

Layered perovskite organic/inorganic superlattice by the Langmuir-Blodgett technique

Dept. of Chemistry and Applied Chemistry, Faculty of Science and Eng., Saga Univ.

Masanao Era

金属ハライド系層状ペロブスカイト化合物は、金属ハライドの無機半導体層と有機アミン層が交互に積層した有機/無機超格子構造を自己組織的に形成する物質群である。本研究では、この層状ペロブスカイト化合物の自己組織性を用いた新しい超格子材料の構築、さらにそのデバイスへの応用を目指している。具体的には、(1)機能性発色団を有する有機アミンの導入により有機層に機能性を持たせた新しい超格子材料を構築する、(2)層状ペロブスカイト有機/無機超格子のナノメータスケールでの薄膜化法および3次元構造制御法を開発する、(3)層状ペロブスカイト有機/無機超格子の発光デバイスへの応用について研究を進めている。今回、新たに見出したLangmuir-Blodgett(LB)法による層状ペロブスカイト薄膜の作製法および形成過程を中心に報告する。

### 1. LB法を用いた層状ペロブスカイト有機/無機超格子薄膜およびその形成過程

ハロゲン化金属とメチルアミンハロゲン化水素酸塩を溶した水相上に長鎖アルキルアミンハロゲン化水素酸塩単分子膜を展開し、LB法で積層することで金属ハライド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。これまでに、この手法がハロゲン化鉛系および3d遷移金属系層状ペロブスカイトに応用可能であることを確認している。この層状ペロブスカイト構造の形成過程を調べるため水面単分子膜の反射スペクトル測定を行った。Fig.1.にヨウ化鉛系層状ペロブスカイト単分子膜の $\pi$ -A曲線および反射スペクトルを示す。 $\pi$ -A曲線から単分子膜は膨張膜から凝縮膜への相転移を示すことがわかる。反射スペクトルでは、相転移領域からヨウ化鉛系層状ペロブスカイトの励起子吸収が観測されるようになり、凝縮膜領域で飽和に達することがわかった。このことから層状ペロブスカイト構造が水面単分子膜状態で形成されることが明らかとなった。

現在、このLB膜の発光デバイスへの応用について試みている。またこの他にも、本年度において以下の成果が得られている。

### 2. 臭化鉛系層状ペロブスカイト超格子の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正孔輸送性銅フタロシアニンおよび電子輸送性オキサジアゾール誘導体薄膜とを組み合わせたダブルヘテロ構造EL素子において、臭化鉛系層状ペロブスカイトの励起子に起因した高輝度EL発光に成功した。

### 3. カチオン混合による励起子発光の増強

化鉛系層状ペロブスカイトにおいてイオン半径の近い二価金属カチオン( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  etc.)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。この増強効果の機構については現在検討中であるが、層状ペロブスカイトの高輝度発光デバイス応用への端緒が得られた。

### 4. フォトクロミック発色団を有する層状ペロブスカイト

フォトクロミック反応を利用した励起子特性制御を目指し、サリチリデンアニリンやスチルベンなどのフォトクロミック発色団を導入した層状ペロブスカイトの合成した。

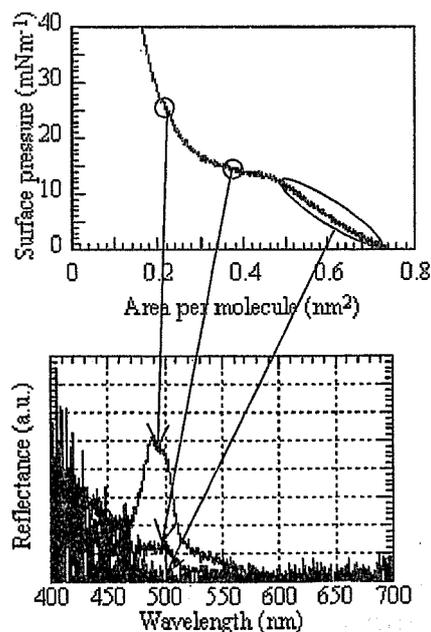


Fig.1. Surface pressure-area isotherm and reflection spectrum of PbI-based layered perovskite monolayer