

# 第一原理に基づくコアシェル型半導体量子ドットの電子構造に関する研究

First-Principles Studies on Electronic Structures of Core-Shell-type Semiconductor Quantum Dots

物理学専攻 松本 愛

Ai Matsumoto

## 1. はじめに

近年、量子ドット (QD) [1, 2, 3]は粒径と発光に相関関係(量子サイズ効果)があり、優れた単色性や安定性のある蛍光(PL)や量子収率(QL)をもつことから新世代の蛍光体材料として期待されている。特に、可視範囲の発光に成功している InP ベースの QD は Cd フリーであることから環境にやさしい QD として注目されている[4]。通常 InP 量子ドット(InP QD)は ZnS など覆う(コアシェル化)ことで強い発光を得る[5]。これまで InP/ZnS コアシェル型量子ドット (InP/ZnSQD) は格子の不一致が大きく、界面はインコヒーレントと考えられてきた[6]。しかし、最近の研究でコヒーレントである可能性が示唆された[7]。加えて、InP/ZnSQD のエネルギーギャップが InPQD よりも僅かに大きい値が測定された。

## 2. 目的

第一原理計算を使用して InP/ZnS QD のエネルギーギャップが格子(原子間距離)に依存し、エネルギーギャップが InPQD よりも上回る要因として格子圧縮が関係することを明らかにする。

## 3. 計算方法

### (1)モデルの作成

表面の影響を考慮して水素終端された量子ドットの構造模型(図1)を作成した。

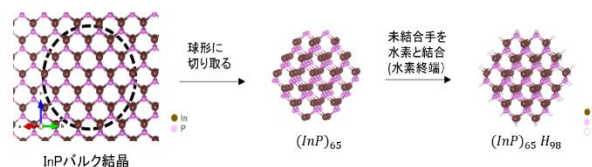


図1 水素終端された量子ドットの構造模型(例、InP 量子ドット)

### (2) 構造緩和

(1)で作成したモデルは有限の結晶構造であるので、安定した構造とは限らない。そこで構造緩和を行うことで計算上安定した模型にする。

### (3) 電子状態計算

全エネルギー収束条件を(2)よりも厳しく設定して scf 計算を行い、エネルギーギャップ等の計算結果を獲得する。

(2)、(3)の第一原理計算では VASP (Vienna ab initio simulation Package)を用いた。VASPとは擬ポテンシャルと平面波基底を用いた非経験的(ab initio)量子分子動力学計算プログラムである。

## 4. 結果と考察

InP 量子ドットを ZnS でコアシェルした構造模型を考える。コアシェル型量子ドットの構造模型は、 $(\text{InP})_n(\text{ZnS})_m\text{H}_l$ 、 $(n, m, l) = (65, 133, 198)$ と選択した。これは、コア部分の粒径: 1.86 nm、全体の粒径: 2.67 nm、厚さ: 0.41 nmの構造模型である。また、コア部分の粒径が等しく、シェル層を持たない InPQD は  $(\text{InP})_n\text{H}_l$ 、 $(n, l) = (65, 98)$ である。

#### 4.1 エネルギーギャップ

構造緩和後に InP/ZnS QD の scf 計算を行い、エネルギーギャップを獲得した。ここで、エネルギーギャップとは最高被占軌道 (HOMO) と最低非占軌道 (LUMO) の差を指す。エネルギーギャップは、

InP/ZnS QD : 1.52 [eV]

InP QD : 2.20 [eV]

となり、InP/ZnS QD のエネルギーギャップは InP QD よりも 0.68 [eV] 小さく算出された。実験値[7, 8]は InP 量子ドットの値に対し、同程度もしくは 0.067 [eV] 増加と報告されている。本研究は 0.68 [eV] 減少し、実験と反する傾向となった。第一原理計算を用いて InP/ZnS QD を計算した研究 [9, 10, 11] では、InP QD に対し、0.83、1.3、0.30 [eV] 減少している。これより、コアシェル化によるエネルギーギャップの傾向は、実験とは異なっているのに対し、第一原理計算で得られた研究結果と一致したと言える。したがって、 $(\text{InP})_{65}(\text{ZnS})_{133}\text{H}_{198}$  の計算は妥当である可能性が高い。しかし、実験 [25, 26] と反する傾向になったことから、 $(\text{InP})_{65}(\text{ZnS})_{133}\text{H}_{198}$  の原子数の選択が不適切だったと考えられる。

