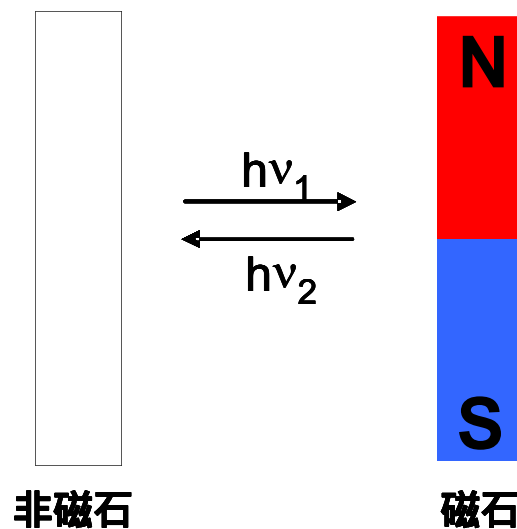


# 磁性ナノ粒子ならびに磁性薄膜の 光誘起磁気スイッチング

慶應義塾大学 理工学部 化学科

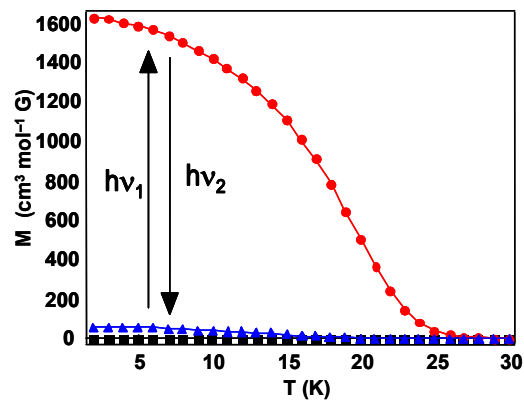
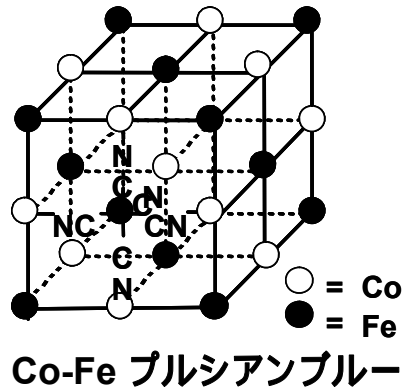
栄長 泰明

---



# 光制御できる(分子)磁性材料

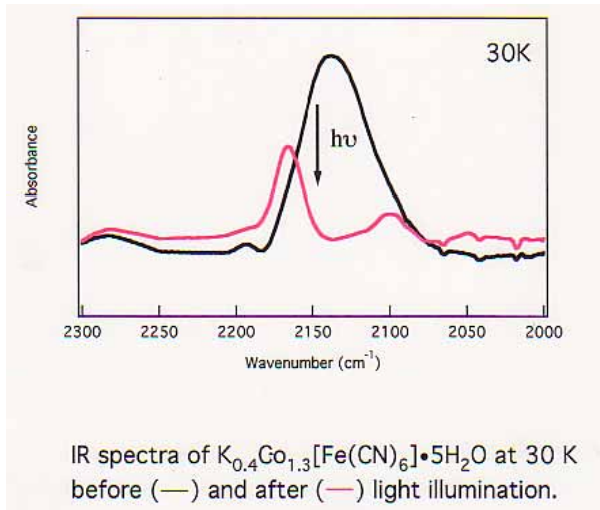
初めての光誘起磁化(1996年)



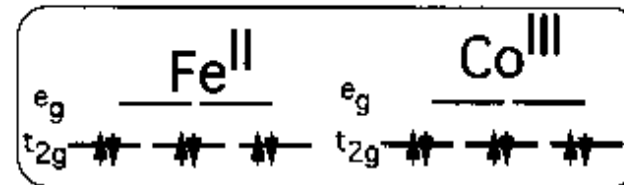
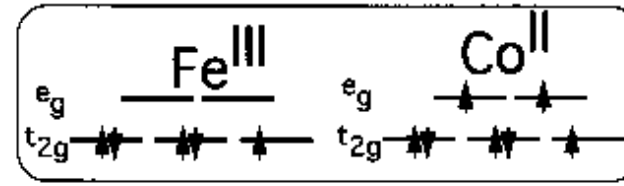
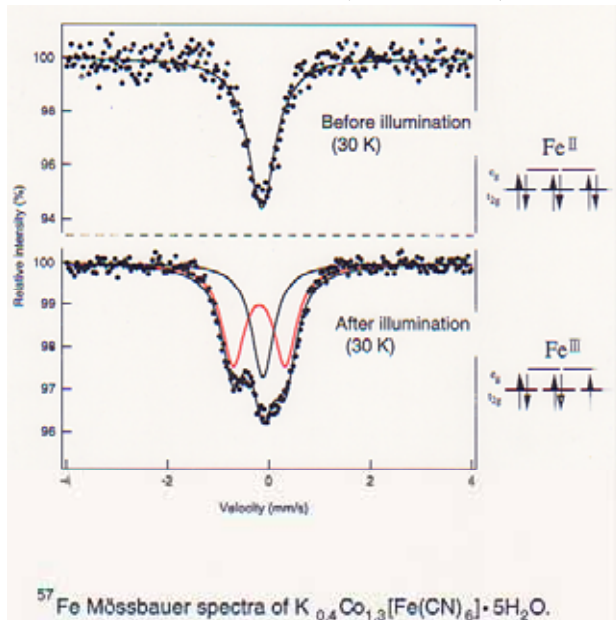
O. Sato, K. Hashimoto, et al.,  
*Science*, **272**, 704 (1996).

# メカニズム

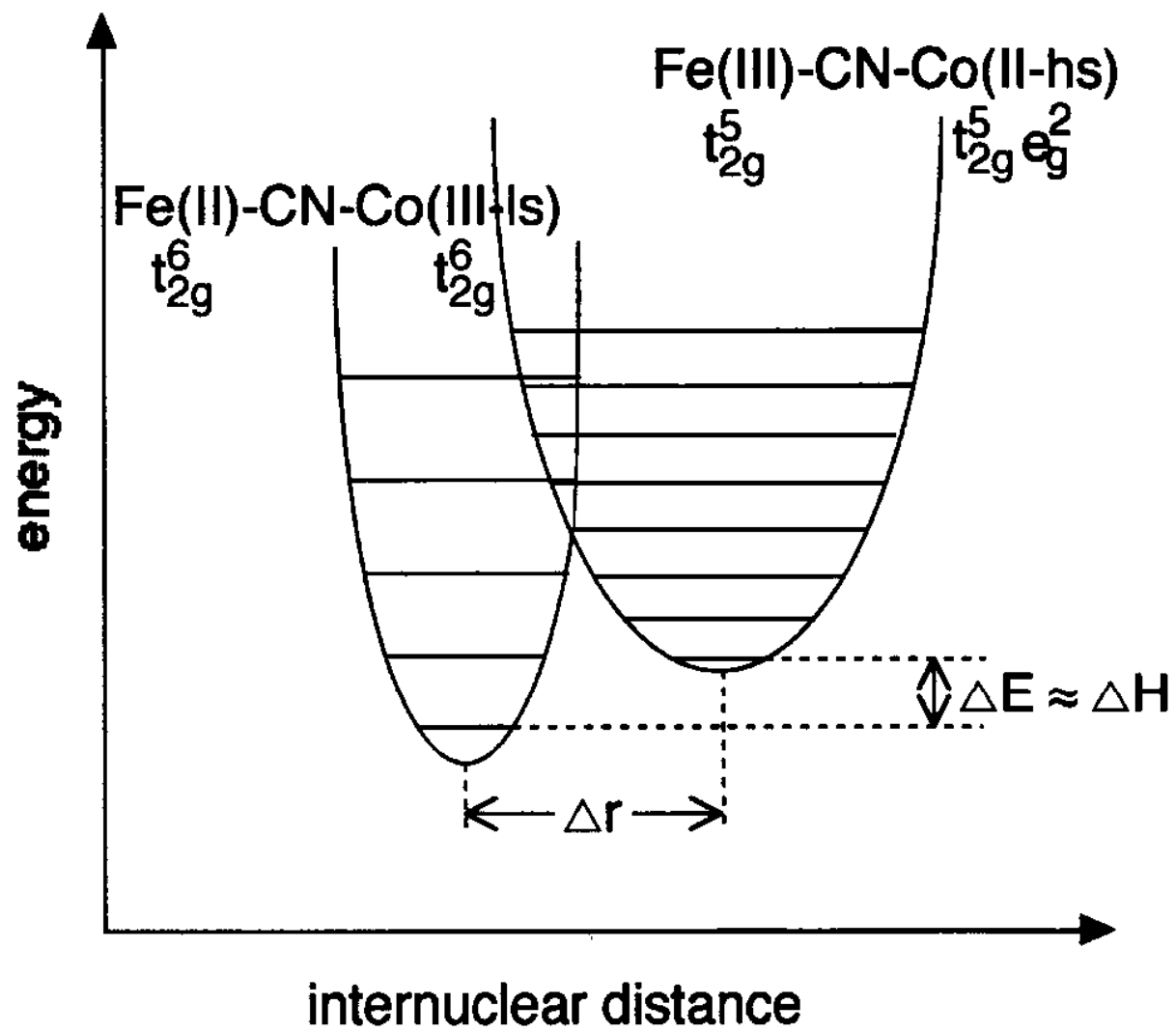
IRスペクトル



$^{57}Fe$ メスバウアースペクトル

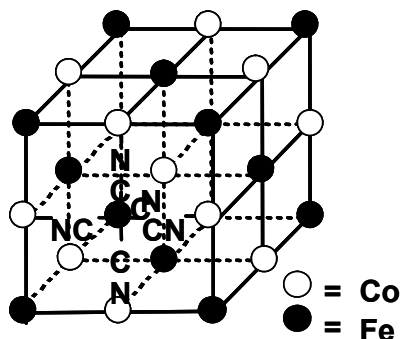


分子内電子移動

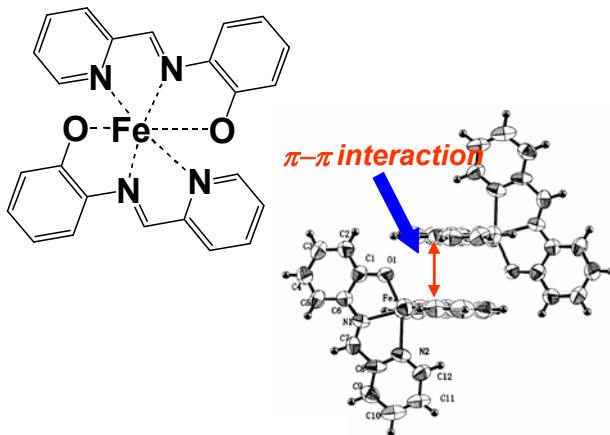


# 光制御できる(分子)磁性材料

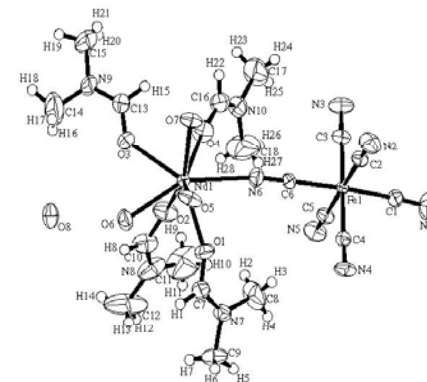
初めての光誘起磁化(1996年)



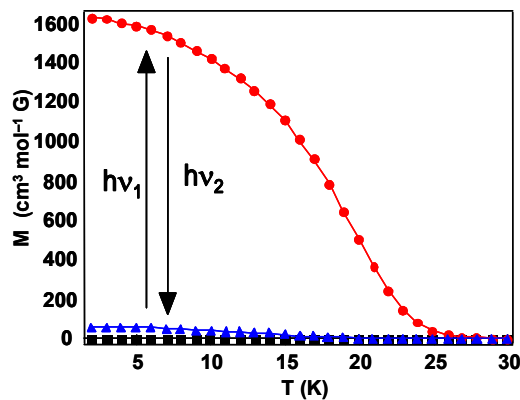
Co-Fe プルシアンブルー



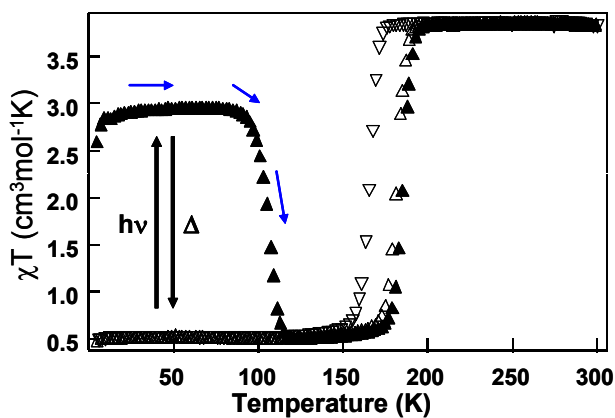
[Fe(III)(pap)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>



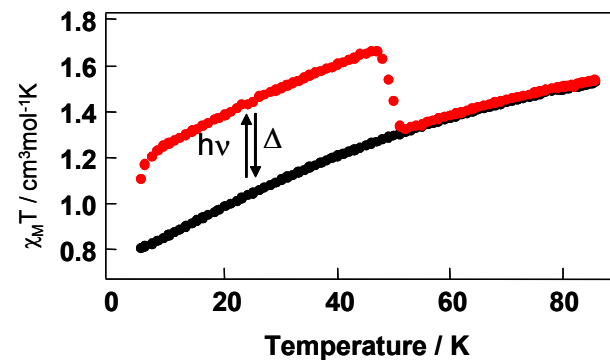
Nd(DMF)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(m-CN)Fe(CN)<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O



O. Sato, K. Hashimoto, et al.,  
*Science*, **272**, 704 (1996).



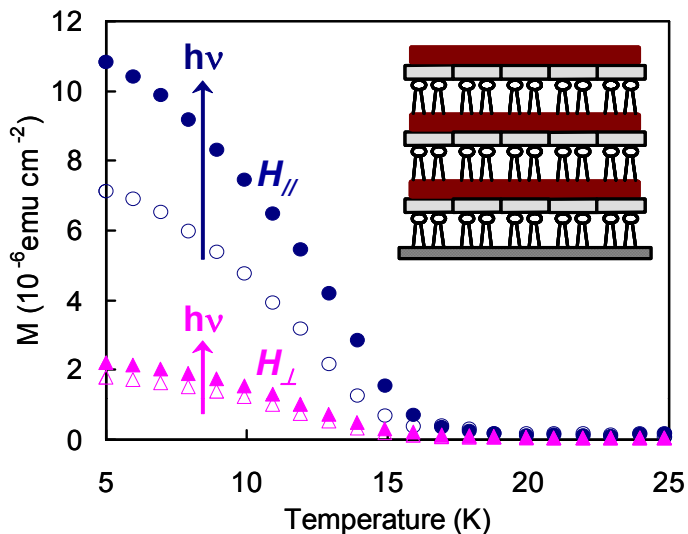
S. Hayami, Y. Einaga, O. Sato, et al.,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7126 (2000).



G. Li, Y. Einaga, et al.,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12396 (2003).

双安定性を利用した光スイッチング

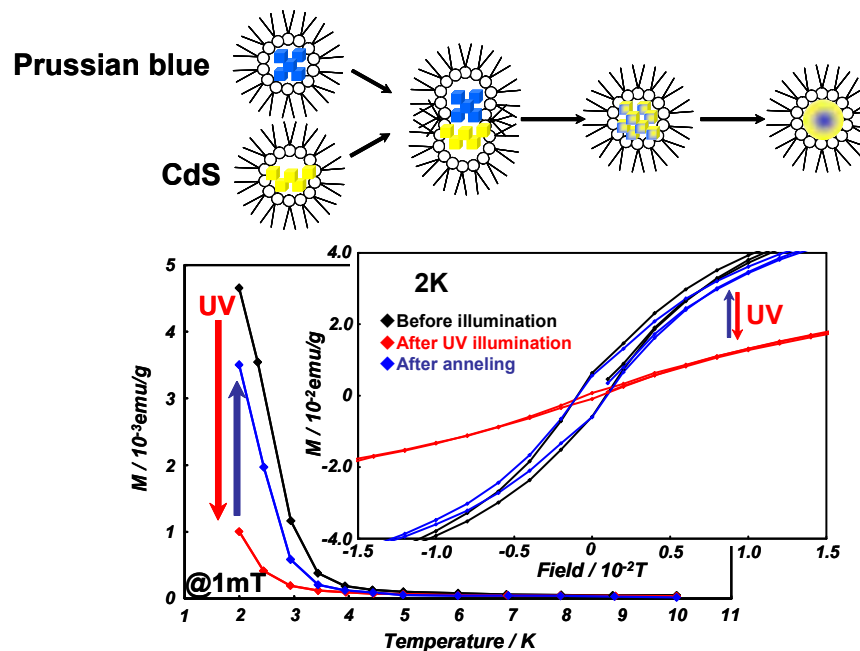
粘土鉱物を利用した  
Co-Fe プルシアンブルー超薄膜



異方的光誘起磁化の観測

*J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16065 (2005).

