

1A08 第一原理シミュレーションを用いた CdSe および PbSe 量子ドットのバンドギャップ圧力・温度依存性

(東大工¹、ワシントン大化学科²) ○神坂英幸¹, Svetlana Kilina², Oleg Prezhdo², 山下晃一¹

【序】 近年、半導体量子ドットのバンドギャップがもつ温度・圧力依存性が実験的に議論されている。特に温度依存性に対しては、対応するバルクのバンドギャップ温度依存性とは異なる振る舞いが報告されており、PbSe系では強いサイズ依存性が報告されている。バルクとしてのPbSe系は、通常の半導体とは異なる温度勾配 ($dE_g/dT > 0$) を持つことが知られており、このことから興味深い。CdSe系は、量子ドット系の研究にもっとも広く用いられる物質である。

量子ドット系は、半導体中の電子ボーア半径以下の構造を持っている。そのため電子のエネルギー準位には、閉じこめエネルギーの影響が加わる。これに基づき、Olkhovetsらは量子ドット系のバンドギャップ温度依存性 (dE_g/dT) を表す表式として、格子の膨張、膨張による閉じこめエネルギー変化、クーロン相互作用の変化、電子-フォノン結合の変化からなる単純な表式を提案した[1]。Liptayらは、この表式ではPbSe量子ドット系の dE_g/dT を表現できないことを実験的に示し、Olkhovetsらの表式を改良し、電子-正孔の有効質量変化も考慮するべきだと主張した[2]。

【計算】 そこで本研究では、有限温度での半導体量子ドット系のバンドギャップを、密度汎関数法を使った第一原理シミュレーションの立場から研究することとした。計算対象にはPb₆₈Se₆₈ (直径約 2.0 nm)、Cd₃₃Se₃₃ (直径約 1.6 nm)の二つの量子ドットを選んだ(図 1)。三種類の温度 (T=100K, 200K, 300K) に対応するマイクロカノンシミュレーションを行い、Kohn-Sham軌道のエネルギー差をアンサンブル平均してバンドギャップとした。

密度汎関数法による半導体の計算は、一般にバンドギャップを小さく見積もる。またPbSe系では、スピン-軌道結合がバンドギャップの絶対値に大きく影響している。しかしPbSe系の先行研究によると、これらの影響を無視してもバルクの dE_g/dP を定量的に議論できることが解っている[3]。そこで本研究でも、HOMO, LUMOに対するKohn-Sham軌道エネルギーの差を用いて、バンドギャップの温度依存性を研究した。

圧力依存性は、量子ドット全体の構造を等方的に $\pm 1.0\%$, $\pm 0.5\%$ 伸縮させて調べた。この伸縮に対応する圧力は、体積弾性率の実験値から計算される。

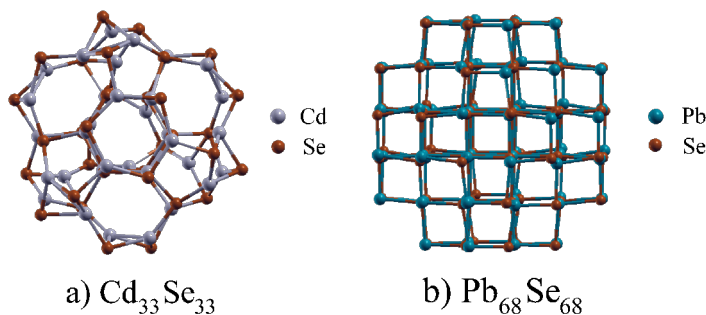


図 1. 計算した二種類の量子ドット

密度汎関数はPW91 型、内殻電子の記述にはウルトラソフト型擬ポテンシャル、原子価電子を記述するKohn-Sham軌道の表現には平面波基底 (CdSeでは $E_{cut} = 12.3Ry$ 、PbSeでは $E_{cut} = 8.55Ry$)を用いた。全ての計算は、VASPを利用して行った。

【結果】 計算の結果、温度・圧力のどちらに対しても、ほぼ線形なバンドギャップ依存性が得られた。勾配を計算すると、CdSe量子ドットで $dE_g/dP = 39.8 \text{ meV/GPa}$, $dE_g/dT = -0.73 \text{ meV/K}$ 、PbSe量子ドットでは $dE_g/dP = -14.3 \text{ meV/GPa}$, $dE_g/dT = -0.74 \text{ meV/K}$ となった。圧力依存性はバルクと同様にCdSeとPbSeで逆符号であり、他方、温度依存性は二つの量子ドットでほぼ同じ値が得られた。

