

高輝度量子ドットを情報記録単位とする光メモリの開発

熊本大学 大学院先端科学研究部

木田 徹也

1. 研究背景と研究目的

半導体ナノ結晶は量子ドット(QD)と呼ばれ、シャープな発光かつ高い量子収率(50%以上)を有することから、蛍光材料やディスプレイ材料として応用されている。量子ドットの中でも、CsPbX₃(X=Cl, Br, I)の組成で表されるペロブスカイト型 QD が、その極めて高い発光効率(100%)から、近年特に大きく注目されている。

我々は、このペロブスカイト CsPbX₃ QD とフォトクロミック(PC)分子を接合することで、光刺激によって量子ドットの蛍光を ON/OFF 制御できることを見出した[1]。この光スイッチング特性を利用すれば量子ドットは単一のメモリ部位として機能できると予想される。図 1 にその発光スイッチングメカニズムを示す。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、エネルギー移動(energy transfer: ET)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。こ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。量子ドットのサイズは 2~10 nm で制御できるので、記録保持部分としては極めて小さくできる。

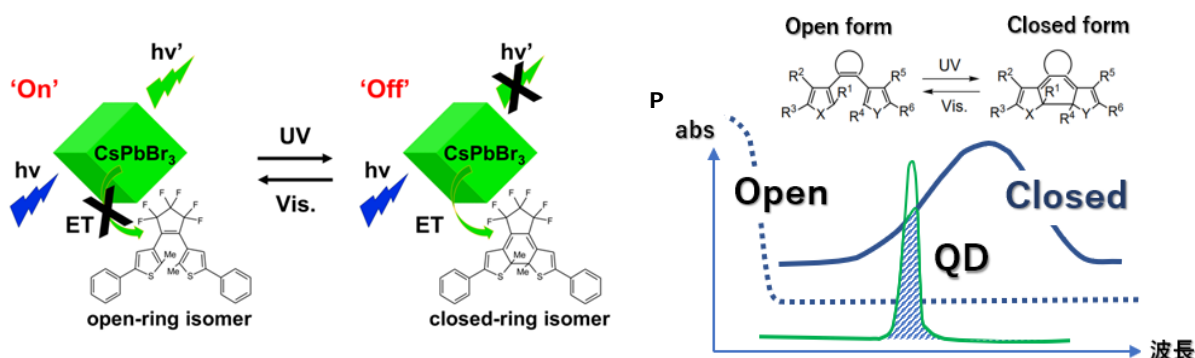


図 1 (左)ジアリールエテン(DAE)を用いる量子ドットの発光スイッチング機構
(右)量子ドットの発光スペクトルとジアリールエテンの吸収スペクトル

しかしながら、発光 ON/OFF スwitching の効率は 80%程度に留まっており、さらに量子ドットの劣化によって ON 状態の発光が徐々に弱まっていくという問題がある。また、光メモリとするためには、固相でスイッチングさせなければならない。そこで本研究では、量子ドットの組成を制御して、サイクル特性に優れた光スイッチング材料の開発を目指した。また、フォトクロミック分子に、スルホベタイン配位子を

取り付けたものを使用した。この配位子は双性イオンであり、1分子内に正電荷と負電荷の両方を持つため、強く量子ドットに結合し、より安定な光スイッチングが期待できる。

2. 実験手法

量子ドットの合成

CsPbX₃ 量子ドットは Imran らが報告した手法を用いた[2]。炭酸セシウム(16 mg)、酢酸鉛(II)三水和物(76 mg)、0.45 mL のオレイン酸、1.0 mL のオレイルアミン、および 5.0 mL のオクタデセンを 25 mL の三口フラスコ中で混合した。混合物をゆっくり攪拌しながら、フラスコ内を油回転真空ポンプによって約 0.7 kPa まで減圧した。続けて真空雰囲気のまま昇温速度 2°C/min で 130°C まで昇温し、1 時間加熱することで水分および大気成分(酸素や二酸化炭素)を除去した。1 時間後、フラスコ内の真空雰囲気をアルゴンガス雰囲気に切り替え、昇温速度 2°C/min で所定の温度(CsPbI₃: 165°C, CsPbBr₃: 170°C, CsPbCl₃: 200°C)まで昇温した。反応温度に達した後、混合物を激しく攪拌し、そこに所定の量のハロゲン化ベンゾイル(ヨウ化ベンゾイル、臭化ベンゾイル: 0.6 mmol, 塩化ベンゾイル: 1.8 mmol)を一気に注入した。注入後すぐに反応混合物を氷水浴中で冷却して反応を停止させた。得られた粗溶液を 10 mL のトルエンで希釈し、4000 rpm で 10 分間遠心分離した。上澄みを取り除いた後、沈殿物を 40 mL のトルエンに再分散させて 10000 rpm で 3 分間遠心分離した。得られた沈殿を取り除き、上澄みを CsPbX₃ 量子ドットトルエン分散液として以降の実験に使用した。

