

平成 30 年 4 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26288030

研究課題名(和文) 希土類半導体へのナノ磁気格子導入による光磁気特性増大

研究課題名(英文) Enhancement of opto-magnetic properties of lanthanide semiconductors with nano-level magnetic lattices

研究代表者

長谷川 靖哉 (Hasegawa, Yasuchika)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：80324797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：希土類半導体EuXナノ結晶は巨大な光磁気効果(ファラデー回転)を示す。その回転効率は現在の光情報通信に使用されている光アイソレーター用のTb(III)ガラスの約100倍に相当する。本研究では磁性半導体ナノ粒子の光磁気効果増強を行うため、Tb(III)を含む磁性ナノ粒子が巨大なファラデー回転(EuXの100倍以上)を示すことを明らかにした。さらに、希土類半導体ナノ粒子の光磁気効果の学術解明のため、EuSナノ粒子の照射下での光磁気機能評価および希土類クラスターを用いた光磁気機能評価を行い、希土類化合物の軌道状態変化がファラデー効果に影響を強く与えることを初めて明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Lanthanide semiconductor nanoparticles shows effective opt-magnetic properties, Faraday rotation, which is 100 times larger than that of inorganic glass including Tb(III) ions for optical isolator. In this study, large Faraday rotation of new Lanthanide semiconductor nanoparticles with Tb(III) ions was successfully observed for the first time. Using opto-magnetic measurements with photo-irradiation of lanthanide semiconductor nanoparticles and lanthanide clusters, We also found that the opto-magnetic phenomena (Faraday effect) was strongly depended on the electronic state of orbital in lanthanide nanoparticles.

研究分野：光機能化学

キーワード：半導体 ナノ粒子

## 1. 研究開始当初の背景

磁気機能を有する半導体化合物は一般に磁性半導体と呼ばれる。この磁性半導体は伝導体の電子スピンの磁気的な性質を与えることができることから、スピン機能を有する新物質として現在注目されている (Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* 2003; Erwin, *Nature* 2005)。この機能物質をナノサイズ化することができれば、量子効果に基づく特異な光機能発現や新しい光機能材料への展開が可能になる。しかしこれまでは半導体に磁性イオンドープした系が多く、物質のナノサイズ化による半導体中のスピン機能の解明は困難であった。

ここで、研究代表者らは磁性機能を有する半導体の一種である EuX (ユーロピウムカルコゲナイド: X=O, S, Se) に注目した (Eastman, *Phys. Rev.* 1969)。研究代表者はこの EuX をナノサイズ化することに初めて成功し、特異的な光磁気ポーラロン発現を報告した (Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002 など)。研究代表者の研究がきっかけとなり、現在世界的に EuX ナノ結晶研究の関心が高まっている (Scholes, *Chem. Mater.* 2005; Stoll, *J. Am. Chem. Soc.* 2006)。このように、磁性半導体 EuX ナノ結晶は本質的な磁性半導体として現在注目されている。

EuX ナノ結晶を含むポリマー薄膜 (EuX 薄膜) は巨大なファラデー効果 (偏光回転効果) を示す。その回転効率は現在の光情報通信に使用されている光アイソレーター用のテルビウムガラスの約 100 倍に相当する (Y. Hasegawa, *J. Am. Chem. Soc.* 2008 など)。EuX の基盤研究は学術研究だけでなく、次世代の光情報通信分野を担う新しい機能物質の観点からも重要と言える。

## 2. 研究の目的

磁性半導体 EuX ナノ結晶の光磁気特性はその磁気構造に影響を受ける。これまで研究代表者は EuS 結晶格子内に Mn(II) や Fe(II) などの常磁性金属イオンをドープすることで光磁気特性の向上を報告してきた。この EuS の内部および表面ナノ磁気構造をさらに大きく変化 (強磁性的に) するためには、これまでの常磁性金属イオンではなく、本質的に強磁特性を発現する無機結晶格子を EuX に導入する必要がある。

