البنية التركيبية والخواص الاكتروضوئية لنقاط السليكون الكوانتمية

Structural and Opto-Electronic Properties of silicon Quantum Dot

الخلاصة:

قمنا في هذه الأطروحة العلمية بدراسة تأثيرات الحجم والمعالجة بالهيدروجين (hydrogen passivations) على البنية التركيبية والخواص الضوئية لنقاط السليكون الكوانتمية. أجريت الحسابات الاساسية الاولية لدراسة فجوة الطاقة كدالة في حجم نقاط السليكون الكوانتمية حتى 64 ذرة لكل نقطة مع استخدام المعالجة بالهيدروجين وبدون معالجة. في عملية المحاكاة التي قمنا بها تبين ان تراكيب النقاط الكوانتمية قد استرخت وتحسنت قبل وبعد المعالجة بالهيدروجين. لقد وجد ان فجوة الطاقة تزداد أكثر للأسطح المعالجة بالهيدروجين من الغير معالجة. وعليه فان كلا من الحصر الكوانتمي والمعالجة بالهيدرجين تحدد الخواص البصرية والالكترونية لنقاط السليكون الكوانتمية. كما تم دراسة تأثير المعالجة بالهيدروجين على الروابط المتدلية السطحية بواسطة ذرات الهيدروجين ودور المستويات السطحية على فجوة الطاقة. كما تم دراسة اهمية الحصر ودور المعالجة السطحية بالهيدروجين على الخواص البصرية. وجد ان تأثيرات المعالجة بالهيدروجين، تجعل فجوة الطاقة أكبر بالمقارنة مع نقاط السليكون الكوانتمية النقية. كما وجد بالتجربة العملية ان الخواص البصرية تتأثر بشكل كبير بتأثيرات الحصر الكوانتمية. لقد وجدنا ان ذرة الهيدروجين تؤثر على الشكل الهندسي لمستوى الطاقة الارضي، وعلى الطاقة الكلية، وعلى فجوة الطاقة لنقاط السليكون الكوانتمية. تبين النتائج التي حصلنا عليها ان المزيد من الهيدروجين قد تسبب تغيرات في التركيب الالكتروني لنقاط السليكون الكوانتمية، مع ان الشكل الهندسي لا يتأثر كثيرا. المعالجة بذرات الهيدروجين لها تأثير كبير على التوزيع المكاني لأعلى المدارات

الجزيئية المشغولة والمدارات الاقل انشغالا. السبب في الزيادة في مقدار طاقة الربط هي بالأساس ناتجة عن تأثير الحصر الكوانتمي. تزداد فجوة طاقة البلورة النانوية مع نقصان الحجم حتى ما يقارب 1.5 nm في كلا من البلورات النانوية المعالجة بالهيدروجين والغير معالجة، كما هو متوقع بسبب تأثيرات الحجم الكونتمي. لهذا فان كلا من الحصر الكوانتمي ومعالجة السطح تحدد الخواص البصرية والخواص الالكترونية لنقاط السليكون الكوانتمية. تم اجراء دراسة تحليلية للحسابات التي اجريناها لتأثير الهيدروجين على طيف الامتصاص، وثابت العزل الكهروستاتيكي وفترات عمر الاشعاع. بشكل خاص قمنا بإجراء حساب لجسيمات السليكون النانوية لاعتماد حافة الامتصاص الحرجة على الحجم والهدرجة ومعدلات اعادة الارتباط وبينا ان نقاط السليكون الكوانتمية تعرض تقليل لتأثير حصر الكوانتمي. لقد بينا ايضا ان هذه النظرية يمكن ان تساعد في فهم العمليات الميكروسكوبية الهامة لأداء الاجهزة.

مقدمة عامة:

جذبت التراكيب النانوية شبه الموصلة وبالأخص النقاط الكوانتمية والاسلاك الكوانتمية الكثير من الاهتمام بسبب خواصها الالكترونية والبصرية الجديدة التي يمكن ان تتعدل على نحو اصطناعي. تعطي المواد ذات الابعاد النانوية اختلاف جوهري في الخواص الفيزيائية بالنسبة للمواد التقليدية في صورتها الكتلية وذلك بسبب كثافة المستويات الفريدة والحصر البصري والالكتروني. يصبح طيف الطاقة متقطع ويقاس على شكل كمات وليس متصل كما في المواد في صورتها الكتلية. تصبح التأثيرات الكوانتمية مسيطرة عندما يصل الحجم الى المقياس النانوي، وهذا هو المسؤول عن التغيرات في الخواص الفيزيائية للتراكيب النانوية كما هو في حالة النسبة في المساحة السطحية بالنسبة إلى الحجم التي تؤدي إلى تغير في الخواص الميكانيكية والحرارية للمواد. هنا، الشكل الهندسي للمادة يمكن ان يؤدي إلى تأثيرات كبيرة على المستويات المكممة. كنتيجة لذلك تصبح فجوة الطاقة معتمدة على الحجم وهذا ما يعرف باسم تأثير الحصر الكوانتمي (quantum confinement effect) الذي يؤدي إلى ان تعطي المواد النانوية خواص جديد لم تكن معروفة للمادة في صورتها الكتلية. في الاغلب، تكون خواص المواد النانوية هذه قابلة للضبط من خلال التحكم في حجم الجسيمات، والتي تسمح للمهندس بتصميم عملية النمو طبقا للمتطلبات والتطبيقات المرغوب فيها للأجهزة النانوية.

يكمن التحدي في انتاج مواد نانوية وظيفية بتوزيع حجمي ضيق، وبعد ذلك توضيح العلاقات بين الخواص والحجم والتراكيب والحد الفاصل مع ارضية الترسيب. ان عملية تكوين المواد النانوية مع التحكم في الابعاد والاشكال والاتجاه على ارضية الترسيب ليست بالأمر السهل. من المهم الاخذ بعين الاعتبار ملائمة الطريقة المستخدمة واعادة تكرار النتائج نفسها عند التكوين على مقياس كبير، كذلك توافقها وسهولة دمجها في طرق تحضير الميكروالكترونية التقليدية. لقد كرس البحث في العقد الاخير على العديد من المحاولات للحصول على اجهزة سليكون باعثة للضوء. باستخدام كلا من الـ lithographic-epitaxial وطرق التكوين الالكترونية تقدم تصنيع بلورات السليكون النانوية بشكل كبير في السنوات الاخيرة، وتم الحصول على توزيعات حجم بلورات نانوية [1-4]. هدف هام هو اكتشاف تلألؤ ضوئي (photoluminescence) قوي من السليكون المسامي، الذي يتكون بطرق سهلة جدا واقتصادية للحصول على تراكيب سليكون ذات اداء تلألؤ ضوئي عالي [5].

بذلت جهود عظيمة في اتجاه التحكم بالمادة على المقياس النانوي بدافع حقيقة ان الخواص المرغوب بها يمكن ان تولد بتغير ابعاد النظام وشكله. عند ابعاد الحصر يمكن في الأغلب تغير الخواص الضوئية. على سبيل المثال، يظهر عنصر السليكون (Si) خواص مختلفة كدالة في الحجم. بينما السليكون في صورته الكتلية يكون المادة المسيطرة لصناعة الاجهزة الالكترونية، ويمتلك السليكون خواص ضوئية فقيرة للأجهزة الالكتروضوئية مثل الخلايا الشمسية او الليزرات. على أي حال الخواص البصرية للسليكون في صورته الكتلية يمكن ان تتغير بشكل كبير عند الابعاد النانوية. فجوة الطاقة في السليكون يمكن ان تصبح مزاحة نحو الازرق من التحت حمراء إلى المنطقة المرئية كدالة في الحجم. واحدة من ابرز هذا التأثير لوحظ في السليكون المسامي، والذي اعطى تلألؤ ضوئي قوي في درجة حرارة الغرفة [6, 7]. منذ تطوير عملية التلألؤ الضوئي (photoluminescence وتختصر PL) في السليكون بواسطة L. T. Canham [8] في بدايات التسعينات من القرن العشرين اجري الباحثون العديد من التجارب والدراسات النظرية على عملية التلألؤ الضوئي في السليكون [9-11]، امكانية ضبط وتعديل الاستجابة الضوئية للسليكون على المستوى النانوي بتعديل حجمه اصبح واحد من التحديات الاكثر اهمية في بحوث اشباه الموصلات الحديثة بسبب توافقها الطبيعي مع التقنيات المعتمدة على السليكون [12].

