

3P082

CdSe-Pt ハイブリットナノ構造体の二段合成と 電子移動ダイナミクスの研究

(関西学院大院・理工) ○前田錦吾, 奥畑智樹, 片山哲郎, 玉井尚登

Two-step Synthesis and Electron Transfer Dynamics of CdSe-Pt Hybrid Nanostructures

(Kwansei Gakuin Univ.) ○Kingo Maeda, Tomoki Okuhata, Tetsuro Katayama,
Naoto Tamai

【序】コロイド合成法により合成された半導体ナノ材料に金属ナノ粒子 (NPs) を接合させたハイブリットナノ構造体 (HNs) では、高効率な電荷分離が期待される。その為に、近年光触媒や太陽光発電への応用が注目され、HNs の合成や光物性に関する研究が行われている。例えば、PbS 量子ドットの HNs において、超高速キャリア移動 ($\ll 100$ fs) とピコ秒スケールのキャリア移動が観測された [1]。我々も今までに CdSe ナノプレート (NPLs) の端に Pt NPs が付いた CdSe-Pt HNs を合成し、過渡吸収分光を行うことで、速いダイナミクスを観測した。しかし、NPLs に接合させる金属 NPs のサイズ依存性や励起波長依存性についてはまだ報告されていない。本研究では、HNs の合成において低温で Pt 前駆体溶液と CdSe NPLs 溶液を反応させ、その溶液に Pt 前駆体溶液をさらに加えて高温で反応させた。この方法を用いることで、Pt NPs のサイズを今まで合成してきた HNs よりも大きくすることを目指した。この試料に関して走査型透過電子顕微鏡 (STEM) で構造解析すると共に、フェムト秒過渡吸収分光により電子移動ダイナミクスを解析したので報告する。

【実験】CdSe NPLs は窒素雰囲気下、ミリスチン酸カドミウム、Se 粉末およびオクタデセンの加熱混合溶液に酢酸カドミウムを注入することで合成した [2]。合成した CdSe NPLs と Pt 前駆体を合わせた混合溶液を低温 (~ 100 °C) で反応させた。これを一段階目とし、この溶液を用いて CdSe NRs に Pt NPs を接合させた合成法 [3] を参考にした高温での二段階目の合成を行った。これらの試料に関して吸収スペクトル、発光スペクトルを測定すると共に、励起光にフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーを、観測光にはフェムト秒白色光を用いて過渡吸収分光測定を行った。また、過渡吸収スペクトルの励起波長依存性を解析した。

【結果と考察】STEM 像の結果 (図 1) から、CdSe NPLs のサイズは Pt の接合に伴い形状が変化しているものも観測された。しかし、吸収スペクトル (図 2) において CdSe NPLs のピークに変化がないことから厚み方向の変化が

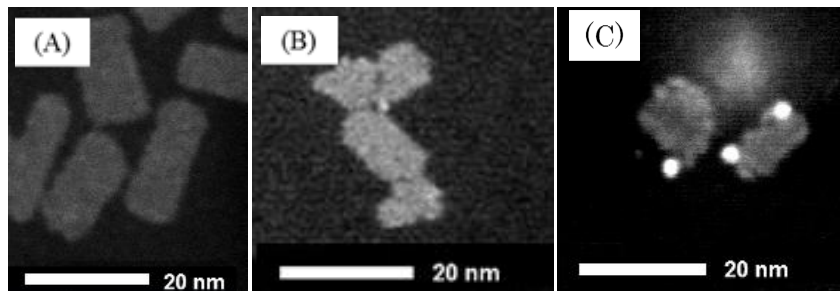


図 1. CdSe NPLs (A), 低温による一段階目の合成 (B) および高温による二段階目の合成 (C) の STEM 像

なく、1次元量子閉じ込めが強く効いていることが観測できた。二段階目の合成結果の STEM 像 (c) では Pt NPs と思われるコントラストの高い粒子が観測され、その平均サイズは (1.8 ± 0.5) nm であったことから、一段合成よりサイズが少し大きいものが NPLs に接合してきていることが確認できた。また、発光スペクトル (図 2) において一段階目では CdSe NPLs ($\Phi_f = 0.27$) だけのものより~72%消光し ($\Phi_f = 0.06$)、二段階目では 99% 以上が消光した ($\Phi_f < 10^{-4}$)。

