Zbornik radova 50. Konferencije za ETRAN, Beograd, 6-8. juna 2006, tom IV
Proc. 50th ETRAN Conference, Belgrade, June 6-8, 2006, Vol. IV

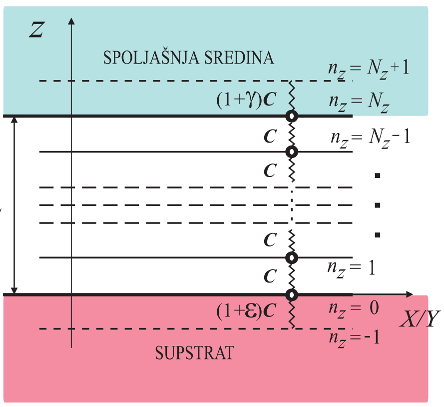
DEBAJEVI PARAMETRI U KRISTALNOM NANOFILMU

J. P. Šetrajčić, V. M. Zorić, *Departman za fiziku PMF, Univerzitet u Novom Sadu*
D. I. Ilić, *Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu*
S. M. Vučenović, D.Lj.Mirjanić *Medicinski fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci*
S. K. Jaćimovski, *Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu*
V. D. Sajfert, *Tehnički fakultet „M.Pupin”, Univerzitet u Novom Sadu*

Sadržaj – *U radu su nađeni i analizirani energetski spektar fonona, tj. fononski zakon disperzije i gustina stanja fonona, kao i Debajeve frekvencije ultratankog kristalnog filma. Diskutovane su posledice njihovih promena na transportne osobine nanostrukturnih materijala, posebno na toplotnu i električnu provodnost.*

1. FONONI U KRISTALNIM FILMOVIMA

Kristalni filmovi predstavljaju ograničene kristalne strukture[1–3], gde je translaciona simetrija narušena duž pravca normalnog na film (z-pravac, sl.1).



Slika 1: *Model kristalnog nanofilma*

Posmatra se idealni[1] ultratanki film kubne kristalne strukture načinjen u/na supstratu nekim tehničko-tehnološkim postupkom (naparavanjem, spaterovanjem i sl.), čiji su osnovni kristalografski podaci [4–6]:

$$\begin{aligned}
&a_x = a_y = a_z = a\,; \quad n_{x,y} \in \{-N_{x,y}/2,\, +N_{x,y}/2\}\,;\\
&N_{x,y} \sim 10^8\,; \quad n_x \in \{0,\, +N_z\}\,; \quad N_z \sim 10\,;\\
&C^{\alpha,\beta}_{\vec{n},\vec{m}} = C^{\alpha,\alpha}_{\vec{n},\vec{m}} = C^{\alpha}_{\vec{n},\vec{n}\pm\vec{\lambda}} = C_{\vec{n},\vec{n}\pm\vec{\lambda}} = C_{n_z,n_z\pm1}\,;\\
&C_{N_z,N_{z+1}} = C_{N_{z+1},N_z} = (1+\gamma)C\,;\\
&C_{-1,0} = C_{0,-1} = (1+\varepsilon)C\,; \quad \varepsilon,\gamma \geq -1\,.
\end{aligned}$$

Na osnovu toga, o modelu se može zaključiti sledeće:

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

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

Konstante elastičnosti koje opisuju interakciju atoma graničnih površina sa spoljašnjim sredinama (supstrat i npr. vazduh), modifikovane su odgovarajućim koeficijentima ε i γ. Uzimajući u obzir dodatna uprošćenja $C_j = C$, ($j = 1, 2, \cdots, N_z-1, N_z$) i činjenicu da su slojevi za $n_z \leq -1$ i za $n_z \geq N_z+1$ odsutni, moramo obračunati to u sledećem:

$$\begin{aligned}
&u_{\alpha;n_x,n_y,j} = 0\,; \qquad -1 \geq j \ \wedge\ j \geq N_z+1\,;\\
&C_{-1} = (1+\varepsilon)\,C\,; \quad C_{N_z+1} = (1+\gamma)\,C\,.
\end{aligned}$$

