

(様式第 5 号)

軟 X 線吸収分光を用いた遷移金属化合物の局所 3d 電子状態観測 Revealing local 3d electronic states of transition-metal compounds probed by soft x-ray absorption spectroscopy

山神 光平、武田 崇仁
K. Yamagami, T. Takeda

沖縄科技大、東京大
OIST, Tokyo, Univ.

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究課題は、直線偏光を持つ放射光軟 X 線を用いた吸収分光(XAS)を適用することで、硫化物、錯体、金属薄膜中の遷移金属イオンの 3d 軌道に対する配位子場効果および軌道異方性を検証することを目的とする。特に遷移金属錯体に対しては温度可変測定を行うことで、熱励起スピン転移のミクロな起源を電子状態から明らかにする。

(English)

This research project aims to apply absorption spectroscopy (XAS) with linearly polarized synchrotron soft X-rays to verify ligand field effects and orbital anisotropy for 3d orbitals of transition metal ions in sulfides, complexes, and metal thin films. In particular, for transition metal complexes, we will perform temperature dependent measurements to reveal the microscopic origin of thermally excited spin transitions from the electronic structure.

2. 背景と目的

遷移金属元素はその豊富な 3d 電子数に起因する電荷、スピン、軌道自由度の高さの恩恵によって、磁性が絡む非従来の超伝導、金属絶縁体転移、スピン転移など魅力的な物理現象を示す固体物質が多く創成されている。固体中の 3d 電子状態は配位子の種類やその対称性による"配位子場効果"や配位子を介した"遷移金属イオン間の電荷移動相互作用"によって制御されるため、元素別電子状態の実験的探索は 3d 電子が絡むマクロ物性の理解に対する基礎的情報を提供する。

本研究課題で注目する物質の一つである鉄系錯体 $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ は D_{4h} 対称性の $[\text{FeN}_6]^{10-}$ クラスタを持つ。特筆すべきは、熱によって、Fe 3d 電子の高スピン(HS, $S=1$)-低スピン(LS, $S=0$) スピンクロスオーバー(SCO)を室温付近で示す。この転移温度は、結晶学的考察によって、結晶構造の次元性によって制御されるクラスタ間の協同効果に依存すると解釈されている。しかしながら、SCO 現象で重要なパラメータである Fe 3d 電子の配位子場効果の完全決定は行われていない。特に Fe-N 間の d-p 軌道混成成分を定量的に理解することは SCO を示す物質(例えば、コバルト酸化物 LaCoO_3)の p-d 軌道混成を理解する上で有益である。

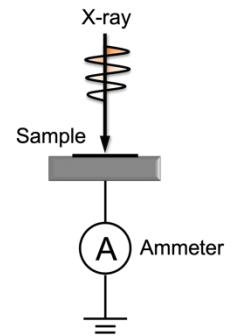
注目する物質その二つ目として、ファンデルワールス(vdW)化合物 MPS_3 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$)を取り上げる。バルク結晶は対称性の低い monoclinic な構造を持つが、 $[\text{MS}_6]^{10-}$ クラスタを介して、遷移金属イオン同士はハニカム格子を結晶面内で組んでいる。M イオン間の交換相互作用によって、反強磁

性秩序構造が互いに異なるワイドギャップ半導体として知られる。その局在的な電子状態が示す豊かな長距離秩序状態は光触媒、巨大な磁氣的異方性、キャリアドープ誘起トポロジカル超伝導の発現予測など物理/化学分野の多岐にわたって、材料応用への期待がされており、近年活発な実験研究が行われている。しかしながら、遷移金属イオンの配位子場効果は未明な点が多く、vdW 化合物における低次元磁気秩序に関する元素選択的探索の取り組みが求められている。

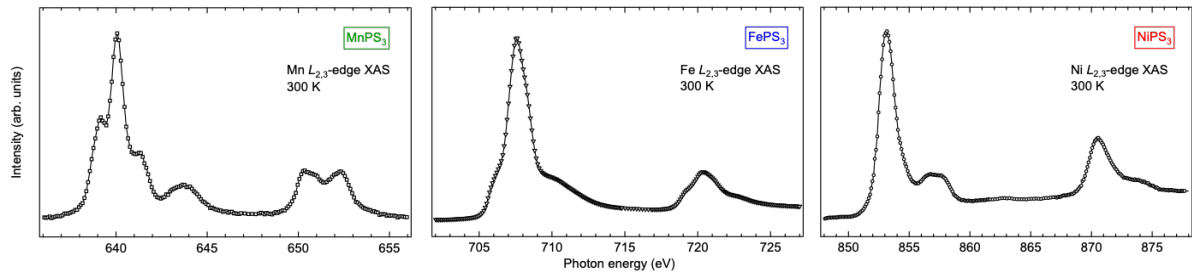
さらに、室温において強磁性金属を示す GaAs 基板に成膜した FeAs 薄膜に注目する。多くの薄膜は、形状磁気異方性が支配的になるため面内に磁化容易軸を持つ。FeAs 薄膜についても面内に容易軸を持つことがわかっているが、XMCD や SQUID の結果から特異な磁化曲線を描くことが確かめられている。この特異性は Fe 3d 軌道の異方性に依っていると予想されるため、軌道異方性の情報が不可欠である。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

実験は軟X線ビームラインBL12にて行った。試料ホルダーに貼り付けた導電性カーボンテープに試料を取り付け、真空槽に搬入した。特に、MPS₃は真空引き直前にスコッチテープで劈開することで清浄表面を獲得した。なお、酸素1s→2p吸収端スペクトルが無視できるほど小さいことから表面酸化がないことを確認している。室温(~300 K)と液体窒素による低温(~125 K)で測定した吸収スペクトルは全電子収量法で獲得した(右図)。特に、鉄系錯体はX線による試料劣化が懸念されるが、X線の光子密度を落とし、X線照射時間と測定場所依存性を調べることで、劣化の影響が少ない吸収スペクトルであることを確認している。

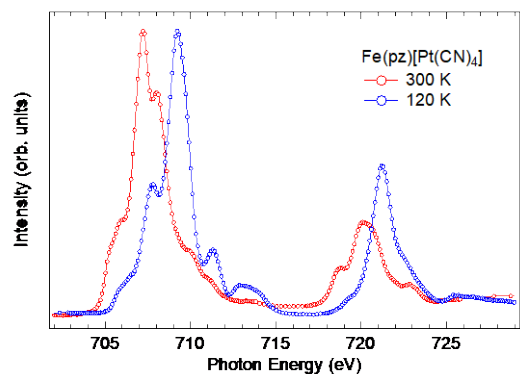


4. 実験結果と考察



上図に MPS₃ (M = Mn, Fe, Ni) に対する Mn, Fe, Ni 2p→3d 吸収スペクトルを示す。複数の特徴的なピークおよび肩構造を持つ M²⁺ を反映するスペクトルを観測した。これは遷移金属イオンの 3d 電子状態は局在性の強い描像で記述できることを示している。S 1s 内殻 XPS スペクトルで観測されている強い共有結合性を示すサテライト構造の結果を合わせることで、遷移金属イオンと最近接の硫黄イオンで構成されるクラスターモデルに対するスペクトル計算が遷移金属イオンの配位子場を効果的に記述できることが期待される。現在、我々は測定している XPS スペクトルと合わせて、各遷移金属イオンに対する配位子場効果の定量的な解析を行なっている。

さらに右図に示した鉄系錯体に対する Fe 2p→3d 吸収スペクトルの温度依存性は明瞭なスペクトル形状の変化を捉えることに成功した。スピン転移温度を跨いでいるため、この温度変化は Fe イオンの高スピンと低スピンに対応する。FePS₃ と異なるスペクトル形状は Fe イオンの対称性に由来する。特徴的なスペクトル構造を持っているため、鉄系錯体に対しても高スピンと低スピンに対応する配位子場効果を定量的に見積もれることが期待できる。現在、こちらもシンプルなクラスター構造に対するスペクトル計算を行なっており、スピン転移に強く関係する 3d 軌道エネルギー準位の数値化を試みている。



5. 今後の課題

鉄系錯体に対して、転移温度を跨ぐ温度に対して、X線照射による劣化が抑えられた吸収スペクトルを観測することに成功した。しかしながら、本物質は温度に対してヒステリシスカーブを描くため、転移温度付近のスペクトル変化を追いかけることは 3d 軌道エネルギー準位の微視的な変化を追跡することを意味し、結晶構造との関係性を明らかにする上で重要である。今後は温調が行える実験環境下で吸収スペクトルの観測を行なっていく。

6. 参考文献

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. H. Yoshino, **K. Yamagami**, H. Wadati, H. Yamagishi, H. Setoyama, S. Shimoda, A. Mishima, B. L. Ouay, R. Ohtani, M. Ohba, "Coordination Geometry Changes in Amorphous Cyanide-bridged Metal-Organic Frameworks upon Water Adsorption", *Inorg. Chem.*, **60**, 3338-3344 (2021). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03742
2. **K. Yamagami**, S. Imada, K. Yamanaka, T. Yaji, A. Tanaka, M. Kouno, N. Yoshinari, T. Konno, and A. Sekiyama, "Local 3d electronic states of sulfur-coordinating Ni complexes probed by soft X-ray absorption spectroscopy", *JPS Conf. Proc.* **30**, 011176 (2020). DOI: 10.7566/JPSCP.30.011176
3. **K. Yamagami**, S. Imada, K. Yamanaka, T. Yaji, A. Tanaka, M. Kouno, N. Yoshinari, T. Konno, and A. Sekiyama, "The prominent charge-transfer effects of trinuclear complexes with nominally high nickel valences", *J. Phys. Commun.* **3**, 125008 (2019). DOI: 10.1088/2399-6528/ab5fab

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

軟 X 線吸収分光、遷移金属イオン、配位子場

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2024年 3月)