



軟 X 線吸収分光を用いた光/熱誘起スピントロニクスオーバー錯体の局所電子状態観測

AichiSR

山神 光平^{1,2}, 所 裕子³, 和達 大樹^{1,4}

1 東京大学 物性研究所, 2 筑波大学 数理物質科学研究科, 3 沖縄科学技術大学院大学

4 兵庫県立大学 物質理学研究科

キーワード : スピントロニクスオーバー, X 線吸収分光, 電荷移動効果

1. 背景と研究目的

遷移金属錯体は水素生成触媒や単分子磁石など次世代デバイスの開発・発展において重要な物性を示す物質群である。本研究で注目するスピントロニクスオーバー(SCO)は外場によって遷移金属イオンのスピン状態が変化する現象を指す。SCOに伴い遷移金属錯体の磁性、色などが大きく変化するため、光磁性メモリや生体センサー素子としての応用が検討され注目を集めている。中でもオクタシアノ Co SCO 錯体 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は八面体配位を持つ Co サイトを有し、熱に加えて 840 nm の光を照射することで SCO を示す稀有な錯体である。赤外分光と磁化率から、昇温過程における Co イオンの価数は W サイトからの電荷移動効果によって 3 価から 2 価へと変化すると示唆しているが、Co イオンの直接観測は行われていない[1]。そこで、本研究は Co L_3 端(2p→3d 吸収)X 線吸収分光(XAS)を用いて、Co イオンの d 電子状態を観測することを目的とした。

2. 実験内容

マルチチャンネルプレートを用いた全蛍光収量法(TFY)による Co L_3 端(入射エネルギー: ~780 eV)XAS 測定をあいちシンクロトン光センターBL7U で行なった。温度変化測定によるシグナル強度の均一性を担保するため、窒化ボロン(BN)を用いてペレット状に成形した試料を超高真空($<10^{-8}$ Pa)において 8 K から 300 K へと昇温しながら XAS の温度変化測定を行なった。

3. 結果および考察

Fig.1 に TFY で用いた Co L_3 端 XAS スペクトルを示す。XAS の終状態において形成される Co 2p 内殻ホールと Co 3d 電子間のクーロン相互作用に起因する多重項構造を観測した。その形状は Co^{2+} 酸化物である CoO と類似しているため、 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中の Co イオンは 2 価だと判明した。これは赤外分光と磁化率から、示唆されている 3 価から 2 価へ変化する振る舞いとは異なる。オクタシアノ Co 錯体は水和物中の水分子の内包量によって物性が大きく変化する[1,2]、そして、測定前後において目視で確認できる程度で試料表面の色が大きく異なっていたため、 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は真空によって無水和物化し、そして X 線照射によって損傷したと考えられる。後者を確認するために、 Co^{2+} の自由イオン(=結晶場分裂が無く 3d 軌道が縮退している)を想定した XAS スペクトル計算と比較した結果[3]、実験スペクトルの形状およびエネルギー位置ともに良い一致を示した。以上から、試料は X 線によって劣化した可能性があり、今後、「水和物の状態における X 線照射による劣化がない本質的なスペクトル」を獲得するため、導電性のグラファイト粉末を用いる、グラフェン膜を行うなどの解決策を検討する。

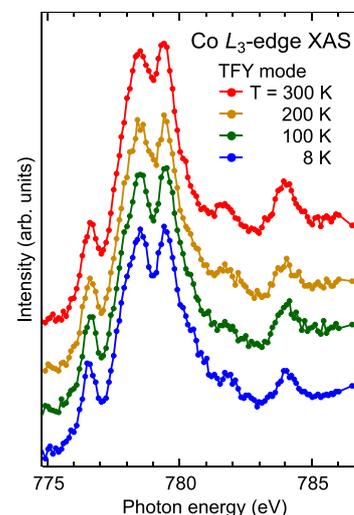


Fig.1 昇温過程で測定した Co L_3 端 XAS スペクトル

4. 参考文献

1. S. Ohkoshi, et al., Chem. Mater., **20**, 3048 (2008).
2. N. Ozaki, et al., New J. Chem., **38**, 1950 (2014).
3. F. M. F. de Groot, Phys. Rev. B, **42**, 5459 (1990).