

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23350057

研究課題名(和文)磁性半導体ナノ結晶の磁気光学効果増強のための内部・表面磁気構造制御

研究課題名(英文)Enhanced Faraday effect of magneto-semiconductor nanoparticles with inner and out specific interactions

研究代表者

長谷川 靖哉 (Hasegawa, Yasuchika)

北海道大学・工学(系)研究科(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) 11,700,000円

研究成果の概要(和文)：Mn(II)、Fe(II)、Co(II)をドーピングしたEuSナノ結晶が先端半導体材料として合成された。その光磁気特性(ファラデー効果)は550nmの波長領域において増大が見られ、そのファラデー効果増大はスピン分極に起因していることがEPR測定により明らかになった。さらに、EuSナノ粒子会合体によって構成される薄膜のファラデー効果増大(EuSナノ粒子の10倍)も明らかにした。金粒子とEuSナノ粒子のナノシステム構築も行い、ファラデー効果の増大を観測した。そのファラデー効果増大は金粒子の大きさた接合距離に依存することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：EuS nanocrystals containing paramagnetic Mn(II), Co(II), or Fe(II) ions have been prepared as advanced semiconductor materials with effective optical rotation under a magnetic field, Faraday rotation. Enhanced Faraday rotations of the EuS:M nanocrystals were observed around 550 nm, and their enhanced spin polarization was estimated using electron paramagnetic resonance (EPR) measurements. Thin films composed of EuS nano particle aggregates on a glass electrode exhibited large magneto optical efficiency and a wide energy gap. The Verdet constant of the thin film was approximately 10 times larger than that of previously reported EuS nanoparticles. Remarkable magneto-optical properties of EuS nanocrystals linked with gold (EuS-Au nanosystem) have been demonstrated. The Faraday rotation angle of the EuS-Au nanosystem is dependent on the Au particle size and interparticle distance between EuS and Au nanocrystals. Enhancement of the Faraday rotation of EuS-Au nanosystems was observed.

研究分野：光化学

キーワード：半導体 ナノ粒子 希土類 光磁気

1. 研究開始当初の背景

磁性半導体とは、半導体と磁性体の両機能を有する化合物のことである。この磁性半導体に関して、これまで半導体に常磁性イオンをドーピングした系が多く報告されている (CdTe:Hg など Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* (2003); Erwin, *Nature* (2005).)。しかし、半導体自身が磁性機能を持つ「本質的な磁性半導体」の報告例は少なく、その磁気光学機能は未解な部分が多い。本質的な磁性半導体として、EuX (ユーロピウムカルコゲナイド) が知られている (Eastman, *Phys. Rev.* (1969): 図 1)。EuX の *4f* と *5d* 軌道に基づく光学遷移は光情報通信用の Bi:YIG 結晶材料の数百倍の磁気光学効果「ファラデー効果」を誘起する。この EuX をナノサイズ化することで、量子効果に伴う新しい磁気光学能発現が期待できる。EuX ナノ結晶研究は磁性半導体の基盤研究 (機能物質創成 & 解明) として重要である。

研究代表者・長谷川はこれまで Eu(III) 錯体からの分子内化学反応を駆使することにより、世界に先駆けて EuX ナノ結晶を合成し (*Angew. Chem. Int. Ed* (2002), *J. Phys. Chem. B* (2003), *J. Am. Chem. Soc.* (2008): 図 2)、EuX のナノ構造に基づく巨大な磁気光学効果発現 (世界最大値) に成功した (*Chem. Commun.* (2005).)。応募者の研究がきっかけとなり、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); Zhao, *Small* (2006) など)。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。

2. 研究の目的

EuX ナノ結晶の磁気光学効果増大は、機能物質創成および機能解明において重要である。この磁気光学機能増大のためには、EuX 内部の磁気構造を常磁性金属イオンの強磁的相互作用で制御する必要がある。一方、応募者は EuS 組織体の強磁的相互作用発現を最近報告した (*Chem. Mater.* (2010): 図 3)。以上の背景を基に、磁気光学効果増大のための EuX ナノ結晶の積極的な磁気構造制御を検討する本基盤研究の着想に至った。

