

07

## Механизм генерации синглетного кислорода в присутствии возбужденного нанопористого кремния

© Д.М. Самосват, О.П. Чикалова-Лузина, В.С. Хромов, А.Г. Зегря, Г.Г. Зегря

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: samosvat@yandex.ru

Поступило в Редакцию 2 февраля 2018 г.

Представлен теоретический анализ механизма генерации синглетного кислорода в присутствии фотовозбужденного нанопористого кремния. Показано, что в основе механизма генерации синглетного кислорода лежит безызлучательный перенос энергии от нанопористого кремния к молекуле кислорода по обменному механизму. Получено аналитическое выражение и дана численная оценка вероятности переноса энергии от нанопористого кремния к молекуле кислорода. Показано, что ее численное значение порядка  $10^3 - 10^4 \text{ s}^{-1}$  довольно хорошо согласуется с экспериментом.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.11.46197.17233

Недавние исследования показали перспективность нанопористого кремния (*np*-Si) для задач микро- и оптоэлектроники [1], а также для задач биологии и медицины [2,3]. Как следует из ряда работ [2,4,5], в присутствии возбужденного нанопористого кремния возможна генерация синглетного кислорода. Это было показано как с помощью прямого измерения люминесценции [4], так и косвенно (на основе биологического действия синглетного кислорода) [5]. Поэтому выяснение точного механизма указанного процесса является важной задачей. В работах [4–6] было сделано предположение о роли обменного взаимодействия в данном процессе. В [6] предложен механизм генерации синглетного кислорода за счет одновременного туннелирования электрона и дырки с участием или без участия фононов. Этот механизм аналогичен по своей сути тандем-механизму переноса энергии, рассмотренному в [7]. Тем не менее данный механизм не рассматривается в настоящей работе,

поскольку, на наш взгляд, он менее эффективен, чем обменное взаимодействие без переноса заряда. Кроме того, хотя возможно появление дипольного механизма передачи энергии за счет нарушения спиновых правил отбора при спин-орбитальном взаимодействии в кремнии и кислороде, этот эффект ничтожно мал ввиду слабости спин-орбитального взаимодействия в кислороде.

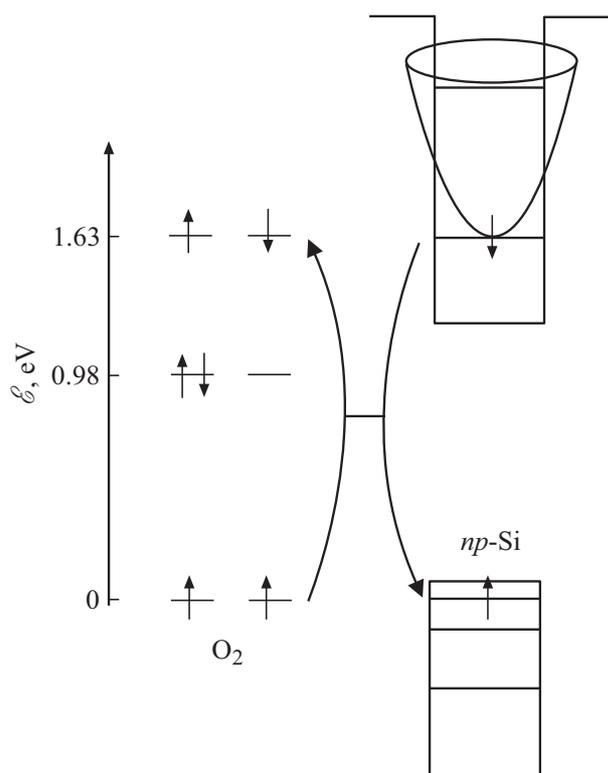
Кислород, согласно квантово-химическим расчетам [8] и экспериментам, имеет в основном состоянии триплетную форму, т.е. полный спин молекулы кислорода  $S = 1$ . Кислород допускает существование двух долгоживущих синглетных форм с энергиями 0.98 и 1.63 eV выше основного состояния. Время жизни электрона на втором возбужденном уровне с энергией 1.63 eV составляет порядка 7 s, однако его время жизни на первом возбужденном состоянии с энергией 0.98 eV экстремально большое ( $\sim 72$  min для свободной молекулы кислорода). Последняя метастабильная форма представляет собой синглетный кислород и является химически активной.

