

ランタニドを用いる植物成長促進・抑制用 LED (CP-OLEDs) 素子の開発

近畿大学 理工学部応用化学科 今井喜胤

Development of Lanthanide-based LED [Circularly Polarized Organic Light-emitting Diodes (CP-OLEDs)] Devices for Plant Growth Promotion and Inhibition

Yoshitane Imai

Faculty of Science and Engineering, Kindai University

光には右回転と左回転の二種類の発光、円偏光発光(Circularly Polarized Luminescence; CPL)が存在し、現在の液晶に多用される直線偏光とは異なる光学特性を有する。この回転する光 CPL は、食物の成長促進あるいは成長抑制作用があると言われている。本研究では、CPL を発する LED [Circularly polarized organic light-emitting diodes (CP-OLEDs)] の作製を指向し、金属ランタニドを用いた新規な円偏光発光(CPL)色素の開発を目的とした。

本研究では、2種類のアキラルな CdS/ZnS コアシェル量子ドットに、固体粉末状態および PMMA フィルムラッピング状態において、1.6 テスラ (T) の外部磁場を印加することにより、左右両回転の磁気円偏光発光(MCPL)を発生させることに成功した。さらに、その MCPL の回転方向は、磁場の印加方向により制御できることも見出した。

続いて、固体粉末状態である3種類のアキラルな無機発光体から、赤・緑・青のフルカラー磁気円偏光発光(MCPL)を、1.6 T の永久磁石を用いて、発生させることに成功した。それら MCPL の異方性因子(g_{MCPL})は、 10^{-3} オーダーであり、MCPL の回転方向は、磁場の印加方向により制御することに成功した。

There are two types of light: right- and left-handed circularly polarized luminescence (CPL), which has different optical properties from the linearly polarized light used in recent liquid crystals. It is known that this CPL has a growth-promoting or growth-inhibiting effect on plant. In this study, we aim to develop novel circularly polarized organic light-emitting diodes (CP-OLEDs) based on metal lanthanides, with the aim of producing LEDs that emit CPL.

In this study, we have succeeded in generating magnetic circularly polarized light (MCPL) with both rotational directions by applying an external magnetic field of 1.6 Tesla (T) to two kinds of achiral CdS/ZnS core-shell quantum dots in the solid powder state and PMMA film-wrapped state. The rotational direction of the MCPL was successfully controlled by the direction of the applied magnetic field.

Then, full-color magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) in red, green, and blue was successfully generated by three inorganic luminescent materials in solid powder state using a 1.6 T permanent magnet without any chiral chemical effects. Their anisotropy factors (g_{MCPL}) are in the order of 10^{-3} , and the direction of MCPL rotation is successfully controlled by the direction of the applied magnetic field.

1. CdS/ZnSコアシェル量子ドットからの鏡面对称磁気円偏光発光(MCPL)

1-1 緒言

有機・有機金属・無機発光体からの高輝度フォトルミネッセンス(PL)は、エレクトロルミネッセンス(EL)、オプトエレクトロニクス、フォトリソグラフィデバイスを実現するための鍵である。そのなかで、近年、回転する光・円偏光発光(CPL)を示すキラルな有機発光体が注目を集めている¹⁻¹⁴⁾。CPL発光体に求められる光学特性は、高い量子収率(Φ_F)と、磁気双極子許容・電気双極子禁止の遷移に起因する高い異方性因子(g_{CPL})である。しかしながら、キラルな有機発光体の最大の欠点は、半値全幅が狭いことや発光体自体の耐候性を高めることが困難なことである。目的とするキラル有機発光体を得るためには、通常、多段階の合成ステップが必要となる。

そのような中、実用的なCPL発光体を実現するためには、可溶性のキラルな無機半導体や、キラルな金属クラスターが候補となる。実際、量子ドット(QD)の表面を化学的に修飾することで、機能的なCPL-QDを作製することができる。しかしながら、QDから目的の右回転および左回転-CPLを得るためには、適切なキラル物質で修飾されたキラル表面が必要、あるいはエナンチオ選択的な合成、分離、精製プロセスが必要であるなど、作製は困難を極める。そこで、分子キラリティや光学分割プロセスを必要とせず、右回転および左回転-CPL機能を備えた無機発光体を得るための簡便なアプローチが強く求められている。

本研究では、 $N \rightarrow S$ (N-up)磁場方向および $S \rightarrow N$ (S-up)磁場方向の1.6テスラ外部磁場を印加することにより、キラル部位を持たないアキラルな2種類の反磁性CdS/ZnSコアシェルQDから初めて鏡面对称の磁気円偏光発光(MCPL)を発生させることに成功した。CdS/ZnSとして、機能化していないQD(CdS/ZnS-1)およびオレイン酸で機能化したQD(CdS/ZnS-2)を用いた。