في العام 1992 قان Proot et al [13] بحساب التركيب الالكتروني للسليكون البلوري الكروي بقطر يصل إلى 4.3 nm باستخدام الدمج الخطي لاطار العمل المداري الذري. لقد وجدوا ان التغير في فجوة الطاقة البصرية بالنسبة لحجم العنقود يتوافق بشكل ممتاز مع النتائج العملية [14]. لقد قدروا ايضا ان الزيادة في

كفاءة الاشعاع لتلألؤ السليكون بسبب الحصر يؤدي إلى انتشار الدوال الموجية الفراغ المعكوس. في نفس الوقت تقريبا استخدم Delley *et al.* [15] المبادئ الاساسية لنظرية دالة الكثافة densityfunctional theory والتي تختصر بـ DFT [16, 17] لدراسة التلألؤ الضوئي في الطيف المرئي في عناقيد السليكون النانوية في المدى حتى 3 nm. تقترح نتائجهم ان فجوة الطاقة تزداد خطيا مع قطر العنقود. كما انهم وجدوا ان انتقالات ثنائي القطب مسموحة عبر فجوة الطاقة في عناقيد السليكون النانوية تكون متماثلة بالمقارنة مع انتقالات ثنائي القطب الممنوعة في شبكة السليكون البلورية في الحالة الكتلية. بالإضافة إلى ان Wang *et al.* [18] اقترح ان التراكيب الالكترونية بالقرب من فجوة الطاقة لعناقيد السليكون النانوية بحجم يصل إلى لعناقيد السليكون النانوية بحجم يصل إلى 3.7 nm باستخدام طريقة الجهد فعال موجة مستوية. نتائجهم كانت متوافقة بشكل جيد بالمقارنة مع التجارب العملية وكل حسابات الالكترون [19].

مع ان الدراسات النظرية المدرجة اعلاه [22 – 20] تظهر بنفس النسق ان فجوة الطاقة في عنقود السليكون النانوي يمكن ان تتغير بتغير حجمها، ويجب ان تطبق تعديلات شبه تجريبية على فجوة الطاقة عند مقارنتها مع فجوات الطاقة البصرية التجريبية. على سبيل المثال تم اضافة القيمة 0.6 eV للفجوات الطاقة النظرية في المرجع [21]. هذا لان الطاقة الذاتية للإلكترون والتجاذب الكولومي بين الالكترون والفجوة قد اخذت بالحسبان بشكل صحيح في الحسابات، بما يشمل على تلك التي تم الحصول عليها باستخدام طريقة DFT. مع الطرق اعلاه تمكن الباحثون من حساب فجوات الطاقة بدقة لعناقيد السليكون وتبين ان فجوات الطاقة تعتمد بشدة على الحجم. طبقا لتأثيرات الحصر الكوانتمي فان فجوة الطاقة البصرية في عنقود السليكون بحجم 2.0 nm يكون في حدود 2.6 eV وفجوة الطاقة لعنقود سليكون بحجم 1.5 nm تكون في حدود 3.5 eV. لقد افيد انه بجانب الحصر الكوانتمي فان فجوات الطاقة البصرية لعناقيد السليكون تتغير بشكل كبير من خلال عملية معالجة السطح بالهيدروجين. على سبيل المثال عنقود السليكون الكروي المحتوي على 35 ذرة سليكون فان طريقة DFT تتوقع فجوة طاقة بمقدار 3.4 eV لـ Si35H36 (روابط السطح المتدلية تتشبع بـ 36 ذرة هيدروجين). بينت دراستهم ان الهيدروجين والذرات المفردة الأخرى تعطي فجوات طاقة مشابهة. في النهاية، ما عدا الحصر الكوانتمي ومعالجة السطح بالهيدروجين درس الباحثون عوامل اخرى يمكنها ان تعدل اكثر فجوة الطاقة [23, 24]. تشتمل هذه العوامل على التطعيم او العيوب. منذ ذلك درست الخواص البصرية لبلورات السليكون النانوية بشكل مكثف عمليا ونظريا ولكنها لا يزال التركيب الذري الصحيح وعلاقته بالخواص البصرية غير واضح [21, 22]. بالأخص أصل التلألؤ الضوئي (luminescence) في السليكون النانوي لا يزال غير مفهوم.

