

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750151

研究課題名(和文) 異種金属ドーピング型量子サイズ酸化チタンの創製と量子物性

研究課題名(英文) Creation of Quantum Size Titanium Oxide Doped with Hetero-Metal and Quantum Phenomena

研究代表者

佐藤 宗英 (SATOH NORIFUSA)

独立行政法人物質・材料研究機構・次世代太陽電池センター・研究員

研究者番号：00509961

研究成果の概要(和文)：機能の高密度化のために、原子レベルで制御・混合したヘテロ金属酸化物ナノ粒子の創製法が強く望まれている。精密金属集積型 dendrimer へのヘテロ金属集積法を確立し、これを前駆体とした異種金属ドーピング型量子サイズ酸化チタンへと変換した。Eu をドーピングした場合、原子レベルの凝集抑制により 18% の高ドーピング状態においても高輝度発光が観測された。Fe の場合には Fe コア/Ti シェル構造が得られ、メモリの高密度化に有用な室温界面磁気応答を観測した。

研究成果の概要(英文)：For functions to be highly integrated, a manufacturing process of hetero-metal oxide quantum dots controlled at atomic level is required. We established stepwise hetero-metal assembly in a dendrimer and then, transformed the dendrimer hetero-metal complexes into quantum size titanium oxides doped with hetero-metals. Eu-doped quantum size titanium oxides showed high luminescence in spite of high doping level of 18% because the self-aggregation of Eu is suppressed by the atomic level control. Doping of Fe produces the iron oxide-core/titanium oxide-shell structure exhibiting room temperature interface magnetism expected as a promising way to decrease memory size.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：コロイド・超微粒子

1. 研究開始当初の背景

サイズと形状の制御されたナノ粒子が自己組織化構造を形成することが見出されている。ナノ粒子の合成法として、一般的にはバルク材料の粉碎などによるトップダウン手法では微細化とサイズ制御に限界があり、気相中や基板上、もしくは溶液中における原子や分子からの成長過程

を経たボトムアップ手法が主流である。この成長過程を制御することによって興味あるサイズ領域のナノ粒子が種々得られているが、粒子の成長過程自体が統計熱力学に支配される衝突によるものであるため、粒子サイズには統計的な分布が生じる。得られた粒子をさらに精製・分離・選別を行なうことで単一分子量のナノ粒子やク

ラスターを得ることも可能であるものの、構成元素数に基づいたサイズ選択的合成手法は未だ未開拓である。

多段階放射状錯形成を示す精密金属集積型 dendrimer を開発した。これを前駆体として用いて、Ti 原子数を精密に制御する量子サイズ酸化チタンの合成法を確立した。従来までの強い凝集力により作製不可能であったサブナノの (Ti 原子数 6 ~ 30) の酸化チタンの合成に成功した。この新しい酸化チタンにより初めて量子サイズ効果を確認できた。

2. 研究の目的

従来までの金属の混合は統計分布をもつ。材料科学において、添加元素のナノレベルでの集散状態が機能物性に大きな影響を与えるため、その原子レベルの制御手法が望まれている。

独自の手法を更に進展させ、ドーブ原子数 (配合比) が厳密に制御された異種金属ドーブ型量子サイズ酸化チタンの創製法の確立を目指す。この新手法により従来の常識を打破する高ドーブ量子高輝度発光と量子サイズ室温強磁性の新機能が期待できる。

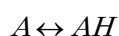
3. 研究の方法

(1) dendrimer の合成

フェニルアゾメチン dendrimer はコンバージェント法に基づき末端から合成した。ベンゾフェノンとメチレンジアニリンの四塩化チタンによる脱水反応、過マンガン酸カリウムによる酸化を行い、第2世代の dendron が合成した。ここで構築されたケトンとメチレンジアニリンを反応を繰り返すことで第四世代の dendron を得た。これをフェニレンジアミンとの脱水反応により、第四世代のフェニルアゾメチン dendrimer を合成した。同定は TOF-MS、SEC により行い単分子の高分子であることを確認した。

