

令和 6 年 6 月 8 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02570

研究課題名(和文)ペロブスカイト量子ドットの発光ON/OFFスイッチング

研究課題名(英文)ON/OFF switching of photoluminescence from perovskite quantum dots

研究代表者

木田 徹也(Kida, Tetsuya)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・教授

研究者番号：70363421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：ジアリールエテンは、光刺激によって無色の開環体と有色の開環体の間を可逆的に異性化する。本研究ではこの光刺激によるジアリールエテンの可逆的な色調変化を利用し、ペロブスカイトCsPbBr₃量子ドット表面にジアリールエテンが結合したハイブリッドを合成して量子ドットの発光をOn/Offスイッチさせた。フェムト秒ポンププローブ分光測定を用いて解析した結果、量子ドットから閉環型ジアリールエテンへの高速な電子・エネルギー移動が観測され、非発光(Off)状態の形成に寄与していることが明らかになった。OnとOffの状態は紫外光と可視光を交互に照射することで可逆的に行き来し、高いOn/Off発光強度比を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、ペロブスカイトCsPbBr₃量子ドット、ジアリールエテン、TEMPOを組み合わせることで安定な発光スイッチング材料の開発に成功した。さらに時間分間分光法によってそのメカニズムを解明することができた。今後、これらの知見を活かして固体状態でスイッチする光材料を開発することで、超解像イメージング用の発光プローブやナノ光メモリなどの記録媒体への応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Diarylethene reversibly isomerizes (changes its structure and properties) between a colorless open ring and a colorful closed ring upon external photostimulation. Here, we synthesized hybrids of diarylethene bound to the surface of CsPbBr₃ nanocrystals and switched the emission of the nanocrystals on and off using the reversible color change (absorbance change) of diarylethene upon light stimulation. Femtosecond pump-and-probe spectroscopy of the resulting hybrids revealed fast electron and energy transfer from the nanocrystal to the closed-ring diarylethene, which contributed to the formation of the non-luminescent (Off) state. On the other hand, hybrids consisting of CsPbBr₃ nanocrystals and ring-opened diarylethenes did not exhibit this phenomenon and maintained a high luminescent (On) state. The On state was reversibly switched between the On and Off states by alternating UV and visible light irradiation, and exhibited a high On/Off intensity ratio.

研究分野：無機材料化学

キーワード：量子ドット フォトクロミック分子 エネルギー移動 電子移動 蛍光発光 発光スイッチング材料

1. 研究開始当初の背景

ある物質が光刺激を受けることによって発生する蛍光を用いれば、生体分子や生体組織を可視化することができる。標的とする生体分子との化学反応によって、励起波長・蛍光波長・蛍光強度などの蛍光特性が変化するようにデザインされた材料を蛍光プローブと呼ぶ。生命の仕組みを明らかにできる蛍光プローブ材料開発の重要性は言うまでもない。蛍光プローブ法に主に利用されるのは蛍光性タンパク質や有機蛍光色素である。しかし最近では、無機材料である半導体ナノ結晶(量子ドット: Quantum dots (QDs))が、その高い耐久性、発光がシャープ、量子収率が高い(50%以上)といった利点から、有機色素に代わる蛍光プローブ材料として期待されている。但し、現状使用される QD は CdSe を基本として表面を ZnS などで被膜したものがほとんどである。量子効率が高いが安定性が不良な上、有害な Cd と Se を使用し、合成方法が煩雑であるため代替量子ドットの開発が望まれている。

申請者はこれまで新規 QD の開発とその応用について研究を行っており、CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) の組成で表されるペロブスカイト型 QD の非常に高い発光効率(90%以上)に着目し、これを蛍光プローブ材料とすることを着想した。しかし、CsPbX₃ は極性有機溶媒や水に触れるとたちまち分解する大きな問題があり、その応用には制限があった。そこで我々は、CsPbX₃ QD を酸化物でコーティングし、耐久性の向上を試みた。シリカ被膜した CsPbX₃ QD は優れた耐久性を示したため、この安定化された CsPbX₃ QD とフォトクロミック(PC)分子を組み合わせることで、光刺激によって蛍光を ON/OFF 制御することを試みた。下図にメカニズムを示す。ここでは、紫外/可視光照射によるジアリールエテン(DAE)の光吸収域の変化を利用した。DAE は紫外線照射によって開環構造(Open-ring)から閉環構造(closed-ring)に変化し、可視光照射により開環構造に戻る優れた PC 分子である。このフォトクロミズムはピコ秒で収率=100%で生じ、繰り返し耐久性は 10,000 回以上に達する。DAE が閉環体として存在する場合、QD の蛍光と DAE の吸収帯がオーバーラップするため、Förster 共鳴エネルギー移動 (Förster resonance energy transfer: FRET) が起こって蛍光が消光され OFF 状態となる。一方、可視光照射によって開環構造に戻った場合、開環型は可視光域に吸収を持たないので消光は生じず、ON 状態となる。高発光性の QD とフォトクロミック DAE 分子とのハイブリッド化によって、耐久性に優れ、10 nm 程度と微細で、可逆かつ高速応答可能な蛍光スイッチング材料が開発できた(Chem. Commun. 55, 8060-8063 (2019).)。

