

РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ОТ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ К ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

В.М.Агранович⁺¹⁾, Д.М.Баско^{+*}

⁺ Институт спектроскопии РАН
142092 Троицк, Московская обл., Россия

* Scuola Normale Superiore, I-56126 Pisa, Italy

Поступила в редакцию 11 января 1999 г.

Рассмотрен ферстеровский перенос энергии от возбужденной полупроводниковой квантовой точки к окружающему ее органическому материалу. Мы используем микроскопическое квантовомеханическое описание экситона Ванье – Мотта в квантовой точке и макроскопическое описание органической среды. Как показали расчеты для полупроводников типа II–VI, такой перенос может происходить за время порядка десятков пикосекунд, что существенно меньше времени жизни возбуждения в квантовой точке, когда перенос отсутствует. Таким образом, как и для квантовых ям, рассмотренный механизм переноса энергии может быть достаточно эффективным средством накачки органических источников излучения.

PACS: 71.35.-y

1. Гибридные наноструктуры на основе полупроводниковых и органических материалов с близкими энергиями экситонов [1] были рассмотрены в различных конфигурациях и, как было предсказано, они должны обладать рядом преимуществ по сравнению с традиционными наноструктурами, чисто органическими или чисто неорганическими [1–6]. Эти конфигурации можно разделить на две группы. В первом случае (случай сильной связи) характерные энергии резонансного диполь-дипольного взаимодействия экситонов Ванье – Мотта (в полупроводнике) и экситонов Френкеля (в органике) больше ширины соответствующих уровней, что приводит к появлению нового типа элементарных возбуждений, являющихся когерентной суперпозицией экситонов двух типов [1–3, 6]. Как было показано, в таких системах должны существенно усиливаться нелинейные оптические эффекты.

Во втором случае (случай слабой связи) ширина уровней больше энергии резонансного взаимодействия, что характерно для многих органических веществ. В такой ситуации процессы дефазировки разрушают когерентную суперпозицию экситонных состояний и реализуется некогерентный перенос энергии от подсистемы, в которой диссипативные процессы идут медленно (донор), к подсистеме, в которой диссипация происходит быстро (акцептор), что соответствует ферстеровской картине [7]. Актуальным является случай, когда донором является полупроводниковая часть структуры, акцептором – органическая. Если время переноса меньше или порядка времени жизни экситона Ванье – Мотта, то существенная часть энергии может быть передана от полупроводника органическому веществу. Это даст возможность сочетать сравнительно хорошие транспортные характеристики полупроводников (накачивая их, например, электрически) с высокой способностью к излучению света, свойственной органическим веществам. Расчеты, проведенные для

¹⁾ e-mail: agran@isan.troitsk.ru

плоской геометрии (полупроводниковая квантовая яма, покрытая слоем органического акцептора) [4, 5], показали, что такой перенос энергии действительно может происходить достаточно эффективно.

Одним из типов полупроводниковых наноструктур, активно изучаемых в последнее время, являются также квантовые точки (см. [8] и цитированную там литературу). В настоящей работе мы анализируем ферстеровский перенос энергии от квантовой точки к окружающему ее органическому веществу. Для простоты мы рассматриваем сферическую квантовую точку и при описании экситона Ванье – Мотта используем приближение эффективной массы. Для органической подсистемы вполне удовлетворительным является макроскопическое описание посредством введения диэлектрической проницаемости, поскольку характерные расстояния, на которых изменяются поля в органике, значительно больше межмолекулярных расстояний.

2. Дальнейшее рассмотрение проведено для наноструктуры, в которой квантовая точка в форме шара радиусом R_1 с диэлектрической проницаемостью ϵ окружена концентрическим полупроводниковым барьером с внешним радиусом R_2 с той же диэлектрической проницаемостью, а снаружи барьера – органическим веществом с диэлектрической проницаемостью $\bar{\epsilon}$. В величине ϵ учтен только вклад высших резонансов по отношению к рассматриваемому экситонному резонансу, и мы считаем ее действительной. Величина же $\bar{\epsilon}$ представляет собой полную диэлектрическую проницаемость органического материала и является существенно комплексной.

Общая схема вычисления скорости ферстеровского переноса энергии в гибридной наноструктуре подробно описана в [4, 5]. В обсуждаемом случае скорость такого переноса может быть найдена в результате расчета джоулевых потерь электрического поля, создаваемого экситонной поляризацией квантовой точки в органической среде.

