

研究課題別評価

1 研究課題名： 半導体超格子構造の創出と光機能性発現

2 研究者氏名： 竹岡裕子

3 研究のねらい：

光を光で制御する全光学素子は、これからの情報社会に不可欠である。これを達成するためには、室温において大きな三次の非線形感受率をもち、非線形効果の応答が速い、優れた非線形材料を探すことがポイントとなる。具体的には、室温における非線形感受率 $|\chi^{(3)}| \geq 10^{-8}$ esu、応答速度 $T_1 \leq 10$ psが必要であると言われている。一般に無機半導体中で形成されるワニエ励起子は大きな Bohr 半径に起因する $|\chi^{(3)}| \geq 10^{-3}$ esu 程度の大きな三次非線形性を示すが、応答速度は ns オーダーと非常に遅い。一方、有機電子材料中で形成されるフレネル励起子は非常に大きい振動子強度を有し、応答速度は ps オーダーで非常に速いのにに対し、 $|\chi^{(3)}|$ は $10^{-12} \sim 10^{-10}$ esuと目標にはまだ改善が必要である。本研究では、上記を踏まえ、光学非線形性の高い有機物質、無機物質を複合化することによって、有機、または無機系材料単独では実現しえない優れた光学材料を創製することを目的とした。特に、図 1 に示すような有機・無機ペロブスカイト型化合物 $(\text{RNH}_3)_2\text{PbX}_4$ (R: アルキル基、X: ハロゲン)、及び金ナノ粒子複合材料をモデル物質として、新たな有機・無機複合材料を得ることを目的とした。

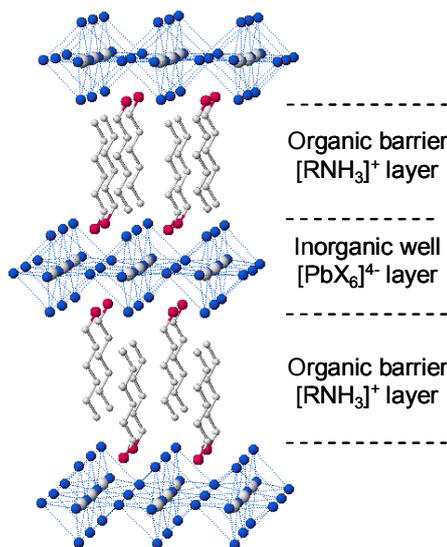


Figure 1. Schematic structure of organic-inorganic layered perovskites.

4 研究成果：

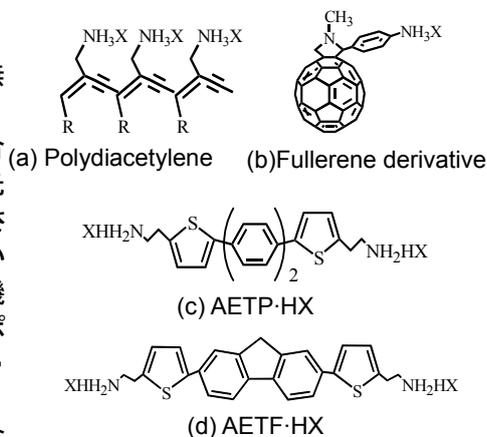
本研究では、有機-無機ハイブリッド化合物中の有機-無機物質間の相互作用を種々コントロールするため、以下の3つの点に着目した。それぞれの成果について、詳細を示す。

4-1. 有機-無機半導体超格子への π 共役系の導入

(1) 層状ペロブスカイト化合物への共役系の導入

有機・無機ペロブスカイト型化合物の特徴は、有機層と無機層の組み合わせを種々変えることが可能である点である。有機物で挟まれて2次元量子井戸を形成する無機有機複合物質に、励起状態が共鳴する有機物質を導入することで、光励起したときに無機層と有機物の励起状態の結合が誘発され、現存する非線形物質に比べて、非線形性が桁違いに非線形物質の実現が期待される。本研究では、有機・無機ペロブスカイト型化合物の有機層にフレネル性の1次元ポリマー、あるいは機能性分子を導入することによって、有機・無機半導体超格子の構築を行った。

有機・無機層状ペロブスカイト化合物に、式1に示すような種々の機能性分子を導入し、新規半導体超格子の構築を試みた。以下にそれぞれの系について得られた結果をまとめる。



Scheme 1. Chemical structure of π -conjugated organic amines.