本研究では、EuS ナノ結晶の内部磁性を增強するために、ボーア磁子有効数の高い Tb(III) に注目した。Tb(III) を含む化合物は Tb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> などが知られており、Tb(III) のボーア磁子 (9.72) は Mn(II) (5.92) よりも高い。また Tb(III) は希土類特有の 4f 軌道を有するため、Eu(II) との 4f 軌道を介した磁気的な交換相互作用が強く働くと考えられる。

本研究では光磁気効果増強を行うため、**①** Tb(III) を含む磁性ナノ粒子の基盤検討を行うことを目的とした。さらに、磁性半導体 EuS ナノ粒子の光磁気効果の学術解明のため、**②** EuS ナノ粒子の光照射型の測定装置を用いた機能評価、および **③** 希土類クラスターを用いた光磁気機能の解明を目的とした。

## 3. 研究の方法

常磁性イオン Tb(III) などの導入に関する基盤検討を行うため、Tb(III) を構成成分とするナノ粒子の合成を行った。具体的には、ナノ粒子合成の原料となる前駆錯体に関して、酢酸テルビウムとアセチルアセトナト (acac) およびヘキサフルオロアセチルアセトナト (hfa) 配位子との錯化反応をメタノール中で行い、 $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ 、 $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ 、 $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{tppo})_2]$ 、 $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{tppo})_2]$  (acac: アセチルアセトナト, hfa: ヘキサフルオロアセチルアセトナト, tppo: トリフェニルホスフィンオキシド) を合成した。得られた錯体をオレイルアミン中 300°C で加熱反応することで、Tb(III) を含むナノ粒子合成を行った。得られたナノ粒子は XRD および TEM で同定した。光磁気特性は MCD (磁気円二色性) スペクトルにて評価を行い、ファラデー効果増強に関する検討を行った。

EuS ナノ粒子の光磁気機能解明に関しては、EuS に金ナノ粒子を結合させた系を構築し、ファラデー効果の光照射応答性について検討した。さらに、光磁気効果の発動原理解明を目的として、9 つの Tb(III) とサリチル酸エステルから構成される Tb(III) クラスターを合成し、その光磁気機能の評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) Tb(III) ナノ粒子研究

Tb(III) 含有ナノ粒子の合成を目的として 4 種類の Tb(III) 錯体をオレイルアミン中で

加熱反応を行ったところ、加熱反応後に白色粉体が生成することがわかった。XRDを用いた構造解析の結果、 $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ 、 $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ と $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{tppo})_2]$ からは針状の $\text{TbO}_n$ ナノ結晶が得られることが明らかになった。一方、 $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{tppo})_2]$ からは $\text{TbOF}$ および $\text{TbF}_3$ ナノ粒子であることがわかった(図1)。

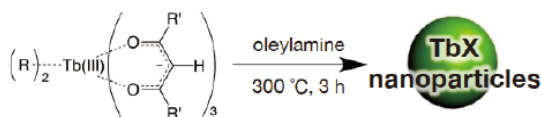


図1 合成反応式

TEMによる測定の結果、 $\text{TbOF}$ および $\text{TbF}_3$ ナノ粒子の平均粒径はそれぞれ7.1nmおよび8.8nmと見積もられた(図2)。 $\text{TbOF}$ および $\text{TbF}_3$ ナノ粒子の合成は世界初であり、トリフルオロメチル基を有するヘキサフルオロアセトルアセトナを配位子とする $\text{Tb}(\text{III})$ 錯体を単一前駆体とすることで、F原子が構成要素となった $\text{Tb}(\text{III})$ ナノ粒子を合成できることがわかった。

これら $\text{Tb}(\text{III})$ ナノ粒子を含むPMMA薄膜を作成し、光磁気特性(ファラデー固化特性)

