

2016年度 博士論文要旨

Hot and Ultrafast Carrier Extraction from Colloidal Semiconductor Nanocrystals with Different Quantum Confinement Dimensionality

関西学院大学大学院理工学部研究科

化学専攻 玉井研究室 奥畑 智貴

【序論】近年、コロイド合成法を用いた半導体ナノ粒子(NPs)における量子閉じ込め効果の次元性を精密に制御できるようになってきた。これにより半導体 NPs の電子状態やキャリア緩和過程を変化させることができる。また、半導体 NPs はバルク半導体に比べて離散的な電子状態を持っているため、高励起状態からの緩和が遅く、高いエネルギーを持った電荷(ホットキャリア)を外部的に取り出すことができると考えられている。しかし、半導体 NPs からのホット電荷移動に関する研究は少なく、量子閉じ込め効果の次元性との関係は未だ明らかになっていない。本論文では、量子閉じ込め次元性の異なる半導体 NPs から金属 NPs や有機分子へのホット電荷移動過程をフェムト秒ポンプ-プローブ分光を用いて解析した。

【実験】 CdSe/CdS core/shell QDs (CSQDs)と CdSe NPLs に電子アクセプターとして Methyl Viologen (MV^{2+})を吸着させた。また、CdSe QDs(3次元量子閉じ込め系)、CdSe NRs(2次元量子閉じ込め系)、および CdSe NPLs(1次元量子閉じ込め系)を合成し、これらに Au NPs を接合したハイブリッドナノ構造体(HNs)を構築した。さらに、PbS QDs に Au NPs を接合した PbS QD-Au HNs を合成した。これらにおける電子移動素過程をピコ秒発光分光および状態選択励起を用いたフェムト秒過渡吸収分光により解析した。

【結果と考察】 CdSe/CdS CSQDs のバンド端状態から MV^{2+} への電子移動は、サブ ps から 1 ps 程度でありシェルの厚みが厚い CSQDs の方が遅く、先行研究の結果と同様の傾向を示していた。しかし、1S ブリーチのライズ成分の比較からホット電子移動は 100 fs 程度と極めて速く、シェルの厚みが厚い CSQDs の方がわずかに速いか、シェルの厚みにあまり依存しないことが明らかになった。また、シェルの厚みが ~ 0.6 nm の CSQDs では MV^{2+} へのホット電子移動の収率は 82%と見積もられた。

CdSe NPL- MV^{2+} 系における過渡吸収測定では CdSe NPLs から MV^{2+} への電子移動は、速度の異なる 2種類の電子移動が存在することがわかった。この 2種類の電子移動は MV^{2+} が吸着する CdSe NPLs の面の違いに起因し、速い(遅い)電子移動は短軸(長軸)側の側面に吸着した MV^{2+} への電子移動に対応することが明らかになった。また、バンド端ブリーチのライズ成分と収率の比較から、CdSe NPLs から MV^{2+} へのホット電子移動は観測されない事を明らかにした[1]。

PbS QD-Au HN(Au NPs: 1.3-2.6 nm)では、励起波長 800 nm での過渡吸収スペクトルで 1S ブリーチが明確に観測され、1S ブリーチダイナミクスの緩和は Au NPs の粒径が大きいほど速くなっていた。また、PbS QD-Au HNs と PbS QDs の 1S ブリーチダイナミクスのライズ成分の比較から、PbS QDs から Au NPs へのホット電子移動は起こっていないことが明らかになった。さらに、バンド端励起条件下での過渡吸収測定で 1S ブリーチシグナルの収率を比較すると、PbS QD-Au HNs の方がブリーチ収率が減少していた。これは、バンド端状態からの装置応答関数(~ 60 fs)よりも十分に速い超高速電荷移動に起因している。また、超高速電荷移動は PbS QDs の 1S 状態からの電子移動に、1S ブリーチダイナミクスの ps スケールの電荷移動は正孔移動に対応していると考えられる[2]。

CdSe QDs に Au NPs を接合した CdSe QD-Au HNs (Au NPs: 1.3-2.0 nm)で、励起波長 400 nm における過渡吸収スペクトルでは 1S ブリーチが明確に観測された。CdSe QD-Au HNs では 1S(e)状態からの電子移動に由来する 1S ブリーチダイナミクスの速い緩和が観測された。また、CdSe QD-Au HNs では CdSe QDs に比べて 1S ブリーチのライズが速くなっており、CdSe QDs から Au NPs へのホット電子移動の存在が示された。ライズ成分の解析結果からホット電子移動の時定数は 300 fs、ホット電子移動の収率は 50%と見積もられた。また、1S ブリーチ

