

上智大学理工学部 教授

讃井 浩平

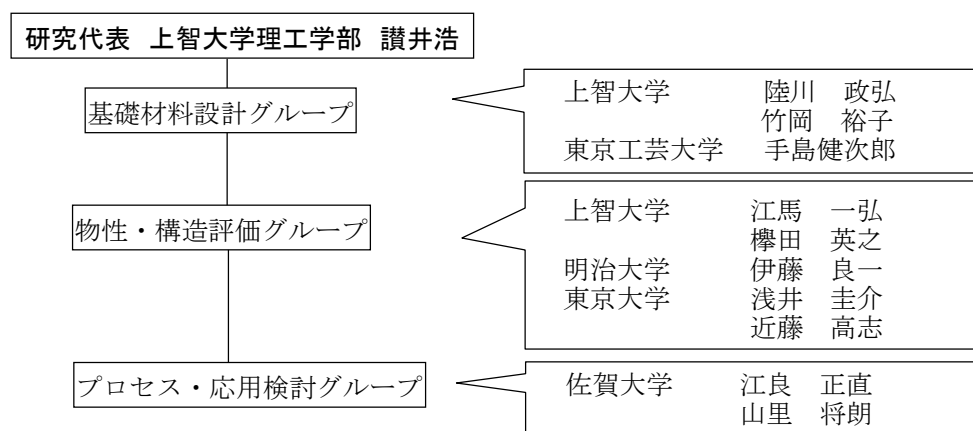
「自己組織化量子閉じ込め構造」

1. 研究実施の概要

低次元系半導体は電子や励起子などの量子閉じ込め効果により、際立った光学特性を示すことが知られている。そのため、量子ドットや量子細線、量子井戸のような低次元系半導体の構築とその量子効果に由来した機能的特性に関する研究は、非線形光学材料など新機能性材料への応用をにらんで盛んに行われている。しかしながら、このような無機半導体の人工量子閉じ込め構造ではバリア層と閉じ込め層のバンドギャップ差を極端に大きく取ることができず、光による励起状態（励起子）にとっては理想的な閉じ込め構造は実現できない。ましてや次元性及び励起子光物性への影響を系統的に調べた例はほとんどないと言ってもよい。その研究例の少なさの主な原因の一つに、試料作製の困難さがあげられる。一般的に、量子井戸、超格子のような低次元系化合物は、分子線エピタキシー法等を用いて作製されてきた。しかし、このような手法を用いても、層界面の揺らぎを防ぐことは難しく、理想的な低次元構造を得ることはさらに困難である。

一方、有機・無機複合物質は、自己組織的に量子井戸構造を形成することが知られており、上述の問題点を払拭することができると考えられる。また、有機・無機複合物質ではバリア層と閉じ込め層のバンドギャップ差が広いこと、励起子を理想的に閉じ込めることができる。したがって、低次元系での励起子物性を調べるのに最適な物質といえる。そこで、本研究では、有機・無機層状ペロブスカイト型物質 $(\text{RNH}_3)_2\text{MX}_4$ に着目し、その有機、無機層を種々置き換えることにより、様々な次元性を持つ自己組織型量子閉じ込め構造を構築し、励起子の次元性及び励起子光物性への影響を系統的に調べることを目的とした。

本研究は、上記の基本構想をもとに、上智大学理工学部讃井浩平を代表として、以下に示す3つのグループによる協力のもとに進められた。（研究チーム構成は研究の進展とともに一部変更されたが、ここでは、最終的な研究チームを示す。）



研究組織は、自己組織化量子閉じ込め物質の開発を行う「基礎材料設計グループ」と励起子に基づく物性、及びその電子構造を評価する「物性構造評価グループ」、さらに当該物

質の応用を担当する「プロセス・応用検討グループ」から構成された。

本研究プロジェクトで行った研究内容は以下の4つの大項目に整理することができる。

- [1] 新規量子閉じ込め構造の構築
(讃井研究室、浅井研究室)
- [2] 低次元系量子閉じ込め構造の電子状態と励起子
(江馬研究室、近藤研究室、浅井研究室)
- [3] 有機・無機超格子構造の新規構築方法
(讃井研究室、江良研究室、浅井研究室)
- [4] 層状ペロブスカイト化合物の応用
(江良研究室、江馬研究室、浅井研究室)

上記より明らかなように、各グループがひとつの内容にとらわれることなく、グループ間で、成果、及び技術情報の交換を頻繁に行うことによって、研究を推進した。以下では、上記の分類に従って、その研究内容と主な成果の概要を簡単に記す。