الاكتشاف الحديث للحصيلة الضوئية لبلورات السليكون النانوية اقترحت امكانية ان يكون السليكون اساس لتكنولوجيا الليزر. من وجهة نظر نظرية لا يزال هذا الموضوع غير واضحا بالكامل. في حين ان تأثير الحصر الكوانتمي يعتبر السبب الرئيسي للتلألؤ الضوئي الا ان بعض الشكوك تعترضها. اقترحت العديد من الاليات لتفسير التلألؤ الضوئي من بينها والاكثر احتمالا هي تأثير الحصر الكوانتمي والعيوب المختلفة في السطح مثل عيوب الاكسجين أو الهيدروجين أو الروابط المتدلية وتكون الاكسيد الفرعي. تأثير الحصر الكوانتمي في البلورات النانوية يفتح فجوات الطاقة وكذلك يسهل قواعد الاختيار للإشعاع ما يعطي المزيد من التلألؤ الضوئي في المدى المرئي للبلورات بحجم اقل من 5~ nm. الميزة الرئيسية للسليكون المسامي هو تمركز الاثارات للأبعاد النانوية. هذا الشكل للسليكون يكون جيد كمواد بصرية، اذا كان بالإمكان حل القضايا التقنية. للاستفادة بشكل مناسب من هذه الظاهرة يتطلب فهم اعمق للخواص البصرية للمادة. هذه الأطروحة هو نتيجة للعمل البحثي المتعمق في فهم الخواص الالكترونية والبصرية لبلورات السليكون النانوية.

الدافع من هذه الأطروحة هو الرغبة في اكتشاف خواص جديدة لتراكيب السليكون النانوية. الاكثر اهمية هو ان هذه الخواص الجديدة لا توجد في المواد الكتلية المقابلة، لكنها توجد فقط في التراكيب النانوية للسليكون، مما يقترح تطبيقات هامة للسليكون التقليدي في الالكترونيات النانوية عندما تتحول لمواد نانوية بتقنيات الترسيب والنمو. موضح كيف ان السليكون المعروف يمكن ان يعدل في العمليات على المقياس النانوي لابتكار خواص جديدة. ان الفهم السليم للخواص التركيبية يسمح للعلماء لإنتاج مواد سليكون نانوية بالخواص المطلوبة مع التكوين من خلال التصميم. علاقة خواصها مع الالكترونيات النانوية يجعلها مرشح ممكن للاستخدام في اجهزة نانوية مستقبلية. كل هذه الامور سوف نتعرض لها في هذه الأطروحة. كل المكونات الرئيسية التي تجعل من نقاط السليكون الكوانتمية مطلبا للتطبيقات الإلكترونية الضوئية تم مناقشتها في هذه الأطروحة مثل: تأثير الحجم الكوانتمي يتسبب في ظواهر جديدة في السليكون مثل الامتصاص الضوئي. لكي نتمكن من شرح الية التلألؤ الضوئي في تراكيب السليكون النانوية نتيجة للحصر الكوانتمي في المنطقة القريبة من السطح، قمنا بحساب فجوة الطاقة الحساسة للتأثيرات السطحية وشكل نقاط السليكون الكوانتمية. لقد وجدنا تحسن في فجوة الطاقة المحسوبة عندما يكون سطح النقطة معالج بذرات الهيدروجين المدمج في سطح النقاط الكوانتمية.

1.1 الدوافع والهدف

قمنا في هذه الأطروحة بشرح الخواص الالكترونية والبصرية للبلورات النانوية الكروية. النمذجة التنبؤية والكمية كذلك المحاكاة لتراكيب النقاط الكوانتمية اساسية لكونها تساعد في تصغير التصميم الكبير لمدى ممكن

من الناحية العملية. موضح التحليلات النظرية للتراكيب الالكترونية والخواص البصرية لبلورات السليكون النانوية المستخدمة في طريقة DFT الجهد الفعال (pseudo-potential-DFT method). الهدف الاساسي بالتحديد من هذه البحث هو التركيز على النقاط التالية:

- كيف يؤثر الحصر الكوانتمي على تركيب السليكون النانوي؟
- كيف يتصرف السليكون على المقياس النانوي وكيف تكون خواصه؟
- كيف تطبق الطرق الحسابية على التراكيب النانوية؟
- ما هي التطبيقات الهامة لتراكيب السليكون النانوية والتقنيات النانوية الممكنة بصفة عامة؟

