解説

プルシアンブルー薄膜への 電気化学的な正孔注入とその磁気応答

野口 真理子

日本大学文理学部

(受取日:2019年7月22日,受理日:2019年9月9日)

In situ Electrochemical Hole Doping and Magnetic Response of Prussian Blue Thin Film

Mariko Noguchi

College of Humanities and Sciences, Nihon University

(Received July 22, 2019; Accepted Sept. 9, 2019)

Recently the electrical switching of magnetization and magnetic properties have been attempted by many researchers for the application to practical devices. This review introduces a significant magnetic response of Prussian Blue (PB) thin film incorporated in an ionic-liquid electrolysis cell by applying a DC bias voltage. Electrochemical hole doping into the PB film oxidized Fe^{II} to Fe^{III} ions in the film, providing quasi-reversible electrochromic behaviour. We performed magnetic measurements of the electrolysis cell under a DC bias on an SQUID magnetometer. The switching of the film from a paramagnet to a ferrimagnet with a magnetic response at low temperatures and an *in situ* enhancement of magnetization of the film at 300 K were demonstrated.

Keywords: electrochemical hole doping, electrochromism, in situ electrolysis-induced magnetization

1. はじめに

自発磁化をもつ強磁性体(磁石)は、現在、永久磁石や 磁気記録材料として我々の生活に欠かせない材料となって いる。¹⁾強磁性体は、鉄やフェライト磁石などの結晶内を 自由に動く電子が磁性を担う遍歴電子磁性体²⁾と、金属錯 体や有機ラジカル化合物のような局在した電子スピンに由 来する磁性を示す分子磁性体³⁾の二種類に大別され、遍歴 電子磁性体のうち、室温以上で強磁性を示す物質が工業的 に用いられ、改良が続けられてきた。^{1,2)}一方、分子磁性体 は、強磁性を示す温度域が室温以下の物質しかこれまでに 報告されていないが、多様な分子および結晶構造が設計可 能であるという利点を活かし、磁性の本質的な理解を目指 した自然科学的な研究が長年行われてきた。³⁻⁵⁾

通常,磁性体への外部磁場の印加に伴い磁化や磁性が変 化するが,最近,光や温度,電場など,磁場以外の外部刺 激による磁性のスイッチングが注目を集めている。⁶⁸⁾特に, 外部電場印加により磁化または磁性の変化を発現する電場 誘起強磁性の研究は,省電力で記録可能な次世代の磁気記 録素子への応用が期待されるために,近年盛んに研究され ている。⁹⁻¹²⁾また磁気記録素子の超高密度化を実現すべく, 分子磁性体のスピンを分子単位で制御する分子スピントロ ニクスも現在ホットな分野の一つと言える。¹³⁾



Fig.1 (a) Structure of $Fe^{II}Fe^{III}$ Prussian Blue without crystallographic defects. (b) Schematic diagram of the valencedependent magnetism of $Fe^{II}Fe^{II}$ Prussian White, $Fe^{II}Fe^{III}$ Prussian Blue and $Fe^{III}Fe^{III}$ Berliner Brown.

筆者らは、電圧入力によって磁気的出力を示す機能性 素子を目指し、機能性材料としてプルシアンブルーを用い た薄膜素子を作製し、その応答について評価を行ってき た。¹⁴⁾本稿では,評価のために行った電圧印加下の薄膜素 子の可視紫外スペクトル測定,および直流磁化率測定手法 についての解説と合わせて,薄膜素子の磁気的応答を紹介 する。

2. プルシアンブルーと電解誘起強磁性

プルシアンブルー (PB)^{15,16)}は、18世紀にベルリンで 合成された青色顔料 17) であり、日本でも葛飾北斎作『富 嶽三十六景』などの絵画に用いられていたことで有名であ る。混合原子価多核錯体の一種で、Fe^{II}イオンが CN-基の C 末端側, Fe^{III}イオンが CN⁻基の N 末端側と配位架橋され たジャングルジムのような三次元構造を形成する (Fig.1(a))。^{18,19)} 三次元骨格が, Fe^{III} イオンと[Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻ イオンのみから形成された場合の組成式はFe^{III}4[Fe^{II}(CN)6]3 であるが、実際には、三次元骨格の一部が欠けて代わりに 水が配位した構造や、合成に用いた塩由来のカチオンやア ニオンがPB格子の空孔に入りこんだ構造を取り得るため, 調製条件により組成が異なることが知られている。15) また クロム、マンガン、バナジウムなどの鉄以外の遷移金属元 素が CN-基で配位架橋され、PB と同様の構造を有する化合 物もこれまでに数多く報告され、これらはプルシアンブ ルー類似体 (PBA) と呼ばれている。^{16,20-23)}

PB, PBA の遷移金属イオンの d 電子配置は, CN-基の C 末端側配位座と N 末端側配位座では異なる傾向がある。 CN-基の C 末端側では CN-基の π^* 軌道への金属イオンの d 電子の逆供与により t_{2g} 軌道が安定化し低スピン (Low Spin (LS))電子配置が優勢となるが, N 末端側では配位子場分 裂がそれほど大きくないため,多くは高スピン (High Spin (HS))電子配置となっている。²⁰⁻²³⁾ PB および PBA の特 徴の一つは,混合原子価という揺らぎやすい電子状態にあ るために,光・熱・酸化還元など多くの外部刺激に応答し て色調変化 ^{16,24-28)} や磁気秩序の変化 ^{8,20-22,29,30)}等を示す点 である。Fig.1(b)に、Fe^{II}Fe^{III} Prussian Blue (以下 PB と略記)