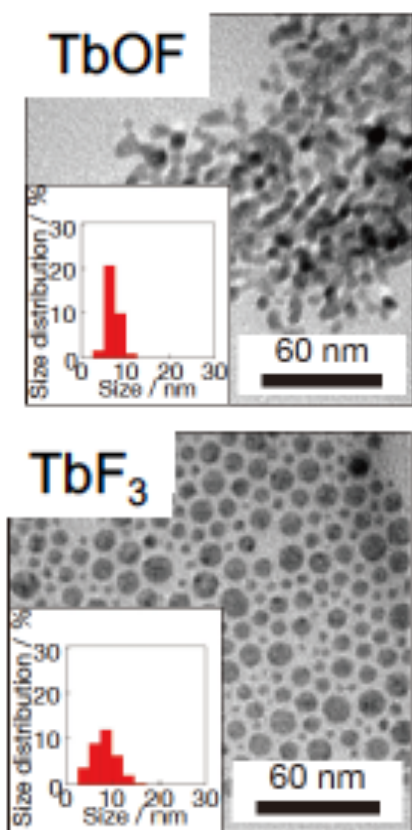


図2  $\text{TbOF}$ および $\text{TbF}_3$ のTEM画像

の評価を行った。 $\text{Tb}(\text{III})$ ナノ粒子のファラデー回転に関する光磁気特性定数(ベルデ定数)は $\text{TbOF}$ が最も大きく、 $-4.83 \times 10^{-4} \text{ deg Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ と見積もられた。このベルデ定数は $\text{Mn}$ ドーブ $\text{EuS}$ ナノ粒子の約100倍に相当する( $\text{EuS:Mn} + 6.1 \times 10^{-6} \text{ deg Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ )。この巨大なファラデー効果は $\text{Tb}(\text{III})$ イオンがもつ大きなボーア磁子による影響と考えられる。

本研究により、研究代表者らは光磁気特性を示す新しい希土類カルコゲナイドナノ粒子の創成に成功した。この研究成果は今後の希土類カルコゲナイド研究進展の大きな基盤となる。 $\text{Tb}(\text{III})$ と $\text{EuS}$ が複合化されたナノ粒子系などへの研究発展などが今後大いに期待される(Y. Hasegawa et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2015, 88, 1453–1458など)。

## (2) $\text{EuS}$ ナノ粒子の光磁気機能評価研究

これまで研究代表者らは $\text{EuS}$ ナノ粒子と $\text{Au}$ ナノ粒子が接合された $\text{EuS-Au}$ 複合ナノシステムを構築し、そのファラデー効果が増大することを報告した(Y. Hasegawa et al, *Chem. Eur. J.* 19, 14438–14445 (2013). 論文誌ハイライトに選出)。そのファラデー効果増大のメカニズム解明を行うため、MCD測定装置に光照射装置を取り付け、 $\text{Au}$ ナノ粒子のプラズモンバンドに光照射することによる $\text{EuS-Au}$ 複合ナノシステムのファラデー効果の影響を検討した。

$\text{EuS-Au}$ 複合ナノシステムを合成するため、 $\text{EuS}$ と $\text{Au}$ の連結にドデカンチオールを用いた。 $\text{EuS}$ と $\text{Au}$ を連結した粉体のTEM測定を行うことにより $\text{EuS-Au}$ 複合ナノシステム形成を観察した(図3)。 $\text{EuS-Au}$ 複合ナノシステムをトルエンに分散し、その分散溶液の上部から光(波長440nm以上)を照射することで、光照射におけるファラデー効果への影響を評価した(図4)。