フォトクロミック分子の合成

構造内にチオフェン環を含み片末端に-COOH 基を持つ DAE 1 を、既報にしたがって合成した[3]。図 2 に合成経路を示す。化合物 1 (496 mg, 0.95 mmol)および 4-(Methoxycarbonyl)-phenylboronic acid (209 mg, 1.16 mmol)を THF(18 mL)に溶解させ、そこに 20 wt% Na₂CO₃水溶液(12.5 mL)を加えてアルゴン雰囲気下で攪拌した。得られた溶液に Pd(PPh₃)₄ (0.146 mg, 0.13 mmol)をすばやく加え、アルゴン雰囲気下で終夜加熱環流した。反応物を室温に戻した後、酢酸エチルと塩水で抽出した。集めた有機層に無水 Na₂SO₄を加えて乾燥させ、エバポレーターで減圧濃縮した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(Hexane : CH₂Cl₂ = 1 : 1)によって精製した。その後、ゲルろ過クロマトグラフィーによってさらに精製し、95%の収率で白色粉末の DAE 0 (517 mg, 0.89 mmol)を得た。DAE 0 (245 mg, 0.42 mmol)を 1,4-ジオキサン(8 mL)に溶解させ、2 M NaOH水溶液(8 mL)を加えて室温で攪拌した。DAE0 が全て反応するよう薄層クロマトグラフィーにより反応進行状況をモニターした。混合物を 2N HCl水溶液で酸性化し、生成物を CH₂Cl₂で抽出した後、有機層を飽和 NH₄Cl水溶液と塩水で洗浄した。集めた有機層を無水 Na₂SO₄を加えて乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を除去し、白色粉末の DAE 1 を得た。また、図3に示すスルホベタイン基を有する DAE2 も合成した。

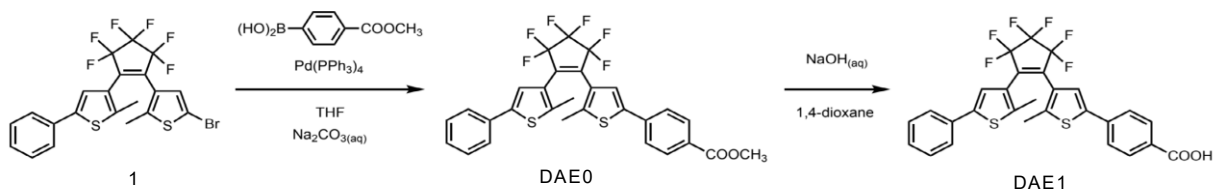


図 2 カルボキシル基を有するジアリールエテン(DAE1)の合成ルート

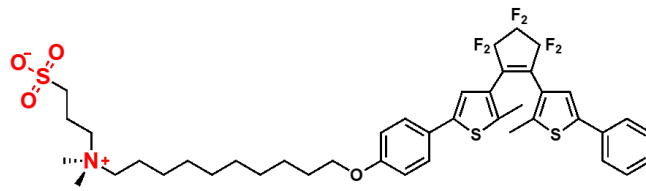


図 3 スルホベタイン配位子を有するジアリールエテン(DAE2)の構造

蛍光スイッチング実験

合成した CsPbX₃ 量子ドットをトルエンに分散し、分散液中の量子ドットの濃度を 7.0 nM とし、これに合成したジアリールエテン粉末を濃度が 12 μM になるように溶解させ、量子ドットとジアリールエテン分子を結合させた。得られたハイブリッド粒子を含む溶液に 365 nm UV-LED 光源(LC-LIV5-4, HAMAMATSU)を 6 分間、白色 LED 光源を 10 分間、それぞれ交互に照射した。用いた UV-LED および白色LED 光源の強度は、それぞれ 1.7、13.0 mWcm⁻² である。紫外光-可視光を繰り返し、系に照射し、光照射後のハイブリッド粒子の PL 発光強度変化を分光蛍光光度計で計測し、光スイッチング特性を評価した。

