

**X Naučno/stručni simpozij sa međunarodnim učešćem  
„METALNI I NEMETALNI MATERIJALI“ Bugojno, BiH, 24-25. april 2014.**

**NEKE OPTIČKE KARAKTERISTIKE SIMETRIČNO  
PERTURBOVANIH 4-SLOJNIH KRISTALNIH ULTRA-TANKIH  
FILMOVA**

**SOME OPTICAL PROPERTIES OF SYMMETRICALLY PERTURBED  
4-LAYER MOLECULAR CRYSTALLINE ULTRATHIN FILMS**

**S.M. Vučenović, docent  
Prirodno-matematički fakultet  
Banja Luka**

**B. Škipina, mr  
Tehnološki fakultet  
Banja Luka**

**S.S. Pelemiš, docent  
Tehnološki fakultet  
Zvornik**

**D. Rodić, mr  
Prirodno-matematički fakultet  
Novi Sad**

**I.J. Šetrajić, mr  
Prirodno-matematički fakultet  
Novi Sad**

**S. Armaković, mr  
Prirodno-matematički fakultet  
Novi Sad**

**J.P. Šetrajić, akademik  
Prirodno-matematički fakultet  
Novi Sad**

**Kategorizacija rada:** Originalni naučni rad

**SAŽETAK**

*U ovom radu je prikazano teorijsko istraživanje optičkih osobina molekulskih kristalnih nano-filmova pod uticajem graničnih uslova. Korišćenjem metode prilagođene Grinove funkcije određeni su analitički i numerički zakoni disperzije i stanja eksitona, kao i njihova prostorna distribucija. Proučene su osnovne mikro- i makroskopske fizičke karakteristike simetričnog ultra-tankog molekulskog kristalnog filma i može se vidjeti da osnovne optičke karakteristike ovih sistema zavise od perturbacionih uslova na površinskim slojevima. Na osnovu realnog i imaginarnog dijela relativne permitivnosti određeni su koeficijenti apsorpcije i transparentije, te je analiziran uticaj graničnih parametara na pojavu veoma selektivne i diskretne apsorpcije.*

**Ključne riječi:** tanki filmovi, eksitoni, permitivnost, apsorpcija, refrakcija, refleksija, transparentija

**ABSTRACT**

*The changes of optical properties under boundary presence in molecular crystal nanofilm were theoretically investigated in this work. The dispersion law and states of excitons as well as their space distribution along boundary direction have been determined using adjusted Green's function method and also by combined analytical and numerical calculations. We study the basic micro and macroscopic physical characteristics of symmetric ultrathin molecular crystalline films and one can see that essential optical properties of these systems arise with perturbation conditions, which appear*

at their surface layers. On the basis of real and imaginary part of relative permittivity, the absorption reflection and transparent indices were determined, and the influences of boundary parameters on occurrence of a very selective and strictly discrete absorption were analyzed.

**Keywords:** Thin film, excitons, permittivity, absorption, refraction, reflection, transparency

## 1. UVOD

Ovaj rad je predstavlja rezultate nastavka istraživanja optičkih osobina simetričnih ultratankih molekularnih kristalnih filmova, čije su osobine ispitivane i prezentovane u prethodno objavljenim radovima [1-3].

Simetrični nanofilmovi imaju poseban značaj jer specifične osobine koje nastaju usljed graničnih perturbacionih parametara potiču od fizičkih uslova, kao i tehničko/tehnoloških postupaka nastanka takvog nanofilma.

Ovdje ćemo posmatrati idealni ultratanki film proste kubne kristalne strukture, načinjen u substratu, tj. matrici odgovarajućim tehnološkim postupkom dopiranja. Pojam „idealni“ ovdje se koristi u smislu nepostojanja narušenja unutrašnje kristalne strukture (bez prisustva defekata, primjesa i sl.), a ne u smislu prostorne neograničenosti i nepostojanja narušenja translacione invarijantnosti relevantnih energetskih parametara sistema. Dimenzije filma su takve da je on u XY ravnima beskonačan, a u z-pravcima ima konačnu debljinu ( $L$ ). Znači da ovaj film poseduje dve beskonačne granične površi paralelne XY-ravnima [3,4] i to za:  $z = 0$  i  $z = L$ .

