

解説

遷移金属酸化物の熱起電力：強相関電子系の熱力学

寺崎一郎

(受取日：2004年5月17日，受理日：2004年6月26日)

Thermoelectric effects in transition-metal oxides - Thermodynamics in strongly correlated electrons -

Ichiro Terasaki

(Received May 17, 2004; Accepted June 26, 2004)

A strongly correlated electron system is a system that the Coulomb repulsion between electrons is too strong to hold the one-electron picture in solids. As a result, it can exhibit superior functions to conventional solids in which one-electron picture (band picture) is valid. Recently, thermoelectricity due to strong correlation has attracted a keen interest, and some transition-metal oxides, which are typical examples of strongly correlated electron system, can be a good thermoelectric material. In this article we will review the thermoelectric and thermodynamic properties of the transition-metal oxides through thermopower measurement.

1. 電子相関と強相関電子系

電子は単位電荷をもつ荷電粒子であり，クーロン斥力を及ぼしあいながら互いに避けあって運動する。このように電子同士が互いのクーロン斥力を通じて相関を持つ現象を電子相関という。電子相関は固体中の膨大な数の電子（単位体積あたり1モル）の多体問題であり，物性物理学の難問として長く研究されてきた。¹⁾

幸運なことに，普通の金属や半導体では電子相関の効果は小さい。金属の場合，高い伝導電子密度によってクーロン力は強く遮蔽される。たとえば，アルカリ金属では，遮蔽距離（トーマス・フェルミの遮蔽距離）は0.1 nm 以下に見積もられ，隣の格子点に存在する電子に及ぶクーロン斥力は事実上無視できる。一方，半導体では逆に電子密度が非常に低く，電子間の平均距離は原子間隔の100倍以上となる。また，結晶全体に広がった s, p 軌道が電気伝導を担うため，電子間の波動関数の重なりはきわめて小さい。これら二つの理由によって，半導体中においてもクーロン斥

力は十分に弱められる。その結果，電子はあたかも他の電子の影響を受けることなく，自由に運動しているかのように振舞う（これを1電子描像という）よく知られているように，周期ポテンシャルの中の1電子問題は厳密に解け，いわゆる固体のバンド理論を導く。金属電子論や半導体物理の成功はバンド計算を基に成立した。

一方，電子間のクーロン斥力の効果を無視できない固体もある。その多くは遷移金属やランタニド，アクチノイドを含む。これらの元素では，局在性の強い d 軌道や f 軌道のため，同一格子点に二つの伝導電子が来ると強いクーロン斥力が生じる。そのため，電子は遍歴できず格子点に局在し磁性を示し始める。このように強い電子間のクーロン斥力によって1電子描像が破綻している固体を強相関電子系という。磁性絶縁体は典型的な強相関電子系である。

物質科学から見た強相関電子系の最大の魅力は，1電子描像が破綻しているために，バンド理論の予測を凌駕する物性が起こり得ることであろう。その典型例が，1986年に発見された銅酸化物の高温超伝導²⁾である。その後，マン

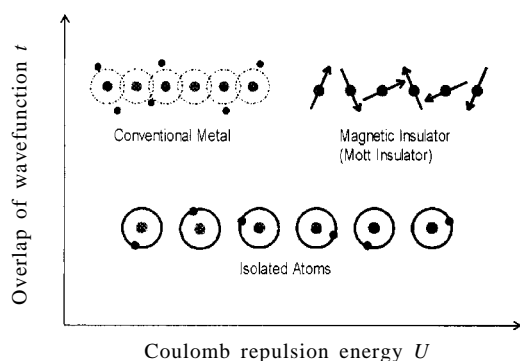


Fig.1 Schematic picture of electron correlation.

ガン酸化物の超巨大磁気抵抗効果³⁾ 1次元伝導体の異常非線形光学効果⁴⁾などが発見され、さまざまな機能性材料で強相関効果が注目されている。最近、新たな強相関効果として熱電現象が関心を集めている。数年前我々は、層状コバルト酸化物 Na_xCoO_2 (NaCo_2O_4) の高い熱電特性を偶然発見し、その機構を強相関効果によって説明してきた。⁵⁾ 本稿では、強相関電子系の舞台である遷移金属酸化物の熱電現象を通じて、その熱力学的特徴について平易に解説したい。

2. 電子の波動性と粒子性

固体における電子相関の効果をFig.1に模式的に示す。下図のように N 個の水素原子を一列にならべてみよう。このとき、電子は各原子に強く束縛され、隣の原子の位置に飛び移ることはできない。それぞれの水素原子中の電子の波動関数は厳密に解け、周期律表に現れるs, p, dなどの軌道が現れる。

