

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760004

研究課題名（和文）LB 膜の自己再構築による有機無機層状ペロブスカイト薄膜作成法の開発
 研究課題名（英文）Intercalated formation of organic-inorganic hybrids based on the layered perovskite framework in organic Langmuir-Blodgett films

研究代表者

本多 善太郎 (HONDA ZENTARO)

埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30332563

研究成果の概要：

有機層状ペロブスカイトは、有機層（障壁層）と無機層（井戸層）が交互に積層した結晶構造を有する天然の量子井戸物質である。そのため、高高率な発光材料として EL 表示デバイス等への応用が期待されている。本研究ではラングミュア・プロジェクト(LB)膜と有機無機層状ペロブスカイトの結晶構造の類似性に着目して、基板上に累積した有機 LB 膜に無機層をインターカレートすることにより有機無機層状ペロブスカイト膜を得る方法の確立を目的とした。研究期間中、アルキルアミン LB 膜へのハロゲン化鉛のインターカレーション及び気相中における塩化物イオン及び硫化物イオンのインターカレーションの検討を行った。研究の結果、ハロゲン化鉛系有機無機層状ペロブスカイト膜及び硫化鉛ナノシートの新しい成膜技術の確立に成功した。本方法は LB 法を用いるため、分子レベルでの膜厚制御が可能であることが特徴である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	0	2,500,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	210,000	3,410,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学 工学基礎 ・ 応用物性 結晶工学

キーワード：有機無機複合物質、ラングミュア・プロジェクト法、層状ペロブスカイト、低次元物質、量子磁性

1. 研究開始当初の背景

近年、有機 EL 物質が低電圧での駆動と高い輝度多様な発色から表示装置への応用が期待されている。しかしながら有機物の特徴として熱安定性に乏しいという欠点を有している。一方無機 EL は高い熱安定性等を有し

ながらも駆動電圧の高さカラー化しにくいという欠点から、有機 EL に比べ表示装置等への応用へのハードルは高いと考えられている。それらを複合した有機無機複合 EL は一つの物質に有機物の多様性と無機物の安定性を併せ持っており、第 3 の EL 材料とし

て研究が行われている。その中でも鉛系有機無機層状ペロブスカイト $[R-NH_3]_2PbX_4$ ($X=$ ハロゲン)は、有機層 (アルキルアンモニウム $R-NH_3$) と無機層 (PbX_4) が交互に積相した層状ペロブスカイト構造を有し、有機層に挟まれた無機層が天然の量子井戸の役割を果たすことで室温で安定した励起子による発光が認められる物質群として知られている。鉛系有機無機層状ペロブスカイトを用いた EL 素子は試作されており、良好な発光特性を示す素子が得られている。このようなことから鉛系有機無機層状ペロブスカイトは新しい発光材料として有望であり、その製膜方法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

有機無機層状物質の製膜方法としては現在真空蒸着法が広く用いられているが、層状ペロブスカイトを大面積発光デバイスとする際により低コストであるウェットプロセスによる薄膜作製技術が求められる。有機無機層状ペロブスカイトのウェットプロセスによる製膜に関しては有機物の自己組織化を利用した方法が考えられており、大面積デバイスへの展開が期待される。そこで、我々はラングミュア・プロジェクト(LB)膜と有機無機層状ペロブスカイトの結晶構造の類似性に着目して、基板上に累積した有機 LB 膜に無機層をインターカレートすることにより鉛系有機無機層状ペロブスカイト膜を得る自己組織化を利用した製膜方法の確立を目的とした。

3. 研究の方法

有機層としてステアリルアミンを選定し、LB 膜の作成を行った。LB 膜の累積にはフィンランド KLV 社製のダブルバリア方式 LB 膜累積装置を用いた。

無機層のインターカレーション反応はハロゲン化鉛 PbI_2 とヨウ化水素 HI を 1:2 のモル比で混合し溶解させた水溶液を調製し、ステアリルアミン LB 膜を累積した基板を一定時間浸漬することによって目的の鉛系有機無機層状ペロブスカイト薄膜

