



بررسی فرآیند تکثیر اکسیتونی در نانوبلورهای سیلیکن و ژرمانیوم

مهدى گردى ارمكى^۱، محمد كاظم مروج فرشى^۲

^۱ 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 $eV^{0.8}$ 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 نطابق 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

و آزمایشگاهی در حالت‌های متعددی بررسی شده است [4]. Ge, 7 کمتر مورد بررسی قرار گرفته است [8]. همچنین اثر MEG تاکنون بین این دو ماده مقایسه نشده است. برای بدست آوردن نرخ MEG در نانوبولورهای سیلیکن و ژرمانیوم equation of motion coupled cluster single and double (یا به اختصار EOM-CCSD) که از جمله روش‌های آغازین با دقت زیاد است، استفاده نموده‌ایم.

۲- روش محاسباتی

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

$$\begin{aligned} \hat{R}_k = r_0(k) &+ \sum_{a;i} r_i^a(k) \left\{ \hat{a}^+ \hat{i} \right\} \\ &+ \sum_{a,b;i,j} r_{ij}^{ab}(k) \left\{ \hat{a}^+ \hat{i} \hat{b}^+ \hat{j} \right\} \end{aligned} \quad (1)$$

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

$$|\Psi_k\rangle = \hat{R}_k |\Psi_0\rangle = \hat{R}_k e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} |\Phi_{HF}\rangle \quad (2)$$

که $\langle \Phi_{HF} |$ دترمینان مرجع هارتی فاک محدود شده و \hat{T} اپراتور تحریک در CCSD می‌باشد.

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 راه‌های بدست آوردن نرخ MEG محاسبه نسبت احتمال تحریک یگانه و چند گانه است، که با رابطه زیر می‌توان آنرا بدست آورد:

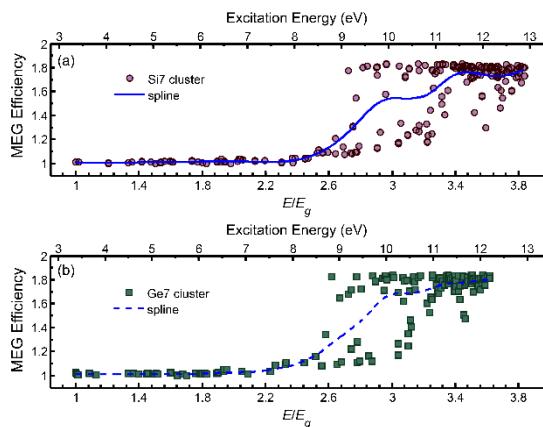
$$\text{MEG Rate} = \frac{\sum_{n=0}^2 n \langle \Phi | (R_{k,n})^\dagger R_{k,n} | \Phi \rangle}{\sum_{n=0}^2 \langle \Phi | (R_{k,n})^\dagger R_{k,n} | \Phi \rangle} \quad (3)$$

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-کوییز) [1]. بخش بزرگی از نور جذب شده از طریق پراکنده‌گی فونونی و انتشار فونونی به صورت گرما در داخل افزاره به هدر می‌رود. بنابراین با کاهش این اتلاف می‌توان افزاره‌های نوری کارآمدتری داشت [2]. یکی از راه حل‌هایی که اخیراً توجه زیادی را به خود معطوف کرده تکشیر اکسیتونی (MEG) است. MEG فرآیندی است که در آن با جذب تک فوتونی با انرژی حداقل دوباره شکاف انرژی نیمه هادی E_g ، چندین اکسیتون تولید می‌شود. نانوبولورها دارای آستانه MEG به مراتب پایین‌تر از نیمه‌هادی تودهای هستند. بهبود فرایند MEG در نانوبولورها ناشی از خواص نوری منحصر بفرد آنها است که عبارتند از: (الف) کاهش ابعاد فیزیکی نانوبولورها نزدیک به شعاع اکسیتونی بوهر که باعث برهمنکش کولنی قوی بین حاملها شده و در نتیجه فرآیند اوژه می‌تواند بهبود یابد. (ب) شکاف انرژی درون باندی بزرگ در نانوبولور می‌تواند معادل چندین کوانتای فونون نوری بوده و در نتیجه برهمنکش حامل-فونون و سرمایش حامل کاهش یابد. این اثر به تنگنای فونونی معروف است [3]. (ج) در نانوبولورها پایستگی مومنتوم برطرف می‌شود، زیرا مومنتوم بلور نتیجه‌های از تکرار پتانسیل اتمی دوربرد بوده که در نانوبولور موجود نیست. امکان افزایش MEG در نانوبولورها برای اولین بار توسط Nozik و همکاران [3] پیشنهاد شد و تاکنون در تعدادی از نانوبولورها بررسی شده است.