次に、この原子列に圧力を加えて原子間の距離を縮めよう。そうすると隣り合う電子の波動関数が重なり始める。この重なり(重なり積分)を t として、 t を大きくしてゆこう。すると、電子は束縛されていた原子から、その隣の原子へと飛び移れるようになる。さらに t が大きくなると、電子は原子群(固体結晶)全体を動き回れるようになる。これがFig.1の左上に描かれている金属の描像である。このとき電子は波数 k の波となって結晶全体を遍歴する。金属は、いわば電子の波動性が強調された状態である。

ところが電子が遍歴できるようになると、孤立原子列にはなかった困難が現れる。すなわち、ある電子は別の電子と同じ場所に同時に存在することが可能となり、クーロン斥力のエネルギーが生じてしまう。すでに前節でふれたとおり、クーロン斥力の影響は固体の種類によって異なるので、クーロン斥力の大きさ U をパラメタにとろう。十分大きな U に対して、運動エネルギーの利得をクーロン斥力による損失が上回る。このとき、波動関数が十分に重なり合

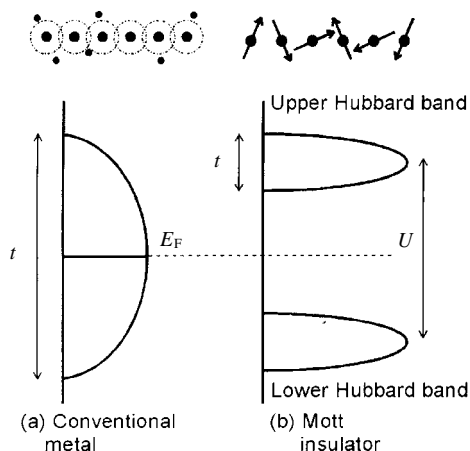


Fig.2 Density of states of (a) a metal and (b) a Mott insulator.

っていても、電子は遍歴できない。この状態はモット絶縁体と呼ばれる。Fig.1の右上に示すように、モット絶縁体では電子数はすべての格子点で等しく、電子の粒子性が強調された状態であると言える。モット絶縁体では、電荷の自由度は失われるが、スピンの自由度は生き残っている。その意味で、もとの孤立原子の状態とは異なっていることに注意しよう。各格子点に局在した電子は局在スピンとして振る舞い、系は磁性を示す。

同じ状況を状態密度の視点から眺めよう。Fig.2に金属とモット絶縁体の状態密度を模式的に示す。金属状態 ($|t| > U$) では、 N 個の水素原子の1s軌道は互いに混成して一つの1sバンドを形成する。Fig.2(a)に示すように、電子相関を無視すると、電子は結晶全体を遍歴し、1sバンドを低いエネルギーから順に占有する。バンド幅は波動関数の重なり(オーダー)である。電子間のクーロン斥力を無視すれば、電子は各格子点に2個ずつ入れるので、1sバンドは $2N$ 個の電子を収容できる。水素原子は原子核のまわりに電子を1個持つので、バンドはちょうど半分占有される(half-filled)。それに対して、モット絶縁体 ($U > |t|$) では、Fig.2(b)に示すように1sバンドは N 個の電子を収容する二つのバンド(ハバードバンド)に分裂し、フェルミエネルギーは二つのハバードバンドの間に存在し、系は絶縁体となる。

ある特殊な状況(無限大次元のハバード模型)では、この様子は厳密に計算できる。⁶⁾ Fig.3はその一例である。クーロン斥力 U が小さいとき(Fig.3の一番上)には、連続的で特徴のない状態密度が得られる。図の下に向かって U を徐々に大きくしてゆくと、 $\omega = 0$ の近くにだけ状態を残したまま、状態密度が2つにわかれはじめ、最後には $\omega = 0$ にギャ

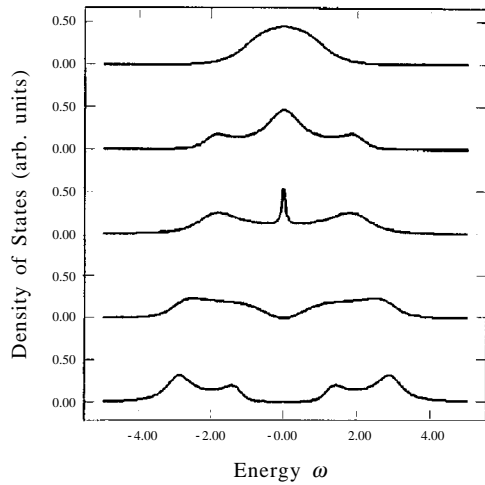


Fig.3 Density of states for the Hubbard model in infinite-dimension [6]. U increases from top to bottom.

