

Особенности релаксации энергии электронного возбуждения в связанных молекулярно-твёрдотельных системах на основе кремниевых нанокристаллов при интенсивной оптической накачке

© Д.А. Палёнов, Д.М. Жигунов, О.А. Шалыгина[¶], П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119992 Москва, Россия

(Получена 27 марта 2007 г. Принята к печати 3 апреля 2007 г.)

Рассмотрена феноменологическая модель переноса и релаксации энергии электронного возбуждения в связанных системах на основе ансамблей кремниевых нанокристаллов при интенсивной оптической накачке. Рассчитанные зависимости относительных концентраций доноров и акцепторов энергии от уровня оптического возбуждения сравниваются с экспериментальными данными по фотолюминесценции структур с кремниевыми нанокристаллами в окружении молекул кислорода или ионов эрбия. На основе сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей сделаны оценки параметра связи, характеризующего взаимодействие экситонов в кремниевых нанокристаллах и окружающих акцепторов энергии для таких систем.

PACS: 78.55.Ap, 78.67.Bf

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованию физических свойств полупроводниковых структур пониженной размерности, в частности нанокристаллов кремния (nc-Si) (см., например, [1,2]). Одним из таких свойств является способность nc-Si к фотосенсибилизации (ФС) молекул или ионов, прямое оптическое возбуждение которых мало эффективно вследствие запрета по спину, орбитальному моменту, четности и т.п. [3,4]. Суть процесса ФС заключается в том, что оптически возбужденный фотосенсибилизатор (nc-Si в нашем случае) выступает как донор энергии D , который передает ее акцептору энергии A [5]. Передача энергии от D к A возможна вследствие их кулоновского взаимодействия, реализуемого, например, по механизмам диполь-дипольного взаимодействия [6] или прямого электронного обмена [7]. В обоих случаях для эффективного процесса ФС требуется достаточно большое время жизни возбужденного состояния D , близкое пространственное расположение D и A , а также перекрытие спектров испускания D и поглощения A . Системы, удовлетворяющие вышеуказанным требованиям, называются связанными [5].

Интерес к донорно-акцепторным ($D-A$) системам на основе nc-Si обусловлен, в частности, возможностью их широкого практического применения. Так, легированные эрбием ансамбли кремниевых нанокристаллов в матрице диоксида кремния (nc-Si/SiO₂:Er) перспективны для создания устройств, излучающих свет на длине волны 1.5 мкм (переходы $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ во внутренней $4f$ -оболочке Er³⁺), соответствующей минимуму поглощения волоконно-оптических линий связи [8]. Другим примером является генерация синглетного кислорода в пористом кремнии в атмосфере O₂ [4]. Нестабильный, эффективно взаимодействующий синглетный кислород

участвует в фотоокислительных реакциях и играет важную роль в фундаментальных процессах в химии и биологии [9,10]. Важным примером медицинского применения синглетного кислорода является фотодинамическая терапия онкологических заболеваний [11]. Отметим, что в настоящее время процессы ФС в nc-Si-системах изучены в основном экспериментально. Точное количественное описание передачи энергии в таких системах осложнено неопределенностью энергетического спектра экситонов в nc-Si, а также нелинейностью кинетических характеристик процесса релаксации энергии в связанных системах при высоком уровне возбуждения. В то же время исследование nc-Si-систем при высоких уровнях оптического возбуждения весьма актуально в свете потребности создания на их основе новых оптических устройств и фотосенсибилизаторов.

Цель настоящей работы — развитие феноменологической модели релаксации и переноса энергии электронного возбуждения в связанных системах на основе nc-Si и выявление основных закономерностей поведения таких систем при высоких уровнях оптического возбуждения. Для получения информации о количественных характеристиках процесса ФС и последующей релаксации энергии выполнялось сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными по фотолюминесценции (ФЛ) образцов пористого кремния с адсорбированными молекулами O₂, а также структур nc-Si/SiO₂:Er.