1-2 実験

1-2-1 材料

CdS/ZnS-1 および CdS/ZnS-2 は、シグマアルドリッチジャパンから購入し、その粒子径は、それぞれ ~ 5 nm および 4.5 nm であった。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)は、富士フィルム和光純薬から購入し、ポリマーフィルムマトリックスとした。

1-2-2 PLおよびMCPL測定

CdS/ZnS QDを含むPMMAフィルムは、QDを含むPMMA(1.0×10^{-2} M)を、Mikasa Opticoat MS-A100装置を用いて、3000rpmでスピニングすることにより作製した。MCPLおよびPLスペクトルは、JASCO PM-491 1.6T永久磁石を備えたJASCO CPL-300分光蛍光光度計を用いて、室温で無偏光の単色光で励起し、散乱角 0° で測定した。MCPLの性能を定量的に解析するために、異方性因子 $g_{MCPL} = (IL-IR)/(IL+IR)/2$ を用いた。ここで、ILとIRは、それぞれ無偏光で励起したときの左回転と右回転のMCPLの強度を示す。

1-3 結果と考察

CdS/ZnS-1発光体は、キラリティを有しないにもかかわらず、固体粉末状態でMCPLを発生させることに成功した(Fig. 1-1a)。光の回転方向(MCPLの符号)は、印加する外

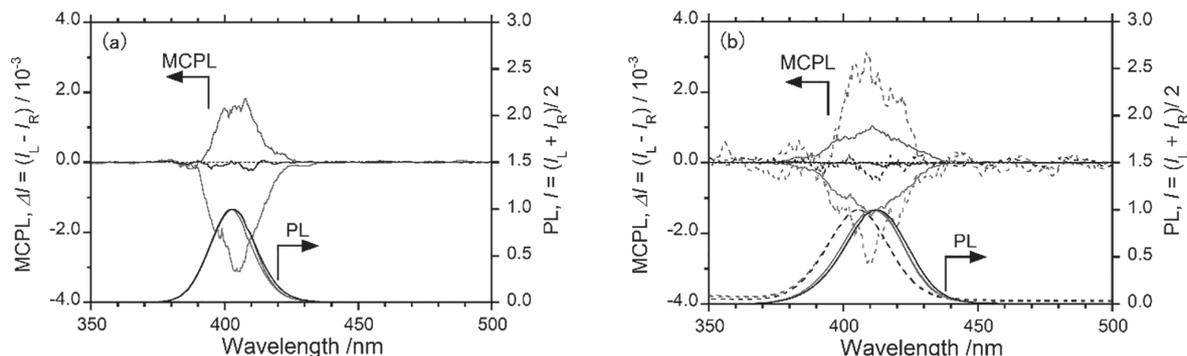


Fig. 1-1. MCPL, CPL, and PL spectra of (a) **CdS/ZnS-1** and (b) **CdS/ZnS-2** excited at 286 nm under N-up (red) and S-up (blue) directions of the Faraday geometries at 1.6 T, and under no magnetic field (black); as a powder (solid lines) and in a PMMA film (dashed lines).¹⁵⁾

Table 1-1. MCPL characteristics of **CdS/ZnS-1** and **CdS/ZnS-2** QDs in the solid state.

QDs	$g_{MCPL} \times 10^{-3}$ (λ_{MCPL} , nm)		Sample Type
	N-up	S-up	
CdS/ZnS-1	-3.0 (406)	+1.6 (404)	Powder
CdS/ZnS-1	no PL	no PL	PMMA
CdS/ZnS-2	-1.3 (411)	+1.3 (411)	Powder
CdS/ZnS-2	-2.6 (409)	+2.9 (409)	PMMA

部磁場の方向 [N → S (N-up) 磁場方向と S → N (S-up) 磁場方向] で制御でき、N-up 配置では (-) -MCPL が、S-up では (+) -MCPL が得られた。この MCPL の波長は 405 nm であった (Table 1-1)。

当然のことながら、磁場を印加しない状態では、**CdS/ZnS-1** からの CPL スペクトルは、観測されなかった。続いて、PMMA フィルムラッピング状態からの MCPL の発現を試みた。残念ながら、PMMA フィルムラッピング状態の **CdS/ZnS-1** からは、MCPL を観測することができなかった。

