

اللَّهُمَّ احْمِمْ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

بررسی و مدل‌سازی ترابرد اکسیتون در لایه‌های نقاط کوانتومی بی‌نظم

نگارنده: پریسا پیرمحمدی

اساتید راهنما

دکتر حسین عشقی

دکتر مهدی انصاری راد

شهریور ۹۸

رنج بردن بخش عظیمی از زندگیست و میزان رنج کشیدن هر کس به نوع زندگی اش برمی گردد. یکی با افتادن برگه از شاخه
درخت همانقدر رنج میبرد که دیگری از مرگ کسی.

با عشق و احترام تقدیم به تو..

که تحمل رنج های عظیم زندگی با تو برایم آسان است.

که در روزهای سخت و طاقت فرسا، همواره با عشق کنارم بودی و به من صبر و سکینایی آموختی.

به من خندیدن آموختی.

به من ربای از هستگی آموختی.

تقدیم به تو که به من عشق ورزیدی تا عشق ورزیدن بیاموزم.

شکر و قدردانی

پروردگارا! به پیشگاه پاک و مقدس تقدیم می‌دارم که ستایش، نطق و فقط تو را سرود. آنچه داده‌ای، بیش از شایستگی من است. که چه در خور بختی توست!

به رسم احترام به واژه انسانیت، همواره نیازمندم که محبت بی‌دیغ عزیزانم را فراموش نکنم. فلذا در این مسیری که طی کردم، بر خور داری از نعمت‌هایی بزرگ برایم قوت قلب و باعث افتخار بود. بر این اساس؛ پاسکزارم از اساتید با کمالات و شایسته و کرامت‌دارم؛ جناب آقای دکتر حسین عشتی و جناب آقای دکتر مهدی انصاری را که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ گلی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و همواره با فروتنی، خلاقیت و پشتیبانی‌های دلسوزانه، راهنمای من بودند. ایشان نه تنها برای امور علمی و آموزشی اینجانب زحمت فراوان کشیده‌اند، بلکه با رفتار و گفتار پسنیده خود، معلم اخلاق و انسانیت نیز بوده‌اند. اما گاهی شاید پاسکزارای حق مطلب را ادا نکنند. خدای را بسی شاکرم که از روی کرم پدر و مادری فدایم ساخته تا در سایه درخت پر بار وجودشان بی‌سایم و از ریشه آن شاخ و برگ کیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیل است بر بودنم؛ چرا که این دو وجود پس از پروردگاریه، هستی ام بوده‌اند، دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. بهانه‌ای باشد این فرصت که از گل‌های معطر زندگی خود، یگانه خواهر و دو برادر عزیزم شکر کنم و خداوند را شکر می‌گویم به خاطر وجودشان. به پاس قدردانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت، امنیت، آرامش و آسایش برای من فراهم آورده است؛ همدلی که با واژه نجیب و منور تلاش آشنایی دارد و مراد رسیدن به اهداف عالی یاری می‌رساند؛ از همسر عزیزم، به آنکه تکیه‌گاه امن و برترین آموزگار خوش‌بینی و امید من است، شکر و قدردانی می‌نمایم و در پایان شکر می‌کنم از دوستان خوبم به پاس خوبیشان... و تمام کسانی که زیباترین لحظه‌ها را با آن با تجربه کردم.

پروردگارا حسن عاقبت، سلامت و سعادت را برای آمان مقدر نما.

تعهد نامه

اینجانب پریسا پیرمحمدی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی و مدل سازی ترابرد اکسیتون در لایه های نقاط کوانتومی بی نظم تحت راهنمایی دکتر حسین عشقی و دکتر مهدی انصاری راد متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

اکسیتون‌ها جفت الکترون-حفره‌ی مقید به یکدیگر هستند که با جذب نور در برخی مواد خاص (که اصطلاحاً مواد اکسیتونی نامیده می‌شوند؛ مانند نیم‌رساناهای مولکولی آلی و غیرآلی، لایه‌های نقاط کوانتومی، نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای نیم‌رسانا) تشکیل می‌شوند. مواد اکسیتونی دارای کاربرد گسترده‌ای در قطعات اپتوالکترونی مانند دیودهای گسیلنده‌ی نور، سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای نوری و لیزرها هستند. در این میان لایه‌های نقاط کوانتومی که با اتصال نقاط کوانتومی به هم (با کمک لیگاندهای آلی) ایجاد می‌شوند، از اهمیت بالایی برخوردار هستند (ساختارهایی مانند هسته-پوسته‌ی CdSe/CdS). به این نوع ساختارها نقاط کوانتومی کلوئیدی گفته می‌شود. با جذب نور در یک لایه نقطه کوانتومی کلوئیدی، اکسیتون‌هایی تولید می‌شوند که به لحاظ فضایی جایگزیده بوده و می‌توانند در بازه زمانی از مرتبه طول عمرشان از طریق فرآیند پخش غیر همدوس میان نقاط کوانتومی مجاور جابه‌جا شوند. اما به دلیل ناهمگنی در اندازه نقاط کوانتومی و نیز ناهمگنی در طول لیگاندهایی که نقاط کوانتومی را به یکدیگر متصل می‌سازند، ضریب پخش اکسیتون‌ها ثابت نبوده و وابستگی زمانی از خود نشان می‌دهد که این وابستگی به نوبه خود به وسیله شعاع فورستر تعیین می‌شود. در کار حاضر با حل معادله پیوستگی برای اکسیتون‌ها، مدلی ارائه می‌شود که می‌تواند تحول زمانی جمعیت اکسیتون‌ها در یک سیستم نقطه کوانتومی بی‌نظم را توصیف کند. همچنین نتایج حاصل از مدل‌سازی با داده‌های تجربی برای رفتار نورتابی گذرای لایه‌های کلوئیدی هسته-پوسته CdSe/CdS مقایسه می‌شود. نتایج مدل‌سازی نشان می‌دهد که یک شعاع فورستر مشخص را نمی‌توان به لایه کلوئیدی نسبت داد، بنابراین با در نظر گرفتن توزیعی از جمعیت‌ها با شعاع‌های فورستر مختلف، تطابق خوبی میان مدل و داده‌های تجربی به دست می‌آید.

کلمات کلیدی: نقطه کوانتومی، اکسیتون، تراپد غیر همدوس، پخش

لیست مقالات مستخرج:

پیرمحمدی، پریسا: انصاری راد، مهدی: عشقی، حسین: (۱۳۹۸) "مدل سازی ترابرد اکسیتون در لایه های

نقطه کوانتومی کلونیدی بی نظم"، کنفرانس فیزیک ایران، دانشگاه تبریز، صفحات ۷۹۸-۸۰۲.

فهرست مطالب

فصل یک: مقدمه	۱
فصل دو: آشنایی با تعاریف و مفاهیم پایه	۵
۱-۲: نانو فناوری	۶
۲-۲: نیم رساناها	۷
۳-۲: نیم رساناهای نانوساختار	۹
۱-۳-۲: نانوساختارهای صفر بعدی	۱۰
۲-۳-۲: نانوساختارهای تک بعدی	۱۰
۳-۳-۲: نانوساختارهای دو بعدی	۱۱
۴-۲: نقاط کوانتومی	۱۱
۱-۴-۲: چگالی حالتها	۱۴
۲-۴-۲: نقاط کوانتومی کروی (هسته-پوسته)	۱۶
۳-۴-۲: اصلاح سطح نانوبلورها (لیگاندهای آلی)	۱۷
۴-۴-۲: سنتز کلئیدی نقاط کوانتومی	۲۰
۵-۴-۲: کاربردهای نقاط کوانتومی	۲۱
۵-۲: ویژگی های نانوذرات CdS و CdSe	۲۲
۱-۵-۲: ویژگی های نانوذرات CdSe	۲۲
۲-۵-۲: ویژگی های نانوذرات CdS	۲۳
۶-۲: اکسیتون	۲۴
۱-۶-۲: اکسیتون های فرنکل	۲۴

۲۵	۲-۶-۲: اکسیتون‌های وانیر-مات
۲۵	۲-۶-۳: مدل اتم هیدروژن گونه و ترازهای اکسیتونی
۲۷	۲-۷: انتشار (پخش) اکسیتون
۳۰	۲-۸: انتقال انرژی
۳۳	۲-۸-۱: رویکرد کلاسیکی انتقال انرژی (انتقال انرژی با استفاده از مکانیسم فورستر)
۳۷	۲-۸-۲: دیدگاه کوانتومی انتقال انرژی
۴۰	۲-۹: انتقال انرژی با استفاده از مکانیزم دکستر
۴۳	۲-۱۰: مفهوم بی‌نظمی
۴۷	فصل سه: مروری بر مقالات و کارهای انجام شده
۴۸	۳-۱: مروری بر مقالات و کارهای انجام شده
۴۸	۳-۱-۱: تأثیر بی‌نظمی انرژی و بی‌نظمی در جهتگیری بر ترابرد انرژی فورستر در طول یک شبکه تک بعدی
۵۰	۳-۱-۲: ترابرد اکسیتون زیرپخشی در جامدات نقطه کوانتومی
۵۶	۳-۱-۳: تعیین طول پخش اکسیتون از طریق خاموشی نورتایی گذرا و کاربرد آن در لایه‌های نقاط کوانتومی
۶۲	۳-۱-۴: آیا بی‌نظمی انتشار اکسیتون ناهمدوس را افزایش می‌دهد؟
۶۷	۳-۱-۵: مطالعه نظری دینامیک اکسیتون تعادلی و غیر تعادلی اکسیتون در نیمه‌رساناهای بی-نظم
۷۳	فصل چهار: مدل‌سازی و نتایج
۷۴	۴-۱: مقدمه

- ۲-۴: بررسی توزیع فضایی و زمانی اکسیتون‌های تعادلی در لایه‌های نقاط کوانتومی.....۷۷
- ۳-۴: بررسی افت نورتایی اکسیتون تعادلی در لایه‌های نقاط کوانتومی برای سه شرط خاموشی کامل و ناکامل و بدون خاموشی.....۸۳
- ۱-۳-۴: بررسی اثر تغییرات σ_t بر روی روند تولید و کاهش جمعیت اکسیتون در طول زمان.....۸۶
- ۲-۳-۴: بررسی اثر تغییرات σ_t بر روی روند مشتق زمانی جمعیت اکسیتون در طول زمان.....۸۶
- ۴-۴: شبیه سازی و بررسی جمعیت اکسیتون در ضریب پخش وابسته به زمان.....۸۸
- ۵-۴: شبیه سازی و بررسی تحول زمانی چگالی اکسیتون‌ها در ضریب پخش وابسته به زمان.....۹۴
- ۶-۴: برآزش شبیه سازی‌های تئوری و داده‌های تجربی مربوط به شدت نورتایی گذرای لایه‌های نقطه کوانتومی کلونیدی هسته-پوسته CdSe/CdS.....۹۶
- ۷-۴: تعیین طول پخش با استفاده از ضریب پخش وابسته به زمان.....۱۰۱
- ۸-۴: نتیجه‌گیری.....۱۰۴

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲: ساختار نواری الف) رسانا، ب) نیمرسانا، ج) نارسانا..... ۷
- شکل ۲-۲: انواع نانوساختارها بر اساس ابعاد..... ۹
- شکل ۳-۲: شکاف انرژی در یک ماده کپه‌ای همراه با نوارهای ظرفیت و رسانش و شکاف انرژی وابسته به اندازه در یک نقطه کوانتومی همراه با ترازهای گسسته انرژی..... ۱۲
- شکل ۴-۲: وابستگی رنگ نقاط کوانتومی به اندازه‌شان..... ۱۳
- شکل ۵-۲: چگالی حالات برای یک نیمرسانای ۰، ۱، ۲ و ۳ بعدی..... ۱۵
- شکل ۶-۲: انواع ساختار هسته-پوسته..... ۱۷
- شکل ۷-۲: اصلاح سطح نقاط کوانتومی هسته-پوسته..... ۱۸
- شکل ۸-۲: شماتیکی از دو نوع اکسیتون، الف) اکسیتون فرنکل ب) اکسیتون وانیر-مات..... ۲۵
- شکل ۹-۲: ترازهای انرژی اکسیتون..... ۲۶
- شکل ۱۰-۲: شماتیکی از ترابرد تابشی و غیر تابشی با استفاده از مکانیزم فورستر..... ۳۱
- شکل ۱۱-۲: همپوشانی طیف گسیل دهنده و طیف جذب گیرنده..... ۳۲
- شکل ۱۲-۲: شماتیکی از سطوح انرژی نقاط دهنده و گیرنده..... ۳۲
- شکل ۱۳-۲: نمودار نشان دهنده فرآیند انتقال انرژی فورستر بین نقاط دهنده (D) و پذیرنده (A)..... ۳۶
- شکل ۱۴-۲: انواع برهمکنش‌های دخیل در مکانیزم ترابرد غیرتابشی..... ۴۱
- شکل ۱۵-۲: شماتیکی از مکانیزم‌های کولنی و تبادلی مربوط به انتقال انرژی برانگیختگی..... ۴۲
- شکل ۱۶-۲: نمایی از فرآیند انتقال انرژی دکستر بین نقاط دهنده و گیرنده..... ۴۳
- شکل ۱۷-۲: بی‌نظمی انرژی در نقاط دهنده و گیرنده..... ۴۴

- شکل ۲-۱۸: شماتیکی از نقاط برهمکنش کننده در یک نیمرسانای بی‌نظم و در نتیجه چگالی حالات اکسیژنی گاوسی..... ۴۵
- شکل ۳-۱: شماتیکی از یک زنجیره تک بعدی کروموفورها با جهتگیری‌های تصادفی..... ۴۹
- شکل ۳-۲: میانگین مربع جابجایی بر حسب تعداد متوسط پرش‌ها و b : $\ln(x^2)$ بر حسب $\ln t$ ، برای $\sigma_i = 0$ (-)، $\sigma_i = \sigma_h$ (- -)، $\sigma_i = 2\sigma_h$ (o) و $\sigma_i = 4\sigma_h$ (■)..... ۵۰
- شکل ۳-۳: تصاویری از ترابرد اکسیژن..... ۵۲
- شکل ۳-۴: تحول زمانی طیف گسیل نقطه کوانتومی..... ۵۵
- شکل ۳-۵: توزیع طول‌های انتشار اکسیژن برای سه نمونه d_1 ، d_2 و d_3 ۵۵
- شکل ۳-۶: شماتیکی از آزمایش خاموشی نورتابی گذرا با نورتابی لایه نازک نقطه کوانتومی با ضخامت L در حضور یا عدم حضور لایه خاموش کننده در $x=L$ ۵۶
- شکل ۳-۷: توزیع فضایی و زمانی اکسیژن در طولی پخشی برابر ۱۵ نانومتر و ضخامت لایه ۳۰ نانومتر تحت سه نوع شرایط مرزی خاموشی کامل (سمت چپ)، خاموشی ناکامل با $D_a=4$ (وسط) و اینکه هیچ خاموشی نباشد (سمت راست)..... ۵۸
- شکل ۳-۸: افت شدت نورتابی بهنجار شده از نمونه‌های نقطه کوانتومی در مقیاس خطی (سمت چپ) و لگاریتمی (سمت راست)..... ۶۰
- شکل ۳-۹: برازش کامل با طیف افت شدت نورتابی با اعمال ضریب پخش وابسته به زمان..... ۶۱
- شکل ۳-۱۰: شماتیکی از یک سیستم فرضی که در آن انتشار اکسیژن با افزایش بی‌نظمی، افزایش می‌یابد..... ۶۵
- شکل ۳-۱۱: دینامیک اکسیژن مربوط به لایه مولکولی با بی‌نظمی انرژی..... ۶۶
- شکل ۳-۱۲: میانگین مربع جابجایی اکسیژن در لایه‌های مولکولی با درجات متفاوت بی‌نظمی انرژی..... ۶۷
- شکل ۳-۱۳: سطح انرژی ترابردی (ϵ_{tr}) به عنوان تابعی از انرژی گرمایی بهنجار شده با $\sigma=0.065\text{eV}$ ، $N = 1\text{nm}^{-3}$ و $n/N = 1/6 \times 10^{-5}$ ۶۹

شکل ۳-۱۴: سطوح انرژی ϵ_F و ϵ_∞ ، $\epsilon_m(\tau)$ ، ϵ_τ ، ϵ_{tr} بر حسب انرژی گرمایی..... ۷۰

شکل ۳-۱۵: ضریب پخش به صورت تابعی از زمان برای دماهای ۱۴۰ و ۳۰۰ کلوین و شعاع‌های فورستر ۲ و ۵ نانومتر..... ۷۱

شکل ۴-۱: شماتیکی از یک لایه نقاط کوانتومی..... ۷۵

شکل ۴-۲: توزیع فضایی و زمانی اکسیتون در ضخامت ۱۵، ۳۰ و ۴۵ نانومتر لایه با طول عمر ۵ نانوثانیه در زمان‌های مختلف تحت سه شرط مرزی خاموشی کامل و ناکامل و بدون خاموشی..... ۷۸

شکل ۴-۳: نمودار افت جمعیت اکسیتون در ضخامت ۳۰ نانومتر و زمان‌های مختلف برای ضرایب پخش مختلف، برای سه شرایط مرزی خاموشی کامل، ناکامل و بدون خاموشی..... ۷۹

شکل ۴-۴: نمودار افت جمعیت اکسیتون در ضخامت ۳۰ نانومتر و زمان‌های خاص (۱/۰، ۳، ۵ و ۷ نانوثانیه) برای ضرایب پخش مختلف تحت سه شرط مرزی خاموشی کامل، ناکامل و بدون خاموشی..... ۸۲

شکل ۴-۵: نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در ضخامت‌های مختلف، تحت سه شرط مرزی متفاوت الف) خاموشی کامل ب) خاموشی ناکامل و ج) بدون خاموشی در ضریب پخش ثابت..... ۸۳

شکل ۴-۶: نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در ضخامت ۳۰ نانومتر، تحت سه شرط مرزی متفاوت الف) خاموشی کامل ب) خاموشی ناکامل و ج) بدون خاموشی، در ضرایب پخش مختلف..... ۸۵

شکل ۴-۷: بررسی تأثیر تغییرات σ_t بر روی نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در لایه ای با ضخامت ۳۰ نانومتر و شرایط مرزی خاموشی کامل در ضریب پخش ثابت $1/0.5 \text{ nm}^2/\text{ns}$ ۸۶

شکل ۴-۸: تأثیر تغییرات σ_t بر روی نمودار شیب افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در نمونه‌ای با ضخامت‌های ۱۵ و ۶۰ نانومتری و شرایط مرزی خاموشی کامل در ضریب پخش ثابت $1/0.5 \text{ nm}^2/\text{ns}$ ۸۷

شکل ۴-۹: تحول زمانی ضریب پخش در شعاع‌های فورستر (۲ و ۵ نانومتر) و دماهای مختلف (۶۰، ۱۰۰، ۱۴۰، ۲۰۰، ۲۶۰ و ۳۰۰ کلوین)..... ۹۱

شکل ۴-۱۰: ضریب پخش در دمای ۳۰۰ کلوین بر حسب چگالی جایگاه‌های انرژی در شعاع‌های فورستر مختلف در سه زمان متفاوت..... ۹۲

- شکل ۴-۱۱: ضریب پخش در زمان ۰/۲ نانوثانیه بر حسب چگالی جایگاه‌های انرژی در شعاع‌های فورستر مختلف در سه دمای مختلف..... ۹۳
- شکل ۴-۱۲: افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در ضخامت ۳۰ نانومتر و شعاع‌های فورستر مختلف..... ۹۵
- شکل ۴-۱۳: افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در ضخامت‌های مختلف و شعاع فورستر ۳ نانومتر در حالت خاموشی کامل..... ۹۵
- شکل ۴-۱۴: تحول زمانی جمعیت اکسیتون در ضخامت ۱۵ نانومتر و شعاع فورستر ۳ نانومتر در دو دمای مختلف (۶۰ و ۳۰۰ کلوین) در حالت خاموشی کامل..... ۹۶
- شکل ۴-۱۵: داده‌های تجربی مربوط به شدت نورتایی گذرای لایه‌های نقطه کوانتومی هسته-پوسته CdSe/CdS برای چهار ضخامت ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ نانومتر..... ۹۷
- شکل ۴-۱۶: نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در ضخامت‌های مختلف و شعاع‌های فورستر متفاوت..... ۹۸
- شکل ۴-۱۷: نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در ضخامت‌های مختلف..... ۱۰۰
- شکل ۴-۱۸: نمودار افت جمعیت اکسیتون مربوط به ضریب پخش وابسته به زمان در یک بازه مکانی در دماهای مختلف الف) شعاع فورستر ۵ نانومتر و ب) شعاع فورستر ۲ نانومتر..... ۱۰۲
- شکل ۴-۱۹: نمودار افت جمعیت اکسیتون به صورت نمایی برای ضریب پخش وابسته به زمان بر حسب فاصله در شعاع‌های فورستر مختلف و دمای ۳۰۰ کلوین..... ۱۰۲
- شکل ۴-۲۰: نمودار افت جمعیت اکسیتون‌ها بر حسب زمان با شعاع فورستر ۵ نانومتر و دمای ۳۰۰ کلوین، در ضریب پخش مستقل و وابسته به زمان..... ۱۰۳

فهرست جداول

جدول ۳-۱: خلاصه‌ای از پارامترهای برازش برای ضریب پخش وابسته به زمان.....۶۲

جدول ۴-۱: خلاصه‌ای از پارامترهای برازش.....۱۰۰

فصل یک: مقدمه

نانوفناوری^۱، مطالعه و کاربرد ساختارهایی در ابعاد بین ۱ نانومتر و ۱۰۰ نانومتر می‌باشد که بزرگتر از اتم‌ها هستند. نانوذرات از هزاران سال پیش توسط انسان‌ها مورد استفاده قرار می‌گرفتند اما آن‌ها خودشان این امر را نمی‌دانستند. به عنوان مثال طبق گزارش محققین در مصر باستان از رنگ موهایی که از نانوبلورها به وجود آمده بودند، استفاده می‌کردند. در اوایل قرن دهم میلادی، بسیاری از پنجره های کلیساهای اروپایی از ذرات ریز طلا احاطه شده در شیشه به دست آمده بودند، زیرا ذرات ریز طلا رنگ‌های متفاوت‌تری از تکه‌های طلا ارائه می‌دادند. از زمانی که نانوفناوری علاوه بر عملی بودن، به صورت علمی درآمد، این آگاهی را به انسان‌ها داد که بیشتر در مورد این ذرات و عملکرد آن‌ها بدانند. اولین جستجو در مورد نانوذرات در سال ۱۹۳۱ زمانی که دانشمندان آلمانی به نام‌های ارنست راسکا^۲ و ماکس نول^۳ اولین میکروسکوپ انتقال الکترون^۴ (TEM) را ساختند، به وجود آمد. این وسیله چندین هزار برابر قدرتمندتر از میکروسکوپ‌های سنتی بود که از نور برای بزرگ‌نمایی استفاده می‌کرد [۱].

از اواخر قرن بیستم، علم نانوفناوری به طور سریع در حال پیشرفت بوده و باعث تحول چشمگیری در زمینه‌های فراوانی همچون الکترونیک، شیمی، مواد نیمرساناها، زیست و اپتوالکترونیک شده است. مؤثرترین این پیشرفت‌ها در زمینه نیمرساناها می‌باشد [۲].

آغاز هزاره سوم همزمان شد با چیزی که از آن به عنوان عصر اطلاعات یاد می‌شود. تبادل سریع اطلاعات به یکی از مهمترین فعالیت‌های جوامع کنونی تبدیل شده است. چنین امکانی با پیشرفت فناوری ترکیب کامپیوتر و ارتباطات راه دور نتیجه شده است. پایه و اساس این فناوری‌ها، سخت‌افزار مبتنی بر نیمرساناست که ابزارهای ضروری برای پردازش، انتقال و نمایش اطلاعات را فراهم می‌کند. در زمینه نمایش اطلاعات نیز

¹Nanotechnology

² Ernst Ruska

³ Max Knoll

⁴ Transmission Electron Microscope

پیشرفت‌های فراوانی حاصل شده‌است. فناوری‌های جدید همچون صفحه نمایش‌های تخت به کاربر در تفسیر و فهم اطلاعات مبادله شده کمک می‌کنند [۳].

با ظهور تکنیک‌های مدرن رشد نیمرسانا، همچون روآراستی باریکه مولکولی^۵ (MBE)، امکان رشد ساختارهای مصنوعی از مواد مختلف با لایه‌ای با عرض چند نانومتر فراهم شده‌است. با طراحی‌های عرضی دیگر بر روی این لایه‌ها به وسیله حکاکی باریکه الکترونی یا تکنیک‌های حکاکی دیگر (همچون باریکه یونی، اشعه ایکس، میکروسکوپ تونل زنی پویشی) می‌توان محدودیت کوانتومی عرضی در محدوده ۱۰ نانومتر ایجاد کرد. بنابراین امکان طراحی و ساخت ساختارهای نیمرسانا با دو بعد در مقیاس اندازه اتمی، یعنی سیم‌های کوانتومی فراهم شده‌است. این مسئله به ما قابلیت‌های بی‌نظیر برای ساخت ابزارهایی با خواص نوری و الکتریکی فوق‌العاده را می‌دهد. فهم نظری ترابرد بار در چنین نانوساختارهایی اهمیت فراوانی برای کاربردهای آینده دارد. خواص ترابرد الکترونی در جامدات به شدت متأثر از ابعاد سیستم است و بررسی‌های تجربی و نظری فراوانی بر روی خواص ترابری در نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها، نقاط کوانتومی و... انجام شده‌است [۶۴].

در این میان نقاط کوانتومی کلوئیدی به علت کاربرد گسترده‌ای که در ادوات اپتو الکترونیکی مانند دیودهای گسیلنده نور، سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای نوری و لیزرها دارد، از اهمیت بالایی برخوردار است. نقاط کوانتومی به دلیل اندازه و ساختارشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و دارای ویژگی‌های خاصی هستند که مواد در حالت کپه‌ای ندارند. برای مثال در سلول‌های خورشیدی مبتنی بر نقطه کوانتومی، این نقاط اجازه می‌دهند که اتصال خوبی میان مواد دهنده و پذیرنده الکترون وجود داشته باشد و بنابراین ترابرد بار بهتر صورت بگیرد، این موضوع باعث می‌شود که اکسیتون‌هایی که در نقاط کوانتومی تولید می‌شوند، طول عمر بیشتر و در نتیجه طول پخش بیشتری داشته باشند و بدین ترتیب به فصل مشترک جدایی بار برسند

⁵ Molecular Beam Epitaxy

و الکترون-حفره لازم برای تولید جریان الکتریکی مهیا شود. این ویژگی برای به دست آوردن بازده بالا بسیار ضروری است. ویژگی منحصر به فرد سلول‌های ساخته شده با نقاط کوانتومی ناشی از پدیده‌ای است که به آن برانگیختگی چندگانه می‌گویند که سبب افزایش بازدهی این نوع از سلول‌های خورشیدی می‌شود. نتیجه کلی این پدیده این است که تنها با جذب یک فوتون، نقاط کوانتومی قادر به تولید چندین زوج الکترون-حفره می‌باشند [۸ و ۷].

همانطور که می‌دانیم اکسیتون‌ها یک جفت الکترون-حفره مقید (از طریق نیروی کولونی) هستند و این شبه ذره تولید شده در این ساختارها از نوع فرنکل بوده که از طریق فرایند ترابرد غیر همدوس (فرایند پخش) میان نقاط کوانتومی جابجا می‌شود. به دلیل ناهمگنی در اندازه نقاط کوانتومی و نیز ناهمگنی در طول لیگاندها که در ادامه توضیح داده خواهد شد، لایه نقطه کوانتومی کلوئیدی یک محیط بی نظم، هم به لحاظ انرژی و هم به لحاظ ساختاری، محسوب می‌شود. این بی نظمی، با توجه به طول عمر محدود اکسیتون‌ها، به ترابرد غیر تعادلی اکسیتون‌ها می‌انجامد که مهمترین مشخصه آن تغییر ضریب پخش با زمان، دما و خصوصیات لایه است [۹].

در این پژوهش ابتدا راجع به مفاهیم پایه مرتبط با این کار صحبت خواهد شد و سپس به بررسی کارهای انجام شده در این حوزه پرداخته و در پایان نتایج مدل‌سازی پیشنهادی ارائه می‌شوند.

فصل دو: آشنایی با تعاریف و معانی مهم پایه

۲-۱: نانوفناوری

پیشوند نانو در عبارت نانوفناوری به معنی یک میلیاردم است. نانوفناوری با ساختارهای مختلف ماده که دارای ابعادی از مرتبه‌ی یک میلیاردم متر هستند، سروکار دارد. مشخص نیست که بشر از چه هنگام به مزیت استفاده از موادی با اندازه‌های از مرتبه‌ی نانو پی برده‌است. مشهور است که در قرن چهارم میلادی، شیشه‌سازان رومی شیشه‌هایی می‌ساختند که حاوی فلزاتی با اندازه‌های از مرتبه‌ی نانو بوده‌است. در سال ۱۸۵۷ مایکل فارادی^۶ در مقاله‌ای که در «مذاکرات فیلسوفانه‌ی انجمن سلطنتی»^۷ منتشر شد، تلاش کرد که چگونگی تاثیر ذرات فلز بر رنگ پنجره‌های کلیسا را توضیح دهد. گوستاو مای^۸ نخستین کسی بود که وابستگی رنگ شیشه را به اندازه و نوع فونت فلزات به کار رفته در آن توضیح داد. مقاله‌ی او در سال ۱۹۰۸ و در مجله‌ی آلمانی *Annalen der physic* منتشر شد. ریچارد فایمن^۹ در سال ۱۹۶۵ جایزه‌ی نوبل فیزیک را به خاطر مشارکتش در نظریه‌ی الکترودینامیک کوانتومی، موضوعی بی ارتباط با نانوفناوری، دریافت کرد. فایمن، استاد و سخنرانی بسیار باهوش بود و به عنوان یکی از بزرگان فیزیک نظری زمان خود تلقی می‌شد. در سال ۱۹۶۰، او در گردهمایی انجمن فیزیک آمریکا، یک سخنرانی نظری و پیشگویانه با عنوان «فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد» ایراد کرد که در آن فرضیه‌ای راجع به امکان و ظرفیت موادی با اندازه نانو مطرح شده بود. وی در این سخنرانی، خطوط حکاکی شده با پهنای چند اتم را که به کمک باریکه‌ای از الکترون‌ها ایجاد شده‌بود، تصور و امکان حکاکی با باریکه‌ی الکترونی را که امروزه برای ساختن تراشه‌های سیلیکونی استفاده می‌شود، پیش‌بینی کرده‌بود [۱۰].

فناوری نانو بسیار وسیع است و مربوط به رشته‌های مختلف علمی است، به بیان دیگر فناوری نانو خود به تنهایی علم نیست، بلکه با استفاده از آن می‌توان به کاربردی کردن علوم مختلف کمک کرد. توسعه تحقیقات

⁶ Michael Faraday

⁷ Philosophical Transactions of the Royal Society

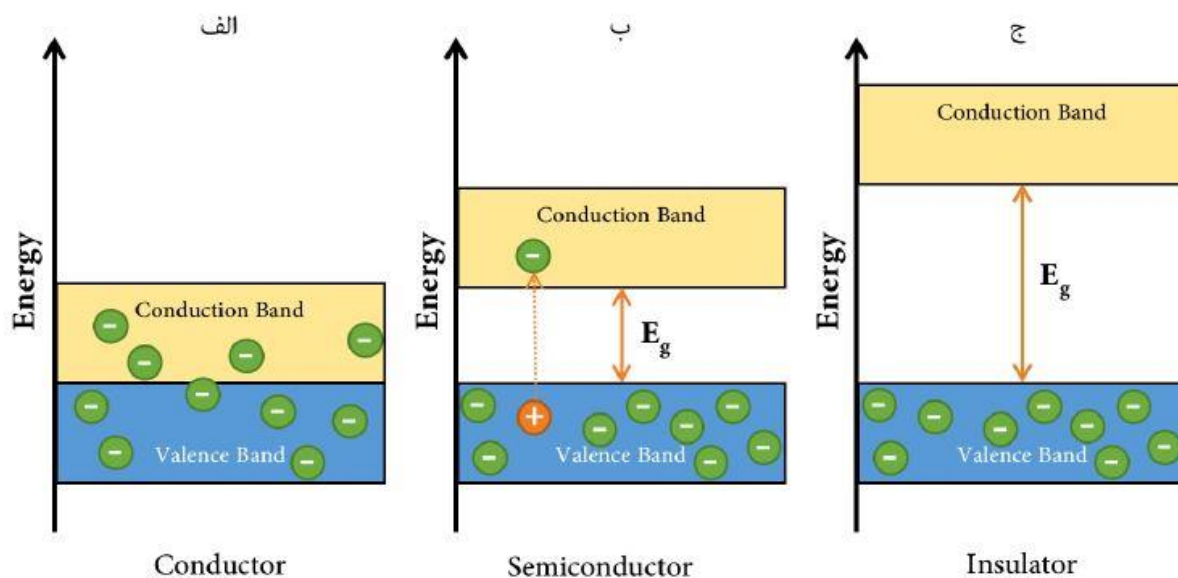
⁸ Gustav Mie

⁹ Richard Feynman

در علوم و مهندسی نانو باعث پیشرفت در زمینه‌های مختلف مثل ساخت مواد نوین، الکترونیک، پزشکی و سلامت، انرژی و محیط، بیوتکنولوژی، فناوری اطلاعات، امنیت و... شده است [۶].

۲-۲: نیمرساناها

مواد جامد از نظر قابلیت رسانایی در سه دسته: نارسانا (عایق)، نیمرسانا (نیمه هادی) و رسانا (هادی) تقسیم‌بندی می‌شوند. شکل ۱-۲ نمودارهای نوار انرژی سه دسته جامدهای نارسانا، نیمرسانا و رسانا را نشان می‌دهد. از نظر انرژی بالاترین نواری که کاملاً از الکترون پر شده است را نوار ظرفیت^{۱۰} می‌گویند و بالاترین نوار بعد از آن که ممکن است خالی یا نیمه پر باشد را نوار رسانش^{۱۱} می‌گویند [۱۱].



شکل ۱-۲: ساختار نواری الف) رسانا، ب) نیمرسانا، ج) نارسانا [۱]

¹⁰ Valence band

¹¹ Conduction band

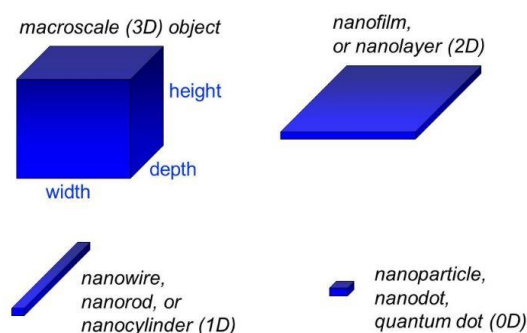
در نارساناها (عایق‌ها) الکترون‌های ظرفیت بین اتم‌های همسایه پیوندهای قوی تشکیل می‌دهند. این پیوندها به سختی می‌شکنند و در نتیجه هیچ الکترون آزادی برای شرکت در جریان رسانش وجود ندارد. همانطور که در نمودار نوار انرژی شکل ۱-۲ نشان داده شد، حد فاصل بین نوار ظرفیت و نوار رسانش، شکاف نواری^{۱۲} بزرگی وجود دارد. تمام سطوح انرژی در نوار ظرفیت با الکترون‌ها اشغال شده و تمام سطوح انرژی در نوار رسانش خالی هستند. انرژی گرمایی یا میدان الکتریکی اعمال شده نمی‌تواند بالاترین الکترون‌های تراز ظرفیت را به نوار رسانش منتقل کند.

پیوندهای اتم‌های همسایه در نیمرسانا فقط به طور متوسط قوی هستند. بنابراین، ارتعاشات گرمایی چنین پیوندهایی را خواهد شکست. شکل ۱-۲ نشان می‌دهد که شکاف نواری نیمرسانا به بزرگی شکاف نواری نارسانا نمی‌باشد. به همین خاطر، تعدادی الکترون قادر خواهند بود از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل شوند، که در نتیجه در نوار ظرفیت حفره‌هایی به جا می‌گذارند. وقتی میدان الکتریکی اعمال می‌شود هم الکترون‌ها در نوار رسانش و هم حفره‌ها در نوار ظرفیت انرژی جنبشی به دست خواهند آورد و الکتریسیته را هدایت خواهند نمود. در رساناهایی همچون فلزات، نوار رسانش به طور جزئی پر است و با نوار ظرفیت روی هم می‌افتند، به طوری که هیچ گاف نواری وجود ندارد. در نتیجه بالاترین الکترون‌های واقع در نوار به طور جزئی پر یا الکترون‌های واقع در قسمت بالای نوار ظرفیت وقتی انرژی جنبشی کسب می‌کنند (مثلاً از میدان الکتریکی اعمال شده) می‌توانند به نوار انرژی مناسب بالاتر حرکت کنند. بنابراین در رساناها هدایت جریان به سهولت برقرار می‌شود. نیمرساناها دارای رسانندگی بین رسانندگی نارساناها و رساناها و گاف نواری حدود ۲ تا ۳ الکترون ولت هستند. رسانندگی یک نیمرسانا به طور کلی نسبت به دما، روشنایی، میدان مغناطیسی، و مقدار دقیق ناخالصی اتم‌ها حساسیت دارد. این حساسیت در رسانندگی، نیمرسانا را به یکی از مهمترین مواد برای کاربردهای الکترونیکی تبدیل می‌کند [۱۲].

