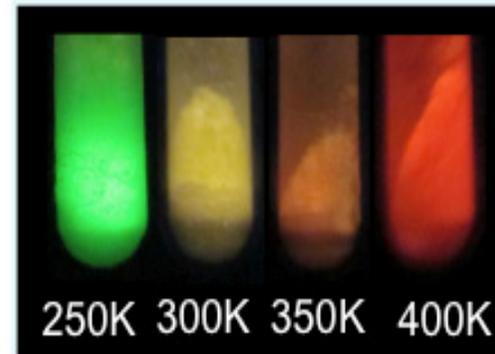
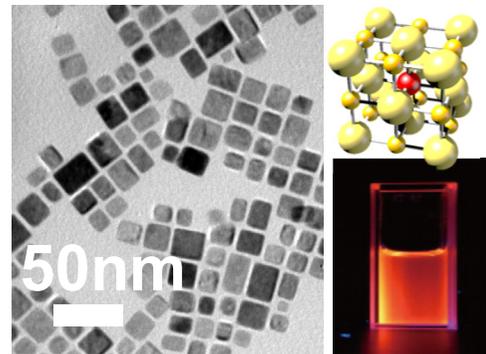


磁気光学機能を示す 希土類ナノ物質の研究



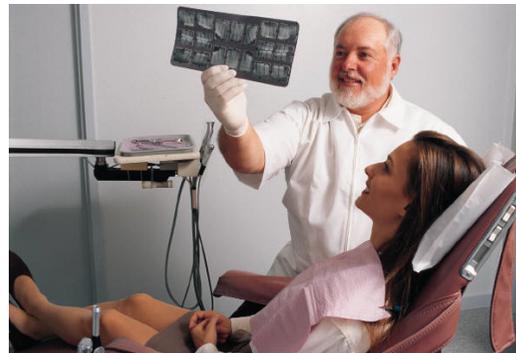
北海道大学 工学研究院 応用化学部門 助教

中西貴之

現代を支える光科学技術

照明、通信分野、計測分野、エネルギー変換分野

→ 現代の重要な研究開発領域



光科学技術をさらに発展させるため、

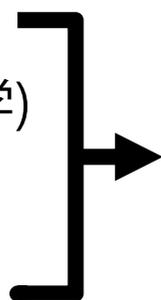
新規な光機能物質の創成が重要

キーワード 『**希土類元素**』

“希土類の機能材料化学”

光&電子, 磁気物性
(固体物理・光化学・錯体化学)

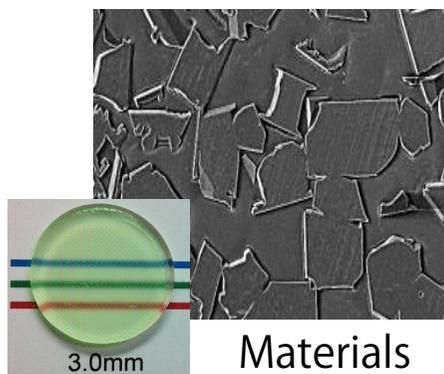
光学材料の開発
(電気電子・無機化学・光学)



次世代の光電産業を担う
新しい**希土類化合物**の創成

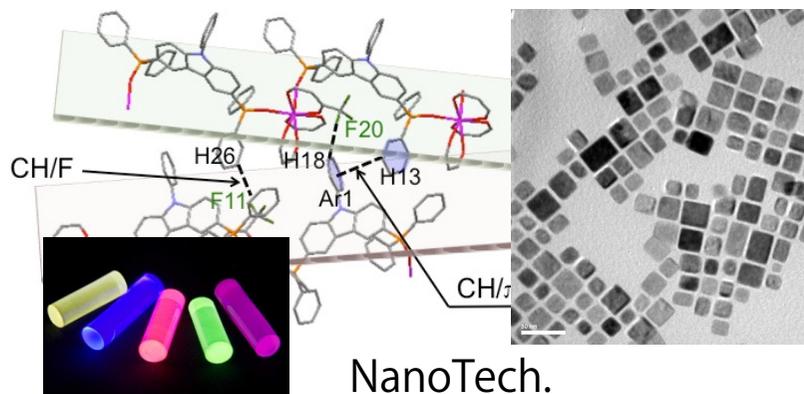


無機化合物



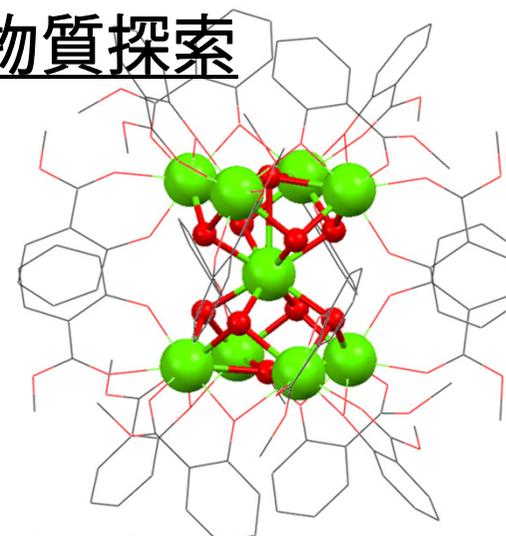
セラミックス

ナノ化合物



配位高分子&ナノ粒子

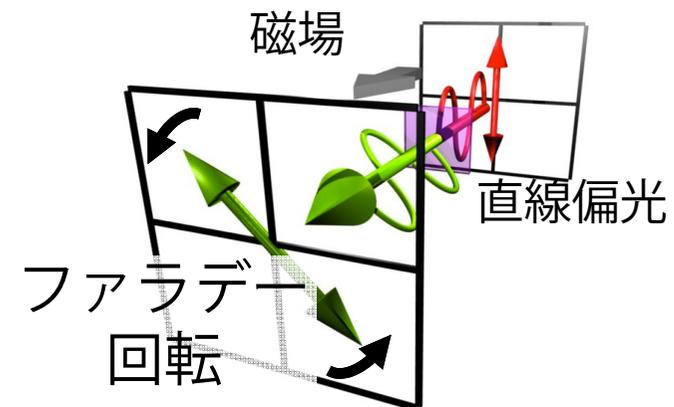
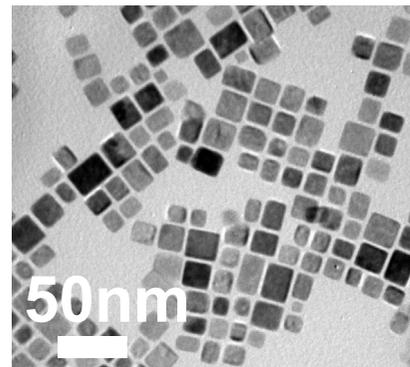
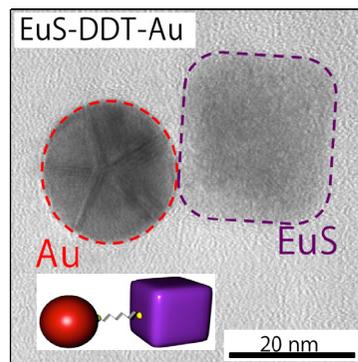
新物質探索



希土類クラスター

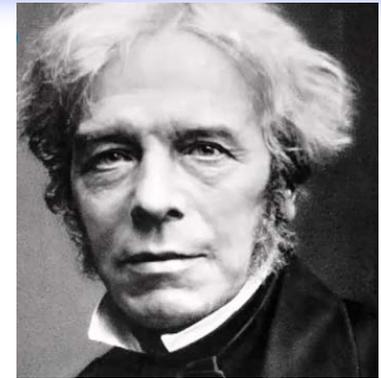
“希土類ナノ結晶”を用いた 磁気光学ファラデー効果の機能設計

目的：磁気光学デバイスを目指して、f-d遷移のEu²⁺に注目



T. Nakanishi *et al*, *Phys. Stat. Soli. a* (2015), *J. Am. Chem. Soc.* (2013), *Chem. Eur. J.* (2013), *J. Alloys. Compd.* (2013), *J. Phys. Chem. C* (2012).

