بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شهید چمران اهواز،
خوزستان، ایران.
۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰

تاثیر تحدید کوانتمی بر آستانه MEG در نانوخوشه های Ga_8X_8 (X=P, As, Sb)

مهدی گردی ارمکی[۱و۲]، محمدکاظم مروج فرشی[۲]

[۱] پژوهشگاه توسعه فناوری‌های پیشرفته ، تهران

[۲] هسته پژوهشی نانو پلاسمو فوتونیک، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

چکیده - ما در کار حا ضر تاثیر تحدید کوانتومی را بر آ ستانه فرآیند تکثیر اک سیتونی (MEG) در سه نانوخو شه ترکیبی Ga_8X_8 (X=P,As,Sb) برر سی کرده ایم. مطالعه این تاثیر با ا ستفاده از روش بس ذره ای EOM-CCSD و تعریف مفاهیم "احتمال کوانتومی MEG" و "درجه تحدید کوانتومی، λ " انجام شـده اسـت. نتایج نشـان می دهند که با سـنگینتر شـدن عنصـر X ، درجه تحدید کوانتومی در ساختار بی شتر شده که این باعث کاهش گاف HOMO-LUMO (E_{HL}) و آ ستانه فرآیند تکثیر اک سیتونی (E_{TH}) در نانوخو شه می شود. شبیه سازی های ما ن شان می دهند که با سنگین تر شدن اتم ت شکیل دهنده نانوخو شه، برخلاف افزایش غیرخطی درجه تحدید کوانتومی، کاهش E_{HL} و E_{TH} تقریبا به صورت خطی می باشد.

کلید واژه: تکثیراکسیتونی ، تحدید کوانتومی ، نانوکلاستر

The Effect of Quantum Confinement on MEG Threshold in Ga_8X_8 (X=P, As, Sb) Nanoclusters

Mahdi Gordi-Armaki [۱،۲], Mohammad Kazem Moravvej-Farshi [۲]

[۱] □□□□□□□□□ □□□□□□ □□□ □□□□□□□□□□□ □□□□□□□□ □□□□□□□□□□□□□, □□□□□□

[۲] □□□□ □□□□□□□-□□□□□□□□ □□□□□□□□ □□□□□, □□□□□□□ □□ □□□□□□□□□□ □□□ □□□□□□□□ □□□□□□□□□□□□,

Tarbiat Modares University, Tehran

Abstract- In this work, we investigated the effect of quantum confinement on the threshold of the multiple exciton generation (MEG) in three Ga_8X_8 composite nanoclusters (X = P, As, Sb). The study of this effect was studied using the EOM-CCSD many-body method and the definition of the concepts of "MEG quantum probability" and "degree of quantum confinement, λ". The results show that as element X becomes heavier, the degree of quantum confinement in the structure increases, which reduces the HOMO-LUMO (E_{HL}) gap and the threshold for MEG (E_{TH}) in the nanocluster. Our simulations show that as the atom of the nanocluster becomes heavier, the decrease in E_{HL} and E_{TH} is almost linear, despite the nonlinear increase in the degree of quantum confinement.

Keywords: Multiple exciton generation, Quantum confinement, Nanocluster.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]

مقدمه

در دو دهه اخیر مطالعات زیادی درباره فرآیند تکثیر اکسیتونی (MEG) در نانوکریستال ها به خصوص در گروه III-V صورت گرفته است [۱-۴]. برخلاف کارهای آزمایشگاهی که کنترل شرایط و نیز ایجاد شرایط کاملا یکسان برای دو آزمایش در آن نسبتا سخت است، در تئوری راحت‌تر می‌توان شرایط قابل کنترل و یکسانی را برای مقایسه ایجاد کرد و بنابراین انتظار نتایج مقایسه ای معقول تری داشت. تاکنون بیشترین تحقیقات انجام شده مربوط به تاثیر تحدید کوانتومی بر "شکاف انرژی" در نانوساختارهای صفر، یک و دوبُعدی بوده است [۵]. کار حاضر به تاثیر تحدید کوانتومی بر فرآیند تکثیر اکسیتونی در سه نانوخوشه ۱۶ اتمی از گروه III-V پرداخته است. در این شبیه سازی، از روش بس‌ذره‌ای «معادله حرکت خوشه جفت شده» استفاده شده است.