[1] 新規量子閉じ込め構造の構築

研究プロジェクト発足当時の有機・無機ペロブスカイト型化合物に関する研究は、2次元系化合物に限られていた。本プロジェクトでは従来と異なる種々の有機配位子を用いることで、1次元、2次元、3次元とその中間領域の量子井戸構造を有する数多くの有機-無機ハイブリッド化合物を系統的に作製することができた。このことにより、0次元以外の次元性を有する自己組織化量子閉じ込め構造を構築する手法を確立することができた。このように、同一の構成単位を用いて、次元性の系統的制御を行った成果は、他の例をみないばかりでなく、今後の励起子物性の解明とその応用に貢献するものと確信する。このようにして、得られた新規低次元系量子閉じ込め物質を用いて、[2]に示す物性評価を行った。

[2] 低次元系量子閉じ込め構造の電子状態と励起子

[1]で得られた自己組織化量子井戸物質について、バンド構造、励起子のエネルギー構造、スピン微細構造、緩和過程等を明らかにした。これによって、自己組織化量子井戸物質が励起子物性研究に最適であることが判明し、励起子の基礎研究に重要な貢献を及ぼした。さらに、励起子共鳴における大きな非線形性を見出し、その起源を明らかにするとともに、室温非線形デバイスの可能性も示し、応用上もインパクトを与えた。2次元から3次元につながる量子井戸物質において、励起子物性のサイズ依存性を明らかにするとともに、井戸厚の薄い領域での誘電性増強効果の重要性を定量的に示した。また、1次元物質についても電子構造・励起子構造を解明し、自己組織化量子閉じ込め構造の1次元、および2-3次元の励起子物性の統一的理解へ向けて大きく前進した。

[3] 有機・無機超格子構造の新規構築方法

層状ペロブスカイト有機・無機超格子のナノメートルスケールでの薄膜化を二段階蒸着法、Langmuir-Blodgett法、Self-assembly法、Self-intercalation法などを開発することによって実現した。これらの手法はナノスケールでの層状ペロブスカイト超格子ができるだけでなく、金属、半導体、強磁性体など様々な物性を示す無機ハロゲン化物層と機能性有機分子とを単分子層レベルで組み合わせた全く新しい超格子材料を構築できる手法であり、その科学的、技術的インパクトは大きいと考えられる。

また、有機層を閉じ込めのバリアとして使うだけでなく、発色性の分子を導入することで、無機層とのエネルギーのやり取りを実現した。また、有機層に π 共役系高分子を導入した有機・無機半導体超格子の構築に成功した。これらは、非常に高効率の非線形性が期待できる無機半導体-有機分子励起子強結合系のモデルとして期待される。

[4] 層状ペロブスカイト化合物の応用

層状ペロブスカイトの励起子物性を利用して、発光デバイスへの応用を試みた。その結果、低温ではあるが層状ペロブスカイト超格子を発光層とした素子において効率よい緑および紫の発光を得ることができた。また、層状ペロブスカイトに導入したナフタレン発色団からのりん光を発光デバイスへ応用できる可能性を確認した。さらに、層状ペロブスカイト化合物の優れた耐放射線性を利用して、放射線検出用シンチレーターとしての応用を可能にした。本研究の成果に関しては、国内外に競合する研究は全くなく、様々な超短パルス放射線の検出やホジトロンエミッショントモグラフィーをはじめとする核医学診断装置へ応用されるものであり、放射線検出を必要とする広い分野に大きな波及効果をもたらすと考えられる。加えて、室温においても励起子共鳴において大きな非線形性と速い応答速度を持つ事が判明し、それを利用して室温における超高速シリアル-パラレル変換を実現させた。励起子非線形を室温において応用させたのは初めてであり、励起子非線形の実用化の可能性を高めたのはインパクトが大きいといえる。

以上述べたように本研究プロジェクトでは、自己組織的に様々な次元を形成する量子閉じ込め物質群を創出し、その量子閉じ込め構造に起因する光学的・電気的物性を明らかにすることを旨とし、いくつかの成果をあげることができた。本研究で扱った系のいくつかのものは、将来さらなる応用の発展の可能性を秘めている。

2. 研究構想

本プロジェクトでは、有機・無機ハイブリッド材料を用いることによって、下図のように自己組織的に様々な次元を形成する量子閉じ込め物質群を創出し、その量子閉じ込め構造に起因する光学的・電気的物性を明らかにしてきた。その結果、主に以下の成果を得ることができた。

- (1) 0、1、2次元並びに中間次元を有する量子閉じ込め材料を創出した。
- (2) 高分子半導体と無機半導体とによる2次元量子閉じ込め構造を形成することに成功し、ハイブリッドエキシトンの研究に着手することができた。
- (3) 自己組織化量子閉じ込め物質群における励起子の光物性を明らかにした。
- (4) 自己組織化量子閉じ込め物質群の電子構造解析を行った。
- (5) 自己組織化量子閉じ込め物質群を用いた放射線検出用シンチレーター、発光素子、時間-空間変換素子の研究を行った。