磁気光学効果 - Faraday 回転 -



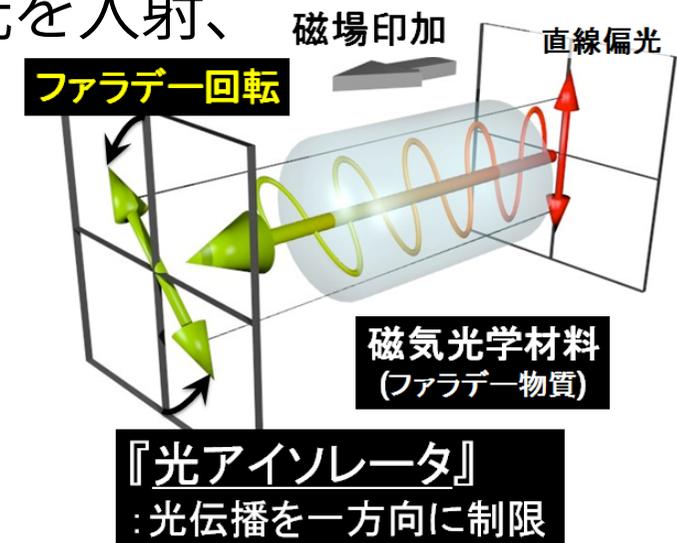
M. Faraday博士
(1791-1867)

『光と磁気』の関係

- 光応答が、**磁場**で変化 「磁気光学効果」
- 磁性が、**光**で変化 「光磁気効果」

磁気光学：Faraday 効果に注目

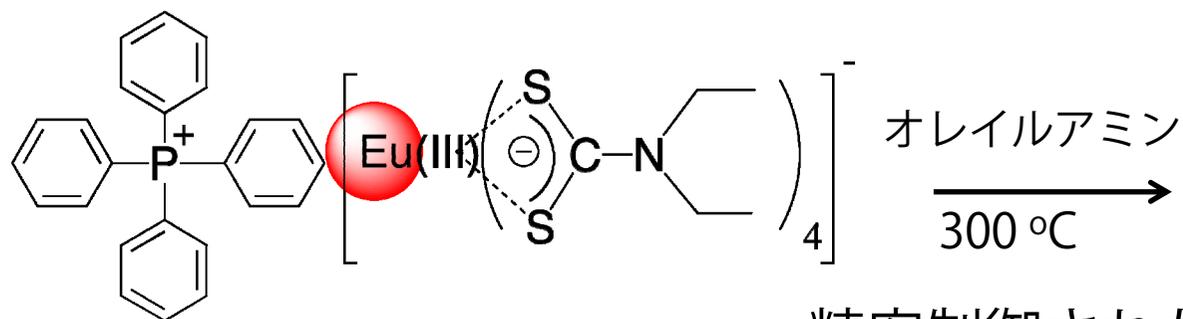
- 磁場中の“磁気光学材料”に直線偏光を入射、
出射光の偏光面が回転(旋光)
- 透明で光機能と磁性：『**希土類**』
特に **Eu^{2+} : 4f-5d 遷移**は重要



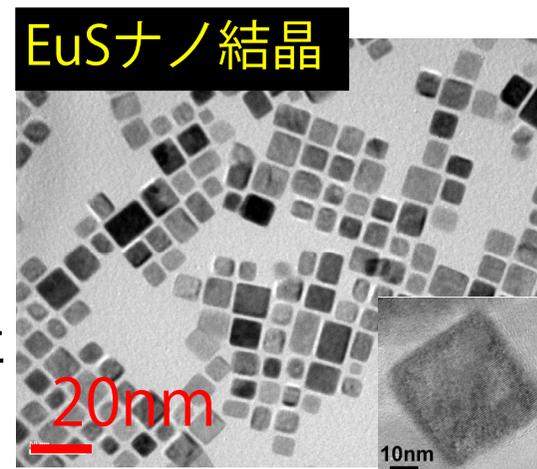
EuSナノ結晶の合成

従来方法 バルク体は1000°C以上の高温作製
→表面の不安定性のためにナノサイズ化は困難

新規方法 **Single-source Precursor法**
Eu(III)錯体の配位空間内の化学反応(錯体熱分解法)



精密制御された
EuSナノ結晶の
合成に成功

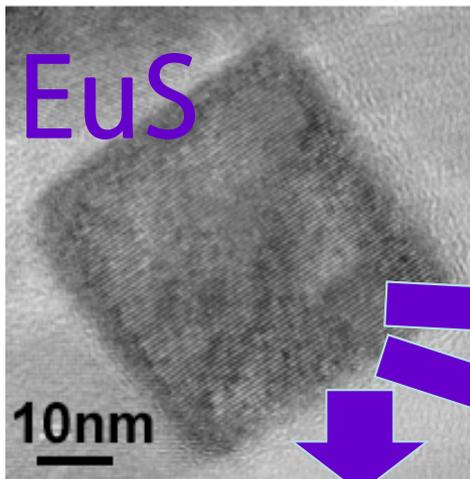


磁性体と半導体の性質を合わせ持つ**新しいナノ物質**

Y. Hasegawa et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* (2002), S. L. Stoll et al., *J. Am. Chem. Soc.* (2006),
S. Gao et al., *Small* (2006), S. Jin et al., *J. Am. Chem. Soc.* (2010).

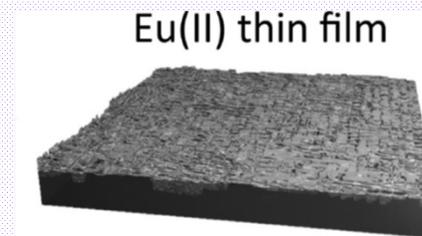
巨大な磁気光学効果の発現：

EuSナノ構造の設計



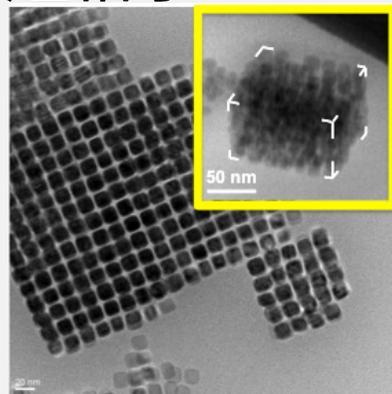
- ① 磁気構造（磁性）
- ② 光学遷移（電子構造）
-光吸収と縮退が重要

薄膜（材料化）



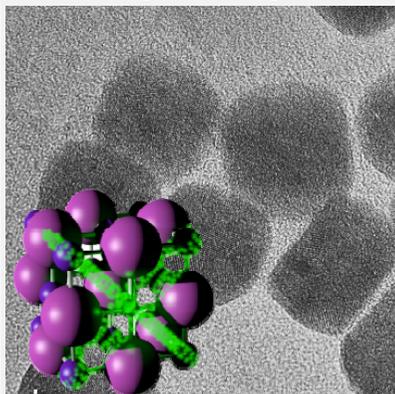
電気化学合成：
J. Phys. Chem. C (2012)

