

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02536

研究課題名(和文) 一次元プラズモニクスの理解に基づくテラヘルツ電磁波イメージング

研究課題名(英文) Terahertz imaging on the basis of one-dimensional plasmonics

研究代表者

野々口 斐之 (Nonoguchi, Yoshiyuki)

京都工芸繊維大学・材料化学系・講師

研究者番号：50610656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：テラヘルツ波を用いた撮像による非破壊の化学分析が提案されており、その基盤技術開発への要請が高まっていた。これまでにカーボンナノチューブ(CNT)を用いたテラヘルツ波検出が提案されていたが、その基盤学術は十分に整備されていなかった。本研究では一次元プラズモニクスの学理深化により、CNTテラヘルツ応答の飛躍的な高感度化を実現することを目的とした。具体的には、独自に開発した分子ドーピング技術により半導体性CNTの一次元プラズモン共鳴を制御できることを示し、光熱電効果の構造依存性を解明した。ここで得られた学術基盤に立脚し、既存性能を大きく凌駕する熱電素子型テラヘルツ波イメージング技術を提示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般にプラズモニクスはキャリア密度の関数で示されるが、CNTに関してはその基本的な関係性さえ報告されていなかった。これは複数分野に分散した研究手法が統合されていなかったことに起因する。CNTプラズモニクスの理解と制御に向けてはフォトニクス、物性、電子移動化学など横断領域の知見と技術が必要となる。本研究課題では、このような学術領域の包括的な理解とともに、超分子を用いたドーピング技術など独自性の高い研究手法を基盤とし、今世紀の科研費助成にふさわしい創造的かつ独創的な研究を展開した点で極めて意義深い。

研究成果の概要(英文)：Nondestructive chemical analysis by imaging using terahertz waves has been proposed, and there is a growing demand for the development of the basic technology. Although terahertz wave detection using carbon nanotubes (CNTs) has been proposed, the basic science has not been sufficiently developed. The purpose of this study is to realize a dramatic increase in sensitivity of CNT terahertz response by deepening the science of one-dimensional plasmonics. Specifically, we demonstrated that the one-dimensional plasmon resonance of semiconducting CNTs can be controlled by our originally developed molecular doping technique, and clarified the structural dependence of the photothermoelectric effect. Based on the academic foundation obtained here, we presented a thermoelectric device-type terahertz wave imaging technology that greatly surpasses existing performance.

研究分野：物性化学

キーワード：プラズモニクス 熱電変換 カーボンナノチューブ 非破壊検査 赤外線 テラヘルツ波

1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ帯電磁波(テラヘルツ波)は多くの有機物を透過し、金属表面で反射する。撮像による非破壊の化学分析や金属検知など明確な応用可能性が提案されており、その基盤技術開発への要請が高まっていた。そこでカメラに代表される電磁波イメージング技術の開発とともに、革新的な受光素子材料の開発が待たれていた。

近年、理想的な一次元材料である単層カーボンナノチューブ(SWCNT)がテラヘルツ帯にプラズモン共鳴を示すことが明らかとなった。また、これを利用したテラヘルツイメージング技術が報告されているが(河野ら, Nat. Photon. 10, 809-813 (2016))、その高感度化や周波数帯の制御は未確立であった。

研究開始時点で SWCNT を用いることで既存技術よりも高感度化がすでに実現されていたが、これは「意図せず残留した電荷に基づくプラズモン応答」と「制御されていない光熱電効果」を利用したものである。したがって、その制御技術が確立されれば飛躍的な性能改善が期待できた。CNTプラズモニクスは構造の一次元性を反映し、物理化学・物性研究の格好の素材と考えられる。また技術面では、金属ナノ粒子などの局在プラズモン共鳴では困難とされる積極的なキャリア注入がCNTでは容易となりつつあった。すなわち、学術的興味と社会要請が両立し、研究技術が整備された研究開始時点こそ、SWCNTのテラヘルツ応答、より普遍的には一次元プラズモニクスの振る舞いを学術的に問うことのできる絶好の時機が到来しているといえた。

