

### VIII-3 強相関物性グループ

教授 守友 浩 平成 17 年 6 月着任

助教 上岡隼人 平成 17 年 12 月着任

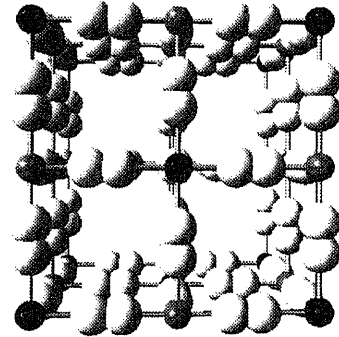
大学院生 M1 中田文也

M1 柴田恭幸

#### 【1】 Co-Fe シアノ架橋金属錯体のフェムト秒時間分解分光[1]

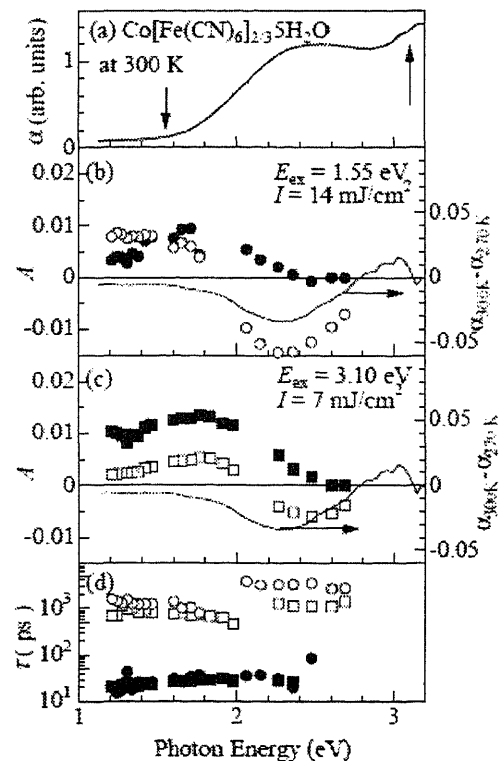
##### (1) 研究背景

プルシアン・ブルー型結晶構造を有するシアノ架橋金属錯体( $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ :  $A=Na, K, Rb, Cs, M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, M'=Fe, Cr, Co, Mn, V$ は遷移金属)では、右図に示すように配列ナノ空間構造を有する。遷移金属(黒丸と灰色丸)がシアノ基(白丸)で架橋され、三次元的なネットワークを組んでいる。この八配位のナノ空間は、部分的にアルカリ金属や水分子に占有されている。特に、アルカリ金属の濃度(x)を変化させることにより、遷移金属の価数制御が可能である。この物質系は顕著な電荷移動相転移や光磁性を示す。例えば、Co-Fe シアノ錯体では、温度の上昇に伴い Fe イオンの電子が Co イオンに移動し、Co イオンが低スピン状態(低温相)から高スピン状態(高温相)へと一次の構造相転移を起こす。また、低温で光励起を行うと強磁性が誘起される。



##### (2) Co-Fe シアノ架橋金属錯体のフェムト秒時間分解分光

実験に用いた Co-Fe シアノ架橋金属錯体  $Co[Fe(CN)_6]_{2/3} \cdot 5H_2O$  の電子配置は  $Co^{II}-Fe^{III}$  であり、最低温度まで電荷移動相転移を示さない。右図に、(a)線形吸収スペクトル、(b)1.55eV 励起時の差分吸収スペクトル各成分、(c)3.10eV 励起時の差分吸収スペクトル各成分、(d)各成分の寿命を示す。光誘起信号は、早い成分(黒丸)と遅い成分(白丸)に分離できる。早い成分の寿命は、数十 ps であり格子緩和を伴わない Franck-Condon 状態に由来すると考えられる。他方、遅い成分の寿命は数ナノ秒であり、格子緩和を伴った電荷移動ペア ( $Co^{III}-Fe^{II}$ ) に由来すると考えられる。遅い成分の 2eV 以下誘導吸収は、光生成された  $Co^{III}$  のスピン状態が高スピン状態(または、中間スピン状態)であることを示唆する。また、