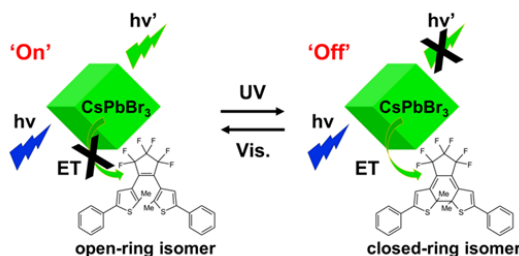


図1 ジアリールエテン(DAE)を用いる量子ドットの発光スイッチング機構

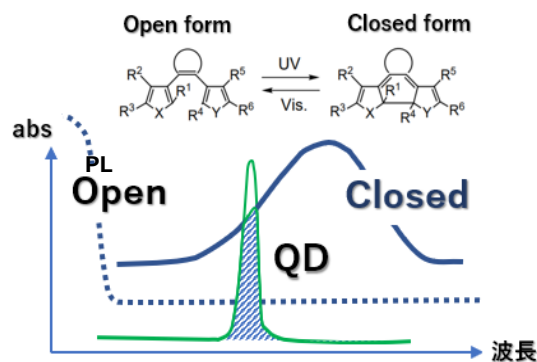


図2 量子ドットの発光スペクトルとジアリールエテンの吸収スペクトル

2. 研究の目的

上記の発光スイッチングにおいては、DAE と QD を溶媒中で単に混合しただけであるが、エネルギー移動が非常に効率的に生じ、消光率は 90%以上となった。ドナーである QD の発光がシャープであり、アクセプターである DAE 閉環体の吸収域がブロードでかつ光吸収率が大きいためと考えられる。他のエネルギー移動の効率を決める要因としては、ドナーとアクセプターの距離も重要であるため、DAE に適切なリンカーを取り付け QD と連結させた複合体(ダイアド(dyad): 2 連結分子)を合成することによって、更なる FRET 効率の向上が見込める。そこで本研究は、DAE にカルボキシル基を導入した誘導体を合成し、これを QD に接続することでより効率的な発光の ON/OFF コントロールの実現を目指した。

3. 研究の方法

CsPbBr₃ 量子ドットは高沸点有機溶媒を用いるホットインジェクション法によって合成した。図 2 (a)に TEM 像を示す。粒径は 10.8 nm で非常に単分散のキュービック形状ナノ結晶が得られた。CsPbBr₃ の結晶構造は、X 線回折(XRD)によって斜方晶と同定された。合成した末端に配位性官能基(カルボキシル基)を有するジアリールエテン (DAE) の分子構造を図 2(b)に示す。この二つを同一溶媒中に混合することで有機無機ハイブリッド粒子を得た。

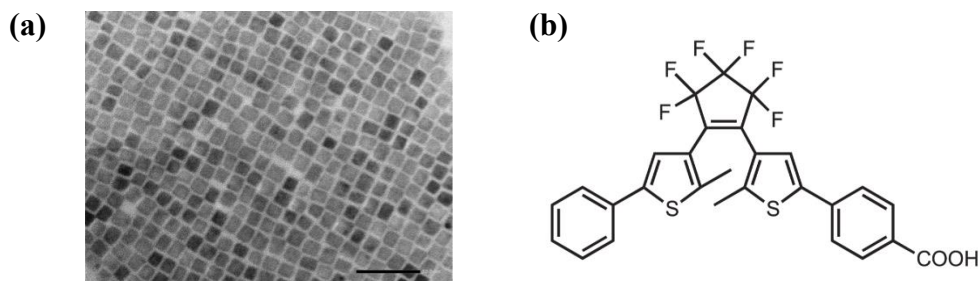


図 3 (a) CsPbBr₃ 量子ドットの TEM 像、(b)合成したジアリールエテン(DAE)の分子構造

4. 研究成果

得られたハイブリッドに紫外光(UV)と可視光(Vis.)を交互に照射し、ナノ結晶の発光強度の変化をモニタリングした。その結果、QD と開環体ジアリールエテンで構成されるハイブリッドは発光 On 状態を示し、これに紫外光を照射すると開環体が閉環体へと異性化され、発光 Off 状態が形成された(図 4 (a))。

