

OPTIČKE KARAKTERISTIKE ASIMETRIČNOG ULTRATANKOG MOLEKULSKOG NANOFILMA

OPTICAL CHARACTERISTICS OF ASYMMETRICAL ULTRATHIN MOLECULAR NANOFILM

Blanka V. Škipina¹, Siniša M. Vučenović²,
Ljubiša D. Džambas³, Jovan P. Šetrajčić^{4,*}

¹ *Univerzitet u Banjoj Luci, Tehološki fakultet, Republika Srpska – BiH*

² *Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet, Republika Srpska – BiH*

³ *Univerzitet u Novom Sadu, Medicinski fakultet, Stomatologija, Vojvodina – Srbija*

⁴ *Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Vojvodina – Srbija*

*** Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, Banja Luka – BiH**

Apstrakt: U ovom radu su primjenom formiranog modela nanofilm kristalnih struktura teorijski istraživane i izučavane promjene optičkih osobina usljed prisustva granica kod asimetričnih ultratankih filmova. Određena je relativna permitivnost ovih ultratankih dielektričnih filmova. Analizirajući uticaj asimetričnih graničnih perturbacionih parametara na optičke osobine uočili smo da ovi parametri mogu da utiču na pojavu diskretne apsorpcije i prelamanja, kao i da mijenjaju položaj apsorpcionih pikova. Svi rezultati su predstavljeni grafički.

Ključne riječi: nanofilm, permitivnost, apsorpcija, prelamanje.

Abstract: In this paper, by application of the established model of nanofilm crystal structures, we presented theoretically investigated and studied changes in optical properties due to the presence of boundaries of asymmetric ultrathin film structure compared with an ideal film. Relative dynamic permittivity as well as the optical properties (absorption, refraction, reflection and transparency indices) of these ultrathin dielectric films is determined. Analyzing the influence of asymmetric boundary perturbation parameters on optical properties we found out that these parameters could change position and appearance of discrete absorption and refraction. All results are graphically represented.

Key words: nanofilm, permittivity, absorption, refraction.

1. UVOD

Zbog dobijanja fundamentalnih informacija o ekstremno drugačijim fizičko-hemijskim osobinama materijala, teorijska istraživanja niskodimenzionih kristalnih sistema (nanostruktura: ultratankih filmova, kvantnih žica i tački i sl.) veoma su intenzivirana. Široka praktična (tehničko-tehnološka) primjena u nano- opto- i bio-elektronici [1] daje ovim istraživanjima poseban značaj. Posebnost ovih struktura ogleda 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]. Eksitoni su odgovorni za dielektrična, optička (apsorpcija, disperzija svetlosti, luminescencija), fotoelektrična i druga svojstva kristala te se upravo zbog te činjenice javio interes za izučavanjem eksitonskog podsistema [4]. U radu smo posmatrali asimetrične ultra-tanke dielektrične filmove (čija debljina ne prelazi desetak atomskih ravni). Tipični predstavnici ovakvih struktura su molekulski kristali, kod kojih se javljaju elementarna pobuđenja – eksitoni kao rezultat 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. OPTIČKE OSOBINE FILMA

Pod frekventnom disperzijom dielektrične propustljivosti $\varepsilon(\omega)$ podrazumeva se njena zavisnost od frekvencije ω . S obzirom na činjenicu da je $f(t)$ realna funkcija, iz izraza:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + f(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (1)$$

proizilazi da je dielektrična propustljivost kompleksna, tj.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (2)$$

gde je ε' njen realni, a ε'' imaginarni dio.

Pri promjeni znaka ω , $\varepsilon(\omega)$ prelazi u $\varepsilon^*(\omega)$, tj. $\varepsilon'(-\omega) + i\varepsilon''(-\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$, odakle sledi: $\varepsilon'(-\omega) = \varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(-\omega) = -\varepsilon''(\omega)$.

