

PbSe量子ドットでの振動誘起超高速電子デコヒーレンス

(東大院工・ワシントン大化学) ○神坂 英幸、Svetlana Kilina、山下 晃一、Oleg Prezhdo

[序] 量子ドット系は、電子をそのボーア半径程度の大きさに閉じこめたものであり、クーロンブロッキングやフォノンボトルネックといった現象を発現する。そのためレーザー、発光ダイオード、電界効果トランジスタといった素子の材料として研究されており、量子コンピュータへの応用も試みられている。

更に近年、PbSe量子ドット系に光照射すると一光子当たり複数の励起子を生成する現象が見いだされた¹。半導体を用いた通常の太陽電池では、一光子が励起する電子は高々一つであり、励起された電子は速やかに伝導体の最低エネルギー準位までエネルギー散逸する(オーギュエ冷却)。上述した複数の励起子生成は、従来では熱として損失していたエネルギーを直接電流へと変換できる可能性を示しており、太陽電池の性能を飛躍的に向上させるものとして期待されている。

しかし複数の励起子が生成する機構については、いまだ不明の点が多い。そのためこの現象は多励起子生成(multi-excitation generation)、逆オーギュエ過程(inverse Auger process)、直接キャリア多重化(direct carrier multiplication)など複数の用語で呼ばれており、それぞれが本質的に異なる説明を行っている。このうち多励起子生成は状態間の量子力学的なデコヒーレンス過程、逆オーギュエ過程では非コヒーレントな速度過程を用いた説明をしており、PbSe量子ドットのデコヒーレンス時間の決定によって、その是非を明確に下すことが可能である。

そこで本研究では、PbSe量子ドット系における二励起子状態と一励起子状態間のデコヒーレンス時間を理論的に求めることとした。まず第一原理分子動力学計算を行い、その結果をもとに統計力学および半古典力学を用いた二種類の方法でデコヒーレンス時間を見積もった。

[計算] 系には二種類の大きさのPbSe量子ドット(図1)を用いた。まず構造をバルクより切り出し、それを $T = 0\text{K}$ で最適化した。次に原子核の速度スケールと予備的なシミュレーションによって $T = 300\text{K}$ での初期構造と速度を得た。それをもとに基底状態での1500フェムト秒の分子動力学シミュレーションを行った。電子状態の計算は密度汎関数法に基づくもので、PW91型汎関数、平面波基底(カットオフ値 11.4 Ry)、ウルトラソフト型擬ポテンシャルを用いた。計算機プログラムにはVASPを利用した。

電子励起状態は、バンド描像に基づきKohn-Sham軌道の占有数を変化させることで表現した。量子ドット系ではクーロン相互作用よりも、空間的な閉じこめによる運動エネルギー項の効果が大きい。またこの系は比較的大きな誘電関数($\epsilon_{\infty} = 23$)をもち、経験的な誘電関数と擬粒子描象を用いた配置間相互作用法による研究でも、電子相関の影響があまり大きくないことが知られている。

得られた軌跡をもとに、まず線形応答理論を用いた標準的な手法でデコヒーレンス時間を見積もった。この手法では、状態間のエネルギー差の揺らぎから、そのデコヒーレンス時間を決定する。計算には、応答関数を二次のキュムラントに展開した式を用いた。

$$D(t) = \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 C(t); \quad C(t) = \langle \Delta E(t) \Delta E(0) \rangle_T$$

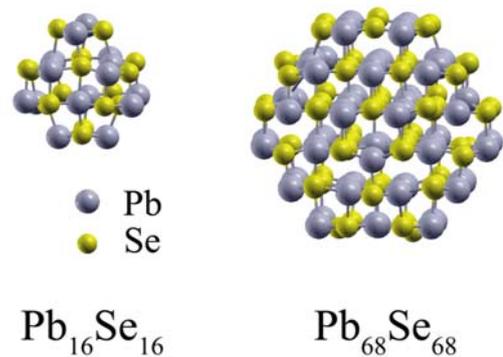


図1 計算した二種類のPbSe量子ドット

次に、半古典力学による手法でデコヒーレンス時間を見積もった²。

$$\tau_D = \left[\left\langle \sum_n \frac{1}{2a_n \hbar^2} (\mathbf{F}_{1n} - \mathbf{F}_{2n})^2 \right\rangle_T \right]^{-1/2}$$

