

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

2018年3月

佐賀大学大学院工学系研究科  
システム創成科学専攻

高倉 将一



# 目次

## 第1章 序論

1-1	非整合物質	1
1-2	非整合積層コバルト酸化物の結晶構造	7
1-3	非整合積層コバルト酸化物の異常な電氣的性質	10
1-4	CoO <sub>2</sub> 層の電氣的性質	14
1-5	CoO <sub>2</sub> 層における強相関効果	16
1-6	電流電圧特性	19
1-7	研究目的	22

## 第2章 実験手法

2-1	単結晶試料作製	23
2-2	光電子分光法	27
2-3	角度分解光電子分光法	29
2-4	非整合積層コバルト酸化物の角度分解光電子分光測定	32

## 第3章 [Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>0.51</sub>CoO<sub>2</sub>(BSCO)の温度と共に変化する フェルミ面 – [Bi<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>0.50</sub>CoO<sub>2</sub>(BBCO)と比較して–

3-1	角度積分した光電子スペクトル	37
3-2	BBCOのフェルミ面	38
3-3	BSCOのフェルミ面	41
3-4	価電子バンドの温度変化	46
3-5	内殻準位の光電子スペクトルの温度変化	49

## 第4章 層間の結合と電子構造

- 4-1 BCCO, BSCO, BBCO のエネルギーバンド構造とその温度変化・・・51
- 4-2 BSCO の層間方向のエネルギー分散・・・・・・・・・・・・・・・・・・53
- 4-3 透過型電子顕微鏡による BSCO の観察・・・・・・・・・・・・・・・・・・56

## 第5章 結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・59

## 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・60

# 第 1 章 序論

## 1 - 1 非整合物質

一般に、物質は元素が周期的に配列することで構成されている。しかし、周期性（並進対称性）の完全でない物質も存在する。例えば、準結晶と呼ばれる物質群がある。準結晶では、5, 8, 10, 12 回対称を示す電子線回折ピークが現れる。これは結晶中に正五角形の原子配列が存在することを表している。正五角形は、図 1.1 に示すように、全空間を満たすように互いをつなぎ合わせる事が出来ない。従って単位格子構造を定義して周期性を考えることはできない<sup>1</sup>。

物質の中には、互いに異なる周期性をもつ部分構造から構成されるものがあり、自然超格子構造や非整合物質と呼ばれている。代表的な物質群として、モノカルコゲナイド MX 層と、遷移金属ダイカルコゲナイド TX<sub>2</sub> 層とが交互に積層した系が知られており、(MX)<sub>1+δ</sub>(TX<sub>2</sub>)<sub>n</sub> という化学式でかけられる<sup>2</sup>。ここで、M は Sn, Pb, Sb, Bi, La および希土類金属であり、T は Ti, V, Cr, Nb, Ta、X は S または Se を指す<sup>3</sup>。n の値は 1, 2, 3 をとり、MX 層の間に TX<sub>2</sub> 層がそれぞれ 1, 2, 3 層入ることに対応している(図 1.2 (a))。n = 1 の例として、(PbS)<sub>1.18</sub>TiS<sub>2</sub> の結晶構造を図 1.2 (b) に示す。この物質の電子線回折結果が図 1.2 (c) である<sup>4</sup>。CdI<sub>2</sub> 構造をもつ MX 層の回折ピークが四角形で、六角格子をもつ TX<sub>2</sub> 層が六角形で表現されている。両層は b 軸方向には同じ格子定数をもつが、a 軸方向は、格子定数の比が互いに非整合となっている。このような構造を、本論文では非整合積層構造と呼ぶ。

非整合積層物質は、興味深い様々な性質を示すことに加えて、そもそも結晶構造が安定に存在していること自体が注目される。構造の安定性に関しては、大別して 2 つの可能性が議論されているが、完全な理解には至っていない。1 番目の機構は、Moëlo らによって [(Pb,Sn)S]<sub>1+x</sub>[(Nb,Ti)S<sub>2</sub>]<sub>m</sub> において提案された<sup>5</sup>。彼らは、系統的に (Pb, Sn) が欠乏していることを見出し、(Ti, Nb) による部分的な置換が生じていることを主張した。この場合、非化学量論組成により電荷のバランスが変わり、非整合積層が安定化すると考えられる。2 番目の機構は、Kalläne らによる<sup>6</sup>。彼らは (PbS)<sub>1.13</sub>TaS<sub>2</sub> において、Ta 原子が Pb 原子に置き換わるだけでなく、その逆も起こっていることを主張した。つまり、金属元素の交換置換である。この場合は必ずしも非化学量論性は必要でなく、化学量論組成であっても非整合積層構造は安定化すると考えられる。

(PbSe)<sub>1.16</sub>(TiSe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>では、近年、転移温度 2.3 K の超伝導が発見された (図 1.3 (a))<sup>7</sup>。TX<sub>2</sub>構造に MX 層がインターカレートされることで超伝導が誘起されたと考えられている。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る電気的性質の変化が注目されている。例えば、グラファイトの層間に Li をインターカレートした系 (C<sub>6</sub>Li) は、2 次電池の負極材となる<sup>8</sup>。また、Yb をインターカレートすると (C<sub>6</sub>Yb)、超伝導が現れる (図 1.3 (b))<sup>9</sup>。非整合積層物質における界面の安定性の理解は、層間におけるゲスト物質の役割やその結合機構の理解に通じる。

蒸着やスパッタにより、基板上に単結晶薄膜を成長させる場合、通常は成長させる物質の格子定数に合わせた基盤を用いる。一方、遷移金属ダイカルコゲナイド等では単位層が弱いファンデルワールス力によって結合しており、劈開面にダングリングボンドが現れないことから、このような層状物質を基板に用いて、良質な単結晶薄膜をエピタキシャル成長させる試みが行われている。また、活性なダングリングボンドが存在する基板を用いても、終端面を不活性にすることで、エピタキシャル成長が可能になる期待もある。しかし、こうした試みを完全に成功させるには層間のファンデルワールス力や、成膜時の構造形成にさらなる理解が必要である。近年の研究では、単結晶グラファイト基板上に 3 原子層からなる MoSe<sub>2</sub> 薄膜を積層させたところ、中間の Mo 原子と基板のグラファイトとの位置関係に相関が見出され興味をもたれている<sup>10,11</sup>。

また、最近では、主に超伝導研究において、界面や単層 (原子層) での 2 次元的な電子状態が議論されている。例えば、低温で電荷密度波から超伝導への逐次相転移を起こすことで知られる NbSe<sub>2</sub> では、単分子層にすると転移温度が変化することが報告されている (図 1.4 (a))<sup>12,13</sup>。鉄系超伝導体の FeSe では、単分子層にすることで、バルクの値に比べ、超伝導転移温度が格段に上昇することも報告されている (図 1.4 (b))<sup>14</sup>。こうして、電子状態の次元性による変化を理解する上でも、非整合積層物質の理解は興味深い示唆をもたらすことが期待される。

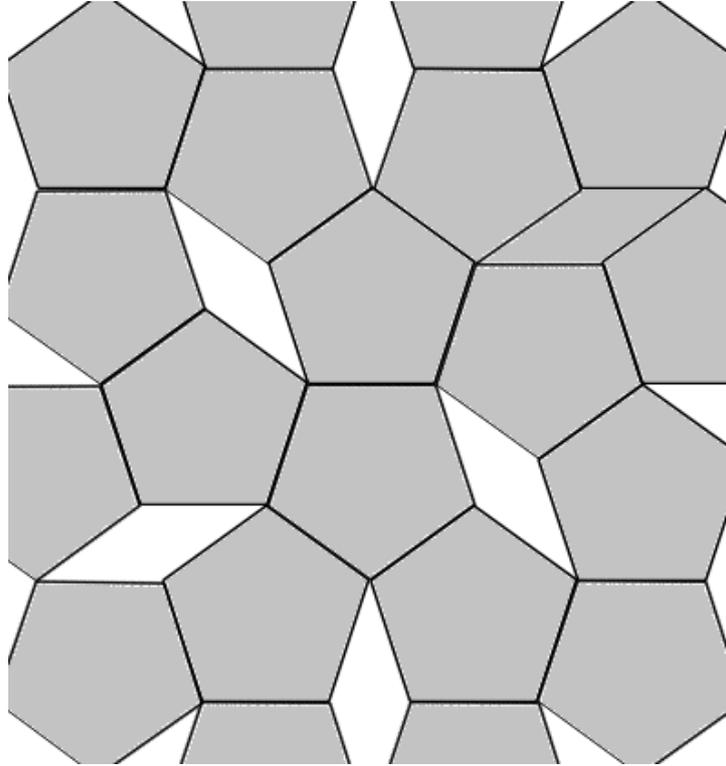


図 1.1：正五角形のタイル貼り。

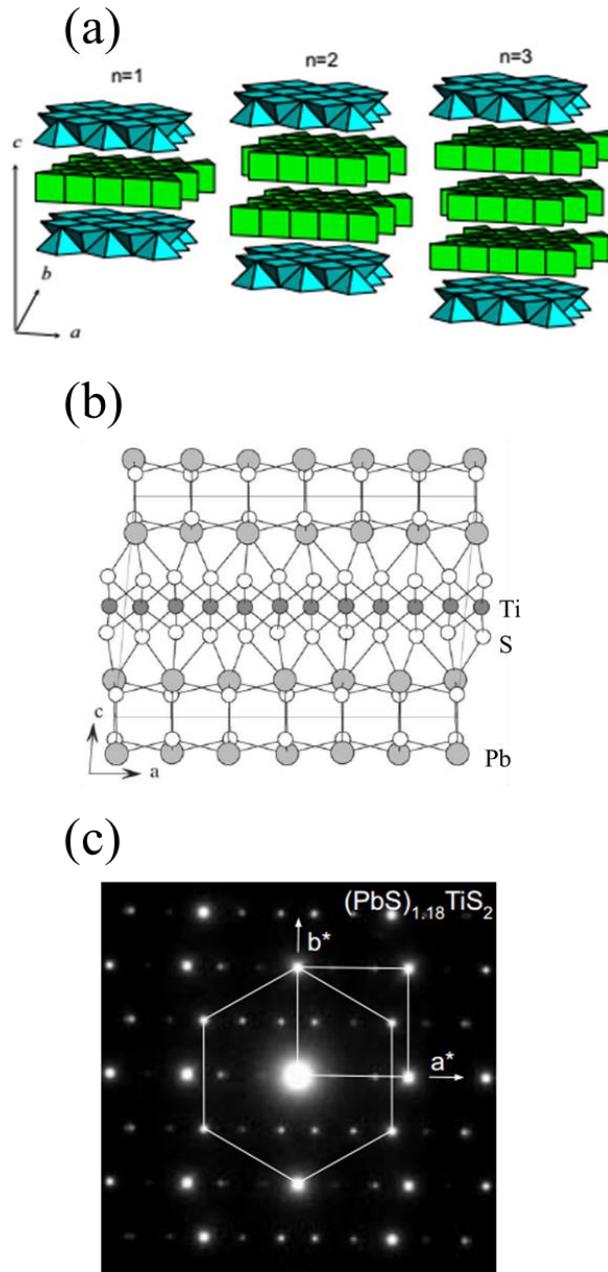


図 1.2 : (a)  $(MX)_{1+\delta}(TX_2)_n$  の結晶構造<sup>2</sup>。  
 (b)  $(PbS)_{1.18}TiS_2$  の結晶構造<sup>4</sup>。  
 (c)  $(PbS)_{1.18}TiS_2$  の電子線回折像<sup>4</sup>。

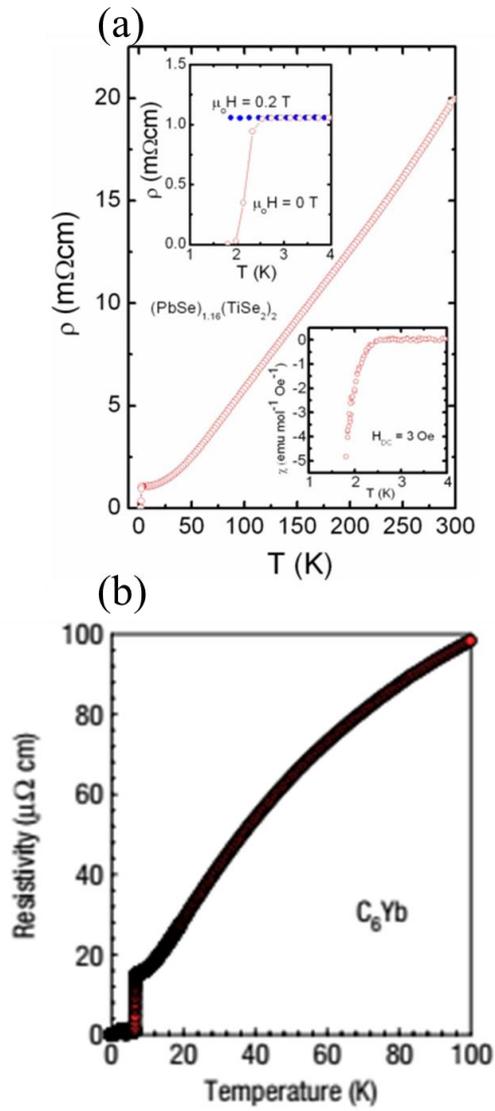


図 1.3:(a)  $(\text{PbSe})_{1.16}(\text{TiSe})_2$  で見られる超伝導<sup>7</sup>。  
(b)  $\text{C}_6\text{Yb}$  で見られる超伝導<sup>9</sup>。

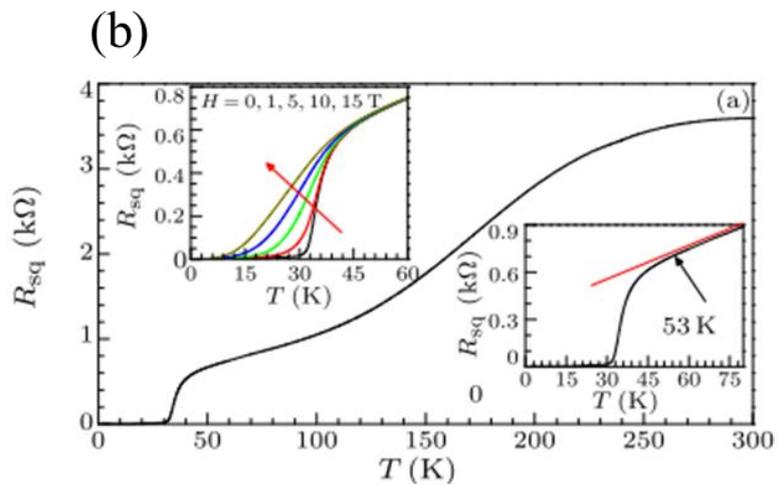
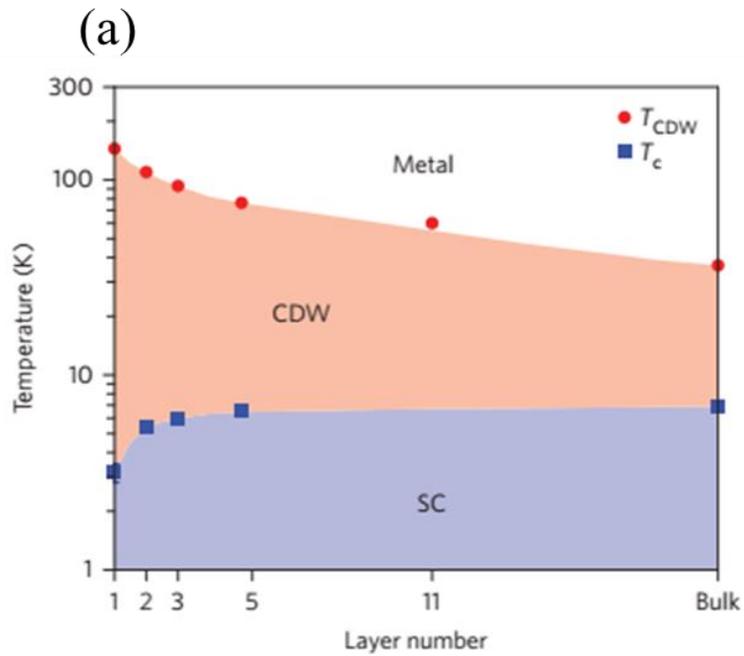


図 1. 4 : (a)  $\text{NbSe}_2$  における超伝導転移温度と電荷密度波転移温度の層数依存性<sup>13</sup>。  
(b)  $\text{FeSe}$  単分子層で見られる超伝導<sup>14</sup>。

## 1-2 非整合積層コバルト酸化物

コバルト酸化物には、 $[A_m M_2 O_{m+2}]_p \text{CoO}_2$  の化学式でかけられる非整合積層物質群が存在する (A は Bi, Co, Pb 等、M は Ca, Sr, Ba、m の値は 0, 1, 2)。一例として図 1.5 (a) に  $m = 0$  の  $[\text{Sr}_2 \text{O}_2]_{0.50} \text{CoO}_2$  を<sup>15</sup>、図 1.5 (b) に  $m = 1$  の  $[\text{Ca}_2 \text{CoO}_3]_{0.62} \text{CoO}_2$  (Ca349) の結晶構造<sup>16</sup>を示す。

本研究では、 $m = 2$  の  $[\text{Bi}_2 \text{M}_2 \text{O}_4]_p \text{CoO}_2$  (M = Ca, Sr, Ba) を扱う。この物質は、1989 年に Tarascon らにより単結晶試料で電氣的、磁氣的性質が報告されたが<sup>17</sup>、当時は発見されたばかりの銅酸化物高温超伝導体  $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{CaCu}_2 \text{O}_y$  との対比が論点であった。その後、2000 年に Yamamoto らが電子線回折の結果を報告し、Leligny らによって既に報告されていた  $[\text{Bi}_{0.87} \text{SrO}_2]_2 [\text{CoO}_2]_{1.82}$  と同一物質であり<sup>18</sup>、互いに非整合な部分構造が積層した結晶構造をもつことが認識された<sup>19</sup>。

図 1.6 (a) に、その結晶構造を示す。岩塩 (Rock Salt : RS) 構造をもつ 4 層の MO 面と BiO 面が、 $\text{CoO}_6$  八面体から成る Hexagonal 構造の  $\text{CoO}_2$  層と、c 軸方向に交互に積層する<sup>20, 21</sup>。図 1.6 (b) は、c 軸方向から見た結晶構造である。 $\text{CoO}_2$  層を三角形、RS 層を四角形で表した。両層の a 軸方向の格子定数は同じ値をもつ (Ca 体、Sr 体、Ba 体共に 4.8 ~ 4.9 Å 程度)。しかし、b 軸方向では両層の格子定数が一致しない。化学式では、 $b_H$  を  $\text{CoO}_2$  層の周期長、 $b_{RS}$  を RS 層の周期長として、この比  $p = b_H / b_{RS}$  で非整合の程度を表現している。p の値は、酸素欠損や置換固溶により個体差も存在するが、Ca 体では  $p \sim 0.59$ 、Sr 体では  $p \sim 0.52$  程度の値が報告されている<sup>19, 20</sup>。Ba 体の場合は  $p = 0.50$  と有理数になり、整合な積層構造となる<sup>22</sup>。

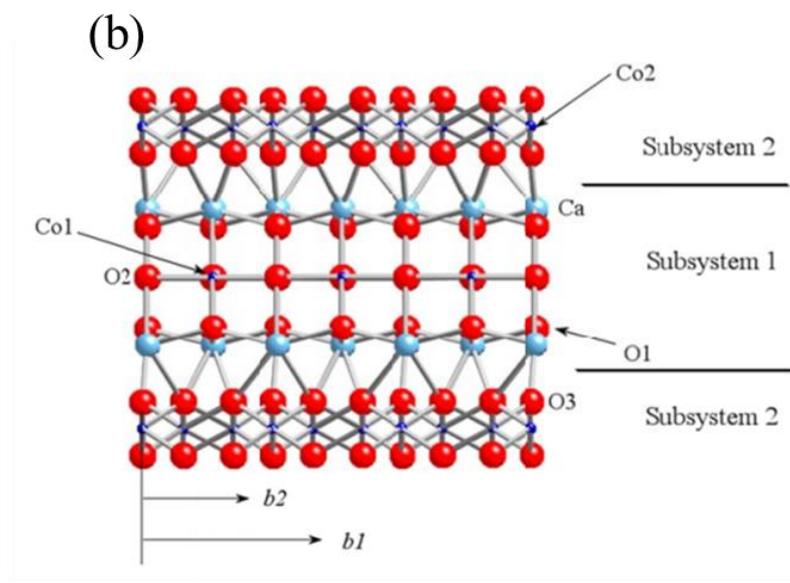
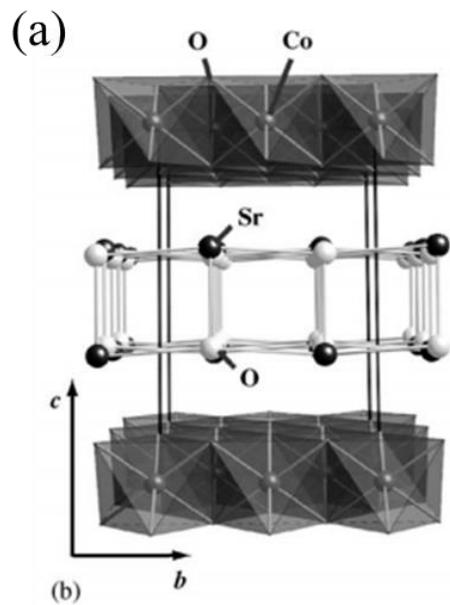


図 1.5 : (a)  $[\text{Sr}_2\text{O}_2]_{0.50}\text{CoO}_2$  の結晶構造<sup>15</sup>。  
 (b)  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$  (Ca349) の結晶構造<sup>16</sup>。

