

透明カラー磁性薄膜を応用した 新しい光エレクトロニクスシステムの構築

Development of a new type of opto-electronic devices composed of transparent
colored magnetic thin films

研究代表者 東京大学先端科学技術研究センター 講師
Lecturer of RCAST, University of Tokyo
Shin-ichi Ohkoshi

大越 慎一

Conventional magnets such as metals and metal oxides are opaque in a visible light region. Conversely, most of metal complexes show various blight colors, and hence molecule-based magnets composed of metal complexes could be potential colored magnets. The objective in the present work is the electrochemical synthesis of transparent high-Tc magnetic films showing various colors. We have succeeded in preparing a new class of colored magnetic thin films composed of vanadium (II/III)-chromium (II) hexacyanochromate (III), exhibiting high Tc values. These films showed green to blue colors depending on the compositions. Moreover, we have succeeded in observing the Faraday spectra and magnetization-induced second harmonic generation (MSHG) of these films. In this paper, we will report the color, magnetic properties, Faraday effects and MSHG of the obtained colored magnetic films.

1. 研究目的

21世紀は、光通信、光コンピューターなどが主役となる光エレクトロニクスの時代と言われている。その中で次世代の磁石にもとめられているのは、従来にはない多様な磁気特性やいろいろな外部刺激に応答する機能性である。

本研究では、CN架橋金属錯体(プルシアンブルー類似体)を多元金属系にすることにより新しい磁気物性あるいは機能性を備えた材料の開発に成功している。例えば、フェロ磁性体とフェリ磁性体を組み合わせ合わせたフェロ-フェリ混合分子磁性を考案し $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 系で、その磁気特性について研究した。また、この原理を光で磁化が変化する $\text{Fe}_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 系に応用することで、光により磁極が反転する現象『光磁極反転』を $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 系で見出すことに成功している。さらに、透明カラー磁性薄膜などの開発に成功している。本研究で目指しているのは新しい機能性を備えた磁性材料の開発と、それを応用した全く新しい光エレクトロニク

スシステムの構築である。

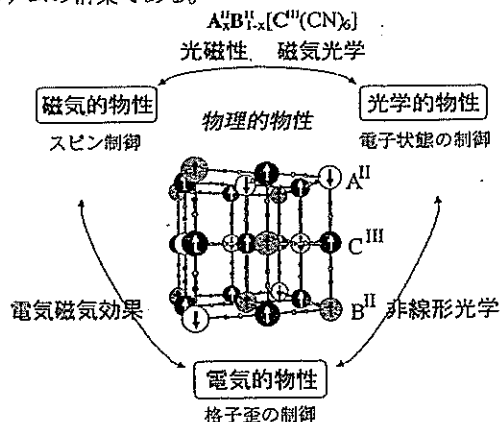


図1. 多元金属系プルシアンブルー類似体

2. 研究経過

2. 1. 高温透明カラー磁性薄膜の創製

これまでに本研究では、三元系プルシアンブルー類似体 $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6$ 系を電気化学的に薄膜化することに成功している。この薄膜は溶液の混合比および成膜電位を変えることで、各種磁気特性を自

由に制御できる。また、膜の色も、混合比に応じて変化し(黄色、赤、紫、透明)、吸収スペクトルから、吸収極大が混合比により、連続的にシフトする。このような色相と磁性を同時に制御できる系はこれが初めてである。しかしながら、この材料の磁気的相転移温度(T_c)は室温以下である。そこで、V-NC-Cr をベースとした系で高い T_c を示す磁性薄膜の作製に取り組んでいる。現在のところ $T_c = 340\text{ K}$ (67° C)、室温での保磁力が 10 G の薄膜合成に成功した。

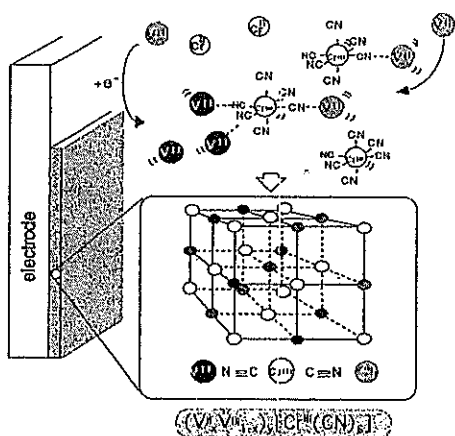


図2. 電気化学的合成法

2.2. イオン交換法による透明カラー磁性薄膜の創製

前節の電気化学的合成法では薄膜化できる磁性体が限定される。そこで、次にイオン交換法³⁾による金属錯体の薄膜化法を用いて、 $M^{II}_{1.5}[Cr^III(CN)_6]$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) プルシアンブルー類似体を薄膜化し、その磁気特性を調べた。

