

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年4月16日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655168

研究課題名（和文） 自己組織化有機無機量子閉じ込め構造を利用した共鳴励起子状態の実現

研究課題名（英文） Realization of resonant exciton state using self-organized organic-inorganic quantum confinement structure

研究代表者

浅井 圭介 (ASAI KEISUKE)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60231859

研究成果の概要（和文）：自己組織的に有機無機層状構造を形成する有機無機ペロブスカイト型化合物を利用し、有機層に導入したナフチル基やベンジル基の三重項励起状態と、無機層のワニエ励起子との共鳴を実現した。共鳴における発光スペクトルでは、三重項励起状態のある遷移のみが強められる結果が得られた。このことは、共鳴により遷移の特性が制御可能であることを示しており、新たな光学材料開発への利用が可能となった。

研究成果の概要（英文）：We have achieved resonance between triplet excited state in organic layers and Wannier exciton state in inorganic layers in self-organized organic-inorganic perovskite-type compounds. We have observed an enhancement in a phosphorescence peak in near resonance with the Wannier exciton. The results indicate that the resonance effects are applicable to development of novel luminescent materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：光学材料・素子、励起子、共鳴

1. 研究開始当初の背景

本研究が目指すのは、有機無機ハイブリッド材料の構築による、ハイブリッド励起子という新たな励起状態の実現である。ハイブリッド励起子とは、無機半導体中のワニエ励起子と、有機物中のフレンケル励起子の、双方の準位の共鳴によって生じると予見される励起状態である。この共鳴効果により、発光特性の劇的な変化や、非線形光学特性の大幅な向上などが推測されている。一方、実験的

な研究では、主に有機無機層状化合物において、有機無機層間での非常に高効率のエネルギー移動やハイブリッド励起子形成の可能性を示唆した報告はあるものの、ハイブリッド励起子の形成を企図した材料科学的研究はほとんどない。

申請者は、半導体超微粒子や量子井戸構造の精緻な構造制御により発現する量子閉じ込め効果の研究と、量子閉じ込め効果を利用した発光型の放射線検出素子開発を行ってきた。特に、自己組織化量子井戸構造における

有機分子や無機ハロゲン化物の組成を変化させることによる発光・シンチレーション特性制御の研究を契機とし、無機半導体部分のワニエ励起子準位制御によるハイブリッド励起子の実現という本研究のアプローチを着想した。

光学材料の開発においてこれまでに利用されてきた励起子は、半導体材料中のワニエ励起子と、有機物中のフレンケル励起子である。従来、これら二種類の異なる特徴を持つ励起子を用途に応じて使い分けことが、光学材料開発における前提とされてきた。一方、本研究で実現を目指すハイブリッド励起子は、これら二種類の励起子の特徴を併せ持つと予見されている。そのため、ハイブリッド励起子の実現は、光科学分野における「新たな励起子」の実現である。本研究により得られる結果は、この新たな励起子を利用した材料開発への道を拓くことにより、当該分野に新機軸をもたらすと考える。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ハイブリッド励起子という共鳴励起状態の実現である。従来、ハイブリッド励起子の存在は、理論的に予見されてきたのみであり、その形成を企図した実験的アプローチはほとんど行われておらず、ハイブリッド励起子の実現例は皆無である。即ち、「実験的に未知の状態」を発現させ、観測しようとする点が、本研究における挑戦的な要素である。

ハイブリッド励起子の形成における困難は、次の2点にまとめられる。

(1) ワニエ励起子の存在する無機半導体と、フレンケル励起子の存在する有機物の、2種類の物質から構成される系全体を、その界面も含めて、非常に精緻に構造制御する必要があること。

(2) ワニエ励起子準位とフレンケル励起子準位とを、非常に小さい不均一幅を保ちながら、精密に共鳴させること。

このうち、本研究では、自己組織化による量子構造の採用により、(1)の困難を克服する。即ち、本研究において克服すべき課題を、上記の2. に絞ることにより、ハイブリッド励起子の実現を目指すものである。その上で、この困難(2)を解決するために、混晶の形成と電場変調によって無機半導体の励起子を連続的に制御する。混晶形成のみ手法では、ワニエ励起子準位の不均一広がりを招きやすいというデメリットがある。そのため、電場