#### 4.2 ヘテロバレンスの影響

III-V 族半導体と II-VI 族半導体の界面にはヘテロバレンス(原子価不整合)があり、InP/ZnS QD も同様に III-VI ボンド (In-S ボンド)、II-V ボンド (Zn-P ボンド) が界面に存在する。これらのボンドをヘテロボンドと呼ぶ。そこで、InP/ZnS QD の In・P 原子をボンド別に分類し、部分状態密度を

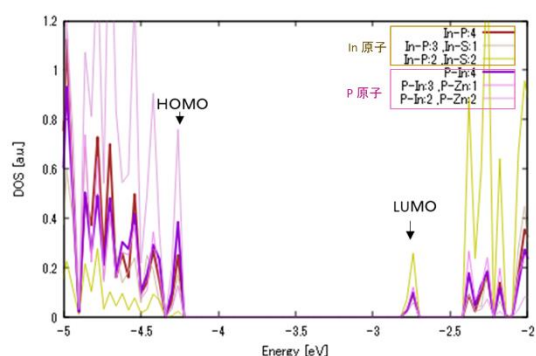


図2  $(\text{InP})_{65}(\text{ZnS})_{133}\text{H}_{198}$  の部分状態密度

描いた (図2)。HOMO はヘテロボンド 2 本持つ P 原子、LUMO ではヘテロボンド 2 本持つ In 原子が多く占める。これより、P-Zn ボンドもしくは In-S ボンドを調整することで HOMO・LUMO を占める原子をヘテロボンドを持たない原子にすることができると考えられる。

#### 4.3 ヘテロボンドの調整

これまで In 原子と P 原子が同数の構造模型だったが、ヘテロボンドを調整するために  $\text{In} \neq \text{P}$ 、 $\text{Zn} \neq \text{S}$  となるように原子数を選択した。コア部分の原子が In 原子の方が多い模型を In rich とし、P-Zn ボンドを 2 本持つ P 原子を S 原子に置き換えた。同様に P 原子が多い場合は P rich とし、In-S ボンドを 2 本持つ In 原子を Zn 原子に置き換えた。ここで、 $\text{In}_{n_1}\text{P}_{n_2}\text{Zn}_{m_1}\text{S}_{m_2}\text{H}_{198}$ 、 $(n_1, n_2, m_1, m_2) = (65, 63, 133, 135), (65, 59, 133, 139), (63, 65, 135, 133), (61, 62, 137, 136)$  をそれぞれ In rich (1)、In rich (2)、P rich (1)、P rich (2) と表記する。