¹² Band gap

۲-۳: نیمرساناهای نانوساختار

هر ماده از سه بعد تشکیل شده است، اگر حداقل یکی از این ابعاد در مقیاس نانو (بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) باشد، به آن یک ماده نانوساختار گفته می‌شود. به بعدی که در مقیاس نانو نباشد اصطلاحاً بعد آزاد گفته می‌شود. ساختارهای کوانتومی با محدود نمودن درجات آزادی ذرات ایجاد می‌گردند. علت اینکه به این ساختارها، ساختارهای کوانتومی می‌گویند این است که محدودیت حرکت در فواصل چند ده نانومتر سبب بروز خواص کوانتومی در سیستم می‌شود و باعث می‌شود ذره در بعدی که محدودیت حرکت دارد، دارای ترازهای انرژی گسسته شود. بنابراین همانطور که در شکل ۲-۲ دیده می‌شود مواد نانوساختار دارای انواع مختلفی می‌باشند؛ صفر بعدی، یک بعدی و دو بعدی که در ادامه به بررسی این ساختارها پرداخته می‌شود. این نانوساختارها، هم از جهت سنتز و تولید، و هم از جهت خواص و کاربردها تفاوت‌های اساسی با هم دارند. به طور کلی خواص الکتریکی، نوری، مغناطیسی، سطحی و ... این سه ساختار با یکدیگر تفاوت‌های اساسی دارند و بالطبع کاربردهایشان نیز متفاوت است. به طور مثال نانومواد صفر، یک و دو بعدی از جنبه جذب نور و انتشار نور تفاوت‌های اساسی دارند یا از نانوساختارهای یک بعدی می‌توان برای اتصالات الکترونیکی استفاده کرد در حالی که برای نانومواد صفر بعدی و دو بعدی چنین کاربردی وجود ندارد [۱۳].



شکل ۲-۲: انواع نانوساختارها بر اساس ابعاد

۲-۳-۱: نانو ساختارهای صفر بعدی

معروفترین نانوساختارها نانو مواد صفر بعدی هستند که در هر سه بعد دارای اندازه نانومتری می‌باشند و هیچ بعد آزادی ندارند. به این دسته نانوذرات گفته می‌شود. عوامل تأثیرگذار بر خواص نانوذرات، جنس و اندازه نانوذرات می‌باشند. نانوذرات کاربردهای مختلفی در صنایع مختلف مانند اتوموبیل (ضد خش کردن بدنه، ضد بخار کردن شیشه‌ها، لاستیک‌های مقاوم و...)، پزشکی (دارورسانی، ساخت داروهای جدید، تشخیص علائم بیماری‌ها و...)، الکترونیک، نظامی و... دارند. نانوذرات می‌توانند بسته به کاربردها در اشکال مختلف مانند کروی، بیضوی، مکعبی، منشوری، ستونی و... ساخته شوند. نقاط کوانتومی^{۱۳} جزء این دسته محسوب می‌شوند.

۲-۳-۲: نانوساختارهای تک بعدی

نانوساختارهای تک بعدی دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد می‌باشند. نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها، نانوالیاف همگی جزء مواد نانوساختار تک بعدی می‌باشند. عوامل تأثیرگذار روی خواص نانوساختارهای تک بعدی، جنس و نسبت طول به قطر (L/d) آن می‌باشند. مهم‌ترین ویژگی نانوساختارهای تک بعدی فلزی (نانوسیم‌ها) هدایت الکتریکی آن‌ها در راستای محور سیم می‌باشد. نانوسیم‌ها بر حسب روش ساخت می‌توانند بلوری و یا بی‌شکل باشند. نانوسیم‌ها کاربردهای زیادی در بخش‌های مختلف مانند ساخت رایانه‌های بسیار کوچک با سرعت بسیار بالا، ساخت لیزرهای بسیار کوچک و... دارند.

¹³ Quantum Dot

۲-۳-۳: نانساختارهای دو بعدی

این دسته از مواد دارای دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو می‌باشند. مواد با یک بعد در مقیاس نانو عمدتاً شامل لایه‌های نازک^{۱۴} یا پوشش‌های سطحی می‌باشند. عوامل تأثیرگذار بر خواص نانوپوشش‌ها، جنس و ضخامت آن‌ها می‌باشد. چاه‌های کوانتومی^{۱۵} جزء این دسته محسوب می‌شوند [۱۳].

۲-۴: نقاط کوانتومی

یک اصطلاح معروفی در نانومواد صفر بعدی وجود دارد و آن نقطه کوانتومی است. گرچه تعریف دقیقی برای آن وجود ندارد ولی تعریف معروف اینست که وقتی ابعاد نانوذرات نیمه هادی مثل CdS، CdSe و... کمتر از چند ده نانومتر باشد اثرات کوانتومی غالب شده و تغییراتی در طیف انرژی و ... ایجاد می‌شود که باعث می‌شود به آن‌ها نقطه کوانتومی^{۱۶} یا به اختصار QD گوئیم [۱۳].

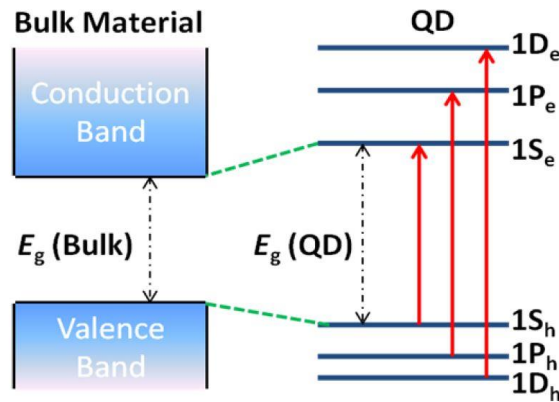
همانطور که در شکل ۲-۳ دیده می‌شود، اندازه کوچک نقاط کوانتومی منجر به یک اثر محدودیت کوانتومی قابل مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده افزایش شکاف نواری (گاف نواری) و گسسته شدن سطوح انرژی می‌باشد. در یک فضای محدود، این اثرات به طور قابل توجهی ساختارهای الکترونیکی، دینامیک و اهلس اکسیتون و ویژگی‌های اپتیکی را نسبت به حالت توده‌ای^{۱۷} نیمرساناها، تغییر می‌دهند [۱۴ و ۱۵].

¹⁴ Thin Film

¹⁵ Quantum Well

¹⁶Quantum Dot

¹⁷ bulk



شکل ۲-۳: شکاف انرژی در یک ماده کپه‌ای همراه با نوارهای ظرفیت و رسانش و شکاف انرژی وابسته به اندازه در یک نقطه کوانتومی همراه با ترازهای گسسته انرژی [۵۱]

در نقاط کوانتومی امکان تغییر اندازه گاف انرژی وجود دارد. می‌توان با این امکان، طول موج نور تابش‌شده از نقطه کوانتومی را تنظیم کرد. نقاط کوانتومی می‌توانند هم از مواد توده‌ای نیم‌رسانا و هم مواد توده‌ای رسانا به دست آیند، اما به واسطه طبیعت گسسته ترازهای انرژی‌شان معمولاً رفتاری مشابه نیم‌رساناها از خود نشان می‌دهند. الکترون‌ها در نقاط کوانتومی بازه‌ای از انرژی‌ها را دارند. مفاهیم تراز انرژی، گاف انرژی، نوار رسانش و نوار ظرفیت هم هنوز معتبرند. با این حال، یک تفاوت بارز وجود دارد: وقتی یک الکترون به نوار رسانش برانگیخته می‌شود، باید به طور حقیقی، مقداری هم در ماده جابه‌جا شود. این فاصله کوچک را به احترام نیلز بور، فیزیکدان دانمارکی، «شعاع بوهر^{۱۸}» می‌نامند. شعاع بوهر اولین بار به صورت تئوری توسط ایفروز^{۱۹} و همکارش در سال ۱۹۸۲ تخمین زده شد. آن‌ها این پارامتر را به صورت زیر تعریف کردند:

$$a_{e(h)} = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{m_{e(h)}e^2} \quad (۱-۲)$$

که در آن ϵ ثابت دی‌الکتریک نیم‌رسانای داده‌شده، $m_{e(h)}$ جرم مؤثر الکترون یا حفره، e بار الکترون و \hbar هم ثابت پلانک می‌باشد [۱۶].

¹⁸ Bohr radius

¹⁹ Al.L.Efros

در مواد کپه‌ای این جابه‌جایی بسیار کوچک‌تر از ابعاد جسم است، اما اگر بلور نیمه‌رسانا در حد شعاع بور کوچک باشد، دیگر قواعد مواد کپه‌ای بر آن حاکم نیست. در این حالت، دیگر نمی‌توان انرژی‌های مجاز را پیوسته در نظر گرفت و بین هر دو تراز انرژی فاصله می‌افتد. تحت این شرایط، ماده نیمه‌رسانا دیگر خاصیت‌های حالت کپه‌ای خود را از دست می‌دهد. این اختلاف تأثیر زیادی روی شرایط جذب یا تابش نور در نیمه‌رسانا دارد.

از آنجا که ترازهای انرژی در نقاط کوانتومی دیگر پیوسته نیستند، کاستن یا افزودن تعدادی اتم به نقطه کوانتومی، باعث تغییر در لبه^{۲۰} گاف انرژی می‌شود. تغییر نحوه چیده شدن اتم‌ها در سطح نقطه کوانتومی هم باعث تغییر گاف انرژی می‌شود، که باز هم به دلیل اندازه بسیار کوچک این نقاط است. اندازه گاف انرژی در نقطه کوانتومی همیشه بزرگ‌تر از حالت کپه‌ای ماده است. یعنی الکترون‌ها برای رفتن به حالت پایه، باید انرژی بیشتری آزاد کنند. بنابراین، نور تابش‌شده هم طول موج کوتاه‌تری دارد، یا به اصطلاح، انتقال به آبی می‌یابد. این خاصیت باعث ایجاد قابلیت تنظیم طول موج تابشی، و در واقع انتخاب رنگ دلخواه برای نقاط کوانتومی می‌گردد. رابطه ۲-۲ به خوبی بیانگر این موضوع است [۵۱].



QUANTUM SIZE EFFECT

شکل ۲-۴: وابستگی رنگ نقاط کوانتومی به اندازه‌شان [۵۱]

²⁰ edge

$$E_g(\text{QD}) \approx E_g(\text{Bulk}) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2-2)$$

که در اینجا R شعاع ذرات و $E_g(\text{QD})$ و $E_g(\text{Bulk})$ به ترتیب گاف انرژی در نقطه کوانتومی و ماده توده می‌باشند.

۲-۴-۱: چگالی حالت‌ها

اگر دستگاهی تنها دارای چند ذره باشد، امکان دارد دستگاه را جزء به جزء بیان کنیم. مثلا، می‌توان گفت که توپ معینی روی میز بیلیارد در مکانی معلوم با سرعت معینی حرکت می‌کند، در همین زمان توپ دیگر با سرعت متفاوتی در حرکت است. برای گروهی بزرگ، همانند حجمی از گاز یا جامد شامل 10^{28} ذره در هر متر مکعب، دستیابی به چنین دانشی دقیق غیر ممکن است. در عوض، معمولا سوال این است که مثلا چند ذره در حجم داده شده وجود دارد و چند ذره دارای سرعت یا انرژی معینی است؟ در پاسخ به این سوالات مفاهیمی مانند چگالی حالت مطرح می‌شود [۱۷].

چگالی حالت، به عنوان چگالی حالت‌های مجاز انرژی در واحد حجم تعریف می‌شود. چگالی حالت‌ها کمیتی ضروری برای تعیین تراکم حامل‌ها و توزیع انرژی حامل‌ها در نیمرساناهاست. برای یک سیستم سه بعدی (نیمرسانای کپه‌ای) چگالی حالت‌ها به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۸]:

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} E^{3/2} \propto E^{1/2} \quad (2-2)$$

برای یک سیستم دو بعدی (چاه پتانسیل) چگالی حالت‌ها یک تابع پله‌ای است:

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\epsilon_i < E} (E - \epsilon_i) \propto \sum_{\epsilon_i < E} 1 \quad (3-2)$$

برای یک سیستم یک بعدی (سیم کوانتومی) چگالی حالت‌ها به صورت زیر است:

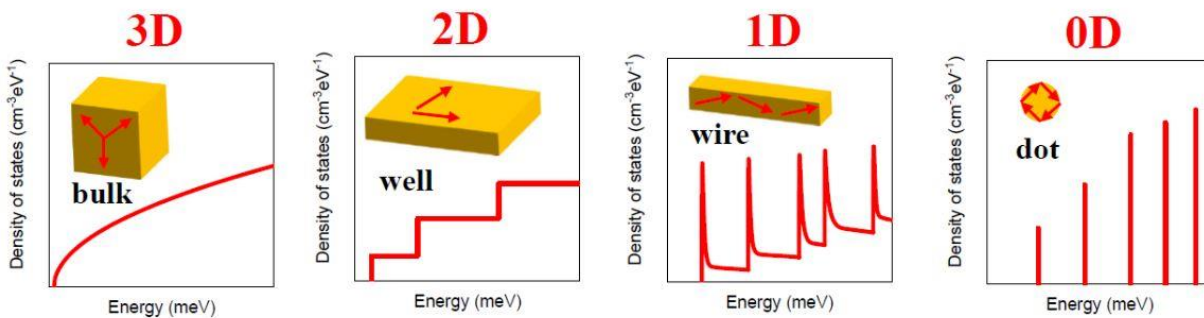
$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\epsilon_i < E} (E - \epsilon_i)^{1/2} \propto \sum_{\epsilon_i < E} E - \epsilon_i^{-1/2} \quad (4-2)$$

چگالی حالت‌ها برای یک سیستم صفر بعدی (نقطه کوانتومی) به شکل تابع دلتای دیراک است:

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\epsilon_i < E} \Theta(E - \epsilon_i) \propto \sum_{\epsilon_i} \delta(E - \epsilon_i) \quad (5-2)$$

که ϵ_i ترازهای انرژی گسسته، Θ تابع پله‌ای هیوساید²¹ و δ تابع دیراک است. چگالی حالت‌ها برای یک

نیم‌رسانای ۱، ۲، ۳ و صفر بعدی در شکل ۵-۲ رسم شده‌اند [۱۸].



شکل ۵-۲: چگالی حالت برای یک نیم‌رسانای ۰، ۱، ۲ و ۳ بعدی [۵۲]

هنگامی که ابعاد یک نیم‌رسانای کپه‌ای به ابعاد یک نقطه کوانتومی کاهش می‌یابد، چگالی حالت‌های ماده کپه‌ای در ترازهای انرژی گسسته، مانند $1s$ ، $1p$ ، $1D$ و... متمرکز می‌شود که ناشی از اثر محدودیت کوانتومی می‌باشد. بنابراین در نقطه کوانتومی نسبت به حالت نیم‌رسانای کپه‌ای مربوطه‌اش، خواص نوری خطی و غیر خطی به شدت تغییر می‌کنند، زیرا خواص نوری مستقیماً توسط طبیعت چگالی حالت‌ها و گاف انرژی تعیین می‌شوند. این ویژگی‌های خاص بسیاری از رفتارهای جالب نقاط کوانتومی را بیان می‌کند که باعث می‌شود این ساختارها کاربردهای بسیاری در شاخه‌های مختلف داشته باشند [۱۹].

²¹ Heaviside

۲-۴-۲: نقاط کوانتومی کروی (هسته-پوسته)

علاوه بر نقاط کوانتومی مکعبی که بصورت یک جعبه کوانتومی است، نقاط کوانتومی کروی شکل هم وجود دارد.

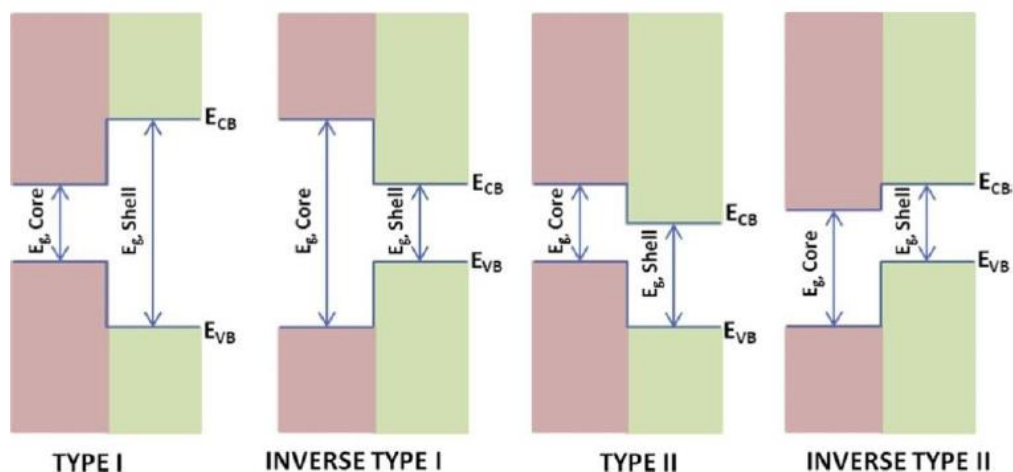
ساختار نقاط کوانتومی به طور معمول به صورت هسته-پوسته^{۲۲} می باشد. زیرا ثابت شده است که در نانوذرات نیمرسانای پوشش داده شده با لایه دیگری از نیمرسانا، در تقویت نورتابی این تجمع‌های هسته-پوسته، از اهمیت زیادی برخوردارند. هسته و پوسته عمدتاً از عناصر گروه های II-VI، IV-VI یا III-V جدول تناوبی تشکیل می شود، پوسته و هسته هر دو نیم رسانا هستند [۲۰].

انتخاب جنس پوسته، هسته و ماده پوشاننده سطح در فرایند سنتز نقاط کوانتومی بر خواص فوتوشیمیایی آن‌ها تأثیرگذار است. نقش پوسته در پایدارسازی نانوذره بسیار مهم می‌باشد و در مواردی تفاوت در جنس پوسته منجر به تفاوت در خواص فوتوفیزیکی نانوذره می‌شود. نوع ماده پوشاننده سطح نیز از جمله پارامترهای مهم است که وابسته به کاربرد خاصی که برای نقاط کوانتومی در نظر گرفته می‌شود انتخاب می‌گردد. نانوذراتی که فاقد پوسته و ماده پوشاننده هستند به دو دلیل غیرقابل استفاده می‌باشند. دلیل اول اینکه ساختار بدون پوشش هسته در نقاط کوانتومی به مرور دچار نقص‌های مربوط به ساختارهای بلوری شده که این مسئله اختلالات در نشر مثل پدیده چشمک زنی^{۲۳} را به دنبال دارد. چشمک زنی فرایندی است که در آن تحت تابش پیوسته نور به نقاط کوانتومی نشر نور به صورت گسسته انجام می‌شود. دلیل دوم آن است که هسته به دلیل اندازه بسیار کوچک و در نتیجه نسبت سطح به حجم زیاد، بسیار واکنش پذیر است. بنابراین ناپایداری که به این دلیل در ساختار هسته بدون پوشش به وجود می‌آید باعث تجزیه نانساختار به طریق فوتوشیمیایی می‌شود [۲۱].

²² Core-shell

²³ blinking

باتوجه به موقعیت نوار ظرفیت و رسانش هسته و پوسته و همچنین گاف نواری این دو، انواع متفاوتی از نقاط کوانتومی وجود دارد. همانطور که در شکل ۲-۶ ملاحظه می‌شود، پوسته می‌تواند دارای گاف نواری بزرگتر از هسته (نوع ۱) یا برعکس (معکوس نوع ۱)، یا نوار ظرفیت هسته می‌تواند درون گاف نواری پوسته واقع شده باشد (نوع ۲) یا نوار رسانش هسته می‌تواند درون گاف نواری پوسته واقع شده باشد (معکوس نوع ۲) به بیان دیگر به صورت پلکانی باشد [۲۲ و ۲۳ و ۲۴].



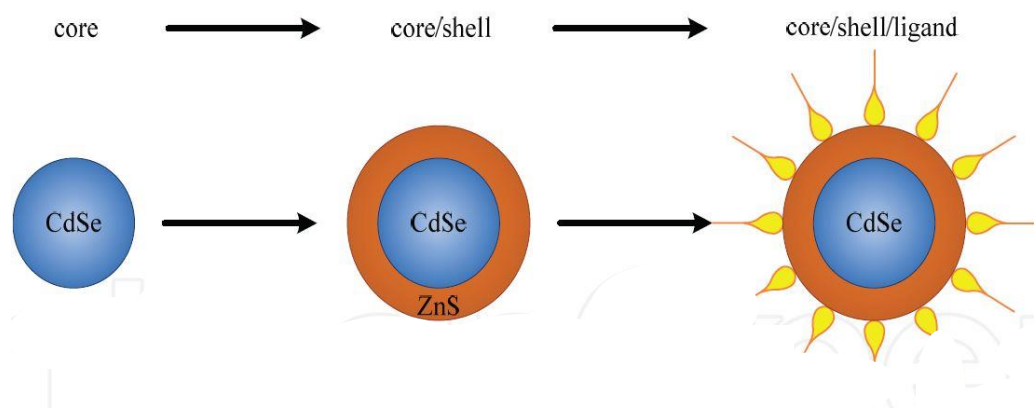
شکل ۲-۶: انواع ساختار هسته-پوسته [۲۵]

به عنوان مثال برای ساختارهای نوع ۱، به $CdSe/CdS$, ZnS/CdS , $CdSe/InAs$ می‌توان اشاره نمود. مثال - هایی از ساختارهای معکوس نوع ۱ هسته-پوسته‌های CdS/HgS , $CdS/CdSe$, $ZnSe/CdSe$ هستند. در نقاط کوانتومی نوع ۲ هسته-پوسته‌ها همچون $CdTe/CdSe$, $CdSe/ZnTe$ یک حامل به هسته محدود شده و حامل دیگر اصولاً در پوسته واقع شده است، بنابراین جدایی فضایی حامل‌های بار وجود دارد که به نقاط کوانتومی هسته-پوسته ویژگی‌های جدید زیادی می‌دهد که متفاوت از نوع اول هستند [۲۵].

۲-۴-۳: اصلاح سطح نانوبلورها (لیگاندهای آلی)

در قسمت انتهایی سطح یک بلور کپه‌ای، اتم‌های قرار گرفته بر روی سطح نسبت کمتری به اتم‌های درونی بلور دارند و تعدادی از پیوندهای شیمیایی آن‌ها نسبت به اتم‌های درونی شکسته شده است. این پیوندهای

شکسته شده سطحی پیوندهای آویزان^{۲۴} نامیده می‌شوند. در نانوذرات به دلیل زیاد بودن نسبت سطح به حجم پیوندهای آویزان منجر به ایجاد نقص‌ها و در نتیجه ظهور سطوح انرژی در گاف نواری نیمرسانا می‌شوند که حالت‌های سطحی نامیده می‌شوند. این حالت‌های سطحی به عنوان تله‌هایی برای الکترون‌ها و حفره‌ها عمل می‌کنند و ویژگی‌های نوری و الکتریکی نانوبلورها را کاهش می‌دهند. برای حذف حالت‌های سطحی، سطح نانوذرات نیاز به غیر فعالسازی دارد. غیر فعالسازی سطح نانوذرات به وسیله رشد یک نانوذره دیگر بر روی نانوذرات هسته (که به ساختار هسته-پوسته معروفند) و نیز به وسیله پیوندهای شیمیایی یک لیگاند (مولکول یا یونی که با فلز مرکزی پیوند برقرار کرده باشد و ترکیب کمپلکس دهد) آلی که عامل پوششی یا سورفکتانت نامیده می‌شود امکانپذیر است. با غیر فعالسازی سطح نانوذرات به وسیله چنین روش‌هایی، سطح نانوذرات از اکسایش و کاهش توسط نور و محیط اطراف محافظت می‌شود، شکل ۲-۷ به خوبی بیانگر این موضوع است.



شکل ۲-۷: اصلاح سطح نقاط کوانتومی هسته-پوسته [۲۶]

جدا از فراهم کردن پایداری، اصلاح سطحی، نقشی مهم در سازمان دادن ویژگی‌های نقاط کوانتومی هسته-پوسته ایفا می‌کند. در یک اصلاح سطح آلی، نقاط کوانتومی با یک گروه عاملی مناسب بر روی سطح اصلاح می‌شوند. اتصال یک تک لایه مولکول آلی (سورفکتانت، گروه پوششی یا لیگاند) به اتم‌های روی سطح نقاط

²⁴ Dangling bonds

کوانتومی پایداری آن‌ها را حفظ می‌کند. این پوشش‌ها به وسیله گروه‌های انتهایی مختلف سر لیگاندها دستیابی ضروری برای محیط بیرونی نقاط کوانتومی را فراهم می‌کنند. برای مثال، نقاط کوانتومی پوشش شده با لیگاندهای آب‌گریز نمی‌توانند مستقیماً در کاربردهایی که مستلزم انحلال‌پذیری محلول آبی یا یک ویژگی انتقال بار مؤثر است به کار گرفته شود. لیگاندهای آلی برای غیر فعال‌سازی یا پوشش سطح نانوذرات مانند اسیدهای چرب یا آمین‌های چرب، سورفکتانت نامیده می‌شوند که معمولاً دارای یک گروه دهنده هستند. این گروه‌ها دارای دو سر آب‌دوست و آب‌گریز هستند که از طریق سر آب‌گریزشان می‌توانند به سطح نانو ذرات متصل شوند و چگالی الکترون‌ها را روی سطح نانوذرات افزایش دهند و الکترون-حفره‌ها را مجبور می‌کنند که درون نوار ظرفیت و رسانش محبوس بمانند و به الکترون‌ها اجازه حرکت به سمت تله‌های سطحی ایجاد شده توسط پیوندهای آویزان را ندهند. مولکول‌های سورفکتانت همچنین در نقش کنترل-کننده اندازه نانوذرات و پایدارساز کلونیدی ظاهر می‌شوند که مانع تجمع^{۲۵} نانوذرات و در نتیجه رسوب‌دهی آن‌ها شوند. همچنین سر آب‌دوست آن‌ها باعث ایجاد قابلیت حل‌پذیری نانوذرات در آب می‌شوند. معروف-ترین دسته سورفکتانت‌های مورد استفاده برای سنتز نانوذرات گروه‌های تیولی^{۲۶} هستند که دارای یک پیوند S-H و یک پیوند O-H در دو انتهایشان هستند که پیوند S-H آن‌ها به وسیله انرژی ایجاد شده توسط منبع انرژی شکسته شده و سر گوگردی آن‌ها با سطح نانوذرات پیوند برقرار می‌کند و سر O-H آن‌ها نیز در آب حل می‌شود. پایداری طولانی مدت نقاط کوانتومی وابسته به پیوند بین گروه تیول و سطح نقطه کوانتومی است که می‌تواند با اکسایش ضعیف شود. در نتیجه مولکول‌های بر پایه تیول می‌توانند از سطح نقطه کوانتومی جدا، سبب تجمع و رسوب از محلول شود [۲۵].

²⁵ Aggregation

²⁶ Thiol groups

۲-۴-۴: سنتز کلوئیدی نقاط کوانتومی

پیشرفت‌های اخیر در ساخت نیمرساناها و ظهور تکنیک‌های مدرن رشد نیمرساناها همچون روآرایی باریکه مولکولی (MBE) یا انباشت خلأ شیمیایی آلی فلزی^{۲۷} (MOCVD)، امکان‌های نامحدودی برای ساختارهایی در مقیاس نانومتر همچون چاه کوانتومی، سیم کوانتومی و نقطه کوانتومی با خواص اپتوالکترونیکی و الکترونیکی فوق العاده ایجاد کرد [۴].

روش‌های متعددی برای تهیه و ساخت نانوذرات وجود دارد که اصلی‌ترین روش‌های ساخت نانو مواد می‌توان به دو روش اصلی اشاره نمود.

رویکرد بالا به پایین: در این رویکرد برای تولید محصول یک ماده توده‌ای را شکل‌دهی و اصلاح می‌کنند. یعنی یک ماده بزرگ را برداشته و با کاهش ابعاد و شکل‌دهی آن، به یک محصول با ابعاد نانو رسیده می‌شود. به عبارتی اگر اندازه یک ماده توده‌ای به طور پیوسته و متناوب کاهش داده شود به یک ماده با ابعاد نانو می‌رسیم. فراوری مکانیکی، لیتوگرافی، فراوری حرارتی جزء این دسته هستند.

رویکرد پایین به بالا: این رویکرد دقیقاً بر عکس رویکرد بالا به پایین است. در این روش، محصول از طریق کنار هم قرار دادن مواد ساده‌تر به وجود می‌آید. در حقیقت از کنار هم قرار دادن اتم‌ها و مولکول‌ها (که ابعاد کوچکتر از مقیاس نانو دارند) برای ساخت یک محصول در ابعاد نانو استفاده می‌شود. این رویکرد شامل رسوب‌دهی از فاز مایع (سل-ژل، الکترو رسوب دهی و...)، قوس الکتریکی (پلاسما)، خودآرایی در محلول و کامپوزیت کردن نانوساختارها، رسوب دهی فاز گاز می‌باشد [۲۷].

برای ساختن نقاط کوانتومی می‌توان هم از روش‌های بالا به پایین و هم از روش‌های پایین به بالا استفاده کرد. مزیت استفاده از روش‌های پایین به بالا امکان تولید انبوه و ارزان نقاط کوانتومی را ایجاد می‌کند و

²⁷ Metal-organic Chemical Vapor Condensation

مزیت استفاده از روش‌های بالا به پایین امکان کنترل بیشتر محل این نانوذرات و جاسازی آن‌ها درون مدارهای الکترونیکی یا ابزارهای آزمایش می‌باشد. یکی از روش‌های پایین به بالای تولید نقاط کوانتومی، سنتز کلوئیدی است. در سنتز (ساخت) کلوئیدی، نمک‌های فلزی به صورت محلول تحت شرایط کنترل شده‌ای، به حالت بلوری درمی‌آیند. سنتز نقاط کوانتومی کلوئیدی در سیستمی سه جزئی متشکل از پیشسازها، سورفکتانت آلی و حلال صورت می‌پذیرد. مهمترین مرحله در این روش جلوگیری از بزرگ شدن بیش از حد بلورهای نانومتری است که با تغییر دما یا افزودن مواد خاتمه دهنده واکنش یا تثبیت کننده‌ها صورت می‌گیرد. در این حالت، برای جلوگیری از به هم پیوستن ذرات کوانتومی، آن‌ها را با یک لایه سورفکتانت می‌پوشانند [۱۳].

۲-۴-۵: کاربردهای نقاط کوانتومی

نقاط کوانتومی به خاطر کم هزینه بودن فرآیند تولید و قابلیت تنظیم شدن گاف نواری آن‌ها مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۲۸]. از این قابلیت‌ها می‌توان در سلول‌های خورشیدی، آشکارسازها، دیودهای گسیلنده نور، حسگرها، لیزرها و پژوهش‌های بیولوژیکی بهره برد [۲۹ و ۳۰ و ۳۱].

به طور مثال در کاربردهای نقاط کوانتومی در دیودهای نورانی سفید می‌توان گفت قابلیت تنظیم اندازه گاف انرژی با اندازه نقاط کوانتومی، باعث می‌شود که آن‌ها را به عنوان دیود نورانی به کار بگیرند. به این ترتیب می‌توان به بازده بیشتری از رنگ‌ها دست یافت و منابع نور با کارایی بسیار بالا ایجاد کرد. همچنین با ترکیب نقاط کوانتومی با ابعاد مختلف، می‌توان منابع پر بازده برای تولید نور سفید ایجاد کرد، زیرا همه آن‌ها از یک طریق برانگیخته می‌شوند. می‌دانیم که نور سفید را می‌توان به نورهایی با رنگ‌های مختلف تجزیه کرد؛ مانند همان پدیده‌ای که در رنگین کمان مشاهده می‌شود، حال معکوس این پدیده نیز امکانپذیر است، یعنی می‌توان با ترکیب سه پرتو نوری یا بیشتر، با طول موج‌های مختلف، نوری تولید کرد که سفید به نظر بیاید. با آنکه نقاط کوانتومی در ابعاد مختلف، طول موج‌های مختلفی تابش می‌کنند، اما همه آن‌ها را می‌توان با

یک پرتو نور دارای طول موجی در محدوده ماورای بنفش تحریک کرد، درست مانند شکل ۲-۴ که همه محلول‌ها تحت تابش یک منبع قرار دارند. حال اگر سه عدد از این محلول‌ها و یا بیشتر را مخلوط کنیم، با جذب نور ماورای بنفش، نور سفید رنگی از خود ساطع می‌کنند. چون طیف تابشی نقاط کوانتومی بسیار باریکتر از لامپ‌های التهابی است، دیگر اتلاف انرژی به صورت مادون قرمز، که در روشنایی لامپ بی تأثیر است، وجود ندارد. در نتیجه، منبع نور سفید با بازدهی بسیار بیشتری خواهیم داشت [۱۳].

نقاط کوانتومی دارای خاصیت برانگیختگی چندگانه هستند که نتیجه کلی این پدیده این است که با جذب تنها یک فوتون، نقاط کوانتومی قادر به تولید چندین زوج الکترون-حفره می‌باشند و این خاصیت، پتانسیل بالقوه آن‌ها را در سلول‌های خورشیدی می‌رساند [۳۲].

نقاط کوانتومی کاربردهای فراوانی در الکترونیک و اپتیک و پزشکی دارند. در مقایسه با دیگر نانوذرات در نقاط کوانتومی حساسیت بیشتری نسبت به کیفیت وجود دارد از این رو نیاز به شرایط سخت تر و دقیق‌تری برای سنتز وجود دارد تا ذراتی تک اندازه با کیفیت بلوری مناسب تهیه شوند. توجه شود که گرچه نقطه کوانتومی برای نیمه هادی تعریف می‌شود در بسیاری از مقالات به نانوذرات فلزی با ابعاد خیلی کوچک به اشتباه نقطه کوانتومی گفته شده است درحالی که اثر کوانتومی در فلزات در ابعاد زیر ۱ تا ۲ نانومتر ظاهر می‌شود [۱۳].

۲-۵: ویژگی‌های نانوذرات CdS و CdSe

۲-۵-۱: ویژگی‌های نانوذرات CdSe

کادمیم سلنید یک نیمرسانای ترکیبی از گروه‌های دوم و ششم جدول تناوبی می‌باشد و دارای گاف نواری مستقیم در حدود $1/8$ الکترون‌ولت در دمای اتاق است. ویژگی‌هایی که این نانوذرات دارند در حالت کپه‌ای مشاهده نمی‌شود که در مقیاس نانو به دلیل محدودیت‌های کوانتومی ناشی از اندازه آن می‌باشد. در نتیجه ویژگی الکترونیکی CdSe با اندازه آن قابل کنترل است. به همین دلیل نانوذرات CdSe در قطعات نورگسیل

و حسگرها و سلول‌های خورشیدی کاربرد فراوانی دارد. اجزای اصلی این نقاط از قبیل کادمیوم و سلیسیم، اثر سمیت بالایی برای سلول‌های زنده دارند، به خصوص زمانی که یک لایه آبدوست آن‌ها را احاطه کرده باشد، زیرا پایداری آن‌ها در محیط آبی کاهش می‌یابد و امکان آزادسازی یون‌های سمی را دارند. در حقیقت، سمیت نقاط کوانتومی در محیط داخل بدن، یک فاکتور کلیدی برای تعیین این واقعیت است که آیا حسگرهای تصویربرداری نقاط کوانتومی می‌توانند با یک آزادی قابل کنترل، برای مصارف بالینی انسانی، مورد استفاده واقع شوند یا خیر [۳۳].

نقاط کوانتومی CdSe طیف وسیعی دارد که اجازه می‌دهد با برانگیختگی با یک طول موج، تابش به وسیله اندازه‌هایشان در محدوده مرئی و ناحیه نزدیک فروسرخ تنظیم شود. پایداری نقاط کوانتومی CdSe عالی است که اجازه کسب داده‌ها در زمان طولانی با تحریک مداوم را می‌دهد. با اکسیداسیون سطح، کاهش بازده کوانتومی CdSe مشاهده می‌شود، به دلیل اینکه پیوند Cd-Se شکسته و Se به SeO_2 تبدیل می‌شود. این عمل اکسیداسیون باعث تضعیف و جابجایی در نورتایی (PL) می‌شود و همچنین سمیت سلولی که برای برنامه‌های کاربردی بیولوژی اهمیت دارد، افزایش می‌یابد، به همین دلیل پوشش دهی سطحی نقاط کوانتومی CdSe با یک ماده‌ی پوسته‌ای با گاف نواری پهن، راهی برای افزایش بازده کوانتومی است. نقاط کوانتومی CdSe/CdS بازده کوانتومی بالا و طول عمر بیشتری دارند [۳۴ و ۳۵ و ۳۶].

۲-۵-۲: ویژگی‌های نانوذرات CdS

کادمیوم سولفید یکی از مهم‌ترین نیم‌رساناهای ترکیبی از گروه دوم و ششم جدول تناوبی است و دارای گاف نواری مستقیم در حدود $۲/۴۲$ الکترون‌ولت در دمای اتاق می‌باشد. CdS کاربردهای فراوانی در سلول‌های خورشیدی (به دلیل داشتن گاف نواری متوسط و ضریب جذب بالا، پایداری مناسب و قیمت پایین)، لیزر و دستگاه‌های تابش نور دارد [۳۷].

لازم به ذکر است که در فصل چهارم این پژوهش، نقاط کوانتومی کلئیدی CdSe/CdS به عنوان نمونه تجربی در مدلسازی مورد توجه قرار می‌گیرد.