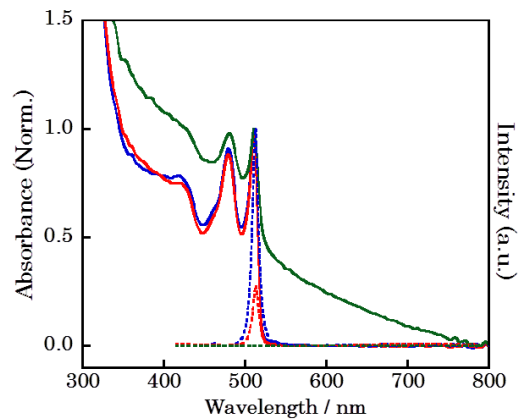


図 2. CdSe NPLs (青)、一段階目 (赤) および二段階目 CdSe-Pt HNs (緑) の吸収スペクトル (実線) と発光スペクトル (点線)

一段合成によって得られた CdSe-Pt HNs (Pt NPs の粒径~1.5 nm) において OPA を用いて 400 nm、510 nm および 570 nm 励起のフェムト秒過渡吸収を行った。各励起波長での heavy-hole におけるダイナミクスにおいて、速い減衰成分が励起モードにかかわらず存在していることがわかる (図 3)。この速い減衰は CdSe NPLs のバンド端から Pt NPs への電子移動であると考えられる。400 nm 励起におけるダイナミクスの立ち上がりが

510 nm 励起とほぼ同じであるが、時間分解能の観点から高励起状態からのホット電子移動に関する議論は難しい。しかし、Pt 接合によって、400 nm と 510 nm 励起のどちらにおいても heavy-hole のブリーチ吸収が小さくなっていることから (図 4)、パルス応答関数よりも非常に速い電子移動が生じていると考えられる。また、Pt NPs の LSPR バンドの裾を励起しても CdSe NPLs の heavy-hole

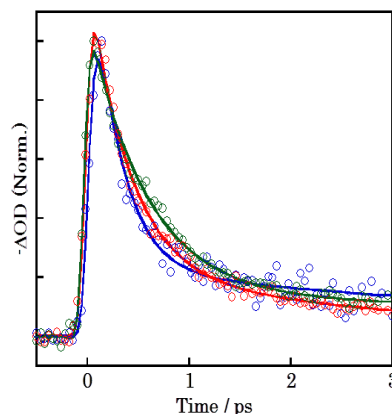


図 3. 400 nm (青)、510 nm (赤) および 570 nm (緑) 励起で観測した heavy-hole ブリーチバンドの CdSe-Pt HNs の過渡吸収ダイナミクス

のブリーチがパルス幅で立ち上がり、他の励起波長とほぼ同じ減衰時間であることから、Pt NPs と CdSe NPLs は強くカップリングしていると考えられる。

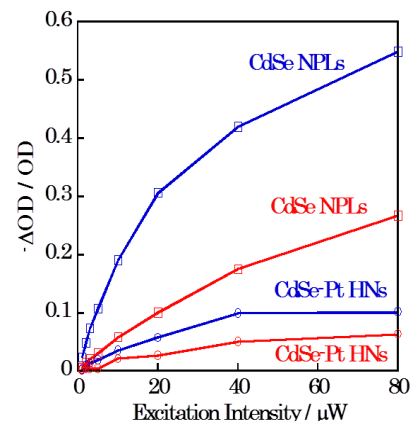


図 4. 400 nm (青)、510 nm (赤) 励起で観測した heavy-hole ブリーチバンドにおけるブリーチ収率

- [1] T. Okuhata, Y. Kobayashi, Y. Nonoguchi, T. Kawai, N. Tamai, *J. Phys. Chem. C.*, **2015**, *119*, 2113-2120.
- [2] M. Pelton, S. Ithurria, R. D. Schaller, D. S. Dolzhenkov, D. V. Talapin, *Nano Lett.*, **2012**, *12*, 6158-6163.
- [3] P. Yu, X. Wen, Y. C. Lee, W. C. Lee, C. C. Kang, J. Tang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, 3596-3601.