実験によるPbSe, CdSe量子ドットの dE_g/dP , dE_g/dT の報告にはばらつきが見られる。しかし量子ドットのサイズ依存性の定性的傾向を考慮すると、今回の計算結果は実験と合致しており、何ら矛盾する結果は見られなかった。

【考察】 得られた結果を使って、Liptay, Olkhovets らの表式の有効性を検証した。閉じこめエネルギーは、Effective Mass Approximation(EMA)と Hyperbolic Band Model(HBM)の二種類のモデルを用いて記述し、バルクのバンドギャップ温度依存性・電子の有効質量温度依存性は、実験値を用いて一次式で表現した。EMA モデルは量子ドットを連続体とした近似で、他方 HBM モデルはヒュッケル法に似た離散的モデルを出発点とする。これらのモデルは、現実の系や第一原理計算の結果に対し、閉じこめエネルギーを過大評価することが知られている。そのため $P=T=0$ での値を参考に、量子ドットの半径をスケールした。本研究で対象とする温度・圧力の範囲では、量子ドット半径の変化がもたらす閉じこめエネルギー変化は小さく、この取り扱いで問題ない。

解析の結果、PbSe 量子ドット系では、電子の有効質量変化を考量して初めて、モデルでの見積もりが第一原理シミュレーションの結果と定性的に一致することが解った(図 2)。これは Liptay

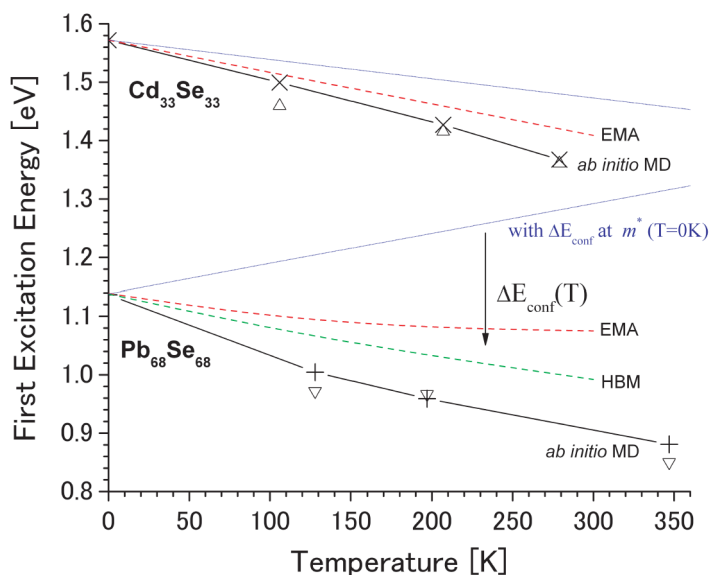


図2. バンドギャップの温度依存性. 第一原理シミュレーション結果とモデル計算の比較. 青い点線は電子の有効質量温度依存性を無視した場合.

らの議論を裏付けするものと言える。また計算した二つの量子ドット PbSe と CdSe は似たような dE_g/dT の値を持つが、その構成は大きく異なっており、前者では電子-正孔の有効質量変化、後者ではバルク項からの寄与が支配的であることが明らかとなった。

更に原子の平均結合距離を横軸として、バンドギャップをプロットした。T = 0K と T = 300K では、平均結合距離に 1% 程度の増加が見られる。しかし同程度の変化を圧力によって生じさせた場合とは、その振る舞いが定性的に異なっていた。温度による有効質量の増加は、結晶構造の乱れに起因することが知られている。この結果も、 dE_g/dT を有効質量変化で議論することの有用性を示している。

【参考文献】

- [1] A. Olkhovets, R.-C. Hsu, A. Lipovskii, F. W. Wise, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3539 (1998).
- [2] T. J. Liptay, Rajeev J. Ram, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 223132 (2006).
- [3] K. K. Zhuravlev, J. M. Pietryga, R. K. Sander, R. D. Schaller, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 043110 (2007).

*本研究は文科省グローバルCOEプログラム「化学イノベーション」研究拠点事業の支援のもとに行われた。