2. Модель

Рассмотрим систему, содержащую доноры энергии (nc-Si) с концентрацией N_D , вокруг которых распределены взаимодействующие с ними акцепторы энергии с концентрацией N_A . Тогда кинетические уравнения, описывающие возбуждение такой системы, перенос энергии и релаксацию возбужденных состояний D - и A -подсистем

[¶] E-mail: olga@vega.phys.msu.ru

можно записать в виде

$$\frac{dN_{D1}}{dt} = N_{D0} \sigma \phi - \frac{N_{D1}}{\tau_D} - \gamma N_{D1} N_{A0},$$

$$\frac{dN_{A1}}{dt} = \gamma N_{D1} N_{A0} - \frac{N_{A1}}{\tau_A}, \quad (1)$$

где N_{D0} , N_{D1} — концентрации нанокристаллов, находящихся соответственно в основном и возбужденном состояниях, т.е. содержащих 0 или 1 экситон, N_{A0} и N_{A1} — концентрации акцепторов энергии, находящихся в основном и возбужденном состояниях соответственно; τ_D — собственное время жизни донора (экситона), τ_A — время жизни возбужденного состояния акцептора, σ — сечение поглощения фотона нанокристаллом, ϕ — плотность потока фотонов накачки, γ — коэффициент связи, определяющий эффективность переноса энергии в рассматриваемой $D-A$ -системе, t — время.

Следует отметить, что в уравнениях (1) не учитывается возможность обратной передачи энергии от A к D и прямое поглощение света акцепторами. Пренебрегая также более высокими возбужденными состояниями доноров и акцепторов энергии, можно записать

$$N_D = N_{D0} + N_{D1},$$

$$N_A = N_{A0} + N_{A1}. \quad (2)$$

Решая совместно уравнения (1) и (2) при известных значениях параметров σ , γ , τ_D , τ_A и функции $\phi(t)$, можно получить временные зависимости $N_{D1}(t)$ и $N_{A1}(t)$, а также стационарные концентрации N_{D1}^{st} и N_{A1}^{st} (достигаемые при непрерывной накачке на временах $t \gg \tau_D, \tau_A$) как функции плотности потока фотонов ϕ и коэффициента γ .

При решении уравнений нами использовались начальные условия $N_{D1}(0) = N_{A1}(0) = 0$, что соответствует отсутствию возбужденных $nc-Si$ и акцепторов энергии в начальный момент времени. Отметим, что значения параметров σ , τ_D и τ_A для рассматриваемых систем известны из литературы [12–15]. Расчетным зависимостям $N_{D1}^{st}(\phi)$ и $N_{A1}^{st}(\phi)$ можно сопоставить экспериментальные зависимости интенсивности ФЛ $nc-Si$ и акцепторов энергии (редкоземельных ионов [3,13] или молекулярного кислорода [12]) от интенсивности возбуждающего лазерного излучения I_{ex} . При этом использовалось очевидное соотношение $I_{ex} = E_{ex}\phi$, где E_{ex} — энергия поглощаемого фотона.

3. Результаты и их обсуждение

Рассмотрим, как изменяются относительные концентрации возбужденных доноров энергии $N_{D1}(t)/N_D$ и акцепторов $N_{A1}(t)/N_A$ при воздействии световых импульсов различной интенсивности с прямоугольным временным профилем. Представленные на рис. 1 и 2 зависимости были рассчитаны при значениях параметров $N_D = N_A = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\tau_D = 1.5 \text{ мс}$, $\tau_A = 4 \text{ мс}$, $E_{ex} = 2.41 \text{ эВ}$, которые близки к реализуемым в