Disperzione relacije pokazuju da ukoliko nam je poznata (npr. iz rezultata eksperimenata zavisnost $\varepsilon''(\omega)$ u svim frekventnim opsezima, moguće je odrediti zavisnost $\varepsilon'(\omega)$ i obrnuto. Naravno, zavisnost $\varepsilon''(\omega)$ u praksi nikada nije moguće poznavati u svim intervalima frekvencija, ali ako nas zanima npr. $\varepsilon'(\omega)$ za frekvenciju ω , doprinos $\varepsilon'(x)$ za vrijednosti x koje su daleko od ω nije od suštinskog značaja. Oblik krive $\varepsilon'(\omega)$ u tački ω određen je vrijednostima $\varepsilon''(x)$ za vrijednosti x koje su bliske ω , što dovodi do određenih relacija među krivama $\varepsilon'(\omega)$ i $\varepsilon''(\omega)$ u blizini ω . Velicki je pokazao da važi:

pik indeksa prelamanja \leftrightarrow apsorpcioni prag

pad indeksa prelamanja \leftrightarrow apsorpcioni pik

Ovi zaključci potvrđeni su eksperimentalno. Maksvel je pokazao da je dielektrična konstanta sredine jednaka kvadratu indeksa prelamanja. Dielektrična propustljivost u slučaju postojanja disperzije je kao što smo pokazali kompleksna veličina, a njen realni i imaginarni deo povezani su sa optičkim karakteristikama sredine. Ako uvedemo kompleksni indeks prelamanja:

$$\eta = n + i\kappa. \quad (3)$$

Da bismo ustanovili fizički smisao njegovog realnog (n) i imaginarnog (κ) dijela, pretpostavimo da je on povezan sa kompleksnom dielektričnom propustljivošću $\varepsilon(\omega)$ Maksvelovom jednačinom:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \eta^2 = n^2 - \kappa^2 + 2in\kappa. \quad (4)$$

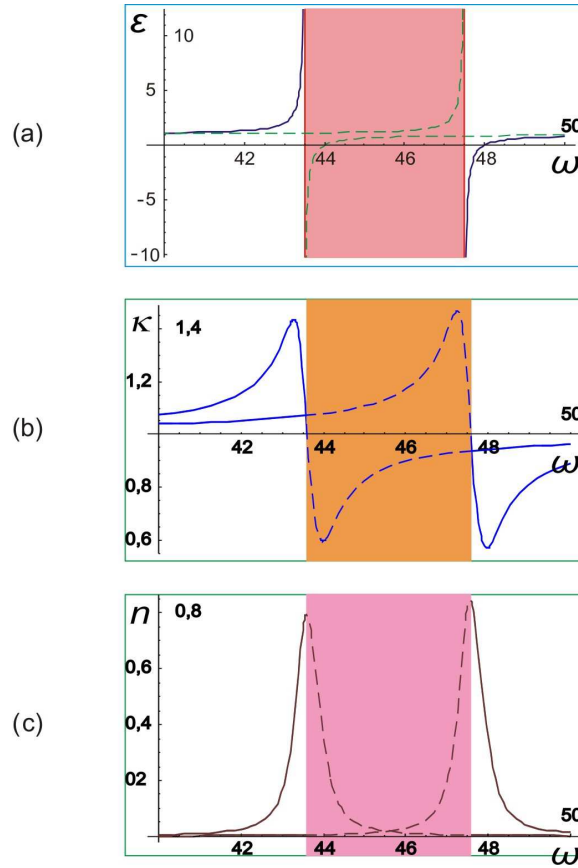
Odavde sledi da je:

$$\varepsilon'(\omega) = n^2 - \kappa^2; \quad \varepsilon''(\omega) = 2n\kappa \quad (5)$$

Na osnovu toga, možemo naći izraz za indeks apsorpcije i prelamanja u sledećoj formi:

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

Ovo su izrazi za indeks apsorpcije i prelamanja balk kristalnih struktura, a na slici 1. prikazane su njihove frekventne zavisnosti.



Slika 1- Permitivnost, te indeksi prelamanje i apsorpcije kristala

U prethodnim radovima [5–13] smo korišćenjem metode dvovremenskih temperaturskih Grinovih funkcija [14–16] sproveli detaljnu mikroanalizu standardnog izraza za efektivni eksitonski hamiltonijan u harmonijskoj aproksimaciji [4,17]. Kao rezultat ove analize dobili smo eksitonski zakon disperzije, verovatnoće pojave i prostornu raspodelu eksitonskih stanja u filmu, te dinamičku permitivnost filma [4,14–17].

Izraz (7) predstavlja zavisnost relativne dinamičke permitivnosti od frekvencije inicijalnog elektromagnetnog pobuđenja, tj. dielektrični odziv posmatranog asimetričnog molekulskog filma na spoljašnje elektromagnetno polje.

$$\varepsilon_{n_z}(\omega) = \left\{ 1 - \frac{2\hbar F}{|X|} \sum_{\nu=1}^{N+1} g_{n_z}^{\nu} \frac{\rho_{\nu} - \frac{\Delta}{|X|} - 2(\cos ak_x + \cos ak_y)}{\left(\frac{\hbar\omega}{|X|} \right)^2 - \left[\rho_{\nu} - \frac{\Delta}{|X|} - 2(\cos ak_x + \cos ak_y) \right]^2} \right\}^{-1} \quad (7)$$

gde je: $\rho_{\pm} = \frac{\mp \hbar\omega - \Delta}{|X|} + 2(\cos ak_x + \cos ak_y)$, F – strukturni faktor [4, 17], $g_{n_z}(\rho_{\nu})$ – spektralne težine, ρ_{ν} – vjerovatnoće nalaženja eksitonskih stanja [5–10], $\Delta_{\vec{n}}$ – predstavlja energiju izolovanog eksitona na čvoru, a $X_{\vec{n}\vec{m}}$ su matrični elementi eksitonskog transfera sa čvora \vec{n} na čvor \vec{m} .

Kako permitivnost kod filma zavisi od prostornog položaja kristalografske ravni (duž z -ose), tj. od n_z , to će i odgovarajući indeksi za film-strukture biti:

$$\kappa_{n_z}(\omega) = \sqrt{\frac{\epsilon'_{n_z}}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''_{n_z}}{\epsilon'_{n_z}} \right)^2} - 1 \right]}; \quad n_{n_z}(\omega) = \sqrt{\frac{\epsilon'_{n_z}}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''_{n_z}}{\epsilon'_{n_z}} \right)^2} + 1 \right]}, \quad (8)$$

ali će za ukupni film (u pravcu normalnom na granične površi, dakle duž z -ose) oni iznositi:

$$\kappa_F(\omega) = \sum_{n_z} \kappa_{n_z}(\omega); \quad n_F(\omega) = \sum_{n_z} n_{n_z}(\omega). \quad (9)$$

Na slikama 2a i 2b prikazane su zavisnosti relativne dinamičke permitivnosti, indeksa apsorpcije i indeksa prelamanja od redukovane energije spoljašnjeg elektromagnetnog zračenja za petoslojni film. Na svim slikama su prikazane ove zavisnosti za cijeli film. Uočljiva je pojava rezonantnih pikova, čiji broj i raspored veoma zavisi od graničnih perturbacionih parametara. Broj pikova u neperturbovanom filmu jednak je broju slojeva filma, tj. imamo pet pikova.

Prikazane su dvije grupe grafika za različite vrijednosti perturbacionih parametara d (perturbacija $\Delta_{\bar{n}}$) i x (perturbacija $X_{\bar{n}m}$) [18].

Kada je $\epsilon_{0/N}=0$, smanjenjem parametra x zona apsorpcije se smanjuje, uočava se veće pomjeranje drugog i četvrtog pika prema srednjem piku. Ukoliko se smanjuje samo jedan parametar x , npr. x_0 , takođe dolazi do smanjenja zona, ali je izražajnije pomjeranje prvog pika.

