# 無機ナノらせんと無機ナノ発光体を組み合わせて高輝度円偏光発光を実現 一植物育成や太陽光発電のための光変換フィルムに向けた基盤技術として期待一

## 概要

京都大学大学院エネルギー科学研究科 Peizhao LIU 博士課程(ボルドー大学とのダブルディグリー)学生、 岡崎豊 同助教、佐川尚 同教授、CNRS-University of Bordeaux Reiko ODA (小田玲子) Research Director ら の国際共同研究グループは、高輝度発光材料である量子ドットのスパイラル配列構造を作製し、らせんの巻方 向に応じた円偏光発光(CPL)が発現することを明らかにしました。明るさ(光の強度)や色(波長)以外の 光の情報(位相や振動ベクトルの方向)を巧みに制御して作られる円偏光は、右巻きと左巻きという鏡像対称 性(キラリティ)をもつ特徴的な光です。近年では、植物の成長速度や太陽電池の変換効率に対する円偏光照 射効果が報告されており、自然光を円偏光に変換する透明材料への関心が高まっています。本国際共同研究グ ループでは、両研究グループの持ち味を活かし、キラルな無機ナノ材料(silica nanohelix)に量子ドット (CsPbBr<sub>3</sub>ペロブスカイトナノ結晶:PNCs)を複合化させた PNCs-silica nanohelix を作製しました。PNCssilica nanohelix は、固体フィルム状態でのみ PNCs のスパイラル配列構造を形成し、silica nanohelix の巻方 向に応じた CPL を発現することがわかりました。この成果は、植物育成や太陽光発電のための光変換フィル ム開発に向けた基盤技術として期待されます。

本研究成果は、2020年9月3日に、国際学術誌「Nano Letters」にオンライン掲載されました。



## 1. 背景

明るさ(光の強度)や色(波長)以外の光の情報(位相や振動ベクトルの方向)を巧みに制御して作られる 円偏光は、右巻きと左巻きという非対称性(キラリティ)をもつ特徴的な光です。近年では、植物の成長速度 や太陽電池の変換効率に対する円偏光照射効果が報告されており、自然光を円偏光に変換する透明材料への関 心が高まっています。直線偏光板と位相差板からなる既存の円偏光フィルムでは、半分以上の光エネルギーを 損失してしまうため、光エネルギーを効率よく活用するためには原理的な課題があります。一方で、キラリテ ィを有する発光材料の中には、発する光に円偏光成分を含む光を発するものもあり、この特性(円偏光発光) を利用することで、光エネルギーを高効率に円偏光へと変換することが期待できます。

円偏光発光を示す材料を作るためには、①発光強度を大きくする工夫と、②発光材料に非対称性(キラリティ)を持たせる工夫が必要になります。①においては、高輝度発光が期待できる無機発光材料として、量子ドットを用いた研究が盛んに行われています。②においては、非対称性の源(キラル源)として、キラリティを 有する様々な有機分子・分子集合体・高分子などが用いられてきました。有機分子・分子集合体・高分子など を用いる方法では、分子設計や分子集積制御などによって、右巻きと左巻きのキラル源を再現良く作製・制御 することができる点や、高い透明性が確保できる点などの利点があります。それに対して無機系材料は、材料 としての物理的安定性において有機系材料より優れるものの、キラリティの制御や透明性の確保が困難でした。

