



فرآیند تکثیر چند اکسیتون در نانوساختارهای مرکب سیلیکان - ژرمانیوم

مهدی گردی ارمکی | محمد کاظم مروج فرشی*

هسته پژوهشی نانو پلاسما فوتونیک، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: در فرآیند تکثیر چند اکسیتون، جذب یک فوتون در شرایط معین می‌تواند به تولید بیش از یک اکسیتون منجر شود و در نتیجه بازده افزاره‌ی جاذب نور را افزایش دهد. در این نوشتار با استفاده از روشی بس ذره ای، نتایج حاصل از شبیه‌سازی فرآیند تکثیر چند اکسیتون در نانوساختارهای مرکب سیلیکان-ژرمانیوم ارائه می‌شود. نتایج شبیه‌سازی‌ها نشان می‌دهند افزایش تعداد اتم‌های سیلیکان در نانوساختار باعث افزایش آستانه‌ی تکثیر بیش از یک اکسیتون و نیز افزایش بیشه‌ی جذب نوری می‌شود.

واژگان کلیدی: تکثیر چند اکسیتون، احتمال کوانتومی MEG، نانوساختارهای ترکیبی سیلیکان-ژرمانیوم

moravvej@modares.ac.ir

۱- مقدمه

در سال های اخیر، بهره گیری از فرآیندهای نوری در نقاط کوانتومی (QDs) نیمه‌رسانا برای افزایش کارایی افزاره‌های الکترونیک نوری تحول چشمگیری در کاربرد این افزاره‌ها به وجود آورده است. یکی از نمونه‌های بارز آن فرآیند تکثیر چند اکسیتون در اثر جذب نور در نانوساختارهای نقطه کوانتومی است که از جمله مباحث داغ علمی در ۱۴ سال اخیر بوده است. با جذب یک فوتون پُرانرژی در شرایط خاص احتمال تولید بیشتر از یک اکسیتون وجود دارد. به همین دلیل تاکنون تلاش‌های زیادی برای طراحی سلول‌های خورشیدی نسل سوم برپایه‌ی این فرآیند، که به اختصار MEG نامیده می‌شود، صورت گرفته است [۱-۳].

بیشینه‌ی بازده تبدیل پیش‌بینی شده بر اساس اصول ترمودینامیک، برای یک سلول خورشیدی تک پیوند همگون سیلیکانی، ۳۳ درصد است [۴]. همچنین در محاسبات ترمودینامیکی نشان داده شده است که ۴۶/۸ درصد از توان تابشی در داخل افزاره با فرآیند پراکندگی فونونی تلف می‌شود [۵]. با

این حال، بیشترین بازدهی که در عمل تاکنون برای پیوند هم جنس سیلیکان بلورین به دست آمده ۲۶/۷ درصد گزارش شده است [۶]. از طرف دیگر، نشان داده شده است که استفاده از نقاط کوانتومی و با فرض تکثیر دو اکسیتون می‌توان بازده یک چنین سلول خورشیدی را تا ۴۰ درصد افزایش داد. البته با افزایش انرژی فوتون بازده بیشتری نیز قابل تصور است [۵].

تفاوت فاحش در رفتار دینامیک حامل در دو ساختار کپه‌ای و کوانتومی نیمه رسانا را می‌توان با مقایسه نتایج طیف سنجی نوری در این دو ساختار مشاهده کرد. پس از جذب فوتون پُرانرژی برخی از زوج حامل‌های تولیدشده به اکسیتون تبدیل می‌شوند. اما انرژی بقیه این حامل‌های پُرانرژی از طریق فرآیندهای متنوع واهلش کاهش یافته تا در نهایت سیستم به حالت پایدار برسد. فرآیندهایی که می‌توانند در واهلش حامل‌ها سهمیم باشند عبارتند از: بازترکیب اوژه، پراکندگی فونونی و گسیل فونون، و بازترکیب لومینسانسی. بعضی از این فرآیندها بسیار سریع اند، به طور مثال آهنگ بازترکیب اوژه در مرتبه تراهرتز است. این فرآیندها برای کاهش انرژی اضافی حامل تولید شده با یکدیگر رقابت می‌کنند و در هر بازه زمانی یکی از آن‌ها غالب خواهند بود. البته، فرآیندهای

واهلش در دو ساختار کپه‌ای و کوانتومی شرایط متفاوتی دارند. با کاهش ابعاد ساختار، برهمکنش کولنی حامل‌های درون آن نیز افزایش می‌یابد. وقتی ابعاد ساختار کوانتومی کوچکتر از شعاع بوهر اکسیتون در آن ماده باشد، انرژی پیوند (انرژی لازم برای تشکیل) اکسیتون افزایش می‌یابد و در نتیجه برهمکنش شدیدی بین حامل‌ها ایجاد می‌کند. و نهایتاً احتمال تکثیر چند اکسیتون را بیشتر می‌کند. از طرف دیگر، کاهش ابعاد ساختار ممکن است فاصله دو تراز انرژی مجاز متوالی را از انرژی فونون نوری نیم رسانای مربوط بیشتر کند. در این صورت، احتمال وقوع پراکندگی فونونی کاهش می‌یابد. همچنین، احتمال پراکندگی چند-فونونی با تبعیت از رابطه $\tau_{\text{phonon-cooling}}^{-1} \sim \omega \exp[-\Delta E/kT]$ با آهنگ بزرگتری کاهش می‌یابد [۷]. در این رابطه، ω فرکانس فونون گسیل یافته و ΔE فاصله دو تراز انرژی متوالی است. این پدیده به "گلوگاه فونونی" معروف است و در ساختارهای کوانتومی باعث کُند شدن فرآیند پراکندگی فونونی و در نتیجه افزایش احتمال وقوع فرآیند تکثیر چند اکسیتون می‌شود [۸]. بعلاوه، با کاهش ابعاد در نانو ساختارهای، شبکه بلورین متناوب از بین می‌رود و دیگر تکانه در پایستار نخواهد ماند [۹]. در نتیجه فرآیند تکثیر چند اکسیتون با سهولت و با درجه آزادی بیشتری رخ می‌دهد.

