

平成 22 年 3 月 18 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
研究期間：2007～2009  
課題番号：19510104  
研究課題名 (和文) 形態制御された希土類ナノキューブの会合体形成  
および光機能材料への展開  
研究課題名 (英文) Self-assembly and photonic application of lanthanide nano-cubes  
controlled their size and shape  
研究代表者  
長谷川 靖哉 (HASEGAWA YASUCHIKA)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授  
研究者番号：80324797

## 研究成果の概要 (和文)：

EuS ナノ結晶は光情報通信の光アイソレーターや磁気メモリへの応用が期待される重要な物質である。本研究では、キュービック形状を有する EuS ナノ結晶の合成を行い、その自己会合体 (三次元超格子：SLS) 形成に初めて成功した。さらに、その自己会合体の磁気特性向上が観測された。

## 研究成果の概要 (英文)：

Europium sulfide (EuS) nanocrystals have great potential in such applications as novel photo-isolators for optical fibers and photo-magnetic devices. The cube-shaped EuS nanocrystals are prepared by the thermal reduction of single source precursor, tetra(diethyldithiocarbamate) europium complex with oleylamine as a surface modified reagent. In the present study, three-dimensional Superlattice structures (SLSs) assembled with cube-shaped EuS nanocrystals (NCs) and their remarkable magnetic properties have been successfully observed.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：クラスター・微粒子

## 1. 研究開始当初の背景

EuX は Eu(II) と酸素や硫黄等から構成され

る希土類・磁性半導体である。この EuX は f-d 軌道に基づく光学遷移により、光情報通信のアイソレーターとして現在使用されている Bi:YIG 結晶の数百倍の磁気光学効果（ファラデー回転）を示す。このことから、EuX は未来の情報化社会を担う重要な研究対象とされている。この EuX をナノサイズ化することにより、量子効果発現に伴う磁気光学効果の波長制御および振動子強度増大に伴う特性向上が期待できる。よって、EuX ナノ結晶の合成および光機能材料への展開は新しい光機能物質を創成するための重要な基盤研究と言える。

一般に EuX を合成するためには 1000°C 以上の熱還元反応が必要とされるため、粒子の凝集・焼晶が起り、EuX ナノ結晶を合成することはできない。申請者は「Eu(III)イオンの光還元反応」および「液体アンモニア中における Eu 金属の酸化反応」を駆使することにより、世界に先駆けて EuO ナノ結晶および EuS ナノ結晶の合成に成功した (*Angew. Chem. Int. Ed* (2002), *J. Phys. Chem. B* (2003).)。この EuX はナノ構造に基づく発光量子効率増大、照射下での磁化率向上、大きなファラデー特性（磁気光学特性）を示し、EuX ナノ結晶研究の重要性が明らかとなった。さらに申請者は EuS ナノ結晶の量子効果に基づくファラデー効果波長制御にも成功し (*Chem. Commun.* (2005).)、EuX ナノ結晶の光機能材料としての有用性を示した。

申請者の一連の研究がきっかけとなり、世界的に EuX ナノ結晶の研究に関する関心が高まりつつある。Scholes 等は EuS ナノ結晶の詳細な合成法を報告し (*Chem. Mater.* (2005).)、Stoll 等は EuS ナノ粒子の持つ自発磁化について発表している (*J. Am. Chem. Soc.* (2006).)。このように、EuX ナノ結晶は次世代の磁気光学材料として現在注目されている。

## 2. 研究の目的

EuX ナノ結晶の磁気光学効果を増強させるためには、EuX ナノ結晶の会合体形成を行い、ナノ結晶間の磁氣的相互作用を大きくすることが重要である。従来の EuX ナノ粒子は球状であったため、粒子間の磁氣的相互作用を大きくすることは困難であった。これに対し、キュービック型 EuX ナノ結晶は会合形成を行うことで高い自発磁化と磁氣的相互作用が実現できると考えられる。本研究では、キュービック型 EuS ナノ結晶合成の研究成果を基盤として、サイズおよび形状制御された EuS ナノ結晶キューブの積極的な会合体形成、機能材料評価、およびレーザートラッピングを用いた会合体の任意配列を検討した。