الهدف من هذه الأطروحة العملية هو عمل نمذجة نظرية ومحاكاة لطبولوجيات نقطة السليكون الكوانتمية والكشف عن جوهرها الفيزيائي. لكي نوضح تأثير الخواص المورفولوجية مثل حجم أو شكل نقطة السليكون الكوانتمية المهدرجة والغير مشبعة على خواصها الالكترونية والبصرية كدالة في الحجم (القطر) وطاقة الفوتون تمت باستخدام طريقة الجهد الفعال pseudo-potential. تم التوضيح بالتفصيل تأثير الحجم على فجوة الطاقة في تراكيب السليكون النانوية المهدرجة والغير مشبعة. كما سوف نبين كيف ان الخواص التركيبية والالكترونية مثل كثافة المستويات وفجوات الطاقة والامتصاص الضوئي لنقاط السليكون الكوانتمية المهدرجة والغير مشبعة تتغير مع الحجم. تم ايضا مناقشة نتائج المقارنة للنتائج العملية مع الادوات الاخرى المستخدمة في الحساب. على أي حال فان هذا البحث العلمي المقدم هنا في هذه الأطروحة يقدم الدعم لتأثير الحصر الكوانتمي في شرح الخواص الالكترونية والبصرية لفجوة طاقة السليكون بحجم اقل من 2 nm، كذلك توضيح اهمية حساب المعاملات البصرية لنقاط السليكون الكوانتمية لفهم الخواص البصرية في عملية التلألؤ الضوئي (luminescence process).

2.1 مخطط الأطروحة

قمنا في هذه الأطروحة بدراسة الخواص الالكترونية والضوئية لنقاط السليكون الكوانتمية المعالجة بالهيدروجين والغير مشبعة من خلال تحديد الكثافة الالكترونية للمستويات وطيف الامتصاص الضوئي كدالة

في طاقة الفوتون وتوزيع الحجم. الأطروحة مقسمة إلى خمسة اجزاء. الجزء الأول في هذه الأطروحة يقدم مخطط لفيزياء النقاط الكوانتمية والخواص الفيزيائية لنقاط السليكون الكوانتمية. كما تم في هذا الجزء مناقشة مبدأ الحصر الكوانتمي وتأثيراته على كثافة المستويات وفجوة طاقة التراكيب النانوية. الجزء الثاني من هذه الأطروحة مخصص لموضع بلورة السليكون النانوية وتكونها وتشخيصها ودراسة خواصها. مراجعة مختصرة للتراكيب النانوية وتطبيقات تقنية النانو موضحة في هذا الجزء. علاوة على شرح موجز لطرق التكوين المختلفة لتراكيب السليكون النانوية وخواص بلورات السليكون النانوية المصاحبة.

يقدم الجزء الثالث نظرة عامة على الخلفية النظرية ذات العلاقة بالطرق الجهد الفعال pseudopotential المستخدمة في هذا البحث لدراسة بلورات السليكون النانوية. تعتمد طرق الجهد الفعال Pseudo-potential على DFT المستخدمة لدراسة التركيب والخواص الالكترونية للتراكيب النانوية. تم مناقشة هذه الطريقة في الجزء التالي لتطبيقها في تحليل التراكيب النانوية لبلورة السليكون. خصص الجزء الرابع لمناقشة النتائج التي حصلنا عليها. يعتمد القسم الاول على تقييم التركيب والاستقرار لنقاط السليكون الكوانتمية المختلفة والمهدرجة والغير مشبعة، لنتمكن من اجراء المقارنة مع نتائج البحوث المنشورة. اما القسم الثاني من الجزء الرابع ركز على دراسة المستويات الالكترونية والخواص الضوئية لبلورات السليكون النانوية. تركز النتائج بالأساس على كيف يرتبط طيف الامتصاص الضوئي مع فجوة الطاقة وطاقة الفوتون لنقاط السليكون الكونتمية المهدرجة والغير مشبعة. في حساباتنا لطيف الامتصاص الضوئي لنقاط السليكون الكوانتمي المهدرج والغير مشبع استخدمنا دالة الوصل العازلة joint dielectric function مع عناصر مصفوفة ثنائي القطب dipole matrix elements لأعلى مستويات المدارات الجزيئية المشغولة (HOMO) – وأدنى مستويات المدارات الجزيئية الغير مشغولة (LUMO). لتراكيب السليكون النانوية المهدرجة والغير مشبعة، تم حساب فجوات الطاقة والامتصاص الضوئي وثابت العزل الاستاتيكي وشدة المذبذب وفترة زمن اعادة الاتحاد بين الالكترون والفجوة المشع وذلك لأحجام مختلفة من النقاط. يقدم الجزء الخامس خلاصة واستنتاج للبحث الحالي ويصف تقييم الخواص البصرية لبلورات السليكون النانوية.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

2012-8-22