超格子



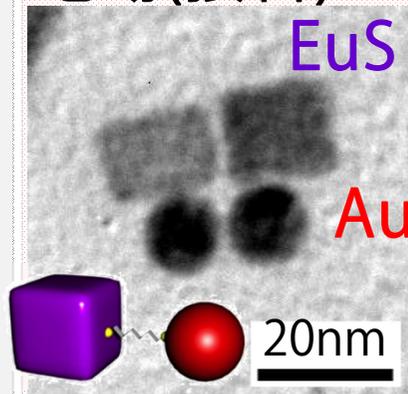
保磁力 2倍：
Langmuir (2011)

磁性(金属)添加



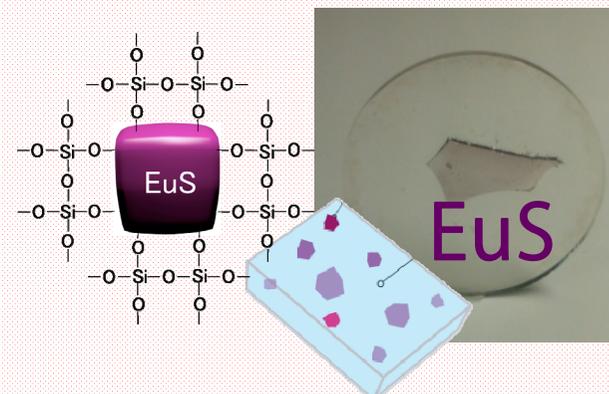
磁性増強の効果：
J. Am. Chem. Soc. (2013)

電場(接合)



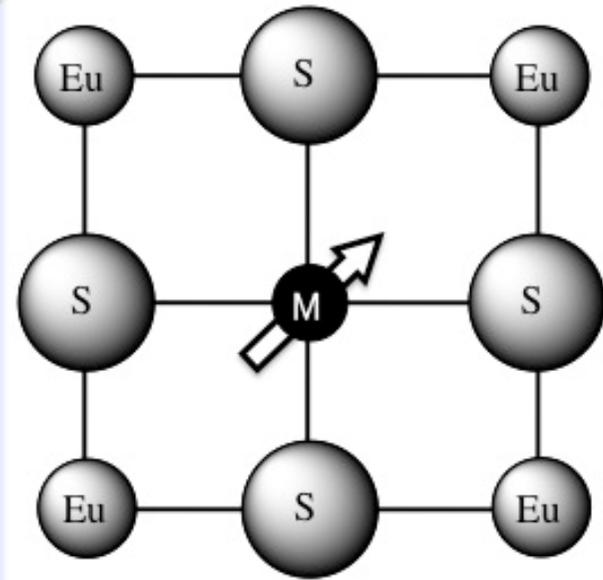
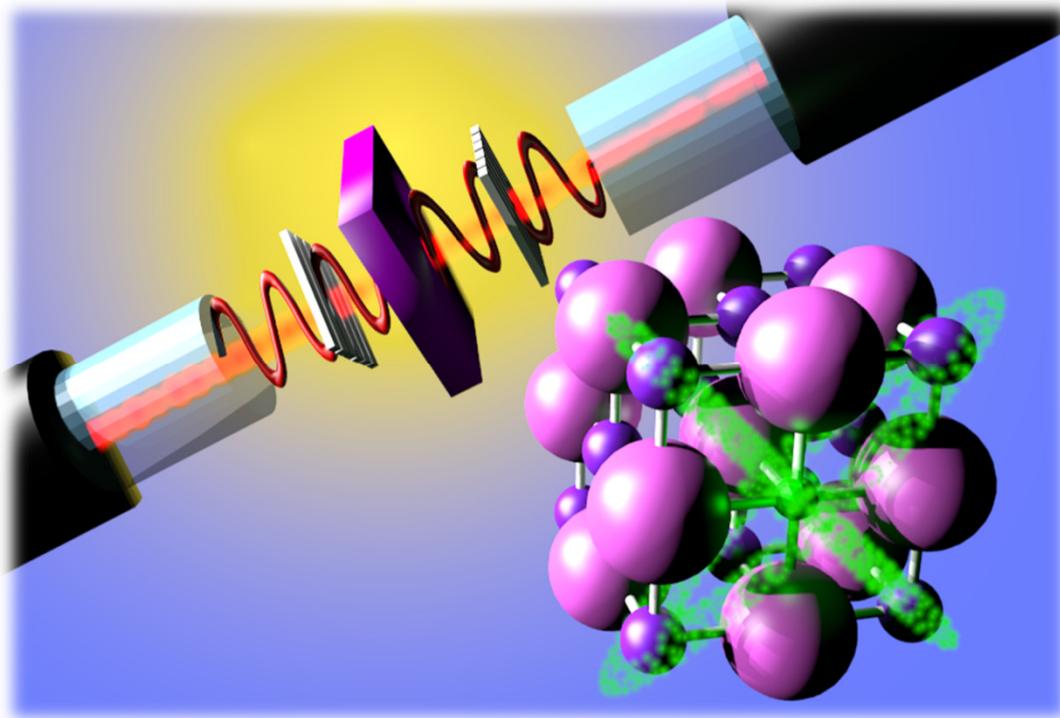
ファラデー増強：
Chem. Eur. J. (2013)

コア・シェル&ガラス化



表面効果・材料化：
J. Alloys. Compd. (2014)

遷移金属イオンドーピングした EuSナノ結晶の磁気光学特性

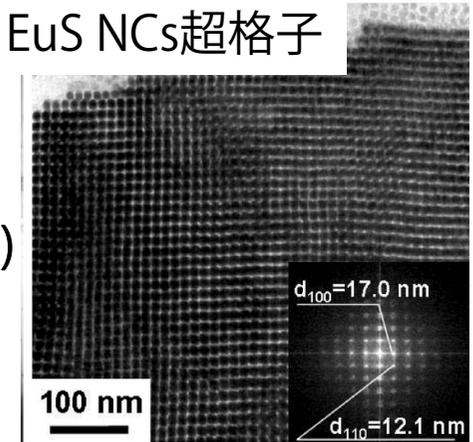


磁気光学機能向上を目指した金属ドーピング

磁性向上の先行研究

- EuS NCsの超格子化：**保磁力を向上**
(250e \rightarrow 500e)
Y. Hasegawa et al, *Chem. Mater.*, 2010. (左)
- Gd(III)の微量添加：**キュリー温度上昇**
(16.6K \rightarrow 31.0K)
S. L. Stoll et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2010.

