

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750016

研究課題名(和文)半導体ナノ素子における多励起子生成・消滅ダイナミクスの数値実験的研究

研究課題名(英文)Multiple Exciton Generation and Recombination in Semiconductor Nanomaterial

研究代表者

金 賢得 (Kim, Hyeon-Deuk)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30378533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ素子・ナノ複合体内に光励起された電子・正孔・励起子が発現する革新的光励起ダイナミクスを電子・フォノン相互作用まで考慮しながら計算科学的に発見・解明し、光電変換効率を飛躍的に押し上げる新原理の提案を行った。特に、多励起子生成・消滅ダイナミクス、及び半導体量子ドットから蛍光分子への超高速電子移動反応を実時間で追究することができる新たな第一原理分子動力学法を開発することで、特異的な温度依存性の起源を同定し、超高速電子移動反応の機構を解明した。

研究成果の概要(英文)：I computationally investigated and elucidated photoexcited dynamics of electron, hole and exciton appearing in nano materials and nano complexes taking into account electron-phonon couplings. I also suggested some principles to drastically increase photovoltaic efficiency using nano materials and nano complexes. Especially, I computationally specified the origin of the anomalous temperature dependence of multiple exciton generation/recombination and found the mechanism of the ultrafast electron transfer appearing in the nano complex by developing the new time-domain ab initio molecular dynamics method.

研究分野：ナノサイエンス、計算科学

キーワード：光励起ダイナミクス ナノマテリアル 量子凝縮系 非平衡現象

## 1. 研究開始当初の背景

Multiple Exciton Generation/Multiple Exciton Recombination(MEG / MER)過程は半導体量子ドットにおける高励起ダイナミクスを支配し、その光素子としての効率を大きく左右する重要な現象であり、現在も盛んな研究がおこなわれているが、未だにその発生効率や発生ダイナミクスについて、多くの実験的な矛盾があり、議論が続いていた。blue 端の太陽光が吸収されると、半導体量子ドット内の電子が Valence Band から Conduction Band に励起され、高エネルギー exciton が生成される。exciton はやがてフォノンによる熱散逸によってバンドギャップ付近までエネルギー緩和してしまう。一方で、高エネルギー exciton がその余剰エネルギーを使ってもう一つの exciton を生みだすことができれば、熱散逸は回避され、同時に複数のキャリアを生みだせる。この現象は MEG 過程と呼ばれており、量子閉じ込め効果による electron-hole クーロン相互作用の増大や 0 次元ドットという特性によって運動量保存則が緩和されるため、量子ドットにおいて効率的に起こると期待されている。反対に、複数の exciton から 1 つの高エネルギー exciton が形成される MER 過程は熱散逸を増大させ、光素子効率を悪化させる可能性がある。

これまで MEG / MER に関する理論的研究は、MEG 又は MER のいずれか一方について、量子ドットの組成 / サイズ / 励起エネルギー依存性を調べてきたが、それらはフォノン散逸を考慮せず、かつ弱いクーロン相互作用を仮定した摂動理論である Fermi の黄金則に基づいており、時間に対して指数関数的に減衰する単純なダイナミクスを記述できるに過ぎない。受給者は当時、MEG / MER 過程を同時に実時間で数値実験できる時間依存 ab initio シミュレーション法を世界で初めて開発した。半導体ナノ素子では、サイズ・形・組成・表面 ligand・doping・電荷・欠陥などの詳細がその励起ダイナミクスに大きな影響を与えるため、受給者の開発した原子的描像に基づくアプローチは多くの注目を集めていた。しかし、計算コストの問題から、現時点ではナノ結晶というよりも分子に近いスケールの量子ドットで、しかも短時間の MEG / MER ダイナミクスしか計算できておらず、実用的な量子ドットのナノ結晶としての特性を見極めるには至っていなかった。また、現時点での手法は詳細釣合を満たしていないため、長時間経過後の準平衡状態や基底状態への失活の記述ができなかった。これらの問題を解決することは、半導体ナノ素子の高励起 exciton ダイナミクスの基礎理解を深め、実験と理論結果を直接比較することを可能にするため、極めて重要な課題となっていた。

## 2. 研究の目的

上記の問題を解決するため、物理的考察に基づく洗練された独自のアルゴリズムを開発し、それらを効率的なプログラムコードとして実装し、最新の並列コンピュータに最適化して組み込むことで、新しい時間依存 ab initio シミュレーション法を開発する。第二段階では、開発した新規のシミュレーション法を用いて、具体的に下記の事柄を明らかにする。

