

Boltzmann 輸送方程式による 熱電効果の取扱い

物理工学専攻 有田研究室 M1
増木亮太

2020 年 7 月 7 日

1 熱電効果

熱電効果とは、一般に温度勾配によって電場が発生する Seebeck 効果と電場をかけると熱流が流れる Peltier 効果を指す。特に、温度勾配から電圧が発生する Seebeck 効果は排熱による発電などの応用が期待されており、性能の良い熱電物質の探索が行われている。

Seebeck 効果は、最も素朴な描像では以下のように説明することが出来る。以下の図 1 のように、温度が高い部分では温度が低い部分よりも粒子の平均的な速度が大きい。よって、温度が不均一な系では、温度が高い部分から温度が低い部分に流れる粒子のほうが、逆に流れる粒子よりも速度が大きいので、粒子が高温側から低温側に流れることになる。この粒子が負の電荷を持った電子である時、低温側から高温側へ電流が流れる。¹

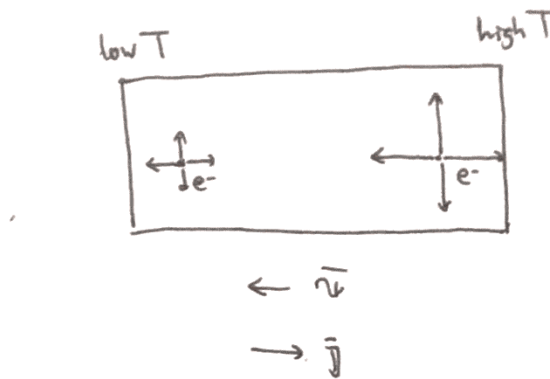


図 1: 古典的な Seebeck 効果の概念図

¹このような古典的な描像に基づいて Boltzmann 分布を用いて計算をすると、Seebeck 係数を大幅に overestimate することが知られている (詳細は Ashcroft, Mermin 参照)。また、実際の系では、hole の寄与が大きくなるとこの見積もりから符号が反転することもあり得る。

2 定義

まず、線形応答理論の現象論を考える。external electric field \mathbf{E} と温度勾配 ∇T が系にかかっている時、電流と熱流が

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= L_{11}\mathbf{E} + L_{12}\left(-\frac{\nabla T}{T}\right) \\ j_Q &= L_{21}\mathbf{E} + L_{22}\left(-\frac{\nabla T}{T}\right) \end{aligned} \quad (1)$$

と書けるとする。このとき、熱電効果に関する諸々の量が、以上の線形応答の係数を用いて以下のように定義される。

Seebeck coefficient

$j = 0$ のときの $\frac{E}{\nabla T}$ を Seebeck coefficient S と定義すると、

$$S = \frac{1}{T}L_{11}^{-1}L_{12} = \frac{L_{12}}{TL_{11}} \quad (2)$$

となる。なお、最初の式はテンソルとして考えた時に順序込みで成立する式で、最後の式は慣習的なノーテーションに従った。

thermal conductivity

thermal conductivity は $j = 0$ のときの j_Q と ∇T の比で、

$$\begin{aligned} j_Q &= -\kappa \nabla T \\ \kappa &= (L_{22} - L_{21}L_{11}^{-1}L_{12})/T \end{aligned} \quad (3)$$

となる。

dimensionless figure of merit

無次元の性能指数で、

$$\begin{aligned} zT &= \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} \\ &= \frac{L_{12}^2}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} \end{aligned} \quad (4)$$

で定義される。

Power factor

素子から取り出せる電力の指標となるもので

$$PF = \sigma S^2 \quad (5)$$

で定義される。

Lorentz number と Wiedemann-Frantz law

熱電物質の Lorentz number は

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} \quad (6)$$

で定義される。Wiedemann-Frantz law によれば

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (7)$$

であり、この関係は、等方的な放物線分散を持つ系で、電子の Boltzmann 方程式を考えると証明することが出来る (後述)。

3 Boltzmann 方程式を用いた取扱い

温度勾配があるときの Boltzmann 輸送方程式の導出

- ・ 電場 E に加えて、温度勾配 ∇T と chemical potential の勾配 $\nabla \mu$ がある場合を考える

- ・ local に 1313 熱平衡 とする。

このとき、永年法での計算ノート (3-1-3), (3-1-4) と同様に考える

ドリフト運動による

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t + dt, T, \mu) = f(\mathbf{r} - \mathbf{v} dt, \mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{F} dt, t, T - \nabla T \cdot \mathbf{r} dt, \mu - \nabla \mu \cdot \mathbf{r} dt) \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift}} = -\mathbf{v} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \right) - \mathbf{k} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \right) - \nabla T \cdot \mathbf{v} \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right) - \nabla \mu \cdot \mathbf{v} \left(\frac{\partial f}{\partial \mu} \right) \quad (2)$$