Пусть экситон с энергией $\hbar\omega$ описывается огибающей волновой функцией $\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ и пусть \mathbf{d}^{vc} – матричный элемент электрического дипольного момента между блоховскими функциями валентной зоны и зоны проводимости. Матричный элемент экситонной поляризации в квантовой точке есть

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{d}^{vc} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}) . \quad (1)$$

Соответствующее этой поляризации электрическое поле $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ может быть найдено из уравнения Пуассона для потенциала $\phi(\mathbf{r})$:

$$\epsilon(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = 4\pi \operatorname{div} \mathbf{P}(\mathbf{r}) , \quad (2)$$

где $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon$ при $r < R_2$ и $\epsilon(\mathbf{r}) = \bar{\epsilon}$ при $r > R_2$, с соответствующими граничными условиями при $r = R_2$. Зная электрическое поле, мы можем вычислить мощность, диссипируемую в органическом материале (джоулевы потери) [9]:

$$W = \frac{\omega \operatorname{Im} \bar{\epsilon}(\omega)}{2\pi} \int_{r>R_2} |\mathcal{E}(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} . \quad (3)$$

Отсюда находим, что скорость переноса энергии (обратное время переноса) дается выражением

$$\frac{1}{\tau} = \frac{W}{\hbar\omega} = \frac{\operatorname{Im} \bar{\epsilon}(\omega)}{2\pi\hbar} \int_{r>R_2} |\mathcal{E}(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} . \quad (4)$$

3. В рассматриваемой сферической геометрии состояния электрон-дырочной пары могут быть классифицированы по значениям полного углового момента электрона и дырки. Мы будем предполагать, что электрон-дырочная пара находится в

нижайшем возбужденном состоянии. В этом состоянии полный угловой момент равен нулю, следовательно, функция $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ сферически симметрична и $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}(r)$. Проведем ось z вдоль направления вектора \mathbf{d}^{vc} , для плотности зарядов получим:

$$\rho(r) = -\operatorname{div} \mathbf{P}(r) = -\frac{\partial P(r)}{\partial z} = \rho^{(r)}(r) Y_{10}(\theta). \quad (5)$$

Здесь $Y_{10}(\theta) \propto \cos \theta$ – сферическая функция с $l = 1$, $m = 0$, возникающая при дифференцировании сферически симметричной функции по z . Разлагая потенциал $\phi(\mathbf{r})$ в органическом материале, где заряды отсутствуют, по мультиполям [10], мы видим, что отличным от нуля будет только дипольный член, пропорциональный $Y_{10}(\theta)$. Таким образом, потенциал $\phi(\mathbf{r})$ в органической среде формально совпадает с потенциалом эффективного точечного диполя с дипольным моментом \mathbf{p}^{eff} :

$$\phi(\mathbf{r}) = (\mathbf{p}^{eff} \cdot \mathbf{r}) / \bar{\epsilon} r^3. \quad (6)$$

Вычисления, аналогичные, например, приведенным в [7] (гл. 1), показывают, что

$$\mathbf{p}^{eff} = \frac{3\bar{\epsilon}}{\epsilon + 2\bar{\epsilon}} \int_0^{R_2} P(r) 4\pi r^2 dr. \quad (7)$$

Подставляя поле диполя в (4), получаем

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\operatorname{Im} \bar{\epsilon}}{2\pi \hbar} \int_{r > R_2} |\mathcal{E}(\mathbf{r})|^2 d^3 \mathbf{r} = \frac{1}{\hbar} \frac{4 \operatorname{Im} \bar{\epsilon}}{3\bar{\epsilon}^2 R_2^3} |\mathbf{p}^{eff}|^2. \quad (8)$$

4. Волновая функция экситона $\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ определяется двумя взаимодействиями: (i) потенциалом конфинмента электрона и дырки, который мы будем считать бесконечным при $r > R_1$ и нулевым при $r < R_1$, а также (ii) кулоновским притяжением электрона и дырки. Этим взаимодействиям соответствуют характерные длины: R_1 – радиус квантовой точки и a_B – боровский радиус экситона в макроскопическом трехмерном полупроводнике. Решение двухчастичного уравнения Шредингера при произвольном соотношении R_1 и a_B является достаточно сложной задачей (см., например, [11]), однако ситуация существенно упрощается в двух предельных случаях.