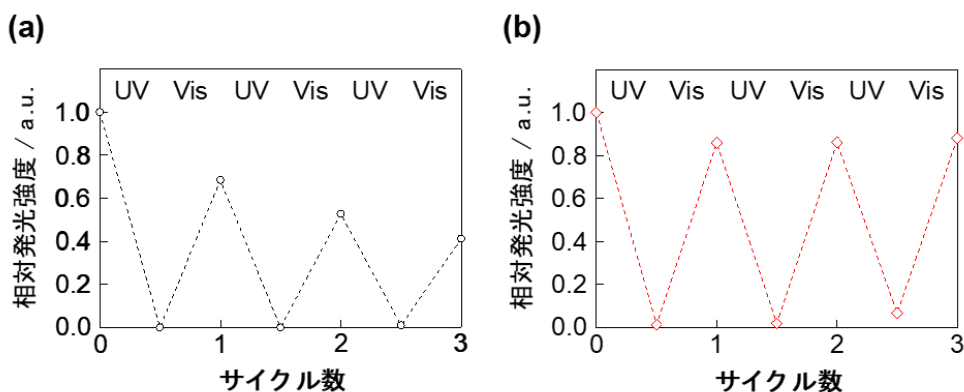


図 4 発光スイッチングサイクル特性 (a) CsPbBr₃ QD-DAE, (b) CsPbBr₃ QD-DAE-TEMPO

発光スイッチング挙動のメカニズムを調べるため、発光 ON および OFF 状態においてフェムト秒ポンプ・プローブ分光測定を行った。CsPbBr₃ QD の過渡吸収スペクトルにおいて、励起子の基底状態のブリーチングは、365 nm のポンプパルスによる励起の 1.5~1200 ps 後、506 nm の波長に現れた。このブリーチングの回復は、Off 状態のハイブリッド (QD-閉環体 DAE) でのみ加速されることがわかった。この挙動は、QD から閉環体への高速な FRET が生じたことを意味する。従って、QD から閉環体 DAE 分子に効率的な FRET が生じた結果、QD の発光が完全に消光されたと結論できる。また、蛍光寿命測定からも同様の消光過程の存在を明らかにできた。しかしながら、スイッチングを繰り返すと徐々に ON 状態の発光強度が減少する挙動が現れた。この現象についても、フェムト秒ポンプ・プローブ分光測定によって精査した。QD-閉環体 DAE 複合体を励起すると、840 nm をピークとする 正の過渡吸収バンドが励起後数 ps で現れ、1200 ps 後もこの過渡吸収バンドは回復しなかった。しかし、閉環体 DAE のみを励起すると、840 nm をピークとするこの過渡吸収バンドは 10 ps 未満で消失した。一方で、この長寿命の過渡吸収バンドは、閉環体 DAE が QD 表面に吸着した場合にのみ出現した。DAE の基底状態には 800 nm 付近に吸収帯がないため、この過渡吸収バンドは FRET ではなく ET (電子移動) によって生じた DAE ラジカル種に由来することが示唆された。DAE ラジカル種の存在は、ON 状態では QD 中に正孔が残留することを示唆しており、反応性の高い正孔が QD 自体と反応し、ON 状態

での発光強度が減少していったと考えられる。

この正孔による QD の劣化を抑えるために、安定な有機フリーラジカルである TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシド) を系内に添加した。その結果、残留した正孔が効率的に捕捉されることでスイッチングサイクル中の ON 状態の発光強度の低下が抑えられることがわかった(図 4(b))。従って、金属ハライドペロブスカイト型量子ドットとフォトクロミックジアリールエテン、さらに TEMPO を組み合わせることで、高い ON/OFF 強度比で複数サイクル安定してスイッチする発光スイッチング材料を創出することができた。

