

**REZONANTNA IC APSORPCIJA U NANOTANKIM MOLEKULSKIM
FILMOVIMA****RESONANT IR ABSORPTION IN NANOTHIN MOLECULAR FILMS**S. Pelemiš¹, S. Armaković², J. P. Šetrajčić²¹ Tehnološki fakultet Zvornik, Karakaj bb, Republika Srpska – BiH² Departman za fiziku PMF Novi Sad, Vojvodina – Srbija**Izvod**

U radu su predstavljene rezultati teorijskih istraživanja izmena optičkih svojstava usled prisustva granica i promena graničnih parametara kod nanofilm molekularnih kristala. Energetski spektar eksitona i njihova prostorna distribucija duž ose ograničenja (po slojevima), nađen je analitičko-numeričkim proračunom. Određena je relativna permitivnost ovih ultratankih dielektričnih filmova i analiziran uticaj graničnih parametara na pojavu diskretne (po frekvencijama) i selektivne (po slojevima) apsorpcije. Našli smo uslove za pojavu najmanjeg broja rezonantnih apsorpcionih pikova (apsorpcionih linija) na graničnim površima posmatrane film-strukture.

Ključne riječi: eksiton, apsorpcija, film.

Abstract

This paper presents results of theoretical research in changed optical properties due to the presence of boundaries and changes of boundary parameters in nanofilm-molecular crystals. The energy spectrum of excitons and their spatial distribution along the axis limits (in layers) were found through analytical and numerical calculations. The relative permittivity of these ultrathin dielectric films was determined and the influence of boundary parameters on occurrence of discrete (by frequencies) and selective (per layers) absorption was analyzed. We found conditions for the appearance of the smallest number of resonant absorption peaks (absorption lines) in the border surfaces of the observed film structure.

Key words: excitons, absorption, film

1. UVOD

Teorijska istraživanja niskodimenzionih kristalnih sistema (nanostruktura: ultratankih filmova, kvantnih žica i tački i sl.) veoma su intenzivirana zbog dobijanja fundamentalnih informacija o ekstremno drugačijim fizičko-hemijskim osobinama materijala već i zbog njihove široke praktične (tehničko-tehnološke) primene u nano- opto- i bio-elektronici) [1]. Posebnost ovih „sitnih” struktura ogleđa se u tome što prisustvo bliskih graničnih površi dovodi do veoma izmenjenih opšte poznatih

svojstava ovih materijala i pojave nespecifičnih fenomena (kao posledica efekata dimenzionog kvantovanja [2]) u poređenju sa karakteristikama odgovarajućih „krupnih” uzorka [3].

Interes za izučavanjem eksitonskog podsistema javio se zbog činjenice da su upravo eksitoni odgovorni za dielektrična, optička (apsorpcija, disperzija svetlosti, luminescencija), fotoelektrična i druga svojstva kristala [4]. U ovom radu smo posmatrali ultra-tanke dielektrične filmove (čija debljina ne prelazi desetak atomskih ravni). Tipični predstavnici ovakvih struktura su molekularni kristali i u njima se javljaju elementarna pobuđenja – eksitoni u rezultatu interakcije spoljašnjeg elektromagnetnog polja i elektrona kristala.

Pomoću eksitonskog zakona disperzije i njihove gustine stanja, teorijski se definiše relativna permitivnost, a preko nje i optičke osobine posmatranog sistema.

2. EKSITONI U BALKU

Standardni izraz za efektivni eksitonski hamiltonijan u harmonijskoj aproksimaciji [4,5] ima oblik:

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta_{\vec{n}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}, \vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{m}}, \quad (1)$$

gdje su $B_{\vec{n}}^+$ i $B_{\vec{n}}$ kreacioni i anihilacioni operatori eksitona na čvoru \vec{n} kristalne rešetke, $\Delta_{\vec{n}}$ predstavlja energiju izolovanog eksitona na tom čvoru, a $X_{\vec{n}\vec{m}}$ su matrični elementi eksitonskog transfera sa čvora \vec{n} na čvor \vec{m} . U modelu se uzima da je energija eksitona na čvoru $\sim 10^2$ puta veća od energije njegovog transfera.