## 3. 研究の方法

(1) キュービック型 EuS ナノ結晶の合成  
ジチオカーバマイト配位子を含む Eu 錯体を合成し、オレイルアミン中 300°C で 6 時間熱還元反応を行うことにより、キュービック型 EuS ナノ結晶を合成した (図 1 参照)。EuS ナノ結晶の精製は遠心分離機を用いて行った。

化合物の同定は、X 線散乱測定 (XRD) および透過型電子顕微鏡測定 (TEM) により評価した。

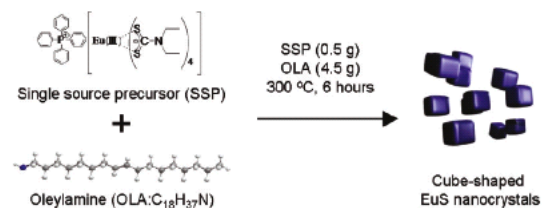


図 1 EuS の合成方法

### (2) EuS 会合体の形成

EuS ナノ結晶をトルエン溶液に分散し、TEM グリッドおよびポリマー薄膜上に堆積させることで、自己会合体を行った。得られたサンプルは TEM および小角 X 線散乱測定により評価した。

### (3) 機能評価

ポリマー薄膜上に作製された EuS ナノ結晶の機能評価を行うため、SQUID による磁化率評価を行った。

### (4) レーザートラッピング実験

得られた EuS ナノ結晶をメタノールに分散することで数百ナノメートルの会合体を形成させ、Nd:YAG レーザーを用いたレーザートラッピングにより、EuS 会合体の任意配列を行った。(図 2)。

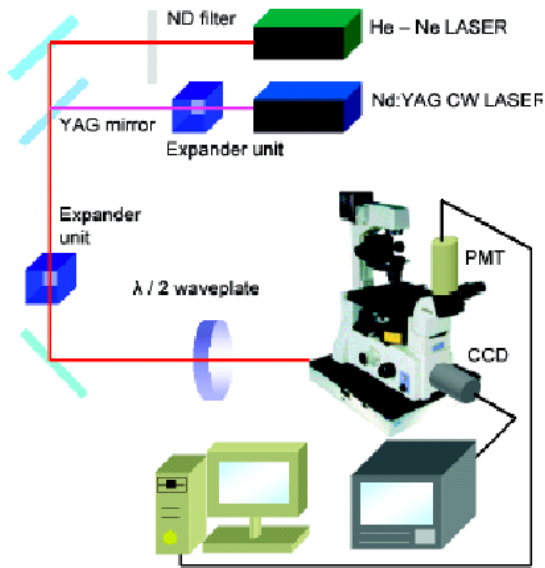


図2 レーザートラッピング装置

#### 4. 研究成果

本合成検討により得られた EuS ナノ結晶の XRD スペクトルを図3に示す。

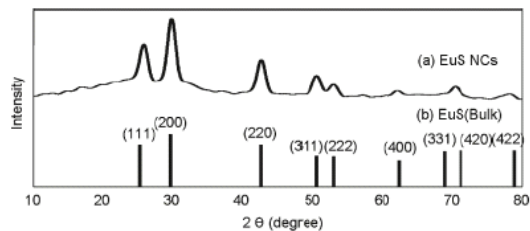


図3 EuS の XRD スペクトル

XRD スペクトルのディフラクションピーク (25.5, 29.8, 42.6, 50.6, 53.1, 62.1, 70.5 °) は EuS の (111), (200), (220), (222), (400), (420), (422) に一致し、(200) のピークのシェラー解析により結晶子サイズは 12nm であることがわかった。得られた EuS ナノ結晶の TEM 観察により得られた結果を図4に示す。

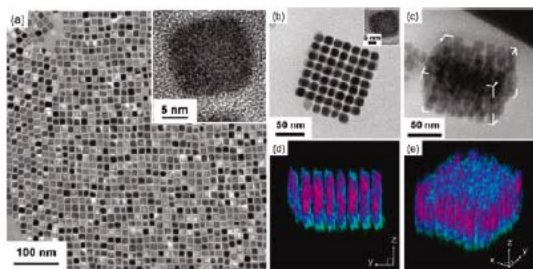


図4 EuS の TEM 画像 (b-d はトモグラフィー測定による画像および解析結果)