逆ミセルによる  
プルシアンブルー-CdSナノ微粒子



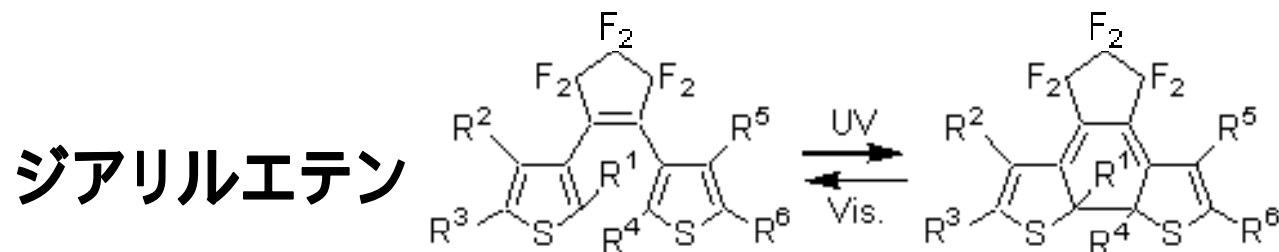
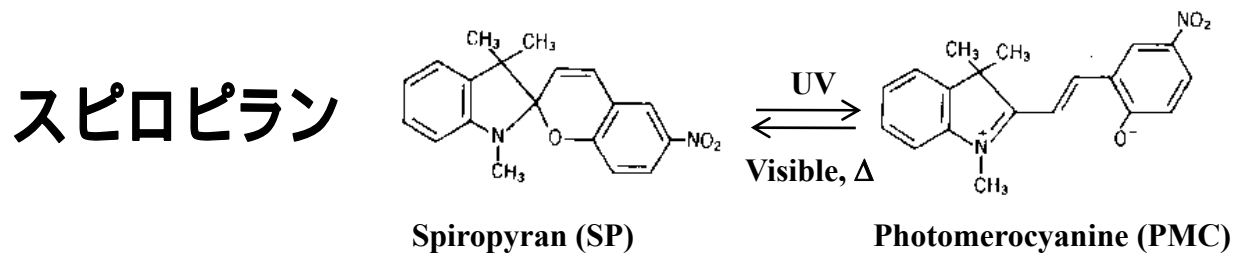
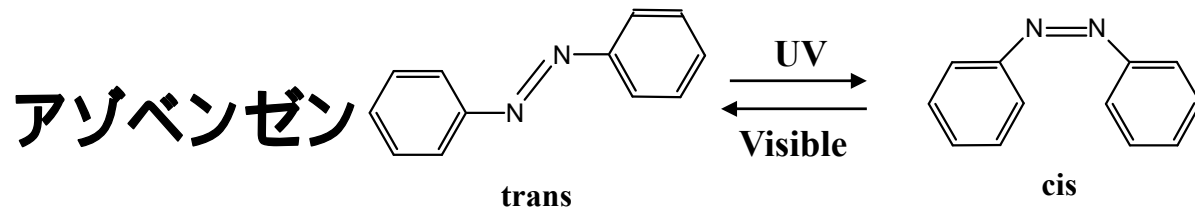
電子移動に伴う光誘起磁化の観測

*J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10978 (2006).

すべて低温における磁化の光制御

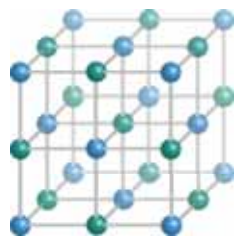
→ 室温で磁性を光スイッチングしたい

# フォトクロミック分子を利用する



↓ 既存の磁性体への“光双安定性の付与”

**無機磁性体**



錯体

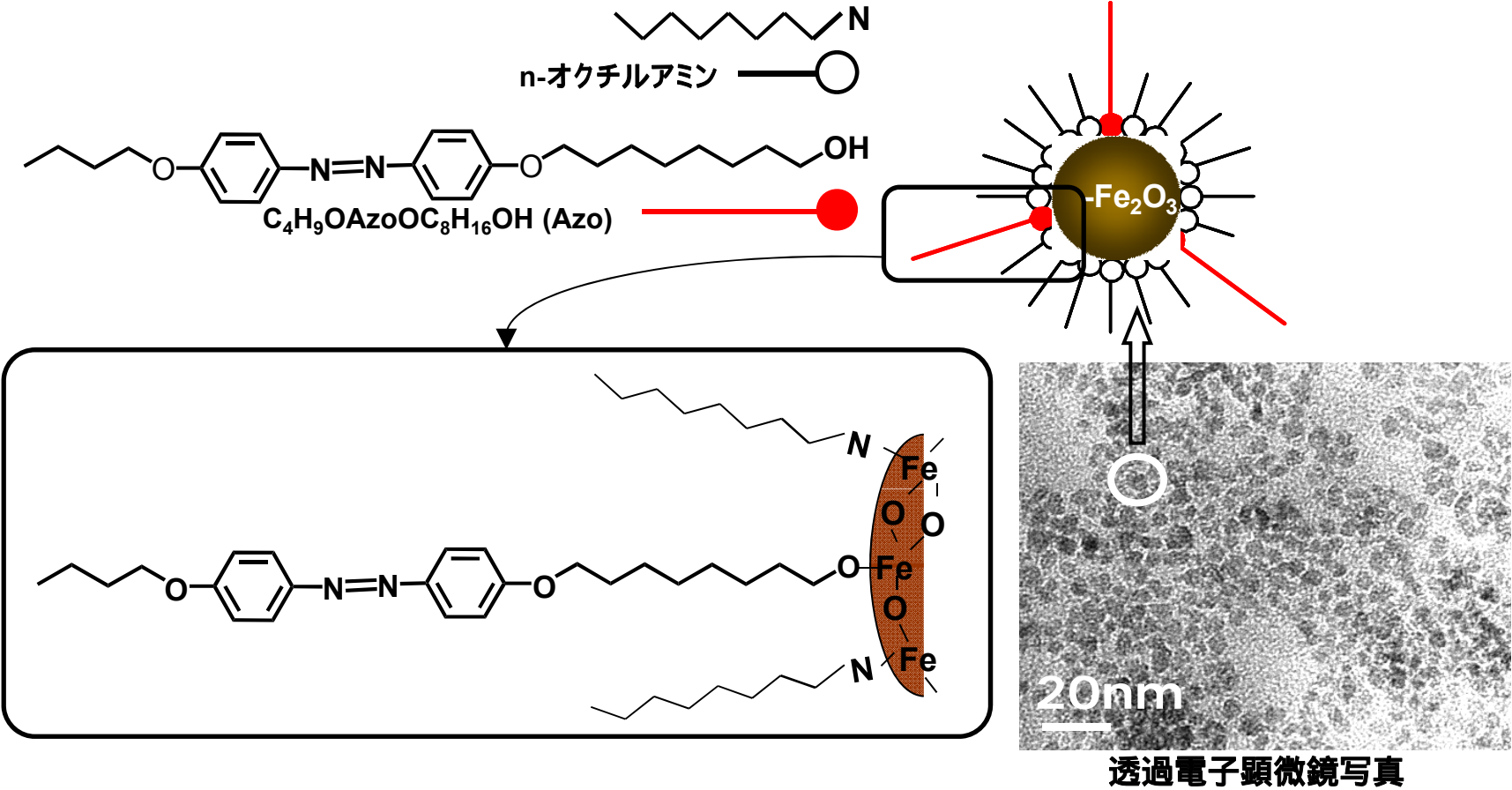


微粒子



薄膜

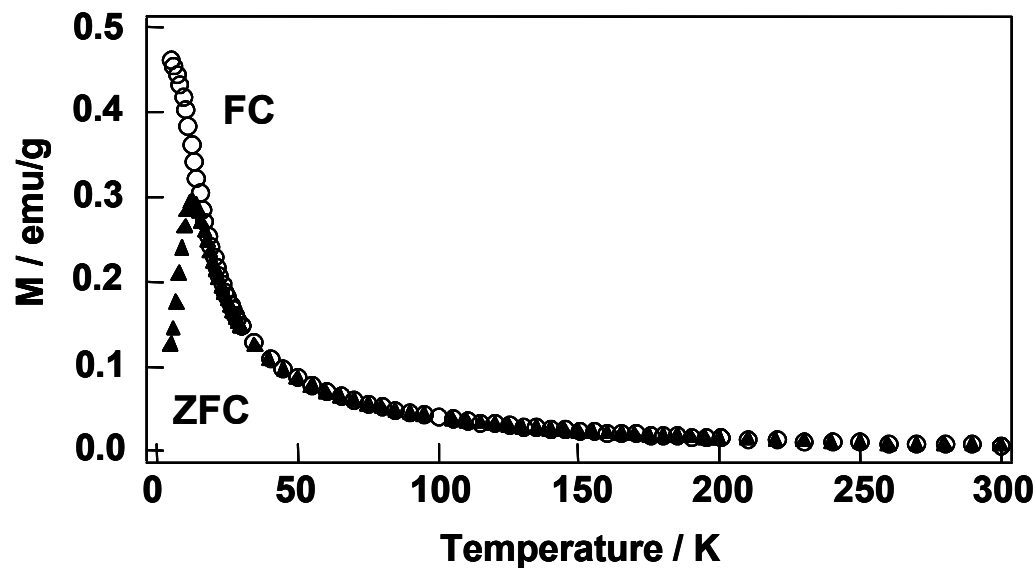
# 室温における可逆な磁性光スイッチングを目指した設計(2004年)





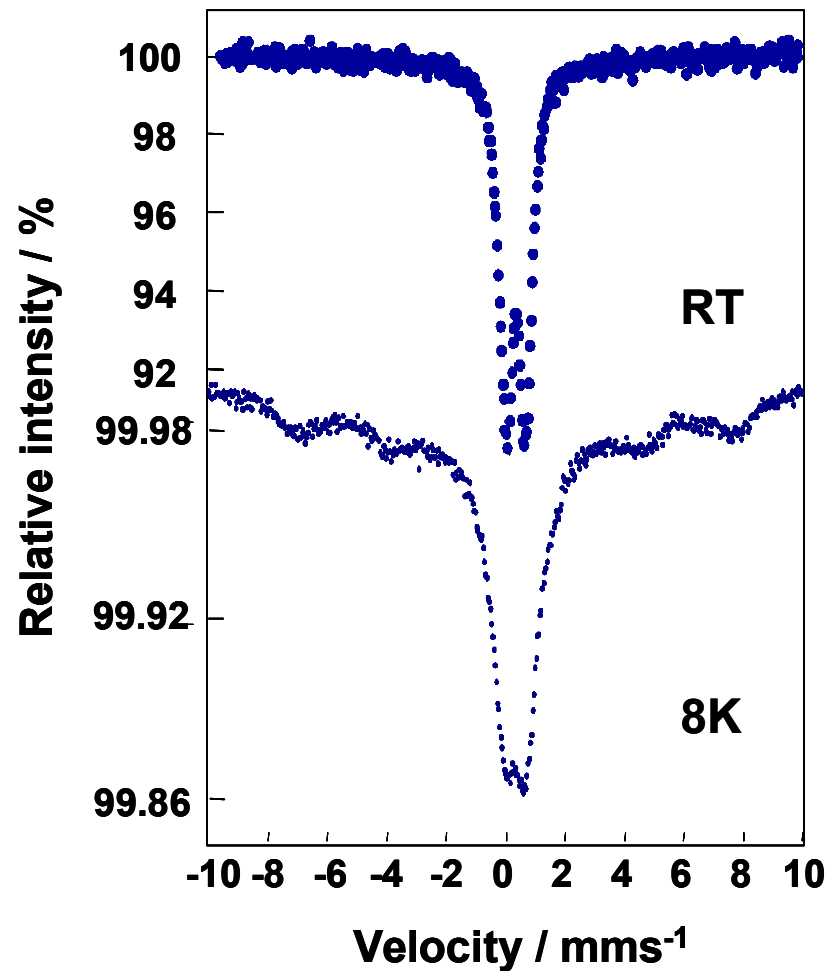
# 磁化率測定

Field Cooled Magnetization (FC) and  
Zero-field cooled Magnetization (ZFC)



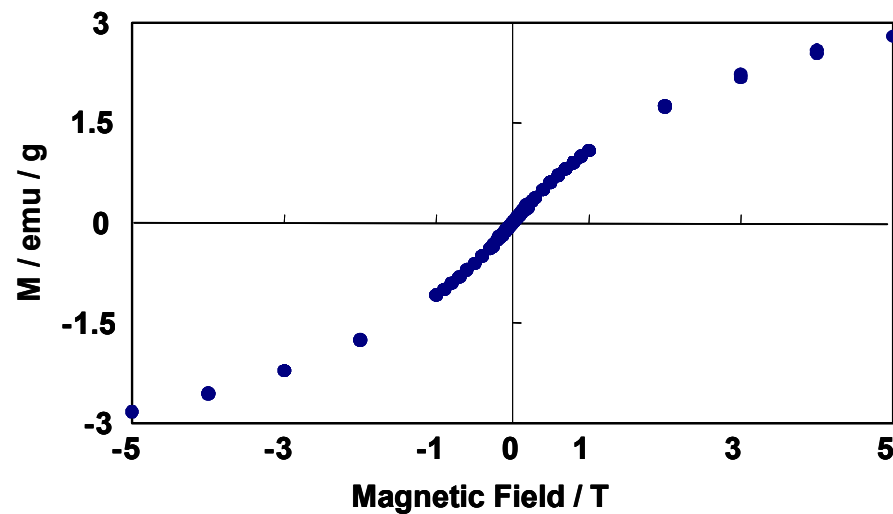
12K付近にブロッキング温度 ( $T_B$ )

# $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトル

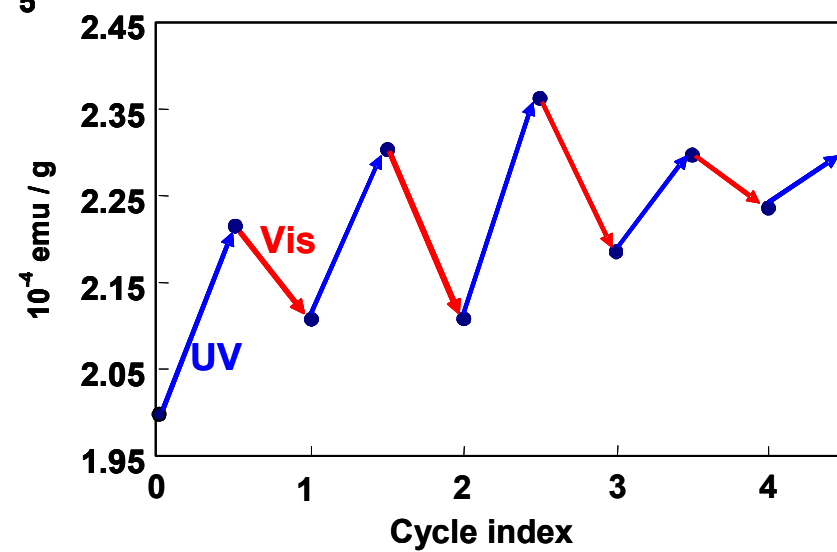


室温で超常磁性

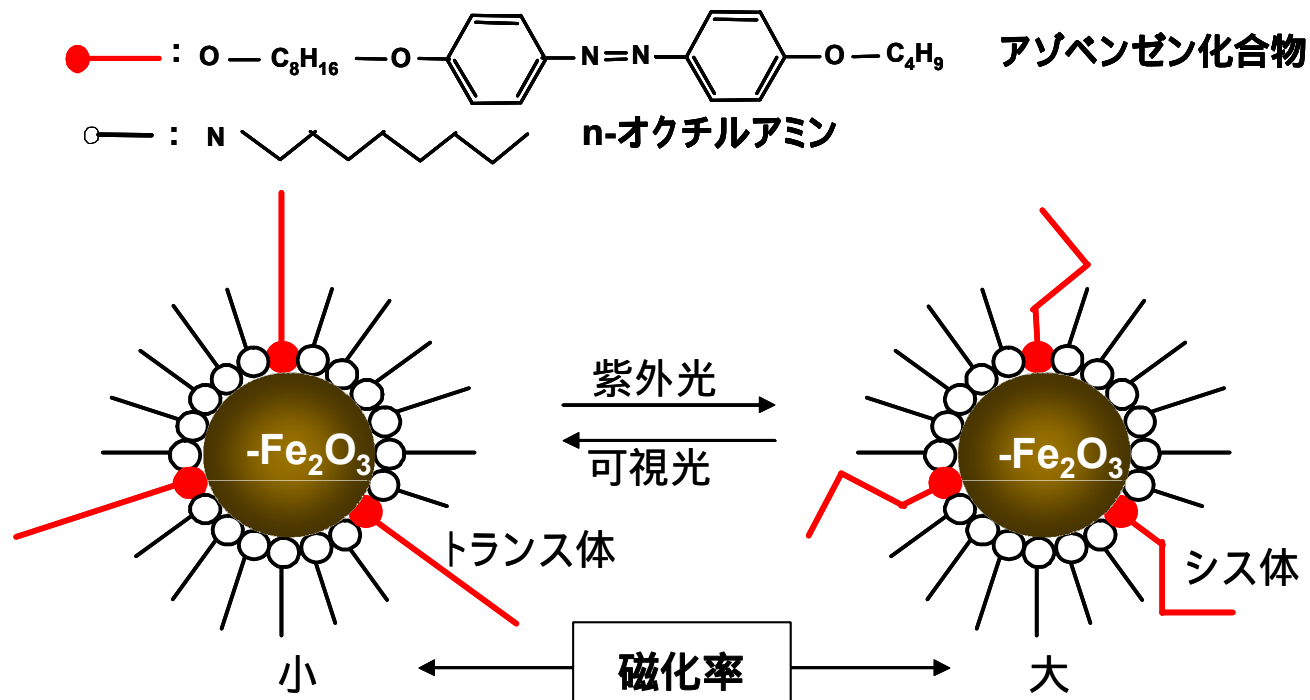
## 室温における磁化率



超常磁性：  
飽和磁化・磁気履歴観測されず



超常磁性ではあるものの光による可逆な磁化制御に成功



### アゾベンゼンの光異性化反応

分子形状の変化に伴う双極子モーメント変化を誘起



酸化鉄微粒子表面と、アゾ化合物間の静電的相互作用の変化  
 配位している鉄の配位子場が変化 (d軌道分裂に影響)

