

遅延・二色発光を示す異性体臭化インジウム単結晶を開発

～将来の発光デバイスやディスプレイへの応用に期待～

ポイント

- ・遅延発光及び二色発光を示す有機-無機ハイブリッド型の臭化インジウム単結晶の開発に成功。
- ・緑色と黄色の発光の起源が異性体のような構造関係にあることを解明。
- ・次世代の発光デバイスやディスプレイへの応用に期待。

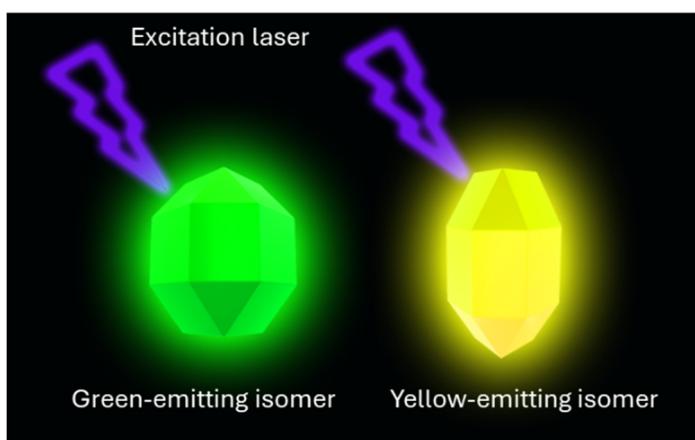
概要

北海道大学電子科学研究所のヴァスティヴァン・ピライ・ビジュ教授と岡本拓也助教らの研究グループは、熊本大学大学院先端科学研究所の高橋仁徳准教授らとともに、遅延発光^{*1}と二色発光^{*2}の両方を示す有機-無機ハイブリッド^{*3}型の臭化インジウム単結晶の開発に成功しました。

発光材料は LED やディスプレイなどに幅広く利用され、発光の色やその持続時間は材料中の電子の動きや原子との相互作用によって決まります。近年、有機-無機ハイブリッド材料、特にハイブリッド金属ハライド^{*4}が注目されています。鉛などの有害な金属を用いた材料の代替として、構造の自由度が高く安全なインジウムのハイブリッド材料への関心が高まっていますが、複数の発光特性を同時に制御する例はまだ十分には報告されていません。

本研究では同じ化学組成を持ちながら異なる結晶構造を示す、いわば異性体^{*5}のような関係にある結晶が、それぞれ緑色及び黄色の発光を示すことを明らかにしました。さらに、時間分解発光測定^{*6}により、緑色発光は速い励起子再結合^{*7}によるものであり、黄色発光は遅れて光る自己束縛^{*8}型の励起子再結合に由来することを明らかにしました。本成果は、原子レベルの構造制御によって発光の色と持続時間を同時に制御できることを示したもので、安全で高機能な次世代の光材料の開発につながると期待されます。

なお、本研究成果は、2026年1月29日（木）に英国王立化学会（Royal Society of Chemistry）の Materials Horizons 誌に早期オンライン公開されました。



緑色及び黄色発光を示し、異性体の
ような関係を持つ有機-無機ハイブ
リッド型臭化インジウム結晶
($(C_{10}H_{22}N_2)_4In_4Br_{20}$) の模式図

【背景】

発光材料は、LED 照明やディスプレイ、医療用の画像装置など私たちの身の回りの様々な製品に使われており、現代の生活を支える重要な材料です。これらの技術の進歩により、より多彩な色で光る材料や光るタイミングを正確にコントロールできる材料などが求められるようになってきました。そのため原子や分子といったごく小さなレベルで発光の原理を理解し、自在に操ることが材料研究の大きな目標の一つとなっています。光の色やどれくらいの時間光り続けるかは、材料の中で電子がどのように動き、周囲の原子とどのように相互作用するかによって決まります。発光材料は、光や電気などのエネルギーを受け取り（励起）、それを目に見える光として放出します。多くの場合、光はすぐに放出されますが、材料によっては少し遅れて光ることもあります。このような遅れて光る性質は、センサーヤ医療画像、正確な時間計測を行う光技術などへの応用が期待されています。

この 20 年ほどで、有機-無機ハイブリッド材料と呼ばれる新しい材料が注目されてきました。中でも、金属元素、ハロゲン元素、有機分子からなるハイブリッド金属ハライドは、化学構造や発光特性を幅広く調整できることから注目されています。さらに、同じ材料成分であっても、異性体のように原子の並び方が少し違うだけで異なる結晶構造になることがあります。このわずかな違いが、光の色や明るさ、そして光る時間に大きな変化をもたらします。そのため、こうした結晶構造の違いを利用することは、機能性の高い発光材料を設計するための有効な方法です。近年では、環境や健康への影響が心配される鉛などの有害金属を含む材料の代わりとして、インジウムのハイブリッド材料への関心が高まっています。インジウム材料は構造の自由度が高く、より安全で持続可能な材料として期待されていますが、複数の発光の性質を同時に制御できる例は、これまで多くありませんでした。

【研究手法・研究成果】

本研究は、有機-無機ハイブリッド材料、インジウム系材料、そして異性体の三つの要素を組み合わせた新しい材料設計を行いました。図 1 に示すように有機分子の 4-piperidinopiperidine と無機塩の臭化インジウムの溶液を 120°C の温度にて調製し、時間をかけて冷却することで結晶を作製しました。その際、この前駆体溶液を冷却する時間変えることで緑色に光る結晶と黄色に光る結晶がそれぞれ得られました。作製した結晶の分子式はどちらも $(C_{10}H_{22}N_2)_4In_4Br_{20}$ を示し、有機分子と $InBr_6$ 八面体及び $InBr_4$ 四面体からなる無機構造体で構成されています。重要な点として、緑色発光を示す結晶と黄色発光を示す結晶とでは $InBr_4$ 四面体の配置がそれぞれ異なることを発見しました（図 2a, b）。緑色発光を示す結晶では八つの頂点共有型及び二つの面共有型 $InBr_6$ 八面体（八面体ネットワーク）内に四つの面共有型 $InBr_4$ 四面体を含む構造を示します。一方、黄色発光を示す結晶では同様の八面体ネットワークの内部に二つの $InBr_4$ 四面体を含む構造を示します。

時間分解発光測定の結果（図 2c, d）、緑色発光を示す結晶では 0 次元のハロゲン化金属⁹ に典型的な励起子再結合に由来する、短い寿命の発光が確認されました。一方、黄色発光を示す結晶では、数百ナノ秒スケールの遅延発光成分と顕著な赤方偏移¹⁰ が観測されました。この挙動は、光吸収によって生成された励起子が、再結合前に結晶格子内の局在状態に自己束縛されることを示唆しています。さらに解析の結果、黄色発光を示す結晶では自己束縛された励起子の再結合に起因する発光の特徴である大きな Huang-Rhys 因子¹¹ と高い活性化エネルギー¹² が確認されました。

このように同一の化学組成及び類似した結晶構造を共有しつつも、原子レベルでのわずかな構造の違いだけで異なる色に光り、光励起をしてから光るまでの時間を制御可能であることを示した点が本研究の大きな特徴です。この成果は、複数の発光の性質を材料の原子配置のわずかな違いを制御する新しい方法を示しており、将来の高機能な光技術の開発に向けた重要な一步となります。

【今後への期待】

本研究で開発した有機-無機ハイブリッド型の臭化インジウム単結晶における遅延発光及び二色発光の発見は、光センシングや時間分解分光における信号対雑音比の向上や、より簡易な構造の白色光源及び色可変 LED の設計、そして光デバイス分野における新しい機能性材料開発に寄与します。

本研究で得られた有機-無機ハイブリッド型の臭化インジウム単結晶の構造及び光物性に関する知見は、多機能なハロゲン化金属材料設計の指針になり得ます。同一の化学組成で異なる結晶構造を持つ異性体というコンセプトを活用することで、より多色な発光や遅延発光、そして強い光と物質の相互作用を示す材料設計が可能になります。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 JP23H01781 の助成を受けたものです。

論文情報

論文名	Isomeric organic-inorganic indium bromide single crystals with delayed and dual colour emission (遅延発光及び二色発光を示す異性体の有機-無機臭化インジウム単結晶)
著者名	Haichao Zhou ¹ 、高橋仁徳 ² 、岡本拓也 ^{1, 3} 、Jianguo Pan ⁴ 、Vasudevanpillai Biju ^{1, 3} (¹ 北海道大学大学院環境科学院、 ² 熊本大学大学院先端科学研究所、 ³ 北海道大学電子科学研究所、 ⁴ 寧波大学材料科学・化学工学学院)
雑誌名	Materials Horizons (材料科学の専門誌)
D O I	10.1039/D5MH02322J
公表日	2026年1月29日 (木) (オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学電子科学研究所 教授 Vasudevan Pillai Biju (うあすでうあんぴらいびじゅ)

TEL 011-706-9417 メール biju@es.hokudai.ac.jp

URL <https://bijulab.main.jp/jp/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

熊本大学総務部総務課広報戦略室 (〒860-8555 熊本市中央区黒髪2丁目39番1号)

