بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
دانشگاه تربیت مدرس
۱۲-۱۴ بهمن ۱۳۹۵
23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
January 31- February 2, 2017

بررسی فرآیند تکثیر اکسیتونی در نانوبلورهای سیلیکن و ژرمانیوم

مهدی گردی ارمکی[۱]، محمد کاظم مروج فرشی[۲]

[۱و۲] دانشگاه تربیت مدرس- دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر – آزمایشگاه شبیه سازی ادوات نیمه هادی

چکیده –یکی از روش ها برای افزایش بازده نوری افزاره های سلول خورشیدی مبتنی بر نانو ساختار، استفاده از فرآیند تکثیر اکسیتونی (*MEG*) می باشد که در آن تحت شرایط معینی به ازای جذب یک فوتون چندین اکسیتون ایجاد می شود. در این مقاله ما نرخ تکثیر اکسیتونی را در نانوبلورهای سیلیکن و ژرمانیوم بدست آورده و مقایسه کرده ایم. نتایج ما با روش *EOM-CCSD* نشان می دهد که فرآیند *MEG* در نانوبلور ژرمانیوم حدود ۰/۸ *eV* زودتر از نانوبلور سیلیکن شروع شده و آستانه آن حدود ۸ درصد کمتر است. آستانه *MEG* محاسبه شده بر مبنای شکاف انرژی نوری بوده و نتایج ما تطابق مناسبی با گزارش های آزمایشگاهی دارد.

کلید واژه- تکثیر اکسیتونی، نانوبلور سیلیکن و ژرمانیوم

Study of Multiple Exciton Generation in Silicon and Germanium Nanocrystals

Mahdi Gordi-Armaki [1], Mohammad Kazem Moravvej-Farshi [2]

[1,2] Tarbiat Modares University, Faculty of Electrical and Computer Engineering, Advanced Devices Simulation Lab

Abstract- One of the approaches to increase the efficiency of solar cell devices based on semiconductor nanostructures is to use multiple exciton generation (MEG) process, that in certain circumstances, several excitons are generated by the absorption of a single photon. In this paper, we obtain and compare multiple exciton generation in silicon and germanium nanocrystals. Our results with EOM-CCSD method show that MEG process in germanium nanocrystal around 0.8 eV starts earlier than silicon nanocrystal, and its threshold is around 8% lower. The calculated MEG threshold is based on optical bandgap and our results are consistent with experimental reports.

Keywords: Multiple Exciton Generation, Silicon and Germanium nanocrystal

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-13]

۱- مقدمه

یک سلول خورشیدی ایده‌آل تک-اتصال با شکاف انرژی غیرمستقیم، با فرض متعارف جذب یک جفت الکترون-حفره به ازای جذب یک فوتون، بازده تبدیلی حدود ۳۳ درصد خواهد داشت (حد شاکلی- کوییزر) [1]. بخش بزرگی از نور جذب شده از طریق پراکندگی فونونی و انتشار فونونی به صورت گرما در داخل افزاره به هدر می رود. بنابراین با کاهش این اتلاف می‌توان افزاره‌های نوری کارآمدتری داشت [2]. یکی از راه‌حل‌هایی که اخیرا توجه زیادی را به خود معطوف کرده تکثیر اکسیتونی (MEG) است. MEG فرآیندی است که در آن با جذب تک فوتونی با انرژی حداقل دوبرابر شکاف انرژی نیمه هادی E_g، چندین اکسیتون تولید می شود. نانوبلورها دارای آستانه MEG به مراتب پایین‌تر از نیمه‌هادی توده‌ای هستند. بهبود فرایند MEG در نانوبلورها ناشی از خواص نوری منحصربفرد آنها است که عبارتند از: الف) کاهش ابعاد فیزیکی نانوبلورها نزدیک به شعاع اکسیتونی بوهر که باعث برهمکنش کولنی قوی بین حاملها شده و در نتیجه فرآیند اوژه می تواند بهبود یابد. ب) شکاف انرژی درون باندی بزرگ در نانوبلور می تواند معادل چندین کوانتای فونون نوری بوده و در نتیجه برهمکنش حامل-فونون و سرمایش حامل کاهش یابد. این اثر به تنگنای فونونی معروف است [3]. ج) در نانوبلورها پایستگی مومنتوم برطرف می شود، زیرا مومنتوم بلور نتیجه‌ای از تکرار پتانسیل اتمی دوربرد بوده که در نانوبلور موجود نیست. امکان افزایش MEG در نانوبلورها برای اولین بار توسط Nozik و همکاران [3] پیشنهاد شد و تاکنون در تعدادی از نانوبلورها بررسی شده است.