Хорошо известно, что эффект размерного квантования приводит к увеличению эффективной ширины запрещенной зоны полупроводника. Это ведет к возможности резонансной передачи энергии от нанопористого кремния к молекуле кислорода.

Цель настоящей работы — теоретическое исследование процесса переноса энергии от возбужденного нанопористого кремния к молекуле кислорода.

Для вычисления вероятности переноса энергии в квантовой механике обычно используется метод теории возмущений [9]. В случае сильного взаимодействия используется метод [10]. Нанопористый кремний может быть представлен простой моделью квантовой ямы для электронов и дырок. Ее глубина определяется работой выхода электрона из кремния. В этом случае квантование существует только по одному направлению, по другим имеет место свободное движение. Схема процесса переноса энергии и уровней энергии кремния и молекулярного кислорода представлена на рис. 1–3.

Для вычисления матричного элемента переноса энергии необходимо знать волновые функции начального и конечного состояний системы. Поскольку в молекуле кислорода рассматриваются возбужденные состояния, правильный их учет невозможен без учета конфигурационного взаимодействия [8]. Обычно для простейших систем, какой является



**Рис. 1.** Молекулярные орбитали молекулы  $O_2$  и схема генерации синглетного кислорода.

молекулярный кислород, хватает небольшого набора конфигураций для правильной оценки энергии и волновой функции электронов.

Молекулярные орбитали (МО) можно представить в виде линейной комбинации атомных орбиталей, центрированных на ядре  $A$  и ядре  $B$  молекулы кислорода (рис. 2). Для составления атомных орбиталей используются слэтеровские орбитали, причем считается, что внешние  $2p$ -электроны движутся в кулоновском поле с эффективным зарядом  $Z^* = 4.55$ . Для них  $n^* = 2$ , поэтому общий вид волновых функций МО

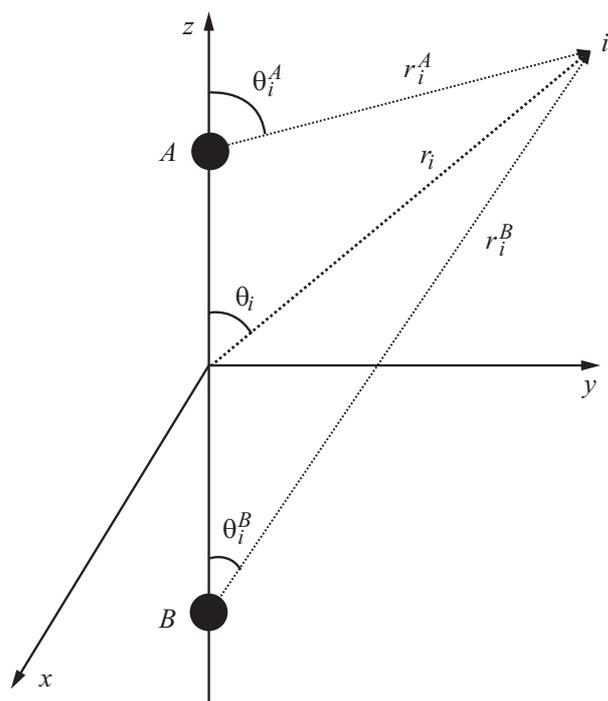


Рис. 2. Молекула кислорода и обозначения координат.

примет следующий вид (см. также рис. 3):

$$\pi_{(g_u)}^+(i) = C_{(g_u)} \left( \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^{5/2} r_i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta_i \exp(\pm i \varphi_i) \right. \\ \left. \times \left( \exp(-ar_i^A) \begin{pmatrix} - \\ + \end{pmatrix} \exp(-ar_i^B) \right) \right). \quad (1)$$

Здесь  $a_0$  — борковский радиус электрона,  $C_{g,u}$  — нормировочная константа. Волновые функции состояний молекулы кислорода для

основного состояния  ${}^3\Sigma_g^-$  (триплетного)

$$\begin{aligned} \Psi_{(S_z)_\mu}^{3\Sigma}(\xi_1, \xi_2) &= F_\mu^{3\Sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_{S_z}^{3\Sigma}(1, 2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\pi_\mu^+(1)\pi_\mu^-(2) - \pi_\mu^-(1)\pi_\mu^+(2)]\chi_{S_z}^{3\Sigma}(1, 2), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\chi_{S_z}^{3\Sigma}(1, 2)$  — одна из трех симметричных спиновых функций, обладающих полным спином  $(-1, 0, 1)$ . Для второго возбужденного состояния  ${}^1\Sigma_g^+$  (синглетного)

$$\begin{aligned} \Psi_\mu^{1\Sigma}(\xi_1, \xi_2) &= F_\mu^{1\Sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_0^{1\Sigma}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\pi_\mu^+(1)\pi_\mu^-(2) \\ &+ \pi_\mu^-(1)\pi_\mu^+(2)]\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \end{aligned} \quad (3)$$

