



令和4年12月26日

報道機関 各位

熊本大学

ペロブスカイト型ナノ結晶を基盤とする光スイッチを開発  
～光刺激による On/Off 発光スイッチングを実現～

(ポイント)

- 金属ハライドペロブスカイト型ナノ結晶 ( $\text{CsPbBr}_3$ ) の表面にフォトクロミックジアリールエテン分子を結合させることで、ナノ結晶の蛍光発光を光刺激で可逆的に On/Off スwitch することに成功しました。
- フェムト秒ポンプ・プローブ分光測定によって、Off 状態 (非発光状態) では  $\text{CsPbBr}_3$  ナノ結晶-ジアリールエテン分子間で高速電子・エネルギー移動が生じていることを明らかにしました。
- 本研究で開発した光スイッチは、光刺激によって高い On/Off 強度比で Switch ングできるため、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としての応用が期待できます。

(概要説明)

熊本大学大学院自然科学教育部博士後期課程3年の明石優志大学院生、同大学大学院先端科学研究部の木田徹也教授 (同大学産業ナノマテリアル研究所 兼任)、深港豪准教授および産業ナノマテリアル研究所の小澄大輔准教授らの研究グループは、金属ハライドペロブスカイト型ナノ結晶\*<sup>1</sup> ( $\text{CsPbBr}_3$ ) とフォトクロミック分子\*<sup>2</sup> のジアリールエテンを組み合わせ、紫外/可視光照射を介して  $\text{CsPbBr}_3$  ナノ結晶の発光を On/Off 切替することに成功しました。

ジアリールエテンは、外部からの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 (構造が変化して性質が変わること) します。当研究グループ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 (光吸光度変化) を利用し、 $\text{CsPbBr}_3$  ナノ結晶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ナノ結晶の発光を On/Off スwitch させました。得られたハイブリッドをフェムト秒ポンプ・プローブ分光測定\*<sup>3</sup> を用いて解析した結果、ナノ結晶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、この現象が非発光 (Off) 状態の形成に寄与していることが明らかになりました。一方、 $\text{CsPbBr}_3$  ナノ結晶と開環体で構成されるハイブリッドではこれらの現象が観察されず、高輝度発光 (On) 状態が維持されました。二つ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往き来し、高い On/Off 発光強度比を示しました。同ハイブリッドは、さらに改良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と

して応用できる可能性を秘めており、次世代の光スイッチ材料として期待されます。

本研究成果は、令和4年10月30日にWileyが発行する科学雑誌「Small」にオンライン掲載されました。なお、本研究は日本学術振興会科学研究費助成事業、科学技術振興機構研究成果展開事業および公益財団法人池谷科学技術振興財団の支援を受けて行われました。

## (説明)

### [背景]

光刺激によって発光のOn/Off切り替えが可能な発光スイッチング材料は、細胞や生体組織を観察する超解像光学顕微鏡や光で情報を記録する光メモリなどに応用されており、その用途は多岐にわたります。発光スイッチング材料にはこれまで有機色素が広く用いられてきましたが、耐光性が低いことや発光強度が弱いことなどの課題があります。このような背景から近年、無機ナノ蛍光体を基盤とする発光スイッチング材料の開発が進められています。当研究グループでは、これらの課題を解決するため、波長可変性に富みシャープな発光を示す金属ハライドペロブスカイト型ナノ結晶に着目し、新しい発光スイッチング材料の開発を試みました。

### [研究の内容と成果]

CsPbBr<sub>3</sub>ナノ結晶と末端に配位性官能基(カルボキシル基)をもつジアリールエテン分子をそれぞれ合成し、同一溶媒中に混合することでハイブリッド化させました。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ました。その結果、ナノ結晶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状態が形成されました(図1左)。また、それぞれの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結果、Off状態のハイブリッドでのみナノ結晶から閉環体への高速な電子・エネルギー移動が観察され、これらの現象が消光状態の達成に寄与していることが明らかになりました(図1右)。さらに、電子移動により生じた正孔(電子の欠落部分)が原因でスイッチングサイクル中にOn状態の発光強度が徐々に低下していく様子が観察されました(図2a)。