収率の減少も観測されたが、ホット電子移動以外の過程の寄与も示唆された。バンド端励起条件下での過渡吸収測定においても 1S ブリーチ収率の減少が観測されたことから、1S(e)状態からの超高速電子移動の存在が明らかになった。また、1P 励起条件下での 1S ブリーチ収率は 400 nm 励起条件下での収率と同等の値であった。これは CdSe QD-Au HNs では 1P(e)状態からホット電子移動していることを示しており、CdSe QD-Au HNs における 1S ブリーチ収率の減少は 1P(e)状態からのホット電子移動と 1S(e)状態からの超高速電子移動で説明できることが明らかになった。

また、CdSe NR-Au HNs では励起波長 400 nm での 1S ブリーチのライズ成分とブリーチ収率の変化から、CdSe NRs から Au NPs へのホット電子移動の存在が明らかになった。また、状態選択励起を用いた実験結果から CdSe NR-Au HNs では CdSe NRs の $2\sigma_e$ 状態からホット電子移動していることと、 $1\sigma_e$ 状態から超高速電子移動を起していないことが明らかになった。

CdSe NPL-Au HNs では励起波長 400 nm でのバンド端ブリーチのライズ成分とブリーチ収率が CdSe NPLs と同程度であった。このことから CdSe NPL-Au HNs ではホット電子移動と超高速電子移動は起こっていないことが明らかになった。

本論文で得られた結果を図 1 にまとめた。CdSe/CdS CSQDs-MV²⁺系ではバンド端状態からの電子移動とは異なるホット電子移動におけるシェルの厚み依存性を観測した。CdSe NPs から Au NPs と MV²⁺へのホット電子移動は CdSe NPLs の系においてのみ観測されなかった。NPLs では比較的連続的な電子状態を持っており、ホット電子はフォノンの放出で緩和すると考えられている。これに対して QDs や NRs では離散的な電子状態を持っており、ホット電子はフォノン放出ではなく Auger cooling 過程や保護剤の振動準位へのエネルギー移動などで緩和する。よって、NPLs の系では QDs や NRs に比べて密な電子状態と異なるホット電子緩和過程のため、ホット電子移動が観測されなかったと考えられる。また、CdSe QD-Au HNs のみバンド端状態からの超高速電子移動が観測された。これは、CdSe QD-Au HNs では CdSe NPs と Au NPs の間の電子的カップリングが NRs-Au HNs や NPL-Au HNs に比べて強いことが原因であると考えられる。本論文ではホット電子移動に対する量子閉じ込め次元性の効果を明らかにし、コア/シェル構造などの界面エンジニアリングを利用することで高いホット電子移動収率を実現できることを見出した。今後の展望として、半導体 NPs の界面構造の変化によって電子状態を制御することで、さらに高効率なホット電子移動を実現できると考えられる。

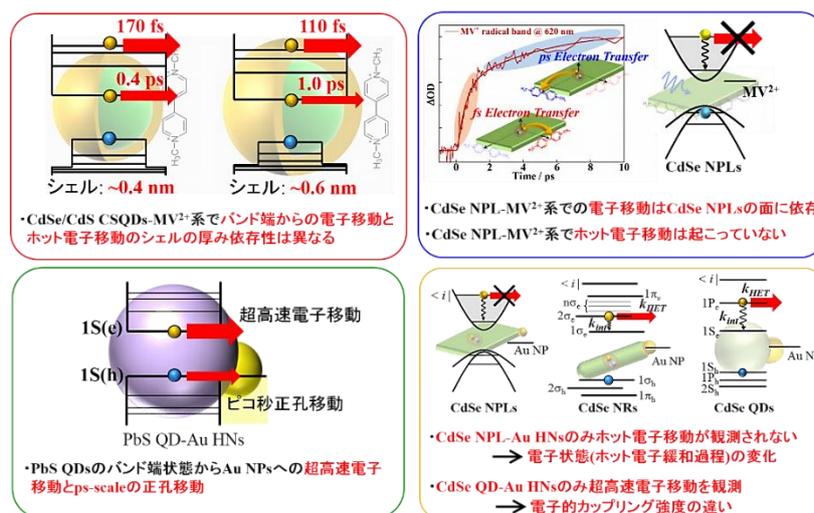


図 1 本論文中で得られた実験結果のまとめ

参考文献

[1] T. Okuhata and N. Tamai, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 17052.
 [2] T. Okuhata, Y. Kobayashi, Y. Nonoguchi, T. Kawai and N. Tamai, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 2113.