

Na_xCoO_2 ($0.5 \leq x \leq 0.8$) の電子構造と熱電物性

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, Shogo ARITA, Syuhei KUNO, Takuo OKOCHI, Yuji SAITO

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パートとインコヒーレントパートの共存状態として理解できること”を見出した。また、少なくとも、 $0.6 \leq x \leq 0.8$ の組成領域（キャリア濃度領域）において、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。

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

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。例えば、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、5K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、 $x \geq 0.75$ 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、キュリーウィス磁性と金属伝導が共存していることや、室温で $100 \mu\text{V/K}$ 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。

さらに、応用の観点から、我々は Na_xCoO_2 で観測される巨大なゼーベック係数と金属的な電気伝導に着目している。熱電材料には大きなゼーベック係数と大きな電気伝導度が求められる。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できる。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を用いて 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 ($x=0.8$)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ることで 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

図1～4に軟X線を励起源とした角度分解光電子分光実験により得られた光電子強度 $I(\mathbf{k}, E)$ 、MDC (Momentum Distribution Curve)、EDC(Energy Distribution Curve)、および、フェルミ面マッピング像を示す。光電子分光スペクトルに波数 \mathbf{k} とともにエネルギー固有値が変化するスペクトル強度と、波数 \mathbf{k} に依存しないスペクトル強度が存在することが確認できる。前者は、波として振る舞うコヒーレントパートであり、後者は局在したインコヒーレントパートである。電子状態がコヒーレントパートとインコヒーレントパートに分離する現象は、強い電子相間に影響を受けた典型的なフェルミ流体が示す特徴である。すなわち、 Na_xCoO_2 の電子状態が電子相間（フェルミ流体力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、これまでに著者らのグループが行ってきた高分解能な紫外線励起角度分解光電子分光でも確認されている。今回のバルク敏感な軟X線励起角度分解光電子分光において確認できたことから、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特徴であることは間違いない。

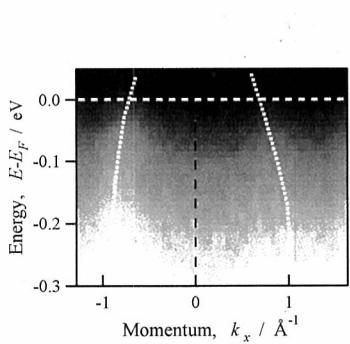


図 1 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の軟 X 線 ARPES スペクトル強度 ($I(\mathbf{k}, E)$ at $k_y = 0$)。コヒーレントパートが明瞭に観察できる。

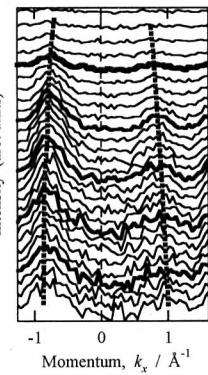


図 2 MDC スペクトル $I_E(\mathbf{k})$ 。コヒーレントパートがピークとして観測される。ピーク位置から $E(\mathbf{k})$ が決定される。

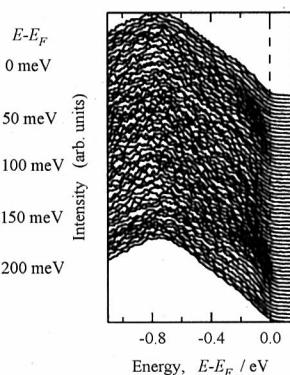


図 3 EDC スペクトル $I_k(E)$ 。 E_F 近傍のコヒーレントパートに加え、 -0.7eV 付近に分散しないスペクトル強度 (インコヒーレントパート) が観測されている。

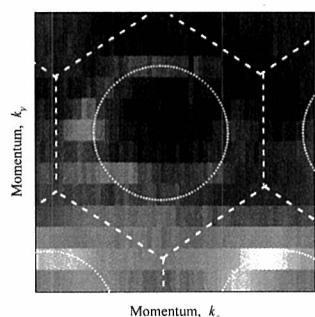


図 4 軟 X 線 ARPES スペクトルを $-20 \text{ meV} \leq E-E_F \leq 20 \text{ meV}$ の範囲で積分することで得たフェルミ面のマッピング像。ガンマ点を中心とする大きなホールのフェルミ面が観測されている。

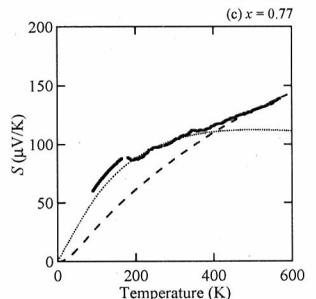
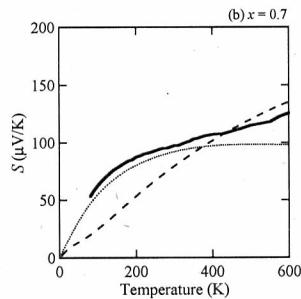
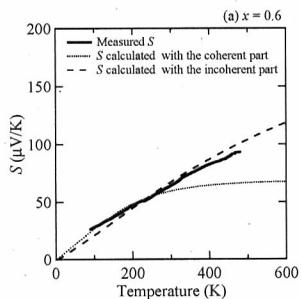


図 5 Na_xCoO_2 ($x = 0.6, 0.7, 0.77$) のゼーベック係数の温度依存性。破線はインコヒーレントパートを用いて計算した値であり、点線はコヒーレントパートのみを持ちて計算した値を示す。

角度分解光電子分光から得られた電子構造と線形応答理論から得られる熱電能の評価式を用いて、コヒーレントパートおよびインコヒーレントパートのゼーベック係数への寄与を計算したところ、ゼーベック係数の温度依存性及び組成依存性を定量的に再現することに成功した。結果を図 2 に示す。 Na_xCoO_2 の熱電能は低温ではコヒーレントパートにより、また、高温ではインコヒーレントパートにより支配されていることがわかった。

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であろう。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。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（例えは熱電変換材料）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。