〔総 合 論 文〕

π 共役系オリゴマーを用いた有機無機ナノ複合材料の作製

竹岡 裕子

(受付 2010 年 4 月 5 日・審査終了 2010 年 6 月 15 日)

要 旨 有機無機層状ペロブスカイト化合物は、分子式 $(\text{H}_3\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_3)\text{PbX}_4$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) で表され、構成成分である有機物 $(\text{XH}_3\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_3\text{X})$ と無機物 (PbX_2) が自己組織的に超格子構造を形成する興味深い物質である。有機バリア層と無機井戸層が交互に積層し、層間のバンドギャップ差により無機層領域に安定な励起子を形成することから、優れた非線形光学特性や発光特性を示すことが明らかとなっている。本研究では、種々の π 共役系オリゴマーを層状ペロブスカイト化合物の有機層に導入した有機・無機半導体超格子の作製を検討し、構造解析、および光学特性評価を行い、 π 共役系オリゴマーの導入が特性に与える影響を調べた。チオフェン/フェニレンオリゴマーである $\text{AETP}\cdot\text{HX}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)、チオフェン/フルオレンオリゴマーである $\text{AETF}\cdot\text{HX}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) を、Grignard カップリング法により合成した。種々のオリゴマーを PbX_2 ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) と複合化し、 $(\text{AETP})\text{PbX}_4$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)、 $(\text{AETF})\text{PbX}_4$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) 薄膜を得た。作製したハイブリッド薄膜の X 線回折の結果、 $(\text{AETF})\text{PbBr}_4$ 膜を除く薄膜において、ブラッグ反射が高次数まで観察され、層状構造の形成が確認された。 $(\text{AETP})\text{PbI}_4$ 膜では $14.7 \text{ \AA}$ 、 $(\text{AETP})\text{PbBr}_4$ 膜では $15.2 \text{ \AA}$ のピークが観察され、ハロゲン種による層間距離の変化はほとんどないことがわかった。また、 $(\text{AETF})\text{PbI}_4$ 膜では $13.0 \text{ \AA}$ に基づくピークが観察され、これらのハイブリッド薄膜中において、有機 π 共役系分子は無機層に対して、ある角度をもって配向していることがわかった。 $(\text{AETP})\text{PbI}_4$ 膜、および $(\text{AETP})\text{PbBr}_4$ 膜の吸収スペクトル測定の結果、室温において 516 nm 、 400 nm にそれぞれ鋭い励起子吸収が観察され、 AETP を有機層とする層状ペロブスカイト化合物も量子井戸構造の形成が可能であることがわかった。また、 $(\text{AETP})\text{PbI}_4$ 膜では、 4 K において 529 nm に励起子に起因する蛍光が観察された。ハロゲン種が異なる $(\text{AETP})\text{PbBr}_4$ 膜では、 450 nm および 500 nm 付近のブロードな発光と、 530 nm の強い蛍光が観察された。これは、一般的な臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物 (400 nm 付近) とは異なる発光特性であり、有機層-無機層間における相互作用の存在が示唆された。また、 $(\text{AETF})\text{PbI}_4$ キャスト薄膜では、熱処理を行うことにより、 $(\text{AETP})\text{PbI}_4$ 膜と類似した吸収が 514 nm に観察され、より結晶性の高い π 共役種を用いた場合でも、薄膜の作製条件を変えることで量子井戸構造の形成が可能であることがわかった。また、 522 nm の量子井戸に基づく鋭い発光とともに、 555 nm 、および 690 nm 付近にブロードな発光が観察された。発光の時間分解の結果、 690 nm 付近のブロードな吸収はオリゴマーによる発光であり、 522 nm の励起子に基づく発光と比較して、 6 ps 程度遅れて立ち上がることがわかり、励起子からオリゴマーへのエネルギー移動が示唆された。