ップが開き、系はモット絶縁体になる。このように、 U がある臨界値 U_c の前後で生じる金属 - 絶縁体転移をモット転移という。Fig.3の計算は絶対零度での計算であり、モット転移は絶対零度で生じる相転移（量子相転移）である。

3. モット絶縁体のエントロピー

前節で見たように、強相関電子系と弱相関電子系の違いは磁性の有無にある。磁性を担う局在スピンはスピンの自由度に伴うエントロピーを持ち、熱力学的にも強相関電子系は特徴的な構造を持っている。

Half-filledの系のエントロピーを調べよう。Fig.2(a)では、電子は1sバンドをエネルギーの低い順に占有し、フェルミエネルギー以下の状態を埋め尽くしている。したがって絶対零度で取り得る自由度はなく、エントロピーはゼロである。一方、Fig.2(b)では、各格子点に局在する電子は、格子点ごとにアップ、ダウンの2通りのスピン自由度を持つ。すなわち系は 2^N 個のマクロに縮退した状態を持ち、格子点あたり $k_B \ln 2$ のエントロピーを持つ。これがモット絶縁体のもつエントロピーである。⁷⁾

残念ながら、このスピン自由度に由来するエントロピー $k_B \ln 2$ は、通常は決して観測されない。ほとんどのモット絶縁体では、各格子点の局在スピン間の相互作用が低温で重要になり、スピン間に秩序（反強磁性秩序、ネール状態）が発生する。そこでは、ひとつのスピンをアップまたはダウンに決めてしまうと残りは一意に決定される。

誤解のないように付け加えておくと、反強磁性秩序を持つことがモット転移の本質ではない。モット絶縁体は反強

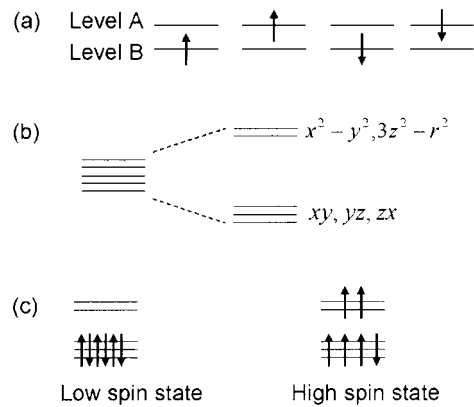


Fig.4 (a) an electron on the doubly degenerate levels, (b) d levels of the transition-metal surrounded with oxygen octahedron, and (c) schematic picture of low and high spin state of Co^{3+} .

磁性絶縁体である、という記述をよく目にする。「反強磁性」というのは誤解しやすい表現で、局在スピンの反強磁性相互作用を持つということであって、反強磁性秩序を持つという意味ではない。モット転移の本質はクーロン相互作用のために各格子点に伝導電子が局在する現象である（それゆえ、スピン格子の並進対称性を破らないで絶縁体となりうる）。例えば、1次元のモット絶縁体は1次元反強磁性 $S = 1/2$ ハイゼンベルグ系として振る舞い、反強磁性秩序は絶対零度でも存在しない。このような場合でも反強磁性相互作用 J 程度の温度でスピン間には短距離秩序が発生し、 $k_B \ln 2$ は温度低下とともに徐々に失われる。

より定量的にその温度スケールを議論しよう。モット絶縁体は $k_B T_{\text{max}} \sim U$ 程度の温度以下で実現すると思われる。 T_{max} よりも高温では、熱揺らぎがクーロン斥力の効果に打ち勝って、電子は再び結晶中を遍歴し始める。ただし、現実の系の U は $1 \sim 10$ eV であり、 T_{max} は固体の融点よりもはるかに高く、現実の遷移金属酸化物で T_{max} が観測されたことはない。 $U \gg |t|$ の条件で J は $\sim t^2/U$ 程度であり、現実の系の t の値を代入すると $J/k_B = 10 \sim 1000$ K と見積もられる。したがって、 J のオーダーの温度領域では、スピン同士は反強磁性相関を持つため、格子点に残るスピン自由度に由来するエントロピーは $k_B \ln 2$ よりもはるかに小さくなる。

以上の議論を、d, f 電子のような縮退した電子軌道を持つ系に拡張しよう。仮想的に2重に縮退した軌道を持つ原子を考えると、電子の詰まり方はFig.4(a)のようになる。水素原子の場合の概念を拡張すると、各原子あたり整数個の電子が存在するときに、電子相関が最大になることがわかる。この場合、各原子はスピンのアップ・ダウン、軌道A,

Bの自由度を持つから合計 $k_B \ln 4$ のエントロピーが各格子点に残留する。

現実の遷移金属酸化物では、遷移金属は六つの酸素イオンによってできた8面体の中心に位置する。酸素は-2価の陰イオンなので、真空中では5重に縮退していた遷移金属のd軌道は、酸素イオンの方向を向いた二つの軌道 $d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$ と、酸素イオンを避ける方向に伸びる三つの軌道 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} にエネルギー準位が分裂する。前者を e_g 軌道、後者を t_{2g} 軌道という (Fig.4(b))。いうまでもなく t_{2g} 軌道の方が e_g 軌道よりエネルギーは低い。この酸素イオンの作るクーロン場を結晶場といい、 t_{2g} と e_g にエネルギー準位が分裂することを結晶場分裂という。

