HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	磁性半導体EuXナノ結晶の合成と光磁気機能
Author(s)	長谷川, 靖哉; 河合, 壮
Issue Date	2011
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/72480
Type	journal article
File Information	Kessho37.4.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

日本結晶成長学会誌
Vol. 37, No. 4 (2010)

磁性半導体EuXナノ結晶の合成と光磁気機能

長谷川靖哉[1]・河合　壯[2]

磁性半導体EuX（ユーロピウムカルコゲナイド：EuO, EuSなど）ナノ結晶は伝導帯と荷電子帯の間に縮退した4f軌道を有する．この4f軌道から伝導帯への許容遷移は特徴的な光磁気特性を誘起することから，新しい光磁気材料として興味深い．ここでは，この特徴的な磁性半導体EuXナノ結晶の合成および光磁気特性について紹介する．さらに，レーザートラッピング法および自己組織化法を用いたEuXの会合体形成および配列について解説する．EuXナノ結晶は新規な光アイソレーターや光磁気デバイスへの応用が期待される．

1. はじめに

化合物半導体は現代の情報化社会を支える重要な基盤物質の一つである．この化合物半導体はナノサイズ化することで興味深い光物性（発光特性，光触媒活性など）を発現する[1-3]．これまで様々な研究者が半導体ナノ結晶の合成・解析・光物性評価を検討しており，優れた研究成果が多く報告されている[4-9]．この半導体ナノ結晶を構成する物質はチタン，亜鉛，カドミウムなどの遷移金属イオンが多く，d軌道等からなる伝導帯と荷電子帯の間の電子遷移に関する詳細な議論および光機能化（光触媒，発光特性など）が研究されている．半導体ナノ結晶の研究進展は学術的かつ産業的に重要である．

ここでは，ユーロピウムイオンから構成される化合物半導体に焦点を当てる．ユーロピウムは希土類イオンに特徴的な4f軌道を有し，4f軌道内の電子スピンに基づく特異的な光物性発現が期待される．このユーロピウムイオンは一般に三価（Eu（III））の状態が安定である．しかし，酸素や硫黄などと結晶格子を組むことにより，Eu（II）において安定に化合物半導体を形成することができる．その結晶構造はNaClと同じ構造である面心立方型であり，これらの化合物を総称して「ユーロピウムカルコゲナイド」と呼ぶ（図1a）．

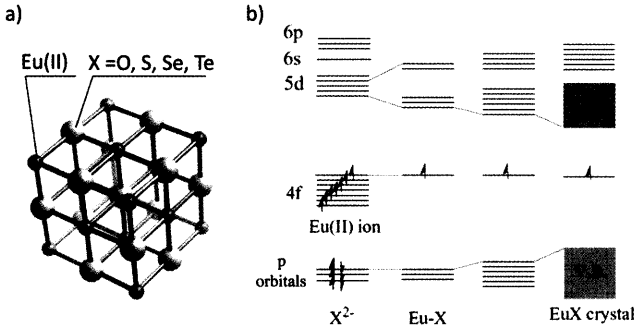

図1　EuXナノ結晶の（a）結晶格子図と（b）構成軌道

このユーロピウムカルコゲナイド（EuX）は1960年代から知られており，EuO，EuS，EuSe，EuTe結晶およびそれらに金属イオンをドープした化合物が数多く報告されている[10-16]．また，これらの化合物は磁気特性（強磁性あるいは反強磁性）を示す化合物半導体であり，特異的な光磁気効果（ファラデー効果およびカー効果）を発現することから光磁気機能材料として注目されている[17]．本解説ではEuX結晶をナノサイズ化した新物質：EuXナノ結晶の合成および機能について紹介する．

2. EuXのナノサイズ化

希土類から構成されるEuXは，Eu（II）の5d軌道から構成される伝導帯と酸素や硫黄等のp軌道から構成される荷電子帯の間に縮退した4f軌道を有する（図1a）[10]．よって，EuXの吸収バンドは4f軌道から伝導帯への電子遷移（4f-5d遷移）とバンド間遷移において観測される．EuXの4f-5d遷移は電子遷移許容であり，大きな振動子強度を有する．この伝導帯は半導体ナノ結晶特有の量子サイズ効果の影響を受けるため，EuXをナノサイズ化すると吸収バンドが短波長側へシフトすると考えられる．また，EuXのボーア半径を考慮すると，10 nm以下の粒子サイズでは量子閉じ込め効果に伴う発光量子効率増大やf-d遷移に基づく特異的な光磁気効果発現が期待される．

このような観点からナノサイズ化されたEuXは光物理化学的に興味が持たれるが，2000年までEuXのナノサイズ化に関する合成や光物性の報告例はなかった．これはEuXのナノ結晶合成が困難であったためである．一般に，EuXは原料である酸化ユーロピウム（Eu_2O_3）を還元雰囲気下1000℃以上の高温反応で合成する．この高温反応過程を経由すると粒子サイズが小さいものは結晶同士の焼結やネッキングが起こるため，ナノサイズ結晶を安定に取り出すことができない．つまり，EuXの新しい合成方法を

[1] 北海道大学大学院工学研究院物質化学部門　〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目　E-mail：hasegaway@eng.hokudai.ac.jp
[2] 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科　〒630-0192 奈良県生駒市高山町8916-5　E-mail：tkawai@ms.naist.jp

