

金属と半導体の熱電物性の基礎理論

第一回：熱電物性基礎理論と金属・半導体電子論の利用に関する問題点



竹内 恒博 (名古屋大学)

はじめに

持続可能な省エネルギー社会を構築するためには、性能が高く環境に優しい熱電材料を開発し、廃熱からエネルギーを回収できる熱電発電を広く普及させることが望ましい。熱電材料が示す物性やその支配因子を物理的観点から理解すれば、得られた知見を利用して高性能な熱電材料を環境に優しい合金系で開発できるに違いない。そこで、本講座では、熱電物性に関する理解を深めていただくために、熱電材料で観測される物性の支配因子と制御指針を5回に分けて解説する。今回は、その第一回として、熱電物性を理解する際に用いられる基本方程式と、金属材料や半導体材料の電子構造の特徴を取り入れることで導出される熱電物性の理論式¹⁻⁵⁾を説明する。後者に関しては、電子構造に関する近似が適切ではないために、多くの熱電材料の評価にそれらが利用できないことを説明する。

熱電物性を表す理論式

熱電材料の性能を決定している物性は、ゼーベック係数 S 、電気伝導度 σ 、熱伝導度 κ である。熱は電子と格子により運ばれるので、熱伝導度 κ は、さらに、電子熱伝導度 κ_{el} と格子熱伝導度 κ_{lat} に分割される。格子熱伝導度の取り扱いについては、第三回にて詳しく解説する予定であるので、今回は、電子が生み出す3つの物性 (S, σ, κ_{el}) について説明する。

これらの物性を定量的に予測するためには、電子の運動量、エネルギー、散乱を正確に考慮する必要がある。1モル程度の1価金属元素からなる材料であれば、 $10^{23} \sim 10^{24}$ 個もの電子とフォノンモードが存在することから、個々の電子やフォノンに対して、運動量、エネルギー、散乱を個別に解析することは不可能である。このような場合には、それぞれの電子やフォノンを個別に取り扱わずに、分布関数を用いて統計的に取り扱うことになる。すなわち、熱電物性を理解する際には、電子やフォノンの統計的性質を十分に考慮しなければならないと言える。

電子輸送現象を理解するためには、伝導電子の実空間における分布と運動量空間での分布をフェルミ統計に従い取り扱う必要がある。試料に温度勾配がなく、かつ、外場が作用していない場合に、電子は実空間において均一に存在する。一方、運動量空間では、パウリの排他律に起因して、伝導電子は古典統計で得られる運動量よりもはるかに大きな運動量の領域にまで存在している。その分布は平均運動量がゼロになるように対称的である。

試料に温度勾配 ∇T が存在する場合には、主に、化学ポテンシャル $\mu(T)$ の温度依存性に起因して、実空間における伝導電子の分布に勾配が生じる。ちなみに、フェルミ統計において化学ポテンシャル $\mu(T)$ はフェルミ分布関数 $f_{FD}(\epsilon, T)$ が $1/2$ になるエネルギーであり、絶対零度ではフェルミエネルギー ϵ_F に一致する。典型的金属材料では、化学ポテンシャルの温度依存性は比較的小さいため、化学ポテンシャルをフェルミエネルギーに置き換える近似がよく使われる。

伝導電子に外場による力が作用する場合には、主に伝導電子の散乱が運動量に比例する抵抗力になることで、抵抗力と外場による力が釣り合うように運動量空間における電子分布が決定される。この場合、伝導電子は有限な平均運動量を持つことになり、試料内には定常的な電流が生じる。

温度場や電場により運動量空間と実空間における電子分布が変化することを述べたが、この変化量を線形応答理論に基づきエネルギーの関数に変形することで、電流密度 \mathbf{J} を以下の式で見積もることができる。

$$\mathbf{J} = K_0 \mathbf{E} - \frac{K_1}{|e|T} (-\nabla T) \quad (1)$$

式(1)において右辺第1項が外部電場 \mathbf{E} により生じた分布関数の変化に起因する電流密度を表し、第2項が温度勾配により生じた分布関数の変化に起因する電流密度を示している。ここで、 e は電子の素電荷を、 K_n は次式で表される関数を表している。

$$K_n = \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu)^n \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (2)$$

式(2)右辺の積分内に存在する $\sigma(\varepsilon, T)$ はスペクトル伝導度と呼ばれ, “エネルギー ε に存在する電子の電気伝導度 $\sigma(T)$ へ寄与できる能力の和”を表している.