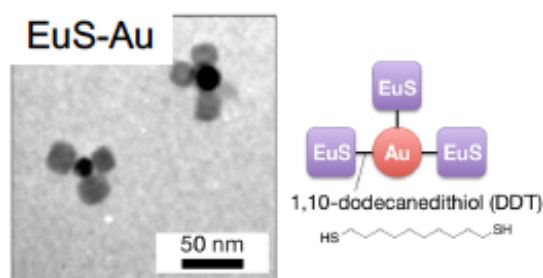


図3  $\text{EuS-Au}$ 複合ナノシステム

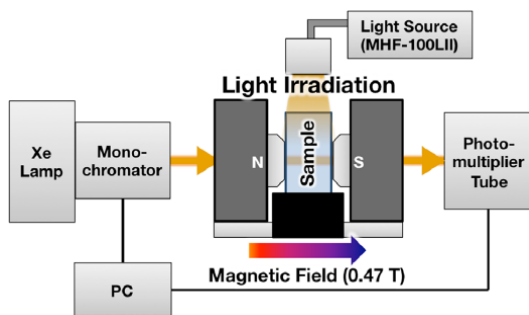


図4 光照射型MCD測定装置

この測定装置を用いてプラズモンバンドへの光照射を行ったところ、光照射をしないときに比べてファラデー効果 (MCDスペクトルの回転率) が減少することが明らかとなった。この測定結果より、EuSナノ粒子のファラデー効果は光励起プラズモン電場増強によって影響を受けることがわかった。この結果は、プラズモン電場がEuSの伝導体もしくは価電子帯に直接影響を及ぼすことを強く示している。

このプラズモンバンドへの光照射に関して、光照射と非照射を交互に繰り返す実験を行った。その結果を図5に示す。光照射と非照射を繰り返すことに連動して、EuS-Au複合ナノシステムMCDスペクトルの回転率が繰り返し変化することが明らかになった。このことから、EuSナノ粒子のファラデー効果は磁気的な保磁力効果ではなく、伝導体もしくは価電子帯の電子状態変化に敏感に対応することが明らかとなった。

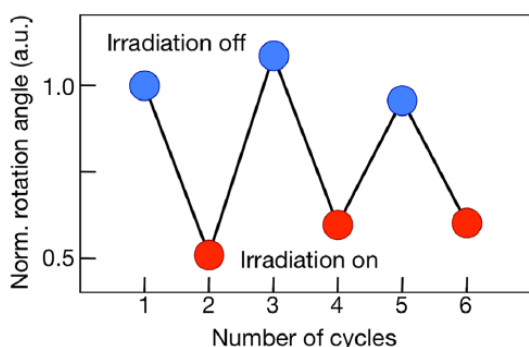


図5 光照射と非照射下のファラデー回転率

本研究の推進により、EuSナノ粒子のファラデー効果の機構理解を進展させることができた。また、この光照射による高速変化を用いることで、ファラデー効果の光スイッチングの可能性を見出した。本研究では光情報スイ

ッチングへの基盤となる重要な成果も得ることができた (Y. Hasegawa et al, *Phys. Status Solidi A* 213, 178 (2016) など)。

### (3) Tb クラスターの研究

本研究の推進により Tb(III)は巨大なファラデー効果を示すことが明らかとなった。この光磁気特性における構造の影響を詳細解明するために、分子性の Tb(III)化合物である Tb(III)九核クラスターの検討を行った。

サリチル酸 Tb(III)九核クラスターはサリチル酸エステル (エステル部: メチル、エチル、プロピル、およびブチル) と塩化テルビウムとの錯化反応により合成した (図6)。得られた Tb(III)九核クラスターの構造は X 線構造解析により評価した。