EuS ナノ結晶はキュービック状であり、自己会合によって集積体を形成していることが明らかとなった。この自己会合体に関して、三次元的な配列を確認するために TEM を用いたトモグラフィー測定 (-60° から +60° に傾けて画像を取得し、得られた画像を再構築する測定法) を行った。このトモグラフィー測定の結果、キュービック状の EuS は三次元的に集積された自己会合体を形成していることが明らかとなった。

次に、EuS ナノ結晶をトルエン溶液に分散し、TEM グリッドおよびポリマー薄膜上に堆積させることで、巨大な自己会合体を行った。その TEM 観察による測定結果を図5に示す。得られた画像から、キュービック型 EuS ナノ結晶は数 μメートルの大きさを有する巨大な組織体を形成していることが明らかとなった。その電子線回折パターン解析から、超格子構造 (Super lattice structure: SLS) をとっていることがわかった。

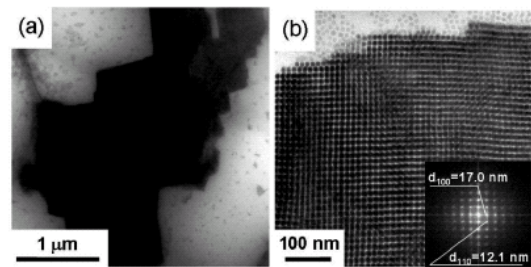


図5 EuS の TEM 画像 (b-d はトモグラフィー測定による画像および解析結果)

さらに、ポリマー薄膜上での会合体形成も試みた。その小角 X 線散乱測定 (SAXS) の結果を図6および図7に示す。

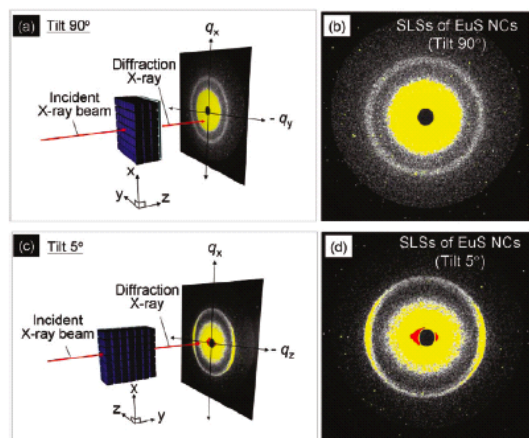


図6 小角 X 線散乱測定

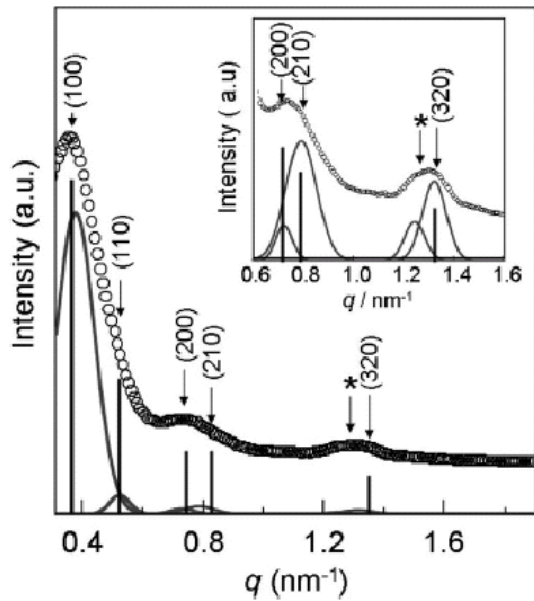


図7 小角X線散乱測定による解析

SAXS 測定の結果、キュービク型 EuS ナノ結晶はポリマー薄膜上においても規則的な集積構造を形成していることがわかった。横方向からの SAXS 測定 (図 5 6 c および d) では回折パターンに異方性が観測され、得られ集積構造は 3 次元的に形成されていることが明らかとなった。