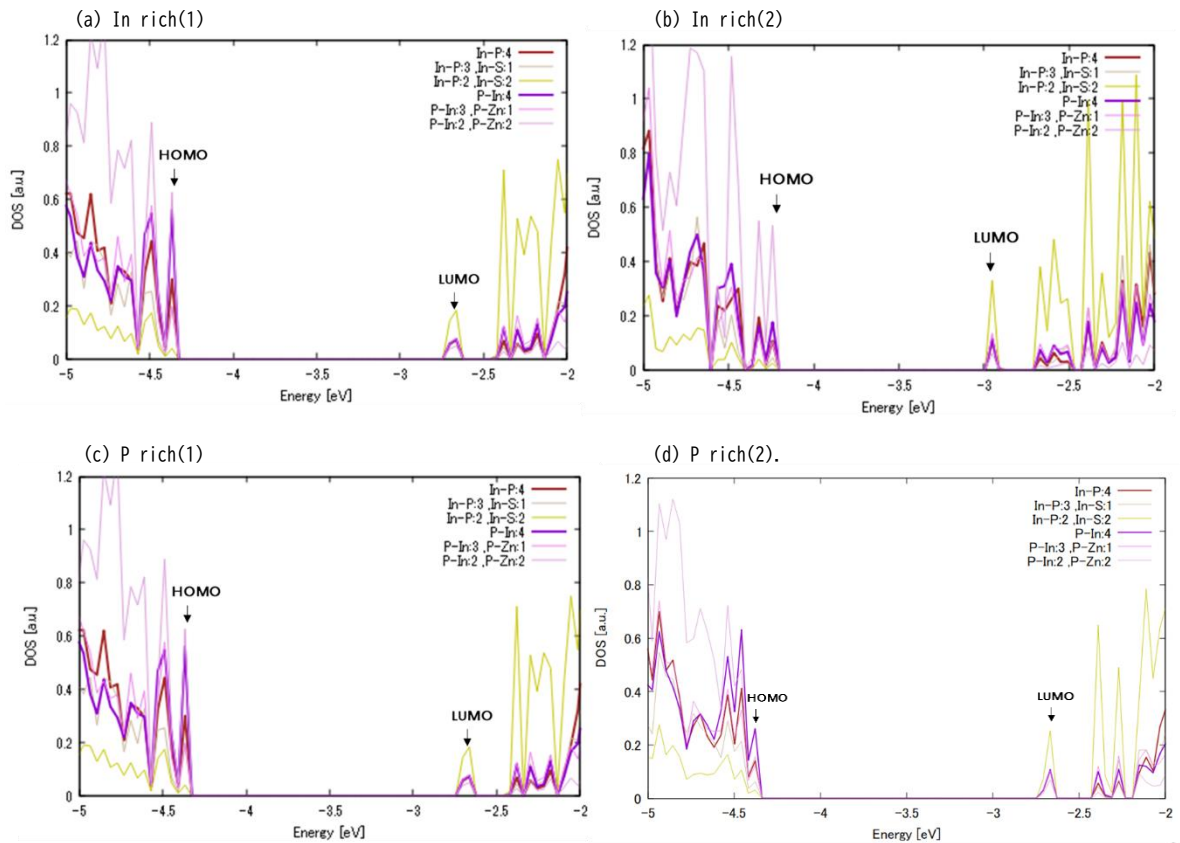


図2 InP/ZnSQD のボンド別に分けた In・P 原子の部分状態密度. (a)In rich(1)、(b)In rich(2)、(c)P rich(1)、(d)P rich(2)

#### 4.3.1 ボンド別の状態密度

In rich、P rich 構造模型の In・P 原子の状態密度をボンド別に分けて描いた。図 2(a)・(b)より、In rich の HOMO・LUMO は、HOMO では P-Zn ボンドを 2 本持つ P 原子、LUMO では In-Zn ボンドを 2 本もつ In 原子の状態密度が優位である。図 2(c)より、P rich は、HOMO ではヘテロボンドを持たない P 原子、LUMO では n-Zn ボンドを 2 本もつ In 原子が占めている。(図 2 (d))。これより、ヘテロボンドを調整することで HOMO・LUMO の部分状態密度の分布を変えることができると言える。

#### 4.3.2 エネルギー準位と占有数

表 1 から、In rich は伝導帯に電子が 2 個または 6 個収容されている。これにより、ドナー準位になり、LUMO 準位が下がったと考えられる(図 3)。P rich は価電子帯トップの準位には電子が 1 個収容されている。したがって、アクセプター準位となり HOMO 準位が下がったと考えられる(図 3)。In rich の LUMO 準位は In-S ボンドの増加、P rich の HOMO 準位は P-Zn ボンドの増加により準位が下がったとすれば、HOMO・LUMO 準位は界面準位と解釈できる。このことにより、InP/ZnS QD のエネルギーギャップは InP QD よりも小さく算出されたと言える。加えて、光学ギャップは界面準位を除いた準位差の可能性はある。

表1 InP/ZnS QDのエネルギー準位と占有数.