A. ポリジアセチレンの導入

層状ペロブスカイト型化合物中の有機アミンは、無機層とのイオン性水素結合、及び有機層間の van der Waals 力によって規則正しく配列している。それゆえ、有機層に不飽和結合を導入し、放射線重合することによって、構造規制した状態で重合が可能であると考えられる。本研究では、ジアセチレン結合を有する有機・無機ペロブスカイト型化合物 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_m\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ のスピコート膜を作製し、 γ 線(Co^{60})を照射することにより固相重合を行い、ヘテロ超格子構造の構築を試みた。重合性はジアセチレンアミン鎖長、及びスペーサー長により異なり、長鎖化合物では γ 線照射後、薄膜の赤色化が見られ、固相重合性が確認された。また、X線回折測定の結果、重合前の層状ペロブスカイト型構造に基づく規則正しい回折パターンが照射後も保持されていることが明らかとなった。また、照射後の吸収スペクトルでは、量子井戸構造に基づく 380 nm 付近の励起子吸収とともに、ポリジアセチレンの π - π^* 遷移に基づく吸収が 550 nm 付近に生じており、共役長 22 ユニットの π 共役系が有機層中に形成されていることが示された。一般に、層状ペロブスカイト型化合物の薄膜化には、有機アミンとハロゲン化鉛を共通の溶媒に溶解して、基板上に塗布する方法を用いる為、共通溶媒が存在するかどうかは、材料選択の上で非常に大きな要素となる。ポリジアセチレンとハロゲン化鉛は、溶解性が大きく異なる為、ポリマーを直接複合化することが困難であった。今回、前駆体モノマーを用いて、予め層状構造を作製し、 γ 線を照射するという方法によって、 π 共役系高分子の導入が可能となった。固相重合を行った後も層状構造を保持しており、吸収スペクトルにおいても、量子井戸構造に基づく励起子吸収とともに、ポリジアセチレンの π - π^* 遷移に基づく吸収が観察され、 π 共役系が有機層中に形成されていることが示された。しかし、ポリジアセチレンの π - π^* 遷移と励起子吸収位置が異なるため、エネルギー相関を確かめることはできなかった。無機半導体層厚、及びハロゲン種を変化させることによって、励起子吸収エネルギーを変化させ、ポリジアセチレンの吸収との Overlap を実現することが必要であると思われる。

B. フラーレン化合物の導入

式 1(b)に示したフラーレン C_{60} のアミン誘導体、N-methyl-2-(aminophenyl)-fulleropyrrolidine (AmPF)を合成し、層状ペロブスカイト化合物中への導入を試みた。フラーレンの凝集性を緩和する為、AmPFと類似の分子長を有するアルキルアンモニウムを添加することにより、明瞭な層構造を有するハイブリッド化合物が得られた。AmPF の導入によって、層状ペロブスカイト化合物の光学特性が大きく変化することがわかった。従来の層状ペロブスカイト化合物では、無機層に閉じ込められた励起子に起因する鋭い吸収、及び発光がそれぞれ 511 nm、517 nm に観察される。これに対して、AmPF を徐々に添加していくと、従来の吸収(511 nm)、発光(517 nm)が減少し、新たに 560 nm に吸収、及び 718 nm に発光が観察された。この 718 nm の発光は、フラーレン C_{60} の励起 3 重項状態の発光波長とほぼ一致していることから、フラーレン由来の発光であると考えられる。これらの結果から、 $(\text{AmPF}_x+\text{C}_{12}\text{y})_2\text{PbI}_4$ には 2 種類の励起子閉じ込め領域が存在することが示唆された。また、通常、室温での観察が難しいフラーレンの三重項に基づく発光が室温で観察されたことから、2 つの閉じ込め領域間にエネルギー移動が存在し、フラーレン誘導体 AmPF の導入量の増加により、より高効率なエネルギー移動が起こることが示唆された。

C. オリゴチオフェン誘導体の導入

式 1 に示したチオフェン/フェニレンコオリゴマー AETP·HX(c)、及びチオフェン/フェニレンコオリゴマー AETF·HX (d) の 2 種類の π 共役系オリゴマーを合成し、有機-無機層状ペロブスカイト型化合物への複合化を試みた。各オリゴマーは、グリニャール反応を用いて、1,2-bis(chlorodimethylsilyl)-ethane をリチオ化し、Ni(0)触媒により、4,4'-dibromobiphenyl、及び 2,7-dibromofluorene とのカップリング反応を行い、ハロゲン化水素酸で処理することにより、合成した。末端にジアミンを有する π 共役系オリゴマーの研究はほとんど報告例がなく、本研究で示した手法により、様々なジアミン末端 π 共役系オリゴマー誘導体が合成できることが明らか

かとなった。オリゴマー誘導体を有機層に導入した、層状ペロブスカイト構造は、スピンコート、あるいはキャスト法によって、容易に得ることができた。いずれのオリゴマーから得られた薄膜においても、鋭い励起子吸収を観察することができた。(AETP)PbBr₄、(AETF)PbI₄ 薄膜では励起子の発光とは異なる特異な発光が得られ、有機層-無機層間における相互作用の存在が示唆された。発光の時間分解の結果、一部の発光はオリゴマーと励起子からオリゴマーへのエネルギー移動によるものであると示唆された。しかし、解明できていない、新たな強い発光の起源は明らかになっておらず、単結晶の作製などを行い、今後の更なる研究が必要である。

(2) Self-assembly 法を用いた π 共役系高分子-金属ナノ粒子複合膜の作製

より幅広い半導体化合物と π 共役系化合物との相互作用を目指し、金ナノ粒子と π 共役系ポリマーの複合化を試みた。ナノメートルサイズの金属粒子は、バルクの状態とは異なる興味深い特性を示すため、触媒や磁性体、光機能材料への幅広い応用が期待されている。また、self-assembly(SA)法を用いた多層薄膜中において金属ナノ粒子を作製することにより、薄膜中の粒子濃度や粒径の制御、及び様々な機能性高分子とのナノ複合材料の作製が可能となる。金ナノ粒子のプラズモンのエネルギー位置と共役系ポリマーの光遷移とを一致させることが可能となれば、発光寿命や非線形光学応答に影響を与えられとされる。本研究では、 π 共役系高分子であるポリチオフェン-3-酢酸(PTAA)とポリアリルアミン塩酸塩(PAH)の SA 膜中に金ナノ粒子を作製することを目的とした。親水性基板を PAH、及び PTAA の超純水溶液に交互に 15 分間浸漬することで、SA 膜を作製し、テトラクロロ金(III)酸ナトリウム二水和物の超純水溶液に 30 時間浸漬した後、還元剤であるジメチルアミン-ボラン水溶液に 2 時間浸漬した。得られた SA 膜の UV-Vis 吸収スペクトルの結果、PTAA の π - π^* 遷移に起因する 401 nm 付近の吸収と共に、新たに金ナノ粒子の表面プラズモン吸収が 538 nm 付近に観察された。これより π 共役系高分子の機能性と金ナノ粒子の特性を併せ持つナノ複合材料の作製が可能であることが分かった。さらに、TEM 測定の結果、粒径 60 nm 程度の金ナノ粒子が均一に分散していることが分かった。今後、 π 共役系高分子-ナノ粒子間の相互作用について、検討を行っていきたいと考えている。