薄膜は、 M^{2+} イオン ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) を含ませた陽イオン交換膜の Nafion[®] を $K_3[Cr(CN)_6]$ 水溶液に浸し、Nafion 上に $M^{II}_{1.5}[Cr^III(CN)_6]$ 薄膜を合成した(図3)。

得られた $M^{II}_{1.5}[Cr^III(CN)_6]$ 薄膜は金属イオンの種類によって様々な色を呈し、 $M = \text{Mn}$ のとき無色、 $M = \text{Fe}$ のとき橙色、 $M = \text{Co}$ のときピンク色、 $M = \text{Ni}$ のとき黄緑色、 $M = \text{Cu}$ のとき緑色であった。X線粉末回折および電子顕微鏡写真の結果から、得られた膜は面心立方晶系の多結晶体が堆積した構造であることが

示唆された。磁気測定の結果から、各薄膜とも強磁性転移することがわかった(図4)。観測された強磁性転移温度(T_c)は、既に報告されているこれらのプルシアンブルー類似体と一致していた。このように、イオン交換法はあらゆるプルシアンブルー類似体を薄膜化できるとともに、多くの既知および新規の集積型金属錯強磁性体を薄膜化できる可能性を示している。また、合成した透明カラー磁性薄膜のファラデー効果を観測した。

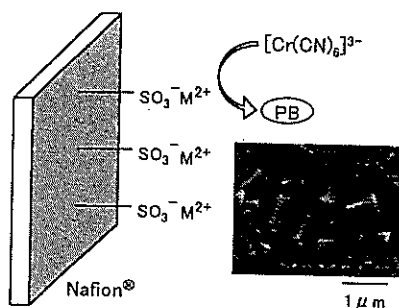


図3. イオン交換法によるプルシアンブルー類似体磁性薄膜合成スキームおよび

$\text{Cu}^{II}_{1.5}[\text{Cr}^III(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ の電子顕微鏡写真

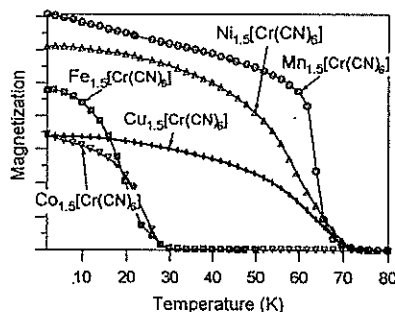


図4. イオン交換法で合成した磁性薄膜の温度-磁化曲線

2.3. 透明カラー磁性薄膜の磁気光学効果

磁気光学効果は光吸収に密接に関係しているため、様々な色相を備えた分子磁性体では、従来の磁性材料では難しかった可視部の磁気光学効果を制御できる可能性を秘めている。本研究では、電気化学的に合成した $(\text{Fe}^{II}_x, \text{Cr}^{II}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 薄膜化および $K^I_a(\text{V}^{II/III})_x\text{Cr}^{II}_{1-x}[\text{Cr}^III(\text{CN})_6]$ 磁性薄膜の磁気光学効

果について検討を行い、合成時の電気化学的条件によりファラデー効果を制御できることを見いだしたので報告する。

試料の $(\text{Fe}^{\text{II}}_x \text{Cr}^{\text{II}}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 磁性薄膜は、 $\text{K}^3\text{Cr}(\text{CN})_6$ 、 FeCl_3 および CrCl_3 の混合水溶液中で -0.84V vs SCE の還元電位を加えて合成した。一方、 $\text{K}^{\text{I}}\text{a}(\text{V}^{\text{IV/III}})_x \text{Cr}^{\text{II}}_{1-x}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_y$ 磁性薄膜は、 $\text{V}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ 、 $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ 、 $\text{K}^3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ を十分に脱気した純水に溶かし、還元電位 -1.20V vs SCE で成膜した。膜の評価には UV-vis、IR スペクトル、X 線粉末回折を用い、磁気測定は SQUID で行った。また、ファラデー効果は磁気光学効果測定装置により観測した。