NII-Electronic Library Service

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

発見・開発することがナノサイズ化による光物性解の鍵となる．

半導体化合物のナノサイズ化に伴う物性や機能の解明は重要である．特に，ナノサイズ化された化合物半導体 EuX は 4f 軌道の量子効果や半導体中における光磁気特性の関係を解明できる興味深い化合物と言える．これらの背景から，EuX ナノ結晶の合成および機能解明は学術的に重要と考えられる．

3. EuX ナノ結晶の合成

これまで様々な研究者が半導体ナノ結晶合成を試みてきた．これらの半導体ナノ結晶合成に関しては，一般に水溶液または有機溶媒中で結晶の核成長を行う場合が多い．これは，溶液中における結晶のオストワルド成長過程がナノサイズ結晶合成に有効なためである．よって，EuX のナノサイズ化を行うためには，溶液中での結晶成長が鍵と考えた．溶液中で EuX ナノ結晶の成長を行うためには，溶液中で不安定な Eu（II）（二価イオン）を安定に生成させることが必要となる．一般に水溶液あるいは有機媒体中では Eu（III）（三価イオン）が安定であり，安定な Eu（III）を溶液中で還元することが EuX ナノ結晶合成のポイントとなる．

この Eu（III）の還元を行う手法としては，電気化学還元法と光化学還元法がある．その中でも特に，1992 年に大阪市立大学の中島教授と大阪産業大学の草場博士によって「レーザー照射による Eu（III）の還元」という優れた Eu（II）生成法が報告されていた[18]．筆者はこの光化学還元反応を応用することにより，EuO ナノ結晶の合成に初めて成功した[19]．

ここで，その光化学反応による EuO ナノ結晶の合成について説明する（図 2）．メタノール中に硝酸ユーロピウム（III）と尿素を溶解し，この溶液に紫外光を照射する．この光照射によって Eu（III）とメタノールの CT バンドが励起され，Eu（II）とメタノールカチオンラジカルが生成する．副生成物として生成したメタノールカチオンラジカルはイオン分子反応によりメタノールラジカルとなり，この活性種が硝酸アニオンと反応することで，ホルムアルデヒドと水酸化物イオンを形成する．ここで重要なのが，Eu（II）イオン表面に配位している尿素分子である．この尿素分子は生成したホルムアルデヒドとポリマーを形成する．つまり，Eu（II）と水酸化物イオンから EuO ナノ結晶が成長する間，尿素樹脂が EuO 表面を効果的に保護する反応系となる．このように光化学反応を駆使することにより，EuO ナノ結晶の合成に成功した．この光化学反応過程の詳細は，大阪市立大・中島教授および八ッ橋准教授とのエキシマーレーザーを用いた共同研究により明らかとなった（図 3a）[20,21]．

EuO ナノ結晶に続き，筆者らは 2003 年に硫化ユーロピウム（EuS）ナノ結晶合成を報告した[22]．この合成法は EuO 合成法とは根本的に異なり，原料にユーロピウム金属（Eu（0））を用いる．Eu（0）は極低温で液体アンモニアに溶解する性質があり，このアンモニア中では Eu（0）が酸化されて Eu（II）を形成する．この溶液に硫化水素ガスを吹き込むことで，EuS ナノ結晶を容易に合成できる．その結晶サイズは液体アンモニアに溶解できる配位化合物（ピリジン，チオウレアなど）の添加によって制御でき，平均粒径 7 nm から 30 nm の EuS ナノ結晶を調製可能である[23,24]．

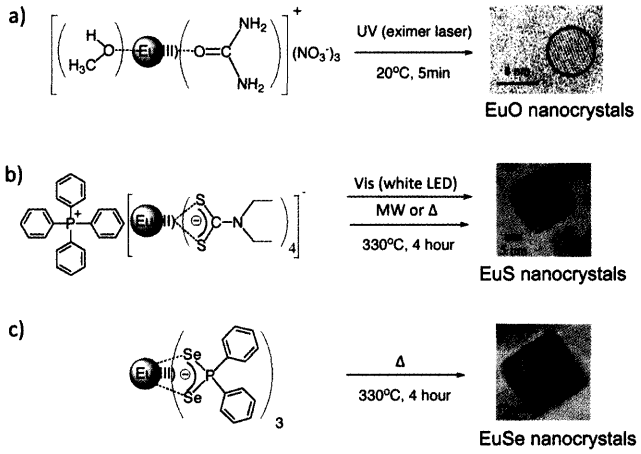

図 3　単一前駆錯体を原料とした EuX ナノ結晶の合成法．(a) 光照射による EuO ナノ結晶合成，(b) 光照射および加熱法による EuS ナノ結晶合成，(c) 加熱法に寄る EuSe ナノ結晶合成

