UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

– DIPLOMSKI RAD –

EKSITONSKI SPEKTRI U MOLEKULSKIM KRISTALNIM FILMOVIMA

MENTOR
PROF.DR **JOVAN ŠETRAJČIĆ**

KANDIDAT
IVAN ŽUNIĆ

NOVI SAD, 2003. godine

Najtoplije se zahvaljujem svom mentoru prof. dr Jovanu Šetrajčiću na velikoj pomoći prilikom izrade ovoga rada. Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima, kao i bratu i sestri, koji su mi pružili podršku i razumevanje.

Sadržaj

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 filmova[1], 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 analiziran je uticaj prisustva granica film-strukture na energetski spektar eksitona (eksitonski zakon disperzije). Posebna pažnja posvećena je pojavi lokalizovanih eksitonskih stanja. Dobijeni rezultati poredjeni su 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 funkcija[2] 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 funkcija[3].

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

---

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

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

[3] Realni 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:

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

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 Zakon disperzije

Svojstva posmatranog eksitonskog sistema analiziraćemo pomoću komutatorske paulionske Grinove funkcije:

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

koja zadovoljava jednačinu kretanja:

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

Korišćenjem komutatorskih relacija za Pauli-operatore:

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

dobijamo:

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

gde su:

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

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

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

Na osnovu toga računamo:

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

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

$$\begin{aligned} i\hbar\,\frac{d}{dt}\,\Gamma_{\vec{n}\vec{m}}(t) &= i\hbar\delta(t)\delta_{\vec{n}\vec{m}}\left(1-2\langle P^+_{\vec{n}}P_{\vec{n}}\rangle\right) + \Delta_{\vec{n}}\,\Gamma_{\vec{n}\vec{m}}(t) + \\ &+ \sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}}\,\Gamma_{\vec{l}\vec{m}}(t) - 2\sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}}\,\mathcal{T}_{\vec{n}\vec{n}\vec{l}\vec{m}}(t) + 2\sum_{\vec{l}} Y_{\vec{n}\vec{l}}\,\mathcal{T}_{\vec{l}\vec{l}\vec{n}\vec{m}}(t)\,. \end{aligned} \tag{2.7}$$

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:

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

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

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

$$P \approx B - B^+BB\,; \quad P^+ \approx B^+ - B^+B^+B\,; \quad P^+P \approx B^+B - B^+B^+BB\,. \tag{2.9}$$

Na taj način dobijamo:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\vec{n}\vec{m}}(t) &= \langle\langle P_{\vec{n}}(t) \mid P^+_{\vec{m}}(0)\rangle\rangle = \\ &= \langle\langle B_{\vec{n}}(t) \mid B^+_{\vec{m}}(0)\rangle\rangle - \langle\langle B_{\vec{n}}(t) \mid B^+_{\vec{m}}(0)B^+_{\vec{m}}(0)B_{\vec{m}}(0)\rangle\rangle - \\ &- \langle\langle B^+_{\vec{n}}(t)B_{\vec{n}}(t)B_{\vec{n}}(t) \mid B^+_{\vec{m}}(0)\rangle\rangle + \langle\langle B^+_{\vec{n}}(t)B_{\vec{n}}(t)B_{\vec{n}}(t) \mid B^+_{\vec{m}}(0)B^+_{\vec{m}}(0)B_{\vec{m}}(0)\rangle\rangle\,. \end{aligned} \tag{2.10}$$

Dekuplovanjem viših Grinovih funkcija pomoću poznatih Boze-komutacionih relacija:

$$\left[B_{\vec{k}}, B^+_{\vec{l}}\right] = \delta_{\vec{k}\vec{l}}\,; \quad \left[B_{\vec{k}}, B_{\vec{l}}\right] = \left[B^+_{\vec{k}}, B^+_{\vec{l}}\right] = 0\,, \tag{2.11}$$

članovi u izrazu (2.10) postaju:

- prvi član $$\langle\langle B_{\vec{n}}(t) \mid B^+_{\vec{m}}(0)\rangle\rangle = G_{\vec{n}\vec{m}}(t)\,, \tag{2.12}$$

gde je $G_{\vec{n}\vec{m}}(t)$ retardovana Grinova funkcija, - drugi član

$$\begin{aligned} \langle\langle B_{\vec{n}}(t) \mid B^+_{\vec{m}}(0)B^+_{\vec{m}}(0)B_{\vec{m}}(0)\rangle\rangle &= \Theta(t)\langle\left[B_{\vec{n}}, B^+_{\vec{m}}B^+_{\vec{m}}B_{\vec{m}}\right]\rangle = \\ = \Theta(t)\left(\langle\left(\delta_{\vec{n}\vec{m}} + B^+_{\vec{m}}B_{\vec{n}}\right)B^+_{\vec{m}}B_{\vec{m}}\rangle - \langle B^+_{\vec{m}}B^+_{\vec{m}}B_{\vec{m}}B_{\vec{n}}\rangle\right) &= 2G_{\vec{n}\vec{m}}(t)\mathcal{N}_0\,, \end{aligned} \tag{2.13}$$

gde $\mathcal{N}_0$ predstavlja koncetraciju eksitona:

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

- treći član $$\langle\langle B^+_{\vec{n}}(t)B_{\vec{n}}(t)B_{\vec{n}}(t) \mid B^+_{\vec{m}}(0)\rangle\rangle = 2G_{\vec{n}\vec{m}}(t)\mathcal{N}_0 \; , \tag{2.15}$$

- četvrti član $$\langle\langle B^+_{\vec{n}}(t)B_{\vec{n}}(t)B_{\vec{n}}(t) \mid B^+_{\vec{m}}(0)B^+_{\vec{m}}(0)B_{\vec{m}}(0)\rangle\rangle = 2R_{\vec{n}\vec{m}}(t)\; G^2_{\vec{n}\vec{m}}(t) \; , \tag{2.16}$$

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

$$R_{\vec{n}\vec{m}}(t) = \langle\langle B^+_{\vec{n}}(t) \mid B_{\vec{m}}(0)\rangle\rangle \; . \tag{2.17}$$

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:

$$\Gamma_{\vec{n}\vec{m}}(t) = (1 - 4\,\mathcal{N}_0)\, G_{\vec{n}\vec{m}}(t) + 2R_{\vec{n}\vec{m}}(t)G^2_{\vec{n}\vec{m}}(t) + O(\mathcal{N}^2) \; . \tag{2.18}$$

Za paulionske Grinove funkcije višeg reda ($\mathcal{T}_{\vec{a}\vec{a}\vec{b}\vec{c}}$) 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:

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{\vec{a}\vec{a}\vec{b}\vec{c}} &= \langle\langle P^+_{\vec{a}}(t)P_{\vec{a}}(t)P_{\vec{b}}(t) \mid P^+_{\vec{c}}(0)\rangle\rangle = \langle\langle B^+_{\vec{a}}(t)B_{\vec{a}}(t)B_{\vec{b}}(t) \mid B^+_{\vec{c}}(0)\rangle\rangle - \\ &- \langle\langle B^+_{\vec{a}}(t)B_{\vec{a}}(t)B_{\vec{b}}(t) \mid B^+_{\vec{c}}(0)B^+_{\vec{c}}(0)B_{\vec{c}}(0)\rangle\rangle = \\ &= \mathcal{N}_0 G_{\vec{b}\vec{c}}(t) + \mathcal{N}_{\vec{b}\vec{a}} G_{\vec{a}\vec{c}}(t) - 2R_{\vec{a}\vec{c}}(t)G_{\vec{b}\vec{c}}(t)G_{\vec{a}\vec{c}}(t) + O(\mathcal{N}_0^2) \; . \end{aligned} \tag{2.19}$$

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

$$\begin{aligned} & i\hbar\frac{d}{dt}\Big[(1 - 4\,\mathcal{N}_0)\, G_{\vec{n}\vec{m}}(t) + 2R_{\vec{n}\vec{m}}(t)G^2_{\vec{n}\vec{m}}(t)\Big] = i\hbar\delta(t)\delta_{\vec{n}\vec{m}}\Big(1 - 2\langle P^+_{\vec{n}}P_{\vec{n}}\rangle\Big) + \\ + \;& \Delta_{\vec{n}}\Big[(1 - 4\mathcal{N}_0)G_{\vec{n}\vec{m}}(t) + 2R_{\vec{n}\vec{m}}(t)G^2_{\vec{n}\vec{m}}(t)\Big] + \\ + \;& \sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}}\Big[(1 - 4\mathcal{N}_0)G_{\vec{l}\vec{m}}(t) + 2R_{\vec{l}\vec{m}}(t)G^2_{\vec{l}\vec{m}}(t)\Big] - \\ - \;& 2\sum_{\vec{l}} X_{\vec{n}\vec{l}}\Big[\mathcal{N}_0 G_{\vec{l}\vec{m}}(t) + \mathcal{N}_{\vec{l}\vec{n}}G_{\vec{n}\vec{m}}(t) - 2R_{\vec{n}\vec{m}}(t)G_{\vec{l}\vec{m}}(t)G_{\vec{n}\vec{m}}(t)\Big] + \\ + \;& 2\sum_{\vec{l}} Y_{\vec{n}\vec{l}}\Big[\mathcal{N}_0 G_{\vec{n}\vec{m}}(t) + \mathcal{N}_{\vec{n}\vec{l}}G_{\vec{l}\vec{m}}(t) - 2R_{\vec{l}\vec{m}}(t)G_{\vec{n}\vec{m}}(t)G_{\vec{l}\vec{m}}(t)\Big] \; . \end{aligned} \tag{2.20}$$

Gornju jednačinu ćemo rešavati u najnižoj aproksimaciji:

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

takodje je:

$$\langle P^+_{\vec{n}}P_{\vec{n}}\rangle \approx \langle B^+_{\vec{n}}B_{\vec{n}}\rangle = \mathcal{N}_0 \approx 0$$

i proizvodi Grinovih funkcija:

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

Dekuplovana jednačina je tada:

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

Vršimo vremenske Furije transformacije tipa:

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

nakon čega dobijamo:

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

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

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

gornja jednačina prelazi u:

$$\begin{aligned}\hbar\omega G_{n_xn_yn_z,m_xm_ym_z}(\omega)&=\frac{i\hbar}{2\pi}\delta_{n_xn_yn_z,m_xm_ym_z}+\Delta_{n_xn_yn_z}G_{n_xn_yn_z,m_xm_ym_z}(\omega)+\\ &+\Big[X_{n_xn_yn_z;n_x+1,n_yn_z}G_{n_x+1,n_yn_z;m_xm_ym_z}(\omega)+X_{n_xn_yn_z;n_x-1,n_yn_z}G_{n_x-1,n_yn_z;m_xm_ym_z}(\omega)+\\ &+X_{n_xn_yn_z;n_xn_y+1,n_z}G_{n_xn_y+1,n_z;m_xm_ym_z}(\omega)+X_{n_xn_yn_z;n_xn_y-1,n_z}G_{n_xn_y-1,n_z;m_xm_ym_z}(\omega)+\\ &+X_{n_xn_yn_z;n_xn_yn_z+1}G_{n_xn_yn_z+1;m_xm_ym_z}(\omega)+X_{n_xn_yn_z;n_xn_yn_z-1}G_{n_xn_yn_z-1;m_xm_ym_z}(\omega)\Big]\ .\end{aligned} \tag{2.24}$$

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

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

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

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

Sredjivanjem gornje jednačine dobijamo:

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

Iz ove jednačine možemo izraziti Grinovu funkciju:

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

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

$$\hbar\omega = \Delta + 2\left[X_x \cos a_x k_x + X_y \cos a_y k_y + X_z \cos a_z k_z\right] \,. \tag{2.29}$$

Radi lakšeg poredjenja sa zakonom disperzije eksitona u filmu, ovaj izraz ćemo napisati u jednostavnijoj ($X_x = X_y = X_z = -|X|$) i bezdimenzionoj formi:

$$\mathcal{E}_{\vec{k}} \equiv \frac{\hbar\omega}{4|X|} = \mathcal{F}_{xy} + \mathcal{G}_z \,, \tag{2.30}$$