最後に、オレイン酸で機能化した **CdS/ZnS-2** QD の固体粉末状態および PMMA フィルム状態での MCPL および PL 特性の発現を、**CdS/ZnS-1** と同条件で試みた。Fig. 1-1b に示すように、**CdS/ZnS-2** は、PMMA フィルム状態と固体粉末状態の両方で MCPL を発することに成功した。**CdS/ZnS-1** とは対照的に、**CdS/ZnS-2** では、オレイン酸配位子の存在により、均一に分散した高品質の PMMA フィルムが得られたためと考えられる。固体粉末状態の **CdS/ZnS-2** の MCPL 波長 (411 nm) は、**CdS/ZnS-2** PMMA フィルムの MCPL 波長 (409 nm) と比較して、わずかに長波長シフトが見られた (Table 1-1)。固体粉末および PMMA フィルム状態にかかわらず、N-up 磁場方向と S-up 磁場方向で、ほぼ鏡面对称の MCPL スペクトルが観測され、**CdS/ZnS-2** の MCPL 効率は、 $\pm 10^{-3}$ のオーダーであった (Table 1-1)。**CdS/ZnS-1** 同様、**CdS/ZnS-2** から、磁場を印加していない状態では、CPL を観測することはできなかった。

以上、アキラル CdS/ZnS QD 発光体に外部磁場を印加することにより、固体粉末状態および PMMA フィルム状態において、CPL を発生させることに成功した¹⁵⁾。

2. アキラルな赤-緑-青-無機発光体からの固体磁気円偏光発光(MCPL)

2-1 緒言

有機分子を含まない無機発光材料は、250~450 nm の範囲で EL や PL を示すものが実用化されており、10000 時間を超える長寿命の発光ダイオード(LED)、パルス変調型や連続波型のレーザーなどの光電子デバイスに利用されている。一方、高い異方性因子(g_{CPL})と高い量子収率(Φ_{F})を有し、CPL を示す様々なキラル有機発光体は、円偏光有機 EL や高度セキュリティ塗料への応用が期待されている。 g_{CPL} と Φ_{F} は、トレードオフの関係にあるため、キラルな有機配位子を用いずに、高い g_{CPL} と高い Φ_{F} を示すキラルな無機・金属クラスター型発光体は、ほとんど報告されていない。

最近、私たちは、希薄な溶液状態および固体状態において、ラセミ体の $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{hfa})_3$ および $\text{Tb}^{\text{III}}(\text{hfa})_3$ 発光体(hfa:hexafluoroacetylacetonate)から、1.6Tの外部磁場を、N→S(N-up)方向とS→N(S-up)方向から印加することにより、MCPLが発生することを報告している。

そこで本研究では、分子キラリティを持たないアキラルな無機発光体からの外部磁場印加による、CPLの発生を試みた。無機発光体からの赤(R)、緑(G)、青(B)のマルチCPL発光を実現するため、3種類のEu含有セラミックス発光体を用いた。R色には $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Eu}^{\text{III}}$ (R-IL)、G色には $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}/\text{Eu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ (G-IL)、B色には $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}/\text{Eu}^{\text{II}}$ (B-IL)の3種類のEu含有セラミックスを用いた(Fig. 2-1)。

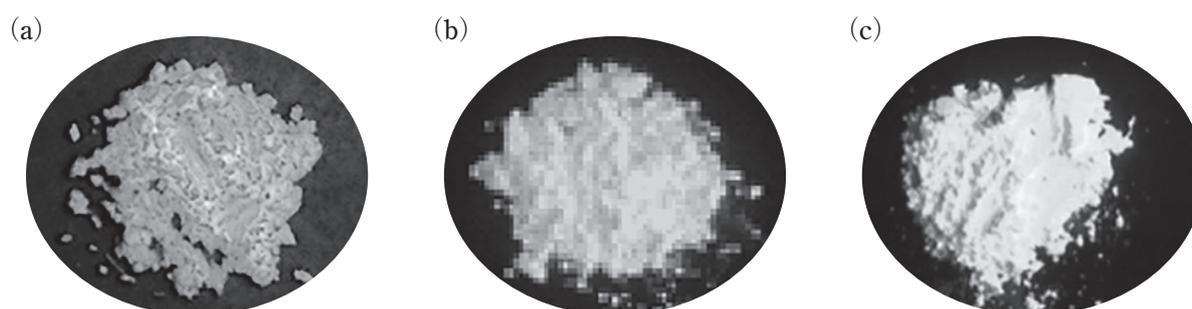


Fig. 2-1. (a) R-IL, (b) G-IL, and (c) B-IL under 365 nm light. Photos: the powder form.¹⁶⁾