この結晶場の効果と競合するのがフントの規則に代表される電子間相互作用である。電子間相互作用が支配的であれば、d電子は全スピンを最大にするように整列し、逆に結晶場の方が支配的であれば、電子はまず t_{2g} 軌道を順に占有する。前者を高スピン状態、後者を低スピン状態という (Fig.4(c))。どちらの状態が支配的かは元素によって異なり、 Mn^{3+} や Fe^{3+} は高スピン状態を好み、 Ni^{3+} は低スピン状態を好む。 Co^{3+} は低スピン状態を好むが、高スピン状態とのエネルギー差が非常に小さく、いくつかの系で低スピンから高スピン状態へ転移することがわかっている。たとえば $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ では、90 Kで Co^{3+} が低スピン 高スピンのクロスオーバーを示すと考えられており、その物性についてはすでに本誌で紹介されている。⁸⁾

モット絶縁体のエントロピーは、遷移金属の電子配置が取りえる縮退度 G を用いて、 $Nk_B \ln G$ とかける。 U のオーダーの高温極限では、各格子点のもつ電子配置の自由度 $k_B \ln G$ が残留しているが、スピン間、軌道間、スピン-軌道間の相互作用より熱揺らぎが小さくなると、格子点の自由度間に秩序が生じ、エントロピーは失われる。別の言い方をすれば、モット絶縁体のエントロピーは、その多彩な相転移の駆動力である。その意味では強相関電子系の研究は、様々な電子相転移の研究であると言ってよい。

4. 熱起電力とエントロピー

前節で見た、格子点あたりのエントロピーはどうやって測定すればよいのであろうか。比熱の測定では、格子比熱や磁気比熱が重畳し、電子の寄与を分離しがたい。さらにやっかいなことに、強相関電子系では、伝導電子はスピン自由度を通じて磁気励起と結合し、軌道の自由度を通じて格子変形と結合している。したがって、電子と結合したスピン波やフォノンの比熱が電子比熱と区別できない状況が生じる。たとえば、重い電子系と呼ばれる強相関電子系では、f電子のスピンゆらぎが伝導電子に結合し、局在性の強いf電子の電子比熱が伝導電子の電子比熱と重畳しているよ



Fig.5 A metal rod in the temperature gradient.

うに見える。電子比熱は有効質量に比例しているの、これは電子が重くなっていると見なせる。⁹⁾

このような状況で、電子一個あたりのエントロピーを測定する有効なプローブが熱起電力である。熱起電力とは、固体の両端につけられた温度差 ΔT に比例した電圧 V のことである。その比例係数 $S = V/\Delta T$ をゼーベック係数という。Fig.5のように、十分長い金属試料に温度差を与え、一方の端1の温度を T_1 、他方の端2の温度を T_2 とする ($T_1 > T_2$)。電子を理想気体分子のように考えると (古典的なドルーデ模型)、端1の電子は端2の電子よりも温度が高いため、運動エネルギーが大きい。したがって、温度差をつけた瞬間に電子は端1から2に向かって流れ始める。しかし電子は試料の外にでることができないので、電子濃度は端1では小さく、端2では大きくなり、試料の中に電場が発生する。この電場は、試料の両端についた温度差によって生じたもので、熱起電力の源である。

この電場に対応する静電ポテンシャルを V_{th} とおくと、定常状態では、系のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの和はいたるところで等しいはずである。より正確には、系の自由エネルギーはいたるところ等しい。したがって、端1と2で、

$$\mu(T_1) + eV_{th}(T_1) = \mu(T_2) + eV_{th}(T_2)$$

が成り立つ。ここで μ は系の化学ポテンシャルである。ゼーベック係数 S は、その定義から

$$S = \frac{V_{th}(T_1) - V_{th}(T_2)}{T_1 - T_2}$$

なので、 $T_1 = T_2$ の極限で、

$$S = - \frac{1}{e} \frac{\mu}{T} = \frac{1}{e} \frac{s}{N} \quad (1)$$

と書ける。ここで s はエントロピー、 N は電子の数である。すなわち、熱起電力は電子あたりのエントロピーに等しい。また、低温で電子の比熱は T に比例するので、式(1)は電子あたりの比熱に等しい。したがって金属の熱起電力が T に比例することも直ちに理解できる。

今度はボルツマン方程式に基づいて、熱起電力を導出しよう。¹⁰⁾ 電流密度 j 、熱流密度 q は、電場 E 、温度勾配 $-dT$ の関数として次のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= L_{11}\mathbf{E} + L_{12}(-\nabla T) \\ \mathbf{q} &= L_{21}\mathbf{E} + L_{22}(-\nabla T) \end{aligned} \quad (2)$$