上の \mathbf{F}_{1n} (\mathbf{F}_{2n})は、基底状態面(励起状態面)で n 番目の原子核に働く力を表す。 a_n は各原子核の波動関数の幅に対応するパラメータであり、本研究では、凍結ガウス型波束近似 (FGA; Frozen Gaussian Approximation)と二重井戸モデルから得られる式 $a_n = 6mk_B T / \hbar^2$ を利用した。励起状態で原子核に働く力には、電子密度から計算されるHellman-Feynman力を用いた。

一励起子状態には、励起エネルギーがバンドギャップの2倍もしくは3倍になるものを考え(以下2Eg, 3Egと表記)、二励起子状態には最低のエネルギー準位をもつものを考察した。これら一励起子状態-二励起子状態間のデコヒーレンスに加え、蛍光スペクトルのピーク幅を見積もるため、一励起子状態 (Eg) と基底状態間のデコヒーレンス時間も見積もった。

[結果] 二つの手法により得られたデコヒーレンス時間を表1に示す。二つの手法はほぼ同じ値と傾向を示しており、Eg/groundの値は実験で知られている蛍光スペクトルの幅100meV (約7フェムト秒)とよく一致している。

応答関数のスペクトルは、 $\text{Pb}_{68}\text{Se}_{68}$ が $\text{Pb}_{16}\text{Se}_{16}$ よりも幅広い振動数分布と弱い結合強度を示しており、このサイズ依存性は弾性体モデルに基づく他の理論研究と定性的に一致する。

半古典力学による表式は、原子核に対する和となっている。図2に一原子あたりのデコヒーレンスへの寄与を、重心からの距離を横軸に示す。デコヒーレンスはSe原子による寄与が大きく、また量子ドットの中心ほど大きいことが解る。

[考察] 今回の計算(直径1.4nm)と実験での量子ドット(直径2nmが最小)には、そのサイズに隔たりがある。デコヒーレンスは大きな量子ドットほど遅くなる傾向が知られており、今回の結果はデコヒーレンス時間の上限を与えるものと解釈される。

二励起子状態と3Eg状態間の電子密度差をプロットすると、量子ドット全体にゆるやかな変化を示しており、デコヒーレンスには電子-音響フォノン結合が重要と考察される。

また図2と半古典力学での表式から、デコヒーレンス時間は、陰イオンの質量の平方根にほぼ比例していると考えられる。したがって同族イオンからなるPbSe, PbTe量子ドットは、PbSよりも長いデコヒーレンス時間を持つことが予想できる。

参考文献

- [1] R.D.Schaller and V.I.Klimov, *Phys.Rev.Lett.* **92**, 186601 (2004); R. J. Ellingson *et al.* *NanoLetters*, **5**, 865 (2005).
 [2] O.Prezhdo and P Roszky, *J.Chem.Phys.* **107**, 5863 (1997); E. Neria and A. Nitzan, *ibid.* **99**, 1109 (1983)

系	状態	応答関数	半古典
$\text{Pb}_{16}\text{Se}_{16}$	Eg/ground	8.4	12.5
	2Eg/Eg	7.7	7.4
	3Eg/Eg	5.0	8.1
	2Eg/biexciton	4.2	5.0
	3Eg/biexciton	2.3	5.4
$\text{Pb}_{68}\text{Se}_{68}$	Eg/ground	8.8	5.8
	2Eg/Eg	9.5	5.0
	3Eg/Eg	7.5	5.7
	2Eg/biexciton	4.8	2.8
	3Eg/biexciton	3.7	3.0

表1 状態間のデコヒーレンス時間. 単位 [fs].

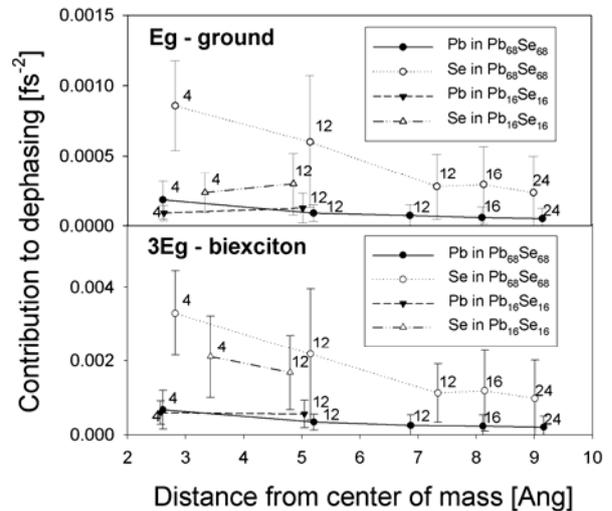


図2 重心からの距離でみた一原子あたりデコヒーレンスへの寄与。図中の数字は平均をとった数。