

熱電応答理論の基礎と応用

山本貴博

東京理科大学 理学部 物理学科

1 はじめに

物質の両端に温度差を与えると起電力が生じる非平衡現象、いわゆる**ゼーベック効果**が発見されたのは今から約 200 年前 (1821 年) のことである。ゼーベック効果の発見により、ボルタの電池 (1800 年に発明) では実現困難であった「定常的な起電力」を発生させることが可能となり、1827 年にはゲオルク・オームがゼーベック効果を利用することで「オームの法則」を再発見した。19 世紀後半になると、化学電池の研究開発が急速に進んだことで、ゼーベック効果の役割は限定的なものになったが、時を経て 21 世紀の今日、ゼーベック効果による熱電発電は IoT 社会 (モノのインターネット社会) を支える自立電源の候補として再注目されている。そのような中、最近、この熱電発電技術を支える学理「熱電応答理論」に目覚ましい進展があった。そのあらすじは以下の通りである。

これまで、様々な物質の熱電応答は半古典的なボルツマン方程式を用いて理論的に研究されてきたが、明らかにボルツマン方程式では議論できない領域 “Beyond Boltzmann” での実験事実が数多く存在する。今後、Beyond Boltzmann 領域での未解明の熱電応答を探索し、従来の予測を超えた高性能な熱電物質を開発するためには、量子力学に立脚した線形応答理論による他ない。電気伝導に関しては**久保理論**によって徹底的に研究が行われてきたが¹⁾、熱電応答に関しては**Luttinger 理論**があるものの²⁾、電気伝導と比べると発展は随分と遅れている。その原因の 1 つは、熱電伝導率 (温度勾配によって生じる電流の流れやすさを与える応答関数) が「力学量である電流」と「熱力学量である熱流」という質の異なる量の相関で与えられるために、立場によってはすっきりしない要素があるためである^{3,4)}。この状況を克服しない限り「熱電研究の精密科学化」は期待できない。

上述のように、Luttinger 理論によると熱電伝導率は電流-熱流相関関数で与えられるが、電流と違って熱流には様々な種類があるために、Luttinger 理論を用いた先行研究は熱流の種類ごとに個別に調べられてきた。そのような状況が長らく続いていたが、最近、固体物理における一般的なハミルトニアンを用いて熱流の具体的な表式が整理され、ボルツマン理論の帰結である「**ゾンマーフェルト・ベーテ (SB) 関係式** (熱電伝導率と電気伝導率とがスペクトル伝導率を介して結びつく関係)」がどのような熱流の存在下で成立するかが明らかとなった⁵⁾。その詳細は本講義ノートで説明するが、結論を先に述べると、SB 関係式は“ある状況下”では、Beyond Boltzmann 領域 (例えば、強く乱れた系) においてさえも成立する (ただし、スペクトル伝導率の表式はボルツマン方程式から得られるものから一般化される)。そこで本講義ノートでは、SB 関係式が成り立つもののボルツマン方程式では説明できない典型的な例として、不純物を多量に含む熱電半導体の熱電効果について説明する。紙面の都合上、SB 関係式が成立しない範囲の熱電効果 (例えば、フォノンドラッグによる熱電効果など) については割愛し、参考文献 [6, 7] に譲ることにする。

2 熱電応答の一般論

2.1 熱電応答関数と熱電性能指数

ゼーベック効果の基本事項について簡単に復習しておこう。物質に電場 \mathbf{E} と温度勾配 ∇T を同時に印加した際に、物質中を流れる電流密度 \mathbf{j}_{el} と熱流密度 \mathbf{j}_{th} は、 \mathbf{E} と ∇T のいずれに対しても線形の範囲で

$$\mathbf{j}_{\text{el}} = L_{11}\mathbf{E} + L_{12}\left(-\frac{\nabla T}{T}\right) \quad (1)$$

$$\mathbf{j}_{\text{th}} = L_{21}\mathbf{E} + L_{22}\left(-\frac{\nabla T}{T}\right) \quad (2)$$

と与えられる。ここで、 L_{11} は電気伝導率 (electrical conductivity) であり、 L_{22} は熱伝導率 (thermal conductivity) である。一般に、 L_{22} は電子だけでなく、フォノンやその他の自由度による熱伝導の寄与も含む。また、交差係数 L_{12} と L_{21} には学術用語として合意のとれた名称はない様であるが、本講義ノートでは、 L_{12} を熱電伝導率 (thermoelectrical conductivity)、 L_{21} は電熱伝導率 (electrothermal conductivity) とよぶことにする。これら L_{12} と L_{21} の間には、磁場などの時間反転対称性を破る外場が存在しない系に対して、 $L_{12} = L_{21}$ (オンサーガーの相反定理) が成り立つことが知られている⁸⁾。なお、応答関数 L_{ij} ($i, j = 1, 2$) の総称をオンサーガー係数と呼ぶこともある

ゼーベック係数 S は、 $\mathbf{j}_{\text{el}} = 0$ の条件での電位差÷温度差であり、線形応答の範囲では L_{11} と L_{12} を用いて

$$S \equiv -\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_{\mathbf{j}_{\text{el}}=0} = \frac{1}{T} \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (3)$$

のように表される。ここで、 S は物理的に異なる2つの応答関数 L_{11} と L_{12} の比で決定されることを注意しておく。

また、物質の熱電性能を評価する際、次の2つの性能指数が良く用いられる。1つは、熱電効果による最大電力に関わる性能指数 PF (パワーファクター)、もう1つは熱電効果の最大変換効率に関わる性能指数 ZT (無次元性能指数) である。 PF は L_{11} と L_{12} を用いて

$$PF = \frac{1}{T^2} \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \quad (4)$$

と表され、 ZT は PF を用いて

$$ZT = \frac{PF}{\lambda} T \quad (5)$$

と与えられる。ここで、 λ は $\mathbf{j}_{\text{el}} = \mathbf{0}$ の条件のもとでの熱伝導率である。熱伝導率には、電子からの寄与 $\lambda^{(e)} = \frac{1}{T} \left(L_{22} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{11}} \right)$ の他に、フォノンなどの寄与 $\lambda^{(\text{ph})}$ も含まれる。式(5)からわか

るように、大きな ZT を実現するためには、大きな PF と小さな λ を有する物質の創成が望まれる。本講義ノートではとりわけ電子輸送に焦点を当て、 L_{11} と L_{12} ならびに S と PF について解説する。

さて、 L_{11} は久保の線形応答理論によって厳密に定式化され (1957 年)¹⁾、その後、温度グリーン関数による具体的で実践的な計算が可能になったことで、電気伝導に関する久保理論はボルツマン方程式では記述不可能な問題 (例えば、乱れによる局在現象など) にも威力を発揮するなど、多くの成功を収めてきた。この成功は物理学の発展の域を超えて、20 世紀のシリコン半導体産業やその後のナノテクノロジーの発展の基盤を支え続けている。一方、 L_{12} の定式化は、電気伝導率 L_{11} と比べると研究の進展が随分と遅れた。その主な理由は、電場や磁場は摂動ハミルトニアンとして記述できるのに対して、温度勾配はどのような摂動ハミルトニアンで記述するのが適切であるかが不明瞭であり、安易に久保理論を適用できないためである。この問題に対して 1 つの指針を与えたのが、Luttinger による「温度勾配と重力ポテンシャルの対応原理」の方法である (1964 年)²⁾。こうして微視的に熱電応答関数を調べる原理的手段は得られたが、電流と異なって熱流にはさまざまな種類のものがあるために、ごく最近までの熱電研究は個別的研究の段階にあり、俯瞰的かつ実践的な学理の構築が次なるステップとして求められていた。

本講義ノートでは、固体物理におけるかなり一般的なハミルトニアンから出発して、熱電応答関数 (とりわけ、熱電伝導率 L_{12}) の厳密な表式を提示し、それをもとにボルツマン方程式の適用範囲を明確にする。これにより熱電研究に俯瞰的かつ統一的な視点を与えられる。その上で、Beyond Boltzmann の重要な例として、不純物などによる乱れが強い系の熱電効果について紹介する。

2.1 ボルツマン方程式

ボルツマン方程式の復習から始めよう。一般に、体積 V の物質中を流れる電流密度は

$$\mathbf{j}_{\text{el}}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \mathbf{v}_{\mathbf{k}\sigma} \quad (6)$$

のように表され、電子が担う熱流密度は

$$\mathbf{j}_{\text{th}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \mu) f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \mathbf{v}_{\mathbf{k}\sigma} \quad (7)$$

のように表される ($e < 0$ は電子の電荷、 μ は化学ポテンシャル、 σ はスピンを表す)。ここで、 $\mathbf{v}_{\mathbf{k}\sigma}$ は波数 \mathbf{k} 、スピン σ の電子の速度、 $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ は「波数 \mathbf{k} の電子」が時刻 t において位置 \mathbf{r} に存在する確率を与える分布関数である。物質中の電子が半古典的運動方程式 $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ と $\dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F}/\hbar$ ($\mathbf{F} = e\mathbf{E}$ は電子が受けるクーロン力) に従うとすると、分布関数 $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ は次の**ボルツマン方程式**に従う (ボルツマン方程式の導出は付録 A を参照)。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (8)$$

ここで、左辺第 1 項は分布の時間変化、第 2 項は**拡散項**とよばれ分布の空間変化、第 3 項は**ドリフト項**とよばれ分布の運動量変化を与える。また、右辺は**衝突項 (散乱項)** とよばれ、電子と散乱体との衝突による分布の時間変化を与える。

いま、定常状態 ($\partial f/\partial t = 0$) において、一様な物質に十分に緩やかな温度勾配と十分に小さく一様な静電場が印加されている状況を考えよう。このような状況では、式 (8) の左辺の $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ を局所的なフェルミ・ディラック分布

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \rightarrow f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{k_{\text{B}}T(\mathbf{r})}\right) + 1} \quad (9)$$

に置き換える近似 (**局所平衡の仮定**) が有効である。ここでは簡単のため、化学ポテンシャル μ は一様であるとした。この近似では、原子間隔などのミクロスコピックなスケールに比べれば大きいがマクロスコピックには微小な領域では熱平衡状態であるとみなせると仮定している。こうして、 $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ は温度 $T(\mathbf{r})$ を介して空間 \mathbf{r} に依存する。また、 $d\varepsilon_{\mathbf{k}}/d\mathbf{k} = \hbar\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ (群速度) なので、式 (8) を整理すると、温度勾配と電場に対して線形の範囲で

$$\left(e\mathbf{E} - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T}\nabla T(\mathbf{r})\right) \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \quad (10)$$

となる。ここで、 μ と T は摂動が印加される前の系全体の化学ポテンシャルと温度であり、 $f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ は摂動が印加される前のフェルミ・ディラック分布関数である。

式 (8) の右辺の衝突項には、電子の散乱過程によって様々な表式が考えられるが、ここでは最も簡単な近似として

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \approx -\frac{f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\tau_{\mathbf{k}}(T)} \quad (11)$$

の形を仮定する (**緩和時間近似**)。 $\tau_{\mathbf{k}}$ は平均自由時間 (緩和時間) とよばれる。式 (11) を式 (10) に代入することで、 $f(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ は

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - \tau_{\mathbf{k}}(T) \left(e\mathbf{E} - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T}\nabla T(\mathbf{r})\right) \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \quad (12)$$

となる。

式 (6) と式 (7) に式 (12) を代入した結果を、それぞれ式 (2) と式 (2) と比べると、応答関数は

$$L_{11} = \frac{e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \tau_{\mathbf{k}}(T) v_{\mathbf{k}x}^2 \left(-\frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right), \quad (13)$$

$$L_{12}^{(e)} = L_{21}^{(e)} = \frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \tau_{\mathbf{k}}(T) v_{\mathbf{k}x}^2 (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \left(-\frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right), \quad (14)$$

$$L_{22}^{(e)} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \tau_{\mathbf{k}}(T) v_{\mathbf{k}x}^2 (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) \quad (15)$$

であることが分かる (電場の方向を x 方向とし、 x 方向に関する応答のみを考えた)。ここで、添字の (e) は電子の寄与であることを明示するために添えた。一般に L_{12} , L_{21} , L_{22} には、フォノンなどの寄与も含まれ得る。また、式 (14) に示した交差相関係数の間の関係 $L_{12}^{(e)} = L_{21}^{(e)}$ は**オンサーガーの相反定理**とよばれ、系に磁場などの時間反転対称性を破る外場が存在しない場合に対して、一般的に

成り立つことが知られている. 式 (13)-(15) は,

$$\sigma(\varepsilon, T) = \frac{e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \tau_{\mathbf{k}}(T) v_{\mathbf{k}x}^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (16)$$

によって定義される **スペクトル伝導率** を用いて

$$L_{11} = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \sigma(\varepsilon, T) \quad (17)$$

$$L_{12}^{(e)} = L_{21}^{(e)} = \frac{1}{e} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) \sigma(\varepsilon, T) \quad (18)$$

$$L_{22}^{(e)} = \frac{1}{e^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 \sigma(\varepsilon, T) \quad (19)$$

と書くことができる. 誰が最初にこれらの関係式 (式 (17) と式 (18) の関係) を示したかは明らかではないが, ゾンマーフェルト・ベエテの教科書に対応する関係が出てくるので⁹⁾, 本講義ノートではこの関係 (特に式 (18)) を **ゾンマーフェルト・ベエテの関係式 (SB 関係式)** と呼ぶことにする.

