

VIII-3 強相関物性グループ

教授 守友 浩 平成 17 年 6 月着任
 助手 上岡隼人 平成 17 年 12 月着任
 大学院生 高橋佳宏 M1

【1】 シアノ架橋金属錯体の光誘起相転移の研究

(1) 研究背景

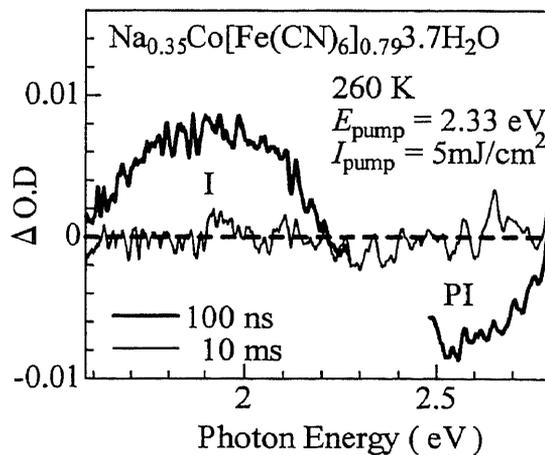
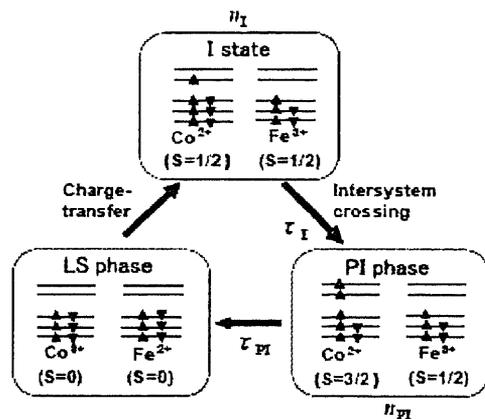
シアノ架橋金属錯体(CBMC)は、遷移金属がシアノ基(CN)でネットワークを組む化合物である。中でも、シアノ鉄[Fe(CN)₆]を含む化合物は、六配位を反映して三次元的な遷移金属—シアノ基ネットワークを形成する。この物質系は顕著な電荷移動相転移や光磁性を示す。例えば、Co-Fe シアノ錯体では、温度の上昇に伴い Fe イオンの電子が Co イオンに移動し、Co イオンが低スピン状態(低温相)から高スピン状態(高温相)へと一次の構造相転移を起こす。また、低温で光励起を行うと強磁性が誘起される。我々は、この磁性変化と構造との関係を明らかにするために、放射光 X 線を用いて光励起と構造との関係を系統的に調べ、光励起により高温相様の構造が実現することを見出した。現在は、光励起により構造相転移が誘起されるプロセスを明らかにするために、時間分解分光実験を行っている。

(2) Co-Fe シアノ錯体の電子配置と光励起状態

Co-Fe シアノ錯体の低スピン相 (LS phase) と高スピン相 (光誘起相:PI phase) における電子配置を右図に示す。光誘起相では、(1) 電子が Co サイトに移動し、(2) Co のスピンの高スピン状態になる。他方、電荷移動励起により到達できる光励起状態では、Co のスピンは低スピン状態のままである。この状態を中間状態 (I state) と呼ぶことにする。こうした考察より、光誘起相転移のプロセスは、

- (1) 光励起により電子が Co サイトに移動
- (2) 項間交差緩和により光誘起相が生成の二段階であると考えられる。

右図は、Co-Fe シアノ錯体の時間分解吸収スペクトルである。100ns のデータ(太線)では、1.8eV 付近 (I 吸収帯) と 2.5eV 付近 (PI 吸収帯) に信号が観測される。PI 吸収帯は、温度誘起された高スピン相でも観測されるので、光誘起相からの信号と帰属できる。他方、I 吸収帯は、高スピン相にも低スピン相にも対応する吸収帯がない。そこで、我々は、I 吸収帯を中間状態からの信号と考えた。観測された吸収帯は、低スピン状態の Co の d-d 遷移と帰属できる。I 吸収帯の寿命は 300ns 程度で、顕著な温度依存性を示さなかった。この寿命は、項間交差緩和に要する時間に対応する。