در این مقاله ما فرآیند MEG را در نانوبلورهای Si و Ge مورد بررسی و مقایسه قرار می دهیم. Si و Ge با خصوصیات منحصر بفرد، از کلیدی ترین مواد در افزاره های نوری به ویژه سلول های خورشیدی هستند. بنابراین مطالعه فرآیند MEG در این مواد می تواند نقش موثری در انتخاب ماده یا طراحی افزاره داشته باشد. اگرچه Si و Ge هر دو دارای چهار الکترون ظرفیت و نمایش ساختاری مشابهی هستند اما در خصوصیاتی نظیر جرم اتمی، ثابت دی الکتریک، انرژی تقید اکسیتونی، مقدار تحدید کوانتومی و ... متفاوت می باشند. از اینرو می توانیم انتظار داشته باشیم که اثر MEG نیز در این دو ماده متفاوت باشد. برخلاف Si که اثر MEG در آن به صورت تئوری و آزمایشگاهی در حالت‌های متعددی بررسی شده است [4-7]، Ge کمتر مورد بررسی قرار گرفته است [8]. همچنین اثر MEG تاکنون بین این دو ماده مقایسه نشده است. برای بدست آوردن نرخ MEG در نانوبلورهای سیلیکن و ژرمانیوم ما از روش equation of motion coupled cluster single and double (یا به اختصار EOM-CCSD) که از جمله روش های آغازین با دقت زیاد است، استفاده نموده‌ایم.

۲- روش محاسباتی

روش EOM-CCSD یک تعمیم مناسبی از تراز پایه CCSD برای ترازهای برانگیخته آماده می‌کند [9]. در این روش ترازهای برانگیخته شده $|\psi_k\rangle$ با اعمال اپراتور تحریک خطی $\hat{R}_k$ بدست می آیند:

$$\hat{R}_k = r_0(k) + \sum_{a;i} r_i^a(k)\left\{\hat{a}^+\hat{i}\right\} + \sum_{a,b;i,j} r_{ij}^{ab}(k)\left\{\hat{a}^+\hat{i}\hat{b}^+\hat{j}\right\}, \quad (۱)$$

که r_0، r_1 و r_2 مربوط به دامنه EOM برای تحریک های مرجع، یگانه و دوگانه بوده و $i, j\ (a, b)$ هم نماد عملگرهای بالابرنده (پایین برنده) هستند. بنابراین بیان EOMCC برای تراز برانگیخته $|\Psi_k\rangle$ چنین است:

$$|\Psi_k\rangle = \hat{R}_k\,|\Psi_0\rangle = \hat{R}_k\, e^{\left(\hat{T}_1+\hat{T}_2\right)}|\Phi_{HF}\rangle \quad (۲)$$

که $|\Phi_{HF}\rangle$ دترمینان مرجع هارتری فاک محدود شده و $\hat{T}$ اپراتور تحریک در CCSD می باشد.

در روش EOM-CCSD، احتمال کوانتومی تحریک یگانه و چند گانه برای یک تراز تحریک شده با فوتون برابر با جمع مربع ضرایب EOM مربوطه در آن تراز است. یکی از راه های بدست آوردن نرخ MEG محاسبه نسبت احتمال تحریک یگانه و چند گانه است، که با رابطه زیر می توان آنرا بدست آورد:

$$\text{MEG Rate} = \frac{\sum_{n=0}^{2} n\left\langle\Phi\middle|\left(R_{k,n}\right)^{\dagger} R_{k,n}\middle|\Phi\right\rangle}{\sum_{n=0}^{2}\left\langle\Phi\middle|\left(R_{k,n}\right)^{+} R_{k,n}\middle|\Phi\right\rangle} \quad (۳)$$

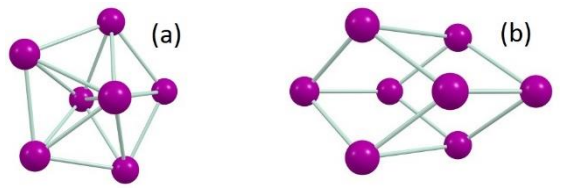
این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-13]

