

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU

– DIPLOMSKI RAD –

**P E R M I T I V N O S T
M O L E K U L S K I H N A N O F I L M O V A**

M E N T O R

P R O F . D R J O V A N Š E T R A J Č I Ć

K A N D I D A T

G A B O R S E K E R E Š

NOVI SAD, 2005. godine

Predgovor

Pored mehaničkih, električnih i magnetnih svojstava, supstancije se odlikuju i *posebnim* optičkim osobinama. Nauka o materijalima definiše specifična elementarna pobudjenja u kondenzovanom stanju – eksitone, kao nosioce dielektričnih, optičkih (apsorpcija, disperzija svetlosti, luminescencija), fotoelektričnih i drugih karakteristika (uglavnom) molekulskih kristala.

Savremena nauka istražuje mogućnost „pojačavanja” određenih (potrebnih) i „prigušivanje” drugih (nepotrebnih) fizičkih osobina. U tu svrhu su posebno ispitivani niskodimenzioni kristalni sistemi (ultratanki filmovi, superrešetke, te kvantne žice i tačke).

Današnji razvoj tehnike i tehnologije omogućava pravljenje ovakvih kvantnih sistema, ekperimentalni rezultati su prisutni i merna oprema može da ih prati, ali se u domenu teorijskih razmatranja (modelovanja i analitičkog rešavanja) veoma se malo uradilo.

Najveća poteškoća je upravo u slabo i neadekvatno primenljivom matematičkom aparatu. U ovom radu se pokazuje da se metode diferencnog računa uz odgovarajuću podršku numeričkih proračuna mogu uspešno primeniti na iznalaženje zakona disperzije Frenkelovih eksitona u molekulskim filmovima sa prostom kristalnom rešetkom. Na osnovu nadjenog spektra mogućih energija eksitona, ispitan je uticaj perturbacionih parametara na permitivnost ultratankog kristalnog filma.

Ovaj diplomski rad je uradjen pod mentorstvom prof. dr Jovana Šetrajčića.

Novi Sad, 08.07.2005.

Gabor Sekereš

Sadržaj

1	Uvod	4
2	Eksitoni u balku	5
2.1	Grinove funkcije sistema	5
2.2	Zakon disperzije	8
3	Eksitoni u tankim filmovima	10
3.1	Model monomolekulskog filma	10
3.2	Zakon disperzije	12
3.3	Spektralne težine eksitonskih stanja	14
3.4	Permitivnost molekulskih filmova	18
4	Zaključak	26
5	Dodatak: Eksitoni u molekulkim kristalima	27
5.1	Eksitoni u kristalima	27
5.2	Frenkelovi eksitoni	29
6	Literatura	31

1 Uvod

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. Proučavanje ponašanja eksitona u kristalnim sistemima kulminiralo je otkrićem lasera.

Poslednjih godina veoma su intenzivna teorijska istraživanja kvazidvodimenzionih eksitonskih sistema (nanostrukture), naročito tankih filmova¹, ne samo zbog fundamentalne informacije o dielektričnim osobinama materijala već i zbog njihove široke praktične primene (nanoelektronika i optoelektronika). Posebnost ovih struktura ogleda se u tome što prisustvo graničnih površina i pojava specijalnih perturbacionih uslova na tim granicama dovode do izmenjenih osobina ovih materijala i specifičnih pojava u odnosu na odgovarajuće masivne uzorke.

U ovom radu istražen je uticaj prisustva granica kristalne film-strukture na energetski spektar eksitona (eksitonski zakon disperzije). Dobijeni rezultati su iskorišćeni za analizu permitivnosti posmatranog ultratankog filma. Izvršena su poredjenja sa odgovarajućim rezultatima za idealne beskonačne kristale, da bi se na osnovu toga uočile najbitnije razlike ova dva sistema.

Pomenuta analiza vršena je korišćenjem metoda dvovremenskih temperaturski zavisnih Grinovih funkcija² koji se danas veoma često koristi u kvantnoj teoriji čvrstog stanja. Zahvaljujući ugradjenoj statistici, taj metod se uspešno primenjuje kod izračunavanja kako mikroskopskih tako i makroskopskih, ravnotežnih i neravnotežnih svojstava kristala. Primenjeni metod je odabran zbog pogodnosti koje nam nudi definicija polova Grinovih funkcija³.

Ovde je najpre vršena analiza idealnih beskonačnih kristalnih struktura sa primitivnom rešetkom, a zatim isti metod primenjen na film-strukture sa identičnom rešetkom.

¹Filmovi predstavljaju beskonačne strukture u svim kristalnim ravnima paralelnim dvema graničnim površima, koje su normalne na jedan prioritetan pravac, duž koga je posmatrani sistem ograničen.

²Postoje i drugi metodi pomoću kojih se ovaj problem može tretirati: metod Hajzenbergovih jednačina kretanja, metod malih perturbacija, metod talasnih funkcija i sl.

³Realni delovi polova Grinovih funkcija definišu energije elementarnih ekscitacija (pobudjenja) koje se javljaju u sistemu (odakle se dobija njihov zakon disperzije), dok su imaginarni delovi proporcioni recipročnim vrednostima vremena života tih ekscitacija.

2 Eksitoni u balku

Razmatramo svojstva eksitonskog podsistema idealnog beskonačnog kubnog kristala polazeći od standardnog eksitonskog hamiltonijana koji u konfiguracionom prostoru ima oblik:

$$H = H_0 + \sum_{\vec{n}} \Delta_{\vec{n}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} + \sum_{\vec{n}, \vec{m}} X_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{m}} + \sum_{\vec{n}, \vec{m}} Y_{\vec{n}\vec{m}} P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{m}}^+ P_{\vec{m}}, \quad (2.1)$$

gde su $P_{\vec{n}}^+$ i $P_{\vec{n}}$ - kreacioni i anihilacioni operatori eksitona na čvoru \vec{n} kristalne rešetke. Veličina $\Delta_{\vec{n}}$ - predstavlja energiju eksitona lokalizovanog na čvoru \vec{n} , a veličine $X_{\vec{n}, \vec{m}}$ i $Y_{\vec{n}, \vec{m}}$ - su matrični elementi eksitonskog transfera sa čvora \vec{n} na čvor \vec{m} .

2.1 Grinove funkcije sistema

Svojstva posmatranog eksitonskog sistema analiziraćemo pomoću komutatorske paulionske Grinove funkcije:

$$\Gamma_{\vec{n}\vec{m}}(t) = \langle \langle P_{\vec{n}}(t) | P_{\vec{m}}^+(0) \rangle \rangle = \Theta(t) \langle [P_{\vec{n}}(t), P_{\vec{m}}^+(0)] \rangle, \quad (2.2)$$

koja zadovoljava jednačinu kretanja:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Gamma_{\vec{n}\vec{m}}(t) = i\hbar \delta(t) \langle [P_{\vec{n}}(t), P_{\vec{m}}^+(0)] \rangle + \Theta(t) \langle [P_{\vec{n}}(t), H] P_{\vec{m}}^+(0) - P_{\vec{m}}^+(0) [P_{\vec{n}}(t), H] \rangle. \quad (2.3)$$

Korišćenjem komutatorskih relacija za Pauli-operatore:

$$[P_{\vec{n}}, P_{\vec{m}}^+] = (1 - 2P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}) \delta_{\vec{n}\vec{m}}; \quad [P_{\vec{n}}, P_{\vec{m}}] = [P_{\vec{n}}^+, P_{\vec{m}}^+] = 0; \quad P_{\vec{n}}^2 = (P_{\vec{n}}^+)^2 = 0, \quad (2.4)$$

dobijamo:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Gamma_{\vec{n}\vec{m}}(t) = i\hbar \delta(t) \delta_{\vec{n}\vec{m}} (1 - 2\langle P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} \rangle) + F_{\vec{n}}, \quad (2.5)$$

gde su:

$$F_{\vec{n}} = \Theta(t) \langle [K_{\vec{n}}, P_{\vec{m}}^+(0)] \rangle = \sum_{i=0}^3 F_i(\vec{n}); \quad K_{\vec{n}} = [P_{\vec{n}}(t), H] = \sum_{i=0}^3 K_i(\vec{n}). \quad (2.6)$$

Pokazaćemo postupak izračunavanja gornjih veličina za, naprimer, $i = 2$ (ostali članovi sume dobijaju se analognim računanjem).

$$\begin{aligned} K_2(\vec{n}) &= \left[P_{\vec{n}}(t), \sum_{\vec{k}\vec{l}} X_{\vec{k}\vec{l}} P_{\vec{k}}^+ P_{\vec{l}} \right] = \sum_{\vec{k}\vec{l}} X_{\vec{k}\vec{l}} [P_{\vec{n}}, P_{\vec{k}}^+] P_{\vec{l}} = \\ &= \sum_{\vec{k}\vec{l}} X_{\vec{k}\vec{l}} (1 - 2P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}) \delta_{\vec{n}\vec{k}} P_{\vec{l}} = \sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}} (1 - 2P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}) P_{\vec{l}}. \end{aligned}$$

Na osnovu toga računamo:

$$\begin{aligned} F_2(\vec{n}) &= \Theta(t) \langle \left[\sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}} (1 - 2P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}}) P_{\vec{l}}, P_{\vec{m}}^+(0) \right] \rangle = \sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}} \Theta(t) \left(\langle [P_{\vec{l}}, P_{\vec{m}}^+] \rangle - \right. \\ &\quad \left. - 2\langle [P_{\vec{n}}^+ P_{\vec{n}} P_{\vec{l}}, P_{\vec{m}}^+] \rangle \right) = \sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}} \Gamma_{\vec{l}\vec{m}}(t) - 2 \sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}} \mathcal{T}_{\vec{n}\vec{n}\vec{l}\vec{m}}, \end{aligned}$$

gde je $\mathcal{T}_{\bar{n}\bar{n}\bar{m}}(t) = \langle\langle P_{\bar{n}}^+(t)P_{\bar{n}}(t)P_{\bar{l}}^+(t) | P_{\bar{m}}^+(0)\rangle\rangle$ - paulionska Grinova funkcija višeg reda. Zamenom izračunatih veličina u (2.5) konačno dobijamo jednačinu kretanja za paulionsku Grinovu funkciju:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Gamma_{\bar{n}\bar{m}}(t) = i\hbar\delta(t)\delta_{\bar{n}\bar{m}} \left(1 - 2\langle P_{\bar{n}}^+ P_{\bar{n}} \rangle\right) + \Delta_{\bar{n}} \Gamma_{\bar{n}\bar{m}}(t) + \quad (2.7)$$

$$+ \sum_{\bar{l}} X_{\bar{n}\bar{l}} \Gamma_{\bar{l}\bar{m}}(t) - 2 \sum_{\bar{l}} X_{\bar{n}\bar{l}} \mathcal{T}_{\bar{n}\bar{n}\bar{l}\bar{m}}(t) + 2 \sum_{\bar{l}} Y_{\bar{n}\bar{l}} \mathcal{T}_{\bar{l}\bar{l}\bar{n}\bar{m}}(t) .$$

Osnovnu teškoću teorije eksitona predstavlja činjenica da Pauli-operatori P^+ i P nisu ni Boze ni Fermi operatori, nego nekakav hibrid jednih i drugih sa kinematikom (2.4), koja je za jedan čvor fermionska, a za različite čvorove bozonska. Za precizne analize eksitonskih sistema, koje obuhvataju efekte medjueksitonske interakcije nije dovoljno samo zameniti Pauli-operatore sa Boze-operatorima. Zbog toga se u hamiltonijanu (2.1), Pauli-operatori zamenjuju svojim egzaktnim bozonskim reprezentima:

$$P = \left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^\nu}{(1+\nu)!} (B^+)^\nu B^\nu \right]^{\frac{1}{2}} B ; \quad P^+ = B^+ \left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^\nu}{(1+\nu)!} (B^+)^\nu B^\nu \right]^{\frac{1}{2}} ;$$

$$P^+ P = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-2)^\nu}{(1+\nu)!} (B^+)^{\nu+1} B^{\nu+1} . \quad (2.8)$$

Paulionske Grinove funkcije iz jednačine (2.7) mogu se izraziti preko odgovarajućih bozonskih Grinovih funkcija na osnovu aproksimativnih izraza koji slede iz (2.8):

$$P \approx B - B^+ B B ; \quad P^+ \approx B^+ - B^+ B^+ B ; \quad P^+ P \approx B^+ B - B^+ B^+ B B . \quad (2.9)$$

Na taj način dobijamo:

$$\Gamma_{\bar{n}\bar{m}}(t) = \langle\langle P_{\bar{n}}(t) | P_{\bar{m}}^+(0)\rangle\rangle =$$

$$= \langle\langle B_{\bar{n}}(t) | B_{\bar{m}}^+(0)\rangle\rangle - \langle\langle B_{\bar{n}}(t) | B_{\bar{m}}^+(0)B_{\bar{m}}^+(0)B_{\bar{m}}(0)\rangle\rangle - \quad (2.10)$$

$$- \langle\langle B_{\bar{n}}^+(t)B_{\bar{n}}(t)B_{\bar{n}}(t) | B_{\bar{m}}^+(0)\rangle\rangle + \langle\langle B_{\bar{n}}^+(t)B_{\bar{n}}(t)B_{\bar{n}}(t) | B_{\bar{m}}^+(0)B_{\bar{m}}^+(0)B_{\bar{m}}(0)\rangle\rangle .$$

