تاثیر ابعاد بر فرآیند تکثیر اکسیتونی در نانوبلور PbSe

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 مقاله حاضر با روش بس ذره ای *EOM-CCSD* به بررسی تاثیر ابعاد نانوساختار صفربُعدی *PbSe* بر فرآیند تکثیر اکسیتونی پرداخته ایم. نتایج شبیه سازی ها نشان می دهند که تغییر ابعاد تاثیر کمی بر آستانه *MEG* داشته، اما می تواند باعث تقویت طیف جذب نوری در ترازهای با انرژی زیاد شود.

کلید واژه- تکثیر اکسیتونی، نانوبلور PbSe

Size Effects on the Multiple Exciton Generation in PbSe 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 have studied the effect of changing the size of zero-dimensional PbSe nanostructures on the MEG process by many-body EOM-CCSD method. The simulation results showed that changes in size have little impact on the MEG threshold, but can boost the absorption spectra at high energy states.

Keywords: Multiple Exciton Generation, PbSe nanocrystal

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

۱- مقدمه

فرآیند تکثیر اکسیتونی یا MEG، فرآیندی برای واهلش حامل پُرانرژی است که در شرایط خاصی، با جذب یک فوتون بیش از یک اکسیتون تولید می شود. با کاهش ابعاد ساختار، میزان برهمکنش کولنی حامل های درون آن نیز افزایش می یابد. این کاهش ابعاد حتی می تواند کوچکتر از شعاع اکسیتونی بوهر آن ماده بوده و در نتیجه باعث افزایش انرژی تقید اکسیتون و در نتیجه برهمکنش شدیدی بین حامل ها ایجاد کند. مثال برای این مورد نانوبلور از جنس PbSe است که شعاع بوهر اکسیتونی آن حدود ۴۶ نانومتر بوده [1]، در حالی که عملاً قطر آن بیش از چند نانومتر نیست. از طرف دیگر این کاهش ابعاد باعث فاصله گرفتن ترازهای انرژی نیز می شود و این گسستگی ترازهای انرژی می تواند از انرژی فونون نوری ماده مذکور بیشتر شود. از اینرو می توان پیش بینی کرد که احتمال نرخ پراکندگی فونونی نیز کاهش یابد. احتمال وقوع پراکندگی چند-فونونی نیز معمولا ناچیز است و به صورت نمایی با رابطه $\tau_{phonon-cooling} \sim \omega^{-1}\exp[\Delta E/kT]$ کاهش می یابد [2] که در آن ω فرکانس فونون و ΔE فاصله ترازهای انرژی از یکدیگر است. بنابراین تنگراه فونونی در ساختارهای کوانتومی وجود خواهد داشت که باعث کُند شدن فرآیند پراکندگی فونونی می شود. از طرف دیگر با کاهش ابعاد در ساختارهای نانو، دیگر شبکه بلوری متناوب نخواهد بود و این باعث می شود که نیازی به پایستگی تکانه در نانوبلور نبوده [3] و فرآیند تولید اکسیتون ها با سهولت و درجه آزادی بیشتری انجام گیرد.

همانطور که از تعریف MEG واضح است این فرآیند می تواند بازده تبدیل الکتریکی نور را در افزاره های جاذب نوری مثل سلول خورشیدی بهبود بخشد. اما در این مسیر یکی از چالش ها پیش بینی رفتار MEG با تغییر قطر نانوبلور می باشد. به عبارت دیگر آیا با تغییر ابعاد نانوساختار فُرم نمودار احتمال کوانتومی MEG، آستانه MEG و یا طیف جذب نوری تغییر می کند؟ در مقاله حاضر این موارد در نانوبلور PbSe مورد بررسی قرار گرفته است. نانوبلور PbSe به دلیل خواص ممتاز از جمله گاف انرژی کوچک، شعاع بوهر اکسیتونی بزرگ، مقاومت پایین، قابلیت تحرک بالای حامل و ثابت دی الکتریک بزرگ از جمله مواد پرکاربرد در افزاره های نوری می باشد [4]. برای بدست آوردن احتمال کوانتومی MEG در نانوبلور PbSe 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 [5]. 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:

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

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 احتمال کوانتومی MEG محاسبه نسبت احتمال تحریک یگانه و چند گانه است، که با رابطه زیر می توان آنرا بدست آورد:

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

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 بندی‌های تحریک یگانه نسبت به تحریک چندگانه،