## 2. EKSITONSKI MODEL U STRUKTURI NANO-FILMA

Standardni izraz za efektivni Hamiltonijan u harmonijskoj aproksimaciji [5,6] je dat u sljedećem obliku:

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

gdje su  $B_{\vec{n}}^+$  i  $B_{\vec{n}}$  operatori kreacije i anihilacije eksitona na čvoru  $\vec{n}$  kristalne rešetke,  $\Delta_{\vec{n}}$  predstavlja energiju izolovanog eksitona na tom čvoru, dok su  $X_{\vec{n}\vec{m}}$  matricni elementi eksitonskog transfera sa čvora  $\vec{n}$  na čvor  $\vec{m}$ . Model podrazumijeva da je energija eksitona na čvoru za faktor  $\sim 10^2$  veći od energije transfera.

Sistem koji je ograničen sa dvije paralelne površine se naziva film [7,8]. Dimenzije kristalnog nano-filma su takve da su neograničene duž XY ravni, dok duž z-pravca ima konačnu i veoma malu debljinu  $L = Na$ , gdje je  $N < 10$  i predstavlja broj paralelnih kristalografskih ravni (uključujući i 2 granične ravni), dok parametar  $a$  predstavlja konstantu kristalne rešetke.

Posmatraćemo simetrični dielektrični nano-film, koji se može zamisliti kao veoma precizno isječena balk-struktura [1,8]. Usljed postojanja graničnih površina, energije eksitona na čvorovima, kao i energije transfera između ravni ( $n_z = 0$ ;  $n_z = N$ ) i njihovih susjednih ravni ( $n_z = 1$ ;  $n_z = N - 1$ ) su perturbovane, što se može predstaviti u sljedećem obliku [8,9]:

$$\begin{aligned} \Delta_{\vec{n}} &\equiv \Delta \left[ 1 + (d_0 \delta_{n_z,0} + d_N \delta_{n_z,N}) \right]; \\ X_{\vec{n}, \vec{n}+\vec{\lambda}} &\equiv X \left[ 1 + (x_0 \delta_{n_z,0} + x_N \delta_{n_z,N-1}) \right]; \\ X_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{\lambda}} &\equiv X \left[ 1 + (x_0 \delta_{n_z,1} + x_N \delta_{n_z,N}) \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

gdje parametar  $d$  definiše perturbaciju na čvoru graničnih površina, a parametar  $x$  definiše perturbaciju transfera u graničnim slojevima duž z-pravca.

Metodom Grinovih funkcija ćemo izvršiti mikro-teorijsku analizu eksitonskog podsistema u ultra-tankim kristalnim molekulskim filmovima. Posmatraćemo Grinovu funkciju [10]  $G_{\bar{n}\bar{m}}(t) \equiv \langle\langle B_{\bar{n}}(t) | B_{\bar{m}}^+ \rangle\rangle$ , koja zadovoljava sljedeću jednačinu kretanja:

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

Nakon potpune, ali i samo djelimične parcijalne Furijeove transformacije ovih jednačina, dobijen je sljedeći sistem jednačina:

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

gdje je uvedena sljedeća oznaka:  $\rho = \frac{\hbar\omega - \Delta}{|X|} + 2(\cos ak_x + \cos ak_y)$ .

Jednačina (4) predstavlja sistem od  $N + 1$  nehomogenih algebarsko-diferencnih jednačina po Grinovim funkcijama. Da bi izračunali zakon disperzije potrebno je samo pronaći polove ovih funkcija, za što je potrebno napisati determinantu ovog sistema i izjednačiti je sa nulom. U tom slučaju dobijamo  $N + 1$  rješenja [6,11]:  $\rho \equiv \rho_v$ ;  $v = 1, 2, 3, \dots, N + 1$ .

