

금속나노립자-반도체량자점-금속나노립자혼합계의 광학적응답에 미치는 플라즈몬효과

고명철, 김남철

금속나노립자(MNP)들과 반도체량자점(SQD)들에 기초한 나노혼합구조들은 물리학, 화학, 의학을 비롯한 많은 과학분야에서 관심을 끌고있다.[1] 특히 반도체량자점의 엑시톤과 금속나노립자의 국부화된 표면플라즈몬들사이의 호상작용은 플렉시톤을 형성하여 플라즈몬을 통한 회수터공진에에너지수송, 열소동에 의한 줄-겔의 형성 등 많은 흥미있는 현상들을 나타낸다.[2] 반도체량자점에서의 엑시톤과 금속나노립자에서의 표면플라즈몬마당은 먼거리쿨롱호상작용을 통하여 호상작용하는데 그것은 량자점들과 금속나노립자들사이의 거리에 크게 관계된다.

나노재료에 대한 연구들에서 광학적통로들사이의 파노간섭에 의하여 일어나는 에네르기흡수스펙트럼에서의 파노효과에 많은 관심이 돌려지고있다.[3] 또한 단일포톤3극소자나 량자스위치의 제작[4]에서 엑시톤과 플라즈몬과의 호상작용물립새를 반드시 해명하여야 한다. 그러나 반도체량자점과 금속나노립자사이의 결합효과의 역할에 대하여 많이 알려지지 않는았다. 려기된 전자상태들은 금속에서 전자상태들의 련속체로 되는 플라즈몬나노립자들의 표면에 충분히 가까운것으로 본다.

선행연구[5]에서는 두준위량자점과 금속나노립자로 이루어진 계들에서 에네르기흡수의 파노효과, 광학적쌍안정성, 플렉시톤의 발생, 전자기유도투명성과 같은 특성들을 보여주었다. 오늘날 다립자계나 다준위량자점을 가진 나노혼합계의 광학적특성들에 대한 연구[6]가 활발해지고있다. 더우기 금속나노립자-반도체량자점-금속나노립자혼합계에서 에네르기흡수가 연구되었는데[7] 거기서는 공진기량자전기력학과 정준형식에 기초한 파노상관효과를 논의하였다.

우리는 립자사이거리에 의존하는 에네르기흡수와 같은 광학적응답에 대한 플라즈몬-엑시톤-플라즈몬결합효과를 광학적마스터방정식방법에 기초한 반고전근사를 리용하여 리론적으로 고찰하였다.

1. 리론적모형과 풀이

반경이 r 인 구모양의 SQD와 반경이 각각 a_1, a_2 인 금속나노립자들로 이루어진 나노혼합계가 유전률이 ϵ_e 인 재료속에 있다고 하자.(그림 1) 이때 금속나노립자와 반도체량자점의 립자사이거리를 각각 R_1, R_2 로 표시하였다. 편극된 외부마당 $E = E_0 \cos \omega t$ 가 작용할 때 바닥상태 $|1\rangle$ 과 려기상태 $|2\rangle$ 를 가지는 두준위량자점을 고찰한다. 려기자에에너지가 $\hbar\omega_0$, 이행2중극모멘트는 μ , 유전률은 ϵ_s 인 두준위량자점을 밀도행렬형식론으로 취급한다. 또한 금속나노립자들을 유전함수가 각각 $\epsilon_{M,1}(\omega), \epsilon_{M,2}(\omega)$ 인 고전적인 구형유전립자로 취급한다.

a_1, a_2 는 금속나노립자들의 반경이고 R_1, R_2 는 반도체량자점과 금속나노립자들사이의

거리이다. $\epsilon_e, \epsilon_s, \epsilon_{M,1}, \epsilon_{M,2}$ 는 배경매질, 반도체량자점과 금속나노립자들의 유전율이다.