—————→ 磁性の変化

# FePt ナノ粒子



L1<sub>0</sub>-FePt ナノ粒子

・高い結晶磁気異方性

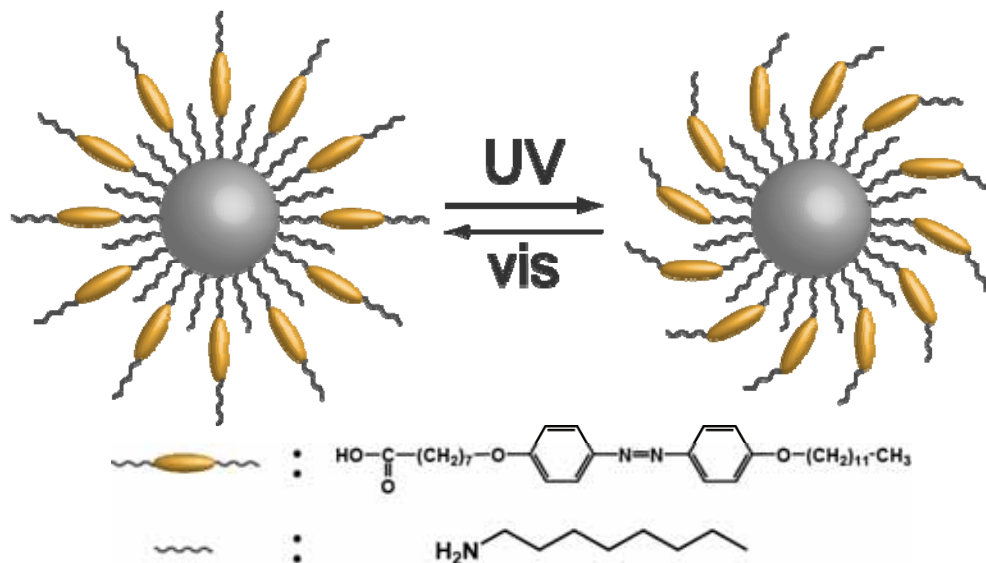
$$Ku = \sim 10^7 \text{ Jm}^{-3}$$

・化学的安定性

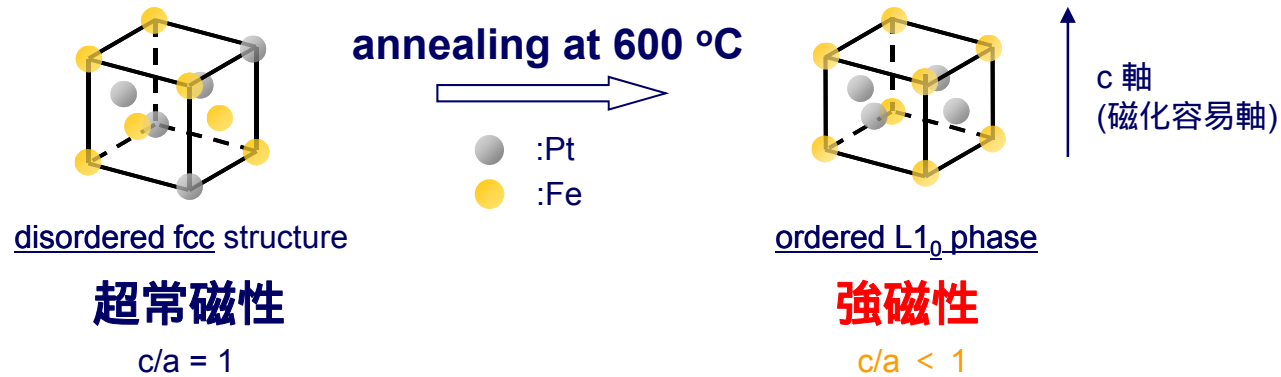
次世代磁気記録材料としての期待

室温にて強磁性

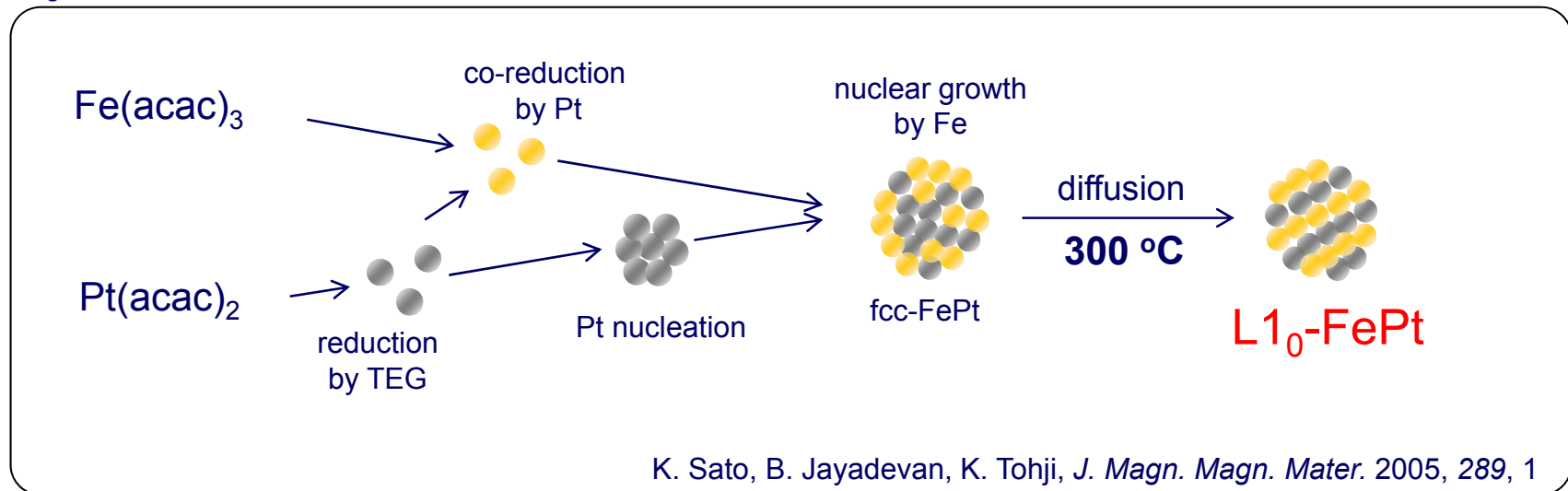
## フォトクロミック分子被覆 FePt ナノ粒子のデザイン



# FePt ナノ粒子

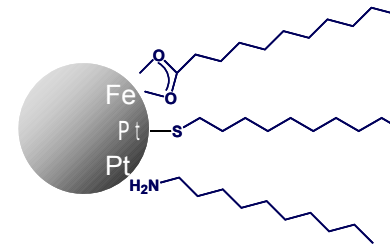


## L<sub>10</sub>-FePt ナノ粒子の直接合成法



# 複合ナノ粒子の作製

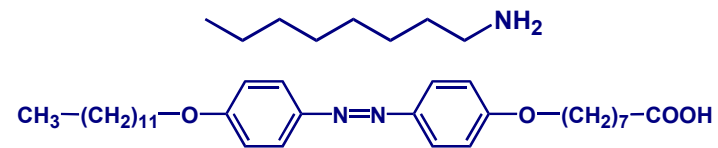
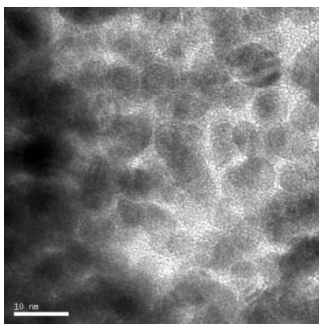
Amine 配位子 = Pt に配位しやすい  
Thiol 配位子 = Pt に配位しやすい  
Carboxylate 配位子 = Fe に配位しやすい



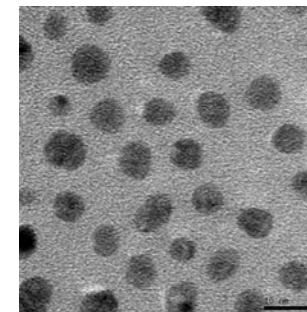
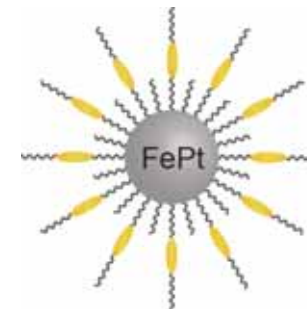
S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, 287,1989



FePt ナノ粒子 in TEG

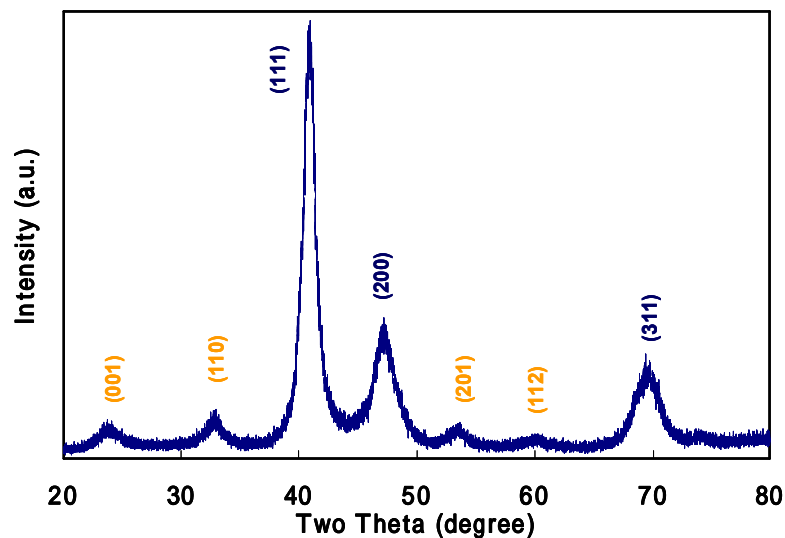


stirring



有機配位子により修飾  
トルエン層に抽出

# XRD



格子定数

a : 3.850

c : 3.743

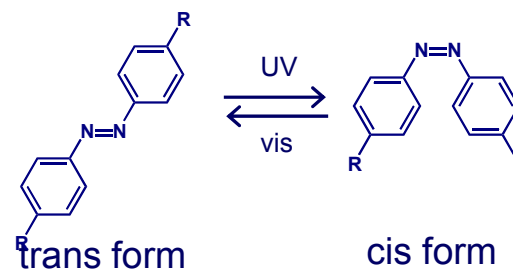
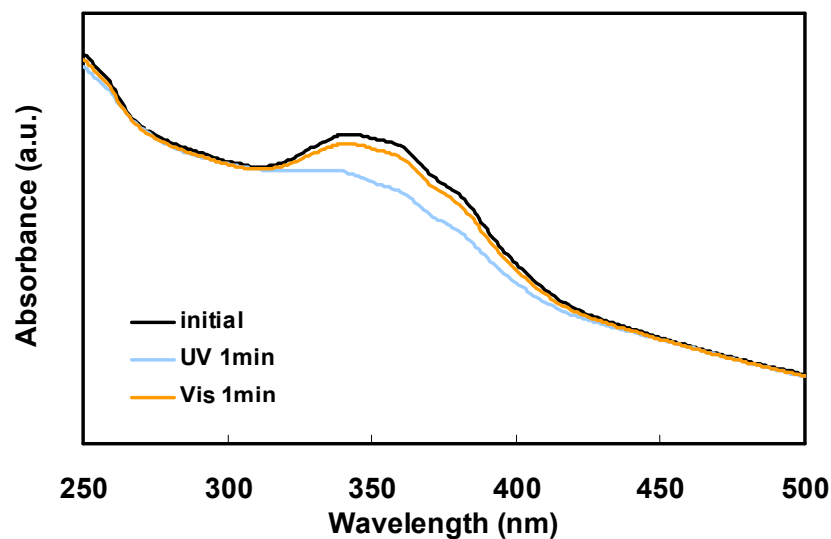
$c/a = 0.9813$