$(\text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x})_{1.5} \text{Cr}(\text{CN})_6$ 磁性薄膜は溶液の混合比および成膜電位を変えることで、その磁気特性を自由に制御できる。また、膜の色相は、混合比に応じて変化し（黄色、赤、紫、透明）、吸収極大が混合比により連続的にシフトする。このような薄膜のファラデー効果について検討を行った結果、混合比 x に応じて極大波長、強度さらには極性までも制御できることを見出した。

一方、 $\text{K}^{\text{I}}\text{a}(\text{V}^{\text{IV/III}})_x \text{Cr}^{\text{II}}_{1-x}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_y$ 磁性薄膜の色相は、組成比が $x=1$ のとき青色、 $x=0.30$ のとき水色、 $x=0.22$ のとき緑色、 $x=0$ のとき無色であった。この色の変化は、可視部の吸収帯 ($\lambda_{\text{max}}=610\text{nm}$) が長波長シフト ($\lambda_{\text{max}}=730\text{nm}$) することによるということがわかった。この系のファラデー効果を測定した結果、可視部に強い信号が観測された(図5)。これは V^{III} と Cr^{III} 間の電荷移動吸収帯と考えらる。また、 $x=1$ から 0 に変化させるのに対応して長波長側

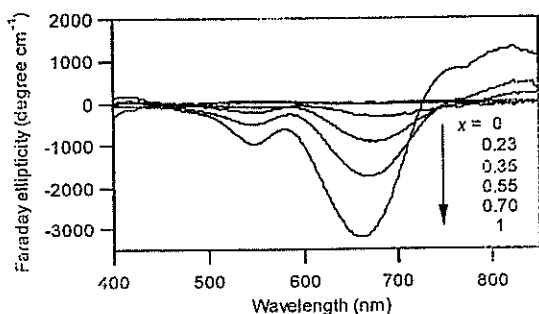


図5. 磁性薄膜のファラデー楕円率

へのシフトが観測された。これは、 Cr^{III} の増加に伴って、 V^{III} と Cr^{III} 間の吸収帯が影響を受けたことに起因すると考えられる。以上のように、色相を制御できる室温カラー磁性薄膜においてファラデー効果を制御することに成功した。

2. 4. 巨大ファラデー効果デバイスの開発

近年、磁性体の第二高周波 (SHG) 光は、巨大なカー回転・反射モードの磁気光学効果を示すことが分かってきた。しかしながら、磁性体が不透明であるため表面 SHG が対象であり、その強度が弱く、表面磁性の分析手法の範囲をでない。そこで、本研究では、自らの材料を用いて、今だ未知の現象であるバルク SHG 光のファラデー効果を検討する。この研究は基礎的にも重要な意義をもつ。また、バルク SHG 光であれば表面 SHG 光よりも圧倒的に強度が強く、高周波レーザーが急激に普及しつつある現在、デバイスへの応用も可能になると考えられる。

プルシアンブルー類似体薄膜 $(\text{Fe}^{\text{II}}_x \text{Cr}^{\text{II}}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ は、 $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ 、 FeCl_3 および CrCl_3 の混合溶液を還元電解合成することによって得た。 Fe^{II} と Cr^{II} の組成比は仕込み比と電解電位によって制御することができる。SHG 測定は、フェムト秒パルスの Ti:Sapphire レーザー (波長 775nm) を用い、透過の光学配置で計測した。温度依存性および外部磁場効果の検証はクライオスタットを仕込んだ電磁石中で行った。

面心立方晶系のプルシアンブルー類似体は本来 SHG 禁制であるが、電解合成によって作成した多元金属化プルシアンブルー薄膜では、膜厚方向への一軸異方性を反映した SHG 挙動を示した。また、磁性材料に SHG 活性を導入したことで、キュリー温度の前後で SHG に対して影響が現れることが期待される。実際、図6に示すように外部磁場をかけない状態においてもキュリー温度以下で SHG は強度変化を示した。このような SH 光強度変化は、補償点についても観察され、試料の磁化の温度依存性と一致した。この SH 光強度の温度依存性は、試料の局所的な磁化を