두준위량자점의 하밀토니안은[5]

$$H_{\text{SQD}} = \hbar\omega_0 \hat{a}^\dagger \hat{a} - \mu E_{\text{SQD}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (1)$$

과 같다. 여기서 \hat{a} 와 \hat{a}^\dagger 은 럡자점에 대한 러기자소멸 및 발생연산자이다. E_{SQD} 는 외부마당 E 와 금속나노립자들의 분극에 의하여 유도된 마당 $E_{M,1}$ 과 $E_{M,2}$ 로 이루어진 반도체량자점의 중심에서의 전기마당이다.

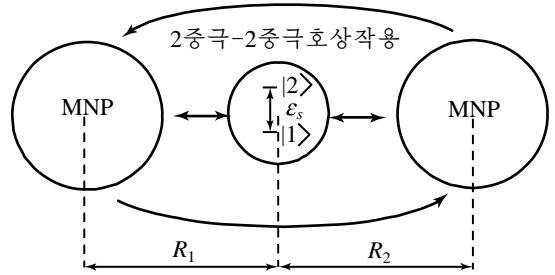


그림 1. 금속나노립자-반도체량자점-금속나노립자로 된 나노혼합계의 구조

따라서 반도체량자점에 작용하는 전체 마당은 $E_{\text{SQD}} = \frac{1}{\epsilon_{\text{유.호.}s}} (E + E_{M,1} + E_{M,2})$ 인데 여

기서 $\epsilon_{\text{유.호.}s} = \frac{2\epsilon_e + \epsilon_s}{3\epsilon_e}$ 는 반도체량자점에서의 차폐인자이고 $E_{M,j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_e} \frac{s_\alpha P_{\text{MNP},j}}{R_j^3} (j=1, 2)$

는 금속나노립자로부터 반도체량자점에 작용하는 마당이다. s_α 는 2중극모멘트 μ 가 z 축에 평행(수직)일 때 2(-1)로 된다. 2중극마당 $P_{\text{MNP},j} = (4\pi\epsilon_e) a_j^3 \gamma_j(\omega) E_{\text{MNP},j}$ 는 금속나노립자들의 표면에 유도된 전하들로부터 산생되고 반도체량자점에 의한 전체 마당에 관계된

다. 여기서 $\gamma_j(\omega) = \frac{\epsilon_{M,j}(\omega) - \epsilon_e}{2\epsilon_e + \epsilon_{M,j}(\omega)} (j=1, 2)$ 는 금속나노립자들의 분극률이다.

금속나노립자들에 작용하는 전체 마당은 다음과 같다.

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{MNP},1} &= E + \frac{s_\alpha P_{\text{SQD}}}{4\pi\epsilon_e \epsilon_{\text{유.호.}s} R_1^3} + \frac{s_\alpha P_{\text{MNP},2}}{4\pi\epsilon_e \epsilon_{\text{유.호.}M,2} (R_1 + R_2)^3} \\ E_{\text{MNP},2} &= E + \frac{s_\alpha P_{\text{SQD}}}{4\pi\epsilon_e \epsilon_{\text{유.호.}s} R_2^3} + \frac{s_\alpha P_{\text{MNP},1}}{4\pi\epsilon_e \epsilon_{\text{유.호.}M,1} (R_1 + R_2)^3} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

2중극마당은 $P_{\text{SQD}} = \mu(\rho_{21} + \rho_{12})$ 로서 밀도행렬의 비대각선원소들에 의하여 정해진다.

이 관계식들을 리용하여 파라메터 Ω 와 G 를 정의하는데 그것은 외부마당과 금속나노립자들의 2중극모멘트와 관련되는 규격화된 라비주파수와 반도체량자점과 금속나노립자들사이의 호상작용을 나타낸다.

