

Численное моделирование излучения двухуровневого атома вблизи металлической наночастицы с учетом туннелирования электрона из атома в частицу

С.В.Федорович, И.Е.Проценко

Приведены результаты численного моделирования излучения двухуровневого атома вблизи металлической наночастицы при резонансном взаимодействии излучения с плазмонными модами частицы. Расчеты проводились для разных поляризацій излучения методом дипольной аппроксимации и составным мультипольным методом. Учитывался и оценивался вклад, в зависимости от расстояния между частицей и атомом, нерезонансного процесса туннелирования электрона из двухуровневого атома в частицу, рассчитываемый с помощью квазиклассического приближения. Исследовались сферические частицы разного диаметра (10–100 нм) из золота и серебра. Определены скорости туннелирования электронов и спонтанного распада возбужденного состояния атома. Результаты могут быть использованы при создании наноразмерных плазмонных излучателей, лазеров и фотоприемников.

Ключевые слова: плазмоника, дипольная аппроксимация, метод сложных мультиполей, излучение вблизи частицы, металлическая наночастица.

1. Введение

При экспериментальных исследованиях кремниевых солнечных элементов (СЭ) установлено, что нанесенные на поверхность СЭ поверх слоя диэлектрика (спейсер) металлические наночастицы увеличивают флуоресценцию кремния и, следовательно, генерацию фотоэлектронов. В частности, в [1] максимальное увеличение флуоресценции наблюдалось при толщине спейсера $d = 20–30$ нм, при $d = 10–15$ нм флуоресценция существенно уменьшалась, а при меньшем d снижалась до нуля. С другой стороны, известно, что тушение флуоресценции из-за взаимодействия излучателей вблизи поверхности наночастицы с ее высшими мультипольными модами происходит при расстояниях от излучателей до поверхности наночастицы менее 5 нм [2]. Поэтому мы предположили, что уменьшение флуоресценции в [1] могло быть вызвано, в том числе, туннелированием электронов из полупроводниковой подложки СЭ в наночастицы при данной толщине спейсера. В настоящей работе для выяснения того, насколько туннелирование электрона из возбужденного состояния излучателя в наночастицу может повлиять на флуоресценцию, мы рассмотрели простой случай одного излучателя вблизи наночастицы (рис. 1).

Сферическая наночастица радиусом a из металла (золота или серебра) с диэлектрической проницаемостью ϵ находилась в вакууме в точке с радиус-вектором r_p на некотором расстоянии вдоль оси z от излучателя, например расположенного в точке r_0 атома, с дипольным моментом p , направленным перпендикулярно или параллельно оси z .

С.В.Федорович, И.Е.Проценко. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; ООО «Новые энергетические технологии», Россия, Московская обл., Одинцовский р-н, 143025 Сколково, ул. Новая, 100; e-mail: svf_11@fo.ru

Поступила в редакцию 12 марта 2015 г., после доработки – 21 октября 2015 г.

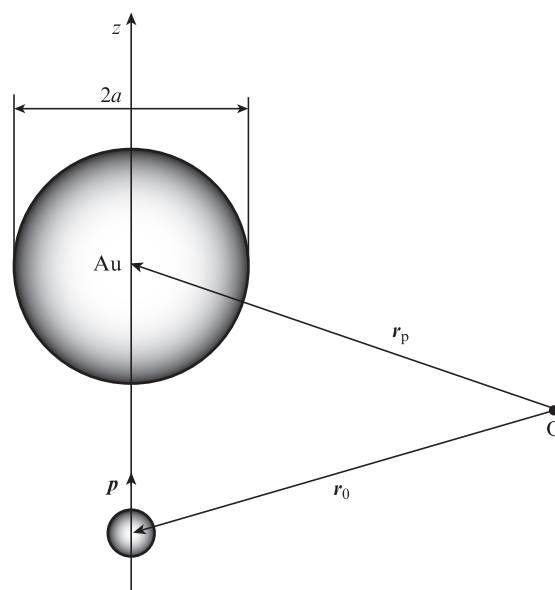


Рис. 1. Рассматриваемая система.

В качестве характеристики излучения системы наночастица–атом использовался квантовый выход излучения

$$q = \Gamma_r / \Gamma, \quad (1)$$

где Γ и Γ_r – соответственно скорости полного и радиационного затухания возбужденного состояния атома вблизи наночастицы. Для определения q мы использовали два численных метода: метод дипольной аппроксимации [3] и составной мультипольный метод [4] с учетом поправок на туннелирование электрона из возбужденного состояния атома в наночастицу и соответствующей безызлучательной потери им энергии. Необходимо добавить, что положительный заряд атома, возникающий сразу после туннелирования, компенсируется затем обратным туннелиро-

ванием электрона из наночастицы в основное состояние атома.

Ниже определим, на каком расстоянии туннелирование вносит существенные изменения в величину квантового выхода излучения, полученную двумя методами расчета.

2. Описание излучения атома вблизи наночастицы методом дипольной аппроксимации

Для описания электрического поля металлической частицы с дипольным моментом \mathbf{p} вводится функция Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ [3]. Она является тензором и связывает электрический диполь с дипольным моментом \mathbf{p} , находящийся в точке \mathbf{r}' , и его поле \mathbf{E} в точке \mathbf{r} :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\mathbf{p}(\mathbf{r}'), \quad (2)$$

где

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p)\alpha(\omega)\varepsilon_0 G^0(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}'); \quad (3)$$

ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума; $G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – функция Грина в свободном пространстве (в отсутствие частицы) [5, 6],

$$G_{ij}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(k^2 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \delta_{ij} + \delta_{ij} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \right) \frac{\exp(ikR)}{4\pi\varepsilon_0 R}; \quad (4)$$

$k = \omega/c$ – волновое число излучения; R – расстояние между центром частицы и атомом; x_i и $x_j - i$ -я и j -я координаты в выбранной системе координат; \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_j – единичные векторы, сонаправленные с осями координат; $i, j = 1, 2, 3$; c – скорость света в вакууме;

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)}{1 - i(k^3/6\pi)\alpha_0(\omega)} \quad (5)$$

– поляризуемость частицы;

$$\alpha_0(\omega) = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \quad (6)$$

– квазистатическая поляризуемость наночастицы; $\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость материала наночастицы.

Выражения для отношений скоростей Γ (без учета туннелирования электрона) и Γ_r потерь атома вблизи наночастицы к скорости Γ^0 его радиационных потерь в свободном пространстве имеют вид [7, 8]

$$\frac{\Gamma}{\Gamma^0} = 1 + \frac{6\pi\varepsilon_0}{k^3} \text{Im}[\boldsymbol{\mu} G^0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_p)\alpha(\omega)\varepsilon_0 G^0(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_0)\boldsymbol{\mu}], \quad (7)$$

$$\frac{\Gamma_r}{\Gamma^0} = \frac{\Gamma}{\Gamma^0} - \frac{\Gamma_{nr}}{\Gamma^0} = \frac{\Gamma}{\Gamma^0} - \frac{\omega\varepsilon_0}{2} \left[\text{Im}\alpha(\omega) - \frac{k^3}{6\pi} |\alpha(\omega)|^2 \right] \times |G^0(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_0)\mathbf{p}|^2, \quad (8)$$

где $\boldsymbol{\mu}$ – единичный вектор, сонаправленный с вектором \mathbf{p} ; Γ_{nr} – скорость нерадиационных потерь.

