

SINIŠA M. VUČENOVIĆ¹, DRAGANA RODIĆ²,
JOVAN P. ŠETRAJČIĆ^{2*}

¹Univerzitet u Banja Luci, Prirodno-matematički fakultet, Banja Luka, RS – BiH, ²Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Novi Sad, Vojvodina – Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.191.5:669.63(n)

doi: 10.5937/ZasMat1504413V



Zastita Materijala 56 (4)
413 - 419 (2015)

Uticaj simetričnih perturbacija na optičke osobine molekulskih nanofilmova

IZVOD

U radu su izučavane optičke promjene pod uticajem određenih graničnih uslova u molekulskim kristalnim nanostrukturnim filmovima. U ovome je korišten teorijski model sa prilagođenom metodom Grinovih funkcija i uz pomoć numeričkog proračuna je određen eksitonski zakon disperzije, kao i prostorna distribucija duž graničnih ravni. Pri ovome smo se ograničili na slučaj simetrično perturbovanih uslova, gdje smo pokazali da se osnovne optičke osobine veoma značajno mijenjaju upravo u područjima dejstva perturbacija. Određeni su koeficijenti apsorpcije, refleksije, transparencije i refrakcije na osnovu realnih i imaginarnih dijelova relativne dielektrične permitivnosti. Posebno interesantan rezultat je da ove strukture pokazuju značajan procenat reflektovanog i transparentnog zračenja u IC-spektru, dok je poznato da balk strukture sačinjene od istih materijala potpuno apsorbuju zračenje u ovom dijelu spektra.

Ključne riječi: tanki filmovi, eksitoni, dielektrična permitivnost, koeficijenti apsorpcije, refleksije, transparencije i refrakcije, Grinove funkcije

1. UVOD

Dosadašnja istraživanja u nanostrukturama pokazuju interesantne osobine – naprimjer, smanjenje dimenzija dovodi do konfiniranih stanja elementarnih pobuđenja, ili takvih stanja u kojima su pobuđenja energijski ograničena i kvantovana. Osim energetskog spektra mijenjaju se i polarizacione osobine, kao i grupna brzina. Elementarna pobuđenja imaju tendenciju hibridizovanja i lokalizacije, a sve usljed činjenice da se smanjenjem dimenzija elementarna pobuđenja mogu reflektovati od unutrašnjih slojeva strukture i na taj način energija kod tankih nanostrukture može biti značajno manja u poređenju od energija istih pobuđenja u balku.

U molekulskim kristalima za apsorpciju fotona su odgovorni eksitoni Frenkelovog tipa [1,2]. Ovaj tip elementarnih pobuđenja je samim tim odgovoran za optičke karakteristike, ali i ostale osobine i pojave (kao što su naprimjer fotoelektrične osobine). Minijaturizacijom tehnologije, tj. uvođenjem nanotehnologija, organske (dielektrične) nanofilmske

strukture postaju potencijalno veoma važne komponente u budućim optoelektričnim i elektronskim uređajima, zbog čega su zadnjih godina veoma intenzivna istraživanja u ovom pravcu [3]. Vršer se teorijska istraživanja i kvazi-dvodimenzionih struktura, koje se pokazuju veoma interesantnim i za zaštitu elektronskih uređaja u ekstremnim radnim uslovima [4,5].

Posljednjih dvadesetak godina vršena su istraživanja osnovnih fizičkih karakteristika ultratankih filmova od strane naše istraživačke grupe [6–9] u kojima je uočena generalna korelacija esencijalnih osobina ovih sistema sa veličinom perturbacija na graničnim slojevima ili površima. U ovom radu su nastavljena istraživanja i predstavljeni rezultati istraživanja optičkih karakteristika simetrično perturbovanih ultratankih filmova, čije su osobine istražene i prezentovane u prethodnim radovima [10–13], gdje su istražene frekventna zavisnost relativne dielektrične permitivnosti i apsorpcione osobine ovih struktura. Zaključeno je da su efekti dimenzionog kvantovanja i konformacije u sadejstvu sa graničnim uslovima odgovorni za značajno izmjenjene osobine. Nastavak istraživanja se prvenstveno odnosi na uticaj ovih efekata na refleksiju i transparentiju infracrvenog zračenja i to u onom frekventnom području za koje je poznato da ga balk potpuno apsorbuje.

*Autor za korespondenciju: Jovan Šetrajčić

E-mail: jovan.setrajcic@df.uns.ac.rs

Rad primljen 15.05.2015.