応募者はこれまで磁性半導体 EuX ナノ結晶

の磁気光学効果と磁気特性の密接な関係を明らかにしてきた (*J. Phys.* (2009).)。EuX ナノ結晶のスピン状態を積極的に制御して磁気光学効果の向上 (および機能解明) を行うためには、EuX の内部 & 表面の磁気構造に着目した研究が必要となる。

この着目点を基盤として、本研究では、①結晶内部から磁気構造制御する金属ドーピング EuX ナノ結晶研究、②色素分子による EuX 表面スピン状態制御研究、③EuX 組織体の形成研究 (結晶面間相互作用発現) を行い、EuX 内部および表面の磁気構造制御を推進することを目的とした。

3. 研究の方法

EuX ナノ結晶中に常磁性金属イオンがドーピングされた EuX:M ナノ結晶の新規合成を行った。具体的には、申請者が独自開発した Eu(III) 錯体に Mn(II) 錯体, Fe(II) 錯体, Co(II) 錯体を加えてそれぞれ化学反応を行い、常磁性 Mn(II), Fe(II), および Co(II) イオンの EuS 結晶結晶格子内導入を行った。得られたナノ結晶の磁気特性計測およびファラデー効果測定により金属イオンの磁気的影響について評価した。

次に、高い双極子モーメントを持つ芳香族分子によって EuX の表面修飾を行った。具体的には、EuS ナノ結晶のトルエン分散液にチオール基を有するアントラセンを添加・加熱還流することで、EuS ナノ結晶の表面修飾 (色素修飾 EuS ナノ結晶) を行う。この色素分子による表面修飾により EuX の光機能観察を行った。

さらに、EuX ナノ結晶の集合体形成にともなう強磁性的相互作用発現を目的として、EuX ナノ結晶の配列、および EuX と Au のナノハイブリッド集合体形成を行った。得られたナノ結晶の磁気特性計測およびファラデー効果測定により金属イオンの磁気的影響について評価した。

4. 研究成果

(1) 金属ドーピング EuX ナノ結晶研究

遷移金属イオンを含む EuS ナノ結晶は、合成原料となるユーロピウムジチオカーバマイト錯体 [Eu(PPH₄)(S₂CNEt₂)₄] と遷移金属のジチオカーバマイト錯体 [M(S₂CNEt₂)₃] (M=Mn or Co or Fe) をオレイルアミンに分散し、室

素雰囲気下において300 °Cで6時間加熱することで合成した(図1)。

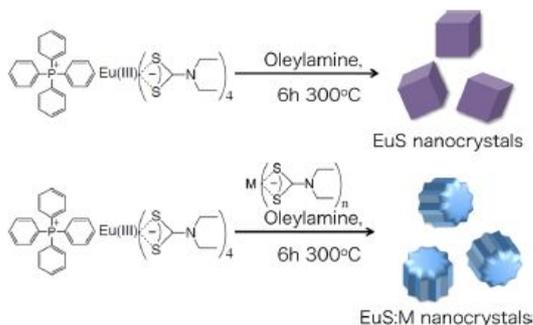


図1 合成反応式

得られたサンプルのXRD測定を行ったところ、EuSナノ結晶由来のシグナルが高角度側へシフトした回折パターンが得られた。これは、EuS格子内のEuイオンの一部がMnイオンによって置き換えられたことから生じた結晶格子の歪みに起因すると考えられる。ICP発光分析ではサンプル中にドーパされたMnイオンの存在が確認された。これらより、結晶格子中に導入された金属はMnということが分かった。また、TEMで観察したところ、単分散のナノ結晶が確認された(図2)。CoイオンおよびFeイオンにおいても同様にEuS中へのドーパが確認された。