روش محاسباتی

روش «معادله حرکت خوشه جفت شده» یا به اختصار EOM-CC از جمله روش‌های پساهارتری فاک است که توانایی توصیف دقیق فرآیندهای برانگیزش چندگانه را در نانوساختارهای با ابعاد کوچک و متوسط دارد [۶]. در این روش، حالت پایه موسوم به «حالت خوشه جفت شده» با اعمال عملگر نمایی برانگیزش به دترمینان مرجع که معمولا، دترمینان هارتری فاک متناهی است، به‌دست می‌آید. با اعمال یک عملگر برانگیزش خطی به تابع موج محاسبه شده برای حالت پایه‌ی خوشه‌ی جفت شده، تابع موج دقیق حالت‌های برانگیخته را نیز می توان بدست آورد. بنابراین یکی از روش‌های بدست آوردن احتمال کوانتومی MEG، محاسبه نسبت احتمال برانگیزش یگانه و دوگانه در روش EOM-CCSD می‌باشد؛

$$MEG_{Q.P.}=\frac{\sum_{n=0}^{2} n\left\langle \Phi\left|\left(R_{k,n}\right)^{\dagger} R_{k,n}\right|\Phi\right\rangle}{\sum_{n=0}^{2}\left\langle \Phi\left|\left(R_{k,n}\right)^{\dagger} R_{k,n}\right|\Phi\right\rangle} \qquad (۱)$$

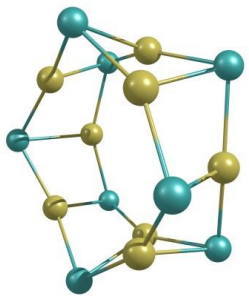
در رابطه بالا n درجه برانگیزش خطی و k شماره تراز مورد بررسی می‌باشد. پیکره‌بندی تراز k قبل و بعد از جذب فوتون با هم متفاوت است. هر پیکره‌بندی یک ضریبی دارد که آن ضریب میزان مشارکت یا وزن آن پیکره‌بندی را در ساختار الکترونی تراز برانگیخته شده k و تابع موج نهایی مشخص می‌کند. اگر در مجموع، وزن ضرایب آرایشی با برانگیزش یگانه از نظایر آن در برانگیزش دوگانه بیشتر باشد، احتمال تولید تک اکسیتون به ازای جذب فوتون در تراز k بیشتر خواهد بود. در طرف مقابل اگر وزن پیکره‌بندی های با برانگیزش دوگانه بیشتر باشد احتمال ایجاد فرآیند MEG با تشکیل دو اکسیتون افزایش خواهد یافت. در مجموع چنین می‌توان گفت که خروجی رابطه (۱) میزان احتمال کوانتومی وقوع MEG در تراز k خواهد بود.

جزئیات شبیه سازی و نتایج

در کار حاضر به شبیه‌سازی عددی فرآیند تکثیر چند اکسیتونی در سه نانوکریستال گروه III-V یعنی Ga_8P_8، Ga_8As_8 و Ga_8Sb_8 پرداخته شده است. به علت حجم بسیار بالای محاسبات در روش EOM-CCSD و محدود بودن منابع پردازشی، تعداد اتم نانوکلاسترهای مذکور ۱۶ انتخاب شدند. برای دستیابی به هندسه پایدار نانوکلاستر شامل طول و زاویه های میان پیوندهای مجاور، به عنوان اولین و ضروری ترین مرحله دستیابی به خواص آن ساختار، باید کمینه فراگیر انرژی تابع موج آن نانوکلاستر را محاسبه کرد. بدین منظور ما از ساختار رینگ برای نانوکلاسترهای ۱۶ اتمی استفاده کرده و در ادامه با استفاده از بسته نرم افزاری GAMESS و روش DFT با تابعیت B^3PW^{91} و با استفاده از مجموعه پایه Sapporo triple zeta بهینه ترین

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]

ساختارهای اتمی را برای این نانوکلاسترها بدست آوردیم. نتایج محاسبات ما نشان میدهد که تحت شرایط یکسان برای سه نانوکلاستر، ساختار اتمی آنها در حالت مشابه یکدیگر بوده و همچنان رینگ باقی مانده و تنها طول پیوندهای اتمی آنها تغییر می کند. شکل ۱ هندسه ساختاری نانوکلاسترها را نشان می دهد. مقادیر حداکثر طول بین باندی (d) به عنوان معیاری از قطر در نانوکلاسترهای بهینه شده، در جدول ۱ آمده است.



شکل ۱: ساختار نانوخوشه های Ga_8P_8 ، Ga_8As_8 و Ga_8Sb_8 که با روش DFT به حالت پایدار رسیده اند.

برای محاسبه روش EOM-CCSD ما از مجموعه پایه LANL۲DZ برای نانوکلاسترهای ۱۶ اتمی استفاده کرده ایم. در این محاسبات تنها اوربیتال های ظرفیت در ناحیه فعال درنظر گرفته شده و برای افزایش همگرایی از بزرگترین زیرگروه ابلین ممکن یعنی گروه نقطه ای C۲V استفاده شده است. شبیه سازی ها برای همه تقارنها برای ۱۵۰ عدد از پایین ترین ترازهای انرژی انجام گرفته و در مجموع برای هرنانوکلاستر حداقل ۶۰۰ پایین ترین تراز انرژی را شامل شده است.

نتایج شبیه سازی گاف انرژی HOMO-LUMO (E_{HL}) برحسب الکترون-ولت برای سه نانوکلاستر در جدول ۱ درج شده است. این شبیه سازی ها نشان می دهند که مقدار گاف نوری و E_{HL} برای نانوخوشه‌های مذکور یکسان است. همانگونه که از جدول دیده میشود با کاهش عدد اتمی عنصر X ، مقدار E_{HL} بزرگتر می شود، به طوریکه بیشترین و کمترین گاف انرژی به ترتیب مربوط به نانوکلاسترهای Ga_8P_8 و Ga_8Sb_8 می باشد.

تاثیر کاهش ابعاد نانوساختارها بر تغییرات گاف انرژی و بقیه خصوصیات الکترونیکی نیمه هادی با اصطلاح تحدید کوانتومی شناخته شده است و شدت آن در مواد مختلف می تواند متفاوت باشد. مطالعات [۵] نشان می دهند که مواد گروه III-V می توانند وابستگی شدیدی به اندازه ساختار و انحراف چشمگیری از خصوصیات حالت بالکی یشان نشان دهند. ما در کار حاضر برای مقایسه بهتر فرآیند MEG در نانوخوشه‌ها از نسبت شعاع اکسیتونی بوهر، به قطر نانوخوشه -در اینجا حداکثر فاصله مابین دو اتم در نانوساختار- ($\lambda = r / a_b$) ، برای ارزیابی درجه تحدید کوانتومی، λ ، در آنها استفاده کرده ایم. شعاع اکسیتونی بوهر، a_b، فاصله احتمالی مابین یک جفت الکترون – حفره می‌باشد که توسط نیروی کولنی در یک نیمه هادی توده محصور شده است. مقادیر a_b و همچنین λ ، برای نانوخوشه های مورد مطالعه در جدول ۱ درج شده اند. همانگونه که از جدول دیده میشود در ساختار ۱۶ اتمی Ga_8X_8 (X=P,As,Sb) با افزایش عدد اتمی عنصر X، درجه تحدید کوانتومی، λ ، بیشتر می شود، به طوریکه بیشترین و کمترین مقادیر λ به ترتیب مربوط به نانوکلاسترهای Ga_8Sb_8 و Ga_8P_8 می باشد.

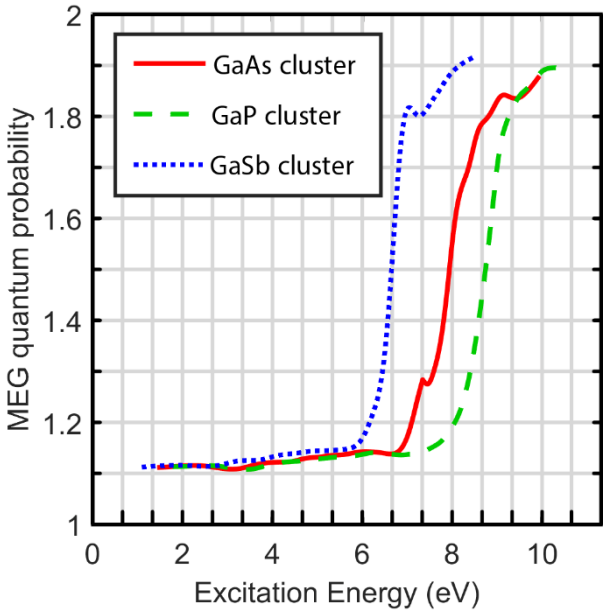
با بررسی و مقایسه مقادیر λ و E_{HL} در جدول می توان به این استنتاج رسید که اگرچه رابطه خطی بین این دو پارامتر برقرار نیست اما عموما با افزایش درجه تحدید کوانتومی در نانوخوشه ها، تفاوت گاف انرژی نانوخوشه با نمونه بالکی اش بیشتر می شود.

نمودارهای احتمال کوانتومی MEG برحسب الکترون ولت برای ۳ نانوکلاستر در شکل ۲ نشان داده شده است. برای دستیابی به این نمودارها ابتدا با استفاده از رابطه (۱) اندازه‌های احتمال کوانتومی MEG مربوط به اولین ۶۰۰

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]

تراز انرژی، برای هریک از نانوکلاسترها محاسبه شده و سپس این مقادیر به وسیله‌ی تابع اسپلاین csaps در نرم افزار متلب با ضریب p=۰٫۹۵ برازش شده اند. برای تخمین اندازه آستانه‌ی فرآیند تکثیر اکسیتونی، E_{Th}، برای سه نانوکلاستر از روی نمودارهای شکل ۱، ابتدا معادله خط برازش شده بر هر نمودار در گستره‌ی ۱۰ تا ۷۰ درصدی دامنه ی آن نمودار محاسبه شده و از برخورد این خط با نمودار افقی، مقدار E_{Th} محاسبه می شود که مقادیر آن در جدول ۱ درج شده اند.

همانگونه که از شکل ۲ مشخص است زاویه شیب نمودارها، یا به عبارت دیگر، سرعت انتقال از ناحیه تک اکسیتونی به دواکسیتونی در نانوکلاسترها، خیلی مشابه یکدیگر هستند. همچنین از نتایج مندرج در جدول می توان دید که آستانه MEG در نانوکلاسترها رابطه معکوس با پارامتر درجه تحدید کوانتومی، λ ، دارد. در واقع افزایش λ باعث افزایش همپوشانی توابع موج الکترون و حفره شده و برهمکنش آنها را در نانوخوشه افزوده و به تبع آن باعث شدت اثر فرآیند MEG و کاهش آستانه آن می‌شود.



شکل ۲: نمودار احتمال کوانتومی MEG برای نانوخوشه های Ga_8P_8 ، Ga_8As_8 و Ga_8Sb_8 برحسب الکترون - ولت

جدول ۱: نتایج شبیه سازی برای "شعاع اکسیتونی بوهر (a_b)"، "قطر نانوکلاستر (d)"، گاف HOMO-LUMO (E_{HL})"، "آستانه MEG (E_{TH})" و "درجه تحدید کوانتومی (λ)"

	Ga_8P_8	Ga_8As_8	Ga_8Sb_8
a_b (nm) [۷]	۵/۱۴	۱۵/۷۱	۳۷/۸
d (Å)	۶/۵۷	۶/۹۰	۷/۵۱
E_{HL} (eV)	۱/۷۸	۱/۴۴	۱/۰۹
E_{Th} (eV)	۷/۶۸	۶/۷۸	۵/۸۰
λ	۷/۸	۲۲/۸	۵۰/۳

نتیجه‌گیری

در کار حاضر ما به بررسی تاثیر تحدید کوانتومی قوی در نانوکلاسترهای Ga_8P_8، Ga_8As_8 و Ga_8Sb_8 پرداخته ایم. نتایج نشان می دهند که افزایش درجه تحدید کوانتومی در ساختار منجر به کاهش گاف HOMO-LUMO و آستانه فرآیند تکثیر اکسیتونی (E_{TH}) در نانوخوشه می شود.

مرجع‌ها

[۱] Y. Wang, et.al, " GaAs Nanowires Grown by Catalyst Epitaxy for High Performance Photovoltaics", Crystals, Vol.۸, pp. ۳٤۷, ۲۰۱۸.

[۲] J. Kong, et.al, "Plasmonic multiple exciton generation", Phys. Rev. Materials, Vol. ۳, pp. ۰۶۵۲۰۱, ۲۰۱۹.

[۳] M. Gordi, et.al, "Multiple Exciton Generation in Si and Ge Nanocrystals: An ab Initio Comparative Study", J. Phys. Chem. C., Vol.۱۲۱, pp. ٦۳۷٤, ۲۰۱۷.

[٤] M. Gordi, et.al, "Effects of Electric Fields on Multiple Exciton Generation", ChemPhysChem, Vol. ۱۹, pp. ۲۷۸۲-۲۷۸۷, ۲۰۱۸.

[٥] L. A. Cipriano, G. D. Liberto, S. Tosoni, G. Pacchioni, “Quantum Confinement in Group III-V Semiconductor ۲D Nanostructures”, Nanoscale, Vol. ۱۲, pp. ۱۷٤۹٤-۱۷٥۰۱, ۲۰۲۰.

[٦] K. Kowalski, P. Piecuch, "New coupled-cluster methods with singles, doubles, and noniterative triples for high accuracy calculations of excited electronic states," J. Chem. Phys., Vol. ۱۲۰, pp. ۱۷۱٥-۱۷۳۸, ۲۰۰۴.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]

[۷] L. D. Geoffrion, Gr. Guisbiers, "Quantum confinement: Size on the grill!", J. Phys. Chem. Solids, Vol. ١٤٠, pp. ١٠٩٣٢٠, ٢٠٢٠.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-11-06]