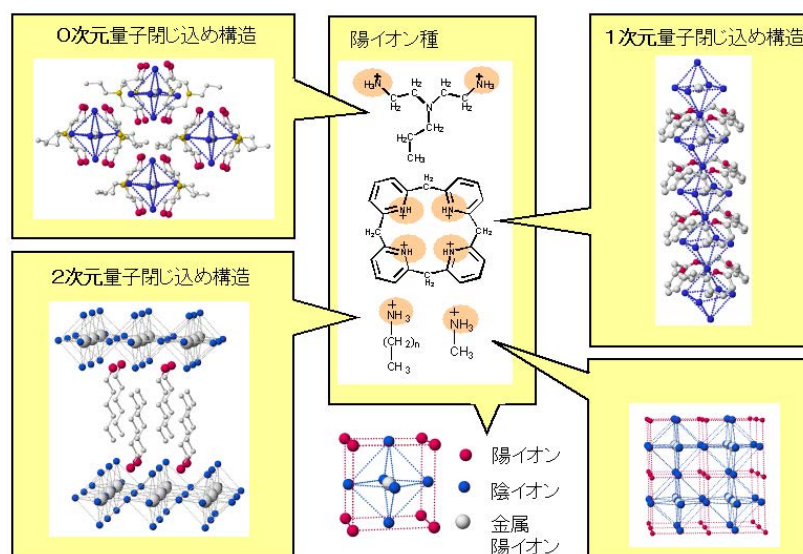


図 ペロブスカイト型有機・無機ハイブリッド化合物による、量子ドット(左上)、量子細線(右上)、量子井戸(左下)、およびバルク(右下)の構築例

研究計画にそってペロブスカイト型結晶を用いて自己組織化量子閉じ込め物質群を合成し、新規な有機材料を用いることで物質群の次元性を制御することに成功した。得られた0、1、2次元の自己組織化量子閉じ込め物質を用いて次元性、閉じ込めサイズと励起子物性、励起子非線形の関係を明らかにしてきた。さらには、ハニカム1次元構造(0-1次元)やクラスター0次元構造(0-3次元)など、それぞれの次元の中間的な構造体をも開発するに至り、今まで研究対象として成立しなかった次元間の光物性研究を可能にした。

また、単に構造体を合成するのみではなく、材料の圧倒的な有利性を生かして、様々な次元性における励起子の基礎物性の解明にも努めてきた。例えば、有機アミンにヘキシルアミンを用いると、図(左下)のような多重量子井戸(超格子)を構築することができるが、このような量子井戸の内部では、二つの励起子が結合することにより形成される励起子分子のエネルギー準位が、単一の励起子のエネルギー準位と比べて更に50 meVも低いため、励起子分子が他の物質には例を見ないほど安定に存在する事が可能である。我々は、このような理想的な励起子・励起子分子系を取り扱う事によって、スピン状態を含めた励起子の詳細なエネルギー準位と発光・緩和メカニズムを解明した。当該物質が 10^6esu とい

