

半導体超格子構造の創出と光機能発現

竹岡 裕子

(上智大学 理工学部)

1. 研究ねらい

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。しかし、現実的には、デバイスにみあうような優れた非線形光学材料を模索している段階である。非線形材料として知られている既存の有機電子材料あるいは無機半導体は、それ単独では、まだ特性が不十分である。本研究では、上記を踏まえ、光学特性に優れた有機物質、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・無機層状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、新規有機・無機複合材料を得ることを目的とした。

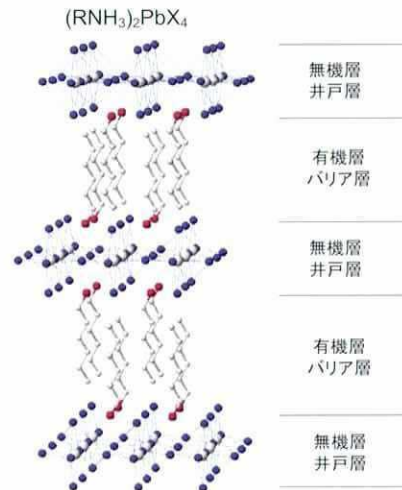
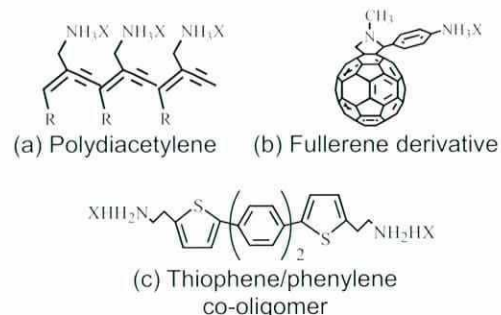


図 1 層状ペロブスカイト型化合物

2. 研究結果と考察

(1) 有機-無機半導体超格子への π 共役系の導入

有機・無機層状ペロブスカイト型化合物は、無機層 $(\text{PbX}_4)^{2-}$ と有機層 $(\text{RNH}_3)^+$ とが交互に積層した特異な結晶構造を自己組織的に形成する。絶縁性の有機物で挟まれて 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、光励起した時に無機物と有機物の相互作用が誘発され、優れた光学特性の発現が期待される。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、図 2 に示すような π 共役系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。ポリジアセチレン化合物は、ジアセチレン基を有するモノマー分子を用いて予め層状構造を作製し、これに γ 線を照射し、トポケミカル重合を行うことにより、層状ペロブスカイト化合物中に導入できることが分かった。また、フラレーンやオリゴチオフェン誘導体は、補助物質を添加、あるいは構造の最適化により、層状ペロブスカイト化合物中に導入できることがわかった。特に、フラレーンやオリゴチオフェンを導入した系では、三重項からの発光の増強、あるいは新たな発光の発現が観察され、有機層から無機層へのエネルギー移動の可能性が

図 2 本研究で用いた π 共役系分子の例

示唆された。さらに、共役系高分子の Self-assembly 薄膜中で、金ナノ粒子の *In-situ* 合成を行い、 π 共役高分子-金ナノ粒子複合材料の作製にも成功した。

(2) 新たな有機-無機反応場の構築

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。本研究では、有機アミンに環状アミンを用い、Hydrothermal reaction 法の適用により、2 つの臭化鉛[PbBr₆]⁴⁻八面体が点を共有して点在した 0 次元系化合物の作製に成功した。また、有機物質の多様性に応え、応用に適した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・無機複合体が得られることが分かった。以上の手法を用いることにより、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、材料の可能性を広げるものと考えられる。

3. 謝辞

本研究は、上智大学理工学部 讃井浩平教授、陸川政弘教授、江馬一弘教授、櫻田英之助手、菊池健太郎君、依田美保さんのご協力のもと、遂行されました。ここに厚く御礼申し上げます。また、数々の有益なご助言、ご指導をいただきました「秩序と物性」研究総括の曾我直弘先生をはじめ、領域アドバイザーの諸先生方に心より感謝いたします。

4. 主な成果

論文

- 1) Y. Takeoka, M. Fukasawa, T. Matsui, K. Kikuchi, M. Rikukawa and K. Sanui, "Intercalated formation of two-dimensional and multi-layered perovskites in organic thin films", *Chem. Comm.*, **3**, 378-380 (2005).
- 2) K. Kikuchi, Y. Takeoka, M. Rikukawa and K. Sanui, "Fabrication and characterization of organic-inorganic perovskite films containing fullerene derivatives", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **257-258**, 199-202 (2005).
- 3) Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa and K. Sanui, "Hydrothermal synthesis and structure of zero-dimensional organic-inorganic perovskite", *Chem. Lett.*, **34**, 4, 602 (2005).
- 4) Y. Takeoka, K. Sasada, Y. Nishiwaki, M. Rikukawa and K. Sanui, "Polymer network fabricated by topochemical polymerization of self-assembly films composed of a diacetylene derivative", *Chem. Lett.*, **34**, 2, 156-157 (2005).
- 5) 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*, **257-258**, 485-488 (2005).

受賞

女性科学者に明るい未来をの会「奨励賞」受賞(2005年5月)