

Оптика твердого тела и наноструктур



Гончар Кирилл Александрович
Тимошенко Виктор Юрьевич

**Московский Государственный Университет
им. М. В. Ломоносова, Физический факультет**

Лекция 19. Оптические свойства и применения наноструктур. Перенос энергии в наноструктурах.

Механизмы Фёрстера и Декстера для переноса энергии. Особенности оптических свойств ансамблей нанокристаллов.

Фотосенсибилизированная люминесценция в полупроводниках и наноструктурах и ее потенциальные применения.

Механизм Фёрстера переноса энергии

В.М. Агранович, М.Д. Галанин, Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах, (Наука, 1978).

Концентрация возбужденных акцепторов энергии дается выражением:

$$\rho_{11}(t) = e^{-t/\tau_a - Wt}$$

Где вероятность переноса в единицу времени:

$$W = \frac{2|V_{12}|^2 T_2 / \hbar^2}{1 + (T_2 \square E / \hbar)^2}$$

Для диполь-дипольного взаимодействия:

$$W = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_b \tau_a R^6} \int F_a(\omega) \mu_b(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}$$

Люминесценция донора

Коэффициент поглощения акцептора

Донор энергии Акцептор энергии

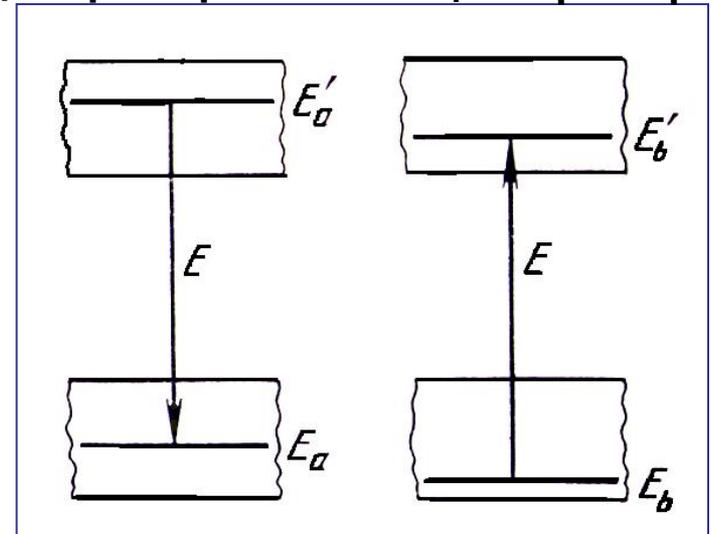
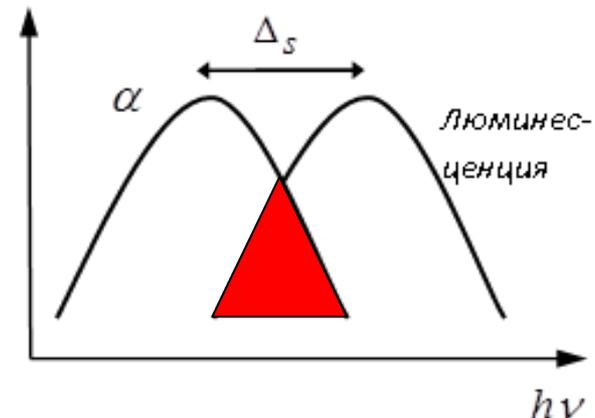
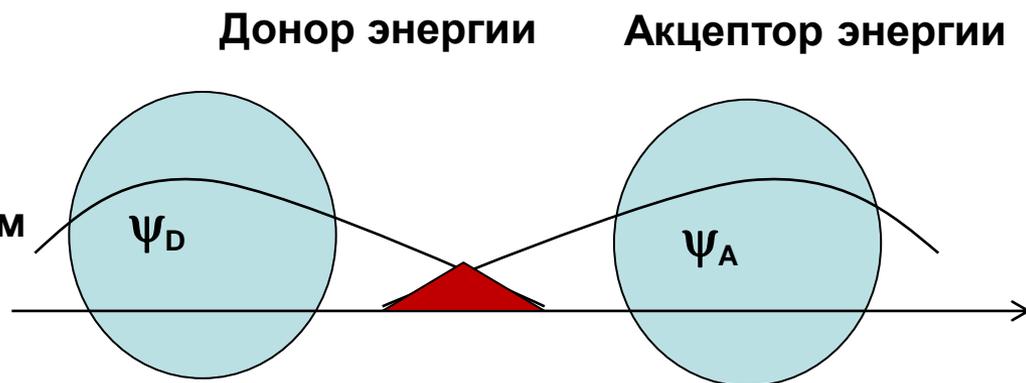