2.4eV に位置する電荷移動吸収帯を励起すると、電荷移動ペアの形成効率が增大することが分かる。

さらに、遅い成分の寿命を温度および励起光強度の関数として詳細に調べた。その結果、10K において励起光強度とともに寿命が増大することを見出した。この寿命増大現象は、光励起により新たな秩序相が形成されようとしていることを示唆している。

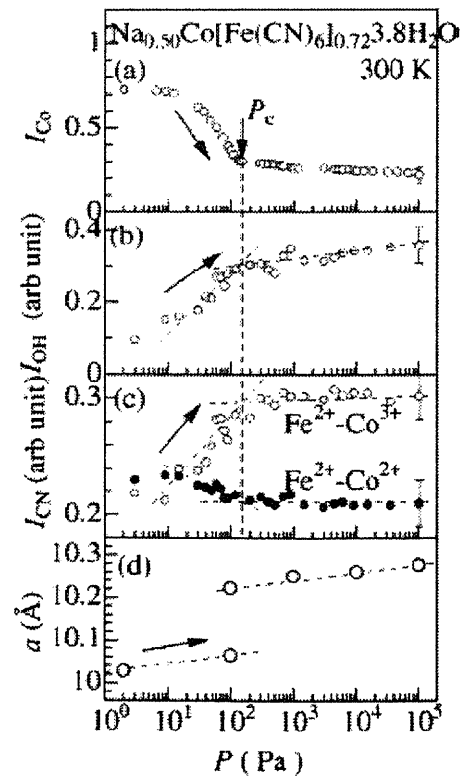
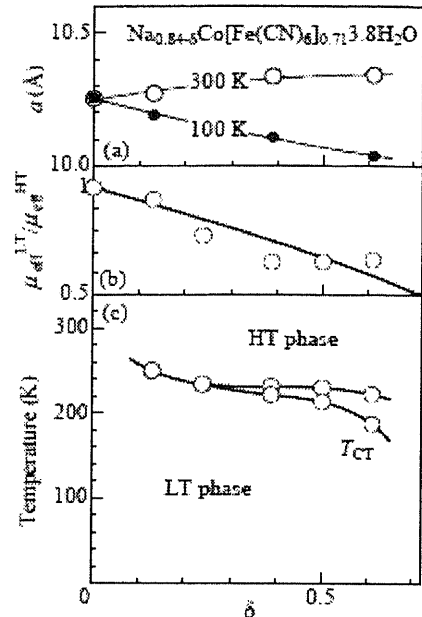
## 【2】 シアノ架橋金属錯体の価数制御と物性相図 [2]

Co-Fe シアノ架橋金属錯体 ( $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ) のナノ空間は、部分的にアルカリ金属や水分子に占有されている。我々は、ITO 基盤上に電解析出法で薄膜を作成し、それを酸化処理することにより価数制御を行った。さらに、製膜条件を最適化することにより<111>配向膜の作成に成功した。[特許 4] 酸化処理により、Na 濃度(x)だけが変化し、他の組成(y,z)は変化しなかった。

このように作成された  $\text{Na}_{0.86-\delta}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71}3.8\text{H}_2\text{O}$  の室温での電子配置は  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  である。右図は、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$  を基準としたホール濃度( $\delta$ )の関数として、(a) 格子定数、(b)有効磁気モーメントの比、(c)電荷整列温度をプロットしたものである。温度低下に伴い、電子配置が  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  (高温相)から  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  (低温相)へと変化する。有効磁気モーメントの比は、この価数モデル(bの実線)で定量的に再現できる。電荷整列温度自体は  $\delta$  にほとんど依存しないことがわかる。しかしながら、 $\delta$  の増加に伴い、電荷整列相転移の性質が二次転移から一次転移へと変化した。また、 $\delta$  の増加に伴い、電荷整列相転移における格子定数のとびも大きくなる。このように、価数制御によりシアノ架橋金属錯体の物性制御に成功した。