2. 研究の目的

本応募課題は熱電変換とプラズモニクスの学理深化により、SWCNTテラヘルツ応答の飛躍的な高感度化を実現することを目的とする。より具体的には三つのアプローチにより、目的を達成する。

- 課題① 分子ドーピング技術によるSWCNT熱電変換の構造物性相関の解明
- 課題② 課題①に立脚したテラヘルツ波応答性の理解と制御
- 課題③ テラヘルツ帯イメージングデバイスの実証

3. 研究の方法

【研究の進め方】

応募者は研究開始前に、テラヘルツ帯に現れる半導体性 SWCNT の一次元プラズモン共鳴の強度に関し、超分子錯体を用いたドーピングにより安定に制御できることを見出していた(図1)。本応募課題では上記の研究成果に基づき、SWCNTの一次元プラズモン応答と熱電変換特性の構造支配因子を実験的に検証した(2019年度)。光熱電効果の学理を深め、優れた検出感度を有するテラヘルツ波検出技術を創出し(2020年度)、さらにイメージングを実証した(平成33年度)。本研究では、研究グループで実績のある導電性高分子を用いた半導体CNTの抽出法を採用した。

【光熱電変換によるテラヘルツ波検出原理】

光熱電変換の機構として単極と双極の構造が考えられるが、増幅した熱電キャリア輸送が期待できるpn接合型の検出構造を検討した(図2)。pn接合中心部へのテラヘルツ波照射により、プラズモン共鳴の緩和として発熱が生じ、温度勾配が形成する。この結果、熱電効果によりpn双方で温度勾配に応じた逆符号の電位差および過渡電流が生じる。その絶対値の総和電圧、電流のいずれかを両端電極で検出することでテラヘルツ波強度を見積ることができる。なお光学密度(図1)の見積りより、SWCNT膜厚200nmで約90%、400nmで99%のテラヘルツ波を利用でき、極薄の検出システムが原理的に可能であると考えた。