粒径

6.36 nm

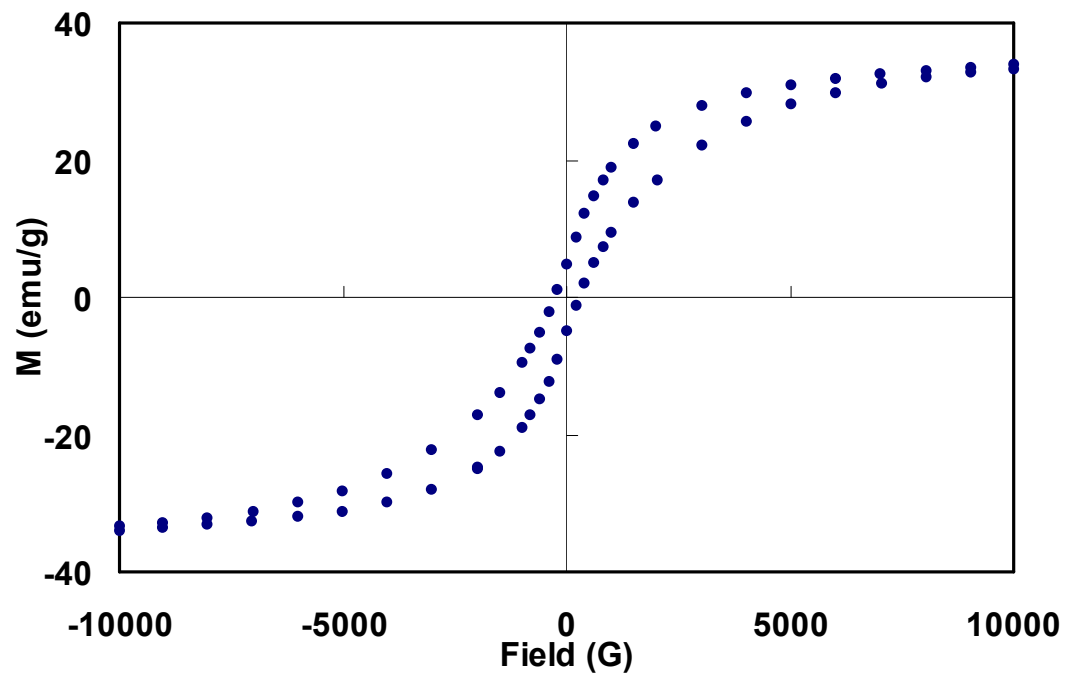
“L<sub>10</sub>-相” 生成の確認

# 光異性化



可逆な光異性化を確認

## 室温 (300K) における磁気特性



保磁力

$$H_c = 250 \text{ Oe}$$

残留磁化

$$I_r = 4.38 \text{ emu/g}$$

飽和磁化

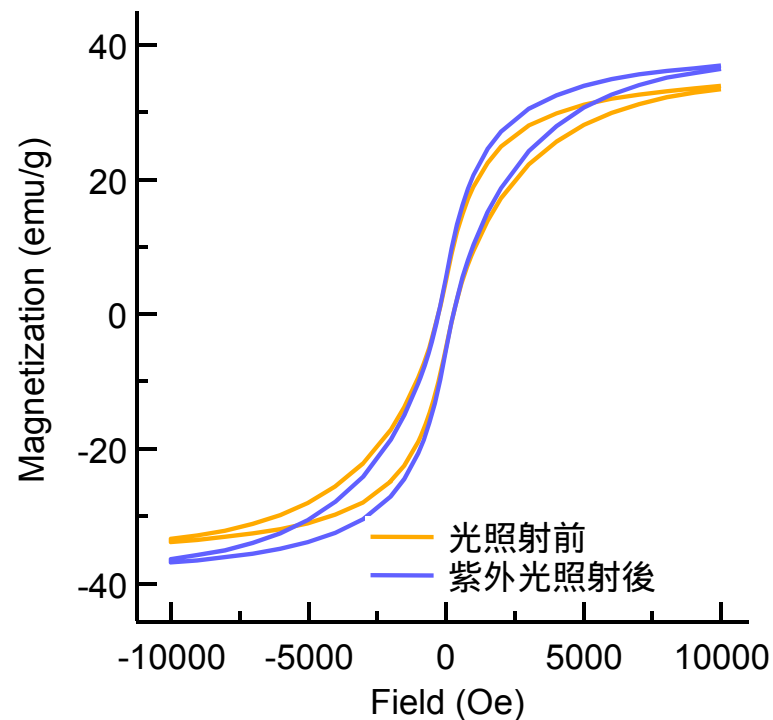
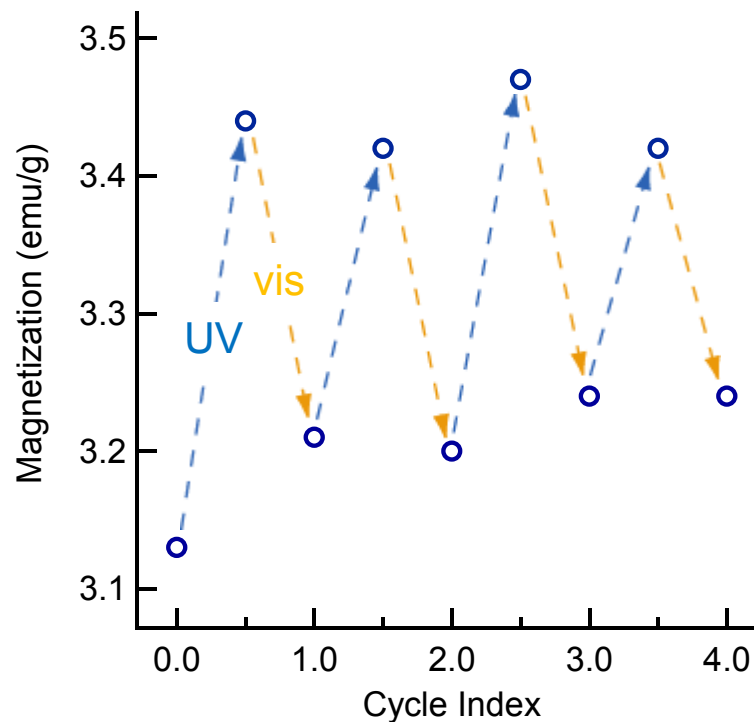
$$I_s = 32.3 \text{ emu/g}$$

ヒステリシス曲線を観測

室温強磁性体



## 室温 (300K) における光磁化スイッチング



磁化率 (at 10G)  
保磁力

3.13 emu/g  
250 Oe



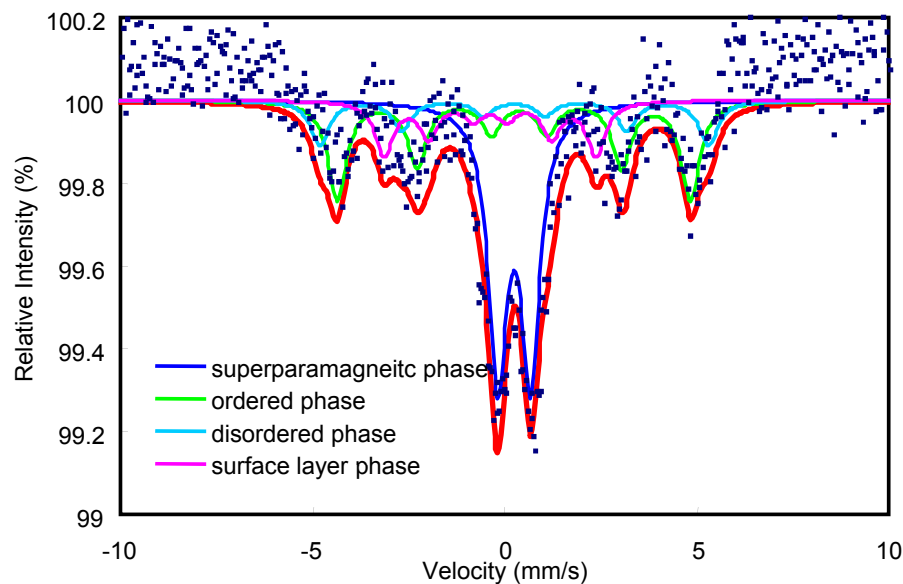
3.44 emu/g (10%)  
300 Oe (20%)

**固相にて、室温強磁性体の磁性を光照射により可逆に制御することに成功**

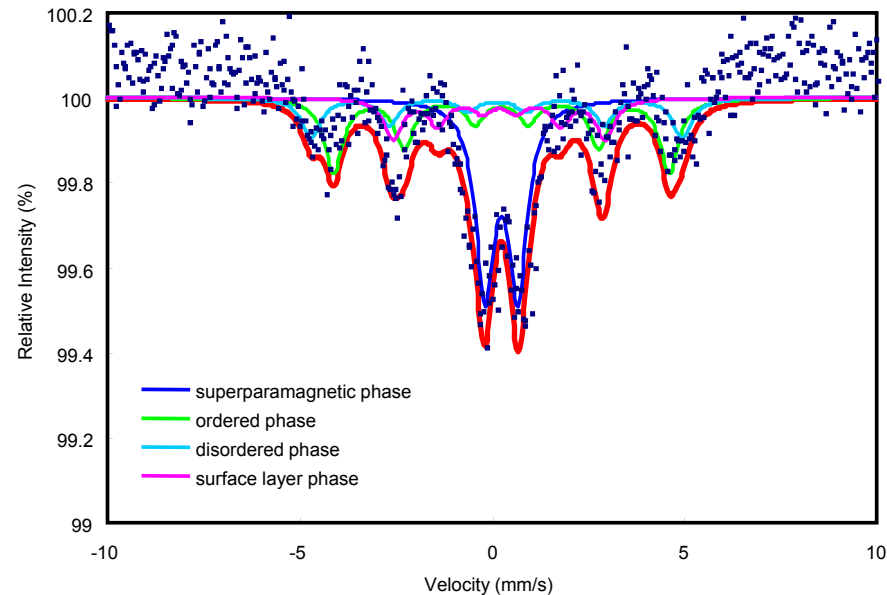
*J. Am. Chem. Soc.*, 129, 5538 (2007).

# $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトル

光照射前



紫外光照射後



doublet component

— superparamagnetic phase 40.5 %

37.8 %

sextet components

— ordered phase 29.5 T

29.8 T

— disordered phase 32.1 T

32.2 T

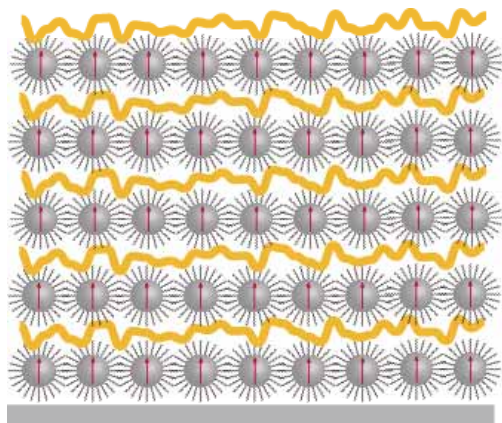
— surface layer phase 18.1 T

20.5 T

UV

**表面鉄原子の電子状態に変化**

# 垂直磁気異方性を有する 巨大保磁力FePt NPs 集積膜

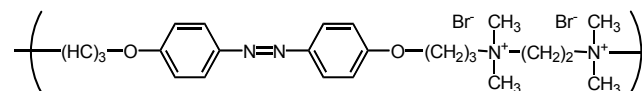


= L<sub>10</sub> - FePt NPs

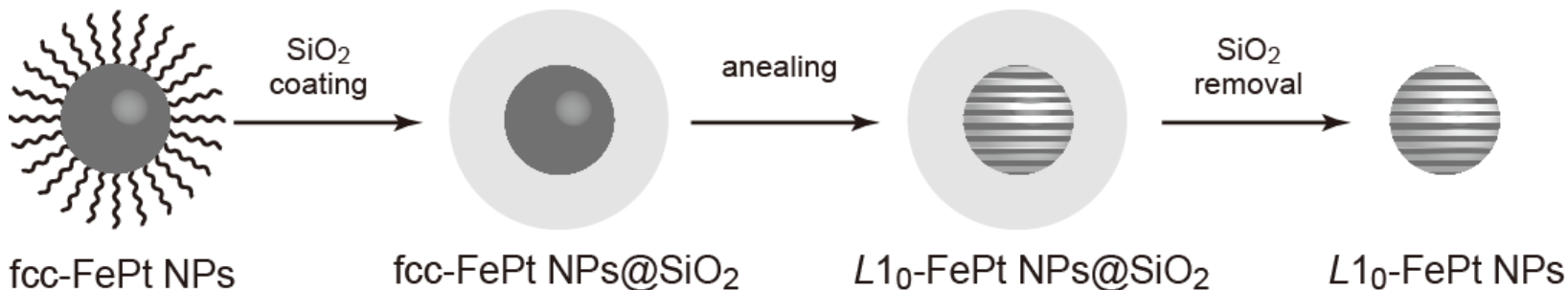
red arrow : Magnetic easy axis (c axis)



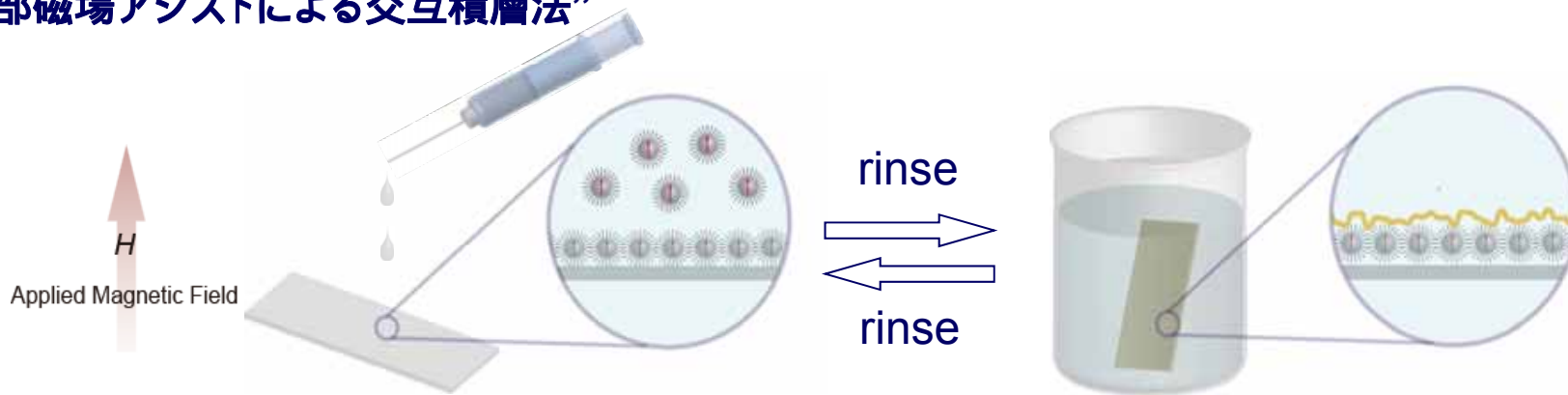
= poly-AZ



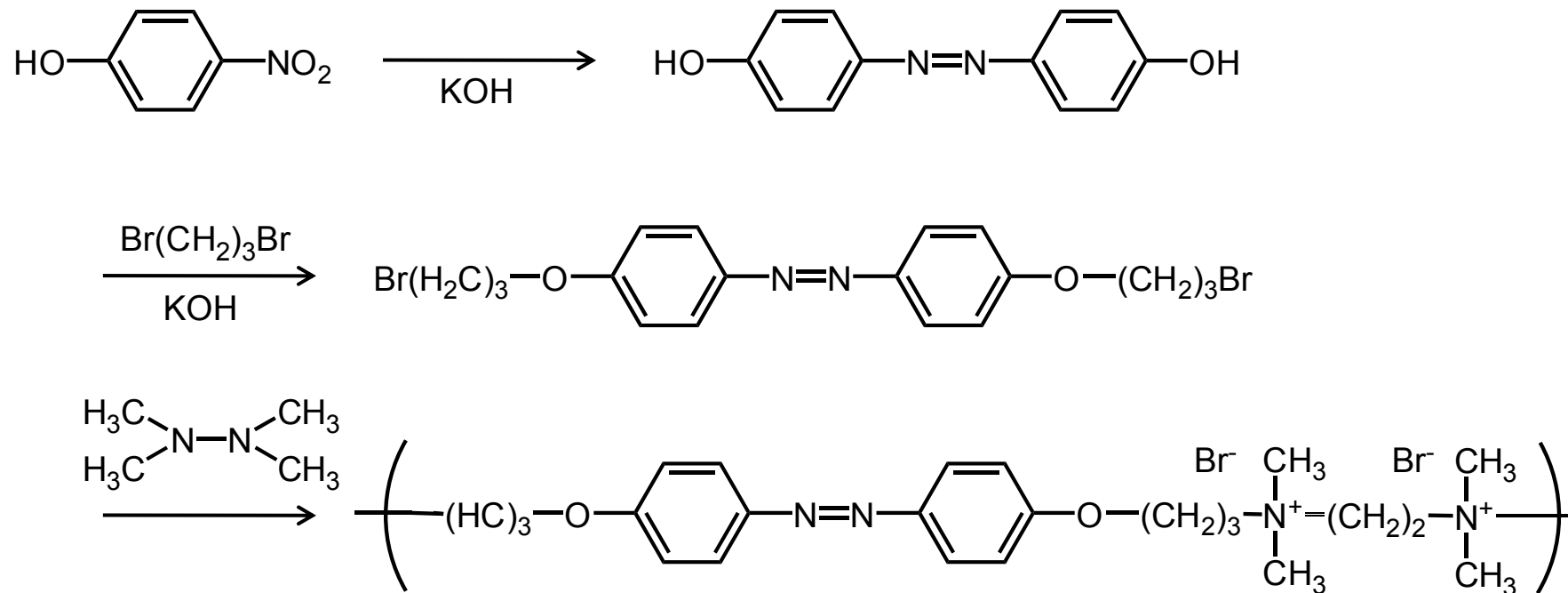
## SiO<sub>2</sub> ナリアクター法



## “外部磁場アシストによる交互積層法”

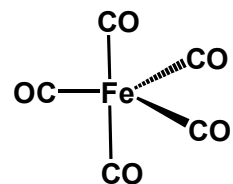


## フォトクロミック高分子電解質 (poly-AZ) の合成



正電荷を有する水溶性フォトクロミック高分子電解質をデザイン

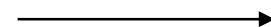
# FePt ナノ粒子の合成



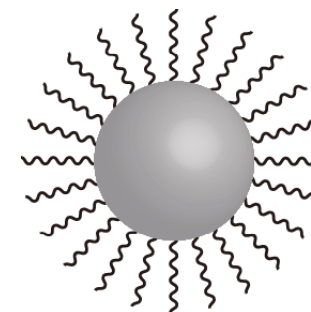
pentacarbonyl Fe

熱分解

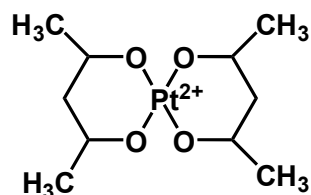
[Fe]



[FePt]



fcc-FePt NPs



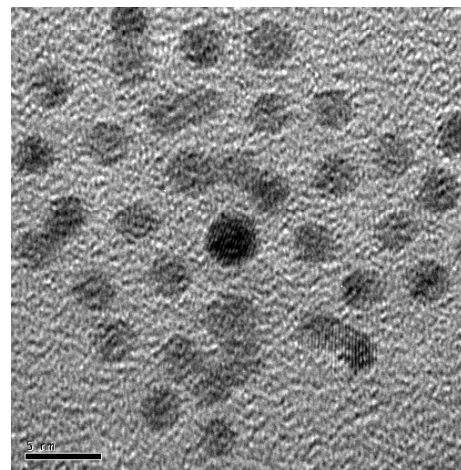
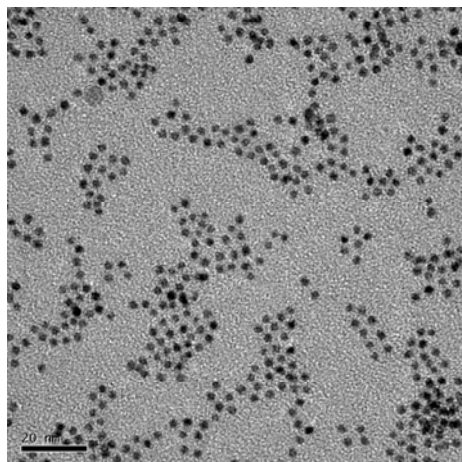
bis-acetylacetonate Pt