## 【3】 シアノ架橋金属錯体の減圧効果と相制御 [3]

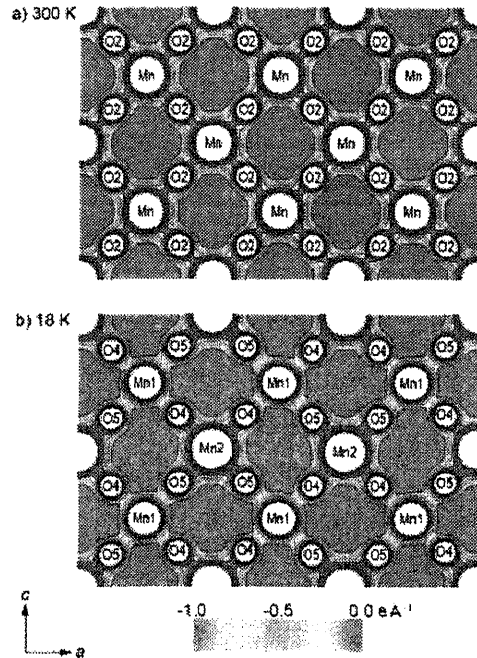
実験に用いた Co-Fe シアノ架橋金属錯体  $\text{Na}_{0.50}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.72}3.8\text{H}_2\text{O}$  の室温での電子配置は  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$  である。右図に、(a) $\text{Co}^{2+}$  吸収のスペクトル強度、(b)OH 伸縮振動のスペクトル強度、(c)CN 伸縮振動のスペクトル強度、(d)格子定数の圧力依存性を示す。圧力の増加に伴い、格子定数が 10.0Å から 10.2Å へと不連続に変化し、減圧誘起構造相転移がおこることが分かる。この相転移が起



る圧力近傍において、 $\text{Co}^{2+}$  吸収のスペクトル強度や OH 伸縮振動のスペクトル強度が急激に変化する。こうした減圧誘起構造相転移は、非常に簡便な圧力定点に利用できる。[特許 3]

**【4】電荷整列・電荷移動相転移の可視化**  
[4,12]

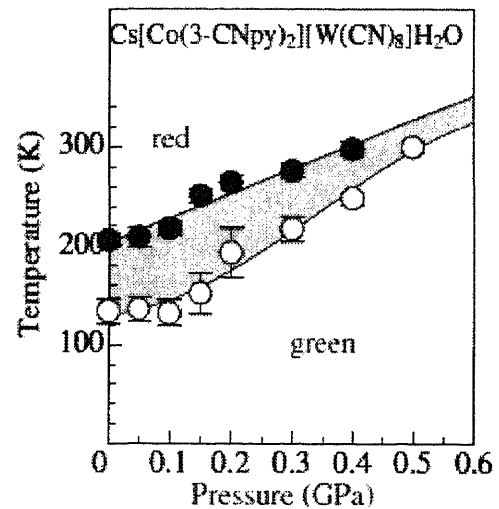
島根大学の田中らが開発した「MEM 電子分布から静電ポテンシャルを計算する方法」を強相関物質であるマンガン酸化物  $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  およびシアノ架橋金属錯体  $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  に適用した。右図に、巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物  $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  の(a)金属相と(b)電荷整列相の静電ポテンシャルを示す。電荷整列相では、電荷整列による Mn1 サイトと Mn2 サイトの静電ポテンシャルが大きく異なることがわかる。このように、静電ポテンシャルは強相関電子系の研究に大きな力を発揮することが明らかとなった。この研究成果は新聞報道されている。



**【5】シアノ架橋金属錯体の温度圧力相図** [5]

シアノ架橋金属錯体の一種である  $\text{Cs}[\text{Co}(\text{3-CNpy})_2][\text{W}(\text{CN})_8]\text{H}_2\text{O}$  は、二次元的な Co-W のネットワークを形成している。この物質は温度低下に伴い顕著な電荷移動相転移を示し、試料の色が赤から青に変化する。

我々は、圧力下磁化率測定により、この物質の温度圧力相図を決定(右図)した。この物質の電荷移動相転移温度の圧力係数は  $250\text{K/GPa}$  ときわめて高い。さらに、温度低下および圧力印加に伴う構造変化を詳細に調べることにより、この巨大圧力係数の起源を明らかにした。また、温度効果を体積効果をエントロピー効果に分離し、その割合を実験的に決定した。