ここで L_{ij} は輸送係数(テンソル)である。簡単のために、立方晶を考え、 L_{ij} をスカラーとして扱うことにすると、ゼーベック係数は電流密度ゼロでの電場と温度勾配の比で与えられるので

$$S = \frac{E}{T} = \frac{L_{12}}{L_{11}}$$

と書ける。また L_{21} はペルチェ係数 $\Pi = ST$ に関係し、

$$\Pi = ST = \frac{L_{21}}{L_{11}}$$

である。いま温度勾配がなく、電流密度 \mathbf{j} が有限であれば式(2)から電場 \mathbf{E} を消去して

$$\mathbf{q} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \mathbf{j} = ST\mathbf{j} \quad (3)$$

を得る。ところで、 \mathbf{q}/T はエントロピーの流れであるから、熱起電力は電子の運ぶエントロピーと見なせる。したがって式(1)同様、 S が電子のエントロピーと深く関係していることがわかる。

さらに強相関電子系でよく用いられるハイクスの式を導出し、 S がキャリアあたりのエントロピーと関係していることを具体的に示そう。¹¹⁾ ボルツマン方程式を緩和時間近似の下で解いて L_{11} 、 L_{12} を求めると S は

$$S = \frac{1}{eT} \frac{e^2 E_k v_k^2 \tau \left(-\frac{f}{E} \right) d^3 k}{e^2 v_k^2 \tau \left(-\frac{f}{E} \right) d^3 k} - \frac{\mu}{eT}$$

と書ける。ここで E_k は波数 k の電子のエネルギー、 v_k は波数 k における速度、 τ は散乱時間(緩和時間)、 f はフェルミ分布関数である。右辺第1項は $e^2 v_k^2 \tau \left(-\frac{f}{E} \right)$ の重みつきで E_k/eT を平均したものと見なせる。 E_k の平均はバンド幅を超えることはないで、バンド幅よりも $k_B T$ が十分大きい高温では、第1項は温度に反比例していくらでも小さくなる。ところで右辺第2項は、熱力学の恒等式

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{s}{N}$$

によって有限である。したがって、高温極限でのゼーベック係数は

$$S = -\frac{\mu}{eT} = \frac{1}{e} \frac{s}{N} \quad (4)$$

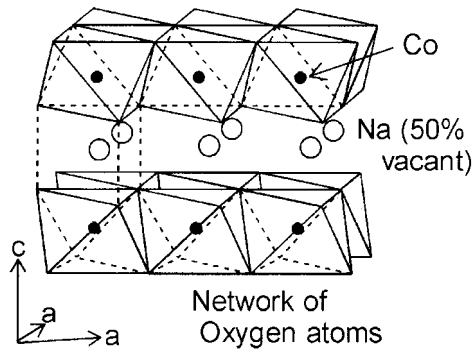


Fig.6 Crystal structure of Na_xCoO_2 .

と書ける。

5. 層状コバルト酸化物の熱電特性

数年前、我々は層状コバルト酸化物 Na_xCoO_2 (NaCo_2O_4)が既存の熱電材料に匹敵する熱電性能を持つことを見出し、以来酸化物による熱電変換を提唱している。熱電変換とは、固体の熱電現象を利用して、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換する技術のことであり、熱電変換に用いられる機能性材料を熱電材料という。著者は、この物質の熱電物性について、いくつかの解説記事を著している。興味ある読者は文献5)を参照していただきたい。本稿ではこの系の物性を簡潔に述べるにとどめよう。

Fig.6に Na_xCoO_2 の結晶構造を示す。この物質は CdI_2 型の六方晶 CoO_2 層と Na 層が交互に積層した層状化合物である。 Na は x の値によって、占有サイトが異なり、 α 、 α' 、 β 、 γ などの相を持つ。熱電特性が高いのは γ 相($x \sim 0.5$)で、 NaCo_2O_4 と記載されてきた。我々も $x \sim 0.5$ 相のことを、 NaCo_2O_4 と呼んできたが、 Na の非化学量論組成を考慮すると Na_xCoO_2 ($x \sim 0.5$)の方が妥当な表記かもしれない。

Fig.7に Na_xCoO_2 の面内方向の抵抗率と熱起電力を示す。面内抵抗率は、室温で $200 \mu\Omega \text{ cm}$ 程度と低い。この値は高温超伝導体の面内抵抗率と同程度であり、遷移金属酸化物としてはトップクラスの伝導性を示す。また、この系は面内・面間の異方性が200倍程度あり、かなり2次元性の強い伝導体であるが、低温まで抵抗率は金属で同傾向を示さない。このことも、この系の高い電気伝導性の証拠である。

ただし、この系の抵抗率は同じバッチからとった単結晶でも $0.2 \sim 1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 程度にばらつきがある。当初、このばらつきは、 Na 量の不均一によるものと思われたが、組成分析で顕著な差は見られなかった。最近、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ で電荷秩序状態が発見され、 $x = 0.5$ が特異的に絶縁体になることがわかった。¹²⁾ もしこの結果が正しければ、作成条件によ

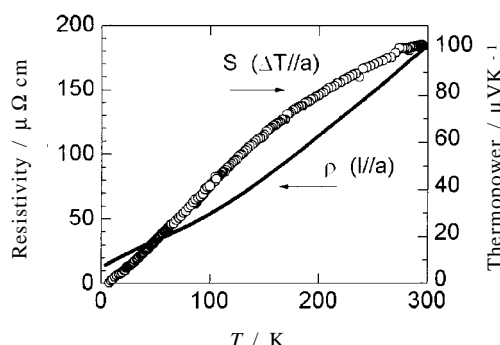


Fig.7 In-plane resistivity and thermopower of a Na_xCoO_2 single crystal.