به طور کلی روش EOM-CCSD تراز تحریکی را به صورت ترکیبی از همه تحریک‌های ممکن از تراز پایه توصیف می کند. ضریبی با هر پیکره بندی مرتبط است که بیان کننده میزان اهمیت یا مشارکت آن پیکره بندی در ساختار الکترونی تراز تحریک شده می باشد. ضریب بزرگتر برای پیکره بندی های تحریک یگانه نسبت به تحریک چندگانه، نشان دهنده غالب بودن تولید تک اکسیتونی است، در غیر اینصورت تولید چند اکسیتونی می تواند غالب باشد.

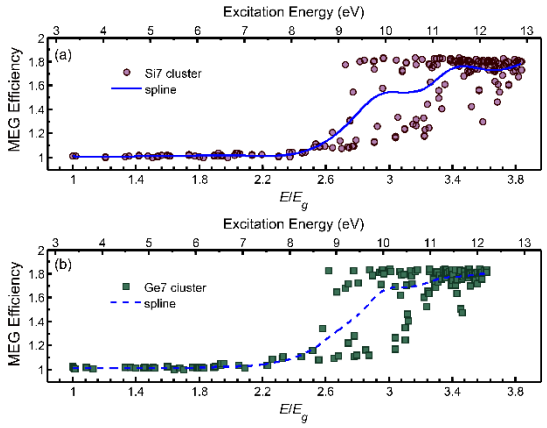
۳- جزئیات شبیه سازی و نتایج

به دلیل حجم زیاد محاسبات در EOM-CCSD، شبیه سازی ما به نانوبلورهای کوچک محدود شده و از اینرو نانوبلورهای هفت و هشت اتمی Si و Ge که تاکنون مطالعات زیادی روی ساختار اتمی و خصوصیات نوری آنها انجام شده، برای بررسی فرآیند MEG و مقایسه انتخاب شده‌اند [10]. برای بهینه‌سازی ساختاری نانوبلورها، از تابعیت B3W91 در روش تئوری تابع چگالی در حالت پایه به همراه تابع پایه def2-TZVP استفاده شده است. دلیل انتخاب تابعیت B3W91 و تابع پایه def2-TZVP نتایج مناسب آنها در کاربردهای گوناگون و متناظر دیگر بوده است. ما انتظار داریم که همانند نیمه هادی توده، نانوبلورهای Si و Ge در حالت پایدار و شرایط یکسان، دارای شکل ساختاری مشابه باشند، که نتایج محاسبات ما این‌را تایید می کند. شکل ۱ نانوبلورهای Si7(Ge7) در گروه نقطه ای D5h و Si8(Ge8) را در گروه نقطه ای C2h نشان می‌دهد که به طور سراسری در حالت پایه بهینه شده‌اند.



شکل۱: ساختار نانوبلور (a) Si7 و (b) Ge7 Si8 و Ge8 که با روش DFT به حالت پایدار سراسری رسیده اند.

در بعضی از مقالات [6,7]، آستانه MEG بر حسب شکاف انرژی HOMO-LUMO محاسبه شده و با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شده است. در اینجا ما آستانه MEG را بر حسب شکاف انرژی نوری محاسبه کرده‌ایم، زیرا که نتایج آزمایشگاهی بر مبنای نمودار جذب نوری بدست می آیند [4,5,8]. شکل ۲ نرخ MEG را برای نانوبلورهای Si7 و Ge7 با تابع پایه def2-SVP نشان می دهد. محور افقی بالای شکل بر حسب انرژی فوتون تحریکی (eV) و محور افقی پایینی نرخ MEG را به صورت نرمالیزه شده بر حسب شکاف انرژی نوری (E/E_{OP}) نشان می دهد که این نوع نمایش، مقایسه MEG بین دو ماده را تسهیل می کند. محاسبات EOM-CCSD در نرم افزار GAMESS-US و برای تمام اربیتال‌های ظرفیت ناحیه فعال به کار گرفته شده است. به دلیل محدودیت روش EOM-CCSD در نرم افزار، محاسبات برای نانوبلورهای Si7(Ge7) در گروه نقطه ای C2V انجام گرفته است. در این گروه نقطه‌ای گذار نوری از تراز پایه به ترازهای تحریکی با انرژی بالاتر، تنها در تقارن های A1، B1 و B2 مجاز می باشد.