**【6】SPring-8 における CREST プロジェクト** [8,9,15,16]

(1) 本研究グループの役割

本研究グループは、チームリーダーとして CREST プロジェクト(「反応現象の X 線ピンポ

「イント構造計測」:代表 高田昌樹 (H16.10 - H21.9)に参加している。プロジェクト全体の詳細は、<http://pinpoint.spring8.or.jp/CREST/> を参照して頂きたい。このプロジェクトは、5つの研究チームより構成されている。

- ・ 高田チーム: X線ピンポイント構造計測装置の構築とその実用デバイスへの応用
- ・ 木村チーム: X線マイクロビームの発生と高精度回折系の開発
- ・ 田中チーム: フェムト秒パルスの発生と同期技術の開発
- ・ 守友チーム: 極限環境下での計測技術の開発と本装置の有用性の実証
- ・ 鳥海チーム: 微小空間での計測技術の開発と本装置の有用性の実証

守友チームの役割は、時間分解構造解析装置の装置開発とその有用性の実証である。これまでの期間で装置開発は、ほぼ終了した。今後は、時間分解構造解析といった実験手法を光誘起相転移や巨大光応答に適用し、その有用性を実証してゆく。

## 【7】XFEL 利用推進に向けた委託研究

### (1) 本研究グループの役割

本研究グループは、文部科学省からXFEL利用推進課題(「フェムト秒時間分解顕微鏡の構築とMEM電子分布解析の高度化」:代表 守友 浩、H18.9-H21.3)の委託研究を推進している。この研究では、試料を時間・空間領域で分光学的に監視するフェムト秒時間分解顕微鏡の開発、及び、MEM電子分布解析の高度化技術の開発を、独立行政法人理化学研究所と共同で実施する。筑波大学では、フェムト秒時間分解顕微鏡試作機の開発と性能評価に関わる研究開発を実施する。

### (2) 本年度の経過

#### a) 画像部の開発

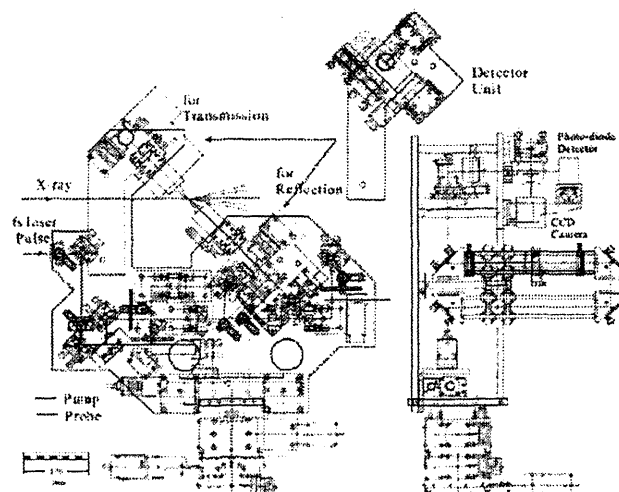
フェムト秒時間分解顕微鏡の画像部の開発に取り組み、Lock-in 方式とA/D 変換器方式の性能比較を行った。その結果、A/D 変換器方式が、以下の点で優れていることが分かった。

- ・ 信号の絶対値測定が容易である
- ・ 積算回数を増やすことにより、任意の精度のデータ取得が可能である
- ・ Channel 当りの単価が安く、channel 数の拡大が容易
- ・ A/D 変換機を擬似 boxcar と使用することにより、S/N を向上できる