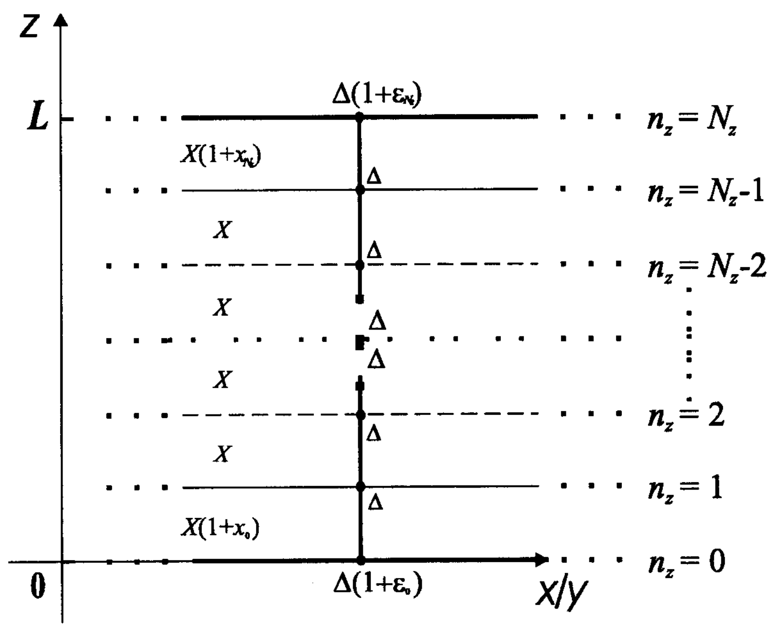
$$\mathcal{F}_{xy} = \frac{\Delta}{4|X|} - \frac{1}{2}\left[\cos a_x k_x + \cos a_y k_y + 1\right] \,; \quad \mathcal{G}_z = \frac{1}{2}\left[1 - \cos a_z k_z\right] \,.$$

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.

3.1 Model filma

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, spaterovanjem i sl.). Pojam idealni film koristi se u smislu nenarušenja kristalne strukture (bez prisustva defekata, primesa i sl.), a ne u smislu prostorne neograničenosti. 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 površine paralelne XY ravnima i to za: $z = 0$ i $z = L$ (slika 3.1).



Slika 3.1: Model eksitonskog filma

Za izračunavanje eksitonskih energija u filmu polazimo od jednačine (2.24) gde zbog izmenjenih uslova na granicama filma uzimamo da su perturbacione energije eksitona u površinskim ravnima $n_z = 0$ i $n_z = N_z$:

$$\Delta_{\vec{n}} \equiv \Delta \left(1 + \epsilon_0 \delta_{n_z,0} + \epsilon_{N_z} \delta_{n_z,N_z}\right) \tag{3.1}$$

(veličine ϵ su površinski parametri), a perturbacija energije transfera ka površinskim slojevima duž z-pravca:

$$X_{\vec{n},\vec{n}+\vec{\lambda}_z} \equiv X_z \left(1 + x_0 \delta_{n_z,0} + x_{N_z} \delta_{n_z,N_z-1}\right) \ ; \quad X_{\vec{n},\vec{n}-\vec{\lambda}_z} \equiv X_z \left(1 + x_0 \delta_{n_z,1} + x_{N_z} \delta_{n_z,N_z}\right) \ . \tag{3.2}$$

Pošto su granične površine filma uzete normalno na z - pravac, indeks sloja n_z u (3.1) i (3.2) uzima vrednosti $n_z = 0, 1, 2, \ldots, N_z$, gde je $N_z \in [2,\ 20]$ kod ultratankih filmova. Indeksi n_x i n_y, koji odredjuju položaj molekula u svakom sloju mogu imati proizvoljne celobrojne vrednosti (praktično, od $-\infty$, do $+\infty$).

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

$$\delta_{\vec{n}\vec{m}} = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} \delta_{n_z m_z} \tag{3.3}$$

$$f_{\vec{n}\vec{m}}(\omega) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} f_{n_z m_z}(k_x, k_y, \omega) \tag{3.4}$$

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

$$\begin{aligned}
&\hbar\omega \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} G_{n_z m_z} = \\
= \;& \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} \delta_{n_z m_z} + \\
+ \;& \Delta \left(1 + \epsilon_0 \delta_{n_z,0} + \epsilon_{N_z} \delta_{n_z,N_z}\right) \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} G_{n_z,m_z} + \\
+ \;& X_x \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x + 1 - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} G_{n_z,m_z} + \\
+ \;& X_x \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - 1 - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} G_{n_z,m_z} + \\
+ \;& X_y \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y + 1 - m_y)} G_{n_z,m_z} + \\
+ \;& X_y \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - 1 - m_y)} G_{n_z,m_z} + \\
+ \;& X_z \left(1 + x_0 \delta_{n_z,0} + x_{N_z} \delta_{n_z,N_z - 1}\right) \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} G_{n_z + 1,m_z} + \\
+ \;& X_z \left(1 + x_0 \delta_{n_z,1} + x_{N_z} \delta_{n_z,N_z}\right) \frac{1}{N_x N_y} \sum_{k_x k_y} e^{ik_x a_x (n_x - m_x)} e^{ik_y a_y (n_y - m_y)} G_{n_z - 1,m_z} .
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Daljim sredjivanjem se dobija:

$$\begin{aligned}
& G_{n_z m_z} \left[-\frac{\hbar\omega - \Delta - 2\left(X_x \cos a_x k_x + X_y \cos a_y k_y\right)}{X_z} + \frac{\Delta}{X_z} \left(\epsilon_0 \delta_{n_z,0} + \epsilon_{N_z} \delta_{n_z,N_z}\right) \right] + \\
+ \;& G_{n_z + 1,m_z} \left(1 + x_0 \delta_{n_z,0} + x_{N_z} \delta_{n_z,N_z - 1}\right) + \\
+ \;& G_{n_z - 1,m_z} \left(1 + x_0 \delta_{n_z,1} + x_{N_z} \delta_{n_z,N_z}\right) = -\frac{i\hbar}{2\pi X_z} \delta_{n_z,m_z} ,
\end{aligned} \tag{3.6}$$

odnosno:

$$G_{n_zm_z}\left[\varrho + \frac{\Delta}{X_z}\left(\epsilon_0\delta_{n_z,0}+\epsilon_{N_z}\delta_{n_z,N_z}\right)\right] + G_{n_z+1,m_z}\left(1+x_0\delta_{n_z,0}+x_{N_z}\delta_{n_z,N_z-1}\right) + \\ + G_{n_z-1,m_z}\left(1+x_0\delta_{n_z,1}+x_{N_z}\delta_{n_z,N_z}\right) = -\frac{i\hbar}{2\pi X_z}\delta_{n_z,m_z}\,, \tag{3.7}$$

gde je uvedena smena:

$$\varrho = -\frac{\hbar\omega - \Delta - 2\left(X_x\cos a_xk_x + X_y\cos a_yk_y\right)}{X_z}\,. \tag{3.8}$$

Jednačina (3.7) predstavlja nehomogen sistem od N_z+1 algebarskih diferencnih jednačina sa uslovima $G_{n_z,m_z}=0$, za $n_z<0$ i $n_z>N_z+1$.