2-2 実験

R、G、Bの各色のセラミック発光体は、根本特殊化学株式会社から提供していただいた。MCPLおよびPLスペクトルは、JASCO PM-491 1.6T永久磁石を備えたJASCO CPL-300分光蛍光光度計を用いて、室温で無偏光の単色光で励起し、散乱角 0° で測定した。MCPLの性能を定量的に解析するために、異方性因子 $g_{\text{MCPL}} = (\text{IL} - \text{IR}) / [(\text{IL} + \text{IR}) / 2]$ を用いた。

2-3 結果と考察

固体粉末状態において、セラミック発光体 R-IL、G-IL、B-IL に、1.6TのN-upおよびS-up方向の磁場を印加することにより、MCPLの発生を試みた。その結果、明確なR、G、B色のMCPLスペクトルを発生させることに成功した(Fig. 2-2)。Eu^{III}、Mn^{II}、Eu^{II}の特徴的な遷移に対応するMCPLピークは、それぞれ608/592 nm (Fig. 2-2a)、517 nm (Fig. 2-2b)、441 nm (Fig. 2-2c)に観測された。期待した通り、MCPLの回転方向は、印加する磁場(N-upおよびS-up)の方向により制御することに成功した。今回、外部静磁場として、1.6TのN-upおよびS-up磁場を用いたが、Eu^{II}/Eu^{III}/Mn^{II}をドーピングしたアキラルセラミ

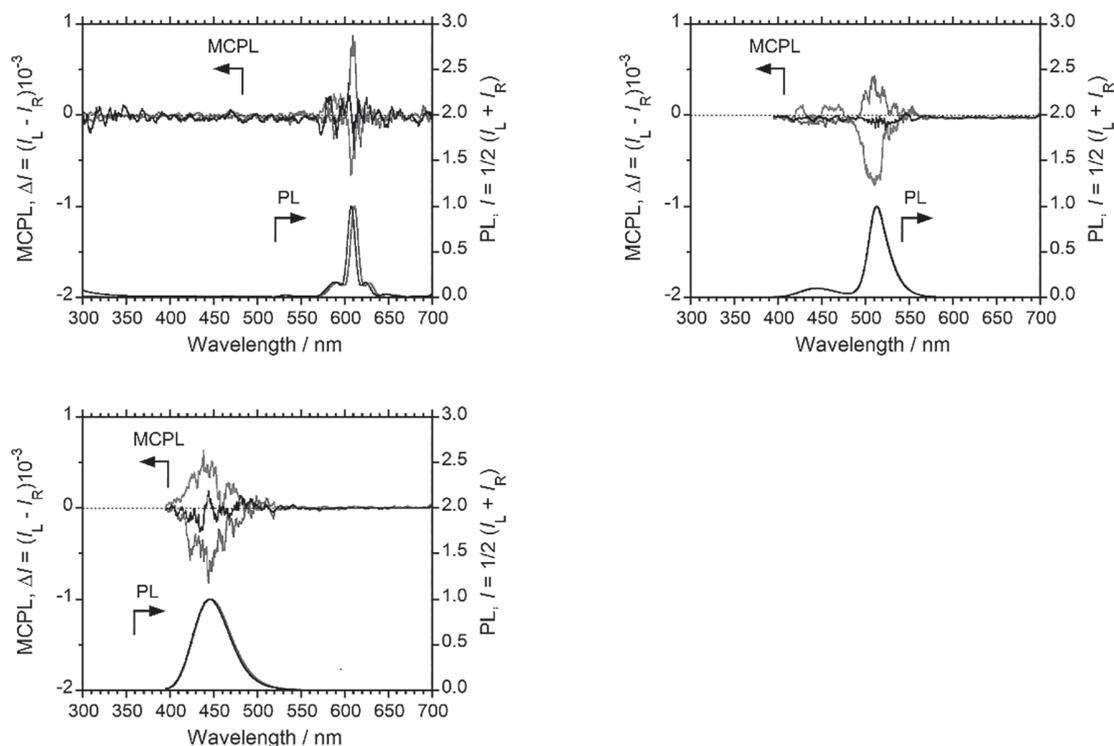


Fig. 2-2. MCPL (upper panel) and PL (lower panel) spectral profiles of (a) **R-IL**, (b) **G-IL**, and (c) **B-IL**. N-up (red lines) and S-up (blue lines) represent the magnetic fields applied to the samples (solid powder form). The excitation wavelengths (λ_{ex}) were 270 nm for **R-IL** and 365 nm for **G-IL** and **B-IL**, respectively.¹⁶⁾

Table 2-1. MCPL characteristics of **R-IL**, **G-IL**, and **B-IL** in their powder forms under the N-up and S-up Faraday geometries at 1.6 T.