Используя соотношения (3)–(8), можно получить выражения для полных и радиационных потерь при разных направлениях дипольного момента атома – параллельных (индекс \parallel) и перпендикулярных (индекс \perp) оси z системы координат:

$$\frac{\Gamma_{\perp}}{\Gamma^0} = 1 + \frac{3k^3}{2\pi} \text{Im} \left\{ \alpha(\omega) \exp(2ikz) \left[\frac{1}{(kz)^6} + \frac{1}{i(kz)^5} + \frac{-1}{(kz)^4} \right] \right\}, \quad (9)$$

$$\frac{\Gamma_{\parallel}}{\Gamma^0} = 1 + \frac{3k^3}{8\pi} \text{Im} \left\{ \alpha(\omega) \exp(2ikz) \left[\frac{1}{(kz)^2} + \frac{1}{i(kz)^3} + \frac{1}{(kz)^6} + \frac{1}{i(kz)^5} + \frac{-1}{(kz)^4} \right] \right\}, \quad (10)$$

$$\frac{\Gamma_{r\perp}}{\Gamma^0} = 1 + \frac{k^6}{4\pi^2} |\alpha(\omega)|^2 \left[\frac{1}{(kz)^6} + \frac{1}{(kz)^4} \right] + \frac{k^3}{\pi} \text{Re}\alpha(\omega) \frac{1}{(kz)^3}, \quad (11)$$

$$\frac{\Gamma_{r\parallel}}{\Gamma^0} = 1 + \frac{k^6}{16\pi^2} |\alpha(\omega)|^2 \left[\frac{1}{(kz)^6} - \frac{1}{(kz)^4} \right] - \frac{k^3}{2\pi} \text{Re}\alpha(\omega) \frac{1}{(kz)^3}. \quad (12)$$

3. Описание излучения атома вблизи наночастицы мультипольным методом

Данный метод учитывает не только дипольный, но и все высшие мультипольные моменты колебаний электронной плотности наночастицы. Суть его заключается в том, что все пространство разделяется на области (домены), в которых диэлектрическая функция считается постоянной. Суммарное поле в любой точке является суперпозицией полей от доменов, окружающих данную точку [9].

Поле в каждой области пространства определяется путем решения скалярных уравнений Гельмгольца для компонент электрического и магнитного полей:

$$(\nabla^2 + k^2)\mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0, \quad (13)$$

$$(\nabla^2 + k^2)\mathbf{H}(\mathbf{r}) = 0.$$

Компоненты \mathbf{E} и \mathbf{H} представляются в виде произведений

$$f_{nm}(\mathbf{r}) = b_n(kR) Y_n^m(\vartheta, \varphi), \quad (14)$$

где $\mathbf{r} = \{R, \vartheta, \varphi\}$ – совокупность трех координат сферической системы координат. Векторы электрического и магнитного полей \mathbf{E} и \mathbf{H} определяются в виде суммы по всем доменам – $\sum_j a_j f_j$. Параметры a_j находятся из граничных условий на границах доменов:

$$\begin{aligned} \mathbf{n}(\mathbf{r}_k) \times [\mathbf{E}_i(\mathbf{r}_k) - \mathbf{E}_j(\mathbf{r}_k)] &= 0, \\ \mathbf{n}(\mathbf{r}_k) \times [\mathbf{H}_i(\mathbf{r}_k) - \mathbf{H}_j(\mathbf{r}_k)] &= 0, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}_k) \times [\varepsilon_i(\mathbf{r}_k)\mathbf{E}_i(\mathbf{r}_k) - \varepsilon_j(\mathbf{r}_k)\mathbf{E}_j(\mathbf{r}_k)] = 0,$$

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}_k) \times [\varepsilon_i(\mathbf{r}_k)\mathbf{H}_i(\mathbf{r}_k) - \varepsilon_j(\mathbf{r}_k)\mathbf{H}_j(\mathbf{r}_k)] = 0,$$

где $\mathbf{n}(r_k)$ – единичный вектор нормали к границе раздела доменов в точке r_k ; \mathbf{E}_i и \mathbf{H}_i – векторы электрического и магнитного полей i -го домена; ϵ_i – диэлектрическая функция в i -м домене.

4. Учет вклада туннелирования

Скорость Γ_t туннелирования электрона из возбужденного состояния атома в наночастицу можно определить как частоту ν пространственных колебаний электрона в определенном энергетическом состоянии, умноженную на вероятность W туннелирования электрона:

$$\Gamma_t = \nu W. \tag{16}$$

Схема энергетических состояний атома и наночастицы показана на рис.2. Атом представлен в виде квантовой ямы с двумя уровнями с энергиями E_0 и E_1 , имеющей ширину h , высоту V и ширину l барьера между наночастицей и атомом; E_F – уровень Ферми металлической частицы. Частота колебаний электрона в яме определяется [10] выражением

$$\nu = \frac{\sqrt{m} h}{\sqrt{2E_c}}, \tag{17}$$

где m – масса электрона, а E_c – его энергия.

Коэффициент прохождения электрона через потенциальный барьер между атомом и наночастицей [9]

$$D = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m[-E_c + U(x)]} dx\right\}, \tag{18}$$

где $U(x)$ – высота потенциального барьера в присутствии частицы. Если принять во внимание силы изображения, то

$$U(x) = V - \frac{e^2}{4|l-x|}, \tag{19}$$

где V – высота барьера, указанная на рис.2; x – координата электрона; e – его заряд. Если переместить начало отсчета в начало потенциального барьера, то нижний предел интегрирования $x_1 = 0$, а верхний определяется из выражения

$$E_c = V - \frac{e^2}{4|l-x_2|}. \tag{20}$$

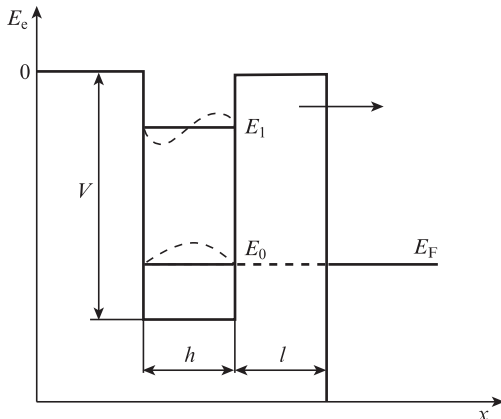


Рис.2. Схема энергетических состояний атома (слева) и наночастицы (справа).

В результате вычислений с учетом (19), (20) показатель экспоненты в (18) есть

$$\begin{aligned} & -\frac{2}{\hbar} \int_0^{x_2} \sqrt{2m\left(-E_c + V - \frac{e^2}{4|l-x|}\right)} dx \\ & = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m} \sqrt{V-E_c} \left[\sqrt{\frac{l}{2}} \frac{\beta}{V-E_c} - \sqrt{\frac{l}{4}} \sqrt{l + \frac{\beta}{V-E_c}} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{\beta}{2(V-E_c)} \ln\left(\frac{\beta}{V-E_c} + \sqrt{\frac{2\beta}{V-E_c}}\right) - \frac{\beta}{2(V-E_c)} \right] \\ & \quad \times \ln\left(1 + \sqrt{l + \frac{\beta}{V-E_c}}\right), \end{aligned} \tag{21}$$

где $\beta = e^2/4$. Подставляя (21) в (18), получаем, что

$$\begin{aligned} W & = \left[\frac{\beta l(V-E_c) + \sqrt{2\beta l(V-E_c)}}{1 + \sqrt{l + \beta/(V-E_c)}} \right]^{(1/\hbar)\sqrt{2m}\beta l\sqrt{4(V-E_c)}} \\ & \quad \times \exp\left\{\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m} \left[\frac{\beta}{\sqrt{2(V-E_c)}} - \sqrt{\frac{l}{4}} \sqrt{l(V-E_c) + \beta} \right]\right\}. \end{aligned} \tag{22}$$

Для вероятности туннелирования с уровня с E_1 вместо E_c надо подставить в (22) E_1 , вычисляемое из допущения $E_0 = E_F$.