SB 関係式が成り立ち, かつ $\sigma(\varepsilon_F, 0)$ が有限の状況 (すなわち金属の場合) には, 式 (18) をゾンマーフェルト展開して式 (3) を用いることで

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left(\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon, 0)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon = \varepsilon_F} \quad (20)$$

が導かれる. ここで, ε_F はフェルミエネルギー (絶対零度の化学ポテンシャル) である. 金属状態においてゼーベック係数 S と絶対零度の電気伝導率 $\sigma(\varepsilon, 0)$ を結び付ける関係式 (20) は **モットの公式** とよばれる^{10, 11)}. 以上の導出過程から分かるように, モットの公式はフェルミ面をもつ金属で成立する.

2.2 ボルツマン方程式の適用限界

2.1 節では, 半古典的なボルツマン方程式に基づいて熱電応答関数を定式化した, この表現にはもちろん適用限界がある. ボルツマン方程式は「様々な波数をもつ電子 (結晶中のブロッホ状態) が,

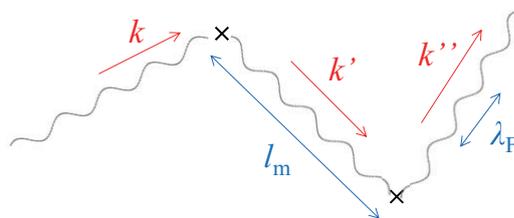


図 1 不純物に散乱されながら次々と波数を変化させる電子の様子

散乱体に衝突して別の波数の状態に散乱される」という描像 (図 1) が大前提となっているので、散乱の前後では電子の波数 k が明確に定義されていなければならない。すなわち、電子のフェルミ波長 λ_F が平均自由行程 l_m と比べて十分短くなければならない。すなわち、ボルツマン理論の成立条件は

$$\lambda_F (= 2\pi/k_F) \ll l_m \quad (21)$$

あるいは、フェルミエネルギー $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ と緩和時間 $\tau = \frac{l_m}{v_F}$ で表現して

$$\varepsilon_F \tau \gg \hbar \quad (22)$$

によって与えられる。しかしながら、不純物が多い「強く乱れた系」などでは (22) 式を満足しない。このような系 (Beyond Boltzmann) の熱電応答を理解するためには、ボルツマン方程式での取り扱いを超えた「完全な量子力学的扱い」、すなわち「熱電線形応答理論」が不可欠となる。

2.3 熱電効果に対する線形応答理論

この節では、熱電効果に対する線形応答理論の定式化について説明する。理論の定式化の説明であるから、どうしても煩雑な数式が登場する。この節を読み熟すためには、第二量子化、温度グリーン関数、線形応答理論などの知識が必要であるので、現段階でそれらに疎い場合には、一旦この節をスキップして次節 (2.4 節) を先に読むことをお勧めする (それでも十分に理解できるように執筆したつもりである)。また、それらについて学びたい場合には、手に入りやすい参考文献として文献 [12–15] をお勧めする。一方、既にそれらを習得済みで、理論の定式化に興味がある読者は、是非このまま本節を読み進めて頂きたい。

2.3.1 熱流演算子の定式化

線形応答理論によると、電気伝導率 L_{11} は電流-電流相関によって与えられるのに対して¹⁾、熱電伝導率 L_{12} は電流-熱流相関によって与えられる²⁾。このように、 L_{12} では「力学量である電流」と「熱力学量である熱流」という質の異なる量の相関が問題になる。電流演算子は基本的に 1 種類であることに対して、熱流演算子は (エネルギー流を含むために) ハミルトニアンが異なれば、それにともない熱流演算子も変化する。このことが問題を複雑にするが、最近、小形・福山によって固体物理における標準的なハミルトニアンから出発して、一般的な熱流演算子が導出された⁵⁾。以下では、小形・福山の方法について、その概略を説明する。

2.1 節で述べたように、Luttinger は温度勾配の代わりに仮想的な重力ポテンシャル $\varphi(\mathbf{r})$ を

$$H' = \int d\mathbf{r} \{h(\mathbf{r}) - \mu\rho(\mathbf{r})\}\varphi(\mathbf{r}), \quad (23)$$

のように導入した。ここで、 $h(\mathbf{r})$ はハミルトニアン密度であり、 $\rho(\mathbf{r})$ は電子密度である。Luttinger は“重力” $-\nabla\varphi(\mathbf{r})$ に対する線形応答係数が温度勾配 $-\nabla T/T$ に対する線形応答係数と同じになることを示した²⁾。いま、“重力”に相当するベクトル場 \mathbf{F} を $\varphi(\mathbf{r}) = \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}$ を満足する定ベクトルとし

て導入し、エネルギーに関する連続の方程式を用いると

$$\begin{aligned} \frac{dH'}{dt} &= \int d\mathbf{r} \left(\frac{dh(\mathbf{r})}{dt} - \mu \frac{\rho(\mathbf{r})}{dt} \right) \mathbf{r} \cdot \mathbf{F} \\ &= \int d\mathbf{r} (-\text{div } \mathbf{j}_{\text{th}}(\mathbf{r})) \mathbf{r} \cdot \mathbf{F} \\ &= \int d\mathbf{r} \mathbf{j}_{\text{th}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{F} \end{aligned} \quad (24)$$

であることがわかる。つまり $\frac{dH'}{dt}$ を計算すれば全熱流 $\mathbf{J}_{\text{th}} = \int d\mathbf{r} \mathbf{j}_{\text{th}}(\mathbf{r})$ が求められる。

式 (24) の変形において、 \mathbf{r} が積分の中に存在するために部分積分を実行する際に境界条件が問題になることに注意が必要である。この問題を回避する上手な方法として、 \mathbf{r} を $\sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})/Q$ で置き換えておいて、最後に $Q \rightarrow 0$ の極限を取る方法がある^{16,17)}。この方法により、通常の周期境界条件を用いることができ、 \mathbf{r} の発散問題を回避できる。実際、 x 方向の熱流を求めるためには $\mathbf{Q} = (Q, 0, 0)$ とおいて、エネルギー分極演算子

$$A(Q) = \int d\mathbf{r} \frac{\sin Qx}{Q} \{h(\mathbf{r}) - \mu\rho(\mathbf{r})\} \quad (25)$$

を用いて

$$\mathbf{J}_{\text{th}} = \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{dA(Q)}{dt} = - \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{i}{\hbar} [A(Q), H] \quad (26)$$

から計算できる。

以上の方法を用いて熱流を求めよう。固体物理における一般的なハミルトニアンを

$$H = H_{\text{kin}} + H_{\text{pot}} + H_{\text{e-p}} + H_{\text{e-e}} + H_{\text{ph}} \quad (27)$$

として与える。右辺第 1 項から、運動エネルギー、周期的ポテンシャルや不純物を含むポテンシャルエネルギー、電子格子相互作用、電子間相互作用、フォノンの項である。例えば、電子間相互作用のハミルトニアンは

$$H_{\text{e-e}} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \sum_{\alpha, \beta} U_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha}^\dagger c_{\mathbf{k}', \beta}^\dagger c_{\mathbf{k}', \beta} c_{\mathbf{k}, \alpha}$$

のよって与えられる。ここで、 α と β はスピン自由度を表し、 $U_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ は相互作用 $U_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ のフーリエ変換である。ただし、 $U_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ は \mathbf{q} の滑らかな関数であるとする。また、右辺の第 5 項のフォノンのハミルトニアン H_{ph} は $H_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}}$ で与えられる。

小形と福山は、式 (27) のハミルトニアンに対して、上記の A の時間微分を用いた方法によって熱流を統一的に整理した⁵⁾。その計算過程は煩雑であるものの単調であるので、以下では計算結果だけを書くことにすると、式 (27) のハミルトニアンに対する熱流は

$$\mathbf{J}_{\text{th}} = \mathbf{J}_{\text{th}}^{\text{kin}} + \mathbf{J}_{\text{th}}^{\text{pot}} + (\mathbf{J}_{\text{th}}^{\text{e-p(I)}} + \mathbf{J}_{\text{th}}^{\text{e-p(II)}}) + (\mathbf{J}_{\text{th}}^{\text{e-e(I)}} + \mathbf{J}_{\text{th}}^{\text{e-e(II)}}) + \mathbf{J}_{\text{th}}^{\text{ph}} \quad (28)$$

のように与えられる。それぞれの上添字が、式 (27) のハミルトニアンの各項に対応する。とくに電子格子相互作用による熱流と、電子間相互作用による熱流は、(I) と (II) に分けてあるが、これについては後で説明する。

なお、上記の熱流演算子の一部は、これまでもにも個々の問題として議論されている¹⁸⁻²²⁾。例えば、単バンド系の $J_{\text{th}}^{\text{kin}} + J_{\text{th}}^{\text{pot}}$ については 1990 年に Jonson と Mahan によって議論され¹⁸⁾、多バンド系 (ディラック電子系) のそれらについては 2018 年に著者と福山によって議論された¹⁹⁾。 $J_{\text{th}}^{\text{e-p(II)}}$ や $J_{\text{th}}^{\text{ph}}$ については 1970 年に小野によって議論された²⁰⁾。また、ハバードモデルのオンサイト・クーロン相互作用による熱流は $J_{\text{th}}^{\text{e-e(I)}}$ に含まれるが、これは紺谷によって最初に議論された²¹⁾。式 (28) の熱流の表式は、これまでの結果を包含した一般式である。例えば、式 (28) の第 1 項は

$$\begin{aligned} J_{\text{th}}^{\text{kin}} &= -\frac{i}{\hbar} [A_{\text{kin}}, H_{\text{kin}}] \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) v_{\mathbf{k}, x} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}, \end{aligned} \quad (29)$$

であり、電子のエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ に群速度 $v_{\mathbf{k}, x}$ を掛けたものである。第 2 項は周期ポテンシャルや不純物ポテンシャルによる熱流で

$$\begin{aligned} J_{\text{th}}^{\text{pot}} &= -\frac{i}{\hbar} ([A_{\text{kin}}, H_{\text{pot}}] + [A_{\text{pot}}, H_{\text{kin}}]) \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} u_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}, x} c_{\mathbf{k}+\frac{\mathbf{q}}{2}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}-\frac{\mathbf{q}}{2}, \sigma}, \end{aligned} \quad (30)$$

と書くことができる。ここで、 $u_{\mathbf{q}}$ はポテンシャルエネルギーの合計のフーリエ変換であるが、これに電子の群速度 $v_{\mathbf{k}, x}$ が掛け算された形をしている。同様に $J_{\text{th}}^{\text{e-p(I)}}$ と $J_{\text{th}}^{\text{e-e(I)}}$ も、元のハミルトニアン演算子に $v_{\mathbf{k}, x}$ が掛かった形である。次の節で説明するが、これら $v_{\mathbf{k}, x}$ を含む項が、SB 関係式を満たす部分になっている。

これら以外に $v_{\mathbf{k}, x}$ が現れない項があり、それらが $J_{\text{th}}^{\text{e-p(II)}}$, $J_{\text{th}}^{\text{e-e(II)}}$ と $J_{\text{th}}^{\text{ph}}$ である。例えば、

$$J_{\text{th}}^{\text{e-e(II)}} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \alpha\beta} \frac{1}{\hbar} \frac{U_{\alpha\beta}(\mathbf{q})}{\partial q_x} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \beta}^{\dagger} c_{\mathbf{k}', \beta} c_{\mathbf{k}, \alpha}, \quad (31)$$

