Na_xCoO_2の電子構造と電子輸送現象
～強い電子相関の影響の解明と新規熱電材料の創製～

Effects of strong electron-correlation on the electronic structure
and the 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,　Shogo 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成分とインコヒーレント成分の共存状態で理解できることを明らかにした．さらに，電子物性の特徴がコヒーレント成分とインコヒーレント成分を正確に取り扱うことにより，定量的に理解可能であることを明らかにした．また，電気伝導度の温度依存性がコヒーレント成分の散乱のみならず，その比率の減少により生み出されていることを解明した．

キーワード：軟Ｘ線角度分解光電子分光，紫外線角度分解光電子分光，層状Co酸化物，強相関物質，熱電変換材料

１．目的

強い電子相関で特徴づけられる強相関系として知られる層状 Co 酸化物は，キャリア濃度の変化に伴い多彩な物性を示す．本研究で取り扱った Na_xCoO_2 では，x = 0.3 付近において H_2O 分子を層間に挿入することで，5 K 程度の低温において超伝導転移を示す．また，x = 0.5 付近では電荷秩序相が，$x \geqq 0.75$ では SDW が生じていると報告されている．さらに，$x \geq 0.55$ では，キュリーワイス磁性と金属伝導が共存していることや，室温で 100 μ V/K を越す巨大なゼーベック係数が観測されることも報告されている．これらの特徴的な電子物性を理解する為には，フェルミ準位近傍の電子状態を正確に知る必要がある．

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エネルギー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ている．これまでに，Na_xCoO_2 の電子状態がコヒーレント成分とインコヒーレント成分に分離していること，また，コヒーレント成分とインコヒーレント成分を正確に取り扱うことで熱電能の温度依存性が定量的に再現できることを明らかにしてきた．本報告書に記載した研究では，さらに，(a)コヒーレント成分とインコヒーレント成分がバルクの電子状態であることを証明すること，(b) コヒーレント成分を生みフェルミ面を作り出すバンドの特定，(c)比抵抗の温度依存性の理解を目指した．

２．方法

測定に用いた Na_xCoO_2 単結晶 (x＝0.8)を、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および比抵抗を評価した。

３．研究成果

図１に軟Ｘ線励起角度分解光電子分光スペクトルと紫外線励起角度分解光電子分光スペクトルを示す．角度分解光電子分光スペクトルにおいて約 0.6～0.8eV 程度にピークを有するインコヒーレント成分が主に観測される．図より，バルク敏感である軟Ｘ線角度分解光電子分光スペクトルと表面敏感であると言われる紫外線励起角度分解光電子分光スペクトルはほぼ同じ形状をしていることが確認される．このことは，紫外線励起角度分解光電子分光においても十分にバルクの電子状態を観測できていることを意味している．Na_xCoO_2 は CoO_6 八面体が陵を共有しながら２次元的につながった CoO_2 面を有しており，Na は CoO_2 面間に挟まれている．超高真空チェンバー内で試料を劈開した場合にも CoO_2 面が破壊されることは無いことから，比較的表面敏感である紫外線励起角度分解光電子

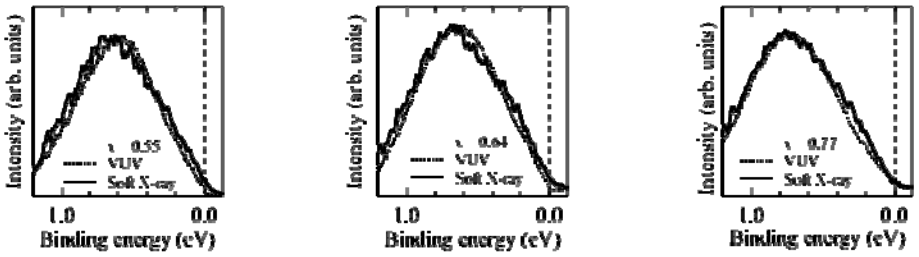

図１　軟Ｘ線(soft X-ray)と真空紫外光(VUV)を励起光としたΓ点における Na_xCoO_2（x = 0.55, 0.64, 0.77）の角度分解光電子分光スペクトル．バックグラウンドは良く知られた Shirley 法により除去した．真空紫外光励起でも軟Ｘ線励起と同じスペクトルが得られている．

分光でも，バルクの電子状態が観測されたと考えている．

Na 濃度 x = 0.61, 0.77, 0.80 の試料に対してフェルミ面で囲まれる面積 S_{FS} を求めると，ブリルアンゾーンの面積 S_{BZ} の比として S_{FS}/S_{BZ} = 0.42, 0.25, 0.17 が得られた．これらの値から，概ね，$x = 1- S_{FS}/S_{BZ}$ が成り立っていることがわかった．一般的な材料の場合，各バンドには単位胞あたり２つの電子が内包される．Na_xCoO_2 においてフェルミ準位を横切っているバンド（コヒーレント成分を生み出しているバンド)に２つの電子が内包されるのであれば，Na の濃度 x と S_{FS}/S_{BZ} の関係式として $x = 2- S_{FS}/S_{BZ}$ が得られるはずである． $x = 1- S_{FS}/S_{BZ}$ が得られ原因としては，Na_xCoO_2 の単位胞において CoO_2 面が 2 枚存在しているが，それらの生み出すバンドが混成して， bi-layer splitting が生じている可能性が考えられる．Na 層で隔てられた２つの CoO_2 面のフェルミ準位近傍の電子状態が縮退してれば，$x = 2- S_{FS}/S_{BZ}$ が得られるが，結合バンドと反結合バンドを生み出していて，かつ，反結合バンドのみにホールが導入されている場合には，$x = 1- S_{FS}/S_{BZ}$ が得られるはずである．我々は，紫外線光電子分光によりフェルミ準位直下において結合バンドの存在を確認していることから，フェルミ面のキャリア濃度依存性の異常は，bi-layer splitting の存在により生み出されていることは間違いないと判断する．

次に比抵抗の温度依存性を測定し，これまでに得られた電子構造の特徴と比較した．その結果，高温において比抵抗の温度依存性が著しく弱くなることが判明した．この実験事実は，高温でインコヒーレント伝導が支配的になるという熱電能の解析結果から得られた結論と整合している．また，真空紫外光電子分光実験の結果，コヒーレント成分による比抵抗の上昇は，コヒーレントな電子の散乱確立が温度上昇にともない増大するだけでなく，コヒーレント成分の比率自体が温度上昇に伴い減少することに起因していることを解明した．

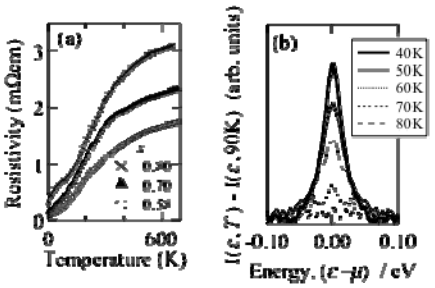

図２　(a)Na_xCoO_2 の比抵抗の温度依存性．高温でインコヒーレント成分が支配的になる様子とが観測されている．(b)真空紫外光励起光電子分光スペクトルにおけるフェルミ波数でのコヒーレント成分の温度依存性．コヒーレント成分からなる光電子分光スペクトル上のピークは，温度上昇に伴い，幅が広くなると同時にその積分強度が著しく減少する．低温での比抵抗の温度依存性がコヒーレント成分の散乱のみでは理解できないことを示している．

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解析のみでは，Na_xCoO_2 の電子物性を理解することができないことがわかる．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はずである．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と言える．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．