$[CH_3(CH_2)_{17}NH_3]_2PbI_4$ を得た。さらに本法で製膜した $[CH_3(CH_2)_{17}NH_3]_2PbI_4$ 膜を常温、大気圧下において HCl、HS ガスに晒すことにより層状ペロブスカイト膜内のハロゲンのイオン交換を行い、 $[CH_3(CH_2)_{17}NH_3]_2PbCl_4$ 膜やステアリルアミン-PbS 複合薄膜の作成を試みた。

無機イオンのインターカレーションに伴う結晶構造の変化は X 線回折法によって評価を行った。また、得られた有機無機層状ペロブスカイトの光学特性を紫外可視吸収スペクトル法によって評価した。

4. 研究成果

(1) ステアリルアミン LB 膜へのヨウ化鉛イオンのインターカレーションによる鉛系層状ペロブスカイト薄膜作成法の開発

PbI_2/HI 水溶液へのステアリルアミン LB 膜の浸漬に伴う X 線回折パターンの変化を図 1 に示す。回折線はすべて $(0\ 0\ n)$ 面に由来しており、ステアリルアミン LB 膜は基板の面に沿って高配向していると考えられる。図中の右端の数字は基板を無機水溶液に浸漬した時間を示す。浸漬時間の増大に伴い等間隔の回折パターンを維持しながら回折角が変化していることから、無機イオンが徐々に有機層間にインターカレートされ、有機無機層状ペロブスカイト $[CH_3(CH_2)_{17}NH_3]_2PbI_4$ が形成されたことが推察される (図 2)。本方法による無機イオンの LB 膜へのインターカレーションは自発的に進行し、LB 膜から層構造を維持したまま層状ペロブスカイト膜へ結晶構造の自己再構築が起こることが特徴である。

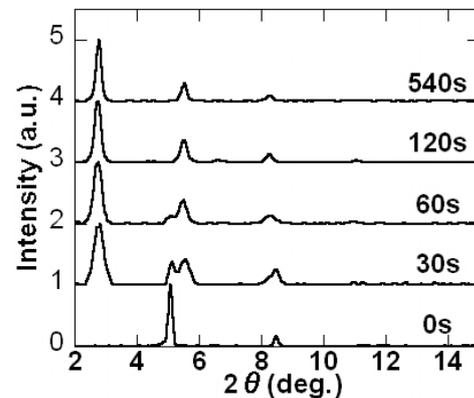


図 1. 鉛イオンインターカレーションに伴う X 線回折パターンの変化

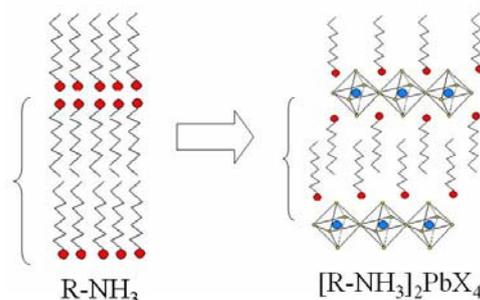


図 2. LB 膜への無機層インターカレーションの概念図
インターカレーションによって得られた有機無機層状ペロブスカイトの紫外可視吸収スペクトルを図 3 に示す。強い吸収が 480 nm と 400 nm 付近に見られた。 $[CH_3(CH_2)_{17}NH_3]_2PbI_4$ では有機層 (バリア層) と無機層 (井戸層) のバンドギャップエネルギーの差は 4eV 以上あり、ポテンシャル障壁は無限大とみなせるので理想的な 2 次元半導体が実現していると考えられる。図 3 に見られる光吸収は $[CH_3(CH_2)_{17}NH_3]_2PbI_4$ の量子井戸構造による閉じ込め効果によって安定化