って試料の一部に電荷秩序相が入り混じり抵抗率が高くなっているのかも知れない。

一方、熱起電力はほぼ温度に比例し、室温で $100 \mu\text{V/K}$ 程度の大きさを持っている。これは縮退半導体の示す熱起電力と同程度であり、高温超伝導体のそれより $1 \sim 2$ 桁大きい。したがって Na_xCoO_2 は高温超伝導体なみの高い電気伝導率と、縮退半導体なみの高い熱起電力を示す物質である。

式(1)から大きな電子比熱が予想されるが、実際この系の電子比熱係数 γ は $40 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 程度で、通常の金属よりも $1 \sim 2$ 桁大きな値を示す。¹³⁾ したがってこの系の大きな熱起電力は、大きな電子比熱に由来している。

6. 遷移金属酸化物の熱起電力とエントロピー

小椎八重らはハイクスの式を拡張し、 Na_xCoO_2 の高い熱起電力を定量的に説明した。¹⁴⁾ 以下にその概略を述べよう。前に述べたように、ハイクスの式によれば S は電子あたりのエントロピーと電荷の比で与えられる。小椎八重らは、遷移金属酸化物の d 電子が各格子点に局在していることに注目し、 d 電子の飛び移りが、磁性イオン位置の入れ替えと実効的に等価であることを見出した。このときハイクスの式は、 A イオンの縮退度 g_a 、 B イオンの縮退度 g_b を用いて

$$S = \frac{k_B}{q} \ln \frac{g_a}{g_b} \frac{p}{1-p} \quad (5)$$

と書ける。ここで q は A イオンと B イオンの価数の差、 p は A イオンの濃度である。式(5)の $k_B \ln p/(1-p)$ の部分は、 N 個の格子点のうち任意の pN 個が A イオンである場合のエントロピーである。これはまさに、電子を波ではなく粒子として取り扱っているということに他ならない。また $k_B \ln g_a/g_b$ の部分は3節で議論した、遷移金属が格子点内部のスピンの自由度によるエントロピーである。

Na_xCoO_2 において、 Na は $+1$ 価、酸素は -2 価のイオン

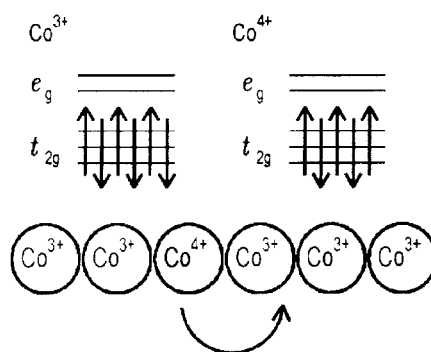


Fig.8 Conduction mechanism of the layered Co oxides.

なので、全体が電気的中性になるように決めると $x \sim 0.5$ では Co の形式価数は $+3.5$ 価、すなわち Co^{3+} と Co^{4+} が結晶中にほぼ $1:1$ で分布している。Fig.8 に Co^{3+} と Co^{4+} の電子配置を示す。磁気測定から、これらのイオンは、低スピン状態にあることがわかっており、 Co^{3+} 上の6個の d 電子は3重縮退した t_{2g} 軌道を完全に埋め尽くし、取り得る状態の数は1通りとなる。したがって Co^{3+} あたりのエントロピーは $k_B \ln 1 = 0$ である。一方、 Co^{4+} は Co^{3+} から一つ電子を抜き去った状態である。この場合、抜き取る電子はアップ、ダウンというスピンの自由度、 t_{2g} 軌道の自由度の合計6通りの自由度があるので、エントロピーは Co^{4+} あたり $k_B \ln 6$ となる。Fig.8 に示すように、 Co^{3+} と Co^{4+} が入れ替わることで電気伝導が起きると考えると、電荷は3価と4価の電荷の差 e だけ動くのに対して、エントロピーは $k_B \ln 6$ だけ動く。したがって都合 $k_B \ln 6/e$ だけの熱起電力が発生する。この値は約 $150 \mu\text{V/K}$ となって実験データと比較的よく合う。この考え方に従えば、大きな電子比熱係数の起源は、 Co^{4+} の軌道・スピンの自由度が電荷とコヒーレントに運動しているためであると考えられる。これは、 Na_xCoO_2 の電子状態が、低温で重い電子の電子状態と似ていることを示唆している。⁵⁾

