

Кинетика энергообмена между квантовой точкой и сферической наночастицей с плазмонной оболочкой

Ф. Ю. Мушин,^{*} М. Г. Кучеренко,[†] Т. М. Чмерева[‡]

*Оренбургский государственный университет, физический факультет, кафедра радиофизики и электроники
Россия, 460018, Оренбург, просп. Победы, д. 13*

(Поступила в редакцию 18.05.2022; подписана в печать 02.08.2022)

Проведено теоретическое исследование динамики обмена энергией в двухуровневой системе, состоящей из сферической наночастицы с диэлектрическим ядром с металлической оболочкой и квантовой точки, находящейся в режиме слабого конфайнмента. Определены геометрические параметры системы, при которых взаимодействие экситона Ванье–Мотта квантовой точки с электрическим полем локализованных плазмонов наночастицы становится сильным. Показано, что с увеличением интенсивности плазмон–экситонного взаимодействия, характер кинетики передачи энергии между компонентами системы меняется от аperiодического затухания до затухающих колебаний.

PACS: 73.20.Mf, 73.21.La.

УДК: 535.015

Ключевые слова: слоистая плазмонная наночастица, локализованный плазмон, сферическая квантовая точка, плазмон–экситонное взаимодействие, расщепление Раби.

ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия объектом повышенного внимания исследователей являются композитные системы, включающие в себя металлические наночастицы (НЧ) и квантовые излучатели: органические молекулы или квантовые точки (КТ). Интерес к таким системам обусловлен широкой перспективой их использования в современных устройствах оптической и молекулярной электроники. Плазмонные НЧ обладают уникальными оптическими свойствами, которые связаны с колебаниями электронов проводимости (локализованными плазмонами). Эти колебания приводят к усилению электрического поля вблизи наночастицы по сравнению с полем падающего оптического излучения. Усиленное ближнее поле влияет на спектральные характеристики помещенных в него молекул или КТ, а именно, увеличивает поглощение, приводит к затуханию или разгоранию люминесценции, изменяет скорость ферстеровского резонансного переноса энергии [1–5]. Слоистые НЧ с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой обладают более богатыми плазмонными свойствами по сравнению с простыми сферическими НЧ и активно применяются при разработке спазеров, солнечных ячеек, биосенсоров и других устройств [6–8].

В композитных системах на основе НЧ и КТ возможно возникновение гибридных плазмон–экситонных состояний [9, 10]. В зависимости от геометрических и электродинамических характеристик таких систем величина энергии взаимодействия между экситоном и локализованным плазмоном может достигать до полутора сотен мэВ (сильная плазмон–экситонная связь). В этом случае временная зависимость передачи энергии

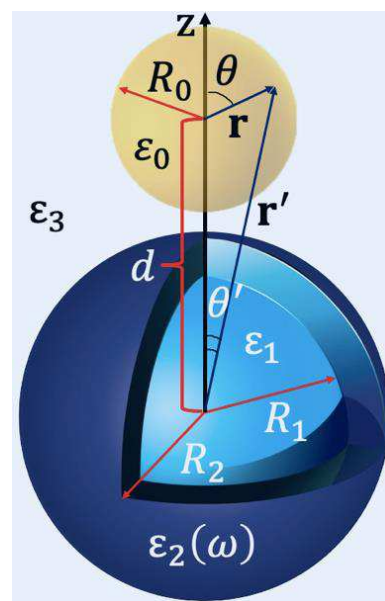


Рис. 1. Взаимное расположение КТ и НЧ

между плазмонной и экситонной подсистемами имеет вид затухающих колебаний, зависящих от релаксационных характеристик системы и отстройки от резонанса [11]. На режиме сильной плазмон–экситонной связи могут быть основаны управление скоростью и выходом химических реакций, приготовление запутанных состояний с целью передачи квантовой информации, а также работа низкопороговых лазеров [12].

В данной работе в рамках формализма матрицы плотности изучена динамика обмена энергией между экситоном Ванье–Мотта сферической КТ и локализованным плазмоном слоистой сферической НЧ. Геометрия рассматриваемой системы представлена на рис. 1.