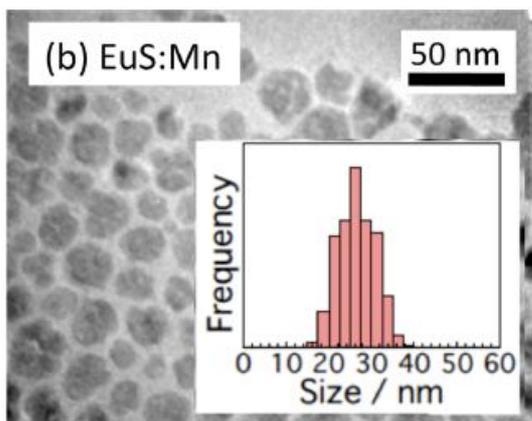


図2 MnドーパEuSナノ結晶のTEM画像

超伝導量子干渉素子(SQUID)を用いて得られたナノ結晶の磁化特性評価の結果、特にMnイオンドーパEuSナノ結晶において保磁力の増大が観測された。

これら常磁性の遷移金属EuSナノ結晶をPMMA薄膜に入れ、光磁気特性(ファラデー回転特性)の評価を行った。EuS:Mnナノ結晶のファラデー回転に関する光磁気特性定数(ベ

ルデ定数)(Y. Hasegawa et al, *Inorg. Chem.* 2014 etc.)はEuSナノ結晶に比べて、1.5増大することが明らかとなった。EuS:FeおよびEuS:Coナノ結晶ではファラデー効果増大が観測されなかった。このEuS:Mnのファラデー効果増大は内部からの磁気モーメント増大に起因していることを磁気特性評価(EPR測定)により明らかにした。

本研究により、EuSの光磁気特性は常磁性Mnイオンの内部ドーパにより効果的に増大することを明らかにした。(Y. Hasegawa et al, *J. Am. Chem. Soc.* 2013 etc.)

(2) 色素分子によるEuX表面修飾

水酸基を2つ有するアントラセンとジチオールとの反応を行い、EuSに表面修飾する光機能分子の合成を行った(図3:化学式参照)。EuSナノ結晶を含むベンゼン溶液にその表面修飾分子を導入し、そのアントラセンの発光の時間変化を観察した。

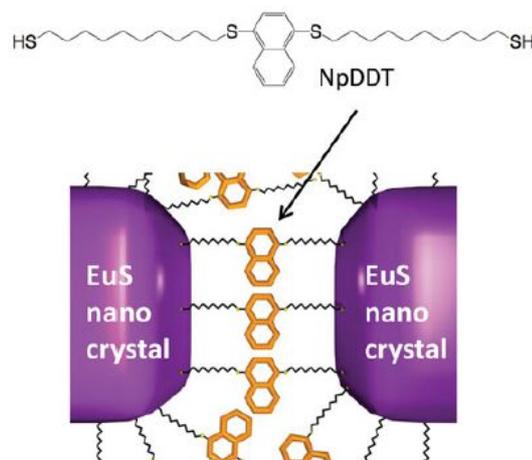


図3 アントラセン分子によるEuSナノ結晶の表面修飾

本実験により、アントラセンの発光はEuSの表面に近づくことで効果的に消光されることがわかった。

この消光過程は、EuSナノ結晶の会合状態によって変化する。図3に示すようなEuS会合体が形成されると、アントラセンの発光が大きく消光されることがわかった。

本研究により、アントラセンを含むジチオール分子は、EuSナノ結晶の会合状態を推測する有効な機能分子であることが明らかになった。(Y. Hasegawa et al, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2013 etc.)

(3) EuX組織体の形成研究

EuSナノ結晶の会合状態と光磁気機能の関係

を明らかにするためには、表面修飾分子を含まない EuS ナノ結晶組織体を作成する必要がある。このため、電気化学析出法を用いた ITO 電極上への EuS ナノ結晶組織体の形成を行った。具体的には、ITO 電極上での EuS 前駆体の電気化学析出を行い、その後に焼結することで EuS ナノ結晶組織体を合成した。TEM および SEM 観察により、平均 7nm のサイズの EuS ナノ結晶が ITO 電極上に形成していることがわかった。レーザー走査顕微鏡により、その EuS ナノ結晶組織体の膜厚は 1 μ m 程度であることが明らかになった。(図 4)

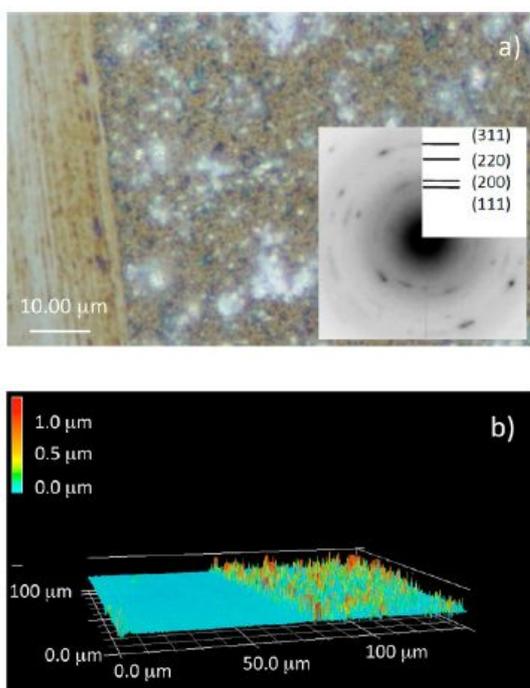


図 4 テルビウムクラスタの配位子の電子構造制御

得られた EuS ナノ結晶組織体の光磁気特性（ファラデー効果）を測定したところ、そのベルデ定数は、EuS ナノ結晶含有 PMMA 薄膜に比べて 10 倍以上の値を示すことが明らかになった。これは、EuS ナノ結晶間の磁氣的相互作用が増大したためと考えられる。

さらに、遠距離からの EuS ナノ結晶への相互作用を目的として、Au ナノ粒子と EuS ナノ結晶が接合した新しい物質の研究を行った。Au ナノ粒子と EuS ナノ結晶の接合には数種類のジチオール分子を用いた。合成された Au-EuS ナノハイブリッドは単分散状態であり、その形状は TEM 測定によって観測された。さらに、Au ナノ粒子のプラズモン吸収バンドが EuS の相互作用によって大きくレ

ッドシフトすることも明らかになった。

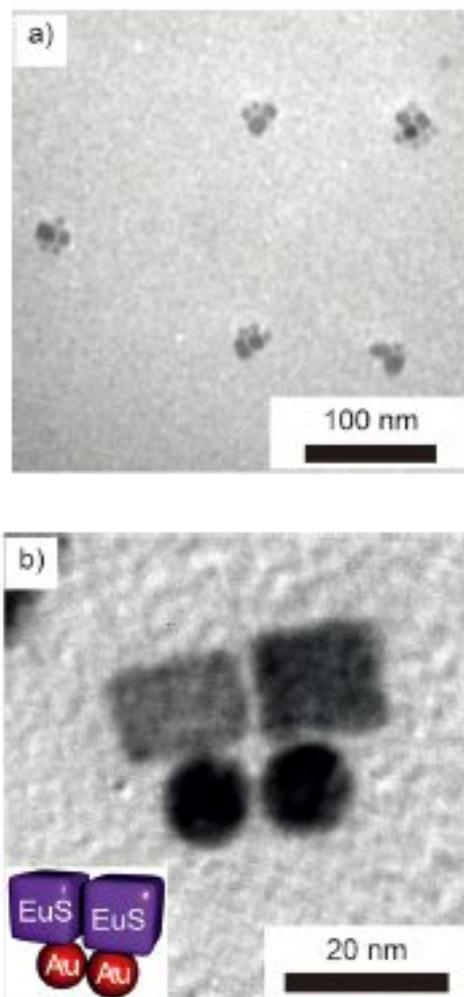


図 5 Au-EuS ナノハイブリッド

得られた A-EuS ナノハイブリッドのファラデー効果測定を行ったところ、ベルデ定数はジチオール分子の大きさに依存することがわかった。デカンジチオールを連結部に用いた場合、EuS 単独に比べて 1.5 倍のファラデー効果増強が観測された。さらに、Au ナノ粒子が 18nm のサイズのときにその添い鵜代効果が最も大きくなることもわかった。このファラデー効果増大は、Au のプラズモン電場増強効果によるものと考えられる。そのプラズモン電場増強によるファラデー効果増大の証拠は ESR 測定によっても確認することができた。

このように EuS ナノ結晶を組織化することはその光磁気効果を増大させる重要な鍵となることが本研究により明らかになった。(Y. Hasegawa et al, *Chem. Eur. J* 2013 etc.)