得られた EuS ナノ結晶会合体の磁気特性評価の結果を図 8 に示す。

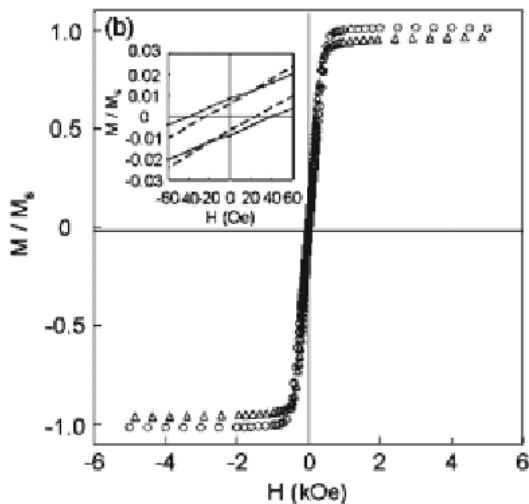


図8 EuS 自己会合体

SQUID による測定の結果、EuS 自己会合体の保持力および残留磁化は通常の EuS ナノ結晶のものに比べて約 2 倍となることが明らかとなった。これは、会合体形成によりキュービク型 EuS ナノ結晶の粒子間における磁気的相互作用のためと考えられる。

最後にメタノール溶液中における EuS ナノ結晶会合体形成と、レーザートラッピングを用

いた会合体の任意配列に関する結果を図 9 および図 10 に示す。

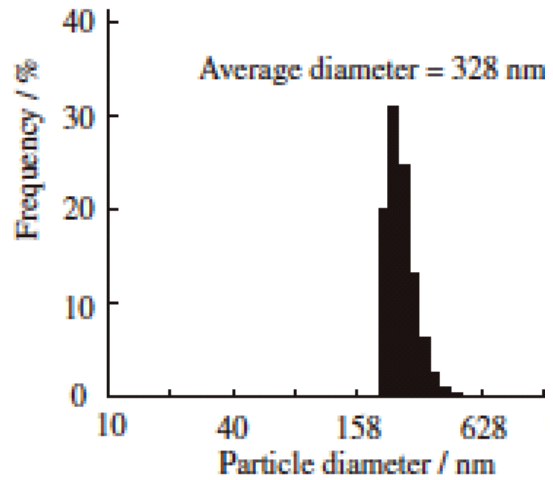


図9 メタノール溶液中における EuS 会合体(DLS による会合体評価)

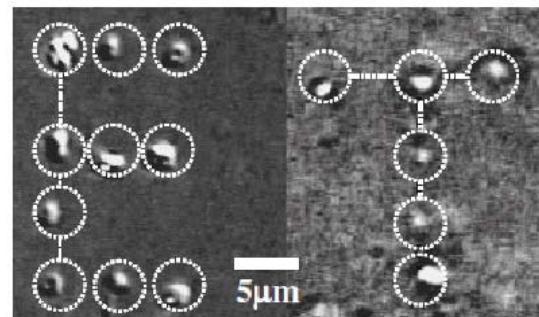


図10 レーザートラッピングによる EuS 会合体の任意配列

キュービク型 EuS ナノ結晶はメタノール溶液中において約 300nm の自己会合体を形成していることが光散乱測定 (DLS) により明らかとなった。さらに、レーザートラッピングを用いた配列実験をおこなうことで、EuS 会合体を任意の位置に固定化・配列することができた。

本研究により、キュービク型 EuS ナノ結晶の自己会合体形成に成功した。さらに、自己会合体形成にともない、EuS ナノ結晶の磁気特性向上が見られた。本研究成果は EuS ナノ結晶を用いた機能材料への展開に関して大きな進展を与えるものと考えられる。

## 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 6 件)

[1] Tanaka, T. Sugiura, T. Kawai and Y. Hasegawa, Three dimension optical

trapping and arrangements of magnetic semiconductor EuS nano-aggregations, *Jpn. J. Appl. Phys.* **11**, L259 (2007). 査読あり

