4C_{\alpha\alpha, 0} \left[ \sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} \right] \right\} + C_{\alpha\alpha, 0} (\Phi_{\alpha, 1} - 2\Phi_{\alpha, 0}) + \\
+ C_{\alpha\alpha, 1} (\Phi_{\alpha, 1} - \Phi_{\alpha, 0}) - C_{\alpha\alpha, -1} \Phi_{\alpha, 0} = 0
\end{aligned} \quad (3.8)$$

a za  $n_z = N_z$  druga (donja) granična jednačina:

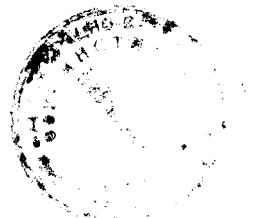
$$\begin{aligned}
2\Phi_{\alpha, N_z} \left\{ \omega^2 M_{N_z} - 4C_{\alpha\alpha, N_z} \left[ \sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} \right] \right\} + C_{\alpha\alpha, N_z} (\Phi_{\alpha, N_z-1} - 2\Phi_{\alpha, N_z}) + \\
+ C_{\alpha\alpha, N_z-1} (\Phi_{\alpha, N_z-1} - \Phi_{\alpha, N_z}) - C_{\alpha\alpha, N_z+1} \Phi_{\alpha, N_z} = 0
\end{aligned} \quad (3.9)$$

Postupak određivanja dozvoljenih fononskih stanja na osnovu gornjih jednačina je vrlo složen. Iz tog razloga se vrši prelaz na kontinuum (kontinualna aproksimacija), tj. prelaz sa diskretnih na kontinualne promenljive i odgovarajuće veličine se razvijaju u Tajlorov red.

$$n_z \longrightarrow z; \quad \Phi_{\alpha, n_z} \longrightarrow \Phi_{\alpha}(z); \quad M_{n_z} \longrightarrow M(z); \quad C_{\alpha\alpha, n_z} \longrightarrow C_{\alpha}(z)$$

Nakon prelaska na kontinuum, zamenom diskretnih veličina kontinualnim i ubacivanjem u diferencnu jednačinu (3.7) ona prelazi u diferencijalnu jednačinu drugog reda:

$$\frac{d^2 \Phi_{\alpha}(z)}{dz^2} + \frac{1}{C_{\alpha}(z)} \frac{d\Phi_{\alpha}(z)}{dz} \frac{dC_{\alpha}(z)}{dz} - \left[ \frac{a^2 k^2}{a_z^2} - \frac{M(z)}{C_{\alpha}(z) a_z^2} \omega^2 \right] \Phi_{\alpha}(z) = 0 \quad (3.10)$$



Granične jednačine (3.8 i 9) u ovom postupku se moraju odbaciti, jer se njihovim obračunom, kao što je to već pre pokazano, dobijaju rezultati koji protivureče eksperimentalnim činjenicama o promeni fizičkih osobina sa debljinom filma.

Redukovana masa koja mora da zameni masu osnovne matrice (zbog spaterovanja, tj. nagomilavanja stranih atoma oko atoma osnovne matrice) je:

$$\frac{1}{M(z)} = \frac{1}{\mu_m} + \frac{n(z)}{\mu_s}$$

$\mu_m$  - masa osnovne matrice

$\mu_s$  - masa spaterovanih atoma

$n(z)$  - broj spaterovanih atoma

Pošto ubačeni atomi obrazuju "grozdove", pretpostavljamo da imamo paraboličnu deformaciju mase. S obzirom na simetričan slučaj spaterovanja biće:

$$M(z) = A + B \left( z - \frac{L}{2} \right)^2$$

Konstante  $A$  i  $B$  se određuju iz graničnih uslova:

$$z = 0 : \quad M(0) = \frac{\mu_{ms}}{\mu_m + \mu_s}$$

$$z = L : \quad M(L) = \frac{\mu_{ms}}{\mu_m + \mu_s}$$

$$z = \frac{L}{2} : \quad M\left(\frac{L}{2}\right) = \mu_m$$

Znači, na granicama je redukovana masa najmanja a u centru filma postaje jednaka masi osnovne matrice.