$$\Omega = \frac{E_0 \mu}{2\hbar \epsilon_{\text{유.호.}s}} \left(1 + \frac{\frac{s_\alpha a_1^3 \gamma_1}{R_1^3} \left(1 + \frac{s_\alpha a_2^3 \gamma_2}{\epsilon_{\text{유.호.}M,2} (R_1 + R_2)^3} \right)}{1 - \frac{s_\alpha^2 a_1^3 a_2^3 \gamma_2 \gamma_1}{\epsilon_{\text{유.호.}M,1} \epsilon_{\text{유.호.}M,2} (R_1 + R_2)^6}} + \frac{\frac{s_\alpha a_2^3 \gamma_2}{R_2^3} \left(1 + \frac{s_\alpha a_1^3 \gamma_1}{\epsilon_{\text{유.호.}M,1} (R_1 + R_2)^3} \right)}{1 - \frac{s_\alpha^2 a_1^3 a_2^3 \gamma_2 \gamma_1}{\epsilon_{\text{유.호.}M,1} \epsilon_{\text{유.호.}M,2} (R_1 + R_2)^6}} \right)$$

$$G = \frac{s_\alpha^2 \mu^2}{4\pi\epsilon_e \hbar \epsilon_{\text{유.호.}s}^2} \left(\frac{\frac{a_1^3 \gamma_1}{R_1^3} \left(\frac{1}{R_1^3} + \frac{s_\alpha a_2^3 \gamma_2}{\epsilon_{\text{유.호.}M,2} R_2^3 (R_1 + R_2)^3} \right)}{1 - \frac{s_\alpha^2 a_1^3 a_2^3 \gamma_2 \gamma_1}{\epsilon_{\text{유.호.}M,1} \epsilon_{\text{유.호.}M,2} (R_1 + R_2)^6}} + \frac{\frac{a_2^3 \gamma_2}{R_2^3} \left(\frac{1}{R_2^3} + \frac{s_\alpha a_1^3 \gamma_1}{\epsilon_{\text{유.호.}M,1} R_1^3 (R_1 + R_2)^3} \right)}{1 - \frac{s_\alpha^2 a_1^3 a_2^3 \gamma_2 \gamma_1}{\epsilon_{\text{유.호.}M,1} \epsilon_{\text{유.호.}M,2} (R_1 + R_2)^6}} \right)$$

여기서 $\varepsilon_{\text{유효}M,1} = \frac{2\varepsilon_e + \varepsilon_{M,1}(\omega)}{3\varepsilon_e}$, $\varepsilon_{\text{유효}M,2} = \frac{2\varepsilon_e + \varepsilon_{M,2}(\omega)}{3\varepsilon_e}$ 이다.

파라미터 Ω 와 G 를 받아들이는 때 다음과 같은 간단한 형식으로 쓸수 있다.

$$\frac{\gamma_1 \left(1 + \frac{s_\alpha a_2^3 \gamma_2}{\varepsilon_{\text{유효}M,2} (R_1 + R_2)^3} \right)}{1 - \frac{s_\alpha^2 a_1^3 a_2^3 \gamma_2 \gamma_1}{\varepsilon_{\text{유효}M,1} \varepsilon_{\text{유효}M,2} (R_1 + R_2)^6}} = K'_1 + iK''_1, \quad \frac{\gamma_1 \left(\frac{1}{R_1^3} + \frac{s_\alpha a_2^3 \gamma_2}{\varepsilon_{\text{유효}M,2} R_2^3 (R_1 + R_2)^3} \right)}{1 - \frac{s_\alpha^2 a_1^3 a_2^3 \gamma_2 \gamma_1}{\varepsilon_{\text{유효}M,1} \varepsilon_{\text{유효}M,2} (R_1 + R_2)^6}} = L'_1 + iL''_1,$$

$$\frac{\gamma_2 \left(1 + \frac{s_\alpha a_1^3 \gamma_1}{\varepsilon_{\text{유효}M,1} (R_1 + R_2)^3} \right)}{1 - \frac{s_\alpha^2 a_1^3 a_2^3 \gamma_2 \gamma_1}{\varepsilon_{\text{유효}M,1} \varepsilon_{\text{유효}M,2} (R_1 + R_2)^6}} = K'_2 + iK''_2, \quad \frac{\gamma_2 \left(\frac{1}{R_2^3} + \frac{s_\alpha a_1^3 \gamma_1}{\varepsilon_{\text{유효}M,1} R_1^3 (R_1 + R_2)^3} \right)}{1 - \frac{s_\alpha^2 a_1^3 a_2^3 \gamma_2 \gamma_1}{\varepsilon_{\text{유효}M,1} \varepsilon_{\text{유효}M,2} (R_1 + R_2)^6}} = L'_2 + iL''_2$$

