

「量子効果等の物理現象」  
平成9年度採択研究代表者

讃井 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、ハロゲン化鉛系自己組織化化合物(ペロブスカイト型結晶)の特徴的な励起子非線形性に対して、フェムト秒レーザーを用いた研究を行っている。これにより、大きな三次非線形感受率と数ピコ秒程度の高速応答速度をもつことを明らかにしており、この大きな非線形性の起源の解明、およびこれらの超高速通信への可能性を示してきた。また、光物性評価と平行して、層状構造の新規構築法、および新規量子閉じ込め構造の合成、構造評価に関する研究を行い、材料の改善、および新規物性の開拓を試みている。

### 2. 研究実施内容(研究目的、方法、結論などを記述)

#### 1) 量子閉じ込め構造における励起子・励起子物性

##### 1-1) 2-3次元結晶

2次元結晶 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ の最低励起子がほぼ理想に近い2次元ワニア励起子であることを初めて実験的に証明した。また、その束縛エネルギーはいわゆる誘電性閉じ込め効果によって増強されていることも同時に示した。2-3次元結晶においては、サイズ依存性を系統的かつ定量的に調べ、空間的閉じ込めと誘電性閉じ込めが有効に作用していることを明らかにした。

さらに、群論に基づいて詳細な解析とバンド計算によって、この物質の電子構造の全容をほぼ解明することができた。巨大振動子を有する励起子の下に偏光選択則の異なる励起子と光学禁制な三重項励起子が存在することが、電子構造解析および偏光選択発光・反射測定により明らかになった。この励起子微細構造のエネルギー位置から、励起子の交換エネルギーを見積もることができ、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ では29meV、 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ で11meVと無機半導体の量子井戸物質の値に比べて1桁から2桁大きいことが判明した。これは、励起子のボーア半径が小さく電子とホールの変調関数の重なりが大きいことに起因する。以上のようにエネルギー構造の詳細がわかった励起子・励起子分子系について、その緩和過程(エネルギー緩和およびスピン緩和)の研究を、発光の時間分解分光およびポンプ・プローブ分光法を用いて行った。それにより次のことが判明した。①数ピコ秒という励起子の高速なエネルギー緩和は、基底状態への輻射寿命ではなく、三重項励起子へのスピン緩和を伴う項間交差である。②励起子は超高速(300fs以下)に内部スピン緩和を起こす。③寿命の長い三重項励起子が緩和過程に大きな影響を及ぼしており、三重項励起子を介し

て励起子・励起子分子系は準平衡状態に達する。新しく判明したこれらの事実は、この物質のデバイスとしての性能を表す発光特性・超高速性・非線形性に大きな影響を及ぼしており、これらの性能の向上を目指す際に大きな指針を与える。

#### 1-2) 1次元結晶

点共有1次元結晶 $[\text{CH}_3\text{CS}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2]_3\text{PbI}_5$ の光学スペクトルを測定し、きわめて1次元性の強い励起子が存在することを示すとともに、群論に基づいた考察によって偏光選択則を含めほぼすべての準位の帰属を明らかにした。また、励起子が自己束縛し、きわめて大きなストークスシフトが観測されること、励起子の電子正孔間の交換積分の大きさが70 meVときわめて大きいことがあきらかとなった。また、バンド計算の結果と比較することによって、ヨウ化鉛八面体の一次元鎖を形成する際の共有様式の違いや格子の歪みがバンドギャップの大きさに影響を与えていることがわかった。

#### 2) 自己組織化量子閉じ込め構造の創製

##### 2-1) 無機半導体励起子-有機分子励起子強結合系の構築

層状ペロブスカイト化合物は、非常に高効率の光非線形性が期待される無機半導体励起子-有機分子励起子強結合系を容易に構築できる物質系である。現在この励起子強結合系の構築を目指し、①ポリチオフェンを有機層に導入したヨウ化鉛系層状ペロブスカイト、②シアニン色素J会合体を導入した臭化鉛系層状ペロブスカイト、③フラーレンを導入した層状ペロブスカイト、④ポリジアセチレンを導入した層状ペロブスカイトの創製を試みている。①③④の系において、新規有機配位子の吸収とともに層状ペロブスカイトに特有な励起子吸収が観察されたことから、新規層状ペロブスカイトの構築が可能であることが確認できた。

##### 2-2) 有機層に光学活性部位を有する層状ペロブスカイト化合物の合成

直鎖アルキルアンモニウムの $\alpha$ 炭素位にメチル基を導入した有機カチオンを用いることで、光学活性部位を層状ペロブスカイト構造中に導入することが可能となった。この有機カチオンを用いたスピコート薄膜は自己組織性を有し、従来のアルキルアンモニウム系と同様に量子閉じ込め構造を形成することが明らかとなった。また、薄膜の円偏光二色性スペクトルからは励起子吸収領域においてコットン効果が観察され、励起子光物性に不斉炭素が影響を与えていることが明らかとなった。