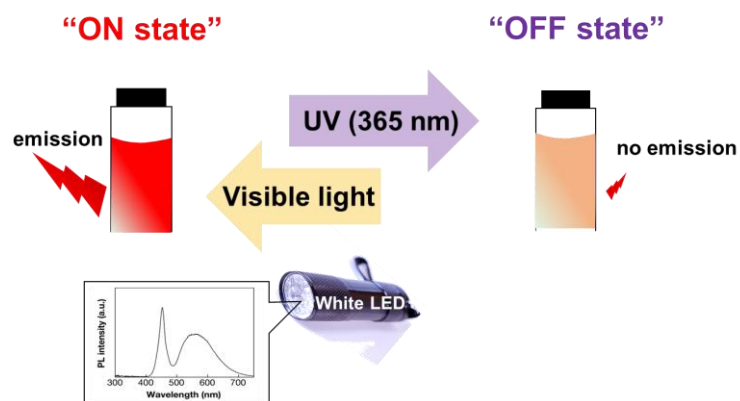


図 4 発光 ON/OFF 実験の手順

3. 実験結果

図 5 には合成した CsPbX₃ 量子ドットの PL 発光スペクトル、UV-vis 吸光スペクトル、TEM 像を示す。CsPbX₃ の組成 X を Cl, Br, I またはそれらを組み合わせることで、多色に発光する量子ドットを合成した。CsPbBr₃ においては非常にシャープな発光が得られた。他組成においても、通常の有機系蛍光体に比べ鋭い発光が観測された。発光の量子効率も全て 50%以上であった。量子ドットのサイズは 10 nm 程度であり、粒子形状とサイズが均一なものを合成することができた。

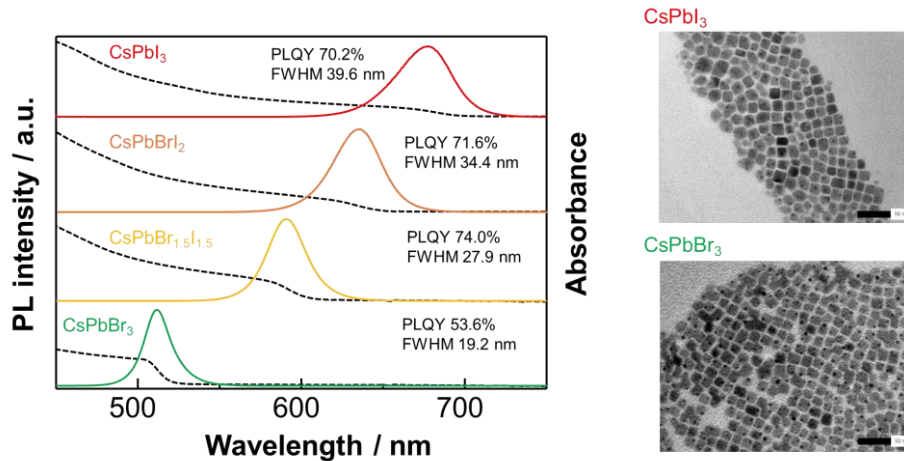


図 5 CsPbX₃ 量子ドットの発光/吸光スペクトルと TEM 像

図 6 に合成した二種類のジアリールエテン (DAE1&2) の構造と開環体および閉環体の UV-vis 吸光スペクトルを示す。カルボキシル基とスルホベタイン基を取り付けたどちらの DAE でも、その閉環体に 500–700 nm の可視光域に吸収ピークが観察され、このピークは紫外光照射によって開環体に異性化された後は消失し、可逆的に吸光度が変化することを確認した。よって、末端配位子の光学特性に与える影響はほとんどないことがわかった。