式(1)中の K_0 と K_1 内に存在するスペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$ に $-(\varepsilon - \mu)/|e|$ をかけると, 熱流密度 \mathbf{J}_Q が得られる.

$$\mathbf{J}_Q = -\frac{K_1}{|e|} \mathbf{E} + \frac{K_2}{e^2 T} (-\nabla T) \quad (3)$$

ここで, 温度勾配がないと仮定すると, 式(1)は電流密度 \mathbf{J} と電場 \mathbf{E} の関係式に変形される. また, 式(1)において電流密度がゼロであるとすると, 電場 \mathbf{E} と温度勾配 ∇T の関係が得られる. さらに, この電場 \mathbf{E} と温度勾配 ∇T の関係を用いて式(3)から電場 \mathbf{E} を消去すると, 熱流密度 \mathbf{J}_Q と温度勾配 ∇T の関係式が得られる. 上記の方法で得られる3つの関係式は, 以下に示す熱電物性(電気伝導度 $\sigma(T)$, ゼーベック係数 $S(T)$, 電子熱伝導度 $\kappa_{el}(T)$)の定義式に対応する.

$$\mathbf{J} = \sigma(T) \mathbf{E} \quad (4)$$

$$\mathbf{E} = S(T) \nabla T \quad (5)$$

$$\mathbf{J}_Q = \kappa_{el}(T) (-\nabla T) \quad (6)$$

したがって, 線形応答理論を用いた結果として, 3つの熱電物性に対して以下の式が得られる.

$$\sigma(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (7)$$

$$S(T) = -\frac{1}{|e|T} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu) \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} \quad (8)$$

$$\kappa_{el}(T) = \frac{1}{e^2 T} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu)^2 \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} \quad (9)$$

式(7)~(9)の導出において, 分布関数の変調をエネルギーの関数に変換する際に線形な関係を仮定したが, それ以外の近似は全く用いていない. すなわち, 式(7)~(9)は, 熱電物性を考慮する際の基本的な式であると考えて

良い.

式(7)~(9)は, 一見, 複雑に見えるが, よく見ると2つの特徴的な関数(スペクトル伝導度 $\sigma(\varepsilon, T)$ とフェルミ分布関数のエネルギー導関数 $\partial f_{FD}/\partial \varepsilon$)と一つの特徴的な変数(化学ポテンシャル μ)から構成されているだけであることに気付く. 次節で詳しく説明するが, $\partial f_{FD}/\partial \varepsilon$ が積分のエネルギー領域を決定する窓関数となっていることを理解すると, それぞれの物性を支配している電子は同じではなく, 異なっていることが明瞭に理解される.

窓関数と物性を決定するエネルギー領域

式(7)~(9)はフェルミ分布関数の導関数に関係した3つの関数 $F_{W0} = (-\partial f_{FD}/\partial \varepsilon)$, $F_{W1} = (\varepsilon - \mu)(-\partial f_{FD}/\partial \varepsilon)$, $F_{W2} = (\varepsilon - \mu)^2(-\partial f_{FD}/\partial \varepsilon)$ と $\sigma(\varepsilon, T)$ の積を被積分関数として内包している. 図1に F_{Wn} ($n = 1, 2, 3$)を示す. いずれの関数も, 化学ポテンシャル近傍の数 $k_B T$ のエネルギー領域にしか有意な値を持っておらず, それ以外では, ほとんどゼロである. 関数 F_{Wn} と $\sigma(\varepsilon, T)$ の積は式(7)~(9)において積分の被積分関数として存在していることから, F_{Wn} は $\sigma(\varepsilon, T)$ に対する積分の領域を制限する窓関数の役割を果たしていることが理解できる.