[2] T. Adachi, A. Tanaka, Y. Hasegawa and T. Kawai, Preparation of EuSe nanoparticles from Eu(III) complex containing selenides, *Thin Solid Films*, **516**, 2460 (2008). 査読あり

[3] A. Tanaka, Y. Hasegawa, H. Kamikubo, M. Kataoka and T. Kawai, Self-Aggregation of Magnetic Semiconductor EuS Nanocrystals, *Thin Solid Films*, **518**, 870 (2009). 査読あり

[4] Y. Hasegawa, A. Tanaka, T. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka and T. Kawai, Enhanced Faraday rotation of cube-shaped EuS nanocrystals with a magnetic coercive field, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **1**, 012026, 1-7 (2009).

[51] A. Tanaka, H. Kamikubo, T. Doi, Y. Hinatsu, M. Kataoka, T. Kawai and Y. Hasegawa, Self-assembling Formation and Enhanced Magnetic Properties of Three-dimensional Super-lattice Structures Composed of Cube-shaped EuS nanocrystals, *Chem. Mater.* in press. 査読あり

[2] A. Tanaka, Y. Hasegawa, H. Kamikubo, M. Kataoka and T. Kawai, Self-Aggregation of Magnetic Semiconductor EuS Nanocrystals, *Thin Solid Films*, **518**, 870 (2009). 査読あり

[3] Y. Hasegawa, A. Tanaka, T. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka and T. Kawai, Enhanced Faraday rotation of cube-shaped EuS nanocrystals with a magnetic coercive field, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **1**, 012026, 1-7 (2009). 査読あり

[4] T. Adachi, A. Tanaka, Y. Hasegawa and T. Kawai, Preparation of EuSe nanoparticles from Eu(III) complex containing selenides, *Thin Solid Films*, **516**, 2460 (2008). 査読あり

[65] 長谷川靖哉, 光磁気特性を有する希土類ナノ結晶, *光化学*, **39**, 11 (2008). 査読あり

[6] Tanaka, T. Sugiura, T. Kawai and Y. Hasegawa, Three dimension optical trapping and arrangements of magnetic semiconductor EuS nano-aggregations, *Jpn. J. Appl. Phys.* **11**, L259 (2007). 査読あり

[学会発表] (計5件)

[1] Y. Hasegawa, T. Adachi, A. Tanaka, T. Kawai, Enhanced Magneto-Optical Properties of EuSe nanocrystals, The IUMRS

International Conference in Asia 2008, 2008, Nagoya Japan, **2008**, Abstr. AAP-16.

[2] A. Tanaka, T. Sugiura, Y. Hasegawa and T. Kawai, "Demonstration of Optical Trapping and Arrangements of Constructed by EuS," International Symposium on nanoscience and Photoscience, Nara Japan, **2007**, Abstr. P-06.

[32] A. Tanaka, T. Adachi, Y. Hasegawa, T. Kawai, "Size and Shape-control of Europium selenide nanocrystals", 25<sup>th</sup> Rare Earth Research Conference (RERC08), The University of Alabama, Tuscaloosa, USA **2008**, Abstr. WPS.

[43] A. Tanaka, T. Adachi, Y. Hasegawa and T. Kawai, Magneto-Optical properties of polymer thin films with nano-sized Europium chalcogenides, 18th Iketani Conference, **2008**, Awaji Japan, Abstr. P36.

[54] A. Tanaka, Y. Hasegawa, T. Kawai, Self-Aggregation of Magnetic Semiconductor EuS Nanocrystals in Organic Media, 8th International Conference Nano-Molecular Electronics (ICNME2008), Kobe Portpia Hotel, Hyogo, Japan **2008**, Abstr. PII25.

[5] A. Tanaka, T. Sugiura, Y. Hasegawa and T. Kawai, "Demonstration of Optical Trapping and Arrangements of Constructed by EuS," International Symposium on nanoscience and Photoscience, Nara Japan, **2007**, Abstr. P-06.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長谷川 靖哉 (HASEGAWA YASUCHIKA)  
奈良先端科学技術大学院大学 物質創成  
科学研究科 准教授  
研究者番号 : 80324797