した2次元ワニエ励起子に起因すると考えられ、鉛系有機無機層状ペロブスカイトの光吸収・発光特性の特徴である。

インターカレーションによって得られた有機無機層状ペロブスカイト

$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbI}_4$ 膜の励起子吸収（発光）強度とLB膜の累積層数には比例関係があり、本方法によって分子レベルで有機無機層状ペロブスカイト膜の膜厚を制御することができることを明らかにした。

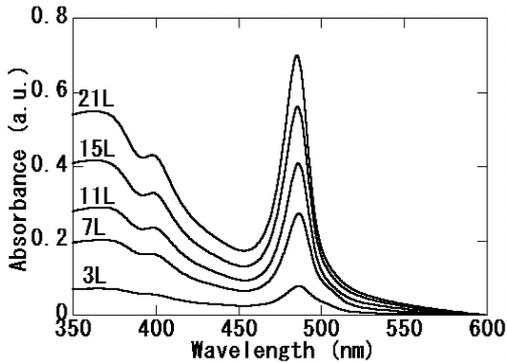


図3. インターカレーションにより作成した $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbI}_4$ 膜の可視紫外吸収スペクトル
(2) 気相中インターカレーションによる鉛系層状ペロブスカイト薄膜及び硫化鉛ナノシート作成法の開発

ステアリルアミンLB膜を PbI_2/HI 水溶液に浸した後、気相中において HCl または HS ガスと反応させたところ、X線回折パターンに変化が見られた。 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbI}_4$ 膜の HCl ガスとの反応後のX線回折パターンは $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbCl}_4$ の文献値と一致した。以上の結果から HCl ガス中で $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbI}_4$ 膜中のヨウ素イオンが塩化物イオンに自発的に置換され、 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbCl}_4$ が自発的に形成したと考えられる。

図4には液相、気相インターカレーション法によって累積した $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbI}_4$ 及び $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbCl}_4$ 膜の可視紫外吸収スペクトルをそれぞれ示す。

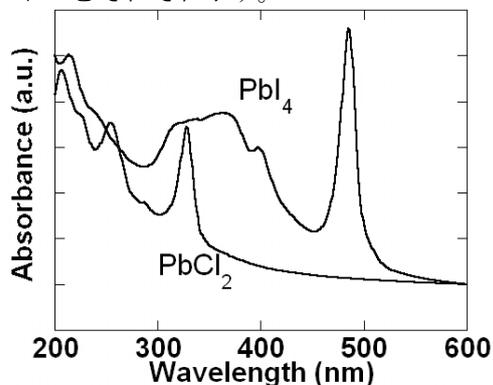


図4. インターカレーションにより作成した $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbI}_4$ 及び $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbCl}_4$ 膜の可視紫外吸収スペクトル

$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbI}_4$ では2次元励起子による強い吸収が480nm付近に見られるが、ハロゲンをヨウ素イオンから塩化物イオンに置換することにより2次元励起子による吸収位置が328nm付近に移動した。この値は

$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbCl}_4$ の2次元励起子の吸収波長に関する文献値と一致しており、膜内のハロゲンの置換を裏付ける結果が得られた。

また、 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3]_2\text{PbI}_4$ 膜を HS ガス中に曝したところ、X線回折パターンに変化が見られ、文献値との比較からステアリルアミン膜中での PbS の生成が確認された。

この硫化鉛-ステアリルアミン複合膜の可視紫外吸収スペクトルを測定したところ、量子サイズ効果による硫化鉛のバンド端吸収波長の短波長シフトが観測された(図6)。この実験結果は本方法によってきわめて薄い硫化鉛の膜を有機層間に作り込むことに成功したことを示している。

