

令和元年5月17日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19019

研究課題名(和文)ペロブスカイト磁気ナノグラニューラーにおける光誘起型巨大磁気誘電効果の発現

研究課題名(英文)Photoinduced large magnetodielectric effect in perovskite magnetic nanogranular

研究代表者

海住 英生(Kaiju, Hideo)

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：70396323

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ペロブスカイト太陽電池(PSC)に磁気ナノ粒子を分散させた光磁気ナノグラニューラー(p-MNG)において、光誘起型巨大磁気誘電効果の可能性を探究することを目的とした。その結果、MgF₂絶縁体中にFe磁性ナノ粒子を分散させた磁気ナノグラニューラーにおいて、磁気誘電効果の観測に成功し、実験結果がデバイ・フレイリッヒ模型に基づく理論計算により定量的に説明できることがわかった。さらに、CH₃NH₃PbI₃ PSCにおいて光誘電効果の発現にも成功した。これらの実験・計算結果をベースに、p-MNGの光誘起型磁気誘電効果について理論計算を行った結果、巨大な誘電率変化が得られることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題の推進により、ペロブスカイト太陽電池に磁気ナノ粒子を分散させた新しいタイプの光磁気ナノグラニューラーにおいて、光誘起型巨大磁気誘電効果の発現が期待できることが理論的に明らかになった。今後は、当該研究を更に推進させることで、光学(特に太陽電池研究分野)と磁性(特にスピントロニクス)、そして、誘電性が互いに融合した新たな学際領域の創出が期待できるとともに、次世代超高性能磁気センサ・メモリ、インピーダンスチューナブル素子の実現に向けた新たな設計指針を導けるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we explore the possibility of photo-induced large magnetodielectric effect in photo-magnetic nanogranular (p-MNG), in which magnetic nanoparticles are dispersed in perovskite solar cell (PSC). As a result, we have successfully observed magnetodielectric effect in magnetic nanogranular, in which Fe magnetic nanoparticles are dispersed in MgF₂ insulating matrix, and the experimental data can be well explained by theoretical calculation based on Debye-Frohlich model. Moreover, we have successfully observed photodielectric effect in CH₃NH₃PbI₃ PSC. As we carried out the calculation of photo-induced magnetodielectric effect in p-MNG, based on these experimental and calculation results, we found that a large magnetodielectric effect could be observed.

研究分野：応用物理

キーワード：スピントロニクス 磁気ナノ構造 誘電体 光電流 トンネル効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電子の電荷とスピンの2つの自由度を利用する「スピントロニクス」は今世紀に入り輝かしい発展を遂げてきた。中でも、絶縁体中に磁性ナノ粒子を分散させた磁気ナノグラニューラー(MNG; 図1)は室温にて磁気誘電効果を示すことから、次世代の高感度磁気センサ・メモリやインピーダンスチューナブル素子として、国内外で大きな注目を集めている。磁気誘電効果は、磁気ナノ粒子の磁化が揃うと誘電率 ϵ が大きくなり、磁化がランダムになると ϵ が小さくなる現象であり、その変化率は $\Delta\epsilon/\epsilon$ と定義される。しかしながら、 $\Delta\epsilon/\epsilon$ は現在のところ最大で数%程度に留まっており、巨大な $\Delta\epsilon/\epsilon$ の発現には至っていない。

一方で、近年、新たな光電変換デバイスとして、ペロブスカイト太陽電池(PSC)が大きな注目を集めている。PSCの光電変換効率は室温にて20%を超える。PSCのHOMO(最高占有分子軌道)とLUMO(最低非占有分子軌道)間のエネルギー幅(=HOMO-LUMOギャップ)は数eV程度であることから、数eV程度に相当する波長の光を照射すると高効率で光電流が発生する。このPSCに磁気ナノ粒子を分散させた系では、光照射により巨大な磁気誘電効果の発現が期待できる。