EuS NCs超格子

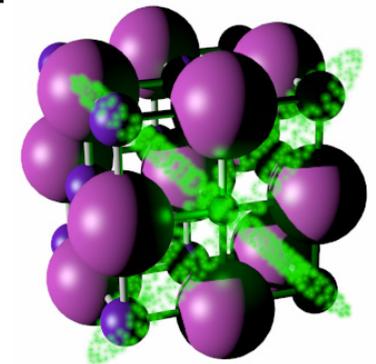


本研究の目的

遷移金属ドーピング Mn(II), Fe(II), Co(II)による
EuSの磁気構造を変化させる \Leftrightarrow
磁気光学機能:ファラデー効果の影響を検討



実用的な光アイソレータの
ファラデー物質として**機能性向上**



Faraday効果測定

ナノ結晶PMMAフィルム中のファラデー効果測定

印加磁場: 1.5 T

測定温度: 室温

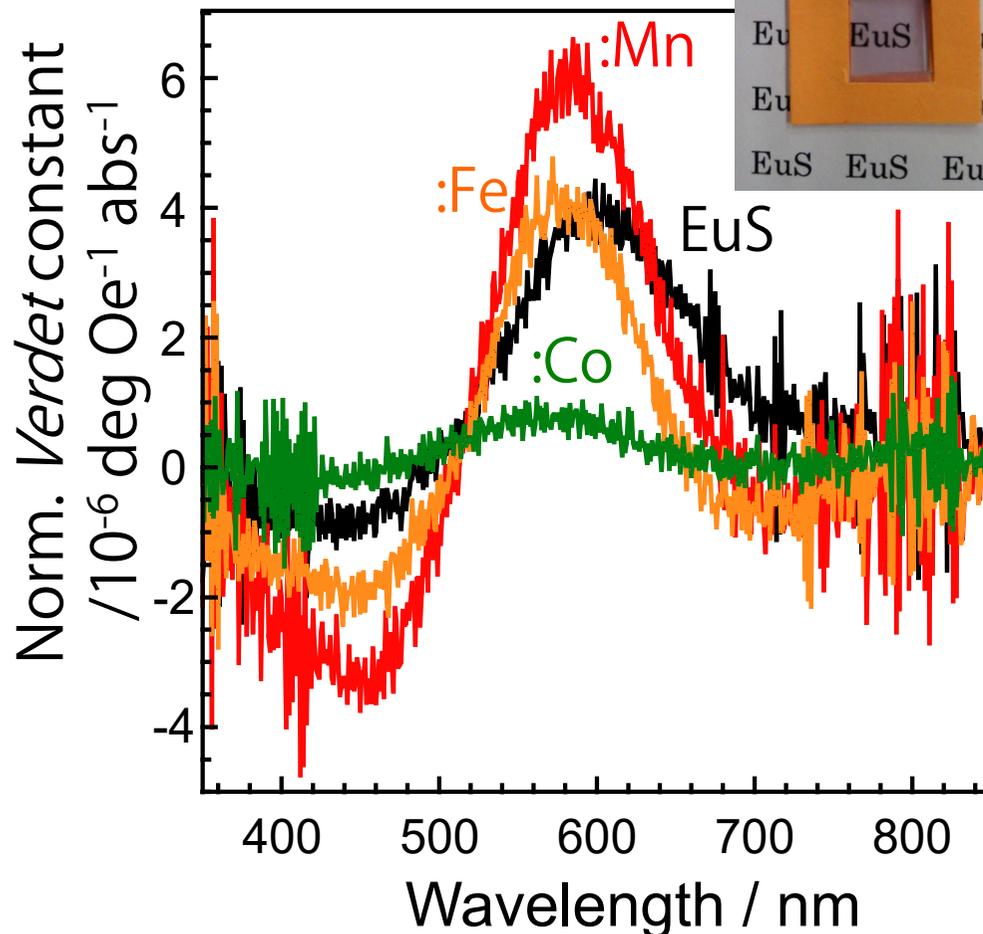
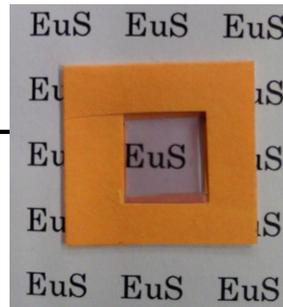
$$V = \alpha / (H \cdot \text{abs}) \quad [\text{deg Oe}^{-1} \text{abs}^{-1}]$$

V: ベルデ定数

α : ファラデー回転角

H: 印加磁場 (= 150 kOe)

abs: 吸収 (= ecl)

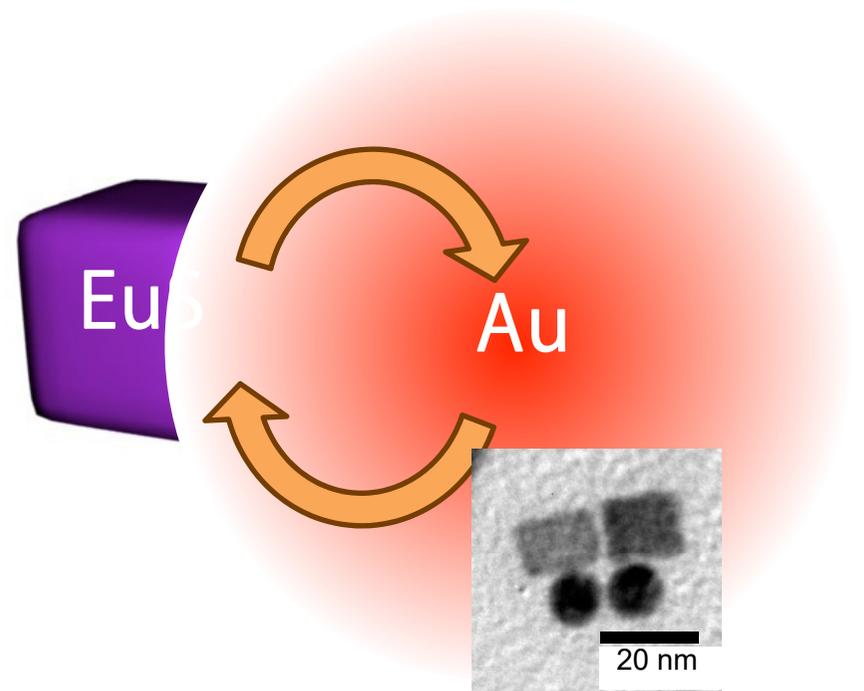


サンプル	最大旋光波長 / nm	ベルデ定数 / $10^{-6} \text{ deg Oe}^{-1} \text{ abs}^{-1}$
EuS	599	3.9
:Co	568	0.9
:Fe	572	4.2
:Mn	584	6.1

ベルデ定数の大小関係

:Mn > :Fe > EuS > :Co

磁性半導体と金属のナノ複合体の 形成および磁気光学特性



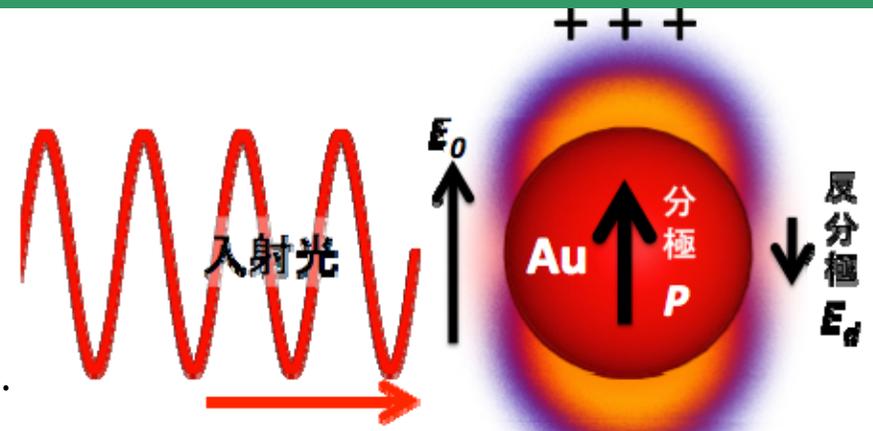
A. Kawashima, T. Nakanishi, et al., *Chem. Eur. J.* (2013)