	Luminophore	$g_{MCPL} (\lambda_{MCPL} \text{ in nm}) / 10^{-3}$	
		N-up	S-up
R-IL	Y ₂ O ₃ /Eu	-0.92 (607)	+0.98 (609)
G-IL	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ /Eu/Mn	-0.78 (511)	+0.46 (511)
B-IL	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ /Eu	+0.70 (438)	-0.83 (444)

ックス発光体が、RGBのMCPL発光体として十分に機能することが明らかになった。スペクトルを検証したところ、理想的な鏡像MCPLスペクトルからわずかにずれているが、常磁性のEu^{II}/Eu^{III}/Mn^{II}イオンからの零磁場分裂(ZFS)に関係していると考えられる。

Table 2-1に、1.6TのN-upおよびS-up方向の磁場を印加した、固体粉末状態における**R-IL**、**G-IL**、**B-IL**のMCPL特性を示す。興味深いことに、**B-IL**のMCPL符号は、**R-IL**、**G-IL**の符号とは逆であった。**R-IL**、**G-IL**、**B-IL**のMCPL極大波長(λ_{MCPL})に対応するN-up方向での g_{MCPL} 値は、607 nmで -0.92×10^{-3} 、511 nmで -0.78×10^{-3} 、438 nmで $+0.70 \times 10^{-3}$ である。一方、S-up方向では、これらの値はわずかに異なるが、ほぼ鏡面対称となっており、609 nmでは $+0.98 \times 10^{-3}$ 、511 nmでは $+0.46 \times 10^{-3}$ 、444 nmでは -0.83×10^{-3} と、ほぼ鏡面対称となっていた。

以上、Eu^{II}/Eu^{III}/Mn^{II}イオンをドープしたアキラルな無機発光体は、外部磁場を印加す

ることにより、基底状態および励起状態の 3d、4f、5d スピン状態の縮退が失われることにより、MCPL を発生させることを見出した。¹⁶⁾

3. 結論

本研究では、2種類のアキラル反磁性 CdS/ZnS コアシェル量子ドットおよび3種類のアキラル無機セラミックス発光体(赤色発光体の $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Eu}^{\text{III}}$ 、緑色発光体の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}/\text{Eu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ 、青色発光体の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}/\text{Eu}^{\text{II}}$)に、1.6 テスラ (T) の外部磁場を N-up および S-up 方向に印加することにより、固体粉末状態あるいは PMMA フィルムラッピング状態において、異方性因子 10^{-3} オーダーで、左右両回転の MCPL を発生させることに成功した。さらに、MCPL の回転方向が、印加する磁場の方向 (N-up および S-up) を変えるだけで、制御できることも見出した。

今後、これら MCPL 発光体を LED に実装させることにより、CP-OLED の開発が可能であると考えられる。

4. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものであり、感謝申し上げます。

5. 参考文献

- 1) J. E. Field, G. Muller, J. P. Riehl, and D. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11808.
- 2) H. Maeda and Y. Bando, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1967.
- 3) E. M. Sanchez-Carnerero, A. R. Agarrabeitia, F. Moreno, B. L. Maroto, G. Muller, M. J. Ortiz, and S. de la Moya, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 13488.
- 4) J. Kumar, T. Nakashima, and T. Kawai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3445.
- 5) G. Longhi, E. Castiglioni, J. Kosyoubu, G. Mazzeo, and A. Sergio, *Chirality* **2016**, *28*, 696.
- 6) Z. Sun, T. Suenaga, P. Sarkar, S. Sato, M. Kotani, and H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113*, 8109.
- 7) H. Tanaka, Y. Inoue, and T. Mori, *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 386.
- 8) F. Pop, N. Zigon, and N. Avarvari, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8435.
- 9) J.-L. Ma, W. Peng, and C.-H. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15441.
- 10) Y. Ohishi and M. Inouye, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 151232.
- 11) J. Gao, W. Y. Zhang, Z. G. Wu, Y. X. Zheng, and D. W. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4756.
- 12) T. Mori (Ed.), *Circularly Polarized luminescence of Isolated Small Organic Molecules*, Springer, **2020**.
- 13) Y. Imai, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **2020**, *78*, 148.
- 14) Y. Imai, *Symmetry*, **2020**, *12*, 1786.
- 15) Y. Mimura, M. Fujiki, and Y. Imai, *Chem. Phys. Lett.*, **2021**, 138353.
- 16) T. Kimoto, Y. Mimura, M. Fujiki, and Y. Imai, *ChemLett.*, **2021**, DOI: 10.1246/cl.200904.