۲-۶: اکسیتون

یک جفت الکترون-حفره ای که به یکدیگر مقید هستند تشکیل یک شبه ذره را می‌دهد که اصطلاحاً به این شبه ذره اکسیتون گفته می‌شود. نیرویی که بین الکترون-حفره برقرار است از جنس نیروی کولنی است. اکسیتون‌ها از لحاظ الکتریکی خنثی هستند و می‌توانند انرژی را در سراسر شبکه بلوری منتقل کنند، بدون اینکه باری انتقال پیدا کند. برای گذار اکسیتونی، فوتونی با انرژی کمتر از گاف نواری مربوطه لازم است، زیرا مقداری از انرژی صرف پیوند بین الکترون و حفره می‌شود [۱۱].

در شکل ۲-۸ نمایی از اکسیتون دیده می‌شود. اکسیتون‌ها به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند: الف) اکسیتون‌های فرنکل^{۲۸} (مقید ب) اکسیتون‌های وانیر-مات^{۲۹} (آزاد) که در قسمت‌های بعدی به شرح این دو نوع پرداخته خواهد شد.

۲-۶-۱: اکسیتون‌های فرنکل

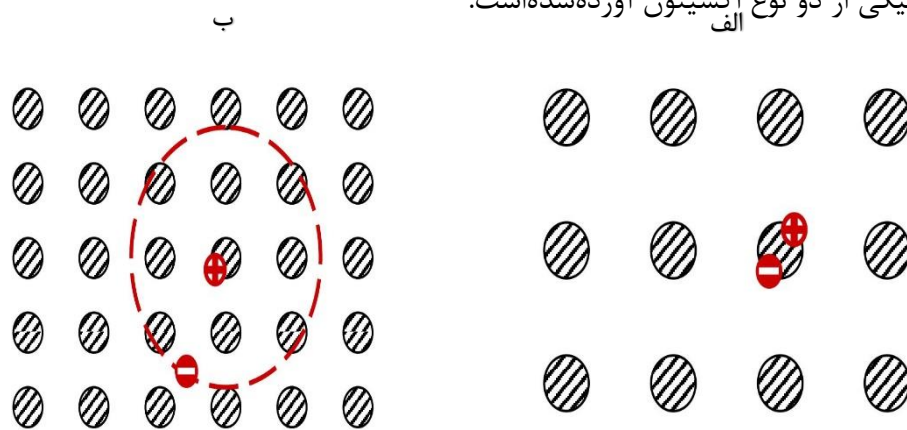
در این نوع اکسیتون‌ها انرژی بستگی بین الکترون و حفره زیاد بوده (از مرتبه ۱eV) و فاصله بین الکترون و حفره یا شعاع اکسیتونی کوچک است (در حد شعاع اتمی) و در نتیجه در دمای اتاق ($k_B T = 0.025 eV$) پایدار هستند. اکسیتون‌های فرنکل انرژی برانگیختگی را در حد چند اتم مجاور در شبکه منتقل می‌کنند و اغلب در نیم رساناهای با گاف نواری پهن تشکیل می‌شوند. حرکت اکسیتون‌های فرنکل به صورت پرشی و از یک جایگاه جایگزیده به جایگاه جایگزیده دیگر است. بلورهای مولکولی، بلورهای گاز بی اثر و... موادی هستند که اکسیتون‌های فرنکل در آن‌ها تشکیل می‌شوند.

²⁸ Frenkel exciton

²⁹ Wannier-Mott exciton

۲-۶-۲: اکسیتون‌های وانیر-مات

در این نوع اکسیتون‌ها، انرژی بستگی بین الکترون و حفره نسبت به اکسیتون‌های فرنکل کوچک بوده (از مرتبه 0.1 eV) و شعاع اکسیتونی بزرگ است (در حد چندین ثابت شبکه). این اکسیتون‌ها می‌توانند انرژی را در سراسر بلور منتقل کنند. اکسیتون‌های وانیر-مات در مواد با گاف انرژی کوچک تشکیل می‌شوند. نیمرساناهای II-VI و III-V موادی هستند که این نوع اکسیتون‌ها در آن‌ها تشکیل می‌شوند. در شکل ۲-۸ شماتیکی از دو نوع اکسیتون آورده شده است.



شکل ۲-۸: شماتیکی از دو نوع اکسیتون، الف) اکسیتون فرنکل ب) اکسیتون وانیر-مات [۱]

۲-۶-۳: مدل اتم هیدروژن گونه و ترازهای اکسیتونی

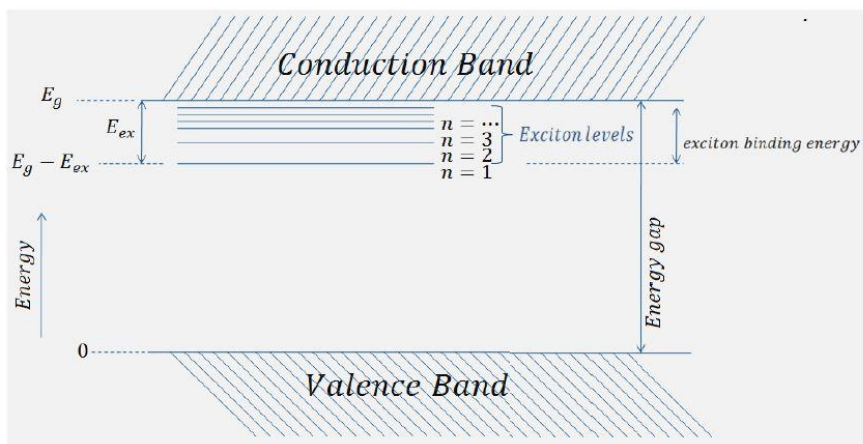
از آنجایی که اکسیتون از لحاظ ساختاری شبیه اتم هیدروژن است، بنابراین انرژی کل اکسیتون‌ها را می‌توان با استفاده از مدل اتم هیدروژن گونه به دست آورد.

$$E_{\text{ex}}(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{R_x}{n^2} \quad (۲-۶)$$

که در آن $E_{ex}(n)$ انرژی تراز n ام، μ جرم کاهیده اکسیتون، m_0 جرم کاهیده اتم هیدروژن که معادل جرم الکترون است، ϵ_r ثابت دی الکتریک محیطی که در آن اکسیتون تشکیل شده، R_H ثابت ریذبرگ در اتم هیدروژن و R_x ثابت ریذبرگ اکسیتونی است. کمیت دیگری به نام شعاع اکسیتونی بوهر وجود دارد که با شعاع بوهر رابطه‌ای به شکل زیر دارد:

$$a_x = \epsilon_r \frac{m_0}{\mu} a_H \quad (7-2)$$

که در رابطه ۷-۲، a_x شعاع اکسیتونی بوهر و a_H شعاع بوهر می‌باشد. در شکل ۹-۲ ترازهای انرژی اکسیتونی نسبت به نوار ظرفیت و رسانش به تصویر کشیده شده‌است.



شکل ۹-۲: ترازهای انرژی اکسیتون [۳۸]

ترازهای اکسیتونی ایجاد شده در حالت نیم‌رسانای کپه‌ای ضعیف هستند و عملاً سهم خاصی در انتقال الکترون ندارند. ولی وقتی راستای حرکت الکترون محدود شود، یعنی به ترتیب چاه کوانتومی، سیم کوانتومی و نقطه کوانتومی داشته باشیم می‌توان به ترازهای اکسیتونی قوی‌تری دست پیدا کرد، به نحوی که در نقاط کوانتومی نقش اصلی در گذارهای الکترونی را همین ترازهای اکسیتونی بر عهده دارند. در یک نقطه کوانتومی وقتی فوتونی باعث تحریک یک الکترون از ترازهای پایین می‌شود، این الکترون تحریک شده ابتدا به تراز

اکسیتونی ایجاد شده، می‌رود و سپس به ترازهای بالاتر منتقل می‌شود. این گذار بسته به طول عمر ترازهای اکسیتونی صورت می‌گیرد. [۳۹ و ۴۰]

۷-۲: انتشار (پخش) اکسیتون

انتشار اکسیتون فرایندی است که در آن اکسیتون در سراسر لایه حرکت می‌کند و در نهایت به مرز مابین ماده پذیرنده و دهنده بار می‌رسد. پدیده پخش با مفهومی به نام ولگشت^{۳۰} مرتبط است که این مفهوم بدان معنی است که یک ذره از یک نقطه شروع به حرکت می‌کند و در جهت‌های کاملاً تصادفی گام برمی‌دارد. در این رویکرد ابتدا یک نمونه ساده از ذره‌ای که در یک بعد و در یک راستای خاص حرکت می‌کند در نظر گرفته می‌شود. ابتدا ذره در زمان t_0 در مکان x_0 قرار دارد و بعد از گذشت زمان Δt ذره می‌تواند فاصله Δx را در جهت مثبت یا منفی محور x حرکت کند. بدین ترتیب در هر دو موقعیت $x_0 + \Delta x$ و $x_0 - \Delta x$ می‌تواند برسد. برای یک پخش همسانگرد احتمال حرکت در هر دو جهت دقیقاً برابر با $1/2$ است. اگر فرض شود که در حال حاضر یک سیستم شامل تعداد زیادی رونده‌های تصادفی^{۳۱} موجود باشد که هر حرکت به طور تصادفی با همان اندازه گام و فاصله زمانی نسبت به مکان و ذره اولیه، صورت بگیرد، در این صورت می‌توان یک $p(x, t)$ را به عنوان چگالی احتمال رونده‌ها در موقعیت x و زمان t تعریف کرد. در زمان $t_0 + \Delta t$ نیمی از رونده‌ها در مکان $x_0 + \Delta x$ آمده‌اند و نیمی از رونده‌ها از $x_0 - \Delta x$ آمده‌اند. بنابراین چگالی احتمال $p(x_0, t_0 + \Delta t)$ توسط معادله ۷-۲ داده می‌شود:

$$p(x_0, t_0 + \Delta t) = \frac{1}{2} p(x_0 + \Delta x, t_0) + \frac{1}{2} p(x_0 - \Delta x, t_0) \quad (۷-۲)$$

³⁰ Random walk

³¹ Random Walkers

برای رسیدن به فرم شناخته شده معادله پخش، هر جمله در معادله ۲-۸ بسط تیلور داده می‌شود. برای عبارت سمت چپ بسط حول Δt داده می‌شود و معادله ۲-۹ حاصل می‌شود:

$$p(x_0, t_0 + \Delta t) = p(x_0, t_0) + \frac{\delta p(x_0, t_0)}{\delta t} (\Delta t) + O((\Delta t)^2) \quad (9-2)$$

اینجا $o((\Delta t)^2)$ نشان دهنده جملات $(\Delta t)^2$ و توان‌های بالاتر است. از آنجا که Δt بسیار کوچک است، جملات با توان‌های بالاتر می‌توانند نادیده گرفته شوند. برای سمت راست معادله بسط تیلور حول Δx داده می‌شود و معادلات مربوط به $p(x_0 + \Delta x, t_0)$ و $p(x_0 - \Delta x, t_0)$ به ترتیب در روابط زیر آورده خواهند شد.

$$p(x_0 + \Delta x, t_0) = p(x_0, t_0) + \frac{\delta p(x_0, t_0)}{\delta x} (\Delta x) + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 p(x_0, t_0)}{\delta x^2} (\Delta x)^2 + o((\Delta x)^3) \quad (10-2)$$

9

$$p(x_0 - \Delta x, t_0) = p(x_0, t_0) + \frac{\delta p(x_0, t_0)}{\delta x} (-\Delta x) + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 p(x_0, t_0)}{\delta x^2} (-\Delta x)^2 + o((-\Delta x)^3) \quad (11-2)$$

معادلات ۲-۹ و ۲-۱۰ و ۲-۱۱ در رابطه ۲-۸ جایگذاری شده و سپس با حذف جملات مراتب بالاتر رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\frac{\partial p(x_0, t_0)}{\partial t} (\Delta t) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p(x_0, t_0)}{\partial x^2} (\Delta x)^2 \quad (12-2)$$

با تقسیم هر دو طرف معادله ۲-۱۲ بر Δt معادله پخش در یک بعد به دست می‌آید:

$$\frac{\partial p(x_0, t_0)}{\partial t} = \frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} \frac{\partial^2 p(x_0, t_0)}{\partial x^2} = D_{1d} \frac{\partial^2 p(x_0, t_0)}{\partial x^2} \quad (13-2)$$

در رابطه ۱۳-۲ D_{1d} ضریب پخش در یک بعد در حدی که Δx و Δt به صفر میل می کنند می باشد. یک راه حل بنیادی برای حل معادله ۱۳-۲ به نام تابع گرین^{۳۲} شناخته شده است.

تابع گرین به وسیله $p(x, t)$ در رابطه ۱۴-۲ داده می شود:

$$p(x, t) = \frac{p_0}{2\sqrt{\pi D_{1d}t}} e^{-x^2/4D_{1d}t} \quad (14-2)$$

این راه حل می تواند مورد استفاده قرار گیرد تا مقدار فاصله ای که ذره یا اکسیژن میماید ارزیابی شود. در اینجا دو مورد بررسی می شوند: ۱- مقداری که انتظار می رود ذره جابجا شود $\langle x \rangle$ ۲- مربع جابجایی ذره $\langle x^2 \rangle$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xp(x, t)dx = 0 \quad (15-2)$$

و

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x, t)dx = 2D_{1d}t \quad (16-2)$$

برای تعداد بی نهایتی از گام ها، انتظار می رود که نیمی از گام ها را در جهت مثبت و نیمی از گام ها را در جهت منفی گام بردارد و در آخر به مکان اولیه اش برگردد. x^2 بازتابی از اندازه گام هایی است که در طول حرکت پیموده شده است، یعنی فاصله کلی که طی شده است [۴۱].

مطابق رابطه ۱۷-۲ طول پخش در یک بعد به عنوان ریشه میانگین مربع جابجایی تعریف می شود:

$$L_{D,1d} = \sqrt{2D_{1d}t} \quad (17-2)$$

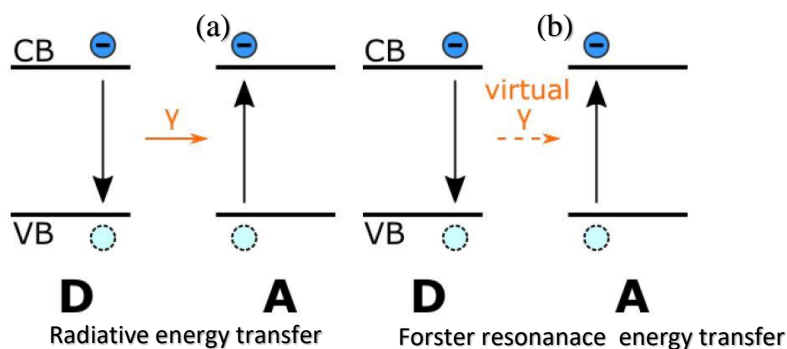
³² Green's function

۲-۸: انتقال انرژی

وقتی یک نقطه کوانتومی یا یک مولکول، فوتونی را جذب می‌کند، برانگیخته می‌شود و اکسیتون تولید شده (انرژی برانگیختگی) در این مولکول یا نقطه جایگزیده است، پس بنابراین اکسیتون فرنگل در این نقاط تولید خواهد شد. البته یک نکته قابل ذکر در اینجا وجود دارد که این است که اکسیتون دقیقاً به همان مفهوم در نیمرساناهای بلوری نیست، بلکه وجود اکسیتون در یک مولکول یا نقطه کوانتومی به معنی برانگیخته بودن آن است و منظور از حرکت اکسیتون، جابجایی برانگیختگی بین مولکول‌ها یا نقاط کوانتومی است، به عبارتی دیگر، انرژی در این نقاط حرکت می‌کند. پس با مفهومی به نام انتقال انرژی مواجه خواهیم شد. انتقال انرژی نشان دهنده فرایندی است که انرژی بین مولکول‌ها یا نقاط کوانتومی مبادله می‌شود. وقتی مولکولی انرژی بیش از گاف انرژی‌اش دریافت می‌کند، به حالت برانگیخته رفته‌است و ممکن است به عنوان دهنده^{۳۳} عمل کند و انرژی را به مولکول دیگر انتقال دهد. مکانیسم انتقال انرژی اجازه می‌دهد تا اکسیتون در سراسر یک لایه حرکت کند [۴۱].

این یک فرایند فوتوفیزیکی بسیار مهم است که در شرایط مختلف (تابشی و غیر تابشی) رخ می‌دهد. همانطور که در شکل ۲-۱۰ دیده می‌شود، در ترابرد تابشی، واهلش دهنده به حالت پایه به وسیله گسیل یک فوتون صورت می‌گیرد، فوتون گسیل شده توسط یک گیرنده جذب می‌شود و بدین ترتیب فرایند انتقال انرژی کامل می‌شود. فوتون منتشر شده از مولکول یا نقطه دهنده توسط یک مولکول یا نقطه گیرنده جذب در حالی که ترابرد غیر تابشی بدون گسیل هیچ فوتون واقعی رخ می‌دهد. در حقیقت این نوع ترابرد از طریق برهمکنش‌های الکترومغناطیسی بین دهنده و گیرنده رخ می‌دهد.

³³ donor



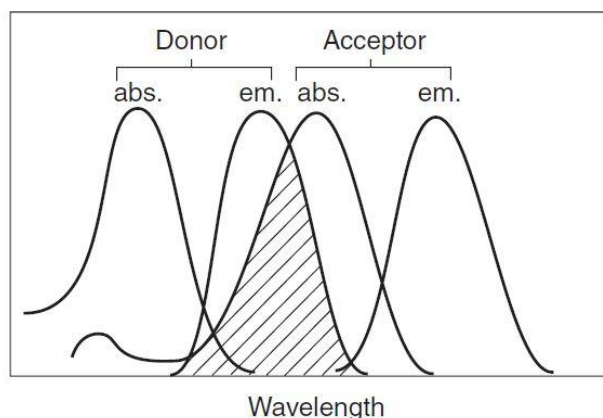
شکل ۲-۱۰: شماتیکی از ترابرد تابشی و ترابرد غیر تابشی با استفاده از مکانیزم فورستر. منظور از D و A به ترتیب نقاط دهنده و گیرنده می‌باشند. [۵۳]

همانطور که در شکل ۲-۱۱ مشاهده می‌شود، این نوع ترابرد زمانی رخ می‌دهد که طیف گسیل دهنده با طیف جذب گیرنده همپوشانی داشته باشد و بنابراین عملاً چندین گذار در دهنده، انرژی مشابهی با گذارهای مربوط به گیرنده داشته باشند و در نتیجه این گذارها با یکدیگر جفت می‌شوند و تشدید رخ می‌دهد. همچنین شکل ۲-۱۲ گذارهای جفت شده دهنده و گیرنده را جهت ترابرد انرژی نشان می‌دهد. این نوع ترابرد انرژی، ترابرد انرژی تشدید^{۳۴} (RET) یا ترابرد انرژی تشدید فورستر^{۳۵} (FRET) نامیده می‌شود، اما در اصل FRET فقط برای انتقال تشدید از طریق برهمکنش‌های دو قطبی- دو قطبی کاربرد دارد [۴۲].

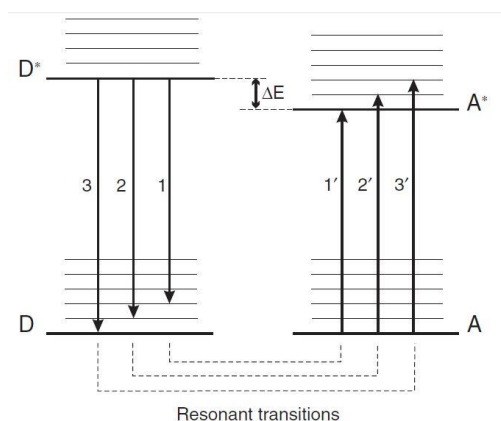
یک نکته قابل توجه وجود دارد که باعث می‌شود FRET پدیده جالبی باشد، وابستگی FRET به فاصله از مرتبه معکوس توان ششم فاصله می‌باشد. درباره این موضوع در ادامه صحبت خواهد شد. در اکثر سیستم‌های با فواصلی بزرگ بین دهنده و گیرنده (حتی تا ۱۰ نانومتر)، FRET بازدهی بسیار بالایی دارد [۴۳ و ۴۴ و ۴۵].

³⁴ Resonance Energy Transfer (RET)

³⁵ Forster Resonance Energy Transfer (FRET)



شکل ۱۱-۲: همپوشانی طیف گسیل دهنده و طیف جذب گیرنده [۴۲]



شکل ۱۲-۲: شماتیکی از سطوح انرژی نقاط دهنده و گیرنده که نشان دهنده گذارهای جفت شده آن‌ها می‌باشد. [۴۲]
 در این بخش، بحث با این فرض که انرژی از یک دهنده که در اولین حالت برانگیخته الکترونیکی قرار دارد به یک گیرنده که در حالت پایه الکترونیکی قرار دارد انتقال پیدا می‌کند، ادامه خواهد داشت. از طریق دو دیدگاه می‌توان مکانیسم انتقال انرژی فورستر را بیان نمود: رویکرد کلاسیکی که در آن دو قطبی در دهنده، در حال نوسان است و دو قطبی دیگر در گیرنده را به نوسان وادار می‌کند و رویکرد کوانتومی که در ادامه به آن‌ها پرداخته خواهد شد.

۲-۸-۱: رویکرد کلاسیکی انتقال انرژی (انتقال انرژی با استفاده از مکانیسم فورستر):

توصیف کلاسیکی انتقال انرژی بین دو مولکول که به عنوان دو قطبی الکتریکی در حال نوسان هستند نشان می‌دهد که چگونه می‌توان انتقال تابشی و غیر تابشی را توضیح داد. پایه‌های کمی انتقال انرژی الکترونیکی بین مولکولی در سال ۱۹۴۶ توسط فورستر مطرح شد. یک مدل انتقال انرژی کاملاً کلاسیکی که این امکان را فراهم می‌کند که درک عمیق‌تری از یک ترابرد تابشی و غیر تابشی به دست آید.

انتقال انرژی الکترونیکی بین دو نقطه یا دو مولکول در دیدگاه کلاسیکی به صورت برهمکنش دو دو قطبی در حال نوسان بین دو نقطه است. در ابتدا دو قطبی دهنده در حال نوسان است و دو قطبی گیرنده نوسان ندارد، با توجه به شرایط تشدید^{۳۶}، انرژی برانگیختگی به تدریج از اولین دو قطبی به دو قطبی بعدی منتقل می‌شود. در دیدگاه کلاسیکی نتایج باید به صورت میانگین آماری از تعداد زیادی جفت دهنده-گیرنده یا تعداد زیادی اندازه گیری روی یک جفت دهنده-گیرنده بررسی شوند. با این دیدگاه محاسبات را شروع می‌کنیم. میدان الکتریکی یک دو قطبی در حال نوسان به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$E(r, t) = \frac{p(t')}{4\pi\epsilon_0} \left\{ [3(n \cdot d)n - d] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) + [(n \cdot d)n - d] \frac{k^2}{r} \right\} \quad (۱۸-۲)$$

که در رابطه ۱۸-۲ $p(t)$ دو قطبی الکتریکی وابسته به زمان با دامنه نوسان p_0 ، $t' = t - \frac{r}{c}$ ، n و d به ترتیب بردارهای یکه در جهت دهنده-گیرنده و دو قطبی دهنده، $k = \frac{\omega}{c}$ و $\omega = 2\pi\nu$ و r فاصله از دو قطبی است. وابستگی فاصله به میدان الکتریکی دو منطقه مختلف را تعریف می‌کند:

$r \ll \lambda$ (نزدیک منطقه): در این حالت جمله r^{-3} غالب است

³⁶ resonance

$\lambda \gg r$ (تابشی یا منطقه موج): در این حالت جمله r^{-1} غالب است و میدان الکتریکی همیشه عمود بر n است و تابش مربوط به یک موج کروی است.

توان تابشی دو قطبی با استفاده از رابطه ۱۹-۲ تعریف میشود:

$$p^0 = \frac{p_0^2 w^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} \quad (19-2)$$

همانطور که از رابطه ۱۹-۲ پیداست، توان تابشی با توان چهارم فرکانس متناسب است. به منظور محاسبه نرخ ترابرد، گیرنده یک جذب کننده غیر فعال در نظر گرفته می شود که توسط مقطع عرضی جذب (σ) شناسایی می شود. توان جذب گیرنده هنگام قرار گرفتن در فاصله r از دو قطبی توسط رابطه زیر داده می شود:

$$P' = \frac{1}{2} c\epsilon_0 E_0^2 \sigma \quad (20-2)$$

که σ مقطع عرضی جذب گیرنده است و E_0 هم دامنه میدان الکتریکی است که مربع آن از رابطه ۱۸-۲ به دست آمده است که پس از میانگین گیری در تمام جهتها به صورت زیر است:

$$E_0^2 = 2 \left(\frac{p_0}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{k^4}{3r^2} + \frac{k^2}{3r^4} + \frac{1}{r^6} \right) \quad (21-2)$$

با جایگزینی معادله ۲۱-۲ در معادله ۲۰-۲ داریم:

$$P' = \frac{\sigma}{4\pi r^2} \left[1 + \left(\frac{\lambda}{r} \right)^2 + 3 \left(\frac{\lambda}{r} \right)^4 \right] P^0 \quad (22-2)$$

که در اینجا $\lambda = \lambda/2\pi$ می باشد. که برای فواصل بزرگ، $\lambda \gg r$ ، رابطه ۲۲-۲ به شکل زیر درمی آید:

$$P' = \frac{\sigma}{4\pi r^2} P^0 \quad (23-2)$$

پس وقتی یک گیرنده در منطقه نزدیک است، از معادله ۲-۲۲ تبعیت می کند که توان جذب شده به صورت زیر می شود:

$$P' = \frac{3\sigma\lambda^4}{64\pi^5 r^6} P^0 \quad (2-24)$$

با تقسیم هر دو طرف رابطه بر $h\nu$ ، P' به k_F (نرخ ترابرد) و P^0 به k_r (ثابت تابشی) تبدیل می شود و طبق رابطه σ با ضریب جذب مولی و طول موج در محیط و طول موج در خلأ (در یک ضریب شکست باهم متفاوتند)، نرخ ترابرد در یک محیط غیر جاذب با ضریب شکست n به دست می آید:

$$k_F = k_r \left(\frac{3\ln(10)\epsilon\lambda^4}{64\pi^5 N_A n^4 r^6} \right) \quad (2-25)$$

این یک گام بسیار مهمی است، زیرا در اینجا k_r به عنوان ثابت تابشی از یک مولکول واقعی گسیل کننده، شناخته می شود و لزوماً از مدل دو قطبی کلاسیکی نیست.^{۳۷} سرانجام با فرض توزیع طیفی برای طول موج گسیل و با استفاده از رابطه بین ثابت تابشی، بازده کوانتومی فلئورسانس و طول عمر فلئورسانس (در عدم حضور یک گیرنده) $k_r = \Phi_D/\tau$ ، نرخ ترابرد انرژی به صورت زیر می شود:

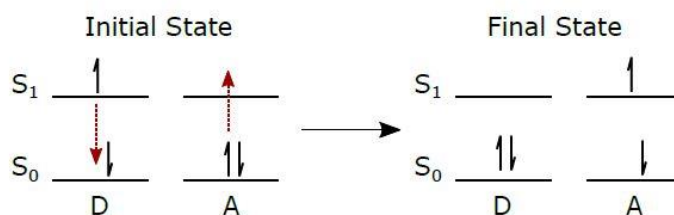
$$k_F = \frac{1}{\tau} \left(\frac{9\Phi_D \ln(10) k^2}{128\pi^5 n^4 N_A r^6} \right) \int_0^\infty f_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (2-26)$$

که در این رابطه τ طول عمر فلئورسانس دهنده، r فاصله بین دهنده و گیرنده و R_0 پارامتری است که به شعاع فورستر مشهور است. R_0 به عنوان فاصله مابین دهنده و پذیرنده وقتی که نرخ انتقال انرژی فورستر برابر با نرخ زوال فلئورسانس است، تعریف می شود. بنابراین هر کدام از این رخدادها با احتمالی مساوی اتفاق می افتند. به صورت ریاضی R_0 توسط رابطه ۲-۲۷ بیان می شود:

³⁷ Fluorescence

$$R_0^6 = \frac{9\phi_D \ln(10) k^2}{128\pi^5 n^4 N_A} \int_0^\infty f_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (27-2)$$

که ϕ_D بازده کوانتومی فلئورسانس، N_A عدد آووگادرو، n ضریب شکست محیط و k فاکتور جهتگیری دو قطبی است [۴۲]. برای یک توزیع همسانگرد از دو قطبی‌ها مثلا در محلول‌ها که دو قطبی‌ها آزادانه می‌چرخند، k^2 برابر با $\frac{2}{3}$ می‌باشد. در یک فاز چگال‌تر مانند لایه نازک به دلیل محدودیت در چرخش دو قطبی‌ها، k^2 تقریبا برابر با 0.476 می‌باشد. جمله انتگرال در رابطه ۲-۲۷ یک انتگرال هیوشانی طیفی است که احتمال مساوی بودن گاف انرژی دهنده و پذیرنده را می‌دهد. این جمله همپوشانی طیفی بین گسیل دهنده، $f_D(\lambda)$ و جذب پذیرنده، $\epsilon_A(\lambda)$ را می‌دهد. در شکل ۲-۱۳ مکانیزم ترابرد انرژی فورستر آورده شده است:



شکل ۲-۱۳: نمودار نشان دهنده فرایند انتقال انرژی فورستر بین نقاط دهنده (D) و پذیرنده (A) [۴۱]

در حالی که R_0 و k_F به بازده فرایند فلئورسانس دهنده بستگی دارند، این موضوع مهم است که بدانیم انتقال انرژی فورستر، فرایندی غیر تابشی است و گسیل فوتون واقعی را شامل نمی‌شود. به این ترتیب گاهی اوقات گفته می‌شود که انتقال انرژی فورستر شامل یک فوتون مجازی است. انرژی را می‌توان از طریق گسیل یک فوتون واقعی و بازجذب بعدی توسط مولکول دیگر منتقل کرد اما این امر عملا در ترابرد اکسیتون‌ها در یک لایه، همکاری بسیار کمی دارد. انتقال انرژی فورستر فرایندی است که از طریق آن یک اکسیتون ممکن است در سراسر لایه حرکت کند. مقادیر R_0 معمولا در بازه ۱ تا ۱۰ نانومتر هستند که در مقایسه فاصله بین

مولکول‌ها یا نقاط کوانتومی در یک لایه نازک که از مرتبه ۱ نانومتر هستند، بلند برد محسوب می‌شوند. با انتقال انرژی از یک نقطه به نقطه دیگر، اکسیتون به صورت مؤثری در سراسر یک فیلم پخش می‌شود. اگر فرض شود که نرخ پرش اکسیتون مساوی با نرخ فورستر داده شده در معادله ۲-۲۶ باشد، ضریب پخش اکسیتون در سه بعد با استفاده از فاصله بین مولکولی یا بین نقطه‌ای، d به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$D_F \propto \frac{R_0^6}{\tau d^4} \quad (2-28)$$

به همین ترتیب طول پخش سه بعدی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$L_D \propto \sqrt{D_F \tau} \propto \sqrt{R_0^6/d^4} \quad (2-29)$$

این نکته قابل ذکر است که رابطه ۲-۲۸ فقط برای محیط منظم درست است و رابطه صحیح برای محیط بی‌نظم در فصل‌های بعد داده خواهد شد.

۲-۸-۲: دیدگاه کوانتومی انتقال انرژی

کار را با نوشتن توابع موج پاد متقارن‌سازی شده اولیه (Ψ_i) و نهایی (Ψ_f) سیستم شروع می‌کنیم:

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi'_{D,1} \Psi_{A,2} - \Psi'_{D,2} \Psi_{A,1}]$$

(۲-۳۰)

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{D,1} \Psi'_{A,2} - \Psi_{D,2} \Psi'_{A,1}]$$

زیرنویس D و A به ترتیب مربوط به توابع موج مولکول دهنده و گیرنده است. Ψ' نشان دهنده تابع موج توصیف کننده الکترون در یک حالت برانگیخته است. از آنجا که الکترون‌ها فرمیون هستند، غیرممکن است که مشخص بشود که کدام الکترون در دهنده یا پذیرنده در حالت برانگیخته‌اش قرار دارد، از این رو تابع موج باید به صورت پادمتقارن نوشته شود که با زیرنویس ۱ یا ۲ نشان داده شده‌اند. ماتریس برهمکنش که جفت شدگی بین حالت‌های اولیه و نهایی را بیان می‌کند به صورت زیر است:

$$U = \langle \Psi_i | V | \Psi_f \rangle \quad (۳۱-۲)$$

که V قسمت اختلالی هامیلتونی کل $\hat{H} = \hat{H}_{\text{Donor}} + \hat{H}_{\text{Acceptor}} + V$ می‌باشد. U به صورت جمع دو جمله نوشته می‌شود:

$$U = \langle \Psi'_{D,1} \Psi_{A,2} | V | \Psi_{D,1} \Psi'_{A,2} \rangle - \langle \Psi'_{D,1} \Psi_{A,2} | V | \Psi_{D,2} \Psi'_{A,1} \rangle \quad (۳۲-۲)$$

اولین جمله، (U_c) مربوط به برهمکنش‌های کولنی بین دهنده و گیرنده است، الکترون برانگیخته اولیه در دهنده به حالت پایه‌اش می‌رود و همزمان یک الکترون در گیرنده از حالت پایه به حالت برانگیخته‌اش می‌رود. جمله دوم (U_{ex})، مربوط به تبادل الکترون بین دهنده و گیرنده است. فرایند تبادل، یک اثر کوانتومی است که برخاسته از ویژگی‌های تقارنی توابع موج است. جمله کولنی می‌تواند به صورت جمعی از جملات (سری‌های چند قطبی) بسط داده شود، اما به صورت کلی توسط اولین جمله تخمین زده می‌شود که همان برهمکنش‌های دوقطبی-دوقطبی بین ممان‌های دو قطبی دهنده (M_D) و گیرنده (M_A) می‌باشد.

$$U_{dd} = \frac{M_D \cdot M_A}{r^3} - 3 \frac{(M_A \cdot r)(M_D \cdot r)}{r^5} \quad (۳۳-۲)$$

که در اینجا، r فاصله بین گیرنده و دهنده است. رابطه ۲-۳۳ می‌تواند به صورت زیر بازنویسی شود:

$$U_{dd} = 5.04 \frac{|M_D| \cdot |M_A|}{r^3} (\cos \theta_{DA} - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A) \quad (۳۴-۲)$$

که در اینجا واحد U_{dd} ، cm^{-1} ، ممان‌های گذار، دبی (3.33×10^{-30} Coulomb meter) و r ، نانومتر است. θ_{DA} زاویه بین ممان‌های گذار و θ_D و θ_A زاویه هر ممان و بردار مربوط به آن‌هاست. اندازه این جمله حتی در فاصله زیادی مثل ۲۰ نانومتر، بزرگ است. تخمین دو قطبی فقط برای دو قطبی‌های نقطه‌ای صحیح است، یعنی وقتی که فاصله دهنده و گیرنده خیلی بزرگتر از ابعادشان باشد. جمله تبادل نشان دهنده برهمکنش‌های الکتروستاتیکی بین ابرهای بار است. در حقیقت ترابرد از طریق همپوشانی ابرهای الکترونی رخ می‌دهد و نیاز به ارتباط فیزیکی بین دهنده و گیرنده دارد. برهمکنش کوتاه برد است، زیرا چگالی الکترون به صورت نمایی افت می‌کند. برای دو الکترون که در فاصله r_{12} از هم قرار دارند، بخش فضایی فرایند تبادل به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$U_{ex} = \langle \varphi_{D^*}(1)\varphi_A(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_D(2)\varphi_{A^*}(1) \rangle \quad (35-2)$$

که در اینجا φ_A و φ_D سهم فضایی تابع موج از توابع موج کلی Ψ_D و Ψ_A (که شامل توابع اسپینی نیز می‌شوند) می‌باشد.

احتمال گذار در واحد زمان (نرخ ترابرد) برای یک سیستم دهنده-گیرنده از یک حالت اولیه برانگیخته به یک حالتی که پذیرنده‌ها برانگیخته باشند توسط قانون طلایی فرمی^{۳۸} داده می‌شود:

$$k_T = \frac{2\pi}{\hbar} U^2 \rho \quad (36-2)$$

که در رابطه ۲-۳۱، ρ ، مقدار چگالی حالت‌های برهمکنشی نهایی و اولیه است و مربوط به انتگرال همپوشانی بین طیف گسیل دهنده و طیف جذب گیرنده است. با جایگزین کردن معادله ۲-۳۴ در رابطه ۲-۳۶، نرخ فورستر (k_T^{dd}) (برای ترابرد انرژی بلند برد از طریق برهمکنش‌های دو قطبی - دو قطبی) حاصل خواهد شد

³⁸ Fermi's golden rule

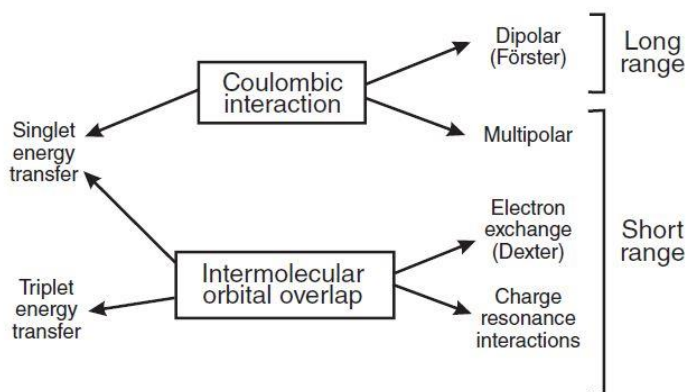
و با جایگذاری معادله ۲-۳۵ در رابطه ۲-۳۶، نرخ دکستر (k_T^{ex}) (برای فرایند کوتاه برد تبادل الکترون) حاصل خواهد شد. در رابطه ۲-۳۲ جمله اول نشان دهنده برهمکنش کولنی بین مولکول دهنده و گیرنده است و در صورتی که برهمکنش دو قطبی- دو قطبی غالب باشد، انتقال انرژی فورستر^{۳۹} افزایش می‌یابد. جمله دوم برخاسته از احتمال تبادل الکترون بین دهنده و گیرنده است و اشاره به انتقال انرژی دکستر^{۴۰} دارد [۴۱ و ۴۲].

