

ЭКСИТОН-ПЛАЗМОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ «КВАНТОВАЯ ТОЧКА - МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ НАНОПРОВОЛОКА»

Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Дмитриев А.Д.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Современные исследования в области нанофотоники и оптоэлектроники характеризуются большим интересом к наноструктурам, содержащим полупроводниковые квантовые точки (КТ). Уникальные физические свойства КТ используются при создании лазеров, фотоприемников, сенсоров, одноэлектронных транзисторов. Характерной особенностью квантовых точек является зависимость их свойств от размеров, что является следствием трехмерного пространственного ограничения движения носителей заряда. Поэтому варьируя размеры КТ можно, например, менять положение спектров поглощения и люминесценции в пределах широкого диапазона длин волн: от инфракрасной до ультрафиолетовой области [1].

Одними из перспективных в плане практических приложений, например, в качестве спектральных фильтров с резкой границей пропускания, являются гетерофазные системы, в которых квантовые точки CuCl или CuBr распределены в стекле [1,2]. Как известно [1,2], эти квантовые точки в стеклообразной матрице имеют сферическую форму, и являются примером КТ в режиме слабого конфайнмента, когда радиус экситона в объемном материале меньше радиуса КТ. Радиус экситона в CuCl составляет 0.7 нм, в CuBr – 1.3 нм, радиус КТ может лежать в диапазоне от 2 до 10 нм в зависимости от условий выращивания нанокристаллов в стекле [2,3]. Кроме того, экситон в хлориде меди имеет высокую энергию связи (~190 мэВ), поэтому экситонные спектры наблюдаются даже при комнатной температуре.

В данной работе рассмотрена композитная система, представляющая собой стеклянную матрицу, в которую внедрены сферическая квантовая точка и металлическая нанопроволока, как показано на рисунке 1. Предполагалось, что КТ находится в экситонном режиме (режиме слабого конфайнмента). Проведено описание взаимодействия экситонов КТ с полем одномерных поверхностных плазмонов нанопроволоки. В рамках построенной математической модели выполнены расчеты скорости тушения экситонных состояний КТ проводящей нанопроволокой.

Скорость электронно-дырочной

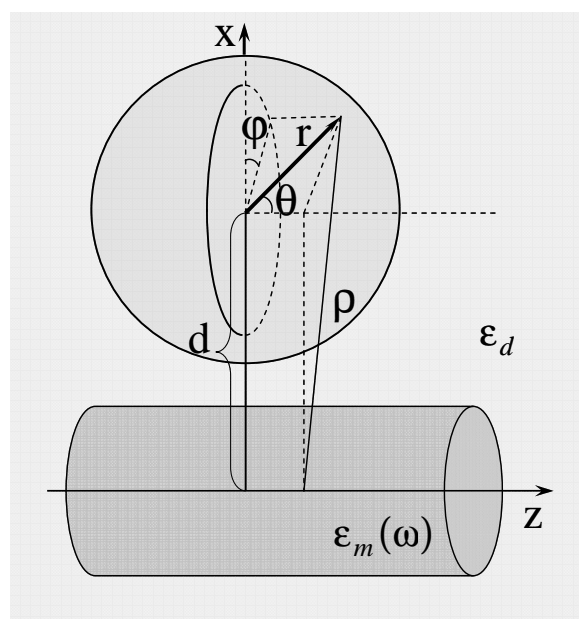


Рис. 1. Сферическая квантовая точка и нанопроволока в стеклянной матрице

рекомбинации, сопровождающейся рождением одномерного аксиально-симметричного поверхностного плазмона, в соответствии с золотым правилом Ферми равна

$$U = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{k_z} \left| \langle \Psi_0 | N_{k_z} + 1 | V_{ex-pl}^\epsilon | N_{k_z} | \Psi \rangle \right|^2 \delta(\Omega - \omega_0(k)), \quad (1)$$

где Ω - частота экситонного перехода; $\omega_0(k)$ - частота одномерного поверхностного плазмона; $|N_{k_z}\rangle$ и $|N_{k_z} + 1\rangle$ - волновые функции состояний с N и $N + 1$ плазмонами с проекцией волнового вектора k_z ; Ψ_0 и Ψ - волновые функции основного и возбужденного состояний электронной подсистемы КТ; $V_{ex-pl}^\epsilon = -e \sum_i V(\mathbf{r}_i)$ - оператор экситон-плазмонного взаимодействия; $V(\mathbf{r}_i)$ - потенциал плазмонного поля, в точке, где находится i -ый электрон квантовой точки.