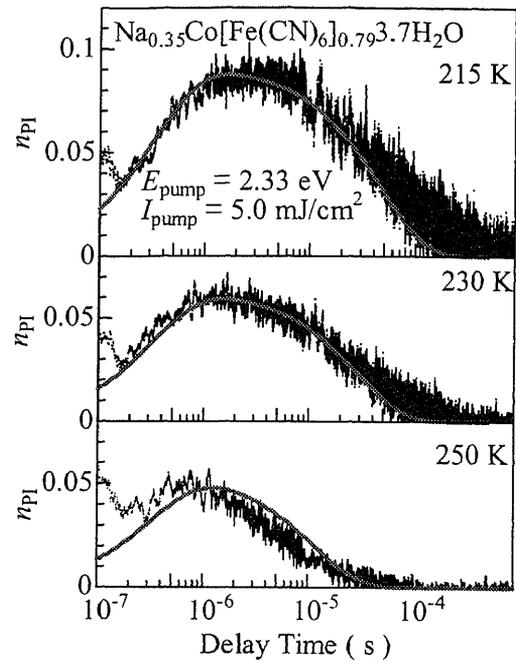


(3) 中間状態から光誘起相への緩和

右図は、光誘起相に対応する信号強度の時間発展である。いずれの温度でも、光誘起相は励起直後ゆるやかに増加し、やがて、減少する。こうした特長的な振る舞いは、低スピン相(基底状態)、中間状態、光誘起相の三準位を考慮することで説明できる。すなわち、励起直後の増加は中間状態から光誘起相への緩和に対応し、その後の現象は光誘起相から基底状態への緩和に対応する。図中の太線は、三準位モデル:

$$n_{PI}(t) = A \left\{ \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PI}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_I}\right) \right\},$$

による解析結果である。 τ_{PI} と τ_I は、光誘起相と中間状態の寿命である。中間状態の寿命は独立の実験で評価した値を使用している。実験結果とモデルとの一致は非常に良い。



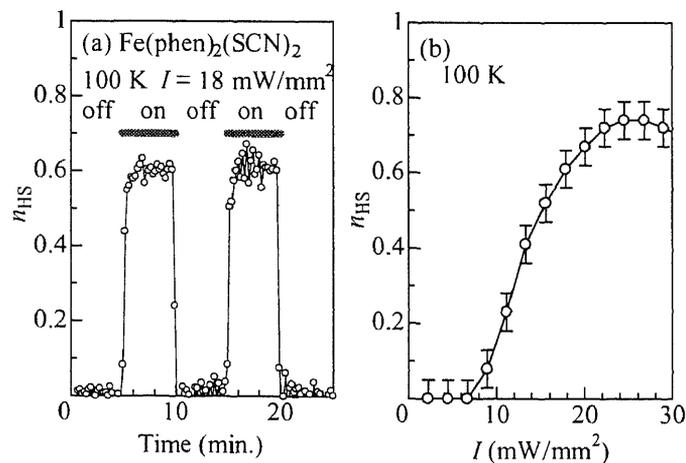
[2] スピנקロスオーバー錯体の光スイッチ

(1) 研究背景

スピנקロスオーバー錯体は、六配位された鉄錯体から構成される分子性結晶である。低温では各鉄イオンは低スピン状態をとっているが、温度の上昇にともない鉄イオンは高スピン状態へと変化する。前者を低温相(低スピン相)、後者を高温相(高スピン相)と呼ぶ。低スピン状態の鉄イオンは、また、緑色の光を弱く吸収し、項間交差緩和を通じて高スピン状態へと変化する。この光で作られた高スピン状態は、時間とともに低スピン状態へと熱緩和する。我々は、光励起下のスピנקロスオーバー錯体では、高スピン状態への光励起と低スピン状態への熱緩和が釣合った非平衡な定常状態が実現され、さらに、この非平衡場状態が相転移(動的相転移)を起こすことを見出した。