う巨大な三次非線形光学定数を有することは知られていたが、その物理的起源を光学実験により現象論的に突き止め、数式化に成功した。

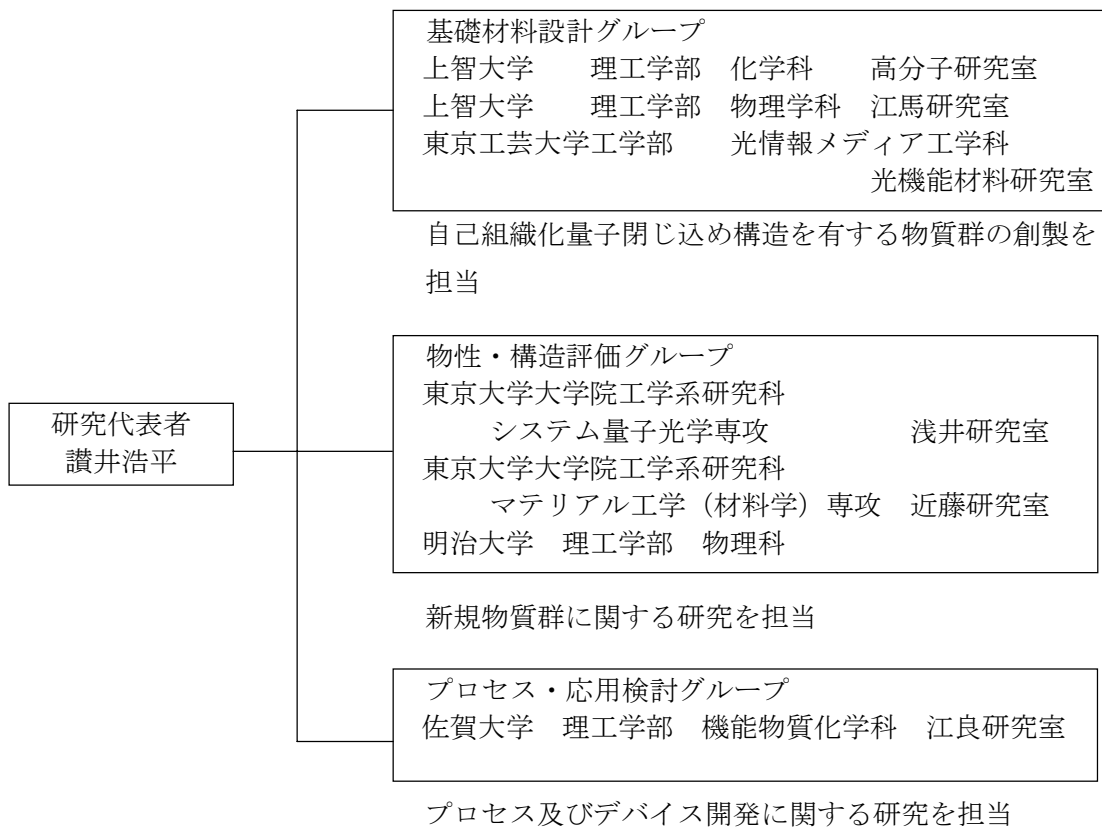
一方、上記項目(2)の大半は当初の研究計画には含まれておらず、研究の過程で創出した新規な成果であり、基礎と応用の両面で大きな躍進が期待される。有機半導体と無機半導体から2次元の量子閉じ込め構造を構築することで、有機層と無機層の励起状態の結合を試みた。このような励起状態の結合の研究は、対象となる物質群すら見出せない状況にあっただけに、既研究の功績は大きい。また、基礎研究のみならず自己組織化量子閉じ込め物質群を用いた数々のデバイス研究を行い、放射線検出用シンチレーターに代表されるように、現状の材料やシステムでは実現できなかった高い変換速度と変換効率を同時に実現しうるシンチレーターを実現した。このシステムは、高度医療やナノ医療の一翼を担う陽電子断層法に飛躍的な進歩をもたらす可能性を有している。

研究活動の年次進行の概要は下表に示した通りである。

研究項目	H9	H10	H11	H12	H13	H14
新規量子閉じ込め構造の構築	← 2-3次元系構造の構築 →					
			← 0~2次元系構造の構築 →			
低次元系量子閉じ込め構造の電子状態と励起子			← バンド計算による電子構造解析 →			
			← 2次元系単層構造の励起子物性・励起子非線形性 →			
			← 2次元系構造における励起子物性・励起子非線形性のサイズ依存性 →			
			← 1次元系構造の基礎光学物性・励起子物性 →			
			← 新規薄膜作製法の開発 →			
有機・無機超格子構造の新規構築法			← 有機・無機複合型超格子の構築 →			
			← 発光デバイスの構築 →			
			← シンチレーターへの応用 →			
層状ペロブスカイ			← シリアル-パラレル変換 →			

3. 研究実施体制

(1) 体制



4. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成 10 年 8 月 28 日 ～30 日	自己組織化量子閉じ込め構造に関する研究・夏季合同合宿研究会	上智大学 軽井沢セミナーハウス	20 名	各グループの進捗状況の発表、ディスカッション、情報交換、今後の方針決定を行うことを目的とし、各研究者の研究発表を行った。また、招待講演を行った。（「物質次元性と励起子光物性」東北大学理学部物理学科 小川哲生助教授）
平成 11 年 8 月 29 日 ～31 日	自己組織化量子閉じ込め構造に関する研究・夏季合同合宿研究会	上智大学 軽井沢セミナーハウス	22 名	各グループの進捗状況の発表、ディスカッション、情報交換、今後の方針決定を行うことを目的とし、各研究者の研究発表を行った。また、メンバーの佐賀大学江良先生による講演発表を行った。（「層状ペロブスカイト有機-無機超格子の構造とその発光デバイスへの応用」）
平成 12 年 8 月 22 日 ～24 日	自己組織化量子閉じ込め構造に関する研究・夏季合同合宿研究会	上智大学 軽井沢セミナーハウス	24 名	各グループの進捗状況の発表、ディスカッション、情報交換、今後の方針決定を行うことを目的とし、各研究者の研究発表を行った。
平成 13 年 8 月 20 日 ～22 日	自己組織化量子閉じ込め構造に関する研究・夏季合同合宿研究会	上智大学 軽井沢セミナーハウス	31 名	各グループの進捗状況の発表、ディスカッション、情報交換、今後の方針決定を行うことを目的とし、各研究者の研究発表を行った。