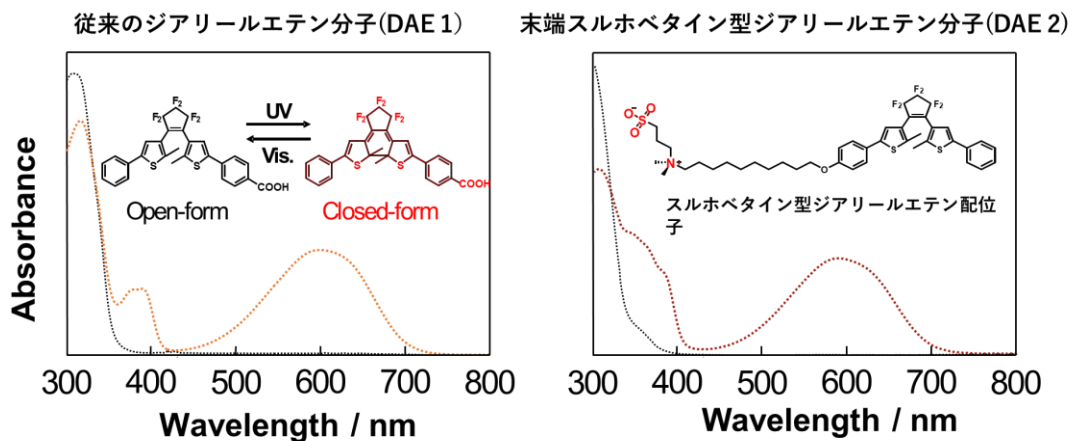


図 6 合成したジアリールエテン分子の構造と可視光照射による吸光スペクトルの変化。黒線が開環体、赤線が閉環体のスペクトル。

図 7 に各種量子ドット (CsPbI_3 , CsPbBrI_2 , $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$, CsPbBr_3) と DAE2 のハイブリッド粒子における、紫外/可視光照射時の蛍光ピーク強度変化を示す。量子ドットの蛍光強度は紫外線を照射することによって、初期の 10%以下に減少した (OFF 状態)。この傾向は全ての量子ドットで共通であった。次に可視光を照射することで蛍光強度は回復した (ON 状態)。しかし、 CsPbBrI_2 , $\text{CsPbBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$, CsPbBr_3 については紫外線と可視光の照射を繰り返すと ON 状態の蛍光強度が減少することがわかった。一方で、 CsPbI_3 を用いた場合は ON 状態の蛍光強度が維持された。

これまでに我々は CsPbBr_3 と DAE1 のハイブリッドにおいては、 CsPbBr_3 から DAE1 の閉環体へ電子移動が生じることを報告している[4]。DAE への電子移動が生じることで、量子ドットに正孔が残され、活性な正孔が量子ドット自体を酸化するため量子ドットの蛍光強度が劣化することをフェムト秒パルスレーザーを用いた過渡吸収分光法によって明らかにした。それに対して、図 7 に示すバンド構造から CsPbI_3 から閉環体の DAE には電子移動が生じにくいことが予想される。従って、 CsPbI_3 の I を徐々に Br に置換していくと、量子ドットの伝導帯 (CB: conduction band) 端の位置が上にシフトし、熱力学的に電子移動が進行し易くなり、ON 状態の発光強度が減少したものと考えられる。

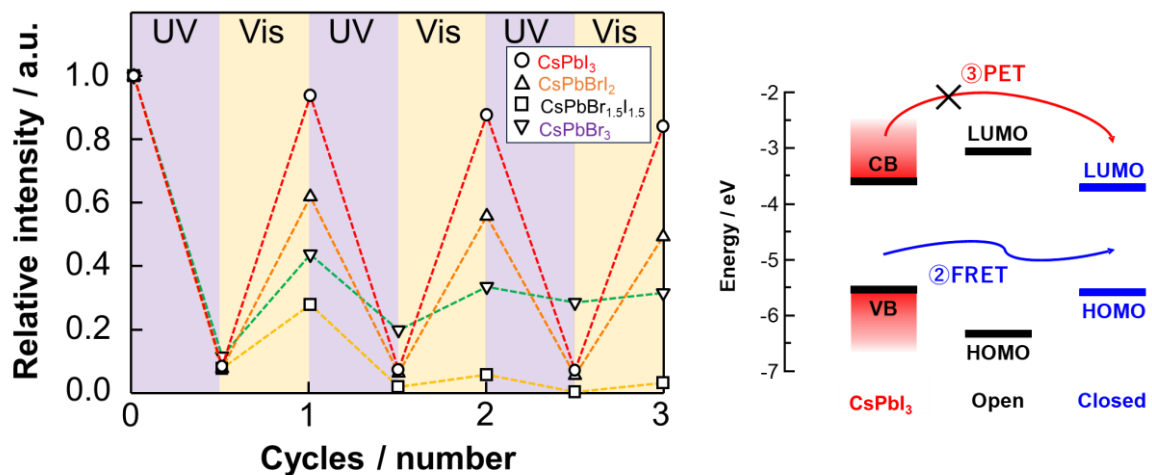


図 7 各種量子ドット/DAE2 ハイブリッドの紫外/可視光照射による PL 強度変化、並びに CsPbI_3 と DAE のエネルギーバンド図

以上の結果から、 CsPbI_3 と DAE2 の組み合わせが、電子移動を抑え効率的なエネルギー移動を達成するのに適していることがわかった。そこで、10 回の紫外/可視光照射による安定性を調べた (図 8)。 CsPbI_3 /DAE2 のナノハイブリッドは優れた発光のスイッチング特性を示し、大きな性能低下が生じないことを確認した。