(4) まとめ

本研究により、EuS ナノ結晶の光磁気機能を増大させるための、1)内部磁気増強効果、2)有機色素による機能化、3)外部磁気機能増強を明らかにした。以上、優れた研究成果を得ることができた。

今後は本成果を拡張するため、ユーロピウムだけでなく、テルビウム系へも拡張していく予定である。さらに、発光機能を示す EuX へと研究拡張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 23 件)

Y. Hasegawa, M. Maeda, T. nakanishi, Y. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka, H. Koizumi, K. Fushimi, Effective Optical Faraday Rotation of Semiconductor EuS Nanocrystals with paramagnetic Transition-metal ions, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 2659-2666 (2013). 査読有

A. Kawashima, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, EuS Nano-assemblies Linked with Photo-functional Naphthalenedithiols, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **579**, 69-76 (2013). 査読有

T. Nakanishi, M. Maeda, A. Kawashima, K. Fujita, K. Tanaka, K. Fushimi, Y. Hasegawa, Novel Opto-magnetic Silicate Glass with Semiconductor EuS Nanocrystals, *J. Alloys. Compd.* **562**, 123-127 (2013). 査読有

A. Kawashima, T. Nakanishi, T. Shibayama, S. Watanabe, K. Fujita, K. Tanaka, H. Koizumi, K. Fushimi and Y. Hasegawa, Enhanced Magneto-optical Properties of Semiconductor EuS Nanocrystals Assisted by Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles, *Chem. Eur. J.* 14438-14445 (2013). 査読有

Y. Hasegawa, M. Kumagai, A. Kawashima, T. Nakanishi, K. Fujita, K. Tanaka, K. Fushimi, First Synthesis of EuS Nanoparticle Thin Film with Wide Energy Gap and Giant Magneto-optical Efficiency on Glass

Electrode, J. Phys. Chem. C. **116**, 19590-19596 (2012). 査読有
など

[学会発表](計 52 件)

川島祥, 中西貴之, 藤田晃司, 田中勝久, 小泉均, 伏見公志, 長谷川靖哉; プラズモン電場増強下における EuS-Au ナノ複合体の光磁気特性変化, 2013 年光化学討論会(愛媛大学:愛媛), 1B17, 2013 年 9 月 11-13 日.

川島祥, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉; EuS-Au ナノ複合体の形成による光磁気特性変化, 第 30 回希土類討論会, (北九州国際会議場:小倉), 2A-01, 2013 年 5 月 24 日.

長谷川靖哉; 希土類ナノ結晶を含む光学材料の開発, 第 53 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会(北大:札幌) B2-8, 2012 年 10 月 25-26 日.

Y. Hasegawa, M. Maeda, K. Fushimi, Y. Doi, Y. Hinatsu, EuS nanocrystals with Transition-metal ions, 26th Rare Earth Research Conference (RERC11), Santa-Fe USA, TUE 11, 2011 年 6 月 19-23 日.

前田将司, 中西貴之, 伏見公志, 長谷川靖哉, 大塚俊明; EuS ナノガラスハイブリッドの合成とその光磁気特性, 光化学討論会(東工大:東京) 1P099, 2012 年 9 月 12-14 日.

A. Kawashima, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, Synthesis and Photophysical properties of EuS nano-assemblies with naphthalenedithiols, Interantional Symposium on Rare Earths in 2012, Okinawa (Okinawa Harborview Crowne Plasa), P-4, 2012 年 11 月 7-9 日.

M. Maeda, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, Synthesis and magneto-optical properties of EuS nanocrystals with silica layer, Interantional Symposium on Rare Earths in 2012, Okinawa(Okinawa Harborview Crowne Plasa), P-47. 2012 年 11 月 7-9 日.

など

〔図書〕(計4件)

金属および半導体ナノ粒子の化学：15
章ランタニド系半導体の光物性, 日本化学
学会編・15章執筆:長谷川靖哉 河合壯,
化学同人(2012).
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
研究者番号：80324797

(2)研究分担者

伏見公志 (FUSHIMI, Koji)
北海道大学大学院工学研究院
研究者番号：20271645