Влияние возбужденных конфигураций можно считать малым. Матричный элемент переноса энергии представляется выражением

$$M_{if} = \int_{V_1V_2V_3} \psi_i^*(\xi_1, \xi_2, \xi_3)\hat{V}\psi_f(\xi_1, \xi_2, \xi_3)d^3r_1d^3r_2d^3r_3. \quad (4)$$

Здесь  $\xi = (\mathbf{r}, \sigma)$  — совокупность координатных и спиновых переменных. В качестве оператора взаимодействия принимается оператор кулоновского взаимодействия между всеми тремя электронами (возбужденный электрон в кремнии и два электрона на МО кислорода), а именно  $V = V_{12} + V_{23} + V_{13}$ , где  $V_{ij} = \frac{e^2}{\varepsilon|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  — оператор кулоновского взаимодействия.

Полная волновая функция начального состояния (кремний и молекула кислорода), антисимметричная при замене любых двух электронов, имеет вид

$$\begin{aligned} \psi_i(\xi_1, \xi_2, \xi_3) &= \frac{1}{\sqrt{3}}[\Psi_{(+)}^c(\mathbf{r}_1)\chi_c(1)\Psi_{(S_z)}^{3\Sigma_g^-}(\xi_2, \xi_3) \\ &+ \Psi_{(+)}^c(\mathbf{r}_2)\chi_c(2)\Psi_{(S_z)}^{3\Sigma_g^-}(\xi_3, \xi_1) + \Psi_{(+)}^c(\mathbf{r}_3)\chi_c(3)\Psi_{(S_z)}^{3\Sigma_g^-}(\xi_1, \xi_2)]. \end{aligned}$$

Антисимметричная волновая функция конечного состояния имеет аналогичный вид. Подстановка электронных  $\Psi_{(+)}^c(\mathbf{r}_1)$  и дырочных

$\Psi_{h1}(\mathbf{r}_1)$  волновых функций в (4) дает

$$M_{if} = 2 \left( M_{Coul} + \frac{M'_{Coul}}{2} - M_{ex} \right).$$

Согласно спиновым правилам отбора, матричный элемент кулоновского взаимодействия без учета спин-орбитального взаимодействия равен нулю. Ненулевой матричный элемент обменного взаимодействия равен

$$\begin{aligned} M_{ex} &= \int_{V_1 V_2 V_3} \bar{\Psi}_{h1}(\mathbf{r}_1) \chi_h^T(1) \bar{\Psi}^{1\Sigma_g^+}(\xi_2, \xi_3) (\hat{V}_{31} + \hat{V}_{32} + \hat{V}_{12}) \\ &\times \Psi_{(+)}^c(\mathbf{r}_3) \chi_c(3) \Psi_{(s_z)}^{3\Sigma_g^-}(\xi_2, \xi_1) d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 \\ &= (M_{ex(31)}(\mathbf{r}) + M_{ex(32)}(\mathbf{r}) + M_{ex(12)}(\mathbf{r})) \chi_h^T(1) (\chi_0^{1\Sigma}(2, 3))^T \\ &\times \chi_c(3) \chi_{s_z}^{3\Sigma}(2, 1). \end{aligned}$$