Схема энергетических уровней в теории Фёрстера



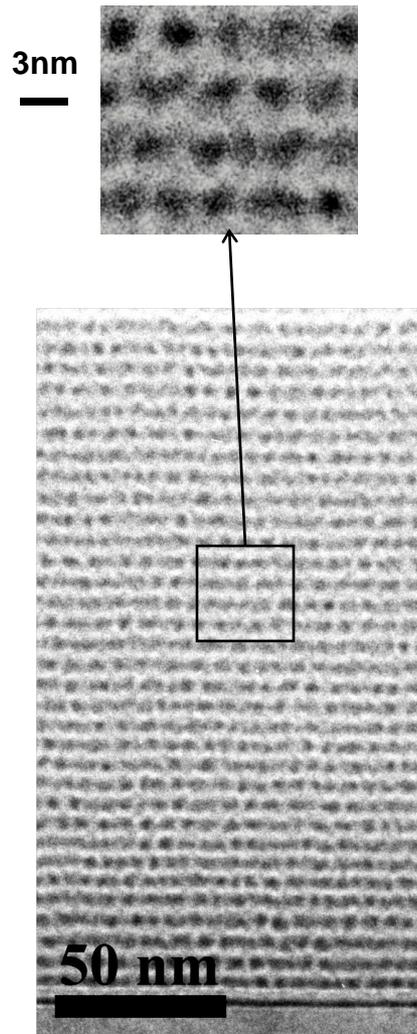
Механизм Декстера переноса энергии

- Реализуется на коротких расстояниях, когда нельзя ограничиться диполь-дипольным приближением.
- Вероятность пропорциональна степени пространственного перекрытия волновых функций
- Может быть рассмотрен как процесс прямого обмена электронами



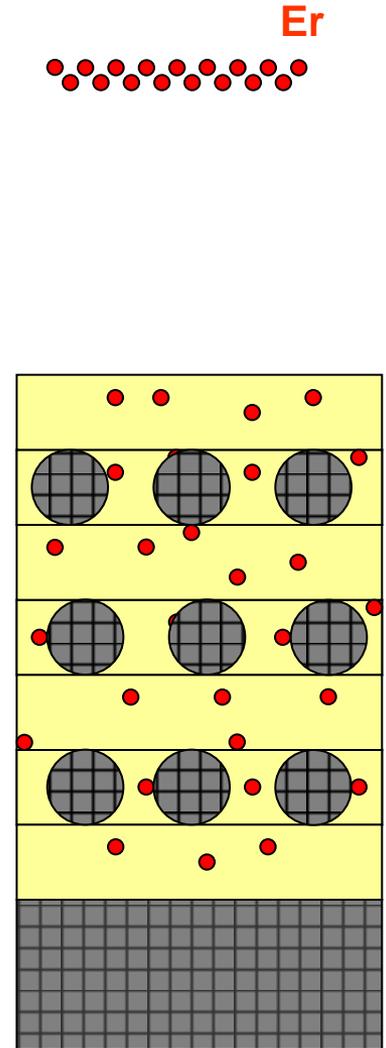
В.М. Агранович, М.Д. Галанин, Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах, (Наука, 1978).