TEL 096-342-3271 FAX 096-342-3110 メール sos-koho@jimu.kumamoto-u.ac.jp

【参考図】

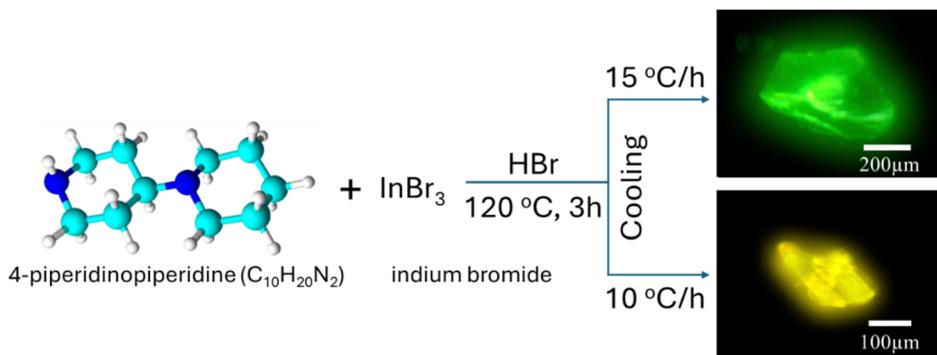


図1. 緑色及び黄色発光を示す $(C_{10}H_{22}N_2)_4In_4Br_{20}$ 結晶の合成スキーム。

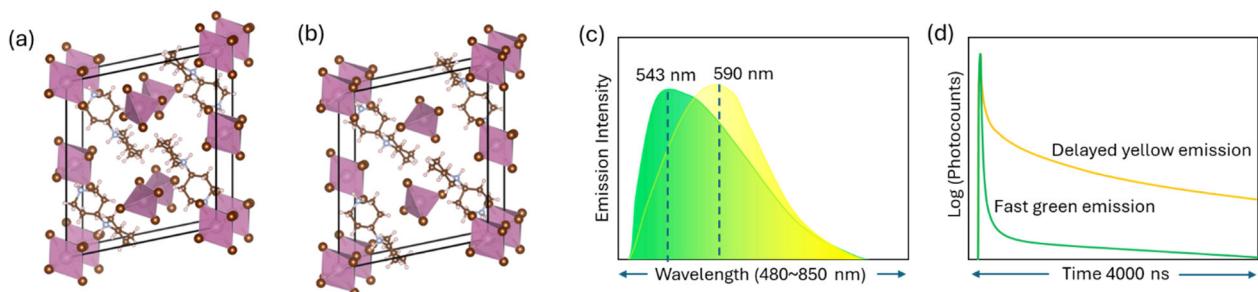


図2. (a) 緑色発光及び (b) 黄色発光を示す結晶の単結晶X線構造解析の結果、(c, d) 緑色発光及び黄色発光異性体の (c) 発光スペクトルと (d) 発光減衰曲線の模式図。

【用語解説】

- *1 遅延発光 … 光励起をしたのち、励起状態が長時間持続したのち励起子再結合によって光が遅れて放出される現象。
- *2 二色発光 (Dual emission) … 同じ化学組成の物質から、構造の違いや外部環境の影響により異なる波長 (色) の発光が同時に観測される現象。
- *3 有機-無機ハイブリッド … 安定で丈夫な無機材料と化学設計の自由度が高い有機分子を組み合わせた材料。
- *4 ハイブリッド金属ハライド … ハロゲン元素 (塩素や臭素など)、金属元素、有機分子からなる有機-無機ハイブリッド材料。
- *5 異性体 … 分子式が同じでありながら化学構造が異なる物質同士のこと。
- *6 時間分解発光測定 … 試料に非常に短い時間 ($\sim 10^{-12}$ 秒程度) だけ光を照射して発光強度の時間変化を測定する手法。
- *7 励起子再結合 … 光励起によって生成された励起子 (電子と正孔) が再び結合する現象。
- *8 自己束縛 … 光励起によって結晶格子が局所的に大きく歪み、励起子が特定の場所に局在する現象。
- *9 0 次元のハロゲン化金属 … ハロゲン元素と金属元素が結合して独立した小さな分子の集団を形成し、結晶内ではその集団同士がつながらず独立して存在する構造。
- *10 赤方偏移 … 発光スペクトルのピークが長波長側 (波長が長くなる方向) にシフトすること。
- *11 Huang-Rhys 因子 … 光励起により分子構造や結晶格子が変形する程度を示す指標。値が大きいほど構造変化が顕著である。
- *12 活性化エネルギー … 自己束縛励起子が光を放出しない励起子再結合過程 (熱による緩和など) に移行するために必要なエネルギー。