のように与えられる。この項は相互作用のフーリエ変換 $U_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ の \mathbf{q} 微分を含むので、 $U_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ が波数 \mathbf{q} に依存しない場合は 0 になる。例えば、ハバード模型のようにオンサイトのみで働くクーロン相互作用の場合には、フーリエ変換すると $U_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ が \mathbf{q} に依存しない定数になるので、 $J_{\text{th}}^{\text{e-e(II)}}$ は 0 である。つまりこの項は、相互作用がオンサイトのみではなく、最近接サイトや次近接サイトなどの電子と相互作用する系 (例えば、拡張ハバード模型など) では有限の値をもつ。

また、 $J_{\text{th}}^{\text{ph}}$ はフォノンによる熱流であり、音速 c_L の音響フォノンに対しては

$$\begin{aligned} J_{\text{th}}^{\text{ph}} &= -\frac{i}{\hbar} [A_{\text{ph}}, H_{\text{ph}}] \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}}}{\partial q_x} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar c_L^2 q_x a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (32)$$

のように書くことができる。これは、フォノンドラッグなどを介して熱電効果に寄与する。フォノンドラッグの熱電効果への影響については、半導体 FeSb_2 が極低温で示す巨大なゼーベック効果の起源である可能性が実験的に示唆されていたが、最近、松浦らによって式 (32) を考慮に入れた理論計算によって見事に説明された⁶⁾。その詳細については、松浦らの固体物理の解説 [7] を参考にされると良い。

2.3.2 SB の関係式の成立条件

この節では SB 関係式が成立する範囲について説明する⁵⁾. この節の方法は Jonson-Mahan¹⁸⁾ の手法に基づいている. まず, 虚時間 τ をもつ電子の生成・消滅演算子に対するハイゼンベルグの運動方程式

$$\frac{\partial}{\partial \tau} c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) = [H - \mu N, c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau)], \quad \frac{\partial}{\partial \tau} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau) = [H - \mu N, c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau)] \quad (33)$$

に式 (27) のハミルトニアンを代入すると

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left\{ \frac{\partial}{\partial \tau} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau) v_{\mathbf{k},x} c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) - c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau) v_{\mathbf{k},x} \frac{\partial}{\partial \tau} c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) \right\} \\ &= J_Q^{\text{kin}}(\tau) + J_Q^{\text{pot}}(\tau) + J_Q^{e-p(I)}(\tau) + J_Q^{e-e(I)}(\tau) \end{aligned} \quad (34)$$

を得る. ここで, 式 (34) の右辺に式 (28) の熱流演算子のうち, $v_{\mathbf{k},x}$ を含む 4 つの寄与が現れたことに注目しよう (この 4 つが, このあと SB 関係式と結びつく). 式 (34) を用いると, 熱流-電流相関関数 ($J_{\text{th}}-J_{\text{el}}$ 相関関数) は

$$\begin{aligned} & \left\langle T_\tau \left[\left\{ J_{\text{th}}^{\text{kin}}(\tau) + J_{\text{th}}^{\text{pot}}(\tau) + J_{\text{th}}^{e-p(I)}(\tau) + J_{\text{th}}^{e-e(I)}(\tau) \right\} J_e(0) \right] \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left\langle T_\tau \left[\left\{ \frac{\partial}{\partial \tau} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau) v_{\mathbf{k},x} c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) - c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger(\tau) v_{\mathbf{k},x} \frac{\partial}{\partial \tau} c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) \right\} J_e(0) \right] \right\rangle \end{aligned} \quad (35)$$

となるが, この右辺を虚時間に関してフーリエ変換すると

$$-2k_B T \sum_{n, \mathbf{k}} \left(i\varepsilon_n - \frac{i\omega_\lambda}{2} \right) v_{\mathbf{k},x} \mathcal{G}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \Gamma_x(\mathbf{k}, i\varepsilon_n, i\varepsilon_n - i\omega_\lambda) \mathcal{G}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n - i\omega_\lambda) \quad (36)$$

となる. ここで, 係数の 2 はスピン自由度, $\mathcal{G}(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)$ は温度グリーン関数, Γ_x はバーテックス補正を表す (温度グリーン関数の取り扱いや線形応答理論については, 文献 [12–15] などを参考のこと). ここで, 松原振動数に関する和を ε 積分に変更し, 外場の振動数 $i\omega_\lambda$ の解析接続を用いると, $i\varepsilon_n - \frac{i\omega_\lambda}{2}$ という因子が $\varepsilon - \mu$ に変更される. さらに, この式と電気伝導率 L_{11} に対する J_e-J_e 相関関数とを比較することによって, SB 関係式が得られる. このとき, スペクトル伝導率 $\sigma(\varepsilon)$ の表式は式 (16) から一般化され,

$$\sigma(\varepsilon) = 2 \times \frac{e^2 \hbar}{\pi V} \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k},x}^2 \left[\text{Im} G^{\text{R}}(\mathbf{k}, \varepsilon) \right]^2 \quad (37)$$

のように与えられる (この表式ではバーテックス補正は無視している). ここで, 係数の 2 はスピン自由度, $v_{\mathbf{k}}$ は波数 \mathbf{k} の電子の群速度, $G^{\text{R}}(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は遅延グリーン関数とよばれ

$$G^{\text{R}}(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma_{\mathbf{k}}^{\text{R}}(\varepsilon) + i\delta} \quad (38)$$

によって与えられる (δ は無限小の正值). 式 (38) において, $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ は電子のエネルギー分散関係, $\Sigma_{\mathbf{k}}^{\text{R}}(\varepsilon)$ は遅延セルフエネルギーとよばれる複素関数である. $\Sigma_{\mathbf{k}}^{\text{R}}(\varepsilon)$ は, 波数が \mathbf{k} でエネルギーが ε の電子

が不純物や他の電子やフォノンによって散乱される影響を含む量である。各々の散乱機構に応じて $\Sigma_{\mathbf{k}}^{\text{R}}(\varepsilon)$ を計算する方法については文献 [12–15] などを参考にするとよい。注目すべきことは、この証明が周期ポテンシャルや任意のランダムポテンシャル中であっても成り立つことである。つまり、強く乱れた系でも、 $J_{\text{th}}^{\text{kin}} + J_{\text{th}}^{\text{pot}} + J_{\text{th}}^{\text{e-p(I)}} + J_{\text{th}}^{\text{e-e(I)}}$ 以外の項がなければ、SB 関係式は常に成立するのである。つまり、熱流演算子の内、 $v_{\mathbf{k},x}$ を含む4つの寄与 ($J_{\text{th}}^{\text{kin}} + J_{\text{th}}^{\text{pot}} + J_{\text{th}}^{\text{e-p(I)}} + J_{\text{th}}^{\text{e-e(I)}}$) は厳密に SB 関係式を与える。したがって、ボルツマン方程式が成立しないような「強く乱れた系」(例えば、不純物を多く含むような系)においてさえも、フェルミエネルギーに有限の状態密度が存在すれば SB 関係式が成り立ち、低温においては「モットの公式」が成立することが明らかとなった。これらの事実は、熱電線形応答理論によって初めて明らかになった事実である。

2.4 線形応答理論からボルツマン輸送理論の導出

2.1 節で説明したボルツマン方程式の適用範囲を理解するには、線形応答理論 (久保理論) からボルツマン方程式の結論を導く過程を示すのが教育的であろう。一般に、物質中の電子 (波数 \mathbf{k} をもつ準粒子) の寿命 $\tau_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$ を計算するのは煩雑であるので、以下では $\tau_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$ の値は (理論的あるいは実験的に) 分かっているものとして話を進めよう。

いま、遅延グリーン関数が $\tau_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$ を用いて

$$\Sigma_{\mathbf{k}}^{\text{R}}(\varepsilon) = i \frac{\hbar}{2\tau_{\mathbf{k}}(\varepsilon)} \quad (39)$$

のように与えられるとしよう (遅延セルフエネルギーの実部 (散乱によるエネルギーシフト) を無視した)。これを式 (37) に代入すると、スペクトル伝導率は

$$\sigma(\varepsilon) = 2 \times \frac{e^2 \hbar}{\pi L^d} \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}x}^2(\varepsilon) \left[\frac{\Gamma_{\mathbf{k}}(\varepsilon)/2}{(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 + (\Gamma_{\mathbf{k}}(\varepsilon)/2)^2} \right]^2 \quad (40)$$

となる ($d = 1, 2, 3$ は物質の空間次元)。この表式ではバーテックス補正は無視している。ここで、 $\Gamma_{\mathbf{k}}(\varepsilon) \equiv \hbar/\tau_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$ とおいた。 $\Gamma_{\mathbf{k}}(\varepsilon)$ が小さく、エネルギー依存性が無視できる場合には、 $\Gamma_{\mathbf{k}}(\varepsilon) = \Gamma_{\mathbf{k}} (= \text{定数})$ として、

$$\begin{aligned} \sigma(\varepsilon) &= 2 \times \frac{e^2 \hbar}{\pi L^d} \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}x}^2(\varepsilon) \left[\frac{\Gamma_{\mathbf{k}}/2}{(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 + (\Gamma_{\mathbf{k}}/2)^2} \right]^2 \\ &= 2 \times \frac{e^2 \hbar}{\pi L^d} \sum_{\mathbf{k}} \int_0^\infty d\varepsilon' v_{\mathbf{k}x}^2(\varepsilon') \left[\frac{\Gamma_{\mathbf{k}}/2}{(\varepsilon - \varepsilon')^2 + (\Gamma_{\mathbf{k}}/2)^2} \right]^2 \delta(\varepsilon' - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \end{aligned} \quad (41)$$

と書き換えられる。さらに、非積分関数の $[\dots]^2$ が $\varepsilon' = \varepsilon$ のまわりで鋭い関数であることから、それをデルタ関数 $\delta(\varepsilon' - \varepsilon)$ とみなして $v_{\mathbf{k}x}^2(\varepsilon)\delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$ を積分の外に出し、

$$\sigma(\varepsilon) \approx \frac{e^2 \hbar}{\pi} \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}x}^2(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \int_0^\infty d\varepsilon' \left[\frac{\Gamma_{\mathbf{k}}/2}{(\varepsilon - \varepsilon')^2 + (\Gamma_{\mathbf{k}}/2)^2} \right]^2 \quad (42)$$

のように近似できる。さらに、

$$\int_0^\infty d\varepsilon' \left[\frac{\Gamma_{\mathbf{k}}/2}{(\varepsilon - \varepsilon')^2 + (\Gamma_{\mathbf{k}}/2)^2} \right]^2 = \frac{\pi}{\Gamma_{\mathbf{k}}} = \frac{\pi \tau_{\mathbf{k}}}{\hbar} \quad (43)$$

のように積分を実行すると、式 (42) は

$$\sigma(\varepsilon) = e^2 \sum_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}x}(\varepsilon)^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \tag{44}$$

となり、式 (16) のボルツマン方程式から得られるスペクトル伝導率が得られる (ただし、いまの場合 $\sigma(\varepsilon)$ は温度に依存しない)。こうして、久保理論からボルツマン方程式の結論を導出されたわけであるが、この導出からも分かるように、ボルツマン方程式は不純物が少なく、 $\tau_{\mathbf{k}}$ が大きい系 (乱れの小さい系) で良い近似となる。

3 不純物半導体の熱電効果

3.1 熱電半導体の特徴

半導体の電気特性や光学特性などを変調するには、(真性)半導体に不純物を添加 (ドーピング) することが有効である。電子回路に必須の能動素子であるトランジスタは、p 型 (ホールドーピング) と n 型 (電子ドーピング) の Si (シリコン) によって構成されるが、その場合の不純物 (B (ホウ素), P (リン), As (ヒ素) など) の濃度は希薄であり、大体 10^{15} 個/cm³ 程度で制御するのが一般的である。このとき、n 型半導体の場合には伝導バンドの直下に孤立した不純物準位 (ドナー準位) が形成され (図 2(a)), p 型半導体の場合には価電子バンドの直上に孤立した不純物準位 (アクセプタ準位) が形成される。なお、絶対零度においてフェルミエネルギーは不純物準位に位置する。このような不純物半導体を**非縮退半導体**という。

一方、熱電材料として用いる半導体では、ある程度の電流量を稼ぐために多量の不純物をドーピングすることが一般的であり、その濃度は 10^{19} 個/cm³ 程度やそれ以上で制御することが多い。例えば n 型の場合、高濃度のドナーが真性半導体にドーピングされると、ドナー電子同士の波動関数が重なることでドナー電子によるエネルギーバンド (不純物バンド) が形成される。不純物バンドが伝導バンドと重なり、フェルミエネルギーが伝導バンドの中に位置するような不純物半導体のことを**縮退半導体**という (図 2(b))。このことから分かるように、縮退半導体のフェルミエネルギー近傍の電子状態は強く乱れた状態である。2.2 節で述べたように、このような強く乱れた系にボルツマン方程式を適用することは不適切であり、まさに線形応答理論が威力を発揮する状況である。