Tako se dobijaju  $A$  i  $B$ :

$$A = \mu_m ; \quad B = -\frac{4\mu_m}{L^2} \left( 1 + \frac{\mu_s}{n\mu_m} \right)^{-1}$$

pa je:

$$M(z) = \mu_m \left[ 1 - \rho_M^{-1} \left( 2\frac{z}{L} - 1 \right)^2 \right] ; \quad \rho_M = 1 + \frac{\mu_s}{n\mu_m}$$

Spaterovanje osnovne matrice prouzrokuje i promenu konstante rešetke  $a_z \rightarrow a(z)$ :

$$a(z) = C + D \left( z - \frac{L}{2} \right)^2$$



Na osnovu graničnih uslova:

$$a(0) = a(L) = \frac{a_z}{n}; \quad a\left(\frac{L}{2}\right) = a_z$$

pa su  $C$  i  $D$ :

$$C = a_z; \quad D = \frac{4a_z}{L^2} \left(\frac{1}{n} - 1\right).$$

Tako je:

$$a(z) = a_z \left[1 - \frac{n-1}{n} \left(2\frac{z}{L} - 1\right)^2\right]$$

Takodje, spaterovanje prouzrokuje i promenu konstante istežanja:

$$C_{\alpha\alpha N_s} \longrightarrow C_\alpha(z); \quad C_\alpha(z) = \frac{\text{const}}{a^p(z)}$$

$p$  - stepen opadanja medjuatomskih potencijala sa rastojanjem.

$$C_\alpha(z) = C_\alpha \left[1 + p \frac{n-1}{n} \left(2\frac{z}{L} - 1\right)^2\right]$$

$C_\alpha$  - konstanta istežanja za nespaterovanu matricu.

Jednačinu (3.10) rešavamo pomoću smene:

$$\lambda\zeta = \frac{1}{2} - \frac{z}{L}$$

nakon čega se dobija:

$$\frac{1}{\lambda^2 L^2} \frac{d^2 \Phi_\alpha(z)}{d\zeta^2} + \frac{1}{C_\alpha(z)} \frac{1}{\lambda^2 L^2} \frac{d\Phi_\alpha(z)}{d\zeta} \frac{dC_\alpha(z)}{d\zeta} - \left[ \frac{a^2 k^2}{a^2(z)} - \frac{M(z)}{C_\alpha(z) a^2(z)} \omega^2 \right] \Phi_\alpha(z) = 0$$

Radi lakše analize koriste se usrednjene vrednosti za  $a(z)$  i  $C(z)$ :

$$\bar{a}_z \equiv \overline{a(z)} = a_z \frac{2n+1}{3n}$$

$$\bar{C} \equiv \overline{C_\alpha(z)} = \left(1 + p \frac{n-1}{3n}\right)$$

Zamenjivanjem ovih srednjih vrednosti:  $a_z \longrightarrow \bar{a}_z \equiv \bar{a}$ ;  $C_\alpha(z) \longrightarrow \overline{C_\alpha(z)} \equiv \bar{C}$  i

$$\frac{dC_\alpha(z)}{d\zeta} \longrightarrow \frac{d\bar{C}}{d\zeta} = 0$$

kao i izraza za deformaciju mase  $M(z)$ , umesto (3.10) dobijamo:

$$\frac{d^2\Phi}{d\zeta^2} + \left[ -\frac{\lambda^2 L^2}{\bar{a}} a^2 k^2 + \frac{\lambda^2 L^2 \mu_m \omega^2}{\bar{a}^2 \bar{C}} - \frac{4L^2 \lambda^4 \mu_m \rho_M^{-1} \omega^2}{\bar{a}^2 \bar{C}} \zeta^2 \right] \Phi = 0 \quad (3.11)$$

Pošto atomi u posmatranom filmu (duž  $z$  - pravca) predstavljaju sistem vezanih linearnih harmonijskih oscilatora, jednačinu (3.11) svodimo na Ermit-veberovu jednačinu:

$$\frac{d^2\Phi}{d\zeta^2} + (Q - \zeta^2)\Phi = 0 \quad (3.12)$$

gde je:

$$Q = \frac{L\Omega}{2\bar{a}} \left( \frac{\mu_m}{\bar{C}} \omega - \frac{q^2}{\omega} \right); \quad \zeta = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{1}{2} - \frac{z}{L} \right)$$

$$\lambda = \left( \frac{\bar{a}}{2L\omega} \sqrt{\frac{\bar{C}\rho_M}{\mu_m}} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad \Omega = \sqrt{\frac{\bar{C}\rho_M}{\mu_m}}; \quad q = ak$$

a izraz uz  $\zeta^2$  je proglašen jedinicom.

