

平成21年6月10日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2007～2008

課題番号：20900127

研究課題名（和文） コアシェル構造を有する希土類ナノ結晶の光磁気特性

研究課題名（英文） Research of magneto-optical properties of lanthanide nanocrystals

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：

EuXナノ結晶は希土類元素から構成される磁性半導体である。磁場印加下では、この物質を通過する直線偏光は回転（光磁気効果）することから、次世代の光情報通信用アイソレータ素子として、現在注目されている。本研究ではEuXナノ結晶の光磁気効果増強を目的として、新しいEuSeナノ結晶を合成し、その特異的な光磁気効果観測に成功した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|------|-----------|
| 2007年度 | 1,800,000 | 0 | 1,800,000 |
| 2008年度 | 1,800,000 | 0 | 1,800,000 |
| | | | |
| | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 0 | 3,600,000 |

研究分野：光機能材料

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学

キーワード：ナノ材料、光物性、希土類、光磁気、ユーロピウム、f軌道、ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

EuX は Eu(II)から構成される希土類磁性半導体である。この電子遷移過程は f-d 軌道に基づく許容遷移であるため、EuX は現代の光情報通信用アイソレータに使用されている Bi:YIG 結晶の数百倍のファラデー効果を示すとされている。また、EuX をナノサイズ化することにより量子効果発現に伴う光磁気特性の波長制御・特性向上が理論的に予想されている。しかし、EuX 合成のためには一般に 1000℃以上の熱還元反応が必要とされ

ていたため、EuX のナノサイズ化は困難とされていた。

申請者は、独自に開発した Single Source Precursor(SSP)法を駆使することにより、昨年初めて EuS および EuSe のナノサイズ粒径制御に成功し、量子効果に基づく EuX の光磁気特性制御を可能とした。さらに、立方晶型の EuS の合成にも成功した。

このように、EuX ナノ結晶の合成および光磁気特性に関する研究は申請者が世界に先駆けて研究に着手し、常に先導してきた研究

領域である。

2. 研究の目的

本研究では高い光磁気特性を示す EuX 化合物の創成を行うために、EuS と EuSe を用いたコアシェル構造の構築を目指す。エネルギーギャップの低い EuSe ナノ結晶を EuS でコーティングすることにより、量子閉じ込め効果が発現する。よって、EuSe 中の量子井戸構造に閉じ込められた励起電子スピンは EuS の磁氣的相互作用により安定化し、高いファラデー効果およびカー効果を示すことが期待される。

この目標を達成するために、本研究では EuSe ナノ結晶の新規合成およびその形状制御を目的とした。次に、ナノレベル形態制御された EuX 構造の表面を有機分子で修飾し、ポリマー材料を均一化するための形態制御を行い、得られた材料のファラデー効果測定ことにより、光機能評価を行った。

さらに、EuS ナノ結晶の光磁気効果における形状の影響を検討するため、キューブ状および球状 EuS ナノ結晶の合成および光磁気特性について検討した。

3. 研究の方法

(1) EuSe ナノ結晶の合成

EuSe 結晶のナノサイズ化は、合成原料であるセレン化イオンが鍵となる。一般に、このセレン化物イオンは大気中において容易にセレン粉体に戻ってしまうため、EuSe ナノ結晶の合成は困難とされている。大気中でも安定にセレン化物イオンを導入することを目的として、筆者等は有機セレン化配位子を合成した。その有機セレン化配位子と Eu(III)イオンの錯化によって得られる原料を 300°C で加熱還元することによって、EuSe ナノ結晶の合成・単離を行った (図 1)。

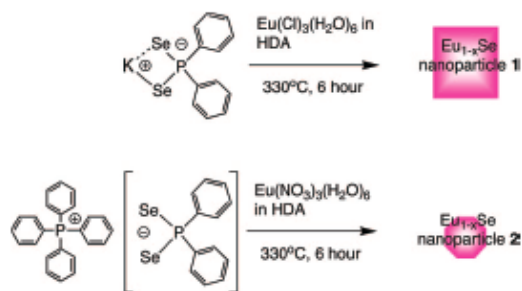


図 1 EuSe の合成方法

(2) キューブ型 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 で熱還元反応を行うことにより、キューブ型 EuS ナノ結晶を合成した。

(3) 光磁気測定

得られた EuSe および EuS ナノ結晶のファラデー効果を測定するため、EuSe ナノ結晶含有ポリメチルメタクリレート (PMMA) 薄膜を作成した。このポリマー薄膜に 1.5T の磁場を印加して偏光回転角を測定した。