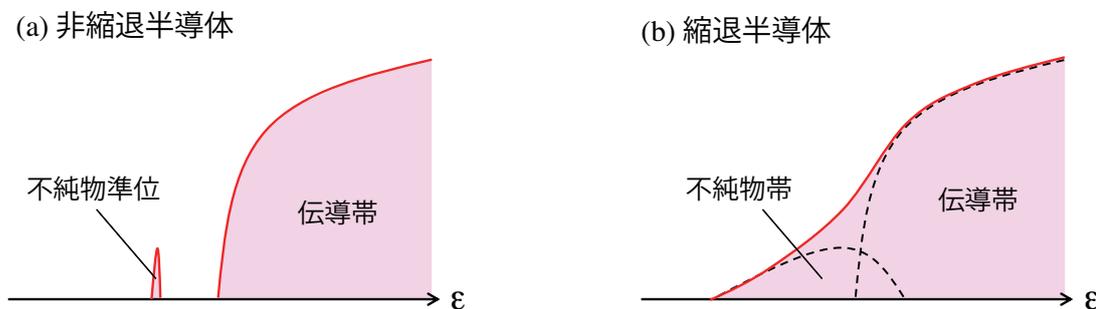


図 2 不純物半導体 (n 型) の状態密度の概念図 : (a) 非縮退半導体, (b) 縮退半導体

3.2 Hicks-Dresselhaus による低次元ナノ構造戦略

熱電半導体の熱電性能を向上させるための戦略の1つに、1993年に Hicks と Dresselhaus によって提案された「低次元ナノ構造戦略」がある²³⁾。この戦略の中核的なアイデアは、熱電物質を低次元ナノ構造化することで、

- (1) 状態密度を変調し、電気伝導率とゼーベック係数のいずれも増加
- (2) ナノ構造表面のラフネスによりフォノン散乱が増強され、熱伝導率が低下

を実現できれば、熱電変換効率を向上させ得るというものである。戦略(1)はパワーファクター $PF(= L_{11}S^2)$ の増加、戦略(2)は変換効率(無次元性能指数 $ZT = \frac{PF}{\lambda}T$) の増加に寄与する。

まず、戦略(1)について説明する。ここで簡単のため、等方的な物質を対象とすると、この系のスペクトル伝導率は(16)式より、

$$\sigma(\varepsilon, T) = \frac{e^2}{d} \tau_{\mathbf{k}}(\varepsilon, T) v^2(\varepsilon) \rho(\varepsilon) \tag{45}$$

である。いま、縮退半導体のように、フェルミエネルギー $\varepsilon = \varepsilon_F$ において有限の状態密度が存在するとすると、ゼーベック係数は式(20)の「モットの公式」より

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left\{ \left(\frac{\partial \ln \tau_{\mathbf{k}}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} + 2 \left(\frac{\partial \ln v(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} + \left(\frac{\partial \ln \rho(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right\} \tag{46}$$

と表される。ここで、 $\tau_{\mathbf{k}}(\varepsilon, T)$ や $v(\varepsilon)$ のエネルギー依存性を無視できるような状況では、

$$S \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \rho(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} \tag{47}$$

となる。この表式から分かるように、フェルミエネルギー $\varepsilon = \varepsilon_F$ において状態密度 $\rho(\varepsilon)$ のエネルギー依存性が強い場合にゼーベック係数 S の絶対値は大きくなることが分かる。この事実に基づき、Hicks と Dresselhaus は次のような推論を行った。図3に示すように、例えば、自由電子フェルミ気体の状態密度は、系の空間次元 ($d = 1, 2, 3$) によってエネルギー依存性が大きく異なる。例えば1

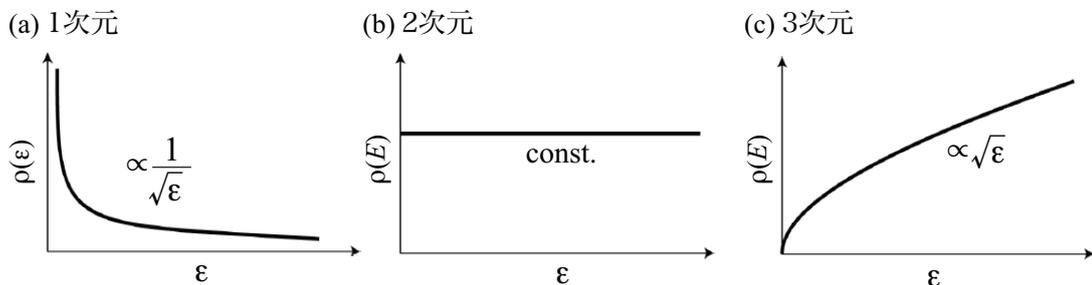


図3 半導体の伝導帯底 ($\varepsilon = 0$ がバンド端) 近傍での状態密度のエネルギー依存性 (a) 1次元系, (b) 2次元系, (c) 3次元系。

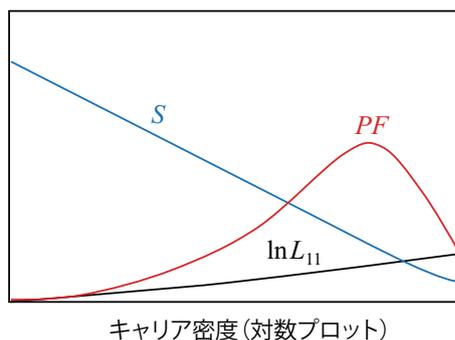


図4 半導体の L_{11} , S , PF のキャリア密度依存性

次元物質においては、図 3(a) のように、バンド端 ($\varepsilon = 0$) 近傍で状態密度が $\rho(\varepsilon) \propto 1/\sqrt{\varepsilon}$ のように急峻な変化を示すために、フェルミエネルギーをバンド端近傍に位置するようにキャリア数を調整することで大きなゼーベック係数が期待される。また、バンド端近傍では、状態密度そのものが大きくなるため、式 (45) から分かるように電気伝導率も大きくなる。こうして、3次元物質を1次元化することで、物質のパワーファクター $PF (= \sigma S^2)$ が増加することが予想される。

次に、**戦略 (2)** について述べる。材料を低次元ナノ構造に加工することで表面が現れる。加工の際に生じる表面のラフネスによってフォノンが散乱され、その結果として、試料の熱伝導率 λ が低減されることが予想される。このように、物質を低次元化することで PF が増加と λ の増加を同時に起こすことができれば、 ZT は増加して熱電変換効率率は向上する。Hicks と Dresselhaus は Bi_2Te_3 の場合に、2次元量子井戸に対して最大 $ZT = 6.9$ となり、1次元ナノワイヤーに対して最大 $ZT = 14$ となる可能性を示した²³⁾。

その後、Hicks と Dresselhaus の提案に基づいて様々な熱電材料を低次元化することで、それらの ZT の飛躍的向上に成功し、低次元ナノ物質の熱電応用の期待が高まった。しかしながら、 ZT の向上に**戦略 (1)** と**戦略 (2)** のいずれもが効果を発揮したのか、それともいずれか一方が機能化したのかは自明な問題ではなく、物質ごとに綿密に調査する必要がある。実際に調べてみたところ、多くの物質において**戦略 (2)** の効果しか得られておらず、**戦略 (1)** の「低次元化による PF の増加」には成功していないことが明らかとなった。一般に、 PF の値を決める L_{11} と S は互いにトレードオフの関係にあることが多く (図 4)、両者を同時に増加させるような電子状態設計は (ボルツマン方程式の範疇で考える限りは) 容易ではないと考えられている。

すなわち、**戦略 (1)** を実現させる電子状態を設計 (物質設計) し、低次元ナノ材料の PF の理論限界を明らかにすることが、熱電線形応答理論に与えられた1つの重要なミッションであり、基礎科学が産業に直接的に貢献する舞台と言えよう。さらに、熱電線形理論に基づいた解析は、「モットの公式」に基づく Hicks と Dresselhaus の推論を越えた熱電物性の予測や高性能な熱電物質の設計指針を与えることが可能となる。以下の章では、その一例として、不純物ドーピングした1次元半導体カーボンナノチューブの熱電応答について紹介する²⁴⁾。

4 半導体カーボンナノチューブの熱電効果

カーボンナノチューブ (CNT) は、炭素原子のみによって構成させる2次元ハニカム格子 (グラ

フェン)を円筒状に丸めた準1次元物質である。円筒の直径が数ナノメートルであることから「カーボンナノチューブ」と名付けられた。CNTの結晶構造は、グラフェンの丸め方によって一義的に定まる螺旋度(カイラリティ)によって指定され(図(b)-(d)を参照),その電子状態はカイラリティによって金属または半導体に分類される。そこで以下では、窒素を少量ドーピングした「非縮退半導体CNT」ならびに窒素を多量にドーピングした「縮退半導体CNT」の熱電応答について説明する²⁴⁾。

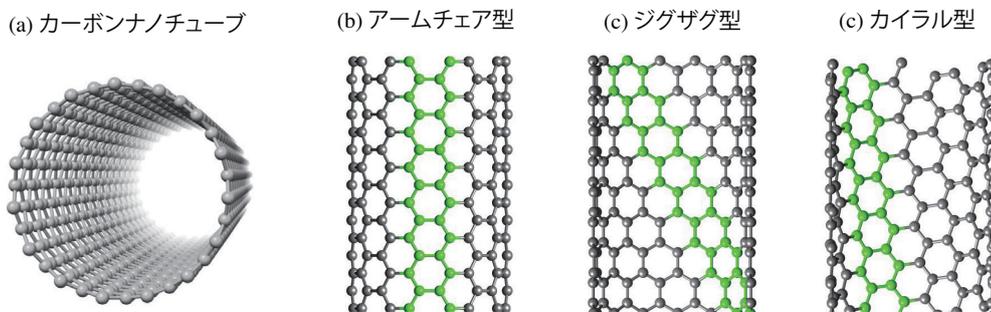


図5 (a) カーボンナノチューブ (CNT), (b) アームチェア型 CNT, (c) ジグザグ型 CNT, (d) カイラル型 CNT.

4.1 窒素ドーピングした半導体CNTの電子状態

CNTを構成する炭素(価電子数4)を窒素(価電子数5)に置換することで電子をドーピングすることができる。こうして、窒素ドーピングされたCNTはn型半導体となることが容易に想像される。それでは、窒素ドーピング量によって半導体CNTの電子状態はどのように変化するであろうか? どの程度の窒素をドーピングすることで、非縮退半導体から縮退半導体へと推移するであろうか? 以下では、これらの問いに答えよう。

窒素ドーピングした半導体CNTの有効ハミルトニアンは

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + V_0 \sum_{\langle j \rangle} a_j^\dagger a_j \tag{48}$$

によって与えられる。ここで、右辺第1項の $c_k^\dagger(c_k)$ は波数 k をもつ伝導帯の電子の生成(消滅)演算子であり、 ε_k は伝導帯のエネルギー分散関係である。伝導帯の底の電子状態に着目する限りでは、エネルギー分散関係 ε_k は有効質量近似のもとで

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{49}$$

と表される。ここで、 m^* は伝導帯の電子の有効質量であり、直径が $d = 0.78\text{nm}$ のジグザグ型半導体CNTの場合では $m^* = 0.093m_0$ (m_0 は真空中の電子の質量)によって与えられる^{*1}。一方、右辺第2項の $a_j^\dagger(a_j)$ は j 番目の窒素原子の軌道に電子を生成(消滅)させる演算子である。 $\sum_{\langle j \rangle}$ は、ランダムに配置された窒素サイトに関する和を表し、 V_0 は窒素原子のオンサイトエネルギーである。例えば、上述の $d = 0.78\text{nm}$ の半導体CNTの場合には $V_0 = -1.08\text{eV}$ の引力ポテンシャルであることが第一原理電子状態計算によって求められている²⁵⁾。

*1 このCNTのカイラル指数は(10, 0)である。

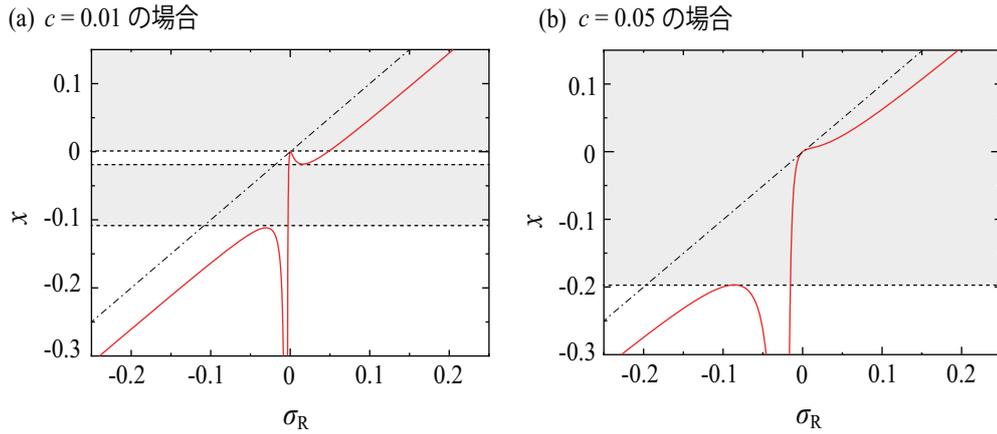


図6 直径 $d = 0.78\text{nm}$ の窒素ドーピング半導体 CNT に対する自己無撞着 t 行列近似でのセルフエネルギー ((a) $c = 0.01$ の場合, (b) $c = 0.05$ の場合). x は電子の無次元化されたエネルギー, $\sigma_R(x)$ はセルフエネルギーである²⁴⁾.