単純な single exciton の励起ダイナミクスについて、ナノスケール量子ドットの組成 / サイズ / 励起エネルギー依存性を追究し、実験結果と直接比較することで開発した数値実験法の妥当性を確認する。

上記について、原子的描像に基づく表面 ligand、doping、電荷、欠陥の効果を見極め、その特徴的な励起ダイナミクスを物理化学的に結論づける。

double exciton も出現する MEG / MER を含む高エネルギー励起ダイナミクスについて、ナノスケール量子ドットの組成 / サイズ / 励起エネルギー依存性を追究し、従来のアプローチでは記述できない新しい高エネルギー励起ダイナミクスを見出す。またその発生要因を物理化学的な観点から追求する。

MEG / MER 過程について、表面 ligand、doping、電荷、欠陥の効果を見極め、どのような効果が最も MEG / MER に支配的であり、その効率的な発生をもたらすか見極める。

core-shell 型・非球形など最近開発されてきた新しいタイプのナノスケールの量子ドットについても、上記と同様の研究を行うことで、その有効性を結論づける。またその中で、有効な量子ドット修飾のモデルを提案する。

本研究で開発した数値実験法はナノチューブなど他の様々なナノ素子にも応用できるため、研究の幅をさらに広げて、様々な半導体ナノ素子の次世代高効率エネルギー素子としての可能性を次々に探り、その中で新しい高励起 exciton ダイナミクスを発見し、その物理化学的な基礎解釈を行う。

## 3. 研究の方法

第一段階では、ナノスケール半導体素子の長時間励起ダイナミクス特性を追究するため、下記の手順に従って新しい時間依存 ab initio 数値実験法を構築する。

(1) 物理的考察に基づく下記の先駆的・効率的アルゴリズムを高速プログラムとして実装する。

準平衡状態や基底状態への失活を含めた長時間のダイナミクスを追えるようにするため、詳細釣合を満たすように Surface Hopping 法に基づく非断熱ダイナミクスの遷移確率を初めて MEG / MER 過程を含む場合に拡張する。

時間軸の計算コストを削減するため、バンドエネルギーと基底関数の実時間揺らぎ情報を得る際に、長時間シミュレートするより

も揺らぎの時間相関が十分消失した時点で周期的に情報をつなぎ合わせることで計算時間を短縮する。

(2) 開発したプログラムが最も効率的に走るように最適化した自家製並列計算機システムを構築する。

第二段階では、第一段階で開発した独自の数値実験法を用いて、様々な量子ドットやナノ素子における MEG/MER 過程を含む高エネルギー multi exciton ダイナミクスの特徴を見極め、その中に新しい非平衡ダイナミクスを見出し、その物理化学的な基礎構築を行っていく。

(1) 低エネルギー励起により生成される single exciton のダイナミクスについて数値実験を行い、その結果を同スケールの実験結果と直接比較して、開発した数値実験法の妥当性を確認する。

(2) MEG/MER 過程を含む高励起 exciton ダイナミクスの数値実験を行う。

(3) 上記で得られた知見を活かして、実験家とも議論を重ね、どのような効果を加え、どのようなナノ操作をすることがナノスケール半導体の太陽光エネルギー素子としての効率を高めることにつながるのか提案する。

#### 4. 研究成果

受給者は、ナノ素子・ナノ複合体に光励起された電子・正孔・励起子が発現する革新的光励起ダイナミクスを電子・フォノン相互作用まで考慮しながら計算科学的に発見・解明し、光電変換効率を飛躍的に押し上げる新原理の提案を行った。

(1) 高エネルギー励起子(電子・正孔ペア)から複数のキャリアが生まれる多励起子生成と、その逆過程である多励起子消滅について、実時間数値実験を行なう第一原理分子動力学法を開発・拡張した。本手法を用いて、異なる条件・タイプのナノ素子において新たな多励起子生成・消滅ダイナミクス経路を見出すとともに、電子・フォノン相互作用が多励起子生成・消滅ダイナミクスに与える影響を特徴づけた。特に、最新の実験で示唆された多励起子生成速度の特異な温度依存性を計算科学的に実証することで、量子ドットの多励起子生成・消滅は温度依存しないという従来の常識を覆した。また、この非自明な温度依存性の物理的要因を「低温において急激なフォノンモードの凍結が生じるため」と同定することで、「多励起子生成・消滅はクーロン相互作用ではなく電子・フォノン相互作用によって生じ、フォノンモードによって操作できる」と結論した。

(2) 半導体量子ドットに蛍光分子が付着したナノ複合体において、光励起後の量子ドットから蛍光分子への超高速電子移動を実時間で追える第一原理分子動力学法を、励起子描像に基づいて新規開発した。その結果、電子移動速度におけるマークス理論の反転領

