

## 研究課題「自己組織化量子閉じ込め構造」

標記タイトルは、科学技術振興事業団・戦略的基礎研究推進事業（CREST）のプロジェクトとして、平成9年11月1日～平成14年10月31日の間、5年間にわたって行われてきたものである。本学化学科讃井浩平教授を代表にして、物理学科江馬一弘教授、化学科陸川政弘助教授らを中心とした上智大学のグループと東京大学、明治大学、佐賀大学との共同研究体制で、総額五億六千万円の研究予算を配分されて実施された。この「戦略的基礎研究推進事業」はいくつかの研究領域に分けられているが、なかでも、研究領域「量子効果等の物理現象」は、CRESTの戦略目標の一つである「大きな可能性を秘めた未知への挑戦」の下に開かれたもので、原子レベルで制御された極微細構造に特異的に現れる物理現象についての研究を対象としている。本プロジェクトも「量子効果等の物理現象」領域に属して進められてきたものであり、領域名が示すように基礎的な物理現象の研究が中心であったが、理工学振興会の会報であるため、応用面の成果に重点を置いて簡単に紹介する。

### 1. 研究の概要

電子をナノメートルオーダーの狭い領域に閉じ込めると量子論的に振舞うことは、よく知られた事実である。そのため、量子ドット（0次元的な閉じ込め）や量子細線（1次元）、量子井戸（2次元）のような低次元構造を作成すると、この量子閉じ込め効果により電子と電磁波（光）との相互作用の仕方が変化し、際立った光学特性を示す。特に半導体による低次元構造は、非線形光学材料など新機能性材料への応用をにらんで盛んに研究、開発が行われている。しかしながら、通常使われる無機半導体では、2次元から3次元へ閉じ込め状態を変化させたときの現象の違いといったような、次元性及ばす影響を系統的に調べた例はほとんどないと言ってよい。その研究例の少なさの主な原因の一つに、試料作製の困難さがあげられる。一般的に、量子井戸、超格子のような低次元系化合物は、分子線エピタキシー法等を用い、原子を一層ずつ積むことで作製されてきた。しかし、このような手法を用いても、原子の配列を完全に制御することは難しく、理想的な低次元構造を得ることは困難である。

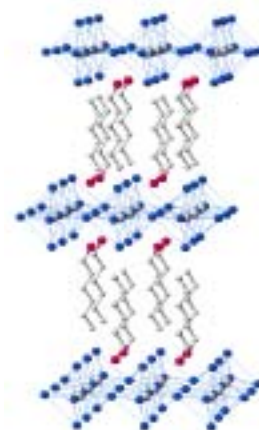
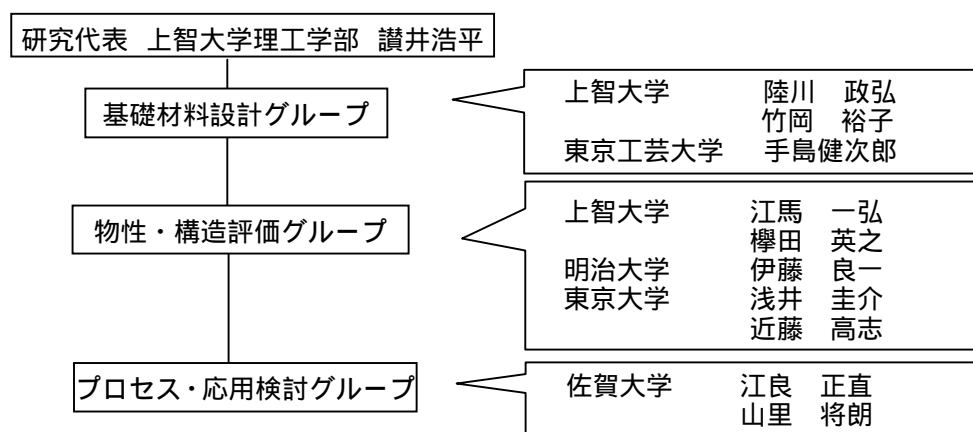


図 1.  $(\text{RNH}_3)_2\text{MX}_4$  による 2 次元量子閉じ込め構造

一方、半導体と有機物を組み合わせた、いわゆる有機・無機複合物質は、自己組織的に量子井戸構造を形成することが知られており、上述の問題点を払拭することができると考えられる。また、有機・無機複合物質ではバリア層と閉じ込め層のバンドギャップ差が広いこと、理想的な閉じ込め構造を作ることができる。したがって、低次元系での物理現象を調べるのに最適な物質といえる。そこで、本研究では、有機・無機層状ペロブスカイト型物質 $(\text{RNH}_3)_2\text{MX}_4$ に着目し、その有機、無機層を種々置き換えることにより、様々な次元性を持つ自己組織型量子閉じ込め構造を構築し、励起子の次元性が及ぼす量子閉じ込め構造への影響を系統的に調べ、光デバイスへの応用の可能性を探ることを目的とした。

