БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ К ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРОВОДНИКА

Чмерева Т.М., д-р физ.-мат. наук, доцент,
Кучеренко М.Г., д-р физ.-мат. наук, профессор,
Зарипова О.Ф.
Оренбургский государственный университет

Взаимодействие полупроводниковых квантовых точек (КТ) с проводящими объектами представляет интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения, о чем свидетельствует большое количество работ по данной тематике, опубликованных в последнее время. В структуру разрабатываемых оптоэлектронных устройств нового поколения, основанных на КТ: лазеров, дисплеев, одноэлектронных транзисторов и др. – входят различные элементы, в том числе проводящие слои и нанопроволоки. Поэтому для эффективной работы таких устройств необходима подробная информация о влиянии КТ и проводящих объектов друг на друга.

В работе [1] рассмотрены различные механизмы релаксации электронных возбуждений КТ, а именно внутризонные переходы носителей заряда, сопровождающиеся возникновением объемных и поверхностных плазмонов и фононов, а также связанных плазмон-фононных мод. Авторы работы [1] считают, что эти механизмы релаксации могут играть важную роль в работе устройств на полупроводниковых КТ.

Безызлучательный перенос энергии от возбужденной КТ к нанопроволоке, сопровождающийся рождением одномерного поверхностного плазмона, экспериментально наблюдался авторами работ [2,3]. В работе [4] проведено теоретическое исследование указанного процесса и выполнены расчеты скоростей внутри- и межзонных переходов электрона в КТ, которые при определенных геометрических и электродинамических параметрах системы могут значительно превосходить скорость излучательной рекомбинации электрона и дырки.

В данной работе исследована энергетическая релаксация КТ, расположенной вблизи плоской поверхности проводящей подложки, как показано на рисунке 1. В случае сильного пространственного ограничения движения носителей заряда в КТ проведены расчеты скоростей внутри- и межзонных переходов электрона с испусканием поверхностного плазмона в случае слабого ограничения – скорости перехода КТ из экситонного состояния в основное.

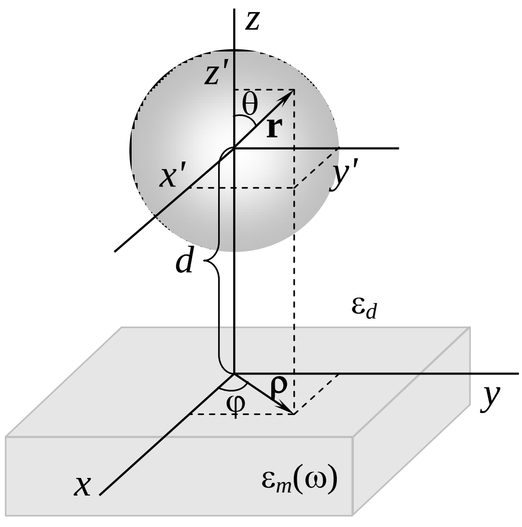

Рисунок 1 – Сферическая квантовая точка над плоской проводящей поверхностью

В результате взаимодействия электронной подсистемы КТ с электрическим полем поверхностного плазмона электрон может переходить из одного энергетического состояния в другое, испуская квант плазмонных колебаний. Скорость такого перехода определяется в рамках квантовомеханической теории возмущений

$$U = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left| \left\langle \Psi_f \middle| N_k + 1 \middle| \hat{V} \middle| N_k \middle| \Psi_i \right\rangle \right|^2 \delta(\Omega - \omega(k)), \qquad (1)$$

где $\hat{V} = -e\mathbf{r}\mathbf{E}(\boldsymbol{\rho}, z)$ - оператор потенциальной энергии взаимодействия электрона квантовой точки с электрическим полем поверхностного плазмона напряженности **E**; $|N_k\rangle$ и $|N_k + 1\rangle$ – волновые функции состояний с N и N+1 поверхностными плазмонами с волновым числом k; Ψ_f и Ψ_i – волновые функции конечного и начального состояний квантовой точки; $\omega(k)$ – частота поверхностного плазмона; $\mathbf{k}$ – его волновой вектор ($k = |\mathbf{k}|$); $\hbar\Omega$ - энергия перехода квантовой точки из начального в конечное состояние.

