

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04710

研究課題名(和文) 無機ナノシートの光磁気物性の開拓とスピントロニクスへの展開

研究課題名(英文) Photomagnetic Inorganic Nanosheets towards Spintronics Application

研究代表者

山本 崇史 (Yamamoto, Takashi)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・講師

研究者番号：40532908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、次世代を担うスピントロニクスデバイスの開発を目指し、磁性を示す層状化合物、ならびにそれらを単層剥離させた磁性ナノシートを創出した。

磁性イオンを含む層状複水酸化物(LDH)に関し、(i) 異種LDHの複合化によって負の次期交換相互作用が発現すること、(ii) 半導体ナノシートとの複合化によって磁気物性を光変調できること、を見いだした。

磁性イオンを含む遷移金属トリカルコゲナイドに関しては、(i) 合成時における緩やかな温度勾配をつけた長時間の焼成、(ii) 単層剥離時における塩基存在下・高極性溶媒中での超音波照射、が効果的であることを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題においては、「無機ナノシートが真に次世代エレクトロニクスを支える基幹物質となりうるか」を命題に掲げ、未解明な部分が多い無機ナノシートの磁気物性の開拓に焦点を当てた。

異なる物性を有する磁性層状複水酸化物ナノシートを巧妙に組み合わせることによって、単体では発現しない磁気物性を発現させることに成功したことは学術的にも社会(産業)的にも意義深いと言える。

また、スピントロニクス分野への応用に資する磁性リントリカルコゲナイドナノシートの合成に対する重要な知見を得たことは、今後の学際領域研究の発展に対して寄与するところが少なくないと言える。

研究成果の概要(英文)：In this research project, I have aimed at the development of next-generation spintronics devices and created magnetic layered compounds and their nanosheets.

Regarding layered double hydroxides (LDH) containing magnetic ions, I have found out the following phenomena: (i) the negative magnetic exchange coupling interaction by integrating the different LDHs, and (ii) the photomodulation of magnetic properties by integrating with semiconductor nanosheets.

Regarding transition metal tricalcogenides containing magnetic ions, I have found out the following strategies are effective: (i) long-term calcination with a gentle temperature gradient during synthesis, and (ii) ultrasonication in a polar solvent containing a base during exfoliation.

研究分野：機能物性化学

キーワード：磁性 ナノシート

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

無機ナノシートとは、厚みが数 nm 程度に対して横サイズが数  $\mu\text{m}$  に及ぶ超異方的 2 次元結晶の総称であり、一般的には無機層状結晶を単層剥離することによって得られる。グラフェンや二硫化モリブデンのナノシートはそのような無機ナノシートの代表格であり、驚異的な電子移動度をはじめとした優れた特性を示すため、多種多様なデバイスへの応用展開が検討されている。

21 世紀に入り、電子の持つ電荷に加えてスピンの自由度を利用する「スピントロニクス」という研究領域が物理学分野を中心として急速に発展してきている。スピントロニクスは、学理面においてスピン流やトポロジカル物質などの新しい概念を生み出しただけでなく、巨大磁気抵抗効果に基づいたハードディスクドライブの磁気ヘッドや磁気ランダムメモリの実用化などの応用展開もなされている。

グラフェンや二硫化モリブデンのナノシートに代表される無機ナノシートは次世代のエレクトロニクスを支える候補物質として有望視されており、実際に多種多様なデバイスへの応用展開が検討されている。その一方、無機ナノシートはスピントロニクス分野における利用も期待されているが、(光)磁気物性の探索を志向した研究報告例は非常に限られている。したがって、機能性物質群としての無機ナノシートのポテンシャルは十分に引き出されていないのが現状である。

### 2. 研究の目的

無機ナノシートの磁気物性の探索を通じ、スピントロニクス分野への応用展開に資する磁性材料を創出することを目的とした。その際に、異なる物性を示す無機ナノシートを組み合わせることによって、光・電子・磁気物性が協奏的に作用する機能界面を構築することを戦略とした。具体的には、

磁性ナノシートにおける磁気異方性の光変調  
遷移金属トリカルコゲナイドのナノシート化と磁気物性の探索  
遷移金属トリカルコゲナイドナノシートにおける光誘起スピン偏極

を達成することを通じ、「無機ナノシートが真に次世代エレクトロニクスを支える基幹物質となりうるか」という問いに対するひとつの答えを提示することを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究課題においては、(1) Co および Al イオンを含む層状複水酸化物 (Co-Al LDH) をビルディングブロックとしたヘテロ磁性構造の作製と磁気特性の評価、(2) Co および Ni イオンを含む LDH (Co-Ni LDH) ナノシートと半導体性を示すチタン酸 (TiO<sub>2</sub>) ナノシートの交互積層構造における光磁気特性の開拓、(3) Fe イオンを含む遷移金属リントリカルコゲナイド (FePS<sub>3</sub>) の合成・単層剥離・磁気特性の評価、に取り組んだ。

#### (1) Co-Al LDH をビルディングブロックとしたヘテロ磁性構造の作製と磁気特性の評価

Co-Al LDH の層間アニオンとのイオン交換反応と後続の錯形成反応を利用することによって、Co-Al LDH の層間に Ni-Fe プルシアンブルー類似体 (Ni-Fe PBA) が挟み込まれたヘテロ磁性構造を作製した。赤外分光と X 線回折によって構造を、磁化率測定から磁気特性を評価した。

#### (2) Co-Ni LDH ナノシートと TiO<sub>2</sub> ナノシートの交互積層構造における光磁気特性の開拓

Co-Ni LDH ナノシートと TiO<sub>2</sub> ナノシートを合成し、layer-by-layer 法を利用して交互積層構造を作製した。原子間力顕微鏡と X 線回折によって構造を、磁化率測定から磁気特性を評価した。また、光磁気特性に関しては電気化学測定と X 線光電子分光によって反応機構を検討した。

#### (3) FePS<sub>3</sub> の合成と液相単層剥離によるナノシート化

FePS<sub>3</sub> は反応条件を系統的に変化させて合成し、X 線回折によって構造を同定した。良質な FePS<sub>3</sub> 結晶に関しては、反応条件を系統的に変化させて液相単層剥離を行い、原子間力顕微鏡による構造観察から剥離の様子を評価した。

### 4. 研究成果

### (1) Co-Al LDH をビルディングブロックとしたヘテロ磁性構造の作製と磁気特性の評価

はじめに、均一沈殿法で合成した Co-Al LDH の層間アニオンを炭酸イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、ヘキサシアノ鉄(III)酸イオンの順に交換することによって、Co-Al LDH の層間に Ni-Fe PBA の前駆体を導入した。次に、Co-Al LDH 層間での Ni-Fe PBA 形成の反応条件を系統的に探索したところ、水とエチレングリコールの混合溶媒中、室温で 48 時間攪拌することによって、層状構造を大きく損なうことなくヘテロ磁性構造を作製できることがわかった。特に、溶媒が水のみである場合や反応時間が 48 時間より長い場合は層状構造が乱れることが粉末 X 線回折測定より確認された。

Co-Al LDH / Ni-Fe PBA の磁気特性は、磁化率の温度依存性および外部磁場依存性によって評価した。磁化率の温度依存性から、作製したヘテロ磁性構造は Ni-Fe PBA と Co-Al LDH に由来する 2 段階の磁気相転移を示すことが明らかとなった。また、磁化率の外部磁場依存性においては、ヘテロ磁性構造の磁気相の状態に応じて保磁力が増減し、Ni-Fe PBA のみが強磁性を示す温度領域においては、Co-Al LDH と Ni-Fe PBA との間に負の磁気交換相互作用が発現することが示唆された (図 1)。

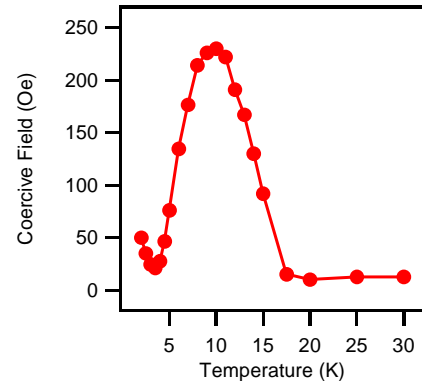


図1. ヘテロ磁性構造の保磁力の温度依存性

### (2) Co-Ni LDH ナノシートと TO ナノシートの積層構造における光磁気特性の開拓

既報に従って Co-Ni LDH ナノシートと TO ナノシートの分散液を作製した。窒素雰囲気下で清浄基板をこれらの分散液に順に浸漬することによって、Co-Ni LDH / TO 積層構造を作製した。X 線回折測定を行ったところ、Co-Ni LDH ナノシートと TO ナノシートが交互に積層していることに起因した構造周期が確認された。