Dekuplovanjem viših Grinovih funkcija pomoću poznatih Boze-komutacionih relacija:

$$[B_{\bar{k}}, B_{\bar{l}}^+] = \delta_{\bar{k}\bar{l}} ; \quad [B_{\bar{k}}, B_{\bar{l}}] = [B_{\bar{k}}^+, B_{\bar{l}}^+] = 0 , \quad (2.11)$$

članovi u izrazu (2.10) postaju:

- prvi član $\langle\langle B_{\bar{n}}(t) | B_{\bar{m}}^+(0)\rangle\rangle = G_{\bar{n}\bar{m}}(t) , \quad (2.12)$

gde je $G_{\bar{n}\bar{m}}(t)$ retardovana Grinova funkcija,

- drugi član $\langle\langle B_{\bar{n}}(t) | B_{\bar{m}}^+(0)B_{\bar{m}}^+(0)B_{\bar{m}}(0)\rangle\rangle = \Theta(t)\langle[B_{\bar{n}}, B_{\bar{m}}^+B_{\bar{m}}^+B_{\bar{m}}]\rangle = \quad (2.13)$
- $= \Theta(t) \left(\langle(\delta_{\bar{n}\bar{m}} + B_{\bar{m}}^+B_{\bar{n}}) B_{\bar{m}}^+B_{\bar{m}}\rangle - \langle B_{\bar{m}}^+B_{\bar{m}}^+B_{\bar{m}}B_{\bar{n}}\rangle \right) = 2G_{\bar{n}\bar{m}}(t)\mathcal{N}_0 ,$

gde \mathcal{N}_0 predstavlja koncentraciju eksitona:

$$\mathcal{N}_0 = \langle B^+ B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\bar{k}} \left(e^{\frac{\hbar\omega_0(\bar{k})}{\theta}} - 1 \right)^{-1} , \quad (2.14)$$

- treći član $\langle\langle B_{\bar{n}}^+(t)B_{\bar{n}}(t)B_{\bar{n}}(t) | B_{\bar{m}}^+(0)\rangle\rangle = 2G_{\bar{n}\bar{m}}(t)\mathcal{N}_0$, (2.15)

- četvrti član $\langle\langle B_{\bar{n}}^+(t)B_{\bar{n}}(t)B_{\bar{n}}(t) | B_{\bar{m}}^+(0)B_{\bar{m}}^+(0)B_{\bar{m}}(0)\rangle\rangle = 2R_{\bar{n}\bar{m}}(t)G_{\bar{n}\bar{m}}^2(t)$, (2.16)

gde je $R_{\bar{n}\bar{m}}(t)$ avansovana Grinova funkcija:

$$R_{\bar{n}\bar{m}}(t) = \langle\langle B_{\bar{n}}^+(t) | B_{\bar{m}}(0)\rangle\rangle . \quad (2.17)$$

Kada izraze (2.12), (2.13), (2.15) i (2.16) zamenimo u izraz (2.10) dobijamo konačan izraz za paulionsku Grinovu funkciju izraženu preko bozonskih Grinovih funkcija:

$$\Gamma_{\bar{n}\bar{m}}(t) = (1 - 4\mathcal{N}_0)G_{\bar{n}\bar{m}}(t) + 2R_{\bar{n}\bar{m}}(t)G_{\bar{n}\bar{m}}^2(t) + O(\mathcal{N}^2) . \quad (2.18)$$

Za paulionske Grinove funkcije višeg reda ($\mathcal{T}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}}$) na levoj strani Grinove funkcije prosto zamenimo Pauli operatore sa Boze-operatorima, a na desnoj strani se izvrši aproksimacija (2.9). Na taj način sledi:

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{\bar{a}\bar{b}\bar{c}} &= \langle\langle P_{\bar{a}}^+(t)P_{\bar{a}}(t)P_{\bar{b}}(t) | P_{\bar{c}}^+(0)\rangle\rangle = \langle\langle B_{\bar{a}}^+(t)B_{\bar{a}}(t)B_{\bar{b}}(t) | B_{\bar{c}}^+(0)\rangle\rangle - \\ &- \langle\langle B_{\bar{a}}^+(t)B_{\bar{a}}(t)B_{\bar{b}}(t) | B_{\bar{c}}^+(0)B_{\bar{c}}^+(0)B_{\bar{c}}(0)\rangle\rangle = \\ &= \mathcal{N}_0G_{\bar{b}\bar{c}}(t) + \mathcal{N}_{\bar{b}\bar{a}}G_{\bar{a}\bar{c}}(t) - 2R_{\bar{a}\bar{c}}(t)G_{\bar{b}\bar{c}}(t)G_{\bar{a}\bar{c}}(t) + O(\mathcal{N}^2) . \end{aligned} \quad (2.19)$$

Izraze za $\Gamma_{\bar{n}\bar{m}}$, $\mathcal{T}_{\bar{n}\bar{m}\bar{l}\bar{m}}$, $\mathcal{T}_{\bar{l}\bar{l}\bar{n}\bar{m}}$, koji su izraženi preko bozonskih Grinovih funkcija, ubacimo u jednačinu kretanja za paulionsku Grinovu funkciju (2.7):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \left[(1 - 4\mathcal{N}_0)G_{\bar{n}\bar{m}}(t) + 2R_{\bar{n}\bar{m}}(t)G_{\bar{n}\bar{m}}^2(t) \right] &= i\hbar\delta(t)\delta_{\bar{n}\bar{m}} \left(1 - 2\langle P_{\bar{n}}^+ P_{\bar{n}} \rangle \right) + \\ + \Delta_{\bar{n}} \left[(1 - 4\mathcal{N}_0)G_{\bar{n}\bar{m}}(t) + 2R_{\bar{n}\bar{m}}(t)G_{\bar{n}\bar{m}}^2(t) \right] &+ \\ + \sum_{\bar{l}} X_{\bar{n}\bar{l}} \left[(1 - 4\mathcal{N}_0)G_{\bar{l}\bar{m}}(t) + 2R_{\bar{l}\bar{m}}(t)G_{\bar{l}\bar{m}}^2(t) \right] - & \\ - 2 \sum_{\bar{l}} X_{\bar{n}\bar{l}} \left[\mathcal{N}_0G_{\bar{l}\bar{m}}(t) + \mathcal{N}_{\bar{l}\bar{n}}G_{\bar{n}\bar{m}}(t) - 2R_{\bar{n}\bar{m}}(t)G_{\bar{l}\bar{m}}(t)G_{\bar{n}\bar{m}}(t) \right] &+ \\ + 2 \sum_{\bar{l}} Y_{\bar{n}\bar{l}} \left[\mathcal{N}_0G_{\bar{n}\bar{m}}(t) + \mathcal{N}_{\bar{n}\bar{l}}G_{\bar{l}\bar{m}}(t) - 2R_{\bar{l}\bar{m}}(t)G_{\bar{n}\bar{m}}(t)G_{\bar{l}\bar{m}}(t) \right] . & \end{aligned} \quad (2.20)$$

Gornju jednačinu ćemo rešavati u najnižoj aproksimaciji:

$$\mathcal{N}_0 \approx 0 ; \quad \mathcal{N}_{\bar{a}\bar{b}} \approx 0 ; \quad P \approx B ; \quad P^+ \approx B^+ ; \quad P^+P \approx B^+B ,$$

takodje je:

$$\langle P_{\bar{n}}^+ P_{\bar{n}} \rangle \approx \langle B_{\bar{n}}^+ B_{\bar{n}} \rangle = \mathcal{N}_0 \approx 0$$

i proizvodi Grinovih funkcija:

$$G \cdot G \approx 0 ; \quad G \cdot R \approx 0 .$$

Dekuplovana jednačina je tada:

$$i\hbar \frac{d}{dt} G_{\bar{n}\bar{m}}(t) = i\hbar\delta(t)\delta_{\bar{n}\bar{m}} + \Delta_{\bar{n}}G_{\bar{n}\bar{m}}(t) + \sum_{\bar{l}} X_{\bar{n}\bar{l}}G_{\bar{l}\bar{m}}(t) . \quad (2.21)$$

2.2 Zakon disperzije

Vršimo vremenske Furije transformacije tipa:

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t}; \quad f_{\vec{a}\vec{b}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f_{\vec{a}\vec{b}}(\omega) e^{-i\omega t}, \quad (2.22)$$

nakon čega dobijamo:

$$\hbar\omega G_{\vec{n}\vec{m}}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{\vec{n}\vec{m}} + \Delta_{\vec{n}} G_{\vec{n}\vec{m}}(\omega) + \sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}} G_{\vec{l}\vec{m}}(\omega). \quad (2.23)$$

Korišćenjem aproksimacije najbližih suseda ($\vec{l} \rightarrow \vec{n} \pm \vec{\lambda}_i$):

$$\vec{n} \pm \vec{\lambda}_1 = n_x \pm 1, n_y, n_z; \quad \vec{n} \pm \vec{\lambda}_2 = n_x, n_y \pm 1, n_z; \quad \vec{n} \pm \vec{\lambda}_3 = n_x, n_y, n_z \pm 1,$$

gornja jednačina prelazi u:

$$\begin{aligned} \hbar\omega G_{n_x n_y n_z, m_x m_y m_z}(\omega) &= \frac{i\hbar}{2\pi} \delta_{n_x n_y n_z, m_x m_y m_z} + \Delta_{n_x n_y n_z} G_{n_x n_y n_z, m_x m_y m_z}(\omega) + \\ &+ \left[X_{n_x n_y n_z; n_x+1, n_y n_z} G_{n_x+1, n_y n_z; m_x m_y m_z}(\omega) + X_{n_x n_y n_z; n_x-1, n_y n_z} G_{n_x-1, n_y n_z; m_x m_y m_z}(\omega) + \right. \\ &+ X_{n_x n_y n_z; n_x n_y+1, n_z} G_{n_x n_y+1, n_z; m_x m_y m_z}(\omega) + X_{n_x n_y n_z; n_x n_y-1, n_z} G_{n_x n_y-1, n_z; m_x m_y m_z}(\omega) + \\ &+ \left. X_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z+1} G_{n_x n_y n_z+1; m_x m_y m_z}(\omega) + X_{n_x n_y n_z; n_x n_y n_z-1} G_{n_x n_y n_z-1; m_x m_y m_z}(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Pošto je u pitanju neograničen kristal koristimo potpunu prostornu Furije-transformaciju:

$$\delta_{\vec{a}\vec{b}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{b})}; \quad f_{\vec{a}\vec{b}}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}(\omega) e^{i\vec{k}(\vec{a}-\vec{b})} \quad (2.25)$$

i uzimajući u obzir da posmatramo idealnu kubnu strukturu gde je energija eksitona na svakom čvoru ista, kao što je i transfer energije medju susjedima isti:

$$\Delta_{\vec{a}} \equiv \Delta; \quad X_{\vec{a}, \vec{a} \pm \vec{\lambda}_i} \equiv X_i; \quad i \in \{x, y, z\},$$

jednačina (2.24) prelazi u:

$$\begin{aligned} \hbar\omega \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}}(\omega) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} &= \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} + \Delta \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}}(\omega) e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} + \\ &+ \left[X_x \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}}(\omega) e^{i(k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z) \{a_x [(n_x+1)-m_x] \vec{e}_x + a_y (n_y - m_y) \vec{e}_y + a_z (n_z - m_z) \vec{e}_z\}} + \right. \\ &+ X_x \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}}(\omega) e^{i(k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z) \{a_x [(n_x-1)-m_x] \vec{e}_x + a_y (n_y - m_y) \vec{e}_y + a_z (n_z - m_z) \vec{e}_z\}} + \\ &+ X_y \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}}(\omega) e^{i(k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z) \{a_x (n_x - m_x) \vec{e}_x + a_y [(n_y+1)-m_y] \vec{e}_y + a_z (n_z - m_z) \vec{e}_z\}} + \\ &+ X_y \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}}(\omega) e^{i(k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z) \{a_x (n_x - m_x) \vec{e}_x + a_y [(n_y-1)-m_y] \vec{e}_y + a_z (n_z - m_z) \vec{e}_z\}} + \\ &+ X_z \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}}(\omega) e^{i(k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z) \{a_x (n_x - m_x) \vec{e}_x + a_y (n_y - m_y) \vec{e}_y + a_z [(n_z+1)-m_z] \vec{e}_z\}} + \\ &+ \left. X_z \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} G_{\vec{k}}(\omega) e^{i(k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z) \{a_x (n_x - m_x) \vec{e}_x + a_y (n_y - m_y) \vec{e}_y + a_z [(n_z-1)-m_z] \vec{e}_z\}} \right]. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Sredjivanjem gornje jednačine dobijamo:

$$\hbar\omega G_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} + \Delta G_{\vec{k}}(\omega) + 2 [X_x \cos a_x k_x + X_y \cos a_y k_y + X_z \cos a_z k_z] G_{\vec{k}}(\omega) . \quad (2.27)$$

Iz ove jednačine možemo izraziti Grinovu funkciju:

$$G_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{1}{\hbar\omega - \Delta - 2 [X_x \cos a_x k_x + X_y \cos a_y k_y + X_z \cos a_z k_z]} . \quad (2.28)$$

Energiju eksitona u balku dobijamo ako izračunamo realni deo pola Grinove funkcije:

$$\hbar\omega = \Delta + 2 [X_x \cos a_x k_x + X_y \cos a_y k_y + X_z \cos a_z k_z] . \quad (2.29)$$

Radi lakšeg poređenja sa zakonom disperzije eksitona u filmu, ovaj izraz ćemo napisati u jednostavnijoj ($X_x = X_y = X_z \equiv -|X|$; $a_x = a_y = a_z \equiv a$) i bezdimenzionoj formi:

$$\mathcal{E}_{\vec{k}} \equiv \frac{\hbar\omega - \Delta}{|X|} = \mathcal{F}_{xy} + \mathcal{G}_z , \quad (2.30)$$

$$\mathcal{F}_{xy} = -2 (\cos ak_x + \cos ak_y) ; \quad \mathcal{G}_z = -2 \cos ak_z .$$

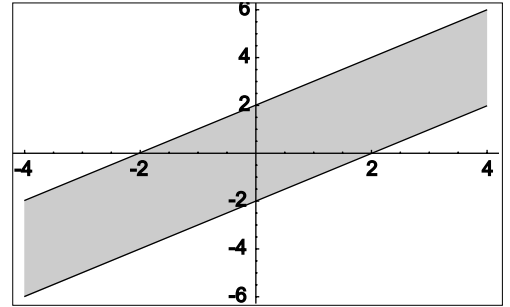
Ovaj zakon disperzije prikazan je na (slika 2.1), u stručnoj literaturi, uobičajen način:

$$\mathcal{E}_{\vec{k}} = \mathcal{E}_z (\mathcal{F}_{xy}) ,$$

dakle u funkciji dvodimenzione (xy) veličine \mathcal{F} . Vidi se da za $ak_i \in [0, +\pi]$, $i = x, y, z$ (prva Brillouenova zona), ove veličine leže u intervalima:

$$\mathcal{F}_{xy} \in [-4, +4] ; \quad \mathcal{G}_z \in [-2, +2] ,$$

pa je $\mathcal{E}_{\vec{k}} \in [-6, +6]$.