S'obzirom na definisani model, hamiltonijan fononskog podsistema opisanog nanokristalnog filma u aproksimaciji najbližih suseda ima oblik [4,7,8]:

$$\begin{aligned}
H \equiv{}& \sum_{\alpha;\vec{n}} \frac{p^2_{\alpha;\vec{n}}}{2M} + V_{eff}\,;\\
V_{eff} ={}& \sum_{\alpha;n_x,n_y} \frac{C_\alpha}{4} \Big\{ \Big[2\,(1+\varepsilon)\,\big(u_{\alpha;n_x,n_y,0}\big)^2 + \\
&+ 2\,(1+\gamma)\,\big(u_{\alpha;n_x,n_y,N_z}\big)^2 + \\
&+ 2\,\big(u_{\alpha;n_x,n_y,1} - u_{\alpha;n_x,n_y,0}\big)^2 + \\
&+ 2\,\big(u_{\alpha;n_x,n_y,N_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,N_z-1}\big)^2 + \\
&+ \big(u_{\alpha;n_x+1,n_y,0} - u_{\alpha;n_x,n_y,0}\big)^2 + \\
&+ \big(u_{\alpha;n_x-1,n_y,0} - u_{\alpha;n_x,n_y,0}\big)^2 + \\
&+ \big(u_{\alpha;n_x,n_y+1,0} - u_{\alpha;n_x,n_y,0}\big)^2 + \\
&+ \big(u_{\alpha;n_x,n_y-1,0} - u_{\alpha;n_x,n_y,0}\big)^2 + \\
&+ \big(u_{\alpha;n_x+1,n_y,N_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,N_z}\big)^2 + \\
&+ \big(u_{\alpha;n_x-1,n_y,N_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,N_z}\big)^2 + \\
&+ \big(u_{\alpha;n_x,n_y+1,N_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,N_z}\big)^2 + \\
&+ \big(u_{\alpha;n_x,n_y-1,N_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,N_z}\big)^2 \Big] + \\
&+ \sum_{n_z=1}^{N_z-1} \Big[\big(u_{\alpha;n_x+1,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z}\big)^2 + \\
&+ \big(u_{\alpha;n_x-1,n_y,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z}\big)^2 + \\
&+ \big(u_{\alpha;n_x,n_y+1,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z}\big)^2 + \\
&+ \big(u_{\alpha;n_x,n_y-1,n_z} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z}\big)^2 \Big] + \\
&+ \sum_{n_z=1}^{N_z-2} \big(u_{\alpha;n_x,n_y,n_z+1} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z}\big)^2 + \\
&+ \sum_{n_z=2}^{N_z-1} \big(u_{\alpha;n_x,n_y,n_z-1} - u_{\alpha;n_x,n_y,n_z}\big)^2 \Big\}
\end{aligned} \tag{1}$$

Energetski spektri i stanja, biće potraženi metodom Grinovih funkcija [8,9]. U tu svrhu posmatra se dvovremenska temperaturska Grinova funkcija:

$$
\begin{aligned}
G^{\,\alpha}_{\vec{n},\vec{m}}(t-t') &\equiv \langle\langle u_{\alpha;\vec{n}}(t) \mid u_{\alpha;\vec{m}}(t')\rangle\rangle = \\
&= \Theta(t-t')\,\langle [u_{\alpha;\vec{n}}(t), u_{\alpha;\vec{m}}(t')]\rangle_0 \,,
\end{aligned} \tag{2}
$$

sa jednačinom kretanja [8,10]:

$$
\begin{aligned}
M\,\frac{d^2}{dt^2}\,G^{\,\alpha}_{\vec{n},\vec{m}}(t-t') &= -i\hbar\,\delta_{\vec{n},\vec{m}}\;\delta(t-t') + \\
+\;\frac{\Theta(t-t')}{i\hbar}\,&\langle[[p_{\alpha;\vec{n}}(t),\,H(t)\,]\,,\,u_{\alpha;\vec{m}}(t')]\rangle_0\,.
\end{aligned} \tag{3}
$$