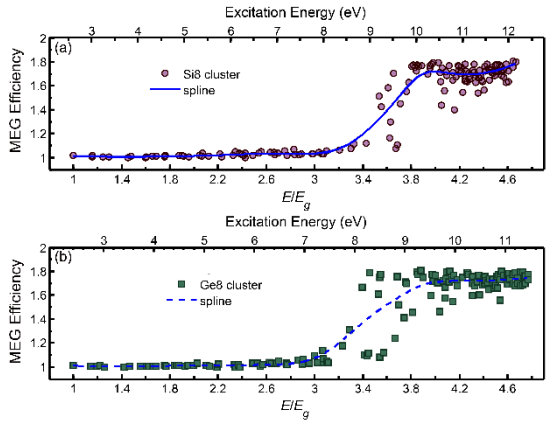
شکل ۲: نرخ MEG برای Si7 با علامت ○ (شکل a) و Ge7 با علامت □(شکل b). — و - - نمودار نرم شده نرخ MEG در Si7 و Ge7.

همانطور که از شکل ۲ دیده می شود نحوه و فرم انتقال از تحریک یگانه به تحریک چندگانه در هر دو نانوبلور مشابه است. اما تفاوت هایی نیز بین آن دو مشاهده می شود. آستانه MEG برای Ge7 حدود eV ۰/۸ کوچکتر از آستانه MEG برای Si7 است. در حقیقت این مقایسه نشان می دهد که فرآیند MEG در سیلیکن حدود ۸ درصد قوی تر از ژرمانیوم می باشد. دلیل این تفاوت می تواند مربوط به قوی‌تر بودن اثر تحدید کوانتومی در ژرمانیوم نسبت به سیلیکن باشد [11]. افزایش مقدار این پارامتر باعث افزایش برهم‌کنش حامل‌ها می‌شود. در نتیجه فرآیند MEG تشدید شده و آستانه کاهش می‌یابد. برای مقایسه بهتر فرآیند MEG بین دو نانوبلور و همچنین با نتایج آزمایشگاهی، نمودار نرم شده MEG نیزدر شکل ۲ رسم شده است. شکل ۳ نرخ MEG را برای نانوبلورهای Si8 و Ge8 در گروه نقطه‌ای C2h و با تابع پایه def2-SVP نشان می دهد. در این گروه نقطه‌ای گذار نوری تنها در تقارن‌های Au و Bu مجاز می‌باشد. مشابه G7، آستانه MEG در Ge8 نیز حدود eV۰/۸ کوچکتر از Si8 است. البته

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

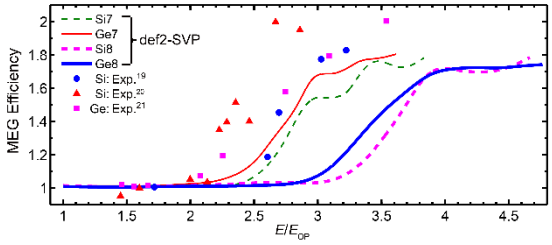
[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-13]

پراکندگی نرخ MEG در Si8(Ge8) نسبت به Si7(Ge7) کمتر است و این می‌تواند به دلیل تقارن کمتر Si8(Ge8) نسبت به Si7(Ge7) باشد. همچنین کاهش شکاف نوری در Si8(Ge8) نسبت به Si7(Ge7) نیز نتیجه‌ای از این تقارن کمتر است. از این‌رو شیفت آبی در آستانه MEG نانوبلور Si8(Ge8) نسبت به Si7(Ge7) دیده می شود.



شکل 3: نرخ MEG برای Si8 با علامت ○ (شکل a) و Ge8 با علامت □(شکل b). — و - - نمودار نرم شده نرخ MEG در Si8 و Ge8.