۲-۹: انتقال انرژی با استفاده از مکانیزم دکستر

انتقال انرژی می‌تواند از طریق مکانیزم‌های گذار مختلفی حاصل بشود. شکل ۲-۱۴ به انواع برهمکنش‌های دخیل در مکانیزم ترابرد غیر تابشی اشاره دارد. برهمکنش‌ها ممکن است کولنی یا اینکه ناشی از همپوشانی اوربیتالی بین دو نقطه یا مولکول باشد. برهمکنش‌های کولنی شامل برهمکنش‌های دو قطبی- دو قطبی بلند برد (مکانیزم فورستر) و برهمکنش‌های چند قطبی کوتاه برد، هستند. برهمکنش‌های ناشی از همپوشانی اوربیتالی، شامل تبادل الکترون (مکانیزم دکستر) و برهمکنش‌های تشدید بار هستند که کوتاه برد می‌باشند. باید به این نکته اشاره کرد که در ترابرد انرژی یگانه-یگانه ($D^{1*} + A^1 \rightarrow D^1 + A^{1*}$) انواع برهمکنش‌ها دخیل هستند، در حالی که ترابرد انرژی سه‌گانه-سه‌گانه ($D^{3*} + A^1 \rightarrow D^1 + A^{3*}$) فقط ناشی از همپوشانی اوربیتالی است.

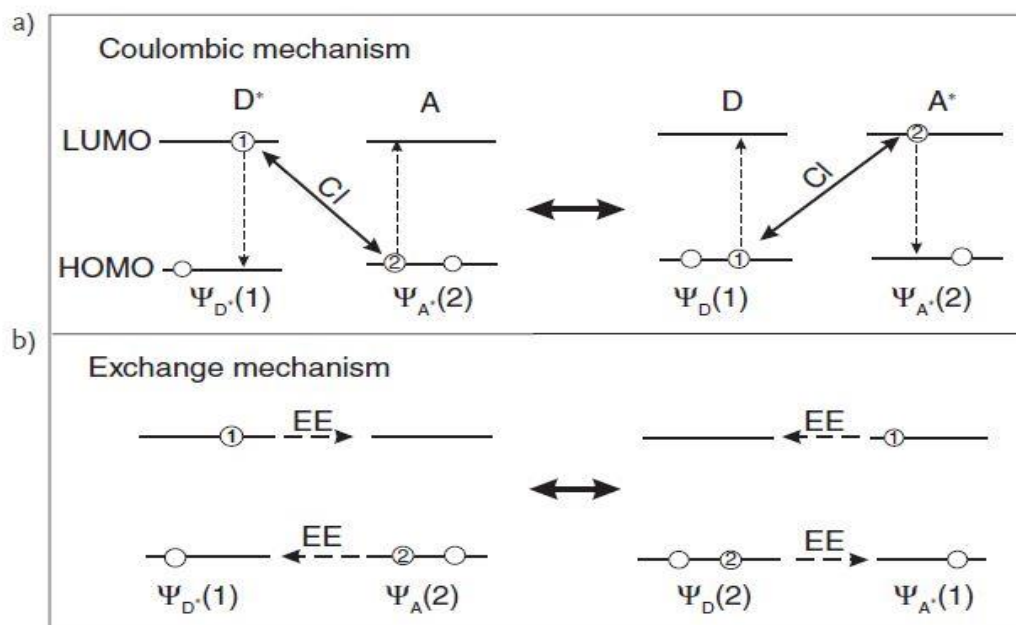
³⁹ Forster Energy Transfer

⁴⁰ Dexter Energy Transfer



شکل ۲-۱۴: انواع برهمکنش‌های دخیل در مکانیزم ترابرد غیر تابشی [۴۲]

رابطه ۲-۳۲ نشان می‌دهد که چگونه این دو نوع برهمکنش به صورت جمع دو جمله بیان شده‌اند. جمله کولنی (اول)، فرایند ترابرد انرژی را توصیف می‌کند که در آن ابتدا الکترونی که در دهنده قرار دارد به حالت پایه‌اش برمی‌گردد، در حالی که همزمان یک الکترون در گیرنده به حالت برانگیخته‌اش می‌رود. قسمت (a) شکل ۲-۱۵ بیانگر این موضوع است. جمله تبادل (دوم) که منشأ کوانتومی دارد، فرایند ترابرد انرژی را توصیف می‌کند که در آن مبادله دو الکترون بین دهنده و گیرنده صورت می‌گیرد. قسمت (b) شکل ۲-۱۵ بیانگر این موضوع است [۴۲].



شکل ۲-۱۵: شماتیکی از مکانیزم‌های کولنی و تبادلی مربوط به انتقال انرژی برانگیختگی. ^{۴۱} CI: برهمکنش کولنی، ^{۴۲} EE: مبادله الکترون [۴۲]

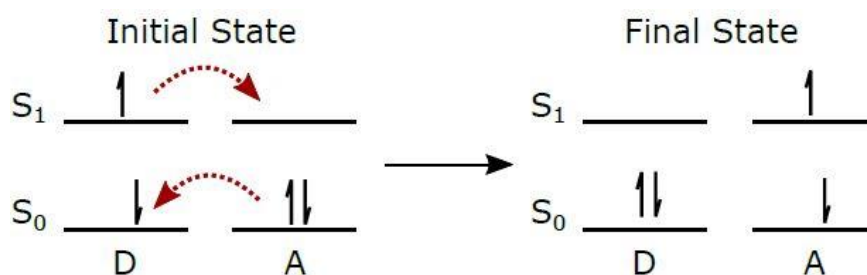
برخلاف انتقال انرژی فورستر، انتقال انرژی دکستر نیاز به تبادل فیزیکی الکترون‌ها بین نقاط دهنده و گیرنده دارد. به همین دلیل سهم جمله مربوط به تبادل الکترون (جمله دوم) در رابطه ۲-۳۲ بسیار کم است، مگر اینکه دهنده و گیرنده بسیار به یکدیگر نزدیک باشند (کمتر از ۱ نانومتر)، زیرا این مکانیزم نیازمند همپوشانی اوربیتال‌های مولکولی دارد. نرخ ترابرد انرژی دکستر از طریق مکانیزم دکستر در رابطه ۲-۳۷ بیان شده است:

$$k_D \propto e^{-2r/L} \quad (۳۷-۲)$$

که r فاصله بین دهنده و گیرنده و L هم متوسط شعاع بوهر دهنده برانگیخته و گیرنده غیر برانگیخته است. شکل ۲-۱۶ نمایی از مکانیزم انتقال دکستر را نشان می‌دهد.

⁴¹ Coulombic Interaction

⁴² Electron Exchange



شکل ۲-۱۶: نمایی از فرایند انتقال انرژی دکستر بین نقاط دهنده و گیرنده [۴۱]

فاصله پرش اکسیتون در موادی که ترابرد انرژی با استفاده از مکانیزم دکستر صورت می‌گیرد، کوچکتر از فرایند انتقال فورستر است. بدین ترتیب ضریب پخش سه بعدی برای ترابرد انرژی دکستر به صورت زیر است:

$$D_D = d^2 k e^{-2d/L} \quad (۳۸-۲)$$

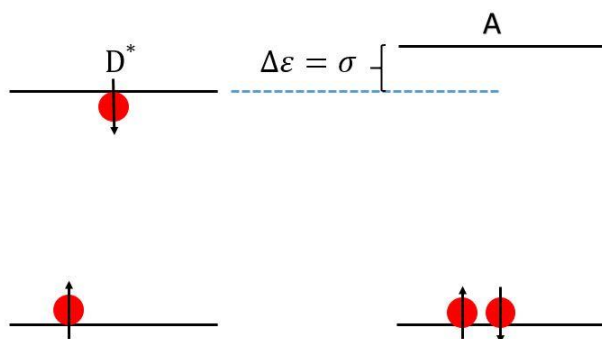
که d فاصله بین دو نقطه یا دو مولکول است. طول پخش هم به طور مشابه، شبیه به طول پخش مکانیزم فورستر محاسبه می‌شود که به صورت زیر است [۴۱]:

$$L_{D,F} = \sqrt{d^2 \tau k e^{-2d/L}} \quad (۳۹-۲)$$

۲-۱۰: مفهوم بی‌نظمی

وقتی نقاط کوانتومی رشد داده می‌شوند حتی اگر با دقیق‌ترین روش‌ها نیز تهیه شوند بازهم به صورت ایده‌آل مشابه یکدیگر نیستند و در اندازه‌ها کمی متفاوتند. این تفاوت باعث می‌شود که سطوح انرژی یک نقطه با سطوح انرژی نقطه دیگر متفاوت باشد و این بدان معنی است که گاف نواریشان دقیقاً برابر نیست. این مسئله به صورت واضح در شکل ۲-۱۷ آمده است. وقتی ترابرد انرژی صورت می‌گیرد که بین این دو نقطه برهمکنش الکترومغناطیسی حاصل شود و به طور مثال در مکانیزم ترابرد فورستر، وقتی یک الکترون

در دهنده به صورت برانگیخته قرار دارد و به حالت پایه می‌رود، همزمان یک الکترون دیگر در نقطه گیرنده در حالت پایه قرار دارد و برانگیخته می‌شود، اما به دلیل یکسان نبودن گاف انرژی این دو نقطه، انحرافی در سطوح انرژی وجود دارد که σ نام دارد و معیاری از بی‌نظمی در انرژی است. این انحراف انرژی از ارتعاشات گرمایی (فنون‌ها) محیط جبران می‌شود. به صورت کلی اکسیتون به سمت نقاط با انرژی‌های پایین‌تر (حالت تعادل) در حرکت است ولی این امکان هم وجود دارد که به سمت انرژی‌های بالاتر نیز پرش داشته باشد. اگر گاف انرژی دهنده از گاف انرژی گیرنده بیشتر باشد، این میزان تفاوت به صورت انرژی گرمایی به محیط داده می‌شود ولی اگر گاف انرژی دهنده کمتر از گاف انرژی گیرنده باشد، جهت ترابرد انرژی به نقطه گیرنده، برای جبران این کمبود، به میزان تفاوت در دو گاف، انرژی گرمایی از محیط گرفته می‌شود.

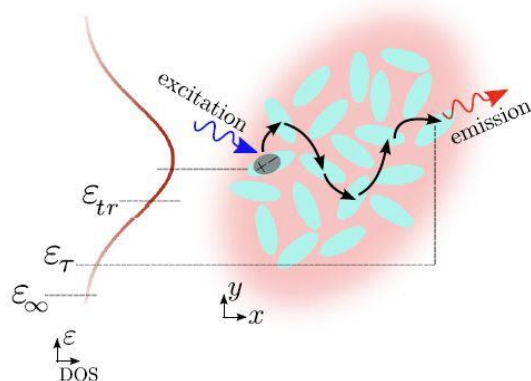


شکل ۲-۱۷: بی‌نظمی انرژی در نقاط دهنده و گیرنده. گاف انرژی دهنده و گیرنده به اندازه σ باهم تفاوت دارد. بنابراین نرخ ترابرد انرژی شامل دو جمله می‌شود، جمله اول مربوط به مکانیزم ترابرد است که در رابطه ۲-۴۰ از مکانیزم فورستر استفاده شده است و جمله دوم ناشی از بی‌نظمی در انرژی است.

$$v(\varepsilon_d \rightarrow \varepsilon_a) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \exp \left[-\frac{\Delta\varepsilon + |\Delta\varepsilon|}{2k_B T} \right] \quad (40-2)$$

که در اینجا، $k_B T$ انرژی گرمایی و $\Delta\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_d$ تفاوت بین انرژی‌های دهنده و گیرنده است.

حال این سوال مطرح می‌شود که توزیع بی‌نظمی (توزیع نقاط با اندازه‌های متفاوت) به چه شکل است؟ در جواب به این سوال باید گفت که در طبیعت توزیع اندازه‌ها گاوسی است و اندازه‌ها حول و حوش یک نقطه ماکزیمم افت دارند. پس وقتی توزیع اندازه‌ها به صورت گاوسی است انتظار می‌رود که توزیع انرژی این اندازه‌ها نیز گاوسی باشد. همانطور که در شکل ۲-۱۸ مشخص است، در تصویر فیزیکی اکسیتون در سراسر نقاط حرکت می‌کند ولی در تصویر انرژی، انرژی اکسیتون در یک توزیع گاوسی حرکت و به سمت انرژی‌های کمتر و اهلیده می‌شود.



شکل ۲-۱۸: شماتیکی از نقاط برهمکنش کننده در یک نیم‌رسانای بی‌نظم و در نتیجه چگالی حالات اکسیطونی گاوسی. پخش اکسیتون یگانه از طریق فرایند ترابرد انرژی فورستر که باعث واهلش انرژی به سمت انرژی تعادلی ϵ_{∞} می‌شود. با توجه به طول عمر محدود، ممکن است اکسیتون‌ها در سطوح انرژی بالاتر، ϵ_T نابود^{۴۳} بشوند. ϵ_{tr} سطح انرژی ترابرد است که در فصل بعد توضیح داده خواهد شد. [۹]

رابطه ۲-۴۱ نیز توزیع گاوسی حالت‌های انرژی را توصیف می‌کند:

$$g(\epsilon) = N/\sqrt{2\pi\sigma^2} \exp(-\epsilon^2/2\sigma^2) \quad (۲-۴۱)$$

که در این رابطه N چگالی حالات جایگاه‌های انرژی (تعداد جایگاه‌ها بر واحد حجم) و σ نیز همان میزان انحراف انرژی یا پهنای توزیع انرژی است [۹].

⁴³ Decay

فصل سه: مروری بر مقالات و کارهای انجام شده

۳-۱: مروری بر مقالات و کارهای انجام شده

مسئله ترابرد اکسیتون با استفاده از نرخ فورستر در شرایط مختلف توسط محققین مختلفی بررسی شده اند، در این فصل به کارهای انجام شده در این زمینه پرداخته خواهد شد.

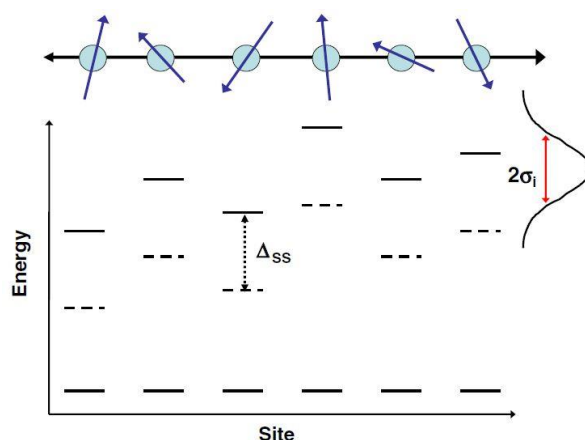
۳-۱-۱: تأثیر بی‌نظمی انرژی و بی‌نظمی در جهتگیری بر ترابرد انرژی فورستر در طول یک

شبکه تک بعدی

در این کار، آن^{۴۴} و همکاران [۵۰] طی شبیه‌سازی‌های عددی نشان دادند که بی‌نظمی انرژی و بی‌نظمی در جهتگیری دوقطبی‌های برهمکنش‌کننده منجر به رفتار زیرپخشی^{۴۵} در مراحل اولیه انتقال انرژی می‌شوند. (زیرپخش فرآیندی است که طی آن ضریب پخش ذرات ثابت نبوده و با گذشت زمان کاهش می‌یابد). آن‌ها نشان دادند که معادلات عمومی ضریب پخش برای سیستم‌های واقعی اعتباری ندارند. برای مثال رفتار پخشی ساده به هنگام توزیع کاتوره‌ای فضایی کروموفورها مشاهده نمی‌شود. بنابراین اثرات بی‌نظمی انرژی در سیستم‌های واقعی مورد بررسی قرار گرفته است. آن‌ها با استفاده از شبیه‌سازی‌های عددی، به صورت مستقیم، جابجایی فضایی اکسیتون و اینکه چه موقع حرکات زیرپخشی می‌شود را مورد بررسی قرار دادند. برای این منظور، دینامیک ترابرد انرژی الکترونیکی (EET) مربوط به یک سیستم ساده متشکل از زنجیره تک بعدی از کروموفورها که از طریق مکانیزم فورستر با یکدیگر در ارتباط هستند را در نظر گرفتند. شماتیکی از این سیستم در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. همچنین فرض کردند فاصله بین جایگاه‌های مولکولی ثابت است ولی انرژی‌های جایگاه‌ها و جهتگیری‌های دوقطبی می‌توانند تغییر کنند.

⁴⁴ Ahn

⁴⁵ Subdiffusive behavior

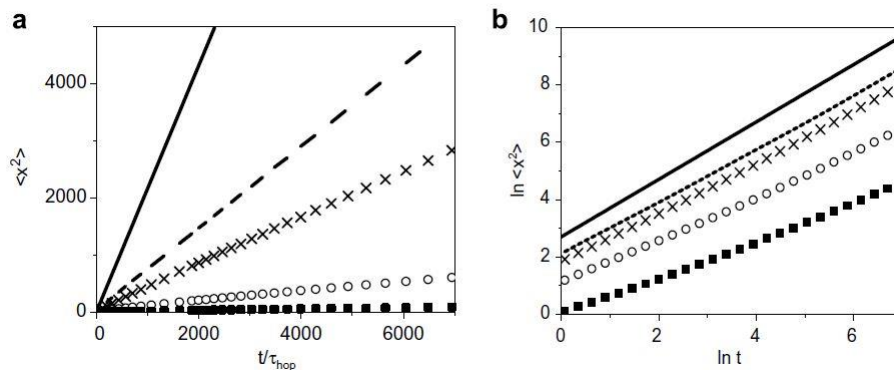


شکل ۳-۱: شماتیکی از یک زنجیره تک بعدی کروموفورها با جهتگیری‌های تصادفی. انتقال استوکس (Δ_{SS}) بین جذب و

فلئورسانس و توزیع گاوسی انرژی‌های جایگاه‌ها با انحراف استاندارد σ_i در شکل مشخص است. [۵۰]

آن‌ها دریافتند همانطور که بی‌نظمی انرژی و یا بی‌نظمی جهتگیری افزایش می‌یابد، حرکت پخشی ساده به حرکت زیرپخشی تبدیل می‌شود. بدین منظور ابتدا نقش بی‌نظمی در جهتگیری بر نرخ پخش اکسیتون‌ها را بررسی کردند. در ساده‌ترین حالت، یعنی $\Delta_{SS} = 0$ و $\sigma_i = 0$ و $k^2 = 2/3$ (فاکتور جهتگیری دوقطبی‌ها) است. طبق نتایج به دست آمده از پژوهش‌های قبلی، میانگین مربع جابجایی اکسیتون‌ها از رابطه $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ حاصل می‌شود، ولی آن‌ها فرض کردند که زوایای کروموفورها به صورت تصادفی از بازه 0 تا 2π متغیر است، بنابراین زوایای بین مولکولی θ_T (زاویه سطحی بین دوقطبی‌های A و B)، θ_A (زاویه دوقطبی A نسبت به محور بین مولکولی) و θ_B (زاویه دوقطبی B نسبت به محور بین مولکولی) منجر به k^2 متفاوتی برای هر جفت جایگاه می‌شود، این وضعیت مطابق با نمونه‌ای است که کاملاً بی‌نظمی جهتگیری را داراست و به جای افزایش $\langle x^2 \rangle$ به صورت خطی با زمان، منحنی‌های $\langle x^2 \rangle$ دارای خمیدگی قابل توجهی است. همچنین مشابه این اثر، بی‌نظمی انرژی (σ_i) را نیز مورد بررسی قرار دادند. نتایج این بررسی‌ها در شکل ۳-۲ قابل مشاهده است. رفتار زیرپخشی منجر به افزایش آهسته‌تر $\langle x^2 \rangle$ می‌شود. به منظور واضح‌تر نشان دادن انحراف از رفتار پخش نرمال، شکل ۳-۲ (ب) در مقیاس لگاریتمی رسم شده است. شکل ۳-۲ (ب) نشان می‌دهد که

رفتار $\langle x^2 \rangle$ در این رژیم زمانی، به صورت توانی (t^α) با زمان رابطه دارد. بازه تغییرات شیب α از ۱ برای $\sigma_i = 0$ تا $0/6$ برای $\sigma_i = 4\sigma_h$ می‌باشد. بی‌نظمی جهتگیری نیز منجر به یک مقدار میانگین $\alpha = 0/8$ می‌شود. بنابراین به جای استفاده از رابطه $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ ، حرکت اکسیتون در این بازه زمانی با استفاده از رابطه $\langle x^2 \rangle = At^\alpha$ توصیف می‌شود.



شکل ۳-۲: (a) میانگین مربع جابجایی بر حسب تعداد متوسط پرش‌ها و (b) $\ln \langle x^2 \rangle$ بر حسب $\ln t$ برای $\sigma_i = 0$ (○)، $\sigma_i = \sigma_h$ (---)، $\sigma_i = 2\sigma_h$ (○) و $\sigma_i = 4\sigma_h$ (■). [۵۰]

۳-۱-۲: ترابرد اکسیتون زیر پخشی در جامدات نقطه کوانتومی

در این کار، اکسلرود^{۴۶} و همکاران [۵] طی پژوهشی در سال ۲۰۱۴ به صورت تجربی و نیز با استفاده از شبیه‌سازی‌های مونت کارلو، نشان دادند که پخش اکسیتون‌ها به صورت ناهمدوس در جامدات نقطه کوانتومی بی‌نظم باعث می‌شود که ضریب پخش اکسیتون‌ها نسبت به زمان کاهش یابد (ضریب پخش وابسته به زمان است). در این تحقیق ترابرد اکسیتون در نقاط کوانتومی هسته-پوسته CdSe/ZnCdS مورد بررسی قرار گرفته است. این گروه دریافتند که طول پخش اکسیتون در بعضی موارد حتی بیشتر از ۳۰ نانومتر است که می‌توان با تنظیم ضخامت پوسته معدنی و طول لیگاند آلی، طول پخش اکسیتون‌ها را کنترل نمود. آن‌ها

⁴⁶ Akselrod

به صورت تجربی با استفاده از میکروسکوپی نوری وابسته به زمان^{۴۷} به صورت فضایی حرکت اکسیتون‌ها در این جامدات را زیر نظر گرفتند و با ترکیب مستقیم این تصاویر با اندازه‌گیری‌های طیف تابشی وابسته به زمان و شبیه‌سازی‌های مونت کارلو جزئیات ترابرد اکسیتون را در فضا، زمان و انرژی نشان دادند. برای اندازه‌گیری ترابرد فضایی اکسیتون از لیزری با طول موج ۴۰۵ نانومتر در سطحی با ضخامت لایه در حدود ۸۰ نانومتر استفاده کردند. توزیع اولیه اکسیتون‌ها با گذشت زمان پهن می‌شود، زیرا اکسیتون‌ها از مناطق با چگالی بیشتر اکسیتونی به مناطقی با چگالی کمتر اکسیتونی حرکت می‌کنند و پخش می‌شوند. شکل ۳-۳ (a) بیانگر این موضوع است. با اندازه‌گیری شدت نورتایی^{۴۸} به عنوان تابعی از مکان و زمان، وابستگی زمانی توزیع اکسیتون نشان داده شده است. این موضوع در شکل ۳-۳ (b) مشهود است. تمام اندازه‌گیری‌ها در شار لیزری حدود $0.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ انجام شده‌اند. با شدت شار ذکر شده، تقریباً به ازای هر ۵۰۰ نقطه کوانتومی یک فوتون جذب و در نتیجه یک اکسیتون تولید می‌شود و به این دلیل که چگالی اکسیتون‌های تولید شده کم است، پس بنابراین برهم‌کنش میان آن‌ها ناچیز است. همانطور که در شکل ۳-۳ (c) پیداست، برای نشان دادن بررسی ترابرد اکسیتون سه نمونه نقطه کوانتومی با اندازه‌های یکسان با قطری در حدود $4/2$ نانومتر و طول موج گسیل در حدود ۶۰۰ نانومتر با بازده کوانتومی نورتایی بیش از ۸۰ درصد در نظر گرفته شده‌اند. نمونه d_1 و d_2 در اندازه لیگاندهای آلیشان با هم تفاوت دارند و نمونه d_2 و d_3 در ضخامت پوسته معدنیشان باهم تفاوت دارند. فاصله مرکز تا مرکز این سه نمونه توسط میکروسکوپ الکترونی اندازه‌گیری شده است که $d_1 = 7/9 \pm 0/9$ نانومتر، $d_2 = 8/3 \pm 1/0$ نانومتر و $d_3 = 12/6 \pm 1/0$ نانومتر می‌باشد. در شکل ۳-۲ (d) برای تجزیه و تحلیل کمی گستره وابسته به زمان توزیع اکسیتون‌ها، تغییرات در واریانس جابجایی σ^2 نسبت به زمان برای هر سه نمونه رسم شده‌است. نقاط کوانتومی با فاصله مرکز-مرکز کوچکتر گسترش سریعتری از توزیع اکسیتون را نشان می‌دهند. برای استخراج ضریب پخش اکسیتون،

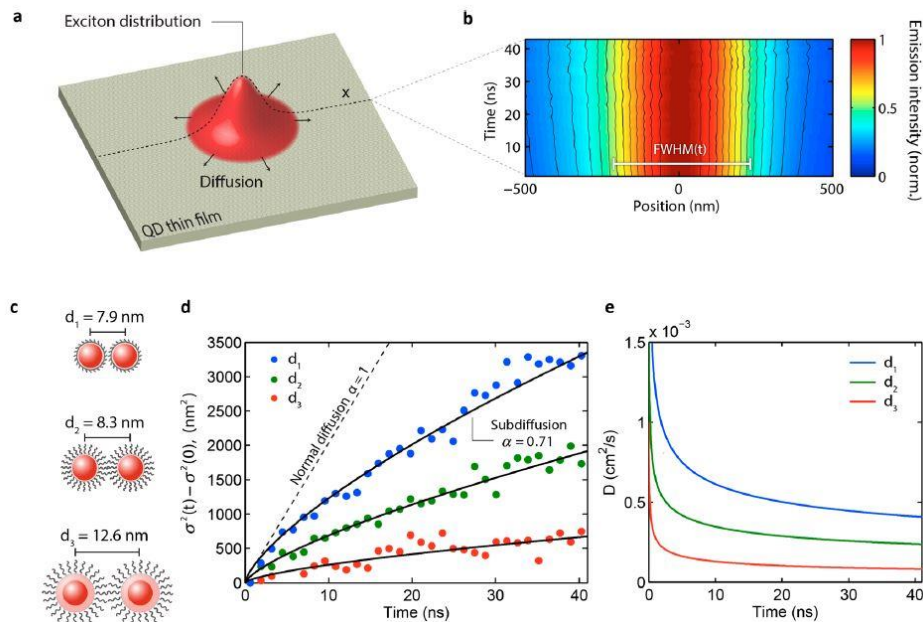
⁴⁷ Time-resolved Optical Microscopy

⁴⁸ Photoluminescence

نرخ زمانی تغییرات واریانس جابجایی تجزیه و تحلیل شده است. برای ولگشت معمولی، واریانس جابجایی با زمان به صورت خطی افزایش میابد. رابطه ۳-۱ نشان دهنده این قضیه است.

$$\sigma^2(t) - \sigma^2(0) = 2Dt \quad (1-3)$$

که $\sigma^2(t)$ واریانس در زمان t ، $\sigma^2(0)$ واریانس در همان توزیع اولیه‌ای است که توسط پالس لیزر تولید شده است و D ضریب پخش می‌باشد. همانطور که در شکل ۳-۲ (d) مشخص است، در هر سه نمونه، واریانس به صورت زیرخطی با رشد سریعتر برای نمونه‌های با فاصله بین نقطه‌ای کوچکتر، افزایش می‌یابد.



شکل ۳-۳: تصاویری از ترابرد اکسیتون. (a) شماتیک نشان دهنده گستردگی وابسته به زمان توزیع اکسیتون است. (b) داده‌های تجربی مربوط به تحول زمانی نورتایی به دست آمده از سطح مقطع یک نمونه (با گذشت زمان، شدت نورتایی کاهش می‌یابد، اما برای وضوح و تأکید بیشتر بر پهن‌شدگی فضایی، پروفایل شدت تابشی در هر لحظه از زمان به مقدار بیشینه آن بهنجار شده است). (c) شماتیکی از سه نوع نمونه نقطه کوانتومی، که ضخامت پوسته و لیگاند مورد استفاده در جدایی مرکز-مرکز را نشان می‌دهد. (d) تغییرات در واریانس توزیع اکسیتون به صورت تابعی از زمان برای هر سه نمونه. خطوط مشکی رنگ، طبق قانون توان (رابطه ۳-۲ در متن) برازش داده شده اند. خط تیره نشان دهنده پخش عادی است که در آن واریانس به صورت خطی رشد می‌کند. (e) ضریب پخش به عنوان تابعی از زمان. [۵]

بدین ترتیب تغییرات در واریانس به صورت پارامتری توسط رابطه ۳-۲ بیان شده است.

$$\sigma^2(t) - \sigma^2(0) = At^\alpha \quad (2-3)$$

که A ضریب تناسب و α نماینده نوع پخش است، اگر $\alpha < 1$ باشد، ترابرد زیر پخشی (وابسته به زمان) است و ضریب پخش وابسته به زمان به صورت زیر می‌شود:

$$D(t) \propto t^{\alpha-1} \quad (3-3)$$

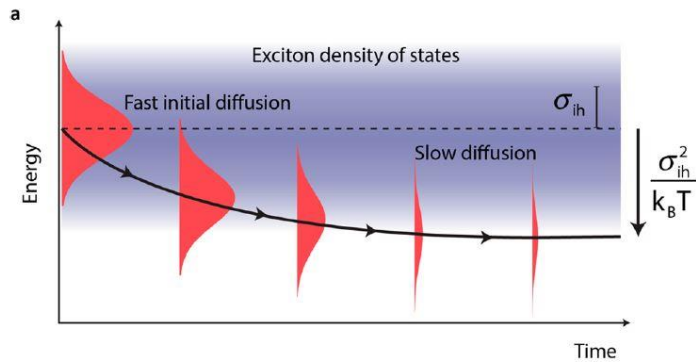
ضریب پخش وابسته به زمان برای هر سه نمونه در شکل ۳-۳ (e) رسم شده است. در هر مورد، انتشار اولیه سریع به سمت انتشار آهسته‌تر پیش می‌رود تا به یک مقدار ثابت (ضریب پخش استاتیک یا به عبارتی مستقل از زمان) می‌رسد. ضریب پخش وابسته به زمان، همانطور که در شکل ۳-۴ پیشنهاد شده است، می‌تواند ناشی از یک نرخ پرش نامتقارن از یک جایگاه به جایگاه دیگر در یک محیط بی‌نظم باشد. در این سیستم اکسیتون‌ها با احتمالی برابر، طبق شکل ۳-۴ (a) در هر جایگاه انرژی نقاط کوانتومی تولید می‌شوند. اکسیتون سراسر زمان، در سراسری انرژی حرکت می‌کند که ناشی از ترابرد انرژی از جایگاهی با انرژی بیشتر به جایگاهی با انرژی کمتر است. سرانجام اکسیتون حرارتی (منظور این است که در بعضی مواقع یا از محیط گرما می‌گیرد یا به محیط گرما می‌دهد)، به یک انرژی میانگین نهایی می‌رسد که ناشی از بی‌نظمی انرژی و انرژی گرمایی قابل دسترس در سیستم است. تحول زمانی طیف نورتابی برای سه نمونه در شکل ۳-۴ (b) نشان داده شده است. در هر سه نمونه، متوسط انرژی گسیلی نسبت به زمان در حال کاهش است. انتقال قله تابش مربوطه نسبت به مقدار اولیه‌اش در شکل ۳-۴ (c) رسم شده است. سریعترین نرخ انتقال به قرمز در نمونه‌هایی که کوچکترین فاصله مرکز تا مرکز را دارند، مشاهده می‌شود. در این کار نتیجه‌گیری شده است که تحول زمانی میزان انتقال به قرمز، گواه مستقیمی از بی‌نظمی انرژی در لایه‌های نقاط کوانتومی

است. بسلر^{۴۹} [۵۶] نشان داد که برای انرژی جایگاه‌هایی که به صورت گاوسی توزیع شده‌اند، متوسط انرژی اشغال شده در زمان‌های طولانی، به یک مقدار اشباع می‌رسد که در رابطه ۳-۴ آورده شده است.

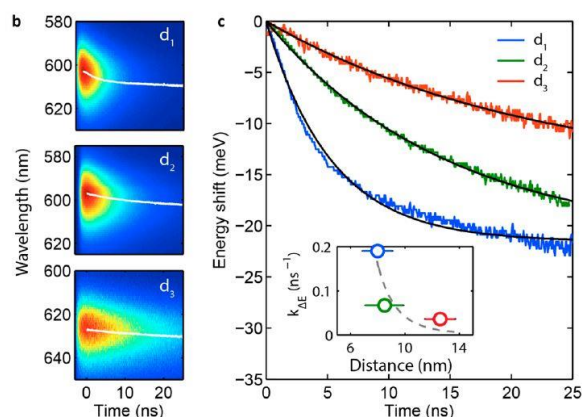
$$\Delta E_{\infty} = -\frac{\sigma_{ih}^2}{k_B T} \quad (۳-۴)$$

که σ_{ih} پهنای توزیع ناهمگون جایگاه‌های انرژی است و $k_B T = ۲۵ \text{meV}$ ، انرژی گرمایی در دمای اتاق است.

پارامتر $k_{\Delta E}$ که نرخ واهلش انرژی را توصیف می‌کند، یک شاخص کلیدی برای سازوکار ترابرد اکسیتون در این مواد است. در قسمت داخلی شکل ۳-۴ (c)، خط‌چین مقیاس $1/d^6$ را نشان می‌دهد، همانطور که انتظار می‌رود انتقال انرژی توسط برهمکنش‌های دو قطبی-دوقطبی صورت می‌گیرد. نقاط کوانتومی با فاصله بین ذره‌ای کمتر، نرخ ترابرد انرژی بیشتری را فراهم می‌سازند.

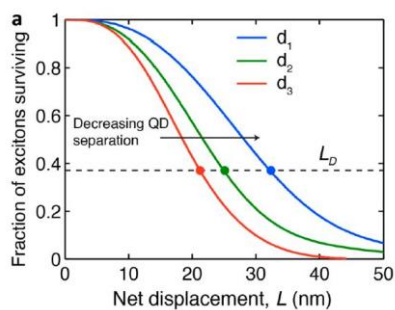


⁴⁹ Bassler



شکل ۳-۴: تحول زمانی طیف گسیلی نقطه کوانتومی. (a) شماتیکی که نشان می‌دهد چگونه در یک محیط انرژی بی‌نظم، جمعیتی از اکسیتون‌های غیر برهم‌کنشی با گذشت زمان به جایگاه‌های با انرژی کمتر انتقال می‌یابند. (b) طیف نورتایی به دست آمده برای سه نمونه. رنگ زمینه معیاری خطی از شدت نورتایی است. منحنی سفید رنگ مقدار میانی طول موج گسیل شده را به صورت تابعی از زمان نشان می‌دهد. (c) انتقال به قرمز انرژی گسیل متوسط. خطوط مشکی متناسب با فرم $\Delta E = \Delta E_{\infty}[1 - \exp(-k_{\Delta E}t)]$ هستند. در مستطیل داخل، نرخ انتقال به قرمز، به صورت تابعی از فاصله مرکز-مرکز رسم شده است. نقطه چین، مقیاس $1/d^6$ را نشان می‌دهد. [۵]

جهت تعیین طول پخش اکسیتون، در شکل ۳-۵ کسر اکسیتون‌های باقی مانده در یک زمان خاص بر حسب جابجایی خالص (در یک بعد) این اکسیتون‌ها در آن مدت زمان رسم شده است. به صورت قراردادی، طول پخش اکسیتون حداقل جابجایی خالص در یک بعد است که طی آن جمعیت اکسیتون به ۳۷ درصد ($1/e$) مقدار اولیه‌اش می‌رسد. با استفاده از این تعریف، طول پخش اکسیتون برای نمونه d_1 ، d_2 و d_3 به ترتیب ۳۲، ۲۵ و ۲۱ نانومتر می‌باشد.