Напряженность поля поверхностного плазмона в среде, содержащей квантовые точки, имеет вид [5]

$$\mathbf{E}_m(\boldsymbol{\rho}, z) = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega(k)}{S\,L(k)}}\, e^{-k_{zd} z} \left(\mathbf{e}_{\mathbf{k}} + i \frac{k}{k_{zd}} \mathbf{e}_z \right) e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}} a_{\mathbf{k}} + э.с.,$$

где $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ – единичный вектор, направленный вдоль волнового вектора; $\mathbf{e}_z$ – единичный вектор нормали к проводящей поверхности, площадь которой S; $a_{\mathbf{k}}$ – оператор уничтожения поверхностного плазмона с волновым вектором $\mathbf{k}$. Фактор $L(k)$ возникает при приведении оператора энергии электромагнитного поля плазмона к вторично-квантованному виду

$$L(k) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2k_{zm}} \left[\left(1 + \frac{k^2}{k_{zm}^2} \right) \frac{d(\omega\varepsilon_m)}{d\omega} + \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_m^2}{k_{zm}^2} \right] + \frac{1}{2k_{zd}} \left[\left(1 + \frac{k^2}{k_{zd}^2} \right) \varepsilon_d + \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_d^2}{k_{zd}^2} \right] \right\}.$$

Здесь $k_{zm(d)} = \sqrt{k^2 - \omega^2 \varepsilon_{m(d)} / c^2}$ - коэффициенты, отвечающие за быстроту спадания напряженности поля плазмона по мере удаления от проводящей поверхности. Диэлектрическая проницаемость подложки является функцией частоты и определяется в рамках обобщенной модели Друде $\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_{pl}^2 / \omega^2$, где ε_∞ и ω_{pl} - высокочастотная диэлектрическая постоянная и плазменная частота металла соответственно. Диэлектрическая проницаемость ε_d среды, окружающей КТ, предполагается не зависящей от частоты и близкой к диэлектрической проницаемости материала КТ, чтобы линии напряженности электрического поля поверхностного плазмона незначительно преломлялись при переходе через поверхность КТ.

В условиях сильного конфайнмента состояние электрона в КТ можно описывать в рамках формализма огибающей функции

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) u_j(\mathbf{r}),$$

где $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ – огибающая волновая функция, являющаяся волновой функцией электрона в центрально-симметричной прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками [1], $u_j(\mathbf{r})$ – периодическая с периодом решетки часть блоховской функции энергетической зоны *j*. Под *j* в рамках двухзонной модели полупроводника подразумевается либо валентная зона (v), либо зона проводимости (c).

При взаимодействии КТ с полем поверхностного плазмона может происходить внутризонная и межзонная релаксация электронных возбуждений КТ. В случае внутризонной релаксации электрон совершает переходы между уровнями размерного квантования зоны проводимости, и матричный элемент оператора взаимодействия электрона с полем поверхностного плазмона преобразуется к виду

$$V_{fi} = \left\langle \Psi_f \left| \hat{V} \right| \Psi_i \right\rangle = -e \int\limits_{V_{QD}} \psi^*_{n'l'm'}(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(\boldsymbol{\rho}, z) \psi_{nlm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

где интегрирование ведется по объему КТ.

При межзонной релаксации электрон переходит из зоны проводимости в валентную зону, и для матричного элемента V_{fi} получается следующее выражение

$$V_{fi} = -e\mathbf{r}_{\mathrm{vc}} \cdot \int\limits_{V_{QD}} \psi^*_{n'l'm'}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\boldsymbol{\rho}, z) \psi_{nlm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

где $e\mathbf{r}_{\mathrm{vc}} = e\upsilon^{-1} \int u^*_{\mathrm{v}}(\xi) \xi\, u_{\mathrm{c}}(\xi) d\xi$ – дипольный матричный элемент перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону (интегрирование ведется по объему υ элементарной ячейки).