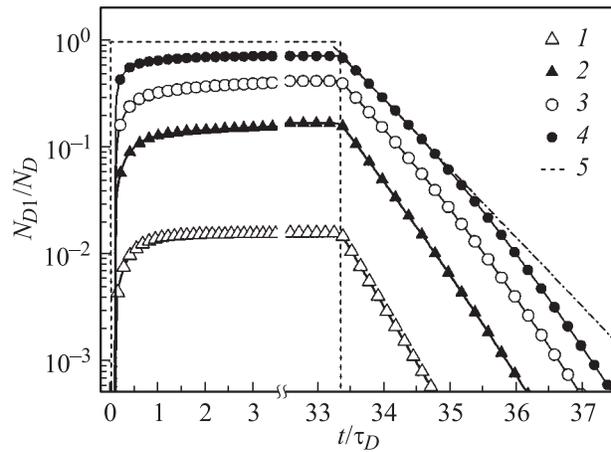


Рис. 1. Расчетные кривые кинетики относительной концентрации возбужденных $nc-Si$ в присутствии акцепторов при различных величинах плотности потока фотонов ϕ , $10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: 1 — 2.6, 2 — 26, 3 — 78, 4 — 260. 5 — временная форма импульса возбуждения. Для сравнения штрихпунктирной линией показана моноэкспоненциальная зависимость.

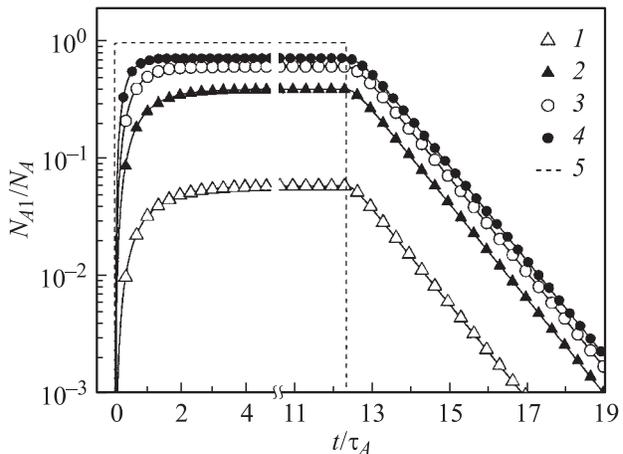


Рис. 2. Расчетные кривые кинетики относительной концентрации возбужденных акцепторов энергии при различных величинах плотности потока фотонов ϕ , $10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: 1 — 2.6, 2 — 26, 3 — 78, 4 — 260. 5 — временная форма импульса возбуждения.

условиях экспериментов по измерению ФЛ структур $nc-Si/SiO_2:Er$ при низких температурах [13]. Значения параметров γ и σ были выбраны равными соответственно $10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и 10^{-15} см^2 [15]. Из рисунков видно, что при малых интенсивностях оптического возбуждения времена выхода на стационарные значения концентраций составляют величины порядка τ_D и τ_A для доноров и акцепторов энергии соответственно. С ростом интенсивности возбуждения наблюдается уменьшение времен выхода на стационарные значения N_{D1}^{st} и N_{A1}^{st} . При этом относительное количество возбужденных доноров и акцепторов, находящихся в стационарном состоянии, постепенно увеличивается. При значениях

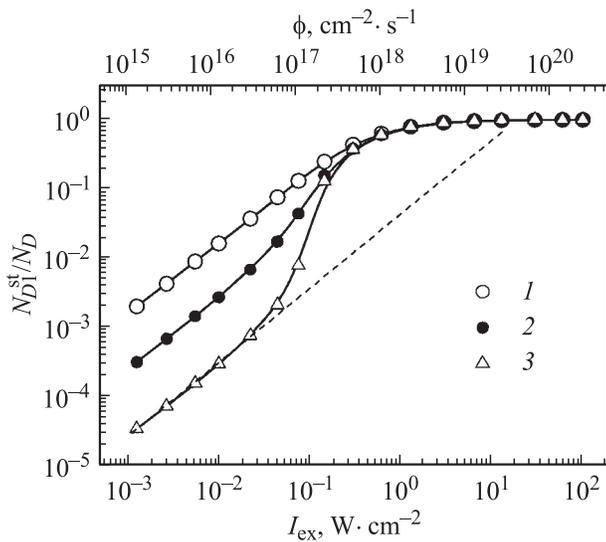


Рис. 3. Расчетные зависимости стационарного значения относительной концентрации возбужденных pc-Si от интенсивности оптической накачки при различных коэффициентах связи $\gamma, \text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$: 1 — 10^{-16} , 2 — 10^{-15} , 3 — 10^{-14} . Параметры модели: $N_D = N_A = 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $\tau_D = 1.5 \text{ms}$, $\tau_A = 4 \text{ms}$, $\sigma = 10^{-15} \text{cm}^2$. Штриховой линией дана линейная зависимость.