Волновая функция основного состояния электронной подсистемы КТ записывается в виде антисимметризованного произведения функций Ванье [4-6]

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = A a_{\mathbf{R}_1}^V(\mathbf{r}_1) a_{\mathbf{R}_2}^V(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot a_{\mathbf{R}_N}^V(\mathbf{r}_N), \quad (2)$$

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

Пусть i -ый электрон состояния 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 [4-6]

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} C_{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} A a_{\mathbf{R}_1}^V(\mathbf{r}_1) a_{\mathbf{R}_2}^V(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot a_{\mathbf{R}_j}^C(\mathbf{r}_i) a_{\mathbf{R}_j}^V(\mathbf{r}_j) \cdot \dots \cdot a_{\mathbf{R}_N}^V(\mathbf{r}_N). \quad (3)$$

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

В квазистатическом приближении потенциал поля одномерных аксиально-симметричных поверхностных плазмонов в области диэлектрического окружения нанопроволоки записывается в виде [7]

$$V(\rho, z) = \sum_{k_z} \frac{\sqrt{\hbar} I_0(kR) \omega_0^3(k)}{\sqrt{L k R \omega_{pl}^2(k) I_1(kR) K_0(kR)}} e^{ik_z z} K_0(k\rho) (a_{k_z} + a_{-k_z}^+). \quad (4)$$

Потенциал (4) записан в цилиндрической системе координат, ось которой совпадает с осью нанопроволоки. В формуле (4) R и L – радиус и длина нанопроволоки, $k = |k_z|$ – продольное волновое число, $I_0(k\rho)$ и $K_0(k\rho)$ – модифицированные функции Бесселя, $a_{-k_z}^+$ и a_{k_z} – операторы рождения и уничтожения плазмона, ω_{pl} – плазменная частота металла.

Закон дисперсии $\omega_0(k)$ одномерных поверхностных плазмонов следует из условий непрерывности потенциала и нормальных составляющих вектора электрической индукции на поверхности нанопроволоки. Если материал нанопроволоки описывается обобщенной моделью Друде-Лоренца, для частоты поверхностного плазмона получается следующее выражение [8]

$$\omega_0^2(k) = \omega_{pl}^2 \left(\varepsilon_\infty + \varepsilon_d \frac{I_0(kR) K_1(kR)}{K_0(kR) I_1(kR)} \right)^{-1},$$

где ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость нанопроволоки, ε_d – диэлектрическая проницаемость окружающей нанопроволоку среды. Для упрощения задачи можно пренебречь различием диэлектрических проницаемостей КТ и стеклянной матрицы.

Используя выражения (2), (3) для волновых функций, раскладывая потенциал плазмонного поля (4) в ряд в окрестности соответствующего узла решетки, а также учитывая, что при нормальных условиях число плазмонных состояний $N = 0$, для матричного элемента оператора экситон-плазмонного взаимодействия, входящего в формулу (1), получаем

$$\begin{aligned} V_{fi} &= \langle \Psi | N_{k_z} + 1 \left(-e \sum_i V(\mathbf{r}_i) \right) | N_{k_z} | \Psi_0 \rangle = \\ &= \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} C_{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} \int A a_{\mathbf{R}_1}^{V*}(\mathbf{r}_1) a_{\mathbf{R}_2}^{V*}(\mathbf{r}_2) \dots a_{\mathbf{R}_N}^{V*}(\mathbf{r}_N) \left(-e \sum_i [W(\mathbf{R}_i) + \nabla W(\mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{r}_i] \right) \times \\ &\times A a_{\mathbf{R}_1}^V(\mathbf{r}_1) a_{\mathbf{R}_2}^V(\mathbf{r}_2) \dots a_{\mathbf{R}_j}^C(\mathbf{r}_j) a_{\mathbf{R}_j}^V(\mathbf{r}_j) \dots a_{\mathbf{R}_N}^V(\mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \end{aligned}$$

Здесь $W(\mathbf{R}_i) = \langle N_{k_z,0} + 1 | V | N_{k_z,0} \rangle$ – матричный элемент оператора потенциала плазмонного поля, вычисленный для узла \mathbf{R}_i .

Следует отметить, что функции Ванье сильно локализованы в пределах соответствующих элементарных ячеек, поэтому произведения $a_{\mathbf{R}_j}^C(\mathbf{r}_i) a_{\mathbf{R}_i}^{V*}(\mathbf{r}_i)$

равны нулю для всех $\mathbf{R}_j \neq \mathbf{R}_i$. Указанная локализация также приводит к малости обменных интегралов, представляющих собой часть экситон-плазмонного взаимодействия, связанную с корреляцией движения электронов. Кроме того интегралы, содержащие $W(\mathbf{R}_i)$ обращаются в ноль из-за ортогональности функций Ванье зоны проводимости и валентной зоны. Выполнив интегрирование по координатам электронов, и, заменив сумму по ячейкам интегрированием по непрерывным переменным огибающей функции $\sum_{\mathbf{R}_i} \rightarrow v^{-1} \int d\mathbf{R}$, матричный элемент преобразуем к виду

$$V_{fi} = \mathbf{p}_{vc} \cdot \int \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}) \nabla W(\mathbf{R}) d\mathbf{R}, \quad (5)$$

где введено обозначение $\mathbf{p}_{vc} = -e \int a_{\mathbf{R}_i}^{V*}(\mathbf{r}) \mathbf{r} a_{\mathbf{R}_i}^C(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ - дипольный момент перехода между состояниями Ванье зоны проводимости и валентной зоны.

Определим вид огибающей волновой функции экситонного состояния $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R})$, считая, что экситон в КТ находится в бесконечно глубокой потенциальной яме. При этом потенциальная яма ограничивает движение экситона как целого, и не возмущает относительное движение электрона и дырки. Для сферической КТ волновая функция экситонного состояния в системе координат, связанной с центром масс электрона и дырки записывается в виде [1]

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \varphi_{nlm}(\mathbf{x}) \Phi_{n'l'm'}(\mathbf{X}),$$

где $\mathbf{x} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$ - радиус-вектор относительного движения электрона и дырки, $\mathbf{X} = (m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h) / (m_e + m_h)$ - радиус-вектор центра масс экситона, $m_{e(h)}$ - эффективная масса электрона (дырки), $\varphi_{nlm}(\mathbf{x})$ - водородоподобная волновая функция объемного экситона, $\Phi_{n'l'm'}(\mathbf{X})$ - волновая функция экситона в бесконечно глубокой сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме.

Так как координата электрона (дырки) приблизительно равна координате узла, которому этот электрон (дырка) принадлежит, т.е. $\mathbf{R} \approx \mathbf{r}_e = \mathbf{r}_h$, то огибающая волновая функция, входящая в матричный элемент (5), принимает вид $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}) = \varphi_{nlm}(0) \Phi_{n'l'm'}(\mathbf{R})$. Заметим, что водородоподобная волновая функция, не обращающаяся в ноль в начале координат, это функция s-состояния, т.е. угловой момент относительного движения электрона и дырки равен нулю ($l = 0, m = 0$) [1].

С учетом сказанного выражение (1) для скорости переноса энергии от КТ к нанопроволоке можно преобразовать к следующему виду

$$\begin{aligned}
U = & \frac{\Phi_{n00}^2(0)}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega_0^3(k) I_0(kR) k}{R \omega_{pl}^2 K_0^2(kR) I_1(kR)} \delta(\Omega - \omega_0(k)) \times \\
& \times \left[(p_{vc})_x \int \Phi_{n'l'm'}(\mathbf{r}) \exp(-ik_z r \cos \theta) K_1(k\rho) \frac{d + r \sin \theta \cos \phi}{\rho} d\mathbf{r} + \right. \\
& + (p_{vc})_y \int \Phi_{n'l'm'}(\mathbf{r}) \exp(-ik_z r \cos \theta) K_1(k\rho) \frac{r \sin \theta \sin \phi}{\rho} d\mathbf{r} + \\
& \left. + (p_{vc})_z \int \Phi_{n'l'm'}(\mathbf{r}) \exp(-ik_z r \cos \theta) K_0(k\rho) d\mathbf{r} \right]^2 dk_z, \tag{6}
\end{aligned}$$

где $\rho = \sqrt{d^2 + r^2 \sin^2 \theta + 2dr \sin \theta \cos \phi}$, d – расстояние между осью цилиндрической проволоки и центром квантовой точки, r – расстояние до центра точки, θ и ϕ – полярный и азимутальный углы. Ось x проходит перпендикулярно оси нанопроволоки (оси z) через центр квантовой точки, как показано на рисунке 1. Интеграл в (6) берется по объему квантовой точки.

Энергия экситонного состояния определяется равенством [1]

$$\hbar\Omega = E_g - \frac{\mu e^2}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n'^2}{2MR_0^2}, \tag{7}$$

где E_g – ширина запрещенной зоны в объемном полупроводнике. Второй член в (7) дает энергию связи объемного экситона, в нем μ – приведенная масса электрона и дырки, ε_0 – статическая диэлектрическая проницаемость материала КТ. Третье слагаемое в (7) есть энергия экситона массой M (сумма масс электрона и дырки) в бесконечно глубокой сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме, R_0 – радиус квантовой точки.

В широкозонном полупроводнике хлорида меди энергия запрещенной зоны составляет $E_g \approx 3.3$ эВ. Чтобы перенос энергии от КТ к нанопроволоке был возможен, необходимо равенство энергий экситона и одномерного поверхностного плазмона. Это условие можно выполнить, если в качестве материала нанопроволоки выбрать серебро. Нами были проведены расчеты скорости тушения экситона в квантовой точке хлорида меди серебряной нанопроволокой при различных геометрических параметрах рассматриваемой системы. При моделировании мы использовали следующие значения величин, характеризующих квантовую точку, нанопроволоку и стеклянное окружение. Энергия объемного плазмона и высокочастотная диэлектрическая проницаемость серебра принимались равными $\hbar\omega_{pl} = 9.2$ эВ, $\varepsilon_{\infty} = 3.7$ [8]. Диэлектрическая проницаемость стекла выбиралась равной $\varepsilon_d = 4.2$. Значения статической диэлектрической проницаемости, эффективных масс электрона и дырки в объемном CuCl брались из монографии [1] ($\varepsilon_0 = 5.95$, $m_e = 0.5m_0$, $m_h = 1.6m_0$).

Нами были рассчитаны скорости передачи энергии от КТ к

нанопроволоке в случае перехода квантовой точки из экситонного состояния, характеризующегося квантовыми числами $n=1$, $l=0$ для относительного движения электрона и дырки и $n'=1$, $l'=0$ для движения экситона как целого, в основное состояние. На рисунке 2 представлены дистанционные зависимости скорости передачи энергии, рассчитанные по формуле (6). В расчетах радиусы квантовой точки R_0 и нанопроволоки R принимались равными $R_0=3$ нм, $R=3$ нм. Дипольный момент перехода электрона между зоной проводимости и валентной зоной выбирался равным $\mathbf{p}_{vc} = 0.6 e$ СГСЭ·нм [9]. Поскольку направление \mathbf{p}_{vc} определяется симметрией кристаллической решетки КТ, имело смысл сравнить скорости энергопередачи для разных ориентаций дипольного момента.

Из рисунка видно, что скорости передачи энергии для случая, когда дипольный момент перехода электрона между зоной проводимости и валентной зоной ориентирован вдоль осей x или z (рисунок 1) выше скорости, усредненной по направлениям \mathbf{p}_{vc} (при усреднении предполагалась, что все направления \mathbf{p}_{vc} равновероятны). Это объясняется тем, что скорость переноса энергии, сопровождающегося рождением аксиальносимметричных поверхностных плазмонов, обращается в ноль для случая ориентации дипольного момента перехода вдоль оси y . Также следует отметить, что наблюдается более резкая зависимость скорости тушения экситонного состояния от расстояния d между осью нанопроволоки и центром КТ, чем зависимость скорости межзонной релаксации квантовой точки, рассмотренной в работе [10]. Как указывается в [1] переходы электрона в квантовой точке обладают конечной спектральной шириной, и дельта-функцию, выражающую закон сохранения энергии и входящую в формулу (6), можно заменить лоренцианом. Степень перекрытия лоренциана с остальной частью подынтегральной функции в (6) зависит от параметров модели и определяет значение скорости передачи энергии [10].

На рисунке 3 изображены зависимости скорости передачи энергии от КТ к нанопроволоке от радиуса квантовой точки при постоянном расстоянии между центром КТ и осью нанопроволоки $d=7$ нм. Радиус нанопроволоки был таким же, как в предыдущем случае. Расчеты показывают, что скорость передачи энергии довольно резко растет с увеличением радиуса КТ.