5. 主な研究成果

(1) 論文発表 (国内 12 件、海外 59 件)

1. I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane, and R. Ito “Absolute Scale of Second-Order Nonlinear-Optical Coefficients” *J. Opt. Soc. Am. B*, 14, 2268-2294 (1997).
2. H. Kawahara, Y. Ueno, N. Abe, S. Kishino, K. Ema, M. Rikukawa, Y. Takeoka (nee Y. Tabuchi), and N. Ogata “Third-Order Optical Nonlinearity in Regioregular Head-to-Tail Coupled Poly(3-Hexylthiophene)” *Opt. Rev.*, 4(1B), 188-190 (1997).
3. M. Rikukawa, S. Furumi, K. Sanui, and N. Ogata “Fabrication and Electrical Properties of Fullerene/Phthalocyaninatometal Langmuir- Blodgett Films” *Synth. Met.*, 86, 2281-2282 (1997).
4. S. Seki, K. Kanzaki, Y. Yoshida, S. Tagawa, H. Shibata, K. Asai, and K. Ishigure “Positive-Negative Inversion of Silicon Based Resist Materials: Poly(di-n-hexylsilane) for Ion Beam Irradiation” *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 36, 5361-5364 (1997).
5. T. Yamaki, K. Asai, K. Ishigure, and H. Shibata “Changes in the Surface Electronic States of Quantum-Sized Semiconductor Particles Induced by High Energy Proton Irradiation” *Radiat. Phys. Chem.*, 50(3), 199-205 (1997).
6. T. Yamaki, Y. Nakashiba, K. Asai, K. Ishigure, S. Seki, S. Tagawa, and H. Shibata “Exciplex Emission from Amphiphilic Polysilane Bearing Ammonium Moieties” *J. of Nucl. Mater.*, 248,

- 369-373 (1997).
7. T. Yamaki, K. Asai, and K. Ishigure "RBS Analysis of Langmuir-Blodgett Films Bearing Quantum-Sized CdS Particles" *Chem. Phys. Lett.*, 273, 376-380 (1997).
 8. 近藤高志、庄司一郎、伊藤良一 "非線形感受率の絶対値スケール" *光学*, 26(3)、142-143 (1997).
 9. 近藤高志、伊藤良一 "無機・有機ペロブスカイトー量子井戸構造を持つ物質の光物性" *化学と工業*, 50(8)、1099-1101 (1997).
 10. T. Kondo, T. Azuma, T. Yuasa, and R. Ito "Biexciton Lasing in the Layered Perovskite-Type Material (C₆H₁₃NH₃)₂PbI₄" *Solid State Commun.*, 105(4), 253-255 (1998).
 11. T. Kondo, S. Iwamoto, S. Hayase, K. Tanaka, J. Ishi, M. Mizuno, K. Ema, and R. Ito "Resonant Third-Order Optical Nonlinearity in the Layered Perovskite-Type Material (C₆H₁₃NH₃)₂PbI₄" *Solid State Commun.*, 105(8), 503-506 (1998).
 12. J. Ishi, M. Mizuno, H. Kunugita, K. Ema, S. Iwamoto, S. Hayase, T. Kondo, and R. Ito "Third-Order Optical Nonlinearity due to Excitons and Biexcitons in a Self-Organized Quantum-Well Material(C₆H₁₃NH₃)₂PbI₄" *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 7(1), 153-159 (1998).
 13. Y. Ueno, S. Kishino, H. Kunugita, K. Ema, M. Rikukawa, Y. Takeoka (nee Y. Tabuchi), and N. Ogata "Ultrafast Excitonic Nonlinearity in Regioregular Head-to-tail Coupled Poly(3-Hexylthiophene)" *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 7(1), 161-166 (1998).
 14. M. Nakagawa, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata "Self-Assembling Formation of a 2 Catenane Consisting of Cyclobis (4,4'- Azopyridinium-*p*-Phenylene) and bis-*p*-Phenylene-34-Crown-10" *Supramol. Sci.*, 5, 83-87 (1998).
 15. T. Watanabe, K. Asai, and K. Ishigure "Control of Domain Structure of a Cyanine Dye Langmuir-Blodgett Film" *Thin Solid Films*, 322, 188-193 (1998).
 16. T. Yamaki, T. Yamada, K. Asai, K. Ishigure, and H. Shibata "Ion Irradiation Effect on Diluted Magnetic Semiconductor Fine Particles Incorporated into Langmuir-Blodgett Films" *Thin Solid Films*, 327-329, 581-585 (1998).
 17. T. Yamaki, T. Yamada, K. Asai, and K. Ishigure "Diluted Magnetic Semiconductor Nanoparticles Fabricated by the Langmuir-Blodgett Technique" *Thin Solid Films*, 327-329, 586-590 (1998).
 18. T. Yamaki, Y. Nakashiba, K. Asai, K. Ishigure, S. Seki, S. Tagawa, and H. Shibata "Intramolecular Exciplex Formation in Ammonium-Type Amphiphilic Polysilanes" *Polymer Preprints*, 39(2), 767-768 (1998).
 19. S. Seki, K. R. Cromack, A. D. Trifunac, Y. Yoshida, S. Tagawa, K. Asai, and K. Ishigure "Stability of Radicals in Aryl-Substituted Polysilanes with Linear and Planar Silicon Skeleton Structures" *J. of Phys. Chem. B*, 102(43), 8367-8371 (1998).
 20. S. Kishino, Y. Ueno, K. Ochiai, M. Rikukawa, K. Sanui, T. Kobayashi, H. Kunugita, and K. Ema "Estimate of the Effective Conjugation Length of Polythiophene From its $|\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)|$ Spectrum at Excitonic Resonance" *Phys. Rev. B*, 58(20), 13430-13433 (1998).
 21. J. Ishi, H. Kunugita, K. Ema, K. Tanaka, T. Kondo, and R. Ito "Third-Order Optical Nonlinearity in a Self-Organized Quantum-Well Material (C₆H₁₃ NH₃)₂ (CH₃NH₃)Pb₂I₇" *Nonlinear Opt.*, 22, 365-368 (1999).
 22. S. Kishino, T. Kobayashi, H. Kunugita, K. Ema, K. Ochiai, M. Rikukawa, and K. Sanui