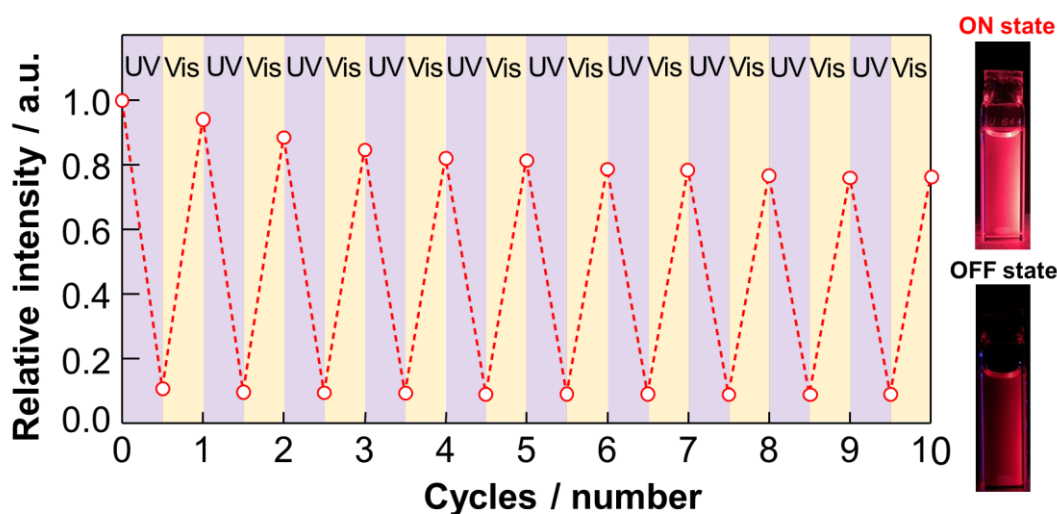


図 8 CsPbI₃ 量子ドット/DAE2 ハイブリッドの繰り返し発光 ON/OFF スwitching 特性

9. まとめ

本研究では、単一粒子光メモリの実現を目的として、安定性の優れた量子ドット/フォトクロミック分子ハイブリッドの開発を行った。その結果、CsPbI₃ 量子ドットとスルホベタイン基を有するジアリールエテン分子 (DAE2) を複合化させたものが、電子移動を抑え効率的なエネルギー移動を達成できることを見出した。CsPbI₃/DAE2 ハイブリッドにおいては、発光の ON/OFF スwitching が紫外/可視光の照射によって可能であり、発光強度の減少が大きく抑えられた。現在、単一粒子状態における可逆的な ON/OFF 蛍光発光挙動の計測を実施中であり、これが達成できれば超解像イメージング技術への応用も期待できる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。フォトクロミック分子の合成について、熊本大学の深港剛教授、モクタール アシカン氏からのご支援に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Y. Akaishi, A. D. Pramata, S. Tominaga, S. Kawashima, T. Fukaminato, T. Kida, Reversible ON/OFF Switching of Photoluminescence from CsPbX₃ Quantum Dots Coated with Silica Using Photochromic Diarylethene, *Chem. Commun.*, 55, 8060-8063 (2019).
- 2) M. Imran, V. Caligiuri, M. Wang, L. Goldoni, M. Prato, R. Krahne, L. De Trizio, L. Manna, Benzoyl Halides as Alternative Precursors for the Colloidal Synthesis of Lead-Based Halide Perovskite Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 2656 (2018).

- 3) M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato, Photochromism of 1,2-Bis(2-methyl-6-nitro-1-benzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene in a Single-Crystalline Phase: Dichroism of the Closed-Ring Form Isomer, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 4871 (2000).
- 4) Y. Akaishi, A. Mokhtar, M. Shimoyoshi, T. Nohara, Y. Inomata, D. Kosumi, T. Fukaminato, T. Kida, Light-Stimulated Luminescence Control of Lead Halide-Based Perovskite Nanocrystals Coupled with Photochromic Molecules via Electron and Energy Transfer, *Small*, 18, 2201046 (2022).