本研究は、上記の基本構想をもとに、上智大学理工学部化学科の讚井浩平教授を代表として、以下に示す3つのグループによる協力のもとに進められた。



研究組織は、自己組織化量子閉じ込め物質の開発を行う「基礎材料設計グループ」と励起子に基づく物性、及びその電子構造を評価する「物性構造評価グループ」、さらに当該物質の応用を担当する「プロセス・応用検討グループ」から構成された。

本研究プロジェクトで行った研究内容は以下の4つの大項目に整理することができる。

[1] 新規量子閉じ込め構造の構築

(上智大学高分子研究室、東京大学浅井研究室)

[2] 低次元系量子閉じ込め構造の電子状態と励起子

(上智大学江馬研究室、東京大学近藤研究室、東京大学浅井研究室)

[3] 有機・無機超格子構造の新規構築方法

(上智大学高分子研究室、佐賀大学江良研究室、東京大学浅井研究室)

[4] 層状ペロブスカイト化合物の応用

(上智大学江馬研究室、佐賀大学江良研究室、東京大学浅井研究室)

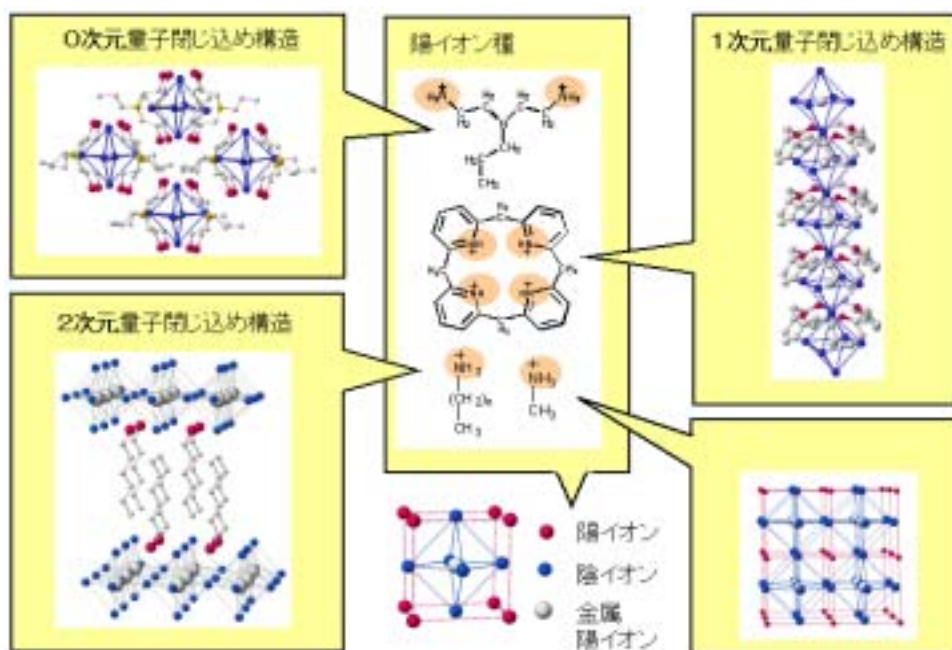
上記より明らかなように、各グループがひとつの内容にとらわれることなく、グルー

ブ間で、成果、及び技術情報の交換を頻繁に行うことによって、研究を推進した。以下では、上記の分類に従って、その研究内容と主な成果の概要を簡単に記す。

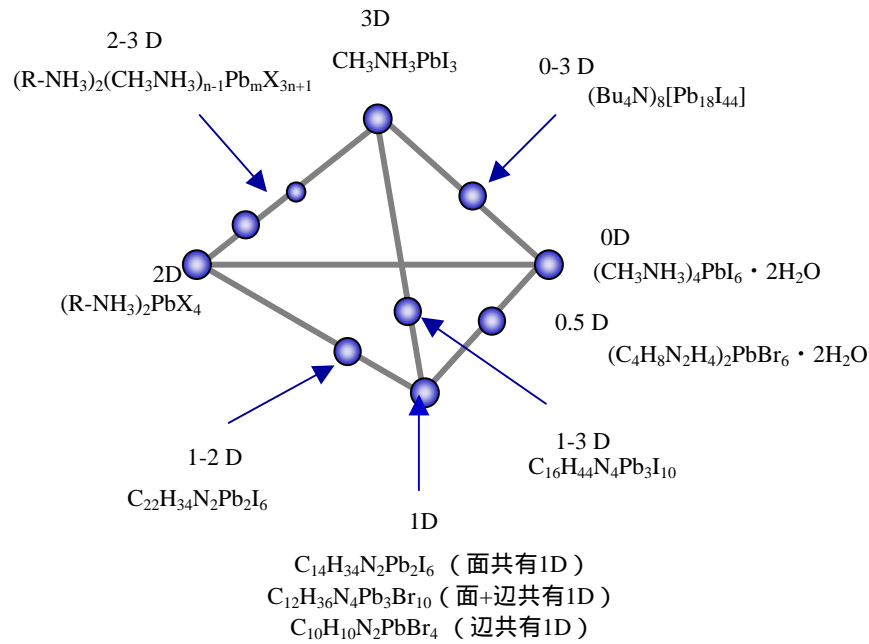
## 2. これまでの成果

### [1] 新規量子閉じ込め構造の構築

研究プロジェクト発足当時の有機・無機ペロブスカイト型化合物に関する研究は、2次元系化合物に限られていた。本プロジェクトでは従来と異なる種々の有機配位子を用いることで、1次元、2次元、3次元とその中間領域の量子井戸構造を有する数多くの有機・無機ハイブリッド化合物を系統的に作製することができた。このことにより、0次元以外の次元性を有する自己組織化量子閉じ込め構造を構築する手法を確立することができた。このように、同一の構成単位を用いて、次元性の系統的制御を行った成果は、他の例をみないばかりでなく、今後の励起子（光で励起された電子と正孔の対）物性の解明とその応用に貢献するものと確信する。このようにして、得られた新規低次元系量子閉じ込め物質を用いて、[2]に示す物性評価を行った。