(2) 新しいタイプの光スイッチ

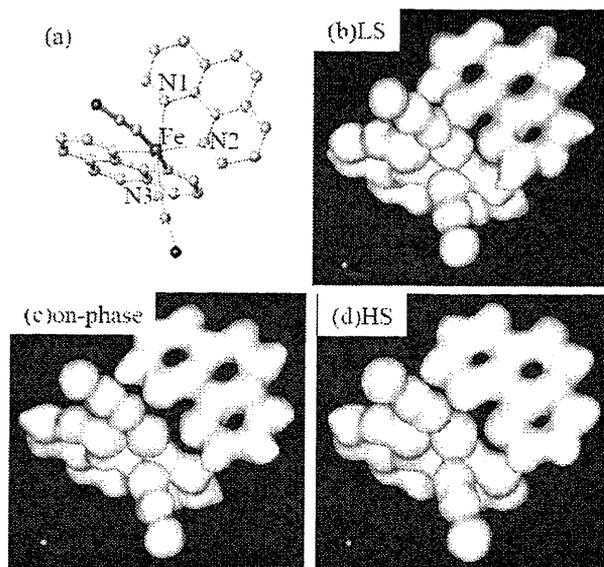
これまでの光スイッチでは、A状態からB状態へ変化させる場合と、B状態からA状態へ変化させる場合とで、違った光励起を行う必要があった。しかしながら、上記の動的相転移を利用すれば、on状態(光が当たった状態)とoff状態(光を切った状態)の間を、一種類の光で行き来させることが可能である。右図(a)に、スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ 光励起のon/offに伴う、高スピン濃度(n_{HS})の時間変化を示す。on状態では、高スピン濃度が60%になっていることが分かる。右図(b)は、励起光の強度と高スピン濃度との関係である。本現象が協力現象であることを反映し



て、明確な閾値が確認できる。

(3) On/off 状態での精密構造解析

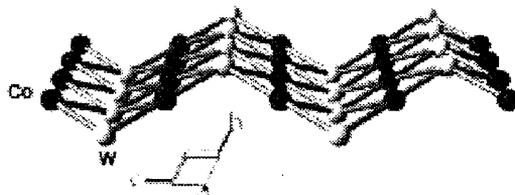
右図は、スピントロニック錯体 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ の等電子密度面 (0.45e^{-3}) を示したものである。(b)は off 状態 (LS phase)、(c)は on 状態 (on-phase)、そして、(d)熱的に誘起した高スピン相 (HS phase)である。on-phase と HS phase における鉄周りの電子密度分布を比較すると、on-phase のほうが電子が局在していることが分かる。これは、主に、鉄原子の熱振動に由来するものである。つまり、HS phase では、熱振動のために鉄原子自体がゆらいているのである。[逆に、光で作った on-phase は冷たいままである。]さらに、 FeN_6 八面体の相対体積から高スピン濃度を評価した。HS phase の高スピン濃度を 1 と仮定すると、on-phase の高スピン濃度は 0.88 である。この結果は、先の実験結果と矛盾しない。



【3】 二次元シアノタングステン錯体の光誘起相転移の研究

(1) 研究背景

シアノ架橋金属錯体には多くの関連物質がある。例えば、シアノタングステン $[\text{W}(\text{CN})_6]$ を含む化合物は、八配位を反映してシアノ鉄 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む化合物と異なるネットワークを形成する。例えば、Co-W シアノ錯体は、図のような二次元ネットワークを形成する。Fe-Co シアノ錯体同様、この物質も電荷移動相転移や光磁性を示す。我々は、シアノタングステン電荷移動相転移や光磁性の機構を探るために、放射光 X 線を用いた構造研究を開始した。



(2) 高温相と低温相のネットワーク構造

Co-W シアノ錯体では、温度の上昇に伴い W 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。我々は、Rietveld 粉末構造解析法で高温相と低温相の精密構造解析を試みた。その結果、相転移に伴いネットワークに平行な a 軸と c 軸の格子定数だけが伸び、b 軸はほとんど変化しないことが分かった。さらに、W 原子の座標が二次元面から遠ざかる方向にシフトすることが分かった。Co-W 二次元ネットワークに関してまとめると、

