

半導体-金属ハイブリッドナノ構造体のホットキャリア緩和と
超高速キャリア移動ダイナミクス

(関西学院大院・理工¹, 青山学院大・理工², 奈良先端大・物質³)

○奥畑智貴¹, 小林洋一², 野々口斐之³, 河合壯³, 玉井尚登¹

Hot Carrier Relaxation and Ultrafast Carrier Transfer Dynamics of
Semiconductor-metal Hybrid Nanostructures

(Kwansei Gakuin Univ. ¹, Aoyama Gakuin Univ. ², Nara Inst. Sci. Tech. ³)

○Tomoki Okuhata¹, Yoichi Kobayashi², Yoshiyuki Nonoguchi³, Tsuyoshi Kawai³,
Naoto Tamai¹

【序】近年、半導体-金属ハイブリッドナノ構造体(HNs)は効率的な電荷分離から光エネルギー変換や光触媒の分野において注目されている。過去に CdSe-Au HNs において、CdSe ナノロッド(NRs)のバンド端状態や高励起状態から Au ナノ粒子(NPs)への電子移動が解析されている[1]。一方、CdSe などの半導体ナノ結晶において、励起子を 3 次元的に閉じ込めた量子ドットや、1 次元的に異方成長させた NRs、および原子層レベルで厚みを制御したコロイド状ナノプレート(NPLs)のような次元性の異なるナノ結晶の合成法が確立されている[2]。しかし、種々の形状を持つ半導体ナノ結晶に Au NPs を接合した HNs における電子移動過程を時間分解分光を用いて解析し、電子移動に対する半導体ナノ結晶の次元性の効果を明らかにした報告はない。本研究では、合成した CdSe NPLs を用いて CdSe-Au HNs を初めて合成し、バンド端、および高励起状態からの電子移動(ホット電子移動)を解析すると共に、量子閉じ込めの異なる CdSe NRs に Au NPs を接合した HNs と比較した。また CdSe NPLs にアクセプター分子を作用させた系で、過渡吸収測定と発光寿命測定を行い、NPLs からアクセプター分子への電荷分離過程も解析したので報告する。

【実験】ビスミリスチン酸カドミウムとセレン粉末を用いてコロイド状 CdSe NPLs を合成した[2]。合成した CdSe NPLs のトルエン分散液に対して、Au 前駆体溶液を加えて CdSe-Au HNs を合成した。また、CdSe NPLs のクロロホルム分散液に対して、電子と正孔のアクセプター分子として methyl viologen(MV)、phenothiazine(PTZ)をそれぞれ加えた。合成したサンプルの構造解析は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。また、Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光として用い、フェムト秒過渡吸収測定と発光寿命測定を行った。

【結果と考察】合成した CdSe NPLs と CdSe-Au HNs の TEM 像を図 1 に示す。TEM 像の解析結果から、合成した CdSe NPLs のサイズは 20.8×5.7 nm であった。また、CdSe-Au HNs の TEM 像から、Au NPs の粒径は 1.1 ± 0.2 nm であった。CdSe NPLs と CdSe-Au HNs の吸収スペクトルを図 2 に示す。どちらのサンプルにおいても価電

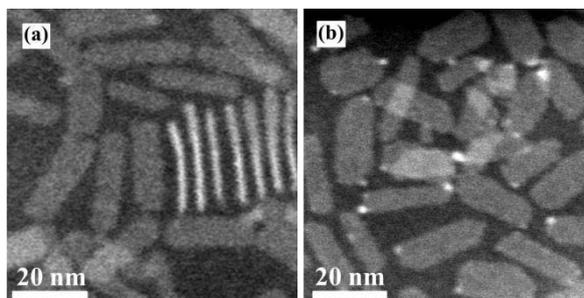


図 1 : CdSe NPLs (a)と CdSe-Au HNs (b)の TEM 像

子帯の heavy-hole、および light-hole から伝導帯への遷移に対応する吸収ピークが観測された。また、CdSe NPLs の発光スペクトルには、511 nm にピークを持つ鋭い励起子発光が観測され、その発光量子収率は 35%であった。一方、CdSe-Au HNs では励起子発光の顕著な消光が観測された。これは、CdSe NPLs から Au NPs へのキャリア移動によるものであると考えられる。