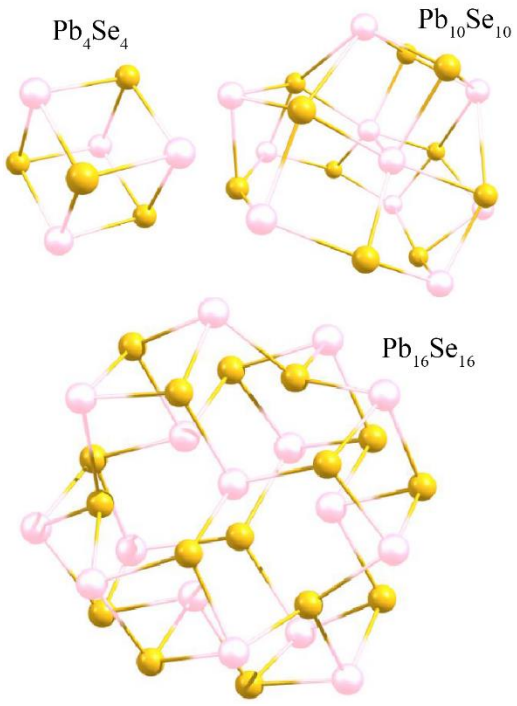
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]

نشان دهنده غالب بودن تولید تک اکسیتونی است، در غیر اینصورت تولید چند اکسیتونی می تواند غالب باشد.

۳- جزئیات شبیه سازی و نتایج

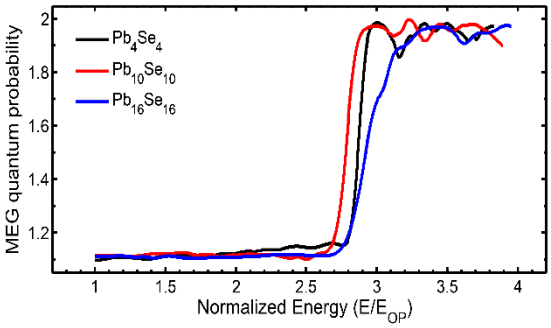
به دلیل حجم زیاد محاسبات در EOM-CCSD، شبیه سازی ما به نانوبلورهای کوچک محدود شده و از اینرو اثر تغییر ابعاد در سه نانوساختار با ابعاد مختلف، یعنی Pb_4Se_4 (قطر 4.9 Å)، $Pb_{10}Se_{10}$ (قطر 7.8 Å) و $Pb_{16}Se_{16}$ (قطر 10.1 Å) مورد بررسی قرار گرفته است. برای بهینه‌سازی ساختار نانوبلورها، از تابعیت B3W91 در روش تئوری تابع چگالی به همراه تابع پایه def2-SVPD استفاده شده است. ساختار این نانوبلورها که به طور سراسری در حالت پایه بهینه شده اند دارای کمترین انرژی تابع موج در تراز پایه بوده که در شکل ۱ نشان داده شده اند.



شکل۱: هندسه پایدار نانوساختارهای Pb_4Se_4، $Pb_{10}Se_{10}$ و $Pb_{16}Se_{16}$ در تراز پایه.

در ادامه با استفاده از رابطه (۳)، احتمال کوانتومی MEG برای ۵۰۰ تراز اول نانوساختارهای Pb_4Se_4 ، $Pb_{10}Se_{10}$ و $Pb_{16}Se_{16}$ محاسبه شده است. این محاسبات در نرم افزار GAMESS-US و در گروه نقطه ای C2V و برای تمام اربیتال‌های ظرفیت ناحیه فعال به کار گرفته شده اند. شکل ۲ احتمال کوانتومی MEG را برای این نانوبلورها نشان می دهد. مطابق این شکل آستانه MEG برای نانوبلورهای Pb_4Se_4، $Pb_{10}Se_{10}$ و $Pb_{16}Se_{16}$ به ترتیب 2.82، 2.68، 2.76 بدست آمده که این مقادیر برحسب گاف نوری (E/E_{OP}) بهنجار شده و از تقاطع افزایش شیب احتمال کوانتومی MEG با محور افقی بدست آمده اند. همچنین مقادیر گاف نوری (E_{OP}) برای نانوبلورهای Pb_4Se_4، $Pb_{10}Se_{10}$ و $Pb_{16}Se_{16}$ به ترتیب ۲,۹۵، ۲,۰۸ و ۱,۵۶ الکترون ولت محاسبه شده اند.

مقایسه آستانه MEG بر حسب انرژی در این نانوساختارها نشان می دهد که با افزایش ابعاد، یک جابجایی قرمز هم در گاف نوری و هم در آستانه MEG به وجود می آید که این مورد مطابق انتظار است. همچنین با بررسی شکل ۲ می توان دید که در برانگیزش های با انرژی کم، اکسیتون های این نانوساختارها با دقت زیادی با تصویر تک-ذره توصیف می شوند، که در آن تک اکسیتون ها با یکدیگر همبستگی ندارند. نتایج بدست آمده برای $Pb_{10}Se_{10}$ و $Pb_{16}Se_{16}$ در حالتی که انرژی ترازها بهنجارشده است با نتایج حاصله از Pb_4Se_4 مشابهت داشته و حداکثر تفاوت در آستانه MEG در آنها ۵ درصد می باشد. همچنین رفتار ترازهای برانگیزشی برای دو نانوساختار $Pb_{10}Se_{10}$ و Pb_4Se_4 روند تقریبا یکسانی را نشان می دهند، اما آستانه MEG در $Pb_{16}Se_{16}$ شیب کمتری دارد. انتقال از حالت تک اکسیتون به چند اکسیتونی در هر سه ساختار بسیار سریع بوده و با نوسانات کم صورت می گیرد، برخلاف رفتاری که از نانوبلورهای سیلیکن و ژرمانیوم دیده شده است. [6]