1 緒 言

半導体のサイズを小さくしていくと、その大きさに依存して電子構造が大きく変化する。これは、いわゆる『量子閉じ込め効果』と言われる効果であり、電子や励起子などを小さいサイズに閉じ込めることにより、バルクでは見られない際立った光学特性を示すことで知られている¹⁻³⁾。このような効果を発現する量子閉じ込め構造は、バンドギャップの大きい層(バリア層)でバンドギャップの小さい層(井戸層)をサンドイッチすることによって形成され、通常、異なる 2 種類の無機半導体を積

層することによって得られる。 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ や GaN/AlGaN がその一例であるが、無機半導体の積層構造では、バリア層と井戸層のバンドギャップ差が小さい為、

竹岡裕子(TAKEOKA, Yuko) 上智大学理工学部物質生命理工学科(☎102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1 4 号館 485 室) 平成 10 年 3 月上智大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程修了, 平成 13 年 3 月東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻博士後期課程修了博士(工学), 平成 13 年 4 月上智大学理工学部化学学科助手, 平成 14 年 11 月~平成 18 年 3 月科学技術振興機構さきがけ研究員兼任, 平成 18 年 4 月上智大学理工学部化学学科講師, 平成 22 年 4 月上智大学理工学部物質生命理工学科准教授, 現在に至る。

励起子を完全に閉じ込めることができない。また、一般的な手法である、分子線エビタキシー法(MBE)などを用いた場合には、異なる層界面のゆらぎを無視することが難しく、理想的な量子閉じ込め構造を得ることは困難である。

一方、無機半導体量子井戸構造に加えて、有機物と無機物を混合した有機-無機複合物を用いることによって、量子閉じ込め構造の構築が可能であることが明らかとなってきた。図1に示すような層状ペロブスカイト型化合物 $(\text{RNH}_3)_2\text{MX}_4$ (R:アルキル基, M:二価金属イオン, X:ハロゲンイオン)はその代表的な物質であり、無機層 $(\text{MX}_4)^{2-}$ と有機層 $(\text{RNH}_3)^+$ 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^{4),5)}。有機アンモニウム分子は、無機層と水素結合し、その有機鎖間には van der Waals 力によって結合しており、無機層にはほぼ垂直に配向している。これらの物質群は、化学合成によって容易に作製することが可能である。また、バンドギャップの大きさは有機層の方が大きいため、無機層が井戸層となった自然量子井戸を形成する。特に、 $(\text{PbI}_4)^{2-}$ を無機半導体とするものでは、その無機井戸層内に、数百 meV の大きな束縛エネルギーを有する安定な励起子を形成し、室温でも強い励起子吸収、および発光が観察されるなどの興味深い励起子特性を示す⁶⁾。また、 10^{-5} esu オーダーの大きな三次非線形感受率を有することなども確認されており、エレクトロルミネッセンスや光励起レーザー発振など、フォトニクス材料への応用が期待されている^{7)~10)}。

層状ペロブスカイト型化合物は、材料設計の自由度が大きく、ハロゲン、金属、有機アミンを変化させることにより、さまざまな電気的、光学的特性を有する低次元化合物を作製することができる^{11)~13)}。層状ペロブスカイト化合物の研究の多くは、無機半導体の物性に着目しており、有機物はあくまで無機物を閉じ込めるためのバリア層として使われているにすぎなかった。近年、有機・無機ペロブスカイト型化合物の有機層に機能性物質を導入することにより、光励起したときに無機物と有機物の相互作用が誘発され、独立に存在する場合には得られない性能の発現が期待されている^{14),15)}。本研究では、 π 共役系分子の中でも、鎖長や組合せにより自在に結晶性や光学特性を制御可能なオリゴチオフェン系化合物に着目し、これを有機・無機ペロブスカイト型化合物の有機層に導入することにより、新規有機・無機半導体超格子構造の構築を検討した。

Scheme 1. Synthesis of AETP·HX and AETF·HX (X = Br and I).