変調による励起子準位制御を組み合わせることにより、共鳴状態の実現をより容易にする。

3. 研究の方法

本研究では、自己組織化量子閉じ込め構造を有する有機無機ペロブスカイト型化合物を対象とし、無機層の混晶形成や量子閉じ込め次元性の制御、あるいは電場変調により、無機層のワニエ励起子準位を制御し、有機層のフレンケル励起子準位と共鳴させることにより、ハイブリッド励起子の実現を目指す。対象とする有機無機ペロブスカイト型化合物における半導体層は、ハロゲン化鉛から構成される無機層に対応する。本研究では、ハロゲンとして塩素・臭素・ヨウ素を利用し、それらの混合によって、無機層のワニエ励起子準位を連続的に変化させる。また、無機層の厚さの変化や電場変調によっても、ワニエ励起子準位の制御を行う。有機層には、ナフタレンやアントラセンなどを含んだアミン分子を用いる。これにより、理想的な界面を有し、構造ゆらぎのない有機無機ヘテロ構造を構築する。

構築した系に対し、各種の構造解析、吸収スペクトル測定、および定常・時間分解発光測定を行う。共鳴が生じていない場合、励起子準位間での励起エネルギー移動が生じると考えられる。共鳴条件の探索は、このエネルギー移動過程の観測結果をも手がかりとしながら行う。

4. 研究成果

図1に、室温における $(C_{10}H_7CH_2NH_2)_2PbBr_xI_{4-x}$ 薄膜の吸収スペクトルを示す。 $x = 4$ の薄膜において、382 nmに吸収ピークが観測された。この吸収ピークは既報の $x = 4$ 薄膜におけるワニエ励起子吸収ピークと一致した。さらに、 $x = 3, 2, 1, 0$ 薄膜においても同様にワニエ励起子吸収ピークが観測された。よって、ヨウ素比率の増加により、ワニエ励起子準位が低エネルギー側へシフトすることが明らかとなった。また、ナフチルメチル基からのりん光のピーク(487 nm)を考慮すると、ナフタレン三重項準位は、上記の吸収ピークから求めたワニエ励起子準位の制御領域 2.5~3.3 eVに存在することが分かる。よって、ナフタレン誘導体を導入した当該化合物系において、ハロゲン組成の操作により、ワニエ・フレンケル励起子準位が共鳴領域近傍に存在する物質系の作製が可能であることが示唆

された。

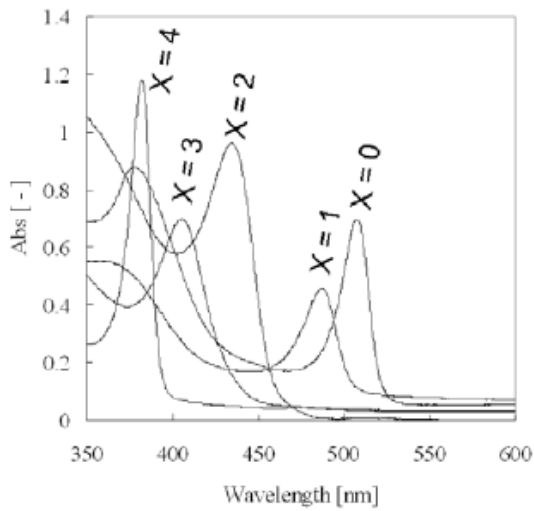


図 1 室温における $(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2PbBr_xI_{4-x}$ 薄膜の吸収スペクトル

図 2 に、10 K における $(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2PbBr_xI_{4-x}$ 薄膜の発光スペクトルを示す。x = 0 及び x = 1 の薄膜において、520 nm 及び 508 nm にそれぞれ発光ピークが観測された。室温においてもほぼ同様に観測されたこれらの発光ピークと、それぞれの励起子吸収ピークとのエネルギーシフト幅が小さいため、これらの発光は図 3 のように無機層におけるワニエ励起子の再結合に起因するものと考えられる。一方、x = 2, 3, 4 における薄膜では励起子発光ピークは観測されず、ナフチルメチル基からのりん光ピークが 487~520 nm にかけて観測された。当該化合物系において、光照射により直接励起されるのは無機層のみであるため、このりん光は図 4 のように無機層から有機層へのエネルギー移動に起因していると考えられる。x = 1 と x = 2 の薄膜においてエネルギー移動の有無が分かれるため、それぞれの薄膜のワニエ励起子準位に対応する 2.6~2.9 eV において、ナフタレン三重項準位が存在することが示された。さらに、一連の薄膜の発光スペクトルにおいて、格子欠陥や不純物に起因する発光ピークは観測されなかった。よって、有機無機層間の共鳴効果の誘起に適した化合物が形成されていることが示唆された。

