

磁性体の熱電現象：新しい応用を目指して

寺崎一郎

(早稲田大学理工学部)

Thermoelectric phenomena in magnetic materials: Yet another new application

Ichiro Terasaki

(Department of Applied Physics, Waseda University)

1 はじめに

固体中の電子は負の電荷を持つ荷電粒子であり、他の電子とクーロン斥力を及ぼしあっている。3d 遷移金属を含む化合物では、3d 軌道の強い局在性のためにクーロン斥力は十分に遮蔽されず、電子は他の電子を避けながら相関して運動する。このような現象を電子相関といい、電子相関の強い固体のことを強相関電子系と呼ぶ。特に電子相関が強い極限では、伝導電子はクーロン斥力のために遍歴できなくなり、局在スピンとなって系は磁性を示す。すなわち電子相関は磁性の源であり、磁気物理を支える基本概念である。これまで強相関電子系の磁氣的性質が主な研究対象であった。しかし高温超伝導体の発見以降、強相関電子系のさまざまな機能が開拓されており、本シンポジウムではその熱電効果に注目する[1]。

2 強相関電子系のエントロピーと熱起電力

N 個の水素原子を集めて水素固体を作ること考えよう。その $1s$ 軌道は互いに混成して一つの $1s$ バンドを形成する。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、Fig.1(a)に示すようにバンドはちょうど半分占有される (half-filled)。ところがクーロン斥力 U が十分強いと、同じ格子点上を 2 個の電子が占有することが禁じられるため、電子は隣の格子点に跳び移れず絶縁体となる (Fig.1(b))。この絶縁体をモット絶縁体といい、電子は各格子点に局在して磁性を示す。

Half-filled の系のエントロピーを調べよう。Fig. 1(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. 1(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と $Nk_B \log 2$ のエントロピーを持つ。これがモット絶縁体の過剰なエントロピーである。

ボルツマン理論によれば、電子の電流密度 \mathbf{j} と熱流密度 \mathbf{q} は、電場 \mathbf{V} と温度勾配 $-\nabla T$ に対して

$$\mathbf{j} = \sigma \nabla V + \sigma S (-\nabla T)$$

$$\mathbf{q} = \sigma T \nabla V + \kappa (-\nabla T)$$

とかける。ここで σ , S , κ はそれぞれ伝導率、熱起電力、熱伝導率である。いま温度勾配がないとき、電流と熱流の間には

$$\mathbf{q}/T = S \mathbf{j}$$

が成立する。ところで \mathbf{q}/T はエントロピー流密度なので、熱起電力 S はエントロピー流と電流の比、すなわち、電荷キャリアが単位電荷あたりに運ぶエントロピーの大きさに等しい。したがって、大きな熱電効果を得るためには、電荷あたりのエントロピーを増大させればよい。上で見たように、モット絶縁体の各格子点には、スピン・軌道の縮退に伴うエントロピーが残留している。これを有効に電荷と結合できれば、高い熱電特性を示す材料が実現できる。その意味で、モット絶縁体は熱電材料探索の良い鉱脈といえる。

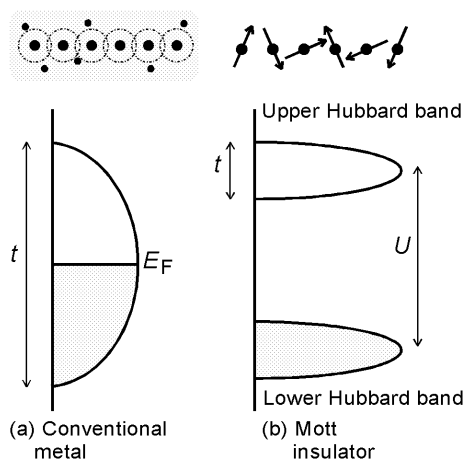


Fig.1 Schematic picture of half-filled metal.