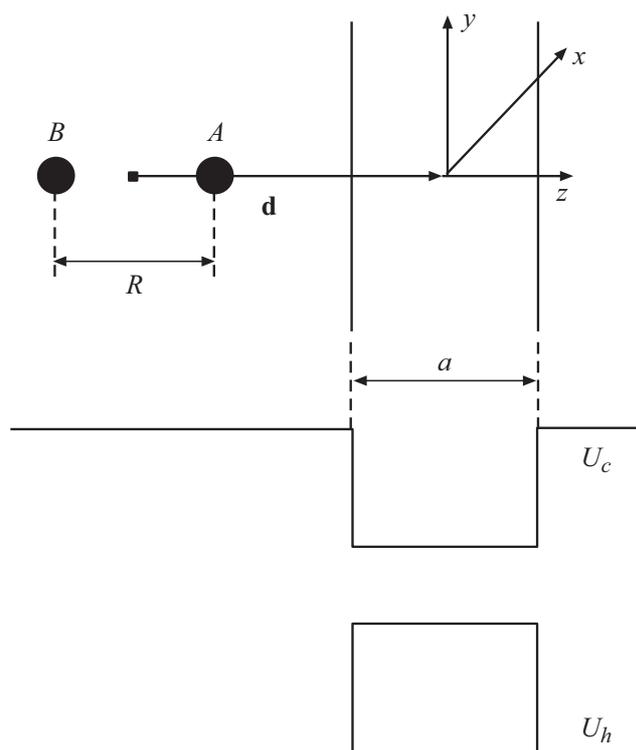
Вычислим матричный элемент обменного взаимодействия  $M_{ex(12)}$ , который исходя из его структуры можно переписать следующим образом. Введем функцию

$$\Phi_1(\mathbf{r}_2) = \int_{V_3} d^3 r_3 F_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \psi_c(\mathbf{r}_3).$$

Тогда матричный элемент  $M_{12}$  принимает следующий вид:

$$M_{ex(12)} = \int_{V_1, V_2} \Psi_{h1}^*(\mathbf{r}_1) \Phi_1(\mathbf{r}_2) V_{12} F_3(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d^3 r_1 d^3 r_2.$$

Аналогичным образом структурируется матричный элемент  $M_{ex(32)}$ . Простая оценка показывает, что у волновой функции в кремнии более длинные „хвосты“, чем у молекулы кислорода, и поэтому структура волновых функций в кремнии неважна. Важно вычислить перекрытие между хвостом волновых функций кремния и функцией кислорода. Сначала нужно вычислить функцию  $\Phi_1(\mathbf{r}_2)$ . Мы рассматриваем перекрытие в области сферы порядка  $r_0 = R/2$  (рис. 3), где сосредоточена основная



**Рис. 3.** Геометрия задачи. Молекула кислорода рядом с нанопористым кремнием.

часть волновой функции кислорода. Волновая функция электрона в вакууме в этой области имеет вид

$$\Psi_{cv}(\mathbf{r}')|_{z' < -a} = A_c \exp(iq_x x') \exp(iq_y y') \phi_{cv}(z'),$$

$$\phi_{cv}(z')|_{z' < -a} = C_1 \exp(\kappa_{cv} z').$$

Волновая функция дырки имеет аналогичный вид. Здесь  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{d}$ ,  $x' = x$ ,  $y' = y$ ,  $z' = z - d$ ,  $\mathbf{q} \equiv \mathbf{q}_c$  — волновой вектор электрона в плоскости ямы.

Опуская детали вычислений, отметим, что для вычисления матричного элемента необходимо вычислить функцию  $\Phi(\mathbf{r})$ , проведя в ней сначала интегрирование по угловым переменным, а затем по радиальным. После этого полученную функцию можно будет подставить в окончательное выражение для матричного элемента. В самом матричном элементе процедура вычисления аналогична с учетом того, что кулоновский потенциал разлагается по мультиполям и в конечном выражении все вклады суммируются. Для простоты принимаем, что все три матричных элемента одинаковы по порядку величины.

Вычислим вероятность переноса энергии. Поскольку в начальном и конечном состояниях имеется непрерывное движение в плоскости квантовой ямы, в отличие от случая полностью дискретного спектра можно использовать теорию возмущений для вычисления вероятности переноса энергии. Для вычисления скорости переноса необходимо просуммировать вероятность переноса энергии по всем начальным и конечным состояниям. Скорость генерации синглетного кислорода имеет следующий вид:

$$G = \frac{2\pi}{\hbar} \int d\Gamma_i d\Gamma_f |M_{ex}|^2 f_c f_h \delta(E_i - E_f).$$