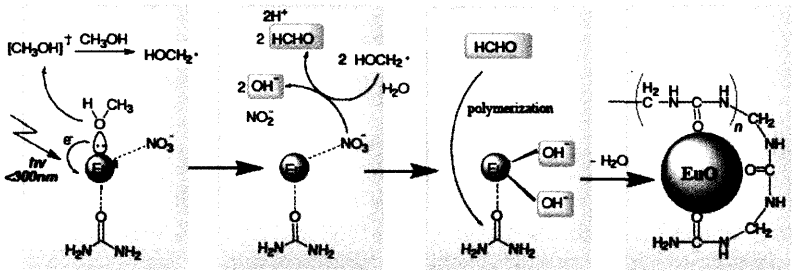

図 2　光化学反応を利用した EuO ナノ結晶の合成反応図

NII-Electronic Library Service

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

このEuSナノ結晶合成法はここ数年で大きく改善することに成功している．2005年，筆者とマンチェスター大学・オブライエン教授はジチオカーバマイト配位子を有するEu（III）錯体を用いた新しいEuSナノ結晶法を報告した（図3b）[25]．この合成法はオブライエン教授による「CdS合成のためのSingle Source Precursor法」を応用したものである[9]．このジチオカーバマイト配位子は硫黄を含む有機分子であり，配位箇所である硫黄からEu（III）への分子内還元反応が起こることによりEu（II）とS^{2-}の生成およびEuSの結晶成長が進行する．この分子内還元反応を引き起こすために，筆者等はEu（III）と配位子とのCTバンド励起（可視光励起）を行った．また，ほぼ同時期にカナダのショーン博士等によってジチオカーバマイトEu（III）錯体の熱還元反応によるEuSナノ結晶合成が報告され，その後中国やアメリカの研究者等によってEuSナノ結晶合成に関する研究が進められた[26-30]．著者らもマイクロ波照射や加熱還元反応によるEuSナノ結晶合成を報告している[31,32]．このように筆者等の研究がきっかけとなり，現在ではEuSナノ結晶合成に関する研究が世界的に行われている．

さらに，筆者等はEuSeナノ結晶の合成検討も試みた．EuSeはEu（II）とセレン化物イオン（Se^{2-}）から構成される化合物半導体であり，1960年代から磁性に関する研究が盛んに行われてきた[10]．この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である．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た．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．

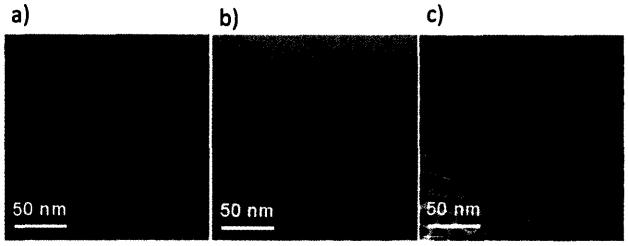

図4　単一前駆錯体を用いたEuSナノ結晶のサイズ制御．(a) 平均粒径4.6 nm，(b) 平均粒径9.8 nm，および (c) 平均粒径14 nmのEuSナノ結晶のTEM像．

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約300℃で加熱還元することによって，EuSeナノ結晶の合成・単離に成功した（図3c）[33,34]．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を自由に制御できることもわかった．さらに，EuSe表面を修飾する有機分子を工夫することで星形をしたEuSeナノ結晶の合成にも成功している[35]．

以上，化学反応を駆使することにより，EuXナノ結晶の合成法に成功してきた．これらの化学反応は，反応条件（反応温度，反応時間，反応濃度，添加物）を制御することでナノ結晶の大きさや形状を自在に制御できる点に特徴がある（図4）．さらに，これらの合成法は原料や装置が安価で簡便なため，産業的な大量合成にも適していると考えている．