(2) 金属集積過程

dendrimer への金属集積過程は、金属塩の滴定実験を UV-vis スペクトルで観察することで明らかにした。溶液中の一つの錯形成の挙動を UV-vis スペクトルで観測する場合、等吸収点が見られる。ここで、ある指示薬 A のプロトンネーションについて考える。



錯形成度 $\alpha=0$ のときの A の濃度を 1 とし、波長 λ nm での吸光度を λ の関数、 $A(\lambda)$ で表すものとする。同様に $\alpha=1$ の AH の

吸光度を $AH(\lambda)$ と表記する。錯形成度 α での全体の吸光度は AH と A の吸光度の和として、 λ と α の関数として表すことができる。

$$Abs.(\lambda, \alpha) = (1 - \alpha)A(\lambda) + \alpha AH(\lambda)$$

この式を α についてまとめると次のようになる。

$$Abs.(\lambda, \alpha) = A(\lambda) - \alpha \{A(\lambda) - AH(\lambda)\}$$

この時、 $A(\lambda_0) - AH(\lambda_0) = 0$ となる λ_0 が存在するとすると、

$$Abs.(\lambda_0, \alpha) = A(\lambda_0) = AH(\lambda_0)$$

となる。すなわち、沈澱や化学反応が生じないひとつの平衡反応のみを考えると、UV-vis スペクトルで変化しない点、等吸収点が存在することを示している。このことから、添加した金属塩の錯形成能力が高い場合には添加した等量と等吸収点のシフトから金属集積過程を明らかにできる。

(3) 量子サイズ酸化物の作製

精密ヘテロ金属集積 dendrimer の分子サイズを考慮した上で、基板上に単分子層以下になるようにキャストをした。乾燥後、化学変換処理することで異種金属ドーブ型量子サイズ酸化チタンを得た。有機物を除去する過程での熱処理では、凝集を防ぐためにサンプルの融点を考慮しなければならない。得られたドットのサイズや物性を評価した。

(4) 量子サイズ酸化物の評価

得られたサンプルの大きさ評価手法は、これまでに確立している。原子間力顕微鏡においては高さ情報、透過型電子顕微鏡平面方向の情報を得ることができ、高さと同径によって議論可能である。

サンプルは基板上に単層以下の密度で存在するため、物性解析には表面分析に特化した表面界面吸収スペクトル、X線光電子分光が適している。半経験有効質量近似法によってサイズとバンドギャップの理論値との比較によりサイズ制御がなされているか判別できる。

加えて、サンプル密度が低いことを考慮し、蛍光の高感度検出と絶対発光量子効率を求めることが可能な積分球により Eu ドーブ型量子サイズ酸化チタンの蛍光特性を評価する。磁化特性は磁気力プローブ顕微鏡で評価した。

4. 研究成果

(1) ヘテロ精密金属集積法の確立

Ti と異種金属 (Fe, Eu) による精密ヘテロ金属集積において、異種金属が Ti よりもより内層へ金属集積されることを、UV-vis スペクトル変化と X 線光電子分光によって確認した。すなわち、スイス酸性度のより高い金属種が内層へと集積され、等吸収点と結合エネルギーは金属種と dendrimer の各層のイミン配位子によって固有値を与えることを明らかにした。

(2) 酸化鉄超微粒子の作製

dendrimer に精密に 6, 14, 30 の Fe 種を集積した前駆体分子を基板上で化学変換することで、1.0, 1.2, 1.5 nm とサイズを原子レベルで制御した酸化鉄微粒子の作製に成功した。得られた量子サイズ酸化鉄のバンドギャップサイズ依存性は独自の半経験的有効質量近似法によって記述できた。このことは、酸化鉄に明確な量子サイズ効果が存在することを示している。