EuS-Auナノ複合体

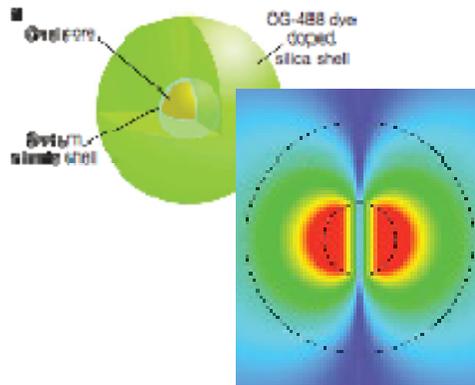
Auナノ結晶: 光により励起され
表面に局在電場を形成

局在表面プラズモン共鳴: LSPR

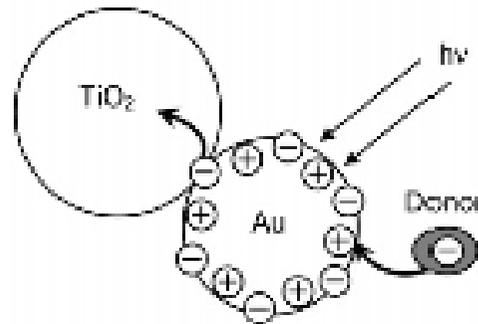
C. E. Talley et al., *Nano Lett.* (2005).
H. Misawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* (2008).



プラズモンにより発光や触媒特性が増強
発光増強 光触媒

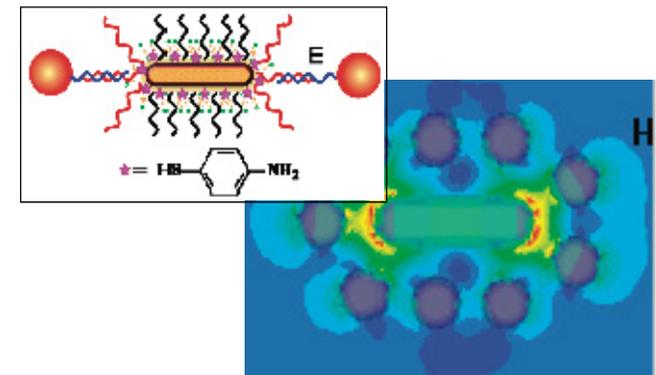


M. A. Noginov et al.,
Nature (2009).



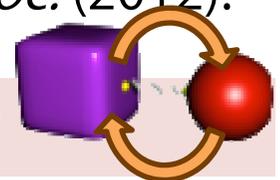
T. Tatsuma et al.,
J. Am. Chem. Soc. (2005).

プラズモン増強ラマン



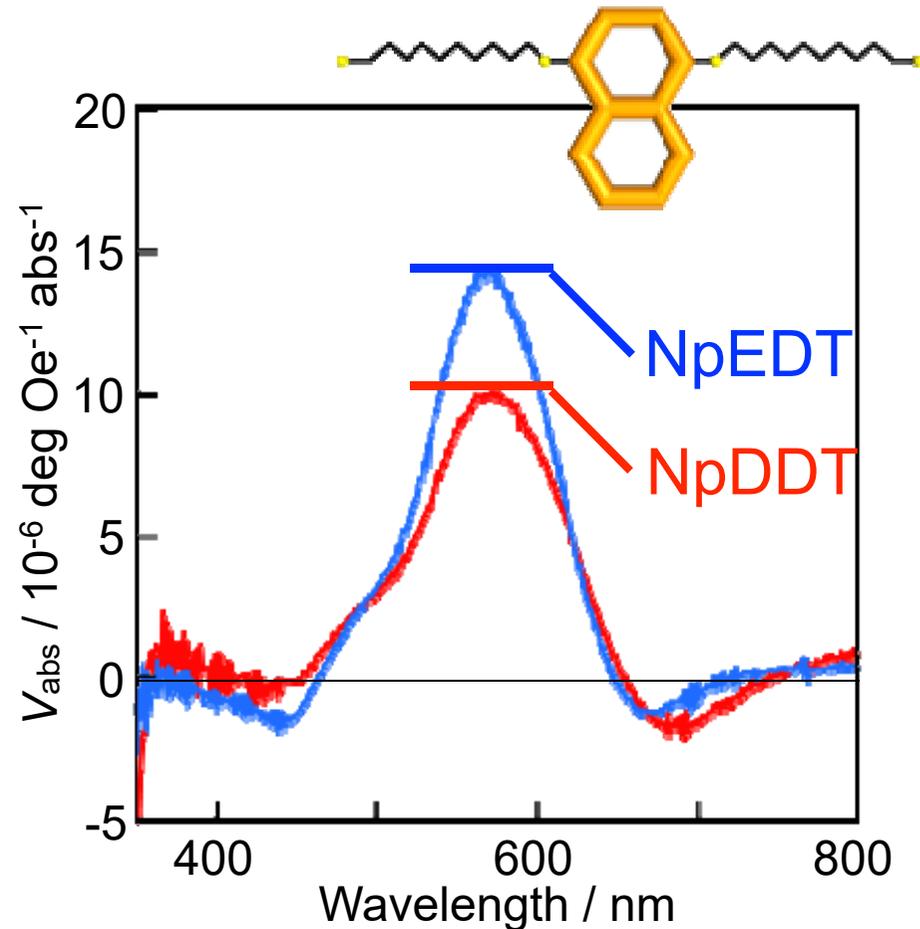
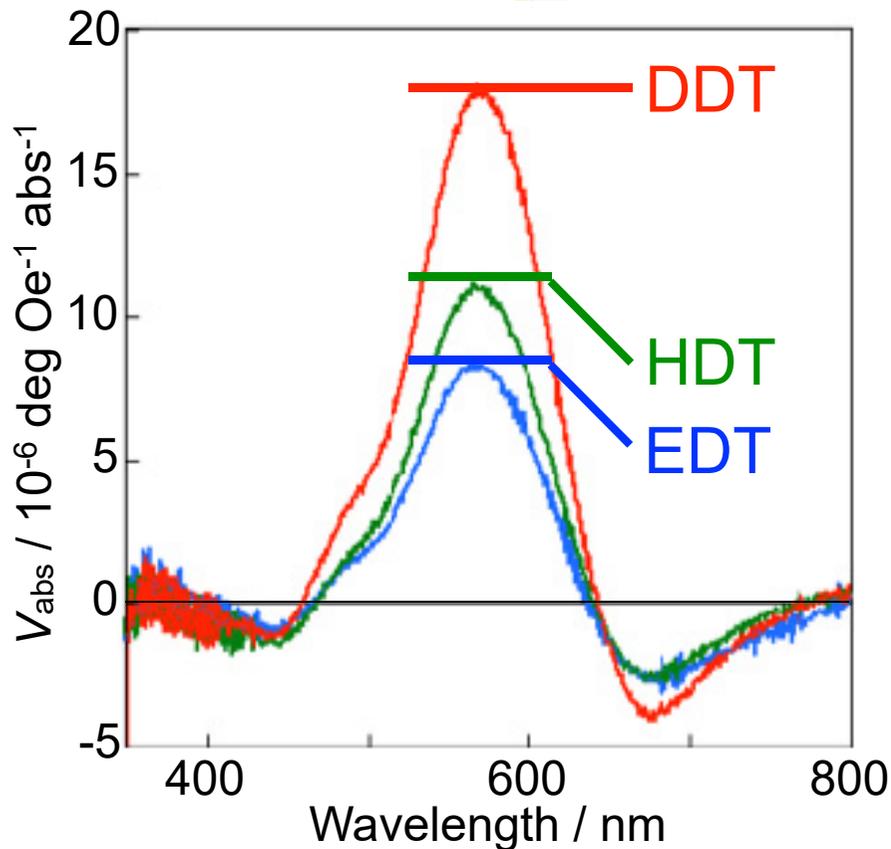
N. A. Kotov et al.,
J. Am. Chem. Soc. (2012).