در دهه اخیر آزمایش‌های متعددی برای بررسی فرآیند MEG در نانومواد مختلف انجام شده است. اما تاکنون گزارشی که بیانگر اندازه‌گیری آغاز فرآیند MEG یعنی فاصله زمانی میان ایجاد تک اکسیتون تا تبدیل آن به چند اکسیتون باشد، مشاهده نشده است. اما از گزارش‌های موجود چنین بر می‌آید که این زمان از صد فمتو ثانیه کمتر باشد. به همین دلیل برای توصیف فرآیند MEG سه مکانیزم پیشنهاد شده است که هر کدام با تعدادی از نتایج آزمایشگاهی همخوانی دارد. این سه مکانیزم MEG عبارتند از: (الف) مکانیزم پراکندگی غیرهمدوس کولنی. در این مکانیزم، پس از جذب یک فوتون پُرانرژی احتمال "آزاد" شدن یک زوج حامل پُرانرژی وجود دارد. حامل پُرانرژی در یک فرآیند سریع انرژی خود را به یک پیوند داده به تراز پایه واهلیده می‌شود. در نتیجه، پیوند در اثر جذب انرژی شکسته شده و یک زوج الکترون-حفره جدید تولید می‌شود. این فرآیند که عکس بازترکیب اوزه است در ساختار کپه‌ای به یونیزاسیون برخوردی

معروف است [۱۰]. این توصیف MEG توسط برخی از محاسبه‌های مبتنی بر روش‌های اتمی تایید می‌شود [۱۰ و ۱۱]. (ب) مکانیزم برهم نهی همدوس دو حالت تک اکسیتون و چند اکسیتون؛ الینگسون و همکاران [۱۲] بیان میکنند هرگاه انرژی یک فوتون از دو برابر گاف انرژی نانو ساختار بیشتر باشد، یک حالت برهم نهشته همدوس از دو حالت تک اکسیتون و چند اکسیتون ایجاد می‌شود. در این توصیف، بازده MEG به اختلاف نرخ دِفاز شدن حالت‌های برانگیخته یگانه و چند گانه بر اثر پراکندگی فونونی کشسان بستگی دارد [۱۳ و ۱۴]. همانطور که از نام آن مشخص است، در این مکانیزم برخلاف مکانیزم قبلی، تبادل انرژی رخ نمی‌دهد. از اینرو، انتظار می‌رود سرعت فرایند MEG مطابق واقعیت‌های موجود زیاد باشد. (ج) مکانیزم مستقیم؛ طبق توصیف شالر و همکاران [۱۵]، ممکن است فوتون پُرانرژی جذب شده، طی یک فرآیند اختلالی، بلا درنگ دو یا چند اکسیتون تولید کند. به‌طوری‌که حالت‌های مجازی برانگیخته دو (چند) گانه و تکی به شدت جفت شده‌اند. بعضی از محققین سرعت بالای فرآیند MEG و ندیده شدن تک اکسیتون را در ابتدای اندازه‌گیری آزمایشگاهی دلیلی بر صحت این مکانیزم می‌دانند [۲۱-۱۶]. در واقع مکانیزم مستقیم مستقل از وجود یا عدم وجود پدیده گلوگاه فونونی محتمل است. در واقع، در این مکانیزم فرآیند MEG با دیگر فرآیندهای واهلش نظیر بازترکیب اوزه و گسیل فونون رقابت نمی‌کند. ما نیز بدلیل انطباق بیشتر این مکانیزم با نتایج آزمایشگاهی مبنای روش تئوری برای شبیه‌سازی فرآیند MEG را مکانیزم مستقیم قرار داده‌ایم.

مقاله حاضر به بررسی تئوری و شبیه‌سازی عددی فرآیند تکثیر چند اکسیتون در نانو ساختارهای سیلیکان-ژرمانیوم (SiGe) پرداخته است. در این شبیه‌سازی، از روش آغازین و بس‌ذره‌ای «معادله حرکت خوشه جفت شده» استفاده کرده‌ایم. استفاده از چنین روشی توصیف دقیق فرآیندهای برانگیزش چند گانه، یافتن آستانه‌ی MEG و نیز بررسی طیف جذب نوری آن‌ها را میسر می‌سازد. در سال‌های اخیر، استفاده از نانو ساختارهای SiGe به‌ویژه در ساخت افزارها با پیوند ناهم‌جنس گسترش یافته است [۲۲]. اما برای توصیف فرآیند MEG در این نانو ساختارها تاکنون گزارشی منتشر نشده است. درحالی‌که این فرآیند در نانو ساختارهای Si و Ge قبلاً بررسی شده است [۲۳]. گرچه گاف بلور کپه‌ای

در صورتی که برای نمایش حد بالای مولفه بس‌ذره ای، $T^{(A)}$ ، $m_T (= N)$ با تعداد الکترون های نانو ساختار در نظر گرفته شود، دقت روش کامل برهم کنش آرایشی حاصل خواهد شد. بعلاوه،

$$T_\ell = \frac{1}{(\ell!)^2} \sum_{a_1 \dots a_\ell, a^1 \dots a^\ell} t_{a^1 \dots a^\ell}^{a_1 \dots a_\ell} a^1 \dots a^\ell a_1 \dots a_\ell \quad (3)$$

که T_ℓ مولفه ی ℓ ام T ، $t_{a^1 \dots a^\ell}^{a_1 \dots a_\ell}$ ضرایب خوشه‌ها، $a^\ell(a_\ell)$ عملگرهای بالابر (پایین بر) فرمیونی مربوط به مجموعه‌ی توابع پایه متعامد بهنجار اربیتال-اسپین اند.

سپس می‌توان، با اعمال یک عملگر برانگیزش خطی، R_μ ، به تابع موج محاسبه شده برای حالت پایه‌ی خوشه‌ی جفت شده، تابع موج دقیق سایر حالت‌های برانگیخته، μ ، را نیز به دست آورد:

$$|\Psi_\mu\rangle = R_\mu |\Psi_0\rangle \quad (4)$$

که در آن

$$R_\mu^{(A)} = r_{\mu 0} + \sum_{n=1}^{m_R} R_{\mu, n} \quad (5)$$

به طوری که $m_R < N$ ، $r_{\mu, 0}$ ضریب تصحیح حالت پایه است و $R_{\mu, n}$ نیز چنین تعریف می‌شود:

$$R_{\mu, n} = \sum_{a_1 \dots a_n, a^1 \dots a^n} r_{a^1 \dots a^n}^{a_1 \dots a_n} a^1 \dots a^n a_1 \dots a_n \quad (6)$$