밀도행렬원소들의 느리게 변하는 부분 $\rho_{12} = \tilde{\rho}_{12} e^{i\omega_2 t}$ 과 $\rho_{21} = \tilde{\rho}_{21} e^{-i\omega_2 t}$ 을 받아들이고 반도체량자점의 하밀토니안을 다음과 같이 다시 쓴다.

$$\hat{H}_{\text{SQD}} = \hbar \omega_0 \hat{a}^\dagger \hat{a} - \hbar \{ (\Omega + G \tilde{\rho}_{21}) e^{-i\omega t} + (\Omega^* + G^* \tilde{\rho}_{12}) e^{i\omega t} \} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$$

우의 관계식들에 기초하여 밀도행렬방정식들을 얻은 다음 완화상태에서 그 방정식들의 풀이로부터 나노립자들의 에네르기 흡수를 논의할수 있다.

$Q_{\text{SQD}} = \hbar \omega_0 \rho_{22} / \tau_0$ 은 반도체량자점에서의 에네르기 흡수율이다. 금속나노립자들에 의하여 흡수되는 에네르기를 계산하기 위하여 체적적분의 시간평균 $Q_{\text{MNP}} = \int j \cdot E dv$ 를 취하는데 여기서 j 는 전류밀도이고 E 는 금속나노립자들안에서의 전기마당이다.

따라서 금속나노립자들에서의 에네르기 흡수율을 다음과 같이 얻을수 있다.

$$Q_{\text{MNP},j} = 2\pi \varepsilon_B \omega a_j^3 \text{Im} \left[\frac{\gamma_j}{\varepsilon_{\text{유효}M,j}^*} \right] (E_{Cj}^2 + E_{Sj}^2) \quad (j=1, 2)$$

여기서

$$E_{Cj} = E_0 + \frac{s_\alpha \mu A}{2\pi \varepsilon_B \varepsilon_{\text{유효}S} R_2^3} + \frac{s_\alpha a_1^3}{\varepsilon_{\text{유효}M,1} (R_1 + R_2)^3} \left(E_0 K'_j + \frac{s_\alpha \mu A}{2\pi \varepsilon_B \varepsilon_{\text{유효}S}} L'_j + \frac{s_\alpha \mu B}{2\pi \varepsilon_B \varepsilon_{\text{유효}S}} L''_j \right)$$

이고

$$E_{Sj} = \frac{s_\alpha \mu B}{2\pi \varepsilon_B \varepsilon_{\text{유효}S} R_2^3} - \frac{s_\alpha a_1^3}{\varepsilon_{\text{유효}M,1} (R_1 + R_2)^3} \left(E_0 K''_j - \frac{s_\alpha \mu B}{2\pi \varepsilon_B \varepsilon_{\text{유효}S}} L'_j + \frac{s_\alpha \mu A}{2\pi \varepsilon_B \varepsilon_{\text{유효}S}} L''_j \right)$$

이다.

2. 결과와 이론적해석

우리는 세기가 $I = 1 \text{ kW/cm}^2$ 인 강한 마당에서 플렉시톤의 형성을 통하여 나노립자들의 에네르기 흡수율에 대한 플라즈몬-엑시톤-플라즈몬결합효과를 수값적으로 논의하였다. 여기서 반경이 $a = 0.65 \text{ nm}$ 인 반도체량자점은 유전율이 $\varepsilon_S = 6.0$ 인 두준위구조를 가지

고 금속나노립자들은 선행연구[5]로부터 주어진 체적유전률 $\epsilon_M(\omega)$ 를 가지는 금나노립자들이다. 순수한 엑시톤의 려기자에너지는 2.5eV로서 금나노립자의 표면플라즈몬공진에 가깝다.