Вычисление скорости переноса энергии по формуле (1) приводит для внутризонных переходов к следующему выражению

$$U_{\mathrm{cc}} = \frac{e^2 \omega(k_0) k_0}{L(k_0) \hbar (2l+1)} \sum_{m\,m'} \int d\alpha \left| \int \psi^*_{n'l'm'}(r,\theta,\varphi) e^{-k_{zd}(d + r\cos\theta)} e^{-ik_0 r \sin\theta \cos(\varphi - \alpha)} \times \right.$$
$$\left. \left[\sin\theta \cos(\varphi - \alpha) - i \cos\theta\, k_0 / k_{zd} \right] \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\, r^3 dr \sin\theta d\theta d\varphi \right|^2 \left| \frac{d\omega}{dk} \right|^{-1}_{k=k_0}. \qquad (2)$$

Здесь проведено усреднение по начальным и суммирование по конечным состояниям электрона в КТ. Интегрирование по углу α, задающему направление волнового вектора поверхностного плазмона, возникает при замене суммирования по **k** в формуле (1) интегрированием в полярных координатах (k, α). Кроме того, при выводе (2) учитывалось, что дельта-функцию можно представить в виде $\delta(\Omega - \omega(k)) \approx |d\omega/dk|_{k=k_0}^{-1} \delta(k - k_0)$, где k_0 – корень уравнения $\omega(k_0) = \Omega$. При этом интегрирование с дельта-функцией дает подынтегральное выражение в точке k_0.

Для скорости передачи энергии при межзонном переходе получается формула

$$U_{\text{vc}} = \frac{e^2 r_{\text{vc}}^2 \omega(k_0) k_0}{3L(k_0)\hbar(2l+1)} \left(1 + \frac{k_0^2}{k_{zd}^2}\right) \left|\frac{d\omega}{dk}\right|_{k=k_0}^{-1} \sum_{m\,m'} \int d\alpha \times$$
$$\left| \int \psi_{n'l'm'}^*(r,\theta,\varphi) e^{-k_{zd}(d + r\cos\theta)} e^{-ik_0 r \sin\theta \cos(\varphi - \alpha)} \, \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) \, r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi \right|^2, \tag{3}$$

в которой произведено усреднение по направлениям дипольного момента перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону.

В условиях слабого пространственного ограничения волновая функция основного состояния электронной подсистемы КТ записывается в виде антисимметризованного произведения функций Ванье

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = A a_{\mathbf{R}_1}^V(\mathbf{r}_1) a_{\mathbf{R}_2}^V(\mathbf{r}_2) \cdot \ldots \cdot a_{\mathbf{R}_N}^V(\mathbf{r}_N),$$

где A – оператор антисимметризации, $\mathbf{r}_j$ – координаты электронов, $\mathbf{R}_j$ – координаты узлов решетки, $a_{R_j}^V(\mathbf{r}_j)$ - функция Ванье валентной зоны.

Пусть i –ый электрон, находящийся в состоянии Ванье валентной зоны в узле $\mathbf{R}_i$ переведен в состояние Ванье $a_{\mathbf{R}_j}^C(\mathbf{r}_i)$ зоны проводимости в узле j. Тогда волновая функция возбужденного состояния КТ, учитывающая коррелированное движение электрона и дырки имеет вид [6]

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} C_{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} A a_{\mathbf{R}_1}^V(\mathbf{r}_1) a_{\mathbf{R}_2}^V(\mathbf{r}_2) \cdot \ldots \cdot a_{\mathbf{R}_j}^C(\mathbf{r}_i) a_{\mathbf{R}_j}^V(\mathbf{r}_j) \cdot \ldots \cdot a_{\mathbf{R}_N}^V(\mathbf{r}_N).$$

Коэффициенты $C_{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j}$ представляют собой огибающую волновую функцию экситонного состояния $C_{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} = \upsilon \Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$, υ - объем элементарной ячейки.

В этом случае матричный элемент, входящий в (1), приобретает вид

$$V_{fi} = -e\mathbf{r}_{\text{vc}} \cdot \int_{V_{QD}} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}) \mathbf{E}(\boldsymbol{\rho}, z) d\mathbf{R},$$