そこで、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)を系内に添加したところ、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分かりました(図2b)。以上の検討によって、金属ハライドペロブスカイト型ナノ結晶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ました。

## ON/OFF発光スイッチング

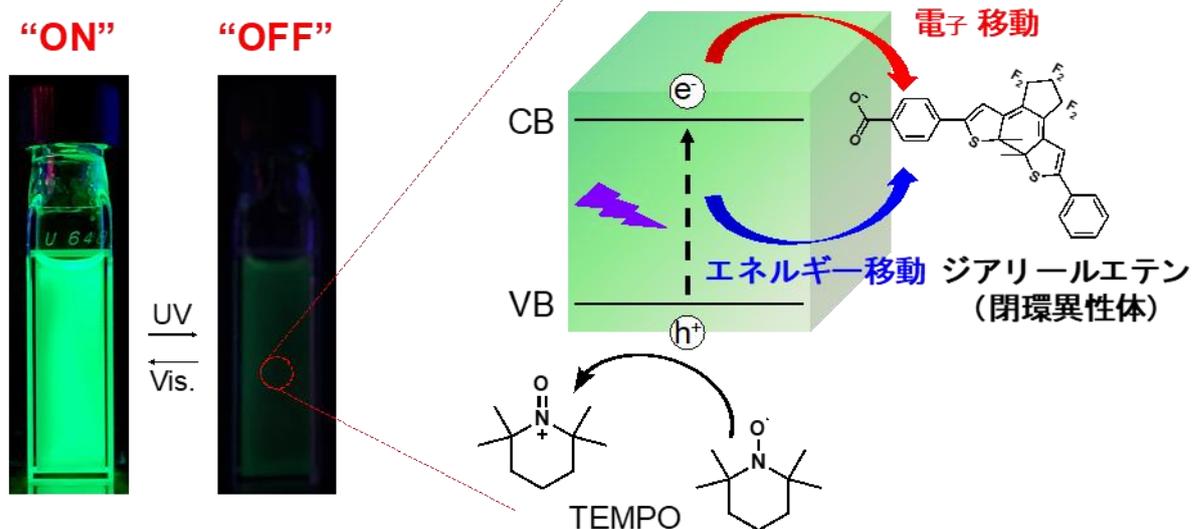


図1 On状態とOff状態におけるサンプルの写真(左)とOff状態におけるナノ結晶-ジアリールエテン閉環体間の電子・エネルギー移動の概略図(右)。Off状態ではナノ結晶内の電子とエネルギーが表面に吸着した閉環体へと移動し、生成した正孔はTEMPOに捕捉される。