1,2-hexadecanediol  
による還元



[Pt]

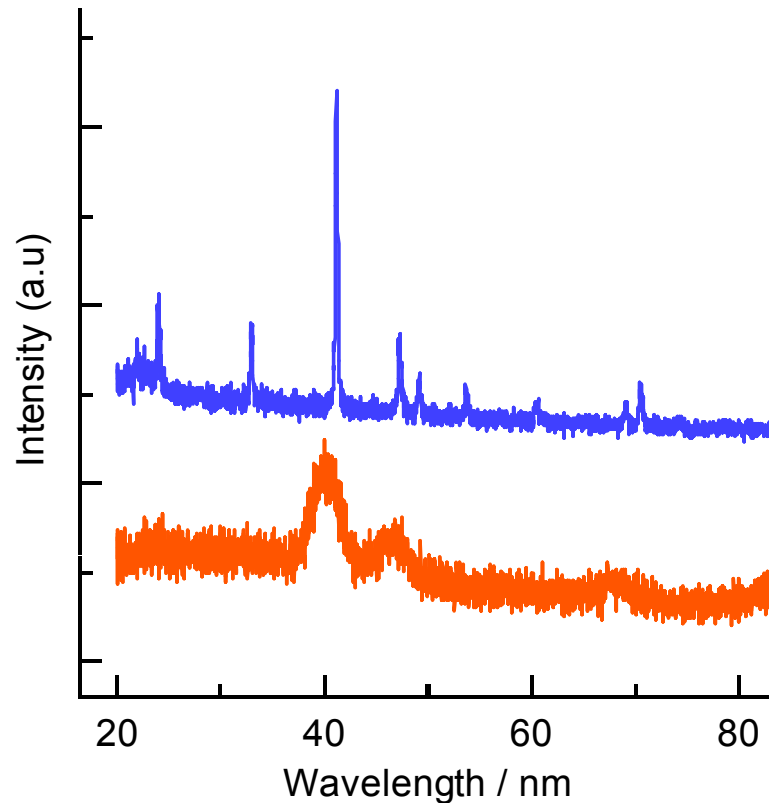
oleic acid  
oleylamine



D = 3.0 nm

# XRD パターンによる構造転移度(オーダーパラメーター)の見積もり

アニール前後のXRDパターン



オーダーパラメーター  $S$  の算出

オーダーパラメーター  $S$

$$S^2 = (1 - S_a)/(1 - S_f)$$

$S_a$  :  $c/a$  目的の試料

$S_f$  :  $c/a$  規則化した試料

$a$  : 3.83  
 $c$  : 3.71  
 $c/a = 0.97$

オーダーパラメーター  
 $S = 0.95$

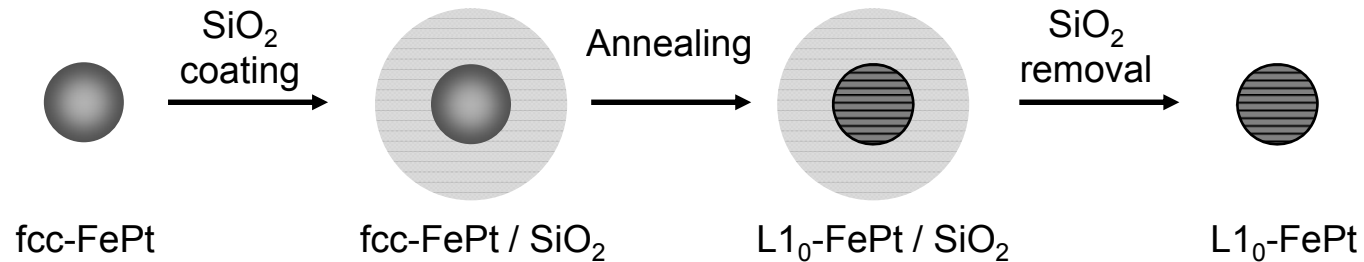
超格子ピークの観測と高い  $S$  値

高度に規則化した  $L1_0$  phase への構造転移を確認

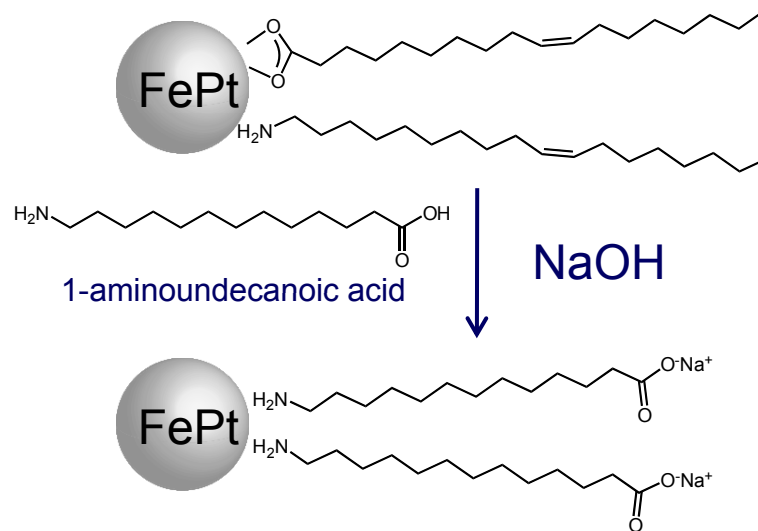
# 配位子交換反応による $L1_0$ FePt nanoparticles の水溶性化

SiO<sub>2</sub> ナノリアクター法

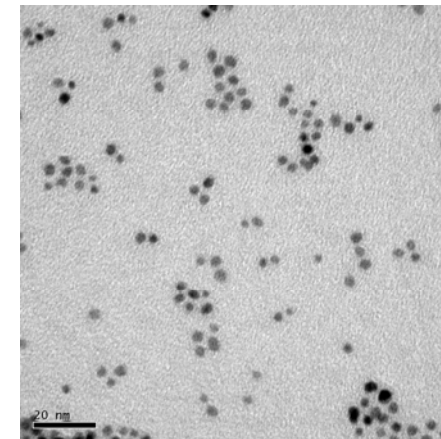
Y. Tamada, et al., Appl. Phys. Lett. **90**, 162509 (2007).



配位子交換反応による水溶性化



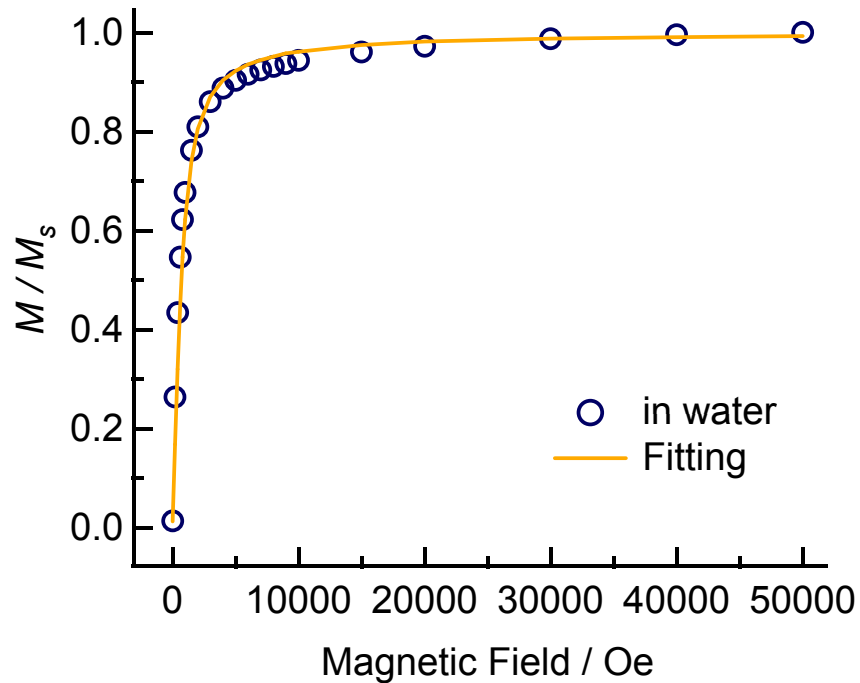
TEM image in water



$\zeta$  potential (pH = 7.0) : -40 mV

水への高分散化 及び 表面への負電荷の導入

## 水溶液中における磁化曲線



### ランジュバン関数

$$I = NM \left( \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right)$$

$$\coth \alpha = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}}$$

**N = Number of Spin**

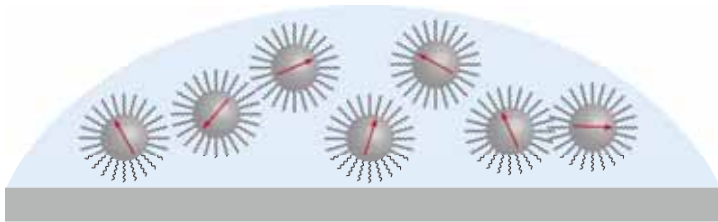
**M = Bohr magnetron**

水溶液中における磁化曲線はランジュバン関数によりフィッティング可能  
個々の粒子は磁氣的に孤立し、外部磁場により各粒子が回転  
外部磁場の印加により磁化容易軸(c軸)の配列が可能

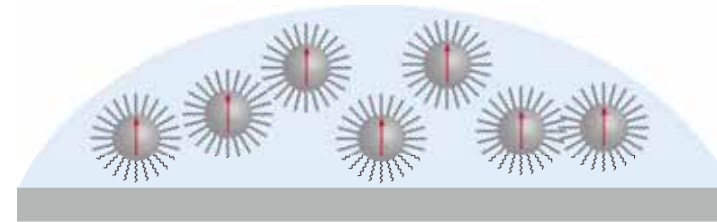


# 外部磁場の印加による磁化容易軸の配向制御

外部磁場非印加条件下 ( $H = 0$  T)



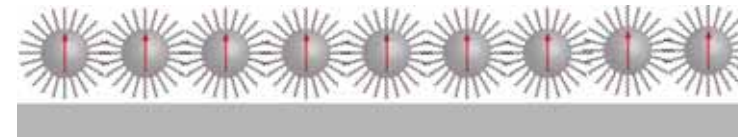
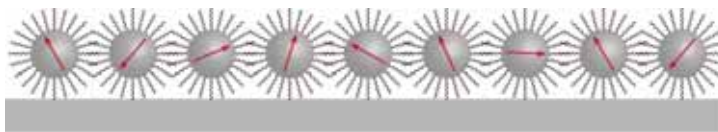
外部磁場印加条件下 ( $H > 1$  T)



基板との粒子との相互作用



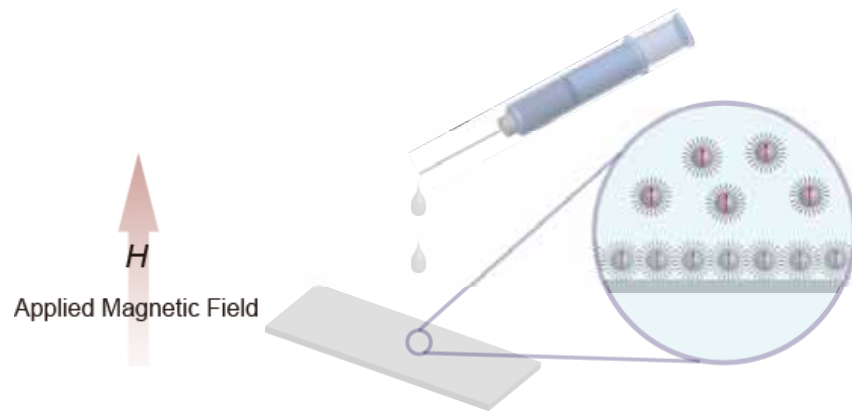
Applied Magnetic Field



液相プロセスからの結晶軸の配向制御が可能

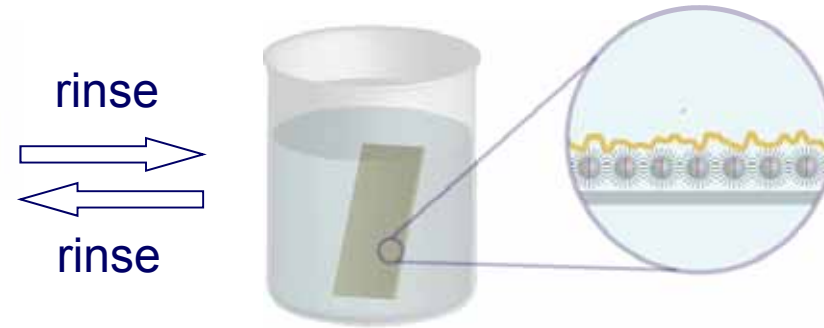
## 階層的集積化 –外部磁場アシストによる layer-by-Layer 法–

外部磁場印加条件下における  
FePt NPs 溶液のドロップキャスト



外部磁場印加方向に沿って  
磁化容易軸が配列

poly-AZ 溶液への浸漬

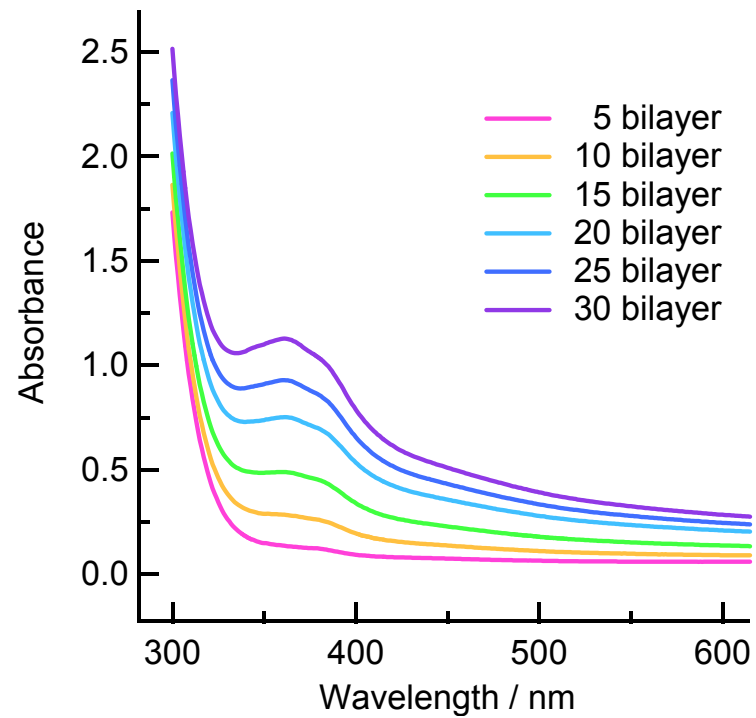


FePt NPs 層上にPoly-AZ層が自己組織化

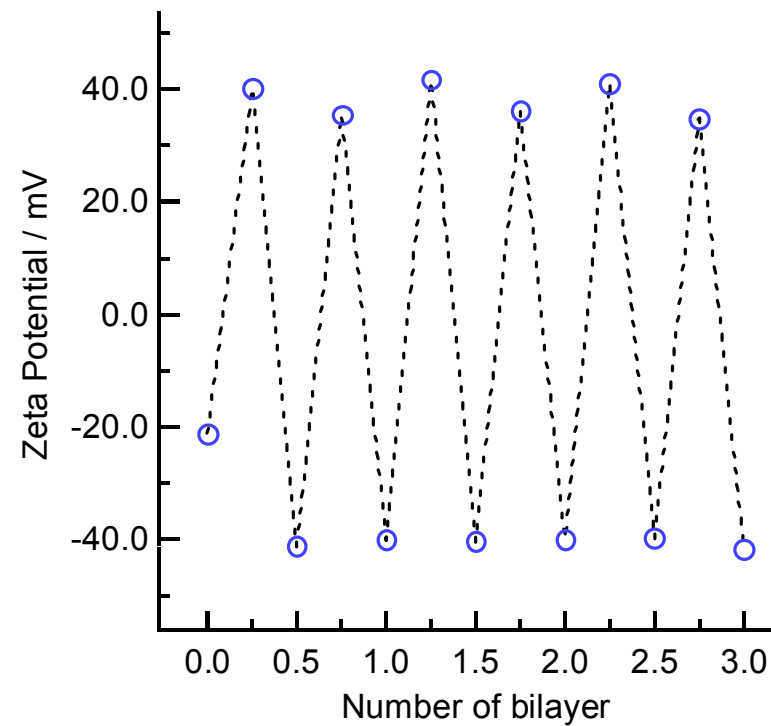
FePt NPs、Poly-AZ による交互積層膜が  
垂直磁気異方性を伴って階層的に製膜