ペロブスカイト型有機・無機ハイブリッド化合物による、量子ドット(左上)、量子細線(右上)、量子井戸(左下)、およびバルク(右下)の構築例



#### 本研究で実現した低次元系化合物

#### [ 2 ] 低次元系量子閉じ込め構造の電子状態と励起子

[ 1 ] で得られた自己組織化量子井戸物質について、励起状態のエネルギー構造や緩和過程等を明らかにした。これによって、自己組織化量子井戸物質が励起子物性研究に最適であることが判明し、励起子の基礎研究に重要な貢献を及ぼした。さらに、励起子共鳴における大きな非線形性を見出し、その起源を明らかにするとともに、室温非線形デバイスの可能性も示し、応用上もインパクトを与えた。2次元から3次元につながる量子井戸物質において、励起子物性のサイズ依存性を明らかにするとともに、井戸厚の薄い領域での誘電性増強効果の重要性を定量的に示した。また、1次元物質についても電子構造・励起子構造を解明し、自己組織化量子閉じ込め構造の1次元、および2 - 3次元の励起子物性の統一的理解へ向けて大きく前進した。

#### [ 3 ] 有機・無機超格子構造の新規構築方法

層状ペロブスカイト有機・無機超格子のナノメートルスケールでの薄膜化を二段階蒸着法、Langmuir-Blodgett 法、Self-assembly 法、Self-intercalation 法などを開発することによって実現した。これらの手法はナノスケールでの層状ペロブスカイト超格子ができるだけでなく、金属、半導体、強磁性体など様々な物性を示す無機ハロゲン化合物層と機能性有機分子とを単分子層レベルで組み合わせた全く新しい超格子材料を構築できる手法であり、そ

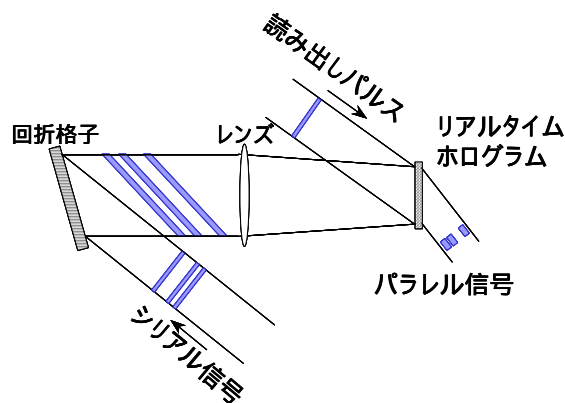
の科学的、技術的インパクトは大きいと考えられる。

また、有機層を閉じ込めのバリアとして使うだけでなく、発色性の分子を導入することで、無機層とのエネルギーのやり取りを実現した。また、有機層に 共役系高分子を導入した有機・無機半導体超格子の構築に成功した。これらは、非常に高効率の非線形性が期待できる無機半導体 有機分子励起子強結合系のモデルとして期待される。