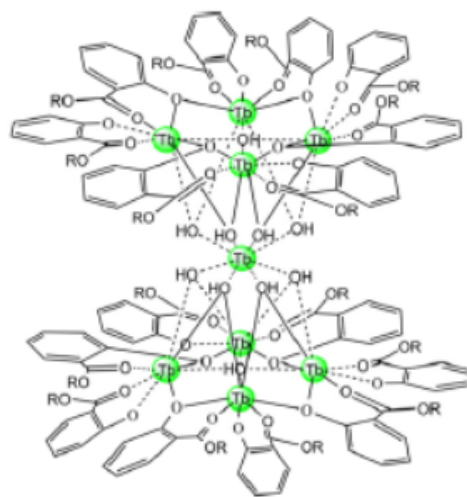


図6 Tb(III)九核クラスター

得られた4種の Tb(III)九核クラスターを含む PMMA フィルムを作成し、光磁気測定を行った。そのファラデー回転角はサリチル酸メチル配位子を用いた Tb(III)九核クラスターにおいて最大となり、そのベルデ定数は  $-2.5 \times 10^{-4} \text{ deg Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  となった。この値は Tb(III)単核錯体に比べて10倍以上大きい。Tb(III)九核クラスターは複数の Tb(III)がお互い分子内で磁氣的相互作用しており、その磁氣的相互作用がファラデー効果に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

この磁氣的相互作用は Tb(III)九核クラスターの立体構造に強く影響を受ける。最大のファラデー回転を示したサリチル酸メチル含有の Tb(III)九核クラスターの原子間配置

は Tb(III)同士を連結する酸素原子が Tb(III)イオンと効果的に 4f-5d 相互作用を形成し、ファラデー効果の増大を導くことがわかった。

さらに、ファラデー効果の立体構造における影響を検討するため、キラルなサリチル酸エステル (R および S 体のサリチル酸 2-ブチル) を用いてキラル型の Tb(III)九核クラスターを合成した (図 7)。

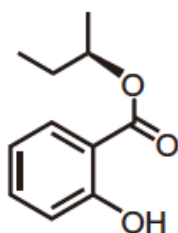


図 7 Tb(III)クラスター用のキラル配位子

得られたキラル型 Tb(III)九核クラスターを含む PMMA 薄膜のファラデー効果を測定したところ、R 体と S 体でファラデー回転スペクトルに変化が生じることがわかった (図 8)。

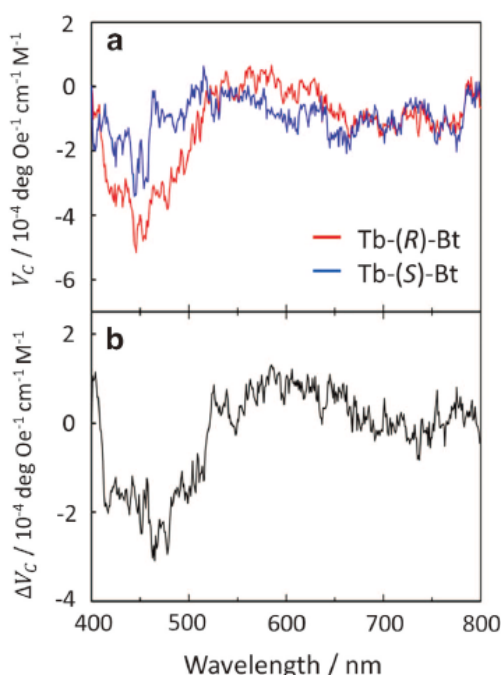


図 8 a) R 体と S 体配位子を用いた Tb(III)九核クラスターのファラデー回転スペクトル. b) グラフ a) の差スペクトル

これはキラル構造によってファラデー回転スペクトルの変化を示した初めての成果であり、このスペクトル差が生じたことから、

ファラデー効果は伝導体と価電子体の電子遷移(ファラデーA項およびファラデーC項)だけでなく、さらに高次の軌道との相互作用(ファラデーB項)にも大きく影響を受けることが明らかとなった。本研究成果は無機ナノ粒子では明らかにできなかったファラデー効果の影響を初めて明らかにした。本研究ではファラデー効果の機能解明の大きな基盤研究成果となった。(Y. Hasegawa et al, *Inorg. Chem.* 2014, 53, 7635-7641 (2014), Y. Hasegawa et al, *NPG Asia Materials* 8, e251 (2016) など)

#### (4) まとめ

本研究により、希土類半導体へのナノ磁気格子導入による光磁気増大を目的として、常磁性 Tb(III)導入の可能性を見いだすことができた。また、光磁気効果には希土類イオン間の軌道や立体構造によって大きく変化することも明らかとなった。この他にも EuO/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コアシェルナノ粒子や発光性の Eu(OCN)<sub>2</sub> ナノ粒子作成にも成功した。