可視領域での CdSe NPLs の過渡吸収スペクトルには、定常光の吸収ピークに対応する波長にブリーチピークが観測された。また、近赤外領域の過渡吸収スペクトルにおいて正の吸収が観測された。この系に電子および正孔のアクセプター分子を加えた系での過渡吸収測定と発光寿命測定の解析結果から、CdSe NPLs の可視および近赤外領域の過渡吸収スペクトルピークは、伝導帯に励起された電子の寄与が支配的であることが明らかになった。可視領域における CdSe-Au HNs の過渡吸収スペクトルにも CdSe NPLs と同様のブリーチピークが観測された。CdSe NPLs と CdSe-Au HNs における heavy-hole 由来のブリーチピークのダイナミクスを図 3 に示す。

CdSe-Au HNs では、CdSe NPLs から Au NPs への電子移動に由来すると考えられる 1 ps 程度の早い緩和成分が観測された。また、CdSe NPLs と CdSe-Au HNs における heavy-hole 由来のブリーチピークのライズ成分と収率の比較から、今回合成した CdSe-Au HNs では、CdSe NPLs から Au NPs へのホット電子移動は起こっていないことが示唆された。一方、Au NPs を接合した 2 次元量子閉じ込めの CdSe NRs では、バンド端状態間の遷移に対応するブリーチのライズ成分と収率の比較から、ホット電子移動が観測されている。CdSe NPLs では量子閉じ込めが 1 次元方向のみであり、ホット電子移動が観測されなかったのは、閉じ込めの減少に伴い CdSe NPLs の高励起状態と Au NPs の電子状態とのカップリングが小さくなったためであると考えられる。

CdSe NPLs のサイズや層数、および Au NPs の粒径と電子移動ダイナミクスとの相関についても報告する予定である。

参考文献

- [1] G. Sagarzazu, K. Inoue, M. Saruyama, M. Sakamoto, T. Teranishi, S. Masuo, N. Tamai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 2141-2152.
- [2] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, Al. L. Efros, *Nat. Mater.* **2011**, 10, 936-941.

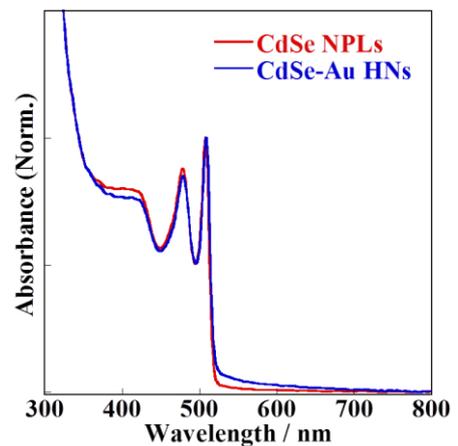


図 2 : CdSe NPLs と CdSe-Au HNs の吸収スペクトル

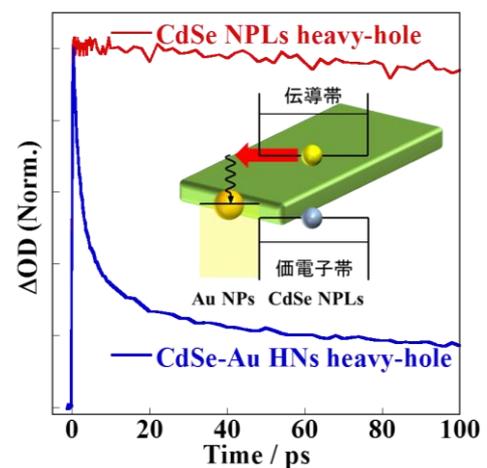


図 3 : CdSe NPLs と CdSe-Au HNs の heavy-hole 由来のブリーチダイナミクス