である。ここで

$$f \approx f_{eq} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1} \quad (3)$$

であることを使う。外場を1次元とする。

$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \right) \approx \left(-\frac{1}{\hbar} e E \right) \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} \frac{\partial f_{eq}}{\partial \epsilon_k} = e E \cdot v_k \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \epsilon_k} \right) \quad (4)$$

$$\nabla \mu \cdot \mathbf{v} \left(\frac{\partial f}{\partial \mu} \right) \approx \nabla \mu \cdot v_k \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \epsilon_k} \right) \quad (5)$$

$$\nabla T \cdot \mathbf{v} \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right) \approx (\epsilon_k - \mu) \frac{\nabla T}{T} \cdot v_k \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \epsilon_k} \right) \quad (6)$$

であるので、外場を1次元とする。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift}} &= -v_k \frac{\partial f}{\partial r} - (e E + \nabla \mu) \cdot v_k \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \epsilon_k} \right) \\ &\quad - (\epsilon_k - \mu) \frac{\nabla T}{T} \cdot v_k \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \epsilon_k} \right) \quad (7) \end{aligned}$$

である。

このとき, Boltzmann 輸送方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad - (8)$$

τ と与えられる

線形応答の係数の計算

~~まず \mathbf{E} : 有限, $\nabla \mu = 0, \nabla T = 0$~~

このとき, $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$ は relaxation-time approximation を用い,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = - \frac{f - f_0}{\tau_k} \quad - (9)$$

と置ける。

1) まず, \mathbf{E} : 有限, $\nabla \mu = 0, \nabla T = 0$ の場合を考える。

定常解では

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = 0 \quad - (10)$$

より,

$$-e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_k \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}k} \right) - \frac{f - f_0}{\tau_k} = 0 \quad - (11)$$

$$f = f_0 - e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_k \tau_k \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}k} \right) \quad - (12)$$

このとき

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= q_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} (-e) \mathbf{v}_k f \\ &= q_s e^2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k \mathbf{v}_k (\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{E}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}k} \right) \end{aligned} \quad - (13)$$

より,

conductivity tensor is

$$\hat{J}_\alpha = L_{11,\alpha\beta} E_\beta \quad - (14)$$

$$L_{11,\alpha\beta} = g_s e^2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_{k\alpha} v_{k\beta} \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \epsilon_k} \right) \quad - (15)$$

等性質を仮定すると、系伝導率は、 $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ のとき

$$L_{11} = \frac{g_s e^2}{3} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k^2 \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \epsilon_k} \right) \quad - (16)$$

と同じである

同様にして、

$$\begin{aligned} \hat{J}_0 &= g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} (\epsilon_k - \mu) v_k f \\ &= e \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k (\epsilon_k - \mu) \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \epsilon_k} \right) (\epsilon_k - \mu) \end{aligned} \quad - (17)$$

すなわち

$$\begin{aligned} \hat{J}_0 &= L_{21,\alpha\beta} E_\beta \\ L_{21,\alpha\beta} &= -e g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_{k\alpha} v_{k\beta} \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \epsilon_k} \right) (\epsilon_k - \mu) \end{aligned} \quad - (18)$$

等性質を考慮すると、系伝導率は、 $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ のとき

$$L_{21} = -\frac{g_s e}{3} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k^2 \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \epsilon_k} \right) (\epsilon_k - \mu) \quad - (19)$$

2) 次に、 $\mathbf{E} = 0$, $\nabla \mu = 0$, ∇T : 有限の場合を考える

このとき、定常解は

$$f = f_{eq} + \tau_k (\epsilon_k - \mu) \left(\frac{-\nabla T}{T} \right) \cdot v_k \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon_k} \right) \quad - (20)$$

すなわち

$$\begin{aligned}\bar{j} &= g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} (-e) v_k f \\ &= -e g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k \left(v_k \cdot \left(\frac{-\nabla T}{T} \right) \right) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon_k} \right) (\epsilon_k - \mu) \quad - (21)\end{aligned}$$

次に、

$$L_{12, \text{ap}} = -e g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k v_{kp} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon_k} \right) (\epsilon_k - \mu) \quad - (22)$$

3次元、等方向の系に

$$L_{12} = -\frac{e g_s}{3} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon_k} \right) (\epsilon_k - \mu) \quad - (23)$$

となる。

$$L_{12} = L_{21} \quad - (24)$$

次に、Onsagerの相反定理より、

同様にして、

$$\begin{aligned}\bar{j}_Q &= g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} (\epsilon_k - \mu) v_k f \\ &= g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k \left[v_k \cdot \left(\frac{-\nabla T}{T} \right) \right] \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon_k} \right) (\epsilon_k - \mu)^2 \quad - (25)\end{aligned}$$

$$L_{22, \text{ap}} = g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k v_{kp} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon_k} \right) (\epsilon_k - \mu)^2 \quad - (26)$$

