

## CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体の励起素過程

(関西学院大院・理工<sup>1</sup>, University of Tronto<sup>2</sup>, 奈良先端大・物質<sup>3</sup>)奥畑智貴<sup>1</sup>, 小林洋一<sup>2</sup>, 野々口斐之<sup>3</sup>, 河合壯<sup>3</sup>, 玉井尚登<sup>1</sup>

## Elementary Processes of Excited CdTe/Au Hybrid Nanostructures

(Kwansei Gakuin University<sup>1</sup>, University of Tronto<sup>2</sup>, Nara Inst. Sci. Tech.<sup>3</sup>)Tomoki Okuhata<sup>1</sup>, Yoichi Kobayashi<sup>2</sup>, Yoshiyuki Nonoguchi<sup>3</sup>, Tsuyoshi Kawai<sup>3</sup>, Naoto Tamai<sup>1</sup>

【序】半導体/金属ハイブリッドナノ構造体は、プラズモンと励起子の強いカップリングに由来する特異な光物性が期待されており、近年盛んに研究されている。これまでの研究では、いくつかの半導体/金属ハイブリッドナノ構造体の合成法、その光触媒としての機能、及び励起子発光の顕著な消光が報告されている。また、これらの結果から半導体から金属への電子移動が示唆されている。さらに近年、CdS/Au ハイブリッドナノ構造体[1]や、Au/PbS コア/シェルナノ微粒子[2]において、フェムト秒ポンプ-プローブ分光を用いたキャリアダイナミクスの解析が報告されている。本研究では、報告例の極めて少ない CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体を合成し、透過型電子顕微鏡を用いて構造解析を行った。また、フェムト秒ポンプ-プローブ分光を用いて CdTe から Au への電子移動、及びコヒーレント音響フォノンダイナミクスを解析したので報告する。

【実験】テトラデシルホスホン酸を保護剤として CdTe ナノロッド(NRs)を合成した[3]。次に、これに金前駆体溶液 (AuCl<sub>3</sub> のクロロホルム溶液) を加えることによって、CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体を合成し[4]、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて構造解析を行った。また、合成した CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体の過渡吸収分光測定を行い、キャリアダイナミクスを解析した。

【結果と考察】CdTe NRs のサイズは TEM 像の解析から長軸が (40±8) nm、短軸が (3.9±0.4) nm と決定できた。図 1 (挿入図) に、CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体の TEM 像を示す。TEM 像より、顕著なコントラストの違いが確認できた。エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) を用いた元素分析により、コントラストの低い部分が CdTe で、高い部分が Au である事がわかった。

CdTe NRs と CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体の吸収スペクトルを図 1 に示す。CdTe/Au の吸収スペクトルは、CdTe NRs に比べて 1S ピークのブロードニングとわずかなブルーシフトを示した。さらに、CdTe/Au では励起子発光の顕著な消光が見られた。この消光は、CdTe から Au への電子移動を示唆している。

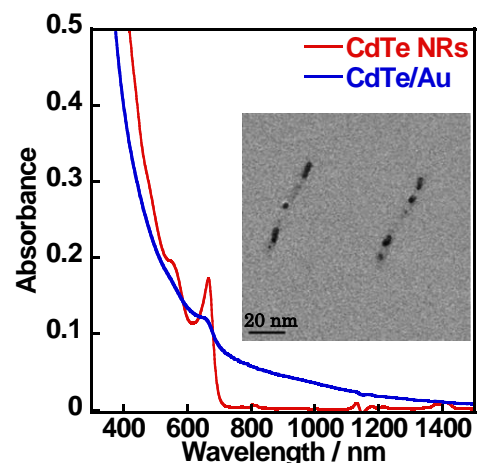


図 1 CdTe NRs と CdTe/Au の吸収スペクトル、及び CdTe/Au の TEM 像

CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体の過渡吸収スペクトルを測定したところ、CdTe NRs と同様に 1S 吸収に由来するピークが観測された。また、これより長波長側に特徴的な正の吸収が観測された。この正の吸収は、電荷分離状態の電子がプローブ光によって励起されたことによるものと考えられる。CdTe NRs と CdTe/Au の 1S ブリーチピークの強度の励起光強度依存性を図 2 に示す。この図から明らかのように、CdTe/Au では 1S ブリーチの収率が CdTe NRs に比べて非常に低いことがわかる。さらに、CdTe/Au の 1S ブリーチから正の吸収を補正したダイナミクスでは、CdTe NRs の 1S ブリーチダイナミクスよりライズ成分の時定数が速くなっていた。これらの結果は、CdTe/Au 中の CdTe NRs で励起された電子が、1S 状態まで緩和する前に Au へ電子移動していることを示唆している。また、CdTe/Au における正の吸収のライズ成分と、正の吸収を補正した 1S ブリーチの緩和を解析することにより、高励起状態と 1S 状態からの電子移動の時定数をそれぞれ 0.3 ps、及び 0.9 ps と見積もることができた。

CdTe/Au の過渡吸収スペクトルにおける正の吸収 (730 nm) のダイナミクスを図 3 に示す。この波長におけるダイナミクスには振動構造が観測され、これを指数関数と cosine 関数の和として解析すると、その周期は 5.9 ps であった。この振動構造を金ナノ微粒子の Breathing mode と仮定し、その粒径を見積もると約 20 nm であった[5]。しかし、TEM 像から見積もった CdTe/Au 中の Au ナノ微粒子の粒径は  $(3.5 \pm 1.5)$  nm であり、振動周期から見積もった粒径より小さかった。この違いには、Au ナノ微粒子の周囲の媒質 (CdTe NRs) が強く影響しており、図 3 の振動は CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体全体の Breathing mode に対応していると考えられる。

金前駆体溶液の濃度を変えて合成した CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体とその定常光スペクトル、構造解析、及び構造とキャリアダイナミクスの相関についても報告する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] E. Khon et al., *Nano Lett.*, **11**, 1792-1799 (2011).
- [2] Y. Kobayashi et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1111-1116 (2012).
- [3] F. Shieh et al., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8538-8542 (2005).
- [4] C. O'Sullivan et al., *J. Mater. Chem.*, **20**, 7875-7880 (2010).
- [5] J. H. Hodak et al., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9954-9965 (2000).

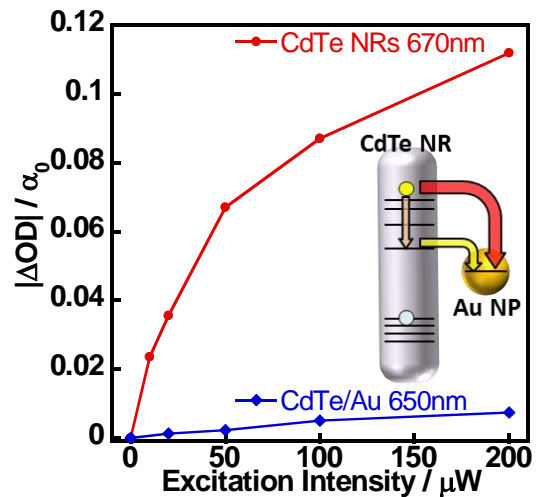


図 2 CdTe NRs、及び CdTe/Au の 1S ブリーチの励起光強度依存性

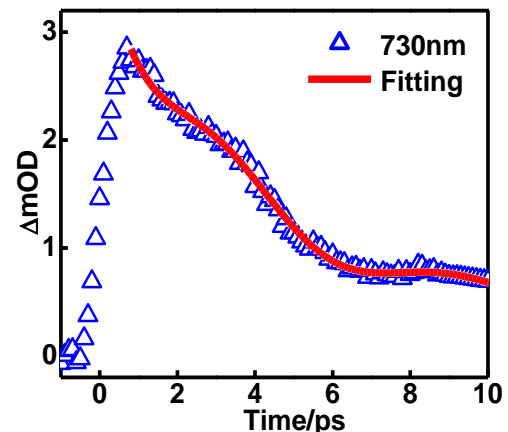


図 3 CdTe/Au の 730 nm における過渡吸収ダイナミクス