EuSと組み合わせることで、磁気光学効果の増大を期待



Faraday効果：鎖長変化の影響

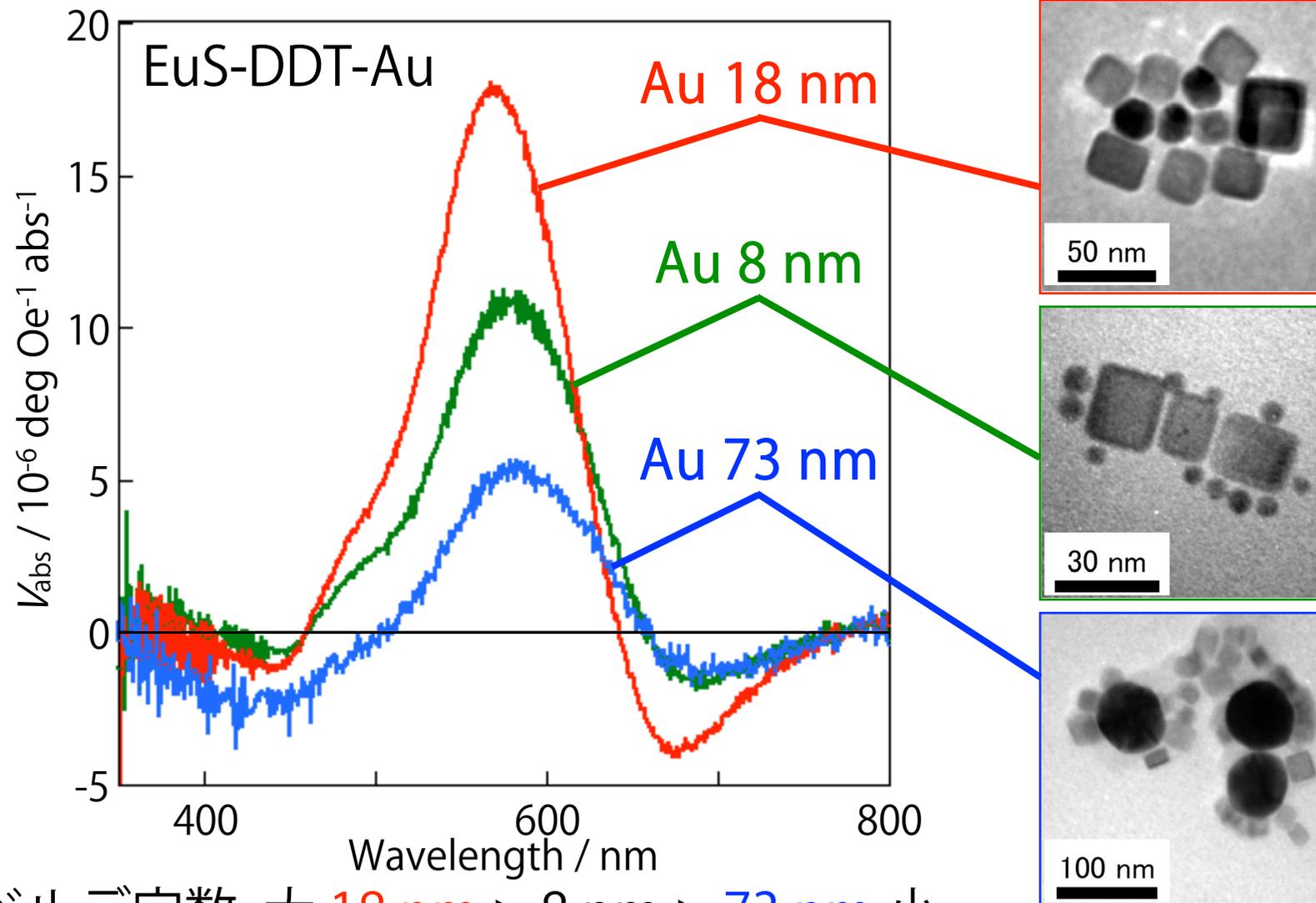
EuS-Au (18 nm)



ベルデ定数 大 **DDT** > NpEDT > HDT > NpDDT > **EDT** 小
 鎖長 / nm 1.5 1.4 0.9 **3.2** **0.4**