4-2. 無機半導体層の次元性の制御

有機・無機ペロブスカイト化合物の大きな特徴の一つとして、用いる有機化合物の種類、及び組成比を制御することで、半導体である無機領域の次元性を制御可能である点が挙げられる。有機-無機層間の相互作用を効率よく引き起こす為には、次元性を制限することなく、分子設計をすることが必要と考えられる。しかし、0、1 次元などの低次元系についてのこれまでの報告は非常に限られている。特に、 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 八面体を基本単位とするものは、報告例がないに等しい。一方、 $T < 300^\circ\text{C}$ の低温 Hydrothermal reaction 法は有機カチオン存在下で、無機前駆体から新規構造体を作製する手法として、近年、有用であることが示されている。本研究では、有機アミンに環状アミンのピペラジンをを用い、Hydrothermal reaction 法の適用により、PbBr 系の新規有機・無機 0 次元系化合物の作製に成功した。得られた無色透明の粒状結晶 $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{PbBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、四軸 X 線単結晶解析の結果、2 つの臭化鉛 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 八面体が点を共有して点在した 0 次元系構造を形成することが明らかとなった。当該化合物は、室温で非常に安定である上、簡便な操作で得ることができる。今後、この手法を応用して、0、あるいは 1 次元系構造中に、 π 共役系を導入することにより、有機-無機層間の相互作用を変化させることができると考えられる。

4-3. 薄膜作製法の開発

有機物質の多様性に答え、応用に耐えうる良質な薄膜を作製することを目的として、Intercalation 法を有機-無機層状ペロブスカイト化合物へ応用することに成功した。予め作製した有機アンモニウム薄膜をハロゲン化鉛溶液に浸漬することによって、徐々に有機薄膜中にハロゲン化鉛が浸入し、それに伴って、結晶化が進行し、有機・無機複合体を作製する手法であ

る。ある程度配列構造を有するドデシルジアンモニウムブロマイド($\text{BrNH}_3\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NH}_3\text{Br}$)薄膜を臭化鉛溶液に浸漬すると、浸漬時間に伴って、新たに有機-無機層状ペロブスカイト型構造の層間距離に基づく一連のブラッグ反射が観察された。また、表面観察の結果からも、有機アンモニウム薄膜の針状結晶が、ハロゲン化鉛溶液に浸漬後に変化し、球晶状に変化することが確認された。以上より、有機-無機ペロブスカイト型化合物の非常に高い自己組織性のため、Intercalation 手法により、良質な薄膜が簡便に形成できることが明らかとなった。この手法を利用することにより、より幅広い有機配位子を組み合わせることが可能となり、本材料の可能性を広げるものと考えられる。この成果は、Chem.Comm.に発表され、ACS の Heart Cut に取り上げられた。

5 自己評価:

本研究では、有機-無機半導体超格子構造を構築することを目的として、有機-無機ペロブスカイト型化合物、及び金ナノ粒子に着目し、半導体化合物と機能性有機配位子との複合化について検討を行った。さきがけ発足直後に、研究室の立ち上げを行う事態となり、進捗が遅れることになり、不本意なスタートとなったが、さきがけの予算によるサポートのおかげで、研究をスムーズに行うことができ、感謝している。本研究では、以下の3つの点に着目し、それぞれ成果を得た。(1) π 共役系を有する有機-無機半導体超格子の作製: 有機・無機ペロブスカイト型化合物の有機層にポリジアセチレン、フラーレン、チオフェンオリゴマー等の機能性分子を導入することに成功した。導入する分子により、有機-無機層間のエネルギー移動を制御できることが分かった。また、 π 共役系高分子と金ナノ粒子の複合化にも成功した。(2) 無機半導体層の次元性の制御: 有機層に用いるアミンの形状を変化させ、水熱法を用いることによって、低次元系量子閉じ込め構造を構築することに成功した。(3) 薄膜作製法の開発: 有機物質の多様性に応え、応用に耐えうる良質な薄膜を作製することを目的として、Intercalation 法という薄膜作製法を開発した。ハイブリッド励起子という、理論的に明らかとなっているが実証できていない、画期的な電子状態を実現すべく、種々の材料開発や材料範囲を広げる為の薄膜作製法の開発を行ってきたが、現段階では、有機-無機間の相互作用の可能性を示したのみであり、実証には到っていない。今後は、材料系を限定することなく、効率よく相互作用を誘発するような系を探していきたいと考えている。更に研究を進め、無機と有機の励起状態の結合が実現すれば、独立に存在する場合には得られない性能が発現し、光デバイスへの応用などへ多大な貢献を与えると期待できる。たとえば、現存する非線形物質に比べて、非線形性が数桁大きい非線形物質の実現が期待される。また、効率良い発光デバイスの実現が期待される。また、材料を層状ペロブスカイト型化合物に限ることなく、種々のナノ材料に展開していくことにより、使用できる波長範囲の拡大も可能であると考えられる。

6 研究総括の見解:

有機-無機半導体超格子構造における無機物質と有機物質の電子励起状態を結合させて、それぞれ単独では得られない状態を作り、新しい光学材料の創製につなげることを目指した研究で、精力的な実験によって多くの知見が得られたことは評価できる。目標達成のために不可欠な超格子への π 共役系の導入では、有機・無機ペロブスカイト型化合物の有機層に種々の機能性分子を導入を試み、有機-無機層間のエネルギー移動を制御できることを明らかにした。無機半導体層の次元性の制御では、有機層に用いるアミンの形状を変化させ、水熱法を用いると低次元系量子閉じ込め構造が構築できることを見出している。さらに、良質な薄膜を作製するためにインターカレーション法が有用であり、幅広い有機配位子の組み合わせが可能であることを示すなど優れた成果を得ている。時間的な制約もあって、有機-無機間の相互作用の可能性を示すことに留まっており、無機と有機の励起状態を結合できるという実証までには到っていないが、対象物質を今後広げて研究を進めていくことで無機-有機ハイブリッド化合物に新たな展開をもたらすものと期待される。

7 主な論文等:

論文

K. Kikuchi, Y. Takeoka, M. Rikukawa and K. Sanui, "Structure and optical properties of lead iodide based two-dimensional perovskite compounds containing fluorophenethylamines", *Current Applied Physics*, Vol.4, pp. 599-602 (2004)

Yuko Takeoka, Kaori Sasada, Yuko Nishiwaki, Masahiro Rikukawa and Kohei Sanui, "Polymer network fabricated by topochemical polymerization of self-assembly films composed of a diacetylene derivative", *Chemistry Letters*, Vol. 34, No. 2, pp. 156-157 (2005)

Yuko Takeoka, Miyuki Fukasawa, Takashi Matsui, Kentaro Kikuchi, Masahiro Rikukawa and Kohei Sanui, "Intercalated formation of two-dimensional and multi-layered perovskites in organic thin films", *ChemComm*, 378-380 (2005)

K. Kikuchi, Y. Takeoka, M. Rikukawa and K. Sanui, "Fabrication and characterization of organic-inorganic perovskite films containing fullerene derivatives", *Colloid and Interfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 257-258, pp. 199-202 (2005)

Y. Takeoka, K. Sasada, Y. Nishiwaki, M. Rikukawa and K. Sanui, "Fabrication of polycondensed multilayer thin films by a self-assembly method", *Colloid and Interfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 257-258, pp.485-488 (2005)

Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa and K. Sanui, "Hydrothermal synthesis and structure of zero-dimensional organic-inorganic perovskite", *Chemistry Letters*, Vol. 34, No. 4, pp. 602-603 (2005).

受賞

2005年5月 女性科学者に明るい未来をの会「奨励賞」受賞

講演

Y. Takeoka, Y. Nishiwaki, M. Rikukawa and K. Sanui, "Fabrication of Polycondensed Multilayer Thin Films by a Self-assembly Method", *The Tenth International Conference on Organized Molecular Films*, 2003年10月

Y. Takeoka, M. Rikukawa and K. Sanui, "Architecture and Morphology of Organic-inorganic Layered Perovskite Compounds", *International Workshop on Quantum Transport in Synthetic Metals & Quantum Functional Semiconductors*, 2003 (QTSM & QFS 2003), 2003年11月

笹田かおり・竹岡裕子・陸川政弘・讚井浩平、"Self-assembly 法を用いた金ナノ粒子の作製"、第53回高分子討論会、2004年9月

依田美保・菊池健太郎・竹岡裕子・陸川政弘・讚井浩平、"オリゴチオフエンを用いた有機-無機ナノ複合材料の構築[IV] π 共役種の検討"、第54回高分子討論会、2005年9月

菊池健太郎・竹岡裕子・陸川政弘・讚井浩平、"ナノ複合材料へのフラーレン導入の検討"、第54回高分子討論会、2005年9月