等方向の系に、縦伝導に

$$L_{22} = \frac{g_s}{3} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon_k} \right) (\epsilon_k - \mu)^2 \quad - (27)$$

となる。

Seebeck 係数の計算

$$S = \frac{L_{12}}{TL_{11}}$$

$$= \frac{-1}{eT} \frac{\int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \tau_k v_k^2 \left(-\frac{\partial f_F}{\partial \epsilon_k}\right) (\epsilon_k - \mu)}{\int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} v_k^2 \left(-\frac{\partial f_F}{\partial \epsilon_k}\right) \tau_k} \quad - (28)$$

特に, constant relaxation-time approximation: τ_k が k に依存しない近似

$$S = \frac{-1}{eT} \frac{\int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} v_k^2 \left(-\frac{\partial f_F}{\partial \epsilon_k}\right) (\epsilon_k - \mu)}{\int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} v_k^2 \left(-\frac{\partial f_F}{\partial \epsilon_k}\right)} \quad - (29)$$

とす。Seebeck 係数を band の分散を用いて計算できる

実験で測定された figure of merit

固体中では, 電荷, 電子のみに T が課せられる。

熱は, 電子と phonon に T が課せられる。

電子, phonon に T が熱伝導率 κ を与える。電荷 κ_{el} , κ_{ph} とする (κ_{el} は先程計算した
線形応答係数 T とした) と, 実験で測定された figure of merit は

$$(ZT)_{exp} = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_{el} + \kappa_{ph}} = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_{el}} \times \frac{\kappa_{el}}{\kappa_{el} + \kappa_{ph}}$$

$$= (ZT)_{el} \times \frac{\kappa_{el}}{\kappa_{el} + \kappa_{ph}} \quad - (30)$$

T とした。したがって

$$(ZT)_{exp} \leq (ZT)_{el} \quad - (31)$$

基本的に κ_{ph} は小さい方がよい。

低温の場合: Wiedemann-Franz law

低温極限を考慮す。

$$\begin{aligned}
 L_{11} &= \frac{q_s e^2}{3} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \tau(\epsilon_k) v_k^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon_k} \right) \\
 &= \frac{e^2}{3} \int d\epsilon \cancel{\tau(\epsilon)} g(\epsilon) \tau(\epsilon) v^2(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \\
 &\simeq \frac{e^2}{3} g(\mu) \tau(\mu) v^2(\mu) \quad \sim (32)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 L_{11} &= -\frac{e}{3} \left[d\epsilon g(\epsilon) \tau(\epsilon) v^2(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \right] \quad \text{部分積分} \\
 &= -\frac{e}{3} \left[d\epsilon [g(\epsilon) \tau(\epsilon) v^2(\epsilon) (\epsilon - \mu)]' f \right] \quad \text{Sommerfeld expansion} \\
 &= -\frac{e}{3} \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon [g(\epsilon) \tau(\epsilon) v^2(\epsilon) (\epsilon - \mu)]' + \mathcal{O}((k_B T)^2) \\
 &= \mathcal{O}((k_B T)^2) \quad \sim (33)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 L_{22} &= \frac{q_s}{3} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \tau(\epsilon_k) v_k^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon_k} \right) (\epsilon_k - \mu)^2 \\
 &= \frac{1}{3} \int d\epsilon \cancel{\tau(\epsilon)} g(\epsilon) \tau(\epsilon) v^2(\epsilon) (\epsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \\
 &= +\frac{1}{3} \int d\epsilon [g(\epsilon) \tau(\epsilon) v^2(\epsilon) (\epsilon - \mu)^2]' f \quad \text{Sommerfeld expansion} \\
 &= +\frac{1}{3} \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon [g(\epsilon) \tau(\epsilon) v^2(\epsilon) (\epsilon - \mu)^2] \\
 &\quad + \frac{1}{3} \cdot \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [g(\epsilon) \tau(\epsilon) v^2(\epsilon) (\epsilon - \mu)^2]'' \Big|_{\epsilon=\mu} \\
 &= \frac{\pi^2}{9} (k_B T)^2 g(\mu) \tau(\mu) v^2(\mu) \quad \sim (34)
 \end{aligned}$$

以上の議論より、低温で

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{L_{22} - L_{21} L_{11}^{-1} L_{12}}{T} \\
 &= \frac{\pi^2 k_B^2 T}{9} g(\mu) \tau(\mu) v^2(\mu) + O(T^3) \quad - (35)
 \end{aligned}$$

Laentz number is

$$\begin{aligned}
 L &= \frac{K}{\sigma T} \\
 &= \frac{\frac{\pi^2 k_B^2 T}{9} g(\mu) \tau(\mu) v^2(\mu)}{\frac{e^2}{3} g(\mu) \tau(\mu) v^2(\mu) T} \\
 &= \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2 \quad : \text{Wiedemann - Franz law} \quad - (36)
 \end{aligned}$$