4. 研究成果

(1) EuSe ナノ結晶の合成と光磁気特性

本合成検討により、平均粒径 20nm の EuSe ナノ結晶を作製することに成功した (図 2 および 3)。

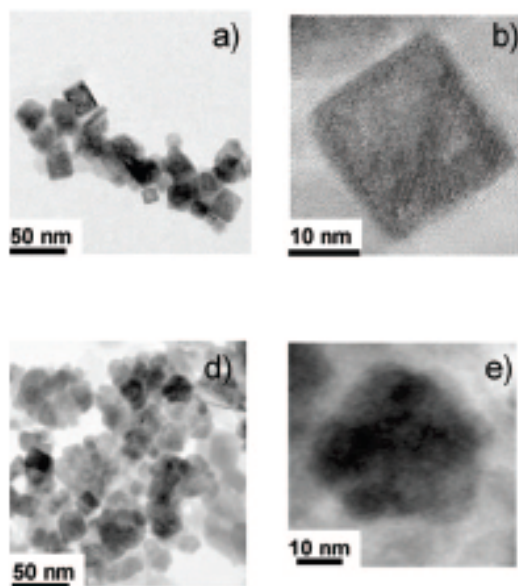


図 2 EuSe の TEM 写真(a,b: $\text{Eu}_{1-x}\text{Se}_1$, c,d: $\text{Eu}_{1-x}\text{Se}_2$)

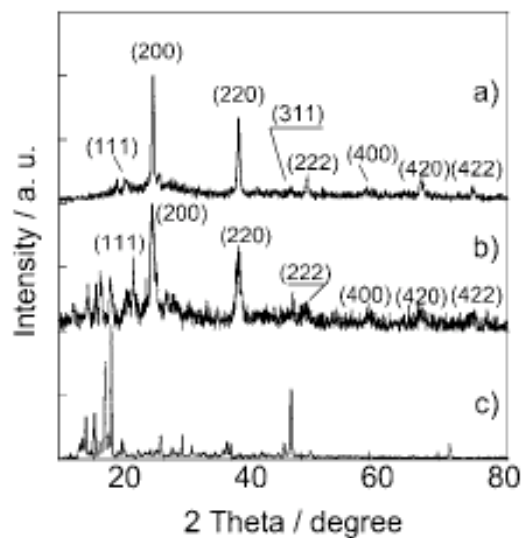


図 3 EuSe の XRD スペクトル(a, $\text{Eu}_{1-x}\text{Se}_1$, b: $\text{Eu}_{1-x}\text{Se}_2$, c: EuSe 合成のための有機配位子)

また、有機セレン化配位子にテトラフェニルホスフィンカチオンを取り付けることによって、EuSe ナノ結晶のサイズや形状が変化することがわかった。

ここで EuSe ナノ結晶含有ポリマー薄膜のファラデー効果測定を行った。このポリマー薄膜は 500nm 付近に大きなファラデー回転を示し、EuS 含有ポリマー薄膜に比べて短波長領域にファラデー回転感度を有することが明らかとなった。これは、EuSe の 4f-5d 間のエネルギー差が EuS に比べて大きいことに起因する。本研究から、EuSe ナノ結晶のサイズをさらに小さくすることで、青色光領域 (470nm) にファラデー回転感度を持つ光機能薄膜も調製可能であることが明らかとなった。

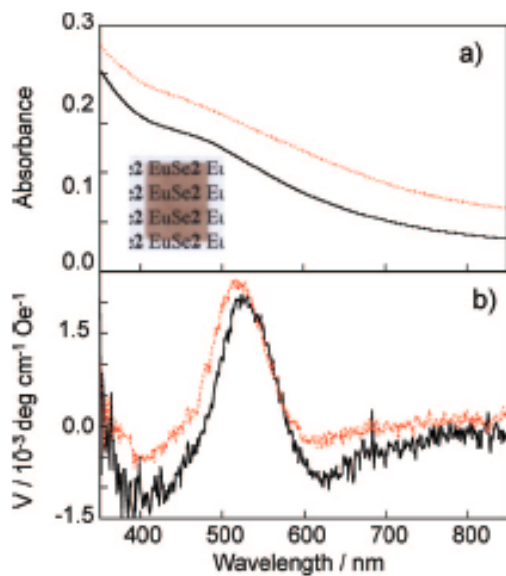


図4 EuSe 含有ポリマー薄膜の吸収およびファラデー回転スペクトル (実線: $\text{Eu}_{1-x}\text{Se}_1$ 破線: $\text{Eu}_{1-x}\text{Se}_2$)

さらに、その回転角は極めて大きく、ポリマー薄膜中の EuSe ナノ結晶を体積割合で換算すると、バルクの EuSe 結晶よりも 5 倍大きな回転角を示すことがわかった (2.4 deg/cm Oe)。この値は現在報告されているファラデー回転角 (ベルデ定数) の中で最も大きい。青色～緑色光領域に大きなファラデー回転感度を有する EuSe ナノ結晶は次世代の光情報通信用アイソレーターとして有望であることが明らかとなった。

(2) キューブ型 EuS ナノ結晶の光磁気特性
ジチオカーバマイトが配位した Eu(II)錯体を熱還元することにより、平均粒径 12nm の EuS ナノ結晶を合成できることが XRD 測定よりわかった (図5)。その形状はキューブ

型であることが TEM 測定により明らかとなった。

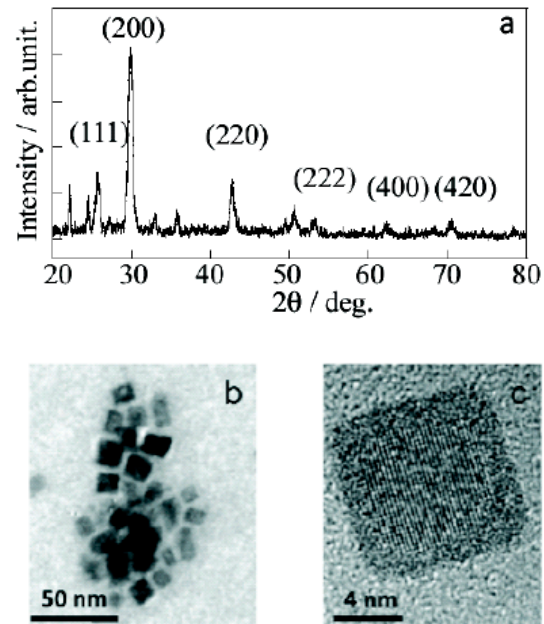


図5 EuS ナノ結晶の XRD スペクトルおよび TEM 写真

得られた キューブ型 EuS ナノ結晶の磁気測定を行ったところ、1.8K において 0.0011T の保持力を有することがわかった。同じ粒径を有する球状の EuS ナノ結晶では保持力が観測されなかったことから、キューブ形状の優れた磁気特性が明らかとなった (図6)。

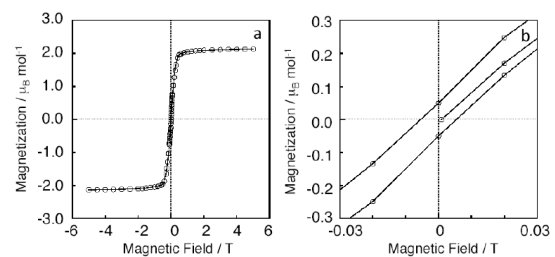


図6 EuS ナノ結晶の磁気特性

キューブ型 EuS ナノ結晶および球型 EuS ナノ結晶を含むポリマー薄膜をそれぞれ作製し、ファラデー効果測定を行った。その測定の結果、キューブ型 EuS の光磁気特性におけるベルデ定数は球状 EuS ナノ結晶に比べて約 4 倍に向上することが分かった。この光磁気効果向上はキューブ型 EuS ナノ結晶の優れた磁気特性に由来すると考えられる。

以上の検討により、キューブ型の形状を有する EuS ナノ結晶は、球状 EuS ナノ結晶に比べて優れた磁気特性と高い光磁気特性を有

することが明らかとなった。

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4件)

① A. Tanaka, T. Adachi, Y. Hasegawa, T. Kawai, Crystal Growth of Nanoscaled Europium Selenide Having Characteristic Crystal Shapes *J. Alloy. Compd.* in press. 査読有

② Y. Hasegawa, A. Tanaka, T. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka and T. Kawai, Emission properties of Sm(III) complexes having remarkably deep-red emission band, *J. Phys.* in press. 査読有

③ Y. Hasegawa, T. Adachi, A. Tanaka, M. Afzaal, P. O'Brien, T. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka and T. Kawai, Remarkable magneto-optical properties of Europium Selenide nanoparticles with wide energy gap *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5710 (2008). 査読有

④ T. Adachi, A. Tanaka, Y. Hasegawa and T. Kawai, Preparation of EuSe nanoparticles from Eu(III) complex containing selenides *Thin Solid Films*, **516**, 2704 (2008). 査読有

⑤ 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). 査読無

[学会発表] (計5件)

① 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.

② A. Tanaka, T. Adachi, Y. Hasegawa, T. Kawai, "Size and Shape-control of Europium selenide nanocrystals", 25th Rare Earth Research Conference (RERC08), The University of Alabama, Tuscaloosa, USA **2008**, Abstr. WP8.

③ 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, Hyoto, Japan 2008, Abstr. PII25.

④ 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.

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

(2) 研究分担者

河合 壯 (KAWAI TSUYOSHI)
奈良先端科学技術大学院大学 物質創成
科学研究科 教授
研究者番号: 40221197

(3) 研究分担者

中嶋 琢也 (NAKASHIMA TAKUYA)
奈良先端科学技術大学院大学 物質創成
科学研究科 助教
研究者番号: 70379543

(4) 研究分担者

湯浅 順平 (YUASA JYUNPEI)
奈良先端科学技術大学院大学 物質創成
科学研究科 助教
研究者番号: 00508054