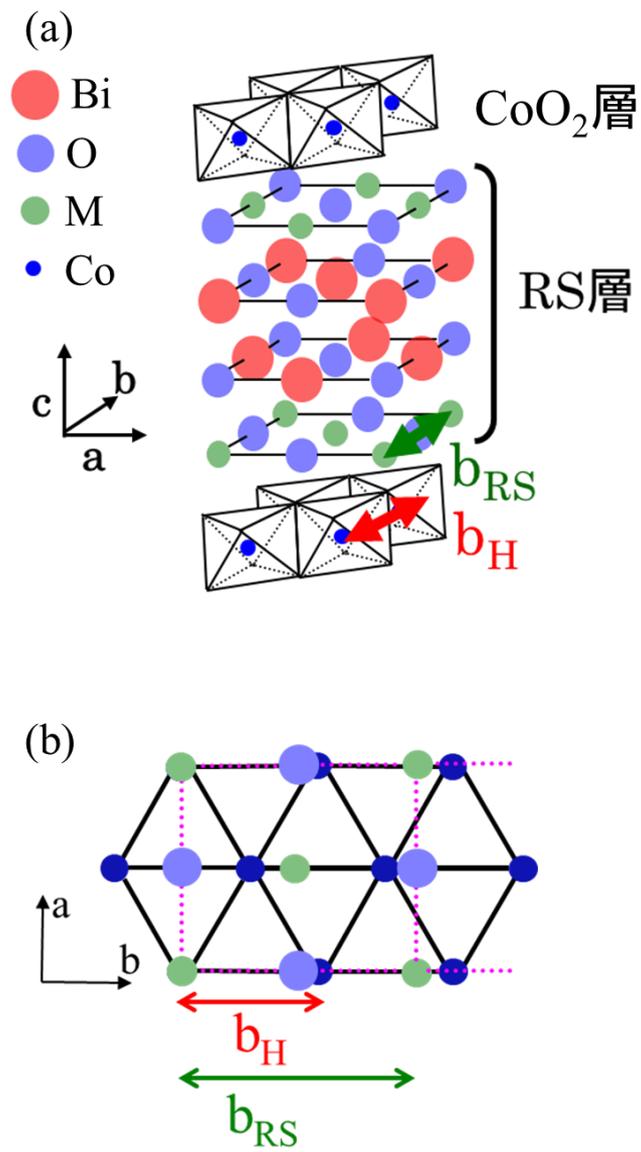


図 1. 6 : (a)  $[\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_4]_p\text{CoO}_2$  の結晶構造。  
(b)  $c$  軸方向から見た非整合積層の模式図。

### 1-3 非整合積層コバルト酸化物の異常な電気的性質

図 1.7 (a)は、 $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_p\text{CoO}_2$ で測定された ab 面内方向及び c 面間方向の直流電気抵抗率の温度依存性である<sup>23</sup>。面間の電気抵抗率は、面内の電気抵抗率と比べると、約 5000 倍も大きい。このことから、非整合積層コバルト酸化物は電気的にも 2 次元的な系であることが分かる。図 1.7 (b)は、3 種(Ba 体、Sr 体、Ca 体)の非整合積層コバルト酸化物における面内直流電気抵抗率の温度依存性である。M サイトの元素イオンを  $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$  と替えると、同じ価数をとるにも関わらず、電気的性質に大きな違いが生じることが分かる<sup>24, 25</sup>。注意すべきは、Ba 体は、温度と共に電気抵抗率が上昇する ( $d\rho/dT > 0$ ) 金属的な振る舞いを示すのに対し、Sr 体は、低温で急激に電気抵抗率が上昇し、さらに Ca 体では、全測定温度領域で半導体的な性質 ( $d\rho/dT < 0$ ) を示す点である。このような電気伝導性の変化は、ホール係数の値 (図 1.8 (a)) から見積もった電荷キャリア数の温度変化 (図 1.8 (b)) ととも一致する<sup>26</sup>。

ただし、最も電気伝導性の高い Ba 体においても、通常金属的な伝導が生じているわけではないことが次の考察から推測できる。金属中の電子はブロッホ波として空間的に広がっており、その場合、電子の平均自由行程  $\ell$  は電子の波長より十分に長い。この条件は、フェルミ波数を  $k_F$  として、 $k_F \ell \gg 1$  と書ける (モット・ヨッフエ・レーゲル条件)。非整合積層コバルト酸化物において、円筒形のフェルミ面を仮定し、ボルツマン方程式から面内電気抵抗率  $\rho_{ab}$  を求めると、

$$\rho_{ab} = \frac{2\pi\hbar d_c}{e^2 k_F \ell}$$

となる。ここで、 $d_c$  は c 軸方向の格子周期長である。 $d_c \sim 1.5 \text{ nm}$  として  $k_F \ell \sim 1$  となる  $\rho_{ab}$  を見積もると、金属伝導の目安が約  $4 \text{ m}\Omega\text{cm}$  と分かる。測定された電気抵抗率の値は、この値と同程度かそれよりも大きい。こうした現象は、強相関電子系などでしばしば議論されており、悪い金属と表現されている。

図 1.9 は、ゼーベック係数の温度依存性である<sup>26</sup>。室温でのゼーベック係数の値は、最も小さな Ba 体でも  $80 \mu\text{V}/\text{K}$  に達する大きな値である。いわゆる熱電物質では、熱電性能指数が  $Z = S^2/\rho\kappa$  ( $S$ : ゼーベック係数,  $\rho$ : 電気抵抗率,  $\kappa$ : 熱伝導率) で評価される。つまり、ゼーベック係数が大きく、電気抵抗率が小さいほど、熱電性能が高い。非整合積層コバルト酸化物は、通常半導体と比べて低い電気抵抗率をもちながら、このような高いゼーベック係数をもつことから、熱電材料としても注目される<sup>27, 28, 29, 30</sup>。高いゼーベック係数の原因として、 $\text{CoO}_2$  層の特殊なバンド構造や<sup>31</sup>、Co 原子が混合価数をもつことを本質とする説明が提案されているが<sup>32</sup>、まだ共通理解は得られていない。

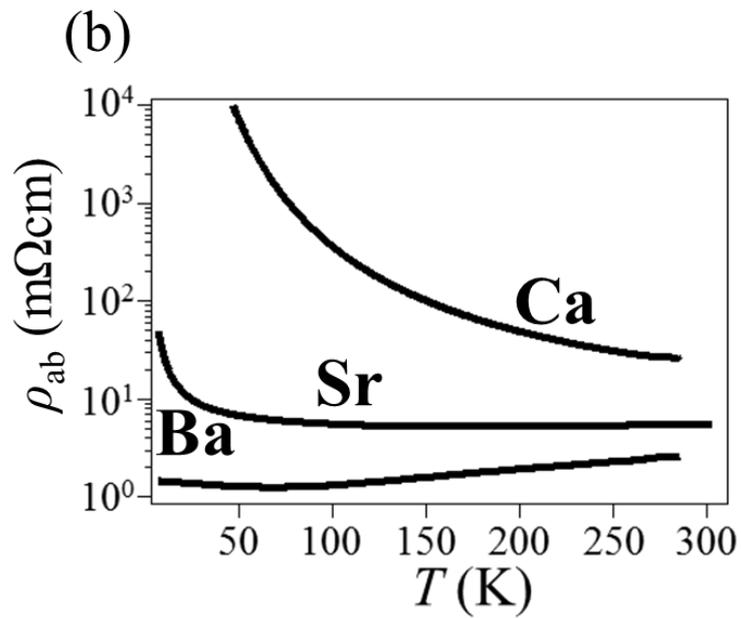
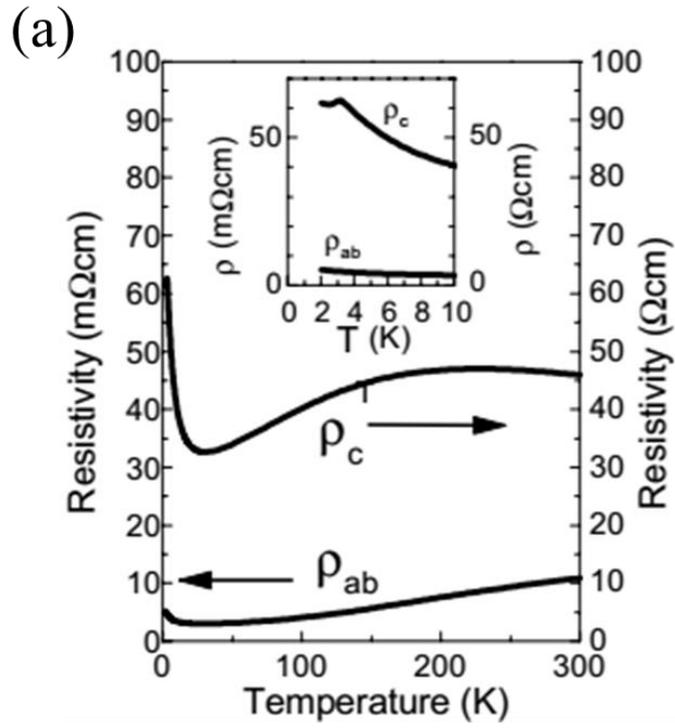


図 1.7 : (a) Sr 体の面内及び面間方向の  
直流電気抵抗率の温度依存性<sup>23</sup>。  
(b) 3 種のコバルト酸化物における  
面内電気抵抗率の温度依存性<sup>25</sup>。

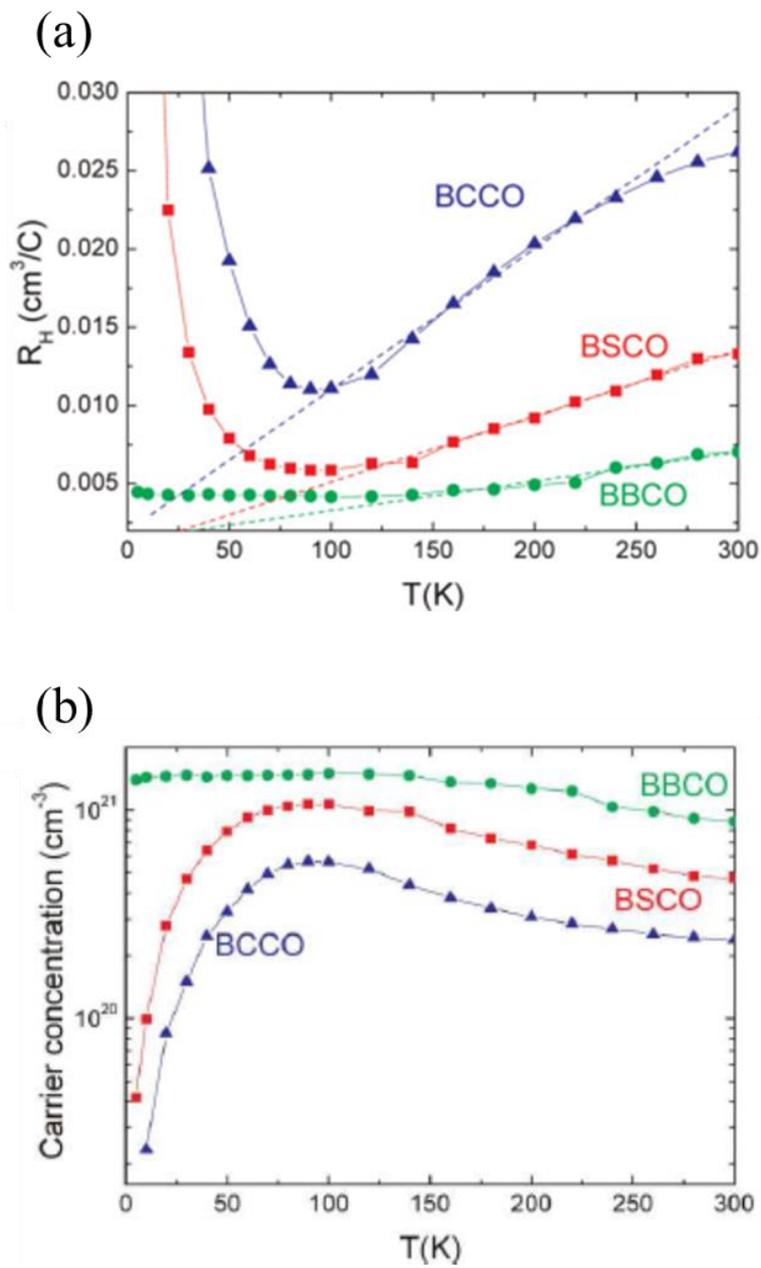


図 1.8 : (a) ホール係数の温度依存性<sup>26</sup>。  
 (b) (a)から見積もられたキャリア密度の温度依存性<sup>26</sup>。

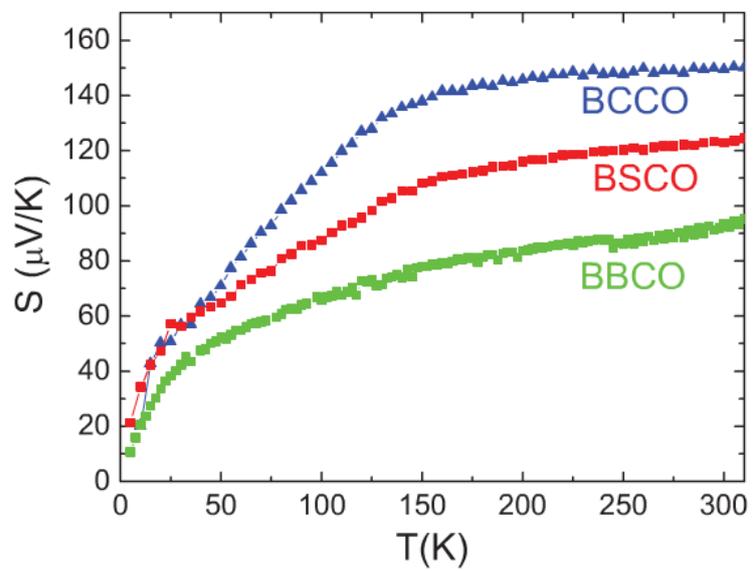


図 1.9: ゼーベック係数の温度依存性<sup>26</sup>。

## 1 - 4 CoO<sub>2</sub>層の電氣的性質

前節で述べた電氣的性質を考えるにあたり、RS 層をバリアー層とみなし、CoO<sub>2</sub>層の電子状態を中心的に捉える考え方は有効である。CoO<sub>2</sub>層では、Co 原子は+4 価になる。また、Co の 3d 軌道は、CoO<sub>2</sub>層の三方対称の結晶場の影響を受けて、2重縮退した e<sub>g</sub> 軌道、a<sub>1g</sub> 軌道、2重縮退した e<sub>g</sub><sup>π</sup> 軌道の3つに縮退が解ける(図 1.10 (a))。従って、Co<sup>4+</sup>状態は、低いエネルギー準位から電子が5 個入ることにより、a<sub>1g</sub> 軌道がハーフ・フィールドとなる。RS 層が x 個の電子を CoO<sub>2</sub> 層に供給すると考えると、a<sub>1g</sub> バンドでは(1-x)個のホールがフェルミ面を形成することになる。また電荷が局在する場合、図 1.10 (b)に示すように、s = 1/2 のスピンをもつ Co<sup>4+</sup>サイトと、スピンをもたない x 個の Co<sup>3+</sup>サイトが生じることになる。CoO<sub>2</sub>層の Co<sup>4+</sup>状態を母物質の電子状態とみなし、そこに電子を注入するという見方は、銅酸化物高温超伝導体と類似する。a<sub>1g</sub> 軌道の電子間に強相関効果はたらく場合は、モット絶縁体に電荷を注入した系の問題に帰着することになる。

[Bi<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>p</sub>CoO<sub>2</sub>の CoO<sub>2</sub>層と同じ構造をもつ物質に、Na 原子が CoO<sub>2</sub>間にインターカレートされた、Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>がある(図 1.11 (a))。Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>では、+1 価の Na が CoO<sub>2</sub>層に電子 x 個を供給するとみなせるため、電荷注入による CoO<sub>2</sub>層の電子状態の推移を系統的に調べることができると期待された。現在知られている Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>の電子状態相図を図 1.11 (b)に示す<sup>33</sup>。x = 1/2 の領域に電荷秩序が存在するほか、x = 1/4 ~ 1/3 の領域では、さらに H<sub>2</sub>O 分子をインターカレートすることにより超伝導も発現する。Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>でも高い熱電性能が注目されており、[Bi<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>p</sub>CoO<sub>2</sub>との統一的理解が望まれるが、Na 原子が規則的に配列されることの影響などが指摘されており<sup>34</sup>、簡単ではない。

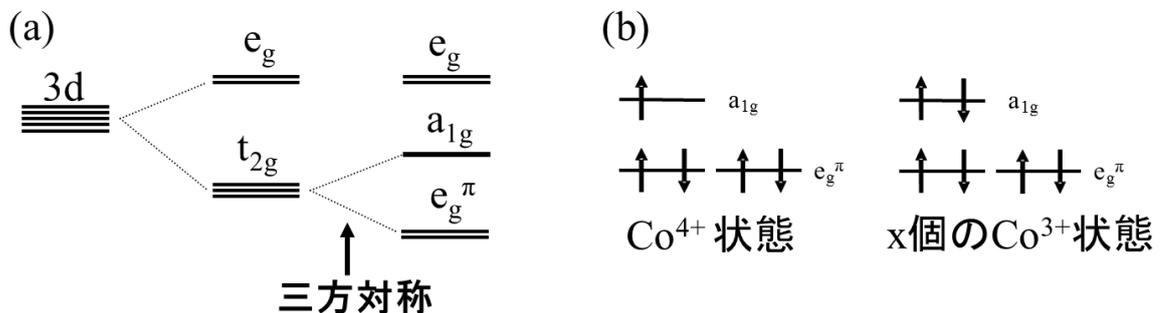


図 1.10 : (a) [Bi<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>p</sub>CoO<sub>2</sub>中の Co 3d 軌道のエネルギー。  
(b) s = 1/2 の Co<sup>4+</sup>状態と s = 0 の Co<sup>3+</sup>状態。

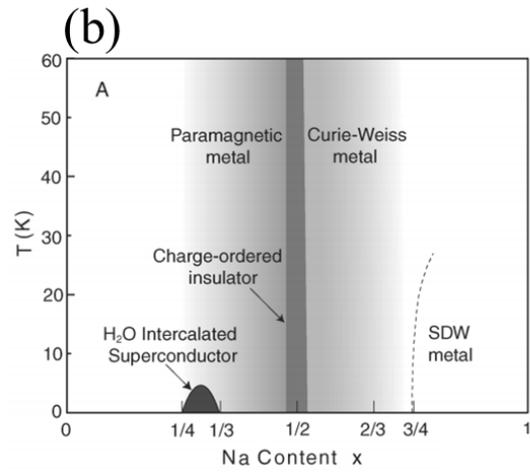
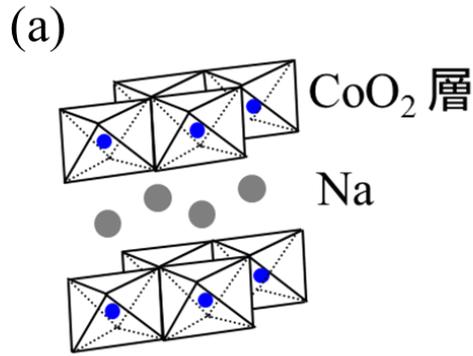


図 1.11 : (a)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の結晶構造。  
 (b)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の電子状態相図<sup>33</sup>。

## 1 - 5 CoO<sub>2</sub>層における強相関効果

固体のバンド理論では、電子相関の効果は考慮されていない。そのことが正当化される理由は、金属では伝導電子によって電子間クーロン力が遮蔽されるため、半導体では電子密度が小さいため電子間の平均距離が大きいためである。しかし、局在性の強い d 軌道や f 軌道の電子が伝導を担っている系では、同一格子点に二つの伝導電子が存在すると電子間に強いクーロン斥力が生じる場合がある。このとき電子は遍歴できず、格子点に局在し、磁氣的性質も現れる。このような 1 電子描像が破綻している固体は、強相関電子系と呼ばれている。

前節で述べた Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> の Co の 3d 軌道においても、強相関効果が指摘されている。その理由は複数ある。一つは、 $x = 0.35$  でパウリ常磁性を示していた系が、 $x = 0.70$  ではキュリーワイス的振る舞いを示し、さらに  $x = 0.8$  付近になるとスピン密度波が現われる点である(図 1.11 (b))。また、高い熱電特性の原因が、局在スピンに由来したエントロピーにあると考えられることも挙げられる<sup>32</sup>。さらに、角度分解光電子分光によるエネルギーバンド分散の測定からも、強相関効果の存在が指摘されている。図 1.12 (a)は Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> のフェルミ面である<sup>35</sup>。これを 図 1.12 (b)の、局所密度近似によって計算されたフェルミ面と比べると<sup>36</sup>、 $\Gamma$  点を中心としたフェルミ面は再現するが、その周りの 6 つのポケット状のフェルミ面は観測されていないことが分かる。後にこのような計算結果との相違は、局所密度近似に電子間のクーロン相互作用を取り入れたバンド計算によって理解できることが報告された<sup>37</sup>。一般に、フェルミ流体では、フェルミ面の大きさはキャリア数に比例するというラッティンジャー則が成り立つ。Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> では、電荷キャリア数が少ないはずの、 $x$  が大きい領域でフェルミ面がむしろ大きくなることが報告されており<sup>38</sup>、ラッティンジャー則が破れているという観点からも強相関効果の存在が示唆される。

[Bi<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>p</sub>CoO<sub>2</sub> においても、強相関効果は注目されている。図 1.13 (a)は、核磁気共鳴の測定から見積もったナイトシフトの温度依存性である<sup>39</sup>。この系では、CoO<sub>2</sub>層を母物質とすると、Ca 体, Sr 体, Ba 体の順でバンド絶縁体(Co<sup>3+</sup>)に近いと考えられる。しかし実験結果は、Ca 体や Sr 体がキュリー則に従い、Co<sup>4+</sup>が多く含まれるはずの Ba 体は非磁性的である。さらに、Sr 体と Ca 体では負の磁気抵抗効果も報告されている (図 1.13 (b), (c))<sup>40, 41</sup>。