برای پرهیز از حجم بسیار زیاد محاسبات عددی، اغلب لازم می‌شود حد بالایی برای عملگرهای برانگیزش در نظر گرفت. برای محاسباتی که بیشینه برانگیزش دو مرتبه در نظر گرفته شود، این روش محاسبات به اختصار EOM-CCSD نامیده می‌شود، و در آن عملگر برانگیزش خطی عبارت است از:

$$R_\mu^{CCSD} = r_{\mu, 0} + R_{\mu, 1} + R_{\mu, 2} \quad (7)$$

۲-۱- احتمال کوانتومی MEG

CCSD یک روش مناسب برای دستیابی به حالت پایه است که در آن حالت‌های برانگیخته از حالت پایه «خوشه جفت شده» به دست می‌آیند. در حالت کلی در این روش، هر یک از حالت‌های برانگیخته به صورت برهم‌نهی تمام حالت‌های برانگیخته پیشین حاصل از حالت پایه توصیف می‌شود. اینچنین تابع موجی که شامل آرایشی از حالت‌های مرتبه بالا است، می‌تواند گویای شدت

SiGe غیر مستقیم است، دستیابی به گاف مستقیم در نانو ساختارهای SiGe ممکن است. در واقع، گاف انرژی این نانوساختارها با دو درجه آزادی تنظیم پذیر است. این تنظیم پذیری یکی از طریق تغییر ابعاد نانوساختار و دیگری با تغییر نسبت دو اتم تشکیل دهنده آن میسر می‌شود. در نتیجه، کاربرد این نانو ساختار در افزاره‌ها انعطاف پذیری چشم‌گیری دارد. وجود گرنش در ماده مرکب SiGe برتری دیگر آن نسبت به مواد تک عنصری Si و Ge است. گرنش قابلیت حرکت حفره در SiGe را نسبت به قابلیت حرکت در Si و Ge افزایش می‌دهد [۲۲]. بعلاوه، تحدید فونونی در SiGe همانند آن در ماده Ge، قوی گزارش شده است [۲۴]. این خود عاملی برای وجود MEG کارآمد در این ماده تلقی می‌شود.

در ادامه، روش شبیه‌سازی بس‌ذره‌ای «معادله حرکت خوشه جفت شده» در بخش ۲ توضیح داده می‌شود. سپس، در بخش ۳ چگونگی بهینه‌سازی هندسه نانوساختار و الگوریتم مربوط شرح داده خواهد شد. در بخش ۴، پس از ارائه‌ی نتایج شبیه‌سازی‌ها، به بررسی و تحلیل آن‌ها پرداخته می‌شود. سرانجام مقاله با نتیجه‌گیری پایان می‌یابد.

۲- روش شبیه‌سازی

روش «معادله حرکت خوشه جفت شده» یا به اختصار EOM-CC از جمله روش‌های پسا‌هارتی فاک است که توانایی توصیف دقیق فرآیندهای برانگیزش چندگانه را در نانوساختارهای با ابعاد کوچک و متوسط دارد [۲۵ و ۲۶]. در این روش، حالت پایه موسوم به «حالت خوشه جفت شده» با اعمال عملگر نمایی برانگیزش به دترمینان مرجع به دست می‌آید:

$$|\Psi_0\rangle = e_T |\Phi\rangle \quad (1)$$

به طوری که T عملگر برانگیزش و $|\Phi\rangle$ دترمینان مرجع است. در شبیه‌سازی‌ها، به طور معمول، از دترمینان هارتری فاک متناهی به عنوان مرجع استفاده می‌شود. بعلاوه، برای پرهیز از حجم پردازش خیلی زیاد، از بسط محدود بس‌ذره‌ای عملگر T به تراز برانگیخته ی m_T استفاده می‌شود:

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_{m_T} = \sum_{\ell=1}^{m_T} T_\ell \quad (2)$$

همبستگی الکترونی پویا و نیز وجود احتمال برانگیزش‌های چندگانه در اثر جذب فوتون باشد.

احتمال کوانتومی MEG بیانگر مشاهده تولید تک اکسیتون یا دو اکسیتون در فرآیند جذب فوتون در یک تراز انرژی خاص است، و با مجموع مربع‌های ضریب‌های برانگیزش یگانه (r_{ai}^{ap}) و دوگانه (r_{aij}^{apq}) EOM در تراز مربوط (یعنی $B = \sum_{i,j;p,q} |r_{aij}^{apq}|^2$ و $A = \sum_{i;p} |r_{ai}^{ap}|^2$) رابطه مستقیم دارد. یکی از روش‌های بدست آوردن احتمال کوانتومی MEG، محاسبه نسبت احتمال برانگیزش یگانه و دوگانه است:

$$QP_{MEG} = \frac{\sum_{n=0}^2 n \langle \Phi | (R_{k,n})^\dagger R_{k,n} | \Phi \rangle}{\sum_{n=0}^2 \langle \Phi | (R_{k,n})^\dagger R_{k,n} | \Phi \rangle} = \frac{A+2B}{(r_0)^2+A+B} \quad (8)$$

که در آن k شماره تراز مورد بررسی و $n=(0, 1, 2)$ بیان‌گر یکی از مولفه‌های مرجع (0)، یگانه (1) و دوگانه (2) است. پیکربندی‌های حالت k قبل و بعد از جذب فوتون با هم متفاوت اند، و هر کدام ضریبی مخصوص به خود دارد که بیان‌گر سهم یا وزن آن پیکربندی در ساختار الکترونی تابع موج نهایی است. به‌طور کلی اگر $A>B$ باشد، احتمال تولید تک اکسیتون به ازای جذب فوتون در تراز k بیشتر خواهد بود. در غیر این‌صورت، احتمال MEG با تولید چند اکسیتون افزایش خواهد یافت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بهینه‌سازی هندسه نانوساختار