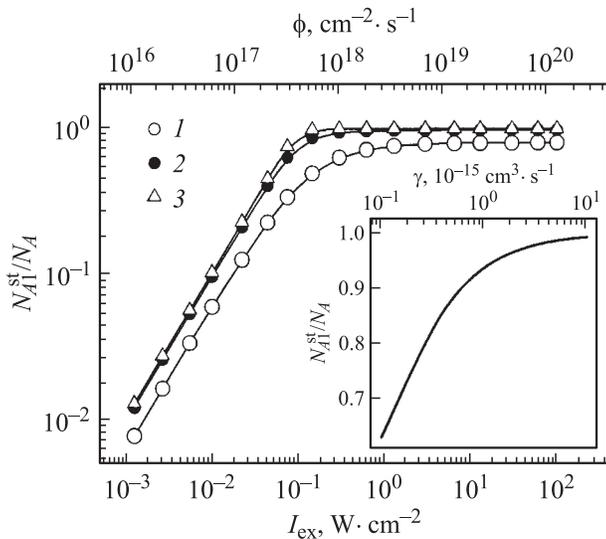


Рис. 4. Расчетные зависимости стационарного значения относительной концентрации возбужденных акцепторов от интенсивности оптической накачки при различных коэффициентах связи $\gamma, \text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$: 1 — 10^{-16} , 2 — 10^{-15} , 3 — 10^{-14} . Параметры модели: $N_D = N_A = 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $\tau_D = 1.5 \text{ms}$, $\tau_A = 4 \text{ms}$, $\sigma = 10^{-15} \text{cm}^2$. На вставке — расчетная зависимость стационарного значения концентрации возбужденных акцепторов от коэффициента передачи γ при $\phi = 7.8 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$.

$\phi > 10^{18} \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ большая часть как доноров, так и акцепторов энергии переходит в возбужденное состояние. Как следует из рис. 1 и 2, участки спада кинетических кривых $N_{D1}(t)/N_D$ и $N_{A1}(t)/N_A$ являются, вообще говоря, не экспоненциальными. Кинетику спада $N_{D1}(t)/N_D$

после светового воздействия достаточно большой интенсивности можно представить в виде экспоненциальной функции с постепенно уменьшающейся постоянной времени. Такое поведение связано с тем, что в процессе релаксации продолжается передача энергии от D к A , что приводит к более быстрому уменьшению концентрации доноров. Количество переданной энергии зависит от числа акцепторов, находящихся в основном состоянии, которое увеличивается. Таким образом, с течением времени скорость перехода доноров энергии в основное состояние возрастает. Процесс релаксации акцепторов энергии, очевидно, подвержен противоположному влиянию: они продолжают получать энергию от доноров, время перехода их в основное состояние замедлено в начальный момент после „выключения“ накачки.

