

半導体ナノ粒子系の励起子緩和とホット電子移動

¹関学大理工, ²京大院理
○玉井尚登¹, 奥畑智貴¹, 片山哲郎¹, 金 賢得²

Hot Electron Transfer and Exciton Relaxation in Semiconductor Nanocrystals

○Naoto Tamai¹, Tomoki Okuhata¹, Teturo Katayama¹, Hyeon-deuk Kim²
¹ Department of Chemistry, Kwansei Gakuin University, Japan
² Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Extraction of carriers from semiconductor nanocrystals (SNCs) is very important issue for the application to photovoltaic devices and solar energy conversion. Recent experimental and theoretical studies revealed the efficient electron transfer (ET) from semiconductor quantum dots (QDs) to acceptor molecules, in which the Marcus inverted region in the molecular ET theory does not exist. This anomalous behavior has been interpreted in terms of Auger-assisted ET. However, most of the studies on carrier transfer from SNCs are focused on ET dynamics from the lowest exciton state in SNCs. Hot carrier transfer from higher excited states in SNCs has not been systematically studied yet in spite of the crucial role of hot ET for solar energy conversion.

In the present study, we have prepared various CdSe QDs with controlled diameter, and examined hot carrier transfer dynamics from CdSe QDs to methyl viologen (MV²⁺) by femtosecond state-selective excitation spectroscopy. The effect of QD size on hot carrier transfer dynamics will be discussed and compared with normal ET dynamics from the band-edge state of CdSe QDs to MV²⁺.

【序】 コロイド合成した半導体ナノ粒子のキャリア移動は、光電変換素子や太陽電池における基礎過程として重要であり、近年、種々の有機分子や貴金属ナノ粒子を接合したハイブリッド系のキャリア移動ダイナミクスの研究が盛んに行われている。特に半導体量子ドット-アクセプター分子系では、半導体ナノ粒子内における強い電子-正孔相互作用により、有機分子系の電子移動とは異なる、Marcus の逆転領域が存在しない高効率電子移動 (Auger 支援電子移動) 反応が報告されている[1, 2]。しかし、これまでの研究はバンド端からの電子移動に集中しており、高励起状態からの電子移動 (ホット電子移動) に関する研究は極めて少なく、その詳細は未だ明らかでない。我々はこれまで、種々の半導体ナノ粒子-アクセプター系の電子移動に関する研究[3-5]を行い、一次元量子閉じ込めの CdSe ナノプレートレット (NRs) -MV²⁺系では高速なフォノン放出が存在するためにホット電子移動が起こらないことを見いだしている[5]。本研究では、ホット電子移動の特徴を解明する事を目的として、種々のサイズの CdSe QDs に MV²⁺ を吸着させたハイブリッド系を構築し、フェムト秒過渡吸収分光を用いて状態選択励起を行い、CdSe QDs から MV²⁺ へのホット電子移動のサイズ依存性を解析すると共に、バンド端からの電子移動と比較したので報告する。

【実験】 TOPO を保護剤としていくつかの粒径を持つ CdSe QDs を合成した。合成した CdSe QDs に MV²⁺ の数を制御しながら吸着させ、ハイブリッド系 (HNs) を構築した。電子移動ダイナミクスは、フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励

起光として用い、過渡吸収分光測定により解析した。また、OPAにより CdSe QDs の 1P(e), 2S(e), 1S(e) の状態選択励起を行い、MV²⁺吸着によるダイナミクスの変化から電子移動速度を評価した。

【結果・考察】合成した CdSe QDs の粒径は 2.5 nm から 4.8 nm まで 4 種類である。これに MV²⁺ を吸着させると、全ての QDs で著しい発光消光が観測された。CdSe QDs と MV²⁺ の酸化還元電位を考慮すると、励起された CdSe QDs から MV²⁺ への電子移動が起きているものと推測される。

CdSe QDs B-MV²⁺ HNs の低い励起光強度における過渡吸収スペクトル ($\lambda_{ex} = 395$ nm) を Fig. 1 に示す。CdSe QDs B のみ の場合は状態占有による 1S(e) のブリーチに早い減衰が殆ど観測されず ~ ns 以上の寿命を持つが、MV²⁺ HNs では、CdSe バンド端から MV²⁺ への電子移動による 1 ps 以内の極めて早い減衰が観測される。一方、1S(e) ← 1S_{3/2}(h) のブリーチの立ち上がり時間は、高励起状態から 1S(e) への緩和時間に対応しており、CdSe QDs のみ の場合、約 200 fs の rise が観測される (Fig. 2a)。CdSe QDs B-MV²⁺ HNs では緩和時間が 120 fs と早くなるとともに、更に 1S(e) ← 1S_{3/2}(h) のブリーチ収率が低下した (Fig. 2b)。高励起状態から MV²⁺ にホット電子移動 (k_{HET}) が起こると考えると、緩和時間は固有の緩和時間 k_1 との和 $1/(k_1 + k_{HET})$ で表され、またブリーチ収率も $k_1/(k_1 + k_{HET})$ に減少する。緩和時間から求めたホット電子移動収率 Φ_{HET} は 42% で、初期ブリーチから求めた $\Phi_{HET} \sim 40\%$ とほぼ対応しており、CdSe QDs B-MV²⁺ HNs でホット電子移動が誘起される事を明らかにした。また、これらの系の 1P(e), 2S(e), 1S(e) をフェムト秒状態選択励起する事により、ホット電子移動が主に 1P(e) から起きていることを明らかにした (Fig. 2c)。これらの電子移動の粒径依存性を解析したところ、バンド端の 1S(e) からの電子移動速度は粒径とともに小さくなる事がわかり、電子波動関数の penetration がサイズとともに小さくなる事と対応している。一方、ホット電子移動は特異な粒径依存性を示す事が明らかになった。

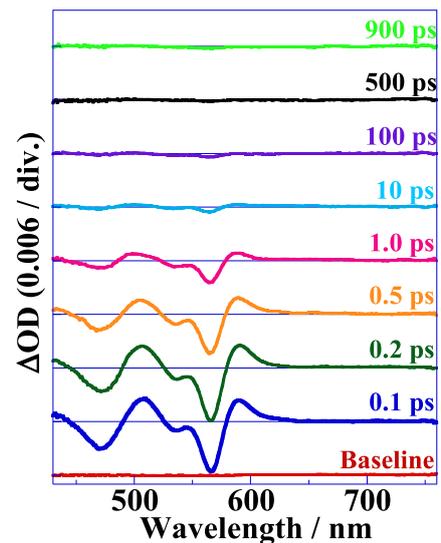


Fig. 1. Transient absorption spectra of CdSe QDs B-MV²⁺ HNs excited at 395 nm.

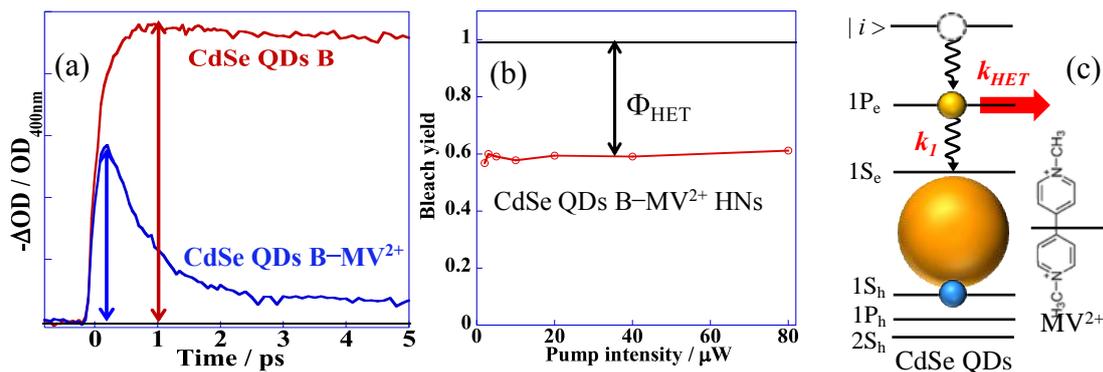


Fig. 2. (a) Transient absorption dynamics, and (b) initial bleach yields of CdSe QDs B and CdSe QDs B-MV²⁺ HNs at 1S(e) wavelength, (c) schematic energy diagram of hot electron transfer from CdSe QDs to MV²⁺.

【参考文献】

- [1] H. Zhu, Y. Yang, K. Hyeon-Deuk, M. Califano, N. Song, Y. Wang, W. Zhang, O. V. Prezhdo, and T. Lian, *Nano Lett.* **14**, 1263–1269 (2014).
- [2] K. Hyeon-Deuk, J. Kim, and O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 244–249 (2015).
- [3] G. Sagarzazu, K. Inoue, M. Saruyama, M. Sakamoto, T. Teranishi, S. Masuo and N. Tamai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 2141–2152 (2013).
- [4] T. Okuhata, Y. Kobayashi, Y. Nonoguchi, T. Kawai, and N. Tamai, *J. Phys. Chem. C* **119**, 2113 (2015).
- [5] T. Okuhata and N. Tamai, *J. Phys. Chem. C* **120**, 17052 (2016).