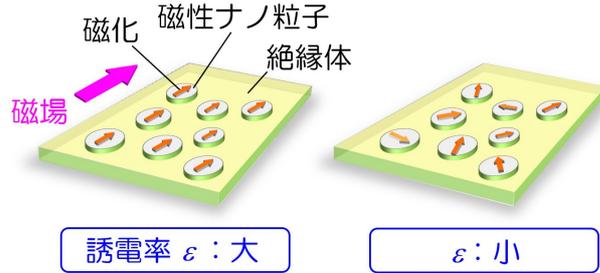


図1 磁気ナノグラニューラー(MNG)

2. 研究の目的

本研究課題では、PSCに磁気ナノ粒子を分散させた新しいタイプの光磁気ナノグラニューラー(p-MNG)を提案し、本材料における光誘起型巨大磁気誘電効果についてその可能性を探る。

3. 研究の方法

p-MNGにおける光誘起型巨大磁気誘電効果の発現を目指し、初めにFe/MgF₂ MNGにおける磁気誘電効果を調べた。Fe/MgF₂ MNGの作製には電子線蒸着法と光リソグラフィを用いた。作製した試料の構造解析には高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)、及びエネルギー分散型X線分析(EDS)を用いた。磁気特性評価には集光型磁気光学カー効果(MOKE)装置を用いた。磁気誘電効果の測定には磁場中交流4端子法を用いた。次にCH₃NH₃PbI₃ PSCにおける光誘電効果を調べた。CH₃NH₃PbI₃ PSCの単結晶は、ヨウ化水素酸水溶液、酢酸鉛、メチルアミン水溶液の混合後、加熱/徐冷の過程を経て得られた。単結晶の構造解析にはX線回折法を用いた。光誘電効果の測定に関しては、本研究課題を通じて新たにその測定系を構築し、これにより光誘電測定を実施した。最後に、これらの実験結果に基づき、Fe/CH₃NH₃PbI₃ p-MNGの光誘起型磁気誘電効果について理論計算を行った。

4. 研究成果

図2にFe/MgF₂ MNGにおける磁気誘電効果を示す。Fe微粒子のサイズは5-10 nm程度である。MgF₂の膜厚は50 nm程度である。図2より低周波領域では $\Delta\epsilon/\epsilon$ が大きくなるのがわかる。特に40 Hzでは、1 kOeの低磁場において $\Delta\epsilon/\epsilon$ が1.45%を示す。これはCo/AlF MNGにおいて観測された $\Delta\epsilon/\epsilon$ の最大値(=0.8%)を超える結果である。

最大磁場印加時における $\Delta\epsilon/\epsilon$ の周波数特性を図3に示す。30 Hzにおいて最大で2.9%の $\Delta\epsilon/\epsilon$ を示した。この $\Delta\epsilon/\epsilon$ の周波数特性は拡張デバイ・フレリッヒ模型による計算結果(図3の実線)と良い一致を示す。従来のMNGでは1種類の誘電率が仮定されていた。今回の系では3種類