Mikroteorijsku analizu sprovedemo metodom dvovremenskih temperaturskih Grinovih funkcija [6,7] zbog pogodnosti koje ovaj metod pruža. U tu svrhu posmatramo Grinovu funkciju

$$G_{\vec{n}\vec{m}}(t) = \langle\langle B_{\vec{n}}(t) B_{\vec{m}}^+(0) \rangle\rangle,$$

koja zadovoljava sledeću jednačinu kretanja:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n}\vec{m}}(t) = i\hbar \delta(t) \delta_{\vec{n}\vec{m}} + \Delta_{\vec{n}} G_{\vec{n}\vec{m}}(t) + \sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}} G_{\vec{l}\vec{m}}(t) \quad (2)$$

Potpunom vremenskom i prostornom Furije-transformacijom možemo dobiti oblik Grinove funkcije u \vec{k} -prostoru, a iz njenog pola i traženi eksitonski zakon disperzije:

$$\hbar\omega_{\vec{k}} = \Delta + 2(X_x \cos a_x k_x + X_y \cos a_y k_y + X_z \cos a_z k_z), \quad (3)$$

kojeg, ako su:

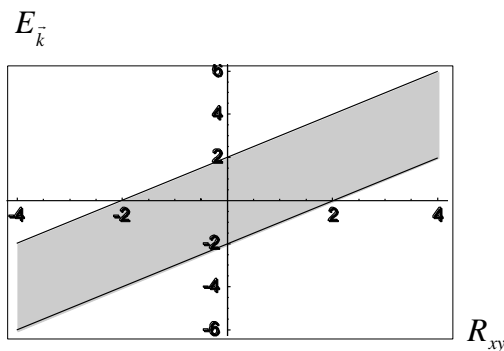
$$X_x = X_y = X_z \equiv -|X|; \quad a_x = a_y = a_z \equiv a$$

možemo pisati u bezdimenzionom obliku:

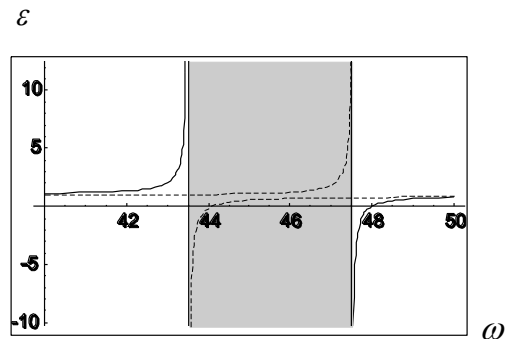
$$E_{\vec{k}} \equiv \frac{\hbar\omega - \Delta}{|X|} = R_{xy} + S_z; \quad (4)$$

$$R_{xy} \equiv 2(\cos ak_x + \cos ak_y); \quad S_z \equiv 2 \cos ak_z$$

i grafički predstaviti kao na slici 1.



Slika 1- Zakon disperzije eksitona u balku



Slika 2- Permitivnosti balka

Dielektrična permitivnost je data opštim izrazom [8,9]:

$$\varepsilon^{-1}(\omega) = 1 - 2\pi i F [G(\omega) + G(-\omega)] \quad (5)$$

gde je F parametar unutrašnje strukture. Ako u ovaj izraz zamenimo Grinove funkcije dobijamo izraz za dinamičku permitivnost balka:

$$\varepsilon^{-1} = 1 + 2F \frac{\omega_{\vec{k}}}{\omega^2 - \omega_{\vec{k}}^2}, \quad (6)$$

Zavisnost te permitivnosti prikazana je na slici 2.

Za slučaj balka možemo videti da energije uzimaju kontinualne vrednosti, unutar određenog opsega dozvoljenih energija, a samim tim i zavisnost permitivnost balka, tj. dielektričnog odziva, čini apsorpcionu zonu u kojoj će balk „progutati” sve energije (tj. frekvence elektromagnetnog polja) tačno određenog opsega.

