The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Direct synthesis of group IV-vacancy center-containing nanodiamonds via detonation process: formation mechanism and optical properties studied by time-resolved spectroscopy
Author(s)	牧野, 有都
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92990
rights	© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　牧　野　有　都　）	
論文題名	Direct synthesis of group IV-vacancy center-containing nanodiamonds via detonation process: formation mechanism and optical properties studied by time-resolved spectroscopy （IV族－空孔中心を含有したナノダイヤモンドの爆轟法による直接合成:時間分解分光法を用いた形成機構と光学特性の研究）

論文内容の要旨

負に帯電した IV 族－空孔（$G4V^-$）中心を有するナノダイヤモンド（G4V-ND）は、小さい粒子サイズと優れた光学特性を示すことから、蛍光マーカーおよび単一光子源としての応用が期待される。その社会実装に向けて大量生産法の開発が望まれるが、実現されていない。また、G4V-ND のサンプル量は限られており、その光学特性の調査も十分でない。こうした課題に対して本論文では、1桁 nm サイズの ND を安価かつ大量に生産可能な爆轟法に着目した。爆轟法では、爆薬を起爆させた際に生じる高温高圧環境で、爆薬の炭素を原料に ND を瞬時に合成できる。本論文では、まず爆轟法で作製される ND（DND）の分子論的な生成機構を明らかにし、これに基づいて爆薬に添加する IV 族原子源となるドーパント分子を選択する合成戦略を立案した。さらに、この戦略下で合成された G4V-ND の光学応答を体系的に評価し、極めて小さな DND 粒子内部の $G4V^-$ 中心固有の光学特性を調べた。

第 3 章では、DND の生成機構を中間生成物の観点から調べた。爆轟反応過程で生じる発光を第 2 章で説明した時間分解分光法により観察したところ、原子状炭素（C_1）の発生が確認された。続いて、爆轟反応中における爆薬分子の挙動を、反応分子動力学計算により追跡した結果、爆薬のうち ND の炭素源としての役割を担う 2,4,6-trinitrotoluene（TNT）の芳香環（C_6）が維持されたまま重合しクラスター化する様子が観察された。従って、C_1 および C_6 種の各々が DND 形成の構成要素として機能する C_1 および C_6 機構を推定した。各推定機構に応じて、ケイ素－空孔（SiV^-）中心を含有した DND（SiV-DND）の合成を指向してドーパントを選定した。C_1 機構にはケイ素原子含率の高い tetrakis(trimethylsilyl)silane を、C_6 機構には構成要素 C_6 と相互作用可能な芳香族ケイ素化合物の triphenylsilanol（TPSOH）を選定した。第 4 章では、これらのドーパントを添加した爆薬を起爆させ、平均粒子径 7 nm の DND を得た。これら DND からの発光スペクトルでは、TPSOH を使用した場合でのみ、SiV^- 中心のゼロフォノン線（ZPL）である 1.68 eV を中心とするピークが観察された。さらに、時間分解分光測定によると、TPSOH は爆轟反応中でも分子性を維持することが示唆され、期待した相互作用の発現により SiV-DND が合成されたと考えられた。第 5 章では、この芳香族ドーパントを使用する爆轟法を、より重い IV 族元素で構成される G4V-DND、すなわちゲルマニウム－空孔（GeV^-）およびスズ－空孔（SnV^-）中心を有する DND（GeV-DND, SnV-DND）の合成に拡張した。結果、SiV-DND より生成量は劣るものの GeV-DND の合成に成功した一方、SnV-DND は得られなかった。この IV 族原子に由来した生成量の違いは、爆轟反応中で競合する G4V-DND 生成反応と副反応における濃度平衡定数比によって説明された。第 6 章では、第 4 および 5 章で合成した SiV-DND および GeV-DND の光学特性を、温度と励起波長を変化させた場合の発光の時間分解分光測定により評価した。バルクダイヤモンドの場合と比較して、DND 中の SiV^- 中心の ZPL は、およそ倍の均一広がりと半分程度に短い発光寿命など、～10 nm と極めて小さな DND の粒子サイズ効果による電子－格子相互作用の増強を反映した光学特性を示した。この光学特性の変化は、DND 中の GeV^- 中心でも同様であった。また、爆轟法に由来した光学特性の不均一性も確認された。ただし、1 時間に渡る連続評価でも全く褪色しないといった基本的な光学特性は、理想的な $G4V^-$ 中心と変わらなかった。これらの研究成果は、G4V-ND の実用化に大きく貢献すると期待される。

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　牧　野　有　都　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教 授	芦 田 昌 明
	副 査　教 授	石 原 一
	副 査　教 授	清 水 克 哉

論文審査の結果の要旨

ナノメートルサイズのダイヤモンドに不純物原子や空孔を導入して蛍光特性を付与した蛍光ナノダイヤは、各種顕微鏡におけるマーカーや量子情報技術に利用できることから広く注目を集めている。特に、Si、GeなどのⅣ族元素と空孔が結合したG4V中心を含有するナノダイヤは、よく知られた窒素と空孔によるNV中心を有する蛍光ナノダイヤより格段に狭い発光スペクトルを示し、より広範な応用が期待されている。しかしながら、その大量合成は困難で、実用上の大きな課題となっていた。

申請者は、所属する企業が優位性を有する爆轟法に着目した。この手法で得られる爆轟ナノダイヤ(DND)は大量合成が可能な上、そのサイズもシングルナノ（10nm以下）と各種応用に有利である。そこで、DNDに$G4V^-$中心を導入することを試みた。そのため、爆轟過程中の反応を調べることが可能な時間分解分光を行った。さらに、計算シミュレーションも行い、どのような物質を爆轟過程で混合するべきかの指針を決定した。こうした基礎的研究に立脚して実際に爆轟実験を行い、世界で初めてG4V中心含有DND(G4V-DND)の大量合成に成功した。続けて、得られたG4V-DNDの光学特性を評価した。ここでも時間分解分光を駆使することで、バルクダイヤモンド中の$G4V^-$中心の特性との比較を行った。発光線幅はG4V中心の周辺環境の揺らぎに対応してバルク中のものに比べて大きな不均一広がりを有すること、発光寿命は周囲との相互作用が大きくなることによって短くなること、などを明らかとした。そうした中でも、NV中心よりも格段に線幅が狭いなどの特性は維持されていること、さらに他の蛍光ナノダイヤと同様に光褪色や明滅現象が生じないことを確認した。こうした成果は、光学特性に優れたG4V-DNDの社会実装に道を拓くものであるとともに、爆轟過程の基礎的理解や今後の応用展開にも重要な意義をもつと考えられる。

実験手法、計算結果や解析方法も含めて上記の成果が記載された本論文は、得られた技術や物質を応用する上では勿論のこと、さらに学術上も価値が高いものであると判断されるとともに、申請者の優れた研究能力を示すものである。

従って本論文は、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。