Рассмотрим зависимость стационарного значения относительной концентрации возбужденных доноров N_{D1}^{st}/N_D от величины плотности потока квантов оптического возбуждения ϕ (рис. 3). При значениях коэффициента связи $\gamma = 10^{-16} \text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ (кривая 1) зависимость имеет следующий характерный вид: участок линейного нарастания сменяется сублинейным выходом на насыщение при больших значениях ϕ . Для значений коэффициента связи $\gamma > 10^{-16} \text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ (кривые 2 и 3) в зависимостях $N_{D1}^{st}(\phi)/N_D$ наблюдается сверхлинейный участок, после которого, так же как и в предыдущем случае, происходит постепенное насыщение относительного количества возбужденных доноров. Такое поведение системы объясняется следующим образом. При малых значениях коэффициента связи доля энергии внешнего возбуждения, передаваемая от D к A , значительно меньше доли энергии, идущей на возбуждение доноров. Поэтому наличие в системе акцепторов не сказывается на характере зависимости $N_{D1}^{st}(\phi)/N_D$. При больших значениях коэффициента γ эти энергии становятся сравнимыми между собой и процесс передачи энергии от доноров к акцепторам начинает оказывать значительное влияние на динамику возбуждения самих доноров. На начальном этапе, при малых значениях интенсивности внешнего возбуждения, большая доля энергии доноров передается акцепторам. Наблюдается снижение относительного числа возбужденных доноров по отношению к их числу в случае малой связи при том же внешнем возбуждении. Повышение интенсивности внешнего возбуждения приводит к тому, что при некотором его значении ($I_{ex} \sim 10^{-2} \text{Вт/см}^2$) зависимость $N_{A1}^{st}(\phi)/N_A$ начинает отклоняться от линейной (см. рис. 4). Количество энергии, передаваемой от доноров к акцепторам, снижается, поскольку энергия идет лишь на поддержание акцепторов в возбужденном состоянии. В результате возрастает темп перехода доноров в возбужденное состояние. Зависимость становится сверхлинейной. При дальнейшем увеличении интенсивности внешнего возбуждения количество возбужденных доноров насыщается.

Проанализируем подробнее зависимость стационарного значения концентрации возбужденных акцепторов $N_{A1}^{st}(\phi)/N_A$ от интенсивности оптического возбуждения (рис. 4). Для любых значений коэффициента связи γ из интервала $10^{-16} - 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при $\phi < 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ наблюдается участок линейного нарастания, после которого при больших ϕ имеет место постепенное насыщение относительного числа возбужденных акцепторов. При этом состояние инверсной населенности, когда половина или более акцепторов находится в возбужденном состоянии, наступает при возбуждении с $\phi > \phi_m = (2-4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. На вставке к рис. 4 представлена зависимость N_{A1}^{st}/N_A (при условии $\phi > \phi_m$) от коэффициента связи γ . Видно, что с ростом γ относительное количество акцепторов, находящихся в возбужденном состоянии, постепенно насыщается. Оно становится близким к единице, что означает переход в возбужденное состояние почти всех акцепторов энергии.

На рис. 5 приведены результаты расчета, выполненного с помощью рассмотренной модели для *nc-Si* в окружении молекул O_2 , аппроксимирующие экспериментальные зависимости интенсивности экситонной ФЛ от I_{ex} . Показано, что при значении коэффициента связи $\gamma = 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ расчетные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Результаты аппроксимации экспериментальных данных по ФЛ экситонов и ионов эрбия в структурах *nc-Si/SiO2* и *nc-Si/SiO2:Er* представлены на рис. 6. Видно, что для не легированных эрбием структур ($N_A = 0$) имеет место хорошее согласие расчетной (кривая 1) и экспериментальной (точки 1) зависимостей. В леги-