Rad prihvaćen 17.07.2015.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

U nastavku će biti izučavan idealni ultratanki film (film koji ima idealnu kristalnu strukturu, bez defakata i primjesa) sa prostom kubnom kristalnom strukturom, proizveden nekom od uobičajnih metoda na određenom materijalu substrata. Dimenzije filma su takve da se u XY ravni film može smatrati beskonačnim, dok je duž z -ose film konačne debljine L . Na taj način film ima dvije beskonačne granične paralelne površi za: $z = 0$ i za $z = L$, [10,14].

2. REZULTATI I DISKUSIJA

Sistemi ograničeni sa dve paralelne ravni se nazivaju filmovi. Ako su dimenzije ovih struktura takve da su one neograničene duž XY ravni, a duž z -ose veoma ograničeni, sa debljinom $L = Na$, gdje je $N < 10$, a a – parametar kristalne rešetke, onda takve filmove nazovamo ultra-tankim filmovima ili nanofilmovima. Posmatračemo simetrično perturbovan dielektrični nano-film, koji se praktično može realizovati kontrolisanim „isjecanjem“ balk strukture [12, 15]. Ovakav „top-down“ pristup fabrikovanja nanostrukture rezultuje postojanjem graničnih površina u kojima su energije eksitona na čvorovima kristalnog nano-filma perturbovani, ali su takođe perturbovane i energije eksitonskih tranfera između graničnih ravni ($n_z = 0$; $n_z = N$) i njihovih prvih susjednih ravni ($n_z = 1$; $n_z = N - 1$). Ovakve perturbacije je moguće predstaviti u sljedećem obliku:

$$\begin{aligned} \Delta_{\vec{n}} &\equiv \Delta \left[1 + (d_0 \delta_{n_z,0} + d_N \delta_{n_z,N}) \right]; \\ X_{\vec{n},\vec{n}+\vec{\lambda}} &\equiv X \left[1 + (x_0 \delta_{n_z,0} + x_N \delta_{n_z,N-1}) \right]; \\ X_{\vec{n},\vec{n}-\vec{\lambda}} &\equiv X \left[1 + (x_0 \delta_{n_z,1} + x_N \delta_{n_z,N}) \right]. \end{aligned} \quad (1)$$

gdje su: Δ energije eksitona na čvoru rešetke; X energije eksitonskog tranfera; sa parametrom d smo definisali perturbacije na čvorovima graničnih ravni, dok parametar x predstavlja perturbacije u graničnim slojevima duž z -ose. Model ultra-tankog filma je predstavljen na slici 1, gdje su naznačene simetrične perturbacije.

Teorijsku analizu eksitonskog podsistema u ultra-tankom filmu izvršićemo uz pomoć metode

$$\begin{aligned} G_{n_z, m_z} \left[\rho - \frac{\Delta}{|X|} (d_0 \delta_{n_z,0} + d_N \delta_{n_z,N}) \right] + G_{n_z-1, m_z} \left[1 + (x_0 \delta_{n_z,0} + x_N \delta_{n_z,N-1}) \right] + \\ + G_{n_z+1, m_z} \left[1 + (x_0 \delta_{n_z,1} + x_N \delta_{n_z,N}) \right] = \frac{i\hbar}{2\pi|X|} \delta_{n_z, m_z}, \end{aligned} \quad (4)$$

gdje je uvedena veličina:

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

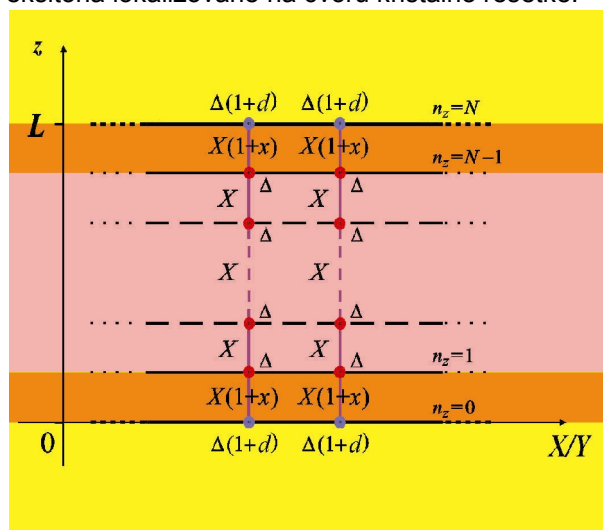
Zakon disperzije eksitonskog podsistema nalazimo nalaženjem polova ovih funkcija, tj. nalaženjem korijena kada se determinanta sistema (4) izjednači