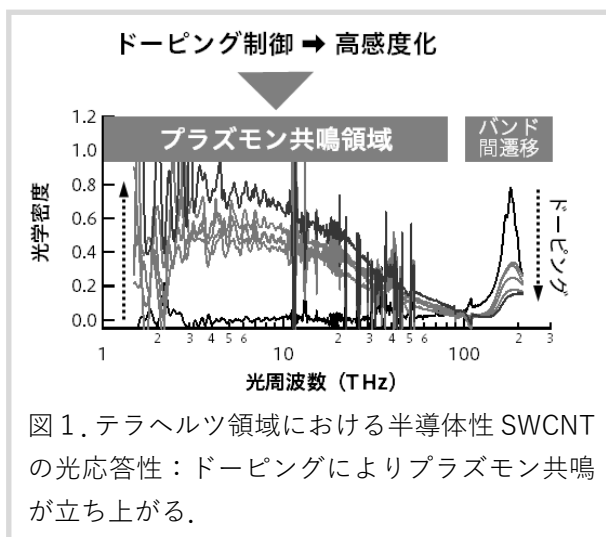


図1. テラヘルツ領域における半導体性 SWCNT の光応答性：ドーピングによりプラズモン共鳴が立ち上がる。

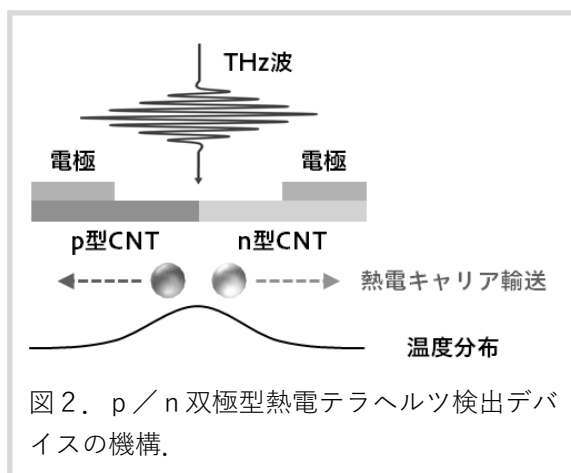


図2. p/n双極型熱電テラヘルツ検出デバイスの機構。

#### 4. 研究成果

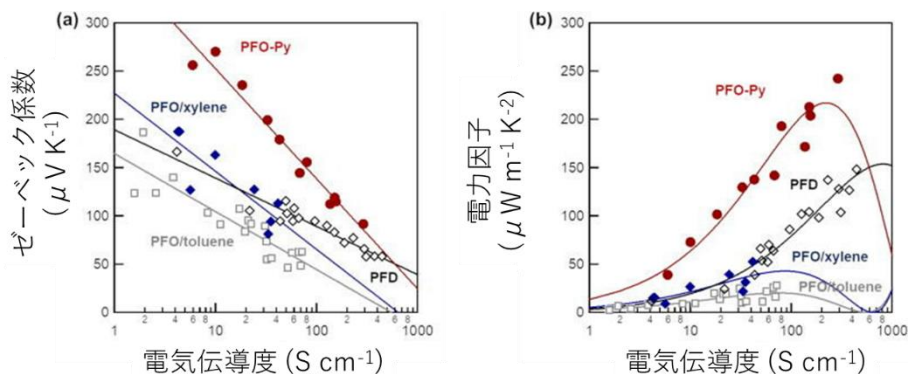


図3. 直径分布の異なる SWCNT 薄膜に見られる熱電特性. (a)ゼーベック係数および(b)電力因子の電気伝導度依存性. Appl. Phys. Lett. (2021)の図を改変.

本研究プロジェクトでは SWCNT の構造やモルフォロジーに対応する遠赤外吸収スペクトルおよび熱電変換特性を調査した。このうち、化学修飾により制御された結晶性と光・熱電特性の関係性を明らかにした (J. Appl. Phys. 2019)。また、同一の SWCNT 粉末から異なる直径分布のチューブを分取する技術を確認し、その熱電特性を調査したところ、高純度かつ比較的大きな中心直径を有する SWCNT 薄膜において優れた電力因子を見出した。これは半導体性 SWCNT の純度が高くなるほどゼーベック係数が大きくなり、また直径が大きいくほど電気伝導度が改善したためであった (図3) (Appl. Phys. Lett. 2021)。このほか、半導体性 SWCNT のモルフォロジー、とくに SWCNT の束 (バンドル) のサイズが光・熱電変換特性に大きく依存することを見出したほか (論文投稿中)、優れた光・熱電特性を与える超高純度半導体性 SWCNT を分取できる導電性高分子抽出剤の開発にも成功している (論文投稿中)。

研究期間の後半フェーズでは、開発した SWCNT 薄膜を用いた光熱電素子の赤外検出器応用を検討した。膜厚やドーピングの制御によりその検出感度の最適化に成功した。とくにドーピング制御では、赤外プラズモン共鳴の強度と熱電特性が協奏的に増大することで優れた検出感度が実現できることを見出した (論文執筆中)。

実利用に向けてドーパ SWCNT の安定化にも取り組み、さまざまな安定化剤を新たに発見した。比較的安価な擬クリプタン化合物がクラウンエーテルと同様の効果を有することを見出し、その金属錯体が n 型 SWCNT の安定化剤として作用することを明らかにした。これら一連の技術を統合し、テラヘルツ波を用いた内部イメージングのデモンストレーションにも成功した (図4) (論文準備中)。図4は金属片を混入させたスティックシュガーを袋の外からイメージングしたものであり、内部の混入物のほか、貼り合わせの接着剤までクリアに検出できた。