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

$$\mathcal{D}_{N_z+1} \equiv 0\,, \tag{3.9}$$

gde je determinanta sistema (3.7) data u sledećem obliku:

$$\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) = \begin{vmatrix} \varrho+\frac{\Delta}{X_z}\epsilon_0 & 1+x_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1+x_0 & \varrho & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ . & . & . & . & \ddots & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & \varrho & 1+x_{N_z} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1+x_{N_z} & \varrho+\frac{\Delta}{X_z}\epsilon_{N_z} \end{vmatrix}_{N_z+1} \tag{3.10}$$

3.2 Zakon disperzije

Uslov (3.9) rešavaćemo za slučaj idealnog filma i površinski perturbovanog filma.

3.2.1 Idealni film

U ovom slučaju granični parametri su [9,10]:

$$\epsilon_0 = \epsilon_{N_z} = 0\,;\quad x_0 = x_{N_z} = 0\,, \tag{3.11}$$

tako da determinanta (3.10) prelazi u:

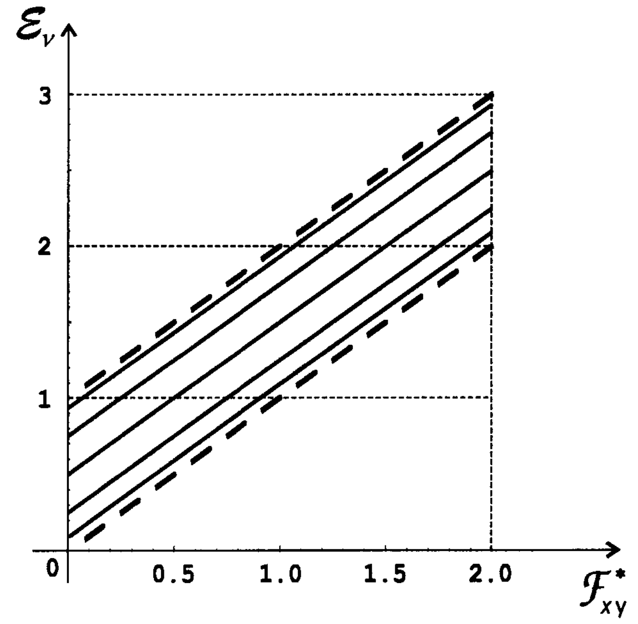
$$\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) = \begin{vmatrix} \varrho & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \varrho & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ . & . & . & . & \ddots & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & \varrho & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 & \varrho \end{vmatrix}_{N_z+1} \tag{3.12}$$

Poznato je da rešenja ove determinante predstavljaju Čebiševljev polinom:

$$\mathcal{D}_{N_z+1}(\varrho) = \mathcal{C}_{N_z+1}(\zeta) = \frac{\sin(N_z+2)\zeta}{\sin\zeta} \; ; \quad \varrho = 2\cos\zeta \; , \tag{3.13}$$

gde Čebiševljevi polinomi zadovoljavaju poznatu rekurentnu relaciju oblika:

$$\mathcal{C}_{n+1}(x) = x\mathcal{C}_n(x) - \mathcal{C}_{n-1}(x) \; . \tag{3.14}$$



Slika 3.2: Zakon disperzije eksitona u idealnom filmu

Iz uslova (3.9), tj. za $\mathcal{C}_{N_z+1} \equiv 0$, dobija se:

$$\zeta_\nu = \frac{\pi\,\nu}{N_z+2} \; ; \quad \nu = 1, 2, 3, \; \ldots \; , N_z + 1 \; . \tag{3.15}$$

Na osnovu ovoga i jednačine smene (3.8) nalazimo:

$$\hbar\omega_\nu = \Delta + 2\left(X_x\cos a_x k_x + X_y \cos a_y k_y - X_z \cos\frac{\pi\nu}{N_z+2}\right) \; . \tag{3.16}$$

Radi poredjenja sa zakonom disperzije eksitona u balku i ovaj izraz ćemo napisati u jednostavnijoj formi ($X_x = X_y = X_z = X$ i $\varrho_\nu = -2\cos a_z k_z(\mu)$):

$$\mathcal{E}_{k_x k_y}(\mu/\nu) = \mathcal{F}_{xy} + \mathcal{G}_z(\mu/\nu) \; ; \quad \mathcal{G}_z(\mu/\nu) = \frac{1}{2}\left[1 - \cos a_z k_z(\mu)\right] \equiv \frac{2+\varrho_\nu}{4} \; . \tag{3.17}$$

Prethodni izraz (3.17) predstavlja zakon disperzije eksitona idealnog filma, (grafički je prikazan na slici 3.2) i ima istu formu kao izraz (2.30) dobijen za idealne neograničene strukture, s razlikom što je tamo k_z praktično kontinualno promenljivo (u intervalu $[0, \pi/a]$)[4] kao što su k_x i k_y, a ovde je diskretno i dato je izrazom:

$$k_z(\mu) = \frac{\pi}{a_z}\frac{\mu}{N_z+2} \; . \tag{3.18}$$

[4]Posmatramo samo „desnu" polovinu spektra ($k_j \geq 0, \; j = x, y, z$) znajući da je on ogledalski simetričan.

gde je uvedena smena indeksa $\mu = N_z + 1 - \nu$, $\mu = 1, 2, ..., N_z + 1$.

Na slici 3.2 prikazan je zakon disperzije eksitona u filmu, gde je izmedju isprekidanih linija predstavljena zona kontinualnih dozvoljenih energija eksitona u idealnim (neograničenim) strukturama, dok su punim linijama označene diskretne vrednosti eksitonskih energija u filmu[5].

Pored toga, uočava se da je:

$$k_x^{\min} = k_y^{\min} = 0 \; ; \quad k_z^{\min} = \frac{\pi}{a} \frac{1}{N_z + 2} > 0 \, , \tag{3.19}$$

pošto je u pitanju tanak film, odnosno: $N_z \ll (N_x, N_y)$ i:

$$k_x^{\max} = k_y^{\max} = \frac{\pi}{a} \; ; \quad k_z^{\max} = \frac{\pi}{a} \frac{N_z + 1}{N_z + 2} < \frac{\pi}{a} \, . \tag{3.20}$$

Izmedju minimalne i maksimalne vrednosti za k_z, pa prema tome i za $\mathcal{E}_{\vec{k}}$, postoji još $N_z - 1$-a diskretna vrednost.

