強相関電子系の熱起電力の理論

小椎八重 航，前川 禎通
（東北大金研）

Theory of thermopower in strongly correlated electron systems

W. Koshibae and S. Maekawa
(Institute for Materials Research, Tohoku University)

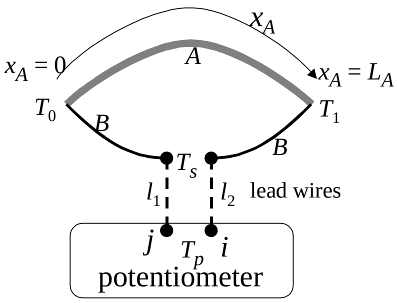
本論に入る前に, まず熱起電力とは何が測定され, どのような意味を持つ物理量なのかを明らかにしよう.

熱起電力とは，温度勾配と固体の電気化学ポテンシャル（を単位電荷 e (>0)で割ったもの）の勾配を結ぶテンソル量として定義される．ここでは Ashcroft と Mermin の教科書 [1]にならって以下の記号を使おう：

$$\mathbf{E}+(1/e)\nabla\mu = Q\nabla T, \tag{1}$$

すなわち，$\mathbf{E}$ は電場，μは化学ポテンシャル，T は温度，そして Q は熱起電力である．熱起電力を測るには，たとえば次のような熱電対を用いる（以下では簡単のため，問題を 1 次元に限る）：

下の図では，物質 A（灰色の太い線）と B（黒の実線）からなる熱電対に，電圧計からのびたリード線 l_1,l_2（破線）を，B を切り開いてあてる．熱電対 AB の低温側の接点の温度を T_0，高温側を T_1，そしてリード線と B の接点の温度を T_s，リード線と電圧計の接点(i と j)の温度を T_p としよう．また，A, B, リード線の熱起電力をそれぞれ Q_A, Q_B, Q_{l1}, Q_{l2} とする．(1)式を A について両辺積分すると，左辺は



$$\int_0^{L_A} -\left(\frac{\partial\varphi_A}{\partial x_A}-\frac{1}{e}\frac{\partial\mu_A}{\partial x_A}\right)dx_A = -\left(\varphi_A-\frac{1}{e}\mu_A\right)_{x_A=L_A}+\left(\varphi_A-\frac{1}{e}\mu_A\right)_{x_A=0} \tag{2}$$

と，そして右辺は

$$\int_0^{L_A} Q_A\frac{\partial T}{\partial x_A}dx_A = \int_{T_0}^{T_1} Q_A dT \tag{3}$$

と計算される．ここで，A での電場は静電ポテンシャルφ_Aの勾配$-\partial\varphi_A/\partial x_A$ で与えられる．同様にして，図の回路で時計回りに積分を実行する．そして回路に電流が流れていない条件，すなわち各物質の接点では，接点を構成するそれぞれの物質の電気化学ポテンシャルが等しい（例えば A と B の接点では，$\mu_A - e\varphi_A = \mu_B - e\varphi_B$）ことをもちいて，次式が導かれる：

$$-\left(\varphi_{l_2}-\frac{1}{e}\mu_{l_2}\right)_{\text{point } i}+\left(\varphi_{l_1}-\frac{1}{e}\mu_{l_1}\right)_{\text{point } j} = \int_{T_p}^{T_s}\left(Q_{l_1}-Q_{l_2}\right)dT+\int_{T_0}^{T_1}\left(Q_A-Q_B\right)dT\ . \tag{4}$$

リード線 l_1, l_2 の材質が同じであることから, リード線 l_1,l_2 の化学ポテンシャルμ_{l1}, μ_{l2} と熱起電力 Q_{l1}, Q_{l2} は(4)式から消えて次式を得る：

$$\left(\varphi_{l_2}\right)_{\text{point } i}-\left(\varphi_{l_1}\right)_{\text{point } j} = \int_{T_0}^{T_1}\left(Q_B-Q_A\right)dT \equiv \int_{T_0}^{T_1} Q_{AB}\,dT\ . \tag{5}$$

こうして，熱電対 AB の熱起電力 $Q_{AB} = Q_B - Q_A$ が決定される．ここで B が超伝導体であり，その転移温度より T_1 と T_0 が小さければ $Q_B = 0$ なので，Q_A が直接求まる：

$$\left(\varphi_{l_2}\right)_{\text{point } i}-\left(\varphi_{l_1}\right)_{\text{point } j} = \int_{T_0}^{T_1} Q_A dT = \int_0^{L_A} -\left(\frac{\partial\varphi_A}{\partial x_A}-\frac{1}{e}\frac{\partial\mu_A}{\partial x_A}\right)dx_A = \frac{1}{e}\left[\left(\mu_A-e\varphi_A\right)_{x_A=L_A}-\left(\mu_A-e\varphi_A\right)_{x_A=0}\right]. \tag{6}$$