где из-за сильной локализации функций Ванье в матричный элемент в основном дают вклад такие состояния, в которых электрон и дырка принадлежат одному узлу $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_i$. Как известно [1], огибающая функция экситонного состояния представима в виде произведения двух функций $\Phi_{nlm}(\mathbf{x}) \psi_{n'l'm'}(\mathbf{X})$, первая из которых описывает относительное движение электрона и дырки и является водородоподобной функцией, вторая описывает движение экситона, как целого, и представляет собой функцию частицы в бесконечно глубокой сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме. Здесь где $\mathbf{x} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ - радиус-вектор относительного движения электрона и дырки, $\mathbf{X} = (m_e \mathbf{R}_i + m_h \mathbf{R}_j)/(m_e + m_h)$ - радиус-вектор центра масс экситона, $m_{e(h)}$ – эффективная масса электрона (дырки). Таким образом, огибающая функция экситонного состояния приобретает вид

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}) = \Phi_{nlm}(0)\psi_{n'l'm'}(\mathbf{R}).$$

Водородоподобная волновая функция, не обращающаяся в ноль в начале координат, - это функция s-состояния, в котором угловой момент относительного движения электрона и дырки равен нулю (l = 0, m = 0).

Окончательное вычисление скорости переноса энергии приводит к результату

$$U_{\text{ex}} = \frac{e^2 r_{\text{vc}}^2 \omega(k_0) k_0 \Phi_{n00}^2(0)}{3L(k_0)\hbar} \left(1 + \frac{k_0^2}{k_{zd}^2}\right) \left|\frac{d\omega}{dk}\right|_{k=k_0}^{-1} \times$$
$$\int d\alpha \left| \int \psi_{n'l'm'}(r, \theta, \varphi) e^{-k_{zd}(d + r\cos\theta)} e^{-ik_0 r \sin\theta \cos(\varphi - \alpha)} \, r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi \right|^2. \qquad (4)$$

При проведении расчетов по полученным формулам (2) – (4) предполагалось, что проводящей подложкой является серебро. Энергия объемного плазмона и высокочастотная диэлектрическая проницаемость серебра принимались равными $\hbar\omega_{pl} = 9.1$эВ, $\varepsilon_\infty = 3.7$ [7]. Диэлектрическая постоянная ε_d среды над подложкой варьировалась от 4 до 6.

В режиме сильного конфайнмента боровский радиус экситона в объемном полупроводнике должен быть существенно больше радиуса КТ. Этому условию удовлетворяют полупроводниковые нанокристаллы GaAs, CdSe, CdTe, CdS [8], для которых радиусы экситонов составляют 12.5 нм, 6.1 нм, 6.5 нм, 3.1 нм, соответственно. В расчетах скоростей внутризонных и межзоных переходов использовались следующие характеристики объемного полупроводника CdSe: ширина запрещенной зоны $E_g \approx 1.7$ эВ, эффективные массы электрона и дырки $m_e = 0.11 m_0$ и $m_h = 0.45 m_0$, где m_0 – масса свободного электрона [9].

Квантовые точки хлорида меди в стеклообразной матрице имеют сферическую форму и служат примером КТ в режиме слабого конфайнмента, когда радиус экситона в объемном материале (0.7 нм) меньше радиуса КТ, который может лежать в диапазоне от 2 до 10 нм в зависимости от условий выращивания нанокристаллов в стекле [1]. Хлорид меди является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны равной $E_g \approx 3.3$ эВ. В расчетах скоростей экситонных переходов значения статической диэлектрической проницаемости, эффективных масс электрона и дырки в объемном CuCl брались из монографии [1] ($\varepsilon_0 = 5.95$, $m_e = 0.5m_0$, $m_h = 1.6m_0$).

На рисунке 2 изображены законы дисперсии поверхностных плазмонов для разных значений диэлектрической проницаемости ε_d среды, содержащей КТ. Обозначения кривых, соответствующих различным ε_d, одинаковы для всех рисунков. Прямой линией изображена частота внутризонного перехода между состояниями, характеризующимися квантовыми числами $n' = 1$, $l' = 1$ и $n = 1$, $l = 0$. Из рисунка видно, что с ростом ε_d координата k_0 точки пересечения дисперсионной кривой и данной прямой смещается в область больших волновых чисел.

На рисунке 3 представлены зависимости квадрата модуля матричного элемента $|V_{fi}|^2$ внутризонного перехода 110 $\to$ 100 от волнового числа. На рисунке отмечены значения $|V_{fi}|^2$ в точках пересечения дисперсионных кривых с прямой, соответствующей частоте данного перехода. Как следует из рисунка, с ростом ε_d значение $|V_{fi}|^2$ в максимуме уменьшается, однако значения в точках k_0 практически одинаковы.

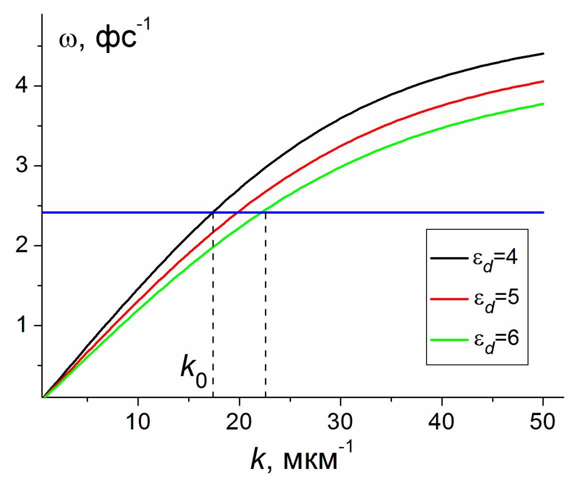

Рисунок 2 – Законы дисперсии поверхностных плазмонов для разных значений диэлектрической проницаемости среды над металлической подложкой

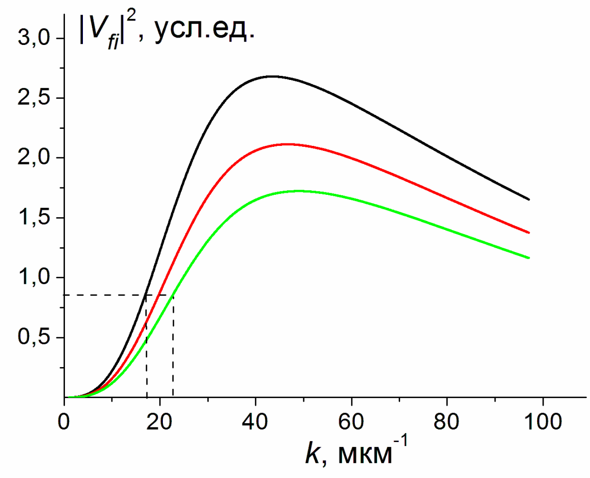

Рисунок 3 – Квадрат модуля матричного элемента внутризонного перехода

На рисунке 4 изображены зависимости скорости U_{cc} внутризонного перехода 11$\to$10 электрона, рассчитанные по формуле (2), от расстояния d между поверхностью подложки и центром КТ радиуса $R = 1.5$ нм. Из рисунка видно достаточно медленное уменьшение скорости с ростом расстояния (при увеличении расстояния в 4 раза скорость падает менее чем в 2 раза), что свидетельствует о слабом затухании напряженности поля поверхностного плазмона вглубь диэлектрической среды в области значений k_0. Кроме того, с ростом диэлектрической проницаемости среды скорость переноса энергии U_{cc} увеличивается. Как отмечалось выше, с ростом ε_d значение координаты k_0 увеличивается, а наклон дисперсионной кривой в этой точке уменьшается, что при неизменном значении квадрата модуля матричного элемента внутризонного перехода приводит к росту скорости U_{cc}.

Зависимости скорости U_{cc} переноса энергии от радиуса КТ при постоянном расстоянии d = 10 нм изображены на рисунке 5. С ростом радиуса КТ частота внутризонного перехода резко падает, что и ведет за собой снижение скорости U_{cc}.

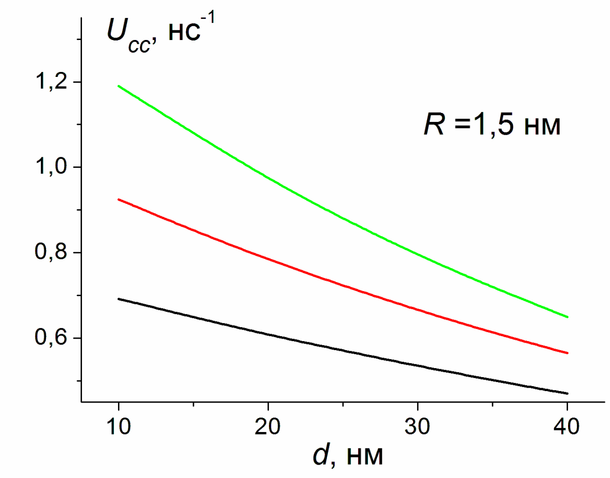

Рисунок 4 – Дистанционные зависимости скорости внутризонной релаксации

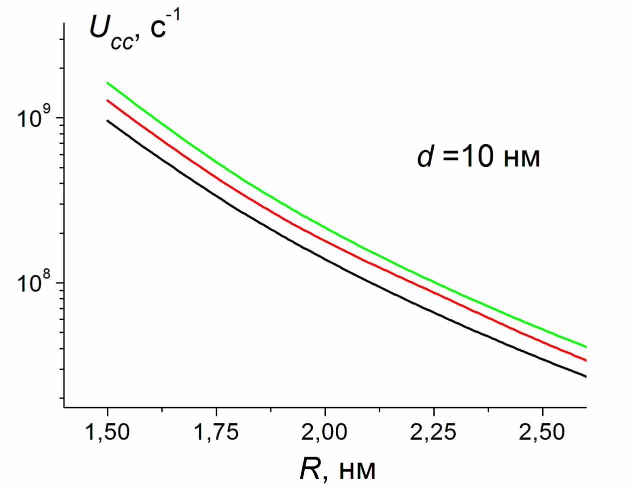

Рисунок 5 – Зависимости скорости внутризонной релаксации от радиуса КТ

На рисунках 6 и 7 представлены аналогичные зависимости для скоростей U_{vc} межзонного перехода 100 $\rightarrow$ 100. Зависимость скорости U_{vc} от расстояния между центром КТ и поверхностью подложки более резкая, чем для внутризонного перехода (рисунок 4). Поскольку энергия межзонного перехода больше, то больше и значение волнового числа k_0, и напряженность поля плазмона быстрее спадает с расстоянием от поверхности подложки. С ростом радиуса КТ скорость U_{vc} убывает, стремясь к постоянному значению, которое получается для объемных полупроводников.

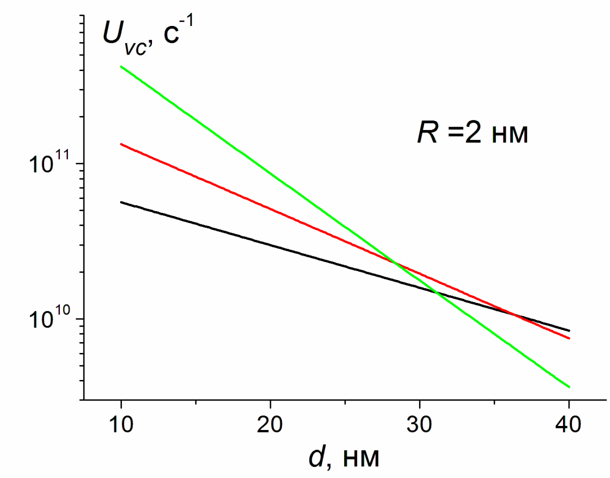

Рисунок 6 - Дистанционные зависимости скорости межзонной релаксации

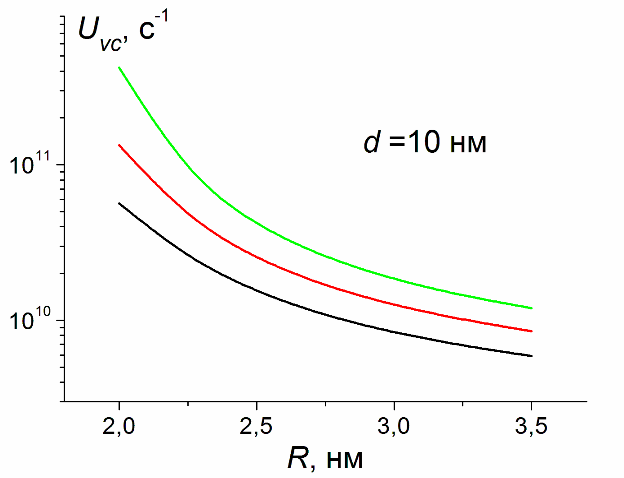

Рисунок 7 - Зависимости скорости межзонной релаксации от радиуса КТ

Как показывают расчеты, дистанционные зависимости скорости U_{ex} безызлучательного переноса энергии экситонного перехода к подложке имеют вид, аналогичный случаю межзонной релаксации (рисунок 6). С ростом радиуса скорость U_{ex} растет, как показано на рисунке 8, в отличие от случаев внутри- и межзонной релаксации (рисунки 5 и 7).