## (a) スイッチング特性(TEMPOなし) (b) スイッチング特性(TEMPOあり)

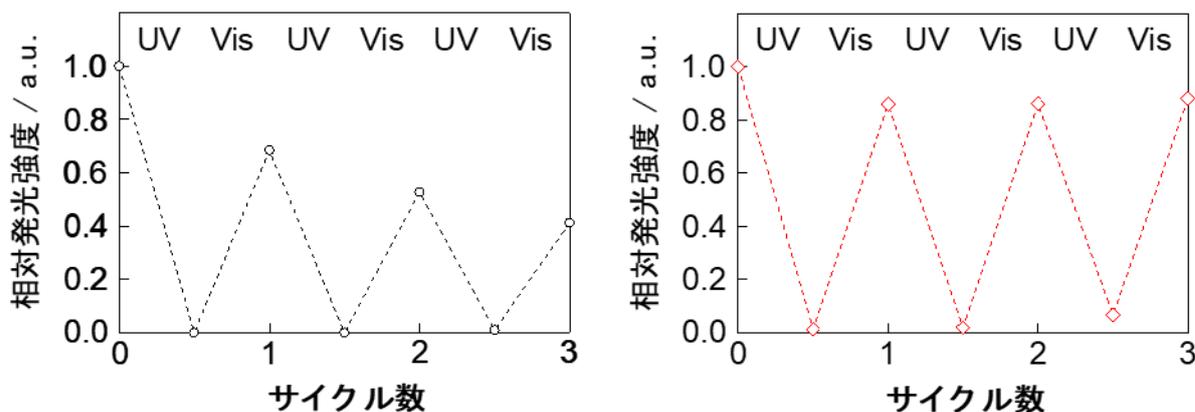


図2 TEMPOを含まないサンプルの発光スイッチング特性(a)とTEMPOを含むサンプルの発光スイッチング特性(b)。TEMPO存在下ではサイクルを繰り返してもOn状態の発光強度が高く維持されていることがわかる。

### [今後の展開]

今回の成果は、CsPbBr<sub>3</sub>ナノ結晶とジアリールエテン、TEMPOを混合した溶液における発光スイッチングおよびそのメカニズム解明に関するものです。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されます。

## [用語解説]

### \*1: 金属ハライドペロブスカイト型ナノ結晶 (CsPbBr<sub>3</sub>)

ABX<sub>3</sub> で示されるペロブスカイト構造をもち、A サイトがセシウムイオンや有機カチオン、B サイトが鉛イオンや錫イオン、X サイトがハロゲンアニオンからなる一辺が約 10 nm のキューブ状結晶。発光の半値幅が狭くて鋭く、色純度と発光量子効率が高いのでディスプレイや照明への応用が期待されている。

### \*2: フォトクロミック分子

異なる吸収スペクトルをもつ 2 つの分子構造を光照射で可逆的に異性化できる分子。2 つの異性体はともに同じ分子量をもつがその化学結合様式が異なるため、色だけでなく屈折率、双極子モーメント、酸化/還元電位、立体構造など様々な分子物性が互いに異なる。

### \*3: フェムト秒ポンプ・プローブ分光測定

数フェムト秒のパルス時間幅をもつ 2 種類のパルス光を活用した時間分解計測の手法。ポンプ光(反応を誘起する光)とプローブ光(反応を観察する光)を時間差でサンプルに照射し、時間間隔を少しずつ変化させながら測定を繰り返すことで物質内の過渡的な超高速現象を精度よく追跡することができる。

## (論文情報)

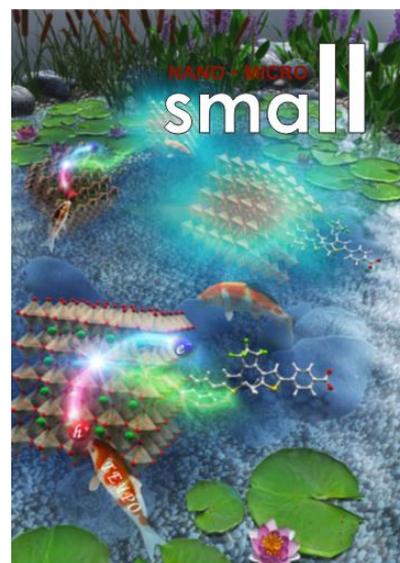
論文名: Light-Stimulated Luminescence Control of Lead Halide-Based Perovskite Nanocrystals Coupled with Photochromic Molecules via Electron and Energy Transfer

著者: Yuji Akaishi, Ashkan Mokhtar, Manami Shimoyoshi, Taiki Nohara, Yusuke Inomata, Daisuke Kosumi\*, Tuyoshi Fukaminato\*, Tetsuya Kida\*

掲載誌: Small

DOI:10.1002/smll.202205046

URL:<https://doi.org/10.1002/smll.202205046>



### 【お問い合わせ先】

熊本大学大学院先端科学研究部

担当: 木田 徹也 教授

電話: 096-342-3664

e-mail: [tetsuya@kumamoto-u.ac.jp](mailto:tetsuya@kumamoto-u.ac.jp)