#### 3) 層状ペロブスカイト型化合物のデバイス等への応用

##### 3-1) 有機層にナフタレン発色団を導入した層状ペロブスカイト化合物からのりん光発光を利用したEL素子

臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物の有機層にナフタレン発色団を導入すると、無機半導体層の励起子からナフタレン発色団の励起三重項状態に効率良いエネルギー移動が起こり、りん光発光が著しく増大する現象を見出した。この層状ペロブスカイト薄膜とホール輸送性の銅フタロシアニン薄膜、電子輸送性のオキサジアゾール誘導体薄膜とを組み合わせた三層型EL素子において、ナフタレン発色団からのりん光に起因したELを観測することができた。まだ発光効率は小さいが、この層状ペロブスカイトがりん光発光EL材料として応用可能であることが示された。また、金属カチ

オンとして  $\text{Sn}^{2+}$  を混合することによりナフタレン発色団からの燐光がより効率良くなることを見出した。これは、昨年度見出したカチオン混合による励起子発光の増強と同様の挙動であった。この増強効果の機構について検討し、高効率燐光発光素子の実現を目指したい。

### 3-2) 有機無機ハイブリッド化合物のシンチレーターへの適用

有機・無機ペロブスカイト型化合物をシンチレーター材料に適用することによって、従来のシンチレーターでは為しえなかった、高い変換速度と変換効率を同時に実現しうる可能性を見出した。平成 13 年度は特に、変換速度の測定に重点をおき、LINAC (線形加速器) を用いて、 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  に対してパルス幅 1 psec の超短パルス電子線を照射する実験の結果、その減衰の時定数は 45 psec と求められた。これは既存の如何なるシンチレーターの時定数よりも一桁以上も短く、同化合物が高速シンチレーターとして、極めて高い機能を有することが示された。

## 3. 研究実施体制

### 基礎材料設計グループ

#### ① 研究分担グループ長

讃井浩平 (上智大学理工学部化学科、教授)

#### ② 研究項目

自己組織化量子閉じ込め構造を有する物質群の創製

### 物性・構造評価グループ

#### ① 研究分担グループ長

近藤高志 (東京大学大学院工学系研究科材料学専攻、助教授)

#### ② 研究項目

新規物質群の物性に関する研究

### プロセス・応用検討グループ

#### ① 研究分担グループ長

江良正直 (佐賀大学理工学部機能物質化学科、助教授)

#### ② 研究項目

プロセスおよびデバイス開発に関する研究

## 4. 研究成果の発表

### (1) 論文発表

- T. Kobayashi, J. Hamazaki, M. Arakawa, H. Kunugita, T. Endo, M. Rikukawa and K. Sanui and K. Ema, "Photoluminescence from the even-parity state in polythiophene derivative", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 2517-2520 (2001).
- K. Ema, J. Ishi, H. Kunugita, T. Ban and T. Kondo, "All-optical serial-to-parallel conversion of Tbits/s signals using a four-wave-mixing process", *Optical and Quantum Electronics*, **33**, 1077-1087 (2001).
- Masanao Era, Kozue Miyake, Yuji Yoshida and Kiyoshi Yase, "Orientation of azobenzene

chromophore incorporated into metal halide-based layered perovskite having organic-inorganic superlattice structure”, *Thin Solid Films*, **393(1/2)**, 24-27 (2001).

- Yumeko Komatsu, Naotaka Sakamoto and Masanao Era, “Effect of cation-mixing on photoluminescence of PbI<sub>2</sub>-based organic/inorganic perovskite thin films”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **370**, 123-126 (2001).
  - Masanao Era and Akihiro Shimizu, “PbI-based layered perovskite organic-inorganic superlattice film by the Langmuir-Blodgett technique”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **370**, 215-218 (2001).
  - Masanao Era and Akihiro Shimizu, “Incorporation of bulky chromophore into PbBr-based layered perovskite organic/inorganic superlattice by mixing of chromophore-linked ammonium and alkylammonium molecules”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **371**, 199-202 (2001).
  - Masanao Era and Takanori Yamada, “PbBr-based layered perovskite organic-inorganic superlattice with photochromic chromophore-linked ammonium molecules as an organic layer”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **371**, 183-186 (2001).
  - Mitsuyasu Kawahara, Kenjiro Teshima, Masahiro Rikukawa and Kohei Sanui, “Crystal structure and optical properties of novel organic-inorganic hybrid compounds”, *Synthetic Metals*, **121**, 1331-1332 (2001).
  - Yuko Takeoka, Keisuke Asai, Masahiro Rikukawa and Kohei Sanui, “Incorporation of conjugated polydiacetylene systems into organic-Inorganic quantum-well structures”, *Chem. Commun.*, 2592-2593 (2001).
  - M. Koshimizu, K. Asai and H. Shibata, “Study on diffusion characteristics of the excited carriers in electron-hole plasma in GaAs using high-energy ions”, *J. Luminescence*, **94-95**, 407-411, (2001).
  - 越水正典, 浅井圭介, “高エネルギーイオンを用いた GaAs の高密度励起効果の研究”, *放射線化学*, **71**, 22-27, (2001).
- (2) 特許出願  
国内4件、外国2件