2 実験

2.1 合成

2.1.1 オリゴチオフェン・フェニレン誘導体 4,4'-bis-[5-(2-aminoethyl)thienyl]biphenylene dihydrohalides (AETP·HX; X = Br, I) とオリゴチオフェン・フルオレン誘導体 2,7-bis-[5-(2-aminoethyl)thienyl]-9H-fluorene dihydrohalides (AETF·HX; H = Br, I) の合成式(1)

2-Aminoethylthiophene (AET) と triethylamine をジクロロメタン中、1,2-bis(chlorodimethylsilyl)ethane と室温で2時間反応させた。溶媒留去後、得られた液体を減圧蒸留し、アミノ基を1,2-bis(chlorodimethylsilyl)ethane で保護した SiET を得た(EIMS: M^+ 268)。得られた SiET に、*n*-butyllithium, magnesium bromide を加えることにより、チオフェン環五位をリチオ化し、Grignard 反応剤とした。さらに Ni(0) 触媒を加え、4,4'-dibromobiphenyl (BrPh_2Br) または 1,4-dibromofluorene とのカップリング反応を行った。得られた SiETP および SiETF のクロロホルム溶液に氷浴で冷却しながら、ハロゲン化水素酸(HX: X = I, or Br)を加え、2時間反応させることにより、オリゴマー誘導体 AETP·HI (EIMS: $M+K+699$), AETP·HBr (EIMS: $M+564$), AETF·HI (EIMS: $M+672$), AETF·HBr (EIMS: $M+577$) をそれぞれ得た。オリゴマーの同定は FT-IR, NMR, 元素分析により行った。

2.1.2 ハイブリッド薄膜の作製

各オリゴマー AETP・HI, AETP・HBr, AETF・HI, AETF・HBr をそれぞれ *N,N'*-dimethylformamide (DMF) 中に溶解した。また、各オリゴマー誘導体とハロゲン化鉛 (PbX_2) をモル比 1 : 1 で DMF に溶解した。これらを親水化処理した石英基板上にそれぞれキャストまたはスピンコートすることにより、オリゴマー薄膜 (AETP・HI, AETP・HBr, AETF・HI, AETF・HBr), およびハイブリッド薄膜 [(AETP)PbI₄, (AETP)PbBr₄, (AETF)PbI₄, (AETF)PbBr₄] を得た。また、必要に応じて熱処理を行った。

2.2 薄膜の構造解析と光学特性評価

得られたオリゴマー薄膜、ハイブリッド薄膜の *Out-of-plane* X 線回折測定を RINT2000 および RINT-UltimateIII (理学電機 (株) 製) により行い、層状構造の解析を行った。各薄膜の表面形態は原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope) Digital Instruments Nanoscope III により測定を行った。cantilever は D-NCH (単結晶シリコン) を用い、タッピングモードにより測定した。得られた試料の室温における UV-Vis 吸収スペクトル測定と蛍光スペクトル測定には分光光度計 UV3100PC ((株) 島津製作所製) と分光蛍光光度計 F-4500 (日立製作所 (株) 製) を用いた。また、4~300 K における吸収、蛍光スペクトル測定は、光源として Xe ランプを用い、モノクロメータ S-30 (相馬光学) と検出器 PMA 11 C7473 (HAMA-MATSU) を用いて、He クローズ型クライオスタット (DAIKIN-CRYOTEC) で冷却しながら行った。

