

低次元系半導体は、その系内での電子や励起子などの量子閉じ込め効果により、特異な光学特性を示すことが知られている。そのため、各種半導体を用いた量子ドットや量子細線、超格子のような低次元系の構築と、その量子効果に由来した機能的特性に関する研究は、基礎物性に関する観点からのみならず、非線形光学材料などの新機能性材料への応用の見地からも、大変盛んに行われている。しかしながら、当該系における次元性が光物性に及ぼす影響を、系統的に調べた例はほとんどない。本研究は、この系統的な研究を可能ならしめる一連の対象物質群を創製し、次元性と光物性との相関の謎を解きあかすための研究土台を作り上げた。この物質創製に際しては、層状ペロブスカイト型化合物($(\text{RNH}_3)_2\text{MX}_4$ (R: アルキル基, M: 二価金属イオン, X: ハロゲンイオン))に基礎が置かれ、ここから多彩で系統的な構造構築が展開された。この物質中では、無機層(MX_4)²⁻と有機層(RNH_3)⁺とが交互に積層した特異な結晶構造が自己組織的に作り出され、その構造中で、無機層が井戸層となった自然量子井戸が形成される。本研究では、これら有機、無機層を種々置き換えることにより、様々な次元性を持つ自己組織型量子閉じ込め構造が作製され、その次元性が量子閉じ込め構造に及ぼす影響が探究された。さらに、層状ペロブスカイト型化合物の有機層に機能性を付与した新規超格子構造の構築が達成された。本論文は、このような研究成果を7つの章にまとめたものである。

第1章は、序論である。ここでは、本研究の背景と目的が述べられている。

第2章は、半導体の光物性の概論である。励起子物性に関する概説の後、低次元系半導体における光物性の基礎的知見がまとめられている。

第3章には、層状ペロブスカイト型化合物に関する既往研究の成果が記されている。

第4章から第6章に、本研究での成果が詳述されている。

第4章は、2次元及び擬2次元層状ペロブスカイト型化合物の合成と、構造並びに物性評価に関する成果を扱っている。この章は、2つの部分に別れている。

第1部は、単層井戸を有する量子閉じ込め構造に関するものである。既往の研究が対象とした、 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ を無機半導体層とする系は、湿度及び光に対する耐性が非常に低い。また、当該系における有機バリア層厚が量子閉じ込め構造に及ぼす影響は、未解明のままであった。そこで、本研究では、安定性の向上が期待できる PbBr_2 , PbCl_2 を無機層に、種々のアルキルアミン($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$; $n = 2, 3, 4, 6, 10$)を有機層に、各々導入して、層状ペロブスカイト化合物($(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$)の合成が行われ、その構造、電子状態、及び安定性が詳細に調べられた。その結果、アルキル鎖長、ハロゲン種の適切な選択により、電子状態、及び安定性を制御することに成功している。

第2部は、多層井戸を有する量子閉じ込め構造の構築に関するものである。

層状ペロブスカイト型化合物については、第1部で論じられたような、無機井戸層が単層となっている物質だけではなく、多層数積層した物質($(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_{m-1}\text{Pb}_m\text{X}_{3m+1}$ (以下、 $\text{C}_n\text{Pb}_m\text{X}_{3m+1}/m$ は無機層数を表している。)の存在が示唆されていた。また、この井戸層の厚さが、当該物質の光物性に多大な影響を与えるとの予想がなされていた。これらを検証する為には、井戸層厚を制御した化合物を作製し、その電子状態、励起子物性を系統的に調べることが必須である。本研究では、半導体層の厚さを変化($m = 1 \sim 3$)させた $\text{C}_n\text{Pb}_m\text{X}_{3m+1}$ ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)を合成する手法が確立され、その構造解析、及び基礎光学特性の評価が行われた。これによって、2次元から擬2次元に至る系の構築を達成された。さらに、ハロゲン種及び無機層厚の制御により、当該物質の電子状態並びに光物性を多様に変化させることが明らかになった。

第5章では、環状アミンを用いた低次元系化合物の創製に関する成果が述べられている。有機・無機ペロブスカイト化合物を用いて、0及び1次元系を作製したという報告は非常に限られている。特に、 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 八面体を基本単位とするものについては、報告例がない。本章では、有機アミンに環状アミンのピペラジンをを用い、Hydrothermal reaction法の適用による、 PbBr 系の新規有機・無機0次元系化合物作製の成功が報告されている。

第6章には、有機・無機層状ハイブリッド化合物中における固相重合についての研究成果が記されている。本研究では、層状ペロブスカイト化合物の特性を活かした新しい超格子材料の構築、及びそれに伴う新しい機能性の開拓が目的とされ、有機層を単なる障壁層としてではなく、能動的障壁層として機能させるべく、有機・無機超格子の構築を企図して、有機層への共役構造の導入が試みられた。鎖長の異なる種々のジアセチレンアミン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$)を導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト型化合物に対し、真空中での γ 線照射を行い、当該物質中でのポリジアセチレン生成に成功した。また、重合後の層状構造の保持も確認された。これは、臭化鉛系層状ペロブスカイト型化合物に π 共役系を導入した初めての例であり、2種類の半導体層からなる極めて興味深い新規量子閉じ込め構造の構築、及び有機・無機自己組織化化合物の高機能化が可能となった。

第7章には、本論文の研究成果と意義が総括されている。

これらの成果は、光機能性材料開発のための量子工学分野の発展に貢献するところが大であるのみならず、他の分野、ことに光物性の解明に関わる固体物理・化学の領域への多大な波及効果をする。

よって、本論文は、博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。