

論文審査の結果の要旨

氏名 陳 俊銘

グラフェンに代表される 2 次元物質は、低次元電子構造に由来する特異な物性を示す。また、異なる 2 次元物質を積層することで、高移動度電界効果トランジスタや高効率ダイオードといった電子デバイスへの応用も提案されている。本論文では、遷移金属を含む 2 次元物質である配位錯体ナノシートの合成とそのトランスメチル化反応、さらにはナノシートを横方向に配列して得られるヘテロ接合の電気特性について報告している。

本論文は 6 章により構成されている。

第 1 章は序論であり、本論文の背景および目的が述べられている。この章では、まず代表的な 2 次元物質であるグラフェン、層状複水酸化物、遷移金属カルコゲナイト、共有結合性有機骨格構造、配位ナノシートの構造と性質についてまとめている。続いて、ナノシートの合成法としてトップダウン方式とボトムアップ方式を比較検討している。また、本論文で合成の対象とするベンゼンヘキサチオール (BHT) 配位子を用いた配位ナノシートについて概観している。配位ナノシートでは、配位子や金属に応じて様々な機能が発現するものの、BHT を架橋させたジチオレン錯体ナノシートは不明の部分も多いことを指摘し、BHT を骨格とする様々なジチオレンナノシートの合成と、それらを組み合わせることによる機能発現を本論文の目的に掲げている。

第 2 章は、亜鉛を含むジチオレン錯体ナノシートの合成とその構造について述べている。液相-液相界での反応により合成したナノシートが六方晶系の層状構造を持ち、かつ構成元素が均一に分布していることを透過型電子顕微鏡、電子線回折、X 線回折、エネルギー分散 X 線 分析等により確認している。また、Langmuir-Schaefer 法を改良することで、基板上にジチオレンナノシートを剥離・体積する手法を開発している。

第 3 章では鉄を含むジチオレン錯体ナノシートの合成とその構造について述べている。特に積層構造に注目し、詳細な X 線構造解析の結果に基づき、各ナノシート層が同位相、0.36 nm 間隔で積層した AA スタック構造が実験結果を最も良く再現すると結論している。さらに、面内方向の導電率測定を行い、活性化エネルギー約 300 meV の半導体として振舞うことを報告している。

第 4 章では、亜鉛系ジチオレンナノシートのトランスメタル化について詳述している。まず、大面積の亜鉛系ジチオレンナノシートを SiO_2 基板上に堆積する手法を開発し、この薄膜をもとに、 Zn^{2+} を他の遷移金属イオン (Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+}) と置換する反応を試みている。いずれの場合も、置換反応が進行することを X 線光電子分光により確認し、走査型電気化学顕微鏡測定からも、トランスメタル化による電気化学特性の変化を観測している。さらに、微小 4 端子プローブ測定により、トランスメタル化に伴い電気伝導率が大きく変化することを見出し、金属交換に伴うナノシート格子の再配列を示唆している。

第 5 章では、ジチオレンナノシートのトランスメタル化反応を利用したヘテロ接合の作製について述べている。大面積亜鉛系ジチオレンナノシートの 2 つの領域に、それぞれ異

なる金属イオンによるトランスメタル化反応を施すことで、横方向ヘテロ接合の作製に成功している。エネルギー分散 X 線 分析やケルビンプローブフォース顕微鏡観察により、界面は μm レベルで急峻であることを確認している。また、Fe 置換系/Cu 置換系ヘテロ接合系で、明瞭な整流特性を観測している。得られた整流特性の起源として、pn 接合、pp'接合、金属/半導体接合の可能性についてそれぞれ議論している。

第 6 章は結論と総括である。

以上のように、本論文は、ジチオレンナノシートの合成、構造解析、トランスメタル化反応について研究し、最終的には横方向ヘテロ接合を提案するに至っており、2 次元ナノシートの化学と、同物質に基づくデバイス応用に大きく貢献する。これらの研究は理学の展開に大きく寄与する成果であり、博士（理学）に値する。なお本論文は複数の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となって行ったものであり、論文提出者の寄与は十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。