* fedor.mushin@yandex.ru

† clibph@yandex.ru

‡ chmereva@yandex.ru

1. МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ МЕЖДУ КВАНТОВОЙ ТОЧКОЙ И НАНОЧАСТИЦЕЙ

Динамика обмена энергией между КТ и НЧ была рассмотрена в рамках формализма матрицы плотности, который позволяет учесть релаксационные процессы, происходящие в изучаемой системе. КТ и НЧ считались двухуровневыми системами. Основному состоянию КТ отвечает волновая функция ψ_0 , возбужденному — ψ_1 . В основном состоянии НЧ локализованный плазмон отсутствует $|0\rangle$. При возбуждении НЧ возникает локализованный плазмон $|1_{LMj}\rangle$, характеризующийся орбитальным L и магнитным M квантовыми числами, а также параметром $j = \langle - \rangle, \langle + \rangle$, который указывает тип плазмона, поскольку наличие двух границ металла с диэлектриком приводит к возникновению низко- и высокочастотных плазмонов. Для описания объединенной системы «КТ+НЧ» достаточно рассмотреть следующие состояния: $|1\rangle = \psi_0|1_{LMj}\rangle$ — возбуждена НЧ, $|2\rangle = \psi_1|0\rangle$ — возбуждена КТ. Населенности состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ задаются диагональными элементами матрицы плотности ρ_{11} и ρ_{22} , соответственно. За релаксацию ρ_{11} отвечает время жизни локализованного плазмона τ_p , за релаксацию ρ_{22} — время жизни экситона Ванье–Мотта τ_{ex} . Релаксацию недиагональных элементов ρ_{12} и ρ_{21} характеризует время T_2 . Согласно работам [11, 13] система дифференциальных уравнений для элементов матрицы плотности может быть записана в векторной форме

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \mathbf{A} \cdot \rho(t), \quad (1)$$

где ρ — вектор–столбец с компонентами $\rho_{11}, \rho_{22}, \rho_{12}, \rho_{21}$, зависящими от времени, \mathbf{A} — матрица 4×4 , имеющая следующий вид

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\tau_p} & 0 & i\frac{V_{21}}{\hbar} & -i\frac{V_{12}}{\hbar} \\ 0 & -\frac{1}{\tau_{ex}} & -i\frac{V_{21}}{\hbar} & i\frac{V_{12}}{\hbar} \\ i\frac{V_{12}}{\hbar} & -i\frac{V_{12}}{\hbar} & -\frac{1}{T_2} - i\frac{\Delta E}{\hbar} & 0 \\ -i\frac{V_{21}}{\hbar} & i\frac{V_{21}}{\hbar} & 0 & -\frac{1}{T_2} + i\frac{\Delta E}{\hbar} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

В матрице (2) ΔE — разность энергий возбуждения КТ и НЧ, V_{12} и V_{21} — матричные элементы оператора энергии взаимодействия экситона КТ с плазмоном НЧ, вычисленные между состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$.

Решение уравнения (1) может быть построено с по-

мощью теоремы Сильвестра [11]

$$\rho(t) = \sum_k e^{\lambda_k t} \prod_{j \neq k} \frac{\mathbf{A} - \lambda_j \mathbf{I}}{(\lambda_k - \lambda_j)} \rho(0), \quad (3)$$

где λ_j — собственные значения матрицы \mathbf{A} , \mathbf{I} — единичная матрица. Поскольку τ_{ex} превосходит τ_p , при импульсном возбуждении начальному состоянию системы будет соответствовать возбужденная КТ и НЧ без плазмонов, т. е. вектор–столбец $\rho(0)$ имеет один ненулевой элемент $\rho_{22} = 1$. При этом начальном условии интенсивность спонтанного излучения КТ будет пропорциональна $\rho_{22}(t)$.

Матричный элемент оператора взаимодействия электрона КТ, находящейся в режиме слабого пространственного ограничения, с электрическим полем локализованного плазмона, вычисленный между состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$, определяется интегралом

$$V_{12}(LMj) = -\beta \Phi_{1s}(0) \int_{V_{QD}} \psi_{1s}(\mathbf{r}) \mathbf{er}_{vc} \times \mathbf{E}_{LMj}^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r}, \quad (4)$$

