

I 金属・半導体ナノ粒子の合成と物性

Preparation and Characterization of Nanoparticles

佐藤井一・田島裕之
Sato, S., Tajima, H.

物質のサイズがナノメートルの大きさになると、その電子状態に変化が起こるため、種々の物性量に変化する。このサイズ効果がどのように発現され、物質の形状や化学種に対してどのように依存するのかを調べるため、金属（金・銀など）や無機半導体（シリコン・ゲルマニウムなど）を主な対象としてナノメートルサイズの粒子を作成する様々な技術を開発している。また電気物性や光学物性の観点から各種サイズ効果を詳細に解明すると共に高機能化を目指し、来たるべきナノサイズ素子時代の一翼を担うべく徹視的な物質系の基礎研究を行っている。

II ナノ粒子組織体・分散系の物性

A Study on Nanoparticle Assemblies and Dispersions

佐藤井一
Sato, S.

微小な金属ナノ粒子や半導体粒子を水や有機溶媒に分散すると、液体の種類や粒子の表面状態に応じて分離沈降したり、均一に分散したり、特別な条件下ではナノ粒子結晶（超格子）を生成すると共に、その組織化・分散化の状態に応じてコロイド分散液の色調が変化する。更には、場合によっては光や熱、電場をトリガーにして粒子集合形態が1次元、2次元、3次元へと変化する。このような粒子系の集合構造の変化の原因とその物性を光学的、電気的、磁気的手段を駆使して研究している。特に、ナノ粒子が分散している溶媒の電解質濃度や温度、蒸発速度などを調節しながら気液界面や固体基板上でナノ粒子を一様膜、あるいは2次元超構造体、3次元粒子結晶体に集合させる方法を開発している。

III 有機ナノ・メゾスコピック超分子構造

Nano/Mesoscopic Supramolecular Structures of Organic Aggregates

八尾浩史
Yao, H.

ある種の有機 π 電子系機能色素分子は、自己組織的に規則正しい分子配列を持つ高次会合体（J

会合体・H 会合体)を形成し、その分子間相互作用・電子状態の非局在化を反映した特徴的な分光特性を示すと共に、メゾスコピックサイズの超分子構造を取る。また、積極的なボトムアップの手法によって色素分子をナノ構造化すれば、バルク状態とは異なった相互作用に起因した新たな光学特性(特に発光特性)の発現・サイズ効果も期待できる。我々は、有機分子の高次会合体やそのナノ粒子が有する特徴的なモルフォロジー・超分子的構造・分子配列、更にはそれらと光学機能との相関について、様々なマイクロスコピックな手法(顕微蛍光/偏光観察・原子間力顕微鏡・光散乱・電子顕微鏡など)を駆使して研究を行っている。

IV 不斉ナノ物質の機能性に関する研究

Physicochemical Properties of Chiral Nanomaterials

八尾浩史

Yao, H.

キラルな有機分子で表面保護された金属ナノクラスターの不斉光学応答は、表面配位子と量子サイズ効果が発現する領域にある金属コアの双方の影響を受けるため、通常分子系のものとは著しく異なっている。我々は、金属ナノクラスターのキラル化学の確立とその基礎学理の解明・展開を柱として、立体化学的に系統性を持ったキラル配位子を用いての光学活性金属ナノクラスターの精密合成・表面変換・不斉誘導・電子状態解明を目指し、種々の顕微鏡法や分光法を駆使して研究を行っている。これらの研究は、ナノからサブナノ領域における新しいキラル化学・制御手法を提供するものであると考えている。

V 光 CELIV 法に関する研究

Studies on Photo-CELIV measurements

田島裕之・佐藤井一

Tajima, H., Sato, S.

光 CELIV 法は、サンドイッチ型接合デバイスに光照射で光キャリアを生成し、生じたキャリアを電場で抽出するという実験手法である。この実験は、解析法、実験手法を含めて世界的に注目されているが、われわれは極低温での実験を通して、基礎的な解析手法を確立した。現在この実験手法を有機薄膜太陽電池に適用し、必要に応じて磁場効果を調べて、励起子挙動の解明を目指した研究を進めている。

VI 電荷注入障壁に関する研究

Studies on charge injection barrier using displacing current measurement technique

田島裕之・佐藤井一
Tajima, H., Sato, S.

有機薄膜の電荷注入障壁の決定は、これまで光電子分光あるいは逆光電子分光を用いて行われてきたが、実デバイスを用いて電荷注入障壁を決定する手法を考案した。この手法は、LUMO への電子注入と HOMO へのホール注入の両方を調べることができることに加えて、装置自体も簡易で応用範囲が広いという特色がある。この手法を発展させるために、各種試料に対する実験を行っている。

Ⅶ 有機伝導体および強相関電子系に関する研究 Studies on Organic Conductors and Strongly Correlated Electron System

田島裕之
Tajima, H.