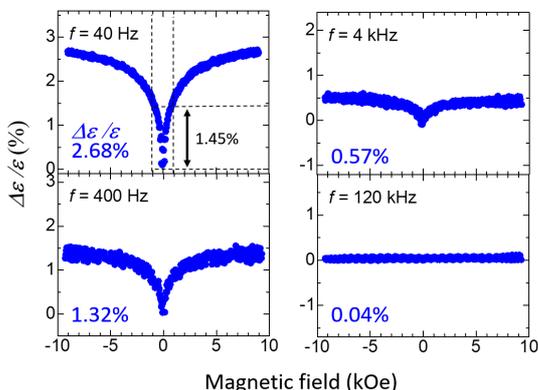


図2 Fe/MgF₂ MNGにおける磁気誘電効果

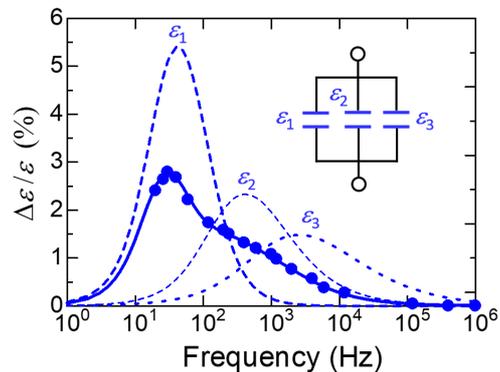


図3 $\Delta\epsilon/\epsilon$ の周波数特性

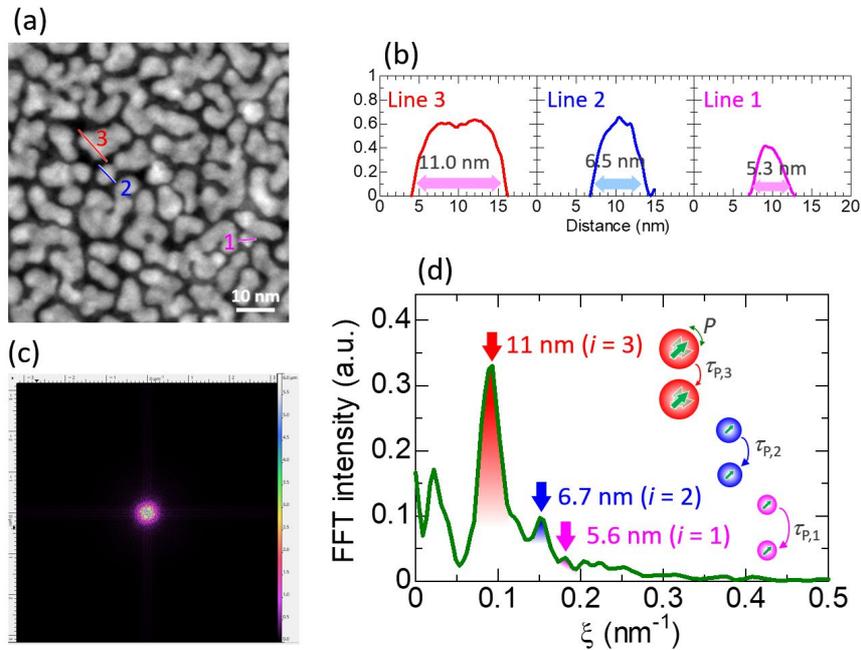


図 4 Fe/MgF₂ MNG における HAADF-STEM 像の(a)2次元マッピングと(b)ラインプロファイル、(c)2次元FFT像と(d)1次元FFTプロファイル

の誘電率が並列に繋がる等価回路(図 3 の挿入図)を仮定することで実験結果を定量的に説明することができた。

3種類の誘電率が存在する原因を明らかにするため、HAADF-STEM 像において FFT(高速フーリエ変換)解析を行った。HAADF-STEM 像と FFT 解析結果を図 4 に示す。図 4(a,b)の HAADF-STEM 像より Fe 微粒子は、小サイズの微粒子、それが核成長した中サイズの微粒子、そして、それらが結合した大サイズの微粒子で構成されることがわかった。それらの典型的なサイズは、それぞれ 5.3 nm、6.5 nm、11.0 nm 程度である。図 4(c,d)の FFT スペクトルから、それらのサイズに相当する 3 つのピークが現れていることがわかる。なお、図 4(d)の $\xi = 0.022 \text{ nm}^{-1}$ におけるピークは低次高調波成分が重畳されたことに由来すると考えられる。以上より、3種類の誘電率は、異なる 3 つの Fe 粒子径が存在することに由来すると結論付けられる。

