

Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ の O 1s, Cr 2p XAS による電子状態研究 O 1s and Cr 2p XAS study of electronic structures of Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄

岡本淳^{1,*}, 高橋由香利¹, 須田山貴亮¹, 山崎裕一¹, 中尾裕則^{1,2}, 櫻井裕也³, Ting-Hui Kao^{3,4},
Hung-Duen Yang⁴, 村上洋一¹

¹ 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

² CREST, 科学技術振興機構(JST), 〒102-0076 千代田区五番町 7

³ 物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

⁴ 国立中山大學, 〒80424 台湾高雄市鼓山區蓮海路 70 號

J. Okamoto¹, Y. Takahashi¹, T. Sudayama¹, Y. Yamasaki¹, H. Nakao^{1,2}, H. Sakurai³, T.-H. Kao^{3,4},
H.-D. Yang⁴, and Y. Kurakami¹

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

² CREST, Japan Science and Technology Agency (JST), Chiyoda-ku, Tokyo, 102-0076, Japan

³ National Institute for Materials Science, Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

⁴ National Sun Yat-sen University, 70 Lienhai Rd., Kaohsiung, 80424, Taiwan, R. O. C.

1 はじめに

カルシウムフェライト型構造 Cr 酸化物 Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ は、Na エンドの傾角反強磁性状態で負の磁気抵抗を示すことで着目されている[1]。NaCr₂O₄ は混合原子価をとり、Cr³⁺と Cr⁴⁺が 1:1 で構成されている[2]。負の磁気抵抗効果は Ca 置換で急激に抑制されることから、Cr⁴⁺の電子状態が負の磁気抵抗効果の原因であると予想され、その Cr 3d バンドや O 2p バンドの電子構造の解明が必要とされている。

2 実験

多結晶試料 Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ (x = 0, 1/4, 1/2, 3/4, 1) と参照試料 Cr₂O₃、CrO₂ の O 1s XAS および Cr 2p XAS 測定を Photon Factory, BL-11A にて行った。エネルギー分解能は出射スリットの故障で、~ 1 eV である。真空チャンバーに入れる際に、やすり掛けで試料の表面処理を行った。XAS の測定は全電子収量法 (TEY) と蛍光収量法 (FY) で、室温と 28 K で行った。

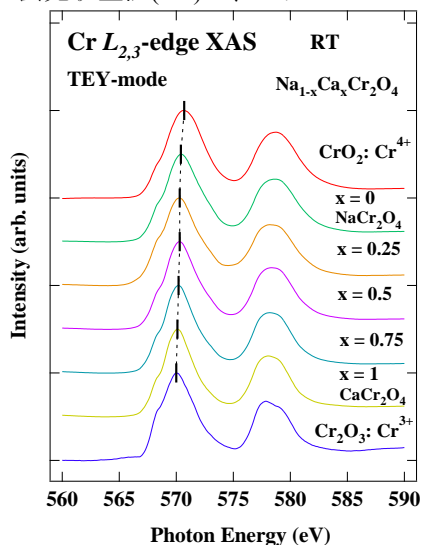


図 1 : Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ と参照試料の Cr 2p XAS

3 結果および考察

Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ と参照試料の Cr 2p XAS を図 1 に示す。Ca ドープが減るにつれ、Cr L₃ XAS ピークが単調に Cr₂O₃ の低エネルギー位置から CrO₂ の高エネルギー位置にシフトしている。このことから Cr の価数が 3 価から 3.5 価へ変化していることが見て取れる。同様に Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ と参照試料の O 1s XAS を

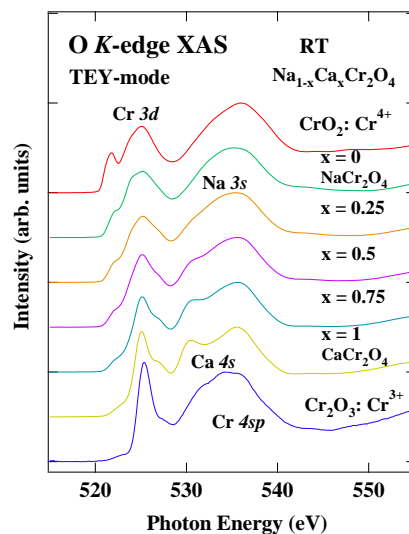


図 2 : Na_{1-x}Ca_xCr₂O₄ と参照試料の O 1s XAS

図 2 に示す。Ca ドープ量が減るにつれ、O 2p 非占有状態と混成している Cr 3d 非占有状態が Cr₂O₃ の鋭い構造から CrO₂ の広い構造へ近づいていることが分かる。これは、Cr の価数が増大するにつれ、O 2p 軌道のホール密度が増大していることに対応する。

参考文献

[1] H. Sakurai *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6653 (2012).

* jun.okamoto@kek.jp