

ФОНОНСКИ ДОПРИНОС ТОПЛОТНОЈ КАПАЦИТИВНОСТИ УЛТРАТАНКОГ КРИСТАЛНОГ ФИЛМА УНУТАР ЧИТАВЕ ТЕМПЕРАТУРСКЕ ОБЛАСТИ

Душан И. Илић⁽¹⁾, Јован П. Шетрајчић⁽²⁾, Стево К. Јаћимовски, Синиша М. Вученовић⁽⁴⁾

¹Универзитет у Новом Саду, Факултет техничких наука, Трг Доситеја Обрадовића 6, 21101 Нови Сад, Војводина – Србија

²Академија наука и уметности Републике Српске, Бана Лазаревића 1, 78000 Бања Лука, Босна и Херцеговина

³Криминалистичко-полицијски универзитет, Цара Душана 11080 Земун – Београд, Србија

⁴Универзитет у Бањој Луци, Природно-математички факултет, Младена Стојановића 2, 78000 Бања Лука, Босна и Херцеговина

Сажетак

У раду је спроведен темељни теоријски приступ испитивању утицаја фононоског подсистема на топлотну капацитивност ултратанког кристалног филма. Фононски спектри и дозвољена фононска стања одређени су методом Гринових функција, а резултат анализе термодинамичких особина ултратанких филмова је извођење екзактне формуле за топлотну капацитивност идеалног ултратанког филма, која важи у читавом опсегу температура. Понашање топлотне капацитивности филма представљено је графички и упоређено је са понашањем одговарајуће балковске структуре, у нискојтемпературској и високотемпературској области.

Увод

Многа важна физичка (механичка, магнетна, диелектрична, итд.) својства кристала изразито зависе од температуре, а величина којом се описују топлотне карактеристике супстанци је **топлотна капацитивност** (или специфични топлотни капацитет). Сматра се једним од најважнијих својстава материјала јер садржи информације о броју његових степени слободе и режиму у којем систем делује (класични или квантни). На било којој произвољној температури T , атоми (молекули) који чине кристалну решетку осцилују око својих равнотежних положаја, што се изражава законом дисперзије. Те топлотне вибрације атома највише доприносе унутрашњој енергији кристала, а тиме и његовој топлотној капацитивности. Фононски подсистем присутан је у свим кристалним структурама, без обзира на њихова проводна својства, што га чини најважнијим подсистемом квазицестица у чврстим телима, те ћемо се у наставку ограничити искључиво на допринос фононоског подсистема топлотној капацитету кристалне решетке.

У овом раду спроведена је теоријска анализа утицаја фононоског подсистема на термодинамичке особине идеалних ултратанких филмова извођењем екзактне формуле за топлотну капацитивност, која важи у целом температурском опсегу. У том циљу, прво је било неопходно извести закон дисперзије фонона у ултратанким филмовима и указати на његове специфичности у поређењу са масивним кристалним структурама.

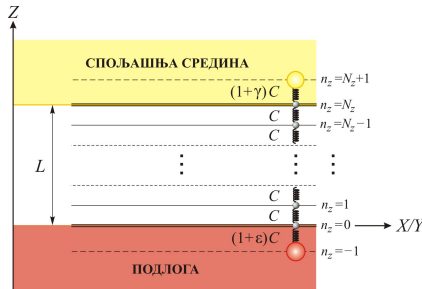
Фононски подсистем у наноструктурама

Фонони представљају елементарна колективна побуђења у периодичном еластичном распореду атома у кристалима и фононски подсистем је у њима увек присутан, без обзира да ли се као главни носилац механизма који креирају одређене особине у чврстим телима јављају електрони, екситони, магнони, плазмони, поларони или неки други видови елементарних екситација. Увођење појма фонона омогућава да се енергија осцилатора кретања атома у кристалу изрази као збир енергија појединачних квазицестица. Фонони играју значајну улогу у многим физичким својствима чврстих тела, као што су термодинамичке особине (специфична топлота и термичка проводљивост), оптичка својства и електрична проводљивост, а такође су важне и њихове интеракције са електронима и другим енергетским екситацијама. Независно од типа кристалне решетке, термодинамика њених подсистема одређује се када је подсистем у термодинамичкој равнотежи са фононима.