где $\Phi_{1s}(0) = 1/\sqrt{\pi R_{ex}^3}$ — водородоподобная функция, вычисленная в начале координат КТ и описывающая относительное движение электрона и дырки, R_{ex} — радиус экситона, $\psi_{1s}(\mathbf{r})$ — огибающая функция, описывающая движение экситона, как целого [14], \mathbf{er}_{vc} — оператор дипольного момента перехода электрона КТ, V_{QD} — объем КТ, $\beta = 3\varepsilon_3/(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_3)$ — коэффициент, учитывающий изменение поля плазмона внутри КТ, по сравнению с полем в окружающей среде, ε_0 и ε_3 — диэлектрические постоянные материала КТ и окружающей среды, соответственно. Напряженность электрического поля плазмона $\mathbf{E}_{LMj}^*(\mathbf{r}')$ в месте расположения электрона КТ записывается в виде

$$\mathbf{E}_{LMj}^*(\mathbf{r}') = -\sqrt{\frac{4\pi\hbar\omega_{Lj}}{F_{Lj}} (L+1)(2L+1)} \times \frac{G_{Lj}}{r'^{L+2}} \mathbf{Y}_{LM}^{L+1*}(\theta', \alpha'), \quad (5)$$

где ω_{Lj} — частота локализованного плазмона, $\mathbf{Y}_{LM}^{L+1}(\theta', \alpha')$ — шаровой вектор.

Когда диэлектрическая функция металла задается в рамках обобщенной модели Друде $\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_p^2/\omega^2$, где ω_p — плазменная частота и ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость металла, для частот локализованных плазмонов справедливо выражение [9]

$$\frac{\omega_{Lj}^2}{\omega_p^2} = \frac{1}{2} \left(A_L + B_L \pm \sqrt{(A_L - B_L)^2 + \frac{4L(L+1)}{\Delta_L^2} (\varepsilon_1 L + \varepsilon_3(L+1))^2 (R_1 R_2)^{2L+1}} \right), \quad (6)$$

в котором введены следующие обозначения:

$$A_L = \frac{(L+1)}{\Delta_L} \{ (\varepsilon_\infty L + \varepsilon_3(L+1)) R_2^{2L+1} - L(\varepsilon_\infty - \varepsilon_1) R_1^{2L+1} \},$$

$$B_L = \frac{L}{\Delta_L} \{(\varepsilon_1 L + \varepsilon_\infty (L + 1)) R_2^{2L+1} - (\varepsilon_\infty - \varepsilon_3) (L + 1) R_1^{2L+1}\},$$

$$\Delta_L = (\varepsilon_\infty L + \varepsilon_3 (L + 1)) (\varepsilon_1 L + \varepsilon_\infty (L + 1)) R_2^{2L+1} - (\varepsilon_\infty - \varepsilon_1) (\varepsilon_\infty - \varepsilon_3) L (L + 1) R_1^{2L+1},$$

где $j = \langle - \rangle$, $\langle + \rangle$ — знак перед квадратным корнем, ε_1 — диэлектрическая постоянная ядра НЧ, R_1 и R_2 — внутренний и внешний радиусы оболочки НЧ.

Кроме того, величины F_{Lj} и G_{Lj} , входящие в (5), определяются формулами

$$F_{Lj} = \varepsilon_1 L R_1^{2L+1} + \left(\varepsilon_2 (\omega_{Lj}) + 2 \frac{\omega_p^2}{\omega_{Lj}^2} \right) [K_{Lj}^2 L (R_2^{2L+1} - R_1^{2L+1}) + (N_{Lj} R_1^{2L+1})^2 (L + 1) \left(\frac{1}{R_1^{2L+1}} - \frac{1}{R_2^{2L+1}} \right)] + \varepsilon_3 G_{Lj}^2 \frac{L + 1}{R_2^{2L+1}},$$

$$K_{Lj} = \frac{\varepsilon_1 L + \varepsilon_2 (\omega_{Lj}) (L + 1)}{\varepsilon_2 (\omega_{Lj}) (2L + 1)}, N_{Lj} = \frac{(\varepsilon_2 (\omega_{Lj}) - \varepsilon_1) L}{\varepsilon_2 (\omega_{Lj}) (2L + 1)}, G_{Lj} = K_{Lj} R_2^{2L+1} + N_{Lj} R_1^{2L+1}.$$

Когда энергия локализованного плазмона близка к энергии экситона в КТ, в объединенной системе «КТ+НЧ» возможно существование гибридных плазмон-экситонных состояний, энергии которых определяются выражением [9]

$$E_{LMj}^\pm = \frac{1}{2} (\hbar\omega_{ex} + \hbar\omega_{Lj} \pm \sqrt{(\hbar\omega_{ex} - \hbar\omega_{Lj})^2 + 4 |V_{12}(LMj)|^2}), \quad (7)$$

где $\hbar\omega_{ex}$ — энергия экситона Ванье-Мотта в КТ. Если рассматривать движение экситона в КТ, как движение в бесконечно глубокой сферически-симметричной потенциальной яме, его минимальная энергия будет определяться равенством [14]

$$\hbar\omega_{ex} = E_g - \frac{\mu e^2}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR_0^2},$$

здесь E_g — ширина запрещенной зоны объемного полупроводника, μ — приведенная масса электрона и дырки, M — их суммарная масса.