- “Spectra of $|\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)|$ at Excitonic Resonance in Poly(3-2-((S)-2-methylbutoxy)ethylthiophene)” *Nonlinear Opt.*, 22, 361-364 (1999).
23. S. Seki, Y. Yoshida, S. Tagawa, and K. Asai “Electronic Structure of Radical Anions and Cations of Polysilanes with Structural Defects” *Macromolecules*, 32(4), 1080-1086 (1999).
 24. 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. of Phys. Chem. B*, 103(15), 3043-3048 (1999).
 25. T. Yamaki, K. Asai, K. Ishigure, K. Sano, and K. Ema “DFWM Study of Thin Films Containing Surface-Modified CdS Nanoparticles” *Synth. Met.*, 103, 2690-2691 (1999).
 26. T. Watanabe, M. Shiga, K. Asai, and K. Ishigure “The Influence of Counter Ions on the Morphology of Cyanine Dye Aggregates at the Air/Water Interface” *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 327, 135-138 (1999).
 27. 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).
 28. 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).
 29. M. Era, H. Uoshima, M. Nagano, and Y. Hori “Optical Properties of Poly(3-aminoalkyl)thiophene” *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, 42, 471-472 (1999).
 30. 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).
 31. M. Era, N. Kakiyama, T. Ano, and M. Nagano “Self-Organization of PbBr₂-Based Layer Perovskite Organic/Inorganic Superlattice Materials through Intercalating Organic Ammonium Molecule into PbBr₂” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 24(3), 509-511 (1999).
 32. Y. Takeoka (nee Y. Tabuchi), K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui, and K. Ishigure “Preparation and Structural Analysis of some Natural Lower Dimensional Layered Perovskite-Type Compounds” *J. of the School of Engineering, The University of Tokyo*, XLVI, 15-27 (1999).
 33. Y. Takeoka (nee Y. Tabuchi), K. Asai, K. Ishigure, M. Rikukawa, and K. Sanui “Self-Organization and Opto-Electrical Properties of Poly(3-Alkylthiophene) Langmuir-Blodgett Films” *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 327, 131-134 (1999).
 34. 江良正直 “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).
 35. Y. Takeoka (nee Y. Tabuchi), K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui, and K. Ishigure “Preparation and Characterization of Natural Lower Dimensional Layered Perovskite-Type Compounds” *J. of Phys. and Chem. of Solids*, 61, 837-845 (2000).
 36. Y. Takeoka (nee Y. Tabuchi), K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui, and K. Ishigure “Structural and Optical Properties of Some Natural Three- and Lower-Dimensional Layered Perovskite-Type Compounds” *Nonlinear Opt.*, 24, 57-62 (2000).
 37. Y. Takeoka (nee Y. Tabuchi), K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui, and K. Ishigure “Organic/Inorganic Quantum Confinement Structures Based on Lead Halide Perovskites” *Nonlinear Opt.*, 25, 449-454 (2000).