U skladu sa gore pomenutim, dolazimo do zaključka da eksitonski spektar u tankom filmu poseduje dva energetska gepa, donji g i gornji h:

$$g \equiv \mathcal{E}_{\mathrm{f}}^{\min} - \mathcal{E}_{\mathrm{b}}^{\min} = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{N_z + 2} \right)^2 = \mathcal{E}_{\mathrm{b}}^{\max} - \mathcal{E}_{\mathrm{f}}^{\max} \equiv h \tag{3.21}$$

(indeks f označava film, a b beskonačnu strukturu). Vidi se, da veličine gepova parabolički opadaju sa debljinom filma (kvadratna zavisnost). To znači da je njihova praktična egzistencija vezana samo za ultratanke (nano) strukture.

3.2.2 Perturbovan film

Posmatraćemo slučaj simetrično perturbovanog filma, odnosno takvog kod kojeg su granični parametri:

$$\epsilon_0 = \epsilon_{N_z} = \varepsilon \; ; \quad x_0 = x_{N_z} = x \, . \tag{3.22}$$

Ako ove parametre zamenimo u determinantu (3.10) i njenim razvijanjem po prvoj koloni ili prvoj vrsti:

$$\mathcal{D}_{N_z+1} = \left(\varrho + \frac{\Delta}{X_z} \varepsilon \right) D_{N_z} - (1 + x)^2 D_{N_z - 1} \, , \tag{3.23}$$

gde je D_{N_z} determinanta oblika:

$$D_{N_z} = \begin{vmatrix} \varrho & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \varrho & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \ddots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & \varrho & 1 + x \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 + x & \varrho + \dfrac{\Delta}{X_z} \varepsilon \end{vmatrix}_{N_z} \, . \tag{3.24}$$

[5]Na apscisi je veličina $\mathcal{F}_{xy}^{*} \equiv 14 + \mathcal{F}_{xy}$, jer je za tipične vrednosti molekulskih kristala $\dfrac{\Delta}{|X|} = 50$.

Još jednim razvijanjem gornjih determinanti po zadnjoj vrsti ili koloni dobijamo rekurentnu relaciju:

$$D_{N_z} = \left(\varrho + \frac{\Delta}{X_z}\varepsilon\right)\mathcal{C}_{N_z-1} - (1+x)^2\,\mathcal{C}_{N_z-2}\,, \tag{3.25}$$

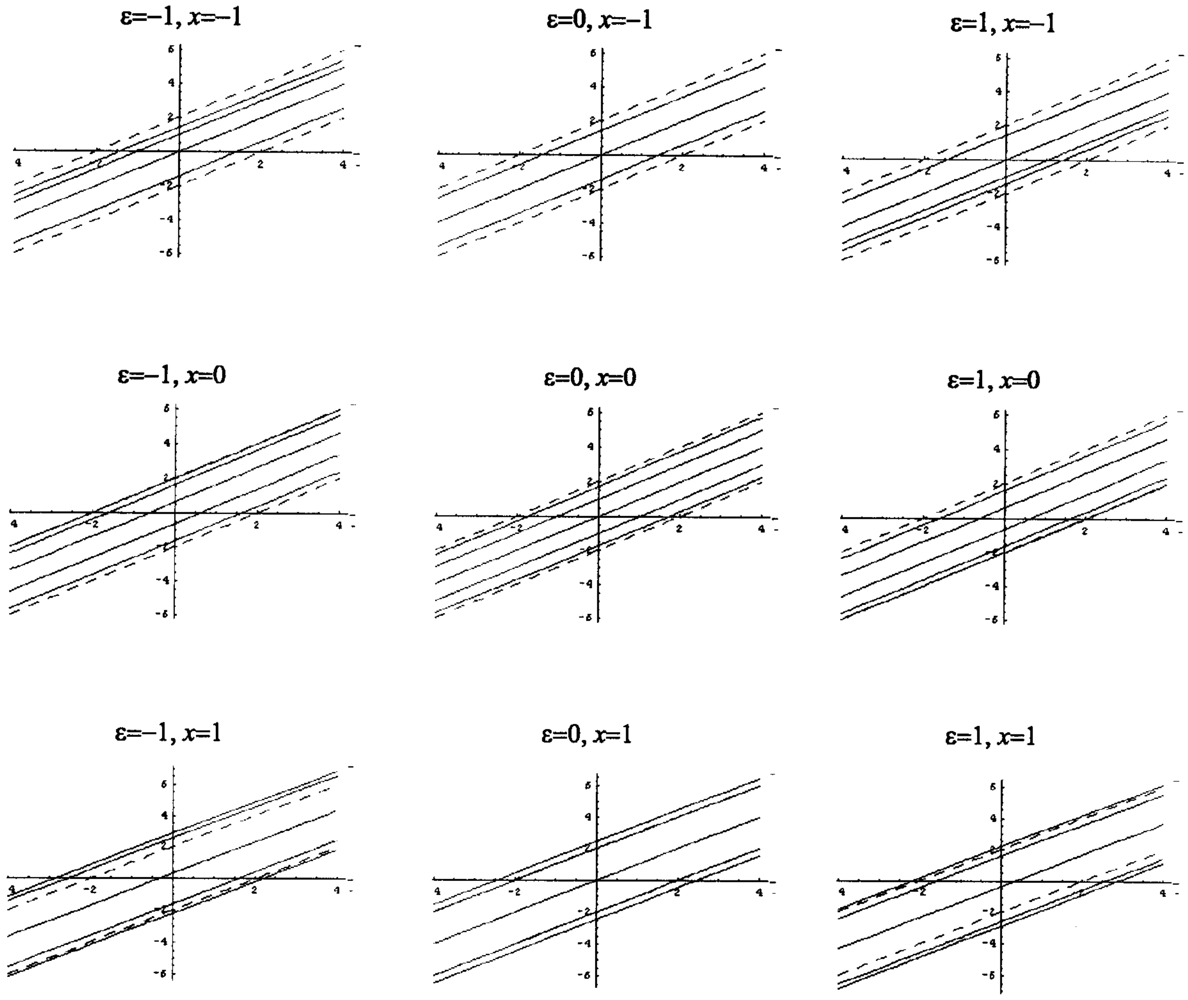
gde veličine $\mathcal{C}_{N_z}$ predstavljaju Čebiševljeve polinome koji zadovoljavju rekurentnu relaciju (3.14). Na osnovu toga konačno dobijamo determinantu sistema površinski simetrično perturbovanog filma u razvijenom obliku:

$$\mathcal{D}_{N_z+1} = \left(\varrho + \frac{\Delta}{X_z}\varepsilon\right)\mathcal{C}_{N_z-1} - 2\left(\varrho + \frac{\Delta}{X_z}\varepsilon\right)(1+x)^2\,\mathcal{C}_{N_z-2} + (1+x)^4\,\mathcal{C}_{N_z-3}\,. \tag{3.26}$$

Rešavanje uslova (3.9), uz jednačinu (3.26), moguće je izvršiti numeričkim putem za zadate vrednosti graničnih parametara. Rezultati ove procedure prikazani su tabeli 3.1.