Grinovih funkcija $G_{\vec{n}\vec{m}}(t) \equiv \langle \langle B_{\vec{n}} | B_{\vec{m}}^+ \rangle \rangle$ [16], gdje su

$B_{\vec{n}}$ i $B_{\vec{m}}^+$ operatori anihilacije i kreacije eksitona na čvorovima \vec{n} i \vec{m} , respektivno. Boze operatori su odabrani u prvoj aproksimaciji, mada su eksitoni Paulijeve, a ne Boze-čestice. Međutim, zbog relativno nezgodne statistike Paulijevih čestica, eksitoni se mogu predstaviti Boze česticama za koje je standardni hamiltonijan u Harmonijskoj aproksimaciji dat izrazom:

$$H = \sum_{\vec{n}} \Delta_{\vec{n}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}, \vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} B_{\vec{n}}^+ B_{\vec{m}} \quad (2)$$

Ovaj model pretpostavlja da je energija tranfera eksitona oko 100 puta manja od energije eksitona lokalizovane na čvoru kristalne rešetke.



Slika 1 - Model simetrično perturbovanog ultratankog filma

Grinove funkcije zadovoljavaju jednačine kretanja:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\vec{n}\vec{m}}(t) = i\hbar \delta_{\vec{n}\vec{m}} \delta(t) + \Delta_{\vec{n}} G_{\vec{n}\vec{m}}(t) + \sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}}(t) G_{\vec{l}\vec{m}}(t) \quad (3)$$

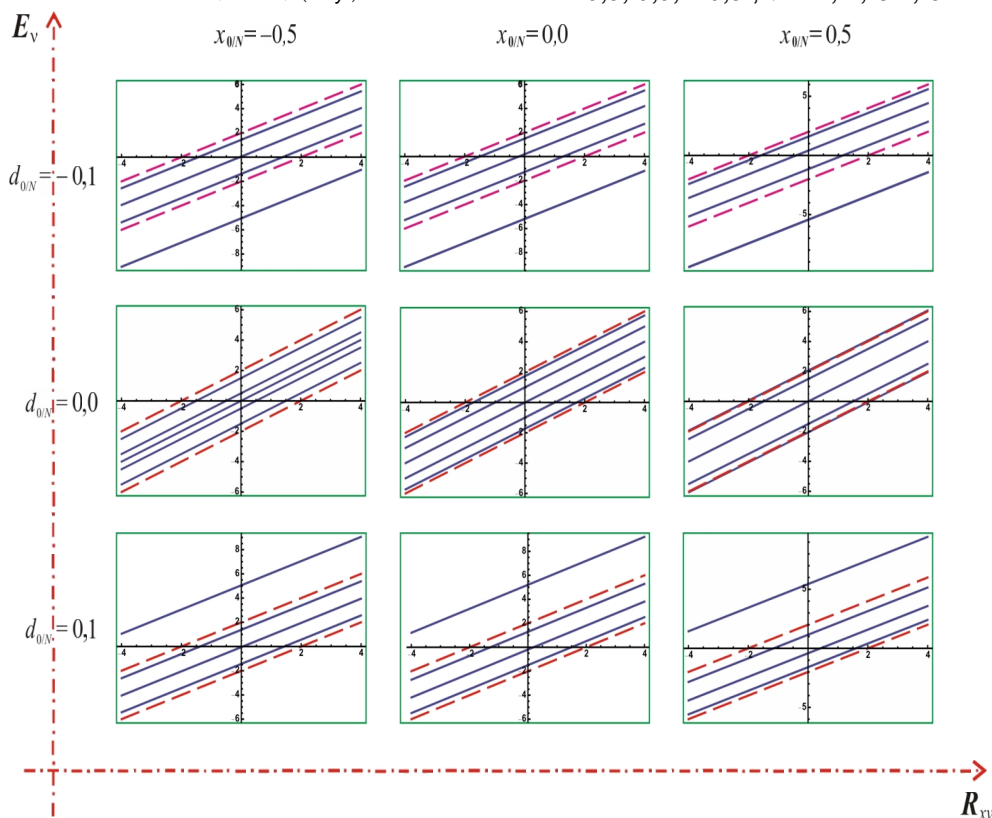
Nakon vremenski potpune i prostorno ograničene Furije transformacije ovih jednačina dobija se sistem od $N + 1$ nehomogenih algebarsko-diferencnih jednačina po Grinovim funkcijama:

sa nulom, što dovodi do $N + 1$ rješenja [17,18]: $\rho \equiv \rho_v$; $v = 1, 2, 3, \dots, N + 1$. Bezdimenzioni oblik eksitonskog zakona disperzije je oblika:

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

gdje je $R_{xy} \equiv 2 (\cos ak_x + \cos ak_y)$. Na slici 2 su prikazani grafici zavisnosti $E_v = E_v(R_{xy})$ za vrijed-

nosti parametara: $N = 4$, $d = -0,1; 0,0; +0,1$, $x = -0,5; 0,0; +0,5$, $v = 1, 2, 3, 4, 5$.



Slika 2 - Zakon disperzije za 4-slojni film

Sa ovih grafika je vidljivo da se pri dovoljno velikim vrijednostima parametra d javljaju Tamovska površinska ili lokalizovana stanja [15–17,19], gdje se pojedine energije nalaze iznad balkovskih kontinualnih stanja, kao i da dejstvo parametra x širi spektar energija takođe izvan balkovskog kontinuuma, dajući po dva lokalizovana stanja.

Za poznavanje optičkih karakteristika ultra-tan-kih filmova potrebno je izračunati indeks prela-

$$\kappa_{n_z}(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon'_{n_z}}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''_{n_z}}{\varepsilon'_{n_z}}\right)^2} - 1 \right]}; \quad n_{n_z}(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon'_{n_z}}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''_{n_z}}{\varepsilon'_{n_z}}\right)^2} + 1 \right]}. \quad (5)$$

Pored ovih veličina možemo izračunati i koefi-

cijente refleksije $r_{n_z}(\omega) = \frac{(n_{n_z} - 1)^2 + \kappa_{n_z}^2}{(n_{n_z} + 1)^2 + \kappa_{n_z}^2}$, dok je

koeficijent transparencije dat Kirhofovim zakonom $\tau_{n_z}(\omega) \equiv 1 - \kappa_{n_z}(\omega) - r_{n_z}(\omega)$ [21, 22]. Vidljivo je da su navedene optičke veličine zavisne od sloja, pa samim tim i od perturbacionih parametara koji vladaju na graničnim slojevima. U jednačinama (5) figurišu vrijednosti kompleksne dielektrične permitivnosti koje su izražene preko Grinovih funkcija formulom [23]:

manja (n), te koeficijente apsorpcije (κ), refleksije (r) i transparencije (τ). Veza između dielektrične permitivnosti, indeksa prelamanja i koeficijenta apsorpcije je data izrazom: $\varepsilon^{1/2} = n + \kappa$. Ukoliko se uvede kompleksna frekvencija ($\omega \rightarrow \omega + i\nu$) u izraz za dielektričnu permitivnost, tada i dielektrična permitivnost postaje kompleksna: $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, te na osnovu ovoga možemo izračunati koeficijent apsorpcije i indeks prelamanja [12,20] pomoću:

$$\varepsilon_{n_z}^{-1}(\omega) = 1 - 2\pi i F [G_{n_z}(\omega) + G_{n_z}(-\omega)], \quad (6)$$

gdje je:

F – strukturni faktor. Grinove funkcije koje figurišu u (6) se dobijaju uz pomoć matricnog prikaza sistema jednačina (4), a iz kojih se određenim transformacijama izračunavaju same Grinove funkcije [15–17,19]:

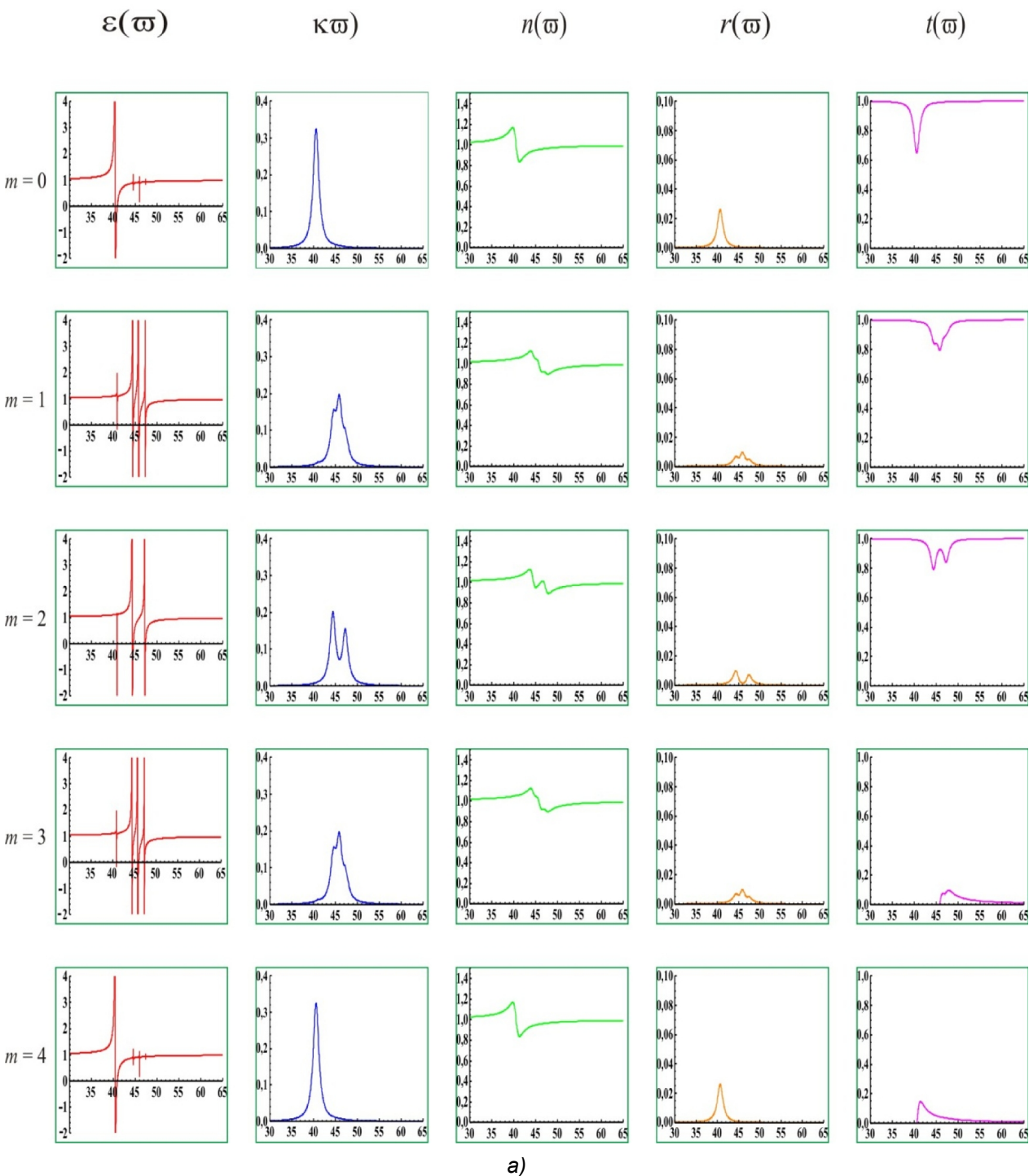
$$G_{n_z} = -\frac{i\hbar}{2\pi|X|} \sum_{\nu=1}^{N+1} \frac{g_{n_z}(\rho_\nu)}{\rho - \rho_\nu}. \quad (7)$$

U ovom pristupu u gornjem izrazu za Grinove funkcije direktno figuriše spektralna težina eksitona $g_{n_z}(\rho_v)$, koja predstavlja vjerovatnoću nalaženja eksitona sa energijom ρ_v na ravni n_z .