Важна особина везана за својства фонона у наноструктурама је **одсуство тзв. акустичких фонона, тј. фонона чија енергија тежи нули када фононски квазиимпулс тежи ка нули**. То значи да је за побуђење фонона у таквим структурама потребна **енергија активације** која је различита од нуле. Другим речима, фонони у наноструктурама поседују горињу и доњи енергетски јер, односно подручје могућих енергија фонона у наноструктурама је уже од оног у масивним кристалним узорима за вредност збира ових генова. Та чињеница има важне последице и на термодинамичка својства ултратанких филмова и чини основу за концепт фононоског инжењеринга (нафононика).

Фононски подсистем у ултратанким филмовима

Ултратанки кристали филмови су кристалне наноструктуре код којих је трансациона симетрија нарушена дуж једног кристалографског правца, нормално на раван филма (правац z -осе на слици). То подразумева да се **интеракције којима су изложени атоми на граничним површинама филма разликују од оних у његовој унутрашњости**, због чега су одговарајуће константе еластичности модификоване коефицијентима ϵ (поглода) и γ (спољашња средина).



Закон дисперзије фонона у ултратанким филмовима добија се у облику:

$$v_k = \frac{E_k}{E_0} = 2\sqrt{\sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} + \sin^2 \frac{ak_z}{2}} \approx 2\sqrt{X^2 + Y^2 + \sin^2 \frac{ak_z(v)}{2}}$$

који је по својој структури врло сличан ономе за масивне кристалне структуре, са значајном разликом што квазиимпулс фонона у ултратанким филмовима може попримити само дискретне вредности у z - правцу, док је у x и y - правцима континуалан. Конфинирање фонона услед редукције величине у ултратанким филмовима резултира димензионалном квантизацијом фононских грана и значајном модификацијом њиховог енергетског спектра, групе брзине и поларизације. Концепт **фононоског инжењеринга** заснован је управо на овим променама, како би се побољшала физичка својства испитиваног материјала. У хомогеним слојевима, фононски инжењеринг се може постићи или променом величине структуре, или променом спољних површина (параметри ϵ и γ).

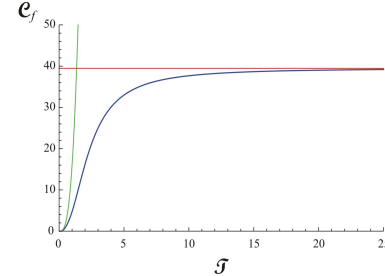
Поред тога што се на физичке особине ултратанких филмова може утицати променом броја слојева, модификацију и креирање пожељних својстава наноструктуре могуће је остварити на још неколико начина: променом константе кристалне решетке (тј. димензија ултратанког филма), убацивањем различитих примесних атома у кристалну решетку и променом спољашњих средина које окружују граничне површине посматране наноструктуре, чиме се мењају параметри ϵ и γ . У овом последњем случају велику улогу имају тзв. локализована фононска стања, која се јављају при релативно већим вредностима граничних параметара ($1 \leq \epsilon, \gamma \leq 2.5$). Истраживања су показала да су у питању површинска фононска стања, с највећом вероватношћом расподеле на самим граничним површинама филма (једној или обе). Ова локализована стања су од изузетног физичког значаја, јер њихово присуство сигурно мења понашање фононоског подсистема у ултратанком филму. Није тешко закључити да ће због присуства ових локализованих фононских стања интеракције свих (квази)цестица присутних у посматраној структури морати да се редифинишу.

Специфични топлотни капацитет ултратанког филма

Специфични топлотни капацитет ултратанког филма добија се стандардним поступком, диференцирањем израза за унутрашњу енергију ултратанког филма. Применом одговарајућих математичких процедура, израз за специфични топлотни капацитет ултратанког филма (у релативним јединицама) у зависности од релативне температуре добија се у облику:

$$c_f = \frac{C_f}{C_0} = \frac{5\Delta^2 v_{ph}^2}{16\pi^6} \left\{ \frac{\Delta}{\theta} \left[\left(\frac{\Delta}{\theta} - 1 \right)^2 - b^2 \right] \left(\frac{\Delta}{\theta} - 1 \right)^2 + 3 \left[Z_1 \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) - b^2 - Z_1 \left(b \frac{\Delta}{\theta} \right) + 6 \frac{\theta}{\Delta} \left[Z_2 \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) - b - Z_2 \left(b \frac{\Delta}{\theta} \right) + 6 \left(\frac{\theta}{\Delta} \right)^2 \left[Z_3 \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) - Z_3 \left(b \frac{\Delta}{\theta} \right) \right] \right] \right\},$$

где је C_0 – константа која се појављује у изразу за топлотни капацитет балк структуре. Графички приказ ове једначине дат је на доњој слици за петослојни ултратанки филм (плава линија), као и за балк у нискојтемпературској (зелена линија) и високотемпературској области (црвена линија).