3 結果と考察

3.1 オリゴマー誘導体の諸特性

得られた各オリゴマー AETP・HX と AETF・HX の FT-IR 測定の結果、前駆体の SiETP と SiETF に観察された保護基の Si-CH₃ に起因する 1248 cm⁻¹ のピークが消失し、アンモニウムイオンに起因する 3425 cm⁻¹ のピークが観察されたことより、ハロゲンアンモニウム化を確認した。いずれのオリゴマーもメタノールに可溶であった。Figure 1 に各オリゴマーのメタノール溶液の吸収、および蛍光スペクトル測定の結果を示した。メタノール溶液中での AETP・HI の吸収極大波長は 316 nm であり、極大発光波長は 379 nm であった。異なるハロゲン種をもつ AETP・HBr の極大吸収は 319 nm、極大発光は 379 nm に観察され、AETP・HI とほぼ一致したスペクトルが得られた。これより、AETP 骨格を有するオリゴマーの吸収・発光のスペクトルは、ハロゲン種には依存しないことがわかった。一方、チオフェン/フルオレン骨格を有する AETF・HI の吸収極大波長は 267 nm、AETF・HBr は 268 nm となり、メタノール溶液中での発光はそれぞれ 377 nm、388 nm であった。AETP・

Figure 1. UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of oligomers in methanol.

HX は溶液と固体状態で吸収に大きな差は見られなかったのに対し、AETF・HX は固体状態での吸収が溶液に比べて長波長側にシフトした。これらのことから、AETF・HX は AETP・HX より凝集性が高いことが示唆された。

3.2 各ハイブリッド薄膜の諸特性

Figure 2 に AETP・HI, AETP・HBr 薄膜と AETP・HI, AETP・HBr を PbI₂, または PbBr₂ とモル比 1 : 1 で反応させることにより作製した各ハイブリッド薄膜 (AETP)PbI₄ と (AETP)PbBr₄ の *Out-of-plane* X 線回折の結果を示した。AETP・HI では 17.0 Å (5.2°) の面間隔に基づくピークが観察されたのに対し、(AETP)PbI₄ では新たに 14.7 Å (5.9°) の面間隔に基づくピークが観察された。また、AETP・HBr では 17.0 Å (5.2°) の面間隔に基づくピークが観察されたのに対し、(AETP)PbBr₄ では新たに 15.2 Å (5.8°) の面間隔に基づくピークが観察された。ハイブリッド化に伴い、異なる層構造が形成され、その層間距離はハロゲン種によりほとんど変化しないことがわかった。(AETP)PbI₄, (AETP)PbBr₄ で観察された回折ピークは鉛原子間の回折に基づくと考えられ、これらの回折が高次数まで観察されていることから、基板に対して無機半導体 (PbX_6^{4-}) 層が平行に形成されていると考えられる。また、(AETP)PbBr₄ では、(AETP)PbI₄ よりも回折強度が小さく、15.4, および 21.9° にもピークが観察され、結晶形態が均一でないことがわかった。これは、AETP・HBr は AETP・HI よりも溶媒として用いた DMF に対する溶解性が低いことが原因であると考えられる。CACHÉ CPK model により AETP の分子長を算出し、無機半導体 (PbX_6^{4-}) 層の垂線とオリゴマー骨格の成す 2 面角 θ を求めた結果、(AETP)PbI₄ 薄膜では 70.5°, (AETP)PbBr₄ では 67.2° となり、ペロブスカイト化合物中において、オリゴマーは大きな傾きを

Figure 2. Out-of-plane XRD patterns ($2\theta/\theta$ scan) of AETP·HX (upper) and (AETP)PbX₄ (lower) cast films ((a) X=I and (b) X=Br).

Figure 3. Angle-dependence of XRD intensity at 17.0 Å for AETP·HI and intensity at 14.7 Å for (AETP)PbI₄ cast films.