در این مقاله ما فرآیند MEG را در نانوبولورهای Si و Ge مورد بررسی و مقایسه قرار می‌دهیم. Si و Ge با خصوصیات منحصر بفرد، از کلیدی ترین مواد در افزاره‌های نوری به ویژه سلول‌های خورشیدی هستند. بنابراین مطالعه فرآیند MEG در این مواد می‌تواند نقش موثری در انتخاب ماده یا طراحی افزاره داشته باشد. اگرچه Si و Ge هر دو دارای چهار الکترون طرفیت و نمایش ساختاری مشابهی هستند اما در خصوصیاتی نظیر جرم اتمی، ثابت دی الکتریک، انرژی تقید اکسیتونی، مقدار تحدید کوانتومی و ... متفاوت می‌باشند. از این‌رو می‌توانیم انتظار داشته باشیم که اثر MEG نیز در این دو ماده متفاوت باشد. برخلاف Si که اثر MEG در آن به صورت تئوری

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 US GAMESS-US و برای تمام اربیتال های ظرفیت ناحیه EOM-CCSD در نرم افزار، محاسبات برای نانوبولورهای Si7(Ge7) در گروه نقطه ای C2V انجام گرفته است. در این گروه نقطه ای گذار نوری از تراز پایه به ترازهای تحریکی با انرژی بالاتر، تنها در تقارن های A1 و B1 و B2 مجاز می باشد.



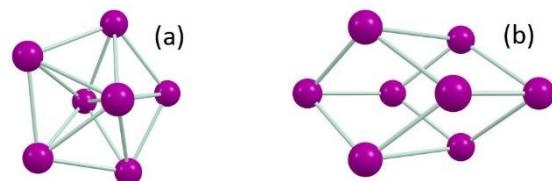
شکل ۲: نرخ MEG برای Si7 با علامت ○ (شکل a) و Ge7 (شکل b). — نمودار نرم شده نرخ MEG در Si7 و Ge7.

همانطور که از شکل ۲ دیده می شود نحوه و فرم انتقال از تحریک یگانه به تحریک چندگانه در هر دو نانوبولور مشابه است. اما تفاوت هایی نیز بین آن دو مشاهده می شود. آستانه MEG برای Ge7 حدود ۰.۸ eV 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 قوی تر بودن اثر تحدید کوانتومی در ژرمانیوم نسبت به سیلیکن باشد [11]. افزایش مقدار این پارامتر باعث افزایش برهمکنش حاملها می شود. در نتیجه فرآیند MEG تشدید شده و آستانه کاهش می یابد. برای مقایسه بهتر فرآیند MEG بین دو نانوبولور و همچنین با نتایج آزمایشگاهی، نمودار نرم شده MEG نیز در شکل ۲ رسم شده است. شکل ۳ نرخ MEG را برای نانوبولورهای Si8 و Ge8 در گروه نقطه ای C2h و با تابع پایه def2-SVP نشان می دهد. در این گروه نقطه ای گذار نوری تنها در تقارن های Au و Bu مجاز می باشد. مشابه G7، آستانه MEG در Ge8 نیز حدود ۰.۸ eV کوچکتر از Si8 است. البته

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.

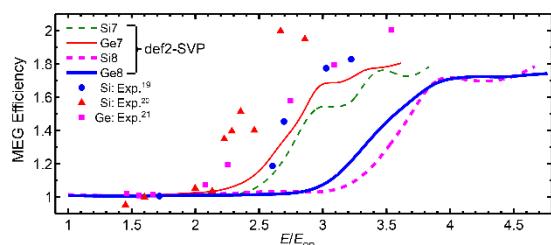
۳- جزئیات شبیه سازی و نتایج

به دلیل حجم زیاد محاسبات در EOM-CCSD، شبیه سازی ما به نانوبولورهای کوچک محدود شده و از اینرو نانوبولورهای 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 شده اند [10]. برای بهینه سازی ساختاری نانوبولورها، از تابعی B3W91 در روش تئوری تابع چگالی در حالت پایه به همراه تابع پایه def2-TZVP استفاده شده است. دلیل انتخاب تابعی B3W91 و تابع پایه def2-TZVP نتایج مناسب آنها در کاربردهای گوناگون و منتظر دیگر بوده است. ما انتظار داریم که همانند نیمه هادی توده، نانوبولورهای Si و Ge در حالت پایدار و شرایط یکسان، دارای شکل ساختاری مشابه باشند، که نتایج محاسبات ما این را تایید می کند. شکل ۱ نانوبولورهای Si7(Ge7) در گروه نقطه ای C2h و D5h و Si8(Ge8) را در گروه نقطه ای D5h نشان می دهد که به طور سراسری در حالت پایه بهینه شده اند.



شکل ۱: ساختار نانوبولور (a) Si7 و (b) Ge7 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 کرده ایم، زیرا که نتایج آزمایشگاهی بر مبنای نمودار جذب نوری بدست می آیند [4,5,8]. شکل ۲ نرخ MEG را برای نانوبولورهای Si7 و Ge7 با تابع پایه def2-SVP نشان می دهد. محور افقی بالای شکل بر حسب انرژی SVP



شکل ۴: نرخ MEG برای Si8، Ge8، Si7، Ge7، Ge و داده های آزمایشگاهی برای نانوبولور Si [5] و Ge [4] و [8].

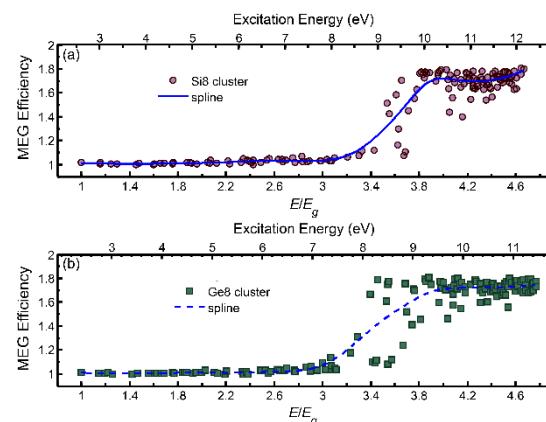
۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله نرخ MEG برای دو نمونه نانوبولور Si و Ge بدست آمده و مقایسه شده‌اند. نتایج آستانه MEG برای Si7 حدود ۲/۴۵ و Ge7 حدود ۲/۲ محاسبه شده که توافق خوبی با داده های آزمایشگاهی دارند. این نتایج نشان می‌دهند که فرآیند Ge در 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.

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



شکل ۳: نرخ MEG برای Si8 با علامت ○ (شکل a) و Ge8 با علامت □ (شکل b). — نمودار نرم شده نرخ MEG در Si8 و Ge8. — ماده نانوبولور MEG در آستانه Si7 رفتار مشابهی را نشان می‌دهد.

مقایسه‌ای از نرخ MEG محاسبه شده با نتایج آزمایشگاهی MEG در شکل ۴ نشان داده شده است. تاکنون دو آستانه گزارش شده حدود ۲/۴ و ۲/۲ بر حسب E_g برای نانوبولورهای Si است [4,5]. این اختلاف ممکن است به دلیل تفاوت در شرایط آزمایشگاهی مثلاً اثرات شیمیایی سطحی باشد که در نتیجه آن دینامیک استراحت اکسیتلون‌ها متفاوت شده اند. نتایج مرجع [4] و نتایج محاسبه شده برای Si7 رفتار مشابهی را نشان می‌دهند. اگرچه رفتار نرخ MEG در Si7 و Si8 مشابه است، اما آستانه MEG در Si8 شیفت آبی نشان می‌دهد. دارای تقارن D5h است که شباهت زیادی به تقارن کروی Si7 مشاهده شده در نانوبولورهای آزمایشگاهی دارد. اما Si8 دارای تقارن C2h است که میزان تقارن آن کمتر است. تنها گزارش آزمایشگاهی برای نانوبولور Ge [8]، نشان می‌دهد 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 نانوبولور Ge8 مشاهده می‌شود که ناشی از تقارن کمتر است.