

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288040

研究課題名(和文) 界面化学制御に基づく新機能材料デザイン

研究課題名(英文) Design of functional materials based on surface modification

研究代表者

栄長 泰明 (Einaga, Yasuaki)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：00322066

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では「固体物質の電子状態を化学的に制御できる光機能界面を構築することで、自在に界面電子状態を操ることのできる方法論を確立すること」を目標とした。さらに、この考え方を「超伝導性」に拡張し、その特性を光制御できる新材料を創製することを通じて、次世代に向けた新規な光機能性材料創製の技術提案を行った。26年度には、「超高濃度にホウ素をドーピングしたダイヤモンド」の界面に着目し、水素終端のダイヤモンド薄膜と、表面酸化を行ったダイヤモンド薄膜ではその臨界電流値が異なることを見出し、27年度には、フォトクロミック化合物であるアゾ化合物を表面修飾することで、その超伝導特性を可逆に光制御することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Previously, reversible photoswitching of magnetization has been present by interfacing photoresponsive compounds. This strategy could apply to other properties by the appropriate integration of photoresponsive compounds and functional materials. First, superconducting properties of diamond were compared between hydrogen- and oxygen-termination. The critical current density was larger in the H-termination, compared to the O-one, which were reversibly modulated through surface modification. Then, a photoswitchable superconductor was prepared and characterized, in which a photochromic azobenzene molecular layer was immobilized onto the superconducting diamond. The critical current density was controlled reversibly upon photoisomerization of an azobenzene molecule. This effect is explained as the reversible photoisomerization inducing an inhomogeneous electron distribution along the superconducting diamond surface.

研究分野：機能性材料、光化学、電気化学

キーワード：界面 光制御 ダイヤモンド

1. 研究開始当初の背景

磁性などの優れた物理的特性をもつ材料の電子状態、スピン状態を光などの外的な刺激により制御できる機能材料は、次世代の情報通信やエネルギー高度利用の観点からも極めて重要である。例えば、実際に「光で磁性を制御できる材料」の開発が盛んであり、現在もなお国内外にて多くの研究者がその開発にしのぎを削っているのが現状である。しかし、これらの光スイッチング現象は、未だに、磁気特性、特に磁性を担うスピンの状態を、極低温で光制御できるという基礎的な研究にとどまっているのが現状であり、その物理化学的特性はその分子間の電子的な相互作用が鍵を握っているため、新規な系の設計が難しく、さらなる分子設計のブレークスルーの提示が急務となっているのも現状である。そのような中、申請者らはこれまで、フォトクロミック光応答性分子と磁性体との複合材料を設計、作製することで強磁性を光制御することに成功してきた。特に近年では室温における強磁性をも光制御できるシステム構築にも成功し (J. Am. Chem. Soc., 129, 5538 (2007)., Angew. Chem. Int. Ed., 47, 160 (2008). Angew. Chem. Int. Ed., 48, 1754 (2009)., J. Am. Chem. Soc., 131, 865 (2009)他) このような方法論が既存の磁性体を光機能化する有効な戦略であることを提示してきている。また、特に最近になって、この方法論の鍵が有機・無機界面の電子状態の制御にあることが徐々に明らかになりつつある。

2. 研究の目的

上記の「化学的な修飾による物質界面の制御」が物性を制御できるという方法論は、化学の醍醐味である「原子・分子レベルで物質の機能を自在に制御できる」ことに基づいており、その意義はとて深い。そこで、本研究では、この考え方が、磁性のみならず、さまざまな物性(機能)を戦略的に光機能化できる一般化した方法論として提示することを目指した。すなわち、この「界面磁性の化学的制御」の考え方を出発点とし、電子状態の詳細な解明を含みその原理の定量的理解を確実なものとするとともに、この方法論を「ユニークな界面機能を利用した材料創製」として一般化し、次世代の新しい光機能をもつ材料創製への設計指針として確立することを目指した。

具体的には、まず新規な光磁気システムの構築として、「超伝導特性を可逆に光制御」できる材料の創製を目指した。このような光・電子・磁気機能発現は、次世代のナノ分子デバイス創製の新しい指針として革新をもたらす波及効果が期待される。

3. 研究の方法

研究前半では、申請者らがそれまでに報告してきた光制御できる磁性材料で、特に「界面磁性の化学的制御」原理が確立していないシステムの定量的理解に力を注ぎ、磁性界面の電子状態、エネルギー状態の詳細な評価を行った。その成果をふまえ、研究後半では、新材料として「可逆に光制御できる高温超伝導体」構築に注力し、超伝導材料の界面における化学状態の制御を目論み、新材料の創製とともに、このような機能材料創製の一般的な方法論として提示する。