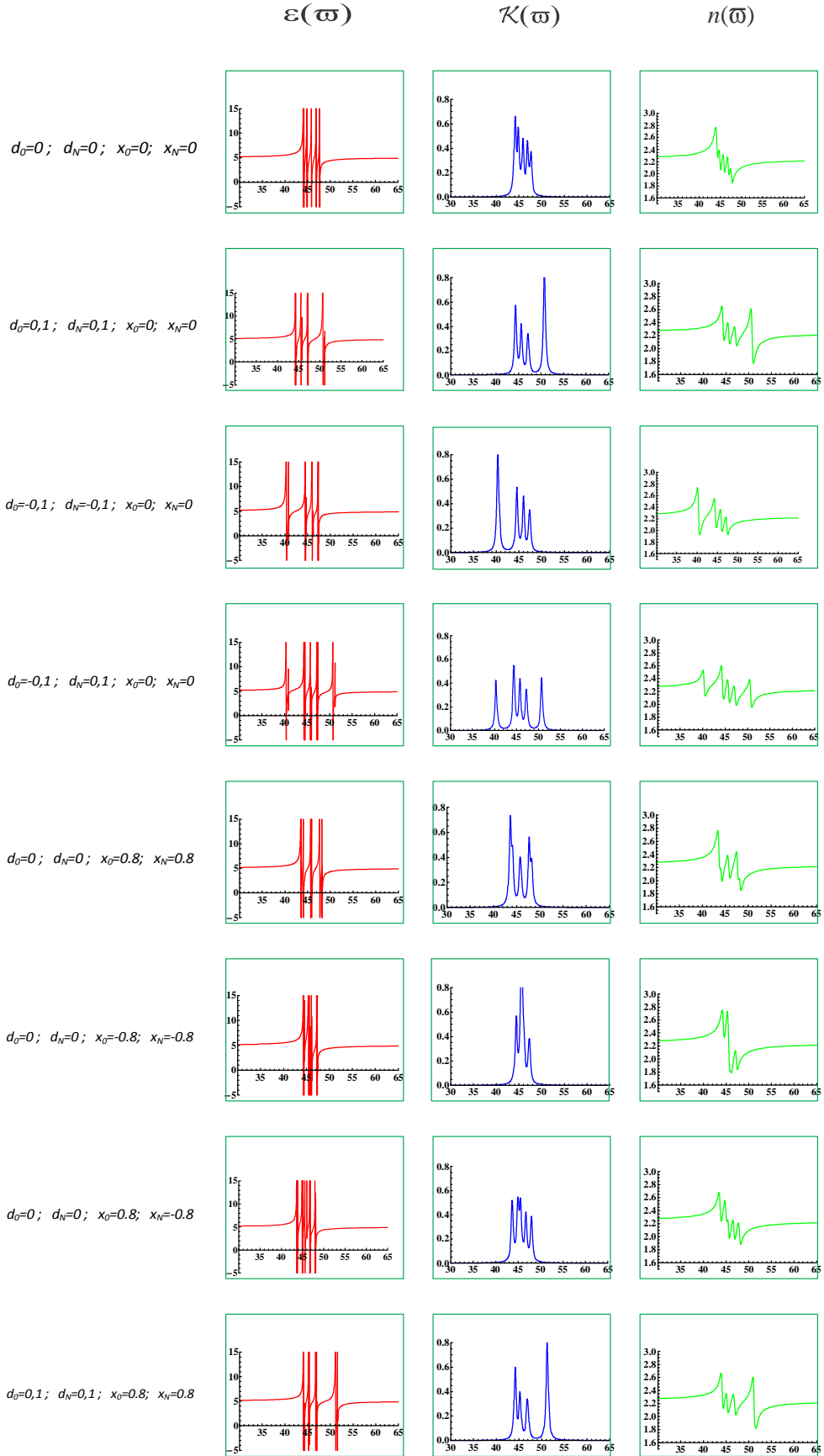
Sa povećanjem parametra x dolazi do širenja zone apsorpcije prema višim i nižim vrijednostima energije. Uočava se grupisanje prvog i drugog, odnosno četvrtog i petog pika. Srednji pik se gotovo ne pomjera. Ukoliko se povećava samo jedan parametar x , npr. x_0 , takođe dolazi do širenja zona, ali manje u stranu viših energija.

Ukoliko se x_0 smanjuje, a x_N povećava (i obrnuto) zona se širi i prema višim i nižim vrijednostima energija.

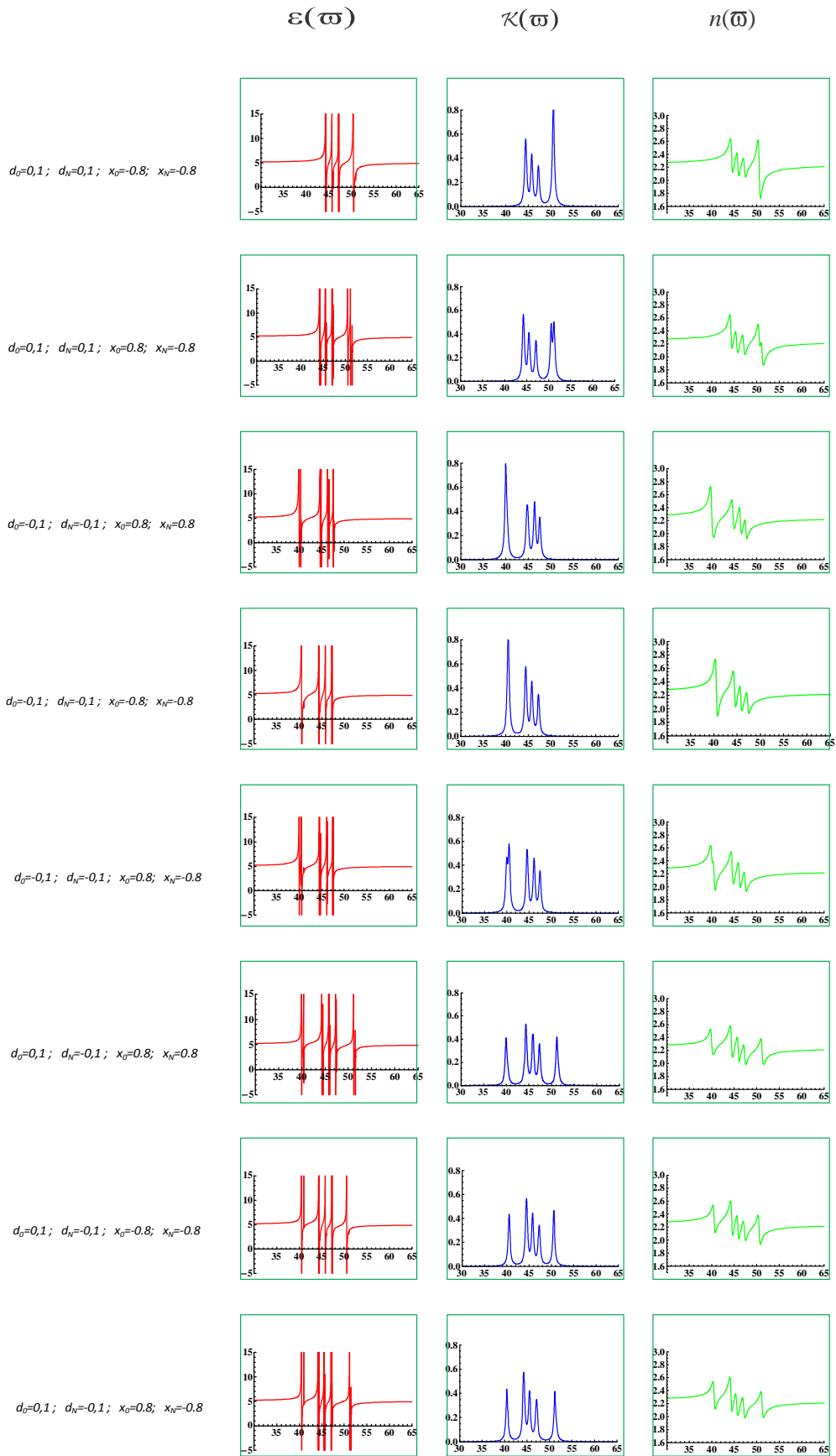
Ukoliko povećavamo parametre $\epsilon_{0/N}$ zona se širi i pomjera ka višim vrijednostima energije. U simetričnom slučaju, $\epsilon_{0/N}=0,1$ dolazi do izdvajanja petog pika i degeneracije trećeg i četvrtog pika, koja se ukida u slučaju $\epsilon_0=0,1$ i $\epsilon_N=0$. Promjene parametra x pokazuju korekciju spektra u skladu sa gore opisanim promjenama.

Ukoliko smanjujemo parametre $\epsilon_{0/N}$ zona se širi i pomjera ka nižim vrijednostima energije. U simetričnom slučaju, $\epsilon_{0/N}=-0,1$ dolazi do izdvajanja prvog pika i degeneracije drugog i trećeg (indeks apsorpcije ima samo četiri pika), koja se ukida u slučaju $\epsilon_0=-0,1$ i $\epsilon_N=0$. Promjene parametra x pokazuju korekciju spektra u skladu sa gore opisanim promjenama.

Posmatrajući slučaj $\epsilon_0=0,1$ i $\epsilon_N=-0,1$, jasno se vidi svih pet pikova, uočavamo širenje zone i prema višim i prema nižim vrijednostima energije uz izdvajanje prvog i petog pika. Odgovarajući apsorpcioni pikovi se poklapaju sa pikovima permitivnosti.