#### 2. 研究手法・成果

これまで University of Bordeaux 側の研究グループでは、キラルな界面活性剤を水中で会合させることによ り、様々な構造(巻き方向、らせんの周期、リボン幅など)を緻密に制御した有機ナノらせんの作製技術をも っています。また、この有機ナノらせんを鋳型として、無機材料であるシリカへのナノ構造転写技術を確立し ており、silica nanohelix のコロイド化に世界で初めて成功しています。一方、京都大学側の研究グループは、 高輝度発光を示す無機ナノ粒子として、様々な発光波長の量子ドットの作製に取り組んできました。本国際共 同研究プロジェクトでは、両研究グループの持ち味を活かし、キラルな無機ナノ材料と無機ナノ発光材料を組 み合わせた新規な円偏光発光性透明フィルムの開発を試みました。具体的には、キラリティ制御が可能な無機 キラル源である silica nanohelix に、高輝度発光を示す無機発光材料である量子ドット(CsPbBr<sub>3</sub>ペロブスカ イトナノ結晶:PNCs)を複合化させ、得られた複合体(PNCs-silica nanohelix)のコロイド溶液をガラス基 板上で乾燥させる事により、透明性の高い円偏光発光性フィルムを作製しました。右巻きの silica nanohelix を用いた場合は左円偏光発光を、左巻きの silica nanohelix を用いた場合は右円偏光をそれぞれ示すことがわ かり、silica nanohelix を無機キラル源とする選択的円偏光吸収(CD)及び円偏光発光(CPL)の発現に成功 しました。また興味深い事に、コロイド溶液状態では CPL を示さないこと、CPL を示す固体フィルムを溶媒 (トルエン)に浸けると CPL を示さず、再度乾燥させると CPL が復元することがわかりました。この現象に ついて、斜入射小角 X 線散乱法(GISAXS)や透過型電子顕微鏡観察(TEM)を駆使した 3 次元構造評価を行 った結果、固体フィルム中では PNCs の粒子間距離が近く (< 1-2 nm)、silica nanohelix に沿って PNCs が スパイラル配列構造を形成していることがわかりました。一方、コロイド溶液中では PNCs の粒子間距離が比 較的遠く(> 5-6 nm)、スパイラル配列構造を形成していないことがわかりました。また、Coupled Dipole Method (CDM) によるシミュレーションを行ったところ、PNCs の粒子間距離が1 nm から4 nm へと遠く なると CD 信号が 10%以下に低下する結果となり、実験結果を裏付けました。本研究で明らかにした現象は、 物理的安定性の高い無機材料からなる高輝度 CPL 変換材料の開発において、重要な設計指針となることが期 待されます。

## 3. 波及効果、今後の予定

この成果は、植物育成や太陽光発電のための光変換フィルム開発に向けた基盤技術として期待されます。今後は、本システムにおける量子ドットの組成や形状が及ぼす影響を調査し、本システムの汎用化・一般化を目 指します。

## 4. 研究プロジェクトについて

本研究は、以下の支援を受けて行われました。

【研究プロジェクト等】

• France-Japan International Associated Laboratory, Chiral Nanostructures for Photonic Applications (LIA-CNPA)

· Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and Université de Bordeaux

・戦略的パートナーシップ構築支援事業

【その他の研究助成等】

・日本学術振興会海外特別研究員制度(岡崎 豊)

• Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under Germany ´s Excellence Strategy – EXC 2089/1 – 390776260 (e conversion) (Peter Müller-Buschbaum)

· Chinese Scholarship Council (CSC) (Peizhao Liu, Wei Chen)

# <論文タイトルと著者>

- タイトル: Optically Active Perovskite CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals Helically Arranged on Inorganic Silica Nanohelices (無機シリカナノへリックス上でらせん配列された光学活性 CsPbBr<sub>3</sub>ペロブスカイトナノ結晶)
- 著 者: Peizhao Liu, Wei Chen, Yutaka Okazaki, Yann Battie, Lysiane Brocard, Marion Decossas, Emilie Pouget, Peter Müller-Buschbaum, Brice Kauffmann, Shaheen Pathan, Takashi Sagawa,\* and Reiko Oda\*
- 揭 載 誌: Nano Letters DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c02013



図1 (a) 乾燥後の固体フィルム中における PNCs-silica nanohelix の透過型電子顕微鏡写真。(b) 固体フィ ルム中では PNCs の粒子間距離が近く (< 1-2 nm)、silica nanohelix に沿って PNCs がスパイラル配列構造 を形成している様子。(c) PNCs-silica nanohelix の紫外可視吸収スペクトル(下)及び円二色性(CD)スペ クトル(上)。挿入図は、自然光下における PNCs-silica nanohelix フィルムの写真。(d) PNCs-silica nanohelix の蛍光スペクトル(下)及び円偏光発光(CPL)スペクトル(上)。励起光は 365 nm。挿入図は、紫外光下に おける PNCs-silica nanohelix フィルムの写真。右巻きのサンプル(PNCs-R-silica nanohelices) は黒線、左 巻きのサンプル(PNCs-L-silica nanohelices) は赤線で表示。



図2 (a) トルエン中における PNCs-silica nanohelix のクライオ透過型電子顕微鏡写真。(b) コロイド溶液 中では PNCs の粒子間距離が比較的遠く (>5-6 nm)、スパイラル配列構造を形成していない様子。(c) トル エン中の PNCs-silica nanohelix コロイド溶液の紫外可視吸収スペクトル(下)及び円二色性(CD)スペクト ル(上)。挿入図は、自然光下における PNCs-silica nanohelix コロイド溶液の写真。(d) トルエン中の PNCssilica nanohelix コロイド溶液の蛍光スペクトル(下)及び円偏光発光(CPL)スペクトル(上)。励起光は 365 nm。右巻きのサンプル(PNCs-R-silica nanohelices)は黒線、左巻きのサンプル(PNCs-L-silica nanohelices) は赤線で表示。