

1-3 讃井千一ム Sanui Team

自己組織化量子閉じ込め構造 Self-Organized Quantum Confinement Structures

In this project, we mainly dealt with the ammonium lead halide compounds to form the self-organized quantum confinement structures with the perovskite type crystal lattice. These compounds show interesting optical properties such as strong room-temperature photoluminescence, large exciton binding energy and oscillator strength, large third-order nonlinear susceptibility ($\chi^{(3)} \sim 10^{-6}$ esu), and fast relaxation time (ps order) arising from excitons in the low-dimensional inorganic region. We report about the following themes.

- 1: Investigation of the fundamental excitonic properties by electroabsorbance and magneto-optical absorption experiments
- 2: Investigation of the excitonic nonlinear properties and relaxation properties by time-resolved photoluminescence and pump-probe experiments
- 3: Energy transfer from the exciton in inorganic layers to organic luminescent molecules
- 4: Construction of novel low-dimensional quantum confinement structures and its structural characterization
- 5: Construction of novel perovskite compounds with fluorocarbon structure
- 6: Introduction of the functionalized chromophores and π -conjugated systems into the organic layers
- 7: Analysis of electronic structures of 2D and 3D perovskite-type compounds
- 8: Preparation of the layered perovskite films by Langmuir-Blodgett method
- 9: Preparation of the layered perovskite films by Self-Assembly and Self-Intercalation methods
- 10: Application of the layered perovskite super lattice for EL devices and scintillation counter
- 11: Enhancement effect of exciton emission of layered perovskite by mixing of divalent cation

自己組織化量子閉じ込め構造

研究代表

上智大学理工学部

讃井浩平

Self-Organized Quantum Confinement Structures

Kohei Sanui, Research Director, Faculty of Science and Technology, Sophia University

研究の背景と目的

図1に示されるようなハロゲン化鉛-アルキルアンモニウムから形成された有機-無機層状ペロブスカイト化合物は、自己組織的に量子閉じ込め構造を形成することが知られている。この化合物は以下に示すような非常に興味深い特性を有する。

- ① 室温で安定な励起子、励起子分子の存在
- ② 非常に大きな励起子束縛エネルギーと振動子強度
- ③ 常温で 10^6 esu オーダーの非常に大きな $|\chi^{(3)}|$
- ④ 数 ps の速い緩和時間
- ⑤ 容易な試料調製
- ⑥ 井戸層厚が容易に制御可能
- ⑦ 半導体領域の次元性が容易に制御可能

本研究プロジェクトでは、以上のような特性を有する自己組織化物質に関する研究を、励起子、励起子分子物性の解明などの基礎的なテーマから、非線形を用いた光信号変換への展開、あるいはデバイス開発などに関する応用的な研究を幅広く行うことで戦略的にプロジェクトを遂行している。また同時に、新規自己組織化量子閉じ込め物質の探索を行い、新たな可能性を探索するテーマについても検討を行っている。

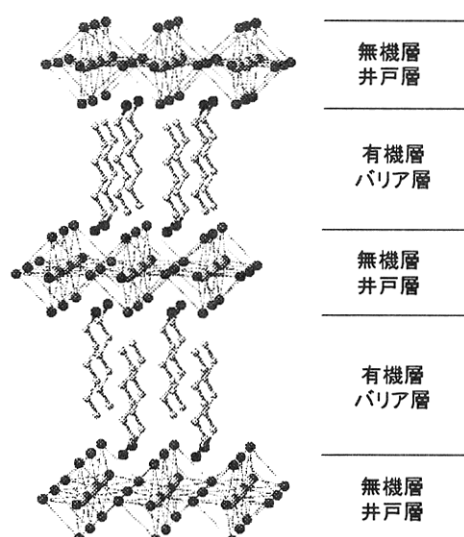
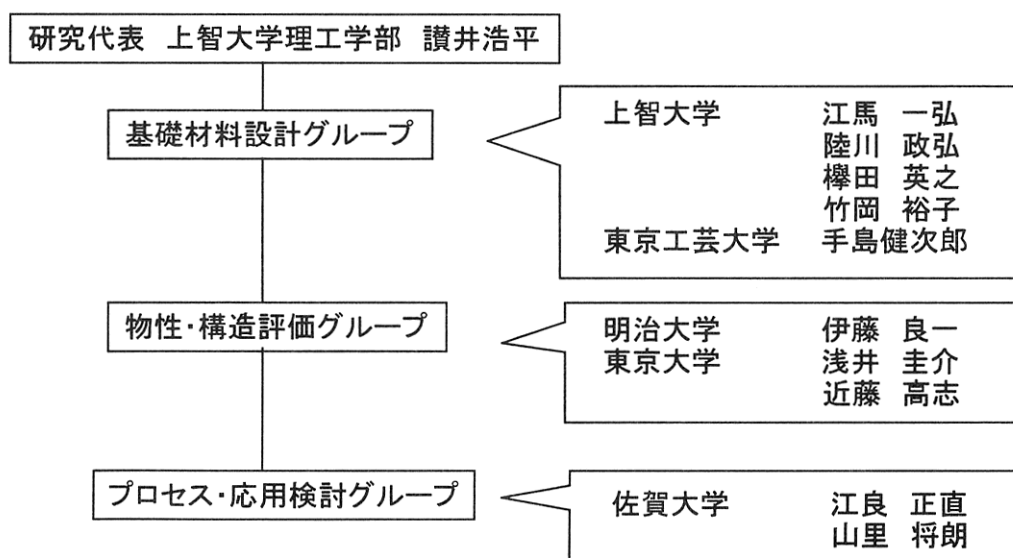


図 1 (RNH₃)₂MX₄ による2次元量子閉じ込め構造

プロジェクト構成



研究の進捗状況

1. 量子閉じ込め構造における励起子物性

1.1. 励起子の光物性

我々は、低次元ペロブスカイト型結晶群 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{m-1}\text{Pb}_m\text{X}_{3m+1}$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}; m=1, 2, 3, \dots, \infty$)における励起子物性の次元依存性に着目して分光測定を行っている。これまでに各種線形分光により、井戸幅を薄くしていくに従って、最低励起子共鳴エネルギーが高エネルギー側へシフトし、振動子強度が増大していくことを報告した。次元性と励起子物性との関係をより詳細に議論するためには、これまでに着目してきた最低励起子より次数の高い励起子やバンド端に関する情報が不可欠である。そこで、我々は $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ について電場変調吸収スペクトル、および2光子吸収測定の測定を行った。5 Kにおける電場変調吸収では、2.35 eVと2.60 eVに印加電場の2乗に比例する電場変調信号が得られた。2.35 eVは最低励起子の共鳴エネルギーであり、2.60 eVは吸収スペクトルにおいてステップ構造が確認され、これまでバンド端であると考えられていたエネルギーである。2.35 eVに現れた電場変調信号は吸収スペクトルの1階微分形と一致し、2.60 eVに現れた電場変調信号は吸収スペクトルの2階微分形にはほぼ一致した。この結果から吸収スペクトルに現れるステップ構造は、バンド端によるものではなく、束縛エネルギーの小さな励起子によるものであり、その共鳴エネルギーは2.60 eVであることが明らかとなった。

一方、 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ の2光子吸収スペクトルにおいては2.61 eV, 2.64 eVにおいて共鳴増大が現れた。電場変調吸収スペクトルに現れた信号のエネルギー位置とあわせて考えると、この共鳴増大は各々ワニア系列における2p, 3p励起子によるものであると考えられる。一般に3p励起子はバンドギャップ近傍に現れるので、この物質のバンドギャップはおよそ2.64 eVであるといえる。以上より、 $n=1, n=2$ の励起子の束縛エネルギーはそれぞれ290 meV, 40 meVと定めた。求めた $n=1$ と $n=2$ 励起子の束縛エネルギーの比7.2:1は理想的な2次元ワニア励起子の比9:1と極めて近いことから $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ における励起子は理想的な2次元ワニア励起子であるといえる。また、最低励起子の束縛エネルギーやボーア半径の井戸幅依存性について系統的に調べるため、 $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ の物質群について同一条件下で系統的な磁気光吸収測定を行った。その結果は上記の電場変調分光・2光子吸収分光の結果と定量的に一致している。さらに、これらの実験結果について、井戸幅依存性やハロゲン種依存性を含めて、誘電率閉じ込め効果を考慮した解析を進めている。