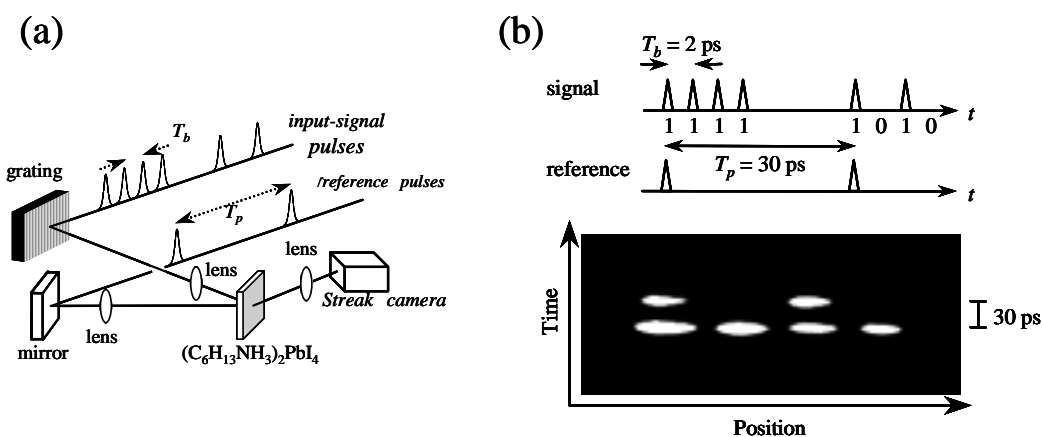
#### [4] 層状ペロブスカイト化合物の応用

層状ペロブスカイトの励起子物性を利用して、発光デバイスへの応用を試みた。その結果、低温ではあるが層状ペロブスカイト超格子を発光層とした素子において効率よい緑および紫の発光を得ることができた。また、層状ペロブスカイトに導入したナフタレン発色団からのりん光を発光デバイスへ応用できる可能性を確認した。さらに、層状ペロブスカイト化合物の優れた耐放射線性を利用して、放射線検出用シンチレーターとしての応用を可能にした。本研究の成果に関しては、国内外に競合する研究は全くなく、様々な超短パルス放射線の検出やホジトロンエミッショントモグラフィーをはじめとする核医学診断装置へ応用されるものであり、放射線検出を必要とする広い分野に大きな波及効果をもたらすと考えられる。

さらに加えて、室温においても励起子共鳴において大きな非線形性と速い応答速度を持つことが判明し、それを利用して室温における超高速シリアル - パラレル変換を実現させた。これは、通常の電子素子では分離できないような時間的に高密度の光パルス列を空間的に分離し、並列的に処理することを狙ったものである。例えば、Tbit/s（一秒間に一兆個の光パルス）の容量を持つ光信号がシリアル信号と流れてきたとき、これらを信号パッケージごとにパラレル信号に変換すれば、電子素子で読み取ることができる。励起子非線形を室温において応用させたのは初めてであり、励起子非線形の実用化の可能性を高めたのはインパクトが大きいといえる。



シリアル パラレル変換の原理図。シリアル信号を通常の回折格子で回折させると、時間波形が空間波形に投影される。その空間波形を読み出しパルスを使って、リアルタイムホログラムとして読み取ると、時間波形が空間パターンとして現れる。



(a)  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  の大きな非線形性を利用したシリアル 平行変換の実験配置。シリアル信号は回折格子で回折されてから、 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  に入射し、呼び出しパルスがリアルタイムホログラムとして空間パターンを切り出す。(b) シリアル 平行変換の一例。30ps 離れた 4 ビットのシリアル信号を平行信号に変換したもの。下がストリーク像で、シリアル信号が空間パターンに変換されているのがわかる。

以上述べたように本研究プロジェクトでは、自己組織的に様々な次元を形成する量子閉じ込め物質群を創出し、その量子閉じ込め構造に起因する光学的・電気的物性を明らかにすることを目指し、これまでにない多くの成果をあげることができた。本研究で扱った系のいくつかのものは、将来さらなる応用の発展の可能性を秘めている。

( 榎田英之、江馬一弘 )