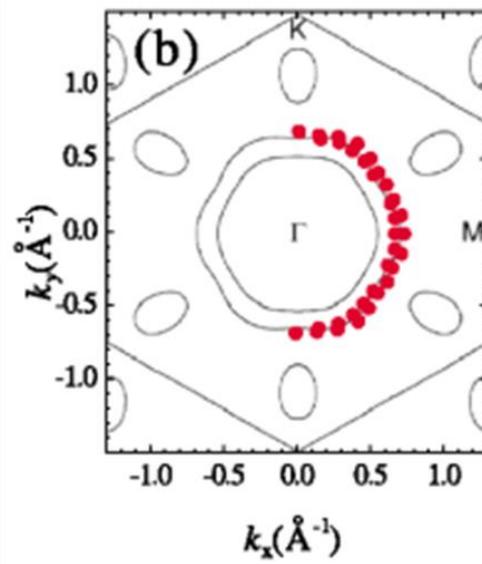
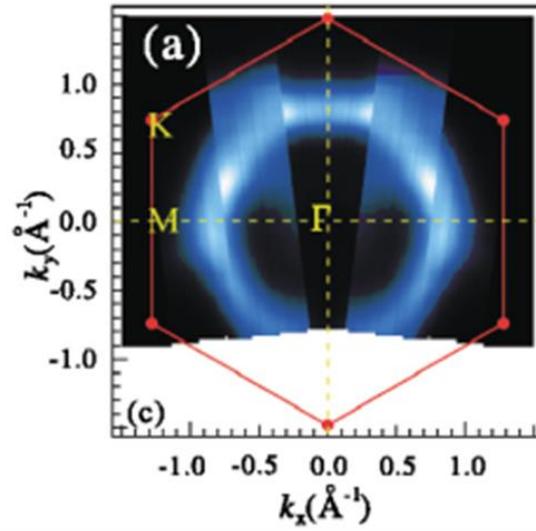


図 1.12 : (a)  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  のフェルミ面<sup>35</sup>。  
 (b) 局所密度近似による、対応する系の  
 バンド計算の結果<sup>36</sup>。

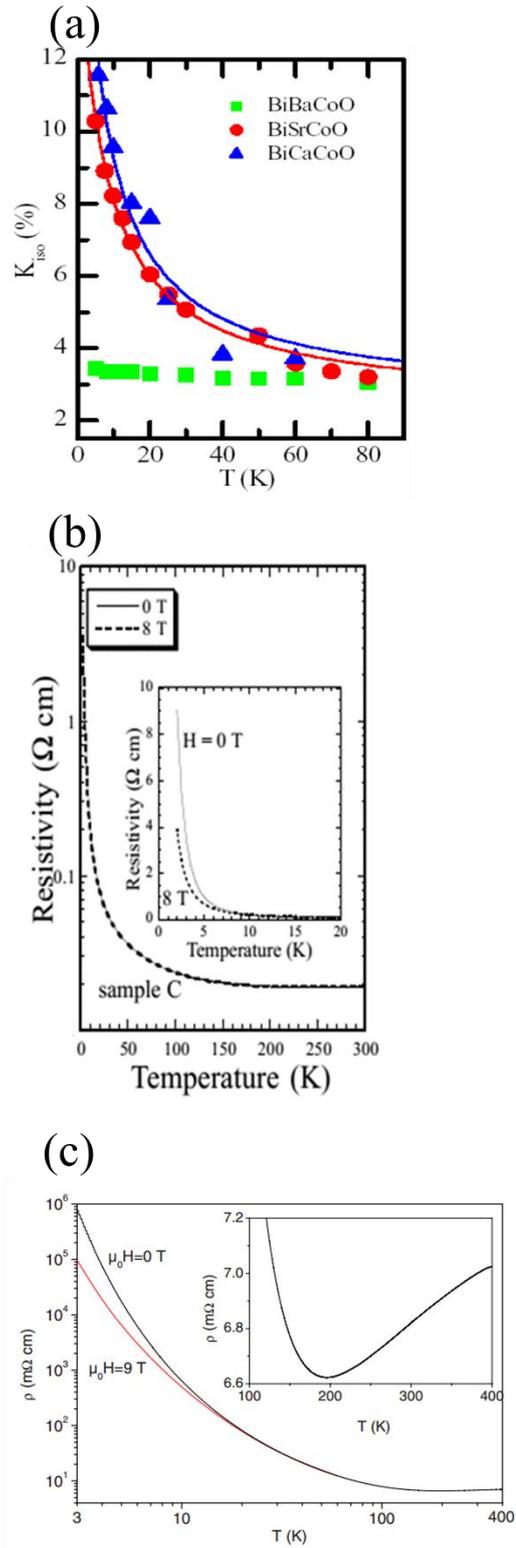


図 1.13: (a) ナイトシフトの値の温度依存性<sup>39</sup>。  
 (b) Sr 体で見られる負の磁気抵抗効果<sup>40</sup>。  
 (c) Ca 体で見られる負の磁気抵抗効果<sup>41</sup>。

## 1 - 6 電流電圧特性

CoO<sub>2</sub> 層の強相関効果が注目される一方で、[Bi<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>p</sub>CoO<sub>2</sub> では非整合積層の影響により異常な電氣的性質が現れる可能性は無視できない。結晶構造の影響を示唆する実験結果は、電流電圧特性の測定からもたらされた。

図 1. 14 (a) に、Sr 体における a 軸および b 軸方向の直流電気抵抗率を、異なる電流密度で測定した結果を示す<sup>25</sup>。低温で非線形伝導が生じていることが分かる。一般に、非線形伝導を議論する際にはジュール熱の影響が問題となる。そこで、パルス電流を用いて電流電圧特性の測定を行った結果が、図 1. 14 (b) である。a 軸、b 軸の双方で、電流密度が大きくなると電場が一定となる特徴的な振る舞いが見られた。パルス幅が長くなると電場の大きさも収束する。これまで、[Bi<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>p</sub>CoO<sub>2</sub> では、b 軸方向の非整合性にもかかわらず、ab 面内で電気伝導の異方性は観測されていなかった。しかし、図 1. 14 (b) の結果は、ab 面内に電氣的異方性が存在することを示している。このことから、非整合な結晶構造の電氣的性質への影響は無視できないものと思われる。

非線形な電流電圧特性は、(LaS)<sub>1.196</sub>VS<sub>2</sub> (図 1. 15 (a)) においても報告されている (図 1. 15 (b))<sup>42</sup>。ただし、この系では異方性は認められていない。誘電破壊が生じるしきい電場が示され、非線形伝導の由来を Poole-Frenkel 機構とする議論が行われている。非整合積層コバルト酸化物との違いは明らかではない。

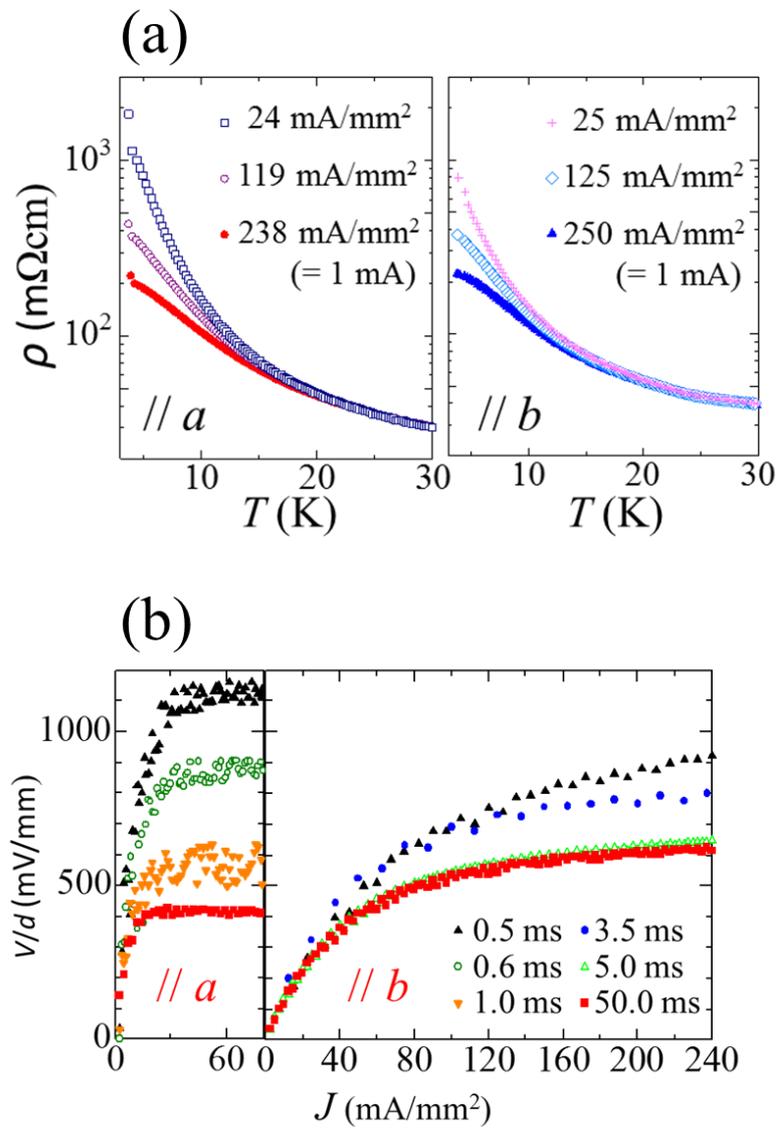


図 1.14 : (a) Sr 体の直流電気抵抗率の電流依存性<sup>25</sup>。  
(b) 4.2 K における電流密度電場特性<sup>25</sup>。

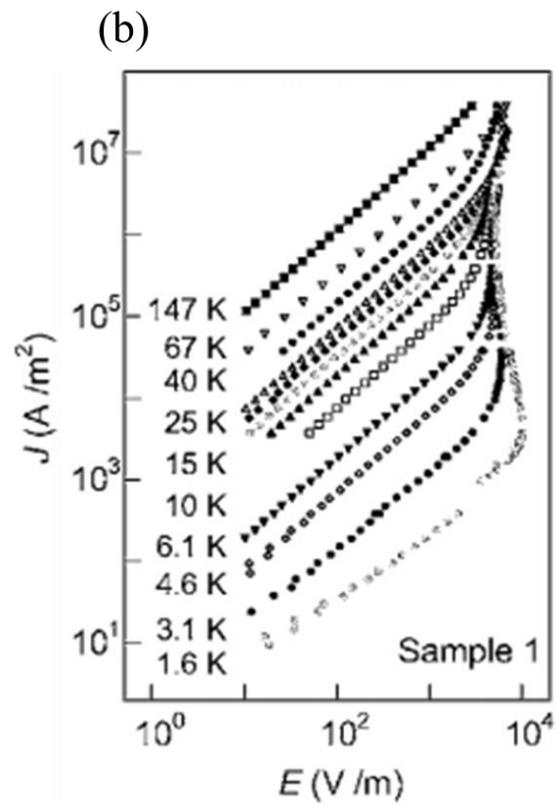
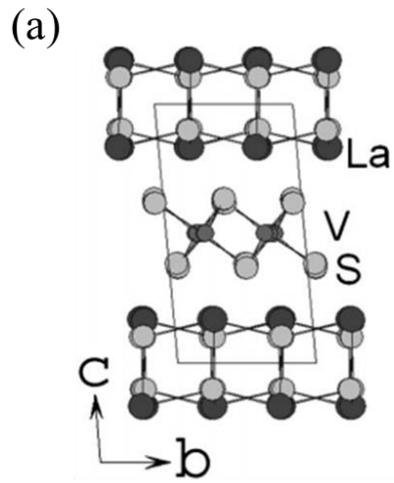


図 1.15: (a)  $\text{LaS}_{1.196}\text{VS}_2$  の結晶構造<sup>42</sup>。  
(b) 電流電圧特性の温度依存性<sup>42</sup>。

## 1-7 研究目的

本研究では、非整合積層コバルト酸化物において、非整合構造が系の電子状態に及ぼす影響を調べるため、整合度の異なる3種類の $[\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_4]_p\text{CoO}_2$ 単結晶を作製し、角度分解光電子分光測定を行う。

固体中の自由電子は、結晶の周期ポテンシャルによりブロッホ波の状態をもつ。また、ブリルアン・ゾーン境界では入射波と反射波とが定在波を形成するためエネルギーギャップが生じる。非整合積層コバルト酸化物の場合は、電子の波が十分に広がっているか（波数  $k$  がよい量子数になるか）は自明ではなく、そもそも系全体として結晶周期（ブリルアン・ゾーン）が定義できない。そこで、整合な Ba 体と非整合な Sr 体および Ca 体とを波数空間で比較することから、結晶構造と電子状態との相関が直接議論できる。

非整合コバルト酸化物の電子状態は、温度と共に変化する（1-3節）。そこで、本研究では光電子スペクトルの温度変化に注目した。また、非整合積層での原子の結合状態に関する知見を得るため、内殻光電子分光スペクトルの測定も行う。さらに、光電子分光は表面敏感な測定法であるため、バルク的な情報を得ることのできる透過型電子顕微鏡観察も行う。

## 第 2 章 実験手法

### 2 - 1 単結晶試料作製

非整合積層コバルト酸化物の単結晶は、セルフフラックス法によって作製した。まず  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MCO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  をモル比 1 : 1 : 1/3 で、乳鉢及び乳棒を用いて粉砕、混合する。このうち、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  がフラックスとして機能する。次に、混合物を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩堝に入れ、 $800^\circ\text{C}$  で 40 時間、固相反応させた。最後に、焼結物を再び粉砕、混合した後、図 2.1 (a) に示す温度ダイアグラムで結晶成長させた。この系は  $\text{BiO}$  面間に劈開性があるため、容易に単結晶試料を取り出すことが出来る。取り出した単結晶試料の例を図 2.1 (b) に示す。

As-grown の結晶には、結晶成長の過程で生じた格子欠陥や転位が含まれる。また、一般に、酸化物には酸素量の空間不均一性が存在する。そこで、作製した単結晶を Ar ガス雰囲気中、 $600^\circ\text{C}$  で 48 時間のアニール処理を行った。アニール終了時には液体窒素で試料を急冷 (クエンチ) した。

作製した単結晶試料の  $c$  軸方向の X 線回折結果を図 2.2 に示す。単結晶試料の  $ab$  面内方向の結晶軸を同定するため、本研究ではラウエ法による X 線回折の代わりに、熊本大学理学部所有の薄膜用水平 X 線回折装置を用いた。この装置では、薄い試料に対してほぼ水平な角度 ( $0.5^\circ$ ) から単色 X 線を入射することが出来る (図 2.3 (a))。試料を  $ab$  面に水平な面で回転させ (回転角  $\phi$ )、回折角が既知の回折ピーク ( $200$ ) を検出することにより、 $a$  軸方向を同定した (図 2.3 (b))。

試料の非整合パラメーター  $p$  の値は、九州大学超顕微解析研究センター所有の、透過型電子顕微鏡 (TEM) の解析から定めた。図 2.4 は Ca 体における電子線回折像である。 $\text{CoO}_2$  層の原子配列を反映した六角形状の回折スポットと、RS 層を反映した四角形状の回折スポットが分かる。前者の  $(020)$  スポットと後者の  $(040)$  スポットには、非整合積層によるずれが見られる。このずれから Ca 体における  $p$  は約 0.56 と求めることができた。同様に Sr 体の  $p$  は約 0.51 と評価できた。

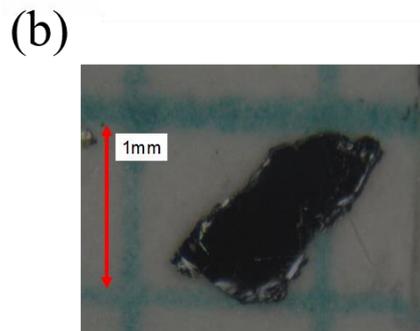
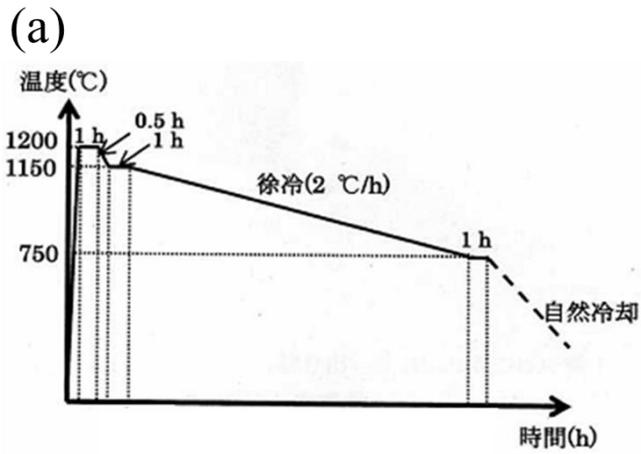


図 2. 1 : (a) 結晶成長の温度ダイヤグラム。  
(b)  $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_{0.51}\text{CoO}_2$  単結晶。

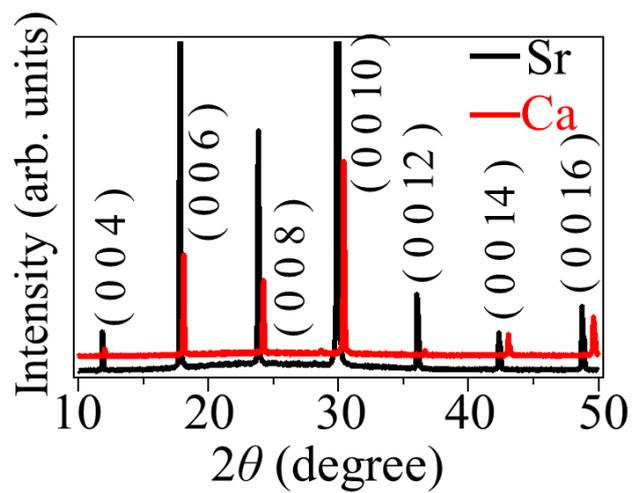


図 2. 2 : Sr 体と Ca 体の単結晶試料における、(001)方向の X 線回折パターン。

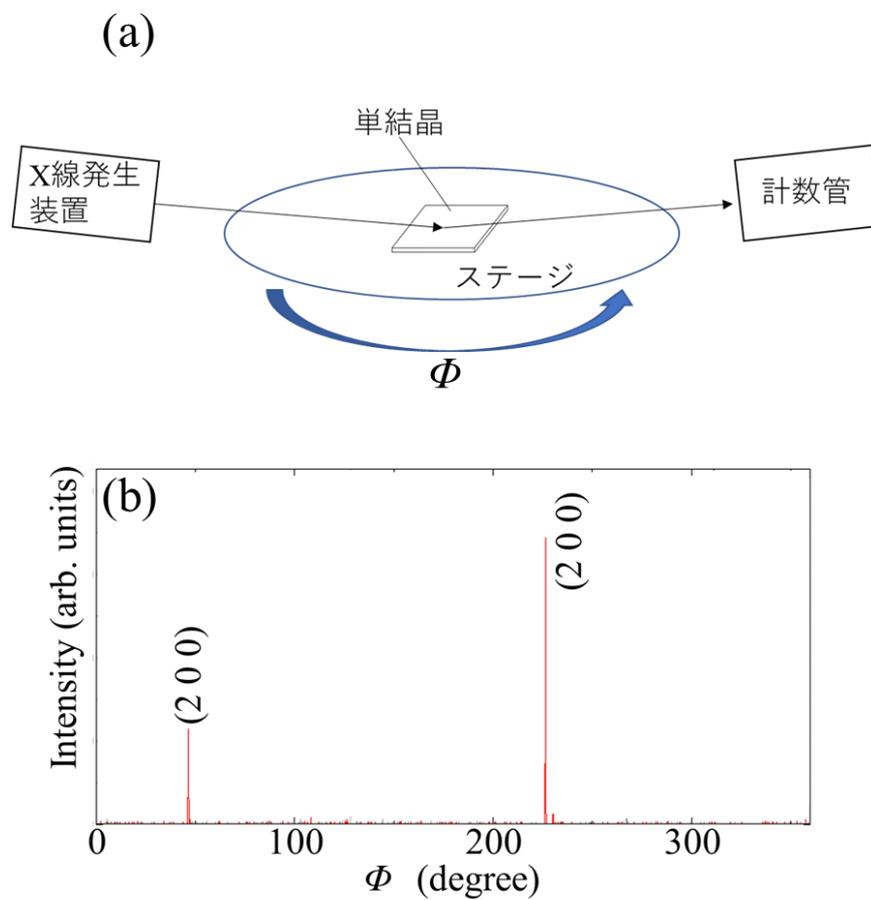


図 2.3 : (a) 水平 X 線回折実験の模式図。  
(b)  $ab$  面に水平な面で試料を回転させ、  
(200)回折ピークを検出した例。

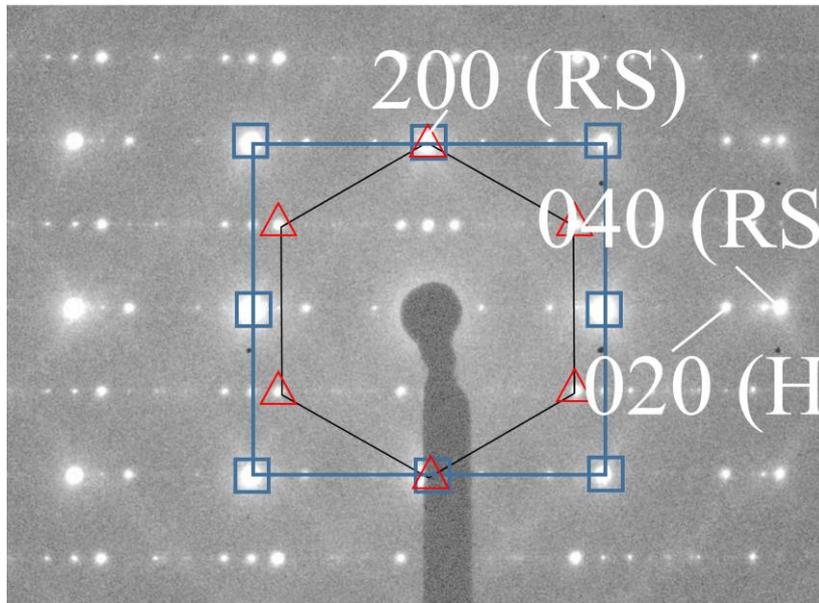


図 2. 4 : Ca 体の電子線回折像。六角形が CoO<sub>2</sub> 層の、四角形が RS 層の回折ピークを表している。

## 2-2 光電子分光法

光電子分光法とは、物質に光を照射し、光電効果により物質の外に放出された光電子のエネルギーとその数（光電子強度）を測定することにより、物質の電子状態密度のエネルギー分布を調べる手法である<sup>43</sup>。図 2.5 は、物質から光電子が放出する過程の概念図である。その過程を 3 つに分けて説明する。まず、①物質中の電子が励起光のエネルギー  $h\nu$  を吸収して励起状態に上がる。次に、②励起された電子が試料表面へと移送される。この際に、一部の電子は他の電子や原子核による非弾性散乱によってエネルギーを失う。そのような電子を 2 次電子と呼ぶ。この非弾性散乱過程では、電子は元々もっていた始状態の波数情報も失うことになる。しかし、ほとんどの励起電子はエネルギーを失わずに、物質外へ放出されることが実験的に分かっている。特に高い運動エネルギー領域では、光電子の表面からの脱出深さが浅いため、散乱された 2 次電子によるバックグラウンドの影響は小さい(図 2.6)。③表面に達した励起電子は、結晶表面と真空の間にあるエネルギー障壁を超えて、光電子として物質の外へ放出される。この表面ポテンシャルを仕事関数  $W$  と呼ぶ。仕事関数は、物質のフェルミ準位と真空準位間のエネルギー差であり、物質から無限遠に離れた位置の電子のポテンシャルエネルギーとして定義される。ここで、表面には達したものの仕事関数の障壁を超えることができない、低い運動エネルギーの励起電子は、表面で反射され物質外に出てくることができない(③')。そのため光電子の数は、真空準位よりも低いエネルギーでは 0 となる。

