２次元伝導を示す六方晶化合物の電子構造と熱電能

Electronic structure and thermoelectric properties of Na_xCoO_2

竹内恒博[1)]，有田正吾[1)]，久野修平[1)]，大河内拓雄[2)]，斎藤祐児[4)]

Tsunehiro TAKEUCHI,　Syogo ARITA,　Syuhei KUNO,　Takuo OKOCHI,　Yuji SAITOH

[1)]名古屋大学　　[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 Na_xCoO_2 の電子構造が強い電子相関の影響により生じるコヒーレント電子とインコヒーレント電子の共存状態として理解できること”を見出した．また，低温においてコヒーレント電子によるボルツマン型伝導が，高温ではインコヒーレント電子による拡散伝導が支配的になることを解明した．さらに，電子構造における強い電子相関の影響のキャリア濃度依存性および温度依存性や，それらにより生じる異常な電子物性の発現機構を解明した．

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

無駄に捨てられている廃熱から発電する技術として熱電材料を用いた熱電発電が注目を集めている．しかしながら，現状では，熱電材料の性能は十分でなく，人工衛星の通信用電源，腕時計の電源，僻地用の通信電源等の限られた用途にしか実用化されていない．変換効率を上昇させる高性能材料の開発が望まれている．この要求に答える為には，熱電物性の支配因子を電子構造やフォノン分散などの微視的な観点から明らかにし，熱電物性制御指針を構築することが必要であると判断される．

熱電材料には大きなゼーベック係数 S と大きな電気伝導度 σ が求められる．それらの特性を兼ね備えた Na_xCoO_2 は次世代熱電材料として期待されている。しかしながら，強い電子相関の影響が定性的に議論されるものの，Na_xCoO_2 で観測される特徴的な熱電物性の起源は明らかではない．その起源を解明することができれば，熱電材料の材料設計指針の構築に大きく寄与する知見を得られるはずである．そこで，本研究ではバルク敏感な軟Ｘ線角度分解光電子分光と，高い分解能を有する紫外線角度分解光電子分光を併用することで，Na_xCoO_2 の電子構造の特徴を明らかにし，特徴的な熱電物性の起源を解明することを目的とした．

２．方法

測定に用いた Na_xCoO_2 単結晶 (x＝0.8)は、フラックス法を用いて作成した。育成した単結晶試料をヨウ素のアセトニトリル溶液に浸すことで Na を溶出させ、Na 濃度の少ない試料を作成した。XRD 測定により格子定数 c を決定し，c の Na 濃度依存性を用いてキャリア濃度を決定した。作製した単結晶試料に対し、高分解能角度分解光電子分光法(ARPES)により電子状態を解析し、その情報を用いて線形応答理論に基づき熱電能を評価した。

３．研究成果

軟Ｘ線と紫外線を励起源とした角度分解光電子分光実験を実施することで、Na_xCoO_2 の電子状態は単純な Bloch 状態ではなく、波として振る舞うコヒーレントな電子と局在したインコヒーレントな電子の共存状態として理解できることを見出した。コヒーレント電子は，電子相関の影響を平均場として取り込んだ第一原理計算（FLAPW-LDA）から予測される電子状態を反映し，計算から得られる E-**k** 関係を良く再現していることがわかった．しかしながら，そのバンド幅は著しく狭く，計算値の 1/3 程度になっていることがわかった．インコヒーレント成分が存在し，コヒーレント成分のバンド幅が著しく狭くなる現象は，典型的なフェルミ流体が強い電子相関に影響を受けた際に示す特徴であり，Na_xCoO_2 の電子状態が電子相関（フェルミ流体理論における多体効果）により強く影響を受けていることを示唆している．上記の結果は，表面敏感な紫外線励起角度分解光電子分光のみならず，バルク敏感な軟Ｘ線励起角度分解光電子分光においても確認できていることから，表面状態に依存する電子構造ではなくバルクの電子構造の情報であると確信している．

コヒーレント電子のスペクトル伝導度 $\sigma_{coh}(\varepsilon,T)$ を Bloch-Boltzmann 理論を用いて求め，インコヒーレント電子のスペクトル伝導度 $\sigma_{incoh}(\varepsilon,T)\sim\sigma_{incoh}(\varepsilon)$ を Bloch-Boltzmann 理論における強散乱極限から求め，線形応答理論から得られる熱電能の評価式に代入することで，それぞれの電子の熱電能に及ぼ

す役割を解析した．ちなみに，後者は，基本的に Kubo-Greenwood 理論から得られるスペクトル伝導度と一致することが知られている．解析の結果，図１に示すように，低温の熱電能はコヒーレント電子により，また，高温の熱電能はインコヒーレント電子により支配されていることがわかった．この解析から，①コヒーレント電子とインコヒーレント電子が共存すること，②それぞれのスペクトル伝導度（$\sigma_{coh}(\varepsilon,T)$ と $\sigma_{incoh}(\varepsilon,T)$）に特徴的なエネルギー依存性があること，③ $\sigma_{coh}(\varepsilon,T)$ に著しい温度依存性が存在すること，および，④フェルミ分布関数 $f_{FD}(\varepsilon,T)$ の温度依存性が Na_xCoO_2 の電子輸送現象の組成依存性および温度依存性を決定している¥重要な因子であることを明らかにした．

