

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 10日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23850002

研究課題名（和文） ナノ磁性半導体を分散させた光機能性ガラスコンポジットの創製

研究課題名（英文） Synthesis of novel glass composite with opto-magnetic nanocrystals

研究代表者

中西 貴之 (NAKANISHI TAKAYUKI)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：30609855

研究成果の概要（和文）：

原子レベルで精密に制御した無機ナノ結晶は特異的な発光や磁気機能を発現することが知られている。本研究では先進的な光磁気機能を有する新物質を設計するために『自由に機能(磁性・発光等)を付活できる酸化ガラス』と、磁性半導体『EuSナノ構造体』とのガラスナノ構造コンポジットを合成し、その相乗効果による複合的な機能の創発と物質合成を行うことを目的に研究を行った。作製されたEuSナノ結晶分散バルクガラスは高出力レーザー用途の光アイソレータ材料としての利用が期待される。

研究成果の概要（英文）：

Nanosized magnetic semiconductor : EuS-crystals show remarkable opto-magnetic properties due to their quantum size effects. In this study, we prepared nano-glass composites with EuS nano-particles, and the compositive properties of surface effects were revealed. This EuS/silica nanoglass composite will be useful for opto-magnetic application as an optical isolator in high-power laser system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：無機化学、ナノ物質

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ファラデー効果、光磁気特性、磁性ナノ結晶、ゾルゲル

1. 研究開始当初の背景

- (1) 硫化ユーロピウム (EuS) は可視光域に大きな光磁気旋光 (ファラデー効果) を示し高出力レーザー用途の光アイソレータ材料として大きな期待が持たれる。
- (2) 特にEuSナノ粒子はそのサイズ効果に起因した特異的な光磁気特性を示すことから実用材料として検討が行われてきたがナノ物質の不安定性および粒子を分散させる樹脂ポリマーの熱的安定性が問題となりその利用を妨げてきた。
- (3) 本研究ではレーザー等の高出力光デバイス利用を考えた材料設計およびナノ物質としての新たな機能化を行うため、熱特性に優れた酸化ガラスとEuSナノ粒子とのコンポジット合成を行い新材料の創製を目指した。
- (4) 特にEuイオンの持つ磁気特性と光との相互作用により誘起される光磁気旋光 (ファラデー効果) の研究例はほとんど無く、本研究で明らかにすることが重要である。

2. 研究の目的

- (1) 本研究では先進的な光磁気機能を有する新物質を設計するために耐久性に優れた酸化ガラスと磁性半導体EuSナノ結晶とのナノガラスコンポジットを合成し、その相乗効果による新機能創発と物質設計を行うことが本研究目的である。
- (2) 優れた耐久性を有するシリカガラス中に不安定なEuSナノ結晶を高分散で導入することで、物質としての安定性向上および無機物質の表面配位効果によるナノ結晶物性への影響を検討する。特にナノ粒子は表面状態が物性に大きく寄与するため、配位するSiO₂の無機骨格によるナノ物性への影響の検討も行う。

3. 研究の方法

- (1) Siアルコキシドを用いたゾルゲル反応によるEuSナノ結晶のガラス封入技術の確立を行った。本実験では特にナノ粒子の配位子置換により良質なガラスバルク体が作製できるか検討を行った。
- (2) エックス線および透過電子顕微鏡を用いた構造解析を行った。また熱安定性の評価を行うため熱物性測定 (DSC、TG-DTA) および電気炉を用いた暴露試験を行った。
- (3) 得られたEuSガラス試料の光磁気特性を検討するためファラデー装置による光磁気旋光スペクトルを測定した。また磁気物性の評価を行うためSQUID等の実験も行った。

4. 研究成果

- (1) 本研究の初期ではナノ結晶を覆う配位子を設計することで無機ガラス源となるSiアルコキシドの表面置換をスムーズに行い、酸・アルカリ触媒を用いず良質なバルクガラスを合成できる条件の検討と最適な配位子の検討を行った。ゾルゲル反応に用いられる酸触媒は表面不安定なナノ粒子を溶解させ分解するため、利用することは困難である。そこで本研究では粒子表面を覆う保護基置換を(オレイルアミン)アミン基から部分的に加水分解させたテトラメチルオルトシリケート (TMOS) に配位子交換後、ガラスコアシェル粒子を形成させて、その後の加水分解による2段階プロセスを得てEuSナノ粒子を分解することなく高分散な状態でガラス中への導入に成功した。

その合成スキームを図1に示す。平均粒子径が約20nmのEuSナノ粒子はこれまで本研究室が確立し用いてきた既報に従い合成を行った。ナノ粒子作製時に配位するアミン基は、粒子表面への配位力が弱く、水酸基を持つ分子などで簡単に表面置換が行える。本研究では、雰囲気制御下でTMOSを添加し、水分調整を行いながら攪拌することで一部のTMOSがEuS表面でSiO₂シェル粒子を形成することがわかっている。その後、条件調整を行いながら加水分解反応と乾燥工程を得て可視光領域に透明なバルク試料を得ることができた。

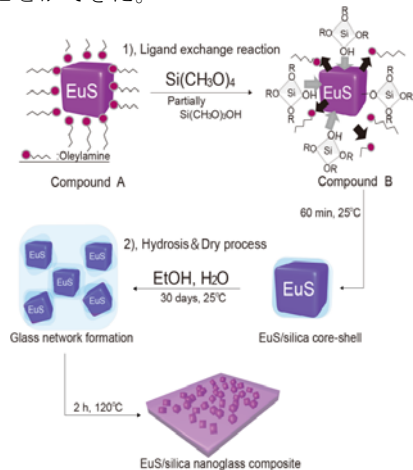


図1 本研究で検討を行ったガラス作製スキーム

(2) 化学的安定性に優れた酸化物ガラス中に、磁性半導体EuSナノ結晶の均一分散させたコンポジット作製を行うことで、その磁気物性の向上および耐熱性向上の検討を行った。図2には実際に合成を行ったEuSシリカガラスコンポジットのXRDおよび透過電子顕微鏡像を示す。X線回折パターンより回折ハローパターンが観測されガラス物質であることがわかる。一方で、EuSナノ結晶の明確な回折パターンも観測され合成されたバルク試料が結晶とガラスのコンポジットであることも明確にわかる。また図3には熱分解温度を調べるために行ったTG-DTA測定結果および耐熱試験後の試料概観(左: 従来のEuS-PMMA樹脂、右: EuSガラスコンポジット)を示す。(a) EuSナノ結晶単体は無機結晶であるため500°C程度の温度でもある程度の耐熱性を有している。一方、ナノ粒子を実用的に利用するためには、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)に分散させて用いられてきた。図3(a)にはEuSナノ結晶をPMMAに分散させた材料の熱分解温度も示す。その熱物性(分解温度)は母体である樹脂材料により決定され約300°C程度である。実際にはこのような樹脂材料を用いた場合、その軟化温度が100°C程度であるため実際の分解温度より低く、デバイスとして形を維持できる耐熱温度は100°C程度と低くなる。図3(b)には150°C程度の温度で行った耐熱試験後の試料概観の写真を示す。EuS-PMMAではその表面形態が崩れているのがわかる。一方で今回作製したEuS-SiO₂はその形態は変化していない。

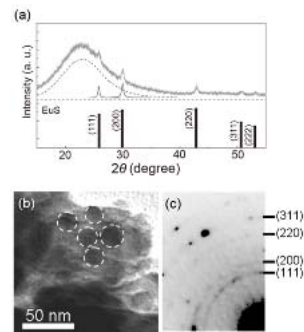


図2 (a) EuS-SiO₂のXRDパターン (b) 透過電子顕微鏡像

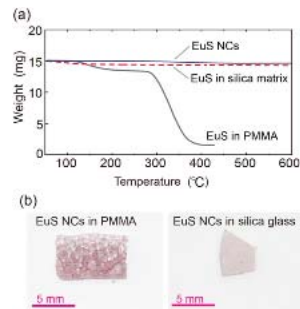


図3 (a) 熱重量変化曲線および (b) 耐熱試験後の概観

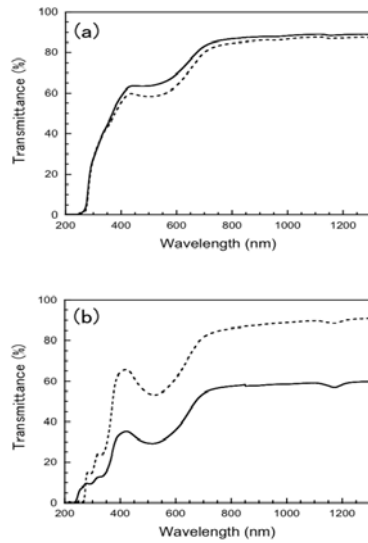


図4 試験前後のEuS-PMMAおよびEuS-SiO₂の拡散透過率

(3) 図4には、150°Cで行った耐熱試験後の実際の拡散透過スペクトルを示す。(a)は合成したEuS-SiO₂ガラスコンポジット、(b)はEuS-PMMAである。ガラスコンポジットがほとんど変化していないのに対し、EuS-PMMAでは透過率が半分以下と大きく下がったことがわかる。この熱的な安定性および透過性は、熱負荷の大きな高出力レーザー用途において、樹脂利用は問題であったが、無機ガラスとのコンポジット作製のアプローチは、材料に十分な耐熱性を持たせることが可能であることがわかった。

(4) 本研究では表面支配的なナノ結晶物性に対し、SiO₂のような無機骨格の配位が、光磁気機能に与える影響についての検討を行った。本試料EuSナノ結晶はSiO₂の強固なガラス骨格で覆われた状態である。EuSの光磁気旋光(ファラデー回転)はユーロピウム2価イオンの4f-5d光学許容遷移により誘起される現象である。

この光学遷移は光励起状態がd軌道であるため、結晶場のような場の影響を直接的に受けることが知られている。図5には、(a)光吸収スペクトルを示し、(b)には縦軸に偏光回転角、横軸を光の波長としたファラデー回転スペクトルを示す。合成したEuS-SiO₂における最大回転角は波長580nmにおいて 1.0×10^{-3} deg. cm⁻¹ Oe⁻¹であった。一方で同一サイズ径のEuSナノ粒子をPMMAに分散させた場合、その最大回転角が得られる波長は620nmで、その回転角は同程度の 1.3×10^{-3} deg. cm⁻¹ Oe⁻¹であり、大幅なブルーシフトが観測された。これは明らかにナノ結晶中のEu²⁺イオンがその配位効果により影響を受けることを示しており、また光磁気旋光ピークを制御できることを明らかにした結果である。このように本研究では、ナノ構造体を覆うフレキシブルな酸化ガラスの構造的を活かし、その表面効果による光磁気物性への影響およびデバイス利用に向けた構造的な安定性を達成したナノガラスコンポジットの合成に成功した。

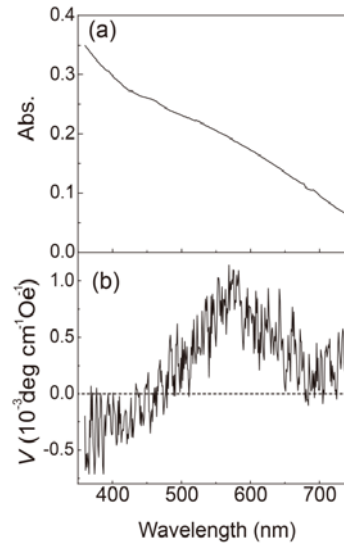


図5 EuS-SiO₂の光吸収およびファラデー回転スペクトル

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2件)

① Takayuki Nakanishi (全7名, 1stオーサー)、Novel Opto-magnetic Silicate Glass with Semiconductor EuS Nanocrystals, Journal of Alloys and Compounds, vol. 562, 2013, pp. 123-127, 10.1016/j.jallcom.2013.02.064

② Takayuki Nakanishi (全9名, 3rdオーサー)、Effective Optical Faraday Rotations of Semiconductor EuS Nanocrystals with Paramagnetic Transition Metal Ions, Journal of the American Chemical Society, 査読有, vol. 135, 2013, pp. 2659-2666, 10.1021/ja3106253

〔学会発表〕 (計8件)

① 中西 貴之、EuSナノガラスハイブリッドの合成とその光磁気特性、2012年光化学討論会、2012年9月12日、東京工業大学(東京都大岡山)

② 中西 貴之、金フラスモンによるEuSナノ結晶の光磁気特性変化、第29回希土類討論会、2012年5月15日、北海道大学(札幌市)

③ 中西 貴之、遷移金属イオン導入によるEuSの光磁気機能性向上、第28回ライラックセミナー、2012年6月18日、おこはち山荘(北海道小樽市)

④ 中西 貴之、EuS nano-assemblies linked with photo-functional naphthalenedithiols, KJF International Conference on organic Materials for Electronics and Photonics, 2012年8月29日、東北大学(仙台市)

⑤ 中西 貴之、EuSナノ結晶添加ガラスの合成とその光磁気特性、第53回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、2012年10月25日、北海道大学(札幌市)

⑥中西 貴之、遷移金属ドーブしたEuSナノ結晶の磁気光学特性、化学系学協会北海道支部2012年冬季研究発表会、2012年1月31日、北海道大学(札幌市)

⑦中西 貴之、遷移金属イオンを含むEuSナノ結晶の合成と機能評価、化学系学協会北海道支部2011年夏季研究発表会、2011年7月23日、室蘭工業大学(室蘭市)

⑧中西 貴之、ジチオールで結合したEuS/Auナノ結晶複合体の光磁気特性、化学系学協会北海道支部2011年夏季研究発表会、2011年7月23日、室蘭工業大学(室蘭市)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：機能性材料の構造体及び機能性材料の構造体の製造方法

発明者：中西 貴之

権利者：北海道大学

種類：特許

番号：特願2011-264892

出願年月日：2011年12月2日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

研究室ホームページ：

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/amc/activity.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中西 貴之 (NAKANISHI TAKAYUKI)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：30609855

(2) 研究分担者

無し ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

無し

研究者番号：