式(7)を参照すると, 電気伝導度は F_{W0} によって決定されていることがわかる. F_{W0} は化学ポテンシャル上にピークをもち, 半値幅が約 $3.6 k_B T$ のガウス分布関数的な形状をしている. この特徴から, 電気伝導度は化学ポテンシャル近傍の電子に支配されていることが理解される.

ゼーベック係数を決定する式(8)の分母は, 式(7)に示された電気伝導度と一致する. 一方, 式(8)の分

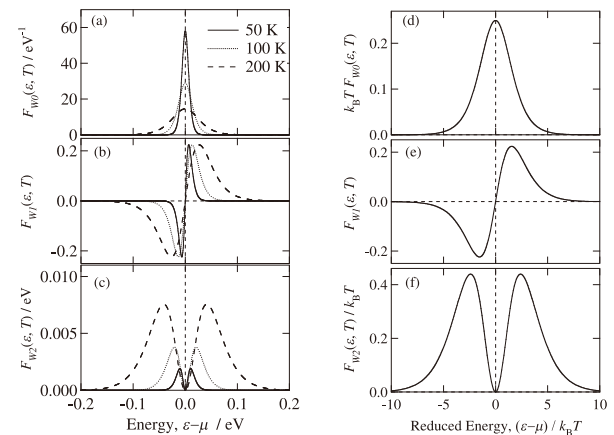


図1 式(7)~(9)の積分中に含まれる3つの窓関数. (a)~(c)にはエネルギーを横軸として示し, (d)~(e)には還元エネルギーを横軸にして示した.

子に存在する積分の被積分関数中にはスペクトル伝導度と F_{W1} が共存している。図 1 (b), (e) に示された F_{W1} は $\epsilon - \mu \approx -1.6 k_B T$ に負のピークを, $\epsilon - \mu \approx 1.6 k_B T$ に正のピークを有している。これらの特徴から, ゼーベック係数は, $\epsilon - \mu \approx 0$ 付近においてスペクトル伝導度が小さく, $\epsilon - \mu \approx 1.6 k_B T$ と $\epsilon - \mu \approx -1.6 k_B T$ 近傍におけるスペクトル伝導度の差が大きい場合に大きな値を示すことが理解される。

電子熱伝導度を表す式 (9) の第 2 項は, 一般的に, 第 1 項と比べて小さいために無視できる場合が多い。第 2 項を無視した場合には, 電子熱伝導度は F_{W2} とスペクトル伝導度の積のエネルギー積分により決定されていることになる。 F_{W2} は常に正であり, $\epsilon - \mu \approx \pm 2.4 k_B T$ に 2 つのピークを有している。化学ポテンシャル近傍において F_{W2} の大きさはほとんどゼロであることから, 電子熱伝導の値を決定している $\epsilon - \mu \approx \pm 2.4 k_B T$ 近傍の電子は, 電気伝導度を決めている $\epsilon - \mu \approx 0$ 近傍の電子とは異なることが理解できる。

式 (7)~(9) とその中に存在する窓関数の形状によって, 電気伝導度, ゼーベック係数, 電子熱伝導度を決定する電子のエネルギー領域が異なることを理解した。次節では, 窓関数の特徴を考慮しつつ, 金属材料や半導体材料の電子物性を記述する理論式を導出し, それらが熱電材料に利用できない理由を説明する。