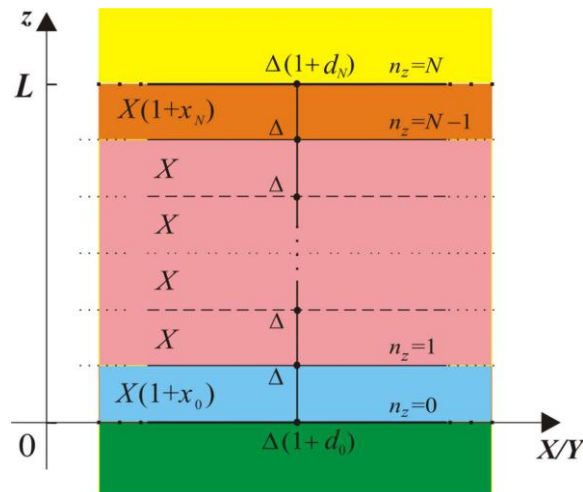
3. EKSITONI U NANO-FILMU

Sistemi ograničeni dvema paralelnim površima nazivaju se filmovi [10,11]. Dimenzije kristalnog nano-filma su takve da je u XY neograničen, dok u z -pravcu ima konačnu debljinu $L = Na$.

Posmatračemo dielektrični nano-film (slika 3), koji se praktično može napraviti kontrolisanim dopiranjem masivnih uzoraka ili specifičnim nanosom na njih [11]. Zbog postojanja graničnih površi energije eksitona na čvorovima i transferi energije između graničnih ($n_z = 0$; $n_z = N$) i njima susednih ravni ($n_z = 1$; $n_z = N - 1$) bivaju perturbovani, što možemo prikazati na sledeći način [9,11–15]:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\bar{n}} &\equiv \Delta \left[1 + d \left(\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N} \right) \right]; \\
 X_{\bar{n},\bar{n}+\bar{\lambda}} &\equiv X \left[1 + x \left(\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N-1} \right) \right]; \\
 X_{\bar{n},\bar{n}-\bar{\lambda}} &\equiv X \left[1 + x \left(\delta_{n_z,1} + \delta_{n_z,N} \right) \right],
 \end{aligned} \tag{7}$$

gde parametar d definiše perturbaciju na čvoru graničnih površi, a parametar x perturbaciju transfera u graničnim slojevima duž z -pravca.



Slika 3- Model ultratankog dielektričnog filma

Mikroteorijsku analizu eksitonskog podsistema u ultratankim (kristalnim) molekulskim filmovima sprovedemo, kao i za balk – metodom Grinovih funkcija. Posmatraćemo iste Grinove funkcije i upotrebiti isti postupak za njihovo određivanje. Uzimajući u obzir granične uslove (7) i izraze za hamiltonijan (1) i jednačinu kretanja (2) dolazimo do jednačine za tražene Grinove funkcije [11–15]. Nakon potpune vremenske, ali sada i samo delimične prostorne Furije-transformacije ovih jednačina, dobijamo:

$$\begin{aligned}
 G_{n_z,m_z} \left[\rho - \frac{\Delta}{|X|} d \left(\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N} \right) \right] + G_{n_z+1,m_z} \left[1 + x \left(\delta_{n_z,0} + \delta_{n_z,N-1} \right) \right] + \\
 + G_{n_z+1,m_z} \left[1 + x \left(\delta_{n_z,1} + \delta_{n_z,N} \right) \right] = \frac{i\hbar}{2\pi|X|} \delta_{n_z,m_z},
 \end{aligned} \tag{8}$$

gde je uvedena oznaka:

$$\rho = \frac{\hbar\omega - \Delta}{|X|} + 2(\cos ak_x + \cos ak_y).$$

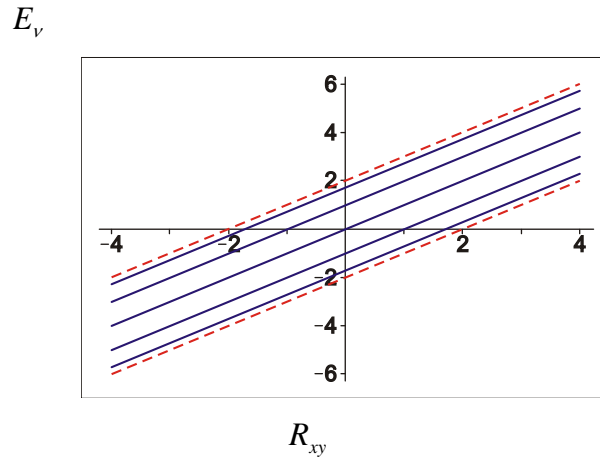
Jednačina (8) predstavlja sistem od $N+1$ nehomogenih algebarsko-diferencnih jednačina za Grinove funkcije. Kako su nam za nalaženje zakona disperzije potrebni samo polovi ovih funkcija, dovoljno je naći determinantu sistema (8) i istu izjednačiti sa nulom [11–15]. Na ovaj način dobijamo $N+1$ rešenje $\rho \equiv \rho_\nu$; $\nu = 1, 2, \dots, N+1$.