以上の結果から、当初計画した課題①～③のすべてを達成したといえる。引き続き、周辺学理の深化ならびにイメージング応用に資する技術開発に取り組んでいく。

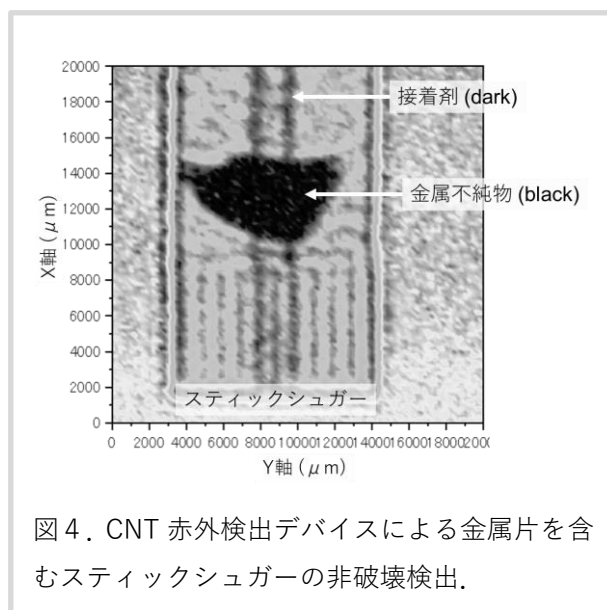


図4. CNT 赤外検出デバイスによる金属片を含むスティックシュガーの非破壊検出.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mihoko Yamada, Chigusa Goto, Hiroyo Aoki, Yoshiyuki Nonoguchi, Tsuyoshi Kawai	4. 巻 8
2. 論文標題 Curved Aromatic Corannulene as an Efficient Enhancer for n-Type Thermoelectric Single-walled Carbon Nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 22969-22973
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0TA09140E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yu Iihara, Tsuyoshi Kawai, Yoshiyuki Nonoguchi	4. 巻 15
2. 論文標題 Ionic Dopant Encapsulating Single Walled Carbon Nanotube Films with Metal Like Electrical Conductivity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry-An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 590-593
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/asia.201901750	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nonoguchi Yoshiyuki, Tani Atsushi, Kitano Takuya, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 126
2. 論文標題 Enhanced thermoelectric properties of semiconducting carbon nanotube films by UV/ozone treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 135108 ~ 135108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5118694	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Komoto Junichi, Goto Chigusa, Kawai Tsuyoshi, Nonoguchi Yoshiyuki	4. 巻 118
2. 論文標題 Rational primary structure design for boosting the thermoelectric properties of semiconducting carbon nanotube networks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 261904 ~ 261904
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0055640	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計11件(うち招待講演 3件/うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Tomoko Yagi, Tsuyoshi Kawai, Yoshiyuki Nonoguchi
2. 発表標題 Semiconducting carbon nanotube extraction enabled by cellulosic polymer wrapping
3. 学会等名 The 60th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八木智子, 河合壯, 野々口斐之
2. 発表標題 アルキルセルロースを用いた半導体性単層カーボンナノチューブの選択的抽出
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野々口斐之
2. 発表標題 カーボンナノチューブ熱電材料・デバイスの展開
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大井かなえ, 李恒, 鈴木大地, 河合壯, 河野行雄, 野々口斐之
2. 発表標題 A semitransparent terahertz imager made from chemically doped semiconducting carbon nanotube thin films
3. 学会等名 第58回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム(国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 八木智子, 河合壯, 野々口斐之
2. 発表標題 Extraction of semiconducting carbon nanotubes by using side chain-engineered cellulosic polymers in organic solvents
3. 学会等名 第58回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Oi, T. Kawai, Y. Nonoguchi
2. 発表標題 Mechanistic understanding transport in semiconducting carbon nanotube networks
3. 学会等名 3rd Workshop on Functional Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野々口斐之
2. 発表標題 ねじれる熱電発電シート
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Oi, T. Kawai, Y. Nonoguchi
2. 発表標題 Investigating tunneling transport in semiconducting carbon nanotube films
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshiyuki Nonoguchi, Ami Takata, Chigusa Goto, Junichi Komoto, Tsuyoshi Kawai
2. 発表標題 Thermoelectric transport in polymer-functionalized semiconducting carbon nanotube films
3. 学会等名 International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 入口雅史, 後藤千草, 河合壯, 野々口斐之
2. 発表標題 導電性高分子 半導体性カーボンナノチューブ複合体の熱電特性
3. 学会等名 薄膜材料デバイス研究会第18回研究集会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野々口斐之
2. 発表標題 カーボンナノチューブ薄膜の熱電特性とその応用
3. 学会等名 電気学会・電子材料研究会「フレキシブル素子応用に向けた新規薄膜電子材料の合成と評価」(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ウェブサイト  
<https://kit-nanolab.com/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------