ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭКСИТОНОВ КВАНТОВОЙ НИТИ В ОРГАНИЧЕСКУЮ СРЕДУ

Кучеренко М.Г., Строкова Ю.А.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Резонансный безызлучательный перенос энергии от экситон-содержащих полупроводниковых квантовых ям и точек в органическую матрицу рассматривался в ряде работ [1-4]. Уже в этих работах было показано, что форма и кривизна поверхности нанотела существенно влияют на спектральные и транспортные характеристики генерируемых в нем экситонов. В данной работе рассмотрен процесс передачи энергии от экситонов полупроводниковой квантовой нити кругового сечения к матрице из органических молекул, окружающей нить и представляемой в виде сплошной однородной среды с резонансным поглощением энергии поля в области экситонного спектра.

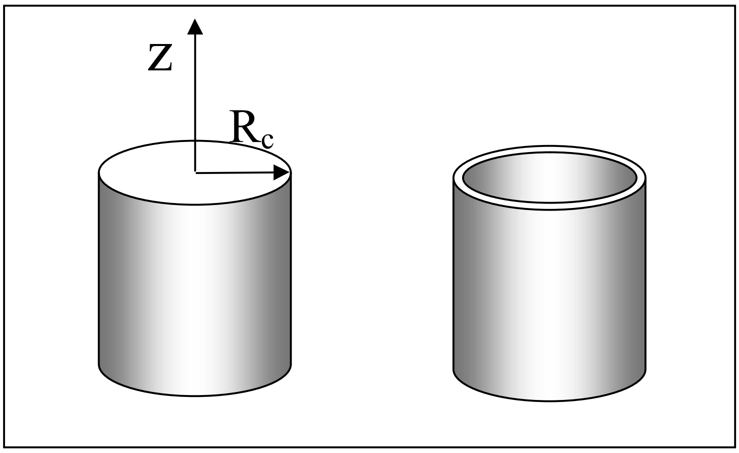

Рис. 1. Квантовые нити в виде цилиндра и полой цилиндрической оболочки.

Вектор поляризации $\mathbf{P}(r,z)$ квантовой нити формируется одномерными экситонами Ваннье-Мотта в условиях сильного радиального конфайнмента [1-4]

$$\mathbf{P}(r,z)=\frac{\mathbf{d}_{vc}}{\sqrt{a_B L R_c^2}}J_0^2(k_r r)\exp(ik_z z)\,. \tag{1}$$

Здесь $\mathbf{d}_{vc}$ - векторный матричный элемент межзонного электронного дипольного момента перехода; a_B - боровский радиус экситона; L и R_c – длина и радиус квантовой нити (рис.1); $J_0(x)$ - функция Бесселя; k_r и k_z - волновые числа радиального движения электрона (дырки) в нити и осевого движения экситона, соответственно, причем значения k_r представляют собой корни уравнения $J_0(k_r R_c)=0$. Для нижних значений энергии электрона и дырки используется минимальный по величине корень $\min(k_r R_c)=2{,}4048$. Значение волнового числа k_z для свободного движения экситона вдоль оси цилиндра, в случае термализованных частиц может быть оценено как $k_z = \hbar^{-1}\sqrt{m_{exc}k_B T}$. Будем считать, что квантовая нить окружена коаксиальной цилиндрической оболочкой – барьерным слоем – толщиной $\Delta = R - R_c$. Оболочка представляет собой полупроводниковый барьер, причем с диэлектрической проницаемостью ε_{in}, равной диэлектрической проницаемости квантовой нити. Влияние барьерного слоя на эффективность передачи энергии к диссипативному окружению очень велико, поскольку оболочка изолирует экситоны полупроводника от поглощающей среды, разводя соответствующие области на расстояние Δ. Потенциал $\Phi_{in}(r,z)$ аксиальносимметричного квазистатического поля в области $r \le R$ нити с окружающей ее оболочкой удовлетворяет уравнению Пуассона с объемной зарядовой плотностью $\rho(r,z) = -\mathrm{div}\,\mathbf{P}(r,z)$

$$\varepsilon_{in}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\Phi_{in}(r,z) = 4\pi\,\mathrm{div}\,\mathbf{P}(r,z), \tag{2}$$

Заметим, что внутри барьерного слоя $R_c < r < R$ вектор поляризации $\mathbf{P}(r,z)$ равен нулю $\mathbf{P}(r,z) = 0$.