Izračunavanjem odgovarajućih komutatora i primenom delimičnih Furije-transformacija (zbog narušenja translacione simetrije samo duž z-pravaca) dolazi se do sistema od N_z+1 homogenih diferencnih jednačina [5]:

$$
\begin{aligned}
(\varrho^{\alpha}_k-\varepsilon)\;G^{\alpha}_{0,m_z}+G^{\alpha}_{1,m_z} &= \mathcal{K}\,\delta_{0,m_z}\\
G^{\alpha}_{0,m_z}+\varrho^{\alpha}_k\,G^{\alpha}_{1,m_z}+G^{\alpha}_{2,m_z} &= \mathcal{K}\,\delta_{1,m_z}\\
G^{\alpha}_{1,m_z}+\varrho^{\alpha}_k\,G^{\alpha}_{2,m_z}+G^{\alpha}_{3,m_z} &= \mathcal{K}\,\delta_{2,m_z}\\
\cdot\qquad\quad\cdot\qquad\quad\cdot\qquad &\quad\cdot\\
\cdot\qquad\quad\cdot\qquad\quad\cdot\qquad &\quad\cdot\\
\cdot\qquad\quad\cdot\qquad\quad\cdot\qquad &\quad\cdot\\
G^{\alpha}_{n_z-1,m_z}+\varrho^{\alpha}_k G^{\alpha}_{n_z,m_z}+G^{\alpha}_{n_z+1,m_z} &= \mathcal{K}\,\delta_{n_z,m_z}\\
\cdot\qquad\quad\cdot\qquad\quad\cdot\qquad &\quad\cdot\\
\cdot\qquad\quad\cdot\qquad\quad\cdot\qquad &\quad\cdot\\
\cdot\qquad\quad\cdot\qquad\quad\cdot\qquad &\quad\cdot\\
G^{\alpha}_{N_z-3,m_z}+\varrho^{\alpha}_k G^{\alpha}_{N_z-2,m_z}+G^{\alpha}_{N_z-1,m_z} &= \mathcal{K}\,\delta_{N_z-2,m_z}\\
G^{\alpha}_{N_z-2,m_z}+\varrho^{\alpha}_k G^{\alpha}_{N_z-1,m_z}+G^{\alpha}_{N_z,m_z} &= \mathcal{K}\,\delta_{N_z-1,m_z}\\
G^{\alpha}_{N_z-1,m_z}+(\varrho^{\alpha}_k-\gamma)\;G^{\alpha}_{N_z,m_z} &= \mathcal{K}\,\delta_{N_z,m_z}
\end{aligned} \tag{4}
$$

gde su:

$$
\begin{aligned}
G^{\alpha}_{n_z,m_z} &\equiv G^{\alpha}_{n_z m_z}(k_x,k_y;\omega)\,;\\
\mathcal{K} &\equiv \frac{i\hbar}{2\pi C_\alpha}\,;\quad k\equiv\sqrt{k_x^2+k_y^2}\,;\\
\varrho^{\alpha}_k &\equiv \frac{\omega^2}{\Omega^2_\alpha}-4\sin^2\frac{ak_x}{2}-4\sin^2\frac{ak_y}{2}-2\,,
\end{aligned} \tag{5}
$$

dok je determinanta tog sistema jednačina sledećeg oblika:

$$
\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho)=
\begin{vmatrix}
\varrho-\varepsilon & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0\\
1 & \varrho & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0\\
0 & 1 & \varrho & \cdots & 0 & 0 & 0\\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot & \cdot\\
\cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot\\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot & \cdot\\
0 & 0 & 0 & \cdots & \varrho & 1 & 0\\
0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \varrho & 1\\
0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & \varrho-\gamma
\end{vmatrix}_{N_z+1} \tag{6}
$$

gde je $\varrho\equiv\varrho^{\alpha}_k$.

