HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Synthesis and Photo-functionalization of Magnetic Semiconductor Lanthanide Nanocrystals [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	川島, 祥
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12062号
Issue Date	2015-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/60471
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Akira_Kawashima_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　川島　　祥

学 位 論 文 題 名

Study on Synthesis and Photo-functionalization of Magnetic Semiconductor Lanthanide Nanocrystals
（磁性半導体希土類ナノ結晶の合成と光機能化に関する研究）

希土類化合物は発光材料や磁性材料、触媒材料などに使われており、現代の生活にとって必要不可欠な材料である。様々な特性の中でも、私は磁性半導体材料に着目した。磁性半導体は、磁場中の物質に直線偏光を入射した際に偏光面が回転する現象 (ファラデー効果) を示すことから、光アイソレーターに応用されている。磁性半導体の 1 つであるユウロピウムカルコゲナイド (EuX: X = O, S, Se, Te) は伝導帯と価電子帯の間に縮退した 4f 軌道を有し、f—d 遷移に起因したファラデー効果を示す。さらにこの EuX をナノサイズ化することにより、量子サイズ効果による応答波長のシフトや大きなファラデー効果の発現が報告されている。

私は希土類ナノ結晶をさらに機能化させるために、ナノ結晶の複合体に着目した。ナノ結晶は大きな比表面積を有するため、結晶表面の影響を大きく受ける。これまで発光材料や触媒材料において、光物性の向上および新規機能付与のために、表面を分子により修飾する研究やナノ結晶の二量体・多量体および異なるナノ結晶の複合体を形成する研究が盛んに行われている。硫化ユウロピウム (EuS) ナノ結晶においては、アルコールによるナノ結晶の超格子構造形成の研究が行われており、ファラデー効果の応答波長の長波長が報告されている。

本研究では、希土類ナノ結晶のさらなる機能化のためにナノ結晶の複合体を形成するとともに、それらを構成するビルディングブロックに光機能を持たせること目的とした。ナノ複合体を構成するビルディングブロックである架橋分子、異種ナノ結晶、および光磁気機能を有する希土類ナノ結晶を新規合成し、ナノ複合体の形成を行った。具体的には、光機能を有するリンカー分子を合成し、EuS ナノ会合体の形成の発光分光観察を試みた。さらに、EuS ナノ結晶に金属ナノ結晶を結合させ、プラズモン電場増強効果を用いた光磁気特性の向上を行った。また、新規希土類ナノ結晶としてテルビウム (Tb) ナノ結晶の合成を行い、その光磁気特性評価を試みた。

第一章では、光磁気機能を有する希土類ナノ結晶の重要性に概述した。また、希土類ナノ結晶の合成方法の 1 つであるシングルソースプレカーサ法、およびナノ結晶複合体の可能性について説明し、本研究の目的を記した。

第二章では、発光性リンカー分子を用いた会合状態の分光観察を目的として、リンカー分子の開発と EuS ナノ会合体の合成に取り組んだ。ナノ結晶会合体は、その会合体の粒子間距離や凝集体の大きさに大きく影響を受けるため、その制御が重要になる。本研究では、架橋部位であるチオール部位、粒子間距離制御のためのアルキル鎖部位、および分光観察のための発光部位であるナフタレン部位を有するナフタレンジチオールを合成し、EuS ナノ会合体の合成のための架橋分子として用いた。会合体の形成は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察と吸収スペクトル、ファラデー回転スペクトルを用いて評価し、その形成を確認した。ナフタレン部位を用いた発光の分光観察を行った結果、反応開始からの時間変化に伴った発光強度の減少が観測され、EuS ナノ会合体の形成によりナフタレン部位の周囲環境が変化することに起因した発光の変化であることがわかった。このことから、この光機能性リンカー分子を用いることで EuS ナノ会合体の会合状態を分光観察することが可能であることが明らかになった。