먼저 어느 한 금속나노립자와 반도체량자점사이의 립자간거리를 13nm로 고정시키고 다른 립자간거리가 7, 10, 13nm로 변화될 때 탈조량 $\omega - \omega_0$ 에 따르는 금속나노립자와 반도체량자점에서의 에네르기흡수률을 론의하였다.(그림 2) 그림 2의 ㄱ)에서 에네르기흡수률봉우리의 높이는 립자간거리가 증가할 때 낮아지는데 이것은 반도체량자점으로부터 금속나노립자어로의 회수터공진에네르기수송률이 작아진다는것을 의미한다. 이것은 엑시톤-플라즈몬결합이 립자간거리에 의존하기때문이다. 특히 립자간거리가 7nm일 때 에네르기흡수률곡선에서는 쌍봉우리가 나타나는데 이것은 금속나노립자의 광학적쌍안정성을 보여준다. 또한 간섭효과에 의하여 특정한 주파수에서 에네르기흡수률이 령으로 되는 일반적인 선행파노효과도 찾아볼수 있다. 그림 2의 ㄴ)로부터 반도체량자점의 에네르기흡수률의 비대칭성을 알수 있는데 에네르기흡수률은 반도체량자점의 특성주파수와 같은 주파수에서 최대값을 가진다. 비대칭성은 립자간거리의 차이가 클수록 심하게 나타난다.

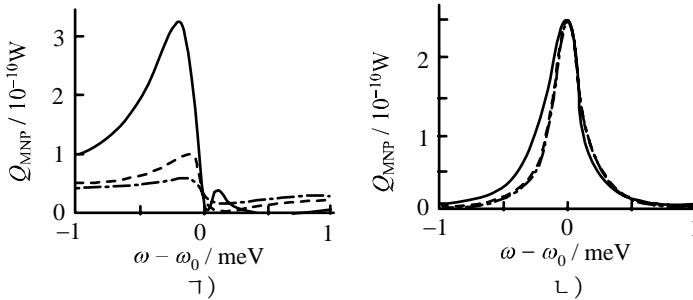


그림 2. 립자간거리가 7(실선), 10(사슬선), 13(점사슬선)nm일 때 탈조량 $\omega - \omega_0$ 에 따르는 에네르기흡수률 ㄱ) 금속나노립자, ㄴ) 반도체량자점

$\epsilon_e = 1, a_1 = a_2 = 3\text{nm}, r = 0.65\text{nm}, R_1 = 13\text{nm}, S_\alpha = 2$ 와 $I = 1\text{kW/cm}^2$ 로 설정하였다.

또한 금속나노립자들에서의 에네르기흡수률에 대한 금속나노립자크기의 영향을 론의하였는데 금속나노립자들과 반도체량자점들사이의 거리는 13nm로서 다같다. 그림 3으로부터 알수 있는바와 같이 흡수률은 선행파노효과형태를 가지며 5nm의 반경을 가지는 금속나노립자에서의 에네르기흡수률이 3nm의 반경을 가지는 금속나노립자에서의 흡수률보다 현저히 크다는것을 알수 있다. 이것은 반도체량자점과 금속나노립자사이의 2중극호상작용에 의하여 생겨난 플렉시톤의 특성이 립자간거리뿐아니라 나노립자들의 크기에도 관계된다는것을 보여준다. 따라서 금속나노립자의 표면에 유도된 전하들에

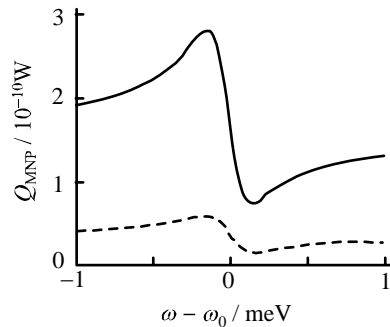


그림 3. 탈조량 $\omega - \omega_0$ 에 따르는 서로 다른 크기의 금속나노립자에 대한 에네르기흡수률 $\epsilon_e = 1, a_1 = 3\text{nm}$ (사슬선), $a_2 = 5\text{nm}$ (실선), $r = 0.65\text{nm}, R_1 = R_2 = 13\text{nm}, S_\alpha = 2, I = 1\text{kW/cm}^2$

의한 국부화된 2중극마당의 세기가 금속나노립자가 커질수록 강해진다는것을 알수 있다.

