

博士論文の要旨

専攻名 システム創成科学専攻

氏名(本籍) 高倉 将一 (福岡県) 印
博士論文題名角度分解光電子分光による非整合積層コバルト
酸化物の電子状態研究

要旨

(本研究の背景)

物質の中には、異なる結晶構造をもつ2種類の部分構造から構成されるものがある。特にその部分構造が互いに異なる周期をもち、それぞれの格子定数が無理数比となっている物質は、非整合積層物質と呼ばれる。

これらの物質群では、まず、非整合層間で結合が形成される仕組みに興味をもたれる。また、多くの層状物質で、層間にゲスト物質をインターカレートすることにより、物質の電気的性質を変化させられることから、非整合物質においても非整合層の界面における電子状態の理解が求められている。

本研究では、非整合積層物質の一つである、 $[\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_4]_p\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) に注目した。この物質では、三角格子構造をもつ CoO_2 層が、岩塩型の結晶構造をもつ $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_4$ 層と、交互に非整合積層している。非整合の度合いは、それぞれの層の b 軸方向の格子定数を b_H, b_{RS} として、 $p = b_H/b_{RS}$ で表される。 M の元素が Ca や Sr の場合は、 p の値はそれぞれ約 0.56 と約 0.51 である。 Ba の場合のみ $p = 0.50$ であり、整合な積層構造になることが知られている。

非整合積層コバルト酸化物は、強相関電子系としても注目されている。4 価のコバルトイオンの間の強い電子相関により、絶縁体金属転移や、負の磁気抵抗効果等が生じている可能性がある。また、高い熱電性能をもつことでも注目されるが、この原因に

ついても、強相関効果と非整合積層構造の両面から研究が続いている。

本研究では、非整合積層コバルト酸化物において、構造不整合性が系の電子状態に及ぼす影響を調べるため、角度分解光電子分光(ARPES)測定と透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。

ARPES 実験では、試料に光を入射し、光電効果によって放出された光電子の運動エネルギーを測定する。これにより、物質中のエネルギーバンド構造を直接的に見ることができる。さらに、光電子の放出角度による分布を測定することで、波数空間における電子構造が分かる。整合な Ba 体と、非整合な Ca 体、 Sr 体を比較することにより、非整合物質における電子格子相互作用に対する知見が、内殻光電子分光スペクトルから、原子間の結合状態に対する知見が得られること等が期待される。

(実験結果の概要)

本研究で得られた主な結果は、次のものである。

まず、整合な構造をもつ Ba 体と、非整合な構造をもつ Sr 体の両方で、 CoO_2 層の対称性をもつフェルミ面の観測に成功した。このとき、隣接する $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_4$ 層の周期で折り返された構造も観測できた。このことは、両層の間で相互作用の存在を直接的に示している。

非整合な構造をもつ Sr 体は、フェルミエネルギーにおける電子状態密度が抑制されており、その電気的性質は約 100 K を境に高温側と低温側で異なることが分かっている。そこで、 Sr 体のフェルミ面の温度変化を測定したところ、その大きさが温度によって変化することを見出した。

この系の伝導バンドの下に位置する価電子バンドは、主に酸素 $2p$ 軌道で構成されている。 Sr 体では、この価電子バンドのエネルギー位置が、温度と共に移動することを見出した。酸素の $1s$ 軌道における内殻準位光電子スペクトルでも、温度によるエネルギーシフトが観測された。これは、結晶構造の変化を

博士論文の要旨

専攻名 システム創成科学専攻

氏名 高倉 将一

示唆するが、Sr 体では構造相転移は存在しないため、温度と共に結晶内に局所的に格子歪みが生じたものと考えられる。

同様の現象は、整合な積層構造をもつ Ba 体では見られない。

ARPES 実験においては、入射光子のエネルギーを変えて光電子スペクトルを測定することによって、試料表面に垂直な方向の電子構造を検出することができる。この方法を用いて、Sr 体における層間方向の電子構造を調べたところ、温度依存する価電子バンドは、層間方向にもエネルギーバンド構造をもつことを見出した。これは、層間の電荷移動の存在を意味している。

ARPES 実験は表面敏感であるため、TEM 観察により相補的に知見を補った。Sr 体では、原子が層間方向に整列した分域と、整列が乱れた分域に分かれている。整列した分域では、軌道の重なりにより電子系のエネルギーが下がる。従って、非整合積層構造においては、分域構造を形成することで、格子系と電子系のエネルギーの総和を小さくしていることが分かった。

(結論)

本研究は、非整合積層コバルト酸化物において、電子と格子が作用する結果、特殊な電子状態が現れる様子を具体的に明らかにした。この背景には、比較的硬質な CoO_2 層にフレキシブルな $\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_4$ 層が積層している事情がある。非整合構造や準結晶の理解をする上でも有効な知見となると思われる。