域がない新種の電子移動が発現することを計算科学的に実証し、その原理を「量子ドット内の強い電子・正孔相互作用によって電子移動時に正孔が追隨して励起されるため」と結論づけた。また、電子・フォノン相互作用によって正孔励起が一部阻害され電子移動が鈍くなる一方で、フォノンエネルギー散逸によって正孔のさらなる追隨励起が生じ電子移動が促進されるという二つの相反するフォノンの役割がある事を明らかにした。このマークス反転領域のない電子移動反応は、ナノ素子内部からのキャリア取り出し効率を飛躍的に押し上げる新機能として期待される。

#### 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計10件)

1. Kim Hyeon-Deuk, Joonghan Kim and Oleg V. Prezhdo, Ab initio analysis of Auger-assisted electron transfer, *Journal of the Physical Chemistry Letters*, Vol. 6, pp.244-249 (2015) 査読有
2. Kim Hyeon-Deuk and Koji Ando, Correlations of intra- and inter-molecular dynamics and structure in liquid para-hydrogen, *Physical Review B*, Vol. 90, 165132 (2014) 査読有
3. Kim Hyeon-Deuk and Koji Ando, Quantum Molecular Dynamics Simulation of Liquid Para-Hydrogen by Nuclear and Electron Wave Packet Approach, *The Journal of Chemical Physics (Rapid Communication)*, Vol.140, 171101 (2014) 査読有
4. Haiming Zhu, Ye Yang, Kim Hyeon-Deuk, Oleg Prezhdo, Marco Califano, Wengqing Zhang, Tianquan Lian, Auger-Assisted Electron Transfer from Photoexcited Semiconductor Quantum Dots, *Nano Letters*, Vol.14, pp.1263-1269 (2014) 査読有
5. Kim Hyeon-Deuk, Yoichi Kobayashi and Naoto Tamai, Evidence of Phonon-Assisted Auger Recombination and Multiple Exciton Generation in Semiconductor Quantum Dots Revealed by Temperature-Dependent Phonon Dynamics, *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol.5, pp.99-105 (2014) 査読有
6. Heather M. Jaeger, Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, Exciton Multiplication from First Principles, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 46, pp.1280-1289 (2013) 査読有
7. Alex Neukirch, Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, Time-Domain Ab Initio Modeling of Excitation Dynamics in Quantum Dots, *Coordination Chemistry Reviews*, Vols.263-264, pp.161-181 (2013) 査読有
8. Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo,

- Multiple Exciton Generation and Recombination Dynamics in Small Si and CdSe Quantum Dots: An Ab Initio Time-Domain Study, *ACS Nano*, Vol.6, pp.1239 -1250 (2012) 査読有
9. Kim Hyeon-Deuk and Koji Ando, Intermolecular Diatomic Energies of a Hydrogen Dimer with Non-Born–Oppenheimer Nuclear and Electron Wave Packets, *Chemical Physics Letters*, Vol. 532, pp.124 -130 (2012) 査読有
  10. Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, Photoexcited electron and hole dynamics in semiconductor quantum dots: phonon-induced relaxation, dephasing, multiple exciton generation and recombination, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.24, 363201 (2012) 査読有
- [学会発表](計 42 件)
1. 金 賢得, “Multiple Exciton Generation and Recombination Dynamics in Quantum Dots-Effects of Temperature and Ligand Phonon Mode”, 日本物理学会 2012 年秋季大会 (横浜国立大学) 2012/9/20
  2. 金 賢得, “Si および CdSe 量子ドットにおける多励起子生成・消滅のダイナミクス”, 第 6 回分子科学討論会 (東京大学) 2012/9/21
  3. 金 賢得, 「モデルポテンシャルを必要としない凝縮水素系の分子動力学数値実験開発に向けて」, 第 2 回ソリタール研究会 (九州大学) 2012/9/25
  4. Hyeon-Deuk Kim, "Photoexcited electron and hole dynamics in semiconductor quantum dots: phonon-induced relaxation, multiple exciton generation and recombination", CCP2012 (こけい学館神戸ポートアイランドセンター) 2012/10/18
  5. Hyeon-Deuk Kim and O.V. Prezhdo, “Multiple exciton generation and recombination dynamics in quantum dots”, International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design (大阪大学) 2012/10/12
  6. Hyeon-Deuk Kim and O.V. Prezhdo, “Symmetric band structures and asymmetric ultrafast electron and hole relaxation dynamics in Si and Ge quantum dots” International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design (大阪大学) 2012/10/12
  7. Hyeon-Deuk Kim and O.V. Prezhdo, “Semiquantum molecular dynamics simulation of liquid water-microscopic, mesoscopic, and macroscopic dynamic properties” The 3rd Workshop on Computational and Statistical Physics (CSP3), (京都サテライト) 2012/10/19
  8. Hyeon-Deuk Kim and O.V. Prezhdo, 「半導体量子ドットにおける光励起ダイナミクス」, 第 26 回分子シミュレーション討論会 (九州大学) 2012/11/26
  9. 金 賢得, “Photoexcited electron and hole dynamics in semiconductor quantum dots -electron transfer, phonon-induced relaxation, multiple exciton generation and recombination”, 九州大学物性理論グループセミナー(九州大学物性理論グループ) 2012/2/1 招待講演
  10. 金 賢得, 「水素核の量子効果を取り入れた凝集系 Molecular Dynamics シミュレーション」第二回水和ナノ構造研究会 ATI(東京御茶ノ水) 2013/2/23 招待講演
  11. 金 賢得, “Barrierless Multiple Exciton Generation and Recombination in Semiconductor Quantum Dots Originated From Temperature-Dependent Phonon Dynamics”, 日本物理学会第 68 回年次大会(広島大学) 2013/3/26
  12. Hyeon-Deuk Kim, “Photoexcited Non-adiabatic Dynamics in Nano Materials”, Symposium on Quantum and classical dissipative dynamics, (分子科学研究所) 2013/3/8
  13. 金 賢得 (京大院理), 小林洋一 (トヨタ大化学), 玉井尚登 (関学理工), “Evidence of Phonon-Assisted Auger Recombination and Multiple Exciton Generation in Semiconductor Quantum Dots Revealed by Temperature-Dependent Phonon Dynamics”, 第 16 回理論化学討論会 (福岡市健康づくりセンター) 2013/5/1
  14. Hyeon-Deuk Kim, “Semiquantum Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water -Microscopic, Mesoscopic, and Macroscopic Dynamic Properties”, 液体の国際シンポジウム<7th Mini-Symposium on Liquids>(九州大学西新プラザ) 2013/7/5 招待講演
  15. Hyeon-Deuk Kim, “Photoexcited electron and hole dynamics in semiconductor quantum dots:phonon-induced relaxation, charge transfer, and multiple exciton generation and recombination”, Institute of Atomic and Molecular Sciences Seminar (National Chiao Tung University) 2013/7/25 招待講演
  16. Hyeon-Deuk Kim, “Semiquantum molecular dynamics simulation of liquid water”, Institute of Atomic and Molecular Sciences Seminar (Institute of Atomic and Molecular Sciences) 2013/7/26 招待講演
  17. Hyeon-Deuk Kim, “Photoexcited Electron and Hole Dynamics in Semiconductor Quantum Dots; Phono-Induced Relaxation Multiple Exciton generation and Recombination”,