上記の光学特性の変化から、ワニエ・フレンケル励起子準位が共鳴領域近傍に存在すると推察される x = 1.75 及び x = 1.87 の薄膜を作製し、光学特性の解析を行った。図 7 に、10 K における x = 1.75~4 薄膜の発光スペクトルを示す。それぞれの薄膜において、490 nm 及び 500 nm において発光ピークが観測された。一方、x = 1.75 及び x = 1.87 の

薄膜において、520~566 nm にかけて発光ピークは観測されなかった。これらの発光ピークは、ナフチルメチル基における基底状態の異なる振動準位への遷移に対応する。無機層における混晶形成に伴うわずかな構造変化により、これらの振動準位への遷移の禁制化による消光は生じないものと推察される。よって、ワニエ励起子のエネルギー準位に近いナフタレン三重項準位からの発光が選択的に生じたためであると考えられる。以上の結果から、ワニエ・フレンケル励起子準位が共鳴領域近傍に存在することで、特異な発光が生じることが示唆された。

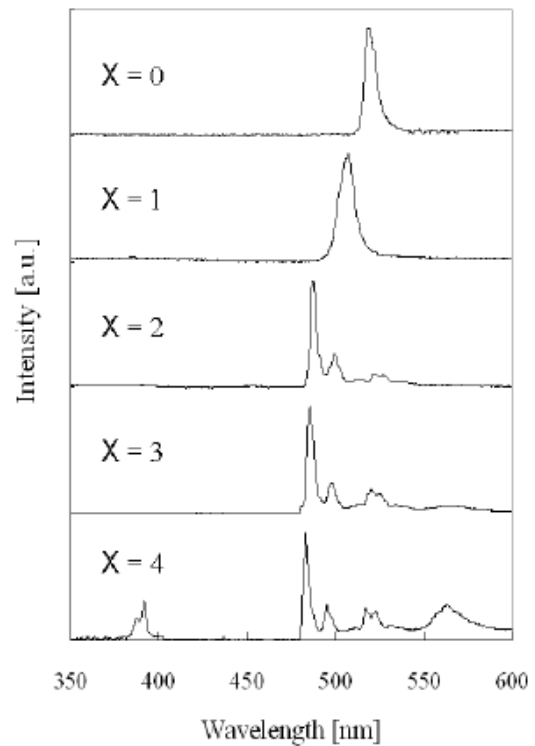


図 2 10 K における $(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2PbBr_xI_{4-x}$ 薄膜の発光スペクトル