窒素ドーピングした半導体 CNT の電子状態を求めるために, セルフエネルギー $\Sigma^R(\varepsilon)$ を自己無撞着 t -行列近似:

$$\Sigma^R(\varepsilon) = \frac{cV_0}{1 - X(\varepsilon)} \tag{50}$$

を用いて計算する. ここで, c は窒素数密度 (単位砲あたりの窒素原子数), $X(\varepsilon)$ は

$$X(\varepsilon) = \frac{V_0}{N_{\text{unit}}} \sum_k \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_k - \Sigma^R(\varepsilon)} \tag{51}$$

によって与えられる (N_{unit} は単位砲の数). 式 (49) を式 (51) に代入し, k の和を積分に置き換えて計算を実行すると

$$X(\varepsilon) = -\frac{i}{2} \frac{v_0}{\sqrt{x - \sigma_R(x)}}, \quad \text{Im}\sqrt{x - \sigma_R(x)} > 0 \tag{52}$$

を得る. ここで, $x \equiv \varepsilon/t$, $v_0 \equiv V_0/t$ および $\sigma_R \equiv \Sigma^R/t$ は, CNT の特性エネルギー $t \equiv \hbar^2/(2m^*l_{\text{unit}}^2)$ でスケールした無次元化量である (なお, $l_{\text{unit}} = 0.426\text{nm}$ はジグザグ型 CNT の単位胞の長さである). 式 (52) を式 (50) に代入して整理すると, 無次元化された遅延セルフエネルギー σ_R を決定する方程式が

$$a_3\sigma_R^3(x) + a_2\sigma_R^2(x) + a_1\sigma_R(x) + a_0 = 0 \tag{53}$$

のように 3 次方程式によって得られる. ここで, $a_3 = 1$, $a_2 = -(x + 2cv_0 + v_0^2/4)$, $a_1 = cv_0(2x + cv_0)$, $a_0 = -x(cv_0)^2$ である. この 3 次方程式は, ある与えられた x に対して 3 つの解, すなわち「異なる 3 つの実数解」あるいは「1 つの実数解と 2 つの複素数解」をもつ. 式 (53) の実数解を $c = 0.01$ (窒素濃度 1%) と $c = 0.05$ (窒素濃度 5%) の場合について図 6 にプロットする. 図 6

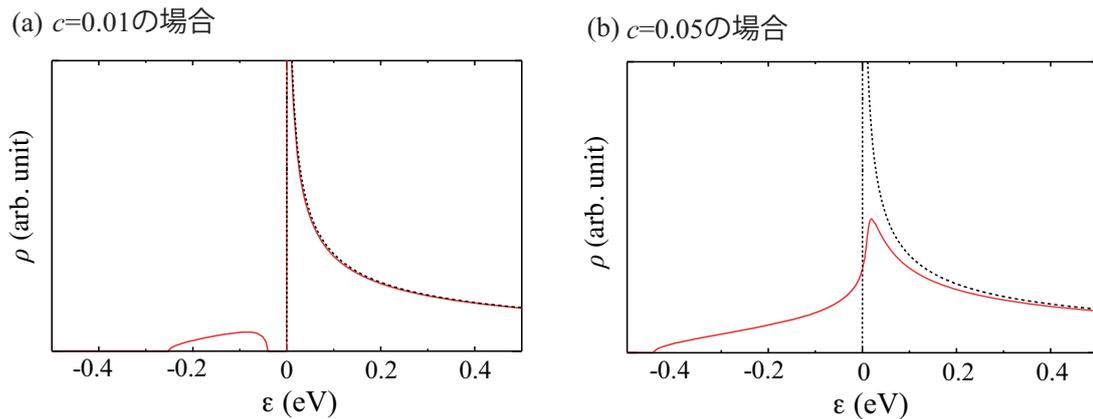


図 7 直径 $d = 0.78\text{nm}$ の窒素ドープ半導体 CNT の状態密度 ((a) $c = 0.01$ の場合, (b) $c = 0.05$ の場合). 点線は不純物を含まない CNT の状態密度を表す²⁴⁾.

において, グレーで色付けしたエネルギー領域は「1つの実数解」をもつ領域, 白い領域は「異なる3つの実数解」をもつ領域である. この図が意味するところを理解するためには, 状態密度 (DOS) が

$$\rho(x) = -\frac{1}{\pi V_0} \text{Im}X(x) = \frac{1}{2\pi t} \text{Re} \frac{1}{\sqrt{x - \sigma_R(x)}}, \quad \text{Im}\sqrt{x - \sigma_R(x)} > 0 \quad (54)$$

によって与えられることに注目する. この表式から, DOS が有限の値をもつためには, $\sigma_R(x)$ が複素数でなければならないことがわかる. すなわち, 図 6 のグレーで色付けしたエネルギー領域にのみ有限の DOS が存在する. このことを明示するために, 図 7 に $c = 0.01$ と $c = 0.05$ の場合の DOS を図示した. この図からわかるように, $c = 0.01$ の場合には, 伝導バンド ($\epsilon > 0$) の下に不純物バンドが孤立して存在しており, この状態は「非縮退半導体」である. 一方, $c = 0.05$ の場合には不純物バンドの幅が広がり, 不純物バンドが伝導バンドと重なり合った「縮退半導体」となっている.

なお, 図 7 の点線は, 不純物を含まない完全結晶 CNT の DOS であるが, この場合には, CNT が 1次元物質であることに由来して伝導バンドの底 ($\epsilon = 0$) において DOS が発散していることがわかる (ファン・ホープ特異性). 不純物が混入されると DOS の発散は無くなるが, $c = 0.01$ の場合にはバンド端でファン・ホープ特異性に由来する鋭いピークが残っている. 一方, $c = 0.05$ の場合には不純物状態と伝導電子状態が混ざることによってバンド端での DOS のピークは随分と鈍っている (電子状態が強く乱れている) 様子が見受けられる.

以下の節では, $c = 0.01$ の非縮退半導体 CNT の場合 (4.2 節) と $c = 0.05$ の縮退半導体 CNT の場合 (4.3 節) について, それらの熱電応答を説明する.

4.2 非縮退半導体 CNT の熱電応答

4.1 節で得られた自己無撞着 t -行列近似によって求めた遅延セルフエネルギーを式 (38) 式に代入することで遅延グリーン関数 $G^R(k, \epsilon)$ が求まる. さらに, $G^R(k, \epsilon)$ を式 (37) に代入することでスペクトル伝導率 $\sigma(\epsilon)$ がまとまり, それを SB 関係式に代入することで, 窒素ドープした CNT の電気伝導率 L_{11} と $L_{12}^{(e)}$ を計算することができる. L_{11} と $L_{12}^{(e)}$ が求まりさえすれば, 式 (3) からゼーベック係数 S を求めることができ, 式 (4) からパワーファクター PF を求めることができる. 図 8

に、窒素濃度 $c = 0.01$ を含む直径 $d = 0.78\text{nm}$ のジグザグ型半導体 CNT の L_{11} と $L_{12}^{(e)}$ ならびに S と PF の室温 (300K) での化学ポテンシャル μ 依存性を示す *2. 図中の実線は Kubo-Luttinger の線形応答理論で計算した結果, 点線はボルツマン方程式による結果である (ボルツマン方程式による計算方法の詳細は文献 [19] を参照) .

図 8(a) に $c = 0.01$ の場合の L_{11} の化学ポテンシャル μ 依存性を示す. この図が示すように, L_{11} は μ の増加に伴い単調に増加する. 実線 (線形応答理論) と点線 (ボルツマン方程式) を比較してみると, $\mu \sim -0.25\text{eV}$ で実線が点線よりも大きい値を示していることが分かる. これは線形応答理論では不純物バンド伝導による L_{11} への寄与を正確に取り入れられている一方で, ボルツマン方程式ではその寄与を考慮できていないことに由来する (不純物バンドの位置は図 7(a) を参照).

次に, 図 8(b) に $c = 0.01$ の場合の $L_{12}^{(e)}$ の μ 依存性を示す. $L_{12}^{(e)}$ は L_{11} と異なり, その絶対値が $\mu = 0$ 近傍 (伝導バンド端近傍) でピークをもつ ($L_{12}^{(e)}$ が負値であるのは, この図の μ の領域でのキャリアが電子であることに起因する). 実線と点線の差は $\mu \sim -0.25\text{eV}$ で生じているが, これは (L_{11} の時と同様に) ボルツマン方程式では不純物バンド伝導の寄与を取り扱えないことに由来し, ボルツマン方程式による $|L_{12}^{(e)}|$ の値 (点線) が線形応答理論の結果 (実線) より小さくなる.

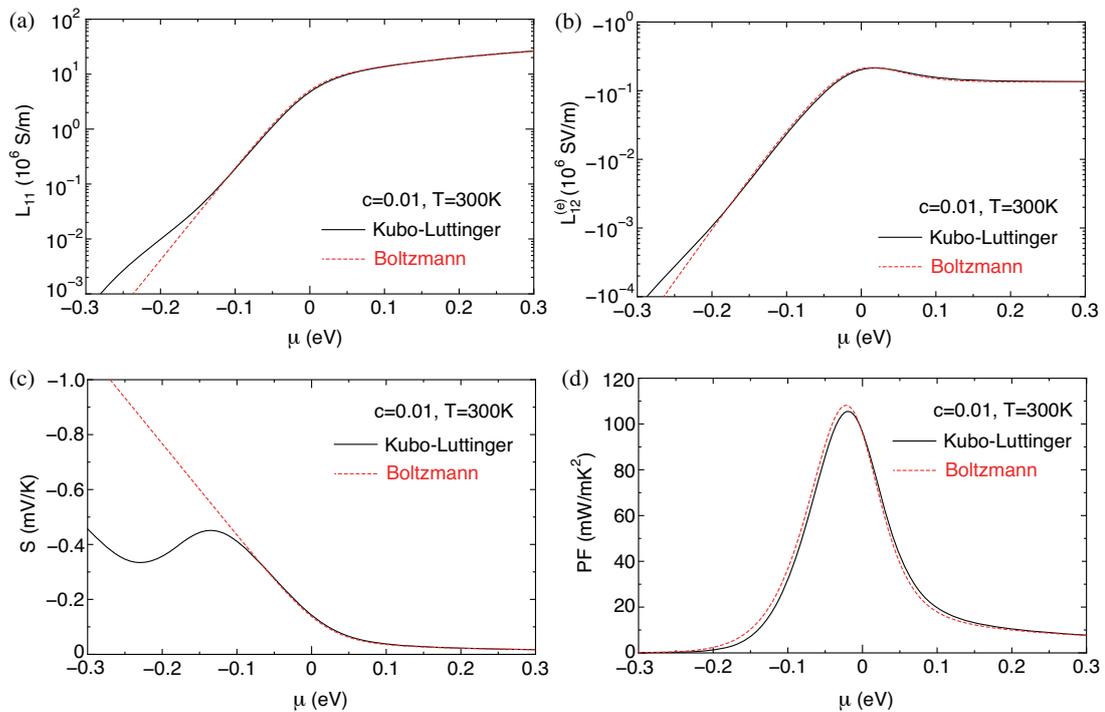


図 8 $c = 0.01$ の窒素ドーピング半導体 CNT の輸送係数と熱電応答. (a) L_{11} , (b) $L_{12}^{(e)}$, (c) S , (d) PF

*2 実験では, 多量の CNT からなる CNT 薄膜を電解効果トランジスタ (FET) のチャネルとして用いて, ゲート電圧を印加することで CNT の化学ポテンシャルを制御することができる. 最近では, FET の固体ゲート絶縁膜の代わりにイオン液体を利用することで, 広範囲にわたって CNT の化学ポテンシャルを制御することが可能である [26, 27]. そのような広範な化学ポテンシャル変化に対する半導体 CNT の熱電応答の理論計算については文献 [19] を参照.