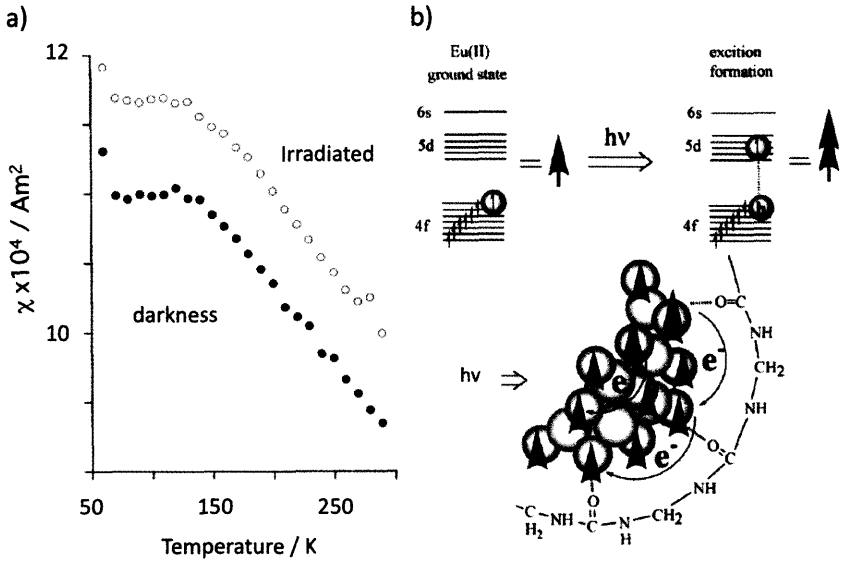

図5　(a) SQUIDによるEuOナノ結晶の磁化率測定（○光照射下における磁化率，●暗所条件下における磁化率），(b) 光磁気スピン配列の概念図

NII-Electronic Library Service

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

4. EuX ナノ結晶の光磁気特性 I：光磁気ポーラロン

合成された EuO ナノ結晶は興味深い光物性を示す[19]．4f-5d 遷移バンドを光励起すると青色発光を示し，その発光量子効率は約 50 % であることがわかった．さらに，光照射下では EuO ナノ結晶の磁化率が上昇することも明らかとなった（図 5a）．一般に，磁性体に光を照射すると磁化率の低下が起こる．これは光照射によって格子振動が誘起され，磁気的相互作用が乱れるためである．これに対し，EuO ナノ結晶は光照射によって 4f-5d 軌道間に励起子が生成する．この 5d 軌道は伝導帯を形成しているため，励起子は EuO 半導体の中を自由に動くことができると考えられる．この結果，複数の Eu（II）イオン上の電子スピンは強磁性的に相互作用することになり，磁化率が上昇したと推測される（図 5b）．この考え方は 1960 年代に Kasuya 等によって提唱された「磁気ポーラロン発生」を基に考察したものであるが[10]，この磁気ポーラロンは強い量子閉じ込め空間でしか発現しないとされている．この特異的な光磁気特性は EuO をナノサイズ化することによって初めて観測できた現象である．この光照射による磁化率上昇について，筆者らは光照射による EuO ナノ結晶中の特異的なスピン発生を ESR 測定によっても観測している[36]．この光照射による磁気特性向上は，新しい光磁気現象として極めて興味深い．

5. EuX の光磁気特性 II：ファラデー効果

EuX ナノ結晶の光吸収過程は 4f-5d 許容遷移に基づくため，大きな振動子強度を有する．さらに，EuX ナノ結晶は磁気特性（強磁性あるいは反強磁性）を示すことから，大きなファラデー効果発現が期待される．

ファラデー効果とは，磁場を印加した物質に偏光を照射すると，その偏光面が回転する現象である．このファラデー効果を利用した光機能素子として，光アイソレーターが知られている．光アイソレーターとは，材料に磁場を印加することにより光が逆向きに進まないようにフィルターの役目を果たす受動部品である（図 6）．長距離の高速光通信に使われる半導体レーザー（DFB-LD）や光ファイバー増幅器（EDFA）の使用には不可欠な部品である．さらに，光計測および光センサーに使用されるレーザー装置には光アイソレーターが必須であり，現代の光産業において重要なデバイスである．

現在製品化されている光情報通信用の光アイソレーターは Bi-RIG 単結晶が使用されている．しかし，この Bi-RIG 単結晶は近赤外光対応型であり，可視光領域では通信光を全く通すことができない．近年の光通信分野における通信帯域のブロードバンド化や多波長同時光通信に関する技術の開発，光を用いた計測技術における環境・医療・バイオ分野への飛躍的進展，および光センサー等をはじめとする可視光レーザー発展とともに，光情報を正確かつ高速に伝えるための可視光領域における優れた光アイソレーター材料が現在強く望まれている．これまで使用されてきた可視光用光アイソレーター（水銀添加 CdTe 半導体）は毒性の点で近年製造中止となり，現在は光磁気効果の低いテルビウム添加ガラスが可視光対応型の光アイソレーター材料として代用されている．可視光用の優れた光アイソレーターが欠けていることは光産業発展の大きな妨げとなっており，新しいファラデー素子用材料の探索および開発が現在望まれている．

筆者は可視光領域に強い吸収バンドを有する EuX ナノ結晶が可視光アイソレーター材料として有望と考え，この EuX のファラデー効果測定を検討した．ここで EuX ナノ結晶のファラデー効果を計測および評価するため，EuS 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．得られた EuS ナノ結晶含有ポリマー薄膜に 1.5T の磁場を印加し，直線偏光の回転角計測「ファラデー回転

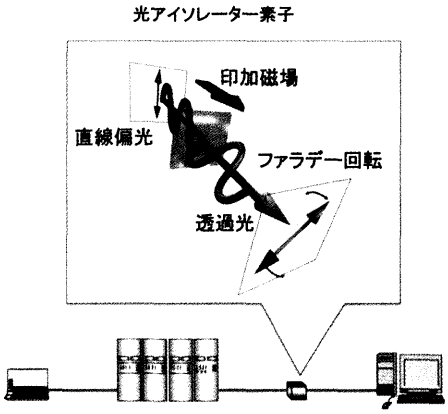

図 6　ファラデー効果を利用した光アイソレーター素子の概略図

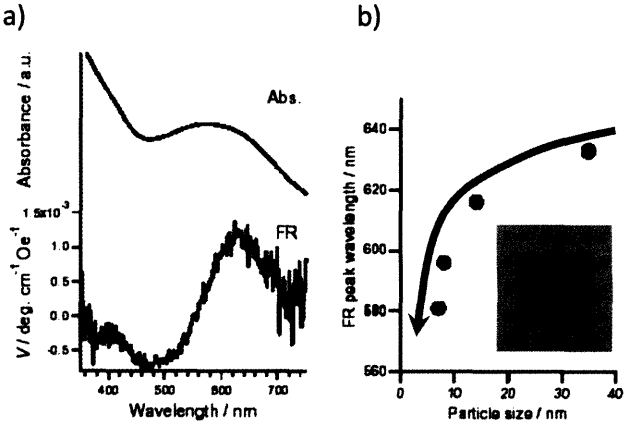

図 7　EuS ナノ結晶を含むポリマー薄膜の（a）吸収スペクトルとファラデー回転スペクトル，および（b）ファラデー効果の回転最大波長における EuS ナノ結晶のサイズ依存性（写真は測定に用いた EuS ナノ結晶含有 PMMA 薄膜）

NII-Electronic Library Service

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

スペクトル」を測定した．そのファラデー回転スペクトルを図7aに示す．吸収スペクトルに対応したファラデー回転スペクトルが可視光領域において見られる．このスペクトルにおいて，ファラデー回転スペクトルの縦軸をVと表記した．一般にファラデー測定によって計測される値はファラデー回転角θであるが，このファラデー回転角θには，

$$\theta = VlH$$

の関係がある．ここで用いられているlとHは薄膜の厚さおよび印加磁場である．Vはベルデ定数と呼ばれ，ファラデー効果の大きさを評価するための重要な定数である．このベルデ定数評価の結果，EuSナノ結晶を含むプラスティック薄膜のベルデ定数値は極めて高いことがわかった．この値はガラス系やプラスティック系などのアモルファス材料の中では最高値である[37]．また，このファラデー効果の感度波長はEuSナノ結晶のサイズを小さくすることによって短波長シフトすることもわかった（図7b）[38]．この短波長シフトは量子サイズ効果に起因していると考えられ，EuSをナノサイズ化することによる特異的な光機能発現に成功した．

さらに，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[34]．EuSeはEu（II）とセレン化物イオン（Se^{2-}）から構成される化合物半導体であり，EuOやEuSと同様のNaCl型fcc構造を有する．EuSe中におけるEu（II）の磁気的相互作用は隣のEu（II）イオン（neighbor ions）だけでなく遠いEu（II）イオン（next neighbor ions）にもおよぶため，光磁気材料として興味深い．このポリマー薄膜は500 nm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（470 nm）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．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（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．

EuXナノ結晶のファラデー効果は基底状態および励起状態のスピン軌道相互作用と密接な関係があり，そのスピン状態はEuXナノ結晶のサイズおよび形状に依存すると考えられる．筆者等はこのことを証明するため，サイズがほぼ同じ球状EuSナノ結晶とキューブ型EuS結晶を合成した．それらの光磁気特性を測定した結果，高い磁気的保持力を有するキューブ型EuS結晶のファラデー回転角が大きくなることがわかった．つまり，EuXナノ結晶中の磁気的環境を制御することでファラデー効果増大が可能であることを初めて学術的に明らかにした[39]．

6. EuXナノ結晶のレーザートラッピング

ここまで報告してきたEuXナノ結晶は，ナノサイズに起因する特徴的な光物性（強発光特性およびファラデー効果）を示す．このEuXナノ結晶を任意に配列することは，次世代の光機能材料創成において重要である．このナノ粒子の任意配列に関しては，レーザートラッピング技術を用いた任意配列・解析が多く報告されている[40-51]．このレーザートラッピング技術では数百ナノメートルの粒径を有するナノ粒子を任意配列できる．筆者等はEuSナノ結晶のレーザートラッピングによる任意配列を試みた．

EuSナノ結晶をレーザートラッピングするためには，数百ナノメートルのサイズを有する会合体を形成する必要がある．このEuSナノ結晶の会合体形成を検討した結果，メタノール中において約300 nmの自己会合体を形成することがわかった．次に，このEuSナノ結晶会合体を含むメタノール溶液を用いてレーザートラッピング実験を行った（奈良先端大・杉浦准教授との共同研究）．Nd:YAGによるレーザートラッピングの様子をモニターするためプルーブ光（He-Neレーザー）の散乱光強度を検出したところ，段階的な散乱光強度の変化が観測された（図8a）．これはEuSナノ結晶会合体がレーザートラッピングにより段階的に捕捉されたことを意味する．さらに捕捉された会合体を基盤に固定化することによって，EuSナノ結晶会合体の任意配列に成功した（図8b）．

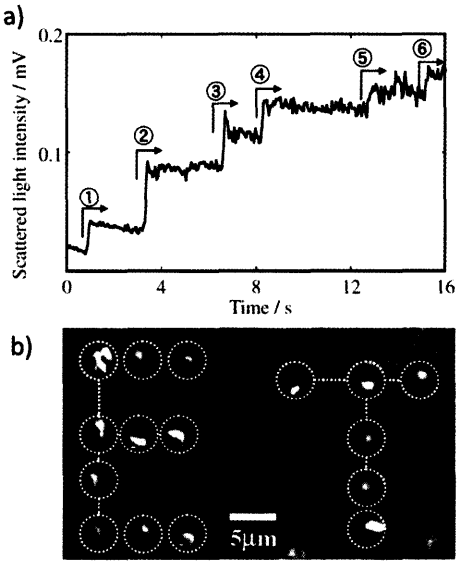

図8　レーザートラッピングによるEuS会合体の任意配列．
(a) レーザー集光下における散乱光強度の時間変化，
(b) EuS会合体の任意配列のCCD画像．

NII-Electronic Library Service

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

本研究は光磁気特性を示す化合物半導体 EuX ナノ結晶を空間配列した初めての例である[68]．特異的な光機能を示す EuX ナノ結晶の空間配列は次世代の光機能材料開発において重要と考える．また，このレーザートラッピング実験では EuX ナノ結晶の溶液中における自己会合体が重要なポイントとなる．溶液中でその会合体の大きさ，会合状態，およびその光物性を任意に制御することができれば，光磁気材料への展開や新機能発現において大きなブレイクスルーになる可能性が高い．EuX ナノ結晶会合体形成および三次元配列の成功は半導体ナノ結晶の研究を拡張する上で重要な成果と考えている．

7. EuX ナノ組織体の形成

近年，無機磁性ナノ結晶を組織化することにより，単体では得られなかった無機ナノ結晶の相乗的機能創発が報告されている[53-60]．例えば，Chaudret は磁性ナノ結晶の組織構造形成により，特異的な磁気機能を発現することを報告している[61]．また，CdTe ナノ結晶を始めとする半導体ナノ結晶の組織構造形成や組織体中における強い励起子相互作用発現が近年多く報告されている[62-67]．このような無機ナノ結晶による組織構造は「超格子構造」と呼ばれ，新しい研究領域として近年盛んに研究が行われている．

我々が研究開発してきた EuX ナノ結晶は特異的な光磁気特性を示す興味深い化合物半導体である．この EuX ナノ結晶から構成され超格子構造はナノ結晶間のスピン相互作用を増大させるため，単一結晶では得られない特異的な光磁気機能を創発すると考えられる．これらの着想・背景に基づき，筆者等は EuX ナノ結晶から構成される無機ナノ結晶組織体の創成・構造制御を検討した．

超格子構造は単なる「会合体」とは異なり，規則的かつ均一な立体配列構造を形成しなければならない．EuX の超格子構造を形成させるためには，EuX ナノ結晶の形状およびサイズを完全制御して，均一な大きさを有するナノ結晶をつくる必要がある．筆者等は合成条件の精密検討を行うことで，完全均一立方体の EuS ナノ結晶を合成した．その透過型電子顕微鏡写真を図 9 に示す．写真にみられるように，キュービック型 EuS ナノ結晶は自己会合により組織体を形成していることが分かった．この組織体は高さ方向にも立体的に集積しており，立体的な EuX 組織構造であることがわかった[69]．

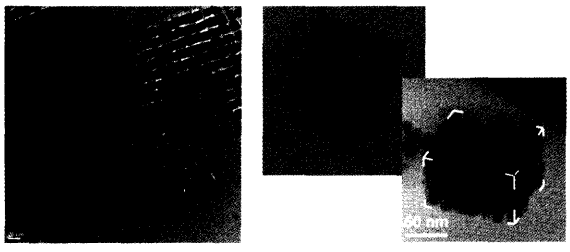

図 9　EuS ナノ結晶会合体の TEM 画像

得られた EuS ナノ結晶組織体の機能を評価するため，SQUID による磁気測定を行った．測定の結果，キュービック型 EuS ナノ結晶によって構成される組織体の「保持力」は，組織構造を形成していない EuS ナノ結晶に比べて 2 倍に向上することがわかった．この保持力向上はキュービック型 EuS ナノ結晶織体の時のみ観測され，球状型 EuS ナノ結晶組織体の磁気測定では保持力向上は観測されなかった．つまり，EuS の結晶面同士が平面的に相互作用した結果，強磁性的なスピン相互作用が働いたと現在考えている[70]．保持力が高い EuX ナノ結晶は大きなファラデー効果を発現することを既に筆者等は報告していることから，EuX ナノ結晶組織体は優れた光磁気機能材料となることが期待される．

8. 最　後　に

ここまで 4f 軌道を有する半導体ナノ結晶「EuX」の合成・光物性・構造制御について紹介してきた．筆者は光化学および錯体化学の知見を展開することにより，EuX ナノ結晶という新規分野の立ち上げに成功した．この新しい半導体ナノ結晶 EuX は，化学の分野ばかりでなく応用物理学分野や産業界からも大きく注目されている．近年，この EuX ナノ粒子に関する研究への関心は世界的に高まっており，アメリカ，カナダ，中国の研究機関において研究が活発化している．今後，EuX ナノ結晶に関する研究が世界規模で活発になることを期待している．

一方，本研究で紹介した新しい半導体 EuX ナノ結晶は優れた光磁気機能（ファラデー効果）を示す．このことから，EuX ナノ結晶を含む材料は優れた光アイソレーターへと応用できる可能性がある．EuX ナノ結晶を基盤とした可視光対応型の光アイソレーター材料は，具体的に以下の分野おいて生活における社会的課題解決および大きな波及効果を示すと考えられる．

1) 情報通信分野における社会的効果：21 世紀の光情報通信分野発展のためには，近赤外光領域だけでなく可視光領域も含めた大量の光情報通信開発が鍵となっている．可視光に応答感度を有する光アイソレーターは現代の光情報通信分野を発展へと導く重要課題であり，光情報通信技術を支えるインパクトの大きい産業領域になることが期待される．
2) 加工産業および医療分野における社会的効果：可視光でのレーザー加工実現は金属加工の効率数倍向上を導くため，省エネルギー化につながる．また医療用レーザーにおいて，皮膚に対する最適なレーザー波長を選択できるようになるため，医療業界へ大きなインパクトをもたらすと予想される．このことから，可視光対応型の光アイソレーターは生活に大きな影響を与えると考えられる．
3) 光計測・光センサー分野における社会的効果：光計

NII-Electronic Library Service

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

測・光センサー分野は環境・医療・バイオへも展開している重要な領域であり，可視光利用技術の確立は極めて重要である．高感度かつ高速な光計測・光センサー分野の発展のためには，可視光対応型の光アイソレーターは欠かせない．