物質の外に放出された光電子の運動エネルギー分布を光電子スペクトルという。物質中での電子の束縛エネルギーを  $E_B$  として、光電子の運動エネルギー  $E_{kin.}$  は、

$$E_{kin.} = h\nu - W - E_B \quad \dots (1)$$

と表される。 $E_{kin.}$  と  $W$  を実験的に決定することにより、 $E_B$  が分かる。

光電子分光法では、①物質中の電子が励起され、②物質中から表面まで移動し、③表面から放出されるが、この励起や移動の過程で、系の電子構造自体が変化してしまう懸念がある。本研究で使用した励起光は軟 X 線であるが、このエネルギー領域の励起光による電子準位間の遷移時間は  $10^{-15}$  秒程度と見積もられている。物質表面への移動時間も同様に  $10^{-15}$  秒程度と見積もられる。一方、結晶格子の運動スケールは  $10^{-12}$  秒程度であるから、光電子放出の過程において結晶格子は静止している、つまり光電子放出過程における格子の緩和は無視できると考えられる。これは、フランク-コンドン原理、またはボルン-オッペンハイマー近似と呼ばれている。

光電子分光法は、表面敏感な実験手法である。図 2.6 の、電子のエネルギーと脱出深さの関係から分かるように、例えば 100 eV の励起光の場合、脱出深さは 10 Å 足らずとなる。そのため光電子分光実験においては、試料表面の清浄性

や表面再構成の有無に注意しなければならない。 $[\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_4]_p\text{CoO}_2$ では、RS層のBiO面間がファンデルワールス結合をしており、試料を超高真空中で劈開することにより、清浄で安定な測定表面が得られるため、光電子分光の測定には有利である。

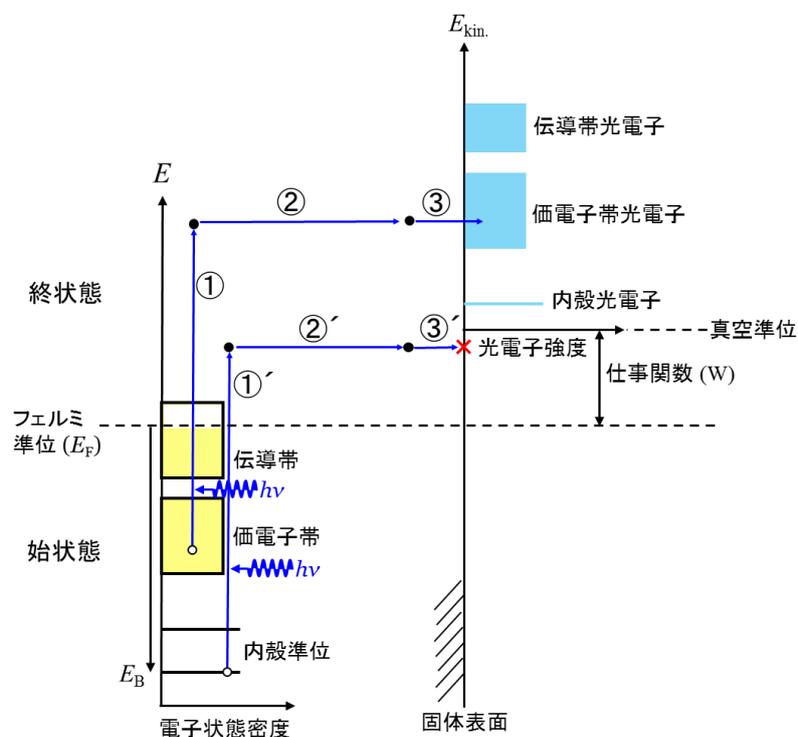


図 2.5：光電子分光測定 の 概念図。

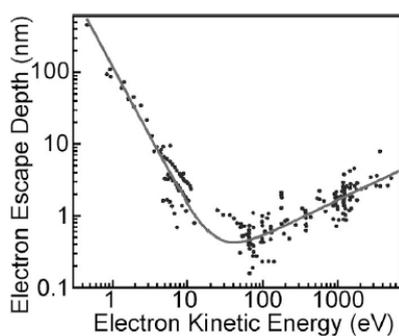


図 2.6：光電子の脱出深さの運動エネルギー依存性<sup>43</sup>。

## 2 - 3 角度分解光電子分光法

物質の電子構造を波数空間にわたって知るためには、光電子分光法において、光電子の放出角度も併せて測定すればよい。これを角度分解光電子分光法 (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy : ARPES) という。

図 2.7 (a) に角度分解光電子分光の概念図を示す。光電子が物質表面から放出される際に、表面に平行な方向には並進対称性は破れない。つまり、運動量の表面に平行な成分  $k_{\parallel}$  は結晶の内外で保存される。従って、結晶表面で法線方向からの放出角度を  $\theta$  として、光電子が自由電子的であると考え、

$$\hbar k_{\parallel} = \sqrt{2mE_{\text{kin}}} \sin \theta \quad \dots (2)$$

が成り立つ。こうして電子の表面に平行な波数情報を得ることができる。

光電子分光測定では、静電半球型のアナライザーが用いられる。その模式図を図 2.7 (b) に示す。このアナライザーは、異なる半径をもつ大小 2 つの同心半球で構成されている。内球と外球の間に電位差をつけ、その隙間に光電子を入射すると、光電子の軌道は内球と外球の間に発生した電場によって偏向され、低すぎるエネルギーの光電子は内球に衝突し、高すぎるエネルギーの光電子は外球に衝突する。その結果、特定のエネルギーをもつ光電子だけが出口へと到達することになる。ARPES 測定では、半球内を通過した光電子のエネルギーと角度をマイクロチャンネルプレートと CCD カメラを用いて同時に測定している。

図 2.8 に模式的に描いたエネルギー分散に対して、波数を固定して光電子のエネルギー分布を表したもの (赤線) は、エネルギー分布曲線 (Energy Distribution Curve : EDC) と呼ばれる。EDC スペクトル上の強度ピークが、物質のエネルギーバンド分散を表す。通常、ARPES スペクトルとはこの EDC を指すことが多い。しかし、EDC では、2 - 2 節で述べた 2 次電子の影響を含む場合がある。また、フェルミエネルギー付近では、フェルミ分布関数に従う温度変化を考慮する必要がある。そこで本研究では、エネルギーを固定して光電子の波数分布を描く、運動量分布曲線 (Momentum Distribution Curve : MDC) での解析も行った (青線)。フェルミエネルギーでの MDC スペクトルの強度ピークはフェルミ面を表現する。一般に、遍歴的なエネルギーバンドには MDC が、局在的なエネルギーバンドには EDC が有効といえる。

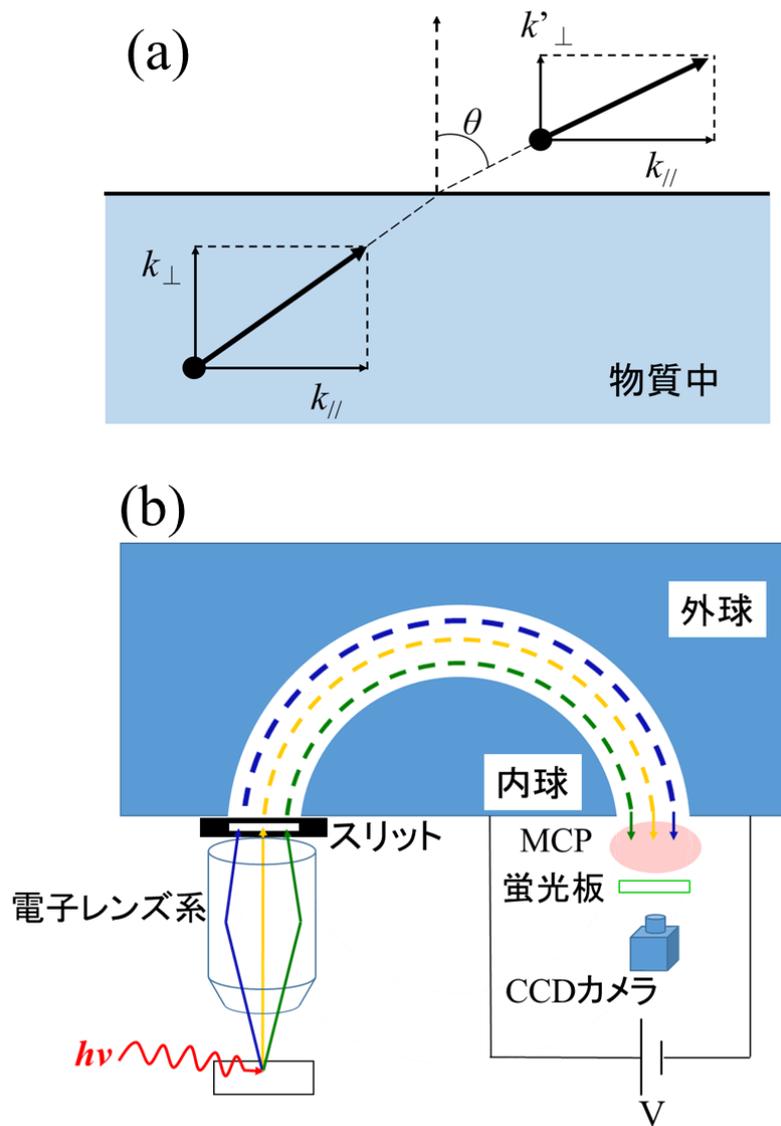


図 2.7 : (a) 角度分解光電子分光の概念図。  
 (b) 静電半球型アナライザーの模式図。

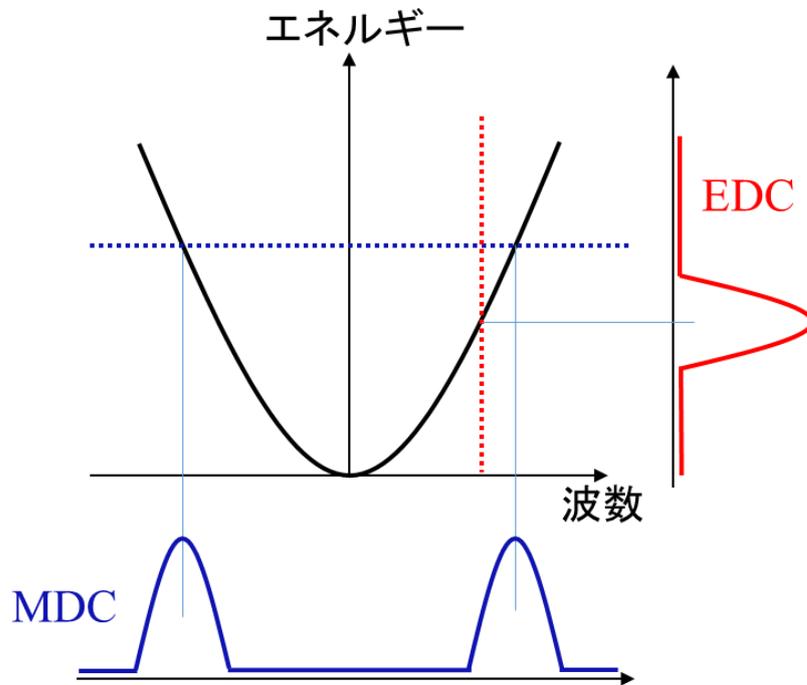


図 2.8 : EDC と MDC の模式図。

## 2-4 非整合積層コバルト酸化物の

### 角度分解光電子分光測定

非整合積層コバルト酸化物のブリルアン・ゾーンの大きさは、 $\text{CoO}_2$ 層の $\Gamma\text{K}$ 方向が最大で、約 $1.25 \text{ \AA}^{-1}$ である。(1), (2)式から分かるように、この値の $k_{\parallel}$ をもつ電子を計測するには励起光のエネルギーを高くする必要がある。そのため本研究では、佐賀大学シンクロトロン光応用研究センターにおいて、大きな光子エネルギーをもつ放射光を用いてARPES実験を行った。放射光の発生原理を図2.9で説明する。まず電子リニアック中の線形加速器で電子を約255 MeVまで加速する。加速した電子を蓄積リングへと入射させる。入射時の蓄積電流は約300 mAである。蓄積リング中で、電子の軌道を、偏向電磁石の磁場によるローレンツ力によって偏向させ、それによって電子を円運動させる。電子の向きを変更する際に接線方向に放射される電磁波が放射光である。例えば100 eVのエネルギーの放射光を励起光として用いると、(2)式から、 $\theta$ を $20^\circ$ 傾けることで、約 $1.7 \text{ \AA}^{-1}$ の波数範囲までのARPES測定が可能になることが分かる。他にも放射光を使用する利点として、従来のX線光源（回転陽極X線管）と比較して100万倍以上の高い輝度を示すこと、高い指向性をもつ光であることが挙げられる。これにより、小さな単結晶試料に光を入射しても、多くの光電子を放出することが出来る。さらに、放射光が連続光であることも利点となる。これにより、分光器の回折格子の角度を変え励起光のエネルギーを掃引して測定を行うことが出来る。

光電子分光の実験では、試料の電気伝導性が小さい場合、光電子として放出された電子の補充が十分になされず、試料とアナライザーとの間に電位差が発生することがある。これはチャージ・アップと呼ばれる。チャージ・アップを防ぐため、試料をサンプルホルダーに取り付ける際には、導電性の高い銅板と銀ペーストを用いている(図2.10 (a))。

測定に際しては、図2.10 (b)に示すように、試料の表面上にピンを立て、約 $6 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ の真空度のロードロック槽においてピンを倒すことにより、試料を劈開した。ARPES測定を行う分析槽の真空度は約 $5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ である。図2.11に、680 eVの放射光で測定した内殻光電子分光実験の結果を示す。炭素等のピークは検出されておらず、清浄な表面が得られていることが分かる。

試料の仕事関数  $W$ は、フェルミエネルギー  $E_F$  と真空準位をそれぞれ実験的に決定することで求めた。 $E_F$ は、試料と等電位にしたAuのスペクトルから同定した。図2.12 (a)に一例を示す。 $E_F$ を見積もる際にはフェルミ分布関数によるフィッティングを行った。真空準位のエネルギーは、そのエネルギーを境に光電子が放出されなくなる2次電子の立ち上がり(2-2節)から分かる。本研究で用いたエネルギー分析器では、1 eVよりも低い運動エネルギーをもつ光電子強度は測定出来ない。そこで、試料にアナライザーに対して $-2 \text{ V}$ のバイアス電圧を

かけることで、光電子を加速し、2次電子スペクトルを測定した。その一例が図 2.12 (b)である。約 2.42 eV で2次電子が立ち上がる。このエネルギーが、真空準位に対応する。本研究で使用した装置のエネルギー分解能は約 35 meV である。

ARPES 実験では、物質から飛び出した光電子の放出角度を測定するが(2-3節)、本研究では図 2.13 のように放出角  $\theta_x$  及び  $\theta_y$  を定義する。本研究で用いた静電半球型アナライザー(MBS A1)は、 $\theta_x$  について  $\pm 10^\circ$  の範囲を  $0.08^\circ$  刻みで分解して検出が出来る。この場合、一度の測定で200本を超える光電子スペクトルを測定することになる。さらにサンプルホルダーを  $\theta_y$  方向に回転させることで、ARPES 強度を2次元的に検出する。角度分解能は、 $\theta_x$ ,  $\theta_y$  共に約  $0.8^\circ$  である。

光電子スペクトルの解析においては、光電子強度の最大値が同じになるように規格化を行った。その理由は、測定中に光電子強度が変化する要因が2つあるからである。1つは、試料の回転に伴い、試料とアナライザーの位置関係や、放射光の試料に対する照射面積が変わることである。もう1つは、時間経過によって蓄積リング内の電子数が減衰し、放射光の光量に変化することである。

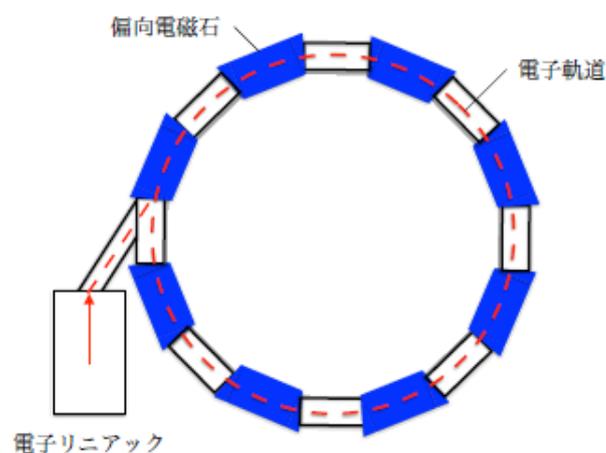


図 2.9: シンクロトロン光源加速器の模式図。

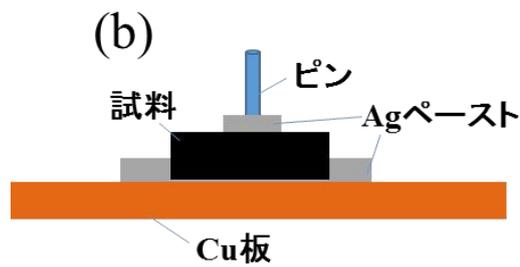
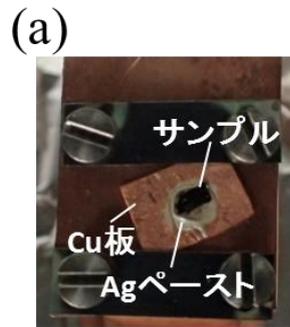


図 2.10 : (a) サンプルホルダーと試料。  
(b) ピンを立てた試料の模式図。

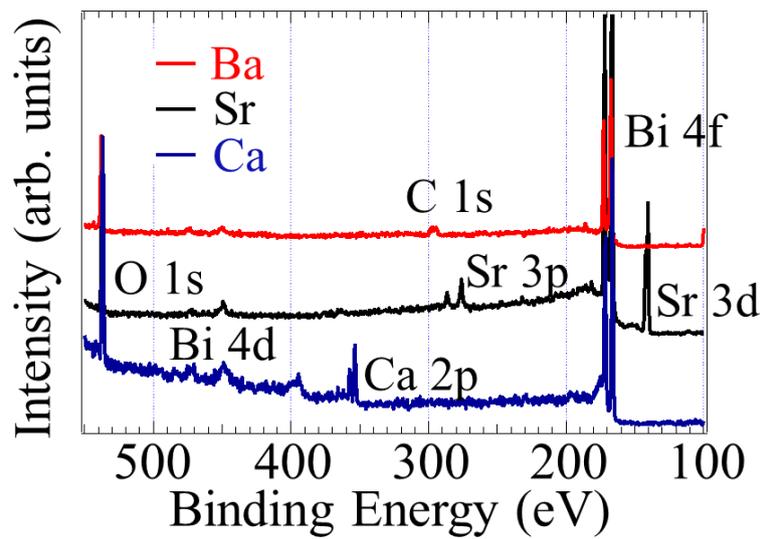


図 2.11 : 内殻光電子分光の測定結果 ( $h\nu = 680$  eV)。

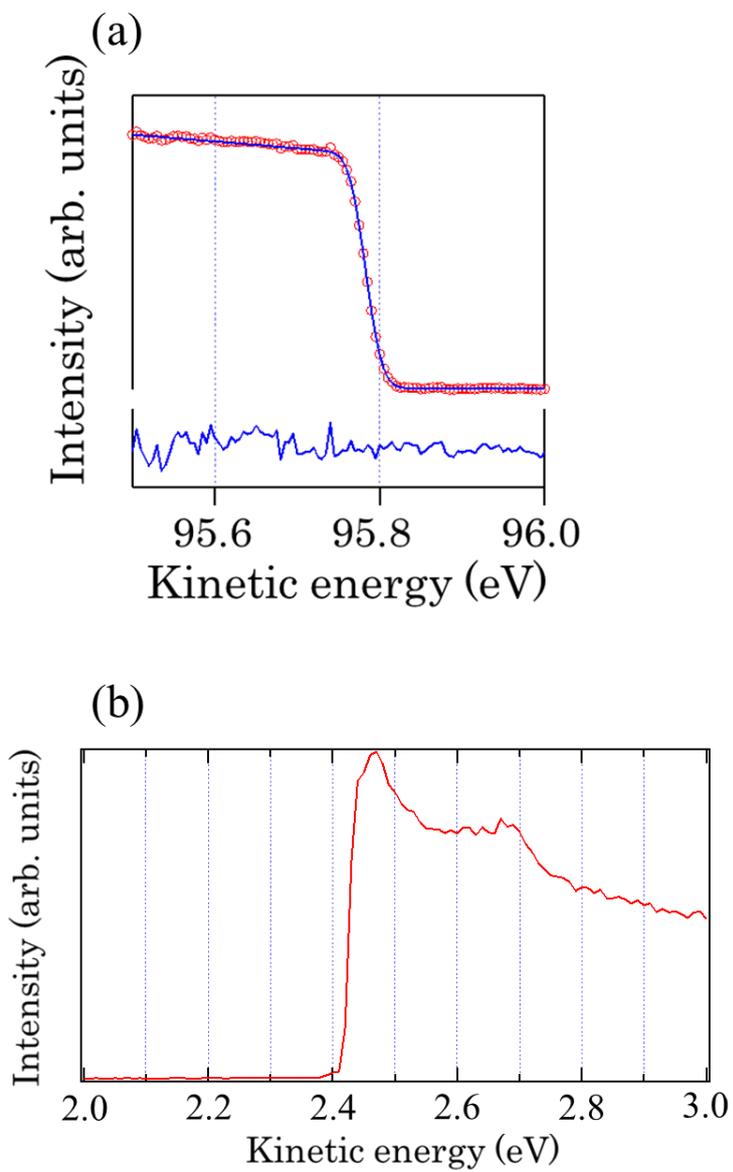


図 2.12 : (a) Au の光電子スペクトルの一例。青線はフェルミ分布関数によるフィッティング結果。(b) 真空準位測定の一例。2次電子が立ち上がるエネルギーが真空準位に対応している。