Tabela 3.1	Lokalizovana stanja eksitona u petoslojnom filmu					
Granični parametri		Redukovane energije				
ε	x	$\mathcal{G}_1$	$\mathcal{G}_2$	$\mathcal{G}_3$	$\mathcal{G}_4$	$\mathcal{G}_5$
- 0.1	-3	**-0.935**	**-0.925**	0.250	0.675	0.935
	-2	**-0.802**	**-0.798**	0.179	0.548	0.873
	-1	**-0.750**	**-0.750**	0.146	0.500	0.854
	0	**-0.802**	**-0.798**	0.179	0.548	0.873
	1	**-0.935**	**-0.925**	0.250	0.675	0.935
	2	**-1.116**	**-1.101**	0.322	0.851	**1.044**
	3	**-1.321**	**-1.304**	0.376	**1.054**	**1.194**
0.0	-3	**-0.112**	0.000	0.500	1.000	**1.112**
	-2	0.067	0.250	0.500	0.750	0.933
	-1	0.146	0.500	0.500	0.500	0.854
	0	0.067	0.250	0.500	0.750	0.933
	1	**-0.112**	0.000	0.500	1.000	**1.112**
	2	**-0.329**	**-0.250**	0.500	**1.250**	**1.329**
	3	**-0.561**	**-0.500**	0.500	**1.500**	**1.561**
0.1	-3	0.065	0.325	0.750	**1.925**	**1.935**
	-2	0.127	0.452	0.821	**1.798**	**1.802**
	-1	0.146	0.500	0.854	**1.750**	**1.750**
	0	0.127	0.452	0.821	**1.798**	**1.802**
	1	0.065	0.325	0.750	**1.925**	**1.935**
	2	**-0.044**	0.149	0.678	**2.101**	**2.116**
	3	**-0.194**	**-0.054**	0.624	**2.304**	**2.321**

Karakteristični grafici za „jako" perturbovan film uradjeni su programskim paketom it Mathematica 4.0 i prikazani na slici 3.3.



Slika 3.3: Zakon disperzije eksitona u perturbovanom filmu

Isprekidanim linijama označene su balkovske granice, a punim - mogući energetski nivoi eksitona u perturbovanom filmu! Uočljivo je da se mogu javiti jedno, dva ili tri lokalizovana stanja. To su stanja koja „izlaze" iz balkovskih granica. Središnji grafik odgovara idealnom filmu i ujedno je poslužio kao kontrola primenjenog perturbacionog programa.

4 Zaključak

U radu su istraženi i analizirani energetski 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 energetski spektri poseduju dva gepa. Veličine gepova zavise od debljine filma i veoma brzo opadaju sa njenim povećanjem.

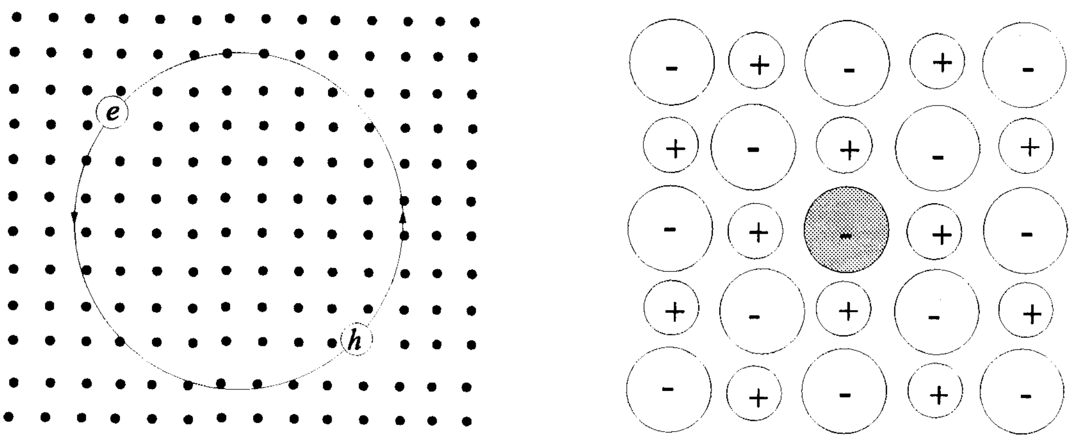
2. Postojanje graničnih uslova ima za posledicu promenu širine energetske zone eksitona. U odnosu na zonu dozvoljenih energija idealnih struktura sa praktično kontinualnim rasporedom, zona eksitonski dozvoljenih energija u filmu je izrazito diskretna sa konačnim brojem mogućih energetskih nivoa koji je proporcionalan broju atomskih ravni duž z-pravca. Povećanjem broja slojeva filma povećava se broj diskretnih stanja unutar zone dozvoljenih energija, kao i sama širina ove zone.

3. Povećanjem eksitonske energije na graničnim površinama filma (povećanjem parametra ε) dolazi do pomeranja energetskog spektra ka višim energijama (povećava se donji, a smanjuje gornji energetski gep), dok se povećanjem apsolutne vrednosti energije transfera eksitona izmedju površinskih i njima susednih slojeva filma (povećanjem parametra $|1+x|$) spektar širi prema granicama balkovske zone (smanjuju se oba gepa). Pri tome se uočava simetrija u spektrima energija eksitona u odnosu na $x=-1$.

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 - povećanjem debljine filma teže granicama balkovske energetske zone, čime zapravo prestaju da budu lokalizovana stanja. Uočljiva je i izražena zavisnost veličine energije lokalizovanih stanja eksitona od vrednosti graničnih energetskih parametara. Zbog toga se balkovske energije mogu dobiti samo u kompletnom termodinamičkom limesu koji podrazumeva istrovemeni prelaz: $\varepsilon \to 0$, $x \to 0$ i $N_z \to \infty$.