Slika 2.1: Zakon disperzije eksitona u monomolekulskom kristalu

Uočljivo je postojanje zone dozvoljenih (kontinualnih) energetske nivoa.

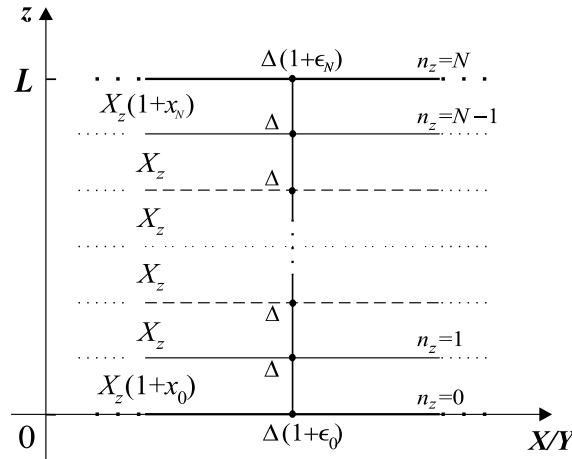
3 Eksitoni u tankim filmovima

U prethodnoj glavi izračunate su energije eksitona, odnosno njihov zakon disperzije u neograničenim kristalnim strukturama. Primenjujući isti pristup ovde ćemo odrediti iste karakteristike ovih pobudjenja, ali u kristalnim film-strukturama.

Za razliku od idealnih beskonačnih struktura, realni kristali ne poseduju osobinu translacione invarijantnosti. Postojanje izvesnih graničnih uslova, jedan je od uzroka narušenja simetrije. Sistemi koji imaju dve paralelne granične površine nazivaju se filmovima. Posmatra se idealni tanki film kubne kristalne strukture, načinjen na substratu nekim tehnološkim postupkom (naparavanjem, raspršivanjem i sl.). Pojam idealni ovde se koristi u smislu nepostojanja narušenja unutrašnje kristalne strukture (bez prisustva defekata, primesa 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 i to za: $z = 0$ i $z = L$

3.1 Model monomolekulskog filma

Film-struktura sa primitivnom kristalnom rešetkom (jedan molekul po elementarnoj ćeliji) sa naznačenim graničnim parametrima prikazana je na slici 3.1.



Slika 3.1: Presek modela monomolekulskog kristalnog filma u $X(Y)Z$ ravni

Za izračunavanje eksitonskih energija u ovom filmu polazimo od jednačine (2.24) gde, zbog izmenjenih uslova na granicama posmatrane strukture, uzimamo da su perturbacione energije eksitona u graničnim ($n_z = 0$; $n_z = N$) i njima susednim ravnima ($n_z = 1$; $n_z = N - 1$):

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\vec{n}} &\equiv \Delta (1 + \epsilon_0 \delta_{n_z,0} + \epsilon_N \delta_{n_z,N}) ; \\
 X_{\vec{n}, \vec{n} + \vec{\lambda}_z} &\equiv X_z (1 + x_0 \delta_{n_z,0} + x_N \delta_{n_z,N-1}) ; \\
 X_{\vec{n}, \vec{n} - \vec{\lambda}_z} &\equiv X_z (1 + x_0 \delta_{n_z,1} + x_N \delta_{n_z,N}) .
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Veličine parametara ϵ definišu promenu energije izolovanog molekula na graničnim površima, a x perturbaciju, odnosno promenu energije transfera eksitona iz prvih unutrašnjih ka graničnim površima, tj. u graničnim slojevima duž z -pravca.

Pošto su granične površi filma uzete normalno na z -pravac, indeks sloja n_z u (3.1) uzima vrednosti $n_z = 0, 1, 2, \dots, N$, gde je $N \in [2, 20]$ kod ultratankih filmova. Indeksi n_x i n_y , koji određuju položaj molekula u svakom sloju mogu imati proizvoljne celobrojne vrednosti (praktično, od $-\infty$, do $+\infty$).

Zbog prostorne ograničenosti filma u z -pravcu može da se koristi samo delimična prostorna Furije-transformacija:

$$\begin{aligned}\delta_{\vec{n}\vec{m}} &= \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} \delta_{n_z m_z}; \\ f_{\vec{n}\vec{m}}(\omega) &= \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} f_{n_z m_z}(k_x, k_y, \omega).\end{aligned}\quad (3.2)$$

Prilikom delimične Furije-transformacije jednačine (2.24), radi kraćeg pisanja zgodno je uvesti oznake $G_{n_z m_z}(k_x, k_y, \omega) \equiv G_{n_z m_z}$. Na taj način se dobija:

$$\begin{aligned}& \hbar\omega \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} G_{n_z m_z} = \\ &= \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} \delta_{n_z m_z} + \\ &+ \Delta (1 + \epsilon_0 \delta_{n_z, 0} + \epsilon_N \delta_{n_z, N}) \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} G_{n_z, m_z} + \\ &+ X_x \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x + 1 - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} G_{n_z, m_z} + \\ &+ X_x \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - 1 - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} G_{n_z, m_z} + \\ &+ X_y \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y + 1 - m_y)} G_{n_z, m_z} + \\ &+ X_y \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - 1 - m_y)} G_{n_z, m_z} + \\ &+ X_z (1 + x_0 \delta_{n_z, 0} + x_N \delta_{n_z, N-1}) \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} G_{n_z + 1, m_z} + \\ &+ X_z (1 + x_0 \delta_{n_z, 1} + x_N \delta_{n_z, N}) \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} G_{n_z - 1, m_z}.\end{aligned}\quad (3.3)$$

Daljim sredjivanjem se dobija:

$$\begin{aligned}& G_{n_z m_z} \left[-\frac{\hbar\omega - \Delta - 2(X_x \cos a_x k_x + X_y \cos a_y k_y)}{X_z} + \frac{\Delta}{X_z} (\epsilon_0 \delta_{n_z, 0} + \epsilon_N \delta_{n_z, N}) \right] + \\ &+ G_{n_z + 1, m_z} (1 + x_0 \delta_{n_z, 0} + x_N \delta_{n_z, N-1}) + \\ &+ G_{n_z - 1, m_z} (1 + x_0 \delta_{n_z, 1} + x_N \delta_{n_z, N}) = -\frac{i\hbar}{2\pi X_z} \delta_{n_z, m_z},\end{aligned}\quad (3.4)$$

a uz $X_x = X_y = X_z \equiv -|X|$ i $a_x = a_y = a_z \equiv a$:

$$\begin{aligned} & G_{n_z m_z} \left[\varrho - \frac{\Delta}{|X|} (\epsilon_0 \delta_{n_z, 0} + \epsilon_N \delta_{n_z, N}) \right] + \\ & + G_{n_z+1, m_z} (1 + x_0 \delta_{n_z, 0} + x_N \delta_{n_z, N-1}) + \\ & + G_{n_z-1, m_z} (1 + x_0 \delta_{n_z, 1} + x_N \delta_{n_z, N}) = \frac{i\hbar}{2\pi |X|} \delta_{n_z, m_z} , \end{aligned} \quad (3.5)$$

gde je uvedena smena:

$$\varrho = \frac{\hbar\omega - \Delta}{|X|} + 2 (\cos ak_x + \cos ak_y) . \quad (3.6)$$

Jednačina (3.5) predstavlja ustvari sistem od $N + 1$ nehomogenih algebarsko-diferencnih jednačina sa (početno-graničnim) uslovima: $G_{n_z, m_z} = 0$, za $n_z < 0$ i $n_z > N + 1$.

3.2 Zakon disperzije

U cilju nalaženja eksitonskih energija potrebni su nam polovi Grinovih funkcija, koji se dobijaju kada iste teže beskonačnosti, što znači da mora biti:

$$\mathcal{D}_{N+1} \equiv 0 , \quad (3.7)$$

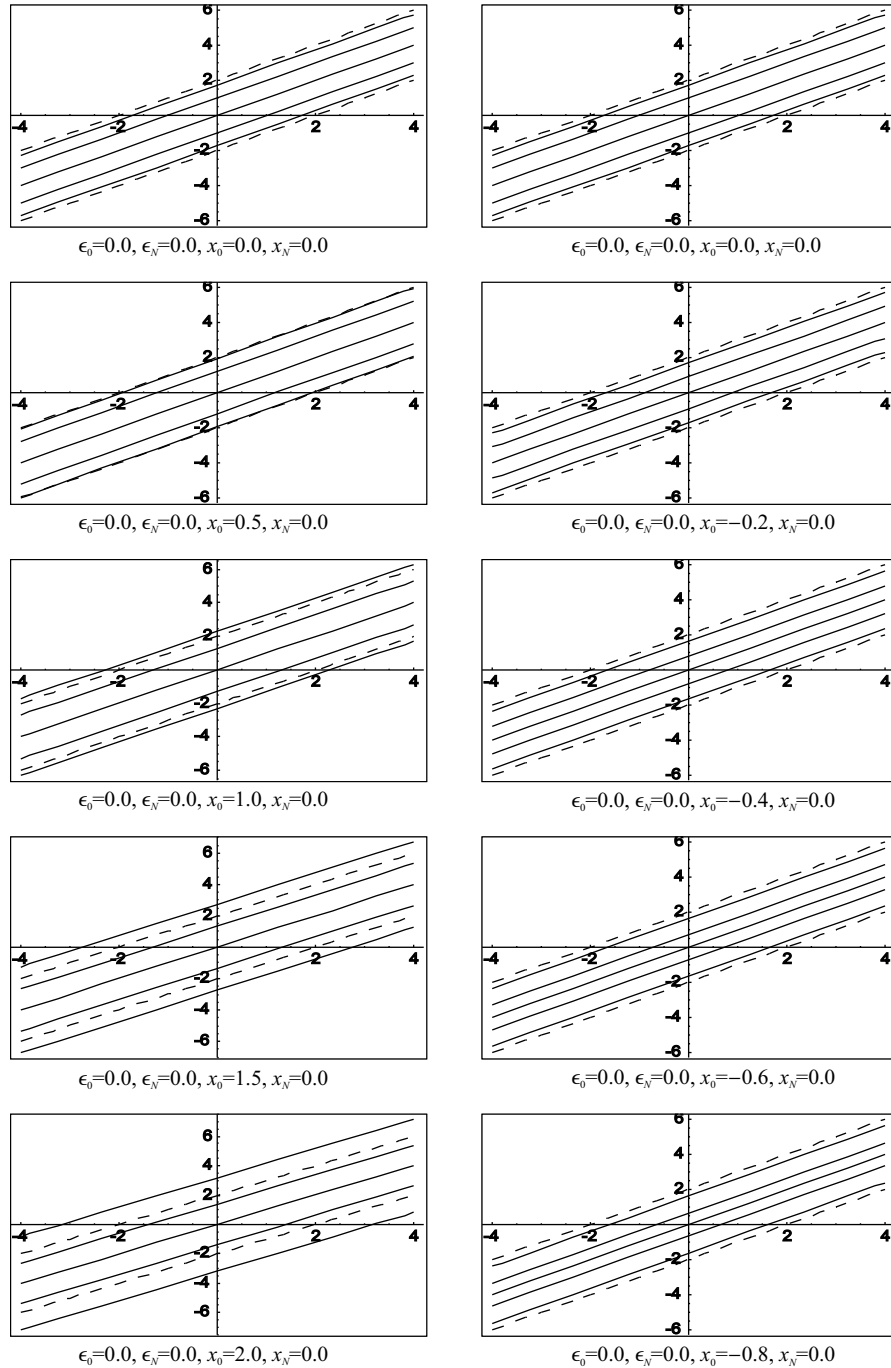
gde je determinanta sistema (3.5) data u sledećem obliku:

$$\mathcal{D}_{N+1}(\varrho) = \begin{vmatrix} \varrho - \frac{\Delta}{|X|} \epsilon_0 & 1 + x_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 + x_0 & \varrho & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & \varrho & 1 + x_N \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 + x_N & \varrho - \frac{\Delta}{|X|} \epsilon_N \end{vmatrix}_{N+1} \quad (3.8)$$

Uslov (3.7) rešavaćemo za slučaj perturbovanog monomolekulskog filma sa pet kristalnih ravni duž z -pravca ($N = 4$). Granični parametri će biti menjani u sledećim intervalima: $\{\epsilon_0, \epsilon_N\} \in [-0.3, +0.3]$ (promena energije Δ na graničnim ravnima – do 30 % i to na manje i na više), $\{x_0, x_N\} \in [-0.8, +2.0]$ (promena energije transfera X u graničnim slojevima – do 80 % naniže i do 200 % naviše)⁴.

⁴Energije transfera u graničnim slojevima (X) ne mogu se smanjiti više od 99,99 %, jer i u tom slučaju praktično ne postoje interakcije molekula sa graničnih i njima susednih unutar-filmskih ravni. Ukoliko bi se uzelo $\{x_0, x_N\} \leq -1$, onda bi se karakter medjumolekulske interakcije promenio (privlačna \Leftrightarrow odbojna). Ukoliko bi se uzelo $\{x_0, x_N\} \geq 2$, onda bi se jako narušio odnos veličina Δ i X , a to bi značilo da se promenio i tip molekulske kristala u kome se formiraju Frenkelovi eksitoni i koji se ovde razmatraju.

Proračuni su, zbog nemogućnosti nalaženja analitičkog rešenja, radjeni uz pomoć programskog paketa *MATHEMATICA* 4.0, a grafički obradjeni pomoću *COREL* 9.0 i tekstualno sredjeni u *MIKTEX* 2e. Rezultati ovih proračuna su prikazani na slikama 3.2 i 3.3. Kao i kod odgovarajućih balk-kristalnih struktura, i ovde se na ordinatama nalaze vrednosti redukovanih energija $\mathcal{E}_\nu^* = \frac{\hbar\omega - \Delta}{|X|} \equiv \varrho_\nu - \mathcal{F}_{xy}^*$; $\nu = 1, 2, 3 \dots, N + 1$; u zavisnosti od bezdimenzione funkcije $\mathcal{F}_{xy}^* \equiv 2(\cos ak_x + \cos ak_y)$ na apscisama grafika.



Slika 3.2: Eksitonske energije monomolekulskog filma

Na slici 3.2 prikazane su redukovane energije eksitona petoslojnog monomolekulskog filma (punim linijama) u zavisnosti od dvodimenzione funkcije pri čemu se menja energetska perturbacija x energetskog transfera molekula X u graničnom sloju – kada se molekul prebacuje iz graničnih ravni ($n_z = 0$ i $n_z = N$) u njima susedne ($n_z = 1$ i $n_z = N - 1$), tj. $X_{0,N} = (1 + x_{0,N}) X$. Pošto je promena ovih spektara izmenom parametra x_0 ista kao i izmenom x_N ovde je data samo zavisnost od x_0 . Ostali granični perturbacioni parametri su bili nepromenljivi (nulte vrednosti) da bi se utvrdio uticaj samo posmatranog parametra.

Analizom ovih grafika može se zaključiti da se povećanjem parametra x , spektar mogućih eksitonskih energija simetrično širi i to jednakim pomeranjem ka višim i nižim energijama. Ovo širenje se dešava tako da se istovremeno dva energetska nivoa „izbacuju” van balkovske zone (označene isprekidanim linijama). Ovakva izdvojena stanja su poznata pod nazivom tamovska ili lokalizovana stanja. Ovi nivoi – lokalizovana stanja su udaljenija od balkovske zone što je perturbacija veća, odnosno, što je parametar x veći. I ovde se vidi je da se ova stanja javljaju i da su ona dislocirana iz zone dozvoljenih energija eksitona u neograničenim strukturama, ali se ne može tvrditi kolika je verovatnoća njihovog nalaženja niti gde se ona mogu pojaviti. Zbog toga će i ova analiza biti posebno urađena u sledećem paragrafu.

Iz svih prikazanih grafika je uočljiva diskretnost energetskih stanja eksitona u filmovima. Za razliku od kontinualne balkovske zone ovde se može javiti onoliko energetskih nivoa koliko ima dvodimenzionih stanja, a mi smo razmatrali slučaj petoslojnog filma, dakle sa pet mogućih energetskih nivoa.

Prva (gornja) dva grafika predstavljaju moguće energije eksitona neperturbovanog monomolekulskog filma. U literaturi ovakva film-struktura naziva se idealan film. Ove strukture su zanimljive zbog toga što se tu energetski spektri elementarnih pobudjenja mogu izraziti u analitičkom obliku.

3.3 Spektralne težine eksitonskih stanja

U cilju analize prostorne raspodele eksitona, tj. verovatnoća nalaženja eksitona sa određenim energijama na pojedinim slojevima kristalnog filma, potrebno je izračunati spektralne težine pojedinih Grinovih funkcija. Polazi se od sistema jednačina za eksitonske Grinove funkcije, koji je sad najpogodnije predstaviti u matričnom obliku:

$$\hat{\mathcal{D}}_{N+1} \tilde{\mathcal{G}}_{N+1} = \tilde{\mathcal{K}}_{N+1}, \quad (3.9)$$

gde su: $\hat{\mathcal{D}}_{N+1}$ – matrica koja odgovara determinanti sistema \mathcal{D}_{N+1} , a $\tilde{\mathcal{G}}_{N+1}$ i $\tilde{\mathcal{K}}_{N+1}$ – vektori Grinovih funkcija i Kronekerovih delti:

$$\tilde{\mathcal{G}}_{N+1} = \begin{pmatrix} G_{0,m_z} \\ G_{1,m_z} \\ \cdot \\ \cdot \\ G_{n_z,m_z} \\ \cdot \\ \cdot \\ G_{N,m_z} \end{pmatrix}; \quad \tilde{\mathcal{K}}_{N+1} = -\frac{i\hbar}{2\pi |X|} \begin{pmatrix} \delta_{0,m_z} \\ \delta_{1,m_z} \\ \cdot \\ \cdot \\ \delta_{n_z,m_z} \\ \cdot \\ \cdot \\ \delta_{N,m_z} \end{pmatrix}.$$

Dejstvom inverzne matrice $\hat{\mathcal{D}}_{N+1}^{-1}$, s leve strane, na jednačinu (3.9) sledi:

$$\tilde{\mathcal{G}}_{N+1} = \hat{\mathcal{D}}_{N+1}^{-1} \tilde{\mathcal{K}}_{N+1} . \quad (3.10)$$

Kako se inverzna matrica može izraziti preko adjugovane, čiji su članovi D_{ik} kofaktori elementa d_{ik} direktne matrice, može se pisati:

$$G_{n_z, m_z} = \frac{1}{\mathcal{D}_{N+1}} \sum_q D_{n_z, q} K_{q, m_z} = -\frac{1}{\mathcal{D}_{N+1}} \frac{i\hbar}{2\pi |X|} \sum_q D_{n_z, q} \delta_{q, m_z} = -\frac{i\hbar}{2\pi |X|} \frac{D_{n_z, m_z}}{\mathcal{D}_{N+1}} . \quad (3.11)$$

Kofaktori D_{n_z, m_z} se izračunavaju na osnovu poznavanja determinante sistema D_{N+1} .

Kako su za ravnotežne procese u sistemu bitne samo dijagonalne Grinove funkcije $G_{n_z; n_z} \equiv G_{n_z}$, izračunavanje kofaktora $D_{n_z, m_z} \equiv D_{n_z}$ se znatno pojednostavljuje. Dobija se da su jednaki proizvodu dve pomoćne determinante:

$$D_{n_z} = B_{n_z} B_{N-n_z} , \quad (3.12)$$

gde su:

$$B_{n_z}(\varrho) = \begin{vmatrix} \varrho - \frac{\Delta}{|X|} \epsilon_0 & 1 + x_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 + x_0 & \varrho & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \varrho & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & \varrho \end{vmatrix}_{n_z} \quad (3.13)$$

$$B_{N-n_z}(\varrho) = \begin{vmatrix} \varrho & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \varrho & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \varrho & 1 + x_N \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 + x_N & \varrho - \frac{\Delta}{|X|} \epsilon_N \end{vmatrix}_{N-n_z} \quad (3.14)$$

s tim da je $B_0 = B_{N-N} = 1$.

U opštem slučaju, vrednost pomoćnih determinanti se može naći numerički, dok su Grinove funkcije perturbovanog filma:

$$G_{n_z} = -\frac{i\hbar}{2\pi |X|} \frac{B_{n_z} B_{N-n_z}}{\mathcal{D}_{N+1}} . \quad (3.15)$$

Grinove funkcije su multipolne, jer se u imeniocu nalazi polinom \mathcal{D}_{N+1} reda $N + 1$. Stoga se mora pribeći faktorizaciji na proste polove:

$$G_{n_z} = -\frac{i\hbar}{2\pi|X|} \sum_{\nu=1}^{N+1} \frac{g_{n_z;n_z}(\varrho_\nu)}{\varrho - \varrho_\nu}. \quad (3.16)$$

Spektralne težine $g_{n_z;n_z}(\varrho_\nu) \equiv g_{n_z}^\nu$ se onda mogu izraziti preko:

$$g_{n_z}^\nu = \frac{B_{n_z}(\varrho_\nu)B_{N-n_z}(\varrho_\nu)}{\left. \frac{d}{d\varrho} D_{N+1}(\varrho) \right|_{\varrho=\varrho(\nu)}}. \quad (3.17)$$

Spektralne težine Grinovih funkcija predstavljaju kvadrat modula talasne funkcije eksitona i omogućuju određivanje prostorne distribucije, tj. verovatnoće nalaženja eksitona sa određenim energijama po slojevima kristalnog filma. To je zapravo prostorna distribucija verovatnoće pojavljivanja određenih energetske stanja eksitona.

U sledećim tabelama su predstavljene vrednosti redukovanih energija i njima odgovarajućih spektralnih funkcija (prostorna raspodela verovatnoća) za petoslojni film. U slučaju perturbovanog filma, spektralne težine za date eksitonske energije se mogu naći samo numeričkim metodama. Rezultati dobijeni za razne vrednosti perturbovanih parametara filma dati su u tabelama 3.1-3.3 (pri čemu je $k_x = k_y = 0$).

Tabela 3.1 daje prostornu distribuciju verovatnoća javljanja eksitonskih energija u idealnom monomolekulskom filmu.

Redukovana relativna ENERGIJA	$\epsilon_0 = 0.0; \epsilon_N = 0.0; x_0 = 0.0; x_N = 0.0$				
	1. sloj	2. sloj	3. sloj	4. sloj	5. sloj
-1.73205	0.08333	0.25000	0.33333	0.25000	0.08333
-1.00000	0.25000	0.25000	0.00000	0.25000	0.25000
0.00000	0.33333	0.00000	0.33333	0.00000	0.33333
1.00000	0.25000	0.25000	0.00000	0.25000	0.25000
1.73205	0.08333	0.25000	0.33333	0.25000	0.08333

Tabela 3.1: Verovatnoće nalaženja eksitona u idealnom petoslojnom filmu

Iz ove tabele se uočava da se za jednu određenu energiju verovatnoća pojavljivanja eksitona po svim slojevima jednaka jedinici, kao i da je verovatnoća po jednom sloju za sve energije takodje jednaka jedinici, tj:

$$\sum_{n_z=0}^N g_{n_z}^\nu = 1; \quad \sum_{\nu=1}^{N+1} g_{n_z}^\nu = 1. \quad (3.18)$$

U tabelama 3.2 i 3.3 prikazane su prostorne verovatnoće nalaženja eksitona u petoslojnom monomolekulskom filmu, ali sada za slučaj kada se menjaju samo parametri x_0 ili x_N , dok su ostali perturbacioni parametri jednaki nuli. Energije čije vrednosti se nalaze izvan balkovske zone (tj. lokalizovana eksitonska stanja), kao i najveće vrednosti verovatnoća (po slojevima filma) za te energije, takodje su prikazani podebljanim brojevima. Pri vrednostima parametra x_0 ili x_N većim od 50 % javljaju se dva lokalizovana eksitonska stanja sa najvećim verovatnoćama nalaženja eksitona koje su „približno”

ravnomerno⁵ rasporedjene izmedju graničnog sloja (prvog ili posljednjeg) i njemu susjednog sloja (drugog ili predzadnjeg).

Redukovana relativna ENERGIJA	$\epsilon_0 = 0.0; \epsilon_N = 0.0; x_0 = 0.5; x_N = 0.0$				
	1. sloj	2. sloj	3. sloj	4. sloj	5. sloj
-1.95045	0.22623	0.38350	0.24289	0.11750	0.03089
-1.20239	0.18286	0.11750	0.05257	0.38250	0.26457
0.00000	0.18182	0.00000	0.40909	0.00000	0.40909
1.20239	0.18286	0.11750	0.05257	0.38250	0.26457
1.95045	0.22623	0.38350	0.24289	0.11750	0.03089
Redukovana relativna ENERGIJA	$\epsilon_0 = 0.0; \epsilon_N = 0.0; x_0 = 1.0; x_N = 0.0$				
	1. sloj	2. sloj	3. sloj	4. sloj	5. sloj
-2.30278	0.34549	0.45801	0.14659	0.04199	0.00792
-1.30278	0.09896	0.04199	0.13118	0.45801	0.26986
0.00000	0.11111	0.00000	0.44444	0.00000	0.44444
1.30278	0.09896	0.04199	0.13118	0.45801	0.26986
2.30278	0.34549	0.45801	0.14659	0.04199	0.00792
Redukovana relativna ENERGIJA	$\epsilon_0 = 0.0; \epsilon_N = 0.0; x_0 = 1.5; x_N = 0.0$				
	1. sloj	2. sloj	3. sloj	4. sloj	5. sloj
-2.72654	0.40660	0.48362	0.09120	0.01638	0.00220
-1.34758	0.05637	0.01638	0.17732	0.48362	0.26632
0.00000	0.07407	0.00000	0.46296	0.00000	0.46296
1.34758	0.05637	0.01638	0.17732	0.48362	0.26632
2.72654	0.40660	0.48362	0.09120	0.01638	0.00220
Redukovana relativna ENERGIJA	$\epsilon_0 = 0.0; \epsilon_N = 0.0; x_0 = 2.0; x_N = 0.0$				
	1. sloj	2. sloj	3. sloj	4. sloj	5. sloj
-3.18168	0.43789	0.49254	0.06137	0.00746	0.00074
-1.37000	0.03579	0.00746	0.21079	0.49254	0.26242
0.00000	0.05263	0.00000	0.47368	0.00000	0.47368
1.37000	0.03579	0.00746	0.21079	0.49254	0.26242
3.18168	0.43789	0.49254	0.06137	0.00746	0.00074

Tabela 3.2: Verovatnoće nalaženja eksitona u perturbovanom petoslojnom filmu

⁵Reč približno je stavljena u znake navoda jer je verovatnoća nalaženja eksitona na unutrašnjim slojevima (drugi i predzadnji) ipak nešto veća nego na graničnim slojevima. To je zbog toga što je interakcija izmedju unutrašnjih slojeva tankog monomolekulskog filma intenzivnija od interakcije izmedju prvog sloja filma i vakuuma. Naravno, u slučaju postojanja takvih podloga koje povećavaju interakciju sa graničnim slojevima filma, najveća verovatnoća nalaženja eksitona bi bila na graničnim slojevima.

Povećanjem parametra x raste verovatnoća nalaženja eksitona na graničnim i prvim unutrašnjim slojevima tankog monomolekulskog filma, tako da je pri dovoljno velikim vrednostima parametra x_0 (odnosno x_N) gotovo sigurno da će se eksiton naći na prvom ili drugom (odnosno na predzadnjem ili zadnjem) sloju.

Redukovana relativna ENERGIJA	$\epsilon_0 = 0.0; \epsilon_N = 0.0; x_0 = 0.0; x_N = 0.5$				
	1. sloj	2. sloj	3. sloj	4. sloj	5. sloj
-1.95045	0.03089	0.11750	0.24289	0.38250	0.22623
-1.20239	0.26457	0.38250	0.05257	0.11750	0.18286
0.00000	0.40909	0.00000	0.40909	0.00000	0.18182
1.20239	0.26457	0.38250	0.05257	0.11750	0.18286
1.95045	0.03089	0.11750	0.24289	0.38250	0.22623

Redukovana relativna ENERGIJA	$\epsilon_0 = 0.0; \epsilon_N = 0.0; x_0 = 0.0; x_N = 1.5$				
	1. sloj	2. sloj	3. sloj	4. sloj	5. sloj
-2.72645	0.00220	0.16378	0.09120	0.48362	0.40659
-1.34758	0.26631	0.48362	0.17732	0.01638	0.05637
0.00000	0.46296	0.00000	0.46296	0.00000	0.07407
1.34758	0.26631	0.48362	0.17732	0.01638	0.05637
2.72645	0.00220	0.16378	0.09120	0.48362	0.40659

Tabela 3.3: Verovatnoće nalaženja eksitona u perturbovanom petoslojnom filmu

Iz svih tabela se može uočiti da se na svakom čvoru kristalnog sloja nalazi tačno jedan eksiton, koji može biti u $N + 1 = 5$ različitih energetske stanja, sa različitim verovatnoćama nalaženja. Za proizvoljan broj slojeva filma ($N + 1$) važi sledeća relacija, koja ukazuje na to da je zbir svih verovatnoća nalaženja eksitona jednak broju mogućih stanja:

$$\sum_{\nu=1}^{N+1} \sum_{n_z=0}^N g_{n_z}^{\nu}(\varrho_{\nu}) = N + 1 . \quad (3.19)$$

3.4 Permitivnost molekulskih filmova

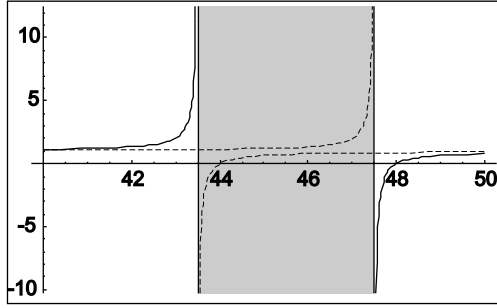
Pri određivanju dinamičke permitivnosti kristala, koristi se formula Djaložinskog i Pitajevskog u obliku:

$$\varepsilon^{-1}(\omega) = 1 - 2\pi i S [\Gamma(\omega) + \Gamma(-\omega)] , \quad (3.20)$$

gde je $S = \frac{\tau_0 E_0^2}{8\pi\hbar}$. Kao što je rečeno, u nultoj aproksimaciji paulionske Grinove funkcije prelaze u bozonske, tako da je:

$$\varepsilon^{-1}(\omega) = 1 - 2\pi i S [G(\omega) + G(-\omega)] . \quad (3.21)$$

Ovaj izraz, uz $a_x = a_y = a_z \equiv a$, možemo napisati u obliku:



Slika 3.3: Permitivnost monomolekulskog kristala

$$G_{\vec{k}}(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{1}{\hbar\omega - E_{\vec{k}}}, \quad (3.22)$$

gde je:

$$E_{\vec{k}} = \Delta - 2|X|(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z). \quad (3.23)$$

Zamenom ovoga u (3.21), dobijamo izraz za dinamičku permitivnost u balk-kristalu:

$$\varepsilon_{\vec{k}}(\omega) = \left[1 + 2\hbar S \frac{E_{\vec{k}}}{(\hbar\omega)^2 - E_{\vec{k}}^2} \right]^{-1}. \quad (3.24)$$

Zavisnost ove permitivnosti od redukovane frekvencije (bezdimenziona veličina: $\hbar\omega/\Delta$) spoljašnjeg elektromagnetnog polja data je na sl.3.3.

Vidljivo je postojanje apsorpcione zone unutar određenih graničnih frekvencija. Energetska zona je računata za dvodimenzioni centar Brillouene zone ($k_x = k_y = 0; k_z = [0, \pi]$).

Za proračun permitivnosti kristalnih filmova koristimo isti izraz kao kod odgovarajućih balk-struktura, ali sa tom razlikom što sada permitivnost zavisi od sloja filma n_z . Uvrštavanjem izraza za Grinove funkcije (3.16) dobija se:

$$\varepsilon_{n_z}^{-1} = 1 - \frac{\hbar S}{|X|} \sum_{\nu=1}^{N+1} \sum_{s=+,-} \frac{g_{n_z}^{\nu}}{\varrho_s - \varrho_{\nu}}, \quad (3.25)$$

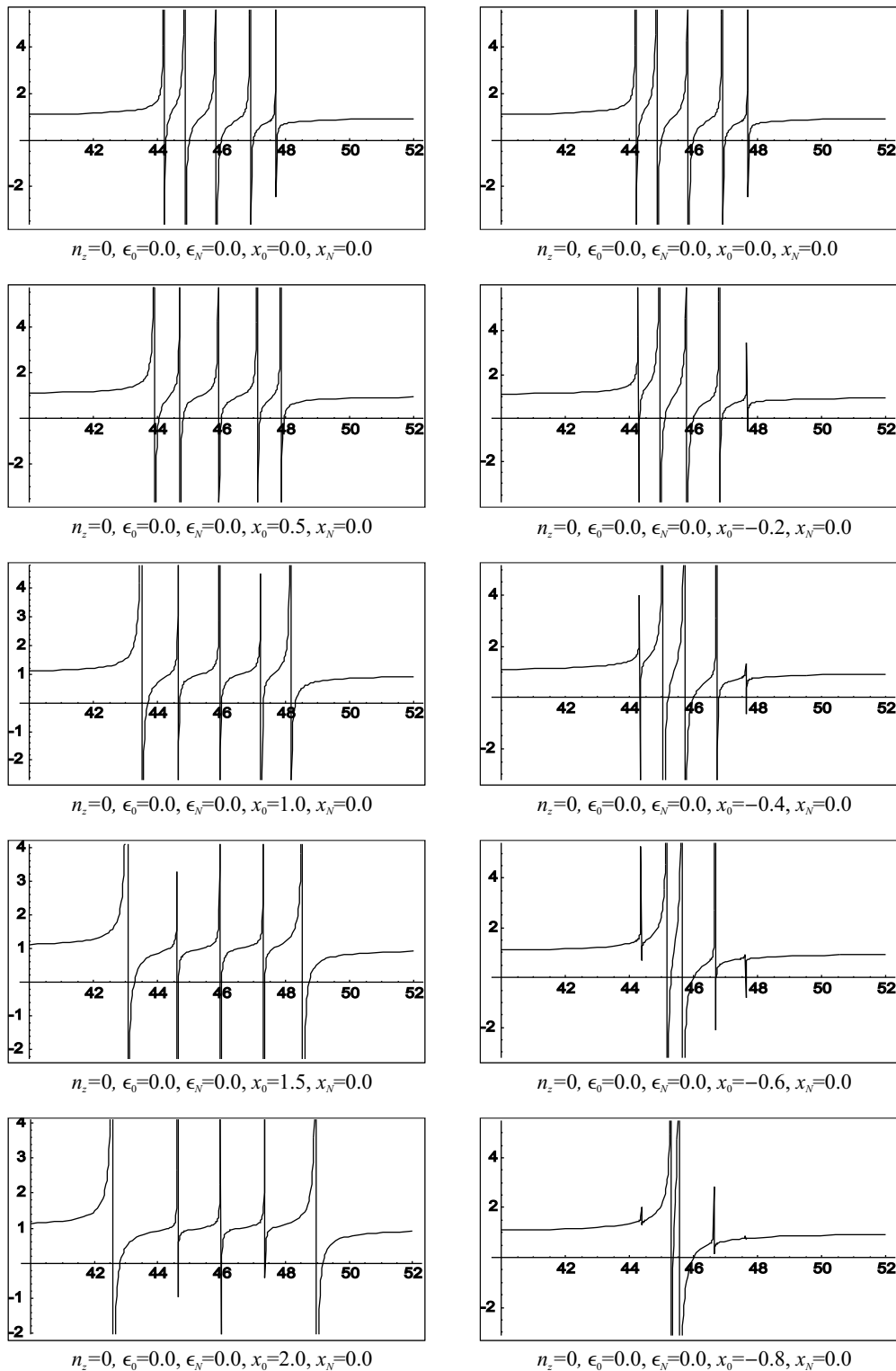
gde su: $\varrho_{\pm} = \frac{\mp\hbar\omega - \Delta}{|X|} + 2(\cos a_x k_x + \cos a_y k_y)$, a obeležavanjem $\frac{\Delta}{|X|} \equiv |p|$ i sredjivanjem ovog izraza sledi:

$$\varepsilon_{n_z}(\omega) = \left\{ 1 - \frac{2\hbar S}{|X|} \sum_{\nu=1}^{N+1} g_{n_z}^{\nu} \frac{\varrho_{\nu} - |p| - 2(\cos a_x k_x + \cos a_y k_y)}{\left(\frac{\hbar\omega}{|X|}\right)^2 - [\varrho_{\nu} - |p| - 2(\cos a_x k_x + \cos a_y k_y)]^2} \right\}^{-1}. \quad (3.26)$$

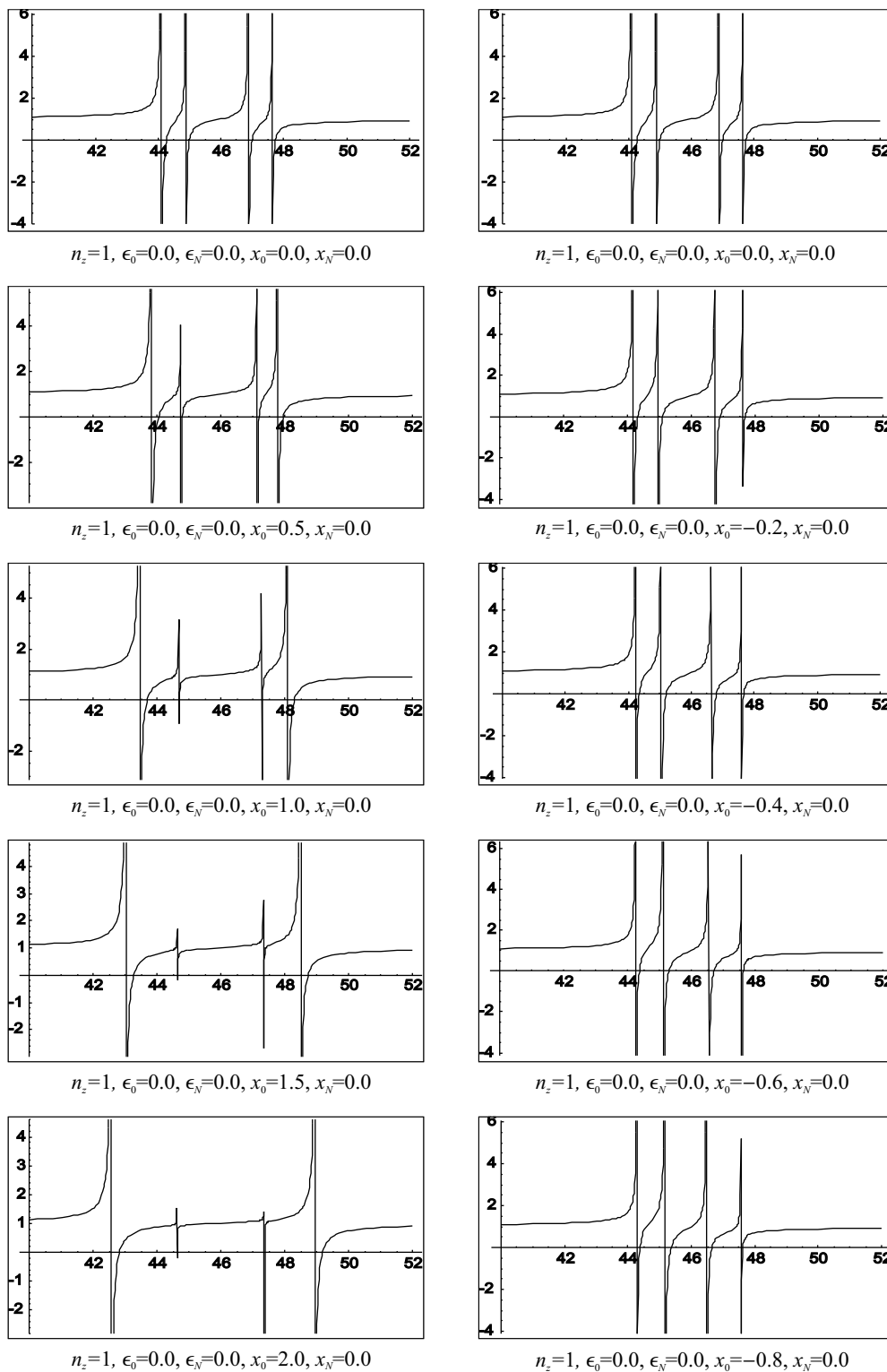
Na slikama 3.4(a–e) prikazane su zavisnosti dinamičke permitivnosti ε od redukovane energije $\hbar\omega/|X|$ za monomolekulski dielektrični tanki film. I ovde svaka slika prikazuje 10 grafika (po 5 u dve kolone), za pojedine slojeve ovog filma ($n_z = 0, 1, 2, 3, 4$, tj. ukupno $N + 1 = 5$ slojeva), gde leva kolona predstavlja grafike zavisnosti permitivnosti kada se parametar x_0 (ili x_N) menja u intervalu $[0, 2]$, a desna kolona kada $x_{0/N} \in [0, -0.8]$. Svi grafici su računati za x_0 , ali identični rezultati se dobijaju ako se računa sa x_N , jer i u ovom slučaju postoji simetrija ($x_0 \Leftrightarrow x_N$) u odnosu na odgovarajući sloj filma za koji se računa dinamička permitivnost.⁶

Broj rezonantnih pikova permitivnosti je različit za različite slojeve, tj. $\varepsilon = \varepsilon(n_z)$, ali zavisi i od vrednosti parametra $x_{0/N}$. Kada je $x_{0/N} = 0$ broj pikova opada na unutrašnjim slojevima filma, dok je za bilo koju konačnu vrednost perturbacije ($x_{0/N} \neq 0$) broj rezonantnih pikova jednak $N + 1$, s tim da može doći do „prigušenja” pojedinih.

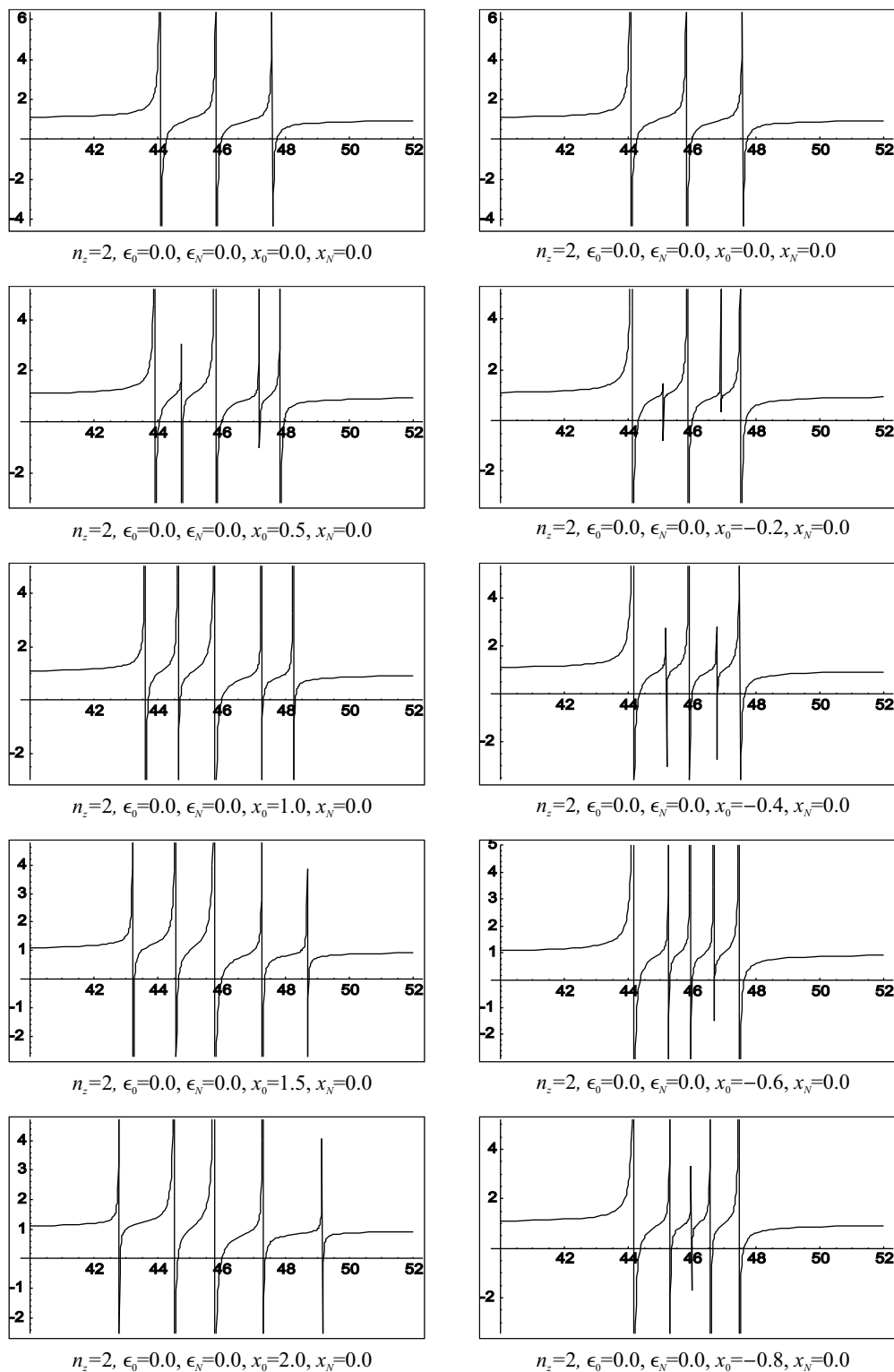
⁶I ovde se pokazuje da je, npr. grafik sa parametrima $x_0 = 1.5$ i prvi sloj filma ($n_z = 0$) identičan grafiku računatom sa $x_N = 1.5$ za zadnji sloj filma ($n_z = 4$), što ukazuje na simetriju u odnosu na središnji sloj tankog filma. Ako je broj slojeva neparan, jednaki grafici za bilo koju vrstu perturbacije $x_{0/N}$ će biti samo za srednji sloj (što je u našem slučaju za $n_z = 2$).



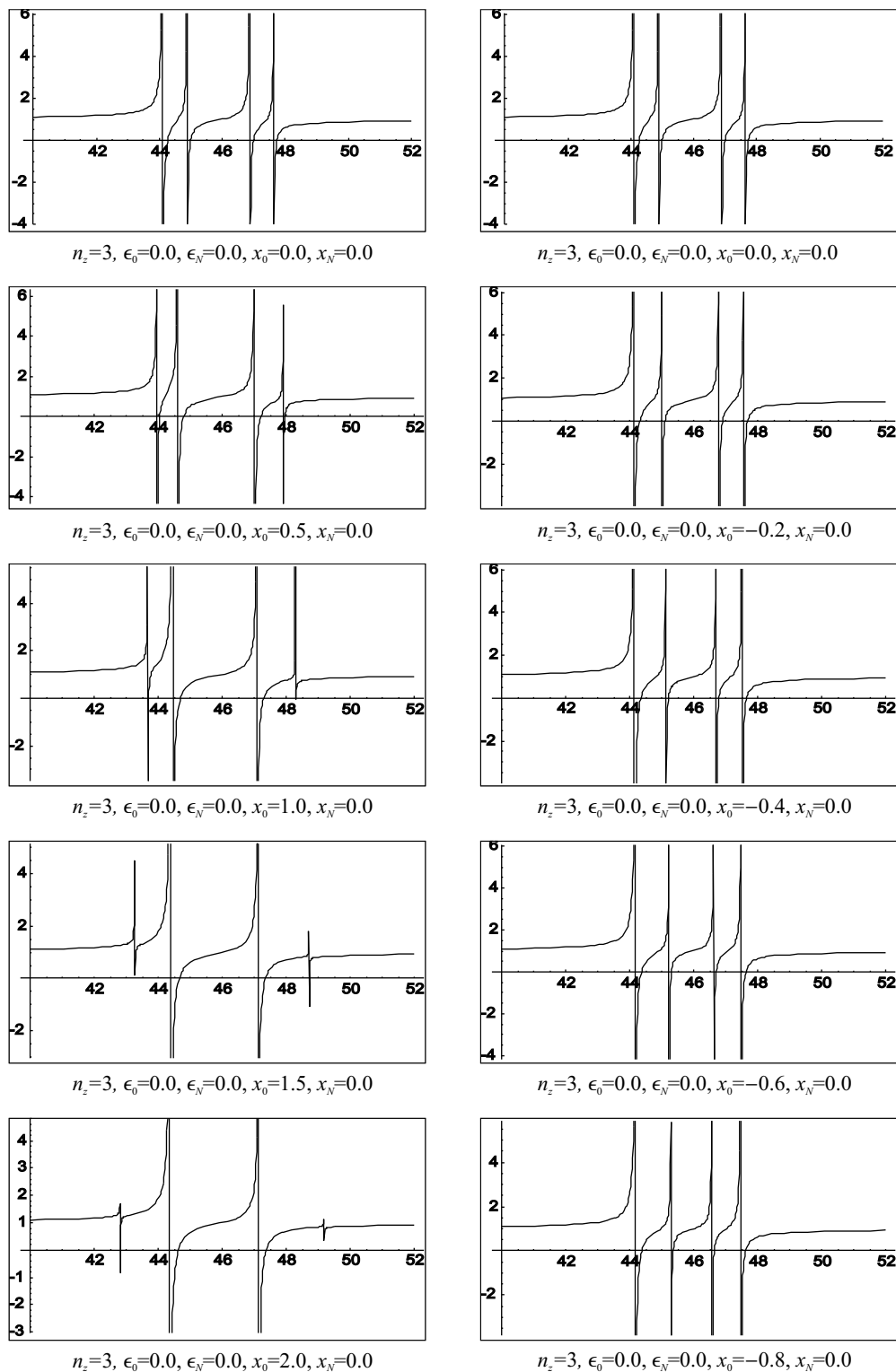
Slika 3.4: a) Dinamička permitivnost monomolekulskog filma



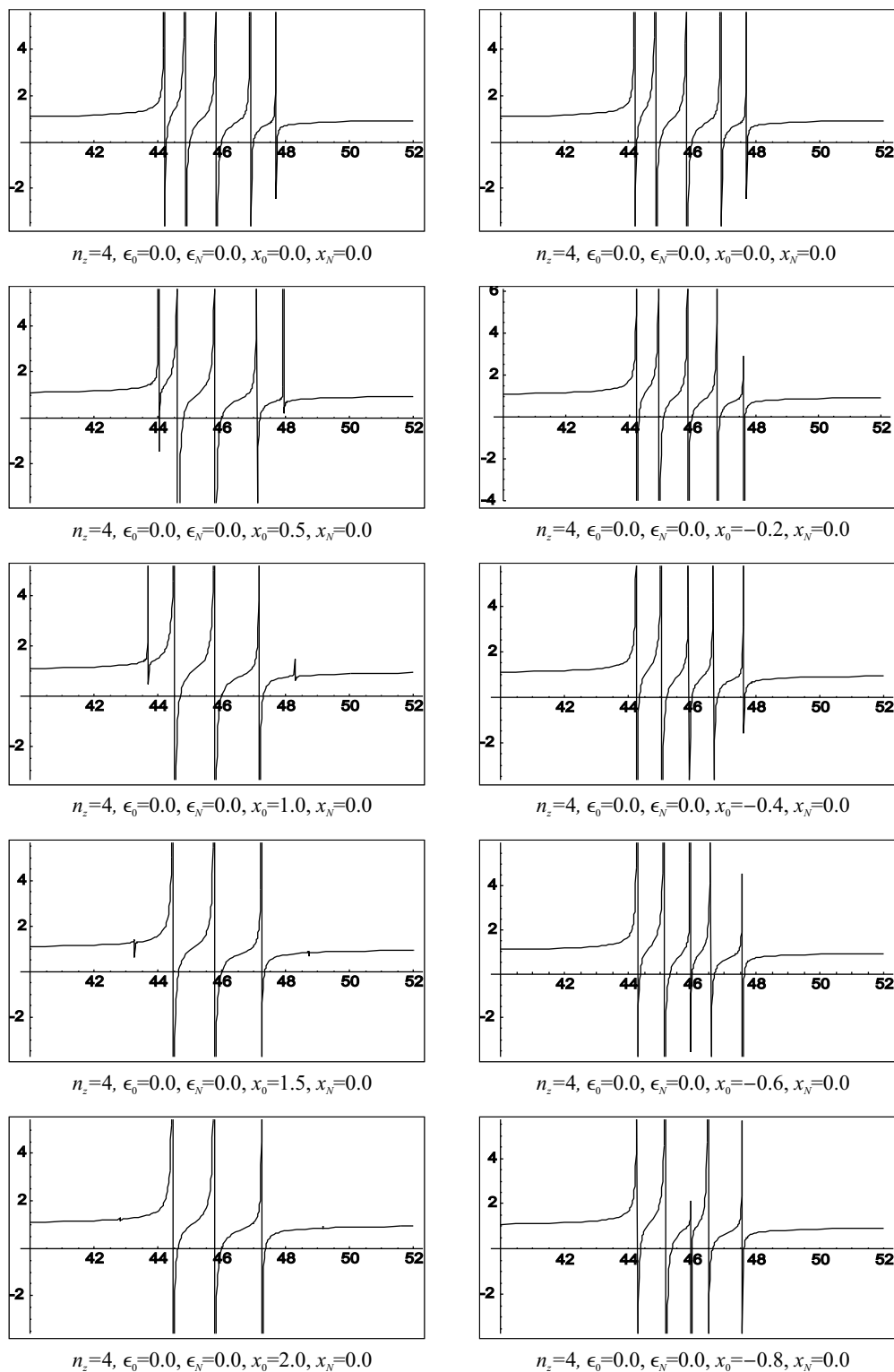
Slika 3.3: b) Dinamička permitivnost monomolekulkulskog filma



Slika 3.3: c) Dinamička permitivnost monomolekulskog filma



Slika 3.3: d) Dinamička permitivnost monomolekulskog filma



Slika 3.3: e) Dinamička permitivnost monomolekuskog filma

Ovaj zaključak ima izuzetak za slojeve $n_z = 1$ i 3 , gde se broj rezonantnih pikova održava i kada $x_{0/N} \neq 0$, tj. verovatnoća da se eksiton određene energije nađe na drugom ili četvrtom sloju filma je jednaka nuli, bez obzira na veličinu perturbacije $x_{0/N}$.

Povećanjem parametra x_0 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 sloja koji posmatramo. Tako naprimer, svi rezonantni pikovi postoje samo za prvi ($n_z = 0$) i središnji ($n_z = 2$) sloj, dok u ostalim slojevima dolazi do gašenja unutrašnjih pikova (za $n_z = 1$) ili spoljašnjih (za $n_z = 3$ i 4 , ali samo za pozitivne promene parametra $x_{0/N}$). Povećanjem parametra $x_{0/N}$ preko određene granične vrednosti dolazi i do pojave lokalizovanih stanja (o čemu je bilo govora u prethodnom paragrafu). Smanjenjem parametra x_0 zona apsorpcije se neznatno smanjuje, a najveći efekat je na prvom sloju filma ($n_z = 0$), gde dolazi do gašenja rezonantnih pikova na najvećim i najmanjim vrednostima energija, dok se unutrašnji pikovi medjusobno skupljaju i čine veoma usku zonu. Lokalizovana stanja se tada ne pojavljuju bez obzira na veličinu $x_{0/N}$.

4 Zaključak

U radu su istraženi i analizirani energetske spektri (moguća energetska stanja) eksitona u dielektričnim, kristalnim, idealnim beskonačnim i film-strukturama, sa primitivnom kubnom rešetkom, na osnovu čega se došlo do sledećih važnijih rezultata.

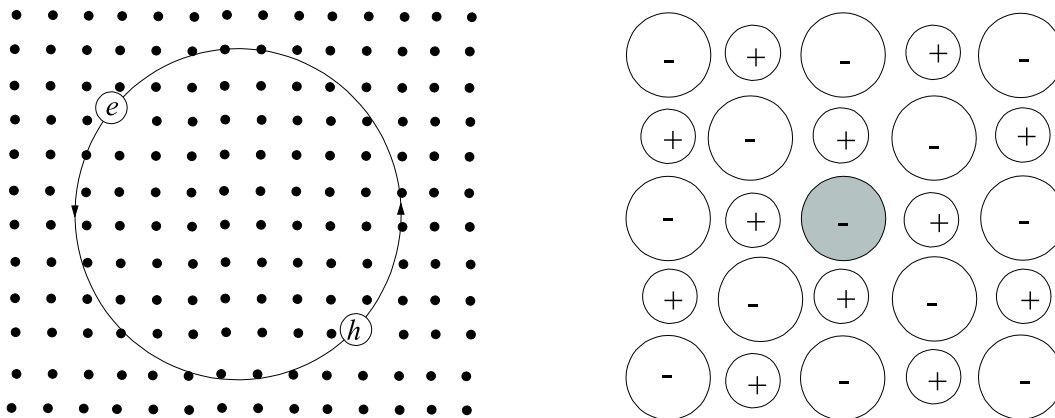
1. Ove analize su pokazale bitne razlike u zakonu disperzije eksitona u pomenuta dva sistema, kao isključive posledice postojanja granica film-struktura, u kojima energetske spektri poseduju dva gepa. Veličine gepova zavise od debljine filma i od vrednosti izmena energetskih parametara na graničnim površima filma.
2. Postojanje graničnih uslova ima za posledicu promenu širine energetske zone eksitona. U odnosu na zonu dozvoljenih energija idealnih struktura sa praktično kontinualnim rasporedom, zona eksitonski dozvoljenih energija u filmu je izrazito diskretna sa konačnim brojem mogućih energetskih nivoa koji je proporcionalan broju atomskih ravni duž z -pravca.
3. Povećanje energije eksitonskog transfera u graničnim slojevima, tj. između graničnih i njima susednih kristalografskih ravni filma, dovodi do širenja spektra eksitonskih energija van balkovskih granica, tj. do „izbacivanja” para energetskih nivoa.
4. Za neke vrednosti pomenutih parametara energetska zona eksitona izlazi van zone eksitonskih energija neograničenog kristala. U tom slučaju pojavljuju se lokalizovana eksitonska stanja. Energije ovih stanja zavise od debljine filma, ali je uočljiva i izražena zavisnost veličine energije lokalizovanih stanja eksitona od vrednosti graničnih energetskih parametara.⁷ Lokalizaciju eksitona između graničnih i njima susednih površi određuju parametri x i to tako da povećanje tih parametara dovodi do porasta verovatnoće nalaženja eksitona u graničnim slojevima monomolekulskog filma.
5. Za razliku od eksitonskih sistema u balku molekulskih kristala, gde se, u zavisnosti permitivnosti od frekvencije, javlja kontinualna apsorpciona zona u određenom opsegu energija spoljašnjeg zračenja, kod film-struktura egzistiraju rezonantni pikovi na tačno određenim energijama. Broj ovih pikova zavisi od sloja filma (n_z) za koji se izračunava permitivnost, ali i od perturbacionih parametara $x_{0/N}$.
 - (a) Kada je $x_{0/N} = 0$ broj pikova opada na unutrašnjim slojevima filma, dok je za bilo koju konačnu vrednost perturbacije ($x_{0/N} \neq 0$) broj rezonantnih pikova jednak $N + 1$, s tim da može doći do „prigušenja” pojedinih. Ovaj zaključak ima izuzetak za slojeve $n_z = 1$ i 3 , gde se broj rezonantnih pikova održava i kada $x_{0/N} \neq 0$, jer je verovatnoća da se eksiton određene energije nadje na drugom ili četvrtom sloju filma je jednaka nuli, bez obzira na veličinu perturbacije $x_{0/N}$.
 - (b) Povećanjem parametra x 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 sloja koji posmatramo. Smanjenjem parametara x zona apsorpcije se neznatno smanjuje, a najveći efekat je u graničnim slojevima filma, gde dolazi do gašenja rezonantnih pikova na najvećim i najmanjim vrednostima energija, dok se unutrašnji pikovi međusobno skupljaju i čine veoma usku zonu.

⁷Ukoliko se pojave lokalizovana eksitonska stanja, onda su ona raspoređena duž graničnih kristalografskih ravni i graničnih slojeva („površinska” stanja). Za pojavu „zapreminskih” stanja, u tom slučaju je verovatnoća zanemarivo mala.

5 Dodatak: Eksitoni u molekulskim kristalima

5.1 Eksitoni u kristalima

Apsorpcijski i refleksijski spektri često pokazuju strukturu za fotonsku energiju ispod energetske gepa, gde bi inače očekivali da kristal bude transparentan. Ovakva struktura prouzrokovana je apsorpcijom fotona i kreacijom para elektron–šupljina. Elektron i šupljina su vezani privlačnom Kulonovom interakcijom slično kao što je elektron vezan sa protonom u formu neutralnog atoma vodonika. Ovakav par elektron–šupljina se naziva eksiton. Na slici 5.1a prikazan je eksiton Vanije-Mota koji je slabo vezan, sa srednjom udaljenošću elektron–šupljina velikom u poredjenju sa konstantom rešetke. Na slici 5.1b je šematski predstavljen jako vezan ili Frenkelov eksiton. Jedan idealan Frenkelov eksiton će prolaziti kroz ceo kristal kao talas, ali elektron će uvek biti u neposrednoj blizini šupljine.



Slika 5.1: a) Eksiton Vanije-Mota

b) Frenkelov eksiton

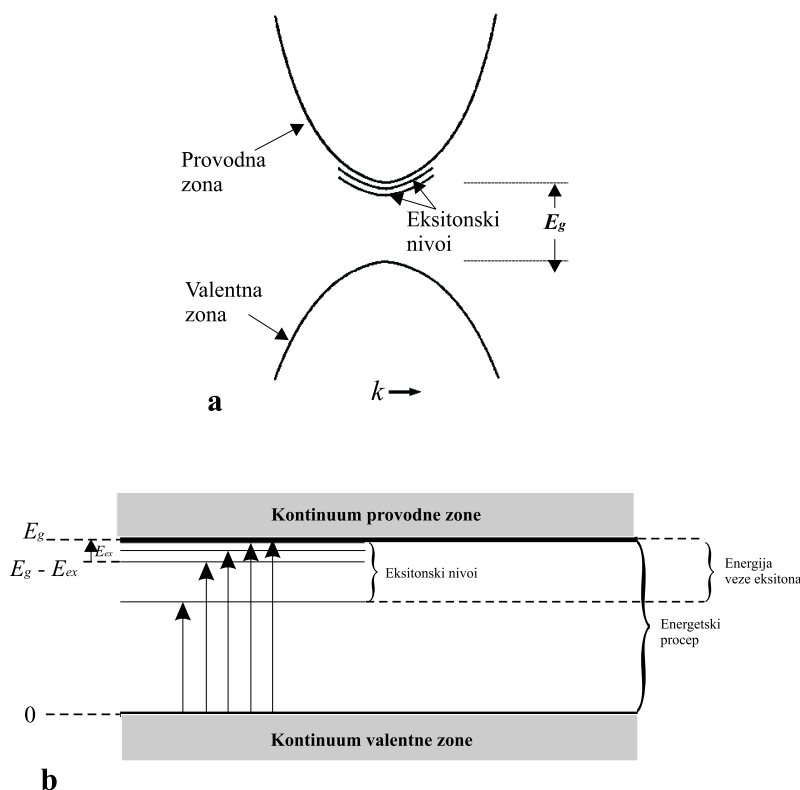
Eksiton se može kretati kroz kristal i prenositi energiju, ali eksiton ne prenosi naelektrisanje, jer je električno neutralan. On je sličan pozitronijumu koji je sastavljen od elektrona i pozitrona. Eksiton može biti formiran u svakom izolatoru. Svi eksitoni su nestabilni i imaju relativno malo vreme života (singletni 10^{-8} s, a tripletni i do 10^{-3} s). Eksitoni mogu formirati i komplekse, kao što su bieksitoni - kreirani od dva eksitona.

Videli smo da se slobodni elektron i slobodna šupljina kreiraju kad god je energija fotona veća od energije gepa. Prag za ovaj proces je $\hbar\omega > E_g$ u direktnom procesu. Medjutim, sama energija veze eksitona još smanjuje taj prag. Energije veze eksitona se kreću od reda veličine 1 meV (Vanije-Motov) do 1 eV (Frenkelov).