Поскольку мы нормируем волновые функции в ящике в плоскости свободного движения, плотность начальных состояний имеет вид (для конечных аналогично)

$$d\Gamma_i = \frac{L_x L_y q_c dq_c d\varphi_c}{(2\pi)^2}.$$

Из вычислений следует, что полный матричный элемент пропорционален  $q_c q_h \cos(\varphi_c - \varphi_h)$ , где  $q_h$  — волновой вектор дырки в плоскости ямы. Это означает, что в процессе рассеяния, во-первых, нет сохранения квазиимпульса, а во-вторых, матричный элемент максимален для импульсов электрона и дырки, сонаправленных друг с другом. Поэтому недостающий импульс должен передаваться молекуле кислорода. Скорость примет вид

$$G = \frac{2\pi}{\hbar} \int q_c dq_c d\varphi_c q_h dq_h d\varphi_h |\tilde{M}_{ex}|^2 f_c f_h \delta(E_i - E_f).$$

Здесь  $\tilde{M}_{ex}$  — приведенный матричный элемент, равный  $\tilde{M}_{ex} = M_{ex}L_xL_y$ . Используя свойство дельта-функции и интегрируя по углам, это выражение можно вычислить:

$$G = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\hbar^2}{T^2} n_c n_h e^{-\frac{1}{T} \left( E_0 - \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_{zc}} \right)} X^3 |\langle A \rangle_0|^2 \frac{m_{xx} + m_{yy}}{24m_{hh}^2}. \quad (5)$$

Здесь  $\langle A \rangle_0 = \langle \tilde{M}_{ex} / (q_c q_h) \rangle$  — усредненное по направлениям дырки в кремнии значение приведенного матричного элемента, а  $X = \frac{2m_{hh}}{\hbar^2} \left[ E_0 - \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_{zc}} \right]$ , где  $E_0 = \Delta - E_g$ ,  $\Delta$  — энергия перехода в молекуле кислорода. При этом  $m_{xx}$ ,  $m_{yy}$ ,  $m_{zz}$ ,  $m_{hh}$  — эффективные массы носителей заряда в кремнии, а  $n_c$ ,  $n_h$  — двумерные концентрации носителей в яме.

С помощью выражения (5) был проведен численный расчет для двумерных концентраций электронов и дырок в кремнии и получено значение порядка  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . При этом толщина стенки пористого кремния была принята равной 1.2 nm. Для таких концентраций и такой толщины стенки в случае молекулы кислорода, адсорбированной на поверхности пористого кремния,  $G \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Эта скорость хорошо коррелирует с полученным из эксперимента значением времени переноса  $120 \mu\text{s}$  [4]. Общая скорость переноса быстро затухает с ростом расстояния между пористым кремнием и молекулой кислорода в силу обменного характера взаимодействия электронов, и на расстоянии от поверхности нанопористого кремния до молекулы кислорода  $0.6 \text{ \AA}$  скорость уменьшается на порядок.

Эффективность процесса переноса зависит от ряда условий. Во-первых, характерное время нахождения молекулы кислорода в адсорбированном состоянии должно превышать время переноса. Во-вторых, время жизни молекулы кислорода в первом возбужденном состоянии, а также время жизни экситона должны быть больше времени переноса. При этом электрон в кислороде переходит на второе возбужденное состояние, с которого релаксирует на первое возбужденное состояние. Эти условия реализуются на практике. Учет фононов и механизм, предложенный в работе [7], здесь не рассмотрены.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 16-29-0108 офи\_м).

## Список литературы

- [1] Porous silicon: from formation to application / Ed. G. Korotcenkov. London: CRC Press, 2016. 427 p.
- [2] Kovalev D., Gross E., Kunzner N., Koch F., Timoshenko V.Yu., Fujii M. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. N 13. P. 137401.
- [3] Moser J.C. Photodynamic tumor therapy: 2nd and 3rd generation photosensitizers. CRC Press, 1998. 256 p.
- [4] Гонгальский М.Б., Константинова Е.А., Осминкина Л.А., Тимошенко В.Ю. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 1. С. 92–95.
- [5] Тимошенко В.Ю., Кудрявцев А.А., Осминкина Л.А., Воронцов А.С., Рябчиков Ю.В., Белогорохов И.А., Ковалев Д., Кашкаров П.К. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. В. 9. С. 492–495.
- [6] Kovalev D., Fujii M. // Adv. Mater. 2005. V. 17. N 21. P. 2531–2544.
- [7] Reich K.V., Shklovskii V.I. // ACS Nano. 2016. V. 10. N 11. P. 10267–10274.
- [8] Fumi F.G., Parr R.G. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. N 10. P. 1864–1868.
- [9] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Т. 3. Квантовая механика. М.: Физматлит, 2004. 803 с.
- [10] Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 383 с.