

「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( $PbI_6$ )を基本骨格とした自己組織化層状結晶(ペロブスカイト型結晶)について、非縮退四光波混合法を用いて信号強度の入射エネルギー依存性を調べ、非線形性の起源についてより詳細な研究を行った。その結果、非線形性の起源である、Phase Space Filling、Excitation Induced Dephasing及び励起子分子の遷移双極子モーメントの比が0.5:0.25:1となることを明らかにした。また、四光波混合法を用いて、光信号の時間-空間変換を行った結果、8ビットまたは4ビットの時間信号が、信号パケットごとに空間パターンに変換されることを確認した。さらに、パケット間隔は7 ps、ビット間隔は1 psまで縮小が可能であることが示唆された。

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( $PbX_6$ ;  $X = Cl, Br, I$ )を基本骨格とする量子閉じ込め構造の合成を行った。その結果、有機カチオンを変化させることで様々な次元性を有する半導体領域の構築が容易に可能であることが明らかとなった。また、有機層へのフォトクロミック発色団の導入、および、固相重合による共役系分子の導入の可能性が示唆された。今後はこれらの系の光学特性の評価を行う予定である。さらに、層状ペロブスカイト型化合物薄膜の作製法の新たな展開として、Langmuir-Blodgett (LB)法を用いて、臭化鉛層状ペロブスカイト型化合物の薄膜化を試みた。その結果、臭化鉛とメチルアミン臭化水素酸塩を溶かした水相上にドコシルアミン臭化水素酸塩単分子膜を展開し、LB法で積層することで、臭化鉛系層状ペロブスカイト薄膜が作製できることを見出した。

### 2. 研究実施内容

#### (1) 新規自己組織化量子閉じ込め構造の創製

##### ① 新規低次元系構造体の合成と構造解析

本研究では、新規低次元系量子閉じ込め構造の構築を目的として、有機カチオンに第四級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、フェネチルアンモニウム塩等を用いて合成を行った。単結晶解析の結果、(A)テトラメチルアンモニウムを用いて得られた系では、 $PbX_6$ 八面体が隣接八面体と面共有した1次元構造、(B)4,4'-

ビビリジニウムを用いた系では辺共有の1次元構造、(C)フェネチルアンモニウム塩の系では $PbX_6$ 八面体が蜂の巣面上にネットワークを組み、1次元と2次元の間の構造を有することが明らかとなった。これらは、有機カチオンを変化させることで様々な次元性を有する半導体領域の構築が容易に可能であることを示しており、今後、さらに様々な次元性の低次元系化合物の創製を行う予定である。

#### 2次元ハロゲン化鉛系ペロブスカイト化合物

2次元系ペロブスカイト型化合物における井戸層厚と励起子物性の関係を明らかにすることを目的として、 $PbX_6$  ( $X = Cl, Br, I$ ) 八面体で構成される井戸層厚が1層から3層の化合物を合成した。これらの化合物の励起子吸収は、井戸層の広がり、また、ハロゲンの変化により、低エネルギーシフトすることが確認された。励起子吸収のピーク幅はハロゲン種により変化し、 $X = Cl$ の系で最も鋭くなった。このことから、閉じ込めの大きさがハロゲン種により異なることが示唆された。これまでに $X = I$ の系では、磁気光吸収により、励起子のボーア半径、束縛エネルギー等が求められている。今後、他のハロゲン系化合物についても同様の測定を行う予定である。

### (2) 量子閉じ込め構造と励起子物性に関する研究

#### ① 1次元ペロブスカイト化合物

上述の(A)テトラメチルアンモニウムを用いて得られた面共有1次元系化合物 $(CH_3)_4NPbX_3$  ( $X = I, Br$ )、及び(C)フェネチルアンモニウム塩から得られた2次元と1次元の間接的な構造を有する $(C_6H_5N(CH_3)_3)_4Pb_3Br_{10}$ について基礎光学測定を行った。反射スペクトルの測定では、いずれの結晶でも構造を反映して、強い異方性を有する極めて振動子強度の大きな最低励起子が観測された。これらの最低励起子のエネルギーと推察されるバンドギャップエネルギーの値は、これまでの研究で明らかとなっている3次元・2次元・0次元結晶のものと一致しており、 $PbX_6$ 八面体一つを単位とするモデルで理解可能である。この結果より、八面体一つあたりのトランスファーエネルギーは約0.5 eVであることがわかった。

#### ② 2次元ペロブスカイト化合物

これまでの研究で、井戸層が1層厚の $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$ についての線形・非線形分光を行い、励起子が2つ生成された2励起子状態が、この物質における光非線形性に大きく寄与していることを明らかにした。本研究では、非縮退四光波混合法という新しい手法を用いて、非線形性の起源についてより詳細な研究を行った。その結果、非縮退四光波混合信号強度の入射エネルギー依存性について理論的解析を行い、非線形性の起源である、Phase Space Filling, Excitation

Induced Dephasing及び励起子分子の遷移双極子モーメントの比が0.5 : 0.25 : 1となることを明らかにした。

(3) 層状ペロブスカイト化合物の新たな展開

① ホトクロミック発色団を導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物の作製  
無機半導体層の物性を光制御することを目的として、ホトクロミック発色団を導入した層状ペロブスカイト化合物の作製を試みた。その結果、スチルベンおよびサリチリデンアニリン発色団を導入した層状ペロブスカイトの形成が確認できた。これらの化合物では、励起子発光は観測されず、既報のナフタレンを導入した系と比較して、かなり強い燐光発光が室温で観測されており、燐光発光を用いたELへの応用が期待できる。