磁化率測定から、Co-Ni LDH / TO 積層構造は垂直磁気異方性を示し、さらに TO ナノシートのバンドギャップに相当する紫外光を照射することによって、垂直磁気異方性が増強された (図 2)。この光磁気特性のメカニズムを解明するため、(a) 光応答しないアニオン性高分子を用いた積層構造の作製、(b) X 線光電子分光法による金属イオンの価数同定、(c) 電気化学測定によるエネルギー状態の見積もりを行った。その結果、Co-Ni LDH / TO 積層構造における垂直磁気異方性の光増強は、TO ナノシートのバンドギャップ励起によって生成した励起電子が Co-Ni LDH ナノシートに注入され、Co イオンが還元されるためであることが実験的に明らかとなった。

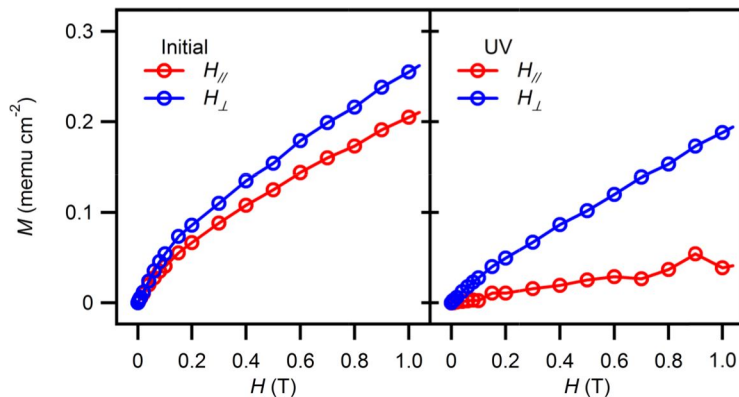


図2. Co-Ni LDH / TO 積層構造における垂直磁気異方性の光増強

### (3) FePS<sub>3</sub> の合成と液相単層剥離によるナノシート化

磁性イオンとして鉄を含む遷移金属リントリカルコゲナイド (FePS<sub>3</sub>) の良質な層状結晶を得る際を合成する条件の検討を行った。具体的には、反応温度・温度勾配・反応時間を系統的に変化させ、合成した試料の X 線回折測定の結果をフィードバックしながら、条件検討を行った。その結果、最終的なターゲット温度における焼成工程の前に行う温度勾配をつけた焼成工程 (前焼き) を設けることによって結晶性が高く、かつ不純物の少ない良質な FePS<sub>3</sub> 層状結晶が得られることがわかった。

得られた FePS<sub>3</sub> 層状結晶の液相単層剥離 (ナノシート化) に関し、FePS<sub>3</sub> と同様のファンデルワールス結晶である MoS<sub>2</sub> のナノシート化の報告例を基に条件検討を行った。具体的には、液相単層剥離において使用する溶媒・塩基・超音波照射時間を系統的に変化させた。その結果、ホルムアミド溶媒中、水酸化セシウムを塩基として加え、1 時間の超音波照射を行うことによって、厚みが 3 nm 程度の FePS<sub>3</sub> ナノシートが得られるこ

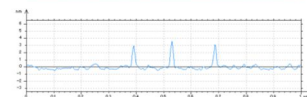
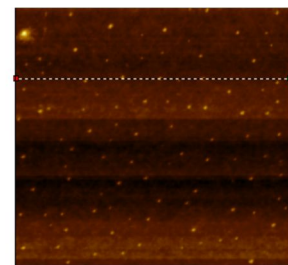


図3. FePS<sub>3</sub> ナノシートの原子間力顕微鏡像

とが原子間力顕微鏡を用いた構造観察から明らかとなった (図 3)。

#### (4) その他

Pt / Co 表面に形成させた自己組織化単分子膜において、表面 Rashba-Edelstein 効果に起因したスピン軌道トルクが発現することを見いだした。

Pt / Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> 表面に金属錯体の自己組織化単分子膜を形成させたところ、金属錯体からの分子スピンドーピングに伴って Pt において弱い非局在化とスピンホール効果が発現することを見いだした。

異種磁性ナノブロックを自己集積することによって、界面において新たな磁気交換相互作用が発現し、磁性ナノブロック層の保磁力が増大することを見いだした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Sawano Keisuke, Tsukiyama Keishi, Shimizu Makoto, Takasaki Mihiro, Oaki Yuya, Yamamoto Takashi, Einaga Yasuaki, Jenewein Christian, Coelfen Helmut, Kaiju Hideo, Sato Tetsuya, Imai Hiroaki   | 4. 巻<br>12                  |
| 2. 論文標題<br>Enhancement of coercivity of self-assembled stacking of ferrimagnetic and antiferromagnetic nanocubes  | 5. 発行年<br>2020年             |
| 3. 雑誌名<br>Nanoscale   | 6. 最初と最後の頁<br>7792 ~ 7796   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/C9NR10558A  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>該当する                |
| 1. 著者名<br>Haku Satoshi, Ishikawa Atsushi, Musha Akira, Nakayama Hiroyasu, Yamamoto Takashi, Ando Kazuya   | 4. 巻<br>13                  |
| 2. 論文標題<br>Surface Rashba-Edelstein Spin-Orbit Torque Revealed by Molecular Self-Assembly   | 5. 発行年<br>2020年             |
| 3. 雑誌名<br>Physical Review Applied   | 6. 最初と最後の頁<br>044069 ~ 7pp  |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1103/PhysRevApplied.13.044069  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                   |
| 1. 著者名<br>Iwamoto Wataru, Yamamoto Takashi, Tsuchii Kaname, Tazaki Yuya, Asami Akio, Hayashi Hiroki, Einaga Yasuaki, Ando Kazuya  | 4. 巻<br>2                   |
| 2. 論文標題<br>Weak Antilocalization and Spin Hall Effect in Pt Films Doped with Molecular Spin   | 5. 発行年<br>2020年             |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Electronic Materials  | 6. 最初と最後の頁<br>2098 ~ 2103   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsaem.0c00330  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                   |
| 1. 著者名<br>Nakanishi Takumi, Hori Yuta, Sato Hiroyasu, Wu Shu-Qi, Okazawa Atsushi, Kojima Norimichi, Yamamoto Takashi, Einaga Yasuaki, Hayami Shinya, Horie Yusuke, Okajima Hajime, Sakamoto Akira, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Sato Osamu | 4. 巻<br>141                 |
| 2. 論文標題<br>Observation of Proton Transfer Coupled Spin Transition and Trapping of Photoinduced Metastable Proton Transfer State in an Fe(II) Complex  | 5. 発行年<br>2019年             |
| 3. 雑誌名<br>Journal of the American Chemical Society  | 6. 最初と最後の頁<br>14384 ~ 14393 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/jacs.9b07204  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                   |

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Takahashi Kazuyuki, Okai Mitsunobu, Mochida Tomoyuki, Sakurai Takahiro, Ohta Hitoshi, Yamamoto Takashi, Einaga Yasuaki, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Konaka Hisashi, Sasaki Akito  | 4. 巻<br>57                |
| 2. 論文標題<br>Contribution of Coulomb Interactions to a Two-Step Crystal Structure Phase Transformation Coupled with a Significant Change in Spin Crossover Behavior for a Series of Charged FeII Complexes from 2,6-Bis(2-methylthiazol-4-yl)pyridine | 5. 発行年<br>2018年           |
| 3. 雑誌名<br>Inorganic Chemistry   | 6. 最初と最後の頁<br>1277 ~ 1287 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.inorgchem.7b02721   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                 |

|  |                        |
|--|------------------------|
| 1. 著者名<br>Nakayama Hiroyasu, Yamamoto Takashi, An Hongyu, Tsuda Kento, Einaga Yasuaki, Ando Kazuya | 4. 巻<br>4              |
| 2. 論文標題<br>Molecular engineering of Rashba spin-charge converter                                   | 5. 発行年<br>2018年        |
| 3. 雑誌名<br>Science Advances   | 6. 最初と最後の頁<br>eaar3899 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1126/sciadv.aar3899   | 査読の有無<br>有             |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-              |

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

#### 6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

#### 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

#### 8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関                |  |  |
|---------|------------------------|--|--|
| ドイツ     | University of Konstanz |  |  |