



## 新しい結合の形成を伴う固体のスピンクロスオーバー現象を観測

平成 28 年 11 月 15 日

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

公益財団法人 高輝度光科学研究センター

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点の辻本吉廣主任研究員、広島大学大学院理学研究科の石松直樹助教、高輝度光科学研究センターの水牧仁一朗副主幹研究員、河村直己副主幹研究員、日本大学文理学部の川上隆輝准教授らの共同研究グループは、合成が困難であったコバルト酸フッ化物を材料設計および高圧合成法によって作製することにより、圧力でコバルトの高スピン状態<sup>1</sup>が低スピン状態<sup>1</sup>へ転移するスピンクロスオーバー現象<sup>2</sup>を観測しました。さらに、この現象が結合の強い固体でありながら、コバルトイオンとフッ素イオンの間に新しい結合の形成を伴う新規な機構で発現することを明らかにしました。有機分子を含まない固体ではスピンクロスオーバー現象の観測は例が少なく、本成果は、安定性と耐久性に優れた固体のスピンクロスオーバーの設計指針を与え、圧力センサーやメモリーの実用材料としての活用が期待されます。
2. スピンクロスオーバー（もしくはスピン転移）は金属イオンの低スピン状態と高スピン状態が入れ替わる現象で、熱、光、圧力などの外部刺激によって引き起こされます。近年、この特異な現象を利用して、高スピン状態と低スピン状態を1ビット（データの最小単位）と見立てた不揮発性メモリーの媒体としての応用が期待され、世界中で活発に研究されています。このスピンクロスオーバー現象を誘起するためには、低スピン状態と高スピン状態のエネルギーを近接させる必要があります。金属イオンの電子状態に直に影響を与える配位子<sup>3</sup>の選択が重要になります。これまで報告されているスピンクロスオーバー物質の大半は、配位子の選択肢が多く、異なるスピン状態のエネルギー差を容易に制御できる有機金属錯体系物質でした。一方、酸化物のような固体では異種の陰イオン（アニオン）との結合を好まないために配位環境の設計は制約され、スピンクロスオーバー現象を起こすのは難しいと考えられていました。
3. 本グループは過去に、複合アニオン物質の合成に有効な高温高圧法を用いて、層状構造をもつコバルト酸フッ化物（ $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ ）の合成に成功し、Coイオンは5つの酸素に囲まれた $\text{CoO}_5$ 正方ピラミッド配位を構成し高スピン状態をとることを明らかにしていました。そこで今回、本物質の結晶構造と電子状態の圧力応答を調べることにしました。まず、高エネルギー加速器研究機構（KEK）・フォトンファクトリーのBL-18Cに設置された高圧X線回折装置<sup>4</sup>で結晶構造を調べたところ、常圧下では遠く離れていたCoとFの原子間距離が、加圧するにつれて異常に大きな圧縮率で近接し始めました。これはより強固な共有結合の形成を示唆しており、 $\text{CoO}_5\text{F}$ 八面体への配位多面体の変換を固体で初めて見出しました。さらに、SPRING-8<sup>5</sup>のBL39XUでX線発光分光法<sup>6</sup>による測定を行い、Coのスピン状態を観察したところ、CoとF原子の共有結合化に対応して高スピン状態から低スピン状態へ徐々に転移する結果を得ました。
4. これらの結果は、酸化物の複合アニオン化によってスピンクロスオーバー現象を初めて観測したということだけでなく、堅牢な構造からなる酸化物系物質においても配位子の設計次第で、組成と基本構造を変えることなく新しい結合を作りだせることを示しています。今後は、超伝導や強磁性転移等の他の電子磁気物性の発現にも応用できるか検討を行い、機能性デバイスの材料としての可能性を追求していきます。
5. 本研究成果は、11月2日（現地時間）発行の英国 Nature Publishing Group のオンライン科学雑誌「Scientific Reports」に掲載されました。

## 研究の背景

スピנקロスオーバーは  $d$  電子の数が 4 から 7 の間にある遷移金属原子において高スピン状態と低スピン状態が入れ替わる現象であり、様々な外部刺激、例えば熱、光、圧力によって引き起こされます。この現象の発見は古く、1930 年代に Cambi らによって合成された鉄のジチオカルバミン酸塩において初めて報告されました。現在では、異なるスピン状態を磁石の N 極と S 極のようにビットとして見立て、このスイッチング現象を利用して不揮発性メモリー材料に応用する研究が世界中で活発に行われています。