② 層状ペロブスカイト化合物の放射線重合による新規超格子の構築

有機層に不飽和結合を有する有機カチオンを用いることで、層状ペロブスカイト型構造中における固相重合の可能性について検討を行った。三重結合を含むプロパルギルアミンを有機層に導入した系では、g線を照射することにより、ペロブスカイト構造中で重合反応が進行することが認められ、重合後も層状構造が保たれることが明らかとなった。

③ Langmuir-Blodgett法による層状ペロブスカイト有機/無機超格子の構築

Langmuir-Blodgett (LB) 法を用いて、臭化鉛層状ペロブスカイト型化合物の薄膜化を試みた。その結果、臭化鉛とメチルアミン臭化水素酸塩を溶かした水相上にドコシルアミン臭化水素酸塩 ( $C_{22}H_{45}NH_3Br$ ) 単分子膜を展開し、LB法で積層することで、臭化鉛系層状ペロブスカイト薄膜が作製できることを見出した。得られた積層膜の吸収スペクトルには鋭い励起子吸収が認められ、臭化鉛系層状ペロブスカイト構造の形成が確認された。

(4) 応用に関する研究

光信号の時間-空間変換に関する研究

2次元系ペロブスカイト化合物の非常に大きな光学非線形性を利用して、四光波混合を用いた光信号の時間-空間変換を室温で行った。その結果、8ビットまたは4ビットの時間信号が、信号パケットごとに空間パターンに変換されることを確認した。さらに、励起子の早い縦緩和時間を反映して、パケット間隔は7 ps、ビット間隔は1 psまで縮小が可能であり、Tbit/s以上の高速変換が可能であることが示唆された。

臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物薄膜のELデバイスへの応用

臭化鉛系層状ペロブスカイト薄膜と電子輸送性オキサジアゾール誘導体薄膜とを積層したヘテロ構造EL素子を作製した。この素子において、臭化鉛層状ペロブスカイトの励起子に起因したEL発光を観測した。現在、発光強度を高める

ため、ホール輸送性発色団を導入した層状ペロブスカイトの作製を進めている。

### 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

仕幸英治, 安藤康夫, 江良正直, 宮崎照宣; "有機アミン-3d遷移金属錯体の磁性と光学特性", 応用磁気学会誌, 24, 491-494 (2000).

M. Era, A. Shimizu and M. Nagano; "Preparation of perovskite-type organic/inorganic superlattice materials having phosphorescent molecules as an organic layer and their optical properties", Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., 42, 473-474 (1999).

M. Era, N. Kakiyama, T. Ano, and M. Nagano; "Self-organization of PbBr-based layer perovskite organic/inorganic superlattice materials through intercalating organic ammonium molecule into PbBr<sub>2</sub>", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn, 24 (3), 509-511 (1999).

良正直; "自己組織化による有機/無機超格子の創成", 有機・無機ハイブリッド材料, 技術情報協会, 177-184 (1999).

Y. Tabuchi, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui and K. Ishigure; "Preparation and characterization of natural lower dimensional layered perovskite-type compounds", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61,837 (2000).

Y. Tabuchi, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui and K. Ishigure, "Preparation and structural analysis of some natural lower dimensional layered perovskite-type compounds", Journal of the School of Engineering, The University of Tokyo, XLVI, 15-27 (1999).

Y. Tabuchi, K. Asai, K. Ishigure, M. Rikukawa and K. Sanui, "Self-Organization and Opto-Electrical Properties of Poly(3-Alkylthiophene) Langmuir-Blodgett Films", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 327, 131-134 (1999).

T. Yamaki, H. Fujii, K. Asai, K. Ishigure and K. Ema, "DFWM Study of Thin Films Containing Surface-modified CdS Nanoparticles", Synthetic Metals, 103, 2690-2691(1999).

手島健次郎, 狩野聡, 陸川政弘, 讚井浩平; "第四級アンモニウム塩を用いたPbX<sub>6</sub>八面体構造を有する新規ハイブリット化合物の合成と構造評価", 高分子論文集, 57, 208-213, 2000

K. Ochiai, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, Y. Ueno, and K. Ema; "Structure and Properties of Chiral Poly(3-substituted thiophene) Langmuir-Blodgett Films", Synthetic Metals, 101, 84-85(1999).

T. Watanabe, K. Asai, & K. Ishigure, "The Influence of Counter Ions on the Morphology of Cyanine Dye Aggregates at the Air/Water Interface", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 327, 135-138 (1999).

S. Seki, Y. Yoshida, S. Tagawa and K. Asai, "Electronic Structure of Radical Anions and Cations of Polysilanes with Structural Defects", Macromolecules, 32, 1080-1086

(1999).

S. Seki, K. Maeda, Y. Kunimi, S. Tagawa, Y. Yoshida, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, T. Seguchi, T. Iwai, H. Shibata, K. Asai and K. Ishigure, "Ion Beam Induced Crosslinking Reactions in Poly(di-*n*-hexylsilane)", J. Phys. Chem., B103, 3043-3048 (1999).