架橋分子を変えることで回転角が変化

Faraday効果：金粒子径の変化



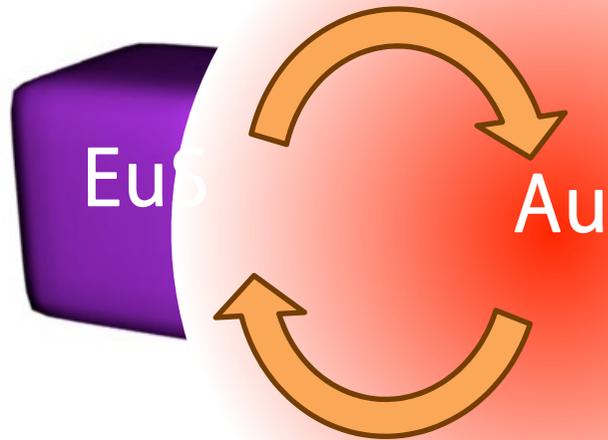
ベルデ定数 大 18 nm > 8 nm > 73 nm 小

Auの粒径を変えることで回転角が変化

プラズモンの影響

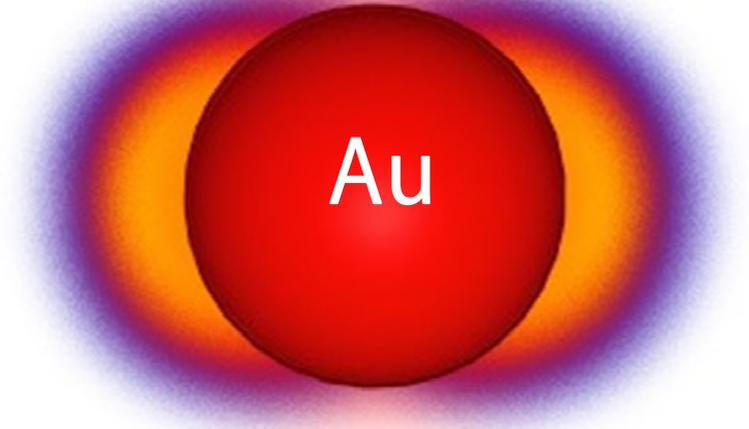
粒子間距離

DDT(1.5nm)で最も増大



Auの粒径

Au18 nmで最も増大



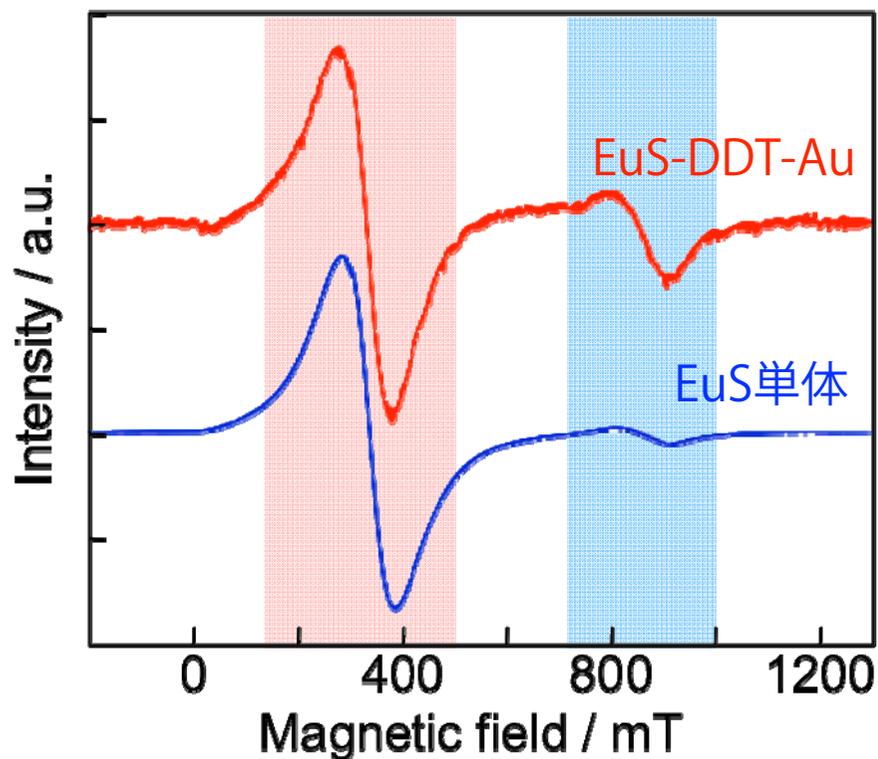
Auプラズモンによるファラデー効果の増強に成功

→ スピン状態の変化を検討

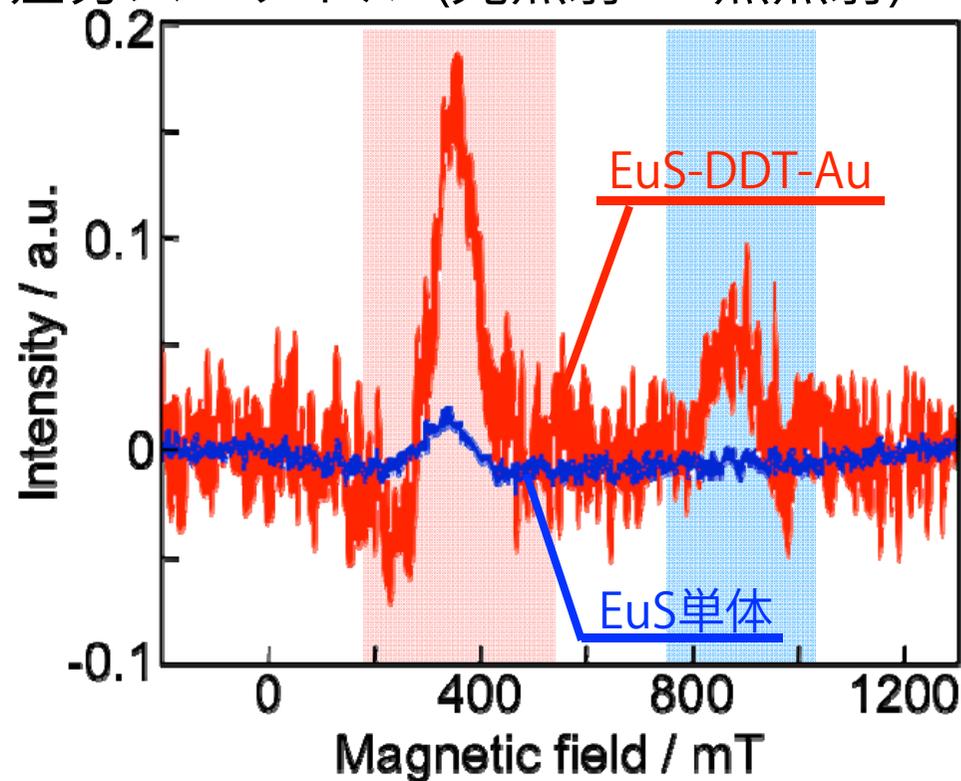
光照射ESR測定

目的：光照射前後のEu(II) のスピン状態変化を検討

ESRスペクトル



差分スペクトル (光照射 - 無照射)



($\nu = 9.39$ GHz、室温)

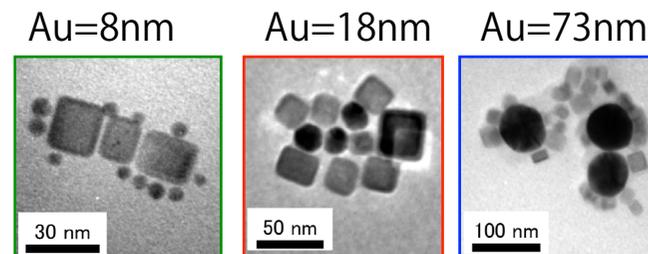
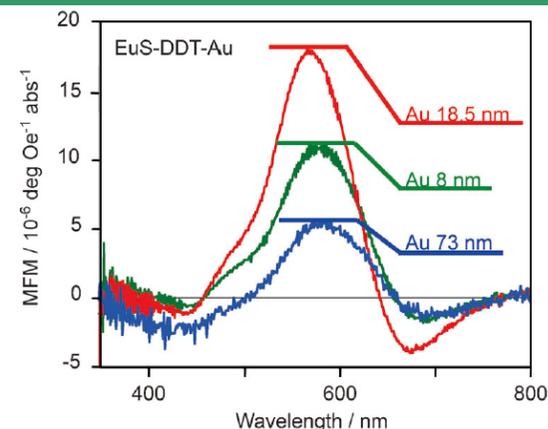
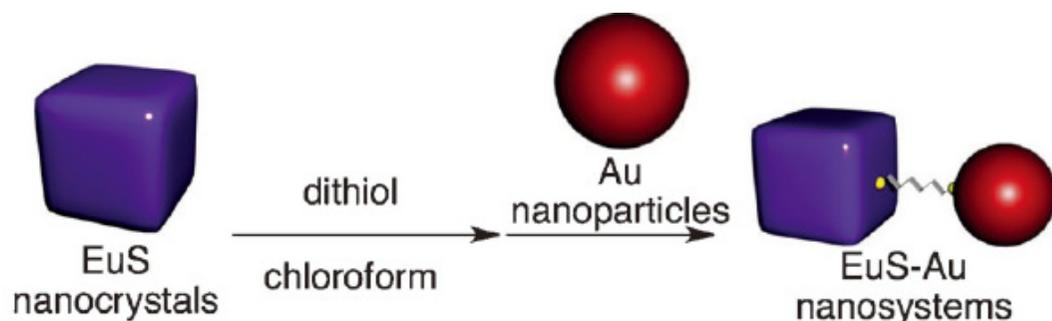
光照射によりAuプラズモンを励起 (Euスピン状態に影響)