金属材料の理論と利用される近似

金属材料のスペクトル伝導度として, ここでは, ボルツマン輸送方程式¹⁻³⁾を用いることにする。電子が強い弾性散乱の影響で量子干渉効果(弱局在)を示す系, ホッピング伝導を示す系, 特定の量子状態間の遷移が伝導を支配している系などに対してはボルツマン輸送方程式を適用することは妥当ではないが, 一般的な金属材料や半導体材料であれば, ボルツマン輸送方程式を用いて, 電子物性を正確に記述することができる。

等方的な系の場合, ボルツマン輸送方程式から得られるスペクトル伝導度は以下の式で与えられる。

$$\sigma(\epsilon, T) = \frac{e^2}{3} N(\epsilon) v^2(\epsilon) \tau(\epsilon, T) \quad (10)$$

$N(\epsilon)$, $v(\epsilon)$, $\tau(\epsilon, T)$ は, それぞれ, 電子状態密度, 群速度, および, 緩和時間を示している。

図 2 に示した銅の電子構造を参考にすると, 典型的な金属では, 窓関数が有意な値を示す化学ポテンシャル近傍の狭いエネルギー領域において, 状態密度 $N(\epsilon)$ をエ

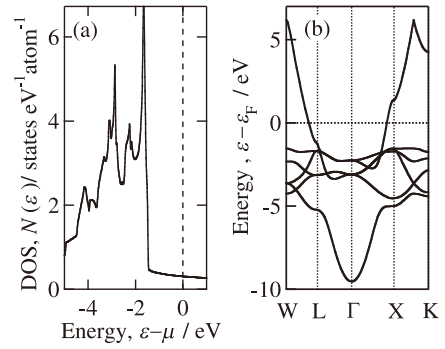


図 2 銅 (fcc 構造) の (a) 電子状態密度 $N(\epsilon)$ および (b) エネルギー ϵ と波数 \mathbf{k} の分散関係。

ネルギーの 1 次関数に近似してもよいことがわかる。また, 同じエネルギー領域において, エネルギーと波数の分散関係 (ϵ - \mathbf{k} 関係) の傾きはほとんど変化しないので, 群速度 v は定数に近似することができる。緩和時間 τ については, 様々な実験から得られる値を考慮すると, 化学ポテンシャル近傍の狭いエネルギー領域において, そのエネルギー依存性を考慮する必要はないと判断する。結果として, スペクトル伝導度はエネルギーの 1 次関数で近似できることになる。

$$\sigma(\epsilon, T) \approx \sigma(\mu, T) + (\epsilon - \mu) \left[\frac{\partial \sigma(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=\mu} \quad (11)$$

この近似を用いると, 式 (7)~(9) は以下の式に変形される。

$$\sigma(T) \approx \sigma(\mu, T) \quad (12)$$

$$S(T) \approx -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e| \sigma(\mu, T)} \left[\frac{\partial \sigma(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=\mu} \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e| \sigma(\epsilon_F, T)} \left[\frac{\partial \sigma(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=\epsilon_F} \quad (13)$$

$$\kappa_{el}(T) \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e^2} \sigma(\mu, T) \quad (14)$$

式 (12)~(14) の導出に係わる詳細な式変形は文献^{1-3, 6, 7)}に譲り, ここでは, 得られた結果について簡単に説明する。

式 (12) から, 電気伝導度が化学ポテンシャルにおけるスペクトル伝導度 $\sigma(\mu, T)$ によって支配されていることがわかる。実際には, 化学ポテンシャル周りの数 $k_B T$ のエネルギー領域に存在する電子が電気伝導に寄与するが, 式 (7) において, 我々は, 窓関数である F_{W0} を重みとして $\sigma(\epsilon, T)$ の重み付き平均を計算しているのに, $\sigma(\epsilon, T)$ をエネルギーの 1 次関数に近似した為に, 平均値が $\sigma(\mu, T)$ になったと考えると良い。

