

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⁾, 大河内 拓雄²⁾, 斎藤 祐児⁴⁾

Tsunehiro TAKEUCHI, 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2次元三角格子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す。また、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相、電荷の規則化、スピン密度波が観測される。我々の研究グループでは上記の特徴的な物性のうち、特に、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得た清浄表面に軟X線照射し角度分解光電子分光 (SX-ARPES) スペクトルを測定した。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 ($h\nu - \text{W.F.} = 781\text{eV}, 795\text{eV}$) 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

図 1 (a)に $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ に対して得られた光電子強度 $I(\mathbf{k}, E)$ を運動量 (検出角度から算出) とエネルギーの関数として示す。また図 1 (b) および (c) には光電子強度のエネルギーに対する2回微分 $d^2I(\mathbf{k}, E)/dE^2$ と一定のエネルギー E_1 における光電子強度 $I_{E_1}(\mathbf{k})$ を運動量でプロットした MDC (Momentum Distribution Curves) を示す。これらの図から、フェルミ準位近傍において明瞭な E - \mathbf{k} 分散関係が得られ、伝導電子の波動関数が波数 \mathbf{k} で特徴づけられるコヒーレントな波により記述できることが理解される。ただし、EDC (Energy Distribution Curves) からは、コヒーレント成分は極く一部であり、大部分が局在性を有するインコヒーレントな状態であることもわかった。これらの特徴は真空紫外光励起角度分解光電子分光で得られた実験結果と一致しており、真空紫外光励起角度分解光電子でもバルクの情報が得られていることを検証することができた。本研究にて実施した軟X線角度分解光電子分光測定の

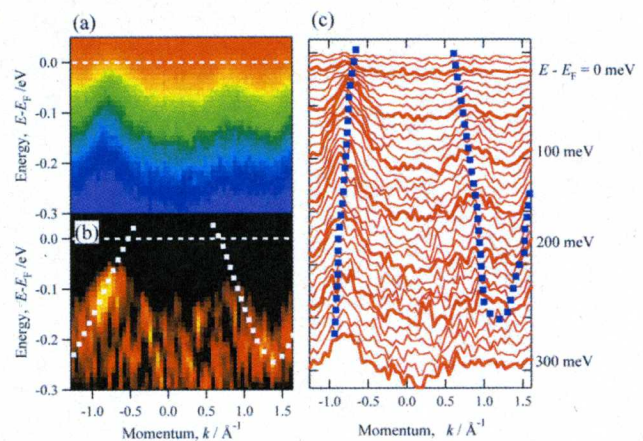


図 1 (a) $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ の角度分解光電子スペクトル像。測定は 20K で入射光エネルギーとして $h\nu - \text{W.F.} = 781\text{eV}$ を用いて行った。(b) 角度分解光電子分光スペクトルのエネルギーの2次導関数。バンドが明瞭に確認できる。(c) 角度分解光電子分光スペクトルの運動量分布関数。ピーク構造が確認できる。