4. 研究成果

(1) 表面終端原子の変換による超伝導特性の制御

表面改質が超伝導特性に及ぼす影響を明らかにするため、水素および酸素終端の超伝導ホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)の特性を比較・検討した。

水素終端BDDは水素アニール処理により、酸素終端BDDは陽極酸化によって作製した。2 Kにおける磁化の外部磁場依存性の測定から算出した臨界電流密度は、水素終端から酸素終端へと変化させると減少し、再び水素終端に変化させると回復した(図1)。これは、終端変化に伴った超伝導体積分率の変化に起因していると考えられる。以上のように、超伝導 BDD 表面の終端原子のみを変化させるだけで、臨界電流密度を可逆に制御できることを見出した。

この結果は、BDD は表面に敏感な超伝導特性を有しており、適切な表面改質を施すことによって超伝導特性を光制御できる可能性を示唆している。

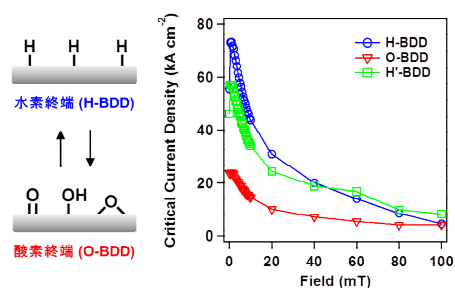


図1. 表面終端原子の変換による臨界電流密度の制御 (2 K)

(2) 超伝導 BDD 界面における磁性体とのヘテロ構造作製

超伝導特性を光変調するため、超伝導 BDD と光磁気相転移を示す Co-Fe プルシアンブルー磁性体とのヘテロ構造を作製した(図2)。ヘテロ構造は、Co-Fe プルシアンブルーのアセトン分散液を BDD 上にキャストすることによって作製した。2 Kにおける磁化の外部磁場依存性の測定では、ヘテロ構造の形成に伴って上部臨界磁場の減少が観測された。こ

れは、磁性体である Co-Fe プルシアンブルーの存在によって、超伝導 BDD に対する有効磁場が増大したためであると考えられる。また、可視光照射によって、Co-Fe プルシアンブルーの磁気相転移に伴った臨界電流密度の光変調が観測された (図 2)。これは、光磁気相転移によって形成された磁壁が強いピンニングサイトとして作用したためであると考えられる。

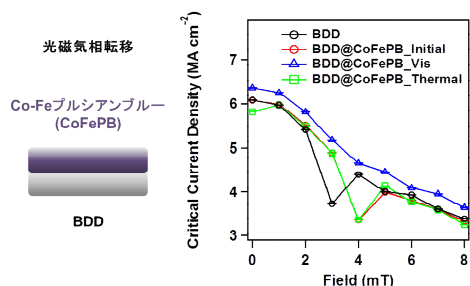


図 2. 超伝導 / 磁性ヘテロ構造における臨界電流密度の光変調 (2 K)

(3) フォトクロミック分子の表面修飾による超伝導の可逆な光制御

超伝導特性を光化学反応によって可逆に制御するため、フォトクロミズムを示すアゾベンゼン化合物を超伝導 BDD に固定化させた接合界面を作製した。

アゾベンゼン化合物は、超伝導 BDD を作用極とした電解還元反応、それに続く、銅触媒を用いた Click 反応によって BDD 表面に固定化した。超伝導 BDD 上におけるアゾベンゼンの光異性化は、紫外光および可視光照射に連動してフェリシアン化カリウムの酸化還元ピーク電位差が可逆に変化したことから確認した。2 K における電圧 - 電流特性の測定では、変化率が 55% に及ぶ臨界電流密度の可逆な光変化が観測された (図 3)。この臨界電流密度の光変化は、アゾベンゼンの光異性化に伴って BDD の表面電子密度が不均一化し、BDD 表面における磁束ピンニング力が増大したためであると考えられる。

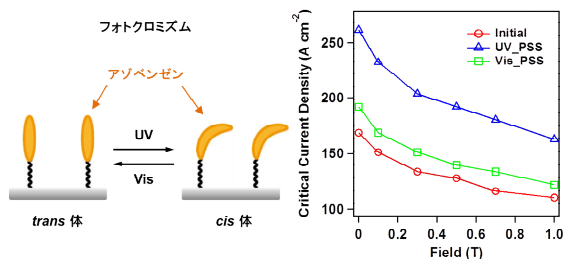


図 3. アゾベンゼンの光異性化に伴った臨界電流密度の光制御 (2 K)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