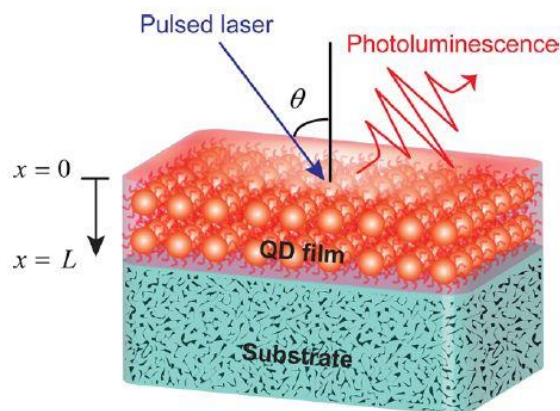


شکل ۳-۵: توزیع طول‌های انتشار اکسیتون برای سه نمونه d_1 ، d_2 و d_3 . طول پخش، حداقل جابجایی در یک بعد که در آن جمعیت اکسیتون‌ها به ۳۷ درصد مقدار اولیه خود می‌رسد، است. [۵]

۳-۱-۳: تعیین طول پخش اکسیتون از طریق خاموشی^{۵۰} نورتابی گذرا و کاربرد آن در لایه‌های

نقاط کوانتومی

در این کار، لی و تیس‌دیل^{۵۱} [۴۶] در سال ۲۰۱۵، جهت تعیین طول و ضریب پخش اکسیتون از آزمایشات کوئچینگ نورتابی گذرا در فصل مشترک زیرلایه و لایه نقطه کوانتومی، بهره بردند. آن‌ها با اعمال مدلشان روی لایه نازک نقاط کوانتومی کلئیدی هسته-پوسته CdSe/CdS طول پخش اکسیتون را در بازه ۱۹ تا ۲۴ نانومتر تخمین زدند که در توافق خوبی با اندازه‌گیری‌های قبلی می‌باشد. آن‌ها با استفاده از راه‌حل‌های تحلیلی و شبیه‌سازی‌های تئوری، توزیع فضایی و زمانی اکسیتون را در لایه‌های نازک با ضخامت اپتیکی دلخواه مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها خاموشی نورتابی لایه نازک نقطه کوانتومی را در همسایگی یک لایه ZnO تجزیه و تحلیل کردند. مدل سیستم در شکل ۳-۵ نشان داده شده است که در این شکل، لایه نقطه کوانتومی با ضخامت L بر روی یک بستر لایه نشانی شده است که این بستر می‌تواند با یک لایه مسدود کننده و یا خاموش کننده پوشش داده شود.



شکل ۳-۶: شماتیکی از آزمایش خاموشی نورتابی گذرا با نورتابی لایه نازک نقطه کوانتومی با ضخامت L در حضور یا عدم حضور لایه خاموش کننده در $x = L$ [۴۶].

⁵⁰ quenching

⁵¹ Lee and Tisdale

با این فرض که چگالی اکسیتون‌ها کم و محیط هم همگن باشد، آنگاه ضریب پخش عملاً مستقل از چگالی و مکان اکسیتون در فیلم می‌شود و بنابراین $D(n, x, t) = D(t)$ می‌شود که همان ضریب پخش است. با این تفاسیر، معادله پخش در یک بعد به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} - \frac{n(x, t)}{\tau} + G(x, t) \quad (5-3)$$

که در اینجا $\frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}$ جمله مربوط به تراپرد، $\frac{n(x, t)}{\tau}$ جمله مربوط به رفتن به حالت پایه، $G(x, t)$ مربوط به قدرت پالس لیزر و τ طول عمر اکسیتون‌ها می‌باشد. برای برانگیختگی آنی (منظور حالتی است که پهنای زمانی پالس لیزر بسیار کوتاه باشد) جمله $G(x, t)$ حذف می‌شود و به جای آن از یک شرط اولیه استفاده می‌شود که طبق قانون بیر⁵² در رابطه زیر آمده است.

$$n(x, 0) = G(x) = n_0 \exp\left(-\frac{\alpha x}{\cos\theta}\right) \quad (6-3)$$

که در اینجا، α ضریب جذب، θ زاویه پالس لیزر نسبت به سطح نمونه و n_0 چگالی اولیه جمعیت اکسیتون-هاست و وابسته به شار لیزر است.

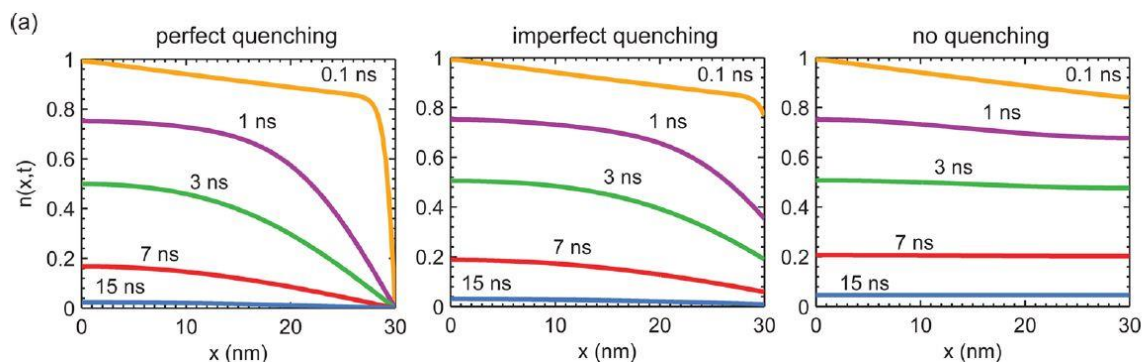
همچنین فرض بر این است که در فصل مشترک هوا و لایه، یعنی $x = 0$ هیچ خاموشی اتفاق نمی‌افتد. در این پژوهش، سه نوع خاموشی نورتابی شرح داده شده است، خاموشی کامل، خاموشی ناکامل و اینکه هیچ خاموشی اتفاق نیفتد. برای هر سه نوع خاموشی، شرایط مرزی در $x = 0$ برابر با $\frac{\partial n(0, t)}{\partial x} = 0$ و در $x = L$ برای خاموشی کامل برابر با $n(L, t) = 0$ ، برای شرایطی که در فصل مشترک لایه و زیرلایه هیچ خاموشی اتفاق نمی‌افتد، برابر با $\frac{\partial n(L, t)}{\partial x} = 0$ و برای خاموشی ناکامل برابر با $D \frac{\partial n(L, t)}{\partial x} = k_q n$ که k_q ثابت نرخ خاموشی سطح است. وقتی k_q خیلی کوچک است، شار پخشی در فصل مشترک تقریباً صفر می‌شود و این

⁵² Beer's law

همان شرایط بدون خاموشی است و وقتی k_q خیلی بزرگ است، جمعیت اکسیتون‌ها در $x = L$ به طور مؤثری صفر است ($n(L, t) \approx 0$) و شرایط خاموشی کامل حکمفرماست. همچنین یک پارامتر بدون بعد معرفی شده است که به عدد دامکهلر^{۵۳} معروف است و نشان دهنده نسبت نرخ خاموشی فصل مشترک و نرخ ترابرد پخشی D/L می‌باشد.

$$D_a = \frac{k_q L}{D} \quad (7-3)$$

برای مثال، $D_a = 10$ بدین معنی است که نرخ خاموشی اکسیتون‌ها در فصل مشترک ۱۰ برابر سریعتر از نرخ ترابرد اکسیتون است. همچنین در این مقاله ذکر شده است که برای $D_a \geq 50$ ، فصل مشترک، خاموشی کامل در نظر گرفته می‌شود. در شکل ۷-۳ مشخصه فضایی چگالی جمعیت اکسیتون در زمان‌های مختلف برای هر سه نوع خاموشی نشان داده شده است. برای راحتی $n_0 = 1$ و بنابراین $n(x, t)$ (کسر جمعیت اکسیتون‌های باقیمانده) برای لایه‌ای با ضخامت ۳۰ نانومتر و طول انتشار ذاتی اکسیتونی ۱۵ نانومتر رسم شده است و همچنین $\theta = 30^\circ$ ، $\tau = 5 \text{ ns}$ و $\alpha = 5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ می‌باشد.

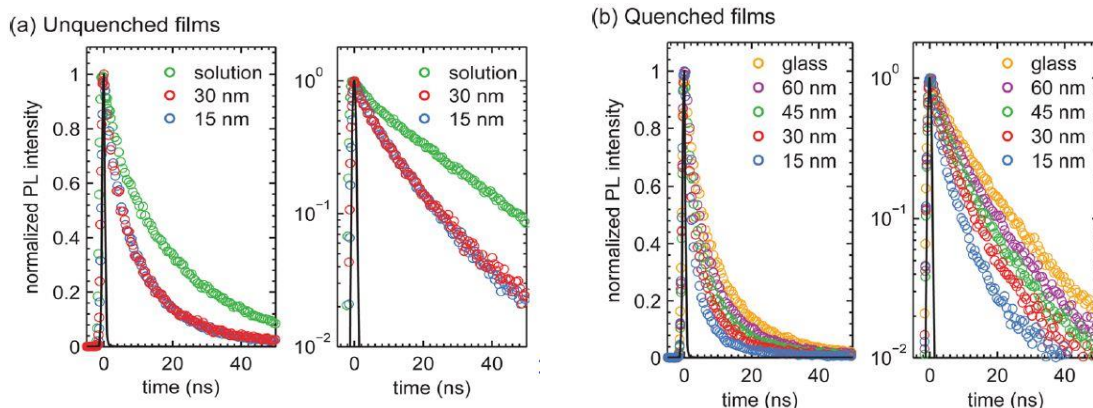


شکل ۷-۳: توزیع فضایی و زمانی اکسیتون در طولی پخشی برابر ۱۵ نانومتر و ضخامت لایه ۳۰ نانومتر تحت سه نوع شرایط مرزی خاموشی کامل (سمت چپ)، خاموشی ناکامل با $D_a = 4$ (وسط) و اینکه هیچ خاموشی نباشد (سمت راست) [۴۶].

⁵³ Damkohler number

در شکل ۷-۳ همانطور که D_a از سمت چپ به راست کاهش می‌یابد، نرخ تقلیل جمعیت اکسیتون نیز کاهش می‌یابد. در شکل ۸-۳ افت شدت^{۵۴} نورتابی برای لایه‌های بدون زیرلایه خاموش کننده (به طور مثال نقاط کوانتومی روی شیشه) و لایه‌های با زیرلایه خاموش کننده، نشان داده شده است. در شکل ۸-۳ (a) منحنی‌های افت شدت مربوط به دو ضخامت متفاوت لایه، به طور کامل با یکدیگر همپوشانی دارند که این موضوع نشان دهنده این است که فصل مشترک نقطه کوانتومی-شیشه به عنوان فصل مشترک خاموش کننده عمل نمی‌کند. در مقابل همانطور که در شکل ۸-۳ (b) دیده می‌شود، برای لایه‌های خاموش شده (نقاط کوانتومی بر روی زیرلایه ZnO)، با کاهش ضخامت لایه، شدت نورتابی سریعتر افت می‌کند و در تمام ضخامت‌ها، افت شدت نورتابی سریعتر از افت شدت نورتابی نقطه کوانتومی-شیشه است. در مقایسه منحنی-های افت شدت نورتابی در لایه خاموش نشده با محلول، همانطور که در شکل ۸-۳ (a) دیده می‌شود، افت شدت در لایه جامد سریعتر از محلول است، این پدیده ناشی از کاهش بازده کوانتومی در لایه نسبت به محلول است. پژوهش‌های قبلی این رفتار را به تراپرد مؤثر اکسیتون از طریق فرایند انتقال انرژی غیرتابشی (FRET) در توزیعی از اندازه‌های ناهمگون نقاط کوانتومی در لایه، در مقابل نقاط کوانتومی غیر برهمکنشی در محلول، نسبت داده‌اند. علاوه بر این، در شکل ۸-۳ (a) منحنی‌های افت شدت نورتابی در لایه خاموش نشده در مقیاس لگاریتمی، غیر خطی به نظر می‌رسند، چنین رفتاری ناشی از وجود زیرمجموعه‌ای از نقاط کوانتومی است که در فرایند انتقال انرژی شرکت نمی‌کنند که احتمالاً به علت عدم وجود نقاط کوانتومی گیرنده (یعنی طیف جذبی نقطه کوانتومی گیرنده با طیف تابشی نقطه کوانتومی دهنده همپوشانی نداشته باشد) است.

⁵⁴ decay



شکل ۳-۸: افت شدت نورتابی بهنجار شده از نمونه‌های نقطه کوانتومی در مقیاس خطی (سمت چپ) و لگاریتمی (سمت راست). (a) محلول و لایه خاموش نشده (ضخامت‌های ۱۵ و ۳۰ نانومتر) و (b) لایه‌های خاموش شده (ضخامت‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ نانومتر) و لایه خاموش نشده با ضخامت ۱۵ نانومتر [۴۶].

بنابراین آن‌ها بر اساس این شواهد، یک مدل دو جمعیتی ارائه دادند که در آن جمعیت کل اکسیتون‌ها از دو جمعیت مستقل تشکیل شده است: اکسیتون‌هایی که در پخش شرکت می‌کنند و اکسیتون‌هایی که ساکن هستند. مدل دو جمعیتی به صورت ریاضی به شکل زیر نوشته می‌شود:

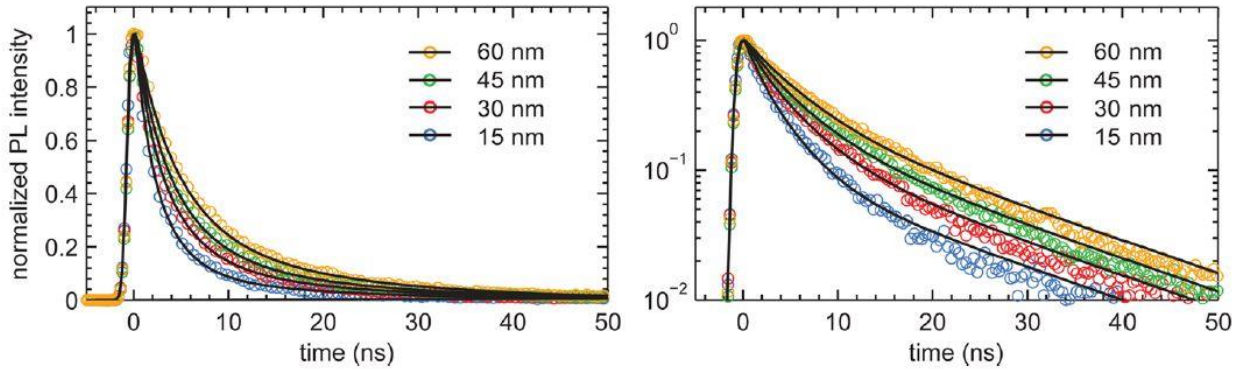
$$n_{\text{total}}(t) = (1 - w_0)\bar{n}(t) + w_0\bar{n}_0(t) \quad (۳-۸)$$

که $n_{\text{total}}(t)$ جمعیت کلی اکسیتون‌ها، $\bar{n}(t)$ جمعیت اکسیتون‌های پخشی، $\bar{n}_0(t)$ جمعیت اکسیتون‌های ساکن و w_0 کسری از جمعیت کلی اکسیتون‌ها که ساکنند، می‌باشد. این دو جمعیت باید طول عمر مختلفی داشته باشند، چون جمعیت پخشی به صورت خود خاموش شوندند و دستخوش واپاشی غیر تابشی در تله‌های انرژی می‌شوند، در صورتی که جمعیت ساکن طول عمری شبیه اکسیتون‌های واقع در محلول را دارا هستند و تنها از طریق رفتن به حالت پایه است که از بین می‌روند. همانطور که در شکل ۳-۹ مشخص است، در لایه‌های نقاط کوانتومی انتظار می‌رود که پخش اکسیتون‌ها در ابتدا زیاد باشد و سپس در طول زمان، کاهش بیابد تا اینکه به یک مقدار معین و محدودی برسد. آن‌ها برای توجیه این پدیده، ضریب پخش واسبته به زمانی را معرفی کردند که طبق رابطه زیر است:

$$D(t) = D_0 \left[1 + R \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right] \quad (9-3)$$

که در اینجا، $D(t)$ به صورت نمایی با نرخ برابر با τ_R^{-1} افت می کند و به یک مقدار آستانه (D_0) می رسد. متغیر R هم افزایش نسبی ضریب پخش در زمان های اولیه است، یعنی:

$$R = [D(t = 0) - D_0]/D_0 \quad (10-3)$$



شکل ۹-۳: برازش کامل با طیف افت شدت نورتایی با اعمال ضریب پخش وابسته به زمان معادله ۹-۳. ضخامت لایه

۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ نانومتر، $\theta = 30^\circ$ ، $\tau = 4/9$ نانوثانیه، $\tau_0 = 17/8$ نانوثانیه، $\sigma = 1/14$ نانوثانیه و $\alpha = 5 \times$

$$[46] 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$$

آن ها با استفاده از مدل دو جمعیتی و ضریب پخش وابسته به زمان به برازش داده های تجربی و شبیه-

سازی های تئوری پرداختند. خلاصه ای از پارامترهای برازش در جدول ۱-۳ آورده شده است.

جدول ۳-۱: خلاصه‌ای از پارامترهای برازش برای ضریب پخش وابسته به زمان [۴۶].

L (nm)	$D_0(10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$	R	$\tau_R(\text{ns})$	$k_q(\text{m/s})$	\overline{Da}	w_0
۱۵	$1/34 \pm 0/7$	$9 \pm 3/4$	$2 \pm 1/9$	$7 \pm 3/3$	۱/۰	$0/12$ $\pm 0/01$
۳۰					۲/۱	$0/16$ $\pm 0/01$
۴۵					۳/۱	$0/26$ $\pm 0/01$
۶۰					۴/۱	$0/35$ $\pm 0/01$

که در این جدول L ضخامت لایه، k_q نرخ خاموشی فصل مشترک، \overline{Da} میانگین عدد دامکهلر، w_0 کسری از اکسیتون‌ها که ساکنند، R نسبت ضریب پخش اولیه به پخش ثابت و τ_R ثابت زمانی افت ضریب پخش است. همانطور که در شکل ۳-۸ دیده می‌شود، ضریب پخش وابسته به زمان، دیدگاه دقیقی راجع به تحرک پذیری اکسیتون‌ها در طول زمان ارائه می‌دهد. این موضوع در کیفیت برازش اندازه‌گیری‌های تئوری با داده‌های تجربی، کاملاً مشهود است.

۳-۱-۴: آیا بی‌نظمی انتشار اکسیتون ناهمدوس را افزایش می‌دهد؟

در این پژوهش، لی و همکاران [۵۷] در سال ۲۰۱۵، یک مدل عمومی مبتنی بر نظریه فورستر، برای انتشار اکسیتون به صورت ناهمدوس در مواد بی‌نظم (استاتیکی) ارائه دادند. بی‌نظمی انرژی منجر به ناهمگونی در نرخ انتقال انرژی از یک مولکول به مولکول دیگر می‌شود که دو پیامد مهم را در پی خواهد داشت. ۱- توزیع

نرخ‌های پرش جایگاه‌های انرژی به صورتی است که منجر به کاهش متوسط انتشار نسبت به حالت کاملاً منظم در یک لایه می‌شود و ۲- از آنجایی که اکسیتون‌ها ترجیح می‌دهند که گذارهای با انرژی کمتری را انجام دهند، توزیع انرژی اکسیتون‌ها در حالت پایا، به سمت واحدهای مولکولی با انرژی کمتر متمایل است. این اثرات با هم ترکیب می‌شوند تا نرخ انتشار خالص (به صورت وابسته به زمان) کاهش یابد و با افزایش بی‌نظمی، این نرخ با کاهش بیشتری مواجه است. همچنین آن‌ها نشان دادند که وجود بی‌نظمی انرژی می‌تواند باعث افزایش جمعیت زیرواحدهای مولکولی با نرخ‌های پرش اکسیتون بیشتر نسبت به زیرواحدهایی که در یک ماده منظم هستند، بشود. اگرچه بی‌نظمی انرژی منجر به کاهش میانگین انتشار اکسیتون‌ها در حالت پایا می‌شود، ناهمگونی میکروسکوپی باعث ایجاد مناطقی می‌شود که تحرک‌پذیری اکسیتون نسبت به حالتی که در لایه بی‌نظمی وجود ندارد، افزایش می‌یابد. همچنین آن‌ها نشان دادند که ناهمگونی میکروسکوپی باعث انتشار وابسته به زمان می‌شود. آن‌ها بی‌نظمی را با تغییر انرژی جایگاه‌های دهنده (ϵ_a) و انرژی جایگاه‌های گیرنده (ϵ_a) به مدل خود وارد کردند. به هر واحد مولکولی یک بردار دو قطبی انتقال ثابت (k) نسبت داده شده است که جهتگیری به صورت تصادفی روی سطح کره واحد انجام شده است. آن‌ها برای مدلی که جذب گیرنده و گسیل دهنده از آمار گاوسی تبعیت می‌کند، به صورت تئوری میانگین نرخ پرش اکسیتون را در حضور و عدم حضور بی‌نظمی مقایسه کردند. این کمیت در عدم حضور بی‌نظمی به شکل رابطه زیر است:

$$k_{DA} = \frac{C}{\sqrt{2}} \frac{1}{\left(\bar{\epsilon} - \frac{\Delta_{SS}}{2}\right)^4} \exp\left(-\frac{\Delta_{SS}^2}{4\sigma_h^2}\right) \quad (11-3)$$

و این کمیت در حضور بی‌نظمی به صورت رابطه زیر است:

$$\langle k \rangle = \frac{C}{\sqrt{2}} \frac{\sigma_h}{\sqrt{\sigma_{ih}^2 + \sigma_h^2}} \frac{1}{\left(\bar{\epsilon} - \frac{\Delta_{SS}}{2}\right)^4} \exp\left(-\frac{\Delta_{SS}^2}{4(\sigma_h^2 + \sigma_{ih}^2)}\right) \quad (12-3)$$

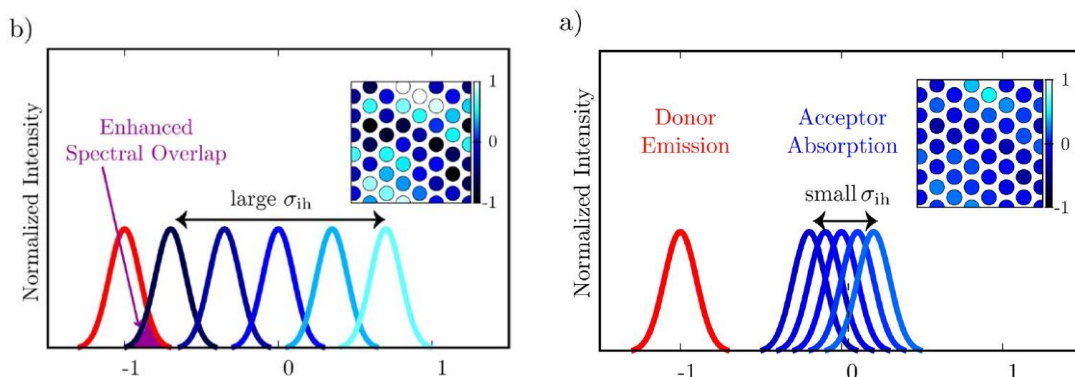
که در آن C عددی ثابت، σ_h بی‌نظمی دینامیکی، σ_{ih} بی‌نظمی استاتیکی، $\bar{\epsilon}$ میانگین انرژی جایگاه‌ها و Δ_{ss} انتقال استوکس می‌باشد. با مقایسه معادله ۳-۱۱ و ۳-۱۲، میانگین نرخ انتقال اکسیتون کاهش می‌یابد، اگر: $(k_{DA} > \langle k \rangle)$

$$\left(\frac{\Delta_{ss}}{\sigma_h}\right)^2 < \frac{2(1+\beta^2)}{\beta^2} \ln(1+\beta^2) \quad (13-3)$$

که در آن $\beta = \sigma_{ih}/\sigma_h$ می‌باشد که این مقدار برابر با 0.8 است. پس حاصل عبارت سمت راست رابطه ۳-۱۳ بزرگتر از ۲ می‌شود، بنابراین شرط لازم برای اینکه میانگین نرخ پرش اکسیتون برای یک لایه بی‌نظم بیشتر از این میانگین در لایه منظم شود، برابر با رابطه زیر است:

$$\left(\frac{\Delta_{ss}}{\sigma_h}\right)^2 > 2 \quad (14-3)$$

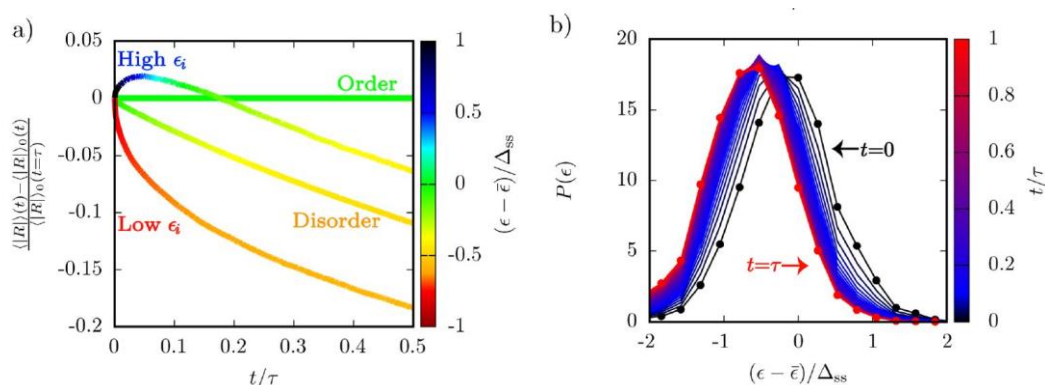
رابطه ۳-۱۳ و ۳-۱۴ بدین مفهوم هستند که زمانی که در سیستم منظم همپوشانی طیفی دهنده-گیرنده ضعیف باشد. در این حالت بی‌نظمی انرژی موجب تسهیل تشدید بین جفت نقاط گیرنده و دهنده خواهد شد و بنابراین باعث افزایش میانگین نرخ ترابرد اکسیتون می‌شود. در شکل ۳-۱۰ شماتیکی از سیستمی که از نامساوی رابطه ۳-۱۴ تبعیت می‌کند، نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، وقتی بی‌نظمی استاتیکی کوچک است، همپوشانی طیفی دهنده-گیرنده که موجب ترابرد انرژی از یک جایگاه به جایگاه دیگر می‌شود، بسیار ناچیز است. افزایش بی‌نظمی انرژی جایگاه‌ها، همپوشانی طیفی بین جفت گیرنده‌ها و دهنده‌ها را زیاد می‌کند و در نتیجه منجر به افزایش میانگین نرخ پرش کلی در سیستم می‌شود.



شکل ۳-۱۰: شماتیکی از یک سیستم فرضی که در آن انتشار اکسیتون با افزایش بی‌نظمی، افزایش می‌یابد. (a) همپوشانی طیفی دهنده و گیرنده ناچیز است. (b) همپوشانی طیفی دهنده و گیرنده با اعمال بی‌نظمی افزایش یافته است [۵۷].

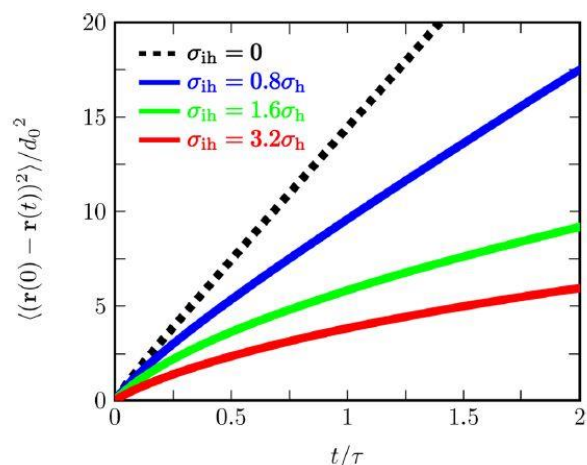
شکل ۳-۱۱ (a) مقایسه‌ای بین جابجایی متوسط وابسته به زمان اکسیتون‌ها در حضور و عدم حضور بی‌نظمی در یک لایه را نشان می‌دهد. میانگین جابجایی اکسیتون طبق رابطه $\langle |R| \rangle(t) \equiv \sqrt{\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle}$ محاسبه شده است که $r(t)$ نشان‌دهنده مکان اکسیتون در زمان t و $t=0$ زمان برانگیختگی می‌باشد. همانطور که در شکل ۳-۱۱ مشاهده می‌شود، پخش اکسیتون‌ها در لایه بی‌نظم نسبت به لایه بانظم کاهش یافته است. علاوه بر این متوسط جابجایی برای دو زیرجمعیت نشان داده شده است، جمعیتی که در ابتدای پخش انرژی زیادی دارند و جمعیتی که در ابتدای پخش انرژی کمی دارند. اکسیتون‌هایی که در ابتدا انرژی کمی دارند، بسیار آهسته‌تر از میانگین مجموعه پخش می‌شوند، در صورتی که اکسیتون‌هایی که انرژی زیادی دارند، بسیار سریعتر از میانگین مجموعه پخش می‌شوند. حتی این اکسیتون‌ها افزایش کوتاه مدتی در پخش را نسبت به لایه منظم از خود نشان می‌دهند. البته این افزایش کوتاه مدت است، زیرا این جمعیت سریعاً واهلیده می‌شوند، چون ترجیح می‌دهند که جایگاه‌های با انرژی کمتری را اشغال کنند که نرخ پرش مؤثر آنها، خیلی افزایش اولیه در پخش را منعکس نمی‌کند. به عنوان نتیجه می‌توان گفت که در سراسر زمان طی شده، صرف نظر از انرژی اولیه اکسیتون‌ها، میانگین فاصله طی شده توسط اکسیتون، کمتر از فاصله میانگین طی شده توسط اکسیتون در عدم حضور بی‌نظمی انرژی است. همچنین توزیع وابسته به زمان

انرژی اکسیتون در شکل ۳-۱۱ (b) نشان داده شده است. انتقال به قرمز در توزیع انرژی، هنگام گذار به سمت حالت پایا مشاهده می‌شود. این پدیده حاصل گذارهای با انرژی کمتر اکسیتون از یک مولکول به مولکول دیگر است. با گذشت زمان طی واهلش غیر تعادلی، جمعیت اکسیتون‌های واقع در زیرواحدهای مولکولی با نرخ پخش افزایش یافته، (نسبت به سیستم بدون بی‌نظمی انرژی) به سرعت کاهش می‌یابد که این امر با افزایش متناظر جمعیت اکسیتون‌ها در جایگاه‌های با نرخ پخش کاهش یافته، همراه است که نتیجه این اثر، کاهش پخش اکسیتون‌ها با زمان است. زیرا اکسیتون‌های بیشتری زیرواحدهای مولکولی را با انرژی کمتر اشغال می‌کنند و نرخ گذار بین مولکولی کاهش می‌یابد.



شکل ۳-۱۱: دینامیک اکسیتون مربوط به لایه مولکولی با بی‌نظمی انرژی. (a) متوسط جابجایی اکسیتون در یک لایه بی‌نظم نسبت به یک لایه با نظم. انرژی جایگاه‌هایی که اکسیتون در آن واقع است با خط رنگی نشان داده شده است. (b) تحول زمانی توزیع چگالی احتمال بر حسب انرژی. نقاط زمانی با رنگ مربوطه نشان داده شده‌اند [۵۷].

کاهش پخش اکسیتون، خود را در میانگین مربع جابجایی نشان می‌دهد. در غیاب بی‌نظمی انرژی، یعنی $(\sigma_{ih} = 0)$ ترابرد اکسیتون در تمام زمان‌ها پخشی $\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle \propto t$ است و در همان زمان‌ها بی‌نظمی استاتیک منجر به ترابرد اکسیتون به صورت زیرپخشی $\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle \propto t^\alpha$ می‌شود که $\alpha < 1$ می‌باشد. رفتار غیر خطی که در شکل ۳-۱۲ مشاهده می‌شود، در واقع یک اثر غیرتعادلی است که منشأ آن به واهلش وابسته به زمان انرژی اکسیتون پیوند خورده است.



شکل ۳-۱۲: میانگین مربع جابجایی اکسیتون در لایه‌های مولکولی با درجات متفاوت بی‌نظمی انرژی. بی‌نظمی انرژی منجر به رفتار زیرپخشی می‌شود [۵۷].

۳-۱-۵: مطالعه نظری دینامیک اکسیتون تعادلی و غیر تعادلی اکسیتون در نیمه رساناهای بی-

نظم

در این پژوهش، انصاری و همکاران [۹] در سال ۲۰۱۸، یک نظریه وابسته به دما برای ترابرد اکسیتون یگانه ارائه دادند. این نظریه، ابزاری برای تفسیر آزمایشات طیف سنجی حالت پایا و گذرا در انواع مواد بی‌نظم از جمله نیمرساناهای آلی و نقاط کوانتومی کلوئیدی فراهم کرده است. این نظریه بر مبنای مدل ترابرد فورستر است و همچنین گذارهای اکسیتونی با استفاده از ضریب پخش وابسته به زمان که از محاسبات دقیق تئوری به دست آمده، توضیح داده شده است. پژوهشگران با استفاده از شبیه سازی مونت کارلوی جنبشی، اعتبار مدلشان را سنجیدند و توافق خوبی را در طیف گسترده‌ای از دماهای مختلف یافتند. آن‌ها دریافتند که طول پخش در رژیم غیر تعادلی با توان سوم شعاع فورستر، متناسب نیست (بر خلاف رابطه ۲-۲۹ در فصل قبل که تنها برای حالت تعادل درست است). رژیم غیرتعادلی بدین مفهوم است که وقتی اکسیتون‌ها در طول زمان، جایگاه‌های انرژی را می‌پیمایند، به طور متوسط به جایگاه‌های پایین‌تر انرژی و اهلیده می‌شود تا زمانی که به یک حالت پایا می‌رسند و تعادل حاصل می‌شود، با این حال چون اکسیتون‌ها طول عمر محدودی

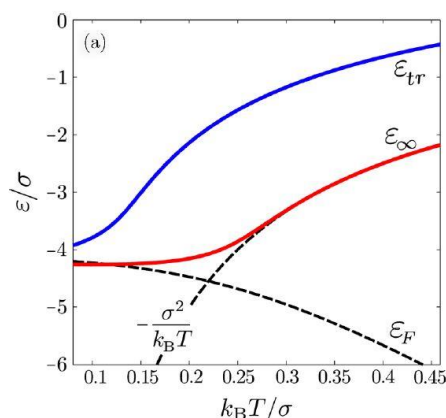
دارند، ممکن است فرایند واهلش ناقص بماند و در نتیجه ترابرد اکسیتون، غیر تعادلی شود. در این کار نشان داده شده است که مسئله ترابرد می‌تواند توسط یک فرایند چند تله‌ای^{۵۵}، مدلسازی بشود که نشان داده شده است که یک سطح منحصر به فردی در توزیع انرژی وجود دارد که به سطح ترابرد انرژی^{۵۶} (TE) معروف است و این سطح، نقش لبه تحرک در سازوکار فرایند چند تله‌ای را بازی می‌کند. در این مقاله، تئوری پخش اکسیتون از طریق رژیم ترابرد تعادلی و غیر تعادلی، شرح داده شده است. همچنین یک روش بر پایه نظریه TE، برای محاسبه پارامترهای ترابرد اکسیتون، مانند ضریب پخش و وابستگی‌اش به زمان، آورده شده است. طبق رابطه ۳-۱۵، اکسیتون‌ها در جایگاه‌های انرژی که با توزیع گاوسی به صورت رابطه ۳-۱۵، حرکت می‌کنند و حالت‌ها را حول انرژی تعادلی (ϵ_{∞}) اشغال می‌کنند، به طوری که $g(\epsilon)f(\epsilon, \epsilon_F)$ بیشینه می‌شود که در اینجا $f(\epsilon, \epsilon_F) = \{1 + \exp[(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T]\}^{-1}$ توزیع فرمی می‌باشد. همانطور که در شکل ۳-۱۳ دیده می‌شود، در چگالی‌های پایین، ϵ_{∞} در دماهای بالا با مقدار $-\sigma^2/k_B T$ و در دماهای پایین با ϵ_F (سطح فرمی) تخمین زده می‌شود. همچنین شکل ۳-۱۳ ϵ_{tr} را به عنوان تابعی از انرژی گرمایی بهنجار شده نشان می‌دهد که در دماهای بالا، در نزدیکی مرکز توزیع انرژی قرار دارد و در دماهای پایین، کاهش می‌یابد، زیرا با کاهش دما، احتمال برانگیختگی‌ها به انرژی‌های بالاتر کمتر است.

$$g(\epsilon) = N/\sqrt{2\pi\sigma^2} \exp(-\epsilon^2/2\sigma^2) \quad (۱۵-۳)$$

که در اینجا، N چگالی حالت‌های کلی (DOS) و σ پهنای توزیع می‌باشد.

