

Co 酸化物の Co 3s→2p_{1/2} 共鳴軟 X 線発光スペクトル Co 3s→2p_{1/2} Resonant Soft X-ray Emission Spectra of Cobalt Oxides

田口幸広¹, 松井開人¹, 澤田惇平¹, 魚住孝幸¹, 川又修一¹, 三村功次郎¹, 手塚泰久²

¹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

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,*}, Kaito MATSUI¹, Jumpei SAWADA¹, Takayuki UOZUMI¹,
Shuichi KAWAMATA¹, Kojiro MIMURA¹, and Yasuhisa TEZUKA²,

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

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

1 はじめに

LaCoO₃は基底状態では Co 3d スピン S が 0 の非磁性だが、温度を上げると常磁性へ移行し、帯磁率は約 100 K に幅広いピークを示す[1]。LaCoO₃の磁性を担う Co 3d スピンの変化を調べるため、Co 3s→2p_{1/2} 共鳴 X 線発光分光(XES)測定を行った。

3d 遷移金属の 3s 光電子分光(PES)では、光電子放出後の 3s-3d 交換相互作用のため、 $S \neq 0$ の場合、2 つのピークに分裂する。その分裂幅は、3s-3d 交換積分の大きさが同程度の物質と比べれば、電荷移動サテライトの寄与が大きくない場合 $2S + 1$ に比例する [2]。しかし LaCoO₃は、低温では半導体で PES 測定が困難で、また Co 3s は La 4d とエネルギーが重なってしまっている。

遷移金属の 3s→2p 発光の終状態では、3s PES 同様、3s-3d 交換相互作用が期待される。我々は La_{1-x}Sr_xMnO₃ の Mn 3s→2p_{1/2} ($L\eta$)発光を、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 PES と同様に交換分裂を示し、その分裂幅と Mn 3d スピンに相関があることを観測した[3]。X 線照射による XES は絶縁体に適用可能で、約 690 eV の Co $L\eta$ 発光は La や O の特性 X 線と離れている。また検出深さは約 100 nm[4]で、PES よりバルク敏感となっている。

2 実験

Co 3s→2p 共鳴 XES 測定は、BL-13A で行った。照射エネルギー $h\nu$ は各試料の Co 2p_{1/2} 吸収ピークに設定し、照射光は垂直偏光、発光は偏光保存配置で検出した。試料は LaCoO₃ の他、低スピン $S = 0$ の EuCoO₃、高スピン $S = 2$ の Sr₂CoO₃Cl、および $S = \frac{3}{2}$ の CoO で、測定真空槽へ導入する前に表面をやすりかけし、LaCoO₃ 以外は室温で測定した。

3 結果および考察

図 1 に 300 K での CoO、Sr₂CoO₃Cl、EuCoO₃ および LaCoO₃ の Co 3s→2p 共鳴 XES スペクトルを示す。678 eV 付近の構造は 3s→2p_{3/2} ($L\Gamma$)発光で、692 eV 付近の構造が注目する 3s→2p_{1/2} ($L\eta$)発光である。CoO では 2 つのピークが 692.6 と 689.1 eV に見られ、

Sr₂CoO₃Cl でも 693.2 eV のピークと交換分裂の相手と考えられる肩構造が 690.4 eV に見られる。XES の始状態では $S = 0$ の EuCoO₃ であるが、発光に先立つ Co 2p_{1/2}→3d 吸収で $S = \frac{1}{2}$ となる。分裂幅が $2S + 1$ に比例するとして CoO から予測すると 2.3 eV、Sr₂CoO₃Cl からでは 1.4 eV となる。LaCoO₃ と比べると $L\eta$ 発光が幅広く、ピークの約 1 eV 高エネルギー側が肩構造のように見える。測定した 100~300 K では LaCoO₃ の $L\eta$ 発光に顕著な温度変化は観測されなかった。上述の通り、 $S = 0, 2$ どちらでも、おそらく $S = 1$ でも現れるはずの交換分裂が明瞭に見えていない。予備的数値計算によれば、スピン状態が異なれば $h\nu$ 依存性が大きく異なるので、Co 2p_{1/2} 吸収ピークからずらした $h\nu$ での LaCoO₃ の $L\eta$ 共鳴発光測定を今後行って検証する予定である。

参考文献

- [1] 浅井吉蔵 他, 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.
 [4] X-Ray Attenuation Length,
https://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html
 [5] Y. Harada *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **5**, 1013 (1998).
 * y.taguchi@omu.ac.jp

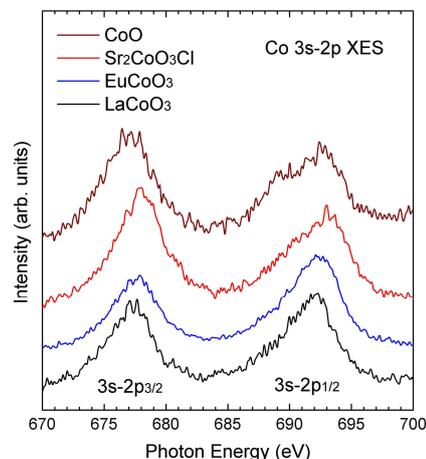


図 1 : 300 K での CoO、Sr₂CoO₃Cl、EuCoO₃ および LaCoO₃ の Co 3s→2p 共鳴 XES スペクトル。