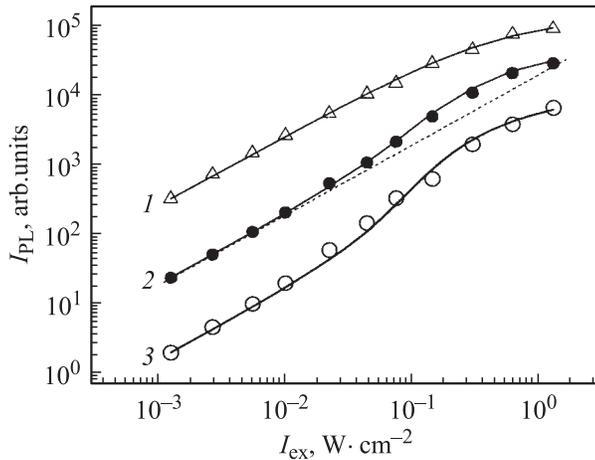


Рис. 5. Расчетные зависимости (сплошные кривые) стационарного значения относительной концентрации экситонов (интенсивности экситонной ФЛ I_{PL}) в *nc-Si* от интенсивности возбуждения при $N_A, 10^{19} \text{ см}^{-3}$: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 3. Другие параметры модели: $N_D = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\gamma = 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $\sigma = 10^{-15} \text{ см}^2$, $\tau_D = 0.8 \text{ мс}$, $\tau_A = 4 \text{ мс}$, $E_{\text{ex}} = 2.41 \text{ эВ}$. Штриховой линией показана линейная зависимость. Точки — экспериментальные значения интенсивности экситонной ФЛ для *nc-Si* в окружении молекул O_2 из работы [12] при тех же значениях параметров N_D и N_A .

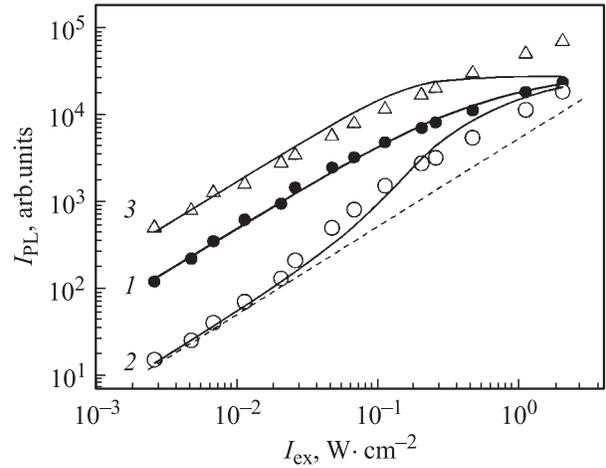


Рис. 6. Расчетные (сплошные кривые) и экспериментальные (точки) зависимости интенсивности ФЛ I_{PL} структур *nc-Si/SiO2:Er* ($N_D = 10^{19} \text{ см}^{-3}$) от интенсивности возбуждения I_{ex} : экситонная ФЛ в нелегированном образце ($N_A = 0$) (1), экситонная (2) и эрбиевая (3) ФЛ в образце с $N_A = 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Другие параметры модели: $\sigma = 0.7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $\tau_D = 1.1 \text{ мс}$, $\tau_A = 3 \text{ мс}$, $E_{\text{ex}} = 2.8 \text{ эВ}$, $\gamma = 1.1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Штриховой линией показана линейная зависимость. Экспериментальные данные взяты из работы [13].

рованных эрбием образцах при низких уровнях возбуждения экспериментальная зависимость интенсивности экситонной ФЛ слабее зависит от I_{ex} , чем соответствующая расчетная кривая 2. В то же время в эксперименте для больших значений I_{ex} интенсивность эрбиевой ФЛ (точки 3) проявляет гораздо меньшую тенденцию к насыщению, чем предсказывается рассматриваемой моделью (кривая 3). Такое неполное соответствие результатов расчета и экспериментальных зависимостей для структур *nc-Si/SiO2:Er* вызвано, вероятно, тем, что акцепторы энергии (ионы Er^{3+}) распределены в пространстве и находятся на различных расстояниях от доноров энергии — *nc-Si*. Следовательно, имеет место распределение по значениям γ , что не учитывается в рассмотренной простой модели. Напомним, что в модели не учитывалось также возбуждение более высоких уровней энергии акцепторов. В то же время известно, что ионы Er^{3+} обладают богатым спектром возбужденных состояний, на которые может переноситься энергия как от *nc-Si* [8], так и с первых возбужденных уровней ионов (так называемая кооперативная ап-конверсия) [16].