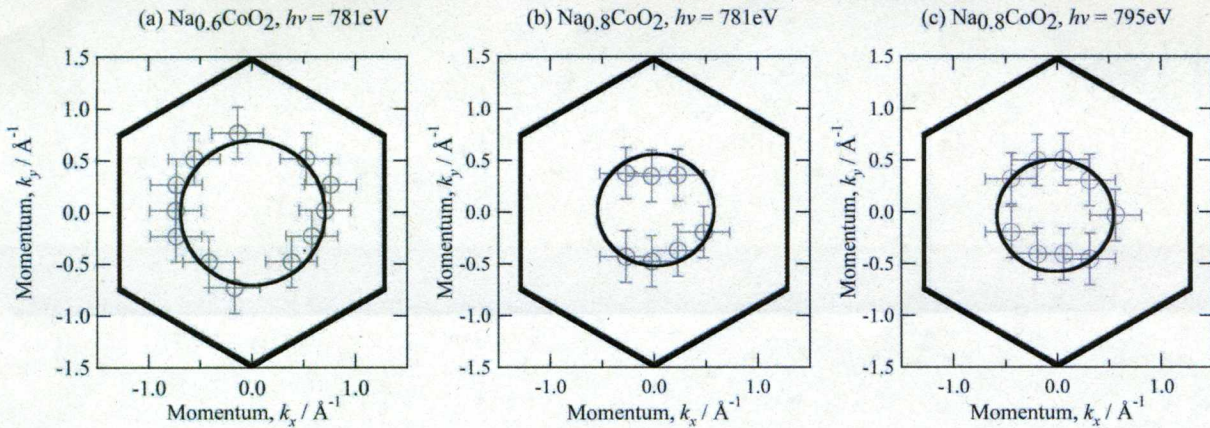


図2 軟X線角度分解光電子分光実験により決定した Na_xCoO_2 ($x = 0.6, 0.8$) のフェルミ面. Na 濃度の上昇に伴いホール濃度が減少することに対応して, $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ のフェルミ面で囲まれる面積は, $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ のフェルミ面で囲まれる面積よりも小さくなっている. フェルミ面の面積は Na 濃度から計算される値に良く一致する. 入射光エネルギーの異なる測定により決定した $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ のフェルミ面を(b)と(c)示した, フェルミ面の大きさに誤差範囲の中で変化はなく, SDW の起源として考えられている3次元的 E - k 分散は確認されなかった.

結果から, 紫外線励起角度分解光電子分光よりもエネルギー分解能が劣るが, 軟X線角度分解光電子分光でも十分に電子構造を評価できることがわかる.

軟X線角度分解光電子分光では, フェルミ準位を横切る比較的バンド幅の広い(バンド幅が 200 ~ 300meV 程度の)バンドは明瞭に観測することができたが, フェルミ準位近傍の 100meV 以下エネルギー領域にのみ固有値を有するバンド(e_g)は, 軟X線角度分解光電子分光のエネルギー分解能がこのエネルギー幅と同程度であるために, 観測することができなかった. また, $E-E_F < -300\text{eV}$ にエネルギー固有値を有するバンドに対しても, ピークのブロードニングに加え(S/N)比が十分に得られなかった為に $E(k)$ を正確に求めることができなかった. より詳細なバンドまで観測する為には, 分解能と光電子強度の向上が望まれる.

$\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ および $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ に対して得られた光電子スペクトルからフェルミ波数を決定し波数空間にプロットした. 図2(a)および(b)に $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ および $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ のフェルミ面を示す. 図にはゾーン境界も併せて示した. 多くの文献にて報告されている a_{1g} 反結合バンドのフェルミ面が観測された. バイレイヤー分裂を考慮しつつフェルミ面から見積もられるキャリア濃度から Na 濃度を算出すると, 試料の Na 濃度をほぼ再現していることがわかった.

$\delta k_c \sim 1/4 \cdot (2\pi/c)$ に相当する波数ベクトルの変化をもたらしように入射エネルギーを $h\nu=781\text{eV}$ から 795eV に変更して測定した $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ のフェルミ面を図2(c)に示す. $h\nu=781\text{eV}$ にて得られたフェルミ面は $h\nu=795\text{eV}$ で観測されたフェルミ面とほぼ一致している. この結果や実験で得られた E - k 分散関係から, 3次元的に分散する E - k 関係を確認することができなかった. 少なくとも $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$ では, 系は2次元的な電子構造を有している可能性が高いと判断する.

スペクトルから, コヒーレン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コヒーレント状態のスペクトル伝導度 $\sigma(E)$ を計算した. インコヒーレントな電子状態の $\sigma(E)$ は, 拡散伝導であることを考慮し, コヒーレント状態の影響が少ない角度分解光電子分光スペクトルからバックグラウンドを差し引くことで求めた. 得られた $\sigma(E)$ を基に線形応答理論により熱電能を評価したところ, 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はコヒーレント状態の波束としての伝導により, また, 300K 以上の高温における熱電能はインコヒーレント状態の拡散伝導を仮定することで定量的に再現することに成功した.

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. 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される.