次に、合成した CH₃NH₃PbI₃ PSC の X 線回折結果と光誘電効果の測定セットアップを図 5 に示す。X 線回折の結果、CH₃NH₃PbI₃ は空間群 I4/mcm のペロブスカイト構造を示すことがわかった。構築した測定系のスペックは以下の通りである。光学系では、レーザー波長を 445、532、635、808 nm に変化させることができ、5 mW 以下のパワーでレーザー照射することができる。誘電率測定系では、周波数を 20-1MHz に変化させることができ、抵抗は 10 MΩ以下、キャパシタンスは 5 pF 以上の範囲内で測定することができる。図 5 では省略しているが、最大 10 kOe の磁場を印加することができる。本測定系を用いて、PSC の光誘電特性を調べた結果、CH₃NH₃PbI₃ PSC にレーザー光(0.364 mW、532 nm、直線偏光)を照射すると誘電率が大きく変化する室温光誘電効果 ($\Delta\epsilon/\epsilon = 26\%$) を観測することに成功した(図 6)。

最後に、これらの実験・計算結果に基づき、Fe/CH₃NH₃PbI₃ p-MNG におけるレーザー光照射時の $\Delta\epsilon/\epsilon$ を計算した。計算にはデバイ・フレリッヒ模型を用いた。その結果、図 7 に示すように、100%を超える巨大な $\Delta\epsilon/\epsilon$ が得られることが理論的に明らかになった。これは、レーザー光が p-MNG に照射されると、高次のコトンリング(=

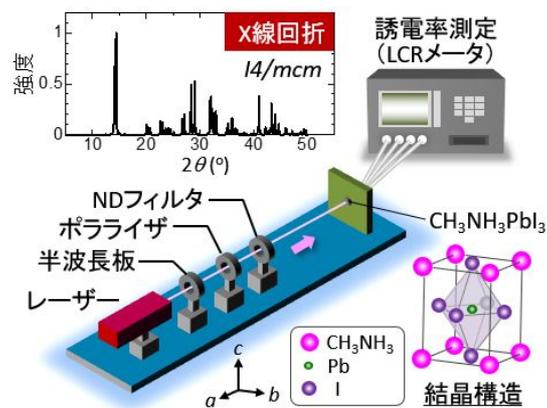


図 5 CH₃NH₃PbI₃ PSC の X 線回折結果と光誘電効果の測定セットアップ

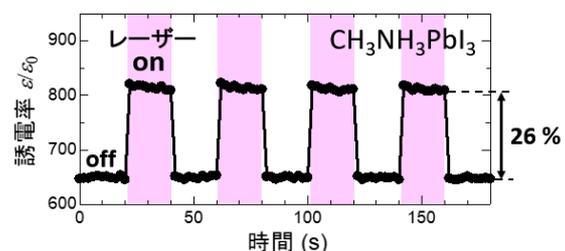


図 6 CH₃NH₃PbI₃ PSC における光誘電効果

協奏的トンネリング:「高次」は j が大きいことに対応が生じ、実効的なスピントランスミッタ率が大きくなることに起因する。

今後は、本研究課題を更に推進させることで、光学(特に太陽電池研究分野)と磁性(特にスピントロニクス)、そして、誘電性が互いに融合した新たな学際領域を創出させるとともに、次世代の超高性能磁気センサ・メモリ、インピーダンスチューナブル素子への応用を目指す。

本研究課題を遂行するにあたり、北海道大学有田准教授には MNG に関して多大なるご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

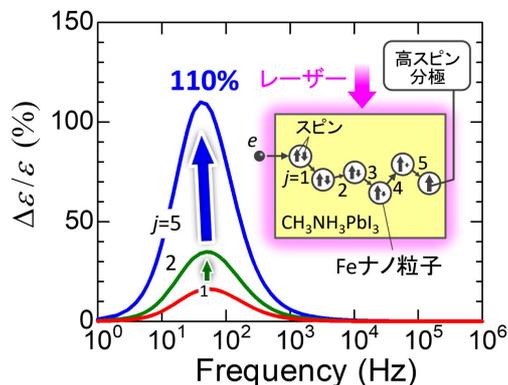


図 7 光誘起型磁気誘電効果の計算結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

Hayato Anetai, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Higashi Kobayashi, Nozomi Saito, Masanori Shigeno, Masahiko Yamaguchi, and Tomoyuki Akutagawa, “Ferroelectric Alkylamide Substituted Helicene Derivative with 2D Hydrogen-Bonding Lamellar Phase”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 141, pp. 2391–2397 (2019) 10.1021/jacs.8b1122 [査読有]