# 積層過程のモニター

## 各積層数における吸収スペクトル



## 表面ζ電位の積層数依存性

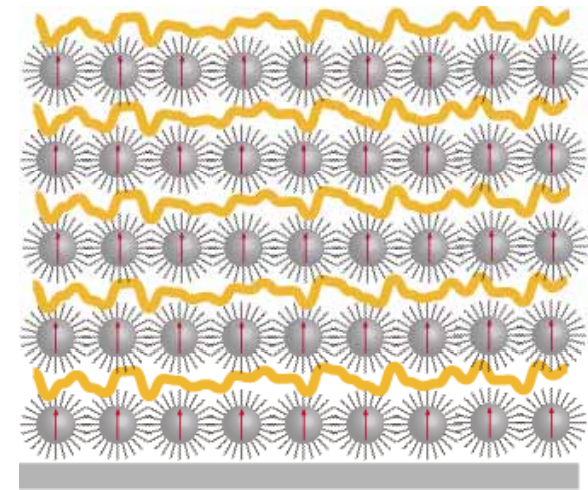
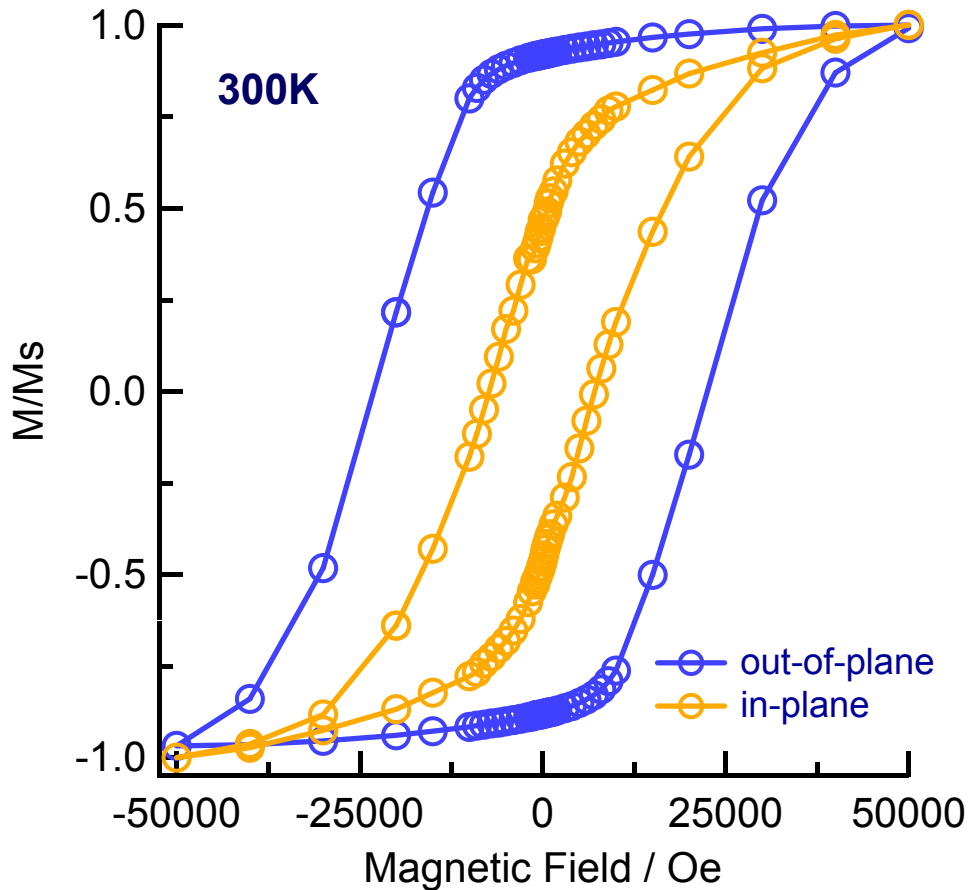


交互積層膜表面のζ電位はmonolayer毎に正負に反転

FePt NPs、poly-AZ の再現性の良い積層過程を確認

# 磁気異方性の評価

異なる外部磁場印加方向における磁化曲線



↑ : 磁化容易軸 (c 軸)

$$H_{c \text{ hard}} / H_{c \text{ easy}} = 0.27$$

磁化容易軸は薄膜表面垂直方向に配列

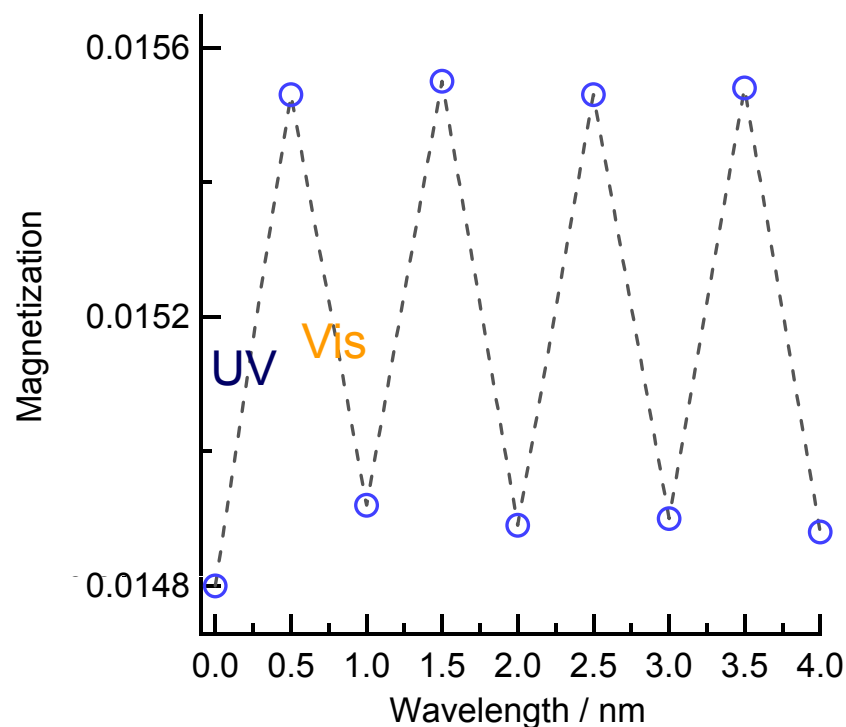
保磁力 : 20000 ~ 25000 Oe

$$KuV/k_B T = 263$$

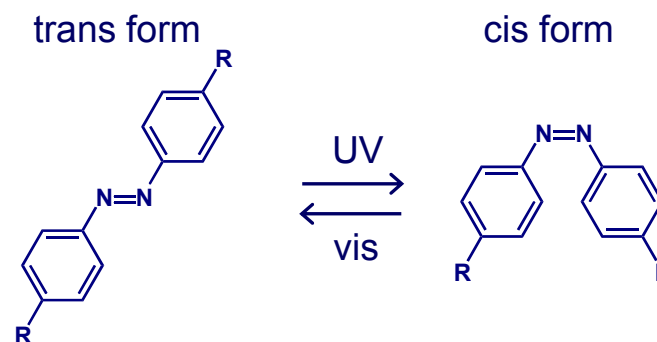
ウェットプロセスによる異方的FePt ナノ粒子集積膜作成の初めての例

# 光照射による磁化の可逆制御

紫外光・可視光の照射による磁化の可逆変化



UV 照射 磁化の増大  
Vis 照射 磁化の減少

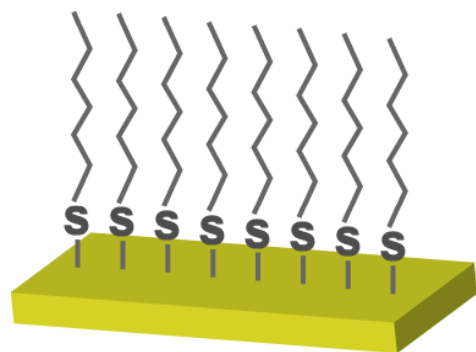


室温強磁性領域における光磁気効果を実現  
poly-AZ層の光異性化がFePtナノ粒子の表面内部磁場を変化

*Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 1754 (2009).

# 新規戦略 –界面強磁性の利用–

## Au-S 界面に発現する2次元 *ex-nihilo* (=out of nothing)強磁性

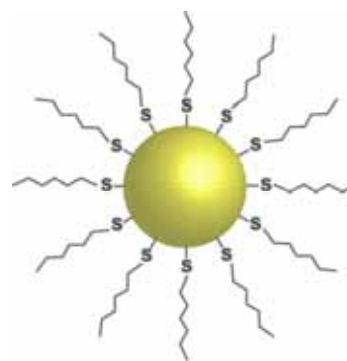


チオール修飾  
Au 薄膜

強磁性

I. Carmeli et al., *J. Chem. Phys.*, 118, 10372 (2003)

室温強磁性



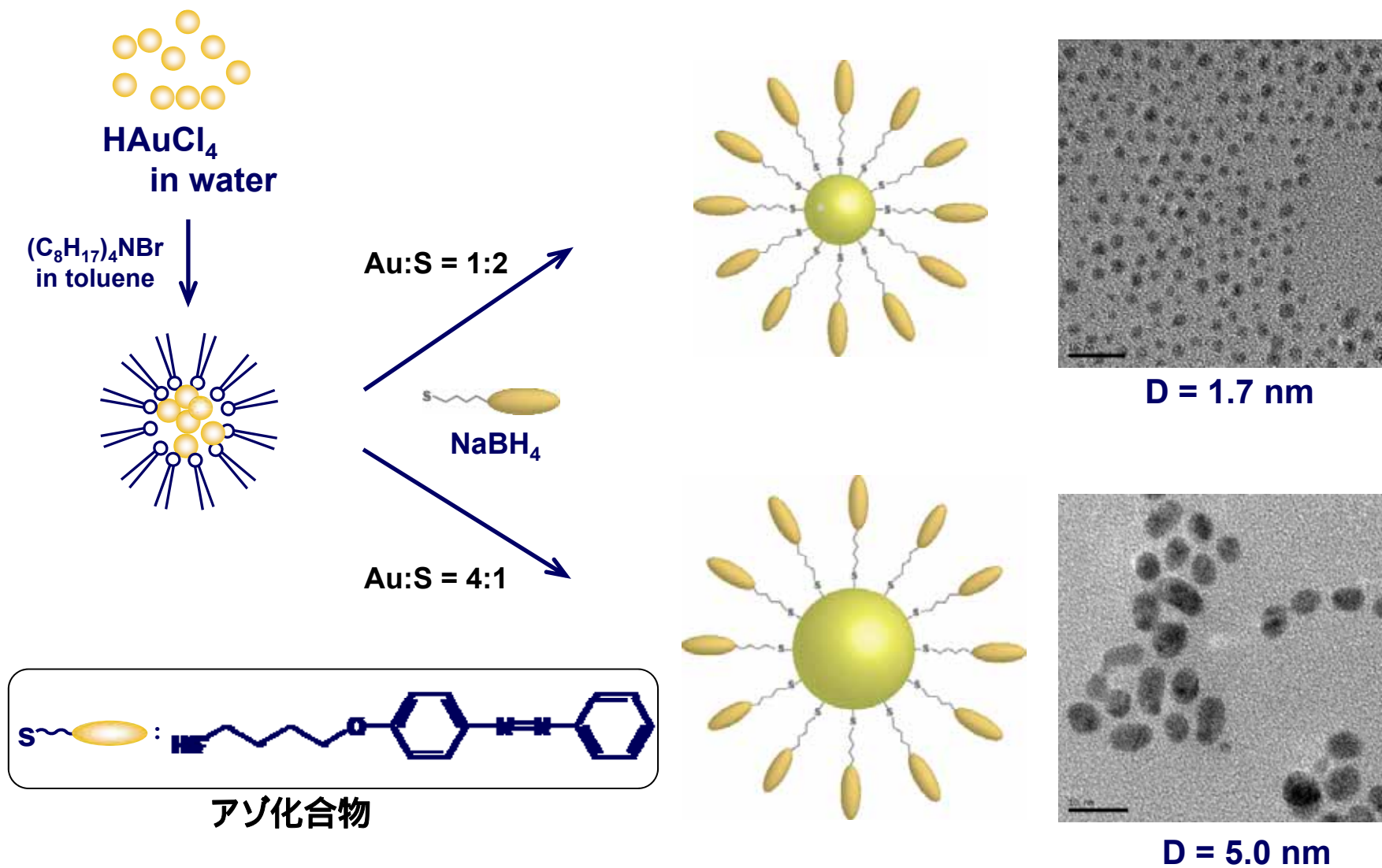
界面を露出

機能磁性体として  
利用可能

チオール修飾  
Au ナノ粒子

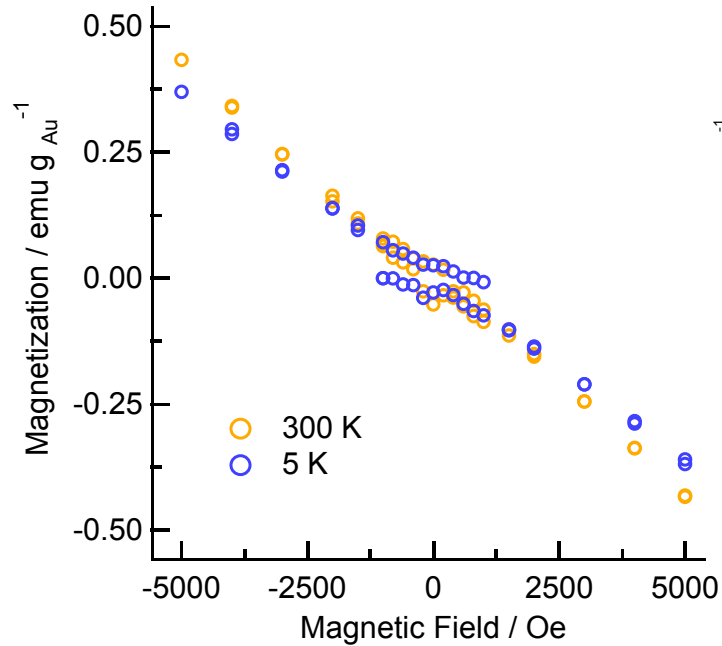
P. Crespo et al., *Phys. Rev. Lett.*, 93, 87204 (2004)

# アゾベンゼン修飾Au微粒子



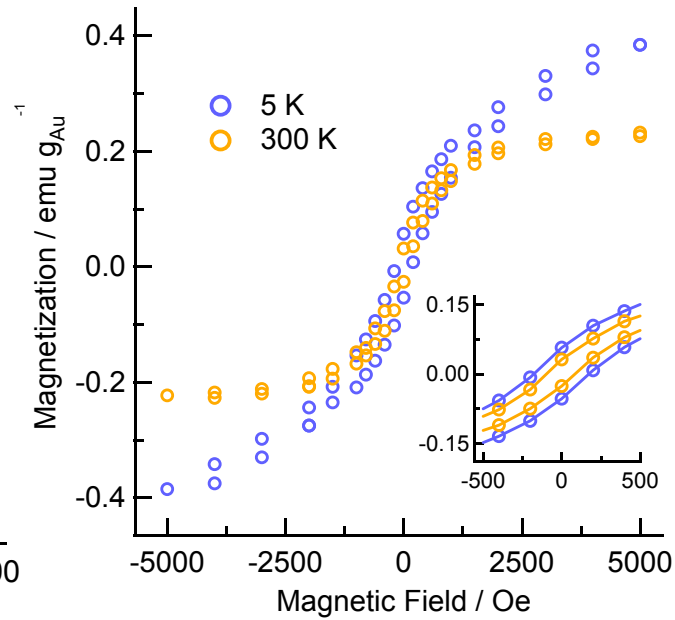
# 磁気特性

**D = 5.0 nm**



**反磁性**

**D = 1.7 nm**



**強磁性**

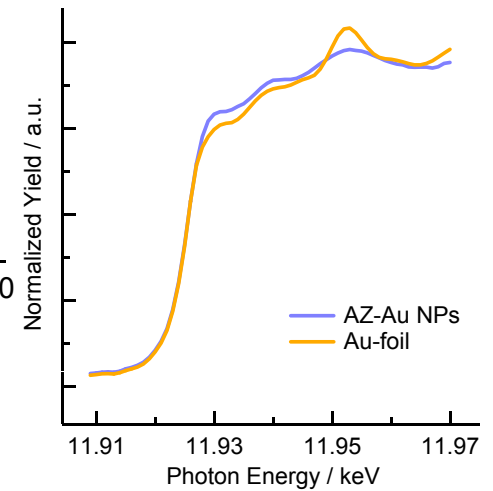
**5 K**

$H_c = 200$  Oe  
 $M_r = 0.057$  emu/gAu  
 $M_s = 0.384$  emu/gAu

**300 K**

$H_c = 100$  Oe  
 $M_r = 0.032$  emu/gAu  
 $M_s = 0.236$  emu/gAu

**Au L<sub>3</sub>-edge XANES spectra**



Bulk (foil)