そこで、A/D 変換器を用いた擬似 boxcar 方式での 72ch チャンネルデータ取り込みシステムを構築した。

#### b) 鏡筒部の開発

昨年度開発した光源部を利用して、鏡筒試作機の性能評



価を行った。10倍の対物レンズ(作動距離30.5mm)を使用することにより、励起光を $24\mu\text{m}$ まで絞り込むことができた。また、顕微鏡の空間分解能は $4\mu\text{m}$ であった。これらは計画仕様を満たしている。この性能評価に基づき、小型・軽量の鏡筒部を検討した。独立行政法人理化学研究所グループの空間・時間制御技術と組み合わせるためには、小型化は60cm四方以下、軽量化14kg以下である必要がある。小型軽量鏡筒部の図面を作成し、必要部品をリストアップした。

#### c) 性能評価物質の合成

フェムト秒時間分解顕微鏡の性能評価には、光応答性の高いシアノ架橋金属錯体が適していると考えられる。そこで、光応答の実験に不可欠なシアノ架橋金属錯体薄膜を電解析出法で作成した。特に、作成条件を最適化することにより、111配向膜が得られることを見出した。さらに、作成された薄膜を酸化する事により、膜の化学組成を変えることなくカチオンの量を制御できることを見出した。価数制御されたシアノ錯体膜の基礎物性を測定し、電子相図を完成した。

#### d) プロジェクトの総合的推進

平成19年度は、9月22日、10月30日、1月26日の計三回、メンバーを招集してプロジェクトの運営に関する打ち合わせを行った。また、国立大学法人筑波大学で開発している小型軽量鏡筒部と独立行政法人理化学研究所で開発している空間・時間制御技術との融合のため、現地での打ち合わせを重ねた。他方、時間分解顕微鏡の検証実験として、フェムト秒レーザーが設置してある高輝度光科学研究センターBL19LXUビームラインにおいてSiまたはGeを用いた実験を立案した。そして、この課題をプロジェクトの重要課題と位置づけ、他の課題に優先して遂行することとした。

### 【8】 プレ戦略イニシャティブに関する活動

平成19年度のプレ戦略イニシャティブとして、学際物質科学研究拠点(代表:大塚洋一)の提案が、学際光科学研究拠点(代表:守友浩)と革新的ハイブリッド分子創生教育研究(代表:寺西利治)との融合を条件に、採択された。学際光科学研究拠点では、拠点形成に向けた活動の一環として、第一回レーザー安全講習会(平成20年3月4日:総合研究棟B棟0110号室)、および、第一回「光と物質」研究会(平成19年11月10日:総合研究棟B棟0108号室)、第二回「光と物質」研究会(平成20年3月3日:総合研究棟B棟0108号室)を開催した。

「光と物質」研究会の趣旨は、「先端光科学とナノサイエンスとの融合」をテーマに分野を超えた研究者が議論と交流を深め、学際的な新しい研究分野を切り開ききっかけとなることである。講演者のバックグラウンドは、物性物理、化学、工学、生物ときわめて広く、この意味で独特な研究会となっている。一回目の研究会は、学際光科学研究拠点のメンバーを中心に行った。ここでは、学際光科学研究拠点が目指すべき方向性、といった将来に向けての議論を行った。二回目の研究会は、講演者を筑波大学と周辺の研究所に広げた。

#### <論文>

1. H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kosaka, S. Ohkoshi, Dynamics of charge-transfer pairs in the cyano-bridged  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  transition-metal compound, Phys. Rev. B, 77, 180301