式 (13) は良く知られたモットの式である。典型的金属材料で観測されるゼーベック係数の絶対値は、温度上昇に伴い絶対温度に比例して増大する。モットの式は、明らかに、この挙動を良く説明している。ゼーベック係数は $\varepsilon - \mu \approx 1.6 k_B T$ と $\varepsilon - \mu \approx -1.6 k_B T$ 近傍におけるスペクトル伝導度の差により決定されることを述べたが、スペクトル伝導度がエネルギーの1次関数で記載される場合には、その値は化学ポテンシャルにおけるスペクトル伝導度の傾き $[\partial \sigma(\varepsilon, T) / \partial \varepsilon]_{\varepsilon = \mu}$ で表現することができるはずである。これが、モットの式中に $[\partial \sigma(\varepsilon, T) / \partial \varepsilon]_{\varepsilon = \mu}$ が内包される理由である。

式 (14) と式 (12) を用いると、良く知られたビーデマン・フランツ則 $\kappa_{el} = L_0 \sigma T$ が得られる。ここで、 $L_0 = \pi^2 k_B^2 / (3 e^2)$ はローレンツ数として知られる定数であり、窓関数 F_{W2} の積分値

$$\int_{-\infty}^{\infty} F_{W2}(\varepsilon, T) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu) F_{W1}(\varepsilon, T) d\varepsilon = \pi^2 k_B^2 T^2 / 3 = L_0 e^2 T^2 \quad (15)$$

から導出される。ちなみに、モットの式を導出する際にも同じ積分を用いている。式 (14) 中に現れている係数から、その関係が理解できる。

式 (14) を算出する際には、スペクトル伝導度をエネルギーの1次関数に近似するだけでなく、式 (9) の第2項を無視する近似を使っている。式 (9) の第2項は $-S^2 \sigma T$ に変形できるので、例えば、300 K おいてゼーベック係数および比抵抗の値として $S = 10 \mu\text{VK}^{-1}$ と $\rho = 1/\sigma = 10 \mu\Omega\text{cm}$ を示す典型的金属材料では、 $\kappa_{el_2nd} = -S^2 \sigma T = -3 \times 10^{-1} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ が得られる。この値は、ビーデマン・フランツ則から見積もられる $\kappa_{el} \sim 7.3 \times 10 \text{W/m K}$ と比較すると二桁小さく、第2項を無視する近似の妥当性が理解される。

式 (9) の第2項を無視して第1項のみを考慮する場合、電子熱伝導度は F_{W2} によって重み付けされたスペクトル伝導度の平均値として決定される。スペクトル伝導度がエネルギーの1次関数に近似される際には、電子熱伝導度を決定する $\varepsilon - \mu \approx \pm 2.4 k_B T$ 付近におけるスペクトル伝導度の平均値は、電気伝導度の場合と同様に、化学ポテンシャルにおける値 $\sigma(\mu, T)$ に一致する。すなわち、窓関数 F_{W0} と F_{W2} によるスペクトル伝導度の重み付き平均が $\sigma(\mu, T)$ の係数倍に一致する為、それぞれの物性に寄与する電子は異なるエネルギー領域に存在するにも係わらず、電気伝導度と熱伝導度がビーデマン・フランツ則によって直接的に結びつけられていると理解

される。

以上に説明したように、典型的な金属材料に対して用いられる理論式 (式 (12) ~ (14)) は、化学ポテンシャル近傍でのスペクトル伝導度をエネルギーの1次関数で近似することで得られている。別の言い方をすると、化学ポテンシャル近傍の数 $k_B T$ において、スペクトル伝導度がエネルギーの1次関数では記述できない場合には、電気伝導度に異常な温度依存性が観測され、モットの式やビーデマン・フランツ則では予測不可能なゼーベック係数や熱伝導度が出現すると言える。

半導体の理論とその導出に用いられる近似

式 (8) とその中に内包されている窓関数を考慮すると、半導体的電子構造を有している条件下でゼーベック係数が大きくなることは自明である。この特徴から、多くの熱電材料は半導体的な電子構造を有している材料において開発されてきた。LSI などに使われる一般的な半導体材料の電子物性の理解において、半導体電気伝導理論⁸⁾が成功を収めてきたが、熱電材料の物性を議論する際にもその理論が頻繁に用いられてきたことは、熱電材料が半導体的電子構造を有している為であろう。