Da bi struktura bila stabilna, pomeraji atoma pri proizvoljnoj debljini filma moraju biti konačni. Zato  $Q$  mora da zadovoljava uslov:

$$Q = 2s + 1; \quad s = 0, 1, 2, \dots$$

Sa druge strane, to je kvantno-mehanički uslov konvergencije rešenja. Na osnovu tog uslova dobija se izraz za moguće frekvencije fonona:

$$\omega \equiv \omega_s(q) = \frac{\omega_0^{min}}{2} (2s + 1) \left\{ 1 + \left[ 1 + \frac{4q^2}{\mu_m (\omega_0^{min})^2 (2s + 1)^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (3.13)$$

Vidi se da su frekvencije fonona diskretne i da zavise od svih parametara sistema ( $L, n, p, \mu_m, \mu_s, a_z$ ).

Minimalne vrednosti frekvencija se dobijaju za  $q = 0$  i  $s = 0$ :

$$\omega_0^{min} = \frac{2\bar{a}\bar{C}}{\mu_m L\Omega}$$

a pošto je  $L = N_z a_z$  dobijamo:

$$\omega_0^{min} = \frac{2g}{N_z} \left( \frac{G}{\rho_M} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{C_{\alpha\alpha}}{\mu_m}} \quad (3.14)$$

pri čemu su:

$$g = \frac{2n+1}{3n}; \quad G = 1 + p \frac{n-1}{3n}$$

a  $N_z$  je broj slojeva u  $z$ -pravcu kristalne strukture.

Analizom izraza (3.14) može se uočiti da fononski gep zavisi od debljine filma ( $\omega_0^{min} \sim N_z^{-1}$ , tj. opada sa njenim povećanjem), ali da zavisi i od parametara spaterovanja (preko  $G$  i  $g$ ).

Aktivaciona temperatura za fonone (minimalna temperatura za ekscitaciju fonona) se dobija za  $\alpha = z$ , jer je u  $z$ -pravcu konstanta rešetke najveća, pa je  $C_{zz} \ll C_{xx}, C_{yy}$ :  $\hbar\omega_0^{min} = k_B T$ , tj.

$$T_{ac}(z) = \frac{\hbar}{k_B} \frac{2g}{N_z} \left( \frac{G}{\rho_M} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{C_{zz}}{\mu_m}}$$

Pošto se ne znaju vrednosti za Hukove konstante istezanja:

$$\sqrt{\frac{C_{zz}}{\mu_m}} = \frac{v_z}{a_z}$$

$v_z$  - brzina zvuka u pravcu  $z$ -ose i

$$v_z = v_0 \cdot 10^3 \text{ m/s}; \quad v_0 \in (1 \div 5)$$

$$a_z = a_0 \cdot 10^{-10} \text{ m}; \quad a_0 = \begin{cases} \approx 12 & \text{za keramike} \\ 3 \div 5 & \text{za metale} \end{cases}$$

pa se za aktivacionu temperaturu dobija:

$$T_{ac}(z) = \frac{\hbar}{k_B} \frac{2g}{N_z \rho_M^{1/2}} 10^{12} \frac{v_0}{a_0} [K] \quad (3.15)$$

Iz ovog izraza se lako vidi da aktivaciona temperatura opada sa porastom debljine filma, a spaterovanjem tog filma se postiže pojačanje tog efekta (još viša aktivaciona temperatura).

Ispitujući i upoređujući fononske spektre i stanja u idealnim i film - strukturama došlo se do sledećih osnovnih razlika i zaključaka:

1. Mehaničke vibracije u idealnim beskonačnim strukturama su ravni talasi u svim pravcima, dok u tankim filmovima predstavljaju spoj stojećih talasa u  $z$  - pravcu i ravnih talasa u  $XY$  ravnima.
2. Amplituda fononskih pomeraja u filmovima zavisi od debljine filma i  $\sim 10^4 \sqrt{2/N_z}$  puta je veća nego u idealnim strukturama. To znači da se tu ima veći elastični "manevarski prostor", bez kidanja medjuatomskih veza, što vodi većoj mehaničkoj otpornosti i višoj tački topljenja kod filmova u odnosu na masene uzorke.
3. Sve tri akustičke frekvencije u masenim strukturama teže nuli kada  $k \rightarrow 0$ , dok u tankom filmu teže nekoj minimalnoj vrednosti koja zavisi od debljine filma. To znači da fononi u tankim strukturama poseduju energetski gep. Za njihovo pobudjivanje treba uložiti energiju ili ih zagrevati do određene aktivacione temperature  $T_{ac}$ , što znači da se sistem do  $T_{ac}$  ponaša kao "zamrznut", tj. fononi nisu prisutni.
4. Iz dobijenog frekventnog spektra fonona vidi se da ni jedna od frekvencija ne teži nuli kada talasni vektor teži nuli, tj. primenjena masena deformacija i postojanje graničnih površina ne dopuštaju pojavu akustičkih fonona.
5. Dopingom se postiže viša aktivaciona temperatura u odnosu na nedeformisane filmove. Ova temperatura zavisi od načina spaterovanja (distribucije masa) i broja spaterovanih atoma. Kod idealnih - neograničenih struktura  $T_{ac} = 0 K$ .
6. Razlike u fononskim spektrima između idealnih i film-struktura smanjuju se sa povećanjem debljine filma i kada  $N_z \rightarrow \infty$ , one nestaju.

## 4. TERMODINAMIKA FONONA U STRUKTURAMA SA NARUŠENOM TRANSLACIONOM SIMETRIJOM

Rešenje Ermit-Weberove jednačine (3.12) je oblika:

$$\Phi_s^\alpha(\zeta) = A_s e^{\zeta^2/2} H_s(\zeta)$$

uz uslove  $Q = 2s + 1$ ;  $s = 0, 1, 2, \dots$

Uvrštavanjem tog rešenja u izraz (3.6), te prelaskom u reprezentaciju druge kvantizacije:  $(u, \dot{u}) \rightarrow (b, b^\dagger)$  hamiltonijan sistema svodi se na dijagonalnu formu:

$$H = \sum_{k_x, k_y, s} \left( b_{k_x, k_y, s}^\dagger b_{k_x, k_y, s} + \frac{1}{2} \right) E_s(k_x, k_y)$$

gde je  $E_s(k_x, k_y) = \hbar\omega_s(k_x, k_y)$ , što predstavlja zakon disperzije fonona u posmatranoj strukturi.

Ovaj izraz može da se napiše u sledećoj formi koja je pogodna za ispitivanje termodinamičkog ponašanja sistema:

$$E_s(k) = E_s \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{a^2 k^2}{q_s^2}} \right)$$

gde su:  $q_s = E_s a_z (\hbar v_z)^{-1}$ ;  $E_s = \frac{1}{2} \hbar \omega_s(0)$ , a  $\omega_s(0)$  je definisano formulom (3.13) u prethodnoj glavi.

Unutrašnja energija posmatranog fononskog sistema biće računata na osnovu standardne formule:

$$U = 3 \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) \left\{ \exp \left[ \frac{E(\vec{k})}{\theta} \right] - 1 \right\}^{-1}; \quad \theta = k_B T$$

S obzirom na specifičnost modelne strukture i učinjenu kontinualnu transformaciju, unutrašnju energiju sistema račun ćemo tako što ćemo sa sume preći na integral na osnovu pravila:

$$\frac{1}{N_x N_y (N_z + 1)} \sum_{k_x, k_y, k_z} F_{k_x k_y} \longrightarrow \frac{a^2}{(2\pi)^2 k_z^{max}} \int dk_x dk_y dk_z F(k_x, k_y)$$