の取り得る酸化状態と,各状態の色調および磁性を示した。 Fe^{II}Fe^{III} PB は, Fe^{II} イオンと Fe^{III} イオン間の原子価間電荷 移動由来の吸収である InterValence Charge Transfer (IVCT) band をもつために、特徴的な濃青色を呈する。PB の鉄原 子価が変化すると, IVCT band の強度が大きく変化し, PB の酸化体の Fe^{III}Fe^{III} Berliner Brown(以下 BB と略記)の色 は茶色,一方還元体の Fe^{II}Fe^{II} Prussian White(以下 PW と略 記)の色は無色となる。また酸化状態の変化に伴い,C末 端側サイトと N 末端側サイトそれぞれの Fe イオンのスピ ンガ^S Fe^{II-LS}(S = 0) – C = N – Fe^{II-HS}(S = 2) (PW), Fe^{II-LS}(S = 0) $-C \equiv N - Fe^{III-HS}(S = 5/2)$ (PB), $Fe^{III-LS}(S = 1/2) - C \equiv N - C \equiv$ $Fe^{III-HS}(S = 5/2)$ (BB) と変化する。PW および PB では、 CN-基と反磁性の Fe^{II-LS} イオン (S=0) に隔てられた Fe^{II-HS} イオン (S=2) または Fe^{III-HS} イオン (S=5/2) 同士のスピ ン対間に,弱い強磁性的相互作用が働くため,Curie 温度(T_C) 以下で強磁性を示す。一方, BB は, Fe^{III-HS}イオン (S=2) と Fe^{III-HS} イオン (S = 5/2)の間に反強磁性的な磁気的相互 作用が働くために、Néel 温度(TN)以下でフェリ磁性を示 すことが知られている。このように、PBの鉄原子価の変化 に伴い、低温で形成される磁気秩序相が異なり、自発磁化 の大きさおよび発現する温度が大きく変化する (PW (Tc << 1.7 K), PB ($T_{\rm C} = 4.2$ K), BB ($T_{\rm N} = 12$ K))_° ⁸⁾

PBの特徴を活かした先行研究として, 佐藤らは, Indium-Tin Oxide (ITO) 電極上に電着した PB 薄膜を, KCI 水溶 液中で電解することによって PB の鉄原子価を制御し, 磁 性を制御できる現象を見出している。⁸⁾この電解誘起強磁 性は, 電場を入力とし, 磁性の変化を出力とする PB 薄膜 の最初の交差応答デバイスである。しかし, SQUID 磁束計 で磁気測定を行う場合には、常磁性を示す酸素の寄与を除 くために、磁東計内を減圧した状態で測定を行う。そのた め、水系電解液中での電解を、減圧となる磁束計内で安定 に行うことは困難であった。先行研究では、いったん磁束 計から薄膜試料を取り出し、電解液につけて電解による酸 化還元を行ったのちに、ふたたび磁束計に戻して磁気測定 するという迂遠なプロセスが必要で、磁束計内での「その 場動作」には至っていなかった。

3. 研究目的と研究概要

磁束計内での「その場動作」が可能な電場-磁場交差応答 デバイスを実現するために、われわれは電解液としてイオ ン液体を採用した。イオン液体は、室温付近に融点を持つ 塩の総称であり、不揮発性、難燃性、高いイオン伝導性な ど、一般的な液体とは異なる性質を示すため、近年注目を 集めている。³¹⁾ リチウムイオン二次電池³²⁾ や電気二重層 キャパシター(Electric double-layer capacitor (EDLC))^{33,34)} などの高電圧蓄電デバイスの電解質としての応用が期待さ れ、用途に合わせて様々な物性(融点、粘度、電位窓など) を示すイオン液体が開発されている。^{32,34,35)} また蒸気圧が 極めて低く、高真空下でもほとんど蒸発しない特徴を生か し、桑畑らは、イオン液体を電解液として用いた電気化学 セルを走査型電子顕微鏡(SEM)の真空チャンバー内に設 置することで、ポリピロール薄膜の電解にともなう膜厚の 変化を in situ で観察することに成功している。³⁶⁾

減圧下となる磁束計内においてもイオン液体は安定に電 解液として使用可能と考えられる。われわれは、イオン液 体を用いた電解セルに PB 薄膜を組み込めば磁束計内での 電気分解による鉄原子価の制御が実現できると着想した。 PB 薄膜電解セルの構造を Fig.2(a)に示した。ITO ガラス電 極上に調製した PB 薄膜と、ブランクの ITO 電極間にイオ ン液体を挟んだ構造である。ITO ガラス電極は、透明導電 膜である ITO がコートされたガラス基板であり、透過性が 高いため、有機薄膜太陽電池や液晶ディスプレイに適して いる。本研究では、PB 薄膜電解セルの可視紫外吸収スペク トルを測定するために ITO 電極を用いた。

なお、今回用いたイオン液体は、N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (DEME-TFSI) (Fig.2(b))である。DEME 系のイオン液体は、 従来から知られているイオン液体に比べて広い電位窓を有 するのが特徴で、これまでよく用いられてきた EMI⁺やピリ ジニウムなどの芳香族系カチオンが還元側での電気化学的 安定性に劣るのに対し、DEME 系のイオン液体には芳香族 π 電子共役系がないため還元分解されにくく、高電圧の蓄 電デバイス用電解質として適している³⁴⁾ と考えられてお り、EDLC 素子構造を利用した絶縁体 KTaO₃ への多量の キャリアドープによる超伝導発現³⁷⁾の際にも使用された実 績もある。DEME-TFSI はとくに低粘性でガラス転移温度



Fig.2 (a) Schematic cross section of PB-film electrolysis cell composed of the ionic liquid layer and the PB thin film deposited on the Indium-Tin Oxide (ITO) electrode. (b) Chemical structure of the ionic liquid DEME-TFSI (*N*,*N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide).

も低く,バイアス印加ののちに冷却してもデバイスを破壊 しにくく,安定なエレクトレットを形成すると期待される。

4. PB 薄膜の調製と初期状態の評価

ITO 電極上への PB 薄膜の調製は, 既報の湿式電解法²³⁾ により行った。0.02 M 塩化鉄(III)六水和物水溶液と0.02 M ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム水溶液をそれぞれ準備し, 体積比1:1の混合溶液を調製した。褐色の混合溶液中に洗 浄済みの ITO ガラス電極二枚を平行に配置し, 定電流電解 還元(120 µA, 120 s) することにより, 陰極側の ITO 電極 上に均一な PB 薄膜が析出した。調製した PB 薄膜は, 真空 オーブンを用いて 70 ℃ で 3 時間真空乾燥してから, 電解 セルに用いた。これは, セルに電圧印加した際に, セル内 に含まれる水の電気分解に起因する不可逆な変化を抑える ためである。

得られた PB 薄膜の同定のために, X 線回折 (XRD 測定 を行ったところ, PB の fcc 構造由来の回折が観測された。 そこから見積もられた格子定数 (10.18 Å) は, 先行研究で 報告された値とよく一致 ³⁸し, 薄膜中に結晶性の PB が生 成していることが明らかとなった。

また X 線光電子分光法 (XPS) により,初期状態の PB 薄膜の鉄原子価組成の評価を行った。XPS は,固体試料への X 線照射により,物質中に含まれる原子の内殻電子を試料 表面から光電子として放出させ,内殻電子の束縛エネル ギーとその強度分布を得る手法である。³⁹⁾ XPS 測定で得 られる内殻電子の束縛エネルギーは,元素ごとはもちろん, 同一元素であっても酸化状態など化学的環境によって異な るため, XPS 測定は試料に含まれる元素の定性・定量分析 や元素の化学状態の同定に力を発揮する。例えば,一般に, 鉄含有化合物の光電子スペクトルを測定すると, 2p 準位の 内殻電子に由来する $Fe2p_{1/2}$ および $Fe2p_{3/2}$ ピークが観測さ れる。混合原子価化合物 PB (KFe^{III}[Fe^{II}(CN)₆]·H₂O) の場合 には, Fe^{II} イオンと Fe^{III} イオンそれぞれに由来する二組の Fe2p ピークが約 5 eV の間隔で分離されて観測されること が知られている。⁴⁰⁾

ITO 電極上に調製した PB 薄膜の XPS 測定結果を Fig.3 に示す。黒線で示した実測スペクトルは、あらかじめ高エ ネルギー成分の非弾性散乱によるバックグラウンドを、 Tougaard 法⁴¹ を用いて差し引いたものである。この実測ス ペクトルは、Fe^{II}2 $p_{1/2}$ 、Fe^{III}2 $p_{3/2}$ および Fe^{III}2 $p_{3/2}$ ピーク、shake-up satellite ピーク⁴²⁾2本の和であると解釈で きる。ピーク線形として Gauss 関数を用い、実測スペクト ルを上記の6本のピークへのデコンボリューションし、分 離された各ピーク成分も合わせて Fig.3 に示した。Fe^{II}イオ ンと Fe^{III}イオンに帰属されたピーク面積*S*を比較したとこ ろ、Fe^{II}イオンと Fe^{III}イオンのピーク面積比がほぼ1:2 と 得られた。

 $S(Fe^{II} 2p_{3/2}) : S(Fe^{III} 2p_{3/2}) = 4007.7 : 7992.0 \sim 1 : 2.0$ $S(Fe^{II} 2p_{1/2}) : S(Fe^{III} 2p_{1/2}) = 1419.0 : 2678.8 \sim 1 : 1.9$

この結果は、PBの一般的な組成式 Fe^{III}4[Fe^{II}(CN)₆]3 から 期待される組成 3:4 と比べ鉄三価の割合が多く、今回得ら れた薄膜の初期状態は、理想組成の PB が一部 BB 側に酸 化された状態であると考えられる (Fe^{II}: Fe^{III}~1:2)。また PB 薄膜の実測スペクトルのデコンボリューションの結果、 大きな shake-up satellite ピークの寄与が確認された。一般 に、鉄錯体においては、スピン量子数の増加に伴い satellite ピーク強度が増大する傾向があることから、本研究で観測 された satellite ピークは Fe^{III} イオンの寄与が大きいと考え られる。⁴²⁾ 補足だが、同条件で調製された複数枚の PB 薄 膜の可視紫外吸収スペクトル (5 章参照)の形状がいずれ



Fig.3 Fe2*p* photoelectron spectrum of a PB film on the ITO substrate obtained by subtracting background originating from inelastic scattering by using Tougaard method.

もよく一致することから,同じ鉄原子価組成の PB 薄膜が 再現よく調製されたと考えられる。

さらに、PB 薄膜に含まれる K⁺イオンと Fe^{II,III} イオンの 定量分析を誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES) により 行った。PB 薄膜を濃硝酸と超純水を用いて溶解させた溶液 試料を定量分析すると、PB 薄膜一枚当たりに含まれる Fe^{II,III} イオン全体の物質量は約 500 nmol と見積もられた。 XPS の結果から、PB 薄膜全体の鉄原子価組成が Fe^{II}: Fe^{III} ~1:2 であるとすると、Fe^{II} イオンは PB 薄膜一枚当たり約 170 nmol 含まれると考えられる。これは、電解条件から計 算された Fe^{II} イオンの物質量 (150 nmol) とよく一致した。 また K⁺イオンが Fe^{II,III} イオンの半分程度含まれていること が明らかとなった (K⁺: Fe^{II,III} ~1:2)。

本研究では、同条件で調製した PB 薄膜を用いて、PB 薄 膜電解セルを作製し、以下の実験を行った。

5. PB 薄膜電解セルのエレクトロクロミズム

作製した PB 薄膜電解セルに直流電圧を印加することに より, PB 薄膜の鉄原子価が制御可能か確認するために, PB 薄膜電解セルの可視紫外吸収スペクトルのバイアス電圧依 存性を調べた。可視紫外スペクトル測定の装置構成図を Fig.4 に示す。まずダブルビーム型の UV/Vis/NIR 分光光度 計のサンプル側光路のホルダーに PB 薄膜電解セルを, リ ファレンス側には空のセル (ITO / Air / ITO) を固定した。 さらに, セルヘバイアス電圧を印加した状態でスペクトル 測定を行うために, 測定室外に設置した汎用ソースメー ターと PB 薄膜電解セルをワニロクリップのついたリード 線で接続した。上記の装置構成で, セルの PB 薄膜側の電



Fig.4 Schematic drawing of the setup for the measurement of UV/vis absorption spectra of a PB-film electrolysis cell under a DC bias.



Fig.5 Electrochromism of a PB-film electrolysis cell. (a) DC bias dependence of UV/Vis absorption spectra on the PB-film electrolysis cell. (b) DC bias dependence of representative two bands at 720 and 385 nm. (c) Recovery of UV/Vis absorption spectra after short-circuiting the PB-film electrolysis cell.



Fig.6 (a) UV/Vis absorption spectra of a PB-film electrolysis cell under $V_{DC} = +3.0$ V. (b) Time evolution of UV/Vis absorption bands of the PB-film electrolysis cell under $V_{DC} = +3.0$ V at 751 and 394 nm. The gray curve is the best-fit to an exponential decay curve. (c) Recovery of UV/Vis absorption spectra after short circuit of the PB-film electrolysis cell.

極に,直流バイアス電圧を+0から+4.0Vまで印加し測定を 行った。なお,各スペクトルは,+0V,+0.1V,+0.2V…と 印加電圧の小さい順に,電圧印加開始から5分の待機時間 をおいた後に測定を開始し,測定が終わり次第,印加電圧 の値を変更する操作を繰り返し行うことで得た。

PB 薄膜電解セルの可視紫外スペクトルのバイアス電圧 依存性を Fig.5 (a)に示した。まず電圧印加なし(V_{DC} =+0 V) の PB 薄膜電解セルのスペクトルを測定したところ、700 nm 付近に IVCT 吸収帯が観測された。このセルの PB 薄膜側 の電極に印加する直流バイアス電圧 V_{DC} の値が大きくなる につれ,可視紫外スペクトルの 700 nm 付近にある InterValence Charge Transfer (IVCT) 吸収帯の強度が大きく 減少した。これは、素子に電圧を印加することで、Fe^{II}イオ ンの一部が Fe^{III},つまり Fe^{II}Fe^{III}PB が Fe^{III}Fe^{III}BB に酸化さ れたことを示している。印加電圧 0-2.4 V では 508 nm 付近 に等吸収点が見られ、それ以上の電圧領域では、完全に等 吸収点を示さない挙動に変化した。この低電圧領域で IVCT 吸収帯の等吸収点をもって変化する挙動は、過去に報告さ れている PB 薄膜の電解にともなう挙動とよく一致し た。²⁶⁾

またバイアス電圧の下での PB 薄膜の酸化過程について 知見を得るために、可視紫外スペクトルの吸収極大(720 nm, 385 nm)の印加電圧依存性をプロットした(Fig.5(b))。印 加電圧 1.6 V 以下ではほぼ変化が見られないが、それを超 えて電圧を上昇させると急激な変化を示した。これらの結 果から、セルへのバイアス電圧印加により、PB 薄膜の鉄原 子価の段階的な制御が可能であることが示された。 さらに 4.0 V まで電圧を印加したセルを短絡放電させた ときの,スペクトルの回復挙動を観測した (Fig.5(c))。印加 電圧 0 V と 4.0 V のときの IVCT 吸収帯の変化を 1 とする と, IVCT 吸収帯が 8 割程度に戻るのに短絡放電開始から 約 260 分を要し,完全には回復しなかった。また回復挙動 の測定後,デバイスのイオン液体内にはいくつか気泡が見 られ,デバイスの側面の空気に触れている部分が茶色に変 色していた。これらのことから,高電圧領域では,セル内 で不可逆な電解反応が起こっており,セルがダメージを受 けているものと考えられる。

次に、PB 薄膜電解セルの PB 薄膜側に、定バイアス電圧 +3.0 Vを印加した際の可視紫外吸収スペクトルの経時変化 を観測した。直流バイアス電圧+3.0 Vを PB 薄膜側に印加 すると、時間の経過に伴い、可視紫外スペクトルの 700 nm 付近にある IVCT 吸収帯の強度が大きく減少した(Fig.6(a))。 これは、前節で示したエレクトロクロミズムと同じく、素 子への電圧印加に伴い、Fe^{II} イオンの一部が Fe^{III} イオン、 つまり PB が BB に酸化されたことを示している。この時 間変化が飽和するのに約 200 分を要し、PB から BB への酸 化過程は極めてゆっくりと進行していることが明らかと なった。

バイアス電圧依存性と同様, PB 薄膜の酸化過程の時間変 化について知見を得るために、可視紫外スペクトルの吸収 極大(751 nm, 394 nm)の時間依存性をプロットした (Fig.6(b))。電圧印加開始から時間がたつにつれ、吸収ス ペクトルの変化がだんだん緩やかになっていく挙動が見て 取れる。751 nmの吸収強度の経時変化は、単一の指数関数 型の減衰で再現できた(緩和時間 τ~2000 s)。

さらに測定後のデバイスを短絡放電させたときのスペク トルの回復挙動を観測した (Fig.6(c))。電圧印加前と電圧印 加から 201 分後のときの IVCT 吸収帯の変化を 1 とすると, IVCT 吸収帯が 7.5 割程度に戻るのに約 260 分を要し,完全 には回復しなかった。バイアス電圧依存性の結果と同様に, 定電圧印加によりセル内での不可逆な電解反応が進行した ためだと考えられ,可視紫外スペクトルのバイアス電圧依 存性で観測された等吸収点 (Fig.5(a))の消失とも矛盾しな い。

上記の PB 薄膜電解セルのエレクトロクロミック挙動から、セルへのバイアス電圧印加により PB 薄膜のほぼ可逆な鉄原子価制御が可能なこと、その酸化過程が極めてゆっくりとしたタイムスケールで進行することが明らかとなった。PB 薄膜の初期状態は多量の K⁺イオンを含むことを考慮すると、本研究で観測された PB の酸化過程は、PB 格子からの K⁺イオンの電気化学的な放出に伴う電荷補償¹¹⁾に起因し、その進行は、PB 薄膜からの K⁺イオンのゆっくりとした拡散および放出過程に支配されていると考えられる。

直流電圧印加下における PB 薄膜素子の 直流磁化測定方法

最後に、PB 薄膜電解セルの in situ 電圧印加直流磁化測定 の方法とその結果について紹介する。PB 薄膜電解セルの磁 気測定は、汎用 SQUID 磁束計(Quantum Design 社, MPMS-IS 型および MPMS-5S 型)を用いて DC 引き抜き法により 行った。また PB 薄膜電解セルへの直流バイアス電圧印加 には、汎用ソースメーター(Keithley 社, 2400 型)を用いた。 本研究では電圧印加しながら磁化率測定を行うために、専 用のプローブを製作した。四端子法によって PB 薄膜電解 セルに印加されている直流バイアス電圧の値を確認しなが ら測定する目的で、サンプルロッドとなる黄銅管(外径 3.0 mm、内径 2.0 mm、長さ 110 cm)にポリエチレン被覆銅線 (0.2 mm φ) 4 本をより合わせたものをハーメチックシー

ル (Oxford Instruments 社, A1-101 型) を経由して導入し, SQUID クライオスタット側にはデルリン製サンプルホル ダーを取り付けた。またバイアス電源と接続するために, 一端にソケット(Oxford Instruments 社, A1-106 型および A1-107 型)を取り付けたケーブルを作製した。

PB 薄膜電解セルは SQUID プローブの黄銅製サンプルロ ッドの先端に取り付けたデルリン製サンプルホルダーにカ プトンテープで固定し、ハーメチックシールより導入した リード線4本を銀ペースト(藤倉化成株式会社,D-550)で、 PB 薄膜側とイオン液体側の電極に2本ずつ接続した。 この状態で,SQUID磁束計内に挿入し、外部の直流電源に より PB 薄膜側にバイアス電圧を印加し、磁気測定を行っ た(Fig.7)。



Fig.7 Schematic drawing of *in situ* magnetic measurements of a PB-film electrolysis cell under a DC bias in an SQUID magnetometer (MPMS).

上記のセットアップで,バイアス電圧印加に伴う PB 薄 膜電解セルの磁気挙動の変化を評価した。

7. 電場誘起常磁性-フェリ磁性スイッチング

BB は $T_N = 12 \text{ K}$ 以下においてフェリ磁性を示すため,低 温域においては PB 薄膜への正孔注入にともなう自発磁化 の増大が期待される。⁸⁾ そこで,いくつかのバイアス電圧 印加の下で PB 薄膜電解セルの磁化の温度依存性を測定し た。

まず SQUID 磁束計に素子をセットし,電圧印加前 (*V*_{DC} = 0 V)の PB 薄膜電解セルの磁気モーメントの温度依存性

(印加磁場 0.1 T (FC) 温度範囲 30-4 K) を測定した。つづ いて,電圧印加時(*V*_{DC}=2.2 V, 2.4 V, 2.6 V, 2.8 V, 3.2 V)の PB 薄膜電解セルの磁気モーメントの温度依存性を以下の 手順で測定した。イオン液体のガラス転移点より十分上の 温度である *T*=300 K でバイアス電圧 *V*_{DC}を印加して 10分 間の待機後,そのまま降温し,印加磁場 0.1 T (FC),温度 範囲 30-4 K で測定を行い,また温度を 300 K に戻し,バイ アス電圧を変化させる操作を繰り返し行った。

電圧印加による PB 薄膜電解セルの磁化の変化をわかり やすくするために、電圧印加前($V_{DC}=0V$)に測定した PB 薄膜電解セルの磁気モーメントの温度依存性のデータを、 電圧印加後($V_{DC}=2.2$ V, 2.4 V, 2.6 V, 2.8 V, 3.2 V)に測定し た PB 薄膜電解セルの磁気モーメントの温度依存性のデー タから差し引いた値(電圧印加にともなう磁化増分 ΔM) を温度に対してプロットした。



Fig.8 (a) Low-temperature magnetization ΔM induced by V_{DC} up to +3.2 V. Magnetic field of 0.1 T is applied. (b) DC bias dependence of Néel temperature T_N of a PB-film electrolysis cell under DC bias V_{DC} of 0 to +3.2 V on the PB-film side with 1000 Oe magnetic field. $T_N(V_{DC})$ is defined as the temperature of x-intercept of the tangent line at inflection point of the rapid increase of magnetization difference ΔM as shown in **Fig.8**(a).

磁化増分 ΔM の温度依存性の結果を Fig.8(a)に示した。印 加電圧 2.2 V 以上において、印加電圧の値の増加に伴い、 磁化増分の最大磁化が増大する現象が観測された。また各 印加電圧において磁化増分の立ち上がりを温度軸に対して 外挿し、得られた x 切片をネール温度 T_N と定義すると、印 加電圧の増大に伴うネール温度の上昇が観測された

(Fig.8(b))。これは、PB 薄膜電解セルへの電圧印加に伴う PB 薄膜への正孔注入により、PB よりも磁性が大きく、自 発磁化の生じるネール温度がより高い BB へ酸化されたた めだと考えられる。この印加電圧の変化に伴う磁化増分の 挙動は、PB 薄膜への電荷注入には、ある閾値のバイアス電 圧印加が必要であることを示しており、これは IVCT バン ドの印加電圧依存性の結果(Fig.5)と一致する。このよう に、PB 薄膜電解セルへの電圧印加による自発磁化の増大が 観測された。

客温における常磁性磁化の増大

また,常磁性温度域 (*T* = 300 K) における PB 薄膜電解 セルの *in situ* 電圧印加による常磁性磁化の増大の検出を以 下の方法で試みた。

新しい PB 薄膜電解セルを SQUID 磁束計にセットし, 温 度 T = 300 K で磁場 1 T を印加した。まず電圧印加前 ($V_{DC} = 0 \text{ V}$) の PB 薄膜電解セルについて 2 回 DC スキャン測定 を行い, raw データ (誘導起電力のサンプル位置に対する プロファイル)を記録した。続いてバイアス電圧 V_{DC} を印 加してから 3 分間後に同様の測定を行い,電圧を変化させ る操作を $V_{DC} = 4.0 \text{ V}$ まで繰り返し行った。

ただし T=300K では PB 薄膜の常磁性磁化率は極めて小 さく,測定された PB 薄膜電解セルの磁気モーメントは, 素子の構成に用いられた ITO 電極やカプトンテープ,リー ド線と電解セルの接続に用いた銀ペーストなど,PB 薄膜以 外の成分が相対的に大きく寄与することとなる。この場合, SQUID シグナルの引き抜き高さプロファイルに大きな歪 みを生じて自動センターリングに失敗するために,自動回 帰計算で得られた縦磁化をそのまま採用せず,raw データ について以下の解析を行った。

本研究で用いた SQUID 機のピックアップコイルは 1:2:1 の巻き線比の右巻き-左巻き-右巻きコイルから構成される ので,引き抜き法による DC 測定では,誘導起電力のサン プル位置 x に対するプロット(引き抜き高さプロファイル) V(x)は次の式で与えられる。⁴³⁾

$$V(x) = X_1 + X_2 \cdot x$$

+ $X_3 \cdot \begin{cases} 2[R^2 + (x + X_4)^2]^{-\frac{3}{2}} - [R^2 + (\Lambda + x + X_4)^2]^{-\frac{3}{2}} \\ -[R^2 + (-\Lambda + x + X_4)^2]^{-\frac{3}{2}} \end{cases}$ (1)



Fig.9 (a) Sample position dependence of the raw induced voltage when applying DC bias $V_{DC} = 4.0$ V and $V_{DC} = 0$ V. (b) The difference between the detected signals in 0.0 V and 4.0 V dc bias. The black curve is the best-fit to the response function in eq. (1).