LSI などに使われる低濃度不純物半導体のキャリア濃度は、金属材料と比較すると極めて小さく、フェルミエネルギーが定義できる場合には、それがバンド端の近傍に存在していると考えて良い。したがって、電気伝導には、概ね、バンド端近傍の電子のみが寄与する。一般的に、プロホ状態が伝導電子の量子状態を良く近似している系では、バンド端の近傍に限り、バンド分散の形状を放物線的に近似することは良い近似である。図3に示した Si のバンド構造をみると、このことが良く理解できる。

低濃度不純物半導体材料の電子物性を議論する際には、バンド端の広がり具合を有効質量 m^* に押し込んで、 $\varepsilon = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m^*)$ あるいは $\varepsilon = -\hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m^*)$ で書かれるバンド分散を用いる。ちなみに、自由電子近似におけるバンド分散は $\varepsilon = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m)$ であることから、半導体電気伝導理論において電子構造に対して使われる近似は、バンドの特徴を有効質量に取り込んだ自由電子近似と呼んでも良いかもしれない。また、 $\varepsilon = \pm \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m^*)$ でバンド分散が記述される場合に限り、ボルツマン輸送方程式から得られる電気伝導度の式は、古典的なドゥルーデ理論から得られる電気伝導度の式¹⁾

$$\sigma = ne^2 \tau / m^* = n |e| \mu_m \quad (16)$$

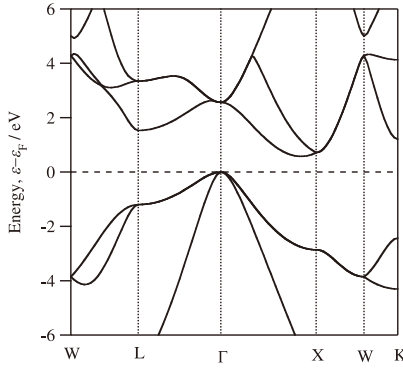


図3 Siのバンド構造. バンドギャップの上下に表れているバンド端の構造は、狭いエネルギー領域であれば波数 k の2次関数として近似できることがわかる.

に帰着する. ここで, $\mu_m = |e|\tau/m^*$ はキャリア移動度である. この特徴から, 半導体の電気伝導度は, キャリア濃度 n とキャリア移動度 μ_m を支配因子として議論される.

半導体のゼーベック係数を表す理論式は, 放物線バンドモデルを用いて式 (8) から導出されている. バンド端のエネルギーを ε_{edge} とすると, 状態密度および群速度は $N(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{edge}}$, $v_G(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{edge}}$ である. 緩和時間がバンド端からのエネルギーの関数 $\tau \propto (\varepsilon - \varepsilon_{edge})^r$ であると仮定すると, 式 (10) から, 次式が得られる.

$$\sigma(\varepsilon, T) \propto (\varepsilon - \varepsilon_{edge})^{3/2+r} \quad (17)$$

さらに, フェルミ分布関数に対して, 次式で書かれる近似を適用する.

$$f_{FD}(\varepsilon, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)} \approx \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_{edge}}{k_B T}\right) \quad (18)$$

