

デラフォサイト酸化物 CuFeO_2 の共鳴光電子分光 Resonant photoemission spectroscopy of delafossite oxide CuFeO_2

加藤 諒¹, 大川万里生^{1*}, 小野寛太², 奥田哲治³, 齋藤智彦¹

¹ 東京理科大学理学部, 〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1

² 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³ 鹿児島大学大学院理工学研究科, 〒890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-40

R. Kato¹, M. Okawa^{1*}, K. Ono², T. Okuda³, and T. Saitoh¹

¹ Tokyo University of Science, Katsushika, Tokyo 125-8585, Japan

² Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³ Kagoshima University, Korimoto, Kagoshima 980-0065, Japan

1 はじめに

デラフォサイト型酸化物 CuMO_3 (M : 3 価金属)は, p 型透明導電性酸化物, マルチフェロイック物質, 熱電材料など様々な応用可能性のある物質として研究されている[1]. また, M が三角格子を形成することから, M が磁性イオンの場合はスピンフラストレーション系となり, その磁気的性質と上記の物性の起源との関係について興味を持たれている.

我々は以前, CuMO_2 系でもっとも高い電気伝導性を示すことから, 熱電材料の候補物質として期待されているホールドープした $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ について共鳴光電子分光, X線吸収分光, 硬 X 光電子分光を用いた電子構造の研究を報告した[2]. そこでは, 輸送現象を担う価電子帯頂上の電子状態は $\text{Cr } 3d$ 電子の寄与が支配的であることを明らかにしたことに加え, $\text{Cu } 2p$ および $3p$ 共鳴光電子分光スペクトルにおいて Cu の形式価数が 1 価であるにもかかわらず Cu^{2+} のサテライト構造が現れることを発見した. 一方で, 硬 X 線光電子分光による $\text{Cu } 2p$ 内殻スペクトルには Cu^{2+} 成分を示す構造は現れない. これについては, Cu^+ と Cr^{3+} が同じ配位子を共有していることから, $\text{O } 2p$ 軌道を介して $\text{Cu } 3d$ - $\text{Cr } 3d$ 間の電荷移動が生じていることを考慮し, 光電子分光終状態を考えると説明できると報告している. 続いて, このシナリオを確認するため, 電荷の移動先がない $M = \text{Al}$ の場合について $\text{Cu } 3p$ - $3d$ 共鳴光電子分光の測定を行ったところ, Cu^{2+} に対応するサテライト構造は現れず, Cu-O-Cr 間の電荷移動を支持する結果を得た[3]. 今回我々は, M が Cr 以外の遷移金属の場合でも, 上記の電荷移動が生じているのかを検証するため, CuFeO_2 の $\text{Cu } 3p$ - $3d$ 共鳴光電子分光を行った.

2 実験

測定した CuFeO_2 多結晶は固相反応法により作成された. 光電子分光実験は, Photon Factory のビームライン BL-28A で, SES-2002 電子アナライザーを用いて行った. 入射光エネルギーは 70–80 eV を用い, エネルギー分解能は約 30 meV であった. 清浄

試料表面は *in situ* で試料を破断することで得た. 測定温度は室温である.

3 結果および考察

図 1(a,b) は, CuFeO_2 の $\text{Cu } 3p$ - $3d$ 共鳴光電子分光スペクトルである. 12.3 eV および 15 eV に共鳴増大が見られる. 図 1(c) にそれぞれエネルギーにおける定始状態スペクトルを示す. 結合エネルギー 15 eV の共鳴増大が弱いものの, 2 つの構造の共鳴エネルギーが明らかに異なることから, 12.3 eV, 15 eV の構造はそれぞれ, Cu^{2+} , Cu^+ に対応するサテライトであるといえる. 従って, CuFeO_2 においても CuCrO_2 と同様に Cu^{2+} 成分が存在し, Cu-O-Fe 間の電荷移動が生じていることを示唆する結果が得られた.

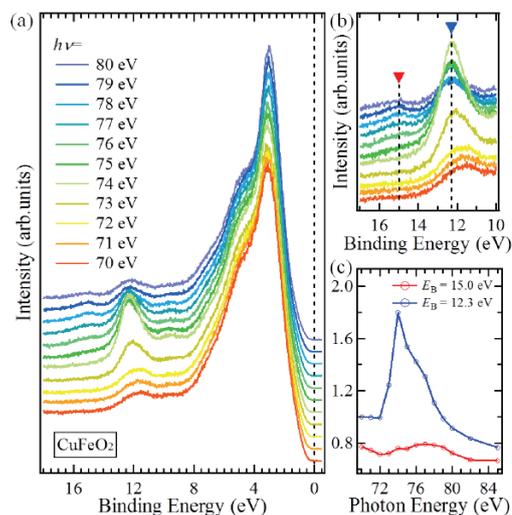


図 1 : (a,b) $\text{Cu } 3p$ - $3d$ 共鳴領域での CuFeO_2 の価電子帯スペクトル. (c) 定始状態スペクトル.

参考文献

- [1] T. Okuda *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 144403 (2005).
- [2] T. Yokobori *et al.*, *Phys. Rev. B* **87**, 195124 (2013).
- [3] R. Kato *et al.*, *Photon Factory Activity Report 2013* #31 B, 497 (2014).

*m-okawa@rs.tus.ac.jp