これらの基盤研究を基に、新しい光情報通信用アイソレーター素子へと応用展開していきたいと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 77 件)

- ① S. Wada, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Morisaki, K. Fujita, K. Konishi, K. Tanaka, Y. Chujo, Y. Hasegawa, The connection between magneto-optical properties and molecular chirality, *NPG Asia Materials*, **8**, e251(2016). 査読有
- ② A. Kawashima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, Y. Hasegawa, Photoswitchable Faraday effect in EuS-Au nanosystems, *Phys. Status Solidi A*, **213**, 178-182 (2016). 査読有
- ③ A. Kawashima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fujita, K. Tanaka, K. Fushimi, M. A. Malik, P. O'brien, Y. Hasegawa, Terbium Oxide, Fluoride, and Oxyfluoride Nanoparticles with Magneto-optical Properties, *Bull. Chem.*

*Soc. Jpn.*, **88**, 1453-1458 (2015). 査読有

- ④ A. Kawashima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, Y. Hasegawa, Synthesis of TbOx Nanoparticles from the Thermal Decomposition of Tb(III) Complexes, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.***13**, 23-26 (2015) 査読有
- ⑤ T. Nakanishi, Y. Suzuki, Y. Doi, T. Seki, H. Koizumi, K. Fushimi, K. Fujita, Y. Hinatsu, H. Ito, K. Tanaka, Y. Hasegawa, Enhancement of Optical Faraday Effect of Nona-nuclear Tb(III) Complexes, *Inorg. Chem.*, **53**, 7635-7641 (2014) 査読有 など

[学会発表] (計 404 件)

- ① A. Kawashima, T. Nakanishi, K. Fujita, K. Tanaka, K. Fushimi, Y. Hasegawa; Magneto-optical properties of europium sulfide nano-systems attached with gold nanoparticles, The 11th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP 2015), Bareve Hotel, Jeju, Korea, P-13, 2015 年 6 月 26-28 日
- ② A. Kawashima, T. Nakanishi, T. Shibayama, S. Watanabe, K. Fujita, K. Tanaka, H. Koizumi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, Synthesis and magneto-optical properties of EuS-Au nanosystems, 27th International conference on photochemistry (ICP 2015), ICCS JEJU, Jeju island, Korea, PP-SOP-TUE-06, 2015 年 6 月 28 日-7 月 3 日
- ③ 川島祥, 中西貴之, 北川裕一, 伏見公志, 長谷川靖哉, フッ化テルビウムナノ結晶の合成と光磁気特性, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, (岡山大学, 岡山), 1PN05, 2015 年 9 月 16-18 日.

- ④ S. Wada, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Morisaki, K. Fujita, K. Konishi, K. Tanaka, Y. Chujo, Y. Hasegawa, Photophysical and magneto-optical properties of nonanuclear Tb(III) clusters with chiral ligands, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Hilton Hawaiian village Tapa Tower, (Honolulu, Hawaii, USA), 1075, 2015 年 12 月 15-20 日.
- ⑤ 和田智志, 中西貴之, 北川裕一, 森崎泰弘, 藤田晃司, 田中勝久, 中條善樹, 小西克明, 伏見公志, 長谷川靖哉: キラル配位子を導入した九核 Tb(III)クラスターの光物性とファラデー効果特性, 第26回配位化合物の光化学討論会, (首都大学東京, 東京), P21, 2014 年 8 月 7 日.

など

[図書] (計 4 件)

- ① Yasuchika Hasegawa and Takayuki Nakanishi, Europium Chalcogenide Nanoparticles, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 47. 101-146 (2015). など

[その他]

ホームページ等

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長谷川 靖哉 (HASEGAWA, Yasuchika)  
北海道大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 80324797

### (2) 研究分担者

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