Fig.10 (a) Enhancement of the raw SQUID signal V(x) under a DC bias at 300 K with 1.0 T magnetic field. (b) DC bias dependence of the induced magnetization ΔM at 300 K with 1.0 T magnetic field.

Rは検出コイルの半径(=0.97 cm), Λ は検出コイルの中 心から外側のコイルまでの距離(=1.519 cm), X_i はフィッ ティングパラメーターである。 X_3 は、プロファイルのピー ク高さであり、試料の縦磁化に比例し、

$$M(\text{emu}) = X_3 \cdot f_{\text{reg}} / (f_{\text{cal}} \cdot f_{\text{sens}} \cdot f_{\text{cor}})$$

の関係が成り立つ。⁴³⁾ ここで, f_{reg} は, longitudinal regression factor, f_{cal} は, SQUID calibration factor, f_{sens} は, sensitivity factor, f_{cor} は correction factor であり, いずれも装置および測定感度 によって決まる定数である。

(2)

本研究においては、T=300Kにおける PB 薄膜電解セル の電圧印加にともなう磁化の変化について比較するために, 電圧印加前 (VDC=0V) に測定した PB 薄膜電解セルの raw データ V(0 V)をバックグラウンドとして, 電圧印加後 (VDC = 0.1 ~ 4.0 V) に測定した PB 薄膜電解セルの raw データ $V(V_{DC})$ から差し引いて得られたプロファイル $\Delta V(V_{DC}) =$ V(V_{DC})-V(0V)(電圧印加にともなう誘導起電力の変化)を 式(1)でフィッティングし、決定された振幅X(3)を磁化増分 ΔM(VDc)として、印加電圧ごとにプロットした。実際に、電 圧印加後(V_{DC}=4.0 V) に測定した PB 薄膜電解セルの raw データ曲線についての解析例を Fig.9 に示した。電圧印加 前 (V_{DC}=0V) および電圧印加後 (V_{DC}=4.0V) に測定され た誘導起電力プロファイルは、どちらも試料の中心位置 (x~1 cm) において下に凸な曲線であり,素子全体の磁気 モーメントは負の値であることを示している (Fig.9(a))。こ れは,素子全体の磁化に対して,PB薄膜の常磁性磁化より ITO ガラス電極の反磁性磁化の寄与が相対的に大きいため である。素子への電圧印加に伴う PB 薄膜の磁化増分は, 電圧印加による誘導起電力の変化 ΔV(4.0 V)のサンプル位 置に対するプロファイルのピーク高さから求めることがで

Netsu Sokutei 46 (4) 2019

きる (**Fig.9** (b))。

T = 300 K における ΔV(V_{DC})の印加電圧依存性を Fig.10(a) に示した。2.5 V 以上において印加電圧の増大に伴い, ΔV(V_{DC})の最大値の増大が観測された。この各プロファイル から得られた磁化増分 ΔM の印加電圧依存性を Fig.10(b)に 示した。印加電圧 V_{DC}の増大に伴い,磁化増分 ΔM の増加 が観測された。これは PB 薄膜電解セルへの電圧印加に伴 う, PB 薄膜への正孔注入によって PB が BB に酸化された ことで,スピン数が増大し,常磁性磁化成分が増加したた めだと考えられる。このように,室温においても電圧印加 による磁化の増大を観測することができた。

9. まとめ

本稿では、イオン液体を電解質として用いた PB 薄膜電 解素子の電圧印加に伴う磁気応答について紹介した。セル への直流バイアス電圧印加に伴う PB 薄膜への電気化学的 な正孔注入により、PB 薄膜の鉄原子価の制御を可能にした。

四端子を導入したサンプルプローブを用いて, PB 薄膜電 解素子の in situ 電圧印加磁気測定を行ったところ,低温域 では常磁性-フェリ磁性スイッチング,室温では in situ 電 圧印加による PB 薄膜の常磁性磁化の増大を達成した。

本研究では、印加電圧の値による磁性の制御および従来 の電解誘起強磁性では困難であった磁束計内での「その場 動作」が可能な電場-磁場交差応答デバイスを実現できた。

謝 辞

本研究の遂行にあたり,直接ご指導いただきました中野 元裕教授(大阪大)に感謝申し上げます。また研究の機会 をいただきました関修平教授(京都大),PB薄膜の調製お よび磁気測定についてご指導いただきました佐藤治教授