Структуры нанокристаллов Si в матрице SiO₂

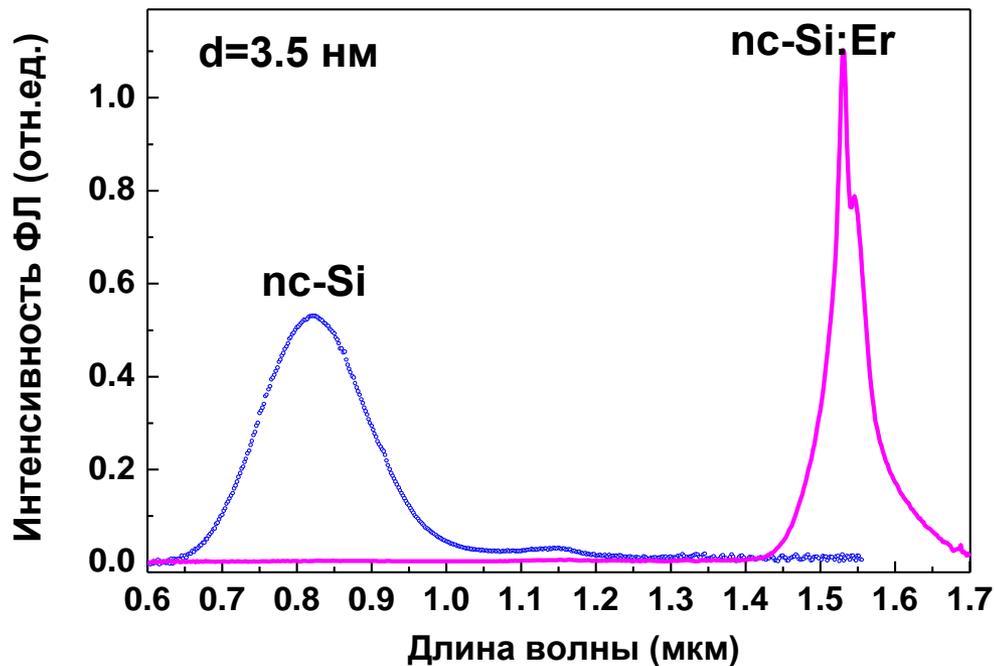


Метод приготовления:

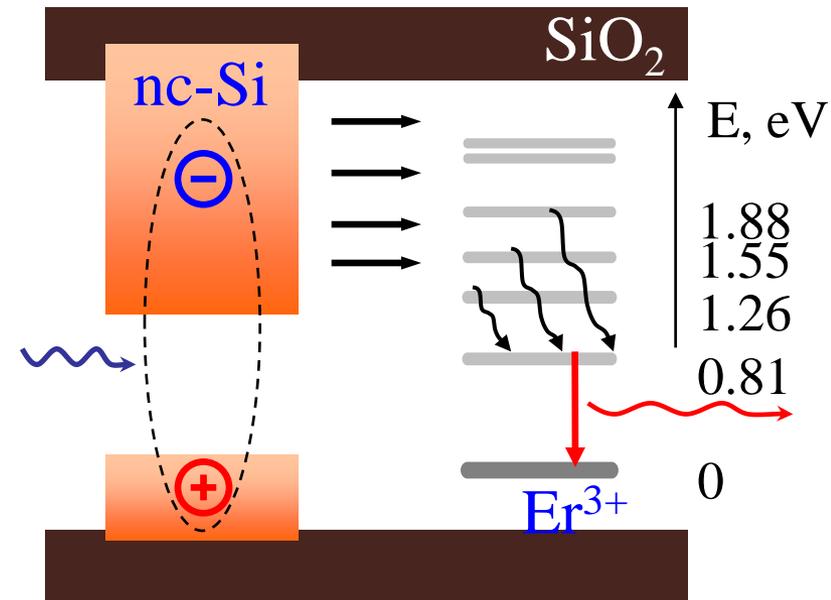
1. Термическое распыление SiO в вакууме 10^{-7} мбар или в кислороде при давлении 10^{-4} мбар, что позволяло менять концентрацию атомов кремния и кислорода в слоях SiO_x.
2. Были получены **SiO/SiO₂ сверхрешетки** с толщинами слоев от 1 до 4 nm и числом периодов до 100.
3. Структуры были отожжены при 1100 °C в атмосфере N₂, что привело к формированию структур нанокристаллов **nc-Si/ SiO₂**.
4. Часть структур **nc-Si/SiO₂** имплантировалась ионами эрбия **Er** с дозами от 10^{14} до $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² с последующим отжигом дефектов.



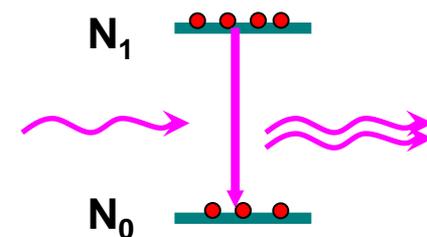
Легированные эрбием структуры кремниевых нанокристаллов



V.Yu.Timoshenko et al., Appl.Phys.Lett. (2004)

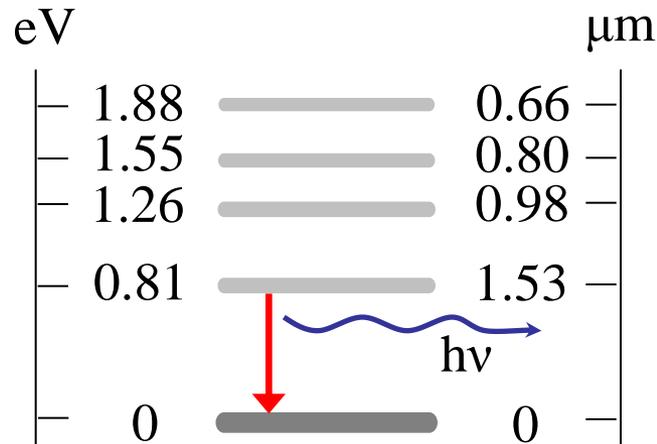
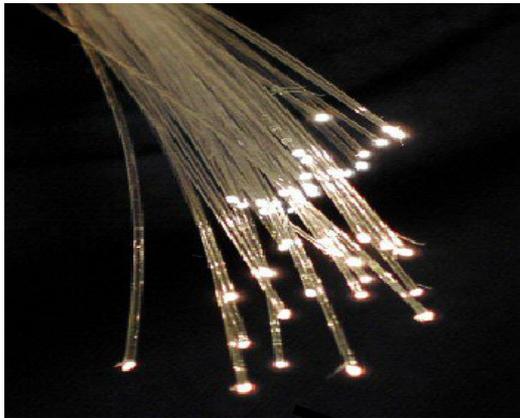