(3) Eu ドープ量子サイズ酸化チタン

ヘテロ金属集積 dendrimer を前駆体として用いることで、ヘテロ酸化物量子ドットの金属組成比の制御に成功した。Eu-Ti 集積 dendrimer から作製したヘテロ酸化物量子ドットでは、Eu からの発光が観測された。発光過程は酸化チタンからのエネルギー移動であり、Eu は酸化チタン量子ドットにドープされていることを示している。加えて、Eu の凝集失活を原子レベルで抑制しており、高密度ドープ (バルク : 3% => 本手法 : 18%) を達成した。この結果は、本手法が元素有効利用に有用であることを示している。

(4) Fe/Ti コアシェル量子サイズ酸化物

Fe-Ti 多核錯体から作製した酸化物量子ドットでは、Fe と Ti の化学変換速度の違いから酸化鉄-酸化チタンのコアシェル構造が得られた。このヘテロ酸化物量子ドットの磁気力顕微鏡による観察で、界面磁化の寄与と考えられる室温磁気応答を観測した。界面磁気異方性は結晶磁気異方性の 10 倍程度といわれ、界面の活用はメモリの高密度化に繋がると期待されている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Emin, S. Singh, S. P. Han, L. Satoh, N. Islam, A. "Colloidal quantum dot solar

cells" *Solar Energy*. *accepted* (2011) 査読有

- ② Cai, J. Satoh, N. Han, L. "Injection Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells within a Two-Band Model" *J. Phys. Chem. C* **115**, 6033–6039 (2011). 査読有
- ③ Cai, J. Satoh, N. Yanagida, M. Han, L. "Successive large perturbation method for the extraction of more accurate equivalent-circuit-parameters in solar cells" *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **19**, 637–643 (2010). 査読有
- ④ Cai, J. Satoh, N. Yanagida, M. Han, L. "Successive large perturbation method for the elimination of initial value dependence in I-V curve fitting" *Rev. Sci. Instrum.*, **80**, 115111 (2009). 査読有
- ⑤ Satoh, N. Yamamoto, K. "Quantum size titanium oxide templated with a π -conjugated dendrimer: crystal structure in the quantum size domain" *Synth. Met.* **159**, 813–816 (2009). 査読有
- ⑥ Satoh, N. Kamikura, K., Yamamoto, K. "Molecular Recognition Using Dendrimer to Deliver Ti-sources into Reverse Micelle-Water Pool." *Chem. Lett.* **38**, 88–89 (2009). 査読有
- ⑦ Satoh, N. Yamamoto, K. "Self-Assembled Monolayers of Metal-Assembling Dendron Thiolate Formed from Dendrimers with a Disulfide Core." *Org. Lett.* **11**, 1729–1732 (2009). 査読有

[学会発表] (計 4 件)

- ①. 佐藤宗英、山元公寿、dendrimer を前駆体とした量子サイズ酸化チタンへの Eu ドープ、第 91 春季日本化学会、平成 23 年 3 月 26 日神奈川大学 横浜キャンパス
- ②. 佐藤宗英、 π 共役 dendrimer と有機デバイスへの応用、高次 π 空間の創発と機能開発 第二回若手研究会、平成 22 年 7 月 15 日、物質・材料研究機構
- ③. 佐藤宗英、加藤太亮、山元公寿、dendrimer を前駆体とした量子サイズ磁性酸化物、日本化学会：第 90 春季年会 (2010)、平成 22 年 3 月 26 日、近畿大学
- ④. 佐藤宗英、精密金属集積型 dendrimer とその応用、高分子学会 関東支部茨城地区若手の会、平成 21 年 10 月 29 日、つくばセミナーハウス

[図書] (計 1 件)

- ①. 佐藤宗英、山元公寿：“金属集積分子カ

プセルを用いた精密クラスター”次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能, CMC 出版社, 204-210 (2009)

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 宗英 (SATOH NORIFUSA)

独立行政法人物質・材料研究機構・次世代
太陽電池センター・研究員

研究者番号：00509961

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし