

氏名（本籍）	稲葉工（神奈川県）
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	甲第1101号
学位授与の日付	平成28年3月18日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	<b>Study on Non-Linear Effects of Photoluminescence from Single-Walled Carbon Nanotubes</b> (単層カーボンナノチューブからの蛍光発光に対する非線形効果に関する研究)

論文審査委員 (主査) 教授 本間 芳和  
教授 徳永 英司 教授 趙 新為  
教授 渡辺 一之 准教授 佐中 薫

## 論文内容の要旨

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は炭素同素体のうち擬1次元構造を持つものである。SWCNTは $Sp^2$ 混成軌道によって構成される蜂の巣格子状の単原子膜を直径1nm程度の筒状に丸めた構造をもち、化学的に安定で強靱、かつ柔軟性に富んだナノ材料である。またSWCNTの電気伝導性や熱伝導性も高く、デバイス応用の分野ではいわゆるBeyond CMOSを実現するナノ材料として注目を集めている。

半導体型のSWCNTは直接遷移型でバンドギャップがおおよそ1eV程度のバンド構造をもつため、そのSWCNT中の $\pi$ 電子は電氣的にも光学的にも励起できる。SWCNTは近赤外域の発光波長帯をもち、これは通信波長帯と重なる。このことから、SWCNTは将来の情報通信技術で利用できるナノ光源としての応用も期待されている。このようなSWCNTの光電子工学的な応用が実現すれば、従来の通信デバイスのさらなる小型化、省エネ化、高速化が見込まれる。また近年SWCNTからの発光において光子アンチバンチング効果が観測されていることから、将来の量子暗号通信技術を支える基幹材料としての応用も期待される。

SWCNTの光電子工学的な応用を実現するために解決すべく課題の一つとして、発光の制御が挙げられる。特に発光強度はSWCNTをベースとした光電子デバイスの性能を規定するため、特に重要である。SWCNTの量子効率 $\eta$ は10%前後と低い。このため強い発

光強度を得るには励起強度をある程度上げる必要があるが、特に強い励起強度領域において SWCNT の発光強度は励起強度と単純に比例しない非線形効果がみられる。SWCNT の発光に現れる非線形効果は発現する励起強度の弱い順に、励起子-励起子消滅 (EEA)、光誘起ブリンキング、光誘起ブリーチングの3つに大別される。

EEA は SWCNT 中に存在する2つの励起子のオージェ過程で、SWCNT 内の励起子密度の上限を規定する。過去の研究では SWCNT 中での励起子密度の上限はモット転移密度より小さいことが判明しているが、これは励起子が拡散性で、また EEA の消滅が効いているためである。EEA に関する多くの過去の研究では、時間遷移発光特性の観察、またそれに合わせたモンテカルロシミュレーションなどを通して拡散長などの励起子物性が議論されてきた。一方で連続発振光励起に基づく実験結果やシミュレーションはほとんどなく、連続発振光励起においてもパルス光励起と同様の物性が得られるかどうかは確認が必要である。また、パルス光励起を用いた時間遷移発光特性の観察では界面活性剤を用いて SWCNT を分散孤立化した試料が用いられる。このような SWCNT 試料を使用した実験では SWCNT に吸着した界面活性剤によって SWCNT 中の励起子に固有の物性が観測されていない可能性が高い。

光誘起ブリンキングやブリーチングなどの光誘起劣化は SWCNT を高強度励起した際に生じる蛍光強度の劣化である。光誘起ブリンキングは SWCNT の発光強度が時間依存してランダムに増減する現象で、EEA の発現よりも十分強い強度で SWCNT を励起した際に観測される。さらに励起強度を強くすると、不可逆的な蛍光強度の低下を伴う光誘起ブリーチングが観測される。光照射劣化は不可逆な現象で、一度発現すると弱い励起強度においても本来の発光強度を示すことがなくなる。SWCNT を基にした光電子工学デバイスの高強度励起状態を安定して動作させるためにはこれらの原因や反応機構の解明が求められる。過去の研究において、光誘起劣化は酸素分子の物理吸着や化学吸着で説明されることが多いが、確立された反応機構ははまだまだなく、多方面からの検証が必要である。

本論文では、大気中で微細構造間に形成した単一架橋 SWCNT を用い、SWCNT からの蛍光強度に非線形性が現れる点に着目して行った。主要な実験結果として、SWCNT 中の励起子に固有の拡散長、また外乱のない SWCNT において EEA が発生する励起子密度、また光誘起劣化の原因として大気中に存在するイオン性の物質が影響を与えている可能性を示した。