1. C. Zhang, T. Yamamoto, Y. Einaga, "Co-Fe Prussian Blue Analogue Intercalated into Diamagnetic Mg-Al Layered Double Hydroxides", *Nanomater. Nanotech.*, 6:26, 1-7 (2016). 【査読有】
2. K. Takahashi, K. Kawamukai, M. Okai, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, K. Yoshizawa, "A New Family of Anionic FeIII Spin Crossover Complexes Featuring a Weak-field N2O4 Coordination Octahedron", *Chem. - A Euro. J.*, 22, 1253-1257 (2016). 【査読有】
3. M. Okai, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, "Novel Fe(II) Spin Crossover Complexes Involving Chalcogen-bond and π -Stacking Interactions with a Paramagnetic and Nonmagnetic M(dmit)₂ Anion (M = Ni, Au; dmit = 4,5-dithiolato-1,3-dithiole-2-thione)", *J. Mater. Chem. C.*, 3, 7858-7864 (2015). 【査読有】
4. K. Takahashi, K. Kawamukai, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, H. Mori, Y. Shimura, T. Sakakibara, A. Yamaguchi, "Antiferromagnetic Transition in a Novel Star-Shaped High-Spin Fe(III) Tetranuclear Cluster from a Mononuclear Coordination Anion Featuring π -Extended Schiff-Base Ligands", *Chem. Lett.*, 44, 840-842 (2015). 【査読有】
5. K. Fukuroi, K. Takahashi, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, H. Mori, "Synergistic Spin Transition between Spin-crossover and Spin-Peierls-like Singlet Formation in the Halogen-bonded Molecular Hybrid System: [Fe(Iqsal)₂][Ni(dmit)₂]·CH₃CN·H₂O", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 1983-1986 (2014). 【査読有】
6. T. Yamamoto, Y. Umemura, Y. Einaga, "Structure-distortion-induced photomagnetic effect in azobenzene / polyoxometalate Langmuir-Blodgett films", *Dalton Trans.*, 42, 16014-16020 (2013). 【査読有】
7. K. Natsui, T. Yamamoto, T. Watanabe, Y. Kamihara, Y. Einaga, "Modulation of critical current density in polycrystalline boron-doped diamond by surface modification", *Physica Status Solidi (b)*, 250, 1943-1949 (2013). 【査読有】

[学会発表] (計 11 件)

1. 山本崇史・坪井知也・栄長泰明「層状複水酸化ナノシートの光磁気物性」日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24-27 日、同志社大学 (京都府京田辺市)
2. Kento Tsuda, Tomoko Hosomi, Elena Yuryeva, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, "Photoresponsive magnetic

- nanoparticle composed of spiropyran and FePt”, PACIFICHEM 2015, Dec. 15-20, 2015, Honolulu (USA).
3. 夏井敬介・山本崇史・赤堀未来・栄長泰明
「超電導ダイヤモンドにおける臨界電流密度の光制御」第 29 回ダイヤモンドシンポジウム、2015 年 11 月 17-19 日、東京理科大学（東京都葛飾区）
 4. Takashi Yamamoto, Miku Akahori, Keisuke Natsui, Yasuaki Einaga, “Click Functionalization of Boron-Doped Diamond Electrode”, SIEMME'21, Sep.10-13, 2015, Xiamen (China).
 5. 坪井 知也・難波 広彰・山本 崇史・栄長 泰明
「磁性 - 半導体ナノシート積層体における垂直磁気異方性の光変調」光化学討論会、2014 年 10 月 11-13 日、北海道大学（北海道札幌市）
 6. 山本 崇史・赤堀 未来・夏井 敬介・栄長 泰明
「ホウ素ドーパダイヤモンドにおける超伝導特性の光変調」光化学討論会 2014 年 10 月 11-13 日、北海道大学（北海道札幌市）
 7. Miku Akahori, Keisuke Natsui, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, “Functionalization of Superconducting Diamond via Electro-Click Chemistry”, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Aug. 31-Sep. 5, 2014, Lausanne (Switzerland).
 8. 山本崇史・細美朋子・青木寛・長崎幸夫・栄長泰明
「バイオ応用に資する室温強磁性ナノ粒子の創製」日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日、名古屋大学（愛知県名古屋市）
 9. 夏井敬介・赤堀未来・山本崇史・栄長泰明
「ホウ素ドーパダイヤモンドにおける超伝導特性の光制御」日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日、名古屋大学（愛知県名古屋市）
 10. 坪井知也・難波広彰・山本崇史・栄長泰明
「磁性 半導体ナノシート積層体における磁気特性」日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日、名古屋大学（愛知県名古屋市）
 11. Miku Akahori, Keisuke Natsui, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, “Functionalization of Boron-Doped Diamond by Surface Click Modification”, China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME' 19), Sep. 14, 2013, Beijing (China).

〔図書〕(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.chem.keio.ac.jp/~einaga-lab/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

栄長 泰明 (EINAGA Yasuaki)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号: 00322066

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし