

# 論文審査の結果の要旨

氏名 田尾祥一

近年、シリコンや化合物半導体に替わり得る新規半導体の研究が盛んに行われている。新規材料を用いることで、1) デバイスの性能を向上させる、2) 環境に対する負荷を軽減する、3) コストを下げる、4) フレキシブル素子や大面積素子の作成を可能にする、といった様々な観点から研究が進められている。その中で、2) - 4) の観点から特に重要と考えられている材料が、炭素系半導体材料（以下有機半導体と呼ぶ）である。本論文は、有機半導体材料の中で、現在最も注目を集めているカーボンナノチューブと分子性半導体ルブレンに注目し、それらの励起子やキャリアのダイナミクスを過渡分光法で調べた研究の成果をまとめたものである。

カーボンナノチューブは、ナノテクノロジーの代表的な物質として盛んに研究が行われているが、新規光機能性に関する研究は必ずしも多くなく、その中でも全光型超高速スイッチングを念頭に置いた研究は極めて少ない。本研究では、超高速レーザー分光法を用いて、半導体カーボンナノチューブの励起子に関し、光スイッチングの起源となるコヒーレント非線形光学応答の詳細な研究を行った。一方、ルブレンは、有機半導体を用いた電界効果トランジスタにおいて、最大の移動度を示すことで注目されており、発光トランジスタも実現している。しかし、そのキャリアや励起子の性質については、十分な理解が進んでいない。本研究では、過渡吸収分光と過渡発光分光を用い、キャリアと励起子の性質、および、そのダイナミクスを詳細に調べた。

本論文は、5章からなる。第1章には、序論として、研究全体の背景、研究目的と論文の概要が述べられている。第2章には実験方法が記載されている。第3章、第4章は、それぞれ、単層カーボンナノチューブにおけるコヒーレント非線形光学応答、および、有機半導体単結晶における光励起状態の生成緩和ダイナミクスに関するものであり、第5章が総括である。

第3章では、まず、本章の研究の概要が述べられた後、単層カーボンナノチューブの構造と電子状態が解説され、その光物性と非線形光学応答に関するこれまでの研究がまとめられた。そして、それを踏まえた本研究の目的、および、本研究において用いられた試料の説明が記されている。その後、実験結果と考察が述べられている。まず、高度に孤立分散された単層カーボンナノチューブにおいて、半導体チューブを共鳴励起、および、近共鳴励起した場合の吸収変化スペクトルが示され、近共鳴励起の場合の半導体チューブの吸収変化が、二種類のコヒーレント非線形光学応答によるものであることが明らかにされた。これまでの研究では、この吸収変化は、励起子と光子の相互作用に基づく光シュタルク効果によるものとされてきた。本研究において、このような通常の光シュタルク効果に加え、励起子-励起子散乱による非線形光学応答が超高速の吸収変化

を支配していることが初めて明らかにされた。

第4章では、研究の概要が述べられた後、本研究で対象とするルブレンの結晶構造と電子構造、および、トランジスタや光物性に関するこれまでの研究がまとめられた。そして、それを踏まえた本研究の目的、および、本研究で用いられた試料の説明が記されている。その後、実験結果と考察が述べられている。まず、可視から近赤外にわたる広帯域の過渡吸収スペクトルとその時間変化が示され、励起子、自由キャリア、ポーラロンキャリアのそれぞれによる誘導吸収のスペクトルが明らかにされた。これらの吸収の励起光子エネルギー依存性を測定することにより、ポーラロンが光伝導特性を支配していることが示された。次に、ポーラロンは、励起子を共鳴励起した場合にも生成することが示され、その機構が議論された。最後に、ポーラロンによる誘導吸収の時間変化、温度変化、励起強度依存性等から、ポーラロンの性質とその伝導機構が詳細に議論された。伝導特性を支配しているポーラロンは、強く格子に束縛されたものではなく、比較的高温ではバンド的に振る舞うが、低温では格子欠陥等によって容易にトラップされることが明らかにされた。

なお、本論文第3章は、岡本博、松崎弘幸、片浦政道、宮田耕充各氏との共同研究、第4章は、岡本博、川村元秀、朴 仁用、大谷直也、上村紘崇、松崎弘幸、竹谷純一、三輪一元、植村隆文各氏との共同研究によるが、論文提出者が主体となって実験、解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上から、本論文は、有機半導体（カーボンナノチューブおよびルブレン）における超高速光学応答と光キャリアダイナミクスの解明とそれらの機能性材料としての発展に大きく貢献するものであると考えられ、博士（科学）の学位を授与できると認める。