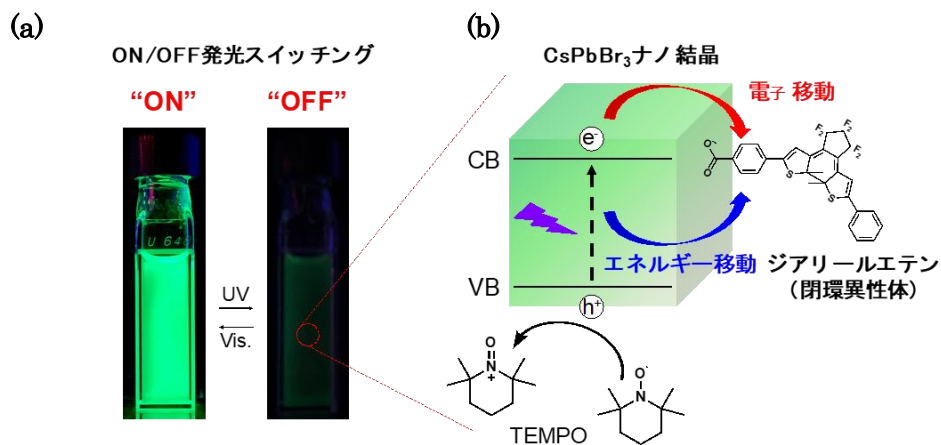


図 5 (a) 発光 ON 状態と OFF 状態における発光のようす, (b) OFF 状態における CsPbBr₃ 量子ドット-ジアリールエテン閉環体間の電子・エネルギー移動の概略図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Pramata Azzah Dyah, Akaishi Yuji, Kodama Naohiro, Mokuge Yui, Kawashima Shimpei, Shimoyoshi Manami, Sairot Chutikan, Nuket Parina, Vas-Umnuay Paravee, Kida Tetsuya	4. 巻 4
2. 論文標題 TiO ₂ -Coated CsPbI ₃ Quantum Dots Coupled with Polyoxometalates for On/Off Fluorescent Photoswitches	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 4103 ~ 4113
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.1c00407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mokhtar Ashkan, Morinaga Ryuki, Akaishi Yuji, Koinuma Michio, Kim Sunnam, Kurihara Seiji, Kida Tetsuya, Fukaminato Tuyoshi	4. 巻 50
2. 論文標題 Luminescence Photoswitching of Colloidal CsPbBr ₃ Nanocrystals by Photochromic Diarylethene Ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1534-1538
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.210254	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mokhtar Ashkan, Morinaga Ryuki, Akaishi Yuji, Shimoyoshi Manami, Kim Sunnam, Kurihara Seiji, Kida Tetsuya, Fukaminato Tuyoshi	4. 巻 2
2. 論文標題 Reversible Luminescence Photoswitching of Colloidal CsPbBr ₃ Nanocrystals Hybridized with a Diarylethene Photoswitch	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 727 ~ 735
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsmaterialslett.0c00131	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akaishi Yuji, Mokhtar Ashkan, Shimoyoshi Manami, Nohara Taiki, Inomata Yusuke, Kosumi Daisuke, Fukaminato Tuyoshi, Kida Tetsuya	4. 巻 18
2. 論文標題 Light Stimulated Luminescence Control of Lead Halide Based Perovskite Nanocrystals Coupled with Photochromic Molecules via Electron and Energy Transfer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2205046 ~ 2205046
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/smll.202205046	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Satoshi、Hayashida Taiki、Iwai Masaru、Inomata Yusuke、Kunitake Masashi、Kida Tetsuya	4. 巻 8
2. 論文標題 Single Crystallization of Cs ₄ PbBr ₆ Perovskite from Supersaturated Organic Solutions Optimized Through Solubility Studies	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 2455 ~ 2461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c06945	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件(うち招待講演 1件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 林田 泰起, 明石 優志, 猪股 雄介, 渡邊 智, 國武 雅司, 木田 徹也
2. 発表標題 ハロゲン化鉛セシウムペロブスカイト単結晶合成と相平衡状態図
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会(オンライン開催)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下吉真実, 植田早紀, 明石優志, Ashkan Mokhtar, 深港豪, 木田徹也
2. 発表標題 クリック反応を用いたCsPbBr ₃ ナノ結晶とフォトクロミック分子のハイブリット化
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会(オンライン開催)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 植田早紀, 下吉真実, 明石優志, 猪俣雄介, 深港豪, 木田徹也
2. 発表標題 クリック反応を用いた半導体ナノ結晶の表面修飾
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会(オンライン開催)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 明石 優志, Ashkan Mokhtar, 野原 大暉, 下吉 真実, 猪股 雄介, 小澄 大輔, 深港 豪, 木田 徹也
2. 発表標題 Forster共鳴エネルギー移動を利用した鉛ハロゲン系ペロブスカイトナノ結晶のON/OFF蛍光スイッチング
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会, オンライン開催(北海道)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下吉真実, 植田早紀, 明石優志, Ashkan Mokhtar, 猪股雄介, 深港豪, 木田徹也
2. 発表標題 クリック反応を利用した量子ドット蛍光体表面改質法の開発
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会, オンライン開催(北海道)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木田 徹也
2. 発表標題 ペロブスカイト量子ドットにおける電子・エネルギー移動と蛍光スイッチング
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会(オンライン開催)(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 明石 優志, Ashkan Mokhtar, 野原 大暉, 小澄 大輔, 深港 豪, 木田 徹也
2. 発表標題 フェムト秒ポンプ・プローブ分光測定を用いたCsPbBr ₃ ナノ結晶/ジリアルエテンハイブリッドの消光メカニズムの解明
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会(オンライン開催)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名	Saki Ueta, Manami Shimoyoshi, Yuji Akaishi, Yusuke Inomata, Armando T. Quitain, Tuyoshi Fukaminato, Tetsuya Kida
2. 発表標題	Development of a Surface Modification Method for Perovskite Nanocrystals via Click Reaction
3. 学会等名	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021,オンライン開催(Honolulu, Hawaii, USA) (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Yuji Akaishi, Ashkan Mokhtar, Taiki Nohara, Manami Shimoyoshi, Armando T. Quitain, Daisuke Kosumi, Tuyoshi Fukaminato, Tetsuya Kida
2. 発表標題	Quenching mechanism of CsPbBr ₃ nanocrystal/diallyl ethene hybrids by femtosecond pump-probe spectroscopy
3. 学会等名	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021,オンライン開催(Honolulu, Hawaii, USA) (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Yuji Akaishi, Manami Shimoyoshi, Ashkan Mokhtar, Tuyoshi Fukaminato, Armando T. Quitain, Tetsuya Kida
2. 発表標題	Photoreversible luminescence switching of CsPbBr ₃ nanocrystals using photochromic diarylethene
3. 学会等名	International Conference on Engineering and Industrial Technology, Pattaya, Thailand (online) 2020年9月 (国際学会)
4. 発表年	2020年

