

異種ナノシート集積膜の磁気特性

(慶大理工) ○山本 崇史

Magnetic Property of Heterostructured Nanosheets Film

(Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Takashi Yamamoto

The concept of an “organic-inorganic” hybrid is relatively old but still effective for fabricating functional materials. Recently, in the field of molecule-based magnetism, the approach of an “inorganic-inorganic” heterostructure is growing considerably, where synergistic magnetic properties are emerged. In particular, utilization of two-dimensional materials as a building block is one of the straightforward strategy due to their fascinating electronic properties. Overall, integration of appropriate molecular building blocks leads to develop an innovative functional material. Herein, I would like to introduce our recent examples of heterostructured magnetic materials based on layered double hydroxides (LDH): (i) intercalation compounds exhibiting tunable magnetic properties and (ii) stacked nanosheets assemblies exhibiting a photoamplification of perpendicular magnetic anisotropy.

Keywords: Two-Dimensional Material; Layered Double Hydroxides; Molecule-Based Magnet; Photochemical Reaction; Layer-by-Layer Assembly

機能性材料の創出において、「有機－無機」ハイブリッドと呼ばれる概念は比較的古いものの、依然として有効なアプローチである¹⁾。近年、分子磁性の分野において、「無機－無機」ヘテロ構造の創出によって協奏的な磁気特性を発現させる試みが盛んに行われている²⁾。特に、多彩な電子物性を示す2次元材料をヘテロ構造のビルディングブロックとして利用することは、直截的なアプローチのひとつとして位置づけられる。以上を踏まえると、適切なビルディングブロックを集積することが革新的な機能性材料の創出につながると言える。本講演では、層状複水酸化物 (LDH) をビルディングブロックとした磁性ヘテロ構造の創出に関する我々の研究例を紹介する。

[1] 磁性 LDH をホストとした層間化合物における磁気特性の変調³⁾

インターカレーションによって、Co イオンと Ni イオンを含む LDH (Co-Ni LDH) の層間にアルキル鎖長の異なるスルホン酸アニオンを導入 (Co-Ni- C_n SO₃ LDH) した。粉末 X 線回折による構造評価から、Co-Ni- C_n SO₃ LDH の面間隔が n に対して直線的に増加していることが確認され、Co-Ni LDH の層間距離が系統的に変化した磁性体を揃えることができた。2 K における磁化の磁場依存性では、 n 、すなわち層間距離に応じて保磁力が変化した。これは、Co-Ni LDH の層内に働く超交換相互作用と層間に働く磁気双極子相互作用の競合によって説明できる。層間距離が十分に大きい磁性体においては反強磁性の磁気双極子相互作用による寄与が無視できるほど小さくなる結果、強磁性の超交換相互作用が支配的となり、保磁力が強められたと考えられる。

[2] Co-Ni LDH ナノシート積層体における垂直磁気異方性の光増強^{4,5)}

ナノシートの層電荷を駆動力とした layer-by-layer 法によって、Co-Ni LDH ナノシートとスメクタイト (SSA) ナノシートの集積膜 ([Co-Ni LDH / SSA]) を作製した。原子間力顕微鏡 (AFM) および斜入射 X 線回折 (GIXD) により、Co-Ni LDH と SSA の単一ナノシートの厚みの和を反映した構造周期が確認されたことから、それぞれのナノシートが交互に積層されていることが示唆された。2 K における磁化の磁場依存性では、面直方向に磁場を印加した場合 ($H_{\perp}$) が面内方向のそれ ($H_{\parallel}$) よりも磁化されやすく、保磁力は $H_{\perp}$ で 270 Oe であったのに対して $H_{\parallel}$ では 140 Oe であったことから、[Co-Ni LDH / SSA] は垂直磁気異方性を示した (**Figure 1a**)。

ナノシートの層電荷を駆動力とした layer-by-layer 法によって、Co-Ni LDH ナノシートとチタン酸 (TO) ナノシートの集積膜 ([Co-Ni LDH / TO]) を作製した。GIXD により、Co-Ni LDH と TO の単一ナノシートの厚みの和を反映した構造周期が確認されたことから、それぞれのナノシートが交互に積層されていることが示唆された。2 K における磁化の磁場依存性では、磁化の立ち上がりが $H_{\perp}$ の場合が $H_{\parallel}$ よりも鋭く、[Co-Ni LDH / TO] は垂直磁気異方性を示した (**Figure 1b**)。次に、TO ナノシートバンドギャップ励起を行い、2 K における磁化の磁場依存性を測定したところ、磁化率が著しく減少した。減少した磁化率は大気中に放置することによって回復した。X 線光電子分光 (XPS) 測定から、光照射によって Co-Ni LDH 中の Co(III) イオンの一部が還元されていることが確認された。すなわち、[Co-Ni LDH / TO] における垂直磁気異方性の光変調は TO の励起電子が Co-Ni LDH に注入されたことに起因し、実際に光照射前後で垂直磁気異方性の度合いは約 300% 増幅された。

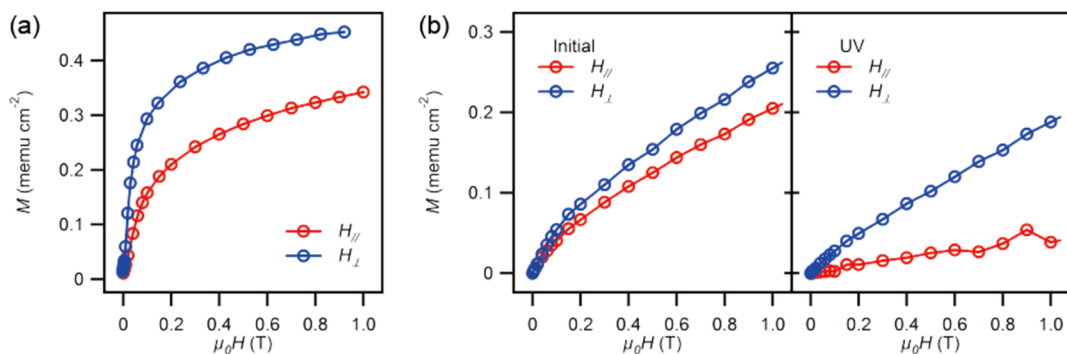


Figure 1. Field-Dependent magnetization at 2 K: (a) [Co-Ni LDH / SSA] and (b) [Co-Ni LDH / TO]

- 1) K. J. C. van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 980.
- 2) a) E. Coronado, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, 5, 87; b) G. Abellán, C. Martí-Gastaldo, A. Ribera, E. Coronado, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1601.
- 3) C. Zhang, T. Tsuboi, H. Namba, Y. Einaga, T. Yamamoto, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 13324.
- 4) T. Yamamoto, H. Namba, H. Ogawa, S. Sasaki, Y. Einaga, *under review*.
- 5) T. Yamamoto, T. Tsuboi, H. Ogawa, Y. Umemura, Y. Einaga, *in preparation*.