Следует отметить, что проведенные расчеты показали, что поле поверхностного плазмона слабо изменяется в пределах квантовой точки, поэтому при вычислении скорости безызлучательного переноса энергии при любом переходе электрона можно использовать значение напряженности поля в центре КТ.

Таким образом, в ходе проведенного исследования получены зависимости скорости энергетической релаксации КТ от различных геометрических и электродинамических характеристик системы и показано, что данная скорость может на несколько порядков превосходить скорость излучательной рекомбинации электрона и дырки. Поэтому при разработке устройств, содержащих квантовые точки и проводящие слои, необходимо учитывать рассмотренные процессы тушения возбужденных состояний КТ.

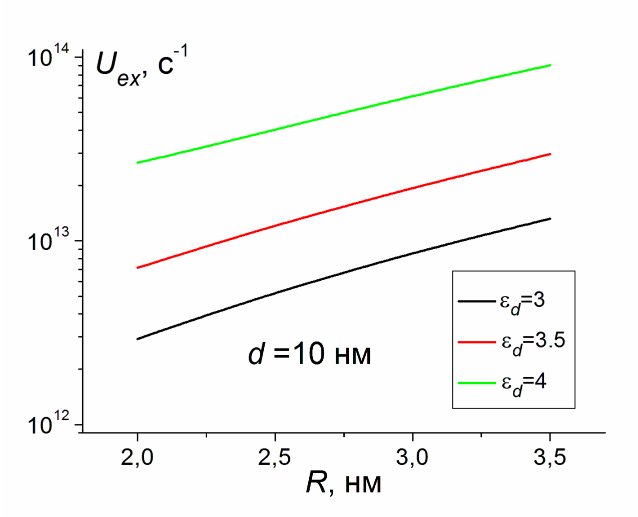

Рисунок 8 - Зависимости скорости безызлучательного переноса энергии экситонного перехода к подложке от радиуса КТ

Список литературы

1. *Федоров, А.В. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек: монография / А.В. Федоров, И.Д. Рухленко, А.В. Баранов, С.Ю. Кручинин. – Санкт-Петербург : Наука, 2011. -188с.* - ISBN 978-5-02-025402-2.

2. *Akimov, A.V. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots / A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park, M. D. Lukin // Nature Letters. - 2007. -V. 450. - P. 402-406.*

3. *Fedutik, Y. Exciton-Plasmon-Photon Conversion in Plasmonic Nanostructures / Y. Fedutik, V.V. Temnov, O. Schops, and U. Woggon // Phys. Rev. Lett. – 2007. - V. 99. - P. 136802.*

4. *Чмерева, Т.М. Тушение электронно-возбужденных состояний квантовых точек металлической нанопроволокой / Т. М. Чмерева, М.Г. Кучеренко, А.Д. Дмитриев // Оптика и спектроскопия. – 2015. - Т. 118. - № 1. - С. 300–306.*

5. *Archambault, A. Quantum theory of spontaneous and stimulated emission of surface plasmons / A. Archambault, F. Marquier, J.-J. Greffet, C. Arnold // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82. - P 035411.*

6. *Купчак, И.М. Характеристики экситонов и экситонная фотолю-*

минесценция структур с кремниевыми квантовыми точками / И.М. Купчак, Д.В. Корбутяк, Ю.В. Крюченко, А.В. Саченко, И.О. Соколовский, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2006. –Т. 40. – вып. 1. – С. 98-107.

7. *Климов, В.В. Наноплазмоника : монография / В.В. Климов. -Москва: Физматлит, - 2009. - 480 с. – ISBN 978-5-9221-1030-3.*

8. *Карпов, С.В. Электрон-дырочные возбуждения в квантовых точках CdSe в условиях сильного и промежуточного конфайнмента / С.В. Карпов, С.В. Микушев // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. - вып. 8. – С. 1627-1633.*

9. *Таблицы физических величин : справочник / под ред. И.К. Кикоина. – Москва: Атомиздат, - 1976. – 1008с.*