我々は、他の遷移金属酸化物の S にも式(5)を適用し、その有効性を調べた。そのために注目した物質が $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ である。Fig.9 に示すように、この物質は、 A サイトに Mn が $3/4$ 入り Ca と規則的にならんだ立方ペロブスカイト構造を作る。 A サイトにイオン半径の小さい Mn が入っていることからわかるとおり、この物質は CaMnO_3 よりも格子定数の小さい系である。 Mn ペロブスカイトの場合、格子定数が小さくなると MnO 八面体が傾き、その結果隣り合う Mn 間の飛び移り積分が小さくなる。したがって、この系は Mn ペロブスカイトの中でもっとも t の小さい系と言える。

この系を選んだ理由は三つある。小椎八重らの式は、八

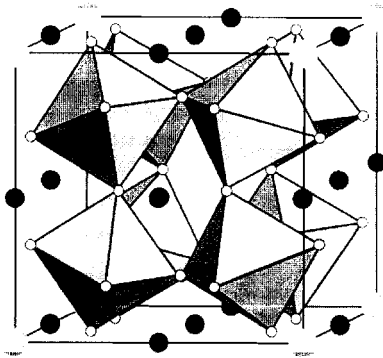


Fig.9 Crystal structure of $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$.

イクスの式と同じく $|t| \sim k_B T$ で成立するので、Mn ペロブスカイトの中で高温極限にもっとも到達しやすいことが第1の利点である。2番目の利点は、3価のMnを2価のCuで置換することでホールをドーピングできることである。これにより電荷秩序などの不安定性を避けることが可能である。また3番目の利点として、電気伝導を担うMnイオンは高スピン状態を取ることがわかっているの、式(5)の有効性を容易に評価できることがあげられる。

Fig.10 に $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の熱起電力を示す。¹⁵⁾ Cuの置換と共に熱起電力の絶対値は低下し、系にキャリアが注入されていることがわかる。熱起電力は一度 $-20 \mu\text{V/K}$ 付近に漸近してから、高温極限で $-80 \mu\text{V/K}$ に漸近していることがわかる。したがってこの系はホールドーブ系でありながら、高温極限で負の熱起電力を示す系である。

そのメカニズムを式(5)を用いて簡単に説明しよう。Fig.10の挿入図に示すように、 Mn^{3+} は $(3d)^4$ の電子配置を持ち、スピン2で電荷ゼロの粒子として振る舞い、 Mn^{4+} は $(3d)^3$ の電子配置を持ち、スピン3/2で電荷eの粒子として振舞う。 Mn^{3+} は e_g 軌道の二重縮退を合わせて縮退度10を持つ。一方、 Mn^{4+} には軌道の自由度はないので縮退度は4となる。したがって、この二つのイオンが入れ替わりながら運動すると、高温極限で差し引き $k_B \ln(10/4)$ のエントロピー流が電荷 (Mn^{4+}) の流れに逆流する。したがって、 Mn^{4+} の運ぶ電流の逆向きに熱流が生じるため、正の電荷であるホールが伝導している系でありながら、この系は負の熱起電力を示す。また800 K 付近のプラトー ($-20 \mu\text{V/K}$) は、 e_g 軌道の縮退がヤーンテラー歪みによって解け、エントロピー流が $k_B \ln(10/4)$ から $k_B \ln(5/4)$ に減少したと考えれば、定量的に理解できる。クロスオーバーの生じる温度 (800 K) は、抵抗率に見られる活性化エネルギーとほぼ同じオーダーであり、ポーラロン伝導のイメージと矛盾しない。さらに、われわれはこの伝導機構が他のMn酸化物にも普遍的に見られることを見出した。¹⁶⁾

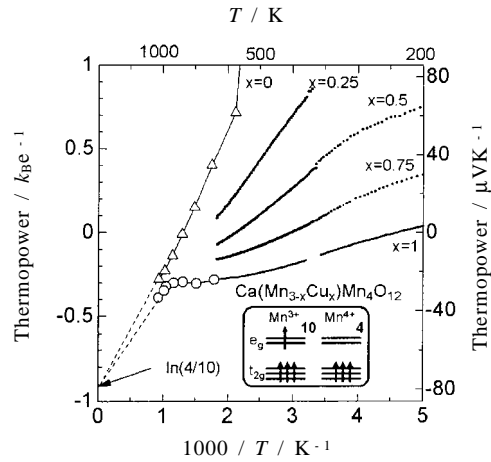


Fig.10 Thermopower of $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$.