Prelazi kojima se formiraju eksitoni ispod energetske gepa su prikazani na slikama 5.2a i 5.2b. Slika 5.2a prikazuje eksitonske nivoe u odnosu na granicu provodne zone. Eksiton može imati translacionu kinetičku energiju, ali ako je ova kinetička energija veća od energije veze eksitona, tada je eksiton metastabilan u odnosu na njegovo raspadanje na slobodnu šupljinu i slobodni elektron. Svi eksitoni su potencijalno nestabilni u odnosu na emisivnu rekombinaciju, kod koje elektron „upada” u stanje šupljine u valentnoj zoni, što je popraćeno emisijom fotona ili fonona.

Slika 5.2b prikazuje energetske nivoe eksitona čiji je centar masa u mirovanju. Optički prelazi sa vrha valentne zone su prikazani strelicama, najduža odgovara jonizaciji eksitona

pa prema tome i energetsom procepu izmedju granica provodne i valentne zone. Postoji kontinualan skup nivoa, pridruženih svakom od prikazanih eksitonskih nivoa, pošto centar masa eksitona može posedovati translacionu kinetičku energiju (svaki eksitonski nivo obrazuje jednu eksitonsku zonu). Kod direktnih optičkih prelaza ukupna translaciona energija se ne menja osetnije, što znači da mogu postojati oštre eksitonske linije. Nula na skali energije je uzeta od vrha valentne zone.



Slika 5.2: Energetski nivoi eksitona

Energija veze eksitona može se meriti na tri načina.

- U optičkom prelazu iz valentne zone: iz razlike izmedju energije potrebne za kreaciju eksitona i energije kreacije slobodnog elektrona i slobodne šupljine (slika 5.2).
- Iz luminescencije prilikom rekombinacije, upoređivanjem energije potrebne za rekombinaciju para elektron–šupljina i energije eksitacione rekombinacije.
- Fotojonizacijom eksitona kada nastaju slobodni nosioci. Ovaj eksperiment zahteva visoku koncentraciju eksitona.

Ovde postoje dve granične aproksimacije, jedna po Frenkelu, gde su eksitoni malog radijusa i čvrsto vezani, a druga po Vanije-Motu, gde su eksitoni slabo vezani i gde je udaljenost izmedju elektrona i šupljine velika u poredjenju sa konstantom rešetke. U realnosti se javljaju mešana eksitonska stanja, ali u zavisnosti da li će sistem biti Frenkelov (kristal molekulskog tipa) ili Vanije-Motov (kristal poluprovodničkog tipa) odlučuje veličina koncentracije odgovarajućeg stanja.

5.2 Frenkelovi eksitoni

U čvrsto vezanom eksitonu (slika 5.1b) pobudjenje je lokalizovano u blizini atoma. Šupljina je obično na istom atomu gde je i elektron iako par može biti u kristalu. Frenkelov eksiton je u biti pobudjeno stanje atoma, ali pobudjenje može da se prenosi od jednog atoma do drugog.

Kristali inertnih gasova imaju eksitone koji u osnovnom stanju donekle korespondiraju Frenkelovom modelu. Tako atomski kripton ima svoj najniži atomski prelaz na 9.99 eV, a i u kristalnom stanju odgovarajući prelaz je približno jednak i iznosi 10.17 eV. Energetski gep u kristalu iznosi 11.7 eV, tako da je energija osnovnog stanja eksitona 11.7 eV – 10.17 eV = 1.5 eV i ona se raspodeljuje na slobodan elektron i slobodnu šupljinu odvojeno, kao i na ostatak kristala.

Stanja Frenkelovih eksitona imaju oblik progresivnog talasa, kao i sva ostala pobudjenja u periodičnoj strukturi. Posmatrajmo kristal od N atoma u linijskom nizu ili povezanih u prsten. Ako je u_j osnovno stanje atoma j , onda je osnovno stanje kristala dato kao:

$$\psi_g = u_1 u_2 \cdots u_{N-1} u_N, \quad (5.1)$$

ukoliko su interakcije izmedju atoma zanemarene. Ukoliko je jedan atom j u pobudjenom stanju v_j , sistem se opisuje kao:

$$\phi_j = u_1 u_2 \cdots u_{j-1} v_j u_{j+1} \cdots u_N. \quad (5.2)$$

Ova funkcija ima istu energiju kao i funkcija ϕ_l koja opisuje bilo koji drugi pobudjeni atom l . Medjutim, funkcije ϕ koje opisuju jedan pobudjen atom i $N - 1$ atoma u njegovom okruženju, koji su osnovnom stanju, nisu stacionarna kvantna stanja. Ako postoji bilo kakva interakcija izmedju pobudjenog atoma i susednih atoma u osnovnom stanju, energija pobudjenja će se prenositi od atoma do atoma. Kao što će biti pokazano, svojstvena stanja će tada imati talasnu formu.

Kada hamiltonijan sistema deluje na funkciju sa j -tim pobudjenim atomom, dobija se:

$$H\phi_j = \epsilon\phi_j + |X|(\phi_{j-1} + \phi_{j+1}), \quad (5.3)$$

gde je ϵ – ekscitaciona energija slobodnog atoma, $|X|$ - interakcija koja meri udeo transfera pobudjenja od j -tog atoma do njegovih najbližih suseda $j - 1$ i $j + 1$. Rešenja prethodne jednačine su talasi Blohovog oblika:

$$\psi_k = \sum_j e^{ijk} \phi_j. \quad (5.4)$$

Pustimo da operator H deluje na ψ_k :

$$H\psi_k = \sum_j e^{ijka} H\phi_j = \sum_j e^{ijka} [\epsilon\phi_j + |X|(\phi_{j-1} + \phi_{j+1})]. \quad (5.5)$$

Sredjivanjem desne strane sledi:

$$H\psi_k = \sum_j e^{ijka} [\epsilon + |X| (e^{ika} + e^{-ika})] \phi_j = (\epsilon + 2|X| \cos ka) \psi_k, \quad (5.6)$$

tako da se dobijaju svojstvena energetska stanja kao:

$$E_k = \epsilon + 2|X| \cos ka . \quad (5.7)$$

Primenom periodičnih graničnih uslova određuju se dozvoljene vrednosti talasnog vektora k :

$$k = \frac{2\pi s}{Na} ; \quad s = -\frac{1}{2}N, -\frac{1}{2}N + 1, \dots, -\frac{1}{2}N - 1 . \quad (5.8)$$

U molekulkim kristalima kovalentna veza unutar molekula je mnogo jača od Van der Walsovih veza između molekula, tako da se javljaju Frenkelovi eksitoni. Elektronska pobudjenja na individualnom molekulu se pojavljuju u kristalu kao eksitoni, često sa malim pomerajem u frekvenciji. Na niskim temperaturama linije u kristalu su relativno oštre, iako može biti više linijska struktura u kristalu nego u molekulu, zbog Davidovog cepanja. Davidov je pokazao da ako postoji σ molekula sa nedegenerisanim nivoima u elementarnoj ćeliji, svaka zona se cepa na σ zona. Drugo cepanje je Beteovo – ako je nivo na koji se molekul pobudjuje g puta degenerisan, onda se umesto jedne dobija g eksitonskih zona.

6 Literatura

1. V.M.Agranovich:
TEORIYA EKSITONOV,
Nauka, Moskva 1968.
2. L.L.Chang and L.Esaki,
Phys.Today **Oct.** 36 (1992).
3. M.G.Cottam and D.R.Tilley:
INTRODUCTION TO SURFACE AND
SUPERLATTICE EXCITATIONS,
Univ.Press, Cambridge 1989.
4. D.Raković:
FIZIČKE OSNOVE I KARAKTERISTIKE
ELEKTROTEHNIČKIH MATERIJALA,
Elektrotehnički fakultet, Beograd 1995.
5. G.Rickayzen:
GREEN'S FUNCTIONS AND CONDENSED MATTER,
Academic Press, London 1980.
6. B.S.Tošić:
STATISTIČKA FIZIKA,
PMF IF, Novi Sad 1978.
7. G.Mahan:
MANY PARTICLE PHYSICS,
Plenum Press, New York 1990.
8. V.M.Agranovich and V.L.Ginzburg:
CRYSTALOPTIC WITH SPACE DISPERSION
AND THEORY OF EXCITONS,
Nauka, Moskva 1979.
9. I.D.Vragović, S.M.Vučenović, J.P.Šetrajić,
S.M.Stojković, D.Lj.Mirjanić i D.Raković:
OPTIČKE KARAKTERISTIKE DIELEKTRIČNIH FILMOVA,
Zbornik radova 2. Simpozijum industrijske elektronike, 33-37 (1999).
10. C.Kittel:
QUANTUM THEORY OF SOLIDS,
Wiley, New York 1963.

Kratka biografija autora



Rodjen 26.05.1974. u Senti. Završio osnovnu školu “Miloje Čiplic” u Novom Bečeju, a zatim gimnaziju u Bečeju. Prirodno-matematički fakultet, odsek za fiziku, smer diplomirani fizičar upisao 1995.

Novi Sad, 08.07.2005.

Gabor Sekereš

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- Redni broj:
RBR
- Identifikacioni broj:
IBR
- Tip dokumentacije:
Monografska dokumentacija
TD
- Tip zapisa:
Tekstualni štampani materijal
TZ
- Vrsta rada:
Diplomski rad
VR
- Autor:
Gabor Sekereš, br.dos. 94/95
AU
- Mentor:
Dr Jovan Šetrajić,
redovni profesor, PMF, Novi Sad
MN
- Naslov rada:
Permitivnost
molekulskih nano-filmova
NR
- Jezik publikacije:
Srpski (latinica)
JP
- Jezik izvoda:
Srpski
JI
- Zemlja publikovanja:
Srbija
ZP
- Uže geografsko područje:
Vojvodina
UGP
- Godina:
2005.
GO
- Izdavač:
Autorski reprint
IZ
- Mesto i adresa:
Prirodno-matematički fakultet,
Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad
MA
- Fizički opis rada:
(6/34/10/3/7/17/1)
FO
- Naučna oblast:
Fizika
NO
- Naučna disciplina:
Fizika čvrstog stanja
ND
- Predmetna odrednica / ključne reči:
ultratanki molekularni filmovi, eksitoni,
Grinove funkcije, spektri, permitivnost
PO
- Čuva se:
Biblioteka Instituta za fiziku,
PMF Novi Sad
- Izvod:
U radu je primenjen metod dvovremen-
skih Grinovih funkcija za ispitivanje uticaja
granica film-struktura sa primitivnom kristal-
nom rešetkom na energetski spektar i moguća
stanja eksitona i na određivanje permitivnosti
tih struktura. Dobijeni rezultati predstavljeni
su grafički i izvršene su analize, odnosno po-
redjenja tih rezultata sa odgovarajućim u ide-
alnim beskonačnim (prostorno neograničenim)
strukturama. Na osnovu toga uočene su na-
jbitnije razlike između njih.
IZ
- Datum prihvatanja teme od strane Veća:
05.05.2005.
DP
- Datum odbrane:
26.09.2005.
DO
- Članovi komisije:
- Predsednik:
Dr Radomir Kobilarov,
red. profesor, PMF, Novi Sad
- Članovi:
Dr Jovan Šetrajić,
red. profesor, PMF, Novi Sad
Dr Dušan Lazar,
docent, PMF, Novi Sad
KO

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION

- Accession number:
ANO
- Identification number:
INO
- Document type:
Monograph type
DT
- Type of record:
Printed text
TR
- Contents Code:
Diploma work
CC
- Author:
Gábor Szekeres
AU
- Mentor:
Prof. Dr Jovan Šetrajić
MN
- Title:
*Permittivity of
Molecular Nano-Films*
NR
- Language of text:
Serbian
LT
- Language of abstract:
English
LA
- Country of publication:
Serbia
CP
- Locality of publication:
Vojvodina
LP
- Publication year:
2005.
PY
- Publisher:
Author's reprint
PU
- Publ.place:
*Novi Sad,
Department of Physics,
Faculty of Sciences,
Trg Dositeja Obradovića 4*
PP
- Physical description:
(6/34/10/3/7/17/1)
FO
- Scientific field:
Physics
SF
- Scientific discipline:
Solid State Physics
SD
- Key words:
*ultrathin molecular films, excitons,
Green's functions, spectra, permittivity*
KW
- Holding data:
*Library
Department of Physics, Novi Sad*
- HD Note: N
- Abstract:
In this work, the method of the two-time dependent Green's functions was applied to researching of the influence of the surfaces of the film-structures with simple crystalline lattice on the energy spectra and possible exciton states as well as permittivity determined of these structures. The obtained results are plotted and the analyzes are carried out, together with the comparison of those results to those obtained for the corresponding ideal, infinite, e.i. spatially unbounded structures. On the basis of those analyzes, the main differences between the structures are observed.
AB
- Accepted by the Scientific Board on:
05.05.2005.
ASB
- Defended:
26.09.2005.
DE
- Work defend board:
- DB President:
*Dr. Radomir Kobilarov,
Full Professor, Faculty of Sciences,
University of Novi Sad*
- Member:
*Dr. Jovan Šetrajić,
Full Professor, Faculty of Sciences,
University of Novi Sad
Dr. Dušan Lazar,
Assistant Professor, Faculty of Sciences,
University of Novi Sad*