

2次元伝導を示す六方晶化合物の電子構造と熱電能

Thermoelectric properties of two-dimensional, hexagonal compounds

竹内 恒博¹⁾, 久野 修平¹⁾, 深牧 大介¹⁾, 新名 雅俊¹⁾, 斎藤 祐児⁴⁾

Tsunehiro TAKEUCHI, Syuhei KUNO, Daisuke FUKAMAKI, Masatoshi SHINMEI, Yuji SAITOH

¹⁾名古屋大学大学 ²⁾原子力機構

軟X線励起角度分解光電子分光と紫外線励起角度分解光電子分光を併用することで、層状 Co 酸化物が低温においてボルツマン伝導を示し高温で拡散伝導を示すこと、および、巨大熱電能起源が層状 Co 酸化物に特徴的な電子構造に由来することを明らかにした。

キーワード：軟X線角度分解光電子分光，層状 Co 酸化物，熱電変換材料

1. 目的

Na_xCoO_2 に代表される層状 Co 酸化物は、 $100 \mu\text{V/K}$ を越える大きな熱電能と数 $\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下の比抵抗値で特徴づけられる金属的な電気伝導を示し、伝導電子の遍歴性と局在性が共存し、かつ、特定の組成で得られる試料において超伝導が観測されることから注目を集めている。我々の研究グループでは電子構造を解析することで、上記の特徴的な物性のうち熱電物性の支配因子を解明することを目的に、角度分解光電子分光を用いて層状 Co 酸化物の電子構造と電子散乱機構の情報を得る研究を行っている。

2. 方法

測定に用いた Na_xCoO_2 単結晶試料は Na_2CO_3 と Co_3O_4 を出発原料としてフラックス法により作製した。超高真空チャンバー内で試料を劈開することで清浄表面を用意し、軟X線を励起光とした角度分解光電子分光 (SX-ARPES) を測定した。軟X線領域では双極子励起に関わる散乱断面積が小さいために、一般的には、十分な光電子強度が得られない。しかし、共鳴を引き起こすエネルギーの軟X線を用いることで光電子強度が飛躍的に大きくなり限られた時間内での高分解能測定が可能になることから、実験には Co2p-3d 共鳴 ($h\nu = 781\text{eV}$) を利用した。

SX-ARPES 得られた電子構造と、真空紫外光励起角度分解光電子分光 (VUV-ARPES) で得られた電子構造を比較することで、バルクの電子構造を特定した。特定した電子構造を基に、電気伝導に関する線形応答理論を適用することで、熱電能の温度依存性及び組成依存性を評価した。

3. 研究成果

我々はこれまでに、層状 Co 酸化物の代表である Na_xCoO_2 ($x=0.48, 0.58, 0.65, 0.7, 0.8$) に対して、VUV-ARPES と SX-ARPES を用いた実験を行ってきた。前者はエネルギー分解能の高いことから、物性評価に利用できるだけの電子構造に関する詳細な情報を引き出すことが可能である。一方、後者は、エネルギー分解能では前者には劣るがバルク敏感であるという特徴を有する。SX-ARPES で得られるスペクトルと VUV-ARPES で得られるスペクトルを比較することで、表面敏感な VUV-ARPES で得られるの情報がバルクの電子構造を反映しているか否かを検証することができる。平成17年度より開始した VUV-ARPES の実験に加え、平成18年度下期より日本原子力研究開発機構の施設共同利課題として Spring-8 BL23SU において SX-ARPES の実験を開始した。現在までに、双方の実験手法により $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ に対してエネルギーと運動量の分散関係 (E-k 関係) やフェルミ面の形状を特定するに至っている。また、SX-ARPES で得られた電子構造は、VUV-ARPES により得られた電子構造と良い一致を示した。この実験事実から VUV-ARPES で観測される電子構造がバルクの電子構造であることが確認できた。そこで、VUV-ARPES で得られた電子構造を用いて電子物性 (熱電能) を評価した。

VUV-APRES スペクトルの Energy Distribution Curve や Momentum Distribution Curve に現れるピークから、プロット状態のエネルギー固有値 (E) の運動量 (k) 依存性を特定した。得られた [E, k] データセット (不連続なデータ点の集合) と強束縛近似から得られる分散関数を用いて、係数のパラメーターフィッティングを行い、エネルギー固有値を運動量 k の関数 $E(k)$ として求めた。また、このようにして求めた $E(k)$ から群速度および状態密度を算出し、さらに、平均自由行程を定数と仮定することでスペクトル伝導度 $\sigma(E)$ を計算した。

得られた $\sigma(E)$ を基に Bloch-Boltzmann 理論により熱電能を評価したところ、図1に示すように、

Na_xCoO_2 ($x=0.58, 0.65, 0.7, 0.8$) において 300K 以下の低温で観測される熱電能を定量的に再現することに成功した。このことから、層状 Co 酸化物を特徴づける大きな熱電能が、300K 以下の低温において、特徴的な電子構造と Boltzmann 伝導により理解できると結論した。

