

## GeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の反強磁性秩序の共鳴軟 X線散乱研究 Resonant soft X-ray scattering study of antiferromagnetic ordering in GeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

岡本淳<sup>1\*</sup>, 中尾裕則<sup>1</sup>, 富安啓輔<sup>2</sup>, 池田伸一<sup>3</sup>, 原茂生<sup>4</sup>, 山崎裕一<sup>1</sup>, 須田山貴亮<sup>1</sup>, 村上洋一<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 構造物性研究センター、放射光科学研究施設、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

<sup>2</sup> 東北大学大学院理学系研究科物理学専攻、〒980-8578 仙台市青葉区荒巻青葉 6-3

<sup>3</sup> 産業技術総合研究所、〒305-8569 つくば市梅園 1-1-1

<sup>4</sup> 中央大学理工学部物理学科 結晶物理学教室、〒112-8551 文京区春日 1-13-27

### 1 はじめに

スピネル型酸化物  $AB_2O_4$  は、酸素に八面体配位されている  $B$  サイトが、頂点共有した四面体がつながるパイロクロア格子を組み、幾何的にフラストレートした系をとる。幾何的フラストレーションはスピンや軌道の自由度と組み合わせることで多様な物性を示すことで知られている。

スピネル型 Co 酸化物  $GeCo_2O_4$  ( $Co^{2+}: d^7$ ) も幾何的にフラストレートした、 $t_{2g}$  軌道に自由度のある系である。三方晶的な伝搬ベクトル  $(1/2, 1/2, 1/2)$  を持つ反強磁性秩序 ( $T_N \sim 21$  K) に転移するが、同時に立方晶から正方晶への構造転移を起こす[1]。これだけではスピンと格子の対称性が一致していないが、同時に正方晶的な伝搬ベクトル  $(1, 0, 0)$  を持つ反強磁性秩序が最近中性子散乱で確認され[2]、対称性を満たしていることが分かっている。

$GeCo_2O_4$  で Co サイトの幾何的フラストレーションが反強磁性にどのような影響を及ぼしているか知るには、反強磁性秩序構造を担う電子状態が、どのようなスピン・軌道状態をとるのかが重要な情報となる。フラストレーション系  $GeCo_2O_4$  の磁気秩序構造  $(1/2, 1/2, 1/2)$  をとる  $Co^{2+}$  のスピン、軌道モーメントについて知るために、Co  $L_{2,3}$  端での共鳴軟 X 線散乱測定を行った。

### 2 実験

$GeCo_2O_4$  の Co  $L_{2,3}$  端 RSXS 実験を、KEK-PF の軟 X 線アンジュレータビームライン BL-16A で行った。 $GeCo_2O_4$  単結晶試料は(111)面を切り出し、表面を鏡面研磨した。試料は超高真空二軸回折計に、 $[111]$  と  $[1-10]$  で散乱面を構成するように配置した。測定時の真空は  $1 \times 10^{-5}$  Pa である。検出器には MCP を用いた。入射光のエネルギー分解能は  $\sim 0.1$  eV である。

### 3 結果および考察

図 1 に、 $GeCo_2O_4$  の Co  $L_{2,3}$  端 XAS スペクトルと、 $(1/2, 1/2, 1/2)$  の RSXS スペクトルを示す。 $LaCoO_3$  の XAS に見られる  $Co^{3+}$  の XAS 構造と  $GeCo_2O_4$  に見られる XAS 構造を比較して、 $GeCo_2O_4$  の構造が低エネルギー側にあることと  $L_3$  端のスペクトル形状が  $CoO$  のそれに近いことから、 $GeCo_2O_4$  の Co は  $Co^{2+}$

HS 状態であることが分かる。

Co  $L_{2,3}$  端 RSXS スペクトルでは、Co  $L_3$  端構造に比べて、Co  $L_2$  端構造が非常に弱い。磁気散乱は基本的に磁気円二色性(XMCD)の自乗に比例することから、XMCD 総和則を元に、磁気秩序している  $Co^{2+}$  は大きな軌道モーメントを持つことが分かる。RSXS の  $L_3$  端、 $L_2$  端エネルギー積分強度比が  $11.8 \pm 0.5$  であることから、 $Co^{2+}$  の L/S 比は  $\sim 0.6 \pm 0.1$  と見積もられる。

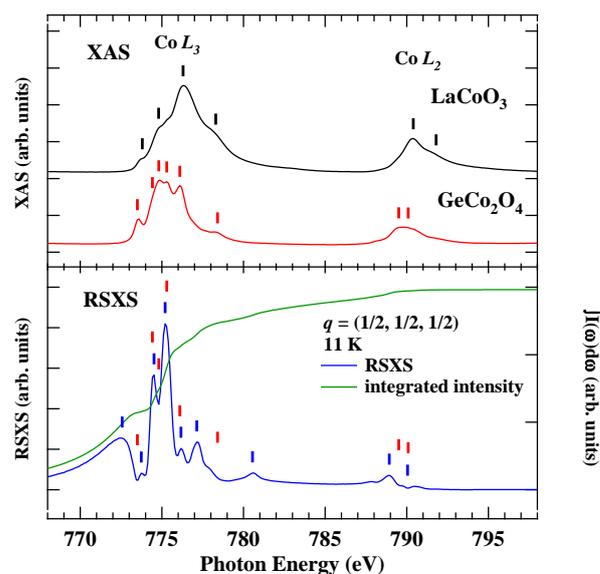


図 1 :  $GeCo_2O_4$  の Co  $L_{2,3}$  端(上)XAS と(下)RSXS スペクトル  $(1/2, 1/2, 1/2)$  とその積分強度。縦棒は  $Co^{2+}$  XAS(赤),  $Co^{3+}$  XAS(黒), RSXS(青)の構造の位置

### 4 まとめ

Co  $L_{2,3}$  端 XAS と RSXS から、 $GeCo_2O_4$  の反強磁性秩序構造  $(1/2, 1/2, 1/2)$  をとる Co は、大きな軌道モーメントを持つ  $Co^{2+}$  高スピン状態をとっていることが分かった。

### 参考文献

- [1] T. Hosoi *et al.*, J. Magn. Magn. Mat. **310** (2007) 448.  
[2] K. Tomiyasu *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **320** (2011) 012038.

\* jun.okamoto@kek.jp