### 3. DIELEKTRIČNA PERMITIVNOST I OPTIČKE KARAKTERISTIKE

Koristeći izraz za Grinovu funkciju i relaciju Djaložinskog i Pitajevskog [12], možemo dobiti izraz koji predstavlja zavisnost relativne dinamičke permitivnosti od energije (ili frekvencije) upadnog elektromagnetnog zračenja, tj. dielektrični odziv posmatranog simetričnog molekulskog filma na spoljašnje elektromagnetno polje.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n_z}(\omega) &= \left\{ 1 - \frac{2\hbar F}{|X|} \sum_{v=1}^{N+1} g_{n_z}^v \times \right. \\ &\left. \times \frac{\rho_v - \frac{\Delta}{|X|} - 2(\cos ak_x + \cos ak_y)}{\left( \frac{\hbar\omega}{|X|} \right)^2 - \left[ \rho_v - \frac{\Delta}{|X|} - 2(\cos ak_x + \cos ak_y) \right]^2} \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Indeks prelamanja ili refrakcije ( $n$ ) i apsorpcije ( $\kappa$ ) su u literaturi obično definisani sa sljedećim izrazom:  $\sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa$ . Uvođenjem kompleksne frekvencije:  $\omega \rightarrow \omega + i\nu$  u izraz za permitivnost, dobija se kompleksna permitivnost:  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ . Na osnovu ovoga možemo dobiti izraze za indekse apsorpcije i prelamanja [1,13] u sljedećem obliku:

$$\kappa_{n_z}(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon'_{n_z}}{2} \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{\varepsilon''_{n_z}}{\varepsilon'_{n_z}} \right)^2} - 1 \right]}; \quad n_{n_z}(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon'_{n_z}}{2} \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{\varepsilon''_{n_z}}{\varepsilon'_{n_z}} \right)^2} + 1 \right]}. \quad (6)$$

Za određivanje optičkih karakteristika sredine  $n$  i  $\kappa$ , posmatra se odbijanje svjetlosti od ravne površine tijela. Pored ovoga, vrlo važne karakteristike uzorka su i indeksi refleksije i transparenције. Ako svjetlost pada normalno na tu površ, koeficijent (indeks) refleksije se definiše sljedećim izrazom [13-15]:

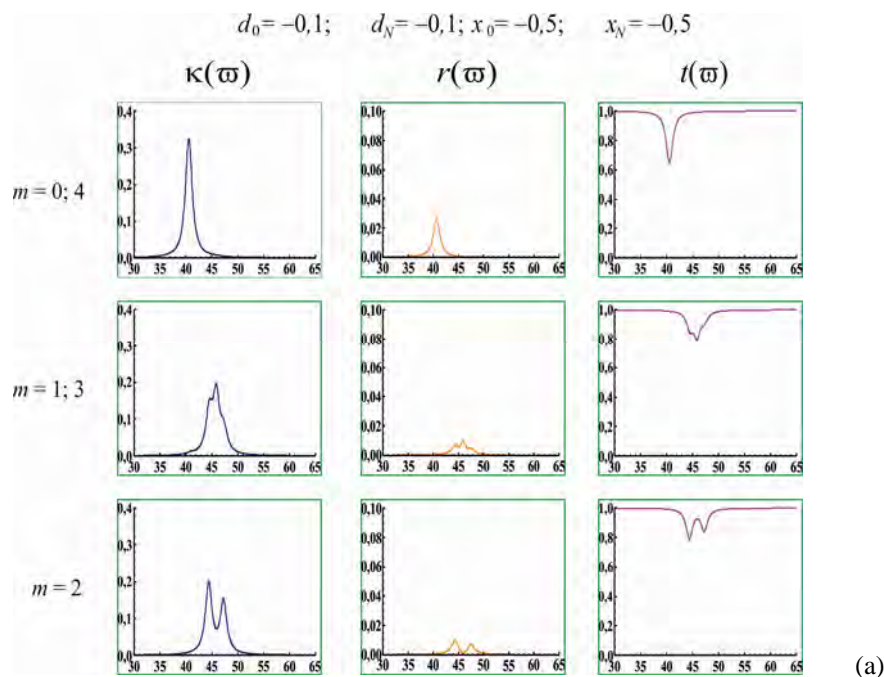
$$r_{n_z}(\omega) = \frac{(n_{n_z} - 1)^2 + \kappa_{n_z}^2}{(n_{n_z} + 1)^2 + \kappa_{n_z}^2} \quad (7)$$