スピנקロスオーバー（またはスピン転移）現象は高スピンを安定化する Hund カップリングエネルギー<sup>7</sup>と低スピンを安定化する配位子場エネルギー<sup>8</sup>が拮抗した結果生じる現象であることから、そのような微妙な相互作用をもつ金属原子と配位子の選択が物質設計の上で重要になります。これまでに報告されているスピנקロスオーバー物質の例は圧倒的に分子性錯体であり、酸化物等の充填構造をもつ固体の例は極めて限られています。固体は分子性錯体よりも高い安定性と耐久性をもつことから、固体のスピנקロスオーバー物質の設計指針を確立できれば実用材料としての応用が大きく前進します。しかし、分子性錯体に多様なスピנקロスオーバーをもたらす配位子の幅広い選択性を固体は持たないため、スピנקロスオーバー現象を固体で誘起することは難しいと考えられていました。

## 研究内容と成果

本研究グループは、異種の陰イオン（アニオン）を含有する、複合アニオン物質の合成に取り組んできました。その中で、層状構造を持つ新規コバルト酸フッ化物 ( $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ ) が高压合成法により得られることを発見しました (図 1 (a))。常圧下では、Co イオンは 5 つの酸素と 1 つのフッ素に囲まれた配位環境を持ちます。しかし、酸素とフッ素の結合性は大きく異なることから、実効的に Co イオンは 5 つの酸素と強固な結合をもつ  $\text{CoO}_5$  正方ピラミッド配位をとります。正方ピラミッド配位の配位子場は対する八面体のそれよりも小さいため、高スピン状態が安定になります。そこで今回、ダイヤモンドアンビルで試料を加圧することにより、本物質の結晶構造とスピン状態の変化を調べることにしました。放射光粉末 X 線回折は KEK の光子ファクトリーにある BL-18C ビームラインで、X 線発光分光は SPring-8 (スプリングエイト) の BL39XU ビームラインでそれぞれ行いました。

結晶構造は 16 万気圧 (GPa) まで加圧しても構造相転移などの異常は観測されず、体積弾性率<sup>9</sup>が 76.8 万気圧と固体では異常に小さい値をとることがわかりました (図 2 (a-b))。さらに詳細な構造解析を行ったところ、常圧下では約 2.57 Å の距離にあった Co と F の原子間距離が加圧と共に大きく縮小し、10 万気圧超で共有結合が形成されたことがわかりました。つまり、 $\text{CoO}_5$  正方ピラミッドから  $\text{CoO}_5\text{F}$  八面体へと配位多面体の変換が生じることを見出しました (図 1 (b))。一方、Co のスピン状態は常圧から 12 万気圧に至るまで連続的に低スピン状態へ転移することが明らかになりました (図 2 (c-d))。これらの結晶構造とスピン状態の圧力依存性の結果から、10 万気圧以下の圧力では  $\text{CoO}_5$  正方ピラミッド内で、それ以上の圧力では Co と F の共有結合化によって形成された  $\text{CoO}_5\text{F}$  八面体内でスピנקロスオーバーが起きていることを示唆しています (図 2 (e))。

## 今後の展開

本研究において、酸化物の複合アニオン化によるスピנקロスオーバー現象を初めて観測することに成功しましたが、それに加えて、堅牢な構造からなる固体が組成と基本構造を変えることなく新しい結合を形成したことは、これまでの常識を覆す、学術上大変興味深い結果です。今回見出された配位多面体の変換をより多くの固体物質で実現できれば、超伝導や強磁性など様々な機能の新しい制御法としての応用に繋がり、固体物性科学の発展に大きく貢献できるものと考えられます。