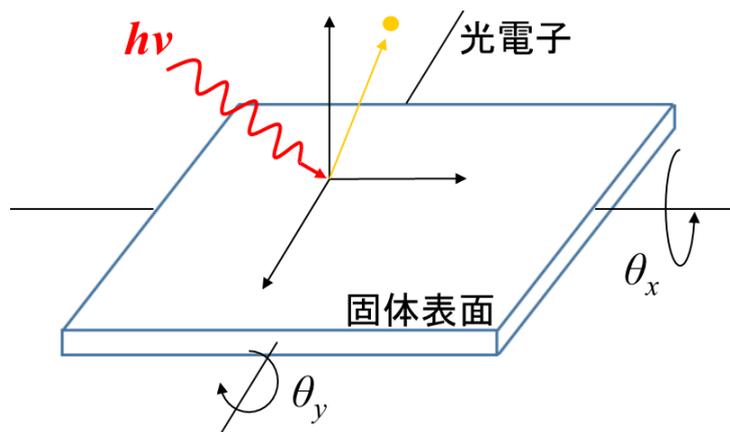


図 2.13：試料回転角  $\theta_x$  と  $\theta_y$ 。

# 第 3 章 $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_{0.51}\text{CoO}_2$ (BSCO) の 温度と共に変化するフェルミ面 — $[\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{O}_4]_{0.50}\text{CoO}_2$ (BBCO) と比較して—

## 3-1 角度積分した光電子スペクトル

図 3.1 (a)は、異なる温度で測定した BBCO と BSCO の光電子スペクトルである。このスペクトルは、 $\Gamma$  点を中心に半径  $0.65 \text{ \AA}^{-1}$  の領域を積分して得られたものである。スペクトルの形状には、基本的な類似性が見られる。BBCO のスペクトルは、フェルミエネルギー  $E_F$  において、準粒子ピーク構造とゼロでないスペクトル強度をもつが、これは既に報告されている結果とよく一致する<sup>45, 46, 47</sup>。対照的に、BSCO では、 $E_F$  付近で光電子強度が抑制されていることがはっきりと分かる。これは、擬ギャップと呼ばれる現象である<sup>48</sup>。図 3.1 (b)に、図 3.1 (a)の  $E_F$  付近を拡大した BSCO のスペクトルを示す。擬ギャップ領域の光電子強度が、温度低下と共に、徐々に減少していく様子が分かる。低温での  $E_F$  付近の電子状態密度の抑制は、低温で電気抵抗率の上昇がみられる輸送現象の測定結果とも一致する。

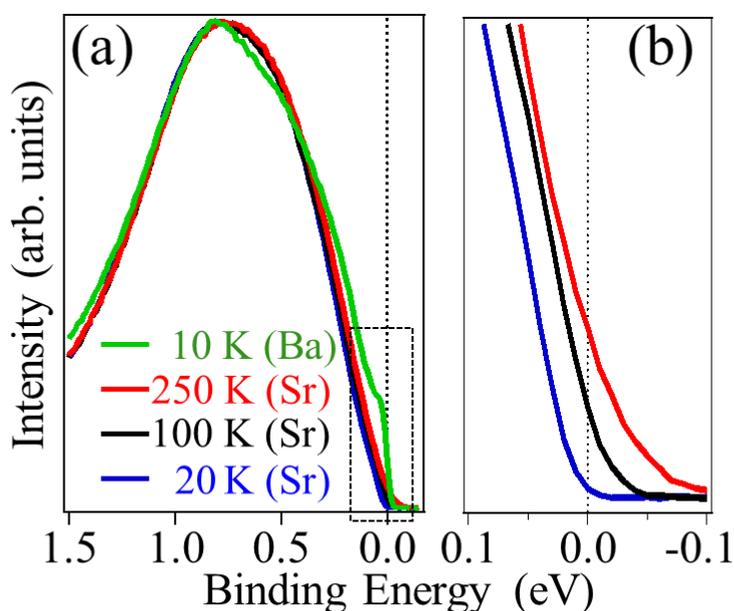


図 3.1 : (a) BBCO と BSCO の光電子スペクトル ( $h\nu = 100 \text{ eV}$ )。  $\Gamma$  点を中心に半径  $0.65 \text{ \AA}^{-1}$  の波数領域を積分している。(b) BSCO のスペクトルに対して、(a)の長方形部分を拡大したもの。<sup>44</sup>

### 3 - 2 BBCO のフェルミ面

図 3.2 (a)は、20 K で測定した BBCO の  $E_F$  付近の ARPES スペクトル強度の角度依存性である。この ARPES スペクトル強度を(2)式を用いて 2次元の波数ベクトルの関数として描いたものが、図 3.2 (b)である。三角格子  $\text{CoO}_2$  層の第一ブリルアン・ゾーンを破線で併せて描いている。観測されたフェルミ面の大きさは、青い点線で示した RS 層の第一ブリルアン・ゾーンと同程度か、やや小さい。この  $\Gamma$  点を中心とした大きなフェルミ面は、過去に報告された実験結果とよく一致している<sup>49, 50</sup>。図 3.3 (a)は、対称性の高い  $\Gamma M$  方向に沿った ARPES スペクトル強度である。この分散関係はフェルミ面がホール型であることを示しており、またバンド計算の結果<sup>36, 51</sup>ともよく一致することから、主に  $a_{1g}$  軌道から作られていると考えられる。 $\Gamma M$  方向と  $\Gamma K$  方向に沿って、強度プロファイル(MDC)の極大値から見積もったフェルミ波数  $k_F$  は、それぞれ  $0.56 \text{ \AA}^{-1}$  と  $0.47 \text{ \AA}^{-1}$  になる (図 3.3 (b))。  $a_{1g}$  バンドのフェルミ面を単純な六角形と仮定すると、ホール濃度は約  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  と見積もられる。この値はホール効果の測定結果から導かれた値と一致するが<sup>26</sup>、そのことは Co イオンが  $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Co}^{4+}$  の混合状態で存在しており、BBCO においてラッティンジャーの定理が成り立っていることを示唆している。

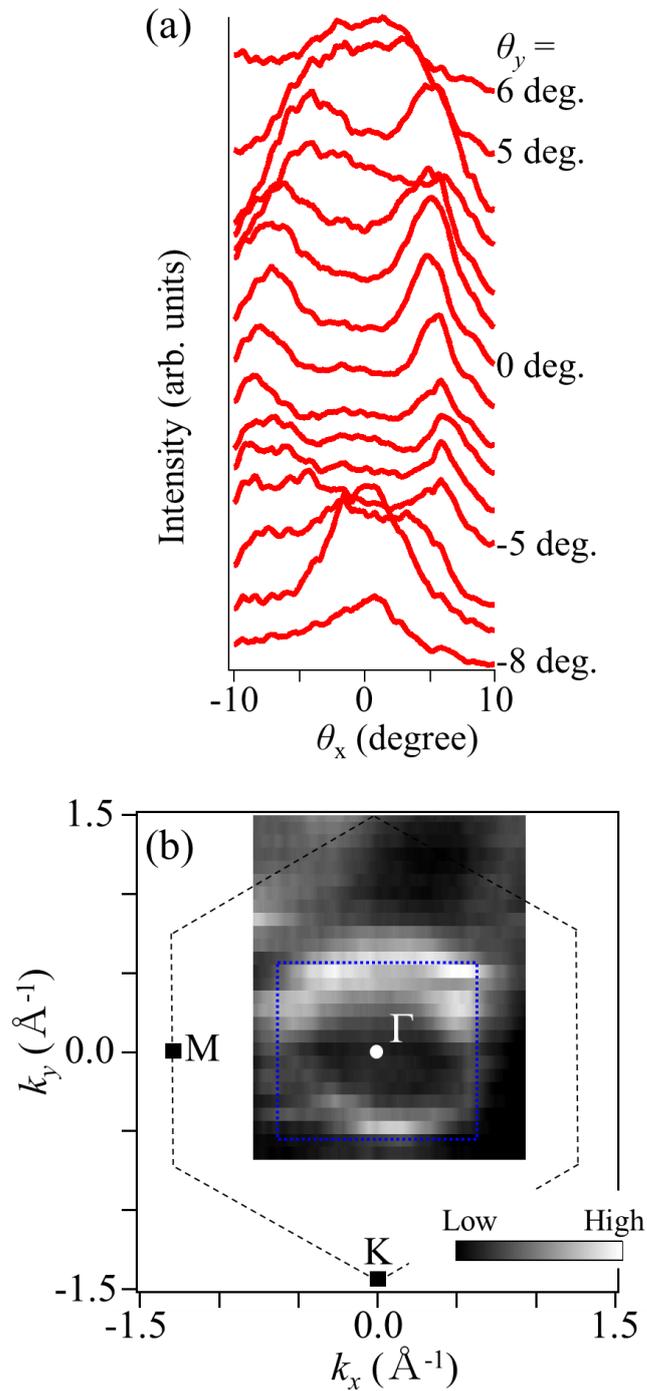


図 3. 2 : (a) BBCO の ARPES 強度の  $\theta_x$  及び  $\theta_y$  依存性。測定温度は 20 K。  $E_F$  を中心に  $\pm 15$  meV のエネルギー範囲を積分している。(b) (a) の ARPES 強度を  $k_x$  と  $k_y$  の関数としてプロットしたもの。破線は  $\text{CoO}_2$  層の第一ブリルアン・ゾーンを、青い点線は RS 層のブリルアン・ゾーンを表す。<sup>44</sup>

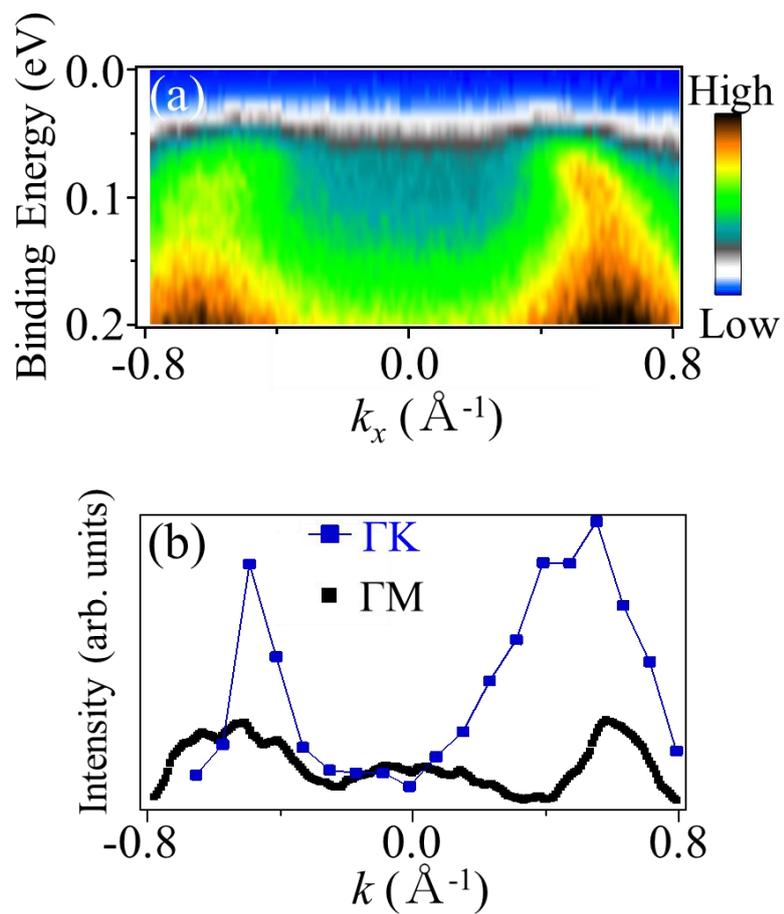


図 3.3: (a) BCCO の ARPES 強度をエネルギー及び波数に対してプロットしたもの。測定は対称性の高い方向である  $\Gamma M$  方向で行った。(b) 図 3.2 (b) の  $\Gamma M$  方向及び  $\Gamma K$  方向における強度プロファイル。<sup>44</sup>

### 3-3 BSCO のフェルミ面

図 3.4 (a)は、20 Kにおける BSCO の ARPES スペクトル強度を、 $\Gamma$ M 方向に沿ってプロットした結果である。BBCO と同様に  $\Gamma$  点を中心としたホール型のエネルギー分散が見られるが、BBCO のエネルギー分散に比べてスペクトルはブロードになっている(図 3.3 (a))。 $E_F$  付近では強度が大きく減少しており、擬ギャップの存在を表している。ところが、この擬ギャップが開いたエネルギー領域でも、光電子強度には空間的な分布が存在することが分かった。図 3.4 (b)は、 $E_F$  近傍の ARPES 強度を 2 次的に角度分解したものである。これを(2)式を用いて波数空間にマッピングしたものが図 3.5 (a)である。強度の高い領域が六角形状になっており、これは図 3.2 (b)に示した BBCO のフェルミ面と同様である。注目すべき点は、像の左上の部分に、別の強度が高い領域が存在していることである。この位置は、中央の六角形を、青い点線で示した RS 層の周期だけ平行移動した位置に対応する。このレプリカの存在は、観測した光電子強度の分布がフェルミ面を表していることを実証している。また BBCO における報告と同様に<sup>49, 50</sup>、BSCO においても  $\text{CoO}_2$  層と RS 層の間に相関があることを示している。 $\Gamma$ M 方向及び  $\Gamma$ K 方向における、MDC から見積もられたフェルミ波数  $k_F$  は、それぞれ  $0.57 \text{ \AA}^{-1}$  と  $0.46 \text{ \AA}^{-1}$  であった(図 3.5 (b))。ラッティンジャーの定理に従うと、BSCO の電荷キャリア量は、BBCO の電荷キャリア量と変わらないことになるが、これは BSCO で観測される、BBCO より高い電気抵抗率や局在化傾向と反するものである(図 1.7(b))。

特に興味深いことは、このフェルミ面の大きさが温度によって変化することである。図 3.6 (a)は、300 K における、 $E_F$  近傍の ARPES 強度の角度依存性である。これを波数空間にプロットしたものが図 3.6 (b)である。熱擾乱によるフェルミ分布関数のぼけにもかかわらず、六角形状のフェルミ面とそのレプリカ構造は依然として確認できる。図 3.6 (b)を 図 3.5 (a)と比較すると、温度の上昇につれてフェルミ面の輪郭が明らかに縮んでいる。図 3.7 (a)と図 3.7 (b)は、それぞれ 300 K と 20 K で測定した、0 eV ( $E_F$ ), 0.05 eV, 0.10 eV の 3 つのエネルギーにおける光電子強度プロファイルである。ピークの位置が温度と共に変わっている。これは、より高い束縛エネルギー (より高い強度) でより顕著である。ドルーデモデルによれば、電気伝導性の良い領域でフェルミ面がより小さいということは、BSCO で電荷キャリアの散乱確率に異常な変化が生じていることを意味している。しかし、フェルミ面の形が温度によって劇的には変化していないことから、電子間の相互作用の影響とは考えにくい。

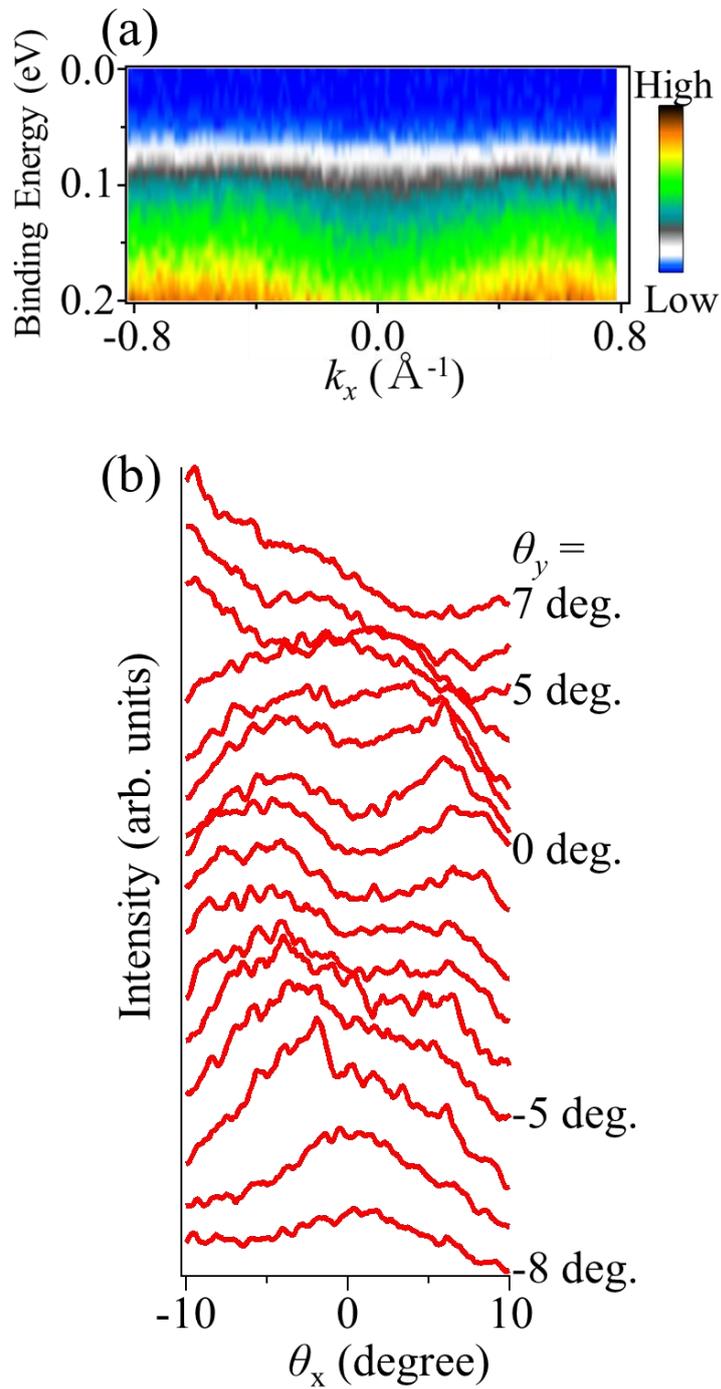


図 3. 4 : (a) 20 K における BSCO の ARPES 強度を  $\Gamma M$  方向に沿ってプロットしたもの。 (b)  $E_F$  から  $\pm 15$  meV のエネルギー領域で積分した光電子強度の 2 次元角度依存性。<sup>44</sup>

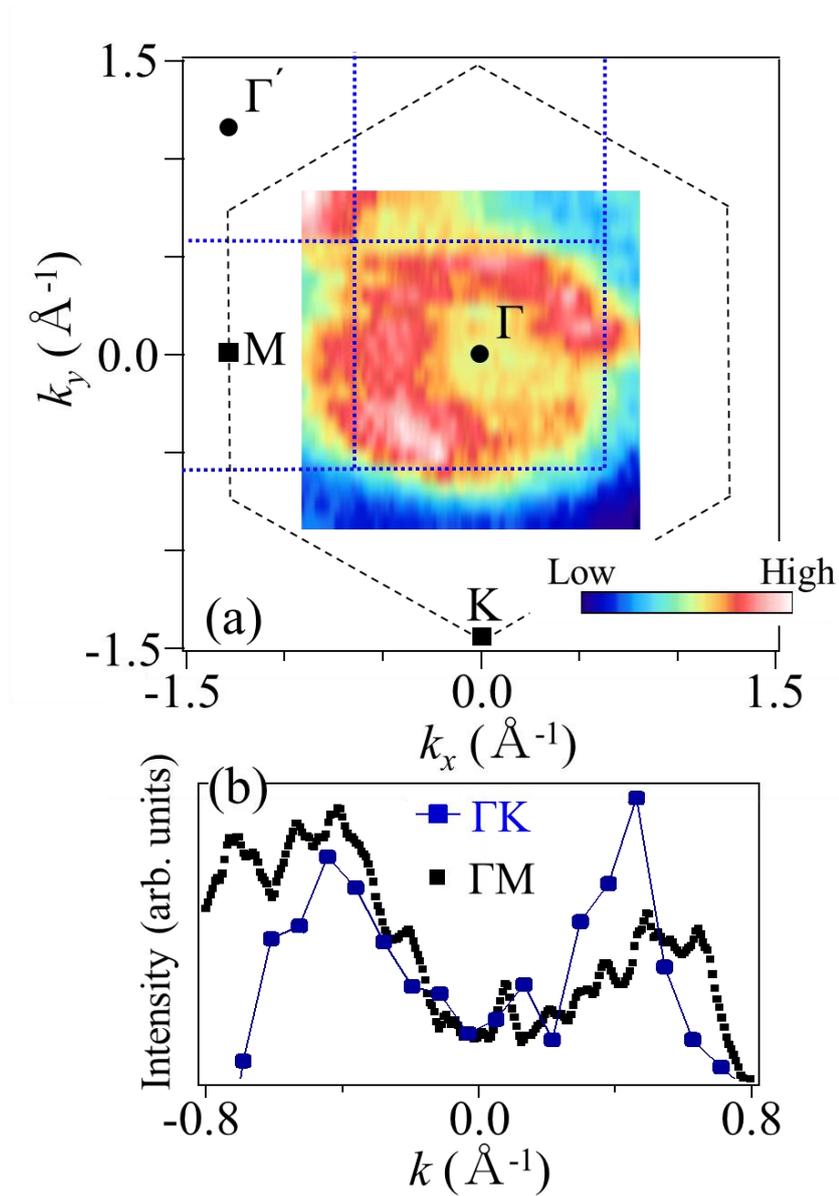


図 3.5 : (a) 図 3.3 (b)の ARPES 強度の波数分布。破線と点線は、それぞれ  $\text{CoO}_2$  層と RS 層の Brillouin・ゾーンを表している。(b)  $\Gamma M$  方向及び  $\Gamma K$  方向における光電子強度プロファイル。<sup>44</sup>