38. T. Kobayashi, J. Hamazaki, H. Kunugita, K. Ema, K. Ochiai, M. Rikukawa, and K. Sanui “Distribution of the Effective Conjugation Length of Polythiophene Determined by its Absorption and $|\chi^{(3)}|$ Spectra” *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 9(1), 55-61 (2000).
39. T. Kobayashi, J. Hamazaki, M. Arakawa, H. Kunugita, K. Ema, K. Ochiai, M. Rikukawa, and K. Sanui “Self-Trapped Exciton Dynamics in Highly Ordered and Disordered Films of Polythiophene Derivative” *Phys. Rev. B*, 62(13), 8580-8583 (2000).
40. J. Ishi, H. Kunugita, K. Ema, T. Ban, and T. Kondo “Time-to-Space Conversion of Tbits/s Optical Pulses Using a Self-Organized Quantum- Well Material” *Appl. Phys. Lett.*, 77(22), 3487-3489 (2000).
41. M. Era, and S. Oka “PbBr-Based Layered Perovskite Film Using the Langmuir-Blodgett Technique” *Thin Solid Films*, 376, 232-235 (2000).
42. 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” *日本応用磁気学会誌*, 24, 491-494 (2000).
43. 手島健次郎、狩野聡、陸川政弘、讚井浩平 “第4級ジアルキルアンモニウムを用いた新規自己組織性有機/無機層状化合物の合成” *高分子論文集*, 57, 208-213 (2000).
44. 江馬一弘 “光信号の時間・空間変換” *光技術コンタクト*, 38(12), 719-726 (2000).
45. K. Ema, J. Ishi, H. Kunugita, T. Ban, and T. Kondo “All-Optical Serial-to-Parallel Conversion of T-bits/s Signals Using a Four-Wave- Mixing Process” *Opt. Quantum Electron.*, 33, 1077-1087 (2001).
46. 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, 073303-1-4 (2001).
47. Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa, and K. Sanui “Incorporation of Conjugated Polydiacetylene Systems into Organic-Inorganic Quantum-Well Structure” *Chem. Commun.*, 2592-2593 (2001).
48. M. Era, T. Ano, and M. Noto “Electroluminescent Device Using PbBr-Based Layered Perovskite Having Self- Organized Organic-Inorganic Quantum-Well Structure” *Novel Methods to Study Interfacial Layers*, Chapter 12, 165-173 (2001).
49. Y. Komatsu, N. Sakamoto, and M. Era “Effect of Cation-Mixing on Photo Luminescence of PbI₂-Based Organic/Inorganic Perovskite Thin Films” *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 370, 123-126 (2001).
50. M. Era, and A. Shimizu “PbI-Based Layered Perovskite Organic-Inorganic Superlattice Film by the Langmuir- Blodgett Technique” *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 370, 215-218 (2001).
51. M. Era, and T. Yamada “PbBr-Based Layered Perovskite Organic-Inorganic Superlattice with Photochromic Chromophore-Linked Ammonium Molecules as an Organic Layer” *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 371, 183-186 (2001).
52. M. Era, and A. Shimizu “Incorporation of Bulky Chromophore into PbBr-Based Layered Perovskite Organic/Inorganic Superlattice by Mixing of Chromophore-Linked Ammonium and Alkyl Ammonium Molecules” *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 371, 199-202 (2001).
53. 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, 24-27 (2001).
54. E. Shikoh, Y. Ando, M. Era, and T. Miyazaki “Optical and Magnetic Properties for Metal