Величина $g = 2 |V_{12}(LMj)|$, вычисленная при равенстве энергий экситона и плазмона, определяет интенсивность плазмон-экситонного взаимодействия и называется расщеплением Раби.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты по представленной модели были проведены для НЧ радиусом $R_2 = 10$ нм с серебряной оболочкой. Выбор радиуса НЧ обусловлен квазистатическим приближением, используемым при описании поля локализованного плазмона (5), согласно которому размер

НЧ должен быть много меньше длины электромагнитной волны оптического диапазона в вакууме. Параметры Друде для серебра на оптических частотах были взяты из монографии [15]: $\hbar\omega_p = 9.0$ эВ, $\varepsilon_\infty = 3.7$, $\tau_p = 25$ фс. Диэлектрические постоянные ε_1 и ε_3 были равны 2. Характеристики КТ в режиме слабого конфайнмента соответствовали CuCl [14]: $E_g = 3.3$ эВ, $\varepsilon_0 = 6$, $r_{vc} = 0.6$ нм, $R_{ex} = 0.7$ нм, $\tau_{ex} = 10$ пс. Радиус КТ R_0 варьировался в диапазоне от 2 до 4 нм, в пределах которого пространственное ограничение движения электрона является слабым ($R_{ex} < R_0$). Время поперечной релаксации $T_2 = 10$ фс.

Вычисление частоты локализованных плазмонов по формуле (6), показывают, что для низкочастотной моды $j = \langle - \rangle$ частота плазмона убывает с ростом радиуса R_1 ядра НЧ, для высокочастотной моды $j = \langle + \rangle$ — растет. При выбранных параметрах модели энергия экситона имеет точки пересечения только с низкочастотными модами разной мультипольности L . Так, из рис. 2 видно, что энергия экситона $\hbar\omega_{ex}$ в КТ радиусом $R_0 = 3$ нм пересекает низкочастотную дипольную моду $\hbar\omega_{1-}$ при $R_1 \approx 3.4$ нм. При вычислении матричных элементов V_{12} по формуле (4) предполагалось, что дипольный момент перехода er_{vc} электрона КТ направлен вдоль оси z , соединяющей центры КТ и НЧ. В этом случае ненулевыми оказываются матричные элементы для $M = 0$. Поэтому все расчеты проводились для локализованного плазмона с характеристиками $L = 1$, $M = 0$ и $j = \langle - \rangle$.

Результаты расчетов по формуле (7) энергии гибридных состояний для различных расстояний d между центрами КТ и НЧ также представлены на рис. 2. Сплошные кривые соответствуют энергии E_{10-} , штриховые — E_{10+} . Из рисунка видно, что уменьшение расстояния d , приводит к увеличению величины рас-

щепления Раби g , которое при $d = 13$ нм достигает ~ 150 мэВ. Это, в свою очередь, отражается на кинетике населенности экситонного состояния системы $\rho_{22}(t)$, рассчитанной по формуле (3) при нулевой отстройке от резонанса $\Delta E = 0$, как следует из рис. 3. При $d > 16$ нм плазмон-экситонное взаимодействие является слабым, и кинетика населенности экситонного состояния оказывается релаксационной. При меньших расстояниях кинетика становится осцилляционно-релаксационной, что характерно для промежуточного и сильного плазмон-экситонного взаимодействия.

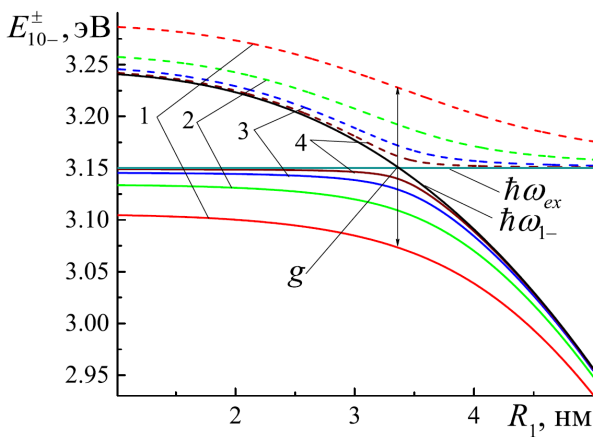


Рис. 2. Зависимость энергии гибридных плазмон-экситонных состояний от радиуса ядра НЧ для разных расстояний между КТ и НЧ $d = 13$ (1), 16 (2), 20 (3), 25 (4) нм

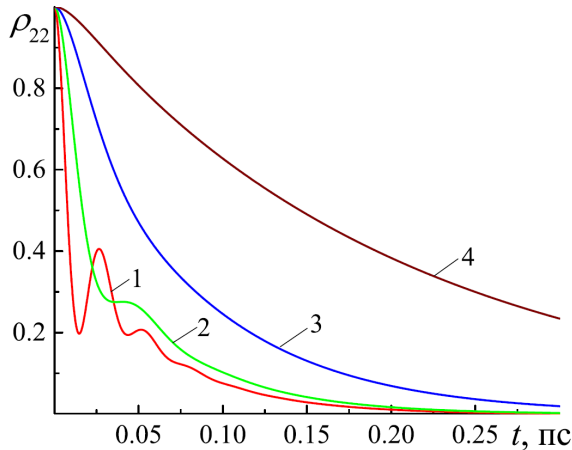


Рис. 3. Кинетика населенности экситонной подсистемы для разных расстояний между КТ и НЧ (обозначения, как на рис. 2)

На рис. 4. представлены результаты расчетов энергии гибридных состояний при разных радиусах R_0 КТ и при фиксированном расстоянии $d = 16$ нм. С ростом R_0 энергия экситона уменьшается, и точка пересечения с дипольной плазмонной модой смещается

в сторону больших радиусов R_1 ядра НЧ. Кроме того, с увеличением радиуса КТ, величина расщепления Раби возрастает и достигает ~ 130 мэВ при $R_0 = 4$ нм. Возрастание энергии плазмон-экситонного взаимодействия с увеличением R_0 приводит к смене релаксационной кинетики населенности экситонного состояния на осцилляционно-релаксационную, как показано на рис. 5.

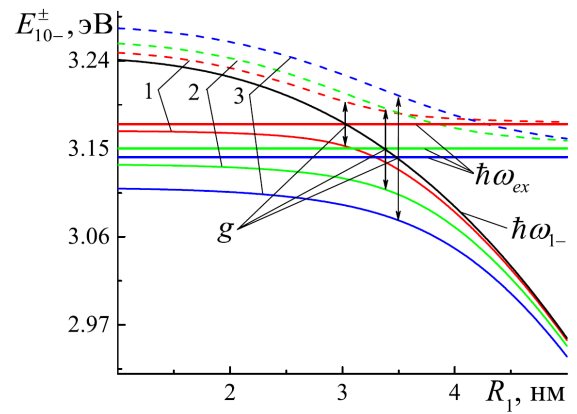


Рис. 4. Зависимость энергии гибридных плазмон-экситонных состояний от радиуса ядра НЧ для разных радиусов КТ $R_0 = 2$ (1), 3 (2), $R_0 = 4$ (3) нм

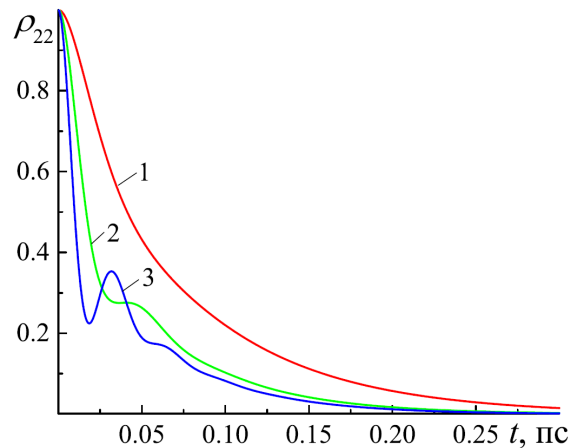


Рис. 5. Кинетика населенности экситонной подсистемы для разных радиусов КТ (обозначения как на рис.4)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные в работе исследования показали, что в зависимости от геометрических характеристик системы «КТ+НЧ» возможны два режима в кинетике обмена энергией электронного возбуждения между КТ и НЧ: чисто релаксационный

и осцилляционно–релаксационный. Варьируя расстояние между КТ и НЧ, а также радиус КТ, можно осуществлять управление кинетическим режимом энергообмена. Выявленные особенности временной зависимости населенности экситонного состояния КТ могут

оказаться полезными с прикладной точки зрения, например при разработке фотоэлектронных устройств на основе КТ и НЧ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект № FSGU-2020-0003.

-
- [1] Huang Q., Chen J., Zhao J., Pan J., Lei W., Zhang Z. // *Nanoscale Research Letters*. 2015. **10**. P. 400.
- [2] Matyushkin L.B., A. Pertsova, V.A. Moshnikov // *Technical Physics Letters*. 2018. **44**, N 4. P. 331.
- [3] Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M. // *Optics and Spectroscopy*. 2020. **128**, N 11. P. 1910.
- [4] Kamaliev A.N., Toropov N.A., Bogdanov K.V., Vartanyan T.A. // *Optics and spectroscopy*. 2018. **124**, N 3. P. 319.
- [5] Pustovit V.N., Shahbazyan T.V. // *J. Chem. Phys.* 2012. **136**. P. 204701.
- [6] Андрианов Е.С., Виноградов А.П., Дорофеенко А.В., Зябловский А.А., Лисянский А.А., Пухов А.А. Квантовая наноплазмоника. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2015.
- [7] De Luca A., Ferrie M., Ravaine S., La Deda M., Infusino M., Rashed A.R., Veltri A., Aradian A., Scaramuzza N. and Strangi G. // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. **22**, N 18. P. 8846.
- [8] Raja W., Bozzola A., Zilio P., Miele E., Panaro S., Wang H., Toma A., Alabastri A., De Angelis F. and Zaccaria R.P. // *Scientific Reports*. 2016. **6**. P. 24539.
- [9] Goliney I.Yu., Sugakov V.I., Valkunas L., Vertsimakha G.V. // *Chem. Phys.* 2012. **404**. P. 116.
- [10] Vlack C.V., Kristensen P.T., Hughes S. // *Phys. Rev. B*. 2012. **85**. P. 075303.
- [11] Kucherenko M.G., Chmereva T.M. // *Optics and Spectroscopy*. 2018. **125**, N 2. P. 173.
- [12] Cao E., Lin W., Sun M., Liang W., Song Y. // *Nanophotonics*. 2018. **7**, N 1. P. 145.
- [13] Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978.
- [14] Федоров А.В., Рухленко И.Д., Баранов А.В., Кручинин С.Ю. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. СПб: Наука, 2011.
- [15] Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009.

Kinetics of energy exchange between a quantum dot and a spherical nanoparticle with a plasmonic shell

F.Yu. Mushin^a, M.G. Kucherenko^b, T.M. Chmereva^c

*Department of Radiophysics and Electronics, Faculty of Physics, Orenburg State University
Orenburg 460018, Russia*

E-mail: ^afedor.mushin@yandex.ru, ^bclibph@yandex.ru, ^cchmereva@yandex.ru

A theoretical study of the dynamics of energy exchange in a two-level system consisting of a spherical nanoparticle with a dielectric core and a metallic shell and a quantum dot in the weak confinement mode is carried out. The system geometric parameters are determined at which the interaction of the Vanier-Mott exciton of a quantum dot with the electric field of localized plasmons of a nanoparticle becomes strong. It is shown that with an increase in the intensity of the plasmon-exciton interaction, the nature of the kinetics of energy transfer between the components of the system changes from aperiodic attenuation to damped oscillations.

PACS: 73.20.Mf, 73.21.La.

Keywords: layered plasmonic nanoparticle, localized plasmon, spherical quantum dot, plasmon–exciton interaction, Rabi splitting.
Received 18 May 2022.

Сведения об авторах

- Мушин Федор Юрьевич — аспирант; тел.: (353) 237-28-40, e-mail: fedor.mushin@yandex.ru.
- Кучеренко Михаил Геннадьевич — доктор. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (353) 237-28-40, e-mail: clibph@yandex.ru.
- Чмерева Татьяна Михайловна — доктор. физ.-мат. наук, доцент, профессор; тел.: (353) 237-28-40, e-mail: chmereva@yandex.ru.