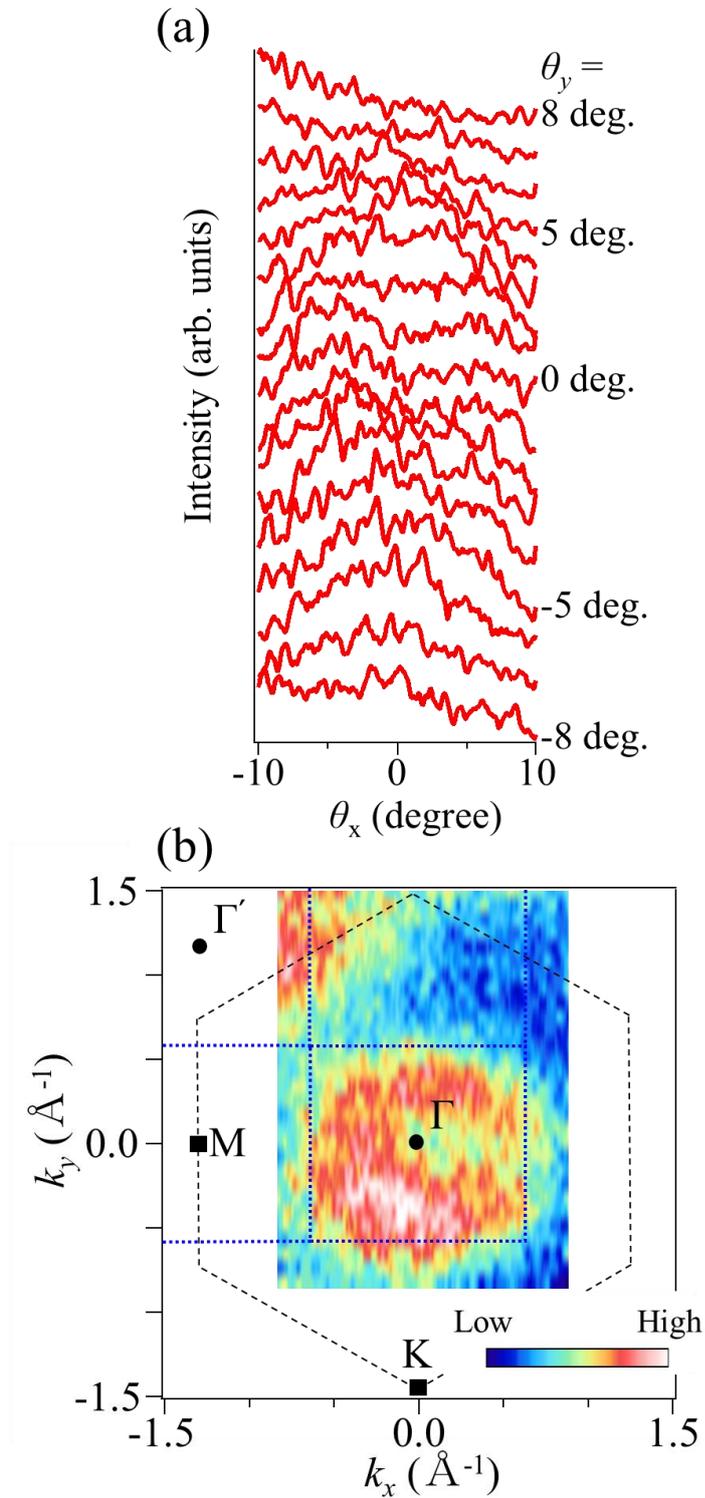


図 3.6 : (a) 300 K で得られた BSCO の  $E_F$  近傍の ARPES 強度の角度依存性。(b) (a) の ARPES 強度を波数空間にプロットしたもの。<sup>44</sup>

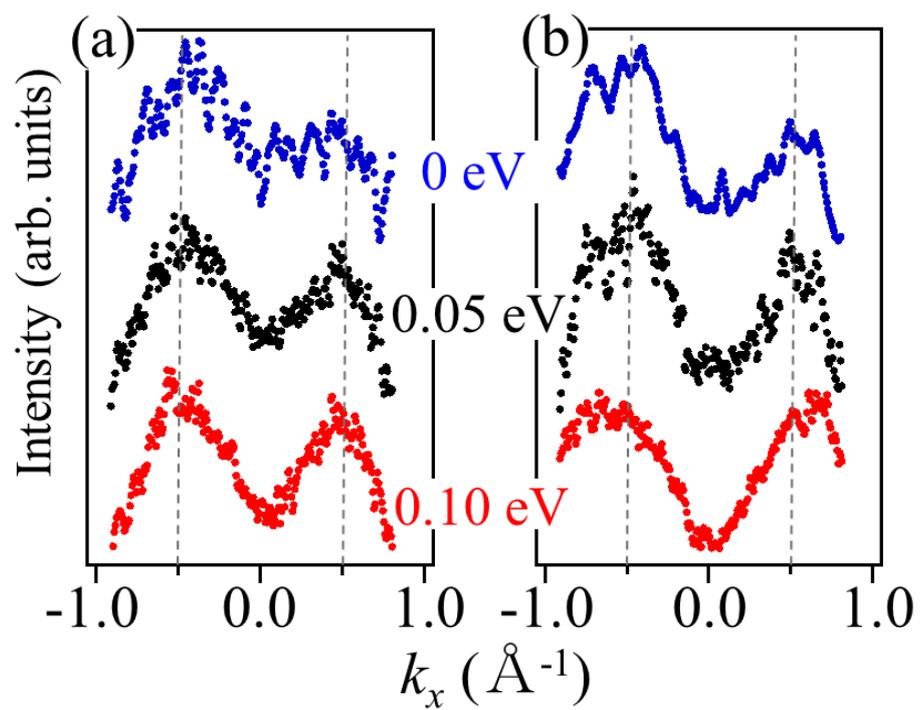


図 3.7: BSCO の(a) 300 K および(b) 20 K における、異なる 3 つの束縛エネルギーでの  $\Gamma$ M 方向の光電子強度プロファイル。<sup>44</sup>

### 3-4 価電子バンドの温度変化

この異常な電子状態の原因をさらに調べるため、3.5 eV までの、より深いエネルギー領域におけるバンド構造を測定した。図 3.8 (a)と図 3.8 (b)は、それぞれ 300 K と 20 K で得られた  $\Gamma$ M 方向での光電子強度を EDC 表示したものである。青色と黒色の縦棒は、強度のピーク位置の変化を見やすく示したものである。双方の図を比べると、束縛エネルギーが 0 ~ 1.0 eV の領域ではスペクトルの構造に大きな違いはない。しかし興味深いことに、束縛エネルギーが 2.0 eV 以上の領域では、価電子バンド構造が大きく変形している。このことは、図 3.8 (c)と図 3.8 (d)に示す、ARPES スペクトルをエネルギーで 2 階微分した結果を見るとはっきりしている。20 K の電子構造では、青色のマーカで示したエネルギーバンドの底が、300 K のものと比べて約 0.25 eV ほどシフトしている。このような傾向は、BBCO には見られないものである(図 3.9 (a) (300 K)および図 3.9 (b) (20 K)を参照)。これらの結果から、BSCO においては、バンド構造が堅固なものではなく、温度変化に非常に敏感であることが分かる。

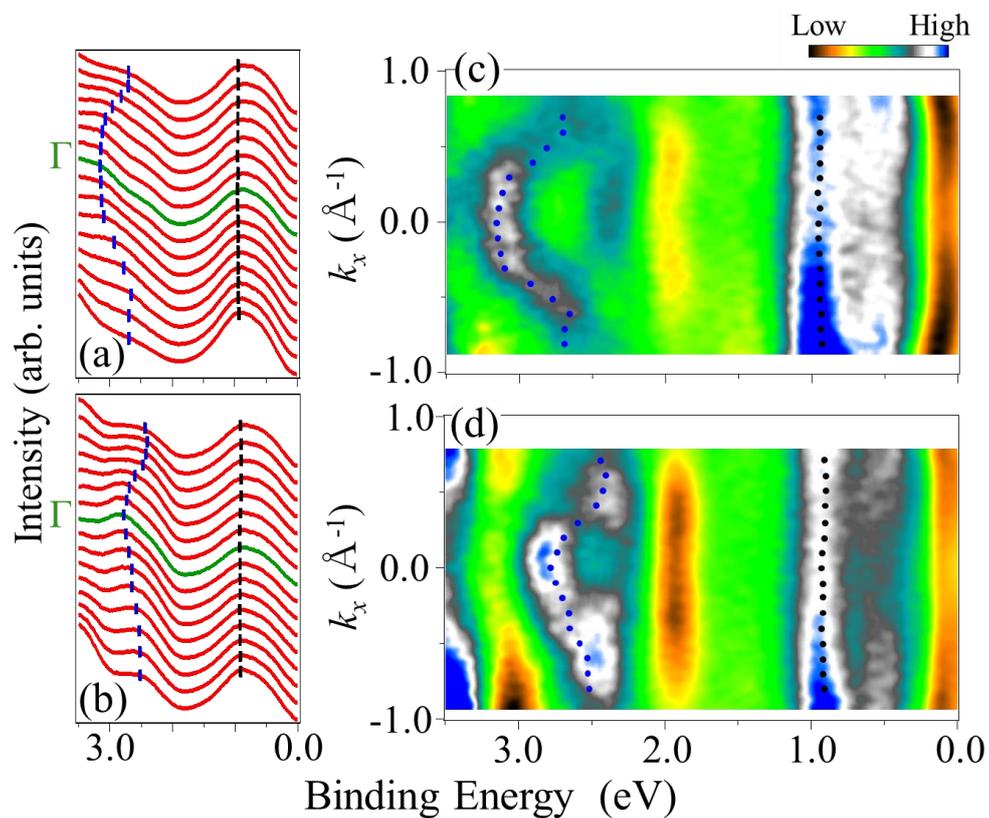


図 3.8 : (a) 300 K と (b) 20 K で測定した、BSCO の  $\Gamma$ M 方向の EDC スペクトル。青色と黒色の縦棒は、ピーク位置の変化を見やすく表している。(c) 300 K と (d) 20 K での、エネルギーで 2 階微分した ARPES スペクトル。<sup>44</sup>

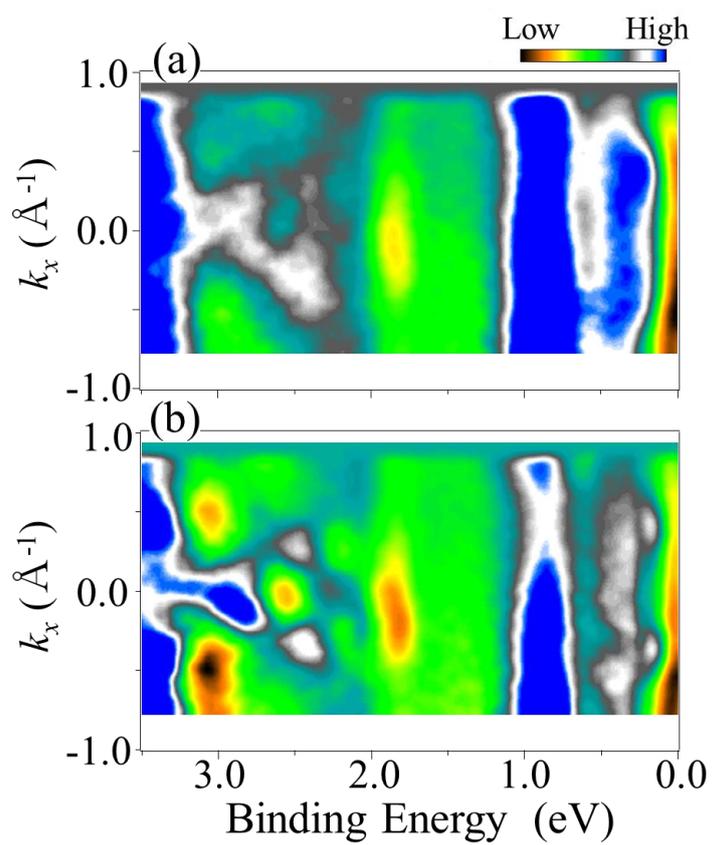


図 3.9 : (a) 300 K と (b) 20 K での、BCCO の  $\Gamma$ M 方向における、エネルギーで 2 階微分した ARPES スペクトル。<sup>44</sup>

### 3-5 内殻準位の光電子スペクトルの温度変化

非整合な構造をもつ  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{1.3}\text{K}_{0.6}\text{Co}_{2.1}\text{O}_{7.94}$  では、前節で注目した価電子バンド構造が、励起光のエネルギーと共に変わることが報告されている<sup>50</sup>。これは  $\text{CoO}_2$  層と RS 層の間に相互作用があるためと考えられる。こうして、前節までの測定結果から、部分構造の間の結合の変化が温度によって誘起されたことが示唆される。図 3.10 は、300 K と 20 K の BSCO における、酸素の  $1s$  軌道の内殻準位の光電子スペクトルである。挿入図にはコバルトの  $2p_{1/2}$  準位と  $2p_{3/2}$  準位のスペクトルを併せて示した。酸素の内殻準位の束縛エネルギーは、低温で約 0.2 eV シフトしていることが分かる。他方、コバルトの内殻準位のスペクトルからは、分解能の範囲内で、エネルギーシフトが認められない。それゆえ、バンド構造の顕著な変形は、酸素原子の軌道のエネルギーの変化に密接に関係していること、つまり、酸素原子周りの化学的な環境が温度と共に変わったことが分かる。BSCO では、構造相転移は見つかっていない。従って、最も起こり得る原因として、非整合積層形成による負担が引き起こした局所的な格子歪みが挙げられる。実際に STM の測定では、RS 層と  $\text{CoO}_2$  層の間の格子ミスマッチによって引き起こされたと思われる、RS 構造の短距離の変調が観測されている<sup>52</sup>。RS 格子における非等価な酸素サイトの存在は、隣接する  $\text{CoO}_2$  層の電子状態に影響を及ぼし、コバルトイオンの  $3d$  軌道のエネルギー分裂を引き起こすと考えられる。特に  $a_{1g}$  準位は、 $a_{1g}$  軌道が  $c$  軸方向に伸びているため、その影響を受けやすいであろう。こうして、 $a_{1g}$  軌道のエネルギー準位がぼやけ、コヒーレントなスペクトル強度の消失につながる（つまり擬ギャップが形成される）と考えられる。

以上の実験結果は、BSCO の擬ギャップ状態には、明確に定義できるエネルギーギャップが存在しないことを実証している。電子相関も、非周期系で期待されるヒュームロザリー則も、その原因とは考えられない。なぜなら、フェルミ面の形がほとんど変わらないからである。温度に依存する電子状態は、 $\text{CoO}_2$  層と RS 層の間の熱膨張率の違いによりもたらされると思われる。同様の提案は、非整合な積層構造をもつ  $(\text{LaS})_{1.196}\text{VS}_2$  に対してもなされている<sup>53</sup>。この物質では、バナジウムのクラスター構造が、温度と共に変形するとされている。また、局所的な結晶構造が温度と共に変化する振る舞いは、非整合積層コバルト酸化物の  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{1.61}\text{CoO}_2$  ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ) でも議論されている<sup>54</sup>。

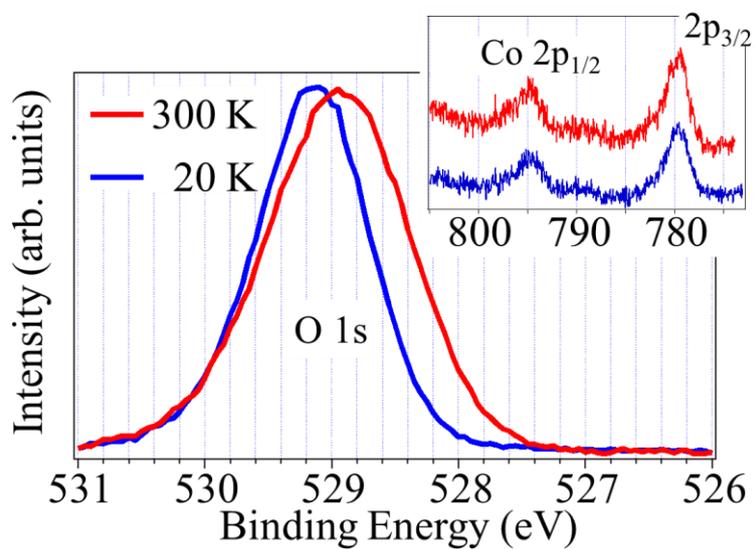


図 3. 10 : BSCO における酸素の 1s 内殻準位の光電子スペクトル ( $h\nu=680$  eV)。挿入図はコバルトの  $2p_{1/2}$  と  $2p_{3/2}$  準位のスペクトル ( $h\nu=1080$  eV)。<sup>44</sup>

## 第4章 層間の結合と電子構造

### 4-1 BCCO, BSCO, BBCO のエネルギーバンド構造とその温度変化

前章では、局所的な原子の変位が、電気的性質に見られる異常な温度依存性と関係することを示した。堅固なエネルギーバンド描像は BSCO にはあてはまらない。温度を変化させることにより、酸素原子周りの化学的環境が変わるためである。こうして、非等価な酸素サイトが現れることが、空間不均一な電荷分布と、フェルミ準位のスペクトル強度の抑制につながるといえる。次なる問題は、そのような現象が結晶格子の不整合性とどのような関わりをもつかである。

図 4.1 (a)と図 4.1 (b)は、それぞれ 300 K と 50 K で得られた、BCCO の ARPES 強度分布図である。波数方向は、 $\text{CoO}_2$  層の六角形状の 2 次元ブリルアン・ゾーンにおいて、対称性の高い  $\Gamma\text{M}$  方向に沿っている。ARPES 実験には、光子エネルギー 100 eV のシンクロトロン放射光を用いた。スペクトルの形状は Brouet らによる報告と同様であり<sup>45</sup>、二つの価電子バンドがはっきりと認められる。一方は約 0.8 eV の束縛エネルギーを中心としたエネルギーバンドであり、もう一方は約 2.0 eV 以上のエネルギー領域に広がったエネルギーバンドである。図 4.1 (c)はこれに対応する強度プロファイルである。測定した  $k_x$  の領域にわたってスペクトル強度を足し合わせている。これを見ると、BCCO の価電子バンド構造は温度に依存しないことが分かる。この結果、BSCO と同様に非整合な結晶構造をもつにもかかわらず、BSCO とは対照的な傾向である。BSCO の ARPES 強度の分布図は、図 4.1 (d), (e), (f) (それぞれ 300 K, 100 K, 20 K) である。BSCO では、約 2.0 eV 以上のエネルギーバンド構造が、温度変化と共に徐々に変わっている。この様子は、図 4.1 (g)に示す、積分強度プロファイルではっきりと分かる。ただ、0.8 eV 付近の電子状態にはあまり変化がない。これらの結果は、前章で述べたように、温度変化が局所的な化学結合の環境を変えることを意味している。図 4.1 (c)と図 4.1 (g)を比較すると、BCCO のスペクトルの形は、20 K における BSCO のスペクトルによく似ている。図 4.1 (h), (i), (j)には、 $\text{CoO}_2$  層と RS 層が整合に積層した BBCO での測定結果を示す。図 4.1 (j)を見ると<sup>46, 56</sup>、BCCO や 20 K の BSCO に見られる 2.0 eV から 3.0 eV のエネルギー領域の特徴的な構造が、BBCO では抑制されていることが分かる。この傾向は、300 K における BSCO のスペクトルにも見られる。温度が上昇するにつれて、BSCO のバンド構造は BBCO のそれに近づく。それゆえ、2.0 eV から 3.0 eV のエネルギー領域にあるスペクトル構造は、系の絶縁体的な特徴と関係していることが推測できる。

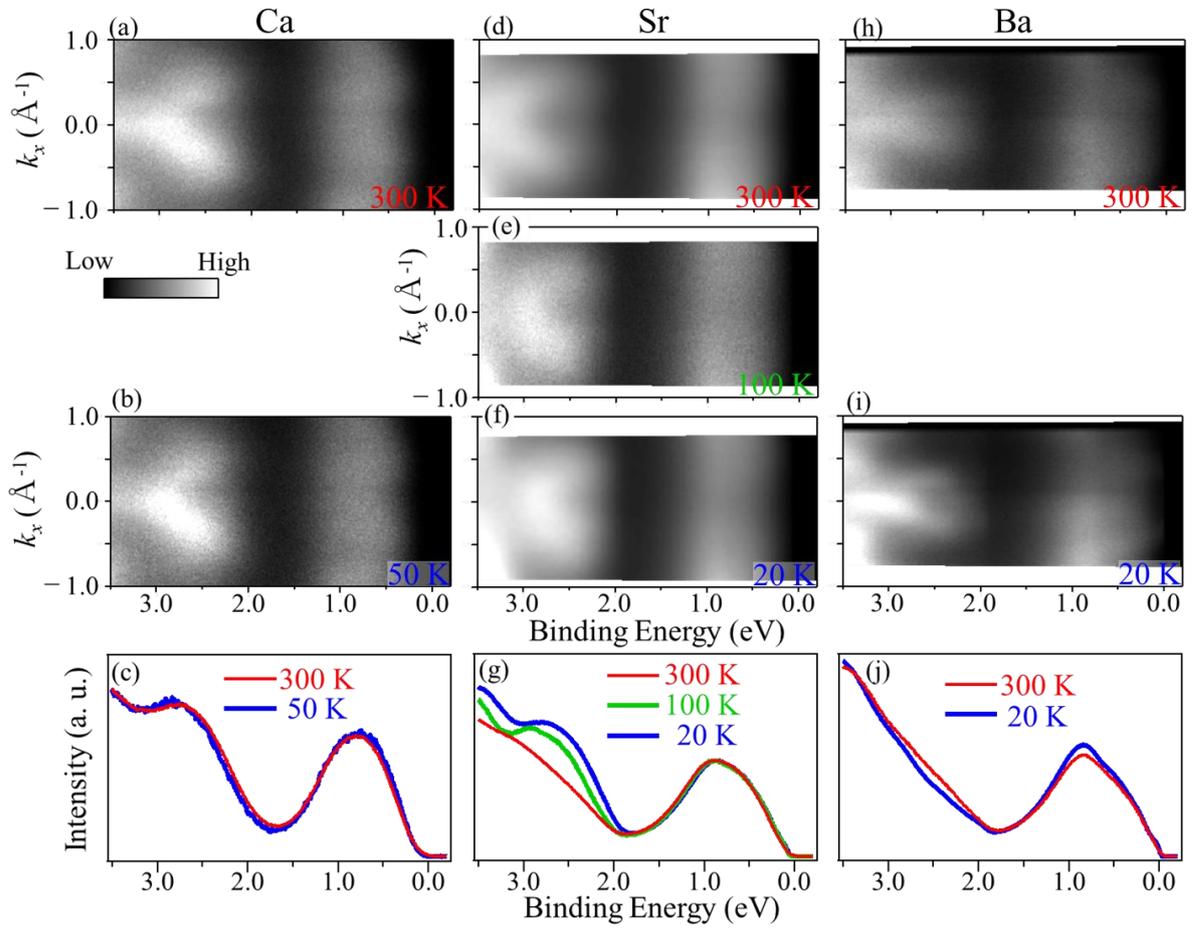


図 4.1: ARPES 強度をエネルギーと  $\Gamma$ M 方向の波数の関数として描いたもの。(a), (b) BCCO, (d), (e), (f) BSCO, (h), (i) BBCO。それぞれに対応する強度プロファイルは、 $-1 \text{ \AA}^{-1}$  から  $1 \text{ \AA}^{-1}$  の波数領域で強度を足し合わせたもの。(c) BCCO, (g) BSCO, (j) BBCO。<sup>55</sup>

## 4-2 BSCO の層間方向のエネルギー分散

結晶構造の非整合性が系の電子構造に及ぼす影響を調べるため、光子エネルギーを変えて BSCO の ARPES スペクトルを測定した。光電子が放出される際には、試料表面に垂直な波数成分は、試料表面でのポテンシャルの不連続性のため、保存されない。しかし、光電子の終状態が自由電子的であると考えて（自由電子のエネルギー分散を仮定して）、その底が真空からオフセットをもつ（内部ポテンシャル）と考えると、光子エネルギーの走査により、表面に垂直な方向のバンド構造が推定できる<sup>57</sup>。図 4.2 (a)は、 $h\nu = 60 \sim 100$  eV の光子エネルギーを用いて 300 K で測定した、 $\Gamma$  点での EDC スペクトルである。約  $h\nu = 60$  eV 付近には Co の 3p 軌道の吸収端が存在するため、共鳴による信号がスペクトルに重なっている。そこで 66 eV 以上のスペクトルを見ると、一見して、約 0.8 eV を中心とした幅広でわずかに分散した構造に気づく。一方で、2.0 eV 以上のエネルギー領域にあるバンド構造は、はっきりと分散をもつことが分かる。このエネルギーバンドは、温度を駆動力としたスペクトル移動が観測された価電子バンドである(図 4.1 (d), (e), (f))。図 4.2 (b)は、同一サンプルにおける 20 K での測定結果である。実際に、図 4.2 (a)と図 4.2 (b)を比較すると、スペクトル形状が温度によって変化していることが確かめられる。

図 4.3 (a)と図 4.3 (b)は、それぞれ 300 K と 20 K の光電子強度変化を、光子エネルギーの関数として 2.0 eV から 4.6 eV のエネルギー領域に再描画したものである。両者は、同じカラースケールで描かれている。これを見ると、温度変化と共に価電子バンドの分散が変わる様子が明らかである。さらに、EDC スペクトルは周期的な光子エネルギー依存性をもつことも分かる。最も一般的な解釈では、光子エネルギーが変わると異なる  $k_{\perp}$  領域が反映されるため、スペクトル変化は c 軸方向のエネルギーバンド構造を表わすことになる<sup>57</sup>。周期的な振る舞いは、このエネルギー範囲内に複数のブリルアン・ゾーンが含まれることを意味する。それでも、得られた結果は、次の理由でむしろ奇妙である。まず、非整合積層により、そもそも c 軸方向では結合が弱いと考えられること。つまり、大きな電子移動のエネルギーは考えにくいことである。次に、図 4.3 (a)と図 4.3 (b)を比較すると、両者における周期の長さが異なることに気づく。標準的な解釈に従うなら、この結果は、温度によって c 軸長がかなり変わったことを意味する。最後に、この周期長の値は、物理的描像から得られる妥当なものになっていないことである。図 4.3 (c)は、図 4.2 (a)における 3.5 eV と 4.0 eV の間のエネルギー領域での、スペクトルのピーク位置をプロットしたものである。例えば、 $h\nu_1 = 70$  eV と  $h\nu_2 = 92$  eV の間を 1 周期とみなし、内部ポテンシャルの値を典型的なオーダーの 10 eV<sup>58, 59, 60, 61, 62</sup>と仮定すると、得られる c 軸長の値は 10 Å と、実際より小さい値となるのである。

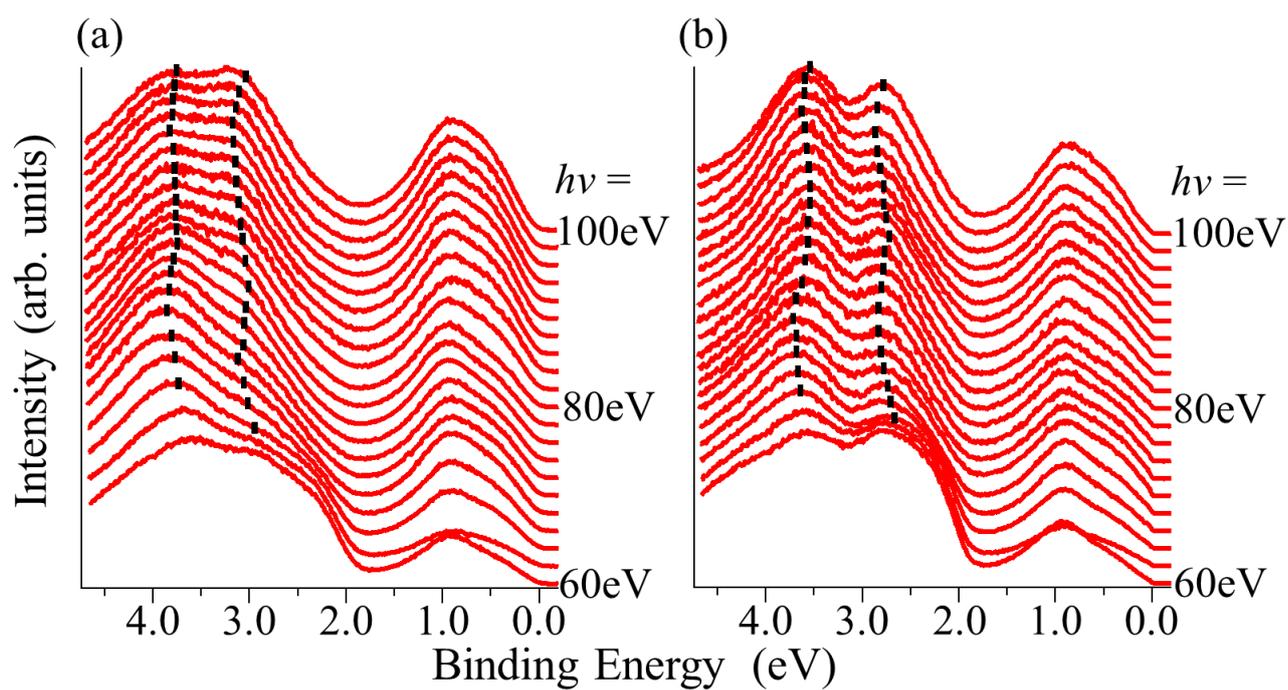


図 4. 2 : BSCO の  $\Gamma$  点で測定した EDC の光子エネルギー依存性。(a) 300 K、(b) 20 K。角度分解能は  $0.8^\circ$ 。<sup>55</sup>

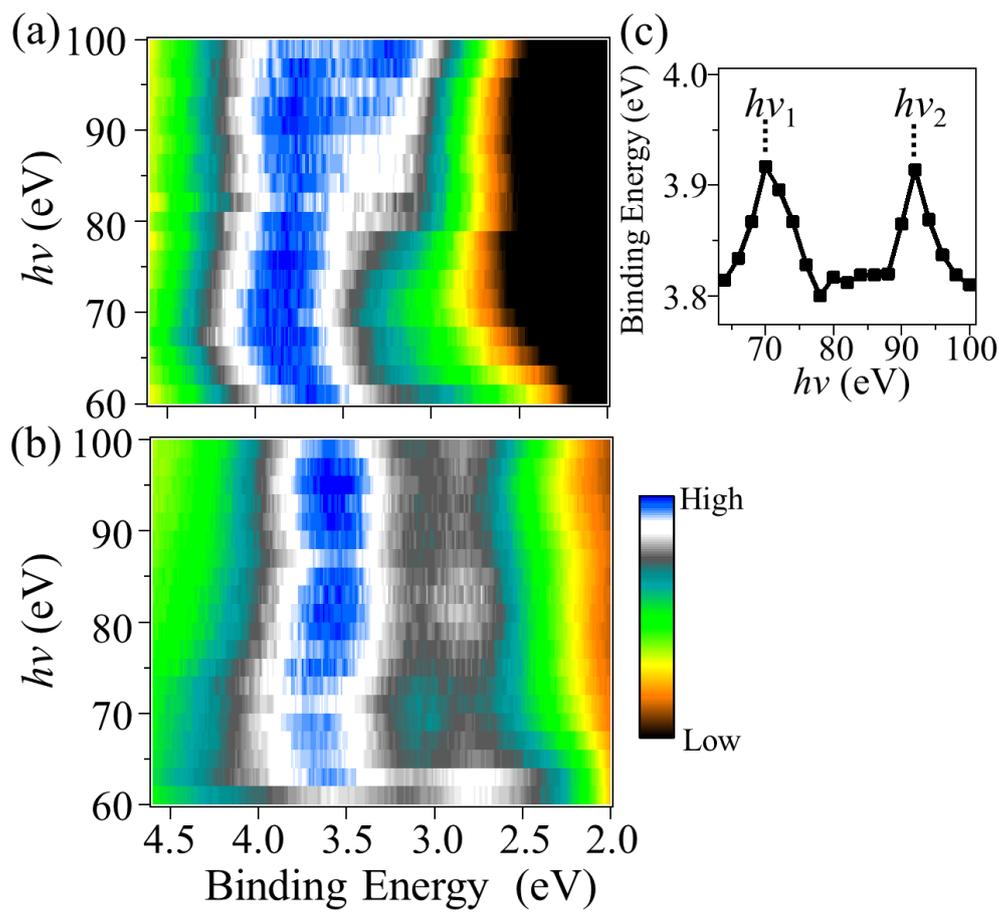


図 4. 3 : 図 4. 2 に示す ARPES スペクトルの強度分布図。(a) 300 K、(b) 20 K。(c) 図 4. 2 (a) の 3.5 eV から 4.0 eV の間の束縛エネルギーにおけるスペクトルのピーク位置の推移。<sup>55</sup>

### 4-3 透過型電子顕微鏡による BSCO の観察

前節の実験結果は、BSCO の電子構造が完全に 2 次元的ではないことを示している。そして、c 軸方向に有限の電荷移動があり、それが温度と共に変わることから、層間の結合が 2 つの部分構造の格子非整合と密接に関係することが分かる。ただ、エネルギー分散の形は、通常の  $k_{\perp}$  の分散の説明では理解できなかった。そこで、格子の不整合性が層間の電子構造にどのような影響を与えるかを洞察するため、透過型電子顕微鏡(TEM) 観察を行った。

図 4.4 (a)は、室温で測定した BSCO の(001)面の高分解能 TEM 像である。TEM 像は、結晶の周期ポテンシャルによる回折電子線の干渉によって得られる。対応する回折パターンを図 4.4 (b)に示す。この回折像は過去の報告ともよく一致している<sup>63, 64</sup>。図 4.4 (a)では、下地の原子配列に加えて、短距離の変調構造がはっきりと認められる。TEM 像は、電子線の方角に沿って柱状に並んだ原子の投影を反映する。像の明るさは、原子番号が大きいほど、大きい。それゆえ、格子模様は、表面およびその下に位置するビスマス原子像と見なせる。これは、既に報告された STM 像と比べた場合(図 4.4 (c))<sup>52</sup>、STM 像では最表面の BiO 面を構成する 2 種類の原子のうち 1 つだけが結像されることを考えると、矛盾のない結果である。TEM 像と STM 像の良い一致は、うねりをもった変調模様が結晶内部にも存在しており、電子状態に影響を及ぼしていることを実証している。さらに、TEM 像から、この変調構造も原因が明らかになる。原子が見えない暗い部分では、原子が整然とした列を作っていない。それゆえ、結晶構造が複数の微視的な分域構造をもっており、ある領域では原子が整然と整列しているが、別の領域では配列が乱れていることが分かる。短距離で秩序正しく整列した分域が存在することは、c 軸方向の原子軌道の重なりによるエネルギー利得が、たとえ部分的であったとしても、格子を歪ませることによるエネルギー損に打ち勝つことを意味する。TEM 像は試料の投影であるから、この秩序は、垂直方向に沿っても存在しているといえる。この結果、層間において、コヒーレントな電荷輸送とインコヒーレントな電荷輸送とが共存することになる。こうして、エネルギー分散の周期性が不完全なものになると考えられる。

このような分域形成は、必ずしも全ての非整合積層コバルト酸化物で生じるわけではない。図 4.5 は、室温で測定した BCCO の TEM 像と、対応する回折パターン(挿入図)である。実際に、原子像はいくらか不明瞭であるものの、はっきりとした分域形成の徴候は認められない。この観測結果は、同一試料内で測定場所を変えても、また別の試料においても再現する。STM 測定では、BSCO の格子変形が温度に依存することが報告されている<sup>52</sup>。今回得られた結果から、結晶構造の柔軟さが、無秩序なつながり部分を挟んで秩序正しく配列した領域を構成する仕組みと関係することが強く示唆される。イオン半径から見積もられる構造のミスマッチは、BiO 面と SrO 面の間で約 6.2 %、BiO 面と CaO 面の

間で約 1.3 %である<sup>65</sup>。このことは、圧縮（引っ張り）の応力方向が反対とはいえ、BSCO の RS 構造の格子不安定性の方が、BCCO のそれよりわずかに大きいことを示す。これに加えて、電荷キャリア濃度も分域形成に重要な役割をもつと考えられる。つまり、電荷キャリア密度が大きいほど、より多くのエネルギー利得が c 軸方向の軌道の重なりからもたらされると期待できる。エネルギー利得が十分に得られない場合、分域構造は形成されない。結合の配置は、格子非整合によるエネルギー損を避けるように、細かく調節されるのである。これが BCCO の場合に相当すると推測される。こうして、結晶構造の非整合性は、電荷キャリア生成だけでなく空間不均一な局所格子歪みをもたらし、双方が連携して系の電子状態を決定するといえる。

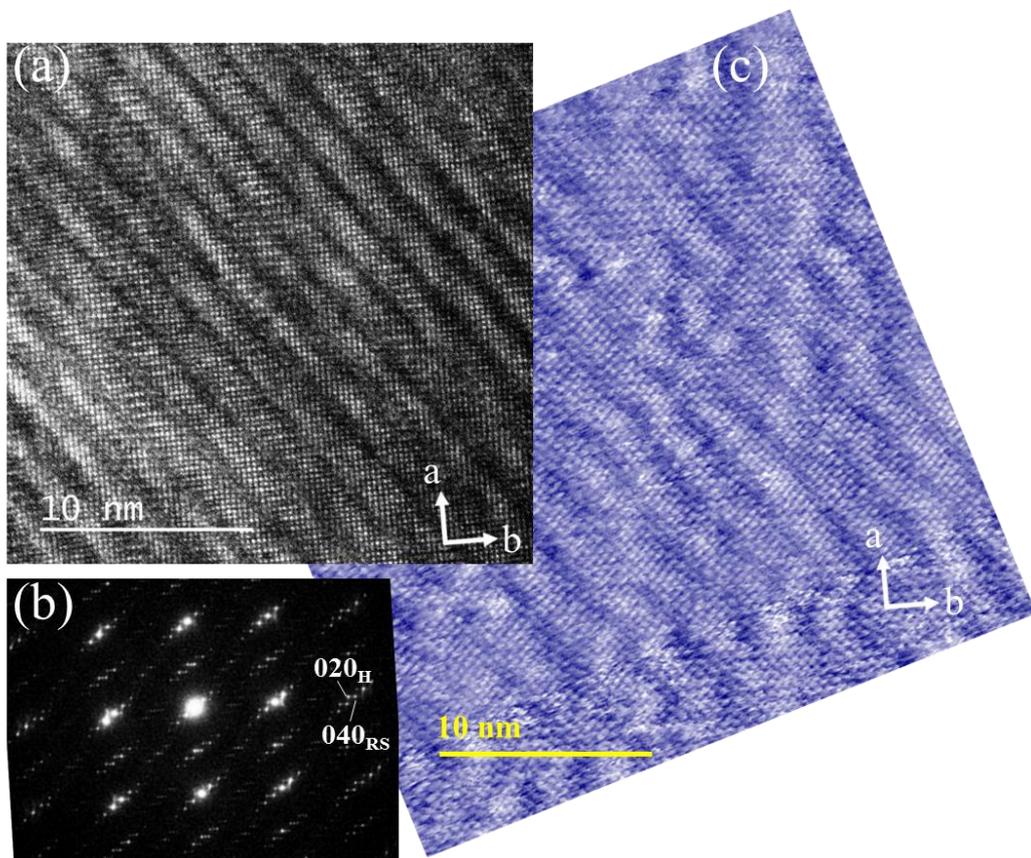


図 4.4 : (a) 室温で測定した BSCO の(001)方向の高分解能 TEM 像。(b) 対応する回折像。(c) BSCO の STM 像 ( $V_{\text{sample}} = -5 \text{ mV}$ ,  $I = 15 \text{ pA}$ )。<sup>52, 55</sup>

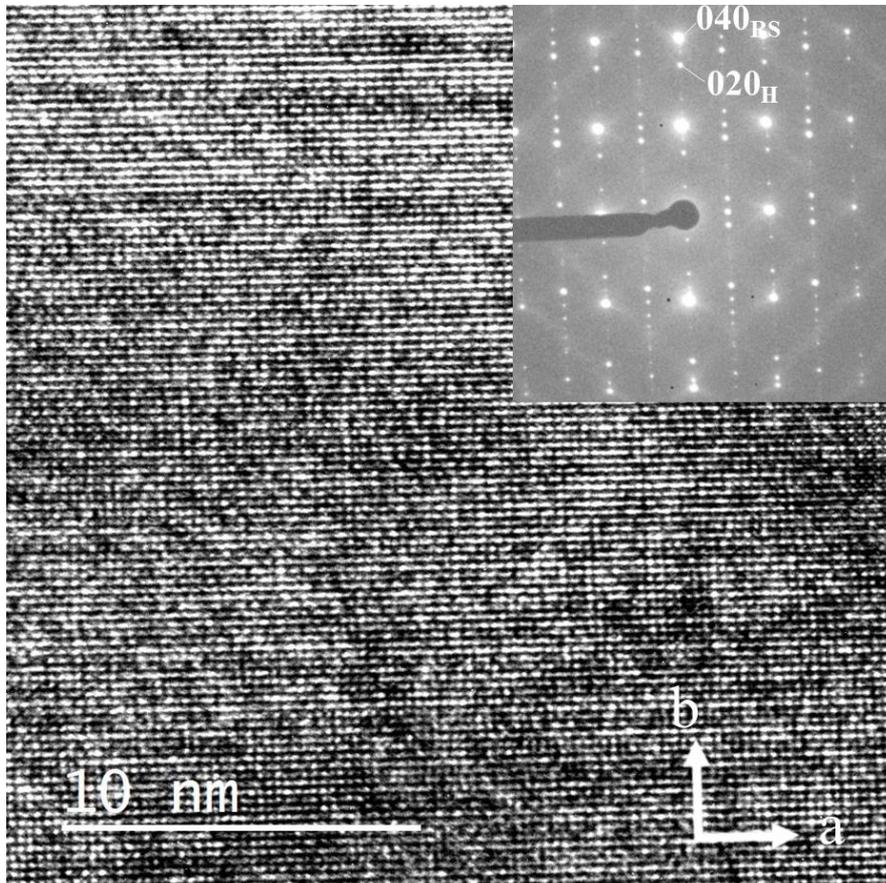


図 4.5：室温で測定した BCCO の(001)面における高分解能 TEM 像。挿入図は対応する回折像。<sup>55</sup>

## 第5章 結論

第3章では、非整合積層コバルト酸化物 $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_{0.51}\text{CoO}_2$  (BSCO)のARPES測定結果を、整合な積層構造をもつ $[\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{O}_4]_{0.50}\text{CoO}_2$  (BBCO)のものと比較して議論した。BBCOは、フェルミエネルギー( $E_F$ )においてゼロではない光電子強度をもつ。一方、BSCOでは、 $E_F$ 付近の光電子強度が抑制された擬ギャップ的な振る舞いが観測された。それにも関わらず、BSCOの $E_F$ 近傍の光電子スペクトルには波数空間で強度分布が観測されフェルミ面が存在していることが分かった。観測されたフェルミ面は温度によって大きさを変える。一方で、高い束縛エネルギーをもつ価電子バンドも温度依存することが分かった。この原因は、酸素原子の変位にある。こうして、局所的な格子歪みが擬ギャップの形成の原因であることが示唆された。温度に依存する理由は、2つの部分構造の間の熱膨張率の違いによるものではないかと考えられる。

第4章では、非整合構造と系の電子状態との関係に、さらに踏み込んだ議論を行うため、 $[\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_4]_{0.56}\text{CoO}_2$  (BCCO)も加えた3者のARPES結果及びTEM観察の結果を示した。3者の比較からは系の電気的性質が、温度依存する価電子バンドで特徴づけられることが分かった。さらに、この価電子バンドは励起光のエネルギーに依存する。これにより、層間方向に有限の電荷移動があることと、その電荷移動が結晶構造に関連することが明らかになった。TEM観測では、BSCOの結晶構造が3次元的な分域構造をもつことが分かった。分域構造は、BCCOでは見られない。この結果から、結晶格子の非整合性は、電荷キャリアを生成し、層間方向へ伝導させることで系のエネルギーを下げるが、このとき格子を局所的に歪ませて格子エネルギーの損を最小化していると考えられる。

本研究の成果は、非整合積層構造をもつ系において、電子系と格子系が連携して自発的に局所構造を形成する様子を初めて明らかにした。この知見は、自然超格子系全般の理解を助けるほか、界面現象や界面制御による機能創成の試みにおいても生かされると考える。

---

## 参考文献

- <sup>1</sup> A. I. Goldman, and R. F. Kelton, Rev. Mod. Phys. 65, 1 (1993), Quasicrystals and crystalline approximants.
- <sup>2</sup> A. Gomez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas, and L. C. Otero-Díaz, J. Solid State chem. 230, 357(2015), TEM study of the  $(\text{SbS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$ , ( $n=1,2,3$ ;  $\delta \sim 1.14, 1.20$ ) misfit layer phases.
- <sup>3</sup> G. A. Wiegers, Prog. Solid State Chem. 24, 1 (1996), MISFIT LAYER COMPOUNDS: STRUCTURES AND PHYSICAL PROPERTIES.
- <sup>4</sup> J. Brandt, L. Kipp, M. Skibowski, E. E. Krasovskii, W. Schattke, E. Spiecker, C. Dieker, and W. Jäger, Surface Science 532-535, 705-710 (2003), Charge transfer in misfit layered compounds.
- <sup>5</sup> Y. Moelo, A. Meerschaut, J. Rouxel, and C. Auriel, Chem. Mater. 7, 1759-1771 (1995), Precise Analytical Characterization of Incommensurate Sandwiched Layered Compounds  $[(\text{Pb},\text{Sn})\text{S}]_{1+x}[(\text{Nb}, \text{Ti})\text{S}_2]_m$  ( $0.08 \leq x \leq 0.28$ ,  $m = 1-3$ ). Role of Cationic Coupling on the Properties and the Structural Modulation.
- <sup>6</sup> K. Kalläne, K. Rossnagel, M. Marczynski-Bühlow, and L. Kipp, Phys. Rev. Lett. 100, 065502 (2008), Stabilization of the Misfit Layer Compound  $(\text{PbS})_{1.13}\text{TaS}_2$  by Metal Cross Substitution.
- <sup>7</sup> N. Giang, Q. Xu, Y. S. Hor, A. J. Williams, S. E. Dutton, H. W. Zandbergen, and R. J. Cava, Phys. Rev. B 82, 024503 (2010), Superconductivity at 2.3 K in the misfit compound  $(\text{PbSe})_{1.16}(\text{TiSe}_2)_2$ .