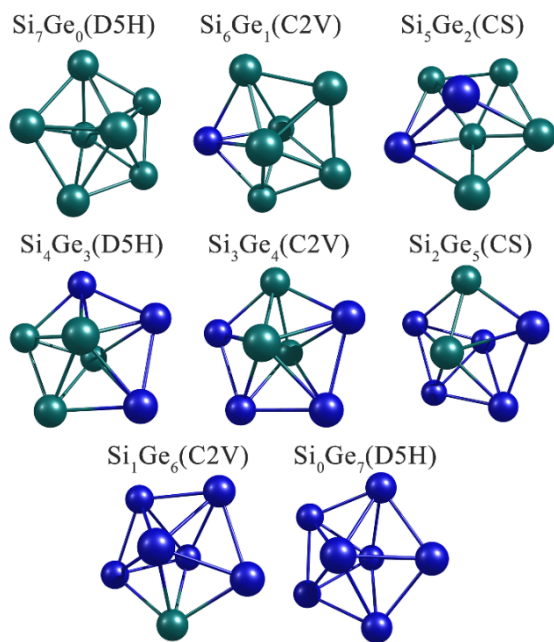
برای پرهیز از حجم زیاد محاسبات با روش EOM-CCSD، شبیه‌سازی‌های این مقاله به نانوساختارهای SiGe با هفت اتم محدود شده است. برای دستیابی به هندسه پایدار نانوساختار شامل طول و زاویه‌های میان پیوندهای مجاور، به عنوان اولین و ضروری‌ترین مرحله دستیابی به خواص آن ساختار، باید «کمینه فراگیر» انرژی تابع موج آن نانوساختار را محاسبه کرد. دستیابی به هندسه پایدار نانوساختار معمولاً دشوار است. این دشواری با افزایش تعداد اتم (الکترون)‌های نانوساختار به مراتب افزون می‌شود. بدین منظور، با ترکیب نظام‌مند روش «نظریه‌ی تابعیت چگالی (DFT)» و روش هوشمند «بهینه‌سازی جمعیت ذرات» هندسه‌ی پایدار نانوساختار را محاسبه شده است.

برای پیاده‌سازی قسمت اول روش نظام‌مند، از بسته‌ی نرم‌افزار GAMESS [۲۷] استفاده شده است. با بهره‌گیری از روش نظری کوانتومی DFT با تابعیت B3PW91 [۲۸] و روش نیم‌تجربی-کوانتومی PM3 [۲۹] انرژی نهایی تابع موج نانوساختارها محاسبه شده است. در هر دو روش از دو مجموعه‌ی توابع پایه‌ی سبک (STO-G) و سنگین ($6-311G+*$) استفاده شده است. باید توجه داشت که هرچه ابعاد ساختار بزرگ‌تر باشد زمان شبیه‌سازی آن نیز طولانی‌تر خواهد بود. از این‌رو، برای برقراری موازنه میان دقت و سرعت از دو روش محاسباتی پیش‌گفته استفاده شده است. علیرغم دقیق‌تر بودن روش DFT زمان لازم برای همگرایی در این روش طولانی‌تر از زمان برای همگرایی در روش MP3 است. با توجه به این‌که برای یافتن انرژی نانوساختار به منظور بهینه‌سازی هندسه‌ی آن، ممکن است به چند صد هزار عملیات تکراری نیاز باشد. از این‌رو، برای برقراری موازنه مورد نظر در ۷۰ درصد ابتدای مراحل محاسبه از روش سریع‌تر MP3 و در ۳۰ درصد پایانی مراحل شبیه‌سازی از روش دقیق‌تر DFT استفاده شده است.

برای پیاده‌سازی قسمت دوم از کد بهینه‌ی متلب نوشته شده توسط سم و همکاران [۳۰] برای جمعیت ذرات مقید استفاده شده است. شکل ۱ روندنمای بهینه‌سازی هندسه نانوساختار را نشان می‌دهد. یادآوری می‌شود که این الگوریتم توانایی بهینه‌سازی هندسه نانوساختارها تا سی اتم را نیز دارد [۱]. براساس الگوریتم نمایش داده در شکل ۱، پایدارترین هندسه برای هر یک از نانوساختارهای Si₇ و Ge₇ محاسبه شده است.

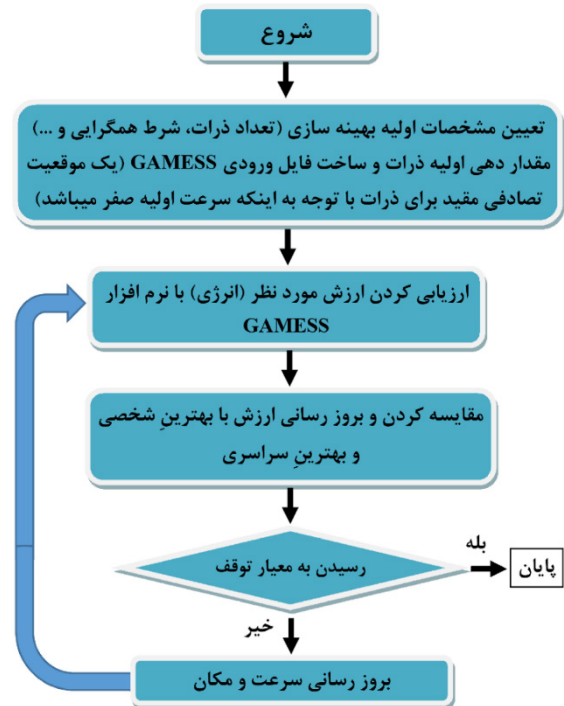
بر طبق انتظار به خاطر شباهت‌های زیاد ویژگی‌های دو ماده، نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که هندسه‌ی نانوساختارهای پایدار Si₇ و Ge₇ در شرایط یکسان همانند حالت نیم‌رسانای کپه‌ای آن‌ها، شبیه به هم اند. شکل ۲ ساختار هندسه پایدار نانوساختارهای هفت اتمی سیلیکان (ژرمانیوم) را به همراه گروه تقارن آنان به ترتیب کاهش پایداری ساختار نشان می‌دهد. در ادامه، فرآیند تکثیر اکسیتون در پایدارترین ساختار (شکل ۲-الف) را بررسی می‌کنیم. شکل ۳ هشت ساختار هندسی ممکن برای نانوساختارهای Si_(0≤x≤7)Ge_(7-x) حاصل از بهینه‌سازی با توجه به نحوه‌ی قرارگیری اتم‌های سیلیکان و ژرمانیوم با بالاترین گروه تقارن را نمایش می‌دهد.

شبیه‌سازی نانو ساختارهای سیلیکان و ژرمانیوم وجود حداقل یک «مولفه با قطبیدگی d» در مجموعه‌ی پایه ضروری است. افزودن اوربیتال‌هایی با اندازه‌ی حرکت زاویه‌ای بالاتر مانند d، شکل نهایی اوربیتال‌ها و توزیع آن‌ها در فضا را اصلاح می‌کند. در این صورت چگالی بار به مناطق دور از هسته نیز منتقل شده و دقت جواب بهبود چشمگیری می‌یابد. بنابراین در شبیه‌سازی‌های مقاله حاضر از مجموعه‌ی پایه‌ی def2-SVP استفاده کرده‌ایم.