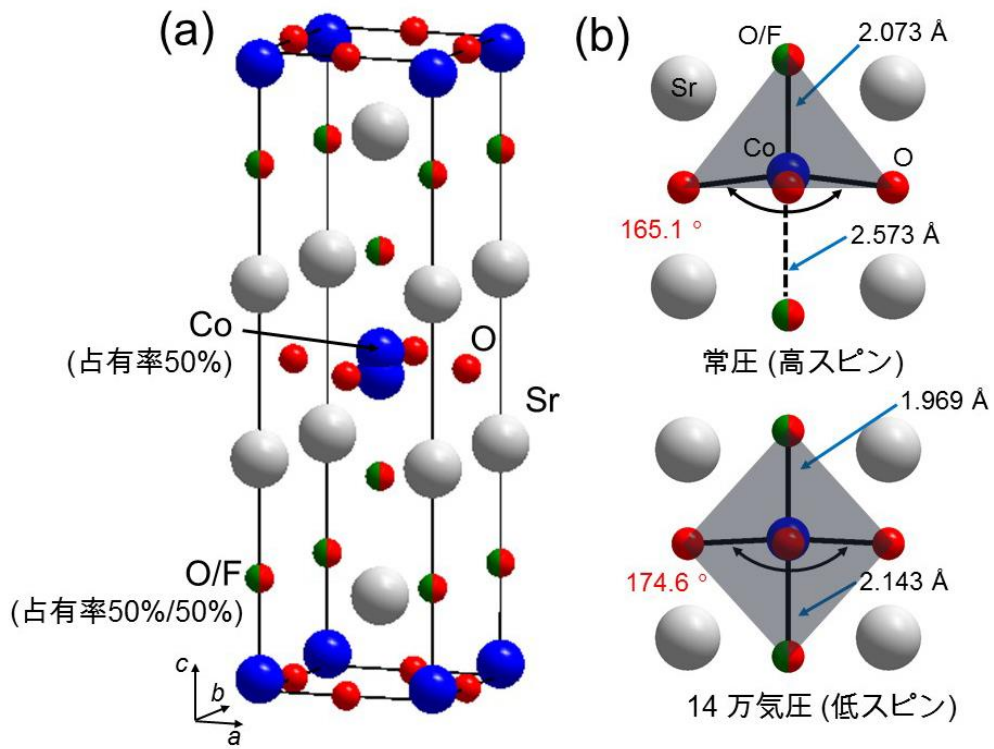


図 1. (a)  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$  の常圧下における結晶構造。頂点サイトの酸素とフッ素原子は無秩序に分布し、それを反映してコバルト原子も  $c$  軸に沿ってサイト分離する。(b) 常圧および高圧下における Co 周辺の配位環境。簡単のため、サイト分裂した Co 原子の 1 つは省略している。