Передача энергии от нанокристаллов Si к ионам Er может быть использована для создания светодиодов, лазеров и оптических усилителей на длине волны 1.5 мкм



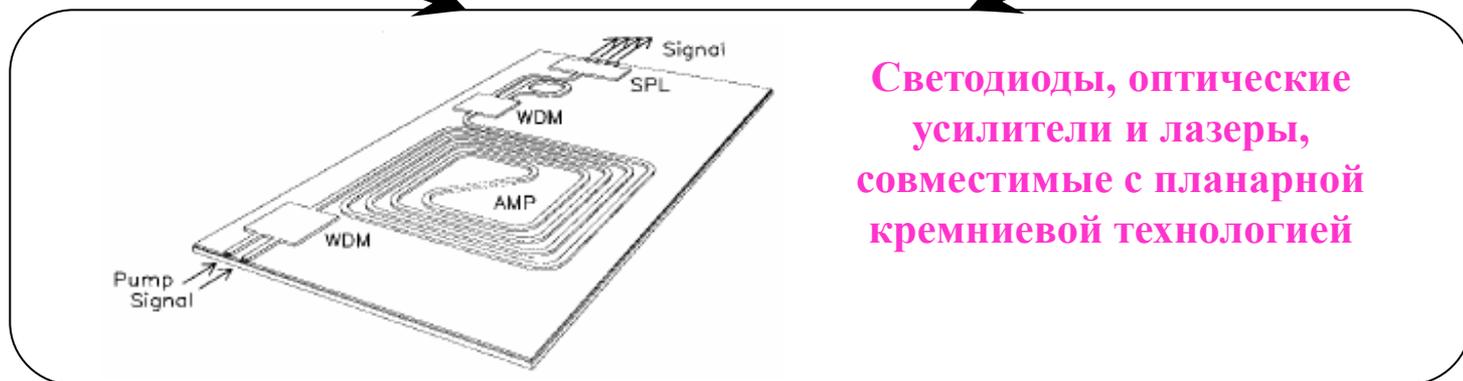
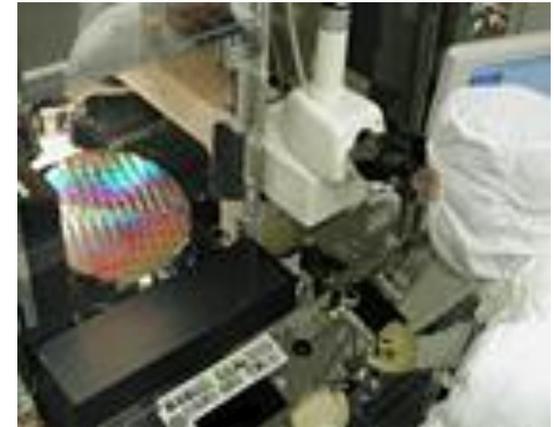
Легированные эрбием кремниевые наноструктуры для световозлучающей и усиливающей оптоэлектроники