(InP) <sub>65</sub> (ZnS) <sub>133</sub> H <sub>198</sub>		In rich(1)		In rich(2)		P rich(1)		P rich(2)	
エネルギー [eV]	占有数	エネルギー [eV]	占有数	エネルギー [eV]	占有数	エネルギー [eV]	占有数	エネルギー [eV]	占有数
-2.28	0.00	-2.29	0.00	-2.40	0.00	-2.19	0.00	-2.12	0.00
-2.32	0.00	-2.37	0.00	-2.55	0.00	-2.26	0.00	-2.18	0.00
-2.38	0.00	-2.44	0.00	-2.60	2.00	-2.31	0.00	-2.30	0.00
-2.38	0.00	-2.45	0.00	-2.67	2.00	-2.41	0.00	-2.40	0.00
-2.77	0.00	-2.82	2.00	-2.97	2.00	-2.70	0.00	-2.70	0.00
-4.29	2.00	-4.29	2.00	-4.27	2.00	-4.39	1.00	-4.41	1.00
-4.29	2.00	-4.37	2.00	-4.35	2.00	-4.39	1.00	-4.46	2.00
-4.40	2.00	-4.42	2.00	-4.46	2.00	-4.45	2.00	-4.48	2.00
-4.43	2.00	-4.49	2.00	-4.49	2.00	-4.50	2.00	-4.50	2.00
-4.43	2.00	-4.50	2.00	-4.50	2.00	-4.50	2.00	-4.54	2.00

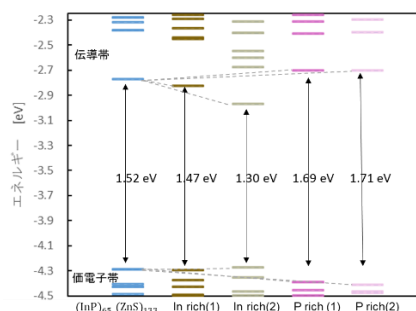


図3 InP/ZnS QDのエネルギー準位.

## 結論

InP/ZnS QDのIn-SボンドはLUMO準位、P-ZnボンドはHOMO準位に寄与することが判明した。このことから、HOMO・LUMO準位は界面準位である為InP/ZnS QDのHOMO-LUMOギャップがInP QDよりも小さく算出されたと考えられる。これにより、光学ギャップは界面順位を除いた準位差と示唆される。また、InP/ZnS QDの構造モデルは界面の影響を受ける結果になったことから、実際の量子ドットの特性を再現できたと言える。

## 謝辞

この度の研究を受けて、常に知識や技術の面で支えて下さった石井靖教授に深く感謝申し上げます。また生活面や精神面でサポートして下さいました両親にも感謝いたします。

## 参考文献

- [1] Y. Kayanuma *Phys Rev B.38* 9797 (1988)
- [2] 量子ドットの基礎と応用 舛本泰章 著 裳華房出版
- [3] 金属および半導体ナノ粒子の科学 公益社団法人日本化学会 編著者 株式会社化学同人発行
- [4] O. I. Micic, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, and A. J. Nozik. *J. Phys. Chem.* 98, 19, 4966-4969 (1994)
- [5] E. M. Janke, N. E. Williams, C. She, D. Zherebetsky, M. H. Hudson, L. Wang, D. J. Gosztola, R. D. Schaller, B. Lee, Chengjun Sun, G. S. Engel, and D. V. Talapin. *J. Am. Chem. Soc.* 140, 15791(2018)
- [6] H. Lange and D. F. Kelley *J. Phys. Chem. C* 124,22839(2020)
- [7] K. Nemoto, J. Watanabe, H. Sun and N. Shirahata *nanoscale* 14, 9900 (2022)
- [8] W. Zhang, S. Ding, W. Zhuang, D. Wu, P. Liu, X. Qu, H. Liu, H. Yang, Z. Wu, K. Wang and X. W. Sun *Adv. Funct. Mater* 30, 2005303 (2020)
- [9] Y. Suh, S. Lee, S. Jung, S. Y. Bang, J. Yang, X. Fan, S. Zhan, C. Samarakoon, J. Jo, Y. Kim, H. W. Choi, L. G. Occhipinti, T. H. Lee, D. Shin, and J. M. Kim *Adv. Optical Mater* 10, 2102372 (2022)
- [10] M. Rusishvili, S. Wippermann, D. V. Talapin, and G. Galli *Chem. Mater* 32, 9798-9804 (2020)
- [11] E. Cho, T. Kim, S. Choi, H. Jang, K. Min, and E. Jang *ACS Appl. Nano Mater* 1, 7106 (2018)