もって配列していることが示唆された. AETP·HI, (AETP)PbI₄ 薄膜で観察された 17.0 Å と 14.7 Å の各回折ピークについて, 極点測定を行った結果 (Figure 3), AETP·HI 薄膜では, 17.0 Å に基づくピークの角度依存性が小さく, 基板平行方向に対する配向性はそれ程大きくないのに対し, (AETP)PbI₄ 薄膜の 14.8 Å に基づくピークは, $\alpha = 90^\circ$ 付近にのみ強い回折が観察されている. このことから, (AETP)PbI₄ は AETP·HI 薄膜に比べて, 配向性が向上していることがわかった. Out-of-plane 測定により, (AETP)PbI₄ 薄膜は PbI₆⁴⁻ 平面がある程度基板に対して平行であることがわかったため, 次に In-plane 測定により, PbI₆⁴⁻ 平面で挟まれているオリゴマー配位子の配向性を調べた. オリゴマー誘導体の π 共役系が π スタックを形成し, π 共役平面が同一方向に配向しているとすれば, $2\theta_x/\varphi$ スキャン, および $2\theta_x$ スキャンで異なる回折ピークが観察されると推察された

が, (AETP)PbI₄ 薄膜の場合は 2 つのスキャンにおいてほぼ同一のピークが観察された. これより, (AETP)PbI₄ 中でオリゴマー配位子にはほとんど配向性がないことがわかった.

(AETP)PbI₄ 薄膜と AETP·HI 薄膜の AFM 観察の結果を Figure 4 に示す. Hight モードでは (AETP)PbI₄ 薄膜において, AETP·HI と異なる粒子状の表面が観察され, 先の XRD の結果から推察された多結晶薄膜であることがわかった. 一方, Phase モードでは, Height モードで見られた粒子単体には位相の変化がなく, いずれの粒子も単一の結晶であることが示された. (AETP)PbI₄ 薄膜では粒子界面で大きな位相の変化が観察されたが, これは結晶性の高い粒子がランダムに多結晶化しているために, 向き合う粒子面で異なる結晶面を有することが原因で位相の変化が観察されたものと推察する. 以上の結果より, (AETP)PbI₄ のキャスト膜における結晶は, 基板に対して 2D 平面が平行方向に配向している結晶が大部分であるが, 多結晶薄膜を形成しているバルク結晶は, 面内で一定の方向を向いているわけではない. さらに, バルク結晶中のオリゴマー誘導体の間には, π スタックのような分子間相互作用は働いておらず, 配向性は持っていないということが示唆された.

Figure 5 に, (AETP)PbI₄ 膜, および (AETP)PbBr₄ 薄膜の UV-Vis 吸収 (300 K), および蛍光スペクトル (4 K) を示した. (AETP)PbI₄ 膜では, 室温において 516 nm にそれぞれ鋭い吸収が観察され, 4 K において, 529 nm に発光が観察された. 絶縁性のヘキシルアミンを有機層に用いた (C₆H₁₃NH₃)₂PbI₄ における励起子吸収 (512 nm), 励起子発光 (530 nm) とほぼ同様の位置に観察されていることから¹⁷⁾, これらの吸収と発光は, 励起子に基づくものであり, AETP を有機層とする層状ペロブスカイト化合物においても, 量子井戸構造の形成が可能

Figure 4. AFM images of AETP·HI and (AETP)PbI₄ cast films.

Figure 5. UV-Vis absorption (at 300 K) and photoluminescence spectra (at 4 K) of (AETP)PbI₄ and (AETP)PbBr₄ cast films.

であることがわかった。また、他の発光ピークが観察されていないことから、有機層と無機層がエネルギー的な相関を持たないことが示唆された。

(AETP)PbBr₄ 膜においても同様に、400 nm に一般的な臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物(C₆H₁₃NH₃)₂PbBr₄ (395 nm) と同様の励起子吸収が観察され、(AETP)PbBr₄ 膜においても、量子井戸構造の形成が可能であることがわかった。一方、発光スペクトルにおいては、(C₆H₁₃NH₃)₂PbBr₄ で観察される発光(404 nm)に相当する励起子発光は観察されず、450 nm, および 500 nm 付近のブロードな発光と、530 nm の強い蛍光が観察された。この結果、(AETP)PbBr₄ では励起子準位からオリゴマーユニットへのエネルギー移動が起こっていることが示唆された。

Figure 6. Out-of-plane XRD profiles of (AETF)PbI₄ and (AETF)PbBr₄ cast films after annealing.