- (2008).
2. F. Nakada, H. Kamioka, Y. Moritomo and J. E. Kim, Electronic phase diagram of valence-controlled Co – Fe cyanide, submitted
  3. Y. Moritomo, F. Nakada, H. Kamioka, J. E. Kim, M. Takata, Desorption-Induced First-Order Phase Transition in a Cyano-Bridged Compound, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 141197 (2008).
  4. K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, H. Tanaka and N. Hamada, Visualization of charge ordering in a half-doped manganite by an electrostatic potential analysis, *Phys. Rev. B*, 77 (2008) 081101(R).
  5. J. E. Kim, Y. Ohishi, Y. Moritomo, K. Kato, M. Takata and S. Ohkoshi, Pressure-temperature phase diagram for charge-transfer transition in  $\text{Cs}[\text{Co}(\text{3-cyanopyridine})_2][\text{W}(\text{CN})_8]\text{H}_2\text{O}$ , *Phys. Rev. B* 77, 012101 (2008).
  6. H. Tokoro, T. Motosuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E. d. Loutete, K. Boukheddaden and S. Ohkoshi, Visible-light-induced reversible photomagnetism in rubidium manganese hexacyanoferrate, *Chem. Mater.*, 20, 423-428 (2008).
  7. K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, A. Aiba, M. Uramoto, Y. Morimoto, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, Diffusion and reactions of interstitial oxygen species in amorphous  $\text{SiO}_2$ , *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 224-232 (2008).
  8. Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. E. Kim, H. Murayama, Y. Tanaka, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, T. Ohshima and M. Takata, Time-Resolved Investigation of Nanosecond Crystal Growth in Rapid-Phase-Change Materials: Correlation with the Recording Speed of Digital Versatile Disc Media, *Applied Physics Express*, 1 (2008) 045001.
  9. Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. E. Kim, H. Murayama, S. Kimura, H. Kamioka, Y. Moritomo, K. Toriumi, T. Ohshima, H. Tanaka, Y. Tanaka, K. Kato, T. Ishikawa and M. Takata, Ultra-high-precision time control system over any long time delay for laser pump and synchrotron x-ray probe experiment, *Review of Scientific Instruments*, 79, 045107 (2008).
  10. Y. Moritomo, F. Nakada, H. Kamioka, T. Hozumi and S. Ohkoshi, Role of the intermediate state in the photoinduced process of Co-Fe cyanide, *Phys. Rev. B* 75, 214110 (2007)
  11. K. Kato, M. Takata, Y. Moritomo, A. Nakamoto and N. Kojima, On-off optical switching of the magnetic and structural properties in a spin-crossover complex., *Appl. Phys. Lett.* 90, 201902 (2007).
  12. K. Kato, Y. Moritomo, H. Takata, H. Tokoro, S. Ohkoshi and M. Takata, Extended charge-transfer state of  $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, 76, 123602 (2007).
  13. J. E. Kim, Y. Ohishi, Y. Moritomo, K. Kato, M. Takata and S. Ohkoshi, Charge-transfer transition in two-dimensional  $\text{Cs}[\text{Co}(\text{3-cyanopyridine})_2][\text{W}(\text{CN})_8]\text{H}_2\text{O}$  as investigated by angle-resolved x-ray diffraction, *Phys. Rev. B* 76, 014106 (2007).

14. H. Kamioka, T. Yamaguchi, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, Structural and photo-induced properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ : A red phosphor for white light generation by blue ray excitation, *J. Lumi.* 122-123, 339-341 (2007)
15. S. Kimura, Y. Moritomo, Y. Tanaka, H. Tanaka, K. Toriumi, K. Kato, N. Yasuda, Y. Fukuyama, J. Kim, H. Murayama and M. Takata, X-ray Pinpoint Structural Measurement for Nanomaterials and Devices at BL40XU of the SPring-8,, AIP Conference Proceedings, 879 (2007) 1238-1241
16. S. Kimura, Y. Moritomo, Y. Tanaka, H. Tanaka, K. Toriumi, K. Kato, N. Yasuda, Y. Fukuyama, J. Kim, H. Murayama and M. Takata, X-ray pinpoint structural measurement for nanomaterials and devices at BL40XU of the Spring-8, Synchrotron Radiation Instrumentation: Ninth International Conference, 1238 (2007).
17. M.-W. Kim, H. J. Lee, B. J. Yang, K. H. Kim, Y. Moritomo, Jaejun Yu, and T. W. Noh, Enhanced Charge Gap in the Bilayer Manganite  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  near  $x=0.4$ , *Phys. Rev. Lett.* 98, 187201 (2007).