式 (17) および式 (18) を式 (8) に代入すると, 良く知られた半導体のゼーベック係数を表す理論式が得られる.³⁻⁵⁾

$$\begin{aligned} S(T) &= -\frac{1}{|e|T} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_{edge}) \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\varepsilon, T) \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon} + \frac{\mu - \varepsilon_{edge}}{|e|T} \\ &= -\frac{1}{|e|T} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_{edge})^{5/2+r} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_{edge}}{k_B T}\right) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_{edge})^{3/2+r} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_{edge}}{k_B T}\right) d\varepsilon} + \frac{\mu - \varepsilon_{edge}}{|e|T} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{k_B}{|e|} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^{5/2+r} \exp(-x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} x^{3/2+r} \exp(-x) dx} + \frac{\mu - \varepsilon_{edge}}{|e|T} \\ &= -\frac{k_B}{|e|} \frac{\Gamma(7/2+r)}{\Gamma(5/2+r)} + \frac{\mu - \varepsilon_{edge}}{|e|T} \\ &= -\frac{k_B}{|e|} \left(\frac{5}{2} + r + \frac{\mu - \varepsilon_{edge}}{k_B T} \right) \quad (19) \end{aligned}$$

式の変形には良く知られた Γ 関数を用いた.

式 (19) の導出過程を検証すると, 式 (19) は深刻な問題を有していると言わざるを得ない. 最も深刻な問題は式 (18) に示したフェルミ分布関数に対する近似である. この近似は, 化学ポテンシャルがバンド端に固定され, かつ, 考慮するエネルギー領域が化学ポテンシャルから著しく離れている場合には有効である. しかし, 実際には, 大きな状態密度を有する局在不純物準位がバンド端にないかぎり, 化学ポテンシャルはバンド端に固定されることはなく, かつ, 伝導に寄与するエネルギー領域がバンド端に固定された化学ポテンシャルから著しく離れることもありえない. 緩和時間に対する近似もその正当性は自明ではないことも考慮すると, 典型的な半導体材料であっても式 (19) で定量的にゼーベック係数が再現されるとは考え難い.

半導体材料の電子熱伝導度を記述する理論は多くなく, 熱電半導体の電子熱伝導度を議論する際にも, 頻繁に, ビーデマン・フランツ則が引用されている. 先に詳しく述べたように, ビーデマン・フランツ則は, 化学ポテンシャル周りにおいてスペクトル伝導度がエネルギーの1次関数で近似できる場合のみ正しく, バンド端近傍の電子が支配する電子熱伝導度を正確に表現することはできない. したがって, 半導体材料に対してビーデマン・フランツ則を適用することは, 極低温でない限り, 明らかに間違いである. 半導体における電子熱伝導度を定量的に評価する, あるいは, 予測する為には, 基本式である式 (9) に戻り, 化学ポテンシャル近傍における半導体の電子構造の情報をスペクトル伝導度に正確に反映させる必要がある.

熱励起により価電子帯と伝導帯間にバンド間遷移が生じる場合には, 価電子帯 $\varepsilon = -\hbar^2 k^2 / (2m^*)$ と伝導帯 $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / (2m^*)$ の双方が伝導に寄与する“2バンドモデル”が用いられる. 2バンドモデルに基づき, 式 (9) を変形させることによって, 半導体材料において観測される異常な電子熱伝導度を記述する理論が存在する. この理論で記述される異常な電子熱伝導度は両極性拡散効

果 (bipolar diffusion effect) と呼ばれている^{7,9)}. 説明に多くのスペースを要することから, ここでは詳しく説明しないが, 両極性拡散効果を記述する式の導出にも, その利用を推奨できない近似がいくつか用いられている. また, 両極性拡散効果の式を用いなくても, 実際の電子構造を反映したスペクトル伝導度さえ得られれば, 式(9)から, 両極性拡散効果として知られる異常な電子熱伝導度を定量的に予測・再現できることが, 著者らの研究⁷⁾により解明されている.

半導体材料の電子熱伝導度において, ビーデマン・フランツ則から予測される値からのずれをローレンツ数 L_0 の温度依存性として近似的に取り扱う場合がある. 式(9)を考慮すると, ビーデマン・フランツ則では記述できない電子熱伝導度の異常な温度依存性は, 式(15)で示した窓関数の積分から導出されるローレンツ数の温度依存性により生み出されているのではなく, 熱伝導度に寄与するスペクトル伝導度の重み付き平均により生みだされていると判断される. この事実から, ローレンツ数に温度依存性を与えて議論することは, 物理的に不適切であると言わざるを得ない.