励起子の拡散長は SWCNT の光学特性を決定する重要な要因の1つである。例えば SWCNT を基にした単一光子発光デバイスを設計する際、デバイスの大きさは励起子の拡散長によって決定される。SWCNT の長さや蛍光強度の関係から、1次元拡散方程式を通して励起子拡散長が求められる。励起子の拡散長を求めた過去の研究では、長さのそろった SWCNT を容易に得るため、界面活性剤修飾された SWCNT が多く用いられていた。一方で界面活性剤修飾された SWCNT 中の励起子は、界面活性剤による誘電環境の変化を受けて結合エネルギーが低下したり、界面活性剤修飾によって導入される非放射緩和パスの影響を受ける問題がある。本論文では溝幅を系統的に変化させたグレーティング構造を利用し、その上に架橋させた一本の長い SWCNT の異なる長さのセグメント

からの蛍光強度を解析することにより、SWCNT 中の励起子に固有の拡散長が 200 nm 程度であることを明らかにした。

EEA は SWCNT 中の 2 つの励起子が干渉した際に生じるオージェ過程で、SWCNT からの発光に非線形を与える要因の 1 つである。EEA が発現する励起子密度は、1 次元構造中に存在する励起子の物理としてだけでなく、SWCNT の光電子工学的応用上も重要である。たとえば SWCNT の量子効率が EEA の影響を受けることは明らかであるが、SWCNT の量子効率を求めた研究で EEA について言及したものは少ない。EEA などの励起子のダイナミクスはポンププローブ法によって研究されてきたが、連続発振光励起によっても同様の物性値が得られるかは確認されていない。本論文では連続発振光励起に基づく実験結果から、EEA が発現する励起子密度を求めた。また連続発振光励起を再現した 1 次元モンテカルロシミュレーションを行った結果、得られた実験結果を支持する結果を得た。

SWCNT の光誘起劣化は、SWCNT に固有の量子効率を維持したまま励起できる最大の励起強度を決定する。また、比較的弱い励起強度でも時間積算で同様の劣化が発現することから、SWCNT に基づく光電子デバイスの動作寿命も光誘起劣化によって支配される。光誘起劣化を引き起こす化学種とその反応機構を明らかにし、その対策を行うことで、光電子デバイスの動作寿命の延長が図れる。また、過去に報告されてきた SWCNT の量子効率などの物性値は光誘起劣化の影響を受けている可能性もあり、原因の究明を通して SWCNT に固有の物性値が明らかにできる。本論文では、大気イオンに暴露した SWCNT において、光励起によって大気イオンとの反応が特異的に進行する現象を見出した。これに基づき、光励起劣化が生じる現象に関し、その原因が SWCNT 表面に吸着した大気イオンにあると結論付けた。大気イオンのなかでは特にヒドロニウムイオンがきわめて安定に存在することから、ヒドロニウムイオンが光誘起劣化に関わる主な反応種であるとした。さらに、溶液分散された SWCNT における蛍光強度の劣化を報告した過去の研究との類似性から、プロトン供与体としてのヒドロニウムイオンと、蛍光共鳴エネルギー移動によって SWCNT 中の励起子からエネルギーを受けた酸素分子が反応して SWCNT 表面に水酸基をつくる反応機構を提唱した。蛍光イメージングの結果、光誘起劣化は局所的に SWCNT の蛍光強度を変化させることが確認され、このことから局在した励起子に対して起こるフォノンによる非放射の緩和が SWCNT の蛍光強度を低下させる要因であると結論付けた。

本論文では SWCNT の励起子発光に関わる基礎データの収集・解析を通して、SWCNT からなる光電子デバイスを作製する上で課題となる SWCNT の発光強度の支配要因に関する知見を得た。

## 論文審査の結果の要旨

半導体的な単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、直接遷移のバンド構造を有するナノ構造体であることから、光電子ナノデバイスへの応用が期待できる。擬 1 次元構造体である SWCNT 中では光励起で形成された電子-正孔対は励起子を形成し、発光は励起子の再結合によって生じる。このため、SWCNT からの発光強度の定量的理解には励起子の生成・拡散・再結合に及ぼす種々の要因の効果を解明することが必要である。本論文では、微細構造間に形成した単一架橋 SWCNT を用い、SWCNT に固有な励起子の拡散長を評価するとともに、強励起光領域において蛍光発光強度の非線形性の原因となる励起子・励起子消滅 (EEA) および光誘起劣化現象に着目して研究を行っている。