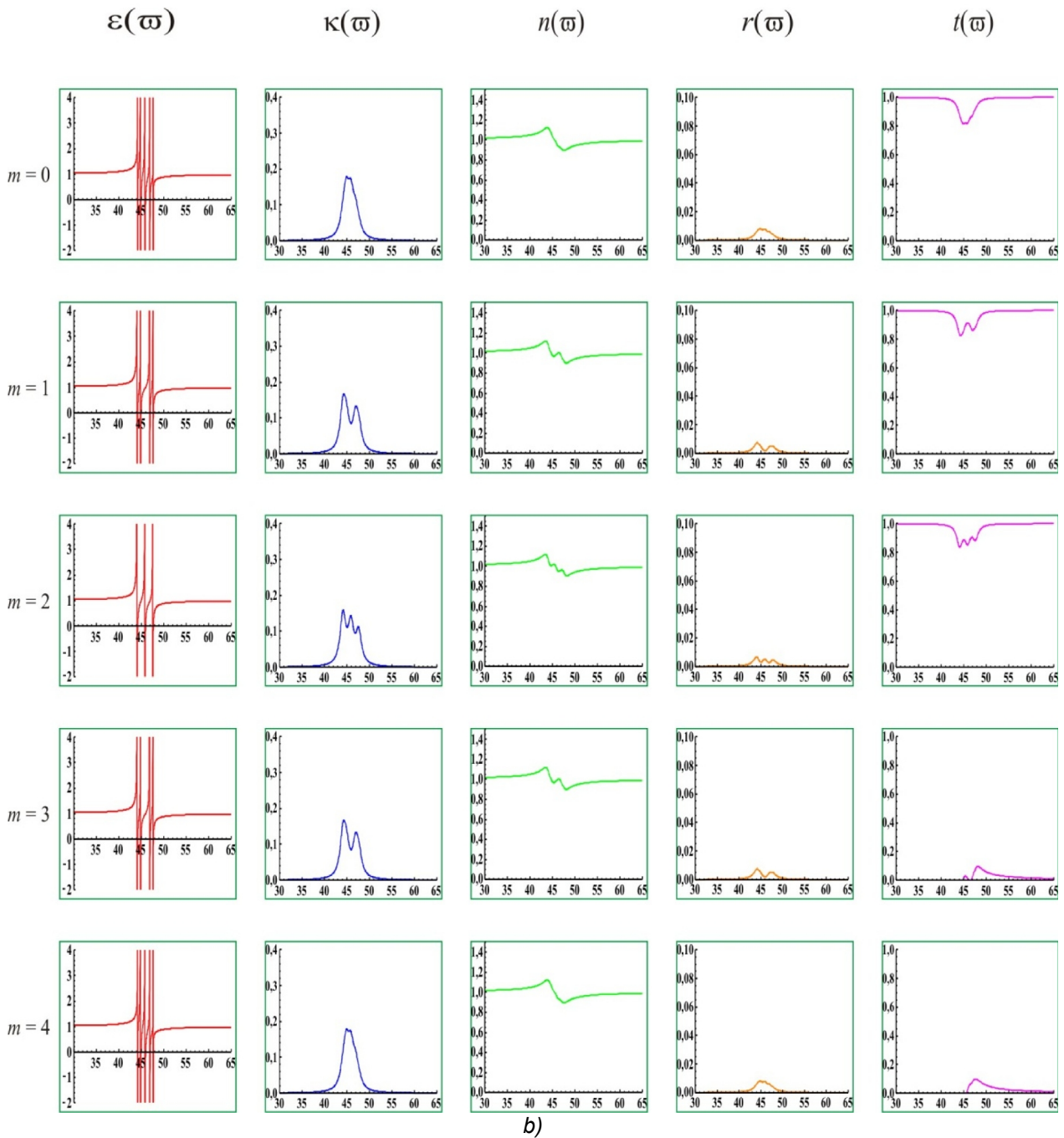
Numeričkim proračunom su analizirane i izračunate vrijednosti koeficijenata apsorpcije, reflek-

sije i transparencije, kao i vrijednosti dielektrične permitivnosti i indeksa prelamanja za: (a) simetrično perturbovan i (b) neperturbovan 4-slojni film u funkciji od spoljašnjeg elektromagnetnog polja.

$$d_0 = -0,1; \quad d_N = -0,1; \quad x_0 = -0,5; \quad x_N = -0,5$$



$$d_0=0; \quad d_N=0; \quad x_0=0; \quad x_N=0$$



Slika 3 - Zavisnosti dielektrične permitivnosti, koeficijenta apsorpcije, indeksa prelamanja, koeficijenta refleksije i transparentije od spoljašnjeg elektromagnetnog polja i pojedinačnih ravni kod: a) perturbovanog i b) neperturbovanog 4-slojnog ultratankog filma

3. ZAKLJUČAK

Ultratanki filmovi pokazuju veoma karakteristične optičke osobine. Koeficijenti apsorpcije, refleksije, transparentije, kao i indeks prelamanja pokazuju veoma uske ili čak diskretne zavisnosti od frekvencije spoljašnjeg elektromagnetnog polja.

Energije koje eksitoni imaju u ultratankim filmovima su diskretne i u opštem slučaju jednake broju atomskih ravni filma. Ovaj broj može i varirati, tj. biti manji – u smislu da su energetski nivoi degenerisani, a u zavisnosti od specifičnih graničnih uslova, tj. perturbacija na granicama filma.