⁵⁵ Multiple trapping

⁵⁶ Transport energy

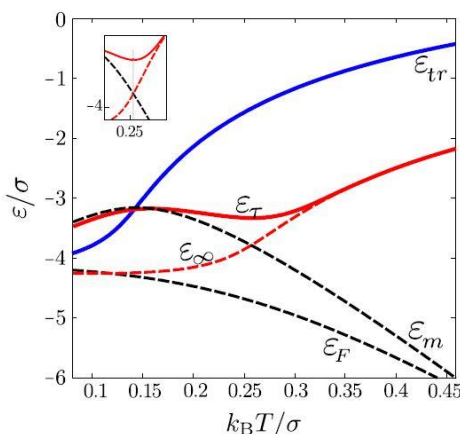


شکل ۳-۱۳: سطح انرژی تراپردی (ϵ_{tr}) به عنوان تابعی از انرژی گرمایی بهنجار شده با $\sigma = 0.065 \text{ eV}$ ، $N =$

$$1 \text{ nm}^{-3} \text{ و } n/N = 1/6 \times 10^{-5} \text{ انرژی گرمایی تعادلی است [۹].}$$

اکسیتون‌هایی که در اثر جذب فوتون در سیستم تولید می‌شوند تعادلی نبوده و بنابراین سطح فرمی تعادلی برای این سیستم در ابتدای کار قابل تعریف نیست. با گذشت زمان اکسیتون‌ها سطوح انرژی کم عمق را ترک کرده و بیشتر و بیشتر به سمت سطوح انرژی عمیق‌تر و اهلیده می‌شوند. توجه شود که اگر دما به قدر کافی بالا باشد، اکسیتون‌ها می‌توانند در مدت زمان طول عمرشان به تعادل برسند (یعنی به انرژی تعادلی ϵ_{∞}). مادامی که ذرات هنوز به تعادل نرسیده‌اند و واهلش ادامه دارد می‌توان یک سطح مرزگون ($\epsilon_m(t)$) تعریف کرد که نقش سطح شبه فرمی را برای سیستم بازی می‌کند. این انرژی معیار در طول زمان، به انرژی‌های عمیقتری می‌رسد، البته این اتفاق فقط در طول زمان τ که طول عمر اکسیتون‌هاست، می‌افتد. به عبارتی $\epsilon_m(t)$ ، نقش ϵ_F را بازی می‌کند با این تفاوت که سیستم در حال تعادل نمی‌باشد، پس بنابراین می‌توان آن را به عنوان یک سطح شبه فرمی تفسیر کرد و در زمان τ ، بیشترین اکسیتون در اطراف یک سطح انرژی جمع می‌شوند که مقدار $g(\epsilon)f[\epsilon, \epsilon_m(\tau)]$ بیشینه می‌شود. این انرژی در حقیقت همان انرژی ϵ_{τ} (واهلش انرژی در طول عمر اکسیتون‌ها) می‌باشد. به طور کلی ϵ_{τ} با ϵ_{∞} متفاوت است، ولی اگر واهلش گرمایی در طول عمر اکسیتون‌ها کامل شود، آنگاه ϵ_{τ} با ϵ_{∞} برابر می‌شود. پس بنابراین پنج سطح انرژی موجود است، ϵ_{tr} (سطح تراپرد انرژی)، ϵ_{τ} (واهلش انرژی در طول عمر اکسیتون)، $\epsilon_m(\tau)$ (انرژی معیار یا سطح شبه

فرمی در زمان $t = \tau$ ، ϵ_∞ (انرژی تعادلی گرمایی) و ϵ_F (سطح فرمی تعادلی) که در شکل ۳-۱۴ به ازای $R_0 = 5$ نشان داده شده‌اند. همانطور که انتظار می‌رود در دماهای بالا، واهلش گرمایی تقریباً کامل است و بنابراین ϵ_τ با ϵ_∞ برابر است.

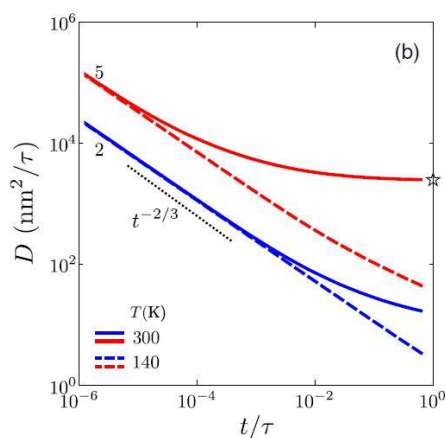


شکل ۳-۱۴: سطوح انرژی ϵ_{tr} ، ϵ_τ ، $\epsilon_m(\tau)$ ، ϵ_∞ و ϵ_F بر حسب انرژی گرمایی [۹].

در این پژوهش همچنین ضریب پخش وابسته به زمان در رژیم غیر تعادلی به صورت کاملاً دقیق برای برآورد طول پخش اکسیتون، محاسبه شده است که با زمان طبق زیر رابطه دارد:

$$D(t) \propto \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-2/3} \quad (3-16)$$

تحول زمانی ضریب پخش در شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است. به عنوان یک نتیجه از واهلش اکسیتون‌ها به سطوح انرژی پایین‌تر بر پایه تصویر تله چندگانه، می‌توان گفت، زمان مورد نیاز برای پرش به سطح TE در طول زمان، افزایش می‌یابد. بنابراین ضریب پخش، وابسته به زمان می‌شود. همانطور که در شکل ۳-۱۵ دیده می‌شود، برای دما و شعاع فورستر بزرگتر، چون تعادل در طی طول عمر اکسیتون‌ها، برقرار می‌شود، ضریب پخش به یک مقدار ثابت مستقل از زمان میل می‌کند.



شکل ۳-۱۵: ضریب پخش به صورت تابعی از زمان برای دماهای ۱۴۰ و ۳۰۰ کلوین و شعاع‌های فورستر ۲ و ۵ نانومتر. نقطه چین، تحول زمانی ضریب پخش را در رژیم غیر تعادلی نشان می‌دهد. علامت ستاره، حالت تعادل را نشان می‌دهد [۹].

همچنین آن‌ها دریافتند که برای شعاع‌های فورستر کمتر از ۵ نانومتر، ترابرد اکسیتون عمدتاً در رژیم غیر تعادلی رخ می‌دهد و بنابراین، طول پخش، با توان سوم شعاع فورستر، متناسب نیست. روابط ۳-۱۷ و ۳-۱۸ نشان دهنده این موضوع هستند.

$$L_D = \sqrt{\int_0^\tau D(t) dt} \quad (17-3)$$

و

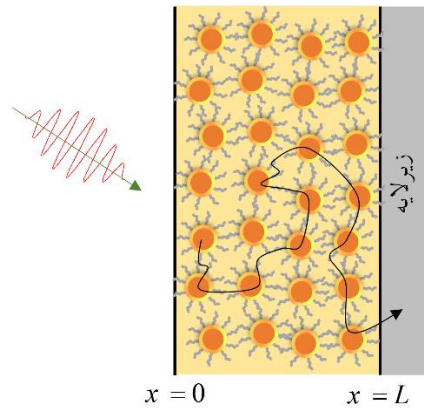
$$L_D = \sqrt{D(\tau)\tau \int_0^\tau (t/\tau)^{-2/3} d(t/\tau)} = \sqrt{3}\sqrt{D(\tau)\tau} \quad (18-3)$$

فصل چهارم: مدل سازی و نتایج

۴-۱: مقدمه

با جذب نور در یک لایه نقطه کوانتومی کلونیدی، اکسیتون‌هایی تولید می‌شوند که به لحاظ فضایی جایگزیده بوده و می‌توانند در بازه زمانی از مرتبه طول عمرشان از طریق فرایند پخش غیرهمدوس میان نقاط کوانتومی مجاور جابه‌جا شوند. اما به دلیل ناهمگنی در اندازه نقاط کوانتومی و نیز ناهمگنی در طول لیگاندهایی که نقاط کوانتومی را به یکدیگر متصل می‌سازند، ضریب پخش اکسیتون‌ها ثابت نبوده و وابستگی زمانی از خود نشان می‌دهد که این وابستگی به نوبه خود بوسیله شعاع فورستر تعیین می‌شود. در این کار، با حل معادله پیوستگی برای اکسیتون‌ها، مدلی ارائه می‌شود که می‌تواند تحول زمانی جمعیت اکسیتون‌ها در یک سیستم نقطه کوانتومی کلونیدی بی‌نظم را توصیف کند. همچنین نتایج حاصل از مدل‌سازی با داده‌های تجربی برای رفتار نورتایی گذرای لایه‌های کلونیدی هسته-پوسته CdSe/CdS برگرفته از مرجع [۴۶] مقایسه می‌شود. نتایج مدل‌سازی نشان می‌دهد که یک شعاع فورستر مشخص را نمی‌توان به لایه کلونیدی نسبت داد. با در نظر گرفتن دو نوع جمعیت با شعاع‌های فورستر مختلف، تطابق خوبی میان مدل و داده‌های تجربی به دست می‌آید.

مطابق شکل ۴-۱، با جذب نور در لایه‌ای به ضخامت L که بر روی زیرلایه مناسبی لایه‌نشانی شده‌است، جمعیتی از اکسیتون‌های جایگزیده تولید می‌شوند که تحول زمانی چگالی آن‌ها، n ، با معادله پیوستگی داده می‌شود.



شکل ۴-۱: شماتیکی از یک لایه نقاط کوانتومی کلئیدی. با جذب فوتون توسط نقاط کوانتومی، اکسیتون‌های جایگزیده‌ای تولید می‌گردند که یا با تابش و رفتن به حالت پایه، و یا با رسیدن به مرز از طریق فرآیند پخش، جمعیت آن‌ها کاهش می‌یابد.

اگر چگالی اکسیتون‌ها ناچیز و محیطی که در آن اکسیتون‌ها پخش می‌شوند همگن باشد، می‌توان ضریب پخش را مستقل از چگالی و مکان اکسیتون در لایه، در نظر گرفت. یعنی همانطور که در فصل قبل گفته شد، $D(n,x,t) = D(t)$ می‌شود که D همان ضریب پخش است. بدین ترتیب معادله پیوستگی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \frac{n(x,t)}{\tau} + G(x,t) - kn^2 - k'n^3 + \dots \quad (1-4)$$

که در اینجا $\frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2}$ جمله مربوط به تراورد، $\frac{n(x,t)}{\tau}$ جمله مربوط به رفتن به حالت پایه است، جملات مراتب بالاتر نیز به این دلیل که چگالی اکسیتون‌ها ناچیزند و همچنین احتمال رخ دادن فرایندهای با مراتب بالاتر کمتر است (یعنی k و k' کوچک هستند)، نادیده گرفته می‌شوند. همچنین $G(x,t)$ یک پالس گاوسی با پهنای $\sigma_t = 0.1 \text{ ns}$ است که مطابق رابطه ۴-۲ به نمونه تابیده می‌شود.

$$G(x,t) = \frac{G_0}{\sqrt{2\pi\sigma_t}} \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma_t^2}\right) \times \alpha \exp(-\alpha x) \quad (2-4)$$

که در آن G_0 قدرت پالس لیزر و α ضریب جذب است و در سراسر این کار ثابت و $\alpha = 0.05 \text{ nm}^{-1}$ در نظر گرفته شده است.

همانطور که در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود، تابش از سمت چپ نمونه ($x = 0$) بر نمونه تابانده می‌شود. در سمت راست نمونه ($x = L$) سه نوع شرایط مرزی حکمفرماست. شرط مرزی خاموشی کامل (pq) که مطابق رابطه زیر است:

$$n(L, t) = 0 \quad (3-4)$$

این شرط بدین معنی است که وقتی اکسیتون‌ها به مرز $x = L$ می‌رسند، تماماً از بین می‌روند. یعنی اکسیتون‌ها به صورت غیرتابشی به حالت پایه رفته و یا اینکه به الکترون-حفره آزاد تفکیک خواهند شد و یکی از بارها (الکترون یا حفره) به زیرلایه منتقل می‌شود. به عنوان مثال، در یک سلول خورشیدی وقتی اکسیتون به فصل مشترک بین زیرلایه و ماده اکسیتونی می‌رسد، به یک جفت الکترون و حفره آزاد تفکیک می‌شود. شرط مرزی که در آن هیچ خاموشی اتفاق نمی‌افتد (nq) برابر با رابطه ۴-۴ می‌باشد:

$$\frac{\partial n(L, t)}{\partial x} = 0 \quad (4-4)$$

این شرط بدین معناست که مرز $x = L$ هیچ تأثیری در از بین رفتن اکسیتون‌ها ندارد، یعنی تنها عامل از بین رفتن اکسیتون‌ها، رفتن به حالت پایه است. شرط مرزی سوم به خاموشی ناکامل (iq) معروف است که برابر با رابطه ۴-۵ می‌باشد:

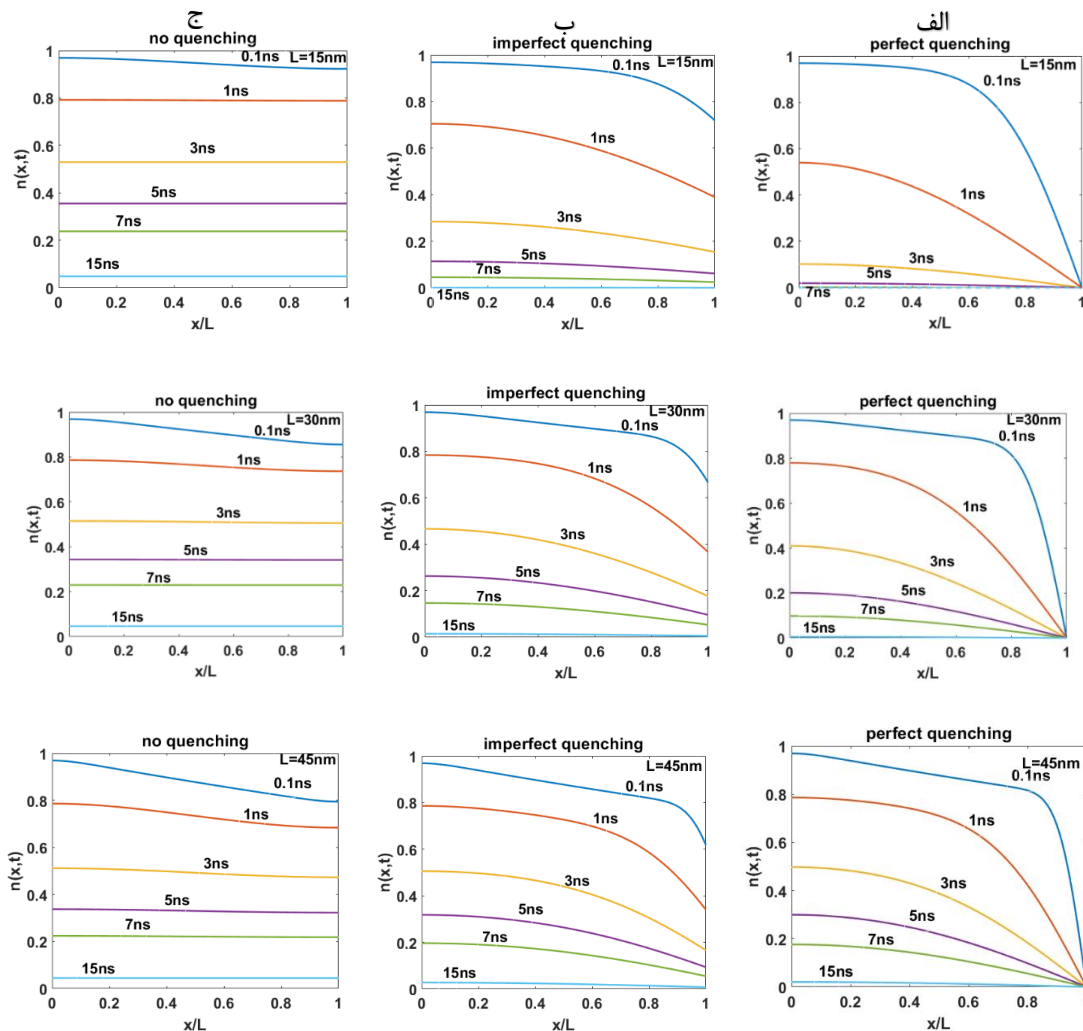
$$D \frac{\partial n(L, t)}{\partial x} = k_q n \quad (5-4)$$

همانطور که در فصل قبلی گفته شد، k_q ثابت نرخ خاموشی سطح است. وقتی k_q خیلی کوچک باشد، شار پخشی در فصل مشترک تقریباً صفر می‌شود و این همان شرایط بدون خاموشی است و وقتی k_q خیلی

بزرگ است، جمعیت اکسیتون‌ها در مرز $x = L$ به طور موثری صفر است و شرایط خاموشی کامل حکمفرماست. در ادامه به حل معادله پیوستگی با ضریب پخش ثابت (تعادلی)، لزوم در نظر گرفتن دینامیک غیر تعادلی، بررسی ضریب پخش در حالت غیرتعادلی، حل معادله پیوستگی با ضریب پخش وابسته به زمان و مقایسه مدل با داده‌های تجربی پرداخته خواهد شد.

۲-۴: بررسی توزیع فضایی و تحول زمانی اکسیتون‌های تعادلی در لایه‌های نقاط کوانتومی

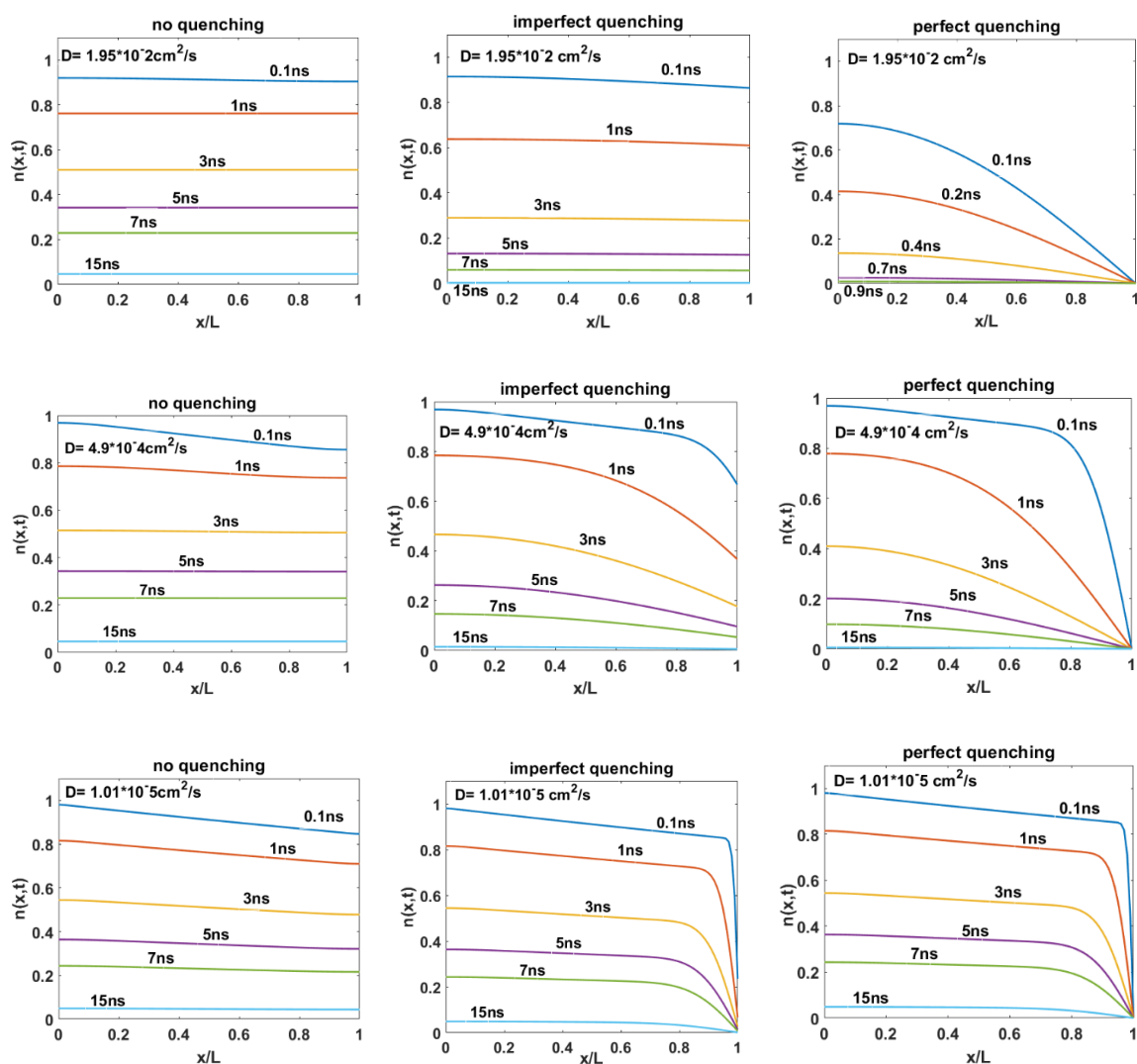
همانطور که در شکل ۲-۴ دیده می‌شود، نمودار افت جمعیت اکسیتون در ضخامت ۱۵، ۳۰ و ۴۵ نانومتر (معمولاً این ضخامت‌ها در کارهای تجربی [۴۶ و ۵۴ و ۵۵] مورد استفاده قرار گرفته‌اند.) لایه برای سه شرط مرزی مختلف در زمان‌های مختلفی بررسی شده است. در هر سه قسمت، ضریب پخش مستقل از زمان $k_q = 6 \text{ nm/ns}$ و $\tau = 5 \text{ ns}$ ، $4/9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ می‌باشد [۴۶]. در شکل ۲-۴ الف)، افت چگالی اکسیتون نسبت به دو حالت دیگر بیشتر است زیرا در این حالت اکسیتون‌ها نه تنها از طریق رفتن به حالت پایه، بلکه از طریق رفتن به مرزها نیز کاملاً نابود می‌گردند، در صورتی که در شکل ۲-۴ ج)، اکسیتون‌ها فقط از طریق رفتن به حالت پایه، نابود می‌شوند. شکل ۲-۴ ب) هم نشان دهنده کاهش جمعیت اکسیتون با نرخی به نام k_q است که فصل قبل راجع به آن صحبت شد. وقتی k_q بسیار کوچک باشد، آنگاه شار پخشی در فصل مشترک تقریباً صفر خواهد بود و شرایط مرزی بدون نابودی حاکم خواهد شد ولی وقتی k_q بزرگ باشد، جمعیت اکسیتون‌ها در مرز لایه و زیرلایه صفر خواهد شد و بنابراین شرایط خاموشی کامل حاکم خواهد شد. لازم به ذکر است که برای مقایسه بهتر ضخامت‌های مختلف با یکدیگر، کمیت x که بیانگر مکان است نسبت به L (ضخامت) بهنجار شده است.



شکل ۴-۲: توزیع فضایی و زمانی اکسیژن در ضخامت ۱۵، ۳۰ و ۴۵ نانومتر لایه با طول عمر ۵ نانو ثانیه در زمان‌های مختلف تحت سه شرط مرزی خاموشی کامل و ناکامل و بدون خاموشی

همانطور که در شکل ۴-۲ مشاهده می‌شود، با افزایش ضخامت در هر شرط مرزی، زمان بیشتری طول می‌کشد تا اینکه اکسیژن‌ها به مرز برسند و در نتیجه اثرات خاموشی در مرز دیرتر ظهور کرده‌است و بنابراین نمودارها با افت کمتری همراه هستند. البته این امر در نمودارهای مربوط به شرط مرزی nq دیده نمی‌شود. همچنین در حالت بدون خاموشی و در زمان‌های کوچک، با افزایش ضخامت نمودار کمی شیب‌دار می‌شود، علت این امر این است که از آنجا که تابش از سمت چپ بر نمونه فرود می‌آید، اکسیژن‌ها در ابتدای کار با احتمال بیشتر در سمت چپ نمونه تولید می‌شوند، با افزایش ضخامت در زمان‌های کوچک،

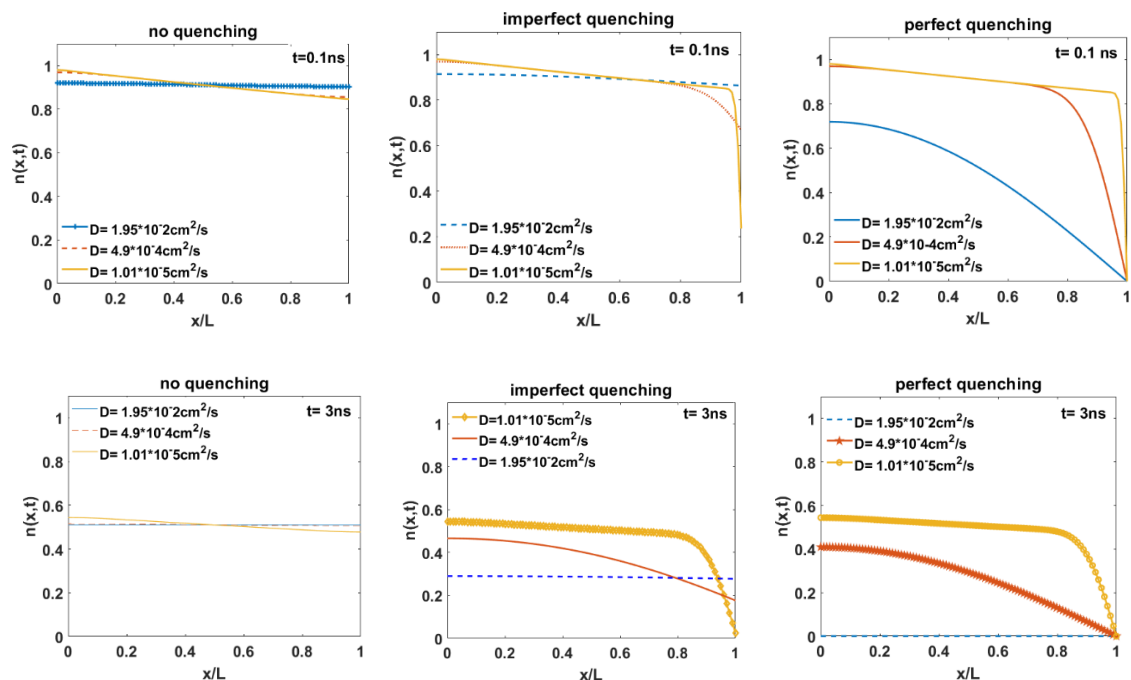
اکسیتون‌ها دیرتر به مرز خواهند رسید و همچنین چون فرصت لازم را برای رفتن به مرز و پخش شدن ندارند، نمودار کمی شیبدار می‌شود که این بدین معنی است که توزیع اکسیتون‌ها در نمونه غیر یکنواخت است. برای بررسی اثر سرعت پخش بر تحول اکسیتون‌ها، نمودار تحول زمانی و فضایی اکسیتون‌ها در ضخامت ۳۰ نانومتر و زمان‌های مختلف برای ضرایب پخش ثابت مختلف و شرایط مرزی خاموشی کامل، ناکامل و بدون خاموشی در شکل ۳-۴ آورده شده است.

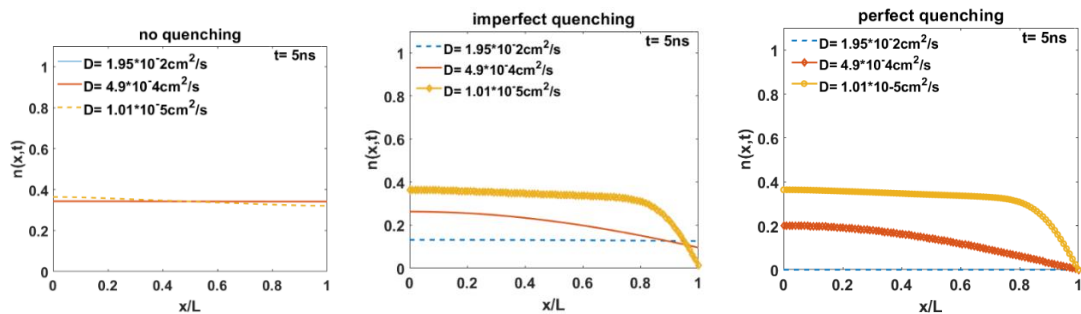


شکل ۳-۴: نمودار افت جمعیت اکسیتون در ضخامت ۳۰ نانومتر و زمان‌های مختلف برای ضرایب پخش مختلف، برای سه شرایط مرزی خاموشی کامل، ناکامل و بدون خاموشی. طول عمر اکسیتون ۵ نانوثانیه در نظر گرفته شده است.

همانطور که در شکل ۳-۴ دیده می‌شود، کاهش ضریب پخش در شرایط مرزی نابودی کامل، باعث می‌شود زمانی که اکسیژن‌ها برای رسیدن به مرز صرف می‌کنند افزایش یابد و در نتیجه دیرتر به مرز برسند و در نتیجه نمودارهای مربوط به ضریب پخش کمتر دیرتر شروع به افت می‌کنند، ولی در نمودارهای مربوط به شرایط مرزی بدون نابودی تغییر چندانی در شیب نمودارها مشاهده نمی‌شود، این بدان علت است که زود رسیدن یا دیر رسیدن اکسیژن‌ها به مرز، هیچ تاثیری در کاهش جمعیت آن‌ها ندارد، زیرا تنها عامل از بین رفتن اکسیژن‌ها رفتن به حالت پایه‌شان است، البته در ضرایب پخش کوچکتر و زمان‌های کوچکتر، به این علت که اکسیژن‌ها فرصت لازم برای پخش در لایه را ندارند، نمودار کمی شیبدار است که به این معنی است که توزیع ذرات غیریکنواخت است. این در حالی است که در ضرایب پخش بزرگتر، ذرات بسیار سریع در سراسر لایه پخش شده و حتی در زمان‌های کوچک نیز توزیع یکنواختی در لایه ایجاد شده‌است. اما در زمان‌های بزرگ، اکسیژن‌ها فرصت لازم برای توزیع در لایه را دارند و در نتیجه مستقل از اندازه ضریب پخش، توزیع ذرات یکنواخت و نمودارهای چگالی بدون شیب است. همانطور که در نمودارهای مربوط به حالت خاموشی ناکامل دیده می‌شود، در ضریب پخش بسیار بزرگ، منحنی‌ها به جز در زمان‌های اولیه، شیب آنچنانی ندارند، زیرا در این حالت، شرط مرزی ترکیبی از دو جمله k_q و D است که جمله ضریب پخش (به نوعی نشان دهنده توزیع اکسیژن‌ها در نمونه است) بر جمله خاموشی غلبه دارد و در نتیجه شاهد توزیع یکنواختی از اکسیژن‌ها در نمونه هستیم. به عبارت دیگر همانطور که در فصل سوم گفته شد، طبق رابطه ۳-۷، عدد دامکهلر نشان دهنده نسبت نرخ خاموشی فصل مشترک و نرخ ترابرد است و همانطور که در شکل ۳-۴ ضریب پخش کاهش می‌یابد، مقدار این پارامتر افزایش یافته و به ترتیب برابر با $92/30 \times 10^{-3}$ ، $3/67$ و $178/21$ می‌باشد. این بدین معنی است که در حالتی که بیشترین ضریب پخش موجود است، نرخ ترابرد اکسیژن‌ها $10^{+3} \times 92/30$ برابر سریعتر از نرخ خاموشی اکسیژن‌ها در فصل مشترک است، یا به عبارتی دیگر کمترین نرخ خاموشی را برای این مورد شاهد هستیم و این بدان معنی است که نمودارها

نزدیک به حالت nq است ولی برای دو ضریب پخش دیگر اینگونه نیست و با کاهش ضریب پخش، نمودارها نزدیک به حالت pq می‌شوند. همچنین نمودارهای مربوط به هر سه شرایط مرزی در ضرایب پخش کوچک، فقط در نزدیکی مرز باهم تفاوت دارند، این بدان علت است که چون ضریب پخش خیلی کوچک است، اکسیتون‌ها، چندان به مرز نمی‌رسند و فقط آن‌هایی که از ابتدا نزدیکی مرز تولید شده‌اند امکان خاموشی در مرز را دارند، اما برای حالتی که ضریب پخش بزرگ است، رسیدن به مرز امکان‌پذیر است و بنابراین رسیدن به مرز و نابودی از طریق خاموشی، یک عامل مهم و تعیین کننده در افت جمعیت اکسیتون‌ها محسوب می‌شود. برای بررسی بهتر این موضوع، نمودار افت جمعیت اکسیتون‌ها در ضخامت خاص (30 نانومتر) و زمان خاص برای ضرایب پخش مختلف، تحت هر سه شرایط مرزی در شکل ۴-۴ مورد بررسی قرار گرفته است. در زمان‌هایی از مرتبه $0/1$ نانوثانیه واضح است که عامل اصلی افت جمعیت اکسیتون‌ها رسیدن به مرز است، زیرا طول عمر اکسیتون‌ها بسیار بزرگتر از زمانی است که در نظر گرفته شده است. حال همانطور که انتظار می‌رود، هرچه ضریب پخش بزرگتر باشد، اکسیتون‌ها سریعتر به مرز خواهند رسید و با توجه به شرایط مرزی، می‌توان راجع به افت چگالی اکسیتونی بحث کرد.





شکل ۴-۴: نمودار افت جمعیت اکسیتون در ضخامت ۳۰ نانومتر و زمان‌های خاص (۰/۱، ۳، ۵ و ۷ نانوثانیه) برای ضرایب پخش مختلف تحت سه شرط مرزی خاموشی کامل، ناکامل و بدون خاموشی. طول عمر اکسیتون‌ها در همه موارد ۵ نانوثانیه در نظر گرفته شده است.

همانطور که در شکل ۴-۴ مشاهده می‌شود، در زمان‌های اولیه مثل ۰/۱ نانوثانیه، که اکسیتون‌های تولید شده شروع به پخش در نمونه کرده‌اند، با توجه به شرایط مرزی مختلف، شاهد تفاوت در افت جمعیت هستیم. مثلاً برای حالت خاموشی کامل، در ضریب پخش بیشتر ($D = 1/95 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$) افت نمودار نسبت به دو ضریب پخش دیگر بیشتر است که این پیامد به ترتیب برای حالت خاموشی ناکامل و بدون نابودی، کمتر ملموس است، زیرا اثرات خاموشی مرز کم‌رنگ‌تر می‌شود. همانطور که زمان افزایش می‌یابد سطح تمام نمودارها پایین می‌آید زیرا اکسیتون‌ها با گذشت زمان (رسیدن به مرز و رفتن به حالت پایه) در حال از بین رفتن هستند. با افزایش بازه زمانی شاهد فاصله گرفتن منحنی‌های مربوط به ضرایب پخش مختلف برای دو مورد خاموشی کامل و سپس ناکامل هستیم، ولی در نمودارهای مربوط به مورد بدون خاموشی تغییر چندانی ملاحظه نمی‌شود و تمام منحنی‌های مربوط به ضرایب پخش مختلف برهم منطبق هستند، زیرا در این مورد، روند رسیدن به مرز، هیچ تأثیری در تغییر جمعیت اکسیتون‌ها ندارد، ولی همانطور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان، منحنی‌های جمعیت اکسیتون افت پیدا کرده‌اند که ناشی از رفتن اکسیتون‌ها به حالت پایه است. در موارد نابودی کامل و ناکامل به این علت که دو فاکتور رفتن به حالت پایه و رسیدن به مرزها، در تغییر جمعیت اکسیتون‌ها نقش دارد، پس تغییر ضریب پخش در این موارد

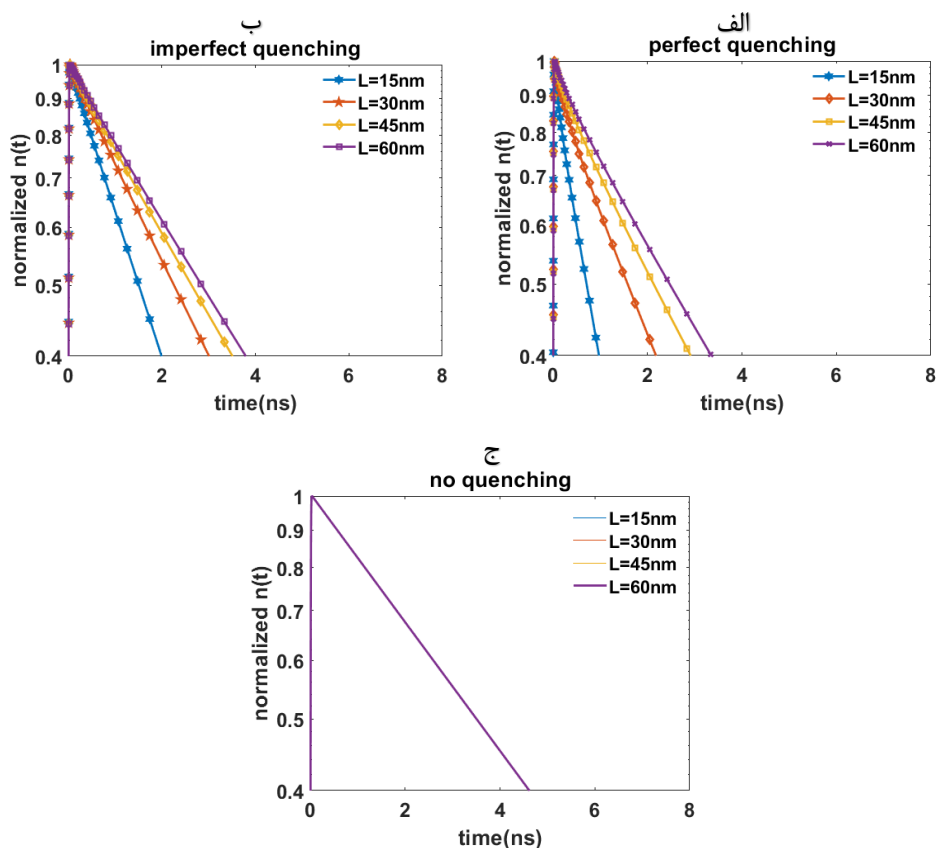
باعث تغییر در سرعت رسیدن اکسیتون‌ها به مرز می‌شود و بنابراین منحنی‌ها در ضرایب پخش مختلف برهم منطبق نیستند.

۳-۴: بررسی افت نورتابی اکسیتون تعادلی در لایه‌های نقاط کوانتومی برای سه شرط خاموشی

کامل و ناکامل و بدون خاموشی

در شکل ۴-۵، نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در ضخامت‌های مختلف برای سه شرط مرزی مختلف در ضریب پخش ثابت، نمایش داده شده است. در تمامی این اشکال ضریب پخش مستقل از زمان

$k_q = 6 \text{ nm/ns}$ و شعاع فورستر 2 nm می‌باشد.