図 8(c) に $c = 0.01$ の場合の S の μ 依存性を示す。まずはボルツマン方程式の結果 (点線) に注目すると、 μ が小さくなるにつれて $|S|$ は単調に増加することが分かる (特に $\mu < 0$ の領域では、その増加率は大きい)。一方、線形応答理論の結果 (実線) は、 $\mu \sim -0.25\text{eV}$ で凹になっている。これは、不純物バンド伝導による効果である。図 8(a) の L_{11} と図 8(b) の L_{12} に関しては、線形応答理論とボルツマン方程式によって計算された結果の差は (不純物バンド伝導の領域で顕在化されるものの) 小さかったが、ゼーベック係数ではその差はより顕著である。

最後に、図 8(d) に $c = 0.01$ の場合の PF の μ 依存性を示す。 PF が $\mu \sim 0$ (完全結晶 CNT のバンド端付近) で最大値を示しており、その値が $PF \sim 100\text{mW/mK}^2$ と (他の有機熱電材料と比べて) 非常に大きく、CNT が高出力な熱電材料であることが分かる。これは、バンド端の電子状態を制御することで熱電性能を向上させる技術 (バンドエッジ・エンジニアリング) の一例である。また、実線と点線を比較すると、両者はよく一致している。すなわち、 $c = 0.01$ の非縮退半導体 CNT の場合には、 PF の最大値を見つけることを目的とする限りでは、ボルツマン方程式は良い近似になっていると言える。このことは、次節 (4.3 節) の縮退半導体 ($c = 0.05$) の場合では一変する。

4.3 縮退半導体 CNT の熱電応答

図 9(a) に $c = 0.05$ の場合の L_{11} の μ 依存性を示す。この図から分かるように、 L_{11} は ($c = 0.01$ のときと同様に) μ の増加に伴い単調に増加している。実線 (線形応答理論) と点線 (ボルツマン方程式) を比較してみると、($c = 0.01$ のときと同様に) $\mu \sim -0.25\text{eV}$ で実線が点線よりも大きい値を示しているが、これは不純物バンド伝導による影響である。 $c = 0.01$ の場合との違いは、実線と点線の

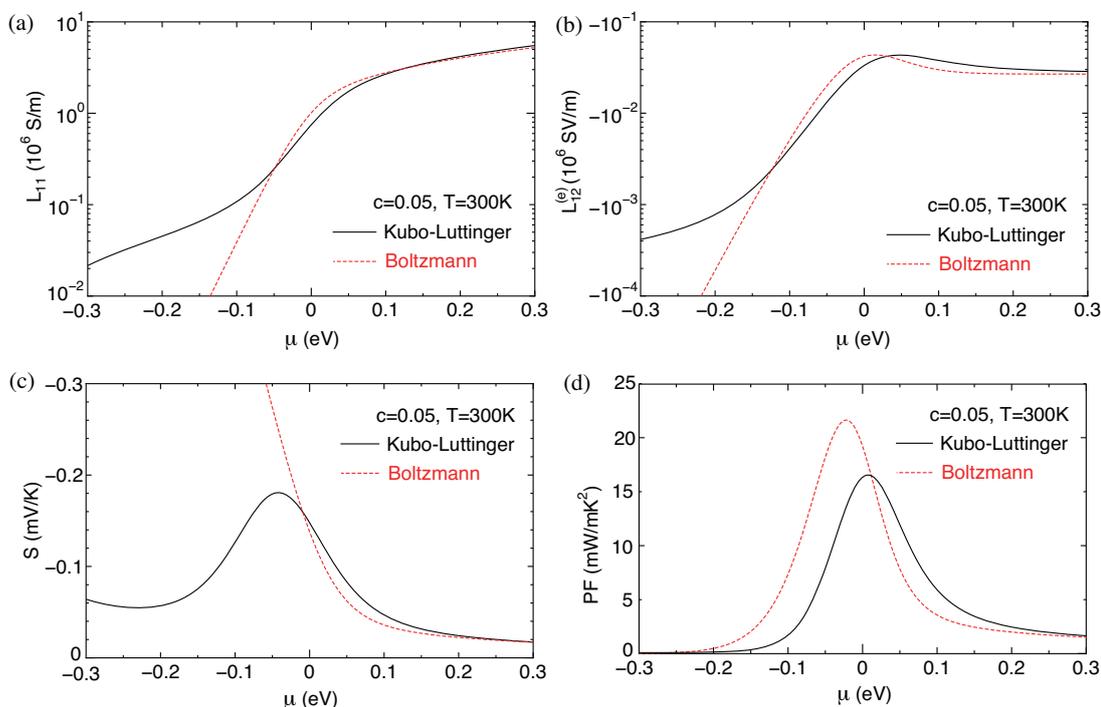


図 9 $c = 0.05$ の窒素ドーピング半導体 CNT の輸送係数と熱電応答. (a) L_{11} , (b) $L_{12}^{(e)}$, (c) S , (d) PF

差が $\mu = 0$ 近傍でも顕著な点である. この違いは, 不純物バンドと価電子バンドが $\mu = 0$ 近傍で混ざり, $\mu = 0$ 近傍での電子状態が強く乱れたためである (図 7(b)). そのため, 強く乱れた系を取り扱うことができないボルツマン方程式の結果は線形応答理論の結果から逸脱する.

次に, 図 9(b) に $c = 0.05$ の場合の $L_{12}^{(e)}$ の μ 依存性を示す. この $L_{12}^{(e)}$ の全体的な外形は $c = 0.01$ の場合と似通っているものの, やはり実線と点線の差は $\mu \sim -0.25\text{eV}$ で生じている. $c = 0.01$ の場合との違いは, 実線と点線の差が $\mu = 0$ 近傍でも顕著な点である. この違いは, 不純物バンドと価電子バンドが $\mu = 0$ 近傍で混ざることによって電子状態が強く乱されていることに由来する.

以上の L_{11} と L_{12} の結果から, ゼーベック係数も $\mu \sim 0$ で実線 (線形応答理論) と点線 (ボルツマン方程式) に差が生じることが予想できるであろう. 実際, 図 9(c) から明らかのように, ボルツマン方程式から求めたゼーベック係数 (点線) は $\mu = 0$ 近傍で線形応答理論の結果から逸脱する.

さらに, 両者 (線形応答理論とボルツマン方程式) の差はパワーファクター PF の最適化を行う際に決定的となる. 図 8(d) に $c = 0.05$ の場合の PF の μ 依存性を示す. この図から分かるように, 点線のピーク値 (PF_{max}) とそれを与える化学ポテンシャルの値 (μ_{opt}) が実線のそれらと全く一致していない. ボルツマン方程式から得られる PF_{max} は, 線形応答理論から得られる値より 20% 以上も過大評価している上に, PF の最大値を与える最適な化学ポテンシャルの値 μ_{opt} も大幅に外れている. この例から分かるように, CNT に限らず縮退半導体に対してはボルツマン方程式による熱電物質の性能評価は定量的に信頼性が低いことが分かる. これは熱電物質設計を行うにあたって非常に教訓的な結果である.

4.2 節と 4.3 節の結果を比較すると分かるように, PF_{max} は窒素濃度 c に依存する. 最近, 様々な c に対する PF_{max} の値が松原らによって理論的に示され, PF_{max} を最大化するような最適な窒素濃度 c_{opt} が明らかとなった²⁸⁾.

4.4 半導体 CNT のゼーベック係数の温度依存性

最後に, $c = 0.01$ と $c = 0.05$ の窒素ドープ半導体 CNT のゼーベック係数の温度依存性を図 10 に示す²⁴⁾. $c = 0.01$ と $c = 0.05$ のいずれの場合においても, $T = 0\text{K}$ においてフェルミエネルギーは不純物バンドの中にあり, 低温での電気伝導は「不純物バンド伝導」である. それにも関わら

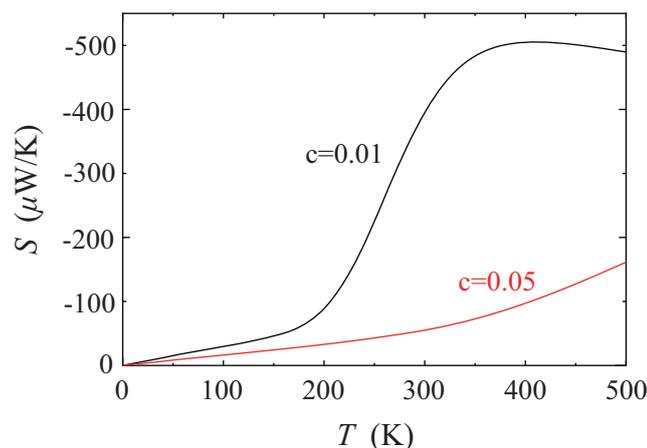


図 10 $c = 0.01$ と $c = 0.05$ の窒素ドープ半導体 CNT のゼーベック係数の温度依存性²⁴⁾.

ず、図 10 に示されるように、 $T \lesssim 200\text{K}$ での低温におけるゼーベック係数は $S \propto T$ (モットの公式) に従っていることが分かる。これは Beyond Boltzmann 領域においても「モットの公式」が成立していることを意味する。

温度が上昇し $T \gtrsim 200\text{K}$ となると伝導電子が熱励起され始め、 L_{11} と L_{12} のいずれも急上昇を始める。いまの場合、 L_{11} より L_{12} の方が上昇率が大きいために、図 10 から分かるように、 $T \sim 200\text{K}$ でゼーベック係数が $S \propto T$ (モットの公式) から逸脱して上昇する。すなわち、 $c = 0.01$ と $c = 0.05$ いずれの場合においても、室温で「モットの公式」が成り立っていないことが分かる。なお、 $T \gtrsim 200\text{K}$ での S の上昇率は、 $c = 0.05$ の乱れが大きい場合より $c = 0.01$ の乱れが小さい場合の方が大きい。

5 可変領域ホッピング伝導による熱電応答

結晶中に無数の不純物や欠陥が乱雑に存在すると、電子はそれらに散乱される。それでは、金属状態にある結晶中の不純物や欠陥の量を増やしていくと一体何が起こるであろうか？電子を古典的な粒子と考えている範囲では、電子が不純物や欠陥に散乱される頻度が増すことで電気抵抗が増すであろうが、電子が全く動けなくなることはない。すなわち、金属が絶縁体になる（金属-絶縁体転移が起こる）ことはない。一方、量子力学では電子は波動性を有するため、不純物に散乱された電子波（波動関数）同士が互いに干渉し合う。不純物による不規則ポテンシャルが電子の運動エネルギーより小さい場合には波動関数は空間全域に広がっており、系は金属的であると考えられる。一方、不規則ポテンシャルが強くなると「散乱波同士の干渉効果が強くなるために電子波の振幅が局在（図 11 のような定在波を形成）し、電子は物質中を自由に伝導できなくなり、系は絶縁化する」ことが、アメリカの物理学者 P.W. アンダーソンによって理論的に予言された（1958 年）。この「乱れによる波動関数の局在効果」のことを、発見者の名に因んでアンダーソン局在という。また、アンダーソン局在によって絶縁化した物質をアンダーソン絶縁体といい、バンド絶縁体（バンド理論によって説明される絶縁体）と区別される。アンダーソン絶縁体は、バンド絶縁体と異なり状態密度が有限であるにも関わらず、波動関数の干渉効果によって電子が局在し、系が絶縁化する。

アンダーソン絶縁体中の電子は、絶対零度においては局在しているものの、有限温度においては熱

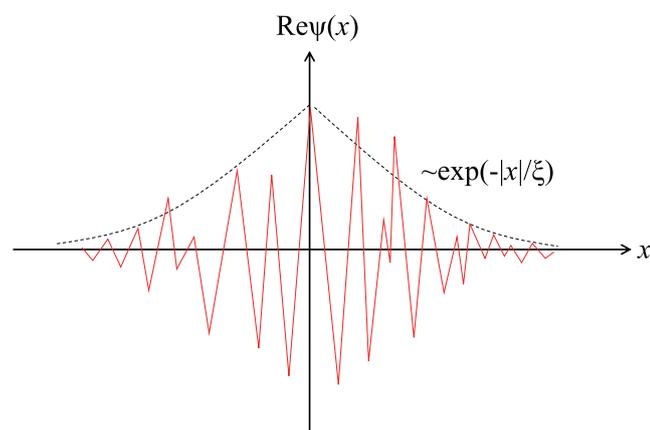


図 11 局在した波動関数 $\Psi(x)$ (の実部) の模式図

振動する原子との非弾性衝突によって異なるエネルギーをもつ他の局在状態間をぴょんぴょんと飛び移る（ホッピングする）ことができる。このとき、局在状態は空間的にランダムに配置されているため、電子は様々な距離にホッピングすることになる。このようなホッピング機構による電気伝導のことを**可変領域ポッピング伝導（バリアブル・レンジ・ポッピング伝導）**といい、アンダーソン絶縁体の特徴の1つである。