s-p-d 混成によるわずかな 5d hole

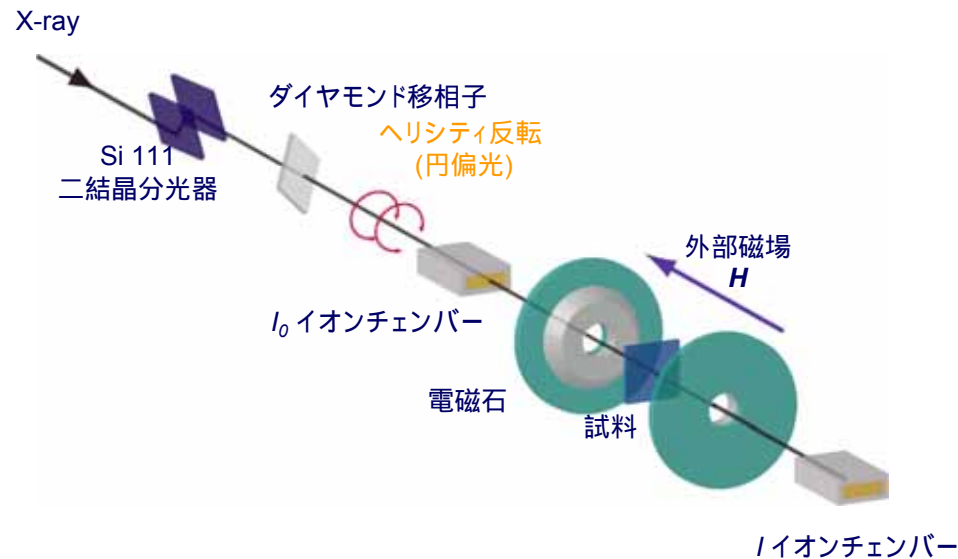
Nanoparticles

5d-hole 数の著しい増加を確認

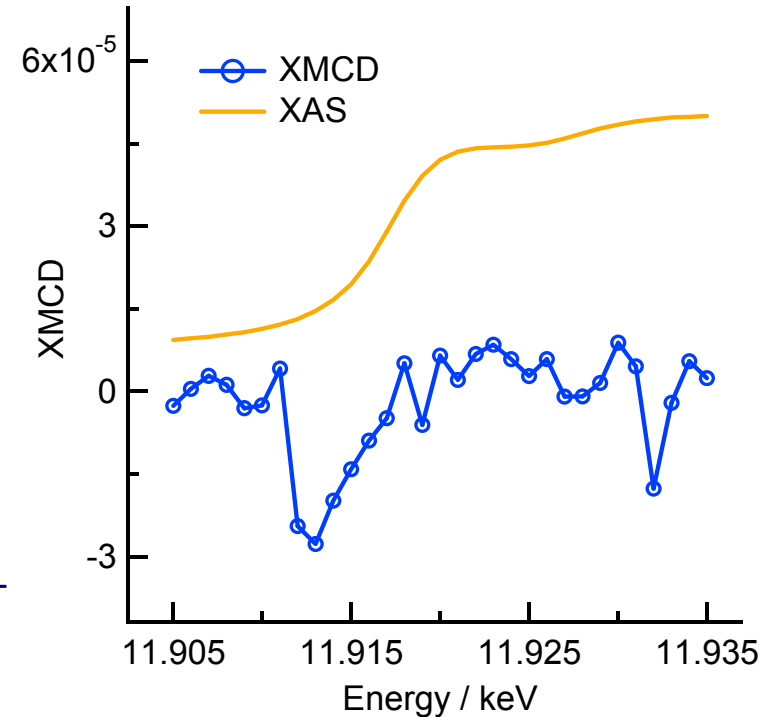


# XMCD -element-selective magnetic measurements-

Experimental System (XMCD)



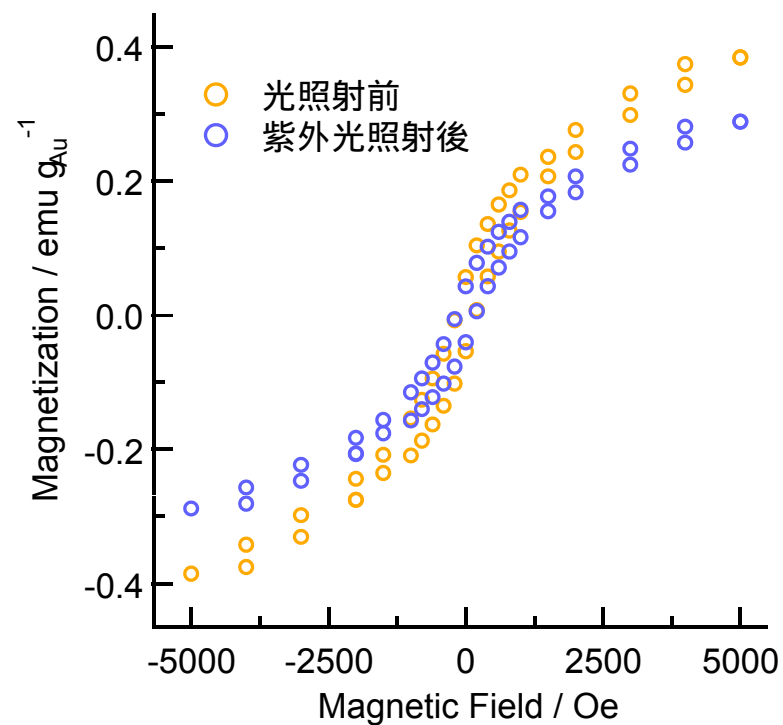
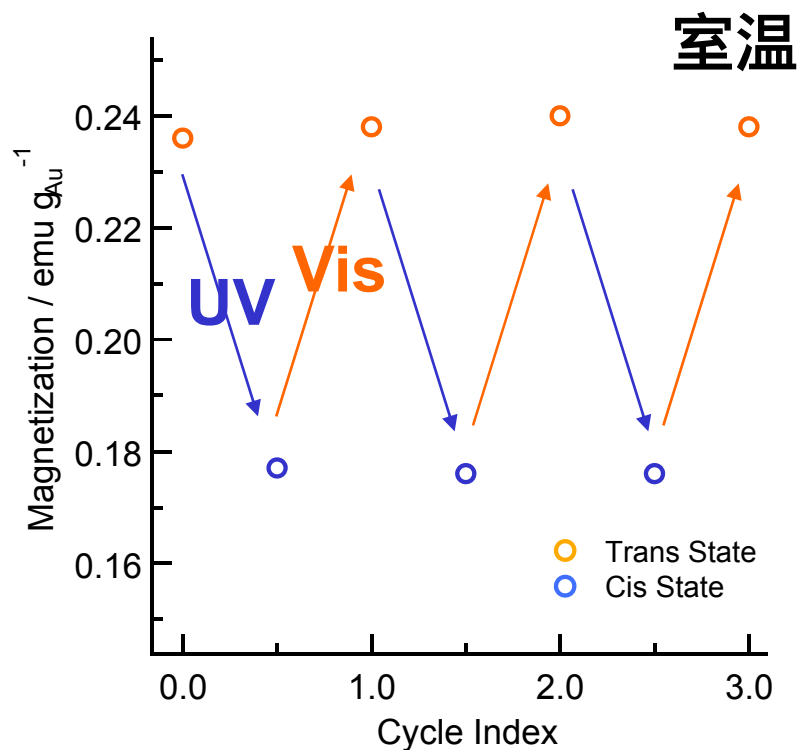
Au L3 edge XAS and XMCD spectra



Au L3端 (2p-5d 双極子遷移)において負のピーク  
室温におけるAu元素のスピン偏極を観測  
Au 5d holeが磁化発現の起源であることを示唆

# 磁化の光スイッチング

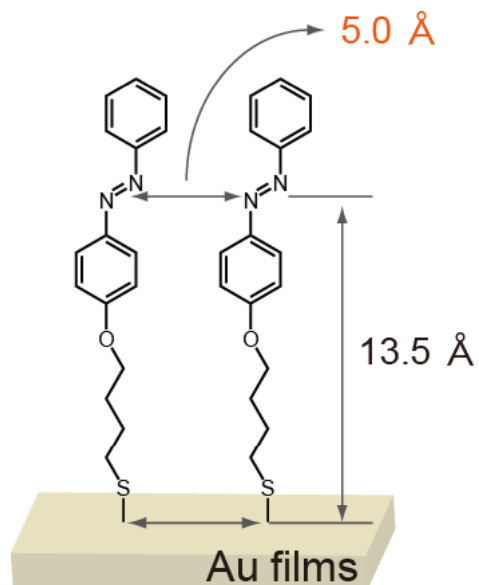
D = 1.7 nm



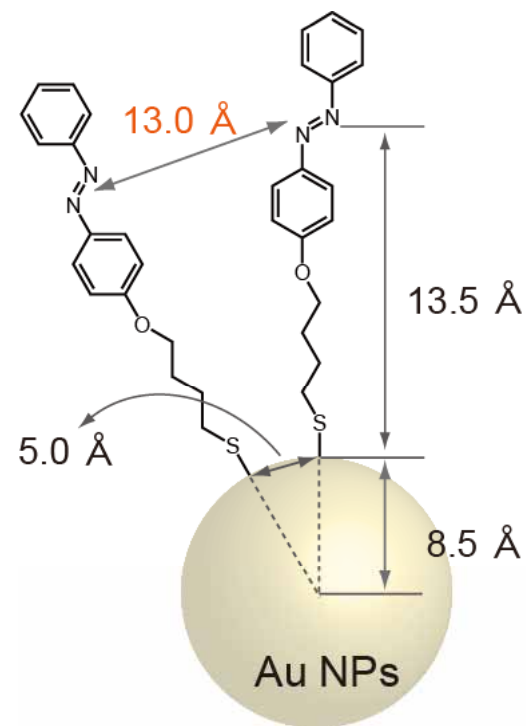
光スイッチング効率(室温) : 27% (これまでの最大!)

*Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 160 (2008).

## Discussion about Photoisomerization



No adjacent angles between  
two neighbor AZ



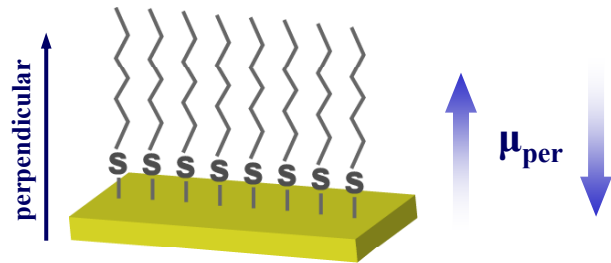
Total number of atom : ca. ~ 150  
Surface atom : ca. ~ 70 %

ナノ粒子化に伴うAZ近傍の“自由体積”の増加  
可逆的光異性化の実現

サイズの減少に伴う“磁気特性”・“光応答性”両面の向上

# Au - S界面における電荷移動

Au→S 電荷移動度の変化 光磁気効果の起源

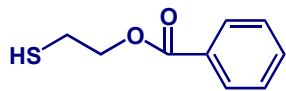


有機分子のダイポールモーメントの協同効果による  
“表面ダイポール層”の形成

$$\text{表面ダイポール層による仕事関数変化} : \Delta\Phi = \frac{\mu N \cos\theta}{\epsilon\epsilon_0}$$

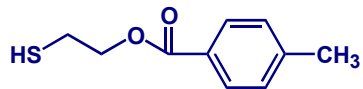
H. Ishii et al., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 605.

Ex)



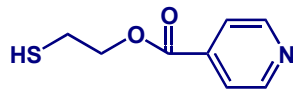
$$\mu_{\text{per}} = -0.23$$

$$\text{WF} = -0.16$$



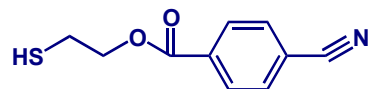
$$\mu_{\text{per}} = -0.36$$

$$\text{WF} = -0.25$$



$$\mu_{\text{per}} = 0.15$$

$$\text{WF} = 0.10$$



$$\mu_{\text{per}} = 0.98$$

$$\text{WF} = 0.67$$

S. G. Ray et al. *J. Phys. Chem. B*, 109, 14064 (2005)

表面ダイポール層による仕事関数変化

Au-S電荷移動度への影響

untreated interface

$E_{vac}$



passivation

trans-state

$E_{vac}$  Interface dipole

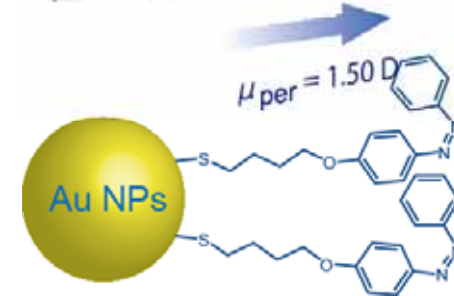
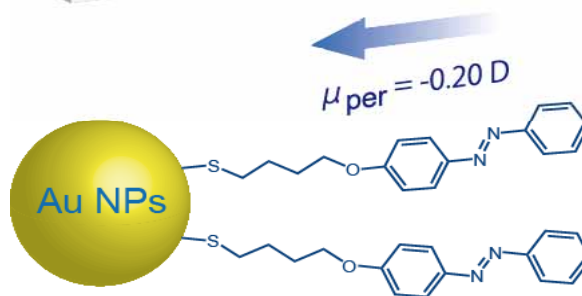