---

<sup>8</sup> A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. -M. Tarascon, and W. Schalkwijk, *Nature Mater.* 4, 366 (2005), Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices.

<sup>9</sup> T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, and N. T. Skipper, *Nature Phys.* 1, 39 (2005), Superconductivity in the intercalated graphite compounds  $C_6Yb$  and  $C_6Ca$ .

<sup>10</sup> H. Liu, L. Jiao, F. Yang, Y. Cai, X. Wu, W. Ho, C. Gao, J. Jia, N. Wang, H. Fao, and M. Xie *Phys Rev. Lett.* 113, 066105 (2014), Dense Network of One-Dimensional Midgap Metallic Modes in Monolayer  $MoSe_2$  and Their Spatial Undulations.

<sup>11</sup> L. Jiao, H. J. Liu, J. L. Chen, Y. Yi, W. G. Chen, Y. Cai, J. N. Wang, X. Q. Dai, N. Wang, W. K. Ho, and M. H. Xie, *New J. Phys.* 17, 053023 (2015), Molecular-beam epitaxy of monolayer  $MoSe_2$ : growth characteristics and domain boundary formation.

<sup>12</sup> H. Wang, X. Huang, J. Lin, J. Cui, Y. Chen, C. Zhu, F. Liu, Q. Zeng, J. Zhou, P. Yu, X. Wang, H. He, S. H. Tsang, W. Gao, K. Suenaga, F. Ma, C. Yang, L. Lu, T. Yu, E. H. T. Teo, G. Liu, and Z. Liu, *Nature commun.* 8, 394 (2017), High-quality monolayer superconductor  $NbSe_2$  grown by chemical vapour deposition.

<sup>13</sup> X. Xi, L. Zhao, Z. Wang, H. Berger, L. Forro, J. Shan, and K. F. Mak, *Nature Nanotechnology* 10, 765 (2015), Strongly enhanced charge-density-wave order in monolayer  $NbSe_2$ .

<sup>14</sup> W. Q. -Yan, L. Zhi, Z. W. -Hao, Z. Z. -Cheng, Z. J. -Song, L. Wei, D. Hao, O. Y. -Bo, D. Peng, C. Kai, W. Jing, S. C. -Li, H. Ke, J. J. -Feng, J. S. -Hua, W. Y. -Yu, W. L. -Li, C. Xi, M. X. -Cun, and X. Q. -Kun, *Chin. Phys. Lett.* 29, 037402 (2012), Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell  $FeSe$  Films on  $SrTiO_3$ .

- 
- <sup>15</sup> T. Nagai, K. Sakai, M. Karppinen, T. Asaka, K. Kimoto, A. Yamazaki, H. Yamauchi, and Y. Matsui, *J. Solid State Chem.* 179, 1898 (2006), Crystal structure of the parent misfit-layered cobalt oxide  $[\text{Sr}_2\text{O}_2]_q\text{CoO}_2$
- <sup>16</sup> T. Wu, T. A Tyson, H. Chen, J. Bai, H. Wang, and C. Jaye, *J. Phys. Condens. Matter* 24, 455602 (2012), A structural change in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  associated with enhanced thermoelectric properties.
- <sup>17</sup> J.-M. Tarascon, R. Ramesh, P. Barboux, M. S. Hedge, G. W. Hull, L. H. Greene, M. Giroud, Y. LePage, W. R. McKinnon, J. V. Waszczak, and L. F. Schneemeyer, *Solid State Commun.* 71, 663-668 (1989), NEW NON-SUPERCONDUCTING LAYERED Bi-OXIDE PHASES OF FORMULA  $\text{Bi}_2\text{M}_3\text{Co}_2\text{O}_y$  CONTAINING Co INSTEAD OF Cu.
- <sup>18</sup> H. Leligny, D. Grebille, O. Pérez, A. C. Masset, M. Hervieu, C. Michel, and B. Raveau *C. R. Acad. Sci. Paris*, 2, 409-414 (1999), A bismuth cobaltite with an intrinsically modulated misfit layer structure:  $[\text{Bi}_{0.87}\text{SrO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1.82}$ .
- <sup>19</sup> T. Yamamoto, I. Tsukada, K. Uchinokura, M. Takagi, T. Tsubone, M. Ichihara, and K. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys* 39, 747 (2000), Structural Phase Transition and Metallic Behavior in Misfit Layered (Bi,Pb)-Sr-Co-O System.
- <sup>20</sup> M. Hervieu, Ph. Boullay, C. Michel, A. Maignan, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 142, 305 (1999), A New Family of Misfit Layered Oxides with Double Rock Salt Layers  $\text{Bi}_\alpha(\text{A}_{0.75 \pm \epsilon} \text{Bi}_{0.25 \pm \epsilon} \text{O})_{(3+3x)/2} \text{MO}_2$  (A=Ca, Sr and M=Co, Cr).
- <sup>21</sup> H. Leligny, D. Grebille, O. Pérez, A. C. Masset, M. Hervieu, and B. Raveau, *Acta Crystallogr., Sect. B* 56, 173 (2000), A five-dimensional structural investigation of the misfit layer compound  $[\text{Bi}_{0.87}\text{SrO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1.82}$ .

- 
- <sup>2 2</sup> M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel, V. Hardy, N. Créon, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* 67 045112 (2003), Metallicity and thermopower of the misfit cobaltite  $[\text{Bi}_2\text{Ba}_{1.8}\text{Co}_2\text{O}_4]^{\text{RS}}[\text{CoO}_2]_2$ .
- <sup>2 3</sup> I. Tsukada, T. Yamamoto, M. Takagi, T. Tsubone, S. Konno, and K. Uchinokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 70, 834 (2001), Ferromagnetism and Large Negative Magnetoresistance in Pb Doped Bi-Sr-Co-O Misfit-Layer Compound.
- <sup>2 4</sup> A. Maignan, W. Kobayashi, S. Hébert, G. Martinet, D. Pelloquin, N. Bellido, and Ch. Simon, *Inorganic Chemistry*, 47, 19 (2008), Transition-Metal Oxides with Triangular Lattices: Generation of New Magnetic and Electronic Properties.
- <sup>2 5</sup> 高倉 将一 : 佐賀大学工学系研究科修士論文 (2014), 層状ミスフィット  $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_q\text{CoO}_2$  単結晶の電流電圧特性。
- <sup>2 6</sup> S. Hébert, W. Kobayashi, H. Muguerra, Y. Bréard, N. Raghavendra, F. Gascoin, E. Guilmeau, E. Guilmeau, and A. Maignan, *Phys. Status Solidi A* 210, 69 (2013), From oxides to selenides and sulfides: The richness of the CdI<sub>2</sub> type crystallographic structure for thermoelectric properties.
- <sup>2 7</sup> T. Itoh and I. Terasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 6658 (2000), Thermoelectric Properties of  $\text{Bi}_{2.3-x}\text{PbxSr}_{2.6}\text{Co}_2\text{O}_y$  Single Crystals.
- <sup>2 8</sup> A. Maignan, W. Kobayashi, S. Hébert, G. Martinet, D. Pelloquin, N. Bellido, and Ch. Simon, *Inorg. Chem.* 47, 8553 (2008), Transition-Metal Oxides with Triangular Lattices: Generation of New Magnetic and Electronic Properties.
- <sup>2 9</sup> J. D. Baran, D. Kepaptsoglou, M. Molinari, N. Kulwongwit, F. Azough, R. Freer, Q. M. Ramasse, and S. C. Parker, *Chem. Mater.* 28, 7470 (2016), Role of Structure and Defect Chemistry in High-Performance Thermoelectric Bismuth Strontium Cobalt Oxides.

- 
- <sup>3 0</sup> R. Funahashi, I. Matsubara, and S. Sodeoka, Appl. Phys. Lett. 76, 2385 (2000), Thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  Polycrystalline materials.
- <sup>3 1</sup> K. Kuroki, and R. Arita, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 083707 (2007), “Pudding Mold” Band Drives Large Thermopower in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .
- <sup>3 2</sup> W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa, Phys. Rev. B 62, 6869 (2000), Thermopower in cobalt oxides.
- <sup>3 3</sup> M. L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H. W. Zandbergen, T. He, R. J. Cava, and N. P. Ong, Phys. Rev. Lett. 92. 24 (2004), Charge Ordering, Commensurability, and Metallicity in the Phase Diagram of the Layered  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .
- <sup>3 4</sup> H. Alloul, I. R. Mukhamedshin, T. A. Platova, and A. V. Dooglav, Europhys. Lett. 85, 47006 (2009), Na ordering imprints a metallic kagome lattice onto the Co planes of  $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ .
- <sup>3 5</sup> M. Z. Hasan, Y. -D. Chang, D. Qian, Y. W. Li, Y. Kong, A. Kuprin, A. V. Fedorov, R. Kimmerliug, E. Rotenberg, K. Rossnagel, Z. Hussain, H. Koh, N. S. Rogado, M. L. Foo, and R. J. Cava, Phys. Rev. Lett. 92. 246402 (2004), Fermi Surface and Quasiparticle Dynamics of  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  Investigated by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy.
- <sup>3 6</sup> D. J. Singh, Phys. Rev. B 61, 13397 (2000), Electronic structure of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ .
- <sup>3 7</sup> D. Qian, L. Wray, D. Hsieh, L. Viciu, R. J. Cava, J. L. Luo, D. Wu, N. L. Wang, and M. Z. Hasan, Phys. Rev. Lett. 97, 186405 (2006), Complete  $d$ -Band Dispersion Relation in Sodium Cobaltates.

---

<sup>38</sup> H. -B. Yang, S. -C. Wang, A. K. P. Sekharan, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, T. Takeuchi, J. C. Campuzano, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, Z. Wang, and H. Ding, *Phys. Rev. Lett.* 92, 246403 (2004), ARPES on  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ : Fermi Surface and Unusual Band Dispersion.

<sup>39</sup> J. Bobroff, S. Hébert, G. Lang, P. Mendels, D. Pelloquin, and A. Maignan, *Phys. Rev. B* 76, 100407 (2007), Interplay between magnetic properties and the thermoelectricity in misfit and Ne cobaltates.

<sup>40</sup> T. Yamamoto, I. Tsukada, K. Uchinokura, M. Takagi, T. Tsubone, M. Ichihara, and K. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 1949 (1999), Large Negative Magnetoresistance in the Films of Magnetic  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$ .

<sup>41</sup> P. Limelette, S. Hébert, H. Muguerra, R. Frésard, and Ch. Simon, *Phys. Rev. B* 77, 235118 (2008), Dual electronic states in thermoelectric cobalt oxide  $[\text{Bi}_{1.7}\text{Ca}_2\text{O}_4]_{0.59}\text{CoO}_2$ .

<sup>42</sup> L. Cario, B. Corraze, A. Meerschaut, and O. Chauvet, *Phys. Rev. B* 73, 155116 (2006), Dielectric breakdown and current switching effect in the incommensurate layered compound  $(\text{LaS})_{1.196}\text{VS}_2$ .

<sup>43</sup> 高橋 隆 著 : 光電子固体物性 (朝倉書店) (2011).

<sup>44</sup> S. Takakura, I. Yamamoto, E. Koga, F. Ichikawa, J. Azuma, and M. Maki, *Phys. Rev. B* 93, 165118 (2016), Temperature-dependent Fermi surface of the misfit cobaltite  $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_{0.51}\text{CoO}_2$ : A comparison with  $[\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{O}_4]_{0.50}\text{CoO}_2$ .

<sup>45</sup> V. Brouet, A. Nicolaou, M. Zacchigna, A. Tejada, L. Patthey, S. Hébert, W. Kobayashi, H. Muguerra, and D. Grebille, *Phys. Rev. B* 76, 100403(R) (2007), Direct observation of strong correlations near the band insulator regime of Bi misfit cobaltates.

---

<sup>46</sup> A. Nicolaou, V. Brouet, M. Zacchigna, I. Vobornik, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, S. Hébert, H. Muguerra, and D. Grebille, *Phys. Rev. Lett.* 104, 056403 (2010), Experimental Study of the Incoherent Spectral Weight in the Photoemission Spectra of the Misfit Cobaltate  $[\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{O}_4][\text{CoO}_2]_2$ .

<sup>47</sup> V. Brouet, A. Nicolaou, M. Zacchigna, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, and F. Bertran, *J. Electron Spectrosc.* 185, 146 (2012), Measuring Fermi velocities with ARPES in narrow band systems: The case of layered cobaltates.

<sup>48</sup> T. Takeuchi, T. Kondo, T. Takami, H. Takahashi, H. Ikuta, U. Mizutani, K. Soda, R. Funahashi, M. Shikano, M. Mikami, S. Tsuda, T. Yokota, S. Shin, and T. Muro, *Phys. Rev. B* 69, 125410 (2004), Contribution of electronic structure to the large thermoelectric power in layered cobalt oxides.

<sup>49</sup> A. Nicolaou, V. Brouet, M. Zacchigna, I. Vobornik, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, C. Chambon, S. Kubsky, S. Hébert, H. Muguerra, and D. Grebille, *Europhys. Lett.* 89, 37010 (2010), New electronic orderings observed in cobaltates under the influence of misfit periodicities.

<sup>50</sup> H. W. Ou, J. F. Zhao, Y. Zhang, B. P. Xie, D. W. Shen, Y. Zhu, Z. Q. Yang, J. G. Che, X. G. Luo, X. H. Chen, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, C. M. Cheng, K. D. Tsuei, and D. L. Feng, *Phys. Rev. Lett.* 102, 026806 (2009), Novel Electronic Structure Induced by a Highly Strained Oxide Interface with Incommensurate Crystal Fields.

<sup>51</sup> P. Zhang, W. Luo, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 93, 236402 (2004), Fermi Surface of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .

<sup>52</sup> M. Maki, S. Takakura, T. Nishizaki, and F. Ichikawa, *Phys. Rev. B* 92, 165117 (2015), Microscopic adjustment of misfit strain and charge segregation in  $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_{0.51}\text{CoO}_2$ .

- 
- <sup>5 3</sup> V. Ta Phuoc, V. Brouet, B. Corraze, E. Janod, M. Zaghrioui, and L. Cario, J. Phys. Chem. C 118, 19273 (2014), Relation between Thermally induced Structural Distortions and Electronic Properties of the Layered Misfit Chalcogenide (LaS)<sub>1.196</sub>VS<sub>2</sub>.
- <sup>5 4</sup> T. A. Tyson, Z. Chen, Q. Jie, Q. Li, and J. J. Tu, Phys. Rev. B 79, 024109 (2009), Local structure of thermoelectric Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.
- <sup>5 5</sup> S. Takakura, I. Yamamoto, E. Tanaka, J. Azuma, and M. Maki, Phys. Rev. B 95, 195166 (2017), Interlayer coupling and electronic structure of misfit-layered bismuth-based cobaltites.
- <sup>5 6</sup> Z. Yuzof, B. O. Wells, T. Valla, P. D. Johnson, A. V. Fedorov, Q. Li, S. M. Loureiro, and R. J. Cava, Phys. Rev. B 76, 165115 (2007), Angle-resolved photoemission study of the metal-insulator transition in bismuth cobaltates.
- <sup>5 7</sup> F. J. Himpsel, Adv. Phys. 32, 1 (1983), Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids.
- <sup>5 8</sup> A. R. Law, M. T. Johnson, and H. P. Hughes, Phys. Rev. B 34, 4289 (1986), Synchrotron-radiation-excited angle-resolved photoemission from single-crystal graphite.
- <sup>5 9</sup> D. L. Feng, C. Kim, H. Eisaki, D. H. Lu, A. Damascelli, K. M. Shen, F. Ronning, N. P. Armitage, N. Kaneko, M. Graven, J. -i. Shimoyama, K. Kishio, R. Yoshizaki, G. D. Gu, and Z. -X. Shen, Phys. Rev. B 65, 220501 (R) (2002), Electronic excitations near Brillouin zone boundary of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>.

---

<sup>60</sup> T. Sato, K. Terashima, S. Souma, H. Matsui, T. Takahashi, H. Yang, S. Wang, H. Ding, N. Maeda, and K. Hayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73, 3331 (2004), Three-Dimensional Fermi-Surface Nesting in 1T-VSe<sub>2</sub> Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy.

<sup>61</sup> S. Basak, T. Das, H. Lin, J. Nieminen, M. Lindroos, R. S. Markiewicz, and A. Bansil, *Phys. Rev. B* 80, 214520(2009), Origin of the high-energy kink in the photoemission spectrum of the high-temperature superconductor Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

<sup>62</sup> T. Arakane, T. Sato, T. Takahashi, T. Fujii, and A. Asamitsu, *Phys. Rev. B* 81, 115132(2010), Evidence for transition of Fermi-surface topology in highly doped Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>.

<sup>63</sup> J. -M. Tarascon, R. Ramcsh, P. Barboux, M. S. Hcdgc, G. W. Hull, L. H. Greene, M. Giroud, Y. LePage, W. R. McKinnon, J. V. Waszcak, and L. F. Schnemeyer, *Solid State Commun.* 71, 663 (1989), NEW NON-SUPERCONDUCTUNG LAYERED Bi-OXIDE PHASES OF FORMULA Bi<sub>2</sub>M<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> CONTAINING Co INSTEAD OF Cu.

<sup>64</sup> K. Yubuta, S. Begum, Y. One, Y. Miyazaki, and T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, 4159 (2006), Modulated Structure of Misfit-Layered Compound [Bi<sub>2.08</sub>Sr<sub>1.67</sub>O<sub>y</sub>]<sub>0.54</sub>[CoO<sub>2</sub>].

<sup>65</sup> R. D. Shanon, *Acta Crystallogr., Sect. A* 32, 751 (1976), Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides.

---

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々からご指導、ご支援を頂き、その結果ここに博士論文をまとめることが出来ました。

真木一准教授には、7年の長い間お世話になりました。研究の方針、実験結果の解釈、論文の書き方等を丁寧にご指導いただきました。また、学会などでの口頭発表の機会を与えてくださいました。研究に関する事以外にも、進路や生活に関する事等についても数多くの助言をいただきました。至らない部分も多かったと思いますが、この場を借りて深く感謝の気持ちを申し上げます。

東純平准教授には、鳥栖シンクロトン光研究センターでの ARPES 実験の際、大変お世話になりました。マシンタイム中、連日夜中までお付き合いいただきました。実験後の解析や解釈についても様々な助言をいただきました。また、博士学位の審査もしていただきました。本当にありがとうございました。

助教の山本勇博士には、ARPES 実験の際、大変お世話になりました。特に、山本先生に作製していただいた解析用のマクロはとても有用でした。ありがとうございました。

九州大学超顕微解析研究センターの友清芳二名誉教授と技官の田中鉄士さんには、透過型電子顕微鏡の使用にあたり大変お世話になりました。友清芳二名誉教授には実験結果の解釈について様々な助言をいただきました。田中鉄士さんには実験について様々なことをご教授いただきました。退官直前の時期に大変お世話になりました。ありがとうございました。

熊本大学の市川聡夫教授には、水平 X 線回折装置の使用にあたり大変お世話になりました。朝から夜中にわたる測定を行わせていただきました。ありがとうございました。

---

鄭旭光教授には、多数の実験装置を貸していただきました。実験の手伝いをしていただいたこともありました。また、博士論文の審査をしていただいたこともあり、数々のご指摘やご助言をいただきました。ありがとうございました。

佐賀大学物理科学の諸先生方には、授業や博士論文の審査でお世話になりました。特に米山博志教授には、博士論文に関して有益なご指摘やご助言をしていただきました。ありがとうございました。

最後に、学生生活を続けることができるよう支え続けてくれた両親に深く感謝いたします。