→ Auプラズモンが光磁気特性を変える

磁気光学機能の増大 I & II

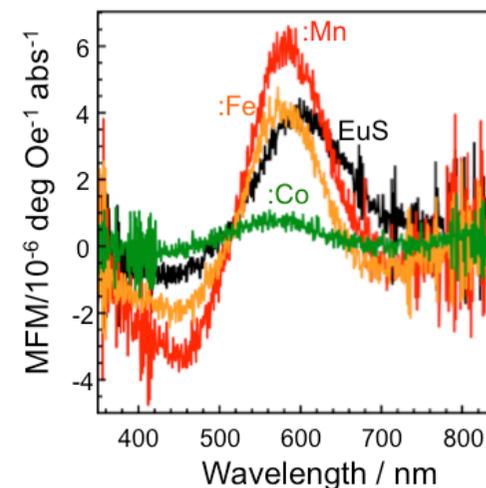
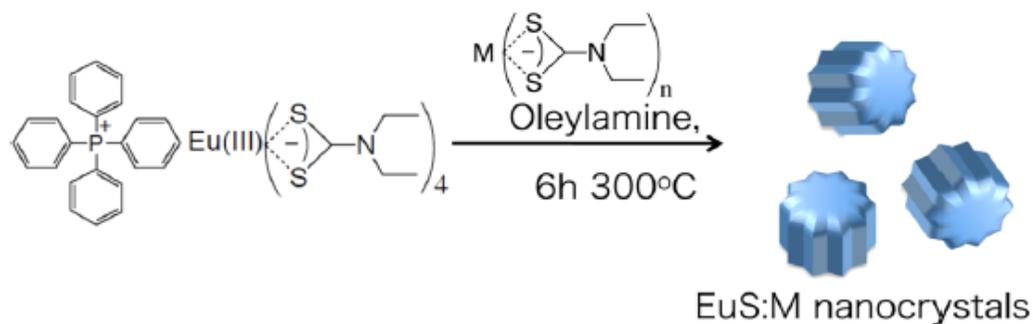
● EuSとAuナノ粒子との組織化と光スイッチング

Chem. Eur. J. (2013), *Phys. Status Solidi A* (2015).



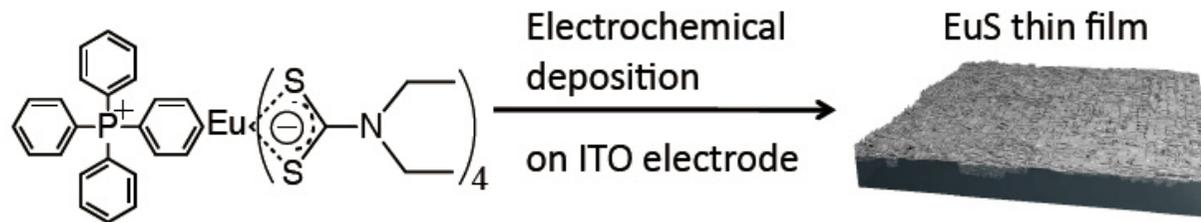
● 遷移金属ドーピングにより保磁力増大 磁気光学特性が1.5倍の増強

J. Am. Chem. Soc. (2013).

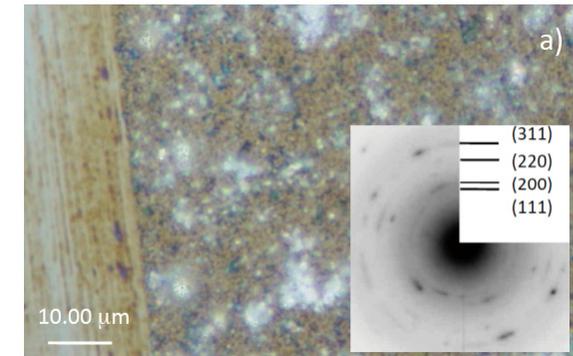


磁気光学機能の増大 III & IV

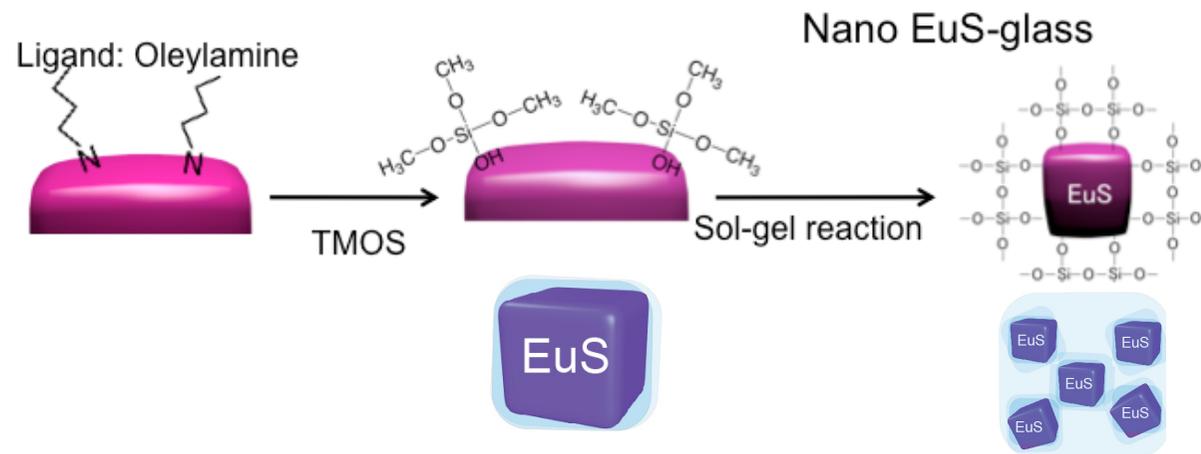
- 薄膜化によりEuSより光磁気特性が10倍増強



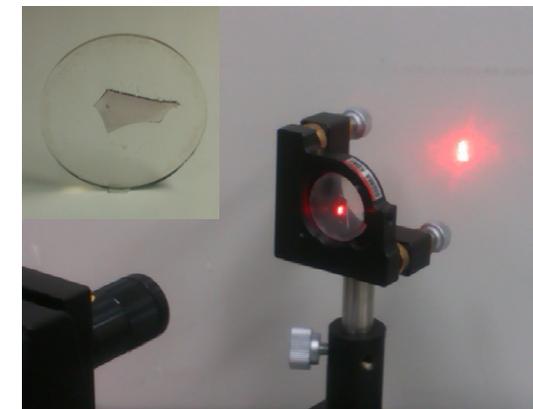
J. Phys. Chem. C.(2012).



- 表面効果による波長変化、Sol-gel法による実用ナノEuSガラスの開発



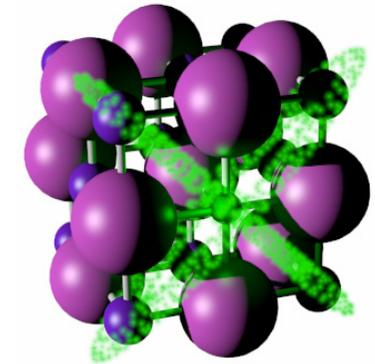
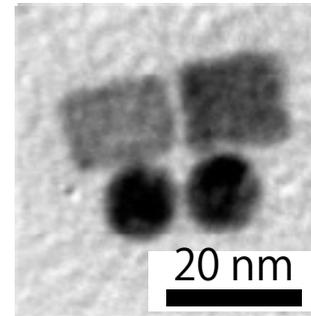
J. Alloys. Compd.(2013).



希土類ナノ結晶研究の将来展望

希土類ナノ結晶

- ・縮退した4軌道により特徴的な物性 (光、電気、磁気、触媒) を示す
- ・Single-source precursor法を用いることで様々な希土類ナノ結晶が合成可能



New Magneto-optical Materials

↓
複合化により特性の増強や
新たな光物性の発現が可能

特に磁気光学デバイスの開発

次世代の高速光情報通信を可能にし、
人々の暮らしをより豊かにする