ることが示唆された。

次にチオフェン/フルオレン系オリゴマー AETF を用いて、AETP と同様にハイブリッド薄膜の作製を試みた。AETP 系と同様の方法で得られたハイブリッド薄膜 (AETF)PbI₄ と (AETF)PbBr₄ の X 線回折測定の結果、複合化に伴って新たなブロードなピークが 3.0° ~ 3.4° に観察されたが、前駆体である AETF·HX 薄膜と類似したピークがより強く観察された。AETF を有機層に用いた場合には、AETP とは異なり、ハイブリッド後も、オリゴマーが凝集した構造を維持し、有機層と無機層が交互に積層した層状構造は形成されないことがわかった。一方で、ハイブリッド薄膜を 18 時間 100°C でアニール処理することにより、構造に大きな変化が観察された。Figure 6 にアニール処理後の (AETF)PbI₄ と

(AETF)PbBr₄ 薄膜の Out-of-plane X 線回折測定の結果を示す。(AETF)PbI₄ 膜では 13.0 Å (6.8°) の面間隔に基づくピークが観察され、アニールにより、新たな層状構造の形成が促進されたことがわかった。アルキルアミンを有機層に用いた層状ペロブスカイト化合物では、有機層間の van der Waals 力と有機-無機層間の水素結合性イオン結合によって、自己組織的に容易に層状構造を形成する。つまり、良溶媒中でハロゲン化鉛とハロゲン化アルキルアミンを混合し、薄膜化するという操作のみによって、簡便にペロブスカイト構造を形成することが可能である。この挙動は前述のチオフェン/フェニレン系オリゴマー AETP を用いた場合も同様であった。フェニレンをフルオレンに変えると、量子井戸構造の形成には熱処理による効果が大きく寄与した。前述の AETF・HX の溶液と固体状態における吸収スペクトルの結果の比較により、AETF 骨格を有するオリゴマーは AETP 骨格のものよりも凝集性が高いことが示唆されている。このため、AETP では PbX₂ との混合後、有機層間の van der Waals 力と、有機-無機層間のイオン結合性水素結合がバランスよく働き、層状構造となりやすいのに対し、AETF・HX を用いた場合にはオリゴマー自体の相互作用が大きく働き、新たな層状構造の構築にいたらなかったと考えられる。つまり、凝集性の高い AETF のような π 共役系オリゴマーの場合、新たな構造を形成するためには、オリゴマー間の π - π スタッキングを弱める必要があり、薄膜の熱処理が必要となったと考えられる。熱を加えることにより、オリゴマーの分子運動を促すことにより、有機層と無機層間に働く相互作用のバランスが取れ、層状ペロブスカイト化合物の構築に至ったのではないかと考えられるチオフェン/フェニレン骨格を有するオリゴマーを用いた (AETP)PbI₄ 薄膜の場合、オリゴマー骨格と無機半導体層の垂線が成す角 θ は 70.5°であったのに対し、(AETF)PbI₄ の場合は 74.0°とより角度が大きくなった。(AETF)PbBr₄ 膜ではアニール処理を行った後も、一定の層間距離に基づくブラッグ反射が観察されず、単一の結晶構造を持たないことが分かった。ハロゲン種の変化が層状構造の形成に影響を与えており、層状ペロブスカイト型化合物の有機層への π 共役系分子の導入には、 π 共役系分子の凝集性と有機-無機間の結合力とのバランスが重要であることがわかった。

Figure 7 にアニール後の (AETF)PbI₄, (AETF)PbBr₄ 薄膜の UV-Vis 吸収 (300 K), および蛍光スペクトル (4 K) を示した。作製直後の (AETF)PbI₄ 膜では明確な吸収ピークが観察されなかったのに対し、アニール後、514 nm に励起子吸収が観察された。これは、アニール処理に伴って (AETF)PbI₄ 膜中で層状構造が形成された X 線回折の結果を支持している。未処理膜では、AETF

Figure 7. UV-Vis absorption (at 300 K) and photoluminescence spectra (at 4 K) of (AETF)PbI₄ and (AETF)PbBr₄ cast films after annealing.