شکل ۴-۵: نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در ضخامت‌های مختلف، تحت سه شرط مرزی متفاوت (الف) خاموشی کامل (ب) خاموشی ناکامل و (ج) بدون خاموشی در ضریب پخش ثابت $49 \text{ nm}^2/\text{ns}$

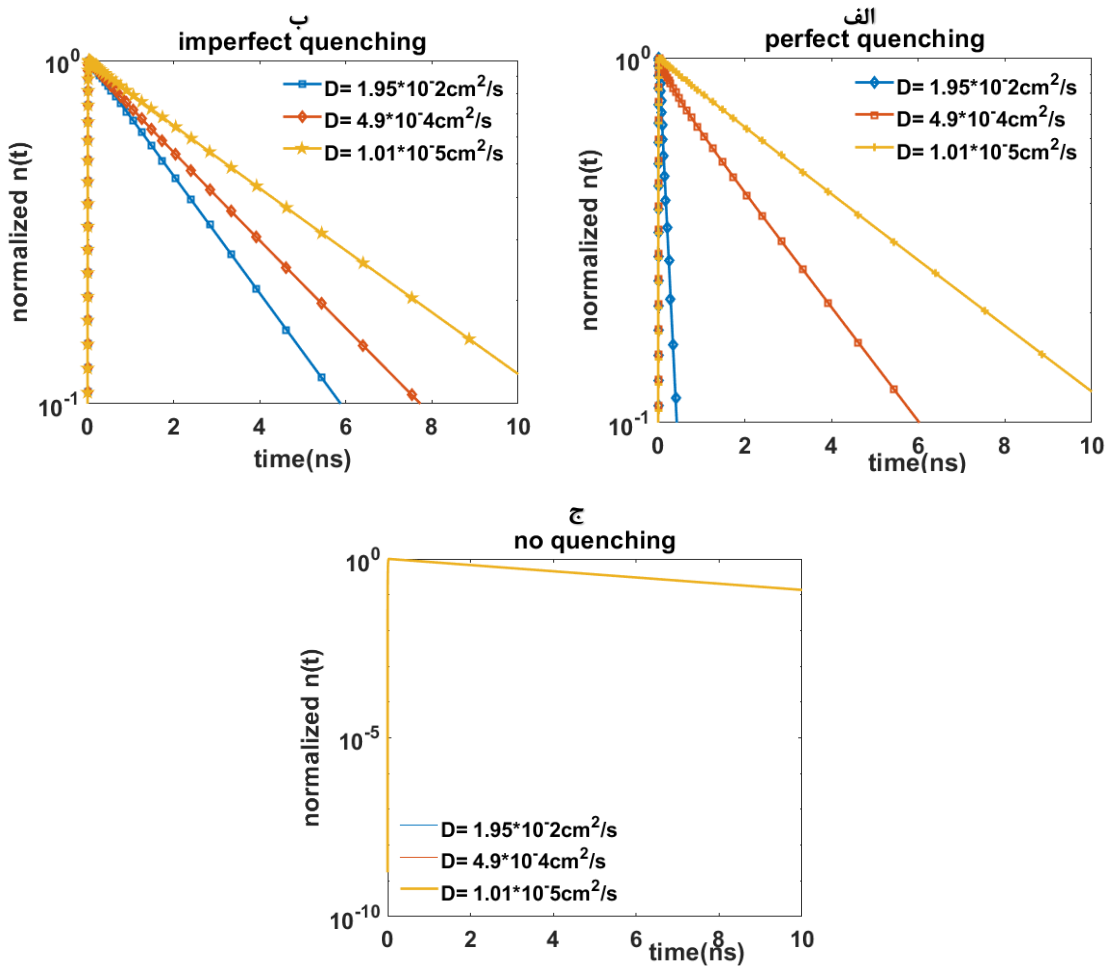
همانطور که در شکل ۴-۵ (الف) دیده می‌شود، افت جمعیت اکسیتون در یک ضخامت خاص در این حالت نسبت به قسمت‌های (ب) و (ج) بیشتر است، زیرا همانطور که گفته شد، شرایط مرزی نابودی کامل حکمفرماست. همچنین افت جمعیت در ضخامت‌های کمتر بیشتر است، زیرا اکسیتون‌ها در ضخامت‌های کمتر، مسافت کمتری را برای رسیدن به مرز طی می‌کنند، پس بنابراین نسبت به ضخامت‌های بالاتر، سریعتر نابود خواهند شد. در شکل ۴-۵ (ج) تمامی نمودارها در ضخامت‌های مختلف بر یکدیگر منطبق هستند و تغییر ضخامت هیچ تأثیری بر افت جمعیت اکسیتون‌ها ندارد. این بدان علت است که همانطور که گفته شد در شرایط بدون نابودی، دلیل از بین رفتن اکسیتون‌ها فقط رفتن به حالت پایه است و افت جمعیت را می‌توان به صورت ساده با عبارت زیر توصیف نمود:

$$n = n_0 \exp(-t/\tau) \quad (۴-۶)$$

بررسی ساده شکل ۴-۵ (ج) نشان می‌دهد که شیب خط، همانطور که انتظار می‌رود، معادل طول عمر ۵ نانوثانیه است. همانطور که در نمودارهای قبلی صحبت شد، در شکل ۴-۶ نیز در حالت نابودی کامل، افت جمعیت اکسیتون در ضریب پخش بزرگتر نسبت به دو حالت دیگر، بیشتر است و این به علت از بین رفتن اکسیتون‌ها در مرز می‌باشد. همچنین در حالتی که امکان خاموشی در مرز وجود ندارد، همه نمودارها، صرف نظر از مقدار ضریب پخش، بر روی هم منطبق هستند که مهم نبودن جمله مربوط به پخش در معادله پیوستگی و در نتیجه درستی معادله ۴-۶ را نشان می‌دهد. البته همان‌طور که در شکل‌های ۴-۲ و ۴-۳ مشاهده شد حتی در حالتی که خاموشی در مرز وجود ندارد (nq)، مقدار ضریب پخش بر چگونگی توزیع فضایی حامل‌های بار موثر است. اما اگر صرفاً به دنبال میزان افت چگالی کل (یعنی $n(t)$) باشیم، مقدار ضریب پخش در حالت nq تعیین کننده نخواهد بود. لازم به ذکر است که $n(t)$ به صورت زیر تعریف شده و تمام شکل‌های ۴-۶ بعد از حل عددی معادله پیوستگی و به دست آمدن جواب به صورت $n(x,t)$ با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده‌اند.

$$n = \frac{1}{L} \int_0^L n(x, t) dx \quad (7-4)$$

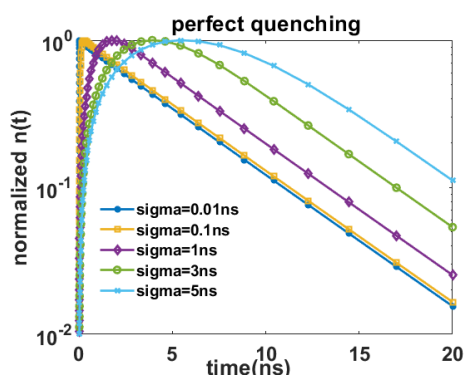
در شکل ۴-۶ نمودار افت جمعیت اکسیتون‌ها بر حسب زمان در یک ضخامت خاص و ضرایب پخش مختلفی برای سه شرایط مرزی مختلف ترسیم شده است. در تمامی نمودارها، $\tau = 5 \text{ ns}$ ، $k_q = 6 \text{ nm/ns}$ و ضخامت نمونه 30 nm می‌باشد.



شکل ۴-۶: نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در ضخامت 30 nm ، تحت سه شرط مرزی متفاوت (الف) خاموشی کامل (ب) خاموشی ناکامل و (ج) بدون خاموشی، در ضرایب پخش مختلف.

۴-۳-۱: بررسی اثر تغییرات σ_t بر روی روند تولید و کاهش جمعیت اکسیتون در طول زمان

همانطور که در شکل ۴-۷ دیده می‌شود مقادیر مختلف σ_t بر روی یک مورد دلخواه مثل نمودار افت جمعیت اکسیتون در طول زمان در حالت نابودی کامل برای لایه‌ای با ضخامت ۳۰ نانومتر و ضریب پخش ثابت $1/0.5 \text{ nm}^2/\text{ns}$ اعمال شده است. همانطور که در بخش‌های قبل گفته شد، σ_t نشان دهنده پهنای پالس گاوسی تابشی به نمونه است، با افزایش σ_t ، پهنای زمانی پالس تابیده شده افزایش خواهد یافت و در نتیجه زمان تولید اکسیتون افزایش یافته و به تبع آن، زمانی که اکسیتون‌ها شروع به از بین رفتن می‌کنند به تعویق خواهد افتاد و در نتیجه جمعیت اکسیتون‌ها در زمان‌های بزرگتری افت پیدا می‌کند.

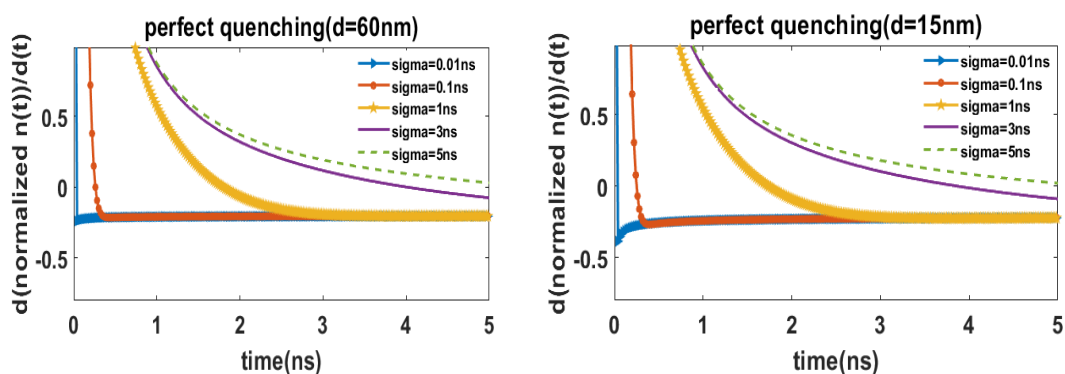


شکل ۴-۷: بررسی تأثیر تغییرات σ_t بر روی نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در لایه‌ای با ضخامت ۳۰ نانومتر و شرایط مرزی خاموشی کامل در ضریب پخش ثابت $1/0.5 \text{ nm}^2/\text{ns}$. طول عمر اکسیتون‌ها ۵ نانوثانیه است.

۴-۳-۲: بررسی اثر تغییرات σ_t بر روی روند مشتق زمانی جمعیت اکسیتون در طول زمان

همانطور که در شکل ۴-۸ مشاهده می‌شود، تغییرات زمانی جمعیت اکسیتون در یک بازه زمانی مشخص، برای مقادیر مختلف σ_t و دو ضخامت ۱۵ و ۶۰ نانومتر در ضریب پخش ثابت $1/0.5 \text{ nm}^2/\text{ns}$ در حالت نابودی کامل بررسی شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، در ابتدا مقادیر تغییرات جمعیت مثبت هستند یا به عبارتی شیب نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان مثبت است، زیرا در ابتدای بازه زمانی، جمله تولید در معادله پیوستگی نقش پررنگی دارد و برای σ_t های بزرگتر، این جمله بزرگتر و در نتیجه نمودارهای

با σ_t های بزرگتر دیرتر افت پیدا خواهند کرد، زیرا σ_t مربوط به پهنای پالس تابیده شده است و با افزایش این مقدار، زمانی که پالس تابیده می‌شود، بزرگتر است و بنابراین شیب مثبت است. در توجیه قسمتی که شیب منفی شده است می‌توان گفت چون بعد از تولید شدن اکسیتون‌ها، جمله $-\frac{n(x,t)}{\tau}$ که مربوط به از بین رفتن اکسیتون‌ها از طریق رفتن به حالت پایه است، نقش خود را در معادله پیوستگی ایفا خواهد کرد و اثر جمله تولید که در حقیقت یک پالس گاوسی است کمرنگ می‌شود و بنابراین شیب منفی است. اما همانطور که مشاهده می‌شود، تمامی نمودارها به یک مقدار خاص همگرا می‌شوند که آن مقدار برابر با $1/5$ است که نرخ از بین رفتن اکسیتون از طریق طول عمر آن‌ها که برابر با 5 نانوثانیه می‌باشد، است. چون حالتی که در نظر گرفته شده است مربوط به خاموشی کامل است، بنابراین اثرات خاموشی مرز در کاهش جمعیت اکسیتون‌ها مهم است و بنابراین این عدد دقیقاً برابر با $1/5$ نیست بلکه مقداری کمتر است. یعنی طول عمر مؤثر اکسیتون‌ها که حاصل از بین رفتن اکسیتون‌ها از طریق رسیدن به مرز و رفتن به حالت پایه است، کمتر از 5 و در نتیجه کل کسر با اعمال علامت منفی کوچکتر از $1/5$ می‌شود. همانطور که در شکل ۴-۸ ملاحظه می‌شود، این مقدار برای ضخامت‌های بیشتر به $1/5$ نزدیکتر است، زیرا در ضخامت‌های بیشتر، اکسیتون‌ها چندان نمی‌توانند خود را به مرز برسانند و بنابراین رفتن به حالت پایه اکسیتون‌ها از طریق طول عمر ذاتیشان، نقش پررنگ‌تری دارد.



شکل ۴-۸: تأثیر تغییرات σ_t بر روی نمودار شیب افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در نمونه‌ای با ضخامت‌های 15 و 60 نانومتری و شرایط مرزی خاموشی کامل در ضریب پخش ثابت $1/0.5 \text{ nm}^2/\text{ns}$. طول عمر اکسیتون‌ها 5 نانوثانیه است.

۴-۴: شبیه سازی و بررسی جمعیت اکسیتون در ضریب پخش وابسته به زمان

همانطور که قبلا گفته شد به دلیل ناهمگنی در اندازه نقاط کوانتومی و نیز ناهمگنی در طول رشته‌های کلوئیدی، ترابرد اکسیتون‌ها در لایه نقاط کوانتومی به صورت غیر همدوس می‌باشد. مطابق نظریه فورستر، اکسیتون‌ها با نرخ زیر که در رابطه ۲-۴۰ نیز آمده است، از یک جایگاه جایگزیده با انرژی ε_d ، به یک جایگاه همسایه با انرژی ε_a ، جابه‌جا می‌شوند [۹].

$$v(\varepsilon_d \rightarrow \varepsilon_a) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_F}{R} \right)^6 \times \begin{cases} 1 & \varepsilon_d > \varepsilon_a \\ \exp\left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_a}{kT}\right) & \varepsilon_d < \varepsilon_a \end{cases} \quad (۸-۴)$$

در این رابطه R_F شعاع فورستر است که اندازه آن با همپوشانی طیف تابش و جذب نقاط کوانتومی دهنده و گیرنده تعیین می‌شود [۴۷] و R نیز فاصله بین نقاط کوانتومی دهنده و گیرنده است. به عنوان یک نتیجه از نرخ فورستر، به دلیل وجود جایگاه‌های با انرژی متفاوت، اکسیتون‌های تولید شده در محیط بی‌نظم با گذشت زمان به سوی حالت تعادل حرکت کرده و به سمت سطوح با انرژی کمتر واهلیده می‌شوند. این امر به نوبه خود باعث می‌شود که با گذشت زمان اکسیتون‌ها در سطوح انرژی عمیق‌تری جایگزیده شده و ضریب پخش رفته رفته کاهش یابد. به عبارت دیگر در اینجا ما با یک مسئله غیر تعادلی مواجه هستیم. اخیرا آکسلرد و همکارانش، در پژوهشی به صورت تجربی نیز نشان دادند که پخش در لایه‌های کلوئیدی وابسته به زمان بوده و این وابستگی به صورت $D \propto t^{\alpha-1}$ ، $\alpha < 1$ قابل بیان است [۵].

برای در نظر گرفتن این نکته در مدل‌سازی، اخیرا لی و همکارانش برای برازش داده‌های تجربی از یک ضریب پخش وابسته به زمان به صورت $D(t) = D_0[1 + k \times \exp(-t/\tau_R)]$ استفاده کردند [۴۶] که در این رابطه $D(t)$ به صورت نمایی با ثابت زمانی τ_R افت می‌کند و به مقدار ثابت D_0 می‌رسد. k نیز مقدار ضریب پخش در زمان اولیه را تعیین می‌کند. باید توجه داشت که گرچه در این رابطه ضریب پخش وابسته به زمان است اما با داده‌های تجربی گروه آکسلرد در مورد تابعیت توانی ضریب پخش به زمان همخوانی

ندارد. اخیراً در پژوهشی [۹] با استفاده از نرخ فورستر داده شده در معادله ۴-۷، عبارتی تئوری برای تمام زمان‌ها به دست آورده شده است که اولاً وابسته به شعاع فورستر و دما بوده و ثانیاً در زمان‌های کوچک به صورت توانی طبق رابطه زیر درمی‌آید (در تطابق با مشاهده تجربی گروه آکسلرد [۵]) و در زمان‌های بزرگتر به یک مقدار تعادلی میل می‌کند.

$$D(R_F, T, t) \propto F(R_F, T) \times t^{-\frac{2}{3}} \quad (9-4)$$

مطابق داده‌های تجربی [۵]، توزیع جایگاه‌های انرژی در یک لایه نقطه کوانتومی کلئیدی به صورت گاوسی بوده و با پهنای تقریبی σ_ε به صورت $g(\varepsilon) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp(-\varepsilon^2/2\sigma_\varepsilon^2)$ قابل توصیف است که در آن $N \sim 1nm^{-3}$ چگالی کل حالات است. در پژوهش حاضر، با فرض توزیع گاوسی برای انرژی جایگاه‌های جایگزیده خلاصه‌ای از روابط لازم برای محاسبه ضریب پخش وابسته به زمان (غیر تعادلی و تعادلی) ارائه می‌شود و سپس وابستگی ضریب پخش به کمیت‌هایی مانند زمان، دما و شعاع فورستر مورد بحث قرار خواهد گرفت. در بخش‌های بعد از این ضریب پخش وابسته به زمان در معادله پیوستگی استفاده خواهد شد.

همانطور که می‌دانیم مطابق تعاریف ارائه شده در فصول قبل، ضریب پخش با عبارت زیر داده می‌شود:

$$D \approx R_{\varepsilon_{tr}}^2 / \langle t \rangle \quad (10-4)$$

که t میانگین زمانیست که اکسیتون قبل از رسیدن به سطح انرژی TE می‌گذراند و $R_{\varepsilon_{tr}}$ فاصله‌ایست که با سطح TE دارد. مقدار میانگین زمان طبق رابطه زیر داده می‌شود.

$$\langle t \rangle = \tau \left(\frac{R_{\varepsilon_{tr}}}{R_F} \right)^6 \frac{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} \exp\left(\frac{\varepsilon_{tr} - \varepsilon}{k_B T}\right) g(\varepsilon) f'[\varepsilon, \varepsilon_m(\tau)] d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f'[\varepsilon, \varepsilon_m(\tau)] d\varepsilon} \quad (11-4)$$

با ساده سازی صورت رابطه ۱۱-۴ بدین صورت که $f' = 1 - f$ به $\exp\left(\frac{\varepsilon_{tr}-\varepsilon}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\varepsilon_{tr}-\varepsilon-\varepsilon_m+\varepsilon_m}{k_B T}\right)$ رابطه زیر خواهیم رسید:

$$\exp\left(\frac{\varepsilon_{tr}-\varepsilon_m}{k_B T}\right) \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} \exp\left(\frac{\varepsilon_m-\varepsilon}{k_B T}\right) g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_m) d\varepsilon \quad (12-4)$$

با ساده سازی رابطه ۱۲-۴ بدین صورت که $f' = 1 - f$ می باشد، به رابطه زیر خواهیم رسید.

$$\exp\left(\frac{\varepsilon_{tr}-\varepsilon_m}{k_B T}\right) \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_m) d\varepsilon \quad (13-4)$$

در محاسبه ضریب پخش کمیتی ثابت از مرتبه ۱ تعریف شده است که θ نام دارد و مطابق رابطه زیر است.

$$\theta = t \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_F}{R_{\varepsilon_{tr}}}\right)^6 \exp\left[-\frac{\varepsilon_{tr}-\varepsilon_m(t)}{k_B T}\right] \quad (14-4)$$

با استفاده از رابطه ۱۴-۴ و همچنین ساده نویسی به صورت $N' = \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) d\varepsilon$ و $n' = \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_m) d\varepsilon$ معادله ۱۳-۴ به شکل زیر درمی آید:

$$D(t) = \frac{\theta}{t} R_{\varepsilon_{tr}}^2 \frac{(N' - n')}{n'} \quad (15-4)$$

میانگین فاصله پرش به سطح TE برابر با رابطه زیر است:

$$R_{\varepsilon_{tr}} = \left[\frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^{\varepsilon_{tr}} g(\varepsilon) f'(\varepsilon, \varepsilon_F) d\varepsilon \right]^{-1/3} \quad (16-4)$$

با استفاده از رابطه ۱۶-۴، رابطه ۱۵-۴ به صورت زیر درمی آید:

$$D(t) = \frac{\theta}{t} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{-2/3} \frac{(N' - n')^{1/3}}{n'} \quad (17-4)$$

رابطه ۱۷-۴، وابستگی زمانی ضریب پخش را بیان می کند. این رابطه برای زمان های خیلی کوچک (غیرتعادلی) و خیلی بزرگ (تعادلی) به صورت روابط ۱۸-۴ و ۱۹-۴ در می آید. برای به دست آوردن ضریب

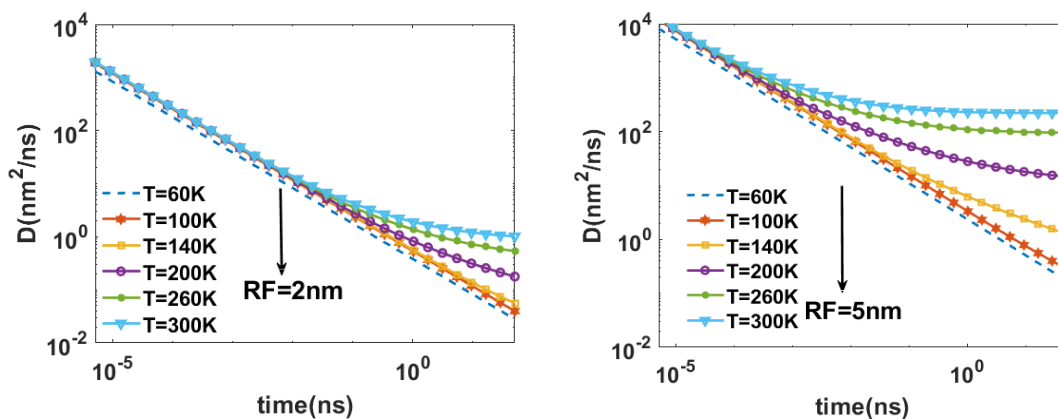
پخش وابسته به زمان در رژیم غیر تعادلی، از این واقعیت استفاده می‌شود که انرژی معیار در زمان‌های کوتاه و متوسط، زیاد است، بنابراین می‌توان نوشت: $f \approx 1$ و $1 - f \approx \exp\{[\varepsilon - \varepsilon_m(t)]/k_B T\}$. بدین ترتیب چون $\varepsilon_m(t) = \varepsilon_m(\tau) - k_B T \ln(t/\tau)$ می‌باشد، بنابراین می‌توان وابستگی زمانی ضریب پخش (فقط برای رژیم غیر تعادلی) را به دست آورد:

$$D(t) \propto (t/\tau)^{-2/3} \quad (18-4)$$

از سوی دیگر، در حالت تعادل که در آن انرژی معیار در عمق توزیع انرژی قرار می‌گیرد، $f \approx \exp\{[\varepsilon - \varepsilon_m(t)]/k_B T\}$ و $N' - n' \approx N'$ می‌باشد. نتایج این فرضیات، به یک ضریب پخش ثابت به صورت زیر می‌انجامد:

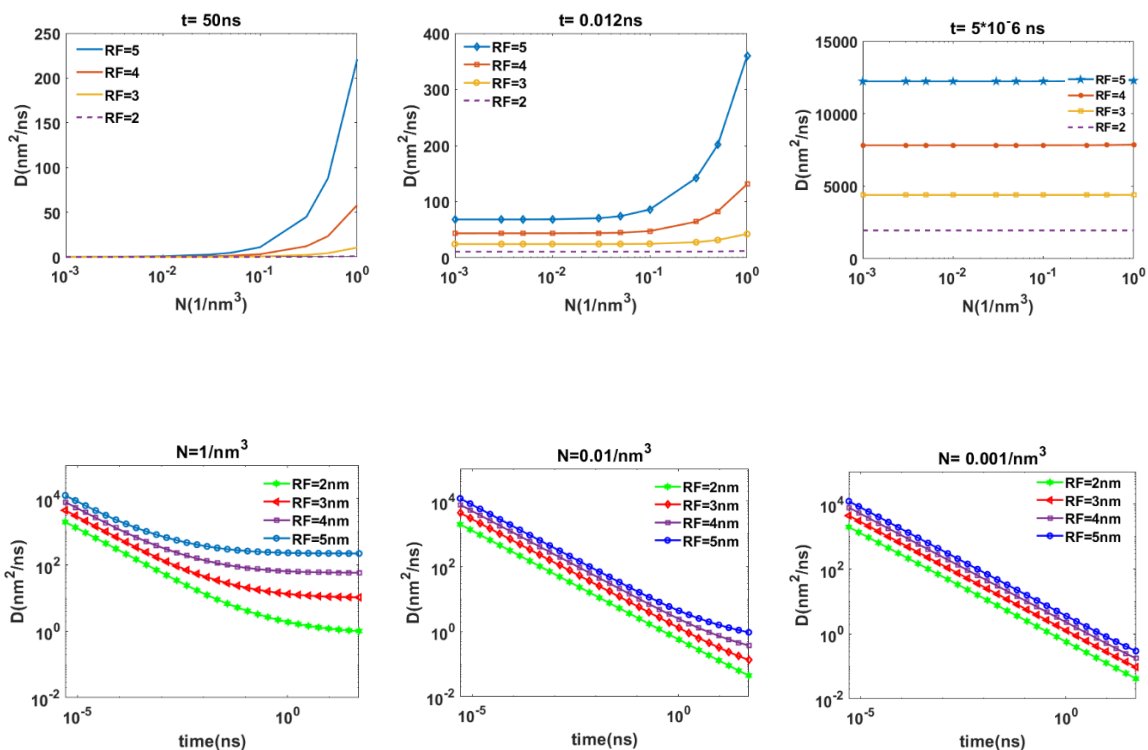
$$D(t) \propto (t/\tau)^0 \quad (19-4)$$

با فرض توزیع گاوسی برای جایگاه‌های انرژی در یک لایه نقطه کوانتومی کلئیدی با پهنای $\sigma_\varepsilon = 0.06 \text{ eV}$ و چگالی کل حالات $N \sim 1 \text{ nm}^{-3}$ ، در شکل ۹-۴ تحول زمانی ضریب پخش در دماها و شعاع‌های فورستر مختلف بررسی شدند.



شکل ۹-۴: تحول زمانی ضریب پخش در شعاع‌های فورستر (۲ و ۵ نانومتر) و دماهای مختلف (۶۰، ۱۰۰، ۱۴۰، ۲۰۰، ۲۶۰ و ۳۰۰ کلوین)

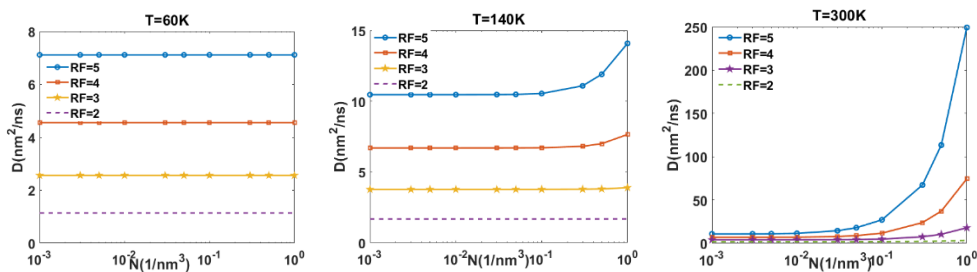
همانطور که در شکل ۴-۹ دیده می‌شود، در شعاع‌های فورستر بیشتر به دلیل همپوشانی بیشتر طیف گسیل و جذب دهنده و گیرنده، ضریب پخش بیشتر خواهد بود و در دماهای بالاتر نیز، سیستم سریعتر به تعادل خواهد رسید. همچنین در شکل ۴-۱۰، ضریب پخش در دمای ۳۰۰ کلوین و سه زمان مختلف بر حسب چگالی جایگاه‌های انرژی در شعاع‌های فورستر مختلف و زمان‌های متفاوت و ضریب پخش بر حسب زمان در شعاع‌های فورستر مختلف و سه چگالی جایگاه‌های انرژی مختلف بررسی شده‌است.



شکل ۴-۱۰: ضریب پخش در دمای ۳۰۰ کلوین بر حسب چگالی جایگاه‌های انرژی در شعاع‌های فورستر مختلف در سه زمان متفاوت. طول عمر اکسیتون‌ها ۵ نانوثانیه می‌باشد.

همانطور که در شکل ۴-۱۰ دیده می‌شود، میزان ضریب پخش در زمان‌های اولیه بسیار بالاست و بنابراین با تغییر چگالی جایگاه‌ها برای هر شعاع فورستر خاص، تغییر آنچنانی در میزان ضریب پخش مشاهده نمی‌شود، ولی با تغییر شعاع فورستر، تغییر در میزان ضریب پخش را شاهدیم که علت این امر قبلاً بیان شده است. همانطور که زمان افزایش می‌یابد، میزان ضریب پخش کاهش می‌یابد و بنابراین نمودارها به

مقادیر کمتری میل می‌کنند. در زمان‌های بالاتر، تأثیر چگالی جایگاه‌ها قابل مشاهده است، بدین صورت که با کاهش چگالی جایگاه‌ها، ضریب پخش کاهش یافته و نمودارهای با شعاع‌های فورستر مختلف به یکدیگر نزدیکتر خواهند شد، زیرا در N های کوچک اصلاً سایتی وجود ندارد که اکسیتون به آن بپرد و بنابراین بزرگ یا کوچک شدن شعاع فورستر تأثیری در نرخ پرش یا ضریب پخش نخواهد داشت، ولی با افزایش N ، اکسیتون تعداد جایگاه‌های بیشتری برای پرش در اختیار دارد و اینجاست که با تغییر شعاع فورستر، ضریب پخش نیز تغییر می‌کند بدین صورت که با شعاع‌های فورستر بزرگ‌تر امکان استفاده از جایگاه‌های ایجاد شده وجود دارد اما برای شعاع‌های کوچک‌تر، اگرچه چگالی جایگاه‌ها بیشتر شده است اما امکان پرش به آن‌ها چندان میسر نیست. یادآوری می‌گردد که شعاع فورستر میزانی از همپوشانی طیف گسیل و جذب دهنده و گیرنده است. بنابراین گرچه با افزایش N هر نقطه کوانتومی با تعداد بیشتری نقطه، همسایه خواهد شد، ولی اگر طیف گسیل و جذب دو نقطه کوانتومی همسایه، همپوشانی لازم را با هم نداشته باشد، انتقال اکسیتون بازدهی لازم را نخواهد داشت. همچنین در شکل ۴-۱۱ اثر دما بر نمودار ضریب پخش در یک زمان خاص (0.2 نانوثانیه) بر حسب چگالی جایگاه‌های انرژی در شعاع‌های فورستر مختلف بررسی شده است.



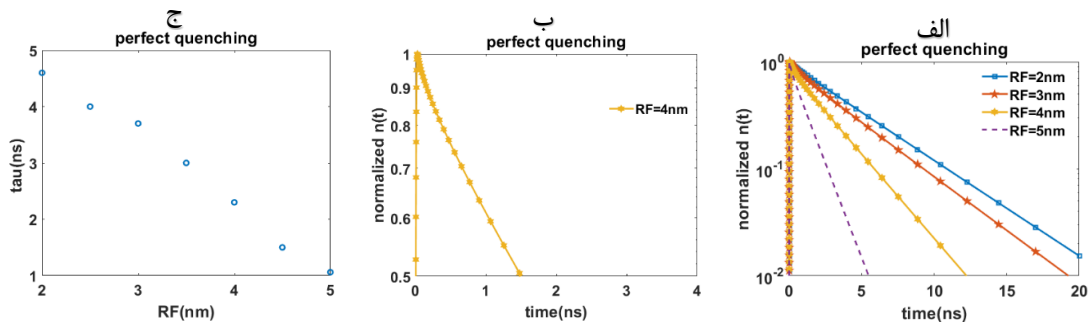
شکل ۴-۱۱: ضریب پخش در زمان 0.2 نانوثانیه بر حسب چگالی جایگاه‌های انرژی در شعاع‌های فورستر مختلف در سه دمای مختلف. طول عمر اکسیتون‌ها 5 نانوثانیه می‌باشد.

همانطور که در شکل ۴-۱۱ دیده می‌شود، در دماهای پایین، با افزایش چگالی جایگاه‌ها، تفاوتی در میزان ضریب پخش در هر شعاع فورستر خاص مشاهده نمی‌شود، زیرا اکسیتون‌ها در تله‌های عمیق انرژی گیر افتاده اند و دما آنقدر پایین است که توانایی پرش به جایگاه‌های همسایه را ندارند، ولی همانطور که دما افزایش می‌یابد، شاهد افزایش ضریب پخش به هنگام افزایش چگالی جایگاه‌ها هستیم. لازم به ذکر است که مطابق رابطه ۴-۸ که بیانگر نرخ پرش از یک جایگاه به جایگاه مجاور است، هم دما و هم چگالی جایگاه‌ها بر روی ضریب پخش تأثیر دارند. وابستگی به دما از طریق عبارت $\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ و وابستگی به چگالی جایگاه‌ها از طریق عبارت R_F^6/R^6 تعیین می‌شود، البته R متوسط طبق رابطه ۴-۱۶ نه تنها تابعی از N بلکه تابعی از دما نیز است. مطابق این بحث و با توجه به شکل‌های ۴-۱۰ و ۴-۱۱ به وضوح می‌بینیم که وابستگی ضریب پخش به N آن‌طور که به طور سنتی در مقالات استفاده می‌شود و در فصل ۲ با رابطه ۲-۲۸ داده شده است به سادگی به صورت $N^{4/3}$ نیست و با توجه به شعاع فورستر، دما و زمان وابستگی‌های متفاوتی را از خود نشان می‌دهد. تنها در زمان‌های طولانی، دماهای بالا و شعاع‌های فورستر بالاست که رابطه $D \propto N^{4/3}$ صادق است. از آنجا که با تغییر طول لیگاندها و تغییر شعاع نقاط کوانتومی می‌توان در آزمایشگاه N را تغییر داد، مباحث گفته شده در بالا باید در تفسیر نتایج آزمایشگاهی مد نظر قرار گیرد.

۴-۵: شبیه سازی و بررسی تحول زمانی چگالی اکسیتون‌ها در ضریب پخش وابسته به زمان

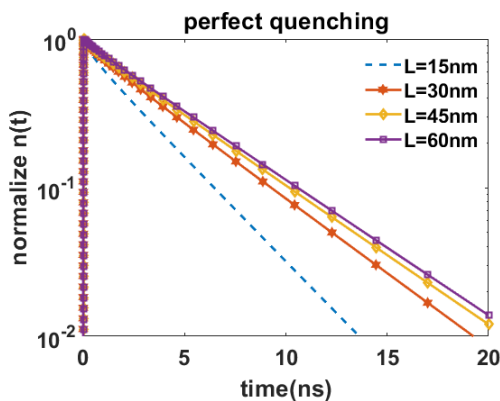
همانطور که در شکل ۴-۱۲ دیده می‌شود، تحول زمانی جمعیت اکسیتون‌ها در ضریب پخش وابسته به زمان که در بخش‌های قبل درباره آن صحبت شد، در یک ضخامت خاص (۳۰ نانومتر) و شعاع‌های فورستر مختلف، برای شرایط نابودی کامل بررسی شده است. در این شکل طول عمر اکسیتون‌ها ۵ نانوثانیه در نظر گرفته شده است. وقتی شعاع فورستر افزایش می‌یابد، احتمال پرش اکسیتون از یک نقطه کوانتومی به نقطه کوانتومی مجاور افزایش می‌یابد و در نتیجه افزایش در میزان ضریب جذب را شاهد خواهیم بود، بدین ترتیب

افت جمعیت اکسیتون در شعاع‌های فورستر بزرگتر، بیشتر خواهد بود. همچنین در شکل ۴-۱۲ (ب) در بازه‌های زمانی اولیه شیب زیادتر به علت ضریب پخش اولیه بزرگ است.



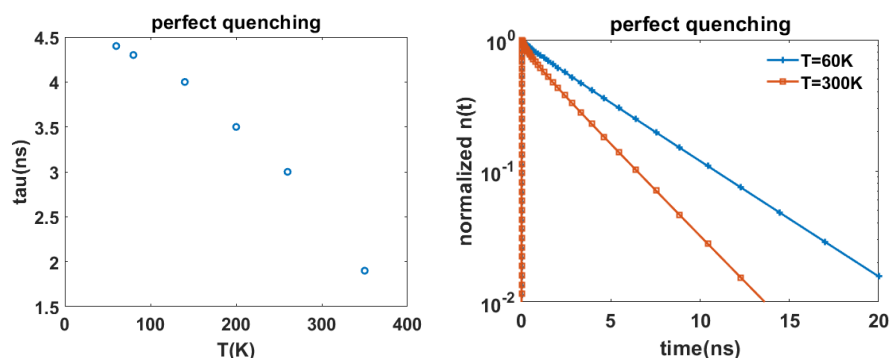
شکل ۴-۱۲: افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در ضخامت ۳۰ نانومتر و شعاع‌های فورستر مختلف. طول عمر اکسیتون‌ها ۵ نانوثانیه است.