U ovom integralu ćemo preći na cilindrične koordinate:

$$\begin{aligned} \sum_{k_x, k_y, k_z} F_{k_x k_y} &\longrightarrow \frac{3a^3}{4\pi^3} N_x N_y (N_z + 2) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{k_z^{max}} dk_z \int_0^{k_z^{max}} k F(k) dk = \\ &= \frac{a^2}{2\pi} N_f \int_0^{k_z^{max}} k F(k) dk \end{aligned}$$

jer je:

$$k_z^{max} = \frac{N_z + 1}{N_z + 2} \frac{\pi}{a_z}; \quad k_{max} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{2}; \quad N_f = N_x N_y (N_z + 1)$$

Na taj način izraz za unutrašnju energiju prelazi u:

$$U_{df} = \frac{3}{2\pi} N_f q_s^2 E_s (I_1 + I_2) \quad (4.1)$$

gde su:

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^{x_m} \frac{x dx}{\exp\left[\frac{E_s}{\theta}(1 + \sqrt{1 + x^2})\right] - 1}; \quad I_2 = \int_0^{x_m} \frac{x \sqrt{1 + x^2} dx}{\exp\left[\frac{E_s}{\theta}(1 + \sqrt{1 + x^2})\right] - 1} \\ x &= \frac{a}{q_s} k; \quad x_m = \frac{2\pi}{q_s} \sqrt{2} \end{aligned}$$

Smenom integracione promenljive:

$$\varepsilon = E_s (1 + \sqrt{1 + x^2})$$

ovi integrali se svode na:

$$I_1 = \frac{1}{E_s^2} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{e^{\varepsilon/\theta} - 1} - \frac{1}{E_s} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \frac{d\varepsilon}{e^{\varepsilon/\theta} - 1} \quad (4.2)$$

$$I_2 = \frac{1}{E_s^3} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\varepsilon/\theta} - 1} - \frac{2}{E_s^2} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{e^{\varepsilon/\theta} - 1} + \frac{1}{E_s} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \frac{d\varepsilon}{e^{\varepsilon/\theta} - 1} \quad (4.3)$$

pri čemu su granice integracije:

$$\varepsilon_1 = 2 E_s; \quad \varepsilon_2 = E_s \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{8\pi^2}{q_s^2}} \right)$$

U izrazima (4.2) i (4.3) figurišu podintegralne funkcije istog tipa koje se mogu izraziti preko geometrijske progresije:

$$\frac{1}{e^\xi - 1} = \sum_{\nu=1}^{\infty} e^{-\nu\xi}$$

Nakon ove zamene i višestruke parcijalne integracije odgovarajućih integrala, ovi izrazi dobijaju konačnu formu:

$$I_1 = \left(\frac{\theta}{E_s}\right)^2 \left[ Z_2\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) - Z_2\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right) + \frac{\varepsilon_1}{\theta} Z_1\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) - \frac{\varepsilon_2}{\theta} Z_1\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right) \right] + \frac{\theta}{E_s} \left[ Z_1\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right) - Z_1\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) \right]$$

$$I_2 = \left(\frac{\theta}{E_s}\right)^3 \left[ \left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right)^2 Z_1\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) - \left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right)^2 Z_1\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right) + 2\frac{\varepsilon_1}{\theta} Z_2\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) - 2\frac{\varepsilon_2}{\theta} Z_2\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right) + \right. \\ \left. + 2Z_3\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) - 2Z_3\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right) \right] - \left(\frac{\theta}{E_s}\right)^2 \left[ \frac{\varepsilon_1}{\theta} Z_1\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) - \frac{\varepsilon_2}{\theta} Z_1\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right) + \right. \\ \left. + Z_2\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) - Z_2\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right) \right] + \frac{\theta}{E_s} \left[ Z_1\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) - Z_1\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right) \right]$$

U ovim izrazima figurišu Rimanove zeta-funkcije:

$$Z_r(\xi) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu^{-r} e^{-\nu\xi}; \quad r = 1, 2, 3, \dots$$

Zamenom nadjenih integrala u (4.1) dobijamo:

$$U_{df} = \frac{3}{2\pi} N_f q_s^2 \theta \left\{ 2 \left(\frac{\theta}{E_s}\right)^2 \left[ Z_3\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) - Z_3\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{\theta}{E_s} \left[ \left(2\frac{\varepsilon_1}{E_s} + 1\right) Z_2\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) - \left(2\frac{\varepsilon_2}{E_s} + 1\right) Z_2\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right) \right] + \right. \\ \left. + \left(\frac{\varepsilon_1^2}{E_s^2} - \frac{\varepsilon_1}{E_s} + 2\right) Z_1\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) - \left(\frac{\varepsilon_2^2}{E_s^2} - \frac{\varepsilon_2}{E_s} + 2\right) Z_1\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right) \right\} \quad (4.4)$$

Ovo predstavlja izraz za unutrašnju energiju fononskog podsistema u film-strukturama sa narušenom translacionom simetrijom u funkciji promene temperature.

Za posmatrani model, kao i u prethodnoj glavi, uzećemo tipične vrednosti parametara:  $v_z = 3 \cdot 10^3$  m/s,  $a = 4 \cdot 10^{-10}$  m,  $p = 12$ ,  $n = 3$ ,  $\rho_M^{-1} = 0.83$  i na osnovu toga uporediti  $\varepsilon_1$  i  $\varepsilon_2$ :

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \approx 1.9 N_z$$

Kako i tanki filmovi sadrže relativno veliki broj slojeva ( $N_z \gg 1$ ), to jasno slede procene:

$$\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2; \quad Z_r\left(\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) \gg Z_r\left(\frac{\varepsilon_2}{\theta}\right)$$

Na osnovu ovoga možemo izraz (4.4) da uprostimo:

$$U_{df} = \frac{3}{2\pi} N_f q_0^2 E_0 \left[ 2\left(\frac{\theta}{E_0}\right)^3 Z_3\left(\frac{\Delta}{\theta}\right) + 5\left(\frac{\theta}{E_0}\right)^2 Z_2\left(\frac{\Delta}{\theta}\right) + 4\frac{\theta}{E_0} Z_1\left(\frac{\Delta}{\theta}\right) \right]$$

gde je:

$$\Delta = 2 E_0; \quad E_0 \equiv E_s(s = 0)$$

Kao što je u uvodnom delu bilo rečeno, jedna od najvažnijih karakteristika termodinamičkog ponašanja sistema je specifična toplota, jer se iz nje može videti fononski udeo.

Specifičnu toplotu za posmatranu film-strukturu naći ćemo koristeći standardan izraz:

$$C_V = \frac{1}{N_f} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{k_B}{N_f} \frac{\partial U}{\partial \theta}$$

Nakon nalaženja odgovarajućih izvoda dobijamo konačan izraz za traženu specifičnu toplotu:

$$C_V = \frac{3}{\pi} k_B q_0^2 \left[ 2\frac{\Delta}{\theta} (e^{\Delta/\theta} - 1)^{-1} + 7Z_1\left(\frac{\Delta}{\theta}\right) + 7\frac{\theta}{E_0} Z_2\left(\frac{\Delta}{\theta}\right) + 3\left(\frac{\theta}{E_0}\right)^2 Z_3\left(\frac{\Delta}{\theta}\right) \right] \quad (4.5)$$

Ovaj izraz analiziraćemo u dva granična slučaja temperaturske oblasti:  
a) za niske temperature ( $\theta \ll E_0$ ):

$$(e^{\Delta/\theta} - 1)^{-1} \approx e^{-\Delta/\theta}$$

pa je:

$$C_V \approx \frac{6}{\pi} k_B q_0^2 \frac{E_0}{\theta} e^{-\Delta/\theta}$$



što se u donjem graničnom slučaju svodi na:

$$C_V(\theta \rightarrow 0) = \frac{12}{\pi} k_B q_0^2 \lim_{\delta \rightarrow \infty} \delta e^{-2\delta} = 0; \quad (\delta = E_0/\theta)$$

b) za visoke temperature ( $\theta \gg E_0$ ):

$$(e^{\Delta/\theta} - 1)^{-1} \approx \frac{\theta}{\Delta}$$

pa je:

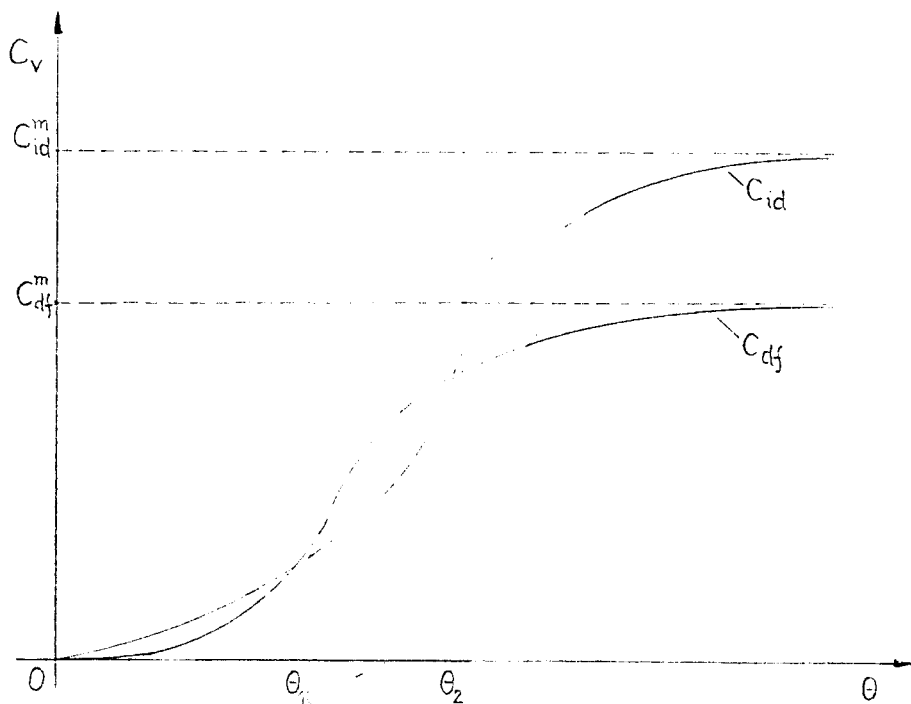
$$C_V \approx \frac{6}{\pi} k_B q_0^2 \frac{\Delta}{\theta} (e^{\Delta/\theta} - 1)^{-1}$$

što se u gornjem graničnom slučaju svodi na:

$$C_V(\theta \gg 0) = \frac{6}{\pi} k_B q_0^2 \equiv C_V^m$$

Iz ovih analiza se vidi da je vodeći temperaturski član ponašanja specifične toplote zapravo prvi sabirak u srednjoj zagradi izraza (4.5) i na niskim i na visokim temperaturama, a da ostali sabirci imaju udela u srednje temperaturskom intervalu.

Grafički prikaz fononskog udela u specifičnoj toploti posmatrane strukture dat je na slici 4.1.



Slika 4.1

Poznato je da i specifična toplota idealnih struktura teži nuli kada temperatura teži nuli, ali prema zakonu  $\theta^3$ . Sprovedene analize su pokazale da je kod deformisanih film-struktura ova zakonitost oblika  $\theta^{-1} \exp(-\Delta/\theta)$ , što znači da kod njih specifična toplota brže opada sa temperaturom.

U oblasti visokih temperatura specifična toplota idealnih struktura sa porastom temperature mnogo brže raste i svoju saturaciju dostiže na višim vrednostima ( $C_{id}^m > C_{df}^m$ ) i na višim temperaturama, dok kod analiziranih film-struktura ona saturira znatno "pre" i znatno "brže". Na osnovu ovoga može se očekivati da krive  $C_V$  (idealno) i  $C_V$  (filma) imaju dve presečne tačke ( $\theta_1$  i  $\theta_2$ ) koje temperatursku oblast dele u tri intervala. U niskotemperaturskoj oblasti ( $0 < \theta < \theta_1$ ) i u visokotemperaturskoj oblasti ( $\theta > \theta_2$ ) specifična toplota filma niža je od specifične toplote idealne strukture. To znači da je u ovim oblastima zagrevanja filma teže nego masivnih struktura, odnosno da se za zagrevanje filmova mora uložiti veća energija nego za zagrevanje "debelih" uzoraka do istih temperatura. U srednjetemperaturskom intervalu situacija je potpuno obrnuta, tj. zagrevanje filma je lakše nego praktično neograničenih struktura.

Na velične  $\theta_1, \theta_2$ , i  $C_V^m$  utiču prvenstveno granice sistema (konačna debljina filma), ali dosta bitno i translaciona asimetrija rasporeda masa (način i vrsta spaterovanja).