3 層状コバルト酸化物

我々は、数年前に層状コバルト酸化物ナトリウム・コバルト酸化物 NaCo_2O_4 が、従来の熱電材料に優るとも劣らない熱電特性を持っていることを偶然発見し、以来、酸化物による熱電変換を提唱している[2]。熱電材料の熱電効率は無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ の関数で書ける。 ZT は大きければ大きいほど良いが、 $ZT=1$ が実用化の一つの目安とされている。Fig.2 に、様々な層状コバルト酸化物の無次元性能指数 ZT を、実用化されている P 型熱電材料（熱起電力が正の材料）の ZT とともに示す。3つの層状コバルト酸化物は、700 K 以上で PbTe 系や SiGe 系をしのぐ高い性能を示すことがわかり、実用化の目安である $ZT=1$ を高温で上回ることがわかる[3,4]。

この熱電機構を系のエントロピーから考察しよう[5]。 NaCo_2O_4 において Co の形式価数は +3.5 価、すなわち Co^{3+} と Co^{4+} が結晶中に 1 : 1 で分布している。Fig.3 に示すように、 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、 Co^{3+} あたりのエントロピーはゼロとなる。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 $k_B \log 6$ となる。 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 $k_B \log 6$ だけ動く。したがって都合 $k_B \log 6 / e$ (約 150 $\mu\text{V/K}$) の熱起電力が生じる。

4 まとめ

しかし問題はそう簡単ではない。 Co^{4+} が $k_B \log 6$ のエントロピーを持っているのは、熱揺らぎがバンドの幅より十分大きい高温極限である。このエントロピーは、低温で様々な相転移を通じて解放される。ところが、 NaCo_2O_4 では低温まで何の相転移も起きない。 NaCo_2O_4 は相転移を起こしたいのに起こせない物質であるといえる。実際、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、最近では超伝導も観測された[6]。このような「相転移が起きそうで起きない物質を探索する」という研究の先に、我々の予想を超えた機能を持つ物質が眠っていることを期待してまとめに代えたい。

参考文献

- 1) 寺崎一郎: 応用磁気学会誌 27 (2003) 172
- 2) I. Terasaki et al.: Phys. Rev. B56 (1997) R12685;
寺崎一郎: 固体物理, 33 (1998) 217.
- 3) K. Fujita et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 4644.
- 4) R. Funahashi and I. Matsubara: Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1459.
- 5) W. Koshibae et al.: Phys. Rev., B62 (2000) 6869.
- 6) K. Takada et al.: Nature 422 (2003) 53.

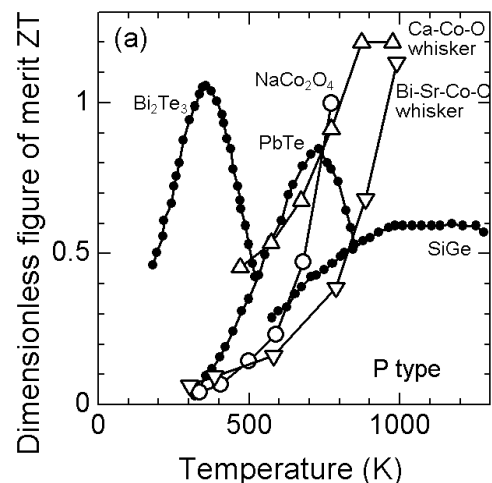


Fig2. Dimensionless figure of merit for various thermoelectric materials

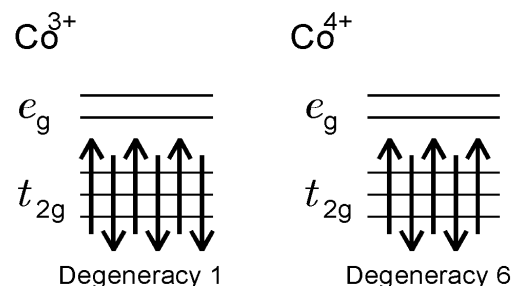


Fig.3 Electron configurations of Co^{3+} and Co^{4+} in NaCo_2O_4