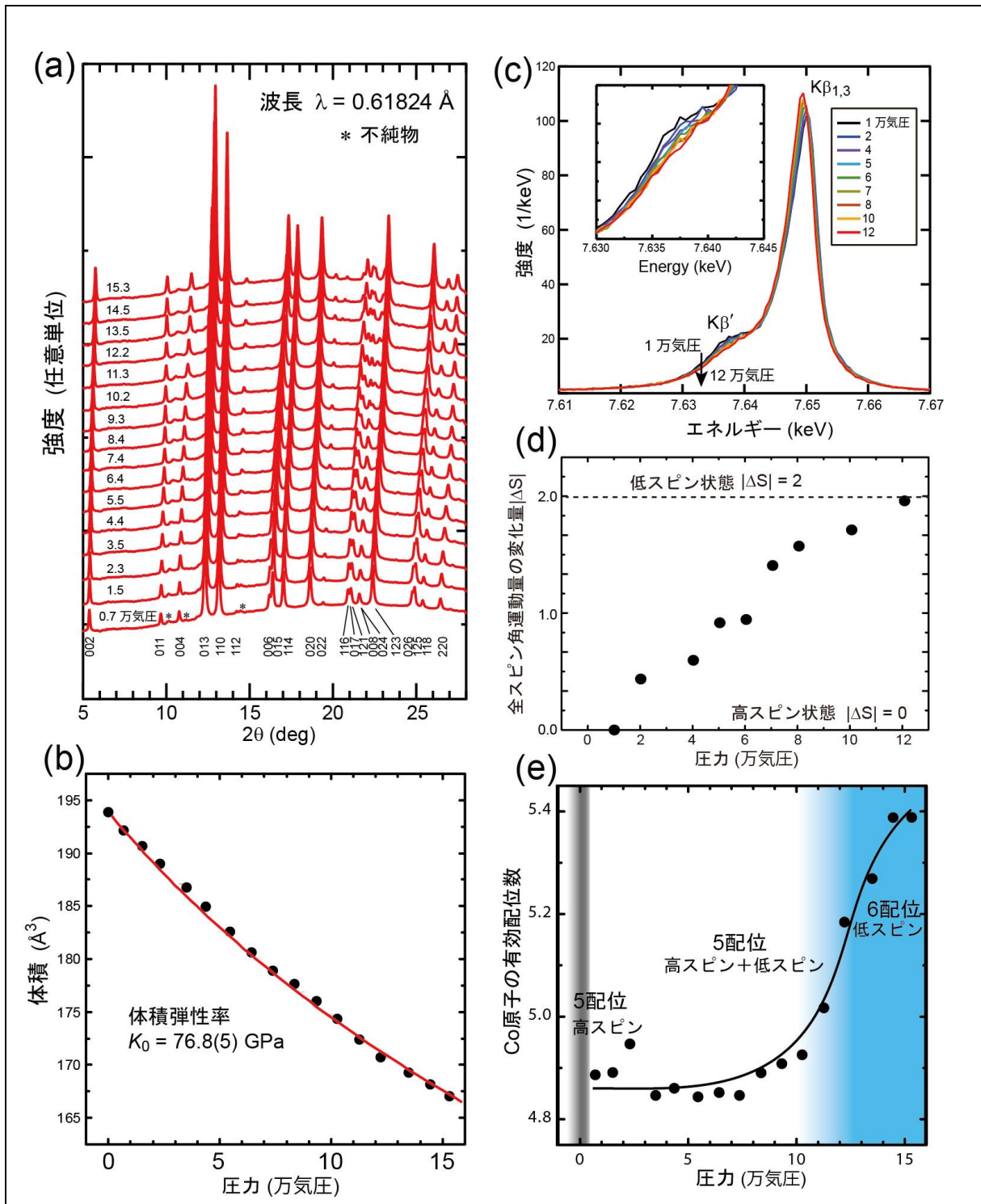


図 2. (a)  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$  の高圧放射光粉末 X 線回折パターンの圧依存性。測定圧力内では結晶対称性 ( $I4/mmm$ ) は維持されている。(b) 体積の圧力変化。(c)  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$  の  $\text{Co } K\beta X$  線発光スペクトルの圧力依存性。挿入図はサテライトピーク ( $K\beta'$ ) の拡大図。スピン状態が小さいほど、サテライトピーク強度は弱く、メインピーク ( $K\beta_{1,3}$ ) の位置が低エネルギー側にシフトする。(d) スペクトルデータから見積もられた  $\text{Co}$  の全スピン角運動量の変化。12 万気圧で低スピン状態に完全に転移する。(e) 各圧力における  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$  の  $\text{Co}$  サイトの有効配位数。10 万気圧以上で配位数が急増加し、14.5 万気圧で飽和する傾向を示す。14.5 万気圧における有効配位数の値は 5.4 であり、 $\text{LaMnO}_3$  の軸方向に歪んだ  $\text{MnO}_6$  八面体の有効配位数 5.23 よりも大きいことから、 $\text{Co}$  サイトは実質 6 配位状態と見なすことができる。

## 掲載論文

題目：Pressure-Driven Crossover Involving Polyhedral Transformation in Layered Perovskite Cobalt Oxyfluoride

著者：Yoshihiro Tsujimoto, Satoshi Nakano, Naoki Ishimatsu, Masaichiro Mizumaki, Naomi Kawamura, Takateru

Kawakami, Yoshitaka Matsuthista, Kazunari Yamaura

雑誌：Scientific Reports

掲載日時：2016年11月2日10時(現地時刻)

## 用語解説

### (1) スピン状態

遷移金属原子(またはイオン)は5つの $d$ 軌道を有し、各軌道にはスピンの向きが異なる電子(up spin と down spin)を各一つずつ配置することができます。同じスピンの向きの電子数が少ない配置を低スピン状態といい、逆にそのような電子の数が多き方の配置を高スピン状態といいます。

### (2) スピנקロスオーバー

$d$ 電子の数が4つから7つの中の遷移金属原子は高スピン状態と低スピン状態を取り得ます。両者のエネルギー状態が近接している場合、熱、光、圧力などの外部刺激によって両者のスピン状態が交差する、その現象を指します。

### (3) 配位子

中心金属と結合する分子またはイオンのことを指します。

### (4) X線回折測定

物質の結晶構造を調べることができる測定手段。結晶性の試料にX線を入射することにより、構造の対称性を反映した回折線が観測されます。そのデータを解析することにより、結晶構造の同定、原子間の距離、配位環境の情報を得ることができます。

### (5) 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある、理化学研究所が所有する放射光施設で、その運転管理はJASRIが行っています。SPring-8の名前はSuper Photon ring-8GeVに由来します。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のことです。SPring-8では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究を行っています。

### (6) X線発光分光法

物質の電子状態を調べることができる分光法の一つ。X線の照射によって原子の内核電子を励起し、緩和過程で生じる発光を測定することにより、各元素の価数、結合性、スピン状態などの情報を得ることができます。今回の測定ではCo  $K\beta$ 線の発光スペクトルからスピン状態の定量評価を行いました。

### (7) Hundカップリングエネルギー

原子の電子配置を決定づける要因の一つ。各軌道のスピンの向きを揃え、対を作らないように働く相互作用のことを指します。

### (8) 配位子場エネルギー

Hundカップリングエネルギーとは逆に、向きが異なるスピン対の形成を安定化する相互作用のことを指します。

### (9) 体積弾性率

物質にかかる圧力に対して、その体積がどの程度変化するかを表す状態量。値が小さいほど圧力に対して体積が収縮しやすい傾向を示す。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 量子物質創製グループ  
主任研究員 辻本吉廣

E-mail: TSUJIMOTO.Yoshihiro@nims.go.jp

TEL: 029-859-2553

URL: <http://www.nims.go.jp/research/group/quantum-solid-state/>

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室  
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 広報室

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-879-6047, FAX: 029-879-6049

E-mail: press@kek.jp

(SPring-8/SACLA に関すること)

(公財) 高輝度光科学研究センター利用推進部 普及啓発課

TEL: 0791-58-2785, FAX : 0791-58-2786

E-mail: kouhou@spring8.or.jp