В случае осесимметричной радиальной поляризации (в плоскости, перпендикулярной оси z) для объемной плотности $\rho(r,z)$ заряда получаем

$$\rho(r,z) = -\mathrm{div}\,\mathbf{P}(r,z) = -\frac{\mathrm{d}_{vc}}{\sqrt{a_B L R_c^2}}\exp(ik_z z)\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\,J_0^2(k_r r), \tag{3}$$

а в случае осевой поляризации (z-поляризации)

$$\rho(r,z) = -\mathrm{div}\,\mathbf{P}(r,z) = -\frac{d}{dz}\mathbf{P}(r,z) = -\frac{\mathrm{d}_{vc}}{\sqrt{a_B L R_c^2}}ik_z\exp(ik_z z)\,J_0^2(k_r r). \tag{4}$$

Потенциал $\Phi_{out}(r,z)$ в поглощающей среде ($r > R$) удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\Phi_{out}(r,z) = 0. \tag{5}$$

Зависимость от координаты z потенциалов $\Phi_{in}(r,z)$ и $\Phi_{out}(r,z)$ одинакова и имеет вид

$$\Phi(r,z) = u(r)\exp(ik_z z). \tag{6}$$

Подставляя (6) в (2) и (5) получаем неоднородное и однородное уравнения Гельмгольца для функций $u_{in}(r)$ и $u_{out}(r)$, соответственно. В случае z-поляризации, например, уравнение (2) в круге $0 < r < R_c$ принимает вид

$$\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial}{\partial r} - k_z^2\right]u_{in}(r) = \frac{4\pi}{\varepsilon_{in}}\frac{\mathrm{d}_{vc}}{\sqrt{a_B L R_c^2}} ik_z J_0^2(k_r r)\,. \tag{7}$$

Решения уравнений (2) и (5) могут быть получены методом функций Грина [5]. Так, осесимметричная функция Грина $G_2^{(r<R)}(r;r')$ уравнения Гельмгольца внутренней задачи Неймана для круга имеет вид

$$G_2^{(r<R)}(r;r') = \frac{1}{2\pi}\left[\ K_0(k_z r') - \frac{K_0'(k_z R)}{I_0'(k_z R)} I_0(k_z r')\ \right] I_0(k_z r)\,, \tag{8}$$

где $I_0(x), K_0(x)$ - модифицированные функции Бесселя.

Решение внутренней задачи Неймана в области $0 < r < R$ для *неоднородного уравнения* Гельмгольца с неоднородным граничным условием

$$\nabla^2 u(r) - \kappa^2 u(r) = -F(r)\,, \qquad \left.\frac{\partial u}{\partial r}\right|_{r=R-0} = f(R) \tag{9}$$

может быть представлено с помощью функции Грина (8) в виде суммы двух интегралов [5], контурного – по окружности *L*, и двумерного – в круговой области *S*:

$$u(r) = \oint_L G_2^{(r<R)}(r;R) f(R)\, R\, d\varphi + \int_S G_2^{(r<R)}(r;r') F(r') r' dr' d\varphi\,. \tag{10}$$

В результате для функции $u(r)$ внутри круга $0 < r < R$ получаем

$$u(r) = f(R)\frac{I_0(\kappa r)}{\kappa I_0'(\kappa R)} + u_F(r)\,, \tag{11}$$

где

$$\begin{aligned} u_F(r) = &\left[\ K_0(\kappa r) - \frac{K_0'(\kappa R)}{I_0'(\kappa R)} I_0(\kappa r)\ \right]\int_0^r F(r') I_0(\kappa r') r' dr' + \\ &+ I_0(\kappa r)\int_r^R F(r')\left[\ K_0(\kappa r') - \frac{K_0'(\kappa R)}{I_0'(\kappa R)} I_0(\kappa r')\ \right] r' dr' \end{aligned} \tag{12}$$

В случае внешней задачи Неймана *однородного* уравнения Гельмгольца *для круга* с *неоднородным* граничным условием

$$\nabla^2 u(r) - \kappa^2 u(r) = 0, \qquad \left.\frac{\partial u}{\partial r}\right|_{r=R+0} = f(R), \quad r > R, \tag{13}$$

решение представляется в виде одного контурного интеграла

$$u(r) = \oint_L G_2^{(r>R)}(r;R) f(R) R\, d\varphi, \tag{14}$$

где осесимметричная функция Грина $G_2^{(r>R)}(r;r')$ внешней задачи Неймана

$$G_2^{(r>R)}(r;r') = \frac{1}{2\pi}\left[I_0(\kappa r') - \frac{I_0'(\kappa R)}{K_0'(\kappa R)} K_0(\kappa r') \right] K_0(\kappa r). \tag{15}$$

Выполняя интегрирование в (14) с функцией Грина (15) получаем решение внешней задачи Неймана для круга в виде

$$u(r) = f(R)\frac{I_0(\kappa r)}{\kappa I_0'(\kappa R)}. \tag{16}$$

Условие сопряжения решений во внутренней и внешней областях

В общем случае производные решения внутренней и внешней задачи на границе раздела областей не равны, а лишь пропорциональны друг другу. Тогда граничную функцию $f(R)$ удобно ввести соотношением

$$\left.\frac{\partial u_{in}}{\partial r}\right|_{r=R-0} = \frac{\varepsilon_{out}}{\varepsilon_{in}} \left.\frac{\partial u_{out}}{\partial r}\right|_{r=R+0} = f(R). \tag{17}$$

В отличие от неоднородной по краевым условиям задачи Неймана функция $f(R)$ неизвестна и должна определяться на основе дополнительного соотношения. В качестве такого дополнительного условия может быть выставлено требование равенства решений $u_{in}(r)$ и $u_{out}(r)$ для каждой из областей на их границе раздела

$$u_{in}(R) = u_{out}(R). \tag{18}$$

Подставляя (11) и (16) в (18) получаем

$$f(R)\frac{I_0(\kappa R)}{\kappa I_0'(\kappa R)} + u_F(R) = f(R)\frac{K_0(\kappa R)}{\kappa K_0'(\kappa R)}\frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_{out}}. \tag{19}$$

Выражение (19) представляет собой уравнение для неизвестной величины $f(R)$. Его решение принимает вид

$$f(R) = u_F(R)\kappa \left[\frac{K_0(\kappa R)}{K_0'(\kappa R)} \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_{out}} - \frac{I_0(\kappa R)}{I_0'(\kappa R)} \right]^{-1}, \quad (20)$$

где функция $u_F(R)$ имеет вид

$$u_F(R) = \left[\quad K_0(\kappa R) - \frac{K_0'(\kappa R)}{I_0'(\kappa R)} I_0(\kappa R) \quad \right] \int_0^R \quad F(r') I_0(\kappa r') r' dr'. \quad (21)$$

Таким образом, задача решена и при постановке условий сопряжения (17)-(18).

Итоговыми результатами решения задачи о потенциале электрического поля во внутренней и внешней областях являются выражения (11)-(12) и перемасштабированная с учетом (17) формула (16)

$$u_{out}(r) = f(R) \frac{K_0(\kappa r)}{\kappa K_0'(\kappa R)} \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_{out}}, \quad (22)$$

с функцией $f(R)$, определенной выражениями (20)-(21).

Выражение для потенциала $\Phi_{out}(r,z)$ поля в поглощающей среде принимает вид

$$\Phi_{out}(r,z) = f(R) \frac{K_0(k_z r)}{k_z K_0'(k_z R)} \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_{out}} \exp(ik_z z), \quad (23)$$

где

$$f(R) = u_F(R) k_z \left[\frac{K_0(k_z R)}{K_0'(k_z R)} \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_{out}} - \frac{I_0(k_z R)}{I_0'(k_z R)} \right]^{-1},$$

$$(24)$$

$$u_F(R) = \frac{4\pi}{\varepsilon_{in}} \left[\frac{I_0(k_z R) K_0'(k_z R)}{I_0'(k_z R)} - K_0(k_z R) \right] \int_0^{R_c} \quad I_0(k_z r) \ \mathrm{div}\, \mathbf{P}(r,z) \exp(-ik_z z)\, r dr,$$

ε_{in}, ε_{out} - диэлектрические проницаемости полупроводника и органического материала на частоте экситонного перехода, а интегрирование по радиальной переменной r производится только до границы R_c, поскольку при $r > R_c$ вектор поляризации $\mathbf{P}(r) \equiv 0$. Полная мощность *W*, переносимая от квантовой нити в окружающую среду и диссипируемая в ней, определяется объемным интегралом [6] по внешней области

$$W = \frac{\omega L}{4} \mathrm{Im}\, \varepsilon_{out}(\omega) \int_{r>R} \left| \vec{\nabla} \Phi_{out} \right|^2 r\, dr. \quad (25)$$

Подставляя (23) в (25) для эффективной скорости *U* безызлучательного переноса энергии в органическую среду получаем выражение

$$U = W/\hbar\omega = \frac{LR^2}{8\hbar}\operatorname{Im}\varepsilon_{out}(\omega)\left|f(R)\frac{\varepsilon_{in}(\omega)}{\varepsilon_{out}(\omega)}\right|^2\left[\frac{K_0(k_zR)K_2(k_zR)}{K_1^2(k_zR)}-1\right]. \quad (26)$$

В случае z-поляризации $\operatorname{div}\mathbf{P}(r,z) = ik_z\mathbf{P}(r,z)$. Оценим интеграл (21) с помощью замены $J_0^2(k_zr) = \eta J_0(k_zr)$. Тогда

$$u_F(R) \sim ik_z\int_0^{R_c} J_0^2(k_rr)I_0(k_zr)rdr = ik_z\eta\int_0^{R_c} J_0(k_rr)I_0(k_zr)rdr,$$

где $\eta \le 1$. В качестве заключительной оценки получаем [7]

$$u_F(R) \sim k_z\eta\int_0^{R_c} J_0(k_rr)I_0(k_zr)rdr = \eta\frac{k_zk_rR_c}{k_r^2+k_z^2}J_1(k_rR_c)I_0(k_zR_c).$$

В окончательном виде, принимая $d_{vc} \approx 0{,}1ea_B$ [4]

$$u_F(R) = \frac{4\pi}{\varepsilon_{in}}\left[\frac{I_0(k_zR)K_0'(k_zR)}{I_0'(k_zR)K_0(k_zR)}-1\right]K_0(k_zR)J_1(k_rR_c)I_0(k_zR_c)\frac{0{,}1ea_B}{\sqrt{a_BLR_c}}\frac{i\eta k_zk_r}{k_r^2+k_z^2}.$$

На рис. 2-3 представлены результаты расчетов радиальных зависимостей реальных частей потенциала $\operatorname{Re}\Phi(r)$ и напряженности электрического поля $\operatorname{Re}E(r)$ для внутренней области квантовой нити и внешней части пространства, занятой органической средой, в случае барьерного слоя нулевой толщины, т.е. при $R = R_c$ [8].

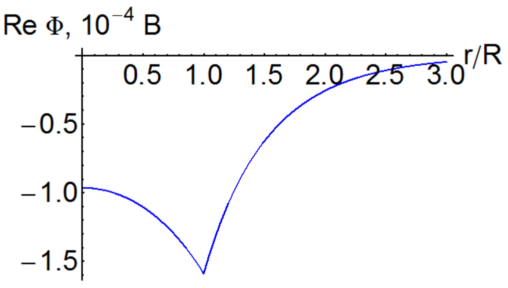

Рис. 2. Радиальная зависимость реальной части потенциала $\operatorname{Re}\Phi(r)$ в случае z-поляризации.

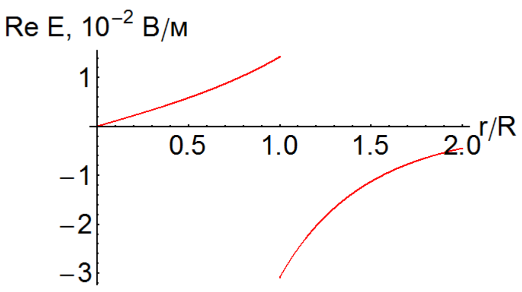

Рис. 3. Радиальная зависимость реальной части напряженности $\operatorname{Re}E(r)$ поля в случае z-поляризации.

На рис. 4-5 представлены результаты расчетов радиальных зависимостей модуля напряженности $|E(r)|$ электрического поля и квадрата $|E(r)|^2$ его модуля для внутренней и внешней области. Именно последняя величина, как это следует из (25), определяет диссипацию энергии поля в органической среде, т.е. при $r > R$. Оценочный расчет величины времени $\tau = 1/U$ переноса энергии, выполненный на основе (26), при значениях параметров $d_{vc} \approx 0{,}1ea_B$ [4], ε_{in}=5, ε_{out}=4+3i, при R = 5 нм дает величину $\tau = 16$ пс, что меньше времени жизни экситона в квантовой проволоке (для полупроводников II-VI типа это время τ_{exc} составляет несколько наносекунд). Таким образом, как и в случае квантовых точек [4], рассмотренный механизм переноса энергии является достаточно эффективным для того, чтобы передать значительную часть энергии от полупроводниковой квантовой нити к окружающей ее органической матрице.

