

LaCoO₃ の Co 3s→2p 共鳴軟 X 線発光分光スペクトル Co 3s→2p Resonant Soft X-ray Emission Spectrum of LaCoO₃

田口幸広¹, 文山知之¹, 川又修一¹, 手塚泰久², 三村功次郎¹

¹大阪府立大学大学院、工学研究科、〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

²弘前大学大学院、理工学研究科、〒036-8561 青森県弘前市文京町 3

Yukihiro TAGUCHI^{1,*}, Tomoyuki FUMIYAMA¹, Shuichi KAWAMATA¹, Yasuhisa TEZUKA²,
and Kojiro MIMURA¹

¹Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531, Japan

²Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561, Japan

1 はじめに

LaCoO₃ は、低温での非磁性基底状態から温度上昇とともに徐々に常磁性状態へと移行し、約 100 K に幅広い帯磁率のピークを示す[1]。LaCoO₃ の磁性を担う Co 3d 電子のスピンモーメント S の変化を調べるため、Co 2p_{1/2} 光吸収ピーク位置の軟 X 線を照射し共鳴励起した Co 3s→2p 発光を観測した。

3d 遷移金属化合物の 3s 内殻準位光電子スペクトルは、3s 光電子放出後の 3s-3d 交換相互作用のため、 $S \neq 0$ の場合に結合エネルギーの異なる 2 つのピークに分裂する。一連のペロブスカイト型 Mn 酸化物では、Mn 3d スピン S と Mn 3s 光電子ピークの分裂幅との間に良い相関が観測されている[2]。LaCoO₃ では、半導体的電気特性のため低温では帯電効果によって光電子分光測定が困難になってしまう。また Co 3s 準位は La 4d 準位とエネルギーが重なっている。

我々は以前、La_{1-x}Sr_xMnO₃ の Mn 3s→2p_{1/2} (Mn L η) 軟 X 線発光分光スペクトルが、Mn 2p_{1/2} 吸収ピーク位置の X 線照射で共鳴励起すると、Mn 3s 光電子スペクトル同様、交換分裂を示し、その分裂幅と Mn 3s スピンモーメントとの間に良い相関があることを観測した[3]。X 線照射による軟 X 線発光分光は、絶縁体へも適用可能で、約 695 eV の Co L η 特性 X 線は La や O の特性 X 線からも離れている。さらに励起光と発光エネルギーから検出深さは約 100 nm 程度見積もられ[4]、光電子分光よりバルク敏感となっている。

2 実験

Co 3s→2p 軟 X 線発光分光測定は、移動型の軟 X 線発光分光器[5]を用い、垂直偏光の照射光で偏光保存配置で行った。照射 X 線エネルギーは Co 2p_{1/2} 吸収ピーク位置に設定した。試料には LaCoO₃ 単結晶を用い、測定真空槽へ導入する前に表面をやすりがけした。測定温度は 300 K と 100 K であった。残念ながら He 冷凍機の不調によりこれより冷却できなかった。参照試料として CoO も測定した。

3 結果および考察

図 1 に LaCoO₃ と CoO の Co 3s→2p 共鳴 X 線発光分光(RXES)スペクトルを示す。いずれも約 678 eV が Co 3s→2p_{3/2} ($L\ell$)、約 692 eV が 3s→2p_{1/2} ($L\eta$) 遷移による発光である。CoO には以前の報告[6]と同様 $L\eta$ 発光に交換分裂が観測されている。

LaCoO₃ の $L\eta$ 発光では、磁性イオンがより多いはずの 300 K の方がピーク幅が狭く、100 K ではピークの高エネルギー側に肩構造が見られる。この予想外の結果を理解するため、ほぼ非磁性状態と見なせるまで冷却して測定することと、交換相互作用以外、例えば Co と酸素の混成による電荷移動がスペクトルに及ぼす影響の理論的な検証が必要と考えられる。

参考文献

- [1] 浅井吉蔵, 小林義彦, 佐藤佳輔, 日本物理学会誌 **70**, 6 (2015).
- [2] V. R. Galakhov *et. al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 113102 (2002).
- [3] Y. Taguchi *et. al.*, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **41**, 341 (2016).
- [4] X-Ray Attenuation Length, https://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html 2021 年 6 月 30 日閲覧.
- [5] Y. Harada *et. al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **5**, 1013 (1998).
- [6] L. Braicovich *et. al.*, *Phys. Rev. B* **63**, 245115 (2001).

* taguchi@pe.osakafu-u.ac.jp

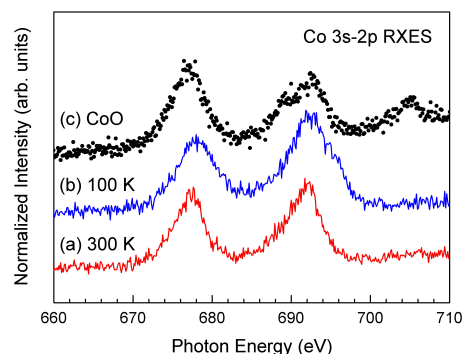


図 1. (a) 300 K と (b) 100 K での LaCoO₃ および (c) 300 K での CoO に対する Co 2p_{1/2} 吸収位置で共鳴励起した Co 3s→2p 軟 X 線発光分光スペクトル。