

電気化学的手法によるナノグラフェンの磁気特性制御

(東工大院理工) ○藤間 崇, 高井 和之, 木口 学, 榎 敏明

【研究背景】ナノグラフェンはアームチェア端・ジグザグ端とよばれる2種類の端の構造を持っている(図1(a)). 特に後者では結合に寄与しない電子が局在状態をとっており, 図1(b)のようにフェルミエネルギー(E_F)近傍に「エッジ状態」とよばれる特異な磁性局在状態を生じさせ, 大きな状態密度を発現する^[1]. このためナノグラフェンは, 電子密度を変化させることで E_F の位置を変化させることにより磁性変調が起こることが予想される. 本研究では, 多孔性のナノグラフェン集合体である活性炭素繊維 (ACFs) を用いて電気二重層キャパシタを作製し, 電気化学的手法により ACFs を構成するナノグラフェンの電子密度を変化させ, このときにナノグラフェンが示す磁気特性の変化を ESR 法により測定した.

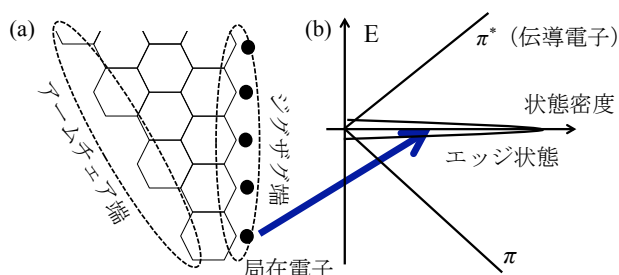


図1 ナノグラフェンの端構造と電子状態

【実験】本研究では ACFs と有機系電解液を用いて, 図2のような電気二重層キャパシタを作製し, 作用極 (ACFs) - 対極 (Au 線) 間の電位差を変えたときに ACFs が示す電子スピンの変化を ESR 法により測定した. 本手法による電荷ドーピングを行うと, キャパシタの充電による ACFs の電子密度の変化の他に作用極表面における ACFs-イオン間の相互作用が変化し, これらの変化が ACFs のスピン状態に影響を及ぼすと考えられる. このため本研究では, 後者の影響について調べるため, イオン径が大きな $(C_2H_5)_4N^+$ (約 7 Å) を含む $TEA \cdot BF_4$ とイオン径が小さな Na^+ (約 1 Å) を含む $Na \cdot BF_4$ を 0.1 N 濃度で溶解した2種類の電解液を用い, 対極を基準とした作用極の電位差を $-2.0 V \sim +2.0 V$ の範囲で変化させ, 電解液・電位差の違いによる ACFs のスピン状態の変化を比較した.

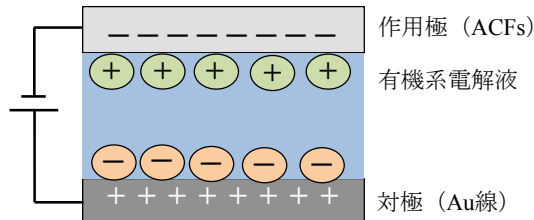


図2 ACFsを用いた電気二重層キャパシタ

【結果と考察】ESR のシグナルは電解液の種類, 電位差によらず $g = 2$ 付近に単一のピークとして表れ, ACFs を構成するナノグラフェンの局在電子に由来したスピンのみが見られた. また電位差を変化させたときは, 図3(a, b)のように ESR 強度の変化が見られ, いずれの電解液の場合でも電位差 0 V における強度と比較して, 電位差 $-2 V$ における強度は約 20 % 増加し, 電位差 $+2 V$ における強度は約 10 % 減少した. ESR 強度はスピン磁化に比例し, スピン磁化は ACFs の局在電子のスピンのみ由来する. また ACFs は大気中の O_2 によりホールドープされているため E_F が Dirac 点より低い所に位置している. さらに図1(b)より, Dirac 点より低い位置での局在電子の状態密度は E_F の高さに依存することから, 電気化学的手法により Dirac 点より低い位置で E_F を制御することで ACFs のスピン濃度を自由に制御できることが示唆された.

正負の方向に大きな電位をかけたときは図3(c, d)のような線幅の変化が見られた. $TEA \cdot BF_4$ 溶液中の ACFs では, 電位差 0 V における線幅と比較して, 電位差 $-2 V$ における線幅は約 10 % 増大し, $+2 V$ の電位差における線幅は約 3 % 増大した. また $Na \cdot BF_4$ 溶液中の ACFs では, 電位差 $+2 V$ における線幅は電位差 0 V における線幅より約 3 % 増大した. さらに $TEA \cdot BF_4$ 溶液中の ACFs においては, 図4(a)のようなマイクロ波の強度に依存する線幅の変化が見られ, $-2 V, +2 V$ の電位差における線幅はマイクロ波の強度の増大により最大で約 5 % 増大した.