Slika 2a Relativna permitivnost, indeks apsorpcije i prelamanja perturbovanog petoslojnog filma u zavisnosti od redukovane frekvencije



Slika 2b Relativna permitivnost, indeks apsorpcije i prelamanja perturbovanog petoslojnog filma u zavisnosti od redukovane frekvencije

Sa svih prikazanih grafika se vidi da funkcija indeksa prelamanja naglo opada na mjestima promjene apsorpcionih svojstava (indeksa apsorpcije). Tamo gde indeks apsorpcije raste – indeks prelamanja opada, tamo gde se promjena indeksa apsorpcije izražajnije nalaze se pikovi (singulariteti) indeksa prelamanja. Ovo je u skladu sa predviđanjem Kramerove teorije, samo što se tamo ti efekti javljaju na početku i na kraju apsorpcione zone, a ovde su oni diskretni i ne opisuju širu kontinualnu zonu, već kvantnu i veoma selektivnu uskozonu promjenu.

3. ZAKLJUČAK

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

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.

Simetrična promjena parametara d_0 i d_N u nekim slučajevima dovodi do degeneracije (gašenja određenih pikova), dok asimetrična promjena parametara d_0 i d_N ukida degeneraciju. Slične, ali slabije izražene promjene su uočene i pri asimetričnim promjenama parametara x_0 i x_N .

Broj apsorpcionih pikova je manji, tj. postoje dominantne frekvencije koje će stvarno biti apsorbovane. Tamo gde indeks apsorpcije raste – indeks prelamanja opada, na mestima promene indeksa apsorpcije nalaze se singulariteti indeksa prelamanja.

----- Zahvalnica -----

Ovaj rad su djelimično finansirala: Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije i
Ministarstvo nauke i tehnologije Republike Srpske

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. Pelemiš S., Škipina B., Vučenović S.M., Mirjanić D.Lj. and Šetrajčić J.P., Tehnika – Novi materijali 2, p. 13, 2008.

6. 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.
7. S.M.Vučenović, B.V.Škipina, S.S.Pelemiš, A.J.Šetrajčić-Tomić, S.Armaković, J.P.Šetrajčić, I.J.Šetrajčić, B.Markoski, Optical Properties Analysis of Ultrathin Crystalline Structures with Broken Symmetry, 4th MolMat, Montpellier (France) 2010.
8. Šetrajčić J.P., Vučenović S.M., Mirjanić D.Lj., Sajfert V.D. and Jaćimovski S.K., Materials Science Forum 494, p. 49, 2005.
9. J.P.Šetrajčić, S.S.Pelemiš, S.M.Vučenović, V.M.Zorić, S.Armaković B.Škipina and A.J.Šetrajčić, Absorption Features of Symmetric Molecular Nanofilms, *Proceedings 27th MIEL*, 127-130 (2010).
10. 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).
11. S.S.Pelemiš., D. Rodić , A.J.Šetrajčić-Tomić, J.P.Šetrajčić, D.Lj.Mirjanić, Optical Characteristics of Symetrics Ultrathin Molecular Nanofilm, *Contemporary Materials, Proceedings* (2012).
12. J.P.Šetrajčić and D.Lj.Mirjanić, Specificities in Optical Absorption of Ultrathin Molecular Film-Structures, *Contemporary Materials* 1(1), 31-38 (2010).
13. B.Škipina, D.Lj.Mirjanić, S.M.Vučenović, J.P.Šetrajčić, I.J.Šetrajčić, A.J.Šetrajčić-Tomić, S.S.Pelemiš and B.Markoski, Selective IR Absorption in Molecular Nanofilms, *Optical Materials* 33, 1578-1584 (2011).
14. Rickayzen G., *Green's Functions and Condensed Matter*, Academic Press, London, 1980.
15. Mahan G., *Many Particle Physics*, Plenum Press, New York, 1990.
16. Dzialoshinski I.E. and.Pitaevski L.P., *Zh.eksper.teor.Fiz.* 36, p. 1977, 1959.
17. Mirjanić D.Lj., Kozmidis-Luburić U.F., Marinković M.M., Tošić B.S., *Can.J.Phys.* 60, p.1838, 1982.