電圧計が，対象とする物質の静電ポテンシャルではなく電気化学ポテンシャルを測っていることの現われで

ある．こうして温度勾配あたりの電気化学ポテンシャルの勾配，すなわち熱起電力は，電圧計で測定される．より高温の熱起電力を知るには，対象となる物質と，トムソン効果の実験から熱起電力の絶対尺度が知られている鉛や白金との熱電対を使う．

トムソン効果とは，温度勾配をともなう物質に電流を流すときに生ずる発（吸）熱現象のことである．温度の上る向きに電流(i)を流すときの単位長さあたりの発熱量をトムソン係数(τ)と呼ぶ：

$$dq = \tau i(\partial T/\partial x)dx. \tag{7}$$

これは，電流 i の温度を$(\partial T/\partial x)dx$だけ変えるのに必要な熱と見ることが出来る．トムソン（ケルビン卿）はトムソン係数 τ を「電流の比熱」[2]と表現した．また熱起電力Qとの関係式,

$$\tau = T\frac{dQ}{dT} \tag{8}$$

を導いた．温度勾配をともなう物質におけるエントロピー流(j_s)は，熱起電力 Q, 電流 i そしてフーリエ熱（$-\kappa(\partial T/\partial x)$, κは熱伝導率）をもちいて以下のように書き示すことが出来る[3]：

$$j_s = Qi + \frac{1}{T}\left(-\kappa\frac{\partial T}{\partial x}\right). \tag{9}$$

比熱 C とエントロピーs が，(8)式と相似の $C = Tds/dT$ で結ばれることからも，熱起電力 Q が，「電流のエントロピー」であることがわかる．トムソンはこの前のさらに前の世紀に，比熱，エントロピー，トムソン係数そして熱起電力と，原理的に概念が異なるこれらの物理量を整理して見せたのであった．熱電現象のさまざまな局面にトムソン，ケルビンの名が冠される所以である．

熱起電力は電流のエントロピーであり，電流は電子の流れである．電子間に働くクーロン相互作用は，電荷自由度以外の電子の個性，すなわちスピンと軌道の自由度を引き出す．電荷キャリアーの自由度は，そのエントロピーを通じて熱起電力に反映される．我々は[4,5]これまでに，強い電子相関を含む系における，電荷キャリアーの軌道とスピンの自由度が熱起電力にどのような形で現われるのかについて調べてきた．そして熱起電力の高温極限の式として，次式を導いた：

$$Q = -(k_B/e)\ln(g_e / g_h) - (k_B/e)\ln[x / (1-x)]. \tag{10}$$

ここで，x はホール濃度，g_h および g_e はホールを含むサイトと含まないサイトの縮退度である．この式が示すように，熱起電力は，ホール濃度とキャリアーを担う各サイトの縮退度が決めている．その縮退は，強い電子相関が導くキャリアーのスピンと軌道自由度に起因している．この式を用いて，我々はコバルト酸化物 $NaCo_2O_4$ におけるキャリアーの持つ縮退と大きな熱起電力の関係について調べた．この系の伝導を担うのは，Co^{3+}と Co^{4+}である．これらは，low-spin（それぞれの電子配置は t_2g^6 および t_{2g}^5），intermediate-spin（$t_{2g}^5e_g$ および $t_{2g}^4e_g$)そして high-spin（$t_{2g}^4e_g^2$ および $t_{2g}^3e_g^2$)状態にまつわる固有の縮退をもつ．Co^{3+}と Co^{4+}がその場所を入れ換えると，電荷と共にそれぞれの縮退も置き換わる．電荷は単位電荷分しか移動しないが，縮退の移動分は Co^{3+}と Co^{4+}の縮退度の兼ね合いで決まる．この縮退の移動分の大小は，そのまま，熱起電力に反映される．講演では，数値対角化法を用いた電気抵抗率の計算結果も含め，強相関電子系の熱電応答を議論する．

参考文献

1) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics (Saunders, 1976), 257 ページ.
2) Sir William Thomson, Mathematical and Physical Papers Vol. 1 Cambridge University Press (1882).
3) 解説として，小椎八重 航, 強相関電子系における熱起電力の理論：スピンと軌道の役割, 応用磁気学会誌, **26**, 738 (2002).
4) W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa, Phys. Rev. B **62**, 6869 (2000).
5) W. Koshibae and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **87**, 236603 (2001).