1. 発表者名	Manami Shimoyoshi, Yuji Akaishi, Ashkan Mokhtar, Tuyoshi Fukaminato, Armando T. Quitain, Tetsuya Kida
2. 発表標題	Single particle fluorescence ON/OFF switching of CsPbBr ₃ quantum dotshybridized with photochromic diarylethene
3. 学会等名	International Conference on Engineering and Industrial Technology, Pattaya, Thailand (online) 2020年9月 (国際学会)
4. 発表年	2020年

1. 発表者名 明石 優志, モクタール アシカン, 下吉 真実, 深港 豪, 木田 徹也
2. 発表標題 鉛ハロゲン系ペロブスカイトナノ結晶/フォトクロミック分子ハイブリッドの蛍光スイッチング挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム 2020年9月2日
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 明石 優志, Ashkan Mokhtar, 下吉 真実, 森永 竜樹, 深港 豪, 木田 徹也
2. 発表標題 ジアリールエテンの光異性化を用いたセシウム鉛ハロゲン化物ナノ結晶の発光挙動制御 2020年度応用物理学会九州支部学術講演会
3. 学会等名 2020年度応用物理学会九州支部学術講演会 2020年11月
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 明石 優志, Ashkan Mokhtar, 下吉 真実, 森永 竜樹, 深港 豪, 木田 徹也
2. 発表標題 ジアリールエテンを用いたシリカ被覆ペロブスカイトナノ結晶の発光オン/オフ制御
3. 学会等名 2020年度応用物理学会九州支部学術講演会 2020年11月
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 槿 優衣, Azzah Dyah Pramata, 明石 優志, 木田 徹也
2. 発表標題 半導体ナノ結晶とポリオキソ酸を用いた光エネルギー貯蔵システム
3. 学会等名 2020年度応用物理学会九州支部学術講演会 2020年11月
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下吉真実, 植田早紀, 明石優志, 兒玉尚紘, 川島慎平, Ashkan Mokhtar, 深港豪, 木田徹也
2. 発表標題 クリック反応を用いたペロブスカイト型量子ドットとフォトクロミック分子のハイブリッド化
3. 学会等名 日本セラミックス協会九州支部2020年度秋季研究発表会 2020年11月
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川島慎平, 明石優志, 兒玉尚紘, 深港豪, 木田徹也
2. 発表標題 クリック反応を用いた高耐久性CsPbBr ₃ 量子ドットの合成
3. 学会等名 2020年度応用物理学会九州支部学術講演会 2020年11月
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 明石 優志, Ashkan Mokhtar, 下吉 真実, 森永 竜樹, 深港 豪, 木田 徹也
2. 発表標題 ジアリールエテン誘導体-CsPbBr ₃ ナノ結晶ハイブリッドの発光特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 2021年3月
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	深港 豪 (Fukaminato Tuyoshi) (80380583)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・准教授 (17401)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	猪股 雄介 (Inomata Yusuke) (40824024)	熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・助教 (17401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関