cis-state

$E_{vac}$  Interface dipole



UV  
vis



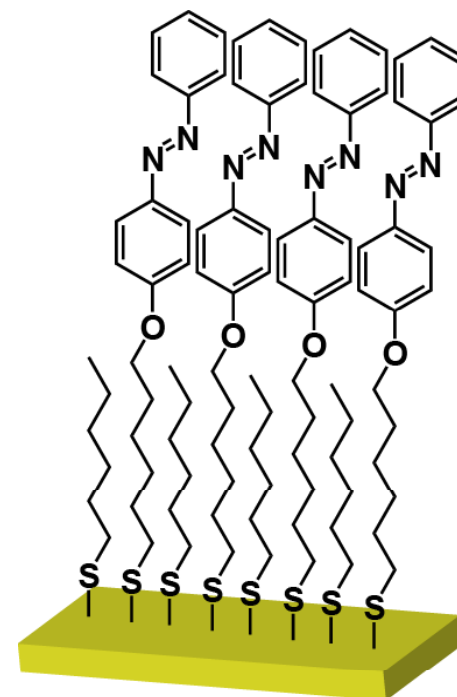
Increase ← Magnetization → Decrease

表面ダイポールの符号反転に伴う仕事関数変化の符号反転  
有機-無機界面における電荷移動度変化を誘起  
Au d-hole 密度変化に基づく磁化の変化

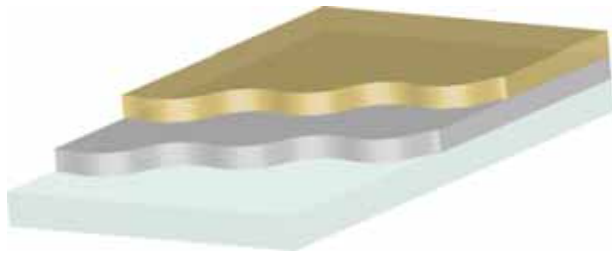
## 異方的巨大磁化の発現




アゾベンゼンチオール被覆Au薄膜

- ・Au→S 電荷移動度を光制御  
光磁気効果を観測

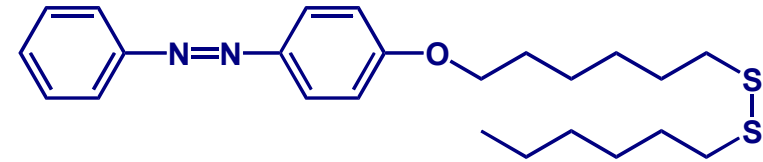


## Au 超薄膜

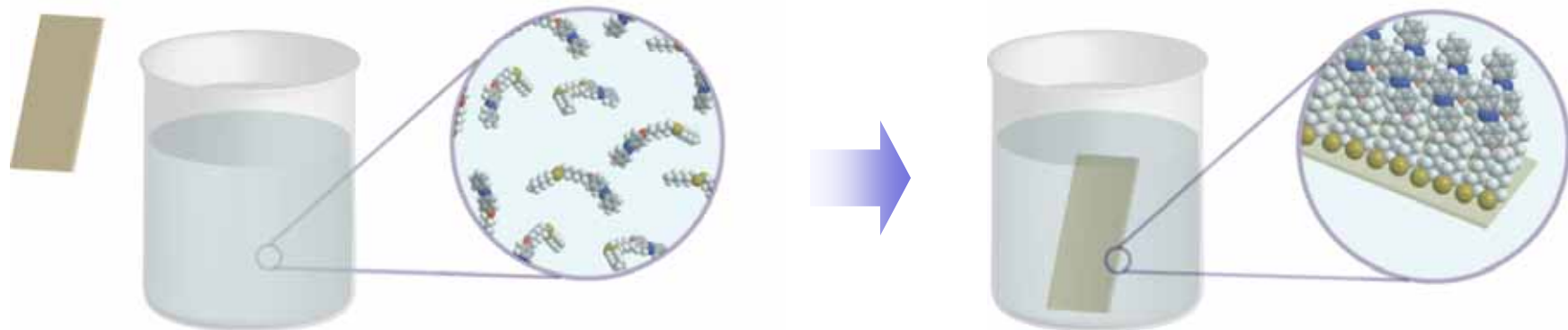


-  : Au 層 100 nm : <111> 表面
-  : Ti 接着層
-  : ホウケイ酸ガラス

## 非対称アゾベンゼンジスルフィド (AZ)



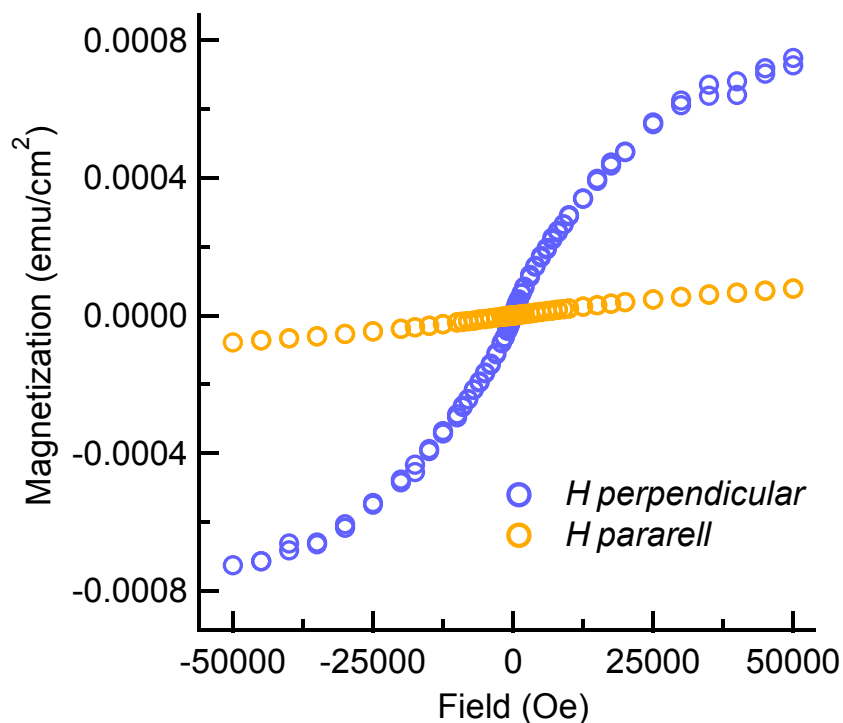
光応答性を保障するスペーサー分子として非対称アルキル鎖を設計



AZ の 1 mM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液へ基板を12 h 浸漬  
自己組織化 AZ 単分子膜の形成

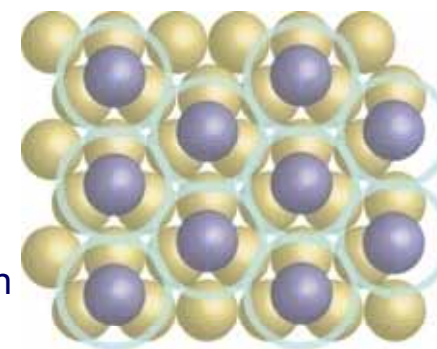
# 磁化測定

## AZ-SAM の磁化曲線



## 磁化発現のメカニズム

- Thiolate
- Au
- New Orbital of Transferred Electron



- ・ S 原子上に移動した電子による新たな軌道の生成
- ・ 基底状態: 三重項

磁化の発現

・ **50  $\mu_B$ /surface Au atom 以上の巨大磁化の発現**

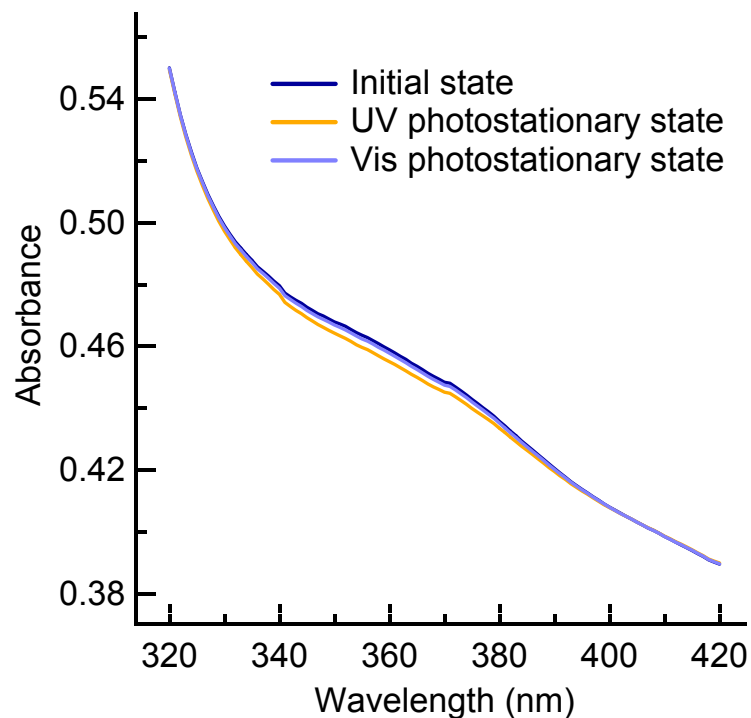
・ 膜面垂直方向への異方性の発現

磁化発現の起源は Au  $\rightarrow$  S 電子移動



# Photo-responsibility –UV-vis absorption spectra-

320 ~ 420 nm



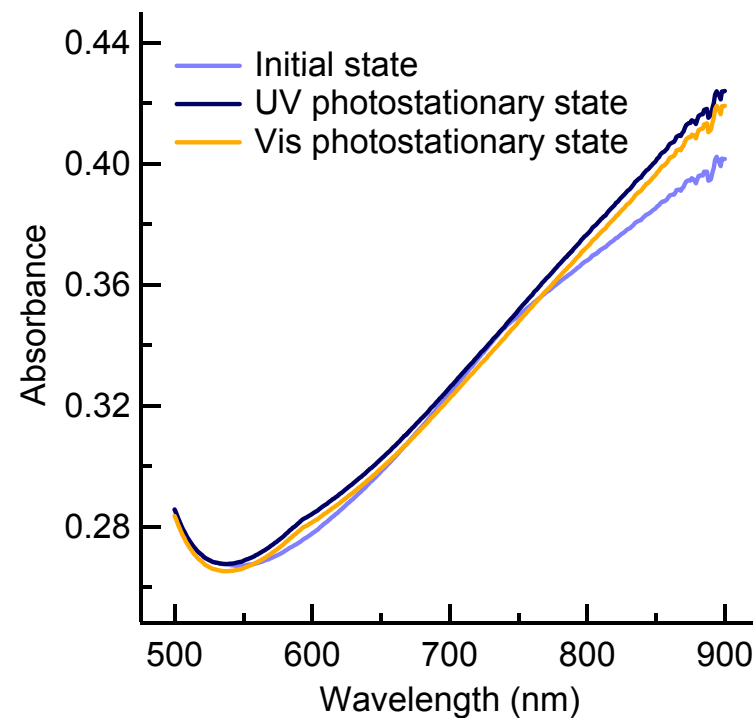
360 nm: trans 体  $\pi$ - $\pi^*$  遷移

UV 照射 減少

Vis 照射 増加

AZ の可逆的光異性化

500 nm ~



600 nm ~ : 移動電子による吸収

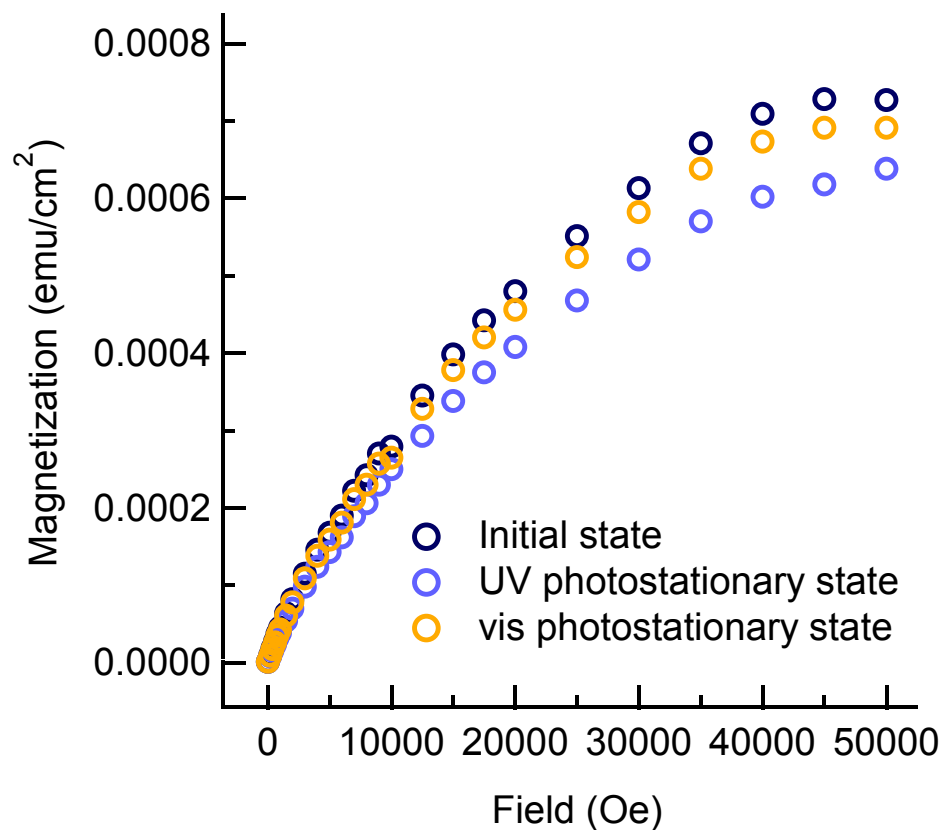
O. Neuman et al., *J. Phys. Chem. B*, **110**(11), 5163 (2006)

UV 照射 減少

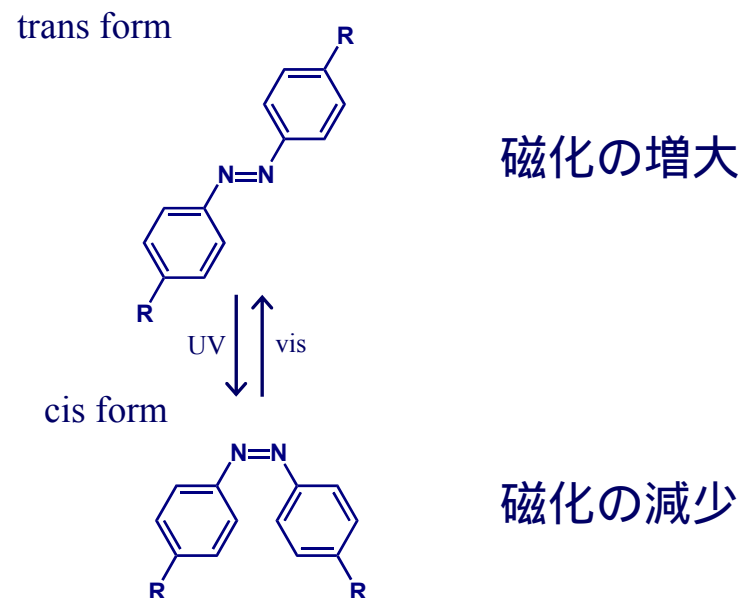
Vis 照射 増加

電子移動度の変化?

# Photo-Magnetic Effects



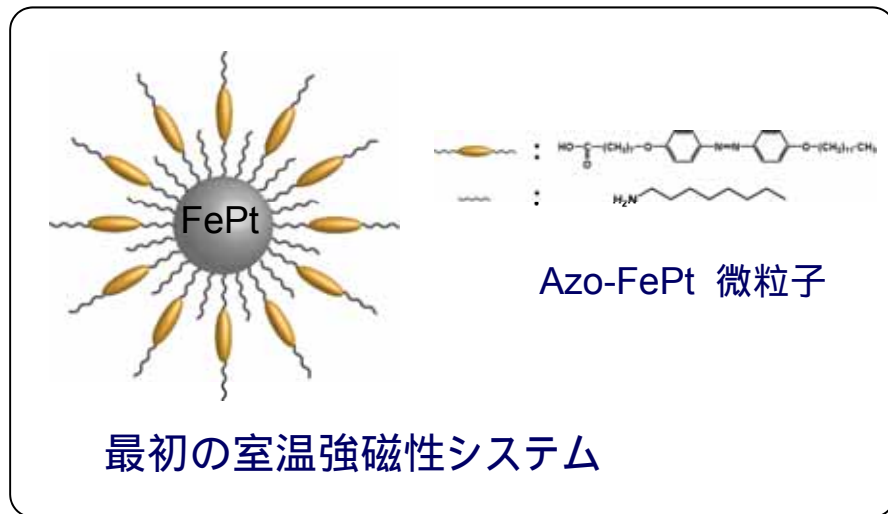
明瞭な光磁気効果を観測



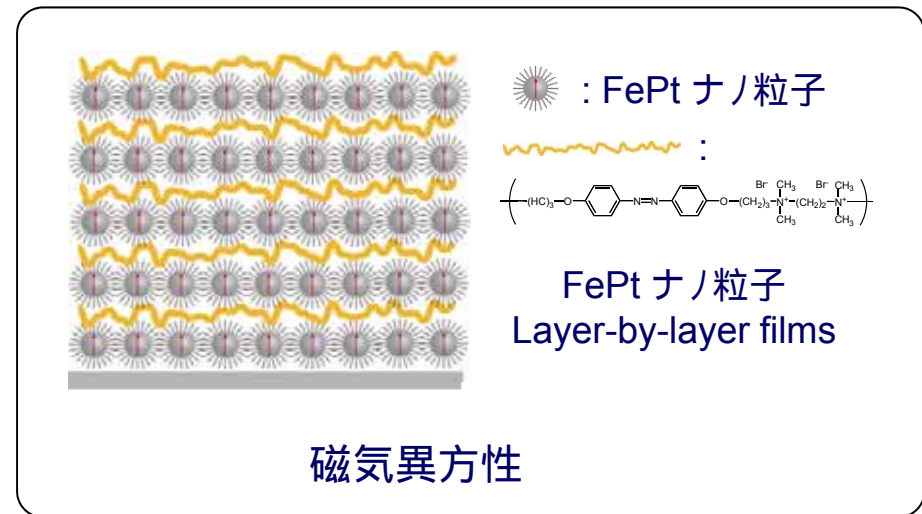
磁化発現の起源は Au → S 電子移動  
この光磁気効果は電荷移動度の変化を示唆

*J. Am. Chem. Soc.*, 131, 865 (2009).  
[Highlighted in *Nature Asia Materials*]

# 光制御できる磁性システム (室温)

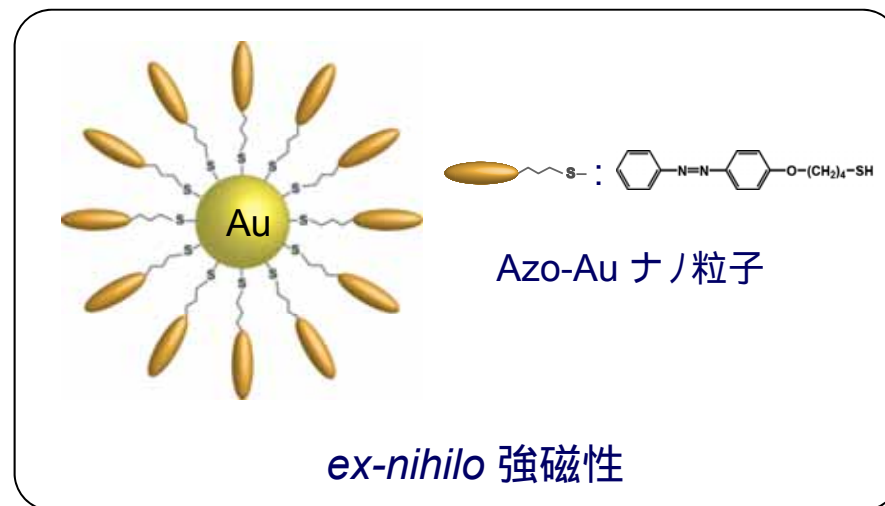


*J. Am. Chem. Soc.* , 129, 5538 (2007).



*Angew. Chem. Int. Ed.* , 48, 1754 (2009).

[Highlighted in the frontispiece]



*Angew. Chem. Int. Ed.* , 47, 160 (2008).

*J. Am. Chem. Soc.* , 131, 865 (2009).

[Highlighted in *Nature Asia Materials*]