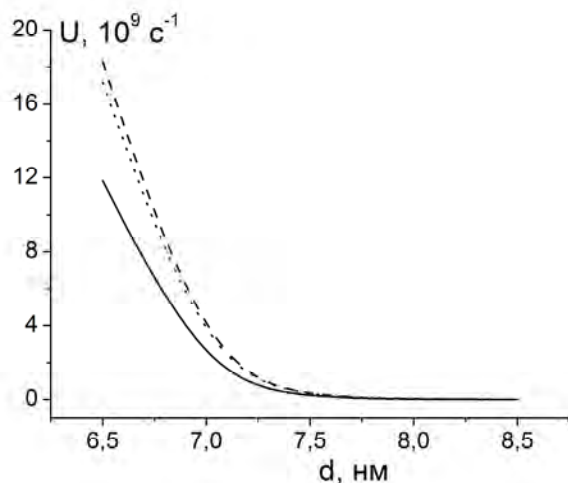


Рис. 2. Дистанционные зависимости скорости тушения экситонного состояния КТ нанопроволокой для разных ориентаций дипольного момента перехода: штриховая линия – $\mathbf{p}_{vc} \parallel x$, пунктирная линия – $\mathbf{p}_{vc} \parallel z$, сплошная линия – усреднение по ориентациям.

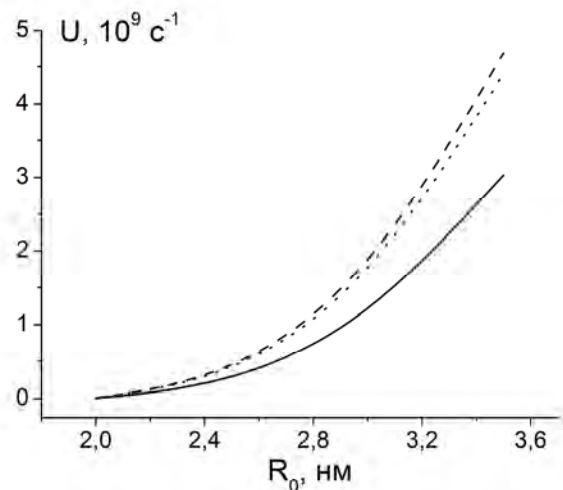


Рис. 3. Зависимости скорости тушения экситонного состояния КТ нанопроволокой от ее радиуса для разных ориентаций дипольного момента перехода. Обозначение кривых такое же, как на рис. 2

Таким образом, в данной работе показано, что скорость тушения экситонного состояния КТ хлорида меди серебряной нанопроволокой в зависимости от геометрических параметров системы может превосходить скорость излучательной рекомбинации электрона и дырки. Поэтому при анализе оптических спектров наноструктур, содержащих квантовые точки и проводящие нанопроволоки, необходимо учитывать возможность тушения экситонных состояний КТ проводником.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Оренбургской области (проект № 14-02-97000).

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. Ким, А.А. Нелинейно оптические эффекты в стеклах с нанокристаллами хлорида меди / А.А. Ким, П.С. Шишнев, А.И. Сидоров, Н.В. Никоноров, В.А. Цехомский // Письма в журнал технической физики. - 2011. - Т. 37. - № 8. - С. 22-28.
3. Валов, П.М. Стадия формирования и рост зародышей фазы CuCl в стекле / П.М. Валов, В.И. Лейман // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – вып. – 11. – С. 2060-2065.
4. Нокс, Р. Теория экситонов : монография / Р. Нокс. – Москва: Мир, - 1966. – 220с.

5. Купчак, И.М. Характеристики экситонов и экситонная фотолюминесценция 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.
6. Sugakov, V. I. *Localized exciton states with giant oscillator strength in quantum well in vicinity of metallic nanoparticle* / V. I. Sugakov and G. V. Vertsimakha // *Phys. Rev. B*. – 2010. –V. 81. - P. 235308.
7. Chmereva, T.M. *Influence of Conducting Nanocylinder on Resonance Energy Transfer in Donor–Acceptor Pair of Molecules* / T.M. Chmereva, M.G. Kucherenko // *Optics and Spectroscopy*. – 2011. - V. 110. - No. 5. - P. 767–774.
8. Климов, В.В. *Наноплазмоника : монография* / В.В. Климов. -Москва: Физматлит, - 2009. - 480 с. – ISBN 978-5-9221-1030-3.
9. Розеншер, Э. *Оптоэлектроника : монография* // Э. Розеншер, Б. Винтер. - Москва: Техносфера, - 2004. - 592с. ISBN 5-94836-031-8.
10. Чмерева, Т.М. *Энергетическая релаксация квантовых точек вблизи металлической нанопроволоки* / Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко, А.Д. Дмитриев // *Сборник трудов VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2014»*.- Санкт-Петербург, 2014. - С. 317-319. - ISBN 5-7577-0485-2.