上記の解析により低温における熱電能は、温度依存性及び組成依存性を Boltzmann 理論で理解できることが明らかになったが、高温の熱電能は上述した $\sigma(E)$ では説明できないことも判明した。高温では光電子分光スペクトルのピークが、温度上昇に伴う散乱確率の増大の為に消失し、分散を持たないインコヒーレント部分に吸収される。このような状況では、Boltzmann 型のコヒーレント伝導を仮定することは困難であると判断する。そこで、高温において光電子分光のインコヒーレント部分が拡散伝導により電気伝導を支配しているという仮定を導入した。インコヒーレントスペクトル $I_{\text{inc}}(E)$ を求め、 $I_{\text{inc}}(E)$ に比例するスペクトル伝導度 $\sigma_{\text{inc}}(E)$ を導入することで高温の熱電能を評価したところ、図 2 に示すように、 $\sigma_{\text{inc}}(E)$ を用いた計算により測定される熱電能を定量的に説明できることがわかった。この結果から、高温の熱電能はインコヒーレントな局在電子が拡散により伝導するとして理解可能であると判断される。

4. 結論・考察

本研究により得られた結果により、2次元3角格子に起因する特徴的な E-k 関係と、占有準位に広がるインコヒーレントな状態にある電子の状態密度が Na_xCoO_2 で観測される大きな熱電能の原因であると結論した。熱電材料の観点からは、電気伝導度が小さいことが望ましいことから、Bloch-Boltzmann 型のコヒーレント伝導が重要である。今回の研究成果により、2次元3角格子をもつ材料において Bloch-Boltzmann 型のコヒーレント伝導が発現した場合に、大きな熱電能が得られる可能性が明らかになったと考えている。この知見は、今後、高性能熱電材料の開発指針として広く用いられると期待する。

今回の解析では、バンド計算から 2次元性が顕著でないことが予想されたため、 $E(k)$ の 3次元性を全く考慮しなかった。しかしながら、伝導を担う CoO_2 層を隔てている Na 層における Na の量が増加した場合、3次元性が顕著に現れ、熱電物性に強く影響を与える可能性が示唆される。今後、SX-ARPES を利用して 3次元的な電子構造とその熱電能への影響を解明する計画である。

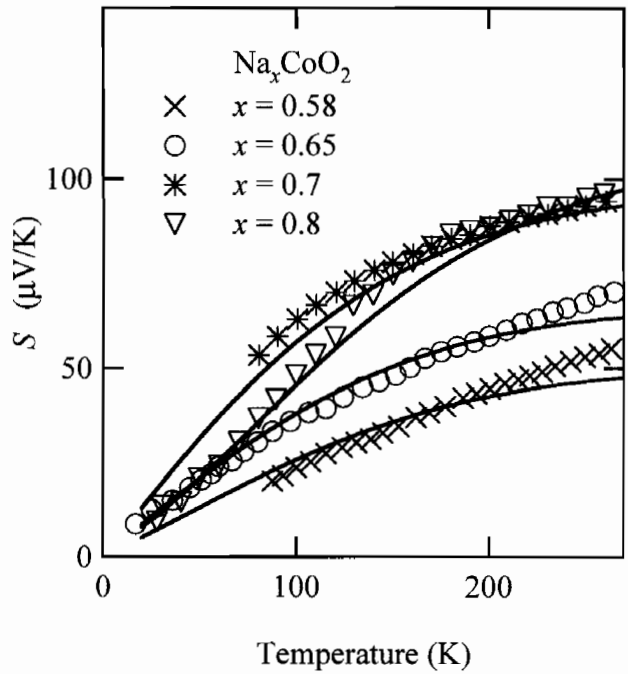


図 1 光電子分光により得られた電子構造と Bloch-Boltzmann 理論を併用することで計算した Na_xCoO_2 の熱電能 (実線)。計算値が測定値 (マーカー) の組成依存性及び温度依存性を 300K 以下の低温において定量的に再現している。

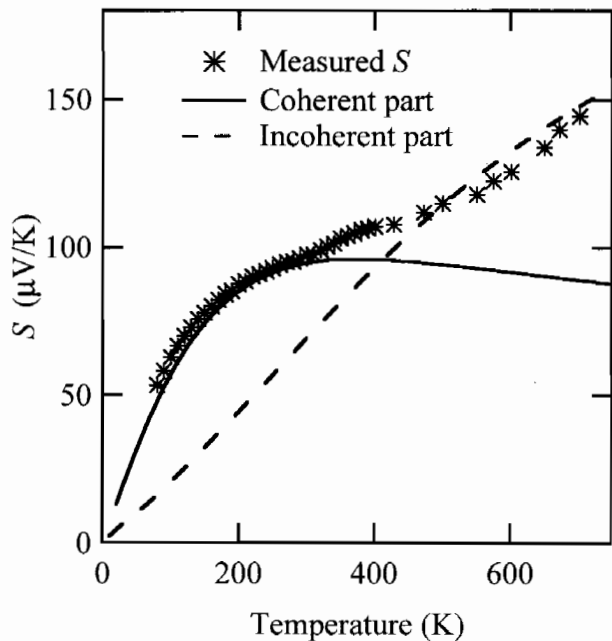


図 2 高温における熱電能は光電子分光スペクトルのインコヒーレント部分を用いた解析により定量的に再現できることが判明した。この結果から、 Na_xCoO_2 の電子輸送現象は、低温ではコヒーレント伝導が、高温ではインコヒーレント伝導 (拡散伝導) が支配していると結論した。