1.2. 励起子・励起子分子系の緩和過程

昨年度までの研究で、ヨウ素系量子井戸物質 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ には44 meVの束縛エネルギーを持つ励起子分子が存在することがわかっており、励起子から励起子分子を生成させる過程および励起子・励起子分子の緩和過程について、主に発光時間分解法を用いて研究を行ってきた。今年度は臭素系量子井戸物質 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ についても同様な研究を行い、束縛エネルギー66 meVの励起子分子の存在を確認した。このような安定な励起子分子の存在は励起子・励起子分子系の研究に最適であるため、励起子と励起子分子の間の生成・消滅の平衡状態や緩和過程について詳細な研究を行った。その結果、励起子の輻射寿命は数ps程度と高速であるが、励起子準位のすぐ下に寿命1~10 nsの比較的遅い準位があることがわかった。励起強度依存性および、励起子分子も含めたレート方程式解析などから、この遅い準位は束縛励起子ではなく、スピン禁制の励起子準位であることが予想される。この準位は励起子分子形成や励起子分子・励起子の密度を一定にする準平衡状態の形成にも関与しており、励起子系のダイナミクスに重要であることがわかった。

1.3. 励起子非線形の起源

これまでの研究で、ヨウ素系量子井戸物質 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ について各種の線形・非線形分光を行い、

その励起子・励起子分子系における非線形光学特性の起源を、7 準位モデルを用いて解析してきた。昨年度は、非線形パラメータとして、(1)励起子分子生成の割合 (Biexciton Formation: BIF)、(2)励起子を2個作るときの遷移双極子モーメントの減少 (Phase Space Filling: PSF)、(3)励起子が生成されたことによる位相緩和の増大 (Excitation Induced Dephasing: EID)、の3つを用いて解析していたが、それ以外に(4)励起子のスピン緩和 (Exciton Spin Relaxation: ESR)、が重要な要因であることが判明した。励起子は全各運動量が+1と-1の2種類が存在するが、円偏光を用いて+1励起子だけを生成したときの、+1から-1への緩和をポンプ・プローブ分光によって測定したところ、300 fs以下と非常に速いことがわかった。この高速なスピン緩和は大きな非線形性の起源 (励起子共鳴において $|\chi^{(3)}|$ の値が 10^{-6} esu)の1つになっており、高非線形物質の探索には重要なファクターであることがわかった。このような高速なスピン緩和は他の物質では観測されていないが、 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ の励起子ボーア半径は強い閉じ込め効果により小さいため、電子とホールとの波動関数の重なりによる交換相互作用が大きくなっていると考えている。今後は、井戸幅を変えた試料 (2層、3層) や臭素系2次元物質についても非線形特性を調べて行く予定である。

1.4. 励起子のエネルギー移動および結合励起子の可能性

$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ の有機層に発光性物質のナフタレンを導入すると、無機井戸層の励起子の発光が抑制され、ナフタレンからの著しい燐光発光増強が観測されている。この原因は、励起子状態からナフタレン励起三重項状態へのエネルギー移動である。昨年度までに、エネルギー移動効率に対する無機井戸層とナフタレン間の距離依存性を測定し、その移動メカニズムが電子交換相互作用による三重項-三重項エネルギー移動であることがわかった。しかし、何故光によって励起された一重項励起子から三重項-三重項エネルギー移動に移るのが疑問であったが、これは励起子のすぐ下にあるスピン禁制の準位 (1-2で説明した遅い準位) を経由しているということが判明しつつある。このエネルギー移動のメカニズムが完全に解明されれば、三重項を利用した新しい発光デバイスの実現、およびエネルギー移動だけでなく励起状態が結合した結合励起子への可能性も高まるものと期待している。

1.5. 有機・無機ペロブスカイト型化合物の電子構造解析

本研究では、低次元量子閉じ込め構造を有する有機無機ハイブリッド型化合物群の電子構造を解析し、次元性に依存した電子構造の変化を詳細に調べることを目的とし、LCAO-SCF法を用いた第一原理バンド計算を行った。我々の行った計算は密度汎関数理論を前提としており、交換-相関ポテンシャル項にはGG近似 (generalized gradient approximation) が施されている。