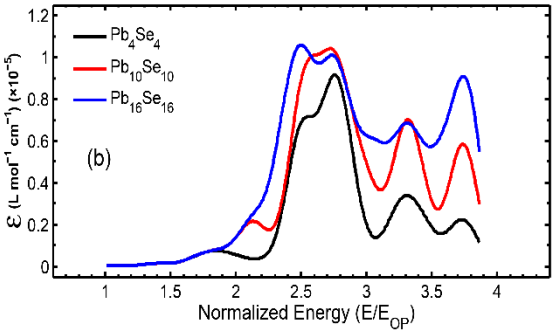
شکل ۲: نمودار احتمال کوانتومی بهنجار شده MEG برای سه نانوساختار Pb_4Se_4 (نمودار سیاه)، $Pb_{10}Se_{10}$ (نمودار قرمز) و $Pb_{16}Se_{16}$ (نمودار آبی).

شکل ۳، طیف جذب نوری را برحسب انرژی بهنجارشده برای سه نانوساختار Pb_4Se_4، $Pb_{10}Se_{10}$ و $Pb_{16}Se_{16}$ نشان می دهد که محاسبات آنها با روش EOM-CCSD انجام شده است. همانطور که از این شکل نمایان است با

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]

بهنجارسازی انرژی، تاثیر تغییرات ابعاد تا حدود زیادی بی اثر شده و نمایش بهنجار شده امکان مقایسه مناسبتر را فراهم می کند. با بررسی شکل می توان به این نتیجه رسید که در انرژی های پایین، طیف جذب نوری در سه نانوساختار مشابه بوده به خصوص تا کمتر از حد $2.85\ E/E_{OP}$ و با افزایش از این حد تفاوت در نمودار طیف جذب شروع شده به طوریکه در نانوساختار ۳۲ اتمی $Pb_{16}Se_{16}$ در انرژی های زیاد طیف جذب نوری شدت بیشتری را نسبت به دو نانوساختار دیگر نشان می دهد. به عبارت دیگر طیف جذب نوری نانوساختارهای با ابعاد بزرگتر در انرژی های بالا، مولفه های قدرت نوسان بزرگتری دارند. با این وجود همچنان طیف جذب نوری در سه نانوساختار رفتار تقریبا یکسانی را در انرژی های پایین از خود نشان می دهند.



شکل ۳: طیف جذب نوری بهنجارشده برای سه نانوساختار Pb_4Se_4 (نمودار سیاه)، $Pb_{10}Se_{10}$ (نمودار قرمز) و $Pb_{16}Se_{16}$ (نمودار آبی).

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله تاثیر اندازه نانوبلور بر فرآیند MEG بررسی شده است. نتایج نشان می دهند که افزایش اندازه نانوساختار در سه نانوبلور Pb_4Se_4، $Pb_{10}Se_{10}$ و $Pb_{16}Se_{16}$ باعث جابجایی قرمز در آستانه MEG آنها شده اما رفتار نمودار احتمال کوانتومی MEG و آستانه بهنجار شده MEG با تغییر ابعاد، تغییر شدیدی نمی کنند که در شبیه سازی های ما این تغییر نهایتا ۵ درصد است. همچنین بررسی طیف جذب نوری در این نانوساختارها نشان می دهد که در انرژی های پایین نمودار آنها رفتار مشابهی داشته و سپس با افزایش انرژی به مقادیر بالاتر، نانوساختار با ابعاد بزرگتر قدرت نوسانی بیشتری در جذب نوری از خود نشان می دهد. در مجموع نتایج ما نشان می دهند که تغییر ابعاد نباید تاثیر چشمگیری در رفتار فرآیند تکثیر اکسیتونی در افزاره های نوری داشته باشد.

مراجع

[1] F. Wise, "Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement", Acc. Chem. Res., Vol. 33, pp. 773, 2000.
[2] T. Soga, Nanostructured materials for solar energy conversion, Elsevier, 1st Edition, 2006.
[3] S. Konabe, S. Okada, "Multiple Exciton Generation by a Single Photon in Single-Walled Carbon Nanotubes", Phys. Rev. Lett., Vol.108, pp. 227401, 2012.
[4] S. V. Kershaw, A. S. Sushaa and A. L. Rogacha, "Narrow bandgap colloidal metal chalcogenide quantum dots: synthetic methods, heterostructures, assemblies, electronic and infrared optical properties", Chem. Soc. Rev., Vol. 42, pp. 3033, 2013.
[5] 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, 2004.
[6] M. Gordi, H. Ramezani, and M. K. Moravvej-Farshi, "Multiple Exciton Generation in Si and Ge Nanocrystals: An ab Initio Comparative Study", J. Phys. Chem. C, Vol.121, pp. 6374–6379, 2017.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]