論文は全 5 章からなっている。

第 1 章は序論で、情報通信技術におけるナノ光源をはじめとする SWCNT の光電子工学的な応用と、それを実現するために解決すべき課題の一つとして、強い励起光強度領域において現れる励起強度と発光強度が単純に比例しない非線形効果について説明し、論文提出者が SWCNT の蛍光発光に対する非線形効果に着目するに至った経緯について詳述している。

第 2 章は本論文で用いた特徴的な実験方法について述べたものである。微細構造間に架橋させた SWCNT の合成方法、レーザー励起顕微蛍光分光法および大気イオンの生成・照射方法について記述している。

第 3 章は SWCNT に固有な励起子の拡散長の評価および EEA 効果の計測とシミュレーションについて記述している。励起子の拡散長は SWCNT の光学特性を決定する重要な要因の 1 つである。本論文では溝幅を系統的に変化させたグレーティング構造を利用し、その上に架橋させた一本の長い SWCNT の異なる長さのセグメントからの蛍光強度を解析することにより、SWCNT 中の励起子に固有の拡散長が 200 nm 程度であることを明らかにしている。これは、従来、界面活性剤を用いて溶液中に分散した SWCNT に対して得られた値より一桁以上大きな値であり、界面活性剤や欠陥の影響のない SWCNT に固有な励起子の拡散長といえる。一方、EEA は SWCNT 中の 2 つの励起子が干渉した際に生じるオージェ過程で、励起光強度の増大により SWCNT 中の励起子密度が増加した際に発光強度が非線形に減少する要因となっている。本論文では、レーザー励起強度に対する蛍光励起強度から、実験的に EEA が発現する励起光強度を求めた。また、連続波光励起を再現した 1 次元モンテカルロシミュレーションを行い、実験により得られた EEA の閾値を再現する結果を得ている。

第 4 章では SWCNT の光誘起劣化に関係する大気イオン照射効果について記述している。SWCNT の光誘起劣化は、励起光強度が増大した場合に、SWCNT の発光強度が不可逆的に減少する現象で、SWCNT 光電子デバイスの動作寿命を支配する要因でもある。本論文では、コロナ放電で発生させた大気イオンを SWCNT に照射し、蛍光発光強度および発光波長の変化を詳細に検討している。まず、大気イオン照射下において、SWCNT

の励起子の共鳴励起波長で大気イオンとの反応が特異的に進行する現象を見出した。これに基づき、光励起劣化が生じる現象に関し、その原因が SWCNT 表面に吸着した大気イオンにあると結論付けている。大気イオンの中ではヒドロニウムイオンが安定に存在することから、ヒドロニウムイオンが光誘起劣化に関わる主な反応種であるとしている。以上に基づき、光誘起劣化のメカニズムとして、プロトン供与体としてのヒドロニウムイオンと、SWCNT 中に生成した励起子からエネルギーを受け取った吸着酸素分子が反応して SWCNT 表面に水酸基をつくる反応機構を提唱している。蛍光発光イメージングの結果から、光誘起劣化は局所的に SWCNT の蛍光強度を変化させることを確認し、局在した励起子に対して起こるフォノンを介した無放射の緩和が SWCNT の蛍光強度を低下させる要因であると結論付けている。

第5章は全体のまとめである。

本論文の評価を以下に記述する。

本論文は、微細構造間に形成した単一架橋 SWCNT のレーザ励起顕微蛍光分光という、論文提出者の研究室が保有する優位化技術を駆使し、SWCNT の励起子ダイナミクスの解明に取り組んだものである。溝幅を系統的に変化させたグレーティング構造に架橋させた SWCNT を用いることで、界面活性や基板の影響を受けない SWCNT に固有な励起子の拡散長を得た意義は大きい。また、従来はパルスレーザ励起により計測されていた EEA を連続レーザ励起によって EEA が発現する励起子密度を求めるとともに、その妥当性をシミュレーションにより確かなものにしたことは評価に値する。

大気イオン照射効果に関しては、SWCNT の励起子励起波長において光誘起劣化が選択的に生じることを見出し、それを従来から知られていたが原因が明らかになっていなかった光誘起ブリーチングに結び付け、そのメカニズムを考察したことは、独創性の高い研究と認められる。

以上のように、本論文では SWCNT の励起子発光に関わる基礎データの収集・解析を通して、SWCNT を光電子ナノデバイスに応用する上で課題となる SWCNT の発光強度の支配要因に関する知見を得ている。よって、本論文は学位（博士）論文として十分価値のあるものと認める。