<著書>

<学位論文>

<講演>

1. (invited) Y. Moritomo, Photo-induced effect on some magnetic materials, 3<sup>rd</sup> Indo-Japan Conference on ferroics and multiferroics@koltaka, india, 2008/2/4-6
2. (invited) Y. Moritomo, Time-resolved spectroscopy of cyano-bridged compound, PDSTM2008@Bordeaux, France, 2008/1/15-17
3. (invited) 守友 浩「反射率同時測定による光誘起現象の構造物性研究」構造物性研究会@SPring-8, 2007/10/29
4. (invited) 守友 浩「シアノ架橋金属錯体の温度圧力相図と構造スケーリング」ISSP 短期研究会「圧力をパラメーターとして低温物性研究の今後の展望」、2007/10/11-12
5. (invited) 守友 浩「シアノ錯体の超高速分光」学術創生研究会@仙台、2008/3/14-16
6. Hayato Kamioka, Yutaka Moritomo, Wataru Kosaka, Shin-ichi Ohkoshi, Time-resolved spectroscopy of Fe-Co nano particle, ISIMS-2008@Tsukuba, 2008/3/13-14
7. Hayato Kamioka, Yutaka Moritomo, Wataru Kosaka, Shinichi Ohokoshi, Dynamics of the charge-transfer excitation in a cyano-bridged metal system, PDSTM2008@Bordeaux, France, 2008/1/15-17 (ポスター)
8. 上岡隼人、中田文也、守友浩、高坂亘、大越慎一「フェムト秒過渡吸収分光法を用いた Co-Fe シアノ錯体における電荷移動初期過程の観測」2008 年日本物理学会 年次大会@大阪、2008/3/23-26

9. 中田文也、上岡隼人、金廷恩、守友浩、「価数制御された Co-Fe シアノ錯体の電子相図」2008 年日本物理学会年次大会@大阪、2008/3/23-26
10. 福山祥光、安田伸広、金廷恩、村山美乃、田中義人、木村滋、守友浩、鳥海幸四郎、大島隆、上岡隼人、田中均、松永利之、児島理恵、山田昇、加藤健一、小原真司、高田昌樹「ピンポイント構造計測による DVD 記録材料の時分割構造評価」2007 年日本物理学会年次大会@北海道、2007/9/21-24
11. 福山祥光、安田伸広、金廷恩、村山美乃、田中義人、木村滋、守友浩、鳥海幸四郎、大島隆、上岡隼人、田中均、松永利之、児島理恵、山田昇、加藤健一、小原真司、高田昌樹「X 線ピンポイント構造計測による DVD 記録材料の結晶-アモルファス相変化の直接観察」2007 年日本物理学会年次大会@北海道、2007/9/21-24
12. 福山祥光、安田伸広、金廷恩、村山美乃、田中義人、木村滋、守友浩、鳥海幸四郎、大島隆、上岡隼人、田中均、松永利之、児島理恵、山田昇、加藤健一、小原真司、高田昌樹「時間分解 X 線回折装置を用いたピンポイント構造計測」2007 年日本物理学会年次大会@北海道、2007/9/21-24 (ポスター)
13. 金廷恩、大石泰生、守友 浩、大越慎一、高田昌樹「Co-W シアノ錯体の温度-圧力相図と構造との相関」2007 年日本物理学会年次大会@北海道、2007/9/21-24
14. 中田文也、上岡隼人、金廷恩、守友浩「Co-Fe シアノ錯体の光学スペクトルの組成依存性」2007 年日本物理学会年次大会@北海道、2007/9/21-24
15. 上岡隼人、守友浩「磁気相転移の時間・空間発展過程を一括取得するための多チャンネル測定系の開発」2007 年日本物理学会年次大会@北海道、2007/9/21-24 (ポスター)

#### <受賞>

#### <特許>

1. 守友 浩、中田文也「シアノ架橋金属錯体作成方法およびシアノ架橋金属錯体作成装置」特願 2007-216249、筑波大学、2007/8/31
2. 守友 浩、金 廷恩、加藤健一、高田昌樹「微細物性加工方法および微細物性加工装置」特願 2007-191255、高輝度光科学研究センター、2007/7/31
3. 守友 浩、中田文也「圧力素子および圧力測定方法」特願 2007-284858、筑波大学、2007/11/1
4. 守友 浩、川本徹、田中寿「シアノ架橋金属錯体抵抗素子および抵抗制御方法」特願 2007-336449、産業技術総合研究所、2008/12/27

#### <その他>



