



量体化分子系の EXAFS 測定

片山尚幸

名古屋大学大学院工学研究科 応用物理学専攻

キーワード：量体化 短距離秩序

1. 背景と研究目的

スピネル型 CuIr_2S_4 は 230 K で金属-絶縁体転移を生じ、低温では $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}^{4+}$ の電荷分離を生じ、 Ir^{4+} 間で二量体分子を周期的に形成する[1]。相転移温度よりもさらに低温の 70 K 以下で高強度の X 線を照射すると、二量体分子が破壊され絶縁体-金属転移を生じることが知られている[2]。申請者らはこれまで、SPring-8 の強度の異なる複数ビームラインでの回折実験を通じてこの X 線照射効果を詳しく調べたところ、この二量体分子が X 線照射に伴って約半分が消失し、半分は結合を維持したまま生き残ることが明らかになった。X 線照射に伴いこうした特徴的な結合切断が生じる原因は不明だが、基本的には $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}^{4+}$ の電荷分離状態が X 線照射に伴って破壊されていくことが背景にあると考えている。X 線照射に伴って現れる電荷状態の変化や局所構造の変化についての知見を得ることを目的として、BL11S2 で EXAFS 測定を行うことを目的とした。実験には、 CuIr_2S_4 だけでなく、類縁物質の CuIr_2Se_4 も用いて Ir L-edge EXAFS 測定を行った。

2. 実験内容

BL11S2 ビームラインにおいて、Ir L-edge の EXAFS 実験を行った。 CuIr_2S_4 、 CuIr_2Se_4 について適量の BN と混合した $\phi 7$ ペレット試料を作成した。これらはいち SR のクライオスタット用に特注したセルに固定した。測定日の前日午後にクライオスタットにセルをセットして冷却を開始し、実験日当日には 50 K, 100 K, 200 K, 300 K の四点を測定した。

3. 結果および考察

EXAFS 実験を行い、XANES 領域のエネルギーを調べた結果、 CuIr_2S_4 、 CuIr_2Se_4 について、エッジの立ち上がりのエネルギーは一致しており、温度変化も見られなかった。このことは、Ir の価数はこれら 2 試料で一致しており、温度変化がないことを示している。 CuIr_2S_4 については、約 220 K に構造相転移があり、この構造相転移の前後で Ir の価数に変化がある可能性も予想していたが、相転移の前後でも明瞭なエッジの立ち上がりエネルギーの変化は見られなかった。相転移の前後で EXAFS 領域のスペクトルには変化が観測されており、今後はこの解析を進める予定である。

4. 参考文献

[1] P. G. Radaelli et al., Nature 416, 155-158 (2002). [2] T. Furubayashi et al., Solid State Commun. 126, 617-621 (2003).