Norihisa Hoshino and Tomoyuki Akutagawa, “A trinuclear iron(III) complex of a triple non-innocent ligand toward spin-structured molecular conductors”, *Chem. Eur. J.*, Vol. 24, pp. 19323–19331 (2019) 10.1002/chem.201804280 [査読有]

Hideo Kaiju, Takahiro Misawa, Taro Nagahama, Takashi Komine, Osamu Kitakami, Masaya Fujioka, Junji Nishii, and Gang Xiao, “Robustness of Voltage-induced Magnetocapacitance”, *Sci. Rep.*, Vol. 8, pp. 14709-1–14709-10 (2018) 10.1038/s41598-018-33065-y [査読有]

Zhong-Sheng Cai, Norihisa Hoshino, Song-Song Bao, Tomoyuki Akutagawa, and Li-Min Zheng, “Dynamic Motion of Organic Ligands in Polar Layered Cobalt Phosphonates”, *Chem. Eur. J.*, Vol. 24, pp. 13495–13503 (2018) 10.1002/chem.201801301 [査読有]

Yuta Nakane, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Ken-ichi Sakai, and Tomoyuki Akutagawa, “ESIPT Fluorescent Chromism and Conformational Change of 3-(2-Benzothiazolyl)-4-hydroxy-benzenesulfonic acid by Amine Sorption”, *J. Phys. Chem. C.*, Vol. 8, pp. 16249–16255 (2018) 10.1021/acs.jpcc.8b03248 [査読有]

Hideki Fujiwara, Hideo Kaiju, Junji Nishii, and Keiji Sasaki, “Magnetic response of random lasing modes in a ZnO nanoparticle film deposited on a NiFe thin film”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 113, pp.131108-1–131108-4 (2018) 10.1063/1.5040720 [査読有]

Tomoyuki Akutagawa, “Dynamic Molecular Assemblies Toward a New Frontier in Materials Chemistry”, *Mater. Chem. Front.* Vol. 2, pp. 1064–1073 (2018) 10.1039/C7QM00603A [査読有]

[学会発表](計 20 件)

海住英生、長浜太郎、北上修、西井準治、Gang Xiao: 「磁気キャパシタンス効果の新展開」電気学会第 7 回ナノスケール磁性体研究会 (2019) [招待講演]

Wu Jian Yun、武田貴志、星野哲久、甲山雅也、古川俊輔、斎藤雅一、芥川智行: 「ボウル状トリチアスマネン誘導体の強誘電性」第 12 回分子科学討論会 (2018)

川名萌枝子、武田貴志、星野哲久、芥川智行: 「ジアルキルテレフタルアミド誘導体の強誘電性」第 12 回分子科学討論会 (2018)

Hideo Kaiju, Taro Nagahama, Osamu Kitakami, Junji Nishii, and Gang Xiao: “Magnetocapacitance effect in magnetic tunnel junctions”, 14th Hokkaido University-Nanjing University-NIMS/MANA Joint Symposium (2018) [招待講演]

芥川智行: 「分子性材料の基礎と将来」第 228 回フォトポリマー懇話会 (2018) [招待講演]

Robin Msiska, Shusaku Honjo, Yuki Asai, Masashi Arita, Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, Yasuo

Takahashi, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, Osamu Kitakami, Masaya Fujioka, Junji Nishii, and Hideo Kaiju: “Tunnel Magnetocapacitance in Single-layered Fe/MgF₂ Magnetic Granular Films”, The 19th RIES-Hokudai International Symposium (2018)

芥川智行: 「力で形を変える結晶～有機強弾性」第8回CSJフェスタ(2018)[招待講演]

