Boltzmann輸送方程式による
熱電効果の取扱い

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]

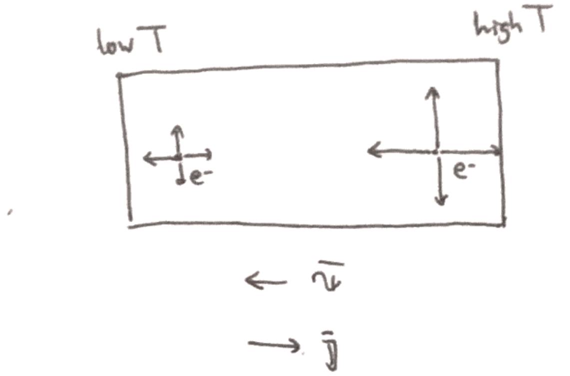

図 1: 古典的な Seebeck 効果の概念図

[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 $\boldsymbol{E}$ と温度勾配 ∇T が系にかかっている時、電流と熱流が

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

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

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

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

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 $\boldsymbol{j} = 0$ のときの $\boldsymbol{j}_Q$ と ∇T の比で、

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

となる。

dimensionless figure of merit

無次元の性能指数で、

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

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

$$PF = \sigma S^2 \tag{5}$$

で定義される。

Lorentz number と Wiedemann-Frantz law

熱電物質の Lorentz number は

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} \tag{6}$$

で定義される。Wiedemann-Frantz law によれば

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

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 $\mathbb{E}$ 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 にはほぼ熱平衡とする。

このとき、永長先生の講義ノート (3-1-3)、(3-1-4) と同様に考えると

ドリフト運動によって

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

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

である。ここで

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

であることを使うと、外場の1次までで

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

$$\nabla\mu\cdot\dot{\mathbf{r}}\left(\frac{\partial f}{\partial \mu}\right) \simeq \nabla\mu\cdot v_k\left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_k}\right) \quad -(5)$$

$$\nabla T\cdot\dot{\mathbf{r}}\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) \simeq (\varepsilon_k-\mu)\frac{\nabla T}{T}\cdot v_k\left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_k}\right) \quad -(6)$$

であるので、外場の1次までで

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{drift} = -v_k\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - (e\mathbb{E}+\nabla\mu)\cdot v_k\left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_k}\right) - (\varepsilon_k-\mu)\frac{\nabla T}{T}\cdot v_k\left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_k}\right) \quad -(7)$$

である。

このとき、Boltzmann 輸送方程式は

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

で与えられる

線形応答の係数の計算

~~まず、E：有限、∇μ=0、∇T=0~~

ここでは、$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ に relaxation-time approximation を用い、

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

とする。

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

定常解では

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

より、

$$-e\mathbb{E}\cdot v_k\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k}\right) - \frac{f - f_{eq}}{\tau_k} = 0 \quad -(11)$$

$$f = f_{eq} - e\mathbb{E}\cdot v_k \tau_k\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k}\right) \quad -(12)$$

このとき

$$\mathbb{j} = g_s\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}(-e)v_k f$$

$$= g_s e^2\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\tau_k v_k(v_k\cdot\mathbb{E})\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k}\right) \quad -(13)$$

より、

conductivity tensor は

$$j_\alpha = L_{11,\alpha\beta} E_\beta \qquad -(14)$$

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

等方性を仮定すると、縦伝導率は、3次元のとき

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

で与えられる

同様にして、

$$j_Q = g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} (\varepsilon_k - \mu) v_k f$$

$$= -e \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k (v_k \cdot E) \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_k}\right) (\varepsilon_k - \mu) \qquad -(17)$$

より

$$j_{Q,\alpha} = L_{21,\alpha\beta} E_\beta$$

$$L_{21,\alpha\beta} = -e g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_{k\alpha} v_{k\beta} \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_k}\right) (\varepsilon_k - \mu) \qquad -(18)$$

等方的な場合の縦係数は、3次元のとき

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

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

このとき、定常解は

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

より

$$\mathbf{j} = g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} (-e) v_k f$$

$$= -eg_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k \left(v_k \cdot \left(\frac{-\nabla T}{T}\right)\right) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k}\right) (\varepsilon_k - \mu) \qquad -(21)$$

したがって

$$L_{12\alpha\beta} = -eg_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_{k\alpha} v_{k\beta} \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_k}\right) (\varepsilon_k - \mu) \qquad -(22)$$

3次元、等方的な系では、

$$L_{12} = -\frac{eg_s}{3} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k^2 \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_k}\right) (\varepsilon_k - \mu) \qquad -(23)$$

である。よって、

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

であり、Onsagerの相反定理とコンシステントである。

同様にして、

$$\mathbf{j}_Q = g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} (\varepsilon_k - \mu) v_k f$$

$$= g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k \left[v_k \cdot \left(\frac{-\nabla T}{T}\right)\right] \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k}\right) (\varepsilon_k - \mu)^2 \qquad -(25)$$

$$L_{22,\alpha\beta} = g_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_{k\alpha} v_{k\beta} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k}\right) (\varepsilon_k - \mu)^2 \qquad -(26)$$

等方的な系で、输送係数は

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

で与えられる

Seebeck 係数の計算

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

$$= \frac{-1}{eT} \frac{\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tau_k v_k^2 \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_k}\right)(\varepsilon_k - \mu)}{\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} v_k^2 \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_k}\right) \tau_k} \quad -(28)$$

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

では

$$S = \frac{-1}{eT} \frac{\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} v_k^2 \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_k}\right)(\varepsilon_k - \mu)}{\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} v_k^2 \left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_k}\right)} \quad -(29)$$

となり、Seebeck 係数を band の分散だけから計算できる

実験で測定される figure of merit

固体中では、電荷は電子のみによって運ばれるが、

熱は電子と phonon によって運ばれる。

電子、phonon による熱伝導率への寄与を κ_{el}, κ_{ph} とする (κ_{el} は先程計算した

線形応答の係数で与えられる)と、実験で測定される figure of merit は

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

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

で与えられる。よって

- $(ZT)_{exp} \leq (ZT)_{el}$ —(31)

- 基本的に κ_{ph} は小さい方が良い。

低温の場合：Wiedemann-Franz law

低温極限を考える.

$$L_{11} = \frac{g_s e^2}{3}\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\,\tau(\varepsilon_k) v_k^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k}\right)$$

$$= \frac{e^2}{3}\int d\varepsilon\; g(\varepsilon)\tau(\varepsilon) v^2(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)$$

$$\simeq \frac{e^2}{3} g(\mu)\tau(\mu)v^2(\mu) \qquad \text{—(32)}$$

$$L_{21} = -\frac{e}{3}\int d\varepsilon\; g(\varepsilon)\tau(\varepsilon)v^2(\varepsilon)(\varepsilon-\mu)\left(-\frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon}\right)$$ 部分積分

$$= -\frac{e}{3}\int d\varepsilon \left[g(\varepsilon)\tau(\varepsilon)v^2(\varepsilon)(\varepsilon-\mu)\right]' f$$ Sommerfeld expansion

$$= -\frac{e}{3}\int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \left[g(\varepsilon)\tau(\varepsilon)v^2(\varepsilon)(\varepsilon-\mu)\right]' + O((k_BT)^2)$$

$$= O(k_BT)^2 \qquad \text{—(33)}$$

$$L_{22} = \frac{g_s}{3}\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\,\tau(\varepsilon_k) v_k^2\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k}\right)(\varepsilon_k-\mu)^2$$

$$= \frac{1}{3}\int d\varepsilon\; g(\varepsilon)\tau(\varepsilon)v^2(\varepsilon)(\varepsilon-\mu)^2\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)$$

$$= +\frac{1}{3}\int d\varepsilon \left[g(\varepsilon)\tau(\varepsilon)v^2(\varepsilon)(\varepsilon-\mu)^2\right]' f$$ Sommerfeld expansion

$$= +\frac{1}{3}\int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \left[g(\varepsilon)\tau(\varepsilon)v^2(\varepsilon)(\varepsilon-\mu)^2\right]$$

$$+ \frac{1}{3}\cdot\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\left[g(\varepsilon)\tau(\varepsilon)v^2(\varepsilon)(\varepsilon-\mu)^2\right]''\Big|_{\varepsilon=\mu}$$

$$= \frac{\pi^2}{9}(k_BT)^2 g(\mu)\tau(\mu)v^2(\mu) \qquad \text{—(34)}$$

以上の議論より、低温で

$$K = \frac{L_{22} - L_{21} L_{11}^{-1} L_{12}}{T}$$

$$= \frac{\pi^2 k_B^2 T}{9} g(\mu) \tau(\mu) v^2(\mu) + O(T^3) \qquad -(35)$$

Lorentz number is

$$L = \frac{K}{\sigma T}$$

$$= \frac{\frac{\pi^2 k_B^2}{9} T \cancel{g(\mu)\tau(\mu)v^2(\mu)}}{\frac{e^2}{3} \cancel{g(\mu)\tau(\mu)v^2(\mu) T}}$$

$$= \frac{1}{3}\left(\frac{\pi k_B}{e}\right)^2 \quad : \text{Wiedemann - Franz law} \qquad -(36)$$