다음으로 흡수스펙트르에 대한 서로 다른 유전률을 가지는 배경매질의 영향을 고

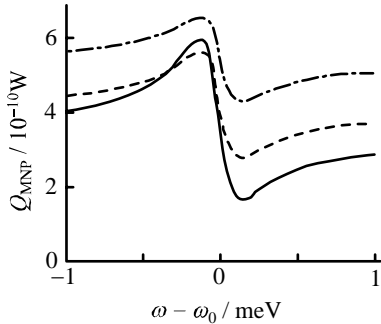


그림 4. 탈조량 $\omega - \omega_0$ 에 따르는 에너지를 흡수에 대한 배경매질의 영향 $\epsilon_e = 1$ (실선), $\epsilon_e = 1.8$ (사선), $\epsilon_e = 3$ (점사선), $a_1 = a_2 = 3\text{nm}$, $r = 0.65\text{nm}$, $R_1 = R_2 = 13\text{nm}$, $S_a = 2$, $I = 1\text{kW/cm}^2$

찰하였는데 이때 금속나노립자들은 똑같은 크기를 가지며 반도체량자점과 같은 거리만큼 떨어져있다. 반도체량자점에서 금속나노립자로의 회수터공진에너지를 수송률은 립자간거리가 다 일치하기때문에 같게 되는데 이것은 반도체량자점과 금속나노립자들사이의 호상작용에 의하여 똑같은 플렉시톤이 발생한다는것을 의미한다. 이런 리유로 하여 그림 4에서는 서로 다른 배경매질에서 금속나노립자 1개의 에너지를 흡수만을 보여준다. 배경매질의 유전률이 커질 때 나노립자의 국부화된 2중극마당이 강해지므로 전체적으로 강화된 간섭효과가 일어난다. 따라서 배경매질의 유전률이 3인 흡수

률의 봉우리가 다른 경우들보다 더 높게 된다.

맺는 말

1) 광학적응답이 반도체량자점과 금속나노립자들에서 각각 유도된 2중극모멘트들과의 호상작용에 관계된다는것을 보여주었다.

2) 이런 혼합계에서 엑시톤과 플라스몬사이의 강한 결합을 리용하여 립자간거리를 조절함으로써 파노간섭효과를 얻을수 있다는것을 보여주었다.

3) 금속나노립자들의 크기, 립자간거리의 비, 배경매질의 유전률이 에너지를 흡수에 주는 영향을 논의하였다.

참고 문헌

- [1] A. S. Thakor et al.; Nano Lett., 11, 4029, 2011.
- [2] K. Manish et al.; Plasmonics, 9, 129, 2014.
- [3] N. T. Fofang et al.; Nano Lett., 11, 1556, 2011.
- [4] D. E. Chang et al.; Nat. Phys., 3, 807, 2007.
- [5] R. D. Artuso; Phys. Rev., B 82, 195419, 2010.
- [6] S. M. Sadeghi et al.; J. Phys., D 47, 165302, 2014.
- [7] Z. Y. Fan et al.; J. Phys. Chem., C 115, 13254, 2011.

Plasmon Effect on the Optical Response of an MNP-SQD-MNP Hybrid System

Ko Myong Chol, Kim Nam Chol

The optical response of an artificial hybrid system composed of two metallic nanoparticles(MNPs) and semiconductor quantum dot(SQD) is investigated theoretically through the plasmon-exciton-plasmon coupling effects on the absorption properties of the hybrid system, which depends on the interaction between the induced dipole moments in the SQD and the MNPs, respectively. We showed that the strong coupling of exciton and the localized surface plasmons in such hybrid molecules lead to appealing, tunable optical properties by adjusting the symmetry of the hybrid system with controllable interparticle distances. We also addressed here the influence of the size of the MNPs and dielectric constant of the background medium on the optical absorption of the MNPs and SQD, respectively, which results in the interparticle Förster resonance energy transfer(FRET).

Key words: exciton, plasmon, hybrid system, quantum dot, metallic nanoparticle