Може се видети да у целом температурском подручју топлотни капацитет ултратанког филма има приметно мање вредности. Стога се може очекивати да ће ове структуре исполити боље суперпроводне особине у поређењу са одговарајућим масивним узорима.

Закључак

Имајући у виду огроман значај и утицај који термодинамичка својства материјала имају на могућности њихове примене, у овом раду је изведена екзактна формула за топлотну капацитивност ултратанког кристалног филма у целом температурском опсегу. Њен графички приказ је дат упоређено са топлотној капацитивношћу масивних кристалних узорака при ниским температурама (Дебајев закон), као и у високотемпературским областима (Дилон-Птијев закон). Може се закључити да топлотна капацитивност просторно ограничених структура (као што су ултратанки филмови) има знатно ниже вредности у целом температурском подручју, што је од великог значаја за квалитет суперпроводних својстава испитиваних материјала.

Ова истраживања донекле су ограничена чињеницом да је испитиван тзв. „модел слободних површина“, који искључује утицај граничних параметара на термодинамичка својства ултратанких филмова. Проучавање утицаја граничних параметара и димензија (броја слојева) филма остаје задатак за наставак истраживања.

Захвалница

Овај рад је подржан од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја кроз пројекат број 451-03-68/2020-14/200156: "Иновативна научна и уметничка истраживања из домена делатности ФТН-а", Министарства просвете, науке и технолошког развоја Србије (грант: 200115), као и Министарства за научнотехнолошки развој, високо образовање и информационо друштво Републике Српске (број 19.032/961-42/19 и 19.032/961-36/19).

Главне референце

- S.L. Chaplot, R. Mittal, N. Choudhury (Eds.), *Thermodynamic Properties of Solids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2010).
- C. Kittel, H. Kroemer, *Thermal Physics*, Wiley, New York (1980).
- J.P. Šetrajić, V.D. Sajfert, S.K. Jaćimovski, *Fundamental preferences of the phonon engineering for nanostructural samples*, Rev.Theor.Sci. 4/4, 353-401 (2016); doi:10.1166/rits.2016.1067.
- A.A. Balandin, D.L. Nika, *Phononics in low-dimensional materials*, Materials Today 15/6, 266-275, https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70117-7 (2012).
- J.P. Šetrajić, S.K. Jaćimovski, D.I. Ilić, *Process of Phonon Diffusion through Crystalline Structures*, NBP 22/ 2, 1-12, doi: 10.5937/nabepo22-13580 (2017).
- V. Sajfert, S. Jaćimovski, D. Popov, and B. Tošić, *Statistical and dynamical equivalence of different elementary cells*, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience 4/3, 1-8, (2007).
- C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, New York (2004).
- J.P. Šetrajić, S.K. Jaćimovski, V.D. Sajfert, *Diffusion of phonons through (along and across) the ultrathin crystalline films*, Physica A 486, 839-848 (2017); doi:10.1016/j.physa.2017.06.003.
- J.P. Šetrajić, D.I. Ilić, S.K. Jaćimovski, *The influence of the surface parameter changes onto the phonon states in ultrathin crystalline films*, Physica A 496, 434-445, https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.12.138 (2018).
- J.P. Šetrajić, S.K. Jaćimovski, and V.D. Sajfert, *Phonon contribution to heat capacitance of nanolayered crystalline structures*, Modern Physics Letters B 29, 1550008 (2015).
- D.I. Ilić, J.P. Šetrajić, I.J. Šetrajić, *Phonon contribution in thermodynamic properties of single quantum dots*, Acta Phys.Pol. A 136/1, 49-54, doi: 10.12693/PhysPolA.136.49 (2019).
- S. Volz, J. Ordóñez-Miranda, A. Shepeotov et al., *Nanophononics: state of the art and perspectives*, Eur. Phys. J. B 89, 15, https://doi.org/10.1140/epjb/e2015-60727-7 (2016).
- Z. Aksamija (Ed.), *Nanophononics*, Thermal Generation, Transport, and Conversion at the Nanoscale, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. Singapore (2018).
- A.P. Durajski, *Effect of layer thickness on the superconducting properties in ultrathin Pb films*, Supercond.Sci.Technol. 28(9), 095011 (2015); doi: 10.1088/0953-2048/28/9/095011.