Kao i kod balka, prikazaćemo zakon disperzije eksitona posmatranog filma u bezdimenzionom obliku: na ordinatama ćemo imati vredosti redukovanih energija

$$E_v = \frac{\hbar\omega - \Delta}{|X|} \equiv \rho_v - R_{xy},$$

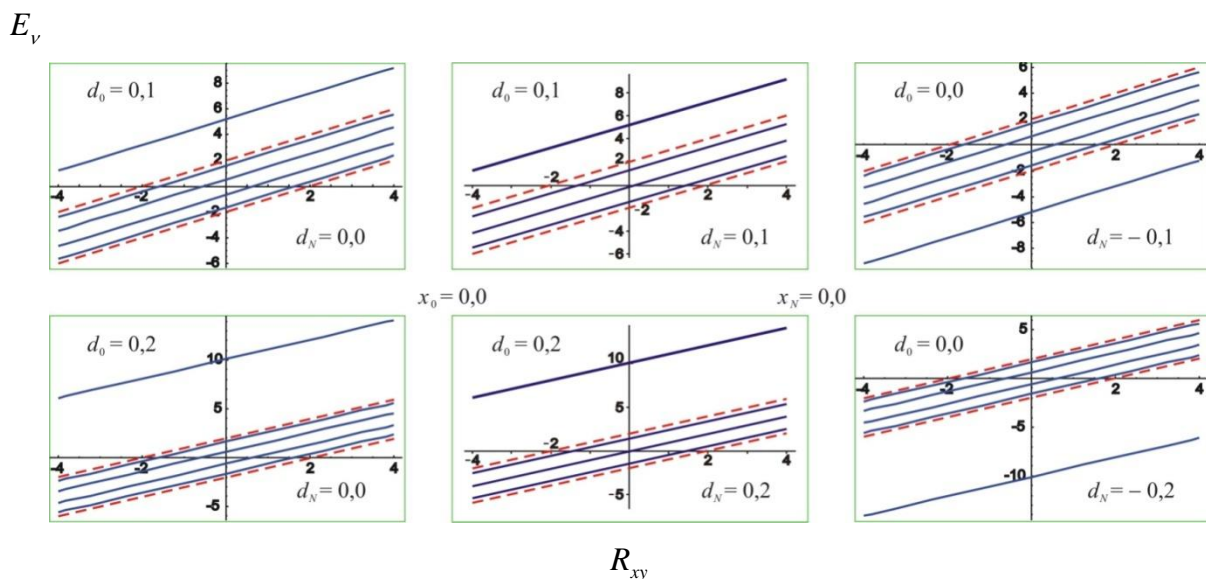
u zavisnosti od funkcije $R_{xy} \equiv 2(\cos ak_x + \cos ak_y)$

na apscisama. Na slikama 4 – 6 su prikazani zakoni disperzije i to: na slici 4 za neperturbovan (idealni) simetričan petoslojni film, na slikama 5 i 6 za d -perturbovan i x -perturbovan petoslojni film, respektivno.



Slika 4- Zakon disperzije idealnog ($d=0,0$; $x=0,0$) petoslojnog filma

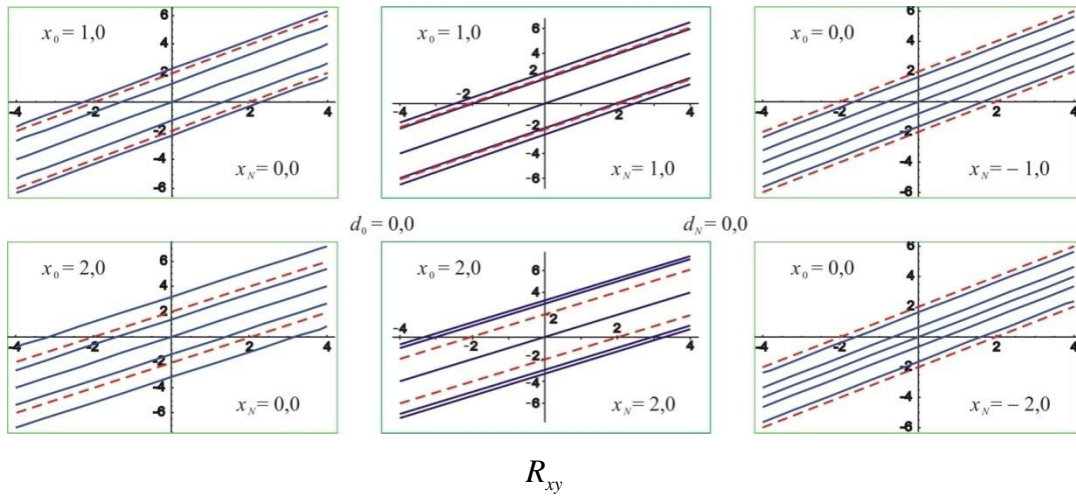
Punim linijama su prikazani energetske nivoe eksitona u posmatranom filmu, dok su isprekidanim linijama označene granice kontinualne energetske zone eksitona u balku. Već na prvi pogled se može uočiti odsustvo nultih i diskretnost eksitonskih energija u filmu. Broj mogućih stanja eksitona odgovara broju kristalografskih ravni ovog filma duž z -ose.



Slika 5- Zakon disperzije d -perturbovanog ($x=0,0$) petoslojnog filma

Sa slike 5 se vidi da povećanjem parametra d dolazi do širenja energetske zone tako što se dva energetska nivoa pomeraju ka višim energijama i izlaze izvan balkovskih granica. Ova energetska

stanja su poznata kao lokalizovana ili Tamovska stanja [4]. Analizom slike 6 sledi da povećanje parametra x dovodi do širenja spektra i izlaska dva energetska nivoa izvan balkovskih granica, tj. do pojave lokalizovanih stanja.

 E_v


Slika 6- Zakon disperzije x -perturbovanog ($d=0,0$) petoslojnog filma

Kada se uporede nesimetrično (bočni grafici) i simetrično (centralni grafici) perturbovani filmovi sa slika 5 i 6, jasno se uočava da dolazi do nesimetrije/simetrije rasporeda lokalizovanih stanja, stim što se u slučaju simetrične perturbacije lokalizovani nivoi preklapaju! To se dešava samo za d -perturbaciju koja je i inače odlučujuća.

4. ZAUZETOST EKSITONSKIH NIVOVA I DIELEKTRIČNE OSOBINE FILMA

Za nalaženje verovatnoća pojave i prostorne raspodele eksitonskih stanja u filmu potrebno je izračunati spektralne težine pojedinih Grinovih funkcija. Polazi se od sistema jednačina za Grinove funkcije (8), ali napisanih u matričnom obliku:

$$\hat{D}_{N+1} \tilde{G}_{N+1} = \hat{K}_{N+1}, \quad (9)$$

gde je \hat{D}_{N+1} matrica koja odgovara determinanti sistema, a \tilde{G}_{N+1} i \hat{K}_{N+1} su vektori Grinovih funkcija i Kronekerovih delti, respektivno. Ako u (9) delujemo inverznom matricom \hat{D}_{N+1}^{-1} sa levo i znajući da se inverzna matrica može izraziti preko adjungovane, čiji su članovi D_{ik} kofaktori elementa d_{ik} direktne matrice, daljim računom možemo dobiti Grinove funkcije, u čijim brojiocima direktno figurišu spektralne težine $g_{n_z}(\rho_v)$, tj. verovatnoće nalaženja eksitonskih stanja ρ_v [9,11–15]:

$$G_{n_z} = -\frac{i\hbar}{2\pi|X|} \sum_{v=1}^{N+1} \frac{g_{n_z}(\rho_v)}{\rho - \rho_v}. \quad (10)$$

Pri određivanju dinamičke permitivnosti filma koristićemo opšti izraz (5), samo strogo vodeći računa da Grinove funkcije, pa i permitivnost zavise od (broja, tj. položaja) kristalografskih ravni simetričnog filma n_z :

$$\varepsilon_{n_z}^{-1}(\omega) = 1 - 2\pi i F [G_{n_z}(\omega) + G_{n_z}(-\omega)], \quad (13)$$

gde je F – strukturni faktor [4,5]. Uvrštavanjem izraza za Grinove funkcije (10) dobija se:

$$\varepsilon_{n_z}^{-1}(\omega) = 1 - \frac{\hbar F}{|X|} \sum_{v=1}^{N+1} \sum_{s=+,-} g_{n_z}^v \frac{g_{n_z}^v}{\rho_s - \rho_v}, \quad (14)$$

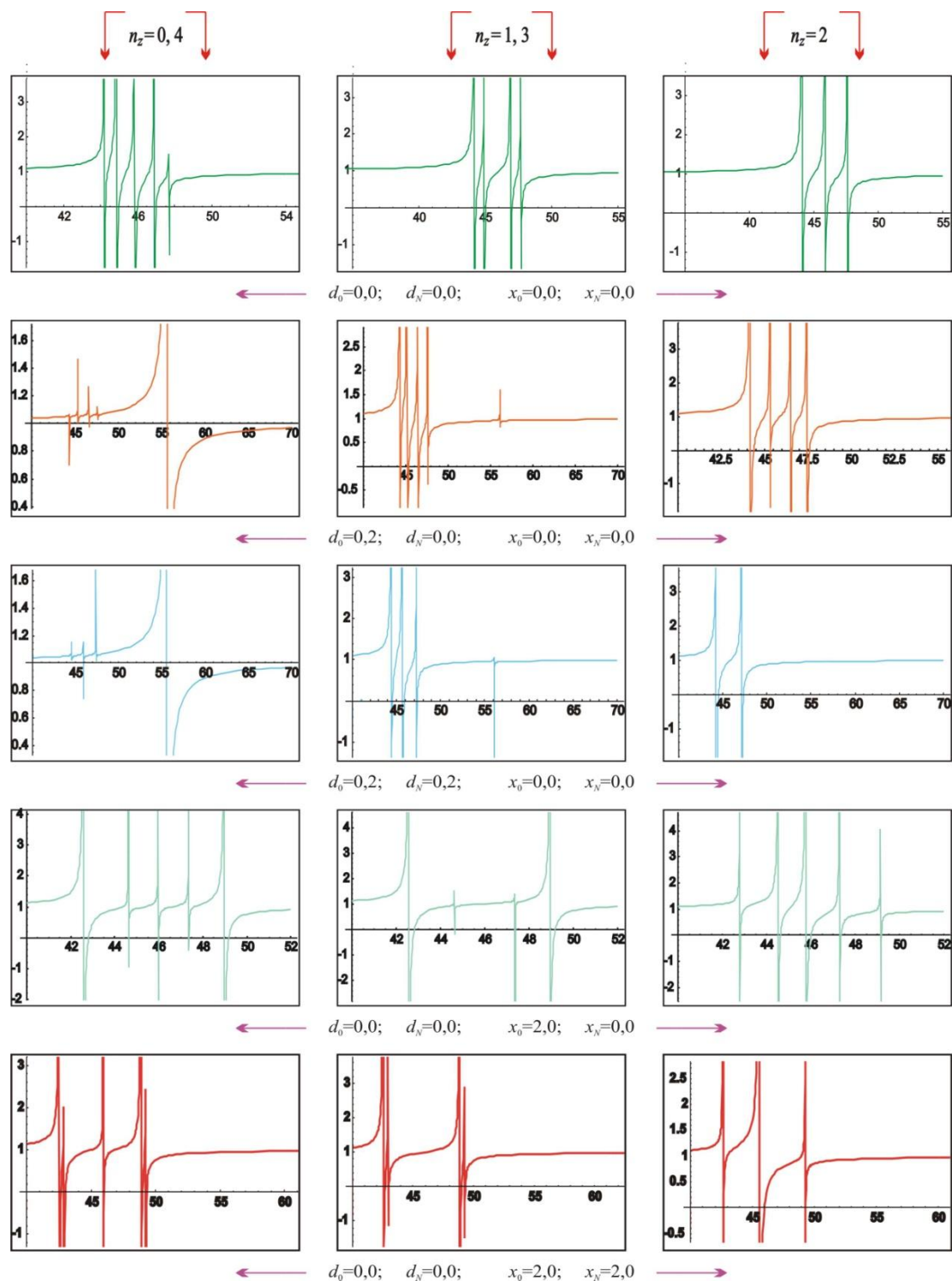
gde je:

$$\rho_{\pm} = \frac{\mp \hbar \omega - \Delta}{|X|} + 2(\cos ak_x + \cos ak_y),$$

a ako malo analitički sredimo, izraz (14) prelazi u:

$$\varepsilon_{n_z}(\omega) = \left\{ 1 - \frac{2\hbar F}{|X|} \sum_{v=1}^{N+1} g_{n_z}^v \frac{\rho_v - \frac{\Delta}{|X|} - 2(\cos ak_x + \cos ak_y)}{\left(\frac{\hbar \omega}{|X|}\right)^2 - \left[\rho_v - \frac{\Delta}{|X|} - 2(\cos ak_x + \cos ak_y)\right]^2} \right\}^{-1} \quad (15)$$

Ovaj izraz predstavlja zavisnost relativne dinamičke permitivnosti od frekvencije inicijalnog elektromagnetnog pobuđenja, tj. dielektrični odziv posmatranog simetričnog molekulskog filma na spoljašnje elektromagnetno polje. Na slici 7 prikazane su zavisnosti relativne dinamičke permitivnosti od redukovane energije spoljašnjeg elektromagnetnog zračenja za petoslojni film.



Slika 7- Relativna permitivnost perturbanog petoslojnog filma u zavisnosti od redukovane frekvencije

Na svim slikama su prikazane zavisnosti permitivnosti od redukovane frekvencije spoljašnjeg elektromagnetnog polja za spoljašnje (granične) površi, prve unutrašnje i središnju kristalografsku ravan. Uočljiva je pojava rezonantnih pikova, čiji broj i raspored veoma zavisi od graničnih perturbacionih parametara. Prva slika sa 3 grafika pokazuje permitivnost idealnog ultratankog filma sa 4 međuatomska sloja (detaljnije obrađeno u [12]). U drugom i trećem redu slike 7 prikazane su zavisnosti dinamičke permitivnosti od redukovane frekvencije spoljašnjeg elektromagnetnog polja

za četvoroslojni dielektrični film kada se parametar Δ menja perturbacijom d_0 (ili d_N). Odatle se vidi da broj rezonantnih pikova (kada $\varepsilon(\omega_r) \rightarrow \pm \infty$) zavisi od broja, odnosno položaja atomske ravni n_z za koji se računa permitivnost, ali i od vrednosti parametra $d_{0/N}$. Povećanjem tog parametra dolazi do širenja zone apsorpcije, a dominantan rezonantni pik se uočava samo na graničnoj površi filma ($n_z = 0$ ili $n_z \equiv N = 4$). To je i očekivan rezultat, jer se iz analize spektralnih težina eksitonskih stanja [12] vidi da je verovatnoća nalaženja eksitona u lokalizovanom stanju, najveća baš na tom mestu. U četvrtom i petom redu (ili vrsti) slike 7 prikazane su zavisnosti dinamičke permitivnosti ε od redukovane energije četvoroslojnog dielektričnog filma, kada se parametar $x_{0/N}$. Lako je uočljivo da je broj rezonantnih pikova permitivnosti različit za različite slojeve, tj. $\varepsilon = \varepsilon(n_z)$, ali zavisi i od vrednosti parametra $x_{0/N}$. Povećanjem vrednosti ovog parametra dolazi do simetričnog širenja zone apsorpcije prema višim i nižim vrednostima energija za sve slojeve, ali i do gašenja pojedinih rezonantnih pikova u zavisnosti od mesta (sloja filma) za koji se permitivnost određuje. Npr. svi rezonantni pikovi postoje samo za granične ($n_z = 0$ i 4) i središnju ravan ($n_z = 2$), dok u ostalim ravnima dolazi do njihovog gašenja. To znači da je evidentno mnogo „jači” uticaj parametra d koji i „šiftuje” celu energetsku i selektuje optičku sliku posmatranih film-struktura.

5. ZAKLJUČAK

Rezultati ovih analiza su pokazali bitne razlike u zakonu disperzije (mikroskopske, tj. kvantne osobine) i dielektričnom odzivu (makroskopske, ali dimenziono-kvantne osobine) eksitona između balk i simetričnih film-struktura kao isključivu posledicu ograničenosti filma duž z-pravca i postojanja perturbacija parametara na graničnim površima i graničnim slojevima strukture.