- Halide-Based Organic-Inorganic Layered Perovskites” *J. of Magnetism and Magnetic Mate.*, 226-230, 2021-2022 (2001).
55. T. Kobayashi, J. Hamazaki, 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(9), 2517-2520 (2001).
 56. M. Kawahara, K. Teshima, M. Rikukawa, and K. Sanui “Crystal Structure and Optical Properties of Novel One-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Compounds” *Synthetic Metals*, 121, 1331-1332 (2001).
 57. 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. of Luminescence*, 94-95, 407-411, (2001).
 58. 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).
 59. 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).
 60. 江馬一弘 「有機・無機複合型物質の励起子」 *パリティ*、16(11)、12-18 (2001).
 61. K. Tanaka, F. Sano, T. Takahashi, T. Kondo, R. Ito, and K. Ema “Two-Dimensional Wannier Excitons in a Layered-Perovskite-Type Crystal (C₆H₁₃NH₃)₂PbI₄” *Solid State Commun.*, 122, 249-252 (2002).
 62. T. Matsui, A. Yamaguchi, Y. Takeoka, M. Rikukawa, and K. Sanui “Fabrication of Two-Dimensional Layered Perovskite [NH₃(CH₂)₁₂NH₃PbX₄ Thin Films Using a Self-Assembly Method” *Chem. Commun.*, 1094-1095 (2002).
 63. M. Kawahara, K. Teshima, M. Rikukawa, and K. Sanui “Crystal Structure and Optical Properties of C₁₀H₁₀N₂PbBr₄ and C₁₀H₂₂N₂PbBr₄” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 376, 77-82, (2002).
 64. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai “Band Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Sulfur Doping” *Appl. Phys. Lett.*, 81(3), 454-456 (2002).
 65. K. Shibuya, M. Koshimizu, Y. Takeoka, and K. Asai “Scintillation Properties of (C₆H₁₃NH₃)₂PbI₄: Exciton Luminescence of an Organic/ Inorganic Multiple Quantum Well Structure Compound Induced by 2.0 MeV Protons” *Nucl. Instr. and Meth.in Phys.Res. B*, 194, 207-212 (2002).
 66. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai “Analysis of Electronic Structures of 3d Transition Metal-Doped TiO₂ Based on Band Calculations” *J. Phys. Chem. Solids*, 63, 1909-1920 (2002).
 67. M. Koshimizu, K. Shibuya, K. Asai, and H. Shibata “Measurement of the Local Temperature in an Ion Trac Using Low-Dimensional Quantum Confinement Structure” *Rad. Phys. Chem.*, in press.
 68. 澁谷憲悟、越水正典、浅井圭介、竹岡裕子 “二次元量子閉じ込め構造を利用した新規超高速シンチレーターの開発” *放射線*、28、218-220 (2002).
 69. T. Kobayashi, J. Hamazaki, M. Arakawa, H. Kunugita, T. Endo, M. Rikukawa, K. Sanui, and K. Ema “Time-Resolved Photoluminescence Spectrum of Polythiophene Derivative” *Nanotechnology Toward the Organic Photonics*, 243-246(2002).
 70. T. Kobayashi, T. Wada, H. Kunugita, and K. Ema “Time-Resolved Photoluminescence Measurement on Polythiophene Derivative” *RIKEN Rev.*, 49, 47-51(2002).

71. 江馬一弘、近藤高志、田中健一郎 “無機有機複合型量子井戸構造の励起子” *日本物理学会誌*, 58(1)、1-10 (2003),

(2) 特許出願 (国内 8 件、海外 5 件)

1. 発明者 : 江良正直

発明の名称 : 有機アンモニウム・無機層状ペロブスカイト化合物薄膜の作製方法

出願年月日 : 平成 12 年 5 月 15 日 (PCT : 平成 12 年 12 月 15 日)

2. 発明者 : 江馬一弘、伊師潤子

発明の名称 : 光信号の超高速時間空間変換法

出願番号 : 特願 2000-184604 (PCT:PCT/JP00/08365)

出願年月日 : 平成 12 年 6 月 20 日 (PCT : 平成 12 年 11 月 28 日)

3. 発明者 : 江良正直

発明の名称 : 有機アンモニウム・無機層状ペロブスカイト化合物とその製造方法

出願年月日 : 平成 12 年 9 月 8 日

4. 発明者 : 竹岡 (旧姓 : 田淵) 裕子、浅井圭介

発明の名称 : 有機無機層状ペロブスカイト型重合化合物

出願番号 : 特願 2000-382274 (及びその優先権主張 : 特願 2001-036429、更にその PCT:PCT/JP01/10090)

出願年月日 : 平成 12 年 12 月 15 日 (及びその優先権主張 : 平成 13 年 2 月 14 日、更にその PCT : 平成 13 年 11 月 19 日)

5. 発明者 : 澁谷憲悟、越水正典、竹岡 (旧姓 : 田淵) 裕子、浅井圭介

発明の名称 : 放射線検出装置

出願番号 : 特願 2001-006132 (及びその優先権主張 : 特願 2001-369585、更にその PCT:PCT/JP01/10763)

出願年月日 : 平成 13 年 1 月 15 日 (及びその優先権主張 : 平成 13 年 12 月 4 日、更にその PCT : 平成 13 年 12 月 28 日)

6. 発明者 : 江良正直

発明の名称 : 臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物を発光層とした電界発光素子

出願年月日 : 平成 13 年 4 月 3 日

7. 発明者 : 澁谷憲悟、越水正典、竹岡 (旧姓 : 田淵) 裕子、浅井圭介

発明の名称 : 放射線検出装置

出願番号 : 特願 2001-231205 (及びその優先権主張 : 特願 2002-061579、更にその PCT:PCT/JP02/07235)

出願年月日 : 平成 13 年 7 月 31 日 (及びその優先権主張 : 平成 14 年 3 月 7 日、更にその PCT : 平成 14 年 7 月 16 日)

8. 発明者 : 澁谷憲悟、越水正典、浅井圭介
発明の名称 : ポジトロンエミッショントモグラフィ装置
出願番号 : 特願 2001-351085
出願年月日 : 平成 13 年 11 月 16 日