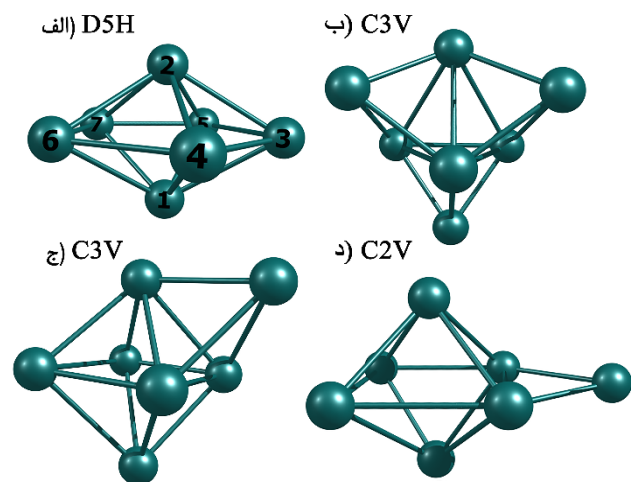


شکل ۳: نمایش هشت ساختار هندسی ممکن برای نانو ساختارهای $\text{Si}_{(0 \leq x \leq 7)}\text{Ge}_{(7-x)}$ حاصل از بهینه‌سازی با توجه به نحوه‌ی قرارگیری اتم‌های Si و Ge و بالاترین گروه تقارن.

نمودارهای احتمال کوانتومی MEG برازش شده برحسب انرژی بهنجار (E/E_{OP})، برای هشت نانو ساختار شکل ۳ در شکل ۴ نشان داده شده است. برای دستیابی به این نمودارها ابتدا با استفاده از رابطه (۸) اندازه‌های احتمال کوانتومی MEG مربوط به گذارهای نوری مجاز میان اولین ۱۰۰ تراز انرژی، برای هر کدام از تقارن‌ها را محاسبه کرده و سپس آن‌ها را به وسیله‌ی تابع اسپلاین csaps در نرم افزار متلب با ضریب $p=0.9$ برازش کرده‌ایم. مبنای بهنجارش انرژی، اندازه‌ی گاف نوری، E_{OP} ، است. قبلاً در گزارش دیگری نشان داده‌ایم [۲۳]، استفاده از گاف HOMO-LUMO، یا E_{HL} ، به عنوان مبنای بهنجارش انرژی همانند آنچه در [۲۰ و ۱۸] گزارش شده است می‌تواند خطای زیادی را در بر داشته باشد. بعلاوه، برای افزایش سرعت همگرایی، محاسبات احتمال کوانتومی MEG بر



شکل ۱: روندنمای الگوریتم بهینه‌سازی هندسه نانو ساختار

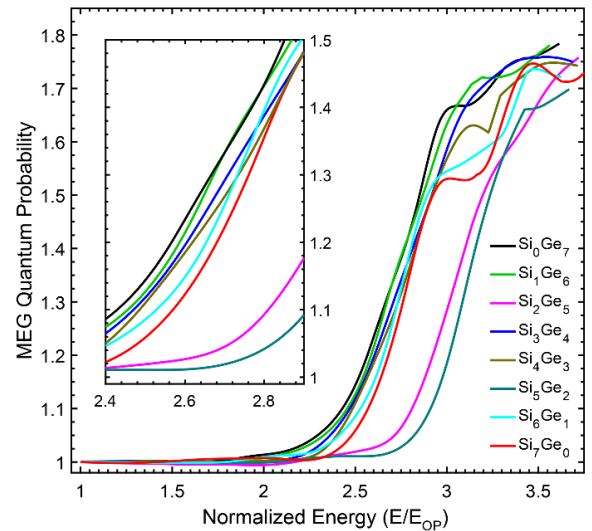


شکل ۲: نمایش شکل‌های هندسی پایدار نانو ساختارهای هفت اتمی سیلیکان (ژرمانیوم) به همراه گروه تقارن آنان (الف) تا (د) به ترتیب کاهش پایداری.

۳-۲- مقایسه احتمال کوانتومی MEG در نانو ساختارهای SiGe

نخستین گام برای محاسبه‌ی عددی بر پایه‌ی EOM-CCSD انتخاب مجموعه‌ی پایه است. این انتخاب می‌تواند دقت نهایی و سرعت همگرایی را با توجه به مولفه‌های تشکیل دهنده‌ی آن تعیین کند. نتایج بررسی‌های قبلی ما [۲۳] نشان داده است برای

اساس بالاترین گروه نقطه‌ای هر نانوساختار در گروه abelian [۳۱] انجام شده است. به عنوان مثال، در گروه نقطه‌ای C2V گذار نوری از تراز پایه به ترازهای برانگیخته، تنها برای تقارن‌های A1، B1 و B2 مجاز است.



شکل ۴: نمودار برازش شده احتمال کوانتومی بر مبنای E/E_{OP} برای نانوساختارهای $Si_{(0 \leq x \leq 7)}Ge_{(7-x)}$ با مجموعه‌های پایه def2-SVP

جدول ۱: اندازه‌های E_{OP} ، E_{HL} و انرژی آستانه‌ی تکثیر چند اکسیتون (E_{Th} -MEG) مربوط به بالاترین گروه تقارن در نانوساختارهای $Si_{(0 \leq x \leq 7)}Ge_{(7-x)}$.

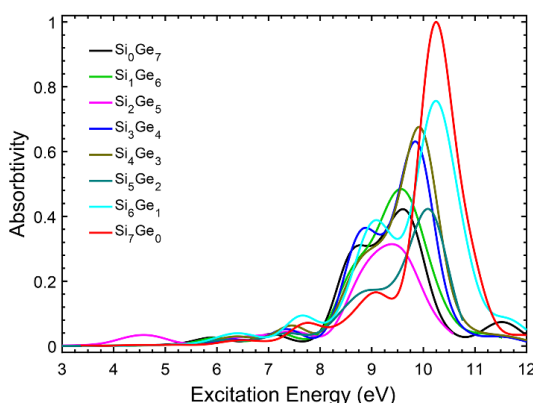
تقارن	$E_{Th-MEG}(E/E_{OP})$	$E_{OP}(eV)$	$E_{HL}(eV)$	نانوساختار
C2V	۲٫۲۷۱	۳٫۳۷۳	۲٫۴۲۱	Si_0Ge_7
C2V	۲٫۳۰۴	۳٫۳۳۶	۲٫۳۱۵	Si_1Ge_6
CS	۲٫۶۷۰	۲٫۸۷۷	۲٫۸۲۰	Si_2Ge_5
C2V	۲٫۳۲۹	۳٫۳۱۷	۲٫۵۸۰	Si_3Ge_4
C2V	۲٫۳۶۰	۳٫۳۰۷	۲٫۵۳۱	Si_4Ge_3
CS	۲٫۷۸۸	۲٫۹۳۴	۲٫۴۷۶	Si_5Ge_2
C2V	۲٫۳۸۳	۳٫۴۰۸	۲٫۶۰۲	Si_6Ge_1
C2V	۲٫۴۵۷	۳٫۳۵۸	۲٫۷۰۶	Si_7Ge_0