熱電材料の電子構造

本稿では, 典型的金属材料や典型的半導体材料において熱電物性を記述する際に使われる理論について述べてきた. ここでは, 電子構造を近似することで得られる理論式を熱電材料に対して使うべきでない理由を説明する.

熱電材料の多くは, 半導体的電子構造を有しているが, 稀少キャリア半導体ではなく, 比較的大きなキャリア濃度を有する縮退半導体に分類される. 金属材料の場合には伝導に寄与するエネルギー領域においてスペクトル伝導度をエネルギーの1次関数に近似した. この近似を縮退半導体である熱電材料に用いることは適当ではない. 一方, 稀少キャリア半導体に対しては単純な放物線バンドを用いる近似は良い近似であるが, 熱電材料の電子構造¹⁰⁻¹⁴⁾は単純な放物線バンドでは近似できない. したがって, 金属材料の理論式や半導体材料の理論式を用いて熱電材料の物性を正確に予測することは不可能であると結論する.

仮に, 線形応答理論から得られる式(7)~(9)が正しく熱電物性を表す式であるならば, 近似を用いずに実際の電子構造から導出したスペクトル伝導度を式(7)~(9)に代入することで熱電物性を正確に評価できるはずである. 次回の講座において, 熱電材料で観測される異常な

電子物性が, 実際に, 式(7)~(9)を用いて正確に評価・予測できることを紹介する予定である.

おわりに

本稿では, 熱電材料を研究するために必要となる熱電物性の理論について, その利用に関する問題点を中心に紹介した. 出てくる数式がやや複雑で難しく思われるかもしれないが, 実際には, 式変形には簡単な数学的技術しか利用していないことから, 読者の皆様に, 是非, 内容を理解していただきたいと思っている. また, 本稿の内容を理解していただくことで, 効率的な熱電材料の開発研究が行われるようになることを期待している.

参考文献

- 1) N.W. Ashcroft and N.D. Mermin: Solid State Physics, Saunders College Publishers, 243-262 (1976).
- 2) J.M. Ziman: Electrons and Phonons, Oxford University Press, 257-287 (1960).
- 3) N.F. Mott and H. Jones: The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Clarendon Press, Oxford, 308-314 (1936).
- 4) A.F. Ioffe: Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric cooling, Infosearch Limited, London, 1-35 (1957).
- 5) 吉野順二: 熱電材料 2 章 熱電変換の物理, 日刊工業新聞社, 15-41 (2005).
- 6) T. Takeuchi, Y. Toyama, and A. Yamamoto: Materials Transactions **51**, 421-427 (2010).
- 7) T. Takeuchi: Journal of Electronic Materials **38**, 1354-1359 (2009).
- 8) G. Burns: 固体論の基礎 長尾達哉, 米沢富美子, 澤田昭勝, 小島誠治, 中村輝太郎訳, 東海大学出版会, 91-132 (1991).
- 9) J.R. Drabble and H.J. Goldsmid, Thermal Conduction in Semiconductors. Pergamon Press, New York, 117-125 (1961).
- 10) S.K. Mishra, S. Satpathy, and O. Jepsen, J. Phys.: Condens. Matter **9** 461-470 (1997).
- 11) M. Fornari, and D.J. Singh, Physical Review B **59** 9722-9724 (1991).
- 12) G.K.H. Madsen et al., Physical Review B **68** 125212 1-7 (2003).
- 13) H.-B. Yang *et al.*, Physical Review Letters **92** 246402 1-4 (2004).

14) T. Takeuchi *et al.*, Physical Review B **70** 146402 1-4
(2004).

著者連絡先

竹内恒博 : E-mail takeuchi@nuap.nagoya-u.ac.jp

TEL/FAX 052-789-4461

URL <http://iku.xtal.nagoya-u.ac.jp>