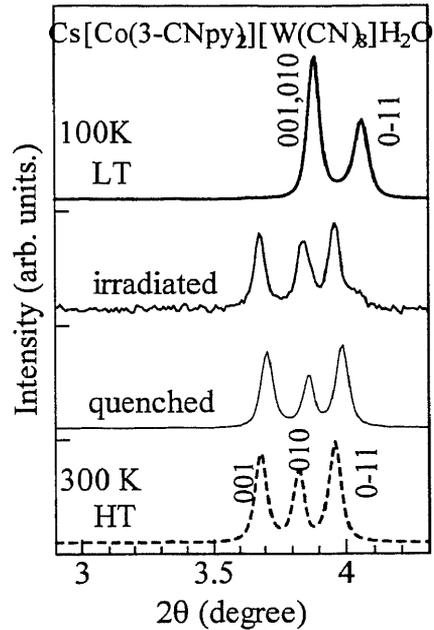
1. Co-W-Co 結合角の変化量は 0.6% 以下。
2. 逆に、Co-W 結合長は 4% 伸びる。

となる。すなわち、Co-W 二次元ネットワークは、形状を変えずに大きくなるのである。結合長の増大は、 Co^{2+} のイオン半径 (0.745Å) が Co^{3+} のイオン半径 (0.545Å) より大きいためである。

(3) 光誘起構造変化

右図は、 $\text{Cs}[\text{Co}(\text{3-CNpy})_2][\text{W}(\text{CN})_8]\text{H}_2\text{O}$ の X 線回折パターンの拡大図である。最下の回折パターンは高温相に対応し、それ以外の三つの実線のパターンは 100K におけるデータである。上から順に、光励起後、急冷却後、徐冷却後に測定したパターンである。徐冷却後の回折パターンでは、この散乱角の範囲に 2 本の反射が観測される。しかしながら、光励起後や急冷却後では 3本の反射が観測され、むしろ高温相のパターンに酷似している。これは、光励起や急冷却により、高温相様の構造が実現することを意味する。実際に、Rietveld 構造解析で格子定数を見積もると、光励起後や急冷却後の相の格子定数は高温相のものに近いことがわかる。光励起による構造変化が光磁性の原因であると考えられる。

光誘起構造変化のプロセスに関しては、以下のように考えている。光励起により W イオンの電子が Co イオンに移動すると、 Co^{2+} の大きなイオン半径のために Co-W 結合長が局所的に増大しなければならない。おそらく、W 電子が二次元面から遠ざかる方向にシフトし、この条件を満たすと考えられる。こうした局所歪は Co^{2+} 状態を安定化する。 Co^{2+} サイトの濃度が閾値を越えると、構造相転移が誘起される。



【4】 SPring-8 における CREST プロジェクト

(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。

(2) シアノ架橋金属錯体のフェムト秒分光

SPring-8 に立ち上げた off-line 光学系を利用して、Co-Fe シアノ錯体のフェムト秒時間分解分光実験を行った。フェムト秒パルス励起では、ナノ秒パルス励起と比較して、中間状態の生成効率が 1%以下であることが分かった。この現象は興味深く、筑波大学の装置を用いた系統的な研究を計画している。