・ ヨウ素系3次元、2次元有機-無機ハイブリッド化合物の電子構造

ヨウ素系3次元(3D)系化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ と2次元(2D)系化合物 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)\text{PbI}_4$ の電子構造を解析した。これによって、以下のような結果を得た。まず、両者とも価電子帯の頂上(tVB)は、Pb s-I p σ 反結合状態であり、伝導帯の底(bCB)は、Pb p-I s σ 反結合状態で構成されている。3Dは、直接型のバンドギャップをR点に持ち、その値は1.45 eVである。また、2Dの場合は、2.24 eVの直接型バンドギャップが、 Γ 点に位置する。さらに、次元性が3Dから2Dへと変化するに従い、(1)tVBとbCB付近のバンド分散が減少し、(2)垂直方向のバンド分散がゼロになる。今後は、角度分解光電子分光測定によって、この次元性に対するバンド分散の変化を実験的に詳細に調べていく。

・ ヨウ素系1次元有機-無機ハイブリッド化合物群の電子構造

本研究で対象としたヨウ素系1次元化合物(1D)群は、隣接八面体が頂点を共有しあう A_3PbI_5 (A: cation)系と、面を共有しあう A_1PbI_3 系に分類される。これら1D群は、八面体の共有の様式、及び有機物部分の種類・構造に依存して、全く異なる励起子吸収(Ex)値を持つことが、実験的に示されてきた。そこで、(1)共有の方法の違い、(2)1次元鎖が連なる方向の構造の歪み、とに着目し電子構造解析を行った。その結果、有機物に依存して A_3PbI_5 系のEx値を大きく変化する大きな要因は、1次元鎖方向

の構造の歪みであることが明らかとなった。また、 A_1PbI_3 系が A_3PbI_5 系よりも大きなEx値を持つという事実については、隣接八面体間の共有の様式によって PbI_6 ユニット間の相互作用が異なることが原因であると結論付けた。

2. 新規自己組織化量子閉じ込め構造の創製と形成プロセス

2.1. 新規自己組織化量子閉じ込め構造の構築

有機・無機自己組織化化合物は、用いる有機配位子の種類及び組成比を制御することで、無機領域の次元性を容易に制御可能であると考えられる。本研究では、有機配位子にアルキルアンモニウム塩を用いた従来の2次元系化合物に対し、新たな有機配位子を用いることで、1次元、0次元系あるいはその他の次元性を有する数多くの有機-無機ハイブリッド化合物の創製に成功した。例えば、有機配位子にピペラジンを用いることで、2つの臭化鉛 $[PbBr_6]^{4-}$ 八面体が点を共有する0次元系構造が確認された。また、Gemini Surfactant 誘導体を用いることで、 PbX_6 八面体はその面と辺を共有して1次元的に連なる構造、あるいは3つの PbX_6 八面体が集合した Pb_3X_{10} ブロックが1次元的に連なる構造を取ることが、単結晶構造解析により明らかとなった。これらの化合物は、2次元系ペロブスカイト化合物の励起子吸収より短波長域に吸収帯が認められることから、新規の量子閉じ込め構造が構築されたことが明らかとなった。

2.2. Self-Assembly 法、Self-Intercalation 法を用いた有機・無機超格子の構築

有機・無機ペロブスカイト化合物の薄膜化は、これまで様々な手法により試みられてきた。本研究では、分子レベルで構造制御された層状ペロブスカイト型化合物薄膜の作製を目的として、Self-assembly 法、及び Self-intercalation 法を用いて、薄膜化を行った。有機層としては、 $NH_3X(CH_2)_{12}NH_3X$ を代表とする種々の有機カチオンを、無機層にはハロゲン化鉛を用いて、有機・無機ハイブリッド薄膜の作製を試みた。Self-assembly 法では、有機カチオン溶液、及び臭化鉛溶液に基板を交互に浸漬することによって、薄膜化を行った。一方、Self-intercalation 法では、あらかじめ基板上に有機カチオンのスピンコート膜を作製し、これをハロゲン化鉛溶液に浸漬することによって、有機・無機ハイブリッド薄膜の作製を試みた。その結果、各薄膜では、390 nm 付近に2次元ペロブスカイト構造の励起子形成に基づく吸収ピークを観察した。さらに、励起波長310 nmにおいて、室温でも安定な励起子形成に基づく発光が392 nmに観察され、2次元量子井戸構造の形成を確認することができた。また、Self-intercalation 法では、溶解性の低い有機カチオンや、自己組織性の低い化合物の薄膜化も可能であることが新たに明らかとなった。

3. 層状ペロブスカイト化合物のデバイスへの応用

3.1. カチオン混合による励起子発光の増強

ハロゲン化鉛系層状ペロブスカイトにおいて二価金属カチオンを混合することで室温での励起子発光強度が増大する現象を見出した。ヨウ化鉛系層状ペロブスカイトに Ca^{2+} など比較的鉛二価カチオンと近いイオン半径を有するカチオンを20%程度混合することにより、室温での励起子発光強度が3-5倍増強されることが明らかとなった。また、臭化鉛系でも Sn^{2+} を混合することで励起子発光強度が約5倍増強することが確認された。励起子発光の温度依存性の測定から、この増強効果は励起子発光強度が減少し始める温度が混合することにより70 Kから170 Kに上昇するためであることが示された。増強効果の詳細は現在検討中であるが、この結果よりハロゲン化鉛系層状ペロブスカイトを用いた室温での高効率発光デバイス実現への端緒を得ることができた。

3.2. 有機-無機ペロブスカイト型化合物の放射線検出用シンチレーターへの適用

2次元系層状ペロブスカイト型化合物 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbX_4$ は耐放射線性に優れ、室温においても肉眼で観察されるほどの非常に強い発光を示すことに着目し、本化合物を放射線検出用シンチレーターに用いることを試みている。シンチレーターは放射線検出に用いられる発光材料で、電離放射線のエネ

ルギーを光子に変換する機能を有する物質である。シンチレーターの主要な特性には、入射した放射線の単位エネルギー当たりに発生する光子の数で定義される「変換効率」と、発光の減衰時定数で定義される「変換速度」がある。高い変換効率と変換速度を持ち合わせたシンチレーターが未発見であるが、我々は、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得なかった、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。我々は、これまでの実験で、当該物質が種々の放射線に対して高い変換効率を示すことを明らかにしてきた。今年度は特に、変換速度の測定に重点を置いた。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を示している。既存のシンチレーターを凌駕する範囲を明らかにするためには、今後、シンチレーターのもう一つの重要な特性である変換効率を、多種多様な放射線に対して評価する必要がある。

3.3. 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燐光発光を利用した 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、燐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 EL 素子において、ナフタレン発色団からの燐光に起因した 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燐光発光 EL 材料として応用可能であることが示された。

主な発表論文

- 1) M. Era, T. Ano, and M. Noto, "Electroluminescent device using PbBr-based layered perovskite having a self-organized organic-inorganic quantum-well structure", *Novel Methods to Study Interfacial Layers*, ed. by R. Miller, Elsevier, Amsterdam, Chapter 12 (2001).
- 2) M. Era, K. Miyake, Y. Yoshida, and K. 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).
- 3) 仕幸英治, 安藤康夫, 江良正直, 宮崎照宣, "有機-無機層状ペロブスカイト錯体の磁性と光学特性", *日本応用磁気学会誌*, **25**, 755-758 (2001).
- 4) M. Kawahara, K. Teshima, M. Rikukawa, and K. Sanui, "Crystal structure and optical properties of novel one-dimensional organic-inorganic hybrid compounds", *Synth. Met.*, **121**, 1331 (2001).
- 5) Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa, and K. Sanui, "Incorporation of conjugated polydiacetylene systems into organic-inorganic quantum-well structures", *Chem. Commun.*, in press.
- 6) T. Kobayashi, J. Hamasaki, M. Arakawa, H. Kunugita, T. Endo, M. Rikukawa, K. Sanui, and K. Ema, "Photoluminescence from the even-parity state in polythiophene derivative", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 2517-2520 (2001).
- 7) J. Ishi, H. Kunugita, K. Ema, T. Ban, and T. Kondo, "Influence of exciton-exciton interactions on frequency-mixing signals in a stable exciton-biexciton system", *Phys. Rev. B*, **63**, 073303 (2001).
- 8) 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).