鉄フタロシアニン分子は、分子が持つ4回対称性のために、軌道磁気モーメントの消失が起こっていないという特異的な性質を持つ分子である。この分子からなる有機伝導体においては、巨大負磁気抵抗、自発磁化、異方的磁化率など、各種の異常な磁気電導特性を示す。この物質の物性を調べるための各種実験を現在展開中である。

発表論文 List of Publications

- I-1 S. Sato (招待講演) : Silicon nanomaterials produced from silicon nanocolloids, Energy, Materials & Nanotechnology Meeting on Quantum 2016, Abstract Book pp.14-15 (ブリーケット, タイ, 2016. 4).
- I-2 佐藤井一 : シリコンナノ粒子インク、塗って作る新たなナノシリコン膜, イノベーション・ジャパン 2016, 要旨集 p.67 (展示 Z-23・プレゼン JP-52A2) (東京, 2016. 8).
- I-3 田中一生, 名古屋渉, 田島裕之, 佐藤井一 : 親水性/疎水性 Si ナノ粒子の作製と固体基板上的での Si ナノ構造膜塗布形成, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集 P127 (北海道, 2016.09).
- I-4 名古屋渉, 田中一生, 森木和也, 尾崎神太郎, 長谷川尊之, 田中義人, 田島裕之, 佐藤井一 : シリコンナノコロイドから作製した導電性シリコンナノ構造膜, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集 P127 (北海道, 2016.09).
- I-5 佐藤井一 : シリコンインクから作るシリコンらしくないシリコン膜, 兵庫県立大学・知の交流シンポジウム 2016 (兵庫, 2016.9).
- I-6 S. Sato (招待講演) : Crystal structure alteration of group IV semiconductor nanocrystals, EMN Nanocrystal Meeting 2016, Abstract Book pp.8-9 (西安, 中国, 2016. 10).
- I-7 佐藤井一 : 多孔質シリコン膜形成用ナノ粒子インク, コンバーテック, **526**, 63 - 65 (2017).

- I-8 長谷川尊之, 田中一生, 名古屋渉, 佐藤井一: 導電性シリコンナノ粒子塗布膜のサブピコ秒光励起ダイナミクス, 第 72 回日本物理学会年次大会講演要旨集 19pC-PS-20(大阪, 2017.3).
- II-1 S. Sato, K. Shinogi, : Structure of Silver Nanoparticle Assemblies Grown at Aqueous Suspension Surfaces by Acid Vapor Diffusion, *Nanosci. Technol.* **4**, 1 - 4 (2017).
- III-1 八尾浩史・圓石智基: イオン対電荷移動 (IPCT) 型有機ナノ粒子の作製と光誘起エレクトロクロミズム、第 67 回コロイドおよび界面化学討論会 (旭川、2016. 9)
- III-2 東海林竜也 (大阪市大)・元辻彩香 (大阪市大)・八尾浩史・脇坂優美 (北大)・村越敬 (北大)・坪井泰之 (大阪市大) : プラズモン光ピンセットを用いた蛍光性色素会合体の選択的捕捉の実現、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (新潟、2016. 9)
- III-3 Ayaka Mototsuji (大阪市大), Tatsuya Shoji (大阪市大), Hiroshi Yao, Takahiro Yoshii (大阪市大), Kei Murakoshi (北大), Yasuyuki Tsuboi (大阪市大) : Selective Plasmonic Optical Trapping of Nano-Sized Fluorescence Dye Aggregates, 3rd Optical Manipulation Conference (横浜、2016. 5)
- III-4 Ayaka Mototsuji (大阪市大), Tatsuya Shoji (大阪市大), Hiroshi Yao, Takahiro Yoshii (大阪市大), Kei Murakoshi (北大), Yasuyuki Tsuboi (大阪市大) : Selective Plasmonic Optical Manipulation of Fluorescent Organic Nano sized Carbocyanine Dye Aggregates, 12th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (草津、2016. 6)
- III-5 Tatsuya Shoji (大阪市大), Ayaka Mototsuji (大阪市大), Hiroshi Yao, Andrew Clayton, Saulius Juodkazis (大阪市大), Yasuyuki Tsuboi (大阪市大) : Fluorescence Lifetime Measurements of Cyanine Aggregates on Plasmonic Nanostructures by means of Fluorescence-lifetime Imaging Microscopy、2016 年光化学討論会 (東京、2016. 9)
- III-6 Ayaka Mototsuji (大阪市大), Tatsuya Shoji (大阪市大), Hiroshi Yao, Yumi Wakisaka (北大), Kei Murakoshi (北大), Yasuyuki Tsuboi (大阪市大) : Selective Plasmon-based Optical Trapping in a Mixture Solution of Dye Aggregates, 9th Asian Photochemistry Conference (APC 2016) (シンガポール、2016. 12)
- III-7 Hiroshi Yao, Chiaki Fukui : Size and Morphology Effects on the Fluorescence Properties of π -Conjugated Poly(*p*-phenylene) Polyelectrolyte Nanoparticles Synthesized via Polyion Association, *J. Mater. Chem. C*, **4** (2016) 2945–2953.
- III-8 Hiroshi Yao, Tomohito Funada : Organic Nanoparticles of an Extended π -Conjugated Styryl Dye: Modulation of Fluorescence Peak Energy and Intensity in the Near-Infrared (NIR) Region, *J. Photochem. Photobiol. A*, **330** (2016) 140–149.
- IV-1 Taisuke Shiratsu, Hiroshi Yao : MCD Spectroscopy in Thiolate-Protected Metal Nanoparticles; Detection of Surface Magnetoplasmons and Their Characteristics、Molecular Chirality Asia 2016 (大阪、2016. 4)
- IV-2 Hiroshi Yao, Ryota Kobayashi : Enhanced Optical Activity in Chiral Thiolate-Protected

