

氏名	横田 裕樹
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	第 6240 号
授与報告番号	(甲)第 3525 号
学位授与年月日	平成 28 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位論文名	半導体・金属ナノ粒子層状構造の光学特性に関する研究

論文審査委員	主査 教授 金 大貴	副主査 教授 重川 直輝
	副主査 教授 白藤 立	副主査 教授 中山 正昭

論文内容の要旨

大きさが 10 ナノメートル以下の半導体ナノ粒子においては、量子効果によってバルク結晶とは異なる物性や機能が発現する。例えば、同一物質でも粒子サイズによって発光色に変化し、バルク結晶と比較して発光効率が非常に高いことから、新しい発光材料として大きく期待されている。近年、化学的な製法によって高品質な半導体ナノ粒子の作製が可能になったが、化学的製法で作製された半導体ナノ粒子は溶液中に分散しているため、デバイス応用のためには半導体ナノ粒子を基板上に固定化することが必要不可欠である。本研究では、基板固定化方法として自己組織化単分子膜を利用した層状構造に着目し、その光学特性を詳細に調べた。また、半導体ナノ粒子の発光効率を増大させる方法として、金属ナノ粒子の局在表面プラズモンを利用することに着目し、半導体・金属ナノ粒子層状構造を作製し、発光増強メカニズムの解明に取り組んだ。本論文では、半導体ナノ粒子に II-VI 族化合物半導体ナノ粒子のモデル物質である CdSe ナノ粒子を、金属ナノ粒子に Au ナノ粒子を用いて半導体・金属ナノ粒子層状構造を作製し、その光学特性について系統的な研究を行った成果をまとめた。

第 1 章では、本研究の背景、目的、及び本論文の構成について述べた。

第 2 章では、CdSe ナノ粒子層状構造の発光特性から、基板固定の際にナノ粒子と結合するチオール基の影響について考察した。また、発光特性の温度依存性から、チオール基による発光特性の低下及び欠陥準位の形成を明らかにした。さらに、Cd(OH)₂ 層による CdSe ナノ粒子の表面改質によって、発光特性が向上することを見出した。

第 3 章では、CdSe ナノ粒子層状構造における光学特性の温度依存性から、層状構造の発光メカニズムについて考察した。CdSe ナノ粒子層状構造の発光ダイナミクスは温度依存性において、温度上昇に伴い発光寿命が長くなる特異な振る舞いを観測した。この特異な振る舞いを、光学的に許容な bright 励起子準位、光学的に禁制な dark 励起子準位、dark 励起子準位の低エネルギー側に位置する束縛励起子準位、及び基底準位から構成される 4 準位モデルを用いて定量的に解析し、束縛励起子準位の存在を明らかにした。さらに、束縛励起子準位の起源について考察した。

第 4 章では、CdSe と Au ナノ粒子の層状構造を作製し、発光特性の CdSe-Au ナノ粒子層間距離依存性及び Au ナノ粒子面内密度依存性について考察した。CdSe-Au ナノ粒子層間距離を制御することにより、発光の消光から増強に至る過程を系統的に観測した。また、実験結果の定量的な解析から、局在表面プラズモンによる発光増強と、Au ナノ粒子へのエネルギー移動に起因した発光消光のナノ粒子層間距離依存性を明らかにした。さらに、Au ナノ粒子面内密度依存性を調べた結果、Au ナノ粒子の面内密度が高い試料構造では発光消光のみを、Au ナノ粒子の面内密度が低い試料構造では発光増強のみを観測した。この実験結果に対する定量的な解析から、発光増強及び発光消光効果それぞれの Au ナノ粒子面内密度依存性を明らかにした。

最後に、第 5 章では、本研究で得られた成果を総括して結論とした。

論文審査の結果の要旨

半導体ナノ粒子は量子効果によってバルク結晶とは異なる新規な物性・機能を示すことから、新しい機能性材料として大きく期待されている。また、金属ナノ粒子に誘起される局在表面プラズモンを利用し、半導体ナノ粒子の発光増強を目指した研究が盛んに行われてきたが、発光増強が観測されたという報告と、消光が観測されたという報告が混在しているのが現状であり、半導体ナノ粒子と金属ナノ粒子間の相互作用メカニズムの解明が望まれている。本論文では、半導体ナノ粒子と金属ナノ粒子の層状構造特有の光学特性を明らかにすることを目的として、光吸収・発光スペクトルおよび発光減衰プロファイルの詳細な実験結果と解析結果についてまとめられている。

まず、自己組織化単分子膜を利用し、CdSe ナノ粒子層状構造の作製に成功するだけでなく、Cd(OH)₂ 層によるナノ粒子表面の改質により欠陥発光が抑制され、バンド端発光特性が大きく向上することを、吸収・発光スペクトルの詳細な測定から見出している。バンド端発光強度の温度依存性の測定から、Cd(OH)₂ 層に起因した束縛励起子準位の形成による欠陥準位への励起子捕獲過程の抑制が、発光特性向上の要因であることを明らかにしている。

次に、CdSe ナノ粒子層状構造の光吸収・発光スペクトルおよび発光減衰プロファイルの温度依存性の系統的な測定から、温度上昇に伴って発光寿命が長くなるという特異的な振る舞いを見出している。光学的に許容な bright 励起子準位と光学的に禁制な dark 励起子準位に加えて、dark 励起子準位の低エネルギー側に位置する束縛励起子準位を考慮し、速度論的方程式に基づいて解析することにより、発光寿命の温度依存性を定量的に説明できることを明らかにしている。さらに、上記の Cd(OH)₂ 層に起因した束縛励起子準位に関しても、同様の解析から局在エネルギーを定量化している。

最後に、半導体ナノ粒子と金属ナノ粒子間の相互作用メカニズムを調べるために、試料作製において、CdSe ナノ粒子と Au ナノ粒子の単純な交互積層構造を作製するだけでなく、CdSe ナノ粒子層と Au ナノ粒子層間の電解質ポリマー層の厚さによりナノ粒子層間距離を 1 nm の精度で制御することに成功している。そして、Au ナノ粒子層内の Au ナノ粒子面密度および CdSe/Au 層間距離が異なる種々の試料における CdSe ナノ粒子の発光強度および発光減衰プロファイルを詳細に調べ、発光の消光から増強への系統的な変化を初めて観測している。さらに、Au ナノ粒子の局在表面プラズモンによる発光増強効果と Au ナノ粒子へのエネルギー移動による消光効果の CdSe/Au 層間距離依存性を明らかにするとともに、Au ナノ粒子面密度と層間距離の制御が発光増強を観測するために非常に重要であると結論付けている。

以上を総合して、本論文は、半導体および金属ナノ粒子を用いた層状構造の作製方法とその光学特性に関して重要な知見を提示しており、光物性と光デバイスの両分野の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文の著者は、博士（工学）の学位を受ける資格を有するものと認める。