Если $R_1 \gg a_B$ (слабый конфинмент), то расстояние между уровнями в сферической яме много меньше энергии связи трехмерного экситона Ванье – Мотта. В этом случае последний можно считать жесткой частицей, движущейся в сферической яме. Переменные, соответствующие относительно движению электрона и дырки и движению центра масс, эффективно разделяются, и волновая функция факторизуется. При этом

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \chi_0(\mathbf{r}), \quad \chi_0(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi R_1}} \frac{\sin(\pi r / R_1)}{r}. \quad (9)$$

Соответствующий дипольный момент есть

$$\mathbf{p}^{eff} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2R_1}{a_B} \right)^{3/2} \frac{3\bar{\epsilon} d^{vc}}{\epsilon + 2\bar{\epsilon}}. \quad (10)$$

Если же $R_1 \ll a_B$ (сильный конфинмент), то кулоновским взаимодействием вообще можно пренебречь и волновая функция экситона будет просто произведением двух (одинаковых) одночастичных функций электрона и дырки:

$$\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \chi_0(\mathbf{r}_e) \chi_0(\mathbf{r}_h), \quad (11)$$

а соответствующий дипольный момент

$$p^{eff} = 3\bar{\epsilon} d^{vc} / (\epsilon + 2\bar{\epsilon}). \quad (12)$$

Скорости переноса энергии в указанных выше предельных случаях равны

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{96 \operatorname{Im} \bar{\epsilon}}{\pi^2 |\epsilon + 2\bar{\epsilon}|^2} \frac{1}{\hbar} \frac{|d^{vc}|^2}{a_B^3} \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^3 \quad (R_1 \gg a_B), \quad \frac{1}{\tau_2} = \frac{12 \operatorname{Im} \bar{\epsilon}}{|\epsilon + 2\bar{\epsilon}|^2} \frac{1}{\hbar} \frac{|d^{vc}|^2}{R_2^3} \quad (R_1 \ll a_B). \quad (13)$$

Для численной оценки воспользуемся параметрами, типичными для полупроводников из элементов II–VI групп (например, ZnSe) [12] и органических веществ, используемых в подобных экспериментах [13]: $a_B \simeq 50 \text{ \AA}$, $d^{vc} \simeq 12 \text{ Д}$, $\epsilon \simeq 6$, $\bar{\epsilon} \simeq 4 + 3i$. При $R_2 = 1.5 R_1$ эти параметры дают время переноса $\tau_1 \simeq 20 \text{ пс}$, время же τ_2 оказывается еще меньшим. Эта оценка показывает, что время переноса энергии оказывается существенно меньшим, чем время жизни экситона в квантовой точке, определяемое остальными процессами (в полупроводниках типа II–VI – сотни пикосекунд).

Таким образом, рассмотренный выше механизм переноса энергии оказывается, как и в случае квантовых ям [4, 5], достаточно быстрым и позволяет осуществить передачу значительной части энергии от полупроводниковой квантовой точки к окружающим ее органическим молекулам с возможным последующим ее высвечиванием. Возможность же использования электрической накачки квантовых точек (см., например, [14] и цитированную там литературу) делает рассмотренный механизм переноса энергии интересным и для приложений.

Работа поддержана грантом 97-1074 Министерства науки РФ "Физика твердотельных наноструктур".

-
1. V.M.Agranovich, R.Atanasov, and F.Bassani, *Solid State Commun.* **92**, 295 (1994).
 2. V.I.Yudson, P.Reineker, and V.M.Agranovich, *Phys. Rev.* **B 52**, R5543 (1995).
 3. A.Engelmann, V.I.Yudson, and P.Reineker, *Phys. Rev.* **B57**, 1784 (1998).
 4. V.M.Agranovich, G.C.La Rocca, and F.Bassani, *JETP Lett.* **66**, 748 (1997).
 5. D.M.Basko, G.C.La Rocca, F.Bassani, and V.M.Agranovich, *European Physical Journal B* (1999, в печати).
 6. V.M.Agranovich, D.M.Basko, G.C.La Rocca, and F.Bassani, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 9369 (1998).
 7. V.M.Agranovich, M.D.Galanin, *Electronic excitation energy transfer in condensed matter*, North-Holland, Amsterdam, 1982.
 8. U.Woggon and S.V.Gaponenko, *Phys. Stat. Sol. (b)* **189**, 285 (1995).
 9. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М.: Наука, 1982.
 10. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Теория поля*, М.: Наука, 1988).
 11. Y.Z.Hu, M.Lindberg, and S.W.Koch, *Phys. Rev.* **B42**, 1713 (1990).
 12. R.Cingolani, in: *Semiconductors and Semimetals*, vol. 44, p. 163, Academic Press, 1997.
 13. S.R.Forrest, *Chem. Rev.* **97**, 1793 (1997).
 14. L.V.Asryan and R.A.Suris, *IEEE J. Quantum Electron.* **34**, 841 (1998).