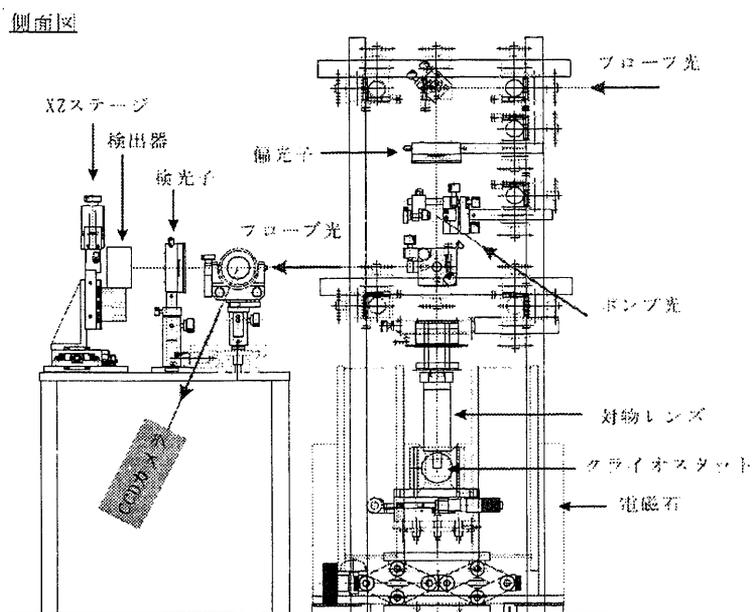
【5】 XFEL 利用推進にむけた委託研究

(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) 時間分解顕微鏡の現状

TMR 試作機を設計し、組み上げた。さらに、LabViewを用いて装置制御プログラムを作成した。既存の繰り返し 80MHz の光源を利用して、試作機の性能を評価した。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。20 倍の対物レンズ(作動距離 20.0mm)を使用すれば、さらなる空間分解能の向上が期待できる。現在はシングルチャンネルの Lock-in 方式で画像を取り込んでおり、一つの画像の取得に 30 分かかっている。多チャンネル検出器を用いた高速データ取り込みを検討している。



【6】 実験室の立ち上げ状況

(1) 試料作成/評価室 (E305)

E305 実験室は、試料作成/評価室として整備している。特に、H19 年度より、物理学実験Ⅲ「X線回折」の実験を 1F204 実験室で行うことになり、実験室全体を研究グループで使用できるようになった。また、空調機を新調した。現有の主だった装置を列挙する。

- ・ 全自動 X 線回折装置(RINT2100)
- ・ TG/DTA 熱分析装置
- ・ 電気化学装置
- ・ 各種焼成炉
- ・ 浮遊帯域溶融炉(H18 年度導入)

次年度は、卓上電子顕微鏡の導入を検討している。

(2) 相制御/創成室 (E104)

E104 実験室は、相制御/創成室として整備している。アスベスト除去工事を終えて、順調に稼働している。現有の主だった装置を列挙する。

- ・ 物性測定装置(PPMS)

- ・ 磁化測定装置(SQUID)
- ・ 汎用電気抵抗測定系
- ・ 各種圧力セル
- ・ 赤外顕微鏡
- ・ 顕微ラマン分光システム
- ・ 近赤—可視反射光学系
- ・ ナノ秒時間分解分光系
- ・ フェムト秒レーザーシステム
- ・ 時間分解顕微鏡

<論文>

1. K. Kato, M. Takata, Y. Moritomo, A. Nakamoto and N. Koima, On-off Optical Switching of the Magnetic and Structural Properties in a Spin-Crossover Complex, Appl. Phys. Lett. in press.
2. K. Murakami, T. Yamauchi, A. Nakamura, Y. Moritomo, H. Tanaka and T. Kawai, Electronic Structure and Photo-Induced Effect of LaMnO₃ film, Phys. Rev. B73, 180403(R) (2006) (4 pages).
3. D. Phelan, D. Louca, S. Rosenkranz, S.-H. Lee, Y. Qiu, P. J. Chupas, R. Osborn, H. Zheng, J. F. Mitchell, J. R. D. Copley, J. L. Sarrao, and Y. Moritomo, Nanomagnetic Droplets and Implications to Orbital Ordering in La_{1-x}St_xCoO₃, Phys. Rev. Lett.,96, 027201 (2006) (4 pages)
4. D. Phelan, D. Louca, K. Kamazawa, S.-H. Lee, S. N. Ancona, S. Rosenkranz, Y. Motome, M. F. Hundley, J. F. Mitchell and Y. Moritomo, Spin incommensurability and two phase competition in cobaltites, Phys. Rev. Lett.,96, 235501 (2006) (4 pages).
5. S. Kohara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka, T. Usuki, H. Tanaka, Y. Moritomo, T. Matsumura, N. Yamada, Y. Tanaka, H. Suematsu, M. Takata, Structural basis for the fast phase change of Ge₂Sb₂Te₅: Ring statistics analogy between the crystal and amorphous states, Appl. Phys. Lett. 89, 201910 (2006) (3 pages)
6. T. Coffey, C. H. Mielek, P. Rumber, A. Migliori, D. Kim, K. H. Kim and Y. Moritomo, Rapid contactless thermometry with submilli-Kelvin resolution, Rev. Sci. Instr. 77, 074901 (2006) (4 pages)
7. M. Miyakawa, H. Kamioka, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, Photoluminescence of Au⁻ formed in 12CaO·7Al₂O₃ single crystal by Au⁺-implantation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 250, 368-371 (2006).
8. H. Hiramatsu, H. Kamioka, K. Ueda, H. Ohta, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Opto-electronic properties and light-emitting device application of widegap layered oxychalcogenides: LaCuOCh (Ch = chalcogen) and La₂CdO₂Se₂, phys. stat. sol. (a) 203, 2800-2811 (2006).
9. M. Miyakawa, H. Kamioka, M. Hirano, T. Kamiya, P. V. Sushko, A. L. Shluger, N. Matsunami, H. Hosono, Photoluminescence from Au ion-implanted nanoporous single-crystal 12CaO·7Al₂O₃, Phys. Rev. B 73, 205108 (2006).
10. 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).
11. H. Kamioka, T. Yamaguchi, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, Structural and photo-induced properties of Eu²⁺-doped Ca₂ZnSi₂O₇: A red phosphor for white light generation by blue ray excitation, J. Lumi. 122-123, 339-341 (2007).