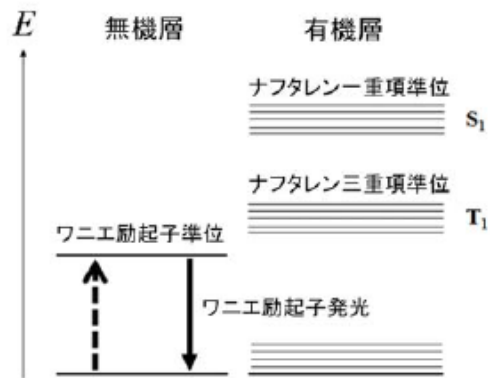


図 3 無機層におけるワニエ励起子発光

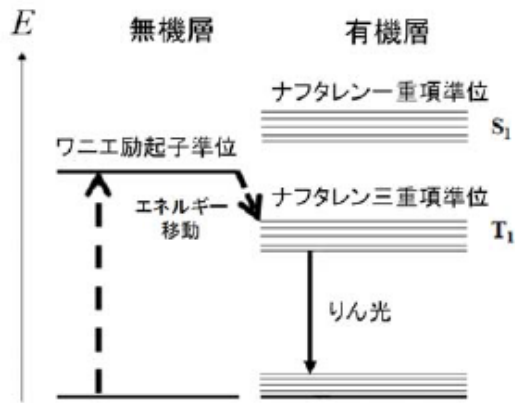


図4 エネルギー移動に起因するナフチルメチル基からのりん光

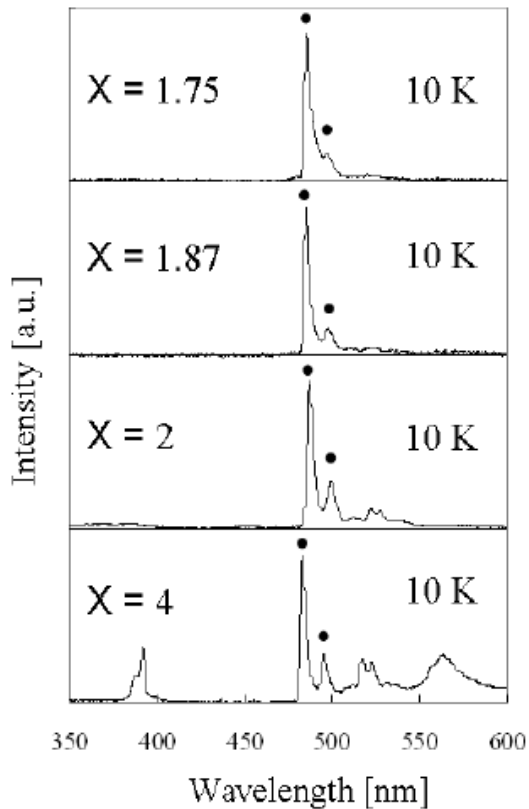


図5 10 Kにおける $(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2PbBr_xI_{4-x}$ 薄膜の発光スペクトル

図6に $(C_6H_5CH_2NH_3)_2PbCl_xBr_{4-x}$ 薄膜の吸収スペクトルを示す。 $x = 0$ のピークは既報の $(C_6H_5CH_2NH_3)_2PbBr_4$ 薄膜の励起子吸収ピークと一致した。また、吸収ピークのエネルギーはClの組成 x によって一次関数的に増加するためハロゲンの組成によって無機層の励起子準位を調整することができるとわかる。

図7に5 Kにおける薄膜の発光スペクトルを示す。 $x = 0 \sim 3$ の薄膜においては、無機層励起子の発光のみが現れた。また、 $x = 4$ の薄膜では既報と同様のベンジル基からの燐光が観測された。励起光 (3.82 eV) で直接励起されるのは無機層のみであるため、これは無機層から有機層へのエネルギー移動があったことを示唆している。有機無機層間の励起子準位が一致すると予見される $x = 3.5, 3.75$ 薄膜においては、ベンジル基からの燐光および無機層からの励起子発光とは異なる発光挙動が観測された。 $x = 3.5$ 薄膜では $x = 4$ 薄膜のスペクトルの 3.50 eV の発光強度が大きくなったような形をしており、 $x = 3.75$ 薄膜では 3.59 eV の発光ピークが $x = 4$ 薄膜のものとは比べてはるかに大きい。よって、 $x = 3.5, 3.75$ の薄膜において、無機層励起子の発光準位に近いベンゼン三重項準位からの発光が選択的に生じる共鳴発光が生じた可能性がある。

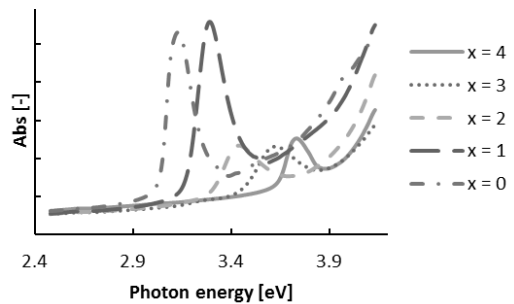


図6 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2PbCl_xBr_{4-x}$ 薄膜の吸収スペクトル

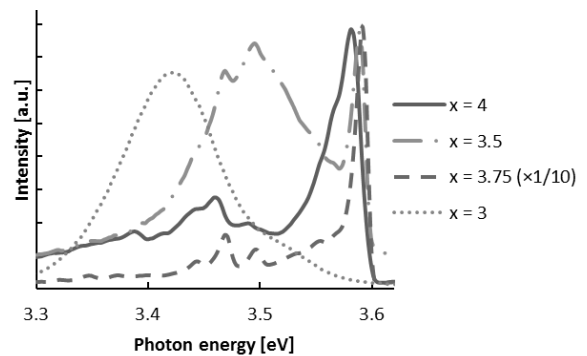


図7 5 Kにおける $(C_6H_5CH_2NH_3)_2PbCl_xBr_{4-x}$ 薄膜の発光スペクトル

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1件）

① Naoki Kawano, Masanori Koshimizu, and Keisuke Asai, The Effect of Wannier and Frenkel Exciton Resonance on the Luminescence Properties of Layered Perovskite-Type Compounds, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2012) 22992、DOI: 10.1021/jp304531h、査読有.

〔学会発表〕（計1件）

① N. Kawano, M. Koshimizu, and K. Asai, Change in optical properties induced by resonance between Wannier and Frenkel excitons、The 10th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials, 2012年07月02日～2012年07月06日、Netherlands.

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅井 圭介 (ASAI KEISUKE)
東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60231859

(2) 研究分担者

越水 正典 (KOSHIMIZU MASANORI)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40374962

(3) 連携研究者

()

研究者番号：