В случае барьерного слоя ненулевой толщины, значения скорости U переноса, как это можно увидеть из (24) и (26), будет ниже вышеприведенной оценки.

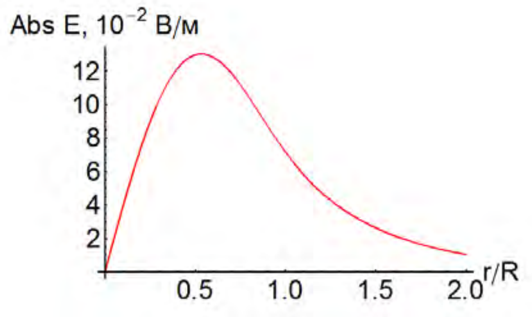

Рис. 4. Радиальная зависимость модуля напряженности $|E(r)|$ электрического поля в случае z-поляризации.

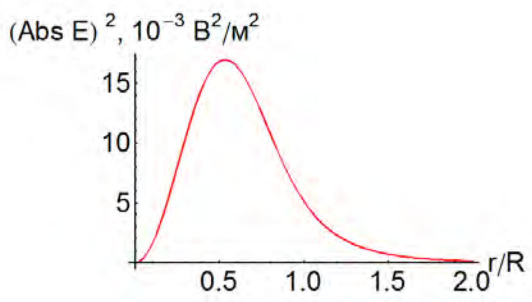

Рис. 5. Радиальная зависимость квадрата модуля напряженности $|E(r)|^2$ электрического поля в случае z-поляризации.

Полупроводниковая цилиндрическая оболочка

Как и в случае цилиндра, для расчета вектора поляризации $\mathbf{P}(r,z)$ в цилиндрическом слое $R_1 < r < R_2$, вначале решаем квантовомеханическую задачу для электрона и дырки в осесимметричной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. На границе слоя волновые функции $\psi_e(R_{1(2)})$ электрона и $\psi_h(R_{1(2)})$ дырки обращаются в нуль

$$\psi_e(R_1) = \psi_h(R_1) = 0, \; \psi_e(R_2) = \psi_h(R_2) = 0. \tag{27}$$

Решая уравнение Шредингера для электрона (дырки) в цилиндрическом слое $R_1 < r < R_2$, $-\infty < z < \infty$ для осесимметричного случая получаем

$$\mathbf{P}(r,z) = \frac{\mathbf{d}_{vc}}{\sqrt{a_B L (R_2^2 - R_1^2)}} \psi_e(r)\psi_h(r)\exp(ik_z z). \tag{28}$$

где

$$\psi_e(r) = \psi_h(r) = J_0(k_r r) N_0(k_r R_1) - J_0(k_r R_1) N_0(k_r r) \equiv$$
$$\equiv \frac{J_0(k_r R_1)}{J_0(k_r R_2)} \left[J_0(k_r r) N_0(k_r R_2) - J_0(k_r R_2) N_0(k_r r) \right]$$

а k_r является наименьшим корнем уравнения ($N_0(x)$ - функция Неймана)

$$J_0\left(k_r R_1\right) N_0\left(k_r R_2\right) - J_0\left(k_r R_2\right) N_0\left(k_r R_1\right) = 0. \qquad (29)$$

Нормы собственных функций $\psi_e(r)$ и $\psi_h(r)$ определены равенством

$$\left\|\psi_{e(h)}\right\|^2 = \int_S \psi_{e(h)}^2(r)\, d^2 r = \frac{2}{\pi^2 k_r^2}\left[\frac{J_0^2(k_r R_1)}{J_0^2(k_r R_2)} - 1\right].$$

Далее решаем уравнение Пуассона для потенциала $\Phi_{in}(r,z) = \Phi_2(r,z)$ в слое $R_1 < r < R_2$ с зарядовой плотностью $\rho(r,z) = -\operatorname{div}\mathbf{P}(r,z)$, и уравнения Лапласа для потенциалов поля $\Phi_1(r,z)$ и $\Phi_3(r,z)$ в приосевой $r < R_1$ и наружней $R_2 < r$ областях. Для нахождения поля в слое необходимо построить функцию Грина в соответствующей области $R_1 < r < R_2$. Кроме того, необходимо «обложить» этот слой барьерными слоями (BL), радиусами $R_1 - \Delta$ и $R_2 + \Delta$. Включение в систему внутреннего барьерного слоя (BL1) дает возможность изоляции полупроводниковой оболочки от центральной металлической жилы [9], выполняющей функцию плазмонного резонатора электромагнитного поля, создаваемого экситонами полупроводникового цилиндрического слоя. Внешний барьерный слой (BL2) отделяет полупроводниковую оболочку от окружающей нить органической среды, в которой происходит диссипация энергии поля (безызлучательные потери).

В случае кольца $R_1 < r < R_2$ собственные значения $\left\{\lambda_{0m}\right\}$ второй краевой задачи являются корнями следующего трансцендентного уравнения

$$J_0'\left(\sqrt{\lambda_{0m}} R_1\right) N_0'\left(\sqrt{\lambda_{0m}} R_2\right) - J_0'\left(\sqrt{\lambda_{0m}} R_2\right) N_0'\left(\sqrt{\lambda_{0m}} R_1\right) = 0.$$

Этим собственным значениям отвечают собственные функции

$$w_{0m}(r) = J_0\left(r\sqrt{\lambda_{0m}}\right) N_0\left(R_1\sqrt{\lambda_{0m}}\right) - J_0\left(R_1\sqrt{\lambda_{0m}}\right) N_0\left(r\sqrt{\lambda_{0m}}\right). \qquad (30)$$

квадрат нормы собственной функции $w_{0m}(r)$ (30) определен равенствами

$$\left\|w_{0m}\right\|^2 = \int_S w_{0m}^2(r)\, d^2 r = \frac{4}{\pi\lambda_{0m}}^2 \left\{\left[\frac{J_0'(R_1\sqrt{\lambda_{0m}})}{J_0'(R_2\sqrt{\lambda_{0m}})}\right]^2 - 1\right\}, \quad \left\|w_{00}\right\|^2 = \pi\left(R_2^2 - R_1^2\right).$$

В общем случае, когда параметр κ оператора Гельмгольца не совпадает ни с одним из собственных значений из набора $\left\{\lambda_{0m}\right\}$, функция Грина задачи Неймана представляется рядом по собственным функциям $w_{0m}(r)$ однородной второй краевой задачи

$$G(r,r') = -\frac{1}{\kappa^2 S} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{w_{0m}(r) w_{0m}(r')}{\|w_{0m}\|^2 (|\lambda_{0m}| + \kappa^2)}, \tag{31}$$

где S – площадь рассматриваемой двумерной области. Для наглядности в (31) выделено слагаемое, соответствующее нулевому собственному значению $\lambda_{00} = 0$ ($w_{00} = \text{const}$).

Работа поддержана Минобрнауки РФ (Госзадание Министерства. Проект № 1.3.06).

Список литературы

1. ***Agranovich V.M., La Rocca G.C., Bassani F.*** *JETP Lett.* ***66****, 748, (1997).*
2. ***Rocca G.C. La, Bassani F.., Agranovich V.M. Europ.*** *Phys. J. (1999)*
3. ***Bassani F., La Rocca G.C., Basko D.M., Agranovich V.M.*** *Physics of the Solid State. 41, 5, p. 701. (1999)*
4. ***Агранович В.М., Баско Д.М.*** *Резонансный перенос энергии от полупроводниковой квантовой точки к органической матрице // Письма в ЖЭТФ . 1999. -Т. 69. –Вып. 3. – С. 232-235.*
5. ***Боголюбов А.Н., Кравцов В.В.*** *Задачи по математической физике: Учеб. пособие.— М.: Изд-во МГУ. 1998. - 350с.*
6. ***Ландау Л.Д., Лифшиц. Е.М.*** *Электродинамика сплошных сред. Т. VIII. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003. – 656 с.*
7. ***Абрамовиц М., Стиган И.*** *Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и таблицами. М.: Наука. 1979. – 832 с.*
8. ***Строкова Ю.А., Кучеренко М.Г.*** *Перенос энергии экситон-активированной квантовой нити в окружающую органическую среду // Сборник трудов Международной конференции и семинаров. «Оптика-2013» Санкт-Петербург. 14-18 октября 2013 / Под ред. проф. В.Г. Беспалова, проф. С.А. Козлова.– СПб: НИУИТМО, 2013. – Т.1. 389 с.*
9. ***Jie-Yun Yan.*** *Strong exciton-plasmon interaction in semiconductor-insulator-metal nanowires // Phys. Review B. 86. 075438. P. 1-7. (2012)*