場をかけることで偏光面の回転なども観察することができた。これらの変化はすべてスピンの配列に伴う対称性の変化を反映しているものと考えられる。

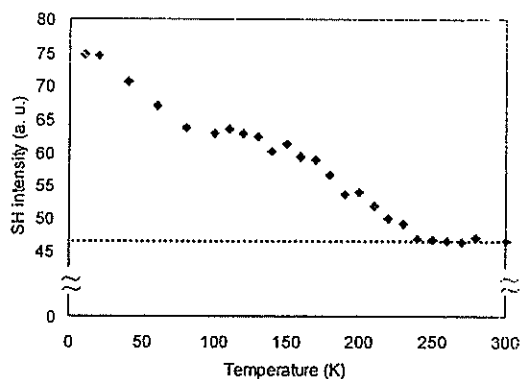


図6. SHG強度の温度変化($T_c=220\text{K}$)

3. 今後の展開

可視波長選択型光磁気デバイスの開発へアプローチ

普通の磁性体は黒色あるいは金属光沢を示し可視部の光を透過しにくいのに対し申請者の材料はこの領域の光を透過する。これは、分子磁性体ならではの大きな特徴である。また、光磁気ディスクの原理であるファラデー効果やカー効果などの磁気光学効果（磁石に電磁波が当たると旋光度などが変る性質）の大きさは、スピン軌道相互作用および光吸収の遷移確率と密接な関係にある。従って、申請者の色相と磁性を同時に制御した透明カラー磁性体は、磁気光学効果を自由に制御できる。三元系金属プルシアンブルー類似体における可視部の強い吸収は金属間の非局在電荷に基く電荷移動吸収バンドを制御(IT)である。このITバンドを制御することでファラデー効果を増強できる。また、希土類金属などのスピン軌道相互作用が大きい金属イオンを用いることで、さらに大きな値を得ることができる。従って、混合する金属により吸収強度とスピン軌道相互作用の両面から磁気光学効果を制御することが可能である。

4. 発表論文リスト

- (1) "Cobalt (II) chromium (III) cyanide ferromagnet"
S. Ohkoshi and K. Hashimoto
Chem. Phys. Lett., 314, 210-214 (1999).
- (2) "A high spin Mn9W6 cluster (S=39/2) with a full-capped cubane structure"
Z. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, A. Fujishima, S. Ohkoshi, K. Hashimoto
J. Am. Chem. Soc., 122, 2953-2953 (2000).
- (3) "Magneto-optical effects of molecular-based magnetic films composed of vanadium hexacyanochromates"
S. Ohkoshi, M. Mizuno, G. J. Hung, K. Hashimoto
J. Phys. Chem. B, 104, 9365-9367 (2000).
- (4) "Electrochemical synthesis of high Tc colored magnetic thin films composed of vanadium(II/III)-chromium(II) hexacyanochromate"
M. Mizuno, S. Ohkoshi, K. Hashimoto.
Adv. Mater., 12, 1955-1958 (2000).
- (5) "Crystal structure and magnetic properties of an octacyanometalate-based three-dimensional tungstate(V)-manganese(II) bimetallic assembly"
Z. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, M. Verdaguier, S. Ohkoshi, K. Hashimoto
Inorg. Chem., 39, 5095-5101 (2000).
- (6) "Photochromic behavior based on spin transition on a cobalt-iron polycyanide"
N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 344, 95-100 (2000).
- (7) "Photo-induced magnetization in copper (II) octacyanomolybdate (IV)"
S. Ohkoshi, N. Machida, Z. Zhong and K. Hashimoto
Synth. Metal, in press (2001).
- (8) "Visible light-induced reversible photomagnetism in copper(II) octacyano molybdate(IV)"
S. Ohkoshi, N. Machida, Y. Abe, Z. Zhong and K. Hashimoto
Chem. Lett., 2001, 312-313 (2001).
- (9) "A ferroelectric-ferromagnet composed of (PLZT)_x(BiFeO₃)_{1-x} solid solution"
T. Kanai, S. Ohkoshi, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto.
Adv. Mater., 13, 487-490 (2001).
- (10) "Characterization of relaxed photo-excited magnetized states in Prussian-blue analogous magnets"
T. Yokoyama, K. Okamoto, D. Matsumura, T. Ohta, S. Ohkoshi, K. Hashimoto
J. Synchrotron Rad., 8, 913-915 (2001).
- (11) "The first observation of an inverted hysteresis loop in a bulk magnet"
S. Ohkoshi, T. Houzumi, K. Hashimoto
Phys. Rev. B, in press (2001).
- (12) "Photo-magnetic and Magneto-optical effects of Functionalized Prussian Blue Analogs"
S. Ohkoshi, K. Hashimoto
J. Photochem. Photobio. C, in press.