2. SPEKTRI FONONA U FILMU

Nalaženje spektra dozvoljenih fononskih energija, svodi se na odredjivanje korena (nula) determinante (6), odnosno rešavanje jednakosti:

$$
\begin{aligned}
&\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho;\varepsilon,\gamma)\equiv 0 \quad\Longrightarrow\\
&\quad\Longrightarrow\quad \varrho=\varrho_\nu(\varepsilon,\gamma)\,;\quad \nu=1,2,3,\,\dots,N_z+1\,.
\end{aligned} \tag{7}
$$

Ovaj zadatak u opštem slučaju nije analitički rešiv (može se rešiti numerički za zadate parametre: ε, γ i N_z). Kada su: $\varepsilon=\gamma=0$ (film sa slobodnim graničnim površima [1,2,11]), ovaj problem ima analitičko rešenje:

$$
\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho)=\varrho\,\mathcal{C}_{N_z}(\varrho)-\mathcal{C}_{N_z-1}(\varrho)\equiv\mathcal{C}_{N_z+1}(\varrho)\,, \tag{8}
$$

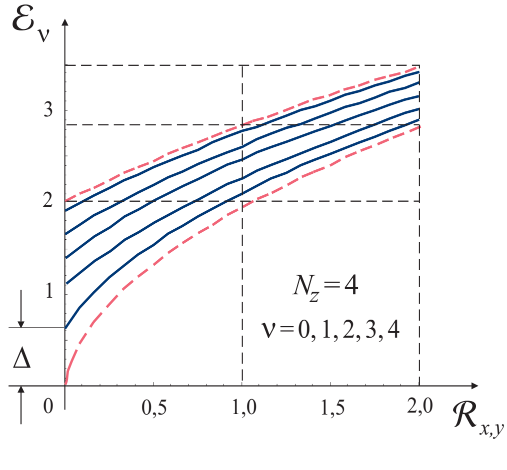
kada se determinanta (6) sistema jednačina (4) izražava direktno preko karakterističnih polinoma Čebiševa $\mathcal{C}(\varrho)$ reda N_z [12]. U ovom slučaju, dolazi se do izraza koji daje zakon disperzije fonona u ultratankom i strukturno nedeformisanom kristalnom nanofilmu:

$$
\begin{aligned}
&\mathcal{E}^{\alpha}_{\nu}(\vec{k})=2\,\sqrt{\mathcal{R}_{x,y}+\mathcal{S}(\nu)}\;;\\
&\mathcal{R}_{x,y}\equiv\sin^2\frac{ak_x}{2}+\sin^2\frac{ak_y}{2}\,;\\
&\mathcal{S}(\nu)\equiv\sin^2\frac{ak_z(\nu)}{2}\,,
\end{aligned} \tag{9}
$$

gde su k_x i k_y praktično kontinualno promenljivi (u intervalu $[0,\pi/a]$), a k_z ima izrazito diskretne vrednosti:

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

Zakon disperzije (9) grafički je prikazan na sl.2 i to: za idealne neograničene strukture $-$ isprekidanim linijama, izmedju kojih je on kontinualan, i za tanki film $-$ punim linijama, on je diskretan.



Slika 2: *Energetski spektar fonona u nanofilmu*

Analizom izraza (9), uočava se, nadalje, da je:

$$
\begin{aligned}
&k_x^{\min}=k_y^{\min}=0\,;\\
&k_z^{\min}\equiv k_z(\nu=1)=\frac{\pi}{a}\,\frac{1}{N_z+2}>0\,,
\end{aligned}
$$

pošto je u pitanju nano-tanak film ($N_z\ll(N_x,N_y)$) i:

$$k_x^{\max} = k_y^{\max} = \frac{\pi}{a}\,;$$

$$k_z^{\max} \equiv k_z(\nu = N_z+1) = \frac{\pi}{a}\,\frac{N_z+1}{N_z+2} < \frac{\pi}{a}\,.$$

Izmedju minimalne i maksimalne vrednosti za k_z, pa prema tome i za $\mathcal{E}_\nu(\vec{k})$, postoji još $N_z - 1$ diskretnih vrednosti[2]. To znači da fononi u tankim filmovima poseduju „donji" energetski gep:

$$\Delta \equiv \Delta_{\min} = \mathcal{E}_1^{\alpha}(k_x = k_y = 0, k_z = k_z^{\min}) = = 2\,\sin\left[\frac{\pi}{2\,(N_z+2)}\right], \tag{10}$$

kao i „gornji", ali fizički manje interasantan gep.