Минимум потерь
оптических волоконных
линий связи **1.5 μm**

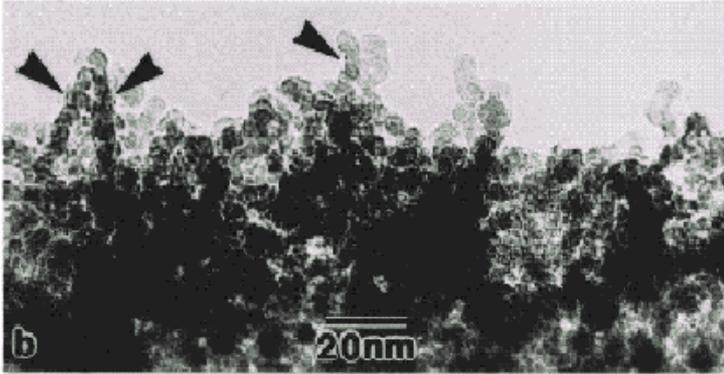


Er³⁺ ion

Кремний (Si) – базовый
материал
оптоэлектроники

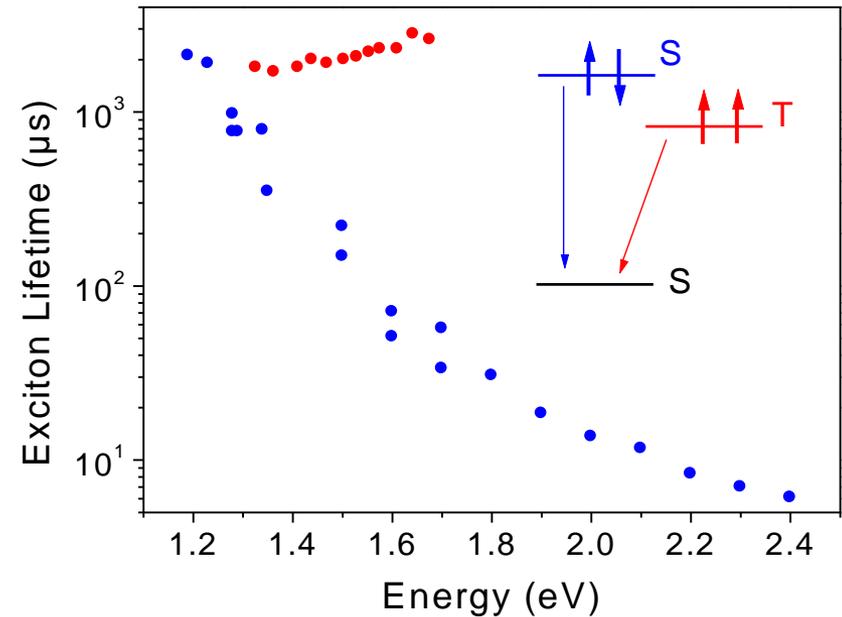
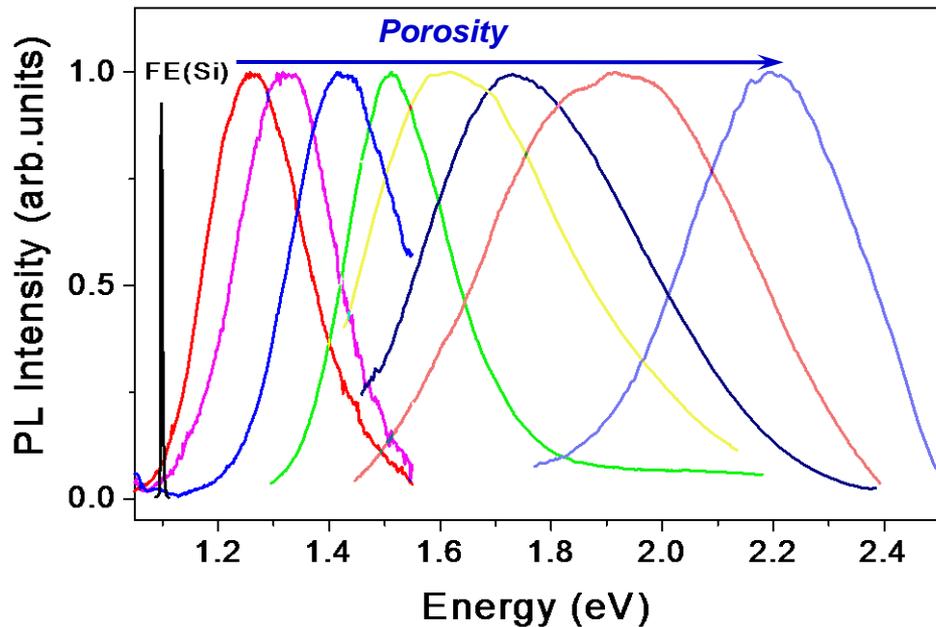