12. 守友 浩、加藤健一「放射光粉末 X 線回折による光誘起現象の研究」SPring-8 利用者情報 11,168-172 (2006)
13. 守友 浩「マンガン酸化物の相分離現象と物性」日本中性子学会誌 204-205, (2006)

<著書>

なし

<学位論文>

1. (主査) 過程博士 池田知廣 「Crystal Structures and Electronic Properties of the Triangular lattice System Na_xCoO_2 (三角格子系 Na_xCoO_2 の結晶構造と物性)」

<講演>

1. 守友 浩「シアノ錯体膜の時間分解分光」PIPT 研究会@沼津、3月16日-17日
2. 守友 浩「スピントロニクス錯体の動的相転移」PIPT 研究会@名古屋、11月1日-2日
3. 守友 浩「XFEL 推進のための時間分解顕微鏡の開発」X 線自由電子レーザー利用推進課題シンポジウム@東京、12月15日
4. Y. Moritomo, Dynamical aspect of PIPT in spin crossover complexes and transition metal cyanides, PDSTM2006@Tokyo, 2006/11/1-3 (invited)
5. 守友 浩「電荷移動錯体の光相制御に向けて」、PIPT 研究会@大阪、8月7日-8日
6. 金廷恩、加藤健、高田昌樹・守友浩・大越慎一、「放射光を利用した CoW シアノ錯体の電荷移動相転移の研究」、2007 年日本物理学会春季大会@鹿児島、3月18日-21日
7. 中田文也・守友浩・上岡隼人・竇角敏也・大越慎一「光誘起相転移を起こす Co-Fe シアノ錯体のナノ秒時間分解分光」、2007 年日本物理学会春季大会@鹿児島、3月18日-21日
8. 上岡隼人、中田文也、守友浩、竇角敏也、大越慎一、福山祥光、田中義人、高田昌樹、「光誘起相転移を起こす Co-Fe シアノ膜の超高速分光」、2007 年日本物理学会春季大会@鹿児島、3月18日-21日
9. H. Murayama, N. Yasuda, J. Kim, Y. Fukuyama, S. Kimura, Y. Kuroiwa, K. Kato, Y. Moritomo, Y. Tanaka, K. Toriumi, M. Takata, "Micro-focus X-ray Diffractometry for Time Resolved Structure Analysis -A Development of X-ray Pinpoint Structural Measurement at the SPring-8 (1)", Joint Conference of the Asian Crystallographic Association and the Crystallographic Society of Japan, Tsukuba, Japan, November 23, 2006.
10. 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 vol. 879, 1238-1241 (2007).
11. N. Yasuda, H. Murayama, J. Kim, Y. Fukuyama, Y. Ozawa, K. Kimura, N. Kitayama, S. Yoshida, S. Wada, Y. Tanaka, Y. Moritomo, S. Kimura, Y. Kuroiwa, K. Toriumi, M. Takata, "Sub-micron single crystal structure analysis using micro-focus synchrotron radiation - A development of X-ray pinpoint structure measurement at the SPring-8 (2)", The joint conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA) and the Crystallographic Society of Japan (CrSJ), Tsukuba, Japan, November 22, 2006.