## 5. ZAKLJUČAK

Na osnovu analize fononskih stanja i spektara u film-strukturama sa narušenom translacionom simetrijom, došlo se do sledećih zaključaka:

1. Mehaničke vibracije u idealnim beskonačnim strukturama su ravni talasi u svim smerovima, a u tankim deformisanim filmovima su spoj stojećih talasa u  $z$ -pravcu i ravnih talasa u  $XY$  ravnima.
2. Kod film-struktura je veći elastični "manevarski prostor", bez kidanja međuatomskih veza, nego u idealnim strukturama. Zbog toga je veća mehanička otpornost i viša tačka topljenja kod film-struktura u odnosu na masivne uzorke.
3. Zato što sve tri akustičke frekvencije u masivnim strukturama teže nuli kada  $k \rightarrow 0$  a u tankom filmu teže nekoj minimalnoj vrednosti (koja zavisi od debljine i načina spaterovanja filma), fononi u tankim strukturama imaju energetski gep. Zbog toga za njihovo pobudjivanje treba uložiti energiju ili ih zagrevati do neke aktivacione temperature  $T_{ac}$ , što znači da se sistem do  $T_{ac}$  ponaša kao "zamrznut" (fononi nisu prisutni, odnosno, fononi akustičkog tipa su prigušeni sve do  $T_{ac}$ ).

Na osnovu termodinamičke analize u deformisanim film-strukturama zaključuje se da:

1. Specifična toplota u oblasti niskih temperatura teži nuli kada temperatura teži nuli, a u oblasti visokih temperatura specifična toplota teži nekoj maksimalnoj vrednosti kada je temperatura mnogo veća od nule.
2. Kod idealnih struktura specifična toplota teži nuli kada temperatura teži nuli po zakonu  $\theta^3$ , a u deformisanim film-strukturama specifična toplota brže opada sa temperaturom po zakonu  $\theta^{-1} \exp(-\Delta/\theta)$ .
3. U oblasti visokih temperatura specifična toplota sa porastom temperature teži znatno većim saturacionim vrednostima, dok kod analiziranih film-struktura specifična toplota saturira na nižim temperaturama (brže) i sa nižim vrednostima.
4. Pri niskim i visokim temperaturama specifična toplota film-struktura je niža od specifične toplote idealnih struktura. Zato se za zagrevanje filmova mora uložiti veća energija nego za zagrevanje masivnih uzoraka do istih temperatura.
5. Pri srednjim temperaturama je situacija obrnuta: za zagrevanje filma je potrebno uložiti manje energije nego kod praktično neograničenih struktura.

Zbog svega toga se može zaključiti da se kod deformisanih film-struktura mogu ostvariti povoljniji superprovodni uslovi nego kod idealnih (neograničenih, tj. masivnih) uzoraka, odnosno da je jedan od vrlo bitnih uslova pojave visokotemperaturske superprovodnosti - upravo sitnozrnasta (ograničena) struktura bakar-oksidnih keramika.

## 6. LITERATURA

- [1] J.P.Šetrajić, *O problemu superfluidnog transfera u kondenzovanoj materiji*, Dr disertacija, PMF IF, N.Sad 1985.
- [2] B.S.Tošić, *Statistička fizika*, PMF IF, Novi Sad 1978.
- [3] Ch.Kittel, *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Sav.Admin. Beograd 1970.
- [4] A.S.Davydov, *Teoriya tverdogo tela*, Nauka, Moskva 1976.
- [5] L.I.Šif, *Kvantna mehanika*, V.Karadžić, Beograd 1968.
- [6] M.Pantić, *Fononska stanja u strukturama sa narušenom simetrijom*, Mr teza, FF PMF Beograd 1993.
- [7] N.Ashcroft, N.Mermin, *Fizika tverdogo tela*, Mir, Moskva 1979.
- [8] M.P.I.Kaganov and I.M.Lifshits, *Quasi-Particles*, Mir, Moskva 1979.
- [9] B.S.Tošić, J.P.Šetrajić, D.Lj.Mirjanić, Z.V.Bundalo, *Physica A* **184** (1992) 354