とヨウ化鉛各々の結晶が混在し、一部ハイブリッド化されているが、これをアニールすることにより、量子閉じ込め構造が得られたと考えられる。(AETP)Pb₄ 薄膜の場合には、アニール前後で吸収スペクトルに大きな違いは見られなかった。(AETF)PbBr₄ 膜では、(AETP)PbBr₄ とは異なり、387 nm, および 400 nm 付近にショルダーとして励起子吸収が観察され、ブロードな蛍光のみが観察された。この結果は X 線回折において、単一の結晶構造の形成にいたらなかったことを反映しており、AETF 間の強いパッキング性により、層状ペロブスカイト構造が部分的にしか形成されていないことが示唆された。

(AETF)PbI₄ 膜の低温発光スペクトルの結果、522 nm の鋭い発光とともに、555 nm, および 690 nm 付近にブロードな発光が観察された。ここで、522 nm の発光は前述のように励起子に起因する発光であると考えられる。また、AETF・HI の蛍光スペクトルでは 650 nm 付近にブロードな発光が観察されていることから、690 nm の発光は AETF・HI 由来のものであると考えられる。555 nm の発光は一般的なペロブスカイト化合物では観察されず、オリゴマー単独の発光とも異なることから、 π 共役系 AETF 化合物を層状ペロブスカイト化合物に導入したことによって得られた新規発光と考えられる。詳細に調べるため、(AETF)PbI₄ の各極大発光波長において、発光時間分解測定を行った。522 nm の発光寿命は 13.5 ps, 555 nm は 22.4 ps, および 690 nm は 54.4 ps であった。また、発光開始は 522 nm と 555 nm が同時で起こり、690 nm は 6 ps 遅れて発光開始が観察された。このことから、522 nm の励起子発光および 522 nm の新規の発光から、AETF・HI にエネルギー移動が起こることにより 690 nm の発光が観察されていることが示唆された。以上より、(AETF)PbI₄ 薄膜では励起子吸収に対応する発光、および有機層に起因する発光に加え、

555 nm に発光開始時間が励起子発光と同様、発光寿命が約 1.7 倍の新規の発光をもつことがわかった。有機・無機層間の相互作用によって、新たなエネルギー準位が形成されたことが示唆された。

4 結 論

チオフェン系オリゴマーである AETP, AETF を有機カチオンに用いた、有機・無機層状化合物 (AETP) PbI₄, (AETP) PbBr₄, (AETF) PbI₄ の合成が可能であった。薄膜の *Out-of-plane* X 線回折測定の結果、無機層間距離に基づく回折ピークが観察され、基板面に対して、無機層が高次に配向していることがわかった。また、 π 共役系オリゴマーの層状ペロブスカイト化には、オリゴマーの結晶性が大きく影響することがわかった。光学特性評価の結果から、オリゴマー骨格、ハロゲン種の違いにより、吸収、発光挙動に差異が認められた。特に (AETP) PbBr₄, (AETF) PbI₄ においては、絶縁性のアルキルアミンを有機層に導入した際には見られない新規な発光が観察されており、 π 共役系オリゴマーの構造とハロゲン化鉛のハロゲン種を変化させることにより、有機-無機層間の相互作用が誘発されることがわかった。発光の起源については、今後詳細な検討が必要である。