Robin Msiska, Shusaku Honjo, Yuki Asai, Masashi Arita, Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, Yasuo Takahashi, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, Osamu Kitakami, Masaya Fujioka, Junji Nishii, and Hideo Kaiju: “Tunnel Magnetocapacitance in Fe/MgF₂ Magnetic Nanogranular Films”, 平成30年度物質・デバイス領域共同研究拠点 展開共同研究B研究会(2018)

Hayato Anetai, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Higashi Kobayashi, Nozomi Saito, Masanori Shigeno, Masahiko Yamaguchi, and Tomoyuki Akutagawa, “Ferroelectricity of Alkylamide-Substituted Helicene Derivatives”, The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (2018)

Robin Msiska, Shusaku Honjo, Yuki Asai, Masashi Arita, Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, Yasuo Takahashi, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, Osamu Kitakami, Masaya Fujioka, Junji Nishii, and Hideo Kaiju: 「Tunnel Magnetocapacitance in Single-layered Fe/MgF₂ Granular Films」, 第79回応用物理学会秋季学術講演会(2018)

Tomoyuki Akutagawa, Jianyun Wu, Shunsuke Furukawa, and Masaichi Saito, “Ferroelectric Bowl-to-Bowl Inversion System Based on Trithiasumanene Derivative”, π -EJ 2018 π -System Figuration European-Japanese Workshop (2018) [招待講演]

Robin Msiska, Shusaku Honjo, Yuki Asai, Masashi Arita, Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, Yasuo Takahashi, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, Osamu Kitakami, Masaya Fujioka, Junji Nishii, and Hideo Kaiju: “Study on Tunnel Magnetocapacitance in Fe/MgF₂ Nanogranular Films”, 日本材料科学会第4回マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会(2018)

Tomoyuki Akutagawa, Jianyun Wu, Shunsuke Furukawa, and Masaichi Saito, “Ferroelectricity and Bowl-to-Bowl Inversion of Trithiasumanene Derivative”, The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop: Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics (2018) [招待講演]

Hayato Anetai, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Higashi Kobayashi, Nozomi Saito, Masanori Shigeno, Masahiko Yamaguchi, and Tomoyuki Akutagawa, “Ferroelectric Non pi-planar Helicene Derivatives bearing Alkylamide-Chains”, The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (2018)

海住英生、長浜太郎、北上修、西井準治、Xiao Gang: 「スピンデバイスにおける磁気誘電効果の理論とその実証」, 日本材料科学会第2回マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会(2018) [招待講演]

海住英生、長浜太郎、佐々木駿、島田敏宏、北上修、三澤貴浩、西井準治、Xiao Gang: 「Fe/AlO_x/Fe₃O₄ 磁気トンネル接合における逆磁気キャパシタンス効果」, 日本物理学会第73回年次大会(2018)

海住英生、長浜太郎、北上修、西井準治、Gang Xiao: 「磁気トンネル接合における逆磁気キャパシタンス効果」, 第22回スピン工学の基礎と応用(2017) [招待講演]

Hideo Kaiju, Taro Nagahama, Shun Sasaki, Toshihiro Shimada, Osamu Kitakami, Takahiro Misawa, Masaya Fujioka, Junji Nishii, and Gang Xiao, “Inverse Tunnel Magnetocapacitance in Fe/Al-oxide/Fe₃O₄”, 62nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (2017)

高橋正樹、星野哲久、武田貴志、芥川智行: 「キラランモニウムを用いた層状ハロゲン化金属ペロブスカイトの結晶構造と誘電応答」第11回分子科学討論会(2017)

Masaki Takahashi, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, and Tomoyuki Akutagawa, “Phase Transition, Crystal Structure, and Dielectric Response of Two-Dimensional Perovskites Including Chiral Ammonium”, The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (2017)

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：西井 準治

ローマ字氏名：Nishii, Junji

所属研究機関名：北海道大学

部局名：電子科学研究所

職名：教授

研究者番号(8桁): 60357697

研究分担者氏名：芥川 智行

ローマ字氏名：Akutagawa, Tomoyuki

所属研究機関名：東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：教授

研究者番号(8桁): 60271631

(2)研究協力者

なし