Karakteristični rezonantni pikovi koji se javljaju u zavisnostima dielektrične permitivnosti ili koeficijenta apsorpcije od spoljašnjeg elektromagnetnog polja mogu i da se šire sa povećanjem eksitonskih spektralnih težina. Ova činjenica potvrđuje hipotezu da se pod odgovarajućim pogodnim i kontrolisanim odabirom graničnih perturbacionih uslova mogu kontrolisati optičke karakteristike ultratankih filmova. Svi rezonantni pikovi padaju u IC oblast, a dejstvo graničnih uslova na optičke karakteristike je izraženije u graničnim ravnima filma.

Posebno je interesatna pojava reflektovanog i transparentnog zračenja u ultratankom filmu, jer je dobro poznato da isti materijal u balku govoto potpuno apsorbira taj dio spektra. Pošto su i ove veličine izračunate po određenoj ravni filma – biće posebno interesantno vidjeti kako se ponaša film kao cjelina u pogledu refleksije i transparentnosti elektromagnetnog spektra.

Rezultati ovog teorijskog istraživanja bi se mogli bolje razumijeti ukoliko se uzmu u obzir eksperimentalni rezultati optičkih luminescentnih pikova u sličnim molekularnim slojevitim strukturama [21, 24–27], gdje su izraženi efekti usko-zonske optičke apsorpcije i refrakcije u bliskoj IC oblasti, a koji se mogu objasniti prisustvom graničnih uslova i kvantnih efekata na uzorcima nanoskopskih veličina.

Zahvalnost

Ovaj rad je djelimično finansiran od strane Ministarstva obrazovanja, nauke i tehnologije Republike Srbije (Projekti: ON-171039 i TR-34019) i Ministarstva nauke i tehnologije Vlade Republike Srpske (Projekat: 19/6-020/961-23/14), kao i Pokrajinskog sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj Vojvodine (Projekat: 114-451-2048).

4. LITERATURA

- [1] V.M.Agranovich (1968) Theory of Excitons (in Russian), Nauka, Moskwa.
- [2] A.A.Maradudin (1982) Interaction of Surface Polaritons and Plasmons with Surface Roughness, 405-510, In: Surface Polaritons, Eds. Agranovich V.M., Mills D.L., North-Holland, Amsterdam.
- [3] A.A.Maradudin (2007) Light Scattering and Nanoscale Surface Roughness, In: Nanostructure Science and Technology, Ed. Lockwood D.J., Springer, New York.
- [4] D.B.Balagurov, G.C. La Rocca and V.M. Agranovich (2003) Coherent-Potential- Approximation Study of Excitonic Absorption in Orientationally Disordered Molecular Aggregates, arXiv:cond-mat/0302312.
- [5] M.Combescot. and W.Pogosov (2008) Microscopic derivation of Frenkel excitons in second quantization, Phys. Rev.B, 77, 1-13.
- [6] D.Popov, S.K.Jaćimovski, B.S.Tošić and J.P. Šetrajčić (2003) Kinetics of thin films mechanical oscillations Physica A, 317, 129.
- [7] S.Stojković, D.Mirjanić, J.P.Šetrajčić, D.Šijačić, I. Junger (2001) Spectra and states of electrons in surface perturbed quantum wires, Surface Science, 477, 235.
- [8] J.P.Šetrajčić, S.Vučenović, D.Mirjanić, V.Sajfert, S. Jaćimovski (2005) Exciton dispersion law and states of bimolecular thin films, Materials Science Forum, 494, 49.
- [9] J.P.Šetrajčić, S.Jaćimovski, V.Sajfert (2015) Phonon contribution to heat capacitance of nanolayered crystalline structures, Mod.Phys.Lett. B, 29(4), 155-168.
- [10] S.Pelemiš, D.Rodić, S.Armaković, J.P.Šetrajčić, D. Mirjanić (2012) Optical specificity of symmetric molecular nanofilms, 9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, Thessaloniki – Greece, p.315.
- [11] J.P.Šetrajčić, B.Markoski, D.Rodić, S.Pelemiš, S.Vučenović, B.Škipina, D.Mirjanić (2013) Absorption features of symmetric molecular nanofilms, Nanoscience and Nanotechnology Letters, 5, 1–5.
- [12] J.P.Šetrajčić, S.Jaćimovski, V.Sajfert, Lj.Šetrajčić (2014) Specific quantum mechanical solution of difference equation of hyperbolic type, Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simulat., 19(5), 1313–1328.
- [13] B.Škipina, D.Mirjanić, S.Vučenović, J.P.Šetrajčić, Lj.Šetrajčić, A.Šetrajčić-Tomić, S.Pelemiš, B. Markoski (2011) Selective ir absorption in molecular nanofilms, Optical Materials, 33, 1578-1584.
- [14] M.Tringides, M.Jatochawski, E.Bauer (2007) Quantum size effects in metallic nanostructures, Physics Today, April, p.50-54.
- [15] S.Davison, M.Steslicka (1996) Basic theory of surface states, Clarendon Press, Oxford.
- [16] G.Mahan (1990) Many Particle Physics, Plenum Press, New York.
- [17] V.Agranovich, V.Ginzburg (1979) Crystaloptics with space dispersion and theory of excitons, Nauka, Moscow.
- [18] J.P.Šetrajčić, S.Vučenović, D.Mirjanić, B.Markoski, A.Šetrajčić (2008) Green's function method in analysis of molecular ultrathin and broken symmetry crystalline structures, MOLMAT-08, Toulous – France, p.248.
- [19] Cottam M.G. and Tilley D.R. (1989), Introduction to surface and superlattice excitations, **Univ. Press**, Cambridge, p. 156-163.
- [20] S.Vučenović, J.P.Šetrajčić, B.Markoski, D.Mirjanić, S.Pelemiš, B.Škipina (2010) Changes in optical properties of molecular nanostructures, Acta Phys. Pol. A, 117, 764-767.
- [21] A.Đurišić, T.Fritz, K.Leo (2000) Modeling the optical constants of organic thin films: application to 3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA), Optics Communications, 183, 123-132.
- [22] J.Ziman (1972) Principles of the theory of solids, Univ. Press, Cambridge, p. 255-266.
- [23] I.Dzialoshinskii, L.Pitaevskii (1959) Van-der-vaal'sovy sily v neodnorodnom dielektrike, ZhETF