さらに、キャリア濃度の変化に伴い、コヒーレントとインコヒーレントの電子状態の割合が変化する様子を観測した．図２に示したフェルミ波数における ARPES スペクトルからわかるように，Na 濃度が 0.8 から 0.5 に減少するに従い，コヒーレント電子の割合が明らかに小さくなっている．コヒーレント電子の割合が小さくなることは，コヒーレント電子が支配する熱電能の温度領域が狭くなることを意味しているはずである．実際に，図３に示すように、コヒーレント電子により説明できる熱電能の上限温度(T_1)が Na 濃度の減少に伴い低温に移動することを確認した。

伝導を支配する電子が，コヒーレント状態からインコヒーレント状態に変化すれば，比抵抗の温度依存性にもその影響が現れるはずである．高温の比抵抗を測定したところ，実際に，概ね $T_1\times1.5$ に相当する温度から比抵抗の温度変化がほとんど観測されなくなることを見出した．この特徴はインコヒーレント電子の拡散伝導の特徴であることから，高温においてインコヒーレント電子が電気伝導度を支配していることを意味し，Na_xCoO_2 の電子構造と電子物性に対する我々の解釈が正しいことを強く示している．

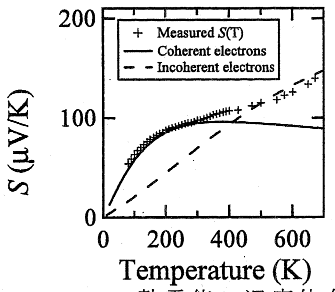

図１　$Na_{0.7}CoO_2$ の熱電能の温度依存性．低温ではコヒーレント電子により，高温ではインコヒーレント電子により熱電能の絶対値及び温度依存性が説明できる．

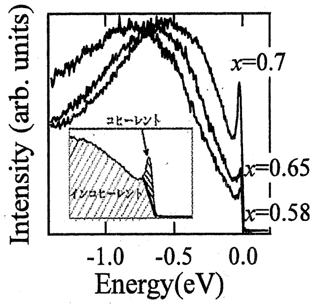

図２　Na_xCoO_2 (x = 0.58, 0.65, 0.7)のフェルミ波数における紫外線角度分解光電子分光スペクトル．コヒーーレント電子を表すピークが x の増加に伴い，顕著になっていることがわかる．

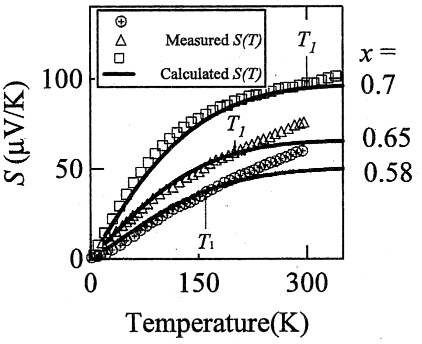

図３　Na_xCoO_2 (x = 0.58, 0.65, 0.7)の低温の熱電能．コヒーレント電子で説明できる温度領域（$T < T_1$）が x の減少に伴い狭くなっていることがわかる．

４．結論・考察

以上に示した実験事実から，通常行われる物性の温度依存性のみからの解析では，Na_xCoO_2 の電子構造や電子物性を理解することができないことは明白である．また，強相関の効果を平均場として取り入れた一電子近似に基づく解析や，局在モデルのみに基づいた解析でも，Na_xCoO_2 の電子構造や電子物性を理解することができないことがわかった．電子相関で特徴づけられる系や，複雑な電子構造（結晶構造）で特徴づけられる系の電子物性を理解する為には，それらの系が示す電子構造を高分解能角度分解光電子分光により直接観測し，その情報を用いて物性を評価する手法が極めて有効である。

また，コヒーレント電子とインコヒーレント電子の共存およびそれらの電気電子輸送現象への影響を正確に議論した論文はこれまでに報告されておらず，本研究の成果は、強相関電子系における電子物性の理解を深める役割を果たしたと考えている．さらに，強相関電子系に特有の電子物性の起源を明らかにしたことから，それを利用した新しい電子デバイス（例えば熱電変換材料）の開発につながる基礎データを示した点が評価されると考えている．

[1] S. Kuno, T. Takeuch, H. Ikuta, T. Kondo, A. Kaminski, Y. Saito, S. Fujimori, Proceedings of ICT2007 (2007/6/3-6/7, Jeju, South Korea).

[2] T. Takeuchi and S. Kuno, Thermoelectric Power Generation, edited by T.P. Hogan, J. Yang, R. Funahashi, and T. Tritt (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 1044, Warrendale, PA, 2007) 1044-U02-07.