علاوه بر مقادیر E_{OP} و E_{HL} ، اندازه آستانه‌ی MEG، E_{Th} ، برای هشت نانوساختار شکل ۳ با تقارن مربوط در جدول ۱ آمده است. برای تخمین اندازه‌ی E_{Th} از برخورد خط مماس بر هر نمودار در شکل ۴ (در گستره‌ی ۵ تا ۵۵ درصد دامنه) با محور افقی (انرژی بهنجار شده) استفاده شده است. از داده‌های این جدول می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش x در نانوساختارهای Si_xGe_{7-x} با گروه نقطه‌ای یکسان، اندازه‌های E_{Th} و E_{HL} افزایش می‌یابد، درحالی که این روند برای E_{OP} صحت ندارد. بعلاوه می‌توان دید که آستانه‌ی MEG در نانوساختار Ge_7 حدود ۸ درصد کوچکتر از آن در نانوساختار Si_7 ($E_{Th-Si_0Ge_7} \approx 0.92 \times E_{Th-Si_7Ge_0}$) است. این

مقایسه نشان می‌دهد که فرآیند MEG در نانوساختار Ge_7 قوی‌تر است. این تفاوت احتمالاً می‌تواند به علت شدیدتر بودن درجه‌ی تحدید کوانتومی در این نانوساختار باشد. برای مقایسه بهتر فرآیند MEG در این نانوساختارها از نسبت شعاع بوهر اکسیتون به قطر (بزرگترین فاصله بین دو اتم) نانوساختار؛ یعنی $\lambda = a_b/r$ به عنوان درجه تحدید کوانتومی نانوساختار استفاده می‌کنیم. شعاع بوهر اکسیتون در ساختارهای Si_0Ge_7 و Si_7Ge_0 به ترتیب حدود ۴۴٫۳ و ۱۴٫۹ آنگسترم و همچنین درجه تحدید کوانتومی مربوط به ترتیب ۱۰٫۳ و ۳٫۷ است. افزایش درجه تحدید کوانتومی (λ) باعث افزایش همپوشانی توابع موج الکترون و حفره و همچنین تشدید برهم‌کنش میان آن‌ها در نانوساختار و به تبع آن تقویت فرآیند MEG و در نتیجه کاهش E_{Th} می‌شود. نتیجه‌های تجربی گزارش شده نیز نشان می‌دهند اثر تحدید کوانتومی در ژرمانیوم قوی‌تر از آن در سیلیکان است [۳۲-۳۴]. همچنین دیگر بررسی‌ها نشان می‌دهند افزایش x باعث افزایش میانگین طول پیوند نانوساختار می‌شود.

۳-۳- جذب نوری در نانوساختارهای SiGe

طیف جذب نوری نانوساختارهای هفت اتمی SiGe بر حسب انرژی (الکترون ولت) در شکل ۵ دیده می‌شود. همانطور که از این شکل دیده می‌شود با افزایش تعداد اتم‌های سیلیکان، x ، بیشینه جذب نوری افزایش یافته و به انرژی‌های بیشتر سوق می‌یابد (شیفت آبی).



شکل ۵: طیف جذب نوری نانوساختارهای $Si_{(0 \leq x \leq 7)}Ge_{(7-x)}$ بر حسب انرژی فوتون‌های ورودی.

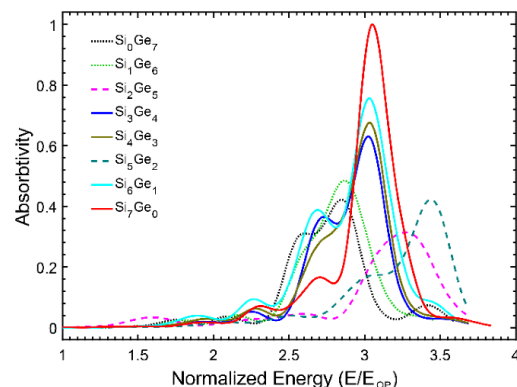
نمودارهای مشابهی برای طیف جذب نوری همان نانوساختارها بر حسب انرژی بهنجار شده در شکل ۶ نمایش داده شده است.

بررسی شکل ۶ درمی یابیم که اندازه‌ی قله‌ی طیف جذب نانوساختار Si_7Ge_0 تقریباً 2.37 برابر اندازه‌ی قله‌ی مربوط به نانوساختار Si_0Ge_7 است. در عین حال، محل وقوع قله‌ی طیف جذب نوری هر دو نانوساختار در پنجره‌ی تولید چنداکسیتون (ناحیه‌ی E/E_{Th} ≈ 1.2) واقع شده است. به عبارت دیگر، شرایط جذب نوری دو نانوساختار از نظر MEG و ناحیه تکثیر اکسیتون مشابه‌اند.