5.1 移動度端（局在状態と非局在状態を分けるエネルギー）

1958年に発表されたアンダーソンの画期的な研究の物理的本質を見事に抽出したのが、イギリスの物理学者 N.F. モットであった。その内容の概略を以下に述べる。

ここでは例として、図 2(b) のような状態密度をもつ縮退半導体について考えよう。図 2(b) から容易に想像できるように、縮退半導体において不純物散乱の影響はバンド端近傍で顕在化するため、フェルミエネルギーがバンド端近傍にある場合には電子はアンダーソン局在を起こし、系は絶縁化すると考えられる。一方、フェルミエネルギーがエネルギーバンド内の深い位置（バンド端から離れた位置）にある場合には、不純物散乱の影響は小さくなり、電子の波動関数は物質中の全領域に広がり、系は金属的であると考えられる。

ここで1つの素朴な問いが生じる。フェルミエネルギー ϵ_F をバンド端 ϵ_c からバンド内へと変化させると、系の電子状態は局在状態から非局在状態にどのように移り変わっていくのだろうか？モットは、この問いに対して次のような解答を与えた。局在状態と非局在状態を区別する臨界的なエネルギー ϵ_c （**移動度端**）が存在することを予言した（図 12）。すなわち、 $\epsilon_F = \epsilon_c$ を境に**金属-絶縁体転移**を起こす。

アンダーソンやモットらの功績により、1970 年後半には「局在」の概念は広く受け入れられていたが、乱雑さを理論的に取り扱うことの難しさのために、局在に関する微視的（ミクロスコピック）な立場からの解明には至らずにいた。ところがその2年後の1979年、アンダーソンを含む4人の物理学者（Abrahams, Anderson, Licciardello, Ramakrishnan の4人、通称「4人組」とよばれる）が、この問題の突破口を開いた。4人組のスケーリング理論によると、通常の3次元物質では（モットの提言通り）移動度端が存在するのに対して、1,2次元系では移動度端は存在せず常に絶縁化することが明らかとなった。スケーリング理論についての詳細な説明は、本講義ノートの範疇を超えるので、参考文献 [29-31] に譲る。

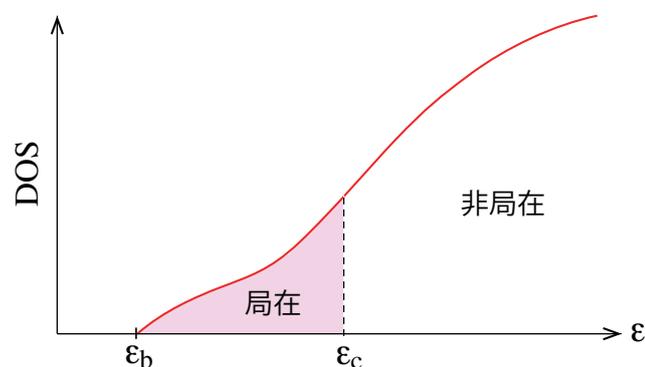


図 12 移動度端 ϵ_c とバンド端 ϵ_b

5.2 局在領域での熱電応答

この節では、 d 次元の n 型半導体を対象とし、ファルミエネルギー ϵ_F が局在状態（移動度端 ϵ_c とバンド端 ϵ_b の間）に位置し、さらに $\epsilon_F - \epsilon_b \gg k_B T$, $\epsilon_c - \epsilon_F \gg k_B T$ を満たす低温について考えることにしよう。このときの系はモットのバリアブル・レンジ・ホッピング (VRH) 伝導が示すが、VRH 伝導でのスペクトル伝導率は温度 T に依存し

$$\sigma_M(\epsilon, T) = \sigma_0 \exp \left[-\frac{d+1}{d} \left(\frac{T_d(\epsilon)}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}} \right] \quad (55)$$

によって与えられる (σ_M の添字 M は「Mott」の頭文字を表す)。ここで、特性温度 T_d は

$$T_d = \frac{d}{k_B N_d \xi^d(\epsilon)} \quad (56)$$

によって与えられ、 N_d は (単位体積あたりの) 状態密度である。また、 $\xi(\epsilon)$ は局在長であり、スケーリング理論によると

$$\xi(\epsilon) = \xi_0 \left(\frac{\epsilon_c - \epsilon}{\epsilon_c} \right)^{-\nu} \quad (57)$$

によって与えられ、 ν はスケーリング次元と呼ばれる (詳細は、例えば文献 [31] を参照)。こうして、VRH 伝導でのスペクトル伝導率のエネルギー依存性を強調して表現すると

$$\sigma_M(\epsilon, T) = \sigma_0 \exp \left\{ -A(T) \left(\frac{\epsilon_c - \epsilon}{\epsilon_c} \right)^r \right\} \quad (58)$$

となる。ここで、エネルギー ϵ と無関係な部分を $A(T) \equiv \frac{d+1}{d} \left(\frac{d}{k_B T N_d \xi_0^d} \right)^{\frac{1}{d+1}}$, $r \equiv \frac{d}{d+1} \nu$ と置いた。この表式はあまり見慣れないかもしれないが、VRH 伝導の熱電応答を理解するための重要な出発点である。

VRH 伝導は「強く乱れた系」であるから、この系の熱電応答をボルツマン理論で取り扱うことはできないが、2.3.2 節で述べたように、熱電線形応答理論 (Kubo-Luttinger の線形応答理論) の結論である SB 関係式は「強く乱れた系」にも適用可能である。以下では、SB 関係式に基づいて、VRH 伝導による熱電応答について説明する³²⁾。

いま簡単のため、 n 型の不純物半導体において化学ポテンシャル μ が局在領域に属し ($\epsilon_b < \mu < \epsilon_c$)、 μ がバンド端 ϵ_b や移動度端 ϵ_c から十分に離れてる状況 ($\mu - \epsilon_b \gg k_B T$ かつ $\epsilon_c - \mu \gg k_B T$) を考えよう。このとき、式 (17) と式 (18) に式 (58) を代入することで、

$$L_{11}(T) = \sigma_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \exp \left\{ -A(T) \left(\frac{\epsilon_c - \epsilon}{\epsilon_c} \right)^r \right\}, \quad (59)$$

$$L_{12}(T) = \frac{\sigma_0}{e} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) (\epsilon - \mu) \exp \left\{ -A(T) \left(\frac{\epsilon_c - \epsilon}{\epsilon_c} \right)^r \right\} \quad (60)$$

となる (ここで、 $\mu - \epsilon_b \gg k_B T$ かつ $\epsilon_c - \mu \gg k_B T$ であるから、式 (59) と式 (60) の積分の上限と下限はそれぞれ $\pm\infty$ とした)。また、十分低温であれば、式 (59) と式 (60) の被積分関数は、 $\epsilon = \mu$

近傍のみが積分に寄与するので、被積分関数を

$$\begin{aligned} & \exp \left\{ -A(T) \left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon}{\varepsilon_c} \right)^r \right\} \\ & \approx \exp \left\{ -A(T) \left(\frac{\varepsilon_c - \mu}{\varepsilon_c} \right)^r \right\} + \frac{rA(T)}{2\varepsilon_c} \left(\frac{\varepsilon_c - \mu}{\varepsilon_c} \right)^{r-1} \exp \left\{ -A(T) \left(\frac{\varepsilon_c - \mu}{\varepsilon_c} \right)^r \right\} (\varepsilon - \mu) \end{aligned}$$

のように $\varepsilon = \mu$ のまわりで展開して、

$$L_{11}(T) \approx \sigma_0 \exp \left\{ -A(T) \left(\frac{\varepsilon_c - \mu}{\varepsilon_c} \right)^r \right\} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} L_{12}(T) & \approx \frac{\sigma_0 r A(T)}{e 2\varepsilon_c} \left(\frac{\varepsilon_c - \mu}{\varepsilon_c} \right)^{r-1} \exp \left\{ -A(T) \left(\frac{\varepsilon_c - \mu}{\varepsilon_c} \right)^r \right\} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 \\ & = \sigma_0 \exp \left\{ -A(T) \left(\frac{\varepsilon_c - \mu}{\varepsilon_c} \right)^r \right\} \times \frac{r\pi^2}{6e\varepsilon_c} \left(\frac{\varepsilon_c - \mu}{\varepsilon_c} \right)^{r-1} A(T) (k_B T)^2 \end{aligned} \quad (62)$$

となる。なお、式 (62) において

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \quad (63)$$

を用いた。

こうして、VRH 伝導領域での低温のゼーベック係数 $S = \frac{1}{T} \frac{L_{12}}{L_{11}}$ は

$$S(T) = \frac{r\pi^2 k_B^2}{6e\varepsilon_c} \left(\frac{\varepsilon_c - \mu}{\varepsilon_c} \right)^{r-1} A(T) T \quad (64)$$

となる。ここで、 $A(T) \propto T^{-\frac{1}{d+1}}$ であるから、ゼーベック係数の低温での温度依存性は

$$\boxed{S(T) \propto T^{\frac{d}{d+1}}} \quad (65)$$

である³²⁾。この温度依存性は、通常の金属的な $S(T) \propto T$ や半導体的な $S(T) \propto T^{-1}$ と全く異なる（これらは系の空間次元に依らない）。また、式 (65) からわかるように、低温で VRH 伝導を示す系のゼーベック係数の温度依存性 (T の冪) は、系の空間次元 d のみに依存し、スケーリング次元 r (すなわち ν) に依らない。

式 (65) の結果は、Mott と Davis による有名なテキスト³³⁾ の結論 ($S(T) \propto T^{\frac{1}{2}}$ for 3次元) やそれを d 次元系に拡張した Burns と Chaikin³⁴⁾ による結論 ($S(T) \propto T^{(d-1)/(d+1)}$) と異なる。その理由としては、Mott と Davis の理論では「局在長のエネルギー依存性」が考慮されていないなど、上述の状況とは異なる状況が仮定されているためである。実際、低温で VRH を示すチオスピネル CuCrTiS_4 のゼーベック係数は Mott-Davis 理論 ($S(T) \propto T^{\frac{1}{2}}$) に従わず、式 (65) の $S(T) \propto T^{\frac{3}{4}}$ に従う³²⁾。

6 まとめ

この講義ノートでは、熱電応答理論の最近の発展とその応用について解説した。最初に、ボルツマン方程式の適用範囲外 (Beyond Boltzmann) にある系 (例えば、強く乱れた系) の熱電応答を理論的に取り扱うことのできる熱電線形応答理論 (Kubo-Luttinger の線形応答理論) について説明し、「ゾンマーフェルト・ベージェ (SB) の関係式」が、ボルツマン方程式の成立しない「強く乱れた系」においてさえも成り立つことを示した。さらに「強く乱れた系」の例として、不純物ドーピングした半導体カーボンナノチューブの熱電効果を取り扱い、ボルツマン方程式による解析結果と線形応答理論による解析結果を比較することで、線形応答理論の有用性を明示した。その他の強く乱れた系の熱電効果の典型例として、モットのバリアブル・レンジ・ホッピング伝導に対する SB 関係式に基づいて説明した。ページ制限のため、本講義ノートではこれら2つの例の提示しかできなかったが、それでも十分に線形応答理論の有用性を感じることができたであろう。Kubo-Luttinger の線形応答理論の応用は始まったばかりである。熱電応答に関する実践的な微視的理論が整備された今日、この分野の今後の飛躍的な発展が楽しみでならない。

謝辞

この講義ノートは、「第66回 物性若手夏の学校」の講義ノートをもとに加筆・修正したものである。本講義ノートの内容の多くは、福山秀敏 (東京理科大学) と小形正男 (東京大学大学院) の両先生との共同研究を通して学んだことに基づいている。また、本講義ノートを執筆するにあたって、東京理科大学の笹岡健二さん、松原愛帆さん、掘井耀さん、細川透さん、ならびに「物性若手夏の学校」の世話人であった東京大学大学院の遠藤純矢さんには多くのご助力を頂いた。この場を借りて謝意を述べたい。