4. Заключение

Таким образом, рассмотренная модель переноса и релаксации электронного возбуждения в связанных системах позволяет объяснить основные особенности поведения концентраций экситонов и акцепторов энергии в структурах *nc-Si* при интенсивной оптической накачке и оценить значения параметра связи γ . Резуль-

таты расчетов хорошо описывают экспериментальные зависимости экситонной ФЛ от уровня оптического возбуждения для *nc-Si* в окружении молекул O_2 в процессе фотосенсибилизации синглетного кислорода. В то же время заложенные в модель предпосылки позволяют лишь частично описать фотолуминесцентные свойства структур *nc-Si/SiO₂:Er*. Для более точного описания экспериментальных результатов необходимо, по-видимому, дальнейшее развитие модели, а именно учет распределения значений коэффициента связи доноров и акцепторов энергии, рассмотрение более высоко расположенных возбужденных состояний акцепторов, а также учет возможности процесса обратной передачи энергии от акцепторов к донорам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 05-02-16735-а, 06-02-08023-офи_а, 06-02-16987_а, 06-02-90879-Мол_а), Министерства образования и науки РФ, 6-й рамочной программы Европейского союза (проект STRP PSY-NANO-Si, контракт NMP4-CT-2004-013875) и INTAS (проект № 05-104-7656).

Список литературы

- [1] Ch.P. Poole, F.J. Owens. *Introduction to Nanotechnology* (J. Wiley & Sons Inc. Publ., 2003).
- [2] *Semiconductor Nanocrystals: From Basic Principles to Applications*. Series: *Nanostructure Science & Technology*, ed. by Al. Efros, D.J. Lockwood and L. Tsybeskov (Springer Publ., 2004).
- [3] V.Yu. Timoshenko, M.G. Lisachenko, B.V. Kamenev, O.A. Shalygina, P.K. Kashkarov, J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2512 (2004).
- [4] D. Kovalev, E. Gross, N. Kuenzner, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 137401 (2002).
- [5] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах* (М., Наука, 1978).
- [6] T. Förster. *Ann. Phys.*, **2**, 55 (1948).
- [7] D.L. Dexter. *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
- [8] G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Langer. *Rare Earth Doped Semiconductors* [Mater. Res. Soc. Symp. Proc. MRS (Pittsburgh, 1993) p. 301].
- [9] N.J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry* [University Science Books, Sausalito (CA, 1991)].
- [10] D.L. Gilbert, C.A. Colton. *Reactive Oxygen Species in Biological System* (Plenum, N.Y., 1999).
- [11] J.G. Moser. *Photodynamic Tumor Therapy: 2nd and 3rd Generation Photosensitizers* (Gordon & Breach, N.Y., 1998).
- [12] E. Gross, D. Kovalev, N. Küntzner, J. Diener, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. *Phys. Rev. B*, **68**, 115405 (2003).
- [13] В.Ю. Тимошенко, О.А. Шалыгина, М.Г. Лисаченко, Д.М. Жигунов, С.А. Тетеруков, П.К. Кашкаров, D. Kovalev, M. Zacharias, K. Imakita, M. Fujii. *ФТТ*, **47** (1), 116 (2005).
- [14] K. Watanabe, M. Fujii, S. Hayashi. *J. Appl. Phys.*, **90** (9), 4761 (2001).
- [15] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. *Phys. Status Solidi B*, **215**, 871 (1999).
- [16] A. Polman. *J. Appl. Phys.*, **82** (1), 1 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Peculiarities of the electron excitation energy relaxation in coupled molecule–solid state systems with silicon nanocrystals at high optical pump

D.A. Palenov, D.M. Zhigunov, O.A. Shalygina, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko

M.V. Lomonosov Moscow State University
(Faculty of Physics),
119992 Moscow, Russia

Abstract A phenomenological model of electron excitation energy transfer and relaxation in the coupled molecule–solid state systems with silicon nanocrystal ensembles at high optical pump has been considered. The calculated dependences of the donor and acceptor concentrations on optical excitation intensity have been compared with experimental data on the photoluminescence of oxygen-surrounded or erbium-doped silicon nanocrystals. On the basis of this comparison, estimates of the parameter of coupling between excitons in silicon nanocrystals and surrounding energy acceptors have been made.