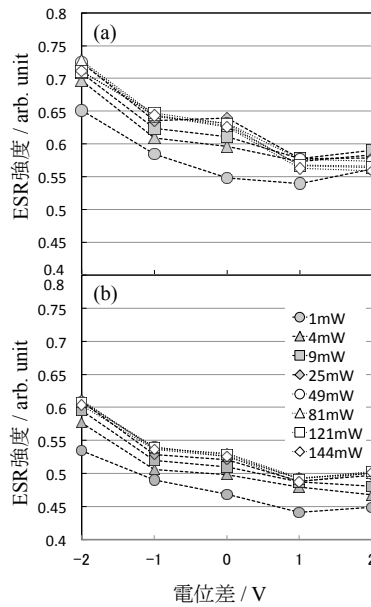


図3 ACFsの(a, b)ESR強度と(c, d)線幅の電位依存性
電解質：(a, c) TEA·BF₄, (b, d) Na·BF₄

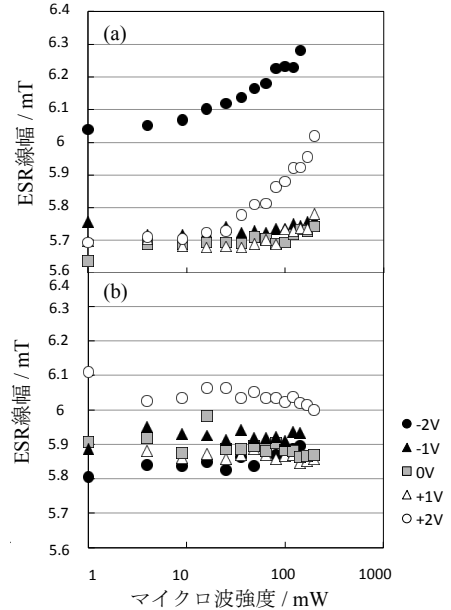


図4 ESR線幅のマイクロ波強度依存性
電解質：(a) TEA·BF₄, (b) Na·BF₄

これまでの我々の実験から、ナノグラフェン間に細孔を有する ACFs において、吸着ゲスト分子が細孔で凝集し機械的圧力がかかり、ACFs を構成するナノグラフェンの面間距離が減少すると、磁気スイッチ効果によりナノグラフェンのエッジ状態スピン間の反強磁性交換相互作用が増加することを確認している^[2]。正負の方向に大きな電位差を印加した時の線幅の変化は、こうしたナノグラフェンの反強磁性交換相互作用の変化によるものと考えられる。TEA·BF₄ 溶液中の ACFs に負の電位差を印加すると TEA⁺ (イオン径：約 7 Å) が吸着し、正の電位差を印加すると BF₄⁻ (イオン径：約 4.5 Å) が吸着する。また Na·BF₄ 溶液中の ACFs に正の電位差を印加すると BF₄⁻ が吸着する。図 3(c, d) より、電位差 0 V の時と比較したときの線幅は、TEA⁺ が吸着する電位差 2 V では約 10 %、BF₄⁻ が吸着する電位差 +2 V では約 3 % 増大しており、線幅の増大が吸着したイオンのサイズに依存していることがわかる。ナノグラフェン間の反強磁性交換相互作用は、ナノグラフェンの面間距離 r に依存し、 π 電子波動関数の空間サイズ λ を用いて $\exp(-r/\lambda)$ に比例するものとして表される。また線幅 ΔH の変化は、式(1)に示されるように面間距離 r の変化に依存する。

$$\Delta H \propto \frac{\langle \omega^2 \rangle}{\exp(-r/\lambda)} \quad (1)$$

ただし、 $\langle \omega^2 \rangle$ はナノグラフェンのスピンの双極子-双極子相互作用の 2 次モーメントを示している。式(1)を用いて線幅の変化からナノグラフェンの面間距離 r の変化を見積もると、大きなイオン TEA⁺ が吸着した場合は面間距離 r が約 9 %、比較的小さなイオン BF₄⁻ が吸着した場合は約 3 % 増加したことが示唆された。

TEA·BF₄ 溶液中の ACFs に見られたマイクロ波強度に依存する線幅の増大は、ACFs 表面へのイオンの不均一な吸着が原因であると考えられる。TEA⁺ のイオン径 (約 7 Å) は ACFs の細孔径 (約 10 Å) に近く細孔内への侵入が空間的に不均一に起こると考えられる。このとき電気二重層中に共存する BF₄⁻ の吸着も空間的に不均一になり、いずれの方向に電位差を印加した時もイオンが不均一に吸着し、ACFs のスピン状態に不均一空間分布が生じると考えられる。この状態でマイクロ波によるスピン等の飽和が起こると、共鳴中心のシグナル強度が減少し、スピン状態の不均一幅によりシグナルの裾が広がると考えられ、その結果マイクロ波強度に依存して線幅が増大したことが示唆された。なお Na·BF₄ 溶液中の ACFs では、このような線幅の増大は見られなかった。これは BF₄⁻, Na⁺ のイオン径 (約 4.5 Å, 約 1 Å) が ACFs の細孔径よりも十分に小さく、細孔内に容易に侵入するため、イオンの吸着が均一になったためであると考えられる。

[1] M. Fujita et. al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996)

[2] H. Sato et. al., *Solid State Commun.* **125**, 641 (2003)