付録 A ボルツマン方程式の導出

この付録では、非平衡の分布関数 $f(x, k, t)$ の時間発展を記述する方程式 (ボルツマン方程式) を導く^{*3}。外力 F (例えば電場 $F = qE$) のもとで、電子の位置 x と運動量 $p = \hbar k$ は

$$\frac{dx}{dt} = v_x \quad (66)$$

$$\frac{d(\hbar k)}{dt} = F \quad (67)$$

に従って時間変化する。これら2式より、時間が Δt だけ経過したのちには、 x と k はそれぞれ

$$x \rightarrow x + \frac{dx}{dt} \Delta t = x + v_x \Delta t \quad (68)$$

$$k \rightarrow k + \frac{dk}{dt} \Delta t = k + \frac{F}{\hbar} \Delta t \quad (69)$$

^{*3} ここで注意すべきことは、ボルツマン方程式は半古典近似であり、ある時刻 t における電子の位置 x と波数 k (運動量 $p = \hbar k$) を同時に指定しており、不確定性原理を考慮に入れていない。

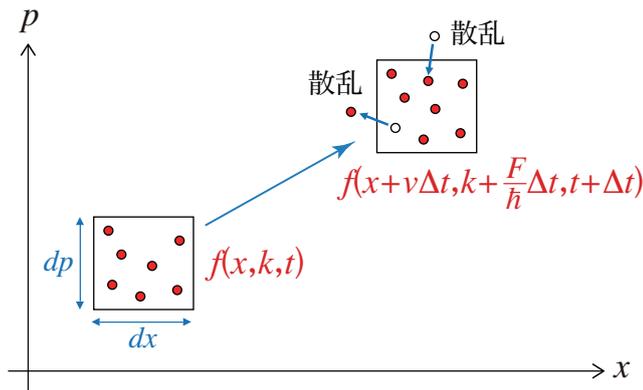


図 13 位相空間中での分布関数の時間変化の様子

だけ変化する。もし、不純物散乱などがなければ、時刻 t で $f(x, k, t)$ であった位相空間上の分布は、形を変えずに $f(x + v_k \Delta t, k + \frac{F}{\hbar} \Delta t, t + \Delta t)$ に移動する。もし、 Δt の間に電子が散乱されれば分布は乱されるはずである。すなわち、その場合には

$$f(x + v_x \Delta t, k + \frac{F}{\hbar} \Delta t, t + \Delta t) = f(x, k, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \Delta t \tag{70}$$

を満たすはずである（図 13 を参照）。この式の右辺の $f(x, k, t)$ を左辺に移行して、 Δt で割ると

$$\frac{f(x + v_x \Delta t, k + \frac{F}{\hbar} \Delta t, t) - f(x, k, t)}{\Delta t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \tag{71}$$

となるので、 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限をとることで

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{F}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial k} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}} \tag{72}$$

のように、ボルツマン方程式が導かれる。三次元の場合も同様の計算を行うことで

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}} \tag{73}$$

を得る。ここで、 $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ ならびに $\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial k_x}, \frac{\partial}{\partial k_y}, \frac{\partial}{\partial k_z} \right)$ である。

付録 B 熱電物質を性能指数

B.1 最大出力と出力因子（パワーファクター PF ）

熱電効果によって生じた熱起電力 $V_{\text{th}} = S \Delta T$ から外部負荷 R に取り出すことのできる最大出力 P_{max} を求めてみよう。図 14 に示すように、ゼーベック係数 S と内部抵抗 r の試料を外部負荷 R

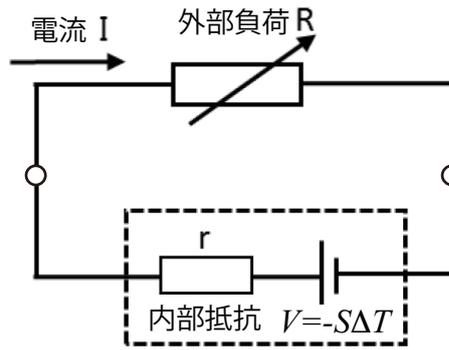


図 14 外部負荷と直列につながれた熱電物質

と直列につないだ閉回路を考える。この閉回路を流れる電流 I はオームの法則より

$$I = \frac{V_{th}}{R+r} = \frac{-S\Delta T}{R+r} \tag{74}$$

である。このとき、外部負荷で消費される電力 P は

$$P = RI^2 = R \left(\frac{S\Delta T}{R+r} \right)^2 = \frac{S^2(\Delta T)^2}{\left(\sqrt{R} - \frac{r}{\sqrt{R}} \right)^2 + 4r} \tag{75}$$

である。したがって、 P が最大となる R は、 $\sqrt{R} - \frac{r}{\sqrt{R}} = 0$ のとき、すなわち、 $R = r$ のときである。このときの P の値 P_{max} は

$$P_{max} = \frac{S^2}{4r} (\Delta T)^2 = \sigma S^2 \times \frac{A}{L} \left(\frac{\Delta T}{2} \right)^2 \tag{76}$$

である。ここで、 A と L は試料の断面積と長さ、 $\sigma = \frac{1}{r} \frac{L}{A}$ は試料の電気伝導率である。

(76) 式からわかるように、試料の最大出力 P_{max} のうち、試料の寸法 (A と L) や温度差 ΔT と無関係な物性値：

$$\boxed{PF \equiv \sigma S^2} \tag{77}$$

は**出力因子 (パワーファクター)** とよばれ、熱電物質の性能をあらわす指数 (性能指数) の 1 つである。

B.2 最大変換効率と無次元性能指数 ZT

温度 T_h の高熱源と温度 $T_c (< T_h)$ の低熱源との間に挟まれた長さ L の試料からなる熱機関を考えよう。高熱源と試料の接触位置を $x = 0$ 、試料と低熱源の接触位置を $x = L$ とし、試料の熱伝導率は λ であり、試料には一様な温度勾配が形成されているものとする。試料の電気伝導率は σ であり、高熱源側から低熱源側に向かって電流密度 j の電流が流れているものとする。

このとき、高熱源から試料に流れ込む熱流（単位時間あたりの熱量）は

$$j_{\text{th}}(0) = -\frac{1}{2} \frac{L}{\sigma} j^2 + ST_{\text{h}} j + \lambda \frac{T_{\text{h}} - T_{\text{c}}}{L} \quad (78)$$

によって与えられる。右辺第1項は試料内部で発生したジュール熱（のうち半分）による熱流^{*4}、第2項は接触部でのペルチェ効果による熱流、第3項は温度勾配による熱流である。

同様に、試料から低熱源に流れ出す熱流（単位時間あたりの熱量）は

$$j_{\text{th}}(L) = \frac{1}{2} \frac{L}{\sigma} j^2 + ST_{\text{c}} j + \lambda \frac{T_{\text{h}} - T_{\text{c}}}{L} \quad (79)$$

によって与えられる。ここで、式(79)の右辺第2項に現れるゼーベック係数 S と式(78)の右辺第2項の S は同一の値であると仮定した（いま考えている温度差では、この試料の S は温度に依存しないと仮定した）。

この熱機関が単位時間あたりに外部にする仕事（仕事率 P ）は、熱力学第1法則より $P = j_{\text{th}}(0) - j_{\text{th}}(L)$ であるから、この熱機関の熱電変換効率 η は、

$$\eta \equiv \frac{\text{単位時間に外部にした仕事（仕事率 } P \text{）}}{\text{単位時間に高熱源から得た熱量（熱流 } j_{\text{th}}(0) \text{）}} = 1 - \frac{j_{\text{th}}(L)}{j_{\text{th}}(0)} \quad (80)$$

である。いま、この熱機関の効率を最大とする j は

$$\frac{\partial \eta}{\partial j} = 0 \quad (81)$$

の条件から得ることができる。この条件より、少々煩雑な計算を行うことで

$$j = \frac{\lambda(T_{\text{h}} - T_{\text{c}})}{STL} \left(\sqrt{1 + ZT} - 1 \right) \quad (82)$$

が得られる。ここで、 $T \equiv (T_{\text{h}} + T_{\text{c}})/2$ は試料の平均温度であり、無次元量 ZT は

$$ZT \equiv \frac{PF}{\lambda} = \frac{\sigma S^2}{\lambda} \quad (83)$$

によって定義される。式(82)を式(80)に代入することで、この熱機関の最大効率 η_{max} は

$$\eta_{\text{max}} = \eta_{\text{C}} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_{\text{c}}/T_{\text{h}}} \quad (84)$$

であることが求まる。ここで、 $\eta_{\text{C}} \equiv 1 - T_{\text{c}}/T_{\text{h}}$ はカルノー効率である。

(84)式から分かるように、最大効率 η_{max} は ZT の単調増加関数であり、 $ZT \rightarrow \infty$ の極限で効率は $\eta_{\text{max}} \rightarrow \eta_{\text{C}}$ のようにカルノー効率に達する。このように、無次元量 ZT が効率を決める指標に相応しく、**無次元性能指数**とよばれる。

^{*4} 試料と熱源の熱抵抗は、高熱源側 ($x = 0$) と低熱源側 ($x = L$) とで等しいとした。

〔参考文献〕

- 1) R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).
- 2) J. M. Luttinger, Phys. Rev. **135**, A1505 (1964).
- 3) 中嶋 貞雄, 物性論研究 **102**, 24 (1956), **104**, 6 (1957).
- 4) R. Kubo, M. Yokota and S. Nakajima, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 1203 (1957).
- 5) M. Ogata and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 074703 (2019).
- 6) H. Matsuura, H. Maebashi, M. Ogata and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 074601 (2019).
- 7) 松浦弘泰, 前橋英明, 小形正男, 福山秀敏, 固体物理 **55** 325-335 (2020).
- 8) L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931), *ibid* **38**, 2265 (1931).
- 9) A. Sommerfeld and H. Bethe, *Elektronentheorie der Metalle*, Handbuch der Physik **24/2** (Springer Verlag, 1933).
- 10) N. F. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, 1st ed. (Clarendon, Oxford, 1936).
- 11) M. Cutler and N. F. Mott, Phys. Rev. **181**, 1336 (1969).
- 12) A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov and I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (Dover, New York 1963).
- 13) A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (Dover, New York, 2003).
- 14) 伏屋雄紀, 福山秀敏, 固体物理 **51** 371-388 (2016); **52** 1-21 (2017); **52** 413-427 (2017), **53** 113-132 (2018), **54** 1-25 (2019).
- 15) 小形正男, 物性物理のための場の理論・グリーン関数 (サイエンス社, 2018) .
- 16) J. E. Hebborn, J. M. Luttinger, E. H. Sondheimer, and P. J. Stiles, J. Phys. Chem. Solids **25**, 741 (1964).
- 17) H. Fukuyama, Prog. Theor. Phys. **45**, 704 (1971); **42**, 1284 (1969); H. Fukuyama, H. Ebisawa, and Y. Wada, Prog. Theor. Phys. **42**, 494 (1969).
- 18) M. Jonson and G. D. Mahan, Phys. Rev. B **42**, 9350 (1990); **21**, 4223 (1980).
- 19) T. Yamamoto and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 024707 (2018).
- 20) Y. Ono, Prog. Theor. Phys. **46**, 757 (1970).
- 21) H. Kontani, Phys. Rev. B **67**, 014408 (2003).
- 22) A. Vilenkin and P. L. Taylor, Phys. Rev. B **18**, 5280 (1978).
- 23) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **47**, 16631 (1993).
- 24) T. Yamamoto and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 114710 (2018).
- 25) T. Koretsune and S. Saito, Phys. Rev. B **77**, 165417 (2008).
- 26) K. Yanagi, *et al.*, Nano Lett. **14**, 6437 (2014).
- 27) Y. Ichinose, *et al.*, Phys. Rev. Materials **5**, 025404 (2021).
- 28) M. Matsubara, K. Sasaoka, T. Yamamoto and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 044702 (2021).

- 29) E. Abraham, P.W. Anderson, D.C. Licciardello and T.V. Ramakrishnam, Phys. Rev. Lett., **42**, 673 (1979).
- 30) 福山秀敏, 物理学最前線 2 「アンダーソン局在」(共立出版, 1982) .
- 31) 小野嘉之, 金属絶縁体転移(朝倉書店, 2002) .
- 32) T. Yamamoto, M. Ogata and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 044704 (2022).
- 33) N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, (Oxford University press, 1979).
- 34) M.J. Burns and P.M. Chaikin: J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, L743 (1985).