مقایسه ای از نرخ MEG محاسبه شده با نتایج آزمایشگاهی در شکل ۴ نشان داده شده است. تاکنون دو آستانه MEG حدود ۲ و ۲/۴ برحسب E_g برای نانوبلورهای Si گزارش شده است [4,5]. این اختلاف ممکن است به دلیل تفاوت در شرایط آزمایشگاهی مثلا اثرات شیمیایی سطحی باشد که در نتیجه آن دینامیک استراحت اکسیتون‌ها متفاوت شده اند. نتایج مرجع [4] و نتایج محاسبه شده برای Si7 رفتار مشابهی را نشان می دهند. اگرچه رفتار نرخ MEG در Si7 و Si8 مشابه هستند، اما آستانه MEG در Si8 شیفت آبی نشان می دهد. Si7 دارای تقارن D5h است که شباهت زیادی به تقارن کروی مشاهده شده در نانوبلورهای آزمایشگاهی دارد. اما Si8 دارای تقارن C2h است که میزان تقارن آن کمتر است. تنها گزارش آزمایشگاهی برای نانوبلور Ge [8]، نشان می دهد که آستانه MEG نزدیک به دو است. این نتیجه با نرخ MEG محاسبه شده برای Ge7 شباهت دارد. مشابه Si8، شیفت آبی برای آستانه MEG نانوبلور Ge8 مشاهده می شود که ناشی از تقارن کمتر است.



شکل۴: نرخ MEG، Si7 (---)، Ge7 (—)، Si8 (---)، Ge8 (---)، و داده های آزمایشگاهی برای نانوبلور Si (●) [4] و ▲ [5]) و Ge ■ [8].

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله نرخ MEG برای دو نمونه نانوبلور Si و Ge بدست آمده و مقایسه شده‌اند. نتایج آستانه MEG برای Si7 حدود ۲/۴۵ وGe7 حدود ۲/۲ محاسبه شده که توافق خوبی با داده های آزمایشگاهی دارند. این نتایج نشان می دهند که فرآیند MEG در Ge حدود ۸ درصد قوی‌تر از Si بوده و ماده Ge انتخاب مناسبتری برای سلول خورشیدی است.

مراجع

[1] W. Shockley, H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," J. Appl. Phys, Vol. 32, pp. 510, 1961.

[2] A. J. Nozik, "Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots," Chem. Phys. Lett, Vol. 457, pp. 115, 2008.

[3] A. J. Nozik, "Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots," Annu. Rev. Phys. Chem., Vol. 52, pp. 193-231, 2001.

[4] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson and A. J. Nozik, "Multiple Exciton Generation in Colloidal Silicon Nanocrystals," Nano Lett., Vol. 7, no. 8, pp. 2506-2512, 2007.

[5] M. T. Trinh, R. Limpens, W. D. A. M. de Boer, J. M. Schins, L. D. A. Siebbeles and T. Gregorkiewicz, "Direct generation of multiple excitons in adjacent silicon nanocrystals revealed by induced absorption," Nat. Photon., Vol. 6, pp. 316–321, 2012.

[6] S. A. Fischer, A. B. Madrid, C. M. Isborn and O. V. Prezhdo, "Multiple Exciton Generation in Small Si Clusters: A High-Level, Ab Initio Study," J. Phys. Chem. Lett., Vol. 1, no. 1, pp. 232–237, 2010.

[7] H. M. Jaeger, S. Fischer and O. V. Prezhdo, "The role of surface defects in multi-exciton generation of lead selenide and silicon semiconductor quantum dots," J. Chem. Phys., Vol. 136, pp. 064701, 2012.

[8] S. Saeed, C. de Weerd, P. Stallinga, F. C. Spoor, A. J. Houtepen, L. D. Siebbeles and T. Gregorkiewicz, "Carrier multiplication in germanium nanocrystals," Light Sci. Appl., Vol. 4, pp. e251, 2015.

[9] K. Kowalski and P. Piecuch, "New coupled-cluster methods with singles, doubles, and noniterative triples for high accuracy calculations of excited electronic states," J. Chem. Phys., Vol. 120, pp. 1715-1738, 2004.

[10] X. Zhu and X. C. Zenga, "Structures and stabilities of small silicon clusters: Ab initio molecular-orbital calculations of Si7–Si11," J. Chem. Phys., Vol. 118, no. 8, pp. 3558, 2003.

[11] Y. Kuo, Y. K. Lee, Y. Ge, S. Ren, J. E. Roth, T. I. Kamins, D. A. B. Miller and J. S. Harris, "Strong quantum-confined Stark effect in germanium quantum-well structures on silicon," Nature, Vol. 437, pp. 1334-1336, 2005.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-13]