

課題番号 :2016B-E21
利用課題名 (日本語) :機能材料に含まれる遷移金属元素の内殻吸収および磁気円二色性スペクトル
Program Title (English) :X-ray magnetic circular dichroism spectra of transition metal elements in functional materials
利用者名 (日本語) :木村昭夫¹⁾, 真木祥千子¹⁾, Wang, Xiaoxiao¹⁾, 陳家華¹⁾, 竹田幸治²⁾, 斎藤祐児²⁾
Username (English) :A. Kimura¹⁾, S. Maki¹⁾, X. Wang¹⁾, J. Chen¹⁾, Y. Takeda²⁾, Y. Saitoh²⁾
所属名 (日本語) :1) 広島大学, 2) 日本原子力研究開発機構
Affiliation (English) :1) Hiroshima Univ. 2) JAEA
キーワード :

1. 概要 (Summary)

銅チオスピネル $\text{Cu}_2\text{MTi}_3\text{S}_8$ はスピネル MgAl_2O_4 構造をとる。局所構造として Cu の周りは S が 4 面体配位しており、遷移金属元素 Ti や M の周りは S が 8 面体配位をしている。M=Mn, Co, Ni の場合は、電気抵抗率が金属的な振る舞いをし、比較的大きな負のゼーベック係数を示す結果、650 K で $0.4\text{--}0.6 \text{ mW/K}^2$ の大きな出力因子を示すことが報告された[1]。さらに 2 W/Km 程度の熱伝導を示すことから、無次元性能指数 ZT は $0.16\text{--}0.18$ となることがわかっている。その中でも M=Co が 650 K で一番大きな出力因子を示す。また帯磁率測定からは M=Mn, Fe, Ni に比べ Co の場合、帯磁率は非常に小さく、温度に依存しないことからパウリ常磁性であることが示唆されている。また低スピン状態をとっていることが指摘された[1]。

そこで本研究では、銅チオスピネル $\text{Cu}_2\text{MTi}_3\text{S}_8$ が一番高い出力因子を示す原因を探るべく、Co やその他の遷移金属元素 Cu や Ti の内殻吸収スペクトルやその磁気円二色性から局所的な電子構造を明らかにすることを目的として実験を行なった。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

実験は日本原子力研究開発機構 BL23SU のツインヘリカルアンジュレータビームラインにて磁気円二色性観測装置を用いて行なった。外部磁場は最大 8 テスラを印加した。Co 濃度を変えた一連の試料 $\text{Cu}_2\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_{3-x}\text{S}_8$ について Ti, Co, Cu L_{23} 端の内殻吸収スペクトルをまずはノンストップモードで測定した。その際の測定温度は全ての試料について 100K に設定している。また $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8(x=0)$ を含むいくつか一部の試料について Ti, Co, Cu L_{23} 端に

おける XMCD スペクトルの測定をキッカーモードを用いて行なった。特に $x=0$ の試料については 100K に加え、約 6K での低温測定を行い、スペクトル形状の詳細を得た。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

実験結果について特に $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8(x=0)$ の Co L_{23} および Cu L_{23} 内殻吸収端に明確な XMCD が観測された。特に Co 内殻吸収スペクトルと XMCD スペクトルは CoS_2 [2] で報告されたものと似通っていることがわかった。 CoS_2 は Co^{2+} で低スピン配置をとることが知られていることから $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$ 中の Co も同様に Co^{2+} で低スピン配置をとることが結論される。この結果は、帯磁率測定の結果と矛盾しない。今後、第一原理計算の結果との比較をすすめ、解析をすすめていく。

4. その他・特記事項 (Others)

[1] K. Hashikuni et al., Appl. Phys. Lett. **109**, 182110 (2016).

[2] T. Muro et al., Phys. Rev. B **53**, 7055 (1966).