5 Dodatak: Eksitoni u molekulskim kristalima

Apsorpcioni i refleksioni spektri često pokazuju strukturu za fotonsku energiju ispod energetskog 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 [11]. 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, lokalizovan u (100) ravni kristala alaklnog halogenida. 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

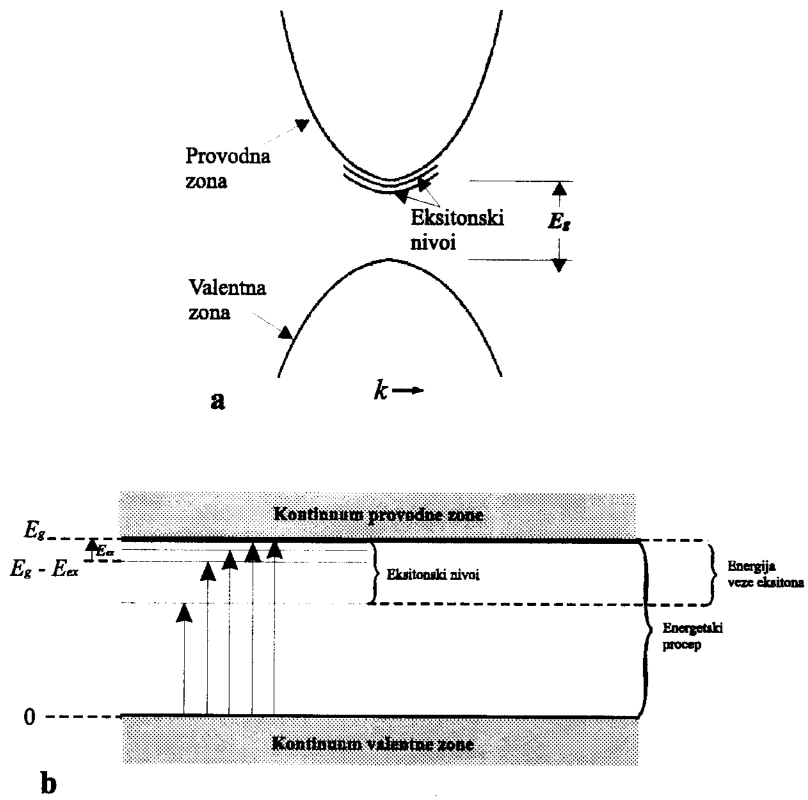
Eksiton se može kretati kroz kristal i prenositi energiju, ali eksiton ne prenosi naelektrisanje, jer je električno neutralan. On je sličan pozitronijumu koji je sastavljen od elektrona i pozitrona. Eksiton može biti formiran u svakom izolatoru. Kada je vezani gep indirektan eksitoni u blizini direktnog gepa mogu biti nestabilni, pa se raspadaju u slobodni elektron i slobodnu šupljinu[6]. 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. U indirektnom procesu prag je manji za energiju fonona $\hbar\Omega$. 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 energetskog 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.

[6] Svi eksitoni su nestabilni i imaju relativno malo vreme života (singletni 10^{-8}s, a tripletni i do 10^{-3}s).

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 energetskom 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.

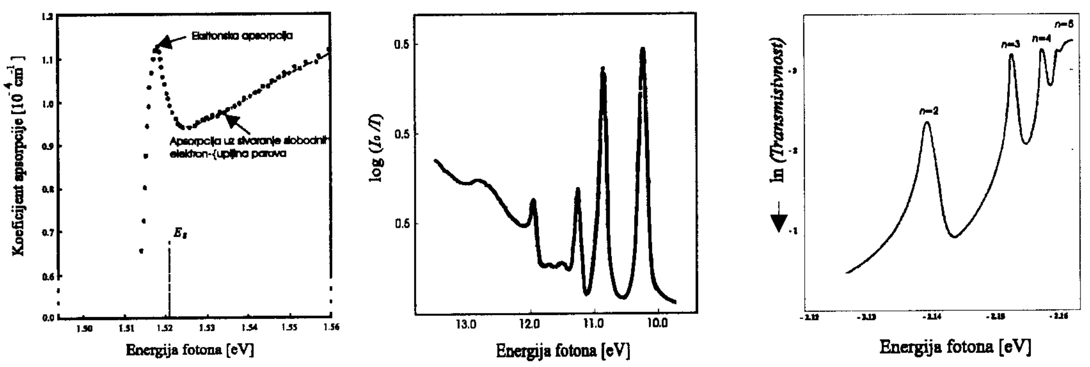


Slika 5.2: Energetski nivoi eksitona

Energija veze eksitona može se meriti na tri načina.

1. U optičkom prelazu iz valentne zone: iz razlike izmedju energije potrebne za kreaciju eksitona i energije kreacije slobodnog elektrona i slobodne šupljine (slika 5.3).
2. Iz luminescencije prilikom rekombinacije, uporedjivanjem energije potrebne za rekombinaciju para elektron - šupljina i energije eksitacione rekombinacije.
3. Fotojonizacijom eksitona kada nastaju slobodni nosioci. Ovaj eksperiment zahteva visoku koncetraciju eksitona.

Na slici 5.3a je zapažen uticaj eksitonskog nivoa na optičko apsorbovanje poluprovodnika, za energiju fotona blizu energetskog procepa E_g. Prikazana je granica optičkog apsorbovanja i eksitonski apsorpcioni maksimum kod $GaAs$, pri temperaturi 21 K po M.D.Sturgeu. Na vertikalnoj skali je koeficijent inteziteta apsorbovanja kao kod $I(x) = I_0 \, e^{-\alpha x}$. Energetski procep i eksitonska energija veze su dobijeni na osnovu apsorpcione krive: $E_g = 1.521$ eV, a eksitonska energija veze je 0.0034 eV.



Slika 5.3: a) Apsorpciona kriva za GaAs b) kristalnog kriptona na 20 K
c) Transmisioni spektar eksitona

Ovde će biti razmatrane 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.

5.1 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 (slika 5.3b). Energetski gep u kristalu iznosi 11.7 eV, tako da je energija osnovnog stanja elektrona 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:

$$\psi_g = u_1 u_2 \cdot \cdot \cdot u_{N-1} u_N \,, \tag{5.1}$$

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

$$\phi_j = u_1 u_2 \cdot\cdot\cdot u_{j-1} v_j u_{j+1} \cdot\cdot\cdot u_N . \tag{5.2}$$

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:

$$H\phi_j = \epsilon\phi_j + T(\phi_{j-1} + \phi_{j+1}) , \tag{5.3}$$

gde je ϵ - ekscitaciona energija slobodnog atoma, T - 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:

$$\psi_k = \sum_j e^{ijk}\phi_j . \tag{5.4}$$

Pustimo da operator H deluje na ψ_k:

$$H\psi_k = \sum_j e^{ijka} H\phi_j = \sum_j e^{ijka} \left[\epsilon\phi_j + T(\phi_{j-1} + \phi_{j+1})\right] . \tag{5.5}$$