謝 辞 本研究は、上智大学理工学部陸川政弘教授、江馬一弘教授、樺田英之助教、依田美保さんのご協力のもと、遂行されました。また、X 線回折測定は、(株)リガクのご協力により行いました。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) C. Weisbuch and B. Vinter, "Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications", Academic Press (1991).
- 2) "Low-Dimensional Semiconductor Structures: Fundamental and Device Applications", K. Barnhám, and D. Vvedensky, Eds, Cambridge University Press (2001).
- 3) M. Kawaguchi, T. Miyamoto, E. Gouardes, D. Schlenker, T. Kondo, F. Koyama, and K. Iga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L744 (2001).
- 4) Y. I. Dolchenko, T. Inabe, and Y. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 563 (1986).
- 5) S. S. Nagapetyan, Y. I. Dolchenko, E. R. Arakelova, V. M. Koshkin, Y. T. Strchkov, and V. E. Schklover, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **33**, 1614 (1988).
- 6) T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto, *Solid State Commun.*, **69**, 933 (1989).
- 7) D. B. Mitzi, *Chem. Mater.*, **8**, 791 (1996).
- 8) C.-Q. Xu, T. Kondo, H. Sakakura, K. Kumata, Y. Takahashi, and R. Ito, *Solid State Commun.*, **79**, 245 (1991).
- 9) M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 676 (1994).
- 10) K. Shibuya, M. Koshimizu, Y. Takeoka, and K. Asai, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **194**, 207 (2002).
- 11) Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa, and K. Sanui, *Chem. Lett.*, **34**, 602 (2005).
- 12) Y. Takeoka, M. Fukasawa, T. Matsui, K. Kikuchi, M. Rikukawa, and K. Sanui, *Chem. Commun.*, 378 (2005).
- 13) T. Matsui, A. Yamaguchi, Y. Takeoka, M. Rikukawa, and K. Sanui, *Chem. Commun.*, 1094 (2002).
- 14) K. Chondroudis and D. B. Mitzi, *Chem. Mater.*, **11**, 3028 (1999).
- 15) Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa, and K. Sanui, *Chem. Commun.*, 2592 (2001).
- 16) Y. Kawabata, M. Yoshizawa, Y. Takeoka, and M. Rikukawa, *Synth. Met.*, **159**, 776 (2009).
- 17) Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa, and K. Sanui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 10, 1607 (2006).

[Comprehensive Papers]

Preparation of Organic-Inorganic Hybridized Materials Using π -Conjugated Oligomers

Yuko TAKEOKA^{*1}

^{*1}Department of Materials and Life Sciences, Sophia University (7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan)

Lead halide-based layered perovskites, (H₃N-C_nH_{2n}-NH₃)PbX₄ (X: I, Br), have attracted much attention because of their exceptional properties and quantum well structure. The tunable optical properties and high crystallinity of π -conjugated oligomers make them promising candidates as advanced materials for the optoelectronic applications. In this study, π -conjugated oligomer derivatives, 4,4'-bis-[5-(2-aminoethyl)thienyl]biphenylene hydrohalides (AETP·HX; X=Br and I) and 2,7-bis-[5-(2-aminoethyl)thienyl]-9H-fluorene dihydrohalides (AETF·HX; H=I), were incorporated into the organic layer of the layered perovskites, as shown by the XRD profile of hybrid films. The UV-vis absorption spectra of the oligomers were not dependent on the halogen. The spectra of the (AETP)PbI₄ and (AETF)PbI₄ films showed a sharp and intense absorption at 516 nm and 514 nm, respectively, while the (AETP)PbBr₄ film exhibited an absorption peak at 400 nm. In the photoluminescence spectrum of the (AETP)PbI₄ film, an exciton emission at 516 nm was observed. On the contrary, (AETP)PbBr₄ and (AETF)PbI₄ films showed characteristic peaks at other wavelengths. These results suggest that a novel energy interaction between organic and inorganic layers was formed in the layered perovskite films.

KEY WORDS π -Conjugated Oligomers / Organic-Inorganic Hybrid Materials / Layered Structure / Excitonic Materials /

(Received April 5, 2010; Accepted June 15, 2010)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **67**, 440–446 (2010)]

©2010, The Society of Polymer Science, Japan