۴- خلاصه و نتیجه گیری

در پژوهش حاضر برای اولین بار، با بهره‌گیری از روش بس‌ذره‌ای آغازین «معادله‌ی حرکت خوشه‌های جفت‌شده» (EOM-CCSD) به بررسی فرآیند تکثیر چند اکسیتون در نانوساختارهای $\text{Si}_{(0 \leq x \leq 7)}\text{Ge}_{(7-x)}$ پرداخته‌ایم. در این مسیر برای بهینه‌سازی هندسه نانوساختار، روش نظام‌مندی ارائه کرده و پایدارترین نانوساختارهای SiGe را بدست آورده‌ایم. در ادامه احتمال کوانتومی MEG را تعریف کرده و طیف جذب نوری را با روش عددی پیش گفته به دست آورده‌ایم. به‌طور کلی، فرآیند MEG در نانوساختارهای را می‌توان با بررسی اندازه‌های سه کمیت: احتمال کوانتومی MEG در گستره‌ی انرژی فوتون ورودی، آستانه‌ی MEG و بیشینه‌ی شدت جذب نوری در گستره انرژی فوتون ورودی مقایسه کرد. نتایج محاسبه شده برای احتمال کوانتومی MEG نشان می‌دهد علیرغم شباهت زیاد روند گذر از ناحیه‌ی برانگیزش یگانه به چندگانه برای تمام نانوساختارها، هرچه اندازه‌ی x در نانوساختار $\text{Si}_{(0 \leq x \leq 7)}\text{Ge}_{(7-x)}$ کوچک‌تر باشد، به فرض ثابت ماندن تقارن ساختاری، آستانه‌ی MEG، E_{Th} کوچک‌تر خواهد بود. دلیل این امر بزرگتر شدن درجه‌ی تحدید کوانتومی (نسبت شعاع بوهر اکسیتون، a_b ، به قطر یا بزرگترین بُعد نانوساختار، r (یعنی $\lambda = a_b/r$) با کاهش اندازه‌ی x است. بررسی طیف جذب نوری نانوساختارهای هفت اتمی پیش‌گفته برحسب انرژی نشان می‌دهد، اندازه‌ی بیشینه‌ی جذب نوری نانوساختار با افزایش اندازه‌ی x افزایش می‌یابد. به طوری‌که، اندازه‌ی بیشینه‌ی نانوساختار Si_7 2.37 برابر آن در نانوساختار Ge_7 است. بعلاوه، نشان داده‌ایم، با بزرگتر شدن x قله‌ی طیف جذب مربوط به سمت انرژی‌های بزرگتر سوق (شیفت آبی) می‌یابد. از طرف دیگر، بررسی طیف جذب نوری برحسب انرژی بهنجار شده نشان می‌دهد جنس بالاترین و پایین‌ترین اتم در پایدارترین نانوساختار در موقعیت قله‌ی طیف

نمودارهای طیف جذب نمایش داده شده در این شکل را می‌توان به سه دسته کلی تقسیم کرد: (الف) طیف جذب نوری برای دو نانوساختار Si_2Ge_5 و Si_5Ge_2 با تقارن CS (خط چین)؛ (ب) طیف جذب نوری برای دو نانوساختار Si_1Ge_6 و Si_0Ge_7 با تقارن C_{2v} (نقطه چین)؛ و (ج) طیف جذب نوری برای چهار نانوساختار Si_7Ge_0 ، Si_6Ge_1 ، Si_4Ge_3 ، Si_3Ge_4 دارای تقارن C_{2v} (خط ممتد). تقارن ساختاری دسته‌ی (الف) پایین‌تر از تقارن ساختاری دو دسته‌ی دیگر است و در نتیجه گاف نوری آن‌ها آنطور که در جدول ۱ ملاحظه می‌شود، کوچکتر از گاف نوری شش ساختار دیگر است. در نتیجه، قله جذب در دو طیف دسته‌ی (الف) در انرژی‌های بهنجار شده‌ی بزرگتر واقع شده است. هر دو قله‌ی طیف جذب نوری دسته‌ی (ب) در حدود انرژی بهنجار شده‌ی $2.85 (E/E_{\text{Op}})$ واقع شده‌اند. در حالی‌که، قله‌های طیف‌های جذب نوری دسته‌ی (ج) با اختلاف جزئی، حدود انرژی بهنجار شده‌ی $3.04 (E/E_{\text{Op}})$ واقع‌اند.



شکل ۶: طیف جذب نوری برحسب انرژی بهنجار شده برای سه دسته نانوساختارهای (الف) Si_2Ge_5 و Si_5Ge_2 با تقارن CS (خط چین)، (ب) Si_1Ge_6 و Si_0Ge_7 (نقطه چین) و (ج) Si_4Ge_3 ، Si_3Ge_4 ، Si_6Ge_1 و Si_7Ge_0 دارای تقارن C_{2v} (خط ممتد).

با بررسی مجدد شکل ۳ به نظر می‌رسد که اتم‌هایی که در بالا و پایین ساختار پنج ضلعی قرار دارند (اتم‌های ۱ و ۲ در شکل ۲-الف) در محل وقوع قله‌ی طیف جذب نوری نانوساختار بر حسب انرژی بهنجار شده، نقش اساسی ایفا می‌کنند. اگر هر دو اتم مذکور Ge باشند قله‌ی جذب در کوچک‌ترین انرژی بهنجار شده واقع می‌شود. اما اگر هر دو اتم Si باشند قله‌ی طیف جذب در بزرگترین انرژی بهنجار شده قرار می‌گیرد. اما اگر یکی از این دو اتم Si و دیگری Ge باشد، آنگاه محل قرارگیری قله‌ی جذب بسته به اندازه‌ی x جایی میان دو انرژی بهنجار شده پیش‌گفته واقع می‌شود.

[8] A. J. Nozik, "Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots", Annual Review of Physical Chemistry, 52, 193, 2001.

[9] A. J. Nozik, "Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots", Chemical Physics Letters, 457, 3–11, 2008.

[10] A. Franceschetti, J. M. An, A. Zunger, "Impact ionization can explain carrier multiplication in PbSe quantum dots", Nano Letter, 6, 2191, 2006.

[11] O. V. Prezhd, "Multiple excitons and the electron-phonon bottleneck in semiconductor quantum dots: An ab initio perspective", Chemical Physics Letters, 460, 1–9, 2008.

[12] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Mi'ci'c, A. J. Nozik, A. Shabaev, and A. L. Efros, "Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots", Nano Letter, 5, 865, 2005.

[13] H. Kamisaka, S.V. Kilina, K. Yamashita, O.V. Prezhd, "Ultrafast vibrationally-induced dephasing of electronic excitations in PbSe quantum dots" Nano Letter, 6, 2295, 2006.

[14] H. Kamisaka, S. V. Kilina, K. Yamashita, O. V. Prezhd, "Ab initio study of temperature and pressure dependence of energy and phonon-induced dephasing of electronic excitations in CdSe and PbSe quantum dots", The Journal of Physical Chemistry C, 112, 7800–7808, 2008.

[15] R.D. Schaller, V.M. Agranovich, V.I. Klimov, "High-efficiency carrier multiplication through direct photogeneration of multi-excitons via virtual single-exciton states", Nature Physics, 1, 189, 2005.

[16] C. M. Isborn, O. V. Prezhd, "Charging Quenches Multiple Exciton Generation in Semiconductor Nanocrystals: First-Principles Calculations on Small PbSe Clusters", The Journal of Physical Chemistry C, 113, 12617–12621, 2009.