(九州大),姜舜徹助教(広島大)にこの場をお借りして感 謝申し上げます。

文 献

- 志賀正幸,磁性入門 スピンから磁石まで(材料学シリ ーズ),内田老鶴圃 (2007).
- 安達健五, 化合物磁性 遍歴電子系(物性科学選書) 裳 華房 (1996).
- 安達健五, 化合物磁性 局在スピン系(物性科学選書) 裳華房 (1996).
- 4) O. Kahn, Molecular Magnetism, Wiley-VCH (1993)
- 5) R. L. Carlin, Magnetochemistry, Springer-Verlag (1986)
- S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M.Yoshikiyo, A. Namai, and H. Tokoro, *Nat. Photon.* 8, 65-71 (2014).
- J. -F. Létard, J. A. Real, N. Moliner, A. B. Gaspar, L. Capes, O. Cador, and O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10630-10631 (1999).
- O. Sato, S. Hayami, Y. Einaga, and Z. -Z.Gu, Bull. Chem. Soc. Jpn. 76, 443-470 (2003).
- F. Matsukura, Y. Tokura, and H. Ohno, *Nat. Nanotechnol.* 10, 209-220 (2015).
- 10) H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani, *Nature* **408**, 944-946 (2000).
- 11) D. Chiba, S. Fukami, K. Shimamura, N. Ishiwata, K. Kobayashi, and T. Ono, *Nat. Mater.* **10**, 853-856 (2011).
- 12) K. Shimamura, D. Chiba, S. Ono, S. Fukami, N. Ishiwata, M. Kawaguchi, K. Kobayashi, and T. Ono, *Appl. Phys. Lett.* 100, 122402 (2012).
- 13) L. Bogani and W. Wernsdorfer, Nat. Mater. 7, 179-186 (2008).
- 14) M. Noguchi, M. Nakano, S. Kang, O. Sato, and S. Seki, *Mater. Chem. Front.* 2, 1004-1008 (2018).

- 15) F. Ricci and G. Palleschi, *Biosens. Bioelectron.* 21, 389-407 (2005).
- 16) A. A. Karyakin, Electroanalysis 13, 813-819 (2001).
- 17) M. Ware, J. Chem. Educ. 85, 612-621 (2008).
- 18) H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, and A. Ludi, *Inorg. Chem.* 16, 2704-2710 (1977).
- 19) T. R. Cook, Y.-R. Zheng, and P. J. Stang, *Chem. Rev.* 113, 734-777 (2013).
- H. Tokoro and S. Ohkoshi, *Dalton Trans.* 40, 6825-6833 (2011).
- M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scuiller, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, and F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **190-192**, 1023-1047 (1999).
- 22) D. R. Talham and M. W. Meisel, Chem. Soc. Rev. 40, 3356-3365 (2011).
- 23) N. R. de Tacconi and K. Rajeshwar, Chem. Mater. 15, 3046-3062 (2003).
- 24) V. D. Neff, J. Electrochem. Soc. 125, 886-887 (1978).
- 25) K. Itaya, H. Akahoshi, and S. Toshima, J. Electrochem. Soc. 129, 1498-1500 (1982).
- 26) C. A. Lundgren and R. W. Murray, *Inorg. Chem.* 27, 933-939 (1988).
- 27) K.-C. Cheng, F.-R. Chen, and J.-J. Kai, *Electrochim. Acta* 52, 3330-3335 (2007).
- 28) J. Wang, L. Zhang, L. Yu, Z. Jiao, H. Xie, X. W. Lou, and X. W. Sun, *Nat. Commun.* 5, 4921 (2014).
- 29) M. Okubo, D. Asakura, Y. Mizuno, T. Kubo, H. Zhou, A. Okazawa, N. Kojima, K. Ikedo, T. Mizokawa, and I. Honma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6269-6273 (2011).
- 30) T. Yamada, K. Morita, H. Wang, K. Kume, H. Yoshikawa, and K. Awaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 6238-6241 (2013).
- H. Ohno, in *ELECTROCHEMICAL ASPECTS OF IONIC LIQUIDS*, ed. H. Ohno, John Willey & Sons, Inc., 2nd ed., Importance and Possibility of Ionic Liquids, pp. 1–3 (2011).
- 32) H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.* 5, 594-598 (2003).
- 33) T. Fujimoto and K. Awaga, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 8983-9006 (2013).
- 34) T. Sato, G. Masuda, and K. Takagi, *Electrochim. Acta*, 49, 3603-3611 (2004).
- 35) M. Galiński, A. Lewandowski, and I. Stępniak, *Electrochim.* Acta 51, 5567-5580 (2006).
- 36) S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *Electrochim. Acta* 53, 6228-6234 (2008).
- 37) K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H. T. Yuan, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki, *Nat. Nanotechnol.* 6, 408-412 (2011).
- 38) F. Shiba, Colloids Surf., A 366, 178-182 (2010).
- 39) 日本表面科学会編,X線光電子分光法(表面分析技術 選書),丸善(1998).
- 40) G. K. Wertheim and A. Rosencwaig, J. Chem. Phys. 54, 3235-3237 (1971).
- 41) S. Tougaard, Surf. Sci. 216, 343-360 (1989).
- 42) P. Brant and R. D. Feltham, J. Electron Spectrosc. 32, 205-221 (1983).
- 43) Quantum Design, MPMS Application Note 1014-213, Available online: https://www.qdusa.com/sitedocs/ appNotes/mpms/1014-213.pdf (accessed July 2019).



野口 真理子 Mariko Noguchi E-mail: noguchi.mariko@nihon-u.ac.jp