Скорость спонтанного излучения атома в отсутствие частицы [11]

$$\Gamma^0 = \frac{4}{3} \frac{\omega^3 p_0^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c^3}, \tag{23}$$

где

$$p_0 = \int \psi_1^*(\mathbf{r}) e r \psi_0(\mathbf{r}) d^3r \tag{24}$$

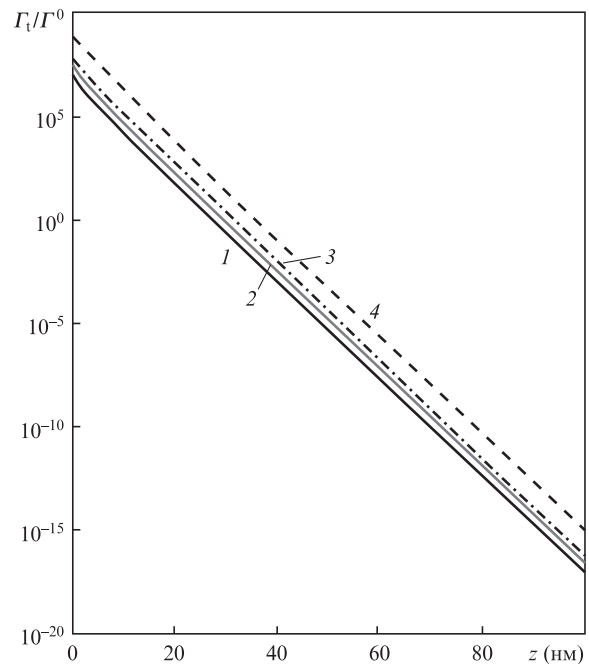


Рис.3. Расчетные зависимости отношения скорости туннелирования к скорости спонтанного излучения атома в отсутствие наночастицы от расстояния между наночастицей и атомом при $U = 6.25 \times 10^{-19}$ Дж, $E_F = 3.43 \times 10^{-19}$ Дж, $h = 10^{-9}$ м, $\omega = 3.7 \times 10^{15}$ (1), 2.5×10^{15} (2), 1.9×10^{15} (3) и 0.75×10^{15} Гц (4).

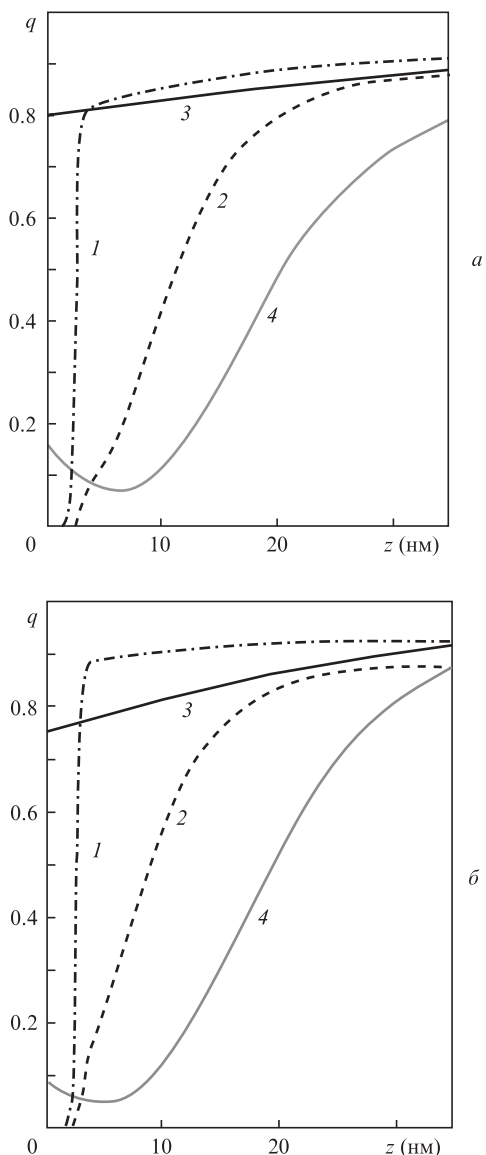


Рис.4. Квантовый выход излучения атома в зависимости от расстояния z от золотой ($\lambda = 650$ нм, $\epsilon = -12.99 + i1.09$, $a = 40$ нм) (а) и серебряной ($\lambda = 354$ нм, $\epsilon = -2.03 + i0.6$, $a = 40$ нм) (б) наночастиц. Использовался метод дипольной аппроксимации с учетом (1, 2) и без учета (3, 4) вклада тунnelирования при направлениях поляризации атома вдоль (1, 3) и перпендикулярно (2, 4) оси z .