Sredjivanjem desne strane sledi:

$$H\psi_k = \sum_j e^{ijka} \left[\epsilon + T\left(e^{ika} + e^{-ika}\right)\right]\phi_j = (\epsilon + 2T\cos ka)\,\psi_k , \tag{5.6}$$

tako da se dobijaju svojstvena energetska stanja kao:

$$E_k = \epsilon + 2T\cos ka . \tag{5.7}$$

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

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

Alkalni halogenidi. U kristalu alkalnih halogenida eksitoni sa najnižom energijom su lokalizovani na negativnim halogenim jonima, što je prikazano na slici 5.1b, negativni joni imaju niže elektronske ekscitacione nivoe nego pozitivni joni. Čisti kristali alkalnih halogenida su transparentni za vidljivu svetlost, što znači da energija eksitona ne leži u vidljivom delu spektra, ali kristali pokazuju znatnu eksitonsku apsorpcionu strukturu u vakumskoj ultraljubičastoj oblasti spektra zračenja.

Dubletna struktura koja se delimično javlja u natrijum bromidu je slična strukturi najnižeg pobudjenog stanja atoma kriptona. Razdvajanje je uzrokovano spin-orbitalnom interakcijom. Ovakvi eksitoni su Frenkelovi eksitoni.

Molekulski kristali. U molekulskim kristalima kovalentna veza unutar molekula je mnogo jača od Van der Walsovih veza izmedju 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.

5.2 Eksitoni Vanije-Mota

Posmatrajmo elektron u provodnoj zoni i šupljinu u valentnoj zoni. Elektron i šupljina se privlače Kulonovim potencijalom:

$$U(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon r}, \tag{5.9}$$

gde je r - udaljenost izmedju čestica i ε - dielektrična permitivnost. (Polarizacija rešetke ne utiče na dielektričnu permitivnost ako je frekvencija kretanja eksitona veća od optičke fononske frekvencije). U ovom slučaju će postojati vezana stanja eksitonskih sistema sa totalnom energijom nižom od dna provodne zone. Ovaj problem se svodi na problem vodonikovog atoma ukoliko su energetske površi elektrona i šupljina sfere i energetski nivoi nedegenerisani. Energetski nivoi vrha valentne zone dati su modifikovanom Ridbergovom jednačinom:

$$E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2 n^2}, \tag{5.10}$$

gde je n - glavni kvantni broj, a μ - redukovana masa:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_s}, \tag{5.11}$$

gde su m_e i m_s efektivne mase elektrona i šupljina, respektivno.

Na slici 5.3c je prikazan logaritam optičke transmisivnosti u zavisnosti od energije fotona, kod bakar-oksida pri temperaturi 77 K; pokazan je niz eksitonski linija. Na vertikalnoj osi logaritam je nanet tako da opada prema gore, tako da maksimum odgovara maloj transmisiji.

Stavljanjem $n = 1$ u jednačini (5.10) dobija se osnovno energetsko stanje eksitona, odnosno jonizaciona energija eksitona. Istraživanja linijskog spektra optičke apsorpcije Cu_2O, na niskim temperaturama, daju dobro slaganje sa Ridbergovom jednačinom (5.10), osim za prelaz na stanje $n = 1$. Empirijskim fitovanjem linija (slika 5.3c) dobijena je relacija: ν [cm^{-1}] = 17.508 - $(800/n^2)$, pri čemu je energetski gep $E_g = 2.17$ eV.

6 Literatura

1. V.M.Agranovich:
   TEORIYA EKSITONOV,
   Наука, 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, Moskwa 1979.
9. S.Lazarev, Ž.M.Škrbić, J.P.Šetrajčić,
   D.Lj.Mirjanić and Lj.Ristovski,
   J.Phys.Chem.Sol. **58**, 793 (1997).
10. I.D.Vragović, S.M.Vučenović, J.P.Šetrajčić,
    S.M.Stojković, D.Lj.Mirjanić i D.Raković:
    OPTIČKE KARAKTERISTIKE DIELEKTRIČNIH FILMOVA,
    2. Simpozijum industrijske elektronoike (INDEL'98) - prihvaćeno 1998.
11. C.Kittel:
    QUANTUM THEORY OF SOLIDS,
    Wiley, New York 1963.
12. R.Djajić:
    TEORIJSKA ANALIZA JEDNODIMENZIONIH STRUKTURA
    I EFEKATA SPOLJAŠNJE STIMULACIJE,
    Doktorska disertacija, PMF Sarajevo 1987.

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:
  Ivan Žunić, br.dos. 156/95
  AU
- Mentor:
  Dr Jovan Šetrajčić,
  redovni profesor, PMF, Novi Sad
  MN
- Naslov rada:
  Eksitonski spektri u
  molekulskim kristalnim filmovima
  NR
- Jezik publikacije:
  Srpski (latinica)
  JP
- Jezik izvoda:
  Srpski
  JI
- Zemlja publikovanja:
  Srbija
  ZP
- Uže geografsko područje:
  Vojvodina
  UGP
- Godina:
  2003.
  GO
- Izdavač:
  Autorski reprint
  IZ
- Mesto i adresa:
  Prirodno-matematički fakultet,
  Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad
  MA
- Fizički opis rada:
  (6/24/12/1/3/3/1)
  FO
- Naučna oblast:
  Fizika
  NO
- Naučna disciplina:
  Fizika čvrstog stanja
  ND
- Predmetna odrednica / ključne reči:
  molekulski filmovi, eksitoni,
  Grinove funkcije, spektri
  PO
- Čuva se:
  Biblioteka Instituta za fiziku,
  PMF Novi Sad
- Izvod:
  U radu je primenjen metod dvovremenskih Grinovih funkcija za ispitivanje uticaja granica film-struktura na energetski spektar i moguća stanja eksitona. Dobijeni rezultati predstavljeni su grafički i izvršene su analize, odnosno poredjenja tih rezultata sa odgovarajućim u idealnim beskonačnim (prostorno neograničenim) strukturama. Na osnovu toga uočene su najbitnije razlike izmedju njih.
  IZ
- Datum prihvatanja teme od strane Veća:
  .. .05.2003.
  DP
- Datum odbrane:
  .. .05.2003.
  DO
- Članovi komisije:
  - Predsednik:
  Dr Radomir Kobilarov,
  red. profesor, PMF, Novi Sad
  - Članovi:
  Dr Jovan Šetrajčić,
  red. profesor, PMF, Novi Sad
  Dr Milan Pantić,
  docent, PMF, Novi Sad
  KO