- APPC12 <the 12th Asia Pacific Physics Conference of AAPPS>(幕張メッセ) 2013/7/15 **招待講演**
18. Hyeon-Deuk Kim, "Photoexcited electron and hole dynamics coupled to phonon modes in semiconductor quantum dots" 246th ACS National Meeting & Exposition (Indiana Convention Center) 2013/9/10 **招待講演**
  19. 金 賢得, 「水素核の量子性を取り入れた凝集系における半量子分動力学法」水和ナノ構造研究会理論部会(九州大学量子生物化学研究室) 2013/8/30 **招待講演**
  20. 金 賢得, プレツド オレグ「半導体量子ドット複合体におけるオージェ効果を活用した効率的電子移動」第7回分子科学討論会(京都テルサ) 2013/9/25
  21. 金 賢得, "Absence of Marcus Inverted Region Caused by Auger-Assisted Electron Transfer" 2013 日本物理学会秋季大会(徳島大学) 2013/9/27
  22. 金 賢得, "Evidence of Phonon-Assisted Auger Recombination and Multiple Exciton Generation in Semiconductor Quantum Dots Revealed by Temperature-Dependent Phonon Dynamics", ICMS2003 (神戸国際会議場) 2013/11/18
  23. 金 賢得, "Innovative Photo-Excited Electron and Hole Dynamics in Nano Materials: Phonon-Coupled Relaxation, Charge Transfer, and Multiple Exciton Generation/Recombination", 第6回協定講座シンポジウム「計算生物学と材料科学の融合 II」(神戸大学統合研究拠点コンベンションホール) 2013/11/20 **招待講演**
  24. 金 賢得, 「ソフトな分子とハードな量子ドットのナノ複合体が実現する超効率的電子移動」, ソフトマター研究会(首都大学東京) 2013/12/15
  25. 金賢得, 「高次ナノ超構造体の空間空隙を主導パラメータ群とする高効率光電変換物質の計算科学的デザイン」さきがけ「超空間制御と革新的機能創成」第1回領域会議(JST 東京本部別館) 2013/12/14
  26. 金 賢得, "Photoexcited electron and hole dynamics in semiconductor quantum dots: phonon-induced relaxation, charge transfer, and multiple exciton generation and recombination", ACUP2014 <Asian Conference on Ultrafast Phenomena>(ホテル北野プラザ六甲荘) 2014/1/20 **招待講演**
  27. 金 賢得, 「高次ナノ超構造体の空間空隙を主導パラメータ群とする高効率光電変換物質の計算科学的デザイン」さきがけ「超空間制御と革新的機能創成」第1回領域会議(JST 東京本部別館) 2014/3/10
  28. 金 賢得, 「高次ナノ超構造体の空間空隙を主導パラメータ群とする高効率光電変換物質の計算科学的デザイン」さきがけ「超空間制御と革新的機能創成」第1回領域会議(JST 東京本部サイエンスプラザ地下1階ホール) 2014/3/14
  29. 金 賢得, 「モデルポテンシャルのいろいろな液体水素の分子動力学法と書く量子性の効果」日本物理学会第69回年次大会(東海大学湘南キャンパス) 2014/3/27
  30. 金 賢得, "Auger-Assisted Electron Transfer from Photoexcited Semiconductor Quantum Dot", 第17回理論化学討論会(名古屋大学 ES 総合館) 2014/5/22
  31. 金 賢得, 「高次ナノ超構造体の空間空隙を主導パラメータ群とする高効率光電変換物質の計算科学的デザイン」さきがけ「超空間制御と革新的機能創成」第1回領域会議(大阪コスモスクエア) 2014/5/10
  32. 金 賢得, 「凝縮系水素中のミクロな揺らぎに核量子性が与える効果」2014 日本物理学会秋季大会(中部大学春日井キャンパス) 2014/9/9
  33. Hyeon-Deuk Kim, "Photo-excited electron and hole dynamics in nano materials: Phonon-coupled relaxation, charge transfer, and multiple exciton generation/recombination" 錯体化学会第64回討論会(中央大学甲子園キャンパス)2014/9/18 **招待講演**
  34. 金 賢得, 「液体パラ水素の静的・動的物性に顕在化する核量子性」, 第8回分子科学討論会(広島大学東広島キャンパス) 2014/9/21
  35. 金 賢得, 「凝縮水素系における核量子性を取り入れた量子分子動力学法」第28回分子シミュレーション討論会(仙台市民会館) 2014/11/14
  36. 金 賢得・安藤耕司, 「液体水素の準量子的核・電子波束による分子動力学シミュレーション」, 溶液化学シンポジウム(アバンセ 佐賀県) 2014/11/13
  37. 金 賢得, 「量子分子動力学法を用いた凝縮系水素のダイナミクスと構造解析」第4回ソフトマター研究会(名古屋大学 ES 総合館) 2015/1/6
  38. Hyeon-Deuk Kim, "Nuclear and electron wave packet molecular dynamics simulation for condensed hydrogens", International Workshop on New Frontier of Numerical Methods for Many-Body Correlations Methodologies and Algorithms for Fermion Many-Body Problems (東京大学) 2015/2/20
  39. Hyeon-Deuk Kim, "Nuclear and electron wave packet molecular dynamics simulation for condensed hydrogens" (東京大学) 2015/2/21
  40. 金 賢得, 「プロトネーション イントウダークネス: 生体分子機能理解の為の水

素位置情報」, 第 70 回物理学会春季大会  
(早稲田大学) 2015/3/21 招待講演

41. 金 賢得, 「量子分子動力学法を用いた常  
圧固体水素のダイナミクス解析」第 70  
回物理学会春季大会 (早稲田大学)  
2015/3/22

42. Hyeon-Deuk Kim, “Dynamical analyses of  
condensed-phase hydrogens using nuclear  
and electron wave packet molecular  
dynamics simulation”, The 2nd  
ISSP-MPIPES Joint Workshop "Dynamics  
of Strongly Correlated Systems  
(DSCS2015) (東京大学物性研究所)  
2015/3/30

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等:

<http://www.kuchem.kyoto-u.ac.jp/organization/member/kim.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

金賢得 (KIM, Hyeon-Deuk)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 30378533