- Energetski spektri eksitona u simetričnom filmu su diskretni sa brojem nivoa koji je jednak broju slojeva filma.
- Povećanje energije eksitona na graničnim slojevima, tj. čvorovima pomera spektar ka višim energijama, dok povećanje transfera energije između graničnih i njima susednih unutrašnjih slojeva simetrično širi spektar ka višim i nižim energijama.
- Moguća je egzistencija lokalizovanih (Tamovskih) stanja, čija verovatnoća rapidno raste sa povećanjem graničnih perturbacionih parametara.
- Dielektrični odziv filma pokazuje osobinu selektivnosti, tj. pojavu diskretnih rezonantnih apsorpcionih pikova na tačno određenim energijama, čiji broj i raspored zavisi od broja slojeva u filmu i perturbacionih parametara. Ove osobine daju filmovima prednost u odnosu na balk strukture (čiji je dielektrični odziv kontinualan u određenom opsegu energija), jer se u tom slučaju filmovi mogu koristiti kao svojevrsni filteri spoljašnjeg zračenja.
- U odnosu na nesimetričan film, kod simetrično perturbovanog filma efekti se *udvostručuju* ili *uparuju*. To znači da će se lokalizacija uvek javiti na dva ili 4 energetska nivoa, ali i da nikada neće doći do jednoselektivne apsorpcije (*ideal filter*), kao što je to moguće sa nesimetričnim filmom. Ovde su najmanje moguća dva bliska apsorpciona pika, tj. najmanja transparentija je za bihromatski zrak (dve ne tako različite talasne dužine).

LITERATURA

- [1] Wood K., Hammond P., Schmidt D., Wrightman S. and Andaya B., Thin Film Delivers Drugs, Biophotonics, Cambridge, 12.02.2008; (<http://www.photonics.com>)
- [2] Tringides M.C., Jatochawski M. and Bauer E., Physics Today, pp.50-54 (April 2007).
- [3] Davison S.G. and Steslicka M., Basic Theory of Surface States, Clarendon Press, Oxford 1996.
- [4] Agranovich V.M. and Ginzburg V.L., Crystaloptics with Space Dispersion and Theory of Excitons, Nauka, Moskwa, 1979.
- [5] Mirjanić D.Lj., Kozmidis-Luburić U.F., Marinković M.M., Tošić B.S., Can.J.Phys. 60, p.1838, 1982.
- [6] Rickayzen G., Green's Functions and Condensed Matter, Academic Press, London, 1980.
- [7] Mahan G., Many Particle Physics, Plenum Press, New York, 1990.
- [8] Dzialoshinski I.E. and Pitaevski L.P., Zh.eksper.teor.Fiz. 36, p. 1977, 1959.
- [9] Pelemiš S., Škipina B., Vučenović S.M., Mirjanić D.Lj. and Šetrajčić J.P., Tehnika – Novi materijali 2, p. 13, 2008.
- [10] Cottam M.G., Tilley D.R., Introduction to Surface and Superlattice Excitations, University, Cambridge, 1989.
- [11] Šetrajčić J.P., D.Ilić D.D., Markoski B., Šetrajčić A.J., Vučenović S.M., Mirjanić D.Lj., Škipina B. and Pelemiš S., Conformation and Application of Green's Functions Method to Optical Properties of Ultrathin Molecular Films Searching, CEWQO-08, Belgrade 2008.
- [12] Šetrajčić J.P., Vučenović S.M., Mirjanić D.Lj., Markoski B. and Šetrajčić A.J., Green's Function Method in Analysis of Molecular Ultrathin and Broken Symmetry Crystalline Structures, MOLMAT-08, Toulous (France) 2008.
- [13] Šetrajčić J.P., Vučenović S.M., Mirjanić D.Lj., Sajfert V.D. and Jaćimovski S.K., Materials Science Forum 494, p. 49, 2005.
- [14] Markoski B., Šetrajčić J.P., Jaćimovski S.K. and Pelemiš S., Absorption in Symmetric Molecular Nanofilms, J.Nanosci.Nanotech. – accepted 2008.
- [15] Pelemiš S.S., Šetrajčić J.P., Markoski B., Delić N.V. and Vučenović S.M., Selective Absorption in Twolayered Optic Films, J.Comput.Theor.Nanosci. 6(7), 1474-1477 (2009).