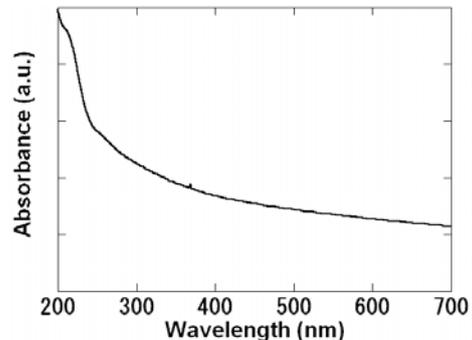


図5. 硫化鉛-ステアリルアミン複合膜の可視紫外吸収スペクトル

このように本研究によって液相/気相インターカレーションによる新しいナノ材料作成技術の確立に成功した。

さらに、本方法の発展として有機無機複合磁性体の作成を行い、その低次元構造に由来する量子磁性を調査した。その結果新しい磁場中相転移現象を発見し、それらが量子相転移に起因することを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① T. Kashiwagi, M. Hagiwara, S. Kimura, Z. Honda, K. Kindo, Novel spin excitations in the field-induced phase of the Haldane magnet $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{PF}_6)$, Journal of the Physical Society of Japan, 76, 103703/1-103703/4, (2007) 査読有。
- ② A. Kikkawa, K. Katsumata, Z. Honda, I. Watanabe, T. Suzuki, T. Matsuzaki, Muon spin relaxation measurements on a spin-ladder material $\text{Na}_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$,

- Journal of the Physical Society of Japan, 76, 023707/1-023707/4 (2007) 査読有。
- ③ M. Hagiwara, T. Kashiwagi, S. Kimura, Z. Honda, K. Kindo, Novel spin excitation in the high field phase of an $S = 1$ antiferromagnetic chain, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310, 1272-1274 (2007) 査読有。
- ④ A. Kikkawa, K. Katsumata, Z. Honda, K. Yamada, Magnetic properties of the spin-ladder material $\text{Na}_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ doped with Zn, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310, 1239-1241 (2007) 査読有。
- ⑤ M. Matsuda, S. Wakimoto, K. Kakurai, Z. Honda, K. Yamada, Magnetic excitations from the singlet dimerized state in $\text{Na}_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$, Physical Review B, 75, 012405/1-012405/4 (2007) 査読有。
- ⑥ T. Kashiwagi, M. Hagiwara, S. Kimura, Z. Honda, H. Miyazaki, I. Harada, K. Kindo, High-field multifrequency electron-spin-resonance study of the Haldane magnet $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{PF}_6)$, Physical Review B, 79, 024403/1-024403/12, (2009) 査読有。
- ⑦ T. Kashiwagi, M. Hagiwara, S. Kimura, H. Miyazaki, I. Harada, Z. Honda, Multi-frequency ESR in the Haldane magnet NDMAP below 1 K, Journal of Physics: Conference Series, 150, 042083/1-042083/4, (2009) 査読有。

[学会発表] (計9件)

- ① 本多善太郎, 香取浩子, 会田真, 坂田倫哉、日本物理学会 第62回年次大会、2007年9月21日
- ② 幸田庄司, 八代晴彦, 本多善太郎, 萩原政幸、日本物理学会 第62回年次大会、2007年9月21日
- ③ 柏木隆成, 萩原政幸, 木村尚次郎, 本多善太郎, 宮崎寛^B, 原田勲, 金道浩一、日本物理学会 第63回年次大会、2008年3月23日
- ④ 本多善太郎, 鎌田憲彦, 福田武司, 香取浩子, 萩原政幸、日本物理学会 2008年秋季大会、2008年9月21日
- ⑤ 柏木隆成, 萩原政幸, 八代晴彦, 井筒祐一, 本多善太郎、日本物理学会 2008年秋季大会、2008年9月21日
- ⑥ 松田雅昌, 本多善太郎、日本物理学会第64回年次大会、2009年3月27日
- ⑦ 柏木隆成, 萩原政幸, 八代晴彦, 井筒祐一, 本多善太郎、日本物理学会第64回年次大会、2009年3月28日
- ⑧ 本多善太郎、日本物理学会第64回年次大会、2009年3月29日

- ⑨ 香取浩子, 林浩嗣, 本多善太郎, 高木英典、日本物理学会第64回年次大会、2009年3月30日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.fms.saitama-u.ac.jp/lab/honda/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本多 善太郎 (HONDA ZENTARO)

埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30332563