層状コバルト酸化物とマンガン酸化物の熱起電力は、ともに小椎八重らの式で定量的に説明できることがわかった。しかし両者には決定的な違いがある。ハイクスの式に従う熱起電力は高温極限の漸近値であり、実際マンガン酸化物では高温極限でのみ見られ、1000 K で既にその50%以下にまで減少している。それに対して、層状コバルト酸化物では室温付近でも十分に大きな値 (約70%) が生き残っている。この理由として、我々は、 Na_xCoO_2 に低温まで何の相転移も起きない、いや相転移が起こせない点が重要であると考えている。すべての相転移がブロックされたため、エントロピーはやむなく電荷に貼り付いて、大きな熱起電力を出しているものと思われる。逆に、不純物置換などで系を乱してやると (おそらくは相転移のブロック機構が壊れて) 相転移が現れる。この系に出現する相転移は非常に多彩で、スピン密度波、遍歴強磁性、最近では超伝導や電荷秩序も観測された。^{12,17-19)}

7. まとめ

本稿では、強相関電子系の格好の舞台である遷移金属酸化物において、各格子点に残るエントロピーが系の熱電現象に深く関係していることを概観した。これまで、モット絶縁体の応用研究は、局在スピンの磁性を利用したものがほとんどであった。しかし、モット絶縁体は局在スピンの由来するエントロピーを持ち、それを利用した機能性材料 (たとえば熱電材料や磁気冷凍材料) の設計が可能である。本稿によって、モット絶縁体の熱的側面に少しでも興味を持っていただけたなら、著者にとっては望外の幸せである。

酸化物熱電材料についての議論は、小林 航、岡田悟志、藤井武則、舟橋良次、三上祐史、宮崎 讓、小野泰弘、小椎八重航各氏との共同研究や議論に負うところが大きい。ま

たマンガン酸化物の物性については勝藤拓郎氏から，熱起電力の熱力学的側面については京免 徹氏から重要な示唆を受けた。この場をかりて感謝したい。

文 献

- 1) 電子相関についての初等的な教科書はたとえば，川畑 有郷：電子相関（パリティ物理学コース），丸善（1992）。
- 2) 内野倉國光，前田京剛，寺崎一郎，高温超伝導体の物性，培風館（1995）；最近の発展は，パリティ編集委員会編「いままた高温超伝導」，丸善（1992）。
- 3) 固体物理特集号「巨大磁気伝導の新展開」，32（1997）。
- 4) 岸田英夫，岡本 博，固体物理 **36**，125（2001）。
- 5) I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685（1997）；寺崎一郎，固体物理 **33**，217（1998）；マテリアルインテグレーション **13**[7]，23（2000）；日本応用磁気学会誌 **27**，172（2003）；パリティ **18**[10]，64（2003）；日本結晶学会誌 **46**，27（2004）；まてりあ **43**，411（2004）。
- 6) A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**，13（1996）。
- 7) 今田正俊，日本物理学会誌 **48**，437（1993）；固体物理 **30**，317（1995）。
- 8) 壺内信吾，京免 徹，伊藤 満，熱測定 **30**，180（2003）。
- 9) 上田和夫，大貫惇睦，重い電子系の物理，裳華房（1998）。
- 10) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders, Philadelphia（1976）。
- 11) P. M. Chaikin and G. Beni, *Phys. Rev. B* **13**，647（1976）。
- 12) M. L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H. W. Zandbergen, T. He, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **92**，247001（2004）。
- 13) Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata, and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* **60**，10580（1999）。
- 14) W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **62**，6869（2000）；小椎八重航，日本応用磁気学会誌 **26**，738（2002）。

- 15) W. Kobayashi, I. Terasaki, M. Mikami, and R. Funahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**，523（2004）。
- 16) W. Kobayashi, I. Terasaki, M. Mikami, R. Funahashi, T. Nomura, and T. Katsufuji, *J. Appl. Phys.* **95**，6825（2004）。
- 17) I. Terasaki, I. Tsukada, and Y. Iguchi, *Phys. Rev. B* **65**，195106（2002）。
- 18) T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**，064406（2003）。
- 19) K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki, *Nature* **422**，53（2003）。

要 旨

強相関電子系とは，電子間の強いクーロン斥力のために一電子描像が破綻した固体のことである。そのため，バンド計算の予測を凌駕する機能が発現する可能性があり，様々な分野で精力的な研究が行われている。最近，ある種の遷移金属酸化物（典型的な強相関電子系）が良い熱電変換材料であることが報じられ，強相関電子系の熱電効果が注目されている。本稿では，熱起電力から見た遷移金属酸化物の熱力学的特徴について平易な解説を試みる。また，いくつかの遷移金属酸化物の熱電効果の実験結果と解析を紹介する。

寺崎一郎 Ichiro Terasaki
 早稲田大学理工学部応用物理学科, Depar.
 of Applied Physics, Waseda Univ.,
 TEL.&FAX. 03-5286-3854, e-mail:
 terra@waseda.jp
 研究テーマ：物性物理学（実験）
 趣味：イラスト，読書