همچنین در شکل ۴-۱۳، نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در یک شعاع فورستر خاص (۳ نانومتر) و ضخامت‌های مختلف برای شرایط نابودی کامل مورد در ضریب پخش وابسته به زمان، مورد بررسی قرار گرفته است. همانطور که ملاحظه می‌شود، وقتی ضخامت افزایش می‌یابد، افت چگالی کمتر است، این بدان علت است که با افزایش ضخامت، اکسیتون‌ها مسافت بیشتری برای رسیدن به مرز طی می‌کنند و در نتیجه دیرتر به مرز خواهند رسید و دیرتر از بین خواهند رفت، پس افت جمعیت کمتر خواهد بود.



شکل ۴-۱۳: افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در ضخامت‌های مختلف و شعاع فورستر ۳ نانومتر در حالت خاموشی کامل. طول عمر اکسیتون‌ها ۵ نانوثانیه است.

همانطور که در شکل ۴-۱۴ دیده می‌شود، تحول زمانی جمعیت اکسیتون در ضریب پخش وابسته به زمان در یک ضخامت و شعاع فورستر خاص (به ترتیب ۱۵ و ۳ نانومتر) و دو دمای مختلف در حالت نابودی کامل بررسی شده است. وقتی دما افزایش می‌یابد، ضریب پخش افزایش یافته و رسیدن به حالت تعادل سریعتر حاصل خواهد شد، پس بنابراین افت جمعیت اکسیتون در دماهای بزرگتر، بیشتر است.

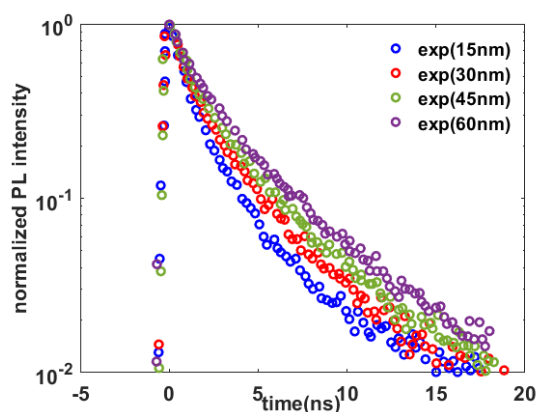


شکل ۴-۱۴: تحول زمانی جمعیت اکسیتون در ضخامت ۱۵ نانومتر و شعاع فورستر ۳ نانومتر در دو دمای مختلف (۶۰ و ۳۰۰ کلوین) در حالت خاموشی کامل. طول عمر اکسیتون‌ها ۵ نانوثانیه در نظر گرفته شده است.

۴-۶: برازش شبیه‌سازی‌های تئوری و داده‌های تجربی مربوط به شدت نورتابی گذرای لایه‌های

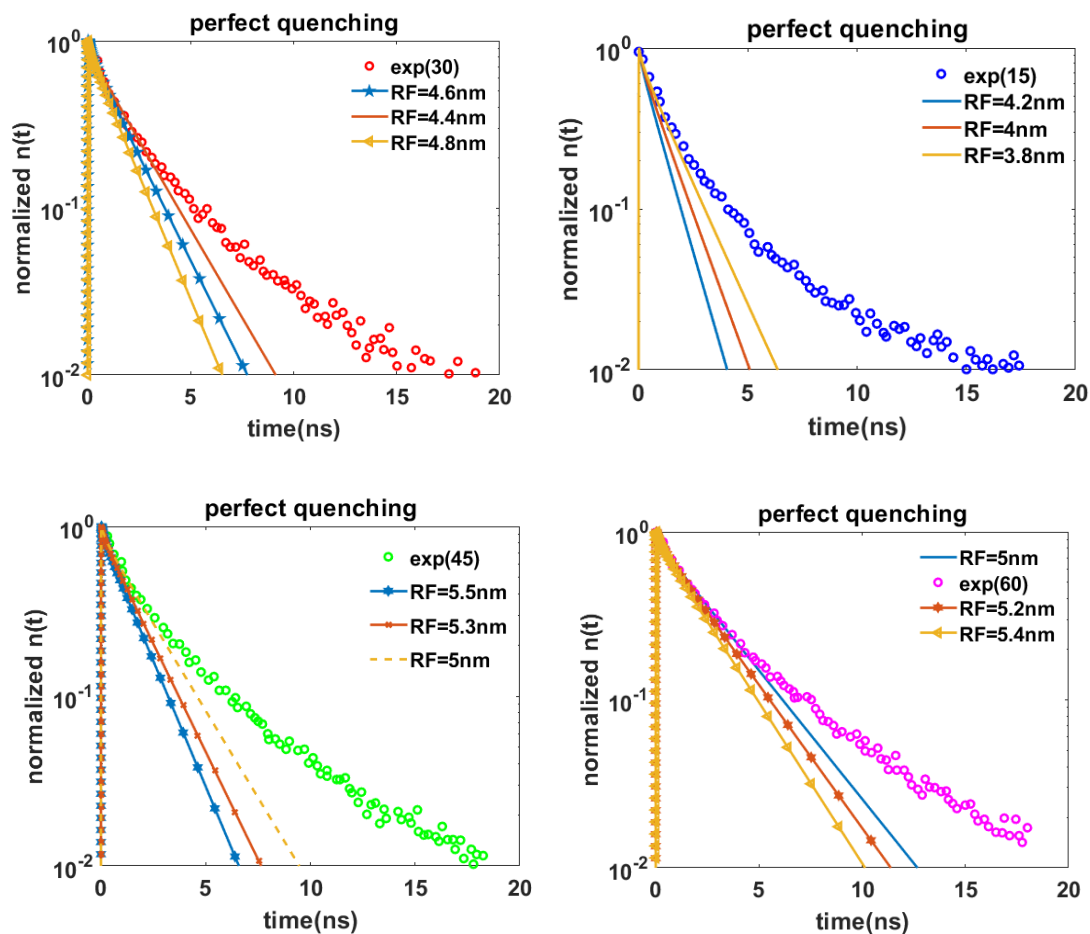
نقطه کوانتومی کلئیدی هسته-پوسته CdSe/CdS

داده‌های تجربی مربوط به شدت نورتابی گذرای لایه‌های نقطه کوانتومی هسته-پوسته CdSe/CdS برای چهار ضخامت ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ نانومتر در شکل ۴-۱۵ آمده است (برگرفته از مرجع [۴۶]). در اینجا، ابتدا سعی شده است که این داده‌ها با استفاده از مدل شرح داده شده در قسمت ۴-۴، برازش داده شوند. شکل ۴-۱۶ نشان دهنده این برازش‌هاست.



شکل ۴-۱۵: داده‌های تجربی مربوط به شدت نورتابی گذرای لایه‌های نقطه کوانتومی هسته-پوسته CdSe/CdS برای چهار ضخامت ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ نانومتر [۴۶].

همانطور که در شکل ۴-۱۶ مشخص است، افت چگالی اکسیتون‌ها در زمانی مشخص (۲۰ نانوثانیه)، برای ضخامت‌های متفاوت (۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ نانومتر) و شعاع‌های فورستر مختلف در شرایط مرزی نابودی کامل رسم شده است. نابودی کامل بدین معناست که جمعیت اکسیتون‌ها نه تنها از طریق رفتن به حالت پایه، بلکه از طریق رسیدن به مرزها نیز (فصل مشترک و لایه نابود کننده)، کاهش می‌یابد. با افزایش شعاع فورستر، شاهد افت بیشتر چگالی اکسیتون‌ها هستیم، زیرا همانطور که قبلاً اشاره شد، وقتی همپوشانی طیفی افزایش می‌یابد، شعاع فورستر هم افزایش یافته و در نتیجه احتمال پرش اکسیتون از یک نقطه کوانتومی به نقطه کوانتومی مجاور افزایش می‌یابد که این خود به معنی افزایش در میزان ضریب پخش است، پس بنابراین افت چگالی اکسیتون بیشتر است.



شکل ۴-۱۶: نمودار افت جمعیت اکسیژن بر حسب زمان در ضخامت‌های مختلف و شعاع‌های فورستر متفاوت. نقاط داده‌های تجربی و خطوط، نتایج مدل‌سازی است.

در شکل ۴-۱۶، طول عمر ذاتی اکسیژن‌ها ۵ نانومتر، در نظر گرفته شده است. همانطور که از شکل ۴-۱۶ مشخص است، داده‌های تجربی به خوبی برازش داده نشده‌اند، یعنی چنین مدلی به تنهایی نمی‌تواند داده‌های تجربی را بازتولید کند. گرچه شکل ۴-۱۶ در مقیاس لگاریتمی رسم شده است، اما داده‌های تجربی به صورت غیر خطی افت می‌کنند که این رفتار نشان دهنده حداقل دو نوع ثابت زمانی متفاوت در مسئله است. این در حالی است که مدل تشریح شده در قسمت قبل، افت خطی را در مقیاس لگاریتمی پیش‌بینی می‌کند.

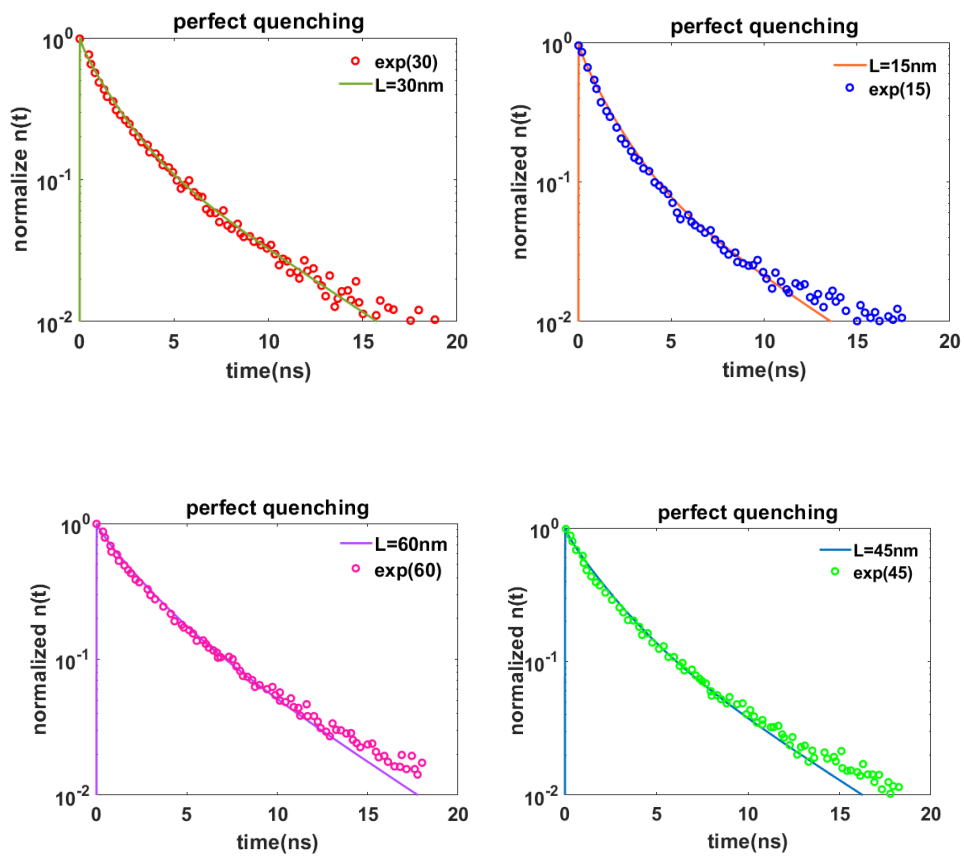
برای اکسیتون‌ها در لایه‌های نقطه کوانتومی کلئیدی، شعاع‌های فورستر در بازه $6 - 1 \text{ nm} \sim R_F$ گزارش شده است [۴۷و۴۸]. همانطور که قبلاً اشاره شده، افزایش شعاع فورستر منجر به افزایش ضریب پخش می‌شود، نکته مهم در اینجا آن است که به دلیل بی‌نظمی ساختاری و بی‌نظمی در جایگاه‌های انرژی، زمانی که اکسیتون روی یک نقطه کوانتومی است، محیطی را که روی این جایگاه می‌بیند، متفاوت از محیطی است که در جایگاه دیگر می‌بیند، پس انتظار می‌رود که شعاع فورستر ثابت و مشخصی برای کل لایه وجود نداشته باشد و ما با گستره‌ای از شعاع‌های فورستر مواجه باشیم. بنابراین انتظار می‌رود که با چندین نوع جمعیت (با وزن‌های w متفاوت) در لایه مواجه باشیم که هر یک شعاع‌های فورستر متفاوتی را تجربه می‌کنند؛ به صورت:

$$n(x, t) = \sum_i w(R_{F_i}) n_i(x, t) \quad (۲۰-۴)$$

و

$$1 = \sum_i w(R_{F_i}) \quad (۲۱-۴)$$

برای حفظ سادگی در اینجا دو جمعیت در نظر گرفته شده است: الف) اکسیتون‌های با شعاع فورستر $R_F = 1 \text{ nm}$ و جمعیت w_0 ، متناظر با اکسیتون‌های با ضریب پخش کوچک که عمدتاً از طریق رفتن به حالت پایه از بین می‌روند و ب) اکسیتون‌های با شعاع فورستر $R_F > 1 \text{ nm}$ و جمعیت $w_1 = 1 - w_0$ که به علت ضریب پخش بزرگ‌تر، می‌توانند با رسیدن به مرز $x = L$ نیز کاهش یابند. در این بررسی، R_F و w_0 پارامترهای برازش هستند. همانطور که در شکل ۴-۱۷ مشاهده می‌شود، با استفاده از مدلی که توضیح داده شد، داده‌های تجربی به خوبی با شبیه‌سازی‌های تئوری برازش داده شده اند و به دنبال آن همچنین خلاصه‌ای از پارامترهای برازش در جدول ۴-۱ آمده است.



شکل ۴-۱۷: نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب زمان در ضخامت‌های مختلف. نقاط، داده‌های تجربی و خطوط، نتایج مدل‌سازی است. در تمام نمودارها، طول عمر اکسیتون‌ها ۵ نانوثانیه در نظر گرفته شده است.

جدول ۴-۱: خلاصه‌ای از پارامترهای برازش

L (nm)	R_F (nm)	w_0
۱۵	۳/۸	۰/۱۶
۳۰	۴/۸	۰/۲۴
۴۵	۵/۲	۰/۲۶
۶۰	۵/۶	۰/۳۵

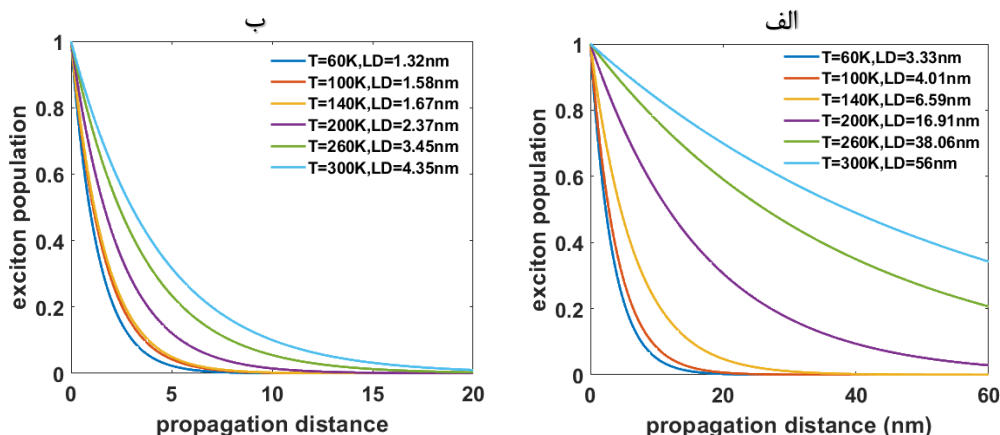
جدول ۴-۱، پارامترهای برازش و خطوط در شکل ۴-۱۷ نتیجه برازش را برای چهار لایه کلونیدی مورد نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود خطوط نظری تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد. بررسی‌های دقیق‌تر نشان می‌دهد که افت جمعیت در زمان‌های اولیه ناشی از جذب اکسیژن‌ها در مرز است.

همانطور که در جدول ۴-۱ ملاحظه می‌شود، با کاهش ضخامت، w_0 نیز کاهش می‌یابد، زیرا با توجه به مراجع [۴۶ و ۴۹] این نتیجه را می‌توان اینگونه توضیح داد که برای لایه با ضخامت کمتر، به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم، تعداد بیشتری از اکسیژن‌ها با مرز مرتبط می‌شوند، به طوری که اکسیژن‌هایی که در ضخامت بیشتر ساکن بودند و در رسیدن به مرز هیچ نقشی نداشتند، اکنون در ضخامت‌های کمتر چون در نزدیک مرز قرار می‌گیرند، به نوعی در فرایند پخش و رسیدن به مرز شرکت داده می‌شوند، پس از تعداد اکسیژن‌هایی که در فرایند پخش شرکت نمی‌کنند کاسته می‌شود و در نتیجه w_0 مقدار کمتری به خود می‌گیرد. به بیان دیگر، برای لایه با ضخامت کمتر، نسبت بزرگ‌تری از اکسیژن‌ها از قبل نزدیک به مرز تولید شده‌اند (و گویی متحرک بوده و به آن رسیده‌اند) و در نتیجه w_0 به صورت ظاهری مقدار کمتری به خود می‌گیرد، بر این اساس، پارامترهای به دست آمده برای ضخامت‌های بیشتر، تخمین درست‌تری از مقادیر ذاتی این پارامترها برای لایه‌های کلونیدی به دست می‌دهند. نتایج به دست آمده در اینجا برای w_0 تطبیق بسیار خوبی با نتایج مرجع [۴۶] دارند، اما لازم به ذکر است که در این پایان‌نامه، برخلاف پژوهش‌های گذشته که از ضریب پخش مبنی بر تجربه برای برازش استفاده کرده‌اند، از ضریب پخش وابسته به زمان که از نظریه فورستر به دست آمده در معادله پیوستگی و برازش استفاده شده است.

۴-۷: تعیین طول پخش با استفاده از ضریب پخش وابسته به زمان

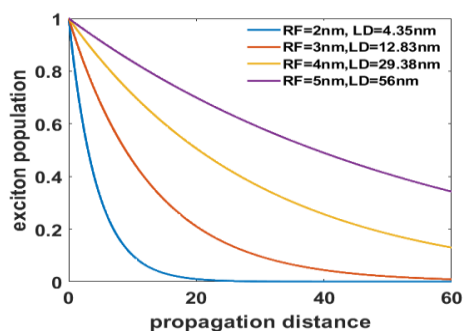
همانطور که در بخش‌های قبل گفته شد، طول پخش وابسته به زمان از رابطه $L_D = \sqrt{\int_0^\tau D(t)dt}$ قابل محاسبه است که در نهایت به رابطه $L_D \approx \sqrt{3} \times \sqrt{D(\tau)\tau}$ می‌انجامد [۹]. در شکل ۴-۱۸ نمودار افت

جمعیت اکسیتون‌ها به صورت نمایی در یک طول خاص و در دماهای مختلف برای شعاع فورستر ۲ و ۵ نانومتر رسم شده‌است که افت نمودار به صورت $f(x) = e^{-x/L_D}$ می‌باشد و L_D طول مشخصه این تابع است.



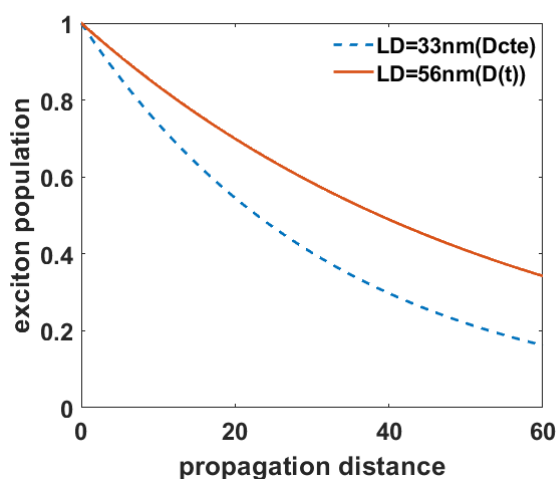
شکل ۴-۱۸: نمودار افت جمعیت اکسیتون مربوط به ضریب پخش وابسته به زمان در یک بازه مکانی در دماهای مختلف (الف) شعاع فورستر ۵ نانومتر و (ب) شعاع فورستر ۲ نانومتر

همانطور که در شکل ۴-۱۸ مشاهده می‌شود، مشابه قسمت‌های قبل با افزایش دما در یک شعاع فورستر خاص شاهد افزایش ضریب پخش و در نتیجه افزایش طول پخش هستیم که علت این امر در بخش‌های قبل توضیح داده شد، همچنین با افزایش شعاع فورستر، طول پخش نیز افزایش یافته است. این مفهوم به صورت واضح‌تر در شکل ۴-۱۹ نمایش داده شده است. در این شکل، نمودار افت جمعیت اکسیتون بر حسب فاصله در شعاع‌های فورستر مختلف و دمای ۳۰۰ کلوین بررسی شده است.



شکل ۴-۱۹: نمودار افت جمعیت اکسیتون به صورت نمایی برای ضریب پخش وابسته به زمان بر حسب فاصله در شعاع‌های فورستر مختلف و دمای ۳۰۰ کلوین

وابستگی ضریب پخش به زمان باعث شده است که طول پخش اکسیتون‌ها نیز افزایش یابد، زیرا ضریب پخش در زمان‌های اولیه بسیار بزرگ است، (مثلا برای شعاع ۵ نانومتر و دمای ۳۰۰ کلوین از مرتبه $10^4 \text{ nm}^2/\text{ns}$ است.) باعث می‌شود که اکسیتون‌ها مسافت بیشتری در طول نمونه طی کنند و به عمق‌های بیشتری از نمونه نفوذ کنند، که این مسافت، $1/7$ برابر مسافت طی شده در ضریب پخش ثابت است. این موضوع در شکل ۴-۲۰ به خوبی نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۰: نمودار افت جمعیت اکسیتون‌ها بر حسب زمان با شعاع فورستر ۵ نانومتر و دمای ۳۰۰ کلوین، در ضریب پخش مستقل و وابسته به زمان

در این شکل، افت جمعیت اکسیتون‌ها بر حسب مکان، در شعاع فورستر ۵ نانومتر و دمای ۳۰۰ کلوین نمایش داده شده است. به طور مثال اگر ضخامت نمونه ۲۰ نانومتر باشد، در فاصله ۲۰ نانومتری، در ضریب پخش ثابت، به صورت تقریبی ۶۰ درصد اکسیتون‌ها باقی مانده اند و به مرز رسیده اند، در صورتی که در ضریب پخش وابسته به زمان، تقریباً ۷۵ درصد اکسیتون‌ها باقی مانده اند. پس بنابراین ضریب پخش وابسته به زمان معیار بهتری از طول پخش اکسیتون‌ها را در اختیار ما قرار می‌دهد.

۴-۸: نتیجه‌گیری

به عنوان نتیجه‌گیری از بخش‌های مختلف این فصل می‌توان گفت در این کار با بررسی روند افت جمعیت اکسیتون‌ها در لایه‌های نقطه کوانتومی کلئیدی و مقایسه آن با نتایج حاصل از حل معادله پیوستگی، ضرورت استفاده از ضریب پخش وابسته به زمان و وابسته به شعاع فورستر مورد تاکید قرار گرفت. همان‌طور که مشاهده شد نمی‌توان یک شعاع فورستر مشخص و یکتا برای اکسیتون‌هایی که در محیط بی‌نظم حرکت می‌کنند در نظر گرفت. تطابق خوب میان نتایج مدل‌سازی با داده‌های تجربی در شکل ۴-۱۷ نشان می‌دهد که معادله پیوستگی با ضریب پخش اصلاح شده می‌تواند در کارهای آینده برای بررسی نظری شدت نورتابی گذرای لایه‌های نقطه کوانتومی مورد استفاده قرار گیرد.

پیشنهادات برای ادامه تحقیقات

- ۱- در نظر گرفتن جملات با مراتب بالاتر در معادله پیوستگی
- ۲- در نظر گرفتن نرخ فورستر در معادله پیوستگی
- ۳- برآزش داده‌های تجربی دیگر با توزیع جمعیت‌های متفاوت با اعمال مدل دینامیک غیر تعادلی

منابع

- [۱]. بویسن ا، بویسن ن، (۱۳۹۴)، "نانو تکنولوژی و سلولهای بنیادی" دانشگاه ک، پور غفاری ل، چاپ سوم، انتشارات دانشگران محمود، تهران.
- [۲]. Steiner T.D. (2004), "Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications", Artech House. US.
- [۳]. Paul, R. P.Ed. (2001). "Topics in high field transport in semiconductors" Vol. 22. World Scientific.
- [۴]. Schöll, E. Ed. (2013). "Theory of transport properties of semiconductor nanostructures" Vol. 4. Springer Science & Business Media.
- [۵]. Akselrod, G. M., Prins, F., Poulikakos, L. V., Lee, E. M., Weidman, M. C., Mork, A. J., ... & Tisdale, W. A. (2014). "Subdiffusive exciton transport in quantum dot solids". **Nano letters**, 14(6), 3556-3562.
- [۶]. Bhushan, B. (Ed.). (2017). "Springer handbook of nanotechnology". Springer.
- [۷]. Li, Y., Pang, A., Zheng, X., & Wei, M. (2011). "CdS quantum-dot-sensitized Zn₂SnO₄ solar cell". **Electrochimica Acta**, 56(13), 4902-4906.
- [۸]. Shen, Q., Yamada, A., Tamura, S., & Toyoda, T. (2010). "CdSe quantum dot-sensitized solar cell employing TiO₂ nanotube working-electrode and Cu₂S counter-electrode". **Applied Physics Letters**, 97(12), 123107.
- [۹]. Ansari-Rad, M., & Athanasopoulos, S. (2018). "Theoretical study of equilibrium and nonequilibrium exciton dynamics in disordered semiconductors". **Physical Review B**, 98(8), 085204.
- [۱۰]. پول چ، پ، اونسز ف.ج، (۱۳۹۳)، "مقدمه‌ای بر نانوفناوری" تقوی نیا ن، چاپ سوم، دانشگاه صنعتی شریف، تهران.
- [۱۱]. Peyghambarian, N., Koch, S. W., & Mysyrowicz, A. (1993). "Introduction to semiconductor optics".
- [۱۲]. زی ا، (۱۳۹۱)، "فیزیک و تکنولوژی قطعات نیمرسانا" سدیرعابدی غ، چاپ پنجم، دانشگاه امام رضا
- [۱۳]. www.edu.nano.ir

[۱۴]. Klimov, V. I. (2007). "Spectral and dynamical properties of multiexcitons in semiconductor nanocrystals". *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58, 635-673.

[۱۵]. Klimov, V. I. (2000). "Optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in semiconductor nanocrystals". *Acs Publication.*, 6112-6123.

[۱۶]. Efros, A. L., & Efros, A. L. (1982). "Interband absorption of light in a semiconductor sphere". *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, 16(7), 772-775.

[۱۷]. رودن ام.ن، ویلسون جی، (۱۳۸۰)، "فیزیک حالت جامد" سرکرده‌ای م، چاپ اول، دانشگاه الزهراء، تهران

[۱۸]. Jacak, L., Hawrylak, P., & Wójs, A. (2013). "**Quantum dots**". Springer Science & Business Media.

[۱۹]. Frenkel, J. (1931). "On the transformation of light into heat in solids". I. *Physical Review*, 37(1), 17.

[۲۰]. Vasudevan, D., Gaddam, R. R., Trinchi, A., & Cole, I. (2015). "Core-shell quantum dots: Properties and applications". *Journal of Alloys and Compounds*, 636, 395-404.

[۲۱]. Jamieson, T., Bakhshi, R., Petrova, D., Pocock, R., Imani, M., & Seifalian, A. M. (2007). "Biological applications of quantum dots". *Biomaterials*, 28(31), 4717-4732.

[۲۲]. Xie, R., Zhong, X., & Basché, T. (2005). "Synthesis, characterization, and spectroscopy of type-II core/shell semiconductor nanocrystals with ZnTe cores". *Advanced Materials*, 17(22), 2741-2745.

[۲۳]. Bera, D., Qian, L., Tseng, T. K., & Holloway, P. H. (2010). "Quantum dots and their multimodal applications: a review". *Materials*, 3(4), 2260-2345.

[۲۴]. Dorfs, D., Hickey, S., & Eychmüller, A. (2007). "Type-I and Type-II Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization". *Nanotechnologies for the Life Sciences: Online*.

[۲۵]. Vasudevan, D., Gaddam, R. R., Trinchi, A., & Cole, I. (2015). "Core-shell quantum dots: Properties and applications". *Journal of Alloys and Compounds*, 636, 395-404.

[۲۶]. Brkić, S. (2018). "Applicability of Quantum Dots in Biomedical Science". *Ionizing Radiation Effects and Applications*, 21.

- [۲۷]. Cui, H., Feng, Y., Ren, W., Zeng, T., Lv, H., & Pan, Y. (2009). "Strategies of large scale synthesis of monodisperse nanoparticles". **Recent patents on nanotechnology**, 3(1), 32-41.
- [۲۸]. Carey, G. H., Abdelhady, A. L., Ning, Z., Thon, S. M., Bakr, O. M., & Sargent, E. H. (2015). "Colloidal quantum dot solar cells". **Chemical reviews**, 115(23), 12732-12763.
- [۲۹]. Robel, I., Subramanian, V., Kuno, M., & Kamat, P. V. (2006). "Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films". **Journal of the American Chemical Society**, 128(7), 2385-2393.
- [۳۰]. Harris, C., & Kamat, P. V. (2009). "Photocatalysis with CdSe nanoparticles in confined media: mapping charge transfer events in the subpicosecond to second timescales". **ACS Nano**, 3(3), 682-690.
- [۳۱]. Schreuder, M. A., Xiao, K., Ivanov, I. N., Weiss, S. M., & Rosenthal, S. J. (2010). "White light-emitting diodes based on ultrasmall CdSe nanocrystal electroluminescence". **Nano letters**, 10(2), 573-576.
- [۳۲]. Jiao, S., Shen, Q., Mora-Seró, I., Wang, J., Pan, Z., Zhao, K., ... & Bisquert, J. (2015). "Band engineering in core/shell ZnTe/CdSe for photovoltage and efficiency enhancement in exciplex quantum dot sensitized solar cells". **ACS nano**, 9(1), 908-915.
- [۳۳]. Dameron, C. T., Reese, R. N., Mehra, R. K., Kortan, A. R., Carroll, P. J., Steigerwald, M. L., ... & Winge, D. R. (1989). "Biosynthesis of cadmium sulphide quantum semiconductor crystallites". **Nature**, 338(6216), 596.
- [۳۴]. Tiwari, A., Mishra, Y. K., Kobayashi, H., & Turner, A. P. (Eds.). (2016). "Intelligent nanomaterials". **John Wiley & Sons**.
- [۳۵]. Koole, R., Groeneveld, E., Vanmaekelbergh, D., Meijerink, A., & de Mello Donegá, C. (2014). "Size effects on semiconductor nanoparticles". In **Nanoparticles** (pp. 13-51). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [۳۶]. Odin, I. N., Chukichev, M. V., & Rubina, M. E. (2000). "Luminescent properties of CdSe single crystals doped with antimony or bismuth". **Inorganic materials**, 36(3), 232-234.
- [۳۷]. Romeo, N., Bosio, A., Tedeschi, R., Romeo, A., & Canevari, V. (1999). "A highly efficient and stable CdTe/CdS thin film solar cell". **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 58(2), 209-218.

[۳۸]. کیتل ج، (۱۳۸۳)، "آشنایی با فیزیک حالت جامد" پورقاضی ا، صفا م، عمیقیان ج، چاپ پنجم، مرکز نشر دانشگاهی، تهران.

- [39]. Sugawara, M. (1999). "Self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots". **Semiconductor and Semimetals**.
- [40]. Harrison, P., & Valavanis, A. (2016). "**Quantum wells, wires and dots: theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures**". John Wiley & Sons.
- [41]. Goff, P. (2017). "**Exciton Dynamics in Organic Semiconducting Materials**", Dissertation Submitted To The Faculty Of The Graduate School Of The University Of Minnesota.
- [42]. Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2012). "**Excitation energy transfer**". *Molecular Fluorescence*, 213-261.
- [43]. Clegg, R. M. (1995). "Fluorescence resonance energy transfer". **Current opinion in biotechnology**, 6(1), 103-110.
- [44]. Ha, T., Enderle, T., Ogletree, D. F., Chemla, D. S., Selvin, P. R., & Weiss, S. (1996). "Probing the interaction between two single molecules: fluorescence resonance energy transfer between a single donor and a single acceptor". **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 93(13), 6264-6268.
- [45]. Clapp, A. R., Medintz, I. L., Mauro, J. M., Fisher, B. R., Bawendi, M. G., & Mattoussi, H. (2004). "Fluorescence resonance energy transfer between quantum dot donors and dye-labeled protein acceptors". **Journal of the American Chemical Society**, 126(1), 301-310.
- [46]. Lee, E. M., & Tisdale, W. A. (2015). "Determination of exciton diffusion length by transient photoluminescence quenching and its application to quantum dot films". **The Journal of Physical Chemistry C**, 119(17), 9005-9015.
- [47]. Kholmicheva, N., Moroz, P., Eckard, H., Jensen, G., & Zamkov, M. (2016). "Energy transfer in quantum dot solids". **ACS Energy Letters**, 2(1), 154-160.
- [48]. Mork, A. J., Weidman, M. C., Prins, F., & Tisdale, W. A. (2014). "Magnitude of the Förster radius in colloidal quantum dot solids". **The Journal of Physical Chemistry C**, 118(25), 13920-13928.
- [49]. Kagan, C. R., Murray, C. B., & Bawendi, M. G. (1996). "Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids". **Physical Review B**, 54(12), 8633.
- [50]. Ahn, T. S., Wright, N., & Bardeen, C. J. (2007). "The effects of orientational and energetic disorder on Förster energy migration along a one-dimensional lattice". **Chemical Physics Letters**, 446(1-3), 43-48.

[Δ1]. Liu, C. (2015). “**Exciton Relaxation and Electron Transfer Dynamics of Semiconductor Quantum Dots**”. University of Rochester, New York

[Δ2]. www.ehu.eus

[Δ3]. Tabernig, S.W. (2018). “**Forster resonance energy transfer from PbS quantum dots to silicon: The missing link towards singlet fission solar cells**”. Master Thesis. University of AMSTERDAM

[Δ4]. Lin, J. D., Mikhnenko, O. V., van der Poll, T. S., Bazan, G. C., & Nguyen, T. Q. (2015). “Temperature Dependence of Exciton Diffusion in a Small-Molecule Organic Semiconductor Processed With and Without Additive”. **Advanced Materials**, 27(15), 2528-2532.

[Δ5]. Mikhnenko, O. V., Cordella, F., Sieval, A. B., Hummelen, J. C., Blom, P. W. M., & Loi, M. A. (2008). “Temperature dependence of exciton diffusion in conjugated polymers”. **The Journal of Physical Chemistry B**, 112(37), 11601-11604.

[Δ6]. Bäessler, H. (1993). “Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study”. **physica status solidi (b)**, 175(1), 15-56.

[Δ7]. Lee, E. M., Tisdale, W. A., & Willard, A. P. (2015). “Can disorder enhance incoherent exciton diffusion?”. **The Journal of Physical Chemistry B**, 119(30), 9501-9509.

Abstract:

Excitons are bound electron-hole pairs that are formed when light is absorbed in certain materials (so-called excitonic materials, such as inorganic and organic molecular semiconductors, quantum dots films, carbon nanotubes, and polymers semiconductors). Excitonic materials have a wide variety of optoelectronic applications such as light-emitting diodes, solar cells, photodetectors, and lasers. Among these, colloidal quantum dot films that are synthesized by bonding quantum dots together with the help of organic ligands, are of great importance. CdSe/CdS core/shell colloidal thin film is a typical example of these structures. Excitons that are generated upon light absorption in a colloidal quantum dot (QD) film are spatially localized and can move during their lifetime between the adjacent QDs via the incoherent diffusion mechanism. However, because of the inhomogeneity in the size distribution of the QDs and size of the ligands that connect the QDs, the diffusion coefficient is not constant and shows a time-dependency that in turn is determined by the Forster radius. In this dissertation, by solving the continuity equation for the excitons, we present a model that can describe the time evolution of the exciton population in a disordered colloidal QD system. The results of the modeling are compared to the experimental data reported for the transient photoluminescence behavior of the CdS/CdSe core-shell solid films. The results show that a unique Forster radius cannot be assigned to the colloidal films. Considering the distribution of populations with different Forster radii, good agreement between the model and the experimental data is obtained.

Keywords: Quantum dot, Exciton, Incoherent transport, Diffusion



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics and Nuclear Engineering
M.Sc. Thesis in Nanophysics

**Investigation and Modeling of Exciton Transport in Disordered Quantum
Dot Films**

By:

Parisa Pirmohammadi

Supervisors:

Dr. Hossein Eshghi

Dr. Mehdi Ansari Rad

September 2019