

課題番号 : 2022B-E06
利用課題名 (日本語) : 光誘起強磁性と強誘電性の光応答性を示す銅-オクタシアノモリブデン錯体薄膜の構造解析
Program Title (English) : Structural analysis for copper-octacyanomolybdenum complex thin film showing photomagnetic and photodielectric properties
利用者名 (日本語) : 池田侑典¹⁾, 大越慎一¹⁾, 辻卓也²⁾, 松村大樹²⁾
Username (English) : Y. Ikeda¹⁾, S. Ohkoshi¹⁾, T. Tsuji²⁾, D. Matsumura²⁾
所属名 (日本語) : 1) 東京大学理学部, 2) 日本原子力研究開発機構
キーワード : XAFS, シアノ錯体, モリブデン, 銅

1. 概要 (Summary)

近年、いくつかの無機材料に見られるような多様な電気磁気物性を示す分子性物質が、その構成元素による環境負荷の少なさや材料の軽さから注目を集めている。その中でも特に、遷移金属イオン間をシアノ基が架橋した構造を持ったシアノ架橋型金属錯体は、新奇な光物性や電気物性を備えうる分子磁性体として、精力的に研究されてきた。このシアノ架橋型金属錯体の一種である銅-オクタシアノモリブデン錯体は、光応答性を有している上に、光誘起強磁性と強誘電性が報告されていることから、本錯体について新たな測定手法によりその構造や電子状態を詳細に決定することは、物性の光制御研究において待望されている光誘起強誘電-強磁性体の発見の糸口になると考えられる。本研究では、X線吸収分光 (X-ray absorption fine structure, XAFS) 法により、銅-オクタシアノモリブデン錯体の銅およびモリブデン元素周りの局所構造や平均価数を精密に決定することを目的とし、それら結果を物性と繋いで解釈することで、最終的にはこの銅-オクタシアノモリブデン錯体を基に光誘起強誘電-強磁性現象を実現することを見据えている。

2. 実験 (目的,方法) (Experimental)

XAFS測定はすべて、大型放射光科施設 (SPring-8) 内量子科学技術研究開発機構専用ビームライン BL14B1にて行なった。XAFS測定システムは日本原子力研究開発機構が管理している装置を用いた。測定試料は $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 薄膜を用いた。薄膜試料はフィルムで密封した後、ヘリウム循環式クライオに据付、室温から 20 K の範囲で試料温度を制御した。XAFSス

ペクトルは Si(111)二結晶分光器によって単色化された X線を用いた。二枚のロジウムコートミラーを用いて高調波をカットした。XAFSスペクトルは蛍光法によって測定した。蛍光 X線の検出には、36素子 Ge半導体検出器を用いた。XAFSスペクトルは Cu K吸収端にて測定した。また、波長 473 nm の CWレーザーを試料に当てることができる配置に設置し、光照射時の XAFSスペクトル観察を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図1に、 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 薄膜に対する、レーザー照射中の Cu K吸収端 XAFSスペクトル変化を示す。測定温度は 20 Kである。レーザー照射前では 8981 eV付近に見られるピークは小さいが、レーザー照射に伴い吸収強度が増大していることが見て取れる。これは、20 Kにてレーザーを照射することにより、Cuの価数が Cu^{2+} から Cu^+ へと変化したこと由来するものと解釈できる。このように、レーザー照射による Cuの価数変化を XAFS測定によって追跡することに成功した。このレーザー励起された Cu^+ 状態は、レーザーを切ってもその状態を維持していることを確認した。温度を上昇させることで、Cuの価数が変化していくことも観測され、温度変化に関する詳細なデータを取得した。XAFS測定は EXAFS領域までのスペクトルを測定しているため、今後局所構造解析を実施する予定である。それにより、レーザー誘起状態の詳細な局所構造や価数の決定を行う予定である。温度変化がもたらす複雑な Cu状態変化についても確固たる構造及び平均価数情報を抽出する予定である。

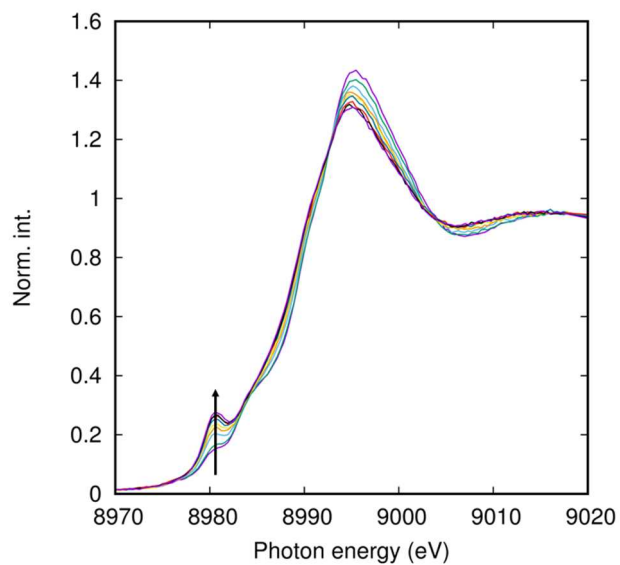


図1. $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 薄膜に対して 20 K でレーザーを照射させた際の Cu K-edge XAFS スペクトル変化。

4. その他・特記事項 (Others)

なし