

「量子効果等の物理現象」  
平成9年度採択研究代表者

讚井 浩平

(上智大学理工学部 教授)

## 「自己組織化量子閉じ込め構造」

### 1. 研究実施の概要

本研究ではヨウ化鉛八面体構造 ( $\text{PbI}_6$ ) を基本骨格とした自己組織化層状結晶(ペロブスカイト型層状結晶)について、フェムト秒レーザを用いた非線形分光測定を行い、励起子に起因する非線形光学効果に関して検討を行った。その結果、非常に大きな3次の非線形感受率と数ピコ秒程度の高速の応答速度を持つことが明らかとなった。また、 $\text{PbI}_6$ 八面体で構成される電子と正孔を閉じ込める井戸層の厚さを、1層から3層までの厚さに変化させたとき、その光学特性に与える影響について詳細に調べた。その結果、励起子の特性が井戸層の大きさに依存して劇的に変化することが明らかとなった。今後さらに、二つの励起子が結合してできる励起子分子の特性について検討を行う予定である。また、これらの光物性と平行して様々な次元性を持つハロゲン化鉛八面体構造( $\text{PbX}_6$ ;  $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )を基本骨格とした新規量子閉じ込め構造の合成、およびそれらについての構造評価に関しても検討を行った。今後、これらの系の光学特性についても検討を行う予定である。

### 2. 研究実施内容

#### (1) 量子閉じ込め構造と励起子物性に関する研究

##### ① よう化鉛系ペロブスカイト化合物

自己組織化2次元物質系における閉じ込め効果について検討を加えるために、井戸層厚の異なる試料を作製し、光物性測定を行った。測定した結晶は、 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  (井戸層が  $\text{PbI}_6$  八面体 1層:monolayer)、 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$  ( $\text{PbI}_6$  八面体 2層: bilayer)、 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  ( $\text{PbI}_6$ 八面体 3層:trilayer)、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  (無限大層:3D) の各ペロブスカイト型結晶である。その結果、井戸層厚が大きくなるほど、吸収位置は低エネルギーにシフトし、吸収係数が小さくなることが明らかとなった。これは井戸層厚が小さいほど、閉じ込めが強くなることに起因する。さらに閉じ込めの強さと励起子物性の関係を知るために、上記4種類の多結晶薄膜について磁気光吸収測定をおこない、励起子のボーア半径・束縛

エネルギーとバンドギャップを決定した。バンドギャップと束縛エネルギーは井戸層厚が小さくなるに従い急激に増大し、ボア半径は逆に急激に減少する。この変化は第0近似では有効質量近似に基づく量子閉じ込め効果として理解できるが、井戸層厚が小さい場合には分子励起的な出発点に立ったモデルも有効となるように思われる。また、誘電率閉じ込め効果などの新しいメカニズムも働いている可能性が示された。

次に、励起子に起因する非線形光学効果を調べるために、monolayer、bilayer について、フェムト秒を用いた非線形分光を行った。どちらの物質も非常に大きな3次の非線形感受率と数ピコ秒程度の高速の応答速度を持つことがわかった。また、励起子の非線形の起源を探るためにスペクトル分解4光波混合を行い、励起子が2つ生成された2励起子状態について詳細に検討を行った。その結果、どちらも大きな束縛エネルギーを持つ励起子分子が存在し、それに加えて弱く引力相互作用する2励起子状態があることが判明した。しかも、井戸層が1層のものと2層のものでは、弱く引力相互作用する2励起子状態が異なることがわかった。これは閉じ込めの強さによって励起子間の相互作用が異なることを意味する。また、monolayer に関する2光子吸収測定を行ったところ、2励起子状態がかなりブロードであることを示唆する結果が得られ、前述の四光波混合測定の結果と符合した。さらに、励起子の緩和機構についても、設備として購入したストリークカメラを用いて測定した。その結果、通常のバルク半導体における励起子・励起子分子系の緩和とは異なる振る舞いが観測された。これについては現在解明中であり、今年度の主要な課題の一つでもある。

さらに、2光子共鳴パラメトリック散乱の観測に初めて成功した。現在、励起子分子の特性を詳細に調べるために上記の各試料に対して2光子共鳴パラメトリック散乱の測定を進めている。

## ② 臭化鉛系ペロブスカイト化合物

臭素鉛系層状ペロブスカイト型化合物の井戸層厚と励起子の物性の関係を明らかにすることを目的として研究を行った。井戸層が1層から3層まで積層したペロブスカイト型化合物を合成し、その構造解析を行った。その結果、アルキルアミン、メチルアミン、 $\text{PbBr}_2$  の組成をコントロールすることにより、無機層が1層から3層まで積層した層状ペロブスカイト化合物の作製が可能であることを見出した。また、井戸層の広がりに伴い、励起子吸収が低エネルギーシフトすることが確認された。一方、系統的にアルキル鎖長を変化させ、バリア層厚の影響を調べた結果、炭素数が2のエチルアミンを用いた系では、無機層間相互作用の働く境界の可能性を示唆する興味深い結果が得られた。今後、これらの系に関して非線形光学特性について検討を行う予定である。

## (2) 新規自己組織化量子閉じ込め構造の創製

第四級アンモニウム塩を用いることにより新規量子閉じ込め構造の構築が可能であるかについて検討を行った。数種の第四級アンモニウム塩に対して X 線回折による構造解析を行った結果、二本の長鎖アルキルを有する  $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2NBr$  を用いた系が非常に規則的な層状構造を示す粉末 X 線回折パターンを示した。さらに、スピコート薄膜についても層状構造が確認され、強い自己組織性を持つことが明らかとなり、新規自己組織化量子閉じ込め構造の構築が示唆された。今後は、詳細な構造評価および光学物性評価を行う予定である。

## 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

- S. Kishino, Y. Ueno, K. Ochiai, M. Rikukawa, K. Sanui, T. Kobayashi, H. Kunugita, and K. Ema; "Estimation of the effective conjugation length of polythiophene from its  $|\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)|$  spectrum at excitonic resonance", Phys. Rev. B, 58(20), R13430-13433 (1998).
- K. Ochiai, M. Rikukawa, and K. Sanui: "Novel Highly Ordered Langmuir-Blodgett Films of Regioregular Poly(3-substituted thiophene)", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 867-868 (1999).

他 11 件