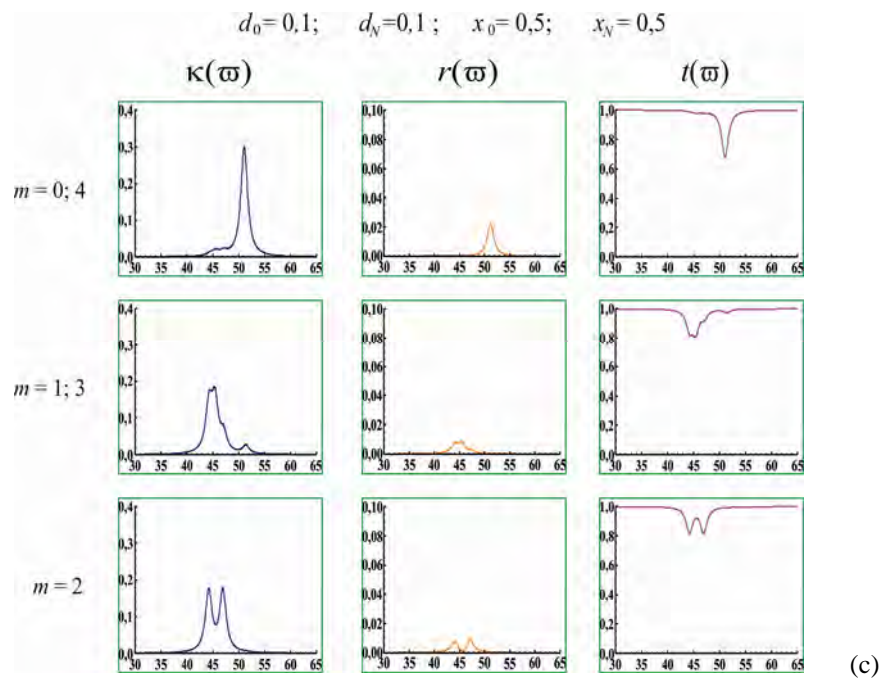
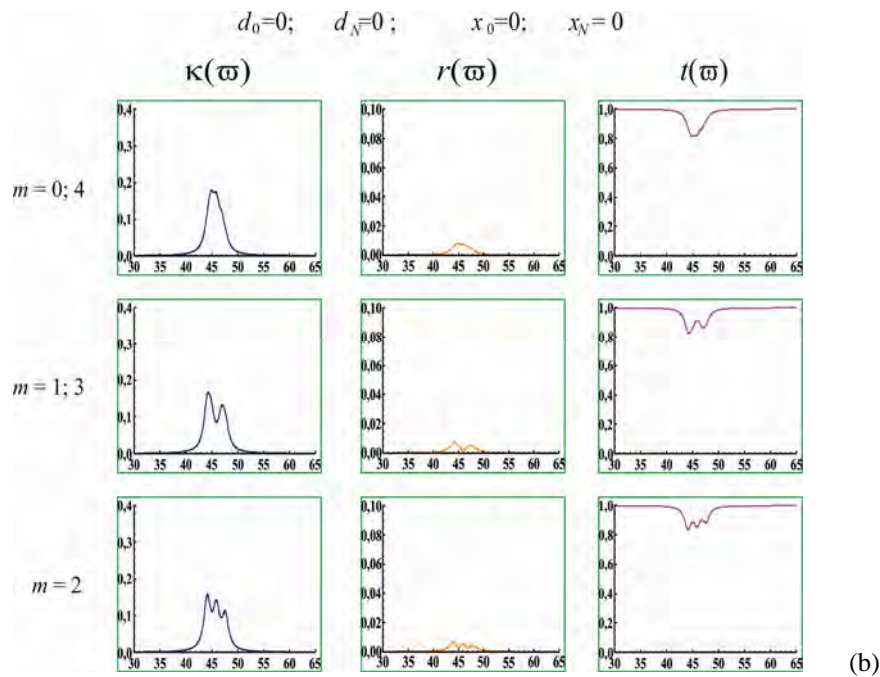
Indeks transparenције ( $\tau$ ) je definisan Kirhofovim zakonom [15,16]:

$$\tau_{n_z}(\omega) \equiv 1 - \kappa_{n_z}(\omega) - r_{n_z}(\omega). \quad (8)$$

Iz izraza (6), (7) i (8) se može vidjeti da indeksi dinamičke apsorpcije, refleksije i transparenције, kao i relativne permitivnosti zavise od položaja sloja filma ( $n_z$ ) kao i od perturbacije unutar ultra-tankog filma.

U ovom radu je razmatran slučaj 4-slojnog molekuskog filma, što znači da postoji 5 atomskih ravni ( $m=0,1,2,3,4$ ). Numeričkim proračunom je izvršena analiza ponašanja optičkih koeficijenata apsorpcije, refleksije i transparenėje na položajima unutar ravni filma, kao i na graničnim površinama, a sve za različite vrijednosti perturbacionih parametara. Karakteristični rezultati su grafički prikazani na slici 1 (a), (b) i (c).





Slika 1: Dielektrične i optičke karakteristike 4-slojnog nano-filma u funkciji od frekvencije spoljašnjeg elektromagnetnog polja; od lijeva ka desno su prikazani indeksi apsorpcije, refleksije i transparentije; od gore ka dolje su prikazane distribucije ovih veličina u zavisnosti od kristalne ravni filma.

#### 4. ZAKLJUČAK

Optičke osobine – apsorpcija, refrakcija, refleksija i transparentija pokazuju veoma diskretne osobine u ovim vrstama nanostrukture. Zavisnost relativne permitivnosti i optičkih indeksa od spoljašnjeg elektromagnetnog polja ukazuju na postojanje rezonantnih diskretnih pikova, čiji je broj u opštem slučaju jednak broju atomskih slojeva koji sačinjavaju nano-film. Usljed prostorne simetrije posmatranog ultra-tankog filma, postoji simetrija i u rasporedu rezonantnih pikova. U zavisnostima dielektrične permitivnosti i indeksa apsorpcije od

spoljašnjeg elektromagnetnog polja kod ultra-tankog filma pojavljuju se karakteristični rezonantni pikovi. Širina rezonantnih pikova raste sa povećanjem eksitonske spektralne težine, pa zbog toga postoji mogućnost „trimovanja“ dielektričnog odziva filma pomoću graničnih perturbacionih parametara. Svi pikovi se nalaze u infracrvenoj oblasti, tj. u toj oblasti se dešava diskretna i selektivna apsorpcija.

Ovi rezultati se mogu bolje objasniti pomoću eksperimenata rezonantnih optičko-luminescentnih pikova u sličnim molekulskim slojevitim nanostrukturama [6-18]. Ovi efekti se manifestuju u uskoj optičkoj apsorpciji i refrakciji u opsegu frekvencija bliskih IC-oblasti. Veoma dobro slaganje ove rezonantne apsorpcije se može povezati sa prisustvom graničnih uslova i kvantnih efekata čiji uzrok leži u činjenici da je uzorak nisko-dimenzionisan.

**Zahvalnost:** Ovaj rad je dijelom financiran od strane Ministarstva za obrazovanje, nauku i tehnologiju Republike Srbije (Grant Nos.: ON-171039 i TR-34019), kao i Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske (br.19/6-020/961-23/12).

## 5. LITERATURA

- [1] J. P. Šetrajčić, B. Markoski, D. Rodić, S. S. Peleliš, S. M. Vučenović, B. Škipina, and D. Lj. Mirjanić, *Nanoscience and Nanotechnology Letters* 5, 1–5, 2013.
- [2] B. Škipina, D. Lj. Mirjanić, S. M. Vučenović, J. P. Šetrajčić, I. J. Šetrajčić, A. J. Šetrajčić-Tomić, S. S. Peleliš and B. Markoski, *Optical Materials* 33, 1578-1584, 2011.
- [3] S. S. Peleliš, D. Rodić, S. Armačović, J. P. Šetrajčić and D. Lj. Mirjanić, Optical specificity of symmetric molecular nanofilms, *9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies*, Thessaloniki – Greece, 2012.
- [4] M. C. Tringides, M. Jatochawski, and E. Bauer, *Physics Today*, 50, 2007.
- [5] B. Markoski, J. P. Šetrajčić, M. Petrevska, and S. M. Vučenović, *Int. J. Mod. Phys. B* 26(15), 1250078-1-1250078-8, doi: 10.1142/s0217979212500786, 2012.
- [6] V. M. Agranovich and V. L. Ginzburg, *Crystaloptics with space dispersion and theory of excitons*, Nauka, Moscow, 1979.
- [7] J. P. Šetrajčić, Exact microtheoretical approach to calculation of optical properties of ultralow dimensional crystals, *ARXIV, eprint arXiv:1004.2387*, 2010.
- [8] S. G. Davison and M. Steslicka, *Basic theory of surface states*, Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [9] M. G. Cottam and D. R. Tilley, *Introduction to surface and superlattice excitations*, University Press, Cambridge, 1989.
- [10] G. Mahan, *Many Particle Physics*, Plenum Press, New York, 1990.
- [11] J. P. Šetrajčić, S. M. Vučenović, D. Lj. Mirjanić, B. Markoski, and A. J. Šetrajčić, Green's function method in analysis of molecular ultrathin and broken symmetry crystalline structures, *MOLMAT-08*, Toulouse – France, 2008.
- [12] I. E. Dzialoshinski, and L. P. Pitaevski, *Zh.eksper.teor. Fiz.* 36, 1977, 1959.
- [13] S. M. Vučenović, J. P. Šetrajčić, B. Markoski, D. Lj. Mirjanić, S. S. Peleliš, and B. Škipina, *Acta Phys.Pol. A* 117, 764, 2010.
- [14] J. P. Šetrajčić, D. Rodić, S. Armačović, D. Lj. Mirjanić, A. J. Šetrajčić-Tomić, and S. S. Peleliš, Optical specificity of symmetric molecular nano-films, *14th YUCOMAT*, Herceg Novi – MNO, 2012.
- [15] J. M. Ziman, *Principles of the theory of solids*, pp. 255-266, Univ. Press, Cambridge, 1972.
- [16] A. B. Đuričić, T. Fritz, and K. Leo, *Optics Communications* 183, 123-132, 2000.
- [17] I. D. Vragović, J. P. Šetrajčić, and R.Scholz, *Eur.Phys.J.B* 66, 185-190, 2008.

[18] C. Hippus, I. H. M. van Stokkum, M. Gsalingner, M. M. Groeneveld, R. M. Williams, and F. Wurthner, *J. Phys. Chem. C* 112 2476, 2008.