- Bimetallic AuAg Clusters with Core-Shell Configuration、Molecular Chirality Asia 2016 (大阪、2016. 4)
- IV-3 Hiroshi Yao (招待講演) : Chiral Thiolate-Protected Bimetallic Nanoclusters: Effect of Core-Shell Configurations on their Chiroptical Activity、XXV International Materials Research Congress (カンクン、2016. 8)
- IV-4 白津太助・八尾浩史：銀ナノ粒子・銀ナノプリズムが示す局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の磁気光学応答、第 67 回コロイドおよび界面化学討論会 (旭川、2016. 9)
- IV-5 八尾浩史：キラルチオレート保護 AuAg 二元金属ナノクラスター：コアシェル構造が不斉光学応答に与える影響、第 67 回コロイドおよび界面化学討論会 (旭川、2016. 9)
- IV-6 白津太助・八尾浩史：チオレート保護プラズモニック金属ナノ粒子の磁気光学応答、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 (東京、2016. 11)
- IV-7 Hiroshi Yao : Monolayer-Protected Metal Nanoclusters with Chirality: Synthesis, Size Fractionation, Optical Activity and Asymmetric Transformation, In *Handbook of Nanoparticles: Synthesis, Functionalization and Surface Treatment*, Springer (2016) 191–216.
- IV-8 Hiroshi Yao, Ryota Kobayashi, Yoshiyuki Nonoguchi : Enhanced Chiroptical Activity in Glutathione-Protected Bimetallic (AuAg)₁₈ Nanoclusters with Almost Intact Core–Shell Configuration, *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) 1284–1292.
- IV-9 Hiroshi Yao, Taisuke Shiratsu : Individual and Collective Modes of Surface Magnetoplasmon in Thiolate-Protected Silver Nanoparticles studied by MCD Spectroscopy, *Nanoscale*, **8** (2016) 11264–11274.
- IV-10 Hiroshi Yao, Mana Iwatsu : Water-Soluble Phosphine- Protected Au₁₁ Clusters: Synthesis, Electronic Structure and Chiral Phase-Transfer in a Synergistic Fashion, *Langmuir*, **32** (2016) 3284–3293.
- IV-11 Taisuke Shiratsu, Hiroshi Yao : Magnetic Circular Dichroism (MCD) of Thiolate-Protected Plasmonic Gold Nanoparticles: Separating the Effects of Interband Transitions and Surface Magnetoplasmon Resonance, *J. Nanophoton.*, **10** (2016) 046004.
- IV-12 Hiroshi Yao (Invited) : Chiral Ligand-Protected Gold Nanoclusters: Considering the Optical Activity from a viewpoint of Ligand Dissymmetric Field, *Prog. Nat. Sci. Mater. Inter.*, **26** (2016) 428–439.
- V-1 Y. Mori, S. Sato, H. Tajima: Photo CELIV measurements of ZnPc/C₆₀bulk-heterojunction; ICMM2016 (The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets) (2016, 9 月) (仙台、ポスター発表)
- V-2 森雄一、佐藤井一、田島裕之： ZnPc/C₆₀ バルクヘテロ接合の光 CELIV 測定、分子科学討論会、神戸 (2016、 9 月) (神戸ファッションマート、口頭発表)
- V-3 H. Tajima, Y. Nishioka, S. Sato, T. Suzuki, M. Kimata: Magnetic field effects of photocarrier generation in bulk heterojunctions at low temperature; *Dalton Trans*, **45** (2016), 16616-16623.

- VI-1 佐藤井一, 宮尾文啓, 吉田恵亮, 田島裕之: 変位電流法による金属/半導体界面でのキャリア注入障壁の測定, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 14p-P11-5 (新潟, 2016.09).
- VI-2 中谷比沙希, 安川直人, 佐藤井一, 田島裕之: 変移電流法による高分子有機半導体の電化注入障壁の評価; 分子科学討論会, 神戸 (2016, 9月) (神戸ファッションマート, ポスター発表)
- VI-3 大塚理人, 角屋智史, 山田順一, 佐藤井一, 田島裕之: MIS-CELIV 法によるアセン系有機半導体の電化注入障壁の評価, 分子科学討論会, 神戸 (2016, 9月) (神戸ファッションマート, ポスター発表)
- VI-4 吉田恵亮, 佐藤井一, 田島裕之, 宮尾文啓: 変位電流法によるフタロシアニンの電荷注入障壁測定; 分子科学討論会, 神戸 (2016, 9月) (神戸ファッションマート, ポスター発表)
- VI-5 竹井工貴, 角屋智史, 田島裕之, 山田順一: DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界トランジスタの作成と特性, 神戸 (2016, 9月) (神戸ファッションマート, ポスター発表)
- VI-6 A. Ogino, S. Sato, H. Tajima: Effect of light illumination on barrier height for H₂Pc/Ag junction; The 12th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, 東京 (2016, 10月), (早稲田大学, ポスター発表) .
- VI-7 M. Otsuka, T. Kadoya, S. Sato, J. Yamada, H. Tajima: Estimated charge-injection barriers at the metal/pentacene interface by the displacement current measurement; The 12th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, 東京 (2016, 10月), (早稲田大学, ポスター発表) .
- VI-8 H. Tajima: Determination of charge injection barrier using the displacement current measurement technique; The 12th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, 東京 (2016, 10月), (早稲田大学, 口頭発表) .
- VI-9 大塚理人, 角屋智史, 荻野晃成, 佐藤井一, 横松得滋, 前中一介, 山田順一, 田島裕之: 蓄積電荷法による金属/ペンタセン界面の電荷注入障壁の測定; 応用物理学会, 横浜 (2017, 3月), (パシフィコ横浜, 口頭発表)
- VI-10 H. Tajima, F. Miyao, M. Mizukoshi, S. Sato: Determination of charge injection barrier using the displacement current measurement technique; *Org. Electron.*, 34 (2016) 193-199.
- VI-11 T. Kadoya, M. Otsuka, A. Ogino, S. Sato, T. Yokomatsu, K. Maenaka, J. Yamada, H. Tajima: Estimation of charge-Injection barriers at the metal/Pentacene interface through accumulated charge measurement; *J. Phys. Chem. C*, 121, 2882-2888(2017).
- VII-1 M. Matsuda, G. Yoshida, J. Yamaura, T. Inabe, H. Tajima: Magnetoresistance effect in a conducting molecular crystal consisting of dicyano(phthalocyaninato)manganese(III); *Dalton Trans.*, 46 (2017) 1892-1897.

大学院物質理学研究科

博士前期課程

森 雄一: ZnPc:C60 バルクヘテロ接合型太陽電池の光 CELIV 測定

安川直人: 蓄積電荷測定法によるフタロシアニン薄膜の電荷注入障壁決定

吉田恵亮: 導電性高分子 P3HT 薄膜の電荷注入障壁測定

科学研究費補助金等

文部科学省科学研究費補助金 (平成 27~29 年度) 基盤研究 (C) 課題番号: 15K04593

研究課題 化学合成された非磁性金属ナノ構造体の磁気光学応答: 電子構造・マグネトプラズモン

研究代表者 八尾浩史

文部科学省科学研究費補助金 (平成 27~29 年度) 基盤研究 (C) 課題番号: 15K05994

研究課題 シリコンナノ粒子インクによるプリンタブル多孔質シリコン膜

研究代表者 佐藤井一

文部科学省科学研究費補助金 (平成 27~平成 28 年度) (挑戦的萌芽研究) 15K13682

研究課題 非磁性物質を用いた超高感度磁気センサーの開発

研究代表者 田島裕之