Нанокристаллы Si в пористом кремнии



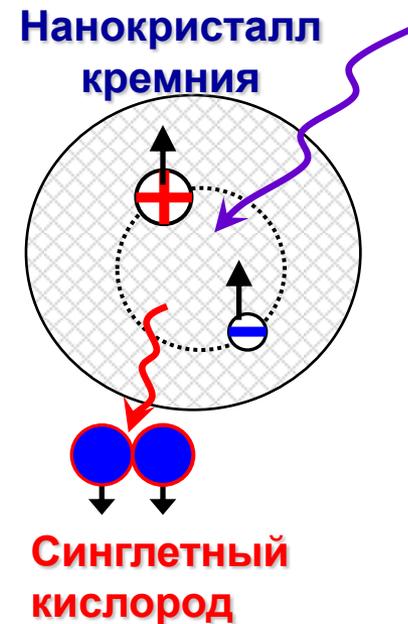
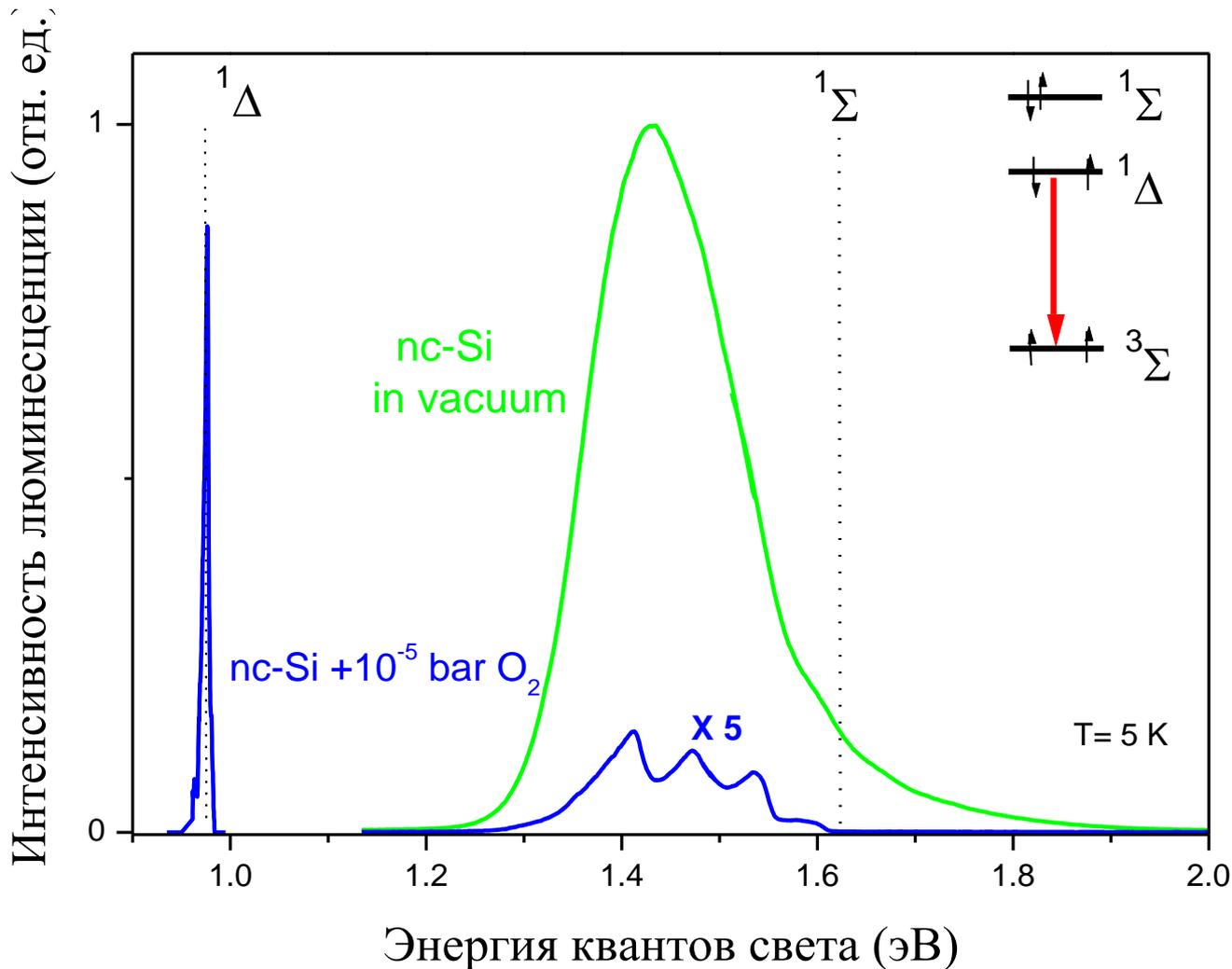
A.G.Cullis, L.T.Canham, Nature (1991)

- Простой метод электрохимического травления
- Зависящая от размеров (пористости) полоса люминесценции
- Триpletные и синглетные состояния экситонов

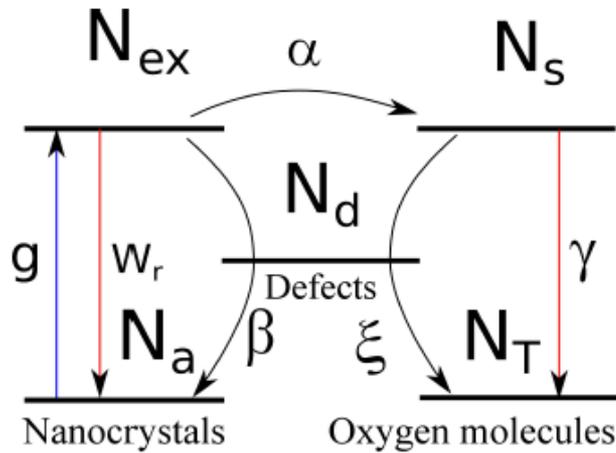


D. Kovalev et al., Phys. Stat. Sol. (1999)

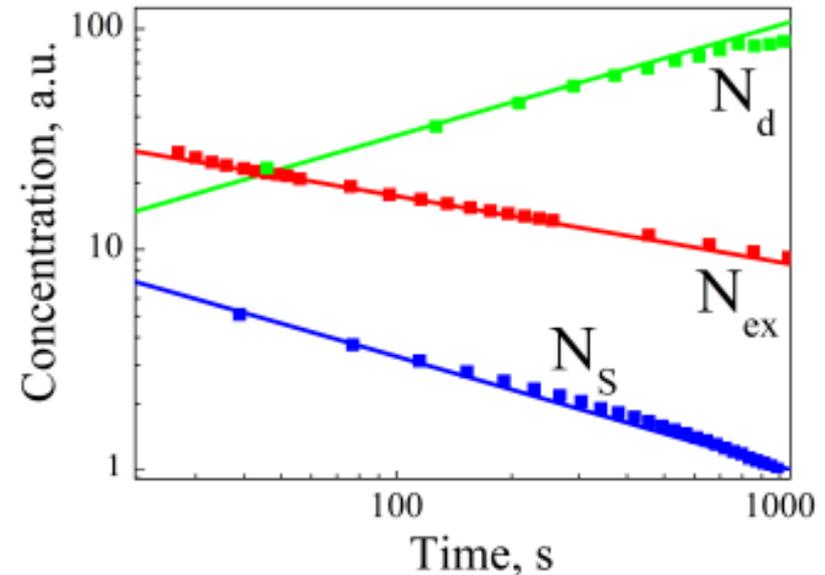
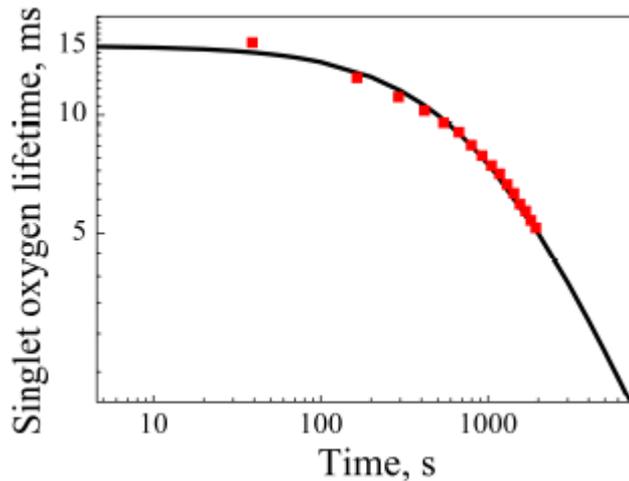
Передача энергии от экситонов в нанокристаллах Si к молекулам O₂



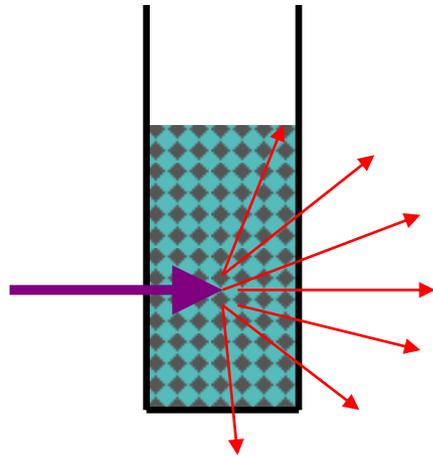
Моделирование взаимодействия кремниевых нанокристаллов в пористом кремнии с молекулярным кислородом в процессе фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода



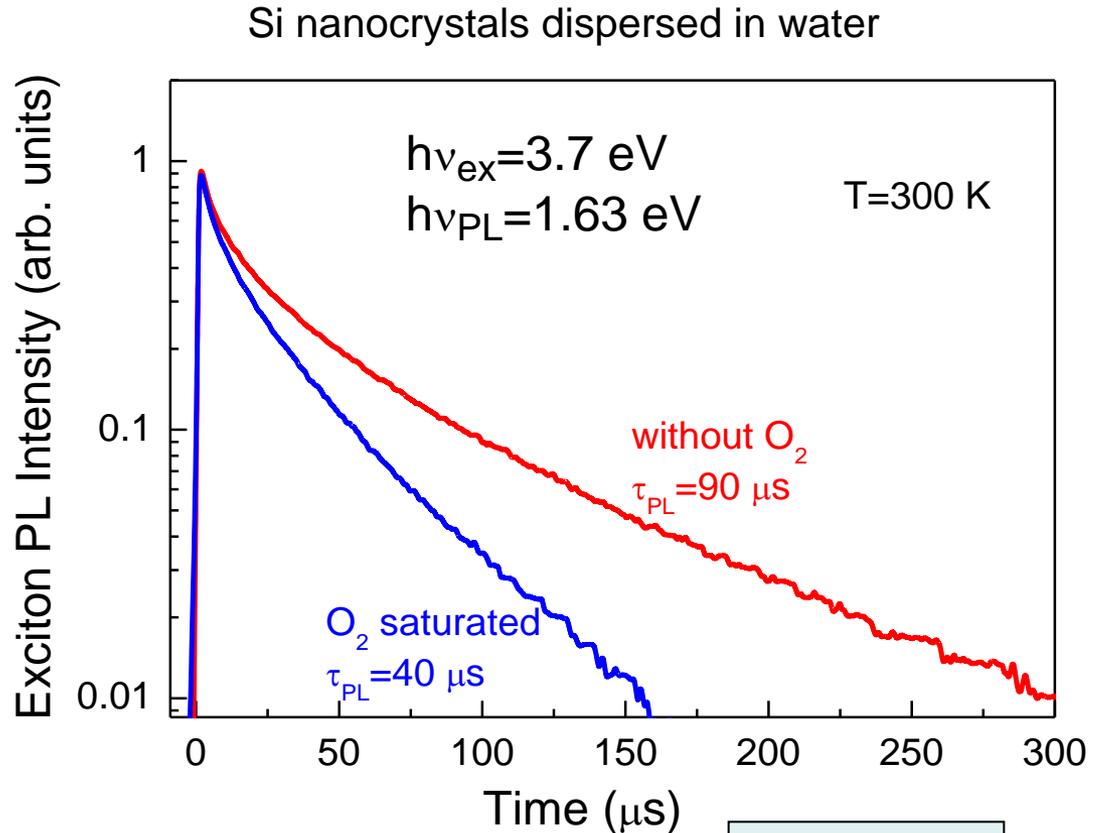
$$\begin{cases} \frac{dN_{ex}}{dt} = g(N_{nc} - N_{ex}) - w_r N_{ex} - \alpha N_{ex}(N_O - N_S) - \beta N_{ex} N_d \\ \frac{dN_S}{dt} = \alpha N_{ex}(N_O - N_S) - \gamma N_S - \xi N_S N_d \\ \frac{dN_d}{dt} = \mu N_S \end{cases}$$



Фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода в водных суспензиях нанокристаллов кремния



1 mg of Si nanocrystals dispersed in 10 ml of water



$$\frac{\int I_{\text{PL}}(t)dt_{\text{vac}}}{\int I_{\text{PL}}(t)dt_{\text{oxygen}}} = 1.7$$



$$\eta_E = 40\%$$

for $\tau_{\text{SO}} \sim 1\text{-}3 \mu\text{s}$: $N_{\text{SO}} \sim 10^{15} - 10^{16} \text{ (1/cm}^3\text{)}$

Итоги Лекции 19:

- Перенос энергии в молекулярных и твердотельных системах от доноров к акцепторам энергии может реализовываться по механизмам Ферстера и Декстера.
- Фотолюминесценция трехвалентных ионов эрбия в структурах кремниевых нанокристаллов с примесью эрбия объясняется безызлучательной передачей энергии от фотовозбужденных нанокристаллов к ионам по механизму Ферстера с последующей их излучательной деактивацией.
- Фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода в пористом кремнии объясняется спин-зависимым переносом энергии экситонов к молекулам кислорода по механизму Декстера и может быть описана системой связанных кинетических уравнений.
- Процессы передачи энергии в молекулярно-твердотельных наноконструкциях могут использоваться в светоизлучающей оптоэлектронике и биомедицине.