

CuAlO₂ の Cu 3p-3d 共鳴電子分光 Cu 3p-3d resonant photoemission spectroscopy of CuAlO₂

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第一部, 〒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

Ryo Kato^{1,*}, Mario Okawa¹, Kanta Ono², Tetsuji Okuda³, Tomohiko Saitoh¹

¹ Department of Applied Physics, Tokyo University of Science, Katsushika, Tokyo 125-8585, Japan

² Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

³ Department of Electrical and Electronics Engineering, Korimoto 890-0065, Japan

1 はじめに

デラフォサイト型酸化物 CuMO₂ (M: 3 価の金属イオン) は、高い移動度と大きなバンドギャップを持ち、新規高熱電材料として応用が期待されている物質群である[1]。また、CuAlO₂ が初の p 型透明酸化半導体 (transparent conducting oxide: TCO) として Kawazoe らにより報告[2]されて以来、本物質群は p 型 TCO としての研究も盛んに行われている[3]。さらに、デラフォサイト型構造は積層構造であることに加えて、すべての 2 次元面が三角格子を組むという特徴から、M が磁性イオンの場合スピントラストレーション系となるために、その磁気的性質にも注目が集まっている。

近年我々は、光電子分光を用いて CuCrO₂ の価電子帯の研究を詳細に行い、その頂上には主に Cr 3d が位置していると結論した[4]。さらに、Cu 3p-3d 共鳴光電子分光では $B_E = 13$ eV と $B_E = 15$ eV の位置にサテライトが観測され、これらはそれぞれ CuO と Cu₂O において報告されているものと一致していることから、Cu は純粋な 1 価ではなく、Cu²⁺成分も存在すると提案した[4]。このシナリオの妥当性を示すために、今回我々は CuAlO₂ の Cu 3p-3d 共鳴光電子分光を行った。

2 実験

今回試料として用いた CuAlO₂ は、固相反応法によって作成された多結晶試料である。Cu 3p-3d 共鳴光電子分光実験は、PF BL-28A ビームラインで行った。試料表面は、*in situ* で試料を破断することにより清浄表面を得た。測定温度は室温で、エネルギー分解能は 30 meV である。入射エネルギーは、Cu 3p-3d 共鳴の閾値をまたぐ 70–85 eV とした。

3 結果および考察

図 1(a) に CuAlO₂ の Cu 3p-3d 共鳴光電子スペクトル、図 1(b) に $E_B = 13$ eV, 15 eV における CIS スペクトルを示す。CuAlO₂ では、電荷移動先が存在しないために 13 eV のサテライトは観測されず、Cu は純

粋な 1 価であり、CuCrO₂ における我々のシナリオが正しいことが示された。

CuCrO₂ において Cu²⁺成分が存在するという事実は、Okuda らにより報告されている CuCrO₂ にホールドープを行った系である CuCr_{1-x}Mg_xO₂ の磁気特性・輸送特性[1]もうまく説明できていることから、応用上重要な結果であると言える。また、価電子帯の頂上は Cr 3d が支配的であるという結果は、p 型 TCO の観点から CuAlO₂ と比較した場合、Kawazoe らが提案した p 型 TCO 実現のための方策[2]とは異なることを示している。つまり、CuCrO₂ と CuAlO₂ とでは、p 型 TCO の為の物質設計法を考える必要があるだろう。

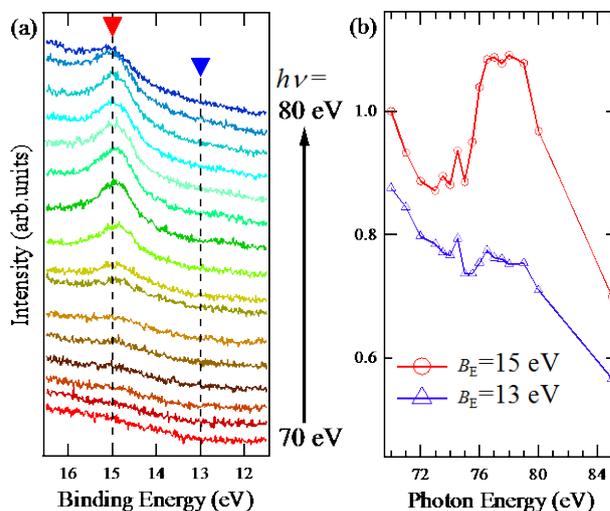


図 1: (a) CuAlO₂ の Cu 3p-3d 共鳴光電子スペクトル。
(b) $E_B = 13$ eV, 15 eV における CIS スペクトル。

参考文献

- [1] T. Okuda *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 144403 (2005).
- [2] H. Kawazoe *et al.*, Nature **389**, 939 (1997).
- [3] D. Shin *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 233105 (2009).
- [4] T. Yokobori *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 195124 (2013).

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