以上，新型半導体EuS系ナノ結晶の合成および物性研究は学術的興味だけでなく，産業面からも重要な研究対象と考えている．

本研究は筆者らが大阪大学大学院工学研究科および奈良先端科学技術大学院大学で行ったものである．共同研究者である大阪大学・柳田祥三名誉教授，東京工業大学・和田雄二教授，奈良先端科学技術大学院大学・中嶋琢也准教授，湯浅順平博士および大阪大学と奈良先端大の卒業生・学生の方々に深く感謝したい．また，大阪市立大学・中島信昭教授，大阪市立大学・八ッ橋知幸准教授，京都大学・田中勝久教授，藤田晃司准教授，北海道大学・日夏幸雄教授，マンチェスター大学・Paul O' Brien教授，奈良先端科学技術大学院大学・杉浦忠男准教授と共に研究を行った．ここに感謝の意を表したい．

参考文献

1) H. Weller: Angew. Chem. Int. Ed., **32** (1993) 41
2) A. Henglein: Chem. Rev., **89** (1989) 1861
3) A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk: J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev., **1** (2000) 1
4) N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan, and U. Banin: Science, **295** (2002) 1506
5) S. Coe, W. Woo, M. G. Bawendi, and V. Bulovic: Nature, **420** (2002) 800
6) M. Bruchez Jr, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos: Science, **281** (1998) 2013
7) W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos: Science, **295** (2002) 2425
8) V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. Eilser, and M. G. Bawendi: Science, **290** (2000) 314
9) N. L. Pickett and P. O' Brien: Chem. Record, **1** (2001) 467
10) T. Kasuya and A. Yanase: Rev. Modern Phys., **40** (1968) 684
11) P. Wachter, in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth", 2nd Ed in CRC Critical Reviews in Solid State Science, North-Holland Publishing Company, (1979) 189
12) S. Ariponnammal and S. Natarajan: Mod. Phys. Lett. B, **14** (2000) 843
13) J. Kunes, W. Ku, and W. E. Pickett: J. Phys. Soc. Jpn., 74 (2005) 1408
14) U. K. Sakalle, P. K. Jha, and S. P. Sanyal: Bull. Mater. Sci., **23** (2000) 233
15) T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater., **195** (1999) 141
16) D. Gorlitz and J. Kotzler: Eur. Phys. J. B, **5** (1998) 37
17) J. C. Suits, B. E. Argyle, and M. J. Freiser: J. Appl. Phys., **37** (1966) 1391
18) M. Kusaba, N. Nakashima, W. Kawamura, Y. Izawa, and C. Yamanaka: Chem. Phys. Lett., **197** (1992) 136
19) Y. Hasegawa, S. Thongchant, Y. Wada, H. Tanaka, T. Kawai, T. Sakata, H. Mori, and S. Yanagida: Angew. Chem. Int. Ed., **41** (2002) 2073
20) Y. Hasegawa, S. Thongchant, T. Kataoka, Y. Wada, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, and S. Yanagida: Chem. Lett., **32** (2003) 708
21) S. Thongchant, S. Katagiri, Y. Hasegawa, Y. Wada, and S. Yanagida: Bull. Chem. Soc. Jpn., **77** (2004) 807
22) S. Thongchant, Y. Hasegawa, Y. Wada, and S. Yanagida: J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 2193
23) S. Thongchant, Y. Hasegawa, Y. Wada, and S. Yanagida: Chem. Lett., **32** (2003) 706
24) Y. Tsukahara, T. Kataoka , Y. Hasegawa, S. Kaizaki, and Y. Wada: J. Alloy Comp. **408-412** (2006) 203
25) Y. Hasegawa, M. Afzaal, P. O' Brien, Y. Wada, and S. Yanagida: Chem. Commun. (2005) 242
26) T. Mirkovic, M. A. Hines, P. S. Nair, and G. D. Scholes: Chem. Mater., **17** (2005) 3451
27) M. D. Regulacio, N. Tomson, and S. L. Stoll: Chem. Mater., **17** (2005) 3114
28) F. Zhao, H. Sun, G. Su, and S. Gao: Small, **2** (2006) 244
29) F. Zhao, H. Sun, S. Gao, and G. Su: J. Mater. Chem., **15** (2005) 4209
30) M. D. Regulacio, K. Bussmann, B. Lewis, and S. L. Stoll: J. Am. Chem. Soc., **126** (2006) 11173
31) Y. Hasegawa, Y. Okada, T. Kataoka, T. Sakata, H. Mori, and Y. Wada: J. Phys. Chem. B, **110** (2006) 9008
32) 長谷川靖哉：工業材料，**53** (2005) 76
33) T. Adachi, A. Tanaka, Y. Hasegawa, and T. Kawai: Thin Solid Films, **516** (2008) 2460
34) Y. Hasegawa, T. Adachi, A. Tanaka, M. Afzaal, P. O' Brien, T. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka, and T. Kawai: J. Am. Chem. Soc., **130** (2008) 5710
35) A. Tanaka, T. Adachi, Y. Hasegawa, and T. Kawai: J. Alloy. Compd., **488** (2009) 538
36) Y. Hasegawa, Y. Wada, and S. Yanagida: J. Alloy Comp., **408-412** (2006) 207
37) S. Thongchant, Y. Hasegawa, K. Tanaka, K. Fujita, K. Hirao, Y. Wada, and S. Yanagida: Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) L876
38) T. Kataoka, Y. Tsukahara, Y. Hasegawa, and Y. Wada: Chem. Commun., **14** (2005) 6038
39) Y. Hasegawa, A. Tanaka, T. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka, and T. Kawai: IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., **1** (2009) 012026
40) A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, and S. Chu: Opt. Lett., **11** (1986) 288
41) K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura, and H. Masuhara: Opt. Lett., **16** (1991) 1463
42) D. G. Grier: Nature, **424** (2003) 810
43) K. Svoboda and S. M. Block: Opt. Lett., **19** (1994) 930
44) T. Sugiura, T. Okada, Y. Inouye, O. Nakamura, and S. Kawata: Opt. Lett., **22** (1997) 1663
45) P. J. Pauzauskie, A. Radenovic, E. Trepagnier, H. Shroff, P. Yang, and J. Liphordt: Nat. Mater., **5** (2006) 97
46) A. Ashkin, J. M. Dziedzic, and T. Yamane: Nature, **330** (1987) 769
47) H. Misawa, M. Koshioka, K. Sasaki, N. Kitamura, and H. Masuhara: J. Appl. Phys., **70** (1991) 3829
48) J. Hotta, K. Sasaki, and H. Masuhara: J. Am. Chem. Soc., **118** (1996) 11968