– дипольный момент перехода атома с уровня с E_1 на уровень с E_0 ; ψ_0 и ψ_1 – волновые функции электрона в квантовой яме на уровнях с E_0 и E_1 соответственно [10].

На рис.3 приведены зависимости отношения скорости тунnelирования Γ_t к скорости спонтанного излучения Γ^0 от расстояния между наночастицей и атомом. Из формул (7) и (8) можно определить скорость Γ_{nr} нерадиационных потерь атома без учета эффекта тунnelирования. С учетом вклада тунnelирования Γ_{nr} заменяется на

$$\Gamma_{nr}^1 = \Gamma_{nr} + \Gamma_t, \tag{25}$$

поэтому квантовый выход излучения

$$q = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_t^1}. \tag{26}$$

На рис.4 и 5 представлены зависимости квантового выхода от расстояния между наночастицей и атомом, по-

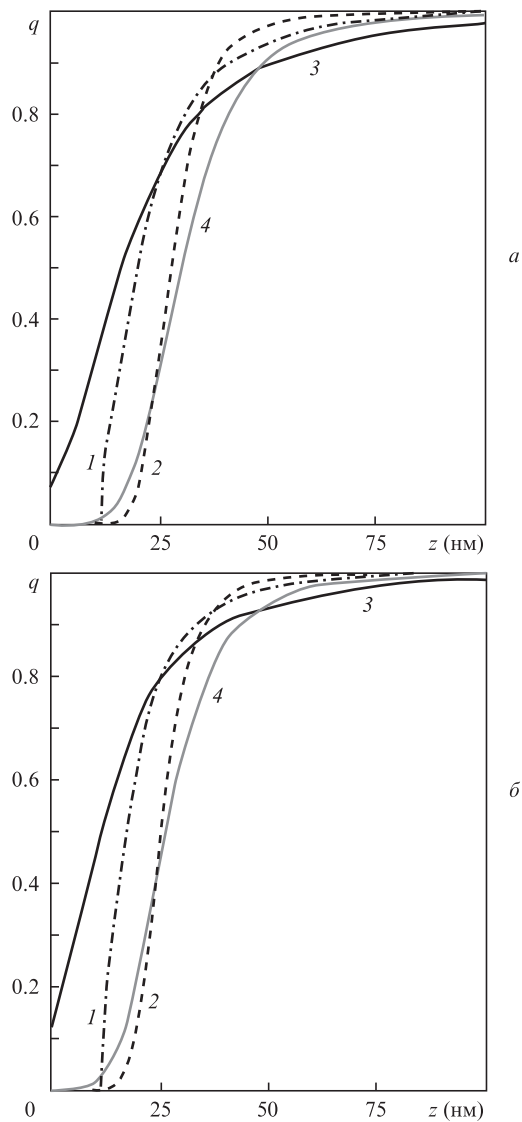


Рис.5. То же, что и на рис.4, при использовании мультипольного метода.

лученные с помощью двух численных методов, с учетом тунnelирования при различных поляризациях излучающего атома для золотой или серебряной наночастицы. Видно, что учет множества мультипольных мод значительно влияет на квантовый выход и дает более точный результат, чем при учете только дипольной моды. При этом оба метода не учитывают эффекта тунnelирования, который вносит существенный вклад при небольших расстояниях между атомом и частицей. Данный вклад можно обнаружить, построив зависимость от расстояния z между атомом и частицей отношения скорости нерадиационных потерь с учетом тунnelирования $\Gamma_{nr} + \Gamma_t$ к скорости нерадиационных потерь без учета тунnelирования Γ_{nr} (рис.6). Видно, что вклад тунnelирования становится заметным на расстояниях между атомом и частицей около 10–15 нм и зависит от радиуса частицы.

