

## 審査の結果の要旨

論文提出者：田中 健一郎

半導体低次元構造中に閉じ込められたキャリアや励起子は、次元性を反映した顕著な電子物性や励起子物性を示す。そのため、物性研究の対象としてのみならず、デバイス応用への見地からも近年研究がさかんに進められている。

無機・有機低次元ペロブスカイト型結晶群は、無機の $[\text{PbX}_6]$  8面体( $X = \text{I}, \text{Br}$ )を基本構成要素とし、それらが3, 2, 1, 0次元的なネットワークを組み、その周りをバンドギャップの大きな有機物を取り囲んだ構造を有する結晶群である。有機物のバンドギャップエネルギーは無機物のそれよりも十分大きいため、キャリアや励起子は無機の $[\text{PbX}_6]$ からなる領域に強く閉じ込められる。そのため、この結晶群は低次元構造中の励起子の研究を系統的に行うのに理想的な系の一つである。また、この結晶群では有機物の誘電率が無機物の誘電率の1/3程度と、きわめて小さいという特徴を有することから、励起子を構成する電子・正孔間の電気力線が誘電率の小さな有機物の領域を貫くことで励起子の束縛エネルギーが増大する効果、いわゆる鏡像電荷効果が観測される可能性がある。通常、誘電率が大きく違う物質を組み合わせ人工的に低次元構造を作製するのは困難であるため、鏡像電荷効果の存在を実験的に示した報告例はない。

以上の背景をふまえ、本論文は一連の低次元ペロブスカイト型結晶の励起子および電子状態について統一的に議論すること、および、鏡像電荷効果が励起子物性にどのような影響を及ぼしているかを明確にすることを主たる目的としている。

本論文は6章からなる。

第1章は序論で、低次元構造中の励起子や鏡像電荷効果の一般論、無機・有機ペロブスカイト型低次元結晶に関する既往の研究の概要と本研究の意義が述べられている。

第2章は試料の作製方法、吸収、反射、発光、電場変調吸収分光、2光子吸収分光、および磁気光吸収分光法の実験手法について述べられている。

第3章では、実験結果が結晶ごとにまとめられている。

まず、ヨウ素系と臭素系の3次元結晶中の励起子の束縛エネルギー、ボア半径などのパラメータを、磁気光吸収分光の結果をもとに決定している。

2次元結晶についてはもっとも詳細に研究を行っており、吸収スペクトル、電場変調吸収スペクトル、2光子吸収スペクトルの結果から、この結晶中の励起子がワニア型の励起子であること、主量子数の大きな $ns$  ( $n \geq 2$ )励起子は鏡像電荷効果と量子閉じ込め効果がともに有効に効いた理想的な2次元ワニア励起子であることを明らかにしている。このような理想的な2次元ワニア励起子を実験的に見出されたのははじめてである。また、層厚方向に電場を印加した電場変調吸収スペクトルでは、1s励起子の高エネルギー側へのシフト(ブルーシフト)という通常の半導体量子井戸では観測されない、興味深い現象を見出してい

る。同様の実験結果を臭素系 2 次元結晶についても観測している。

1 次元結晶については、吸収スペクトルの強い異方性と、大きなストークスシフトを伴うガウス型のブロードな発光が観測され、このことから 1 次元結晶の電子状態、励起子が強い 1 次元性を有していることが示されている。

また、これらの実験結果を比較することにより 3, 2, 1, 0 次元と系の次元が下がるに従い、励起子の振動子強度や束縛エネルギーが著しく増大すること、バンドギャップが大きくなること、さらに、臭化物系結晶の方がヨウ化物系結晶に比べ背景物質の誘電率が小さいために励起子の束縛エネルギーが大きくなることを系統的に示している。

第 4 章では、孤立した  $[\text{PbI}_6]$  8 面体の電子状態にスピン軌道相互作用と結晶場を導入したモデルに基づき、この結晶群の電子状態と励起子状態について群論を用いて解析し、第 3 章で得られた各結晶の吸収スペクトルに現れる構造の帰属を行っている。また、励起子を構成する電子・正孔間の交換相互作用により、励起子準位が偏光選択則の異なる複数の準位に分裂することを示し、実験結果との比較から、この交換相互作用エネルギーは次元の低い結晶において大きくなることを見出している。このことは、励起子のボーア半径が空間的閉じ込めと鏡像電荷効果により小さくなっていることと符合している。以上のことから、この結晶群の電子状態や励起子状態が、ほぼ完全に統一的に理解できることを明らかにした。

第 5 章では、2 次元結晶中の励起子の束縛エネルギーの顕著な増大が鏡像電荷効果によるものであることを定量的に示している。また、層厚方向に電場を印加したときに現れた 1s 励起子のブルーシフトが、鏡像電荷効果を考慮しなければ説明できないことを示し、このことから鏡像電荷効果が 2 次元結晶中の励起子物性に主要な役割を果たしていることをはじめて明らかにしている。

第 6 章は本論文の結論が述べられている。

以上の成果は、低次元構造中の励起子物性に関する重要な知見を提示した点で重要である。特に鏡像電荷効果の存在をはじめて実証した点は高く評価できる。また、本論文で明らかにされた詳細な知見は今後の励起子デバイス開発の重要な基礎データとなると考えられる。

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。