- 36(6), 1797-1805; [I.Dzyaloshinskii, L.Pitaevskii (1959) Vanderwaals forces in an inhomogeneous dielectric, Sov.Phys. JETP, 9(6), 1282-1287].
- [24] C.Hippius, I.H.M. van Stokkum, M.Gsa1nger, M.Groeneveld, R.Williams, F.Wurthner (2008) Sequential FRET processes in calix[4]arene-linked orange-red-green perylene bisimide dye zigzag arrays, J. Phys. Chem. C, 112, 2476-2486.
- [25] Ch.H.Hsueh, G.Yu Gao, S.Louie (2013) Electronic and Optical Properties of Silicon Carbide Nanostructures, Ch. 7.3, p.148, in "Silicon Based Nanomaterials", Eds. Li H., Wu J. and Wang Zh.M., Springer, New York,.
- [26] G.Scholes, G.Rumbles (2006) Excitons in nanoscale systems, Nature Materials, 5, 683-696.
- [27] I.Vragović, J.P.Šetrajić, R.Scholz (2008) Quantum size effects in the optical properties of organic superlattices containing 3, 4, 9, 10 perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA), Eur.Phys.J. B, 66, 185-190.

ABSTRACT

INFLUENCE OF SYMMETRIC PERTURBATIONS ON OPTICAL PROPERTIES OF MOLECULAR NANOFILMS

In this paper we have calculated optical changes under the influence of the boundary conditions in molecular crystalline nanostructured films. We have used theoretical model with the adjusted Greens functions, and using numerical calculations we have calculated dispersion law for excitons, and their spatial distribution along the boundary planes. In this procedure we limited ourselves on case with symmetrically perturbed conditions, and showed that the primary optical properties significantly change just in these planes where perturbations have main influence. We have determined coefficient of absorption, reflection, transparency and refraction on the base of real and imaginary part of the relative dielectric permittivity. Especially interesting case is that those structures show significantly contribution of the reflective and transparent radiation in the IR part of the spectra, while the same material in bulk almost completely absorb radiation in this part of spectra.

Keywords: thin films, excitons, dielectric permittivity, coefficients of absorption, reflection, transparency and refraction, Green's functions

Scientific paper

Paper received: 15. 05. 2015.

Paper accepted: 17. 07. 2015.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/casopis