

# EuCoO<sub>3</sub> と Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl の Co 3s→2p<sub>1/2</sub> 共鳴軟 X 線発光スペクトル Co 3s→2p<sub>1/2</sub> Resonant Soft X-ray Emission Spectra of EuCoO<sub>3</sub> and Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl

田口幸広<sup>1</sup>, 森渉<sup>1</sup>, 魚住孝幸<sup>1</sup>, 三村功次郎<sup>1</sup>, 手塚泰久<sup>2</sup>

<sup>1</sup>大阪公立大学大学院, 工学研究科, 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

<sup>2</sup>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

Yukihiko TAGUCHI<sup>1,\*</sup>, Wataru MORI<sup>1</sup>, Takayuki UOZUMI<sup>1</sup>, Kojiro MIMURA<sup>1</sup>,  
and Yasuhisa TEZUKA<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, Sakai 599-8531, Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561, Japan

## 1 はじめに

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, 3d スピンが 0 でない場合, 結合エネルギーの異なる 2 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 [1]。我々は以前, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> の Mn 3s→2p<sub>1/2</sub> (L<sub>η</sub>) 軟 X 線発光スペクトルも, Mn 2p<sub>1/2</sub> 吸収ピーク位置の X 線照射で共鳴励起すると, Mn 3s 光電子スペクトルと同様に交換分裂を示し, その分裂幅と Mn 3d スピンとの間に良い相関があることを観測した [2]。X 線照射による X 線発光分光は, 絶縁体試料でも測定可能で, 3d 遷移金属の 2p<sub>1/2</sub> 吸収端と 3s→2p<sub>1/2</sub> 発光のエネルギーから検出深さは約 100 nm [3] と光電子分光よりバルク敏感になっている。

3d<sup>6</sup> の 3 価の Co 酸化物は有名な LaCoO<sub>3</sub> [4] のように, Co の環境によって, Co 3d スピン S=0, 1, 2 の低スピン, 中間スピン, 高スピン状態を取り得て, いくつかの物質ではそのスピン状態の同定が議論されている。今回我々は Co 3d スピン状態の同定に Co 3s→2p<sub>1/2</sub> 共鳴発光の交換分裂が利用できないかを調べるため, 低スピン物質として EuCoO<sub>3</sub>, 高スピン物質として Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl [5] の測定を行った。

## 2 実験

測定試料は EuCoO<sub>3</sub> および Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl 多結晶焼結体 (豊島製作所) で, 測定真空槽へ導入する前に表面をやすりがけした。Co 3s→2p 軟 X 線発光分光測定は, BL-13A に設置された移動型の軟 X 線発光分光器 [6] を使用した。照射 X 線エネルギーは各試料の Co 2p<sub>1/2</sub> 吸収ピーク位置に設定し, 照射光は垂直偏光で偏光保存配置で発光を検出した。測定はいずれも室温で行った。

## 3 結果および考察

図 1 に EuCoO<sub>3</sub> および Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl の Co 3s→2p 共鳴 X 線発光 (XES) スペクトルを示す。約 678 eV のピークが 3s→2p<sub>3/2</sub>, 692 eV 付近のピークが 3s→2p<sub>1/2</sub> 発光である。3s→2p<sub>3/2</sub> 発光は, Mn 酸化物と同様, Co

2p<sub>3/2</sub> 吸収ピーク位置で共鳴励起しても明瞭な交換分裂を示さなかった。

EuCoO<sub>3</sub> の 3s→2p<sub>1/2</sub> 発光は非対称な単一ピークに見えるが, Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl の 3s→2p<sub>1/2</sub> 発光では, メインピークより約 3 eV 低い位置に肩構造が見られ, EuCoO<sub>3</sub> より約 1 eV 幅が広い。Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl の 3 eV の肩構造は, EuCoO<sub>3</sub> では似た肩構造が見られないため Co と O との混成による電荷移動サテライトではなく, 交換分裂による構造と考えられる。3d<sup>4</sup> の 3 価の Mn 酸化物では交換分裂幅は約 4.3 eV であった [2]。2p→3d 共鳴励起される電子によって, Co では 3d<sup>7</sup> の S=3/2, Mn では 3d<sup>5</sup> の S=5/2 となることを考慮すれば, Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl の交換分裂 3 eV は妥当な値と考えられる。

## 参考文献

[1] V. R. Galakhov *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 113102 (2002).

[2] Y. Taguchi *et al.*, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **41**, 341 (2016).

[3] X-Ray Attenuation Length,

[https://henke.lbl.gov/optical\\_constants/atten2.html](https://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html) 2023 年 6 月 30 日閲覧.

[4] 浅井吉蔵 他, 日本物理学会誌 **70**, 6 (2015).

[5] K. Tomiyasu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 196402 (2017).

[6] Y. Harada *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **5**, 1013 (1998).

\* y.taguchi@omu.ac.jp

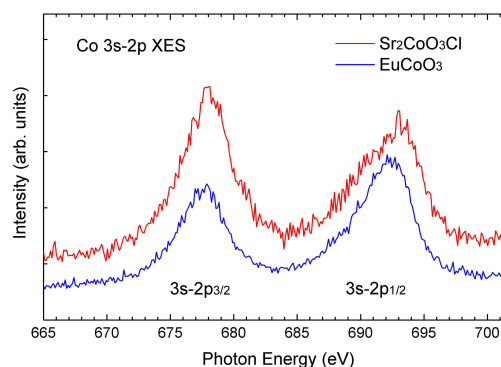


図 1 : Co 2p<sub>1/2</sub> 吸収ピーク位置で共鳴励起した EuCoO<sub>3</sub> (青) と Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl (赤) の Co 3s→2p 共鳴軟 X 線発光スペクトル。