

ハロゲン修飾量子ドットの電子特性に関する理論的解析

Theoretical analysis on electronic properties of halogen passivated quantum dots

首都大理工, °(M1) 村田 レオ, 今村 穰, 波田 雅彦

Tokyo metropolitan Univ., °Reo Murata, Yutaka Imamura, Masahiko Hada

E-mail: murata-reo@ed.tmu.ac.jp

【はじめに】近年、コロイド量子ドットの光電変換効率が著しく向上しており、次世代太陽電池材料の1つとして期待されている。量子ドットの特徴は、ドットサイズを制御することにより最適な光吸収波長を得ることが可能な点にある¹⁾。最近では更なる効率向上を図るため、量子ドット表面を配位子で覆うパッシベーション（不動態化）の実験が活発に行われている。一方量子ドットのパッシベーションに着目した理論的研究は現在まで極めて少なく、新規材料の開発に必要な基礎的な知見が不足している。そこで、本研究ではパッシベーションされた量子ドットの電子物性を再現する信頼性の高い計算モデルを構築し、そのモデルにおける電子状態などについて解析を行った。

【計算モデル・計算方法】量子ドットモデルとして $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ を元に表面の S を除いて疑似的に表面が Pb 過多になる量子ドットを構築し、X = Cl, Br, I を配位させた。パッシベーションの進行に応じた 3 つのモデルを図 1 に示す。各モデルに対して密度汎関数理論 (B3LYP) の計算を実施した。基底関数は LanL2DZ (Pb, I)、aug-cc-pVDZ (Cl, Br, S) を用いた。全てのモデルの構造をエネルギー的に最適化した後に電子的特性を解析した。

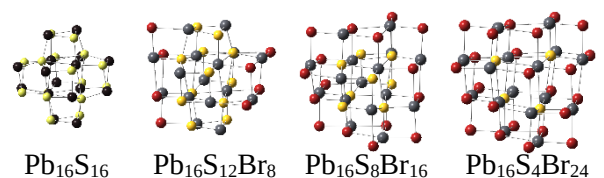


図 1 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ の臭素パッシベーションのモデル
黒、赤、黄色の球は、鉛、臭素、硫黄を表す。

【結果】Br をパッシベーションに用いた場合の軌道エネルギー変化を図 2 に示した。パッシベーションの進行に伴い、HOMO-LUMO ギャップが 1 eV 以上広がる。この現象は Pb-S-Pb 結合が Pb-Br 結合と置き換わったためと考えられる。Cl をパッシベーションに用いた場合にも同様であるが、I の場合はギャップの増加は最大 0.37 eV であり、Cl, Br に比べて狭くなった。光吸収スペクトルを求めたところ、全てに共通して表面準位が関わる遷移は消失し、吸収端が短波長シフトしている様子が確認できた。以上の結果は、実験で観測されるパッシベーションによる光吸収波長の変化と概ね矛盾せず、妥当な量子ドットモデルを用いて実験結果の再現に成功した。当日はクラスター間のキャリア移動、及びその他の量子ドットに関しても議論を行う予定である。

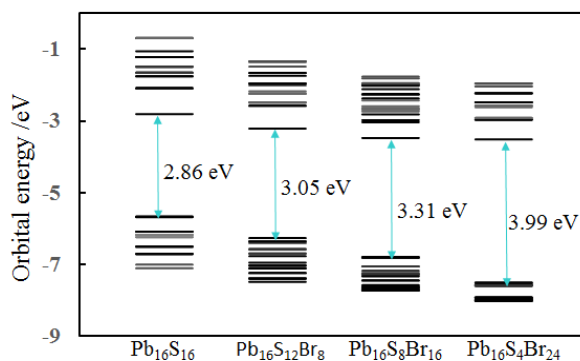


図 2 各構造における軌道エネルギー

最大 0.37 eV であり、Cl, Br に比べて狭くなった。光吸収スペクトルを求めたところ、全てに共通して表面準位が関わる遷移は消失し、吸収端が短波長シフトしている様子が確認できた。以上の結果は、実験で観測されるパッシベーションによる光吸収波長の変化と概ね矛盾せず、妥当な量子ドットモデルを用いて実験結果の再現に成功した。当日はクラスター間のキャリア移動、及びその他の量子ドットに関しても議論を行う予定である。

1) I.J. Kramer and E.H. Sargent, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 863-882.