[17] C. M. Isborn, S. V. Kilina, X. Li, O. V. Prezhd, "Generation of Multiple Excitons in PbSe and CdSe Quantum Dots by Direct Photoexcitation: First - Principles Calculations on Small PbSe and CdSe Clusters", The Journal of Physical Chemistry C, 112, 18291–18294, 2008.

جذب نوری نسبت به انرژی بهنجار شده نقش اساسی ایفا می‌کند. یعنی، اگر هر دو اتم مذکور Si باشند قله‌ی طیف جذب نانوساختار در بزرگترین انرژی بهنجار شده واقع می‌شود. اما اگر هر دو Ge باشند، قله‌ی طیف جذب مربوط در کوچکترین انرژی بهنجار شده قرار می‌گیرد. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت، چون اندازه‌ی طیف جذب نوری مربوط به نانوساختار Si₇ به مراتب بزرگتر از اندازه‌ی متناظر برای نانوساختار Ge₇ است، نانوساختارهای سیلیکانی برای کاربردهای جاذب نوری از جمله سلول خورشیدی مناسب‌تر از نانوساختارهای مشابه از جنس ژرمانیوم اند.

مراجع

[۱] مهدی گردی ارمکی، "شبیه‌سازی عددی فرآیند تکثیر چند اکسیتون در نانوساختارهای صفربعدی." رساله دکتری مهندسی برق، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۶

[2] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, M. C. Beard, "Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via meg in a quantum dot solar cell", Science, 334, 1530-1533, 2011.

[3] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, and J. C. Johnson, "Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells", Chemical Reviews, 110, 6873–6890, 2010.

[4] W. Shockley, H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of pn junction solar cells", Journal of Applied Physics, 32, 510, 1961.

[5] M. C. Hanna and A. J. Nozik, "Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers", Journal of Applied Physics, 100, 74510, 2006.

[6] M. A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W.H. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables", 25, 668-676, 2017.

[7] T. Soga, "Nanostructured materials for solar energy conversion", 1st Edition, 2006.

- N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, "General atomic and molecular electronic structure system", *Journal of Computational Chemistry*, 14, 1347, 1993.
- [28] L. Chengteh, Y. Weitao, G. P. Robert, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Physical Review Journals*, 37 (2), 785–789, 1988.
- [29] J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods III Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi". *Journal of Computational Chemistry*. 12 (3), 320, 1991.
- [30] www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/25986-constrained-particle-swarm-optimization
- [31] J. S. Rose, "A Course on Group Theory", Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
- [32] E. Chang, P. H. Liao, C. Y. Chien, J. C. Hsu, M. T. Hung, H. T. Chang, S. W. Lee, W. Y. Chen, T. M. Hsu, T. George, P. W. Li, "Matrix and quantum confinement effects on optical and thermal properties of Ge quantum dots", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45, 105303, 2012.
- [33] E. G. Barbagiovanni, D. J. Lockwood, P. J. Simpson, L. V. Goncharova, "Quantum confinement in Si and Ge nanostructures: Theory and experiment", *Applied Physics Reviews*, 1, 011302, 2014.
- [34] Y. Jie, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan, Z. X. Shen, W. K. Choi, "Phonon confinement in Ge nanocrystals in silicon oxide matrix ", *Journal of Applied Physics*, 109, 033107, 2011.
- [18] S. A. Fischer, A. B. Madrid, C. M. Isborn, O. V. Prezhdo, "Multiple Exciton Generation in Small Si Clusters: A High-Level, Ab Initio Study", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 232–237, 2010.
- [19] Sean A. Fischer, Christine M. Isborn, O. V. Prezhdo, "Excited states and optical absorption of small semiconducting clusters: Dopants, defects and charging", *Chemical Science*, 2, 400, 2011.
- [20] H. M. Jaeger, S. Fischer, O. V. Prezhdo, "The role of surface defects in multi-exciton generation of lead selenide and silicon semiconductor quantum dots", *The Journal of Chemical Physics*, 136, 064701, 2012.
- [21] R. D. Schaller, M. Sykora, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, "Seven excitons at a cost of one: redefining the limits for conversion efficiency of photons into charge carriers", *Nano Letter*, 6, 424, 2006.
- [22] P. Ashburn, "Silicon–Germanium: Properties, Growth and Applications", *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, 481-498, 2007.
- [23] M. Gordi, H. Ramezani, M. K. Moravvej-Farshi, "Multiple Exciton Generation in Si and Ge Nanocrystals: An ab Initio Comparative Study", *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 6374-6379, 2017.
- [24] U. Kaiser, J. Biskupek, D. A. Muller, K. Gartner, C. H. Schubert, "Properties of GeSi nanocrystals embedded in hexagonal SiC", *Crystal Research and Technology*, 37, 391–406, 2002.
- [25] K. Kowalski, P. Piecuch, "New coupled-cluster methods with singles, doubles, and noniterative triples for high accuracy calculations of excited electronic states" *The Journal of Chemical Physics*, 120, 1715-1738, 2004.
- [26] P. Piecuch, S. A. Kucharski, K. Kowalski, M. Musial, "Efficient computer implementation of the renormalized coupled-cluster methods: The R-CCSD [T], R-CCSD(T), CR-CCSD[T], and CR-CCSD(T) approaches", *Computer Physics Communications*, 149, 71-96, 2002.
- [27] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki,

Multiple Exciton Generation Process in Silicon-Germanium Composite Nanostructures

M. Gordi, M. K. Moravvej-Farshi*

Nano Plasmo-Photonic Research Group, University of Tarbiat Modares, Tehran

Abstract: In the multiple exciton generation (MEG) process, absorption of a photon in a given condition can lead to the generation of more than one exciton, increasing the efficiency of the light harvesting devices. In the present study, we have investigated the generation of multiple exciton in SiGe nanostructures by using a many-body approach. In this way, by particle swarm optimization method and a special algorithm, we obtained the most stable geometry of SiGe nanostructures. Then, we define the MEG quantum probability parameter and obtain the optical absorption spectrum. In general, the comparison of the MEG process in various nanostructures can be done by comparing the magnitudes of three parameters known as the MEG quantum probability, the MEG threshold, and the intensity of the light absorption in the range of energy of the incoming photon. The simulation results show that the larger the number of silicon atoms in the nanostructure, the larger the MEG threshold and the stronger the optical absorption. Furthermore, the numerical results also show that the smaller the number of Ge atoms in the SiGe nanostructure, the larger is the peak intensity of the absorption spectrum.

Keywords: MEG quantum probability, Silicon-Germanium Composite Nanostructures