NII-Electronic Library Service

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

49) C. Hosokawa, H. Yoshikawa, and H. Masuhara: Phys. Rev. E, **72** (2005) 021408
50) S. Ito, H. Yoshikawa, and H. Masuhara: Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 482
51) H. Yoshikawa, T. Matsui, and H. Masuhara: Phys. Rev. E, **70** (2004) 061406
52) A. Tanaka, T. Sugiura, T. Kawai, and Y. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **11** (2007) L259
53) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser: Science, **287** (2000) 1989
54) E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, R. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, and H. Weller: J. Am. Chem. Soc., **125** (2003) 9090
55) F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, and P. Fejes: Science, **303** (2004) 821
56) D. Farrell, Y. Ding, S. A. Majetich, C. Sanchez-Hanke, and C. C. Kao: J. Appl. Phys., **95** (2004) 6636
57) W. C. Nunes, F. Cebollada, M. Knobel, and D. J. Zanchet: Appl. Phys., **99** (2006) 08N705
58) M. Sachan, N. D. Walrath, S. A. Majetich, K. Krycka, and C. C. Kao: J. Appl. Phys., **99** (2006) 08C302
59) I. Lisieki, D. Parker, C. Salzemann, and M. P. Pleni: Chem. Mater., **19** (2007) 4030
60) D. Parker, I. Lisieki, C. Salzemann, and M. P. Pleni: J. Phys. Chem. C, **111** (2007) 12632
61) E. Snoeck, C. Gatel, L. M. Lacroix, T. S. Blon, Lachaize, J. Carrey, M. Respaud, and B. Chaudret: Nano Lett., **8** (2008) 4293
62) C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. B. Bawendi: Science, **270** (1995) 1335
63) C. R. Kagan, C. B. Murray, M. Nirmal, and M. G. Bawendi: Phys. Rev. Lett., **76** (1996) 1517
64) M. P. Pileni: Langmuir, **13** (1997) 3266
65) D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A. L. Rogach, and H. Weller: Adv. Mater., **13** (2001) 1868
66) D. V. Talapin and C. B. Murray: Science, **310** (2005) 86
67) J. J. Urban, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, and C. B. Murray: J. Am. Chem. Soc., **128** (2006) 3248
68) H. Tu, S. Yang, V. Chikan, and D. F. Kelley: J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 4701
69) A. Tanaka, Y. Hasegawa, H. Kamikubo, M. Kataoka, and T. Kawai: Thin Solid Films, **518** (2009) 870
70) A. Tanaka, H. Kamikubo, T. Doi, Y. Hinatsu, M. Kataoka, T. Kawai, and Y. Hasegawa: Chem. Mater., **22** (2010) 1776

(2010 年 9 月 28 日受理)

Review

Preparations and Photo-Physical Properties of Magnetic Semiconductor EuX Nanocrystals

Yasuchika Hasegawa[1] and Tsuyoshi Kawai[2]

Magnetic semiconductor, europium chalcogenide nanocrystals (EuX: EuO, EuS and EuSe nanocrystals), are characterized by the narrow 4f orbitals that exist as degenerate levels between the conduction band [5d orbitals of Eu(II)] and the valence band (p orbitals of O^{2-}, S^{2-} and Se^{2-}). The 4f-5d electronic transition and spin configuration of europium chalcogenide lead to significant photomagnetic effects, making these nanocrystals promising candidates as active materials in photo-magnetic devices. In this review, the syntheses and characteristic photophysical properties of europium chalcogenide nanocrystals are introduced. Europium chalcogenide nanocrystals, the three-dimensional (3D) aggregates and arrangements of the europium chalcogenide nanocrystals by an optical trapping and self-assemble techniques are demonstrated here. Europium chalcogenide nanocrystals have great potential in such applications as novel photo-isolators for optical fibers and photo-magnetic devices.

[1] Division of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628
[2] Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology 8916-5 Takayama-cho, Ikoma, Nara 630-0192

NII-Electronic Library Service