第三章では、EuS ナノ結晶と金属ナノ結晶から構成されるナノ複合体の形成を試みた。金属ナノ結晶は、光励起により表面近傍に増強電場を形成することが報告されている。このような現象は、表面プラズモン電場増強効果と呼ばれており、これまで発光材料や触媒材料と組み合わせることで、それらの特性を増強させることが報告されている。本研究では、金 (Au) ナノ結晶と磁性半導体ナノ結晶を組み合わせ、プラズモンによる光磁気特性の向上を目的とした。まず、EuS ナノ結晶と Au ナノ結晶を、シングルソースプレカーサ法によりそれぞれ合成した。合成したナノ結晶を架橋分子であるジチオールにより架橋するすることで EuS-Au ナノ複合体を合成した。ここで、用いるジチオールの鎖長と Au の粒径を変えることでプラズモンが光磁気特性に与える影響について検討した。ファラデー

効果測定の結果、ジチオールの鎖長と Au の粒径に依存したファラデー回転角の変化を観測し、最適な粒子間距離と粒径が存在することが明らかになった。さらに、ESR を用いて光照射によるユウロピウムのスピン状態の変化を検討した結果、EuS-Au ナノ複合体では特徴的なシグナルの変化が観測され、プラズモン増強電場が Eu のスピン状態に影響を与えていることが分かった。

第四章では、希土類ナノ結晶のさらなる機能化として、光励起を用いたファラデー効果のスイッチングを試みた。Au プラズモンは光照射によって励起されることから、光照射のオン・オフを切り替えることで、プラズモン励起のスイッチが可能であると期待される。本研究では第三章で得られた知見を応用し、EuS-Au ナノ複合体に光照射することによるファラデー効果のスイッチング機能発現を目的とした。ファラデー効果の 1 つである磁気円二色性 (MCD) 装置に光照射可能なランプを取り付け、光照射状態での MCD 測定を可能にした。EuS ナノ結晶単体では、光照射に伴う吸収スペクトルの変化はほとんど観察されなかった。また MCD 測定では光照射によるわずかな現象が観察されたのみであった。一方、EuS-Au ナノ複合体においては、光照射に伴う吸収と MCD スペクトルの大きな減少が観測された。EuS-Au ナノ複合体において光照射と非照射での MCD の繰り返し測定を行った結果、選択的な回転角の変化が観測され、光照射による変化は会合体の凝集や分解に起因した変化ではないことがわかった。次に吸収を用いた規格化を行った結果、非照射に比べて光照射時は 38 パーセント減少していることがわかり、この MCD の変化が吸収の変化だけでなく、EuS とプラズモンとの相互作用に起因していることが明らかになった。

第五章では、配位子の異なる Tb 錯体の熱分解によって Tb ナノ結晶を合成した。配位子としてアセチルアセトン (acac) 配位子およびフッ素を有するヘキサフルオロアセチルアセトン (hfa) 配位子を利用した。XRD 測定の結果より、形成した Tb ナノ結晶は酸化物、フッ化物、および酸フッ化物でであり、hfa 配位子を用いることでナノ結晶中にフッ素が侵入することがわかった。この方法は、従来の Tb ナノ結晶の合成とは異なり、過酷な条件や危険な反応を必要とせず、容易に目的の組成を持つ Tb ナノ結晶が合成可能な新規方法である。さらに、この Tb ナノ結晶のファラデー効果測定を行った結果、前駆体である Tb 錯体や、従来化合物の Tb ドープガラスよりも大きな回転角を示した。acac 配位子と hfa 配位子を用いた Tb ナノ結晶を比較すると、hfa 配位子を用いることで明確な形状を持つナノ結晶を形成し、その結果、ファラデー回転角が増大することがわかった。フッ化物と酸フッ化物の Tb ナノ結晶を比較すると、酸フッ化物ナノ結晶の方が回転角は大きくなり、これは結晶中の Tb—Tb 間距離が近づくことによる磁気的な相互作用の増大に起因していると考えられた。以上の結果より、Tb 酸フッ化物ナノ結晶が次世代の光アイソレーター材料として期待できることが、初めて明らかになった。

最後に、第六章では本論文の内容を総括した。