Na sl.2 su primetni gepovi i energetska diskretnost (za film), koji su isključiva posledica postojanja prostornih granica. Ono što je bitno napomenuti i podvići, sastoji se u tome da razlike izmedju balkovskih i film-struktura dolaze do izražaja samo za vrlo, vrlo tanke – nanofilmove. Ukoliko broj kristalografskih ravni izmedju granica filma prevazilazi 10, kvantifikacija energetskih gepova i diskretnost spektra iščezava i to je u skladu sa poznatim činjenicama.

3. STANJA FONONA U FILMU

U pomenutom slučaju posmatranog nanofilma, za broj dozvoljenih vrednosti $\vec{k}$ po jedinici zapremine $\vec{k}$-prostora, koristi se sledeći prilagodjeni izraz [13,14]:

$$D_f(\omega) = \mathcal{K}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{k_z^{\min}}^{k_z^{\mathrm{D}}} dk_z \int_0^{k_{\max}} k\,dk\;\delta(\omega - \omega(k))\,, \tag{11}$$

gde su:

$$\mathcal{K} \equiv \frac{N_x N_y (N_z+1)}{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z}\,;\quad k_{\max} \equiv k_{xy}^{\mathrm{D}} = \sqrt{\frac{2}{3}\sqrt[3]{6\pi^2}}\,;$$

$$k_z^{\max} = \frac{\pi}{a}\,\frac{N_z+1}{N_z+2}\,;\qquad k_z^{\min} = \frac{\pi}{a}\,\frac{1}{N_z+2}\,,$$

a k_z^{D} je za sada neodredjena najveća vrednost $z-$komponente talasnog vektora u film strukturama ($k_z^{\mathrm{D}} \leq k_z^{\max}$). Uzimanjem zakona disperzije (9) za male talasne vektore u sledećem obliku:

$$\omega(k) = \Omega\,q\,;\quad q = \sqrt{a^2k^2 + \Delta^2}\,, \tag{12}$$

te korišćenjem uslova normiranja (prema kome je ukupan broj fononskih stanja jednak broju atoma) dobija se:

$$N_f = \int_0^{\omega_D} D_f(\omega)\,d\omega = = \frac{N_f}{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3}\,\frac{2\pi}{\Omega^2 a^2}\int_{k_z^{\min}}^{k_z^{\mathrm{D}}} \frac{\omega_{\mathrm{D}}^2(k)}{2}\,dk_z\,, \tag{13}$$

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

gde je $\omega_{\mathrm{D}}(k) \equiv a\Omega\sqrt{(k_{xy}^{\mathrm{D}})^2 + k_z^2}$. Nakon rešavanja pripadajućih integrala, nalaze se izrazi za Debajevu frekvenciju i odgovarajuće komponente talasnog vektora kod posmatranog nanofilma:

$$\omega_D^f = \Omega\,\sqrt{8\pi\,\frac{N_z^f+2}{N_z^f}}\,;\qquad k_D^f = \frac{1}{a}\,\sqrt{8\pi\,\frac{N_z^f+2}{N_z^f}}\,;\qquad k_z^{\mathrm{D}} = \frac{\pi}{\sqrt{3}}\,\frac{\sqrt{N_z^2+3N_z+3}}{N_z+2}\,, \tag{14}$$

iz čega se vidi da je:

$$\frac{k_z^{\mathrm{D}}}{k_z^{\max}} = \frac{\sqrt{N_z^2+3N_z+3}}{\sqrt{3}\,(N_z+1)}\,,\quad \Longrightarrow\quad k_z^{\mathrm{D}} < k_z^{\max}\,. \tag{15}$$

Traženjem odnosa gustine fononskih stanja u idealnoj (neograničenoj) i film strukturi, ali baš na Debajevim frekvencijama,

$$\frac{D_f(\omega_D^f)}{D_i(\omega_D^i)} = \frac{\pi^{1/6}\sqrt{2}}{\sqrt[3]{36}}\,\frac{N_z^f}{N_z^i}\,\frac{N_z^f+1}{N_z^f+2}\,\sqrt{\frac{N_z^f+2}{N_z^f}}\,, \tag{16}$$

dobija se da je populacija fonona u nanofilmu:

$$D_f(\omega_D^f) \ll D_i(\omega_D^i)$$

mnogo manja nego u odgovarajućoj idealnoj strukturi, uz pretpostavku da je brzina zvuka u obe sredine ista $v_i \approx v_f$. Slično se nalazi i odnos Debajevih frekvencija u oba posmatrana sistema:

$$\frac{\omega_D^f}{\omega_D^i} = \frac{\sqrt{8\pi}}{\sqrt[3]{6\pi^2}}\,\sqrt{\frac{N_z^f+2}{N_z^f}}\,,\quad \Longrightarrow\quad \omega_D^f > \omega_D^i\,. \tag{17}$$

Vidi se da Debajeva frekvencija ima nešto višu vrednost u filmu nego u prostorno neograničenoj kristalnoj strukturi.

4. ZAKLJUČAK

Kako su fononi sa Debajevim frekvencijama odgovorni za električno i toplotno transportna svojstva materijala [7,13], sledi da će nanofilm-struktura biti slabiji električni i toplotni provodnik od odgovarajućih masivnih struktura, ukoliko medju njima nema hemijskih, odnosno, strukturnih razlika.

S druge strane, poznata je činjenica da, što su „slabiji" električni provodnici (pri normalnim uslovima), to su te supstancije „bolji" superprovodnici [13,15]. Na osnovu toga, može se zaključiti i opravdati eksperimentalna činjenica, da se u prostorno vrlo ograničenim strukturama ostvaruju „kvalitetnije" superprovodne osobine.

Literatura

[1] M.G. Cottam and D.R. Tilley, *Introduction to Surface and Superlattice Excitations*, Cambridge: University Press, 1989.

[2] S.G. Davison and M. Steslicka, *Basic Theory of Surface States*, Oxford: Clarendon, 1996.

[3] B.S. Tošić, J.P. Šetrajčić, D.Lj. Mirjanić and Z.V. Bundalo, "Low-Temperature Properties of Thin Films", *Physica* A, vol. 184, pp. 354-366, 1992.

[4] S.B. Lazarev, D.Lj. Mirjanić, M.R. Pantić, B.S. Tošić, J.P. Šetrajčić, "Phonons in Ultrathin Layered Structures", *J.Phys.Chem.Sol.* vol. 60, pp. 849-854, 1999.

[5] S.K.Jaćimovski, *Fononska termodinamika slojevitih nanostruktura, Dr.disertacija*, Beograd: ETF, 2003.

[6] B.S. Tošić, J.P. Šetrajčić, R.P. Đajić and D.Lj. Mirjanić, "Phonons in Broken-Symmetry Structures", *Phys.Rev.*B vol. 36, pp. 9094-9097, 1987.

[7] L.C. Jackson, *Low Temperature Physics*, New York: J.Wiley & Sons, 1962.

[8] G. Mahan, *Many Particle Physics*, New York: Plenum Press, 1990.

[9] G. Rickayzen, *Green's Functions and Condensed Matter*, London: Acad.Press, 1980.

[10] B.S.Tošić, *Statistička fizika*, Novi Sad: IFS, 1978.

[11] A.A. Maradudin, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, New York: Academic Press, 1968.

[12] D.S. Mitrinović, D. Mihailović i P.M. Vasić, *Linearna algebra, polinomi, analitička geometrija*, Beograd: Gradjevinska knjiga, 1990.

[13] Ch. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, New York: Wiley, 1963.

[14] S.V. Tyablikov, *Methods of Quantum Theory in Magnetism*, Moskwa: Nauka, 1975. (in Russian)

[15] J.P. Šetrajčić, "Superconductivity and Fullerens", *Materials Science Forum*, vol. 282-283, pp.71-82, 1998.

Abstract – The phonon energy spectra, i.e. dispersion law and density of states of phonons as well as the Debye's frequency of ultrathin crystalline film are founded and analyzed in the work. It was discussed the consequences of this changes to the transport properties of nanostructured materials.

DEBYE'S PARAMETERS IN CRYSTALLINE NANOFILM

J.P.Šetrajčić, V.M.Zorić,
D.I.Ilić, S.K.Jaćimovski and V.D.Sajfert