

EDLC 素子構造を利用したプルシアンブルー薄膜への 正孔注入とその磁気応答

プルシアンブルー ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{PB}$) は混合原子価多核錯体の一種で、酸化・還元に伴って色や磁性を大きく変化させることが知られています。電極上の PB 薄膜を電気分解して鉄原子価を変化させ、電解誘起強磁性を発現させた例も報告されています。しかし、電解の場合にはウェット条件下での磁気測定が困難なため、磁束計内での「その場動作」実現には至っていません。この「その場動作」を実現するために、私たちは外部電場による電荷注入に着目しました。電界効果トランジスタ (FET) では、酸化物絶縁膜を隔てて半導体に外部電場をかけて自由電荷を蓄積し、電気抵抗の小さい領域 (チャネル領域) を形成して電流を制御します。そこで、FET 素子の半導体の代わりに PB 薄膜を組みこめば、電圧印加に伴う PB 薄膜への電荷注入で鉄原子価の制御が可能となり、電圧で磁性のスイッチングが容易に行えると考えました。本研究では、イオン液体を絶縁体層として用いた電気二重層キャパシタ (EDLC) 素子を試作し、バイアス電圧印加による正孔注入で PB 薄膜層の鉄(II)を酸化し、それに伴う磁気応答の検出を試みました。

今回作製した素子の構造を Fig. 1 に示します。電解還元により Indium Tin Oxide (ITO) 電極上に調製した PB 薄膜と対極との間にイオン液体を挟んで固定し、PB-film EDLC 素子を作製しました。素子をサンプルロッドに固定して SQUID 磁束計内に挿入し、外部の直流電源により PB 薄膜側に正電圧を印加しつつ磁気測定を行いました。Fig. 2 に示すように、イオン液体のガラス転移温度 182 K 以下ではキャパシタンスがほぼ 0 となって半導体層への電荷注入ができないため、電圧印加は室温で行い、その都度、冷却して磁化 ΔM を測定しました。

PB-film EDLC 素子の磁化 ΔM の温度依存性を Fig. 3 に示します。閾値 $V_{\text{DC}} = 2.2 \text{ V}$ 以下ではわずかな変化ですが、 $V_{\text{DC}} > 2.4 \text{ V}$ 以上では、印加電圧が大きくなるにつれて、磁化の立ち上がりが高温側に若干シフトしながら最大磁化が増大する現象が観測されました。これは、PB-film EDLC 素子への電圧印加に伴って PB 薄膜への正孔注入が起こり、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{PB}$ が $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ベルリンブラウンへと酸化されて、キュリー温度 T_{C} が上昇すると共に飽和磁化が増大したためだと考えられます。

(野口真理子, 中野元裕)

発表

野口真理子, 中野元裕, 関 修平, 佐藤 治, 錯体化学会第 63 回討論会 (琉球大学), 1Ba-19 (2013).

M. Noguchi, M. Nakano, S. Seki, and O. Sato, the 14th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM 2014) (Saint Petersburg, Russia), P-741 (2014).

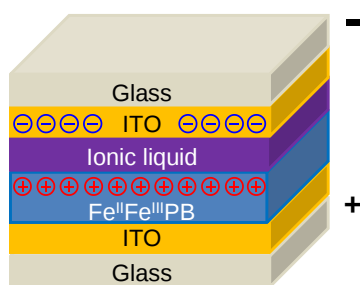


Fig. 1. Structure of PB-film EDLC.

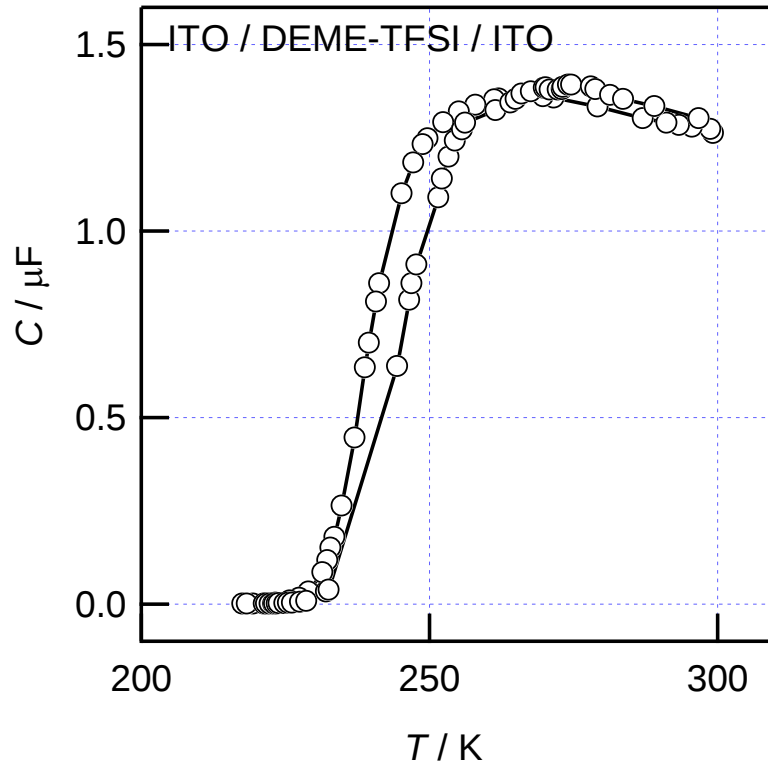


Fig. 2. Temperature dependence of capacitance of EDLC device without PB thin film by means of an LCR meter with $f = 25$ kHz excitation of 200 mV amplitude.

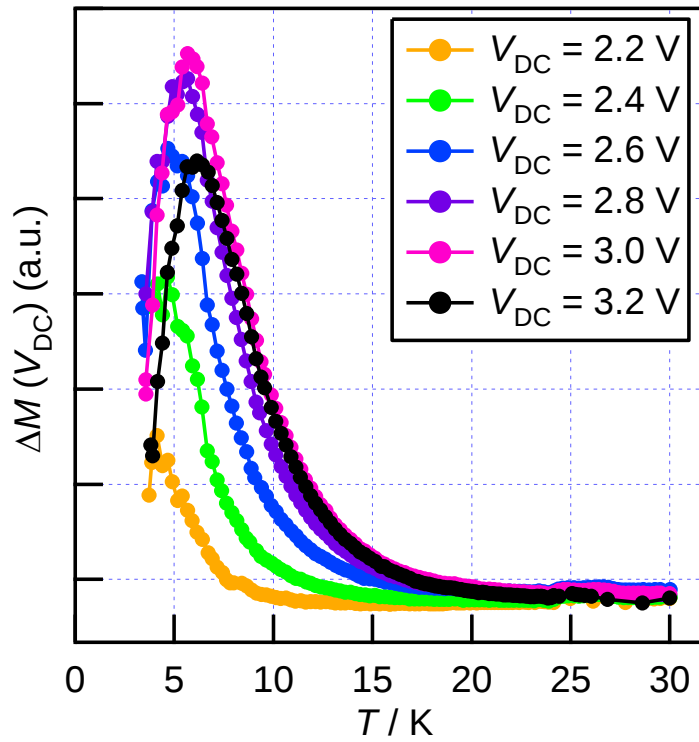


Fig. 3. Temperature dependence of magnetization increments of PB-film EDLC under DC bias of 0 to +3.2 V on the PB-film side.