5. Заключение

Моделирование электромагнитного взаимодействия между наночастицей и излучающим двухуровневым атомом с помощью двух методов показывает, что учет высших мультиполей качественно и количественно влияет на

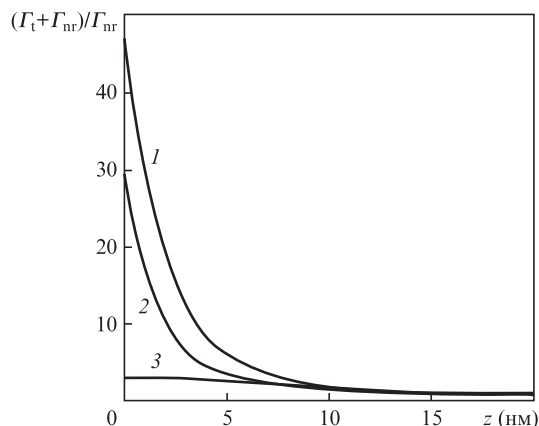


Рис.6. Отношение скорости нерadiационных потерь с учетом вклада туннелирования к скорости нерadiационных потерь без учета туннелирования в зависимости от расстояния z между атомом и частицей. В расчете использовалась золотая частица ($\lambda = 650$ нм, $\epsilon = -12.99 + i1.09$) с радиусами 80 (1), 40 (2) и 10 нм (3). Скорости нерadiационных потерь рассчитаны методом дипольной аппроксимации. Атом поляризован перпендикулярно оси z .

квантовый выход излучения атома. Пренебрежение вкладом высших мод влечет за собой неточность расчетов. Эффект туннелирования электрона из возбужденного состояния атома в наночастицу с последующей безызлучательной релаксацией энергии электрона оказывает сильное влияние на квантовый выход излучения атома при небольших расстояниях между частицами. Из приведенных рисунков видно, что эффект туннелирования вносит бо-

лее существенный вклад в случае расчета с учетом только дипольной моды колебаний электронной плотности наночастицы. При расчете с учетом высших мультиполей вклад туннелирования не так сильно заметен. Скорость туннелирования начинает вносить заметный вклад на расстояниях от атома до поверхности наночастицы менее 15 нм. При этом скорость туннелирования не зависит от размера частицы и поляризации излучения. Этим можно объяснить результаты экспериментов с СЭ, когда флуоресценция из кремниевого СЭ с покрытием, содержащим металлические наночастицы, существенно уменьшалась, если толщина диэлектрического слоя (спейсера) между поверхностью СЭ и слоем наночастиц была менее 10–15 нм.

1. Усков А.В., Проценко И.Е., Рудой В.М., Дементьева О.В., Leveque G., Corbett B., O'Reily E.P. *Тезисы докладов участников второго Международного форума по нанотехнологиям* (М., 2009), с. 94–96.
2. Guzatov D.V., Klimov V.V. *Chem. Phys. Lett.*, **412**, 341 (2005).
3. Carminati R., Greffet J.-J., Henkel C., Vigoureux J.M. *Opt. Commun.*, **261**, 368 (2006).
4. Pascal A., Palash B. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 113002 (2006).
5. Van Bladel J. *Singular Electromagnetic Fields and Sources*, Clarendon (Oxford, 1991).
6. Yaghjian A.D. *Proc. IEEE*, **68**, 248 (1980).
7. Chance R.R., Prock A., Sylbey R. *Adv. Chem. Phys.*, **37**, 1 (1978).
8. Agarwal G.S. *Phys. Rev. B*, **12**, 1475 (1975).
9. Schuck P.J. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 017402 (2005).
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Квантовая механика* (М.: Наука, 1988).
11. Allen L., Aberly J.H. *Optical Resonance and Two-level Atoms* (New York: Wiley, 1975).