加速定理 $\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t} = F/\hbar$ は、エネルギー変化を $\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v}_g\varDelta t = \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}}E\cdot\varDelta\boldsymbol{k}$ であらわす。有効質量方程式は以下

$$\frac{\mathrm{d}v_g}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}k} = \frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}^2\mathcal{E}}{\mathrm{d}k^2} = \frac{F}{\hbar^2}\frac{\mathrm{d}^2\mathcal{E}}{\mathrm{d}k^2} \tag{0.1}$$

Drude モデル

$$m^*\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = q(\boldsymbol{E}+\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}) - \frac{m\boldsymbol{v}}{\tau} \tag{0.2}$$

Boltzmann 方程式を用いると、電流の模型は以下のようになる：

$$f(\boldsymbol{k}) = f_0(\boldsymbol{k}) + \frac{e\tau}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot(\boldsymbol{\nabla}_k f_0(\boldsymbol{k})) + \mathcal{O}\big(\boldsymbol{E}^2\big) \sim f_0\Big(\boldsymbol{k} + \frac{e\tau}{\hbar}\boldsymbol{E}\Big) \tag{0.3}$$

$$\boldsymbol{j} = \frac{2}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\,(-e\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}))f(\boldsymbol{k}) \tag{0.4}$$

自由電子モデルでは、電子は空間一様分布をしているため、分布関数は $\boldsymbol{r}$ に依存しないこと $\boldsymbol{\nabla}f = 0$ に注意。自由電子の速度ベクトルは $\hbar\boldsymbol{k}/m^*$ と表されるため、x 方向のみに電場が印加しているとすると、

$$j_x = -\frac{2}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\left(e\frac{\hbar k_x}{m^*}\right)\left(f_0(\boldsymbol{k}) + \frac{e\tau\hbar k_x E_x}{m^*}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\mathcal{E}}\right) \tag{0.5}$$

となる。しかし、f_0 は平衡状態であり、$\boldsymbol{k}$ に関する偶関数となっていることに注意すると、$\boldsymbol{j} = 0$ となってしまう。したがって、

$$j_x = -\frac{2}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\left(e\frac{\hbar k_x}{m^*}\right)\frac{e\tau\hbar k_x E_x}{m^*}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\mathcal{E}} = -\frac{2e^2\tau\hbar^2}{(2\pi)^3 m^{*2}}E_x\int 4\pi k^2\,\mathrm{d}k\,k_x^2\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\mathcal{E}} \tag{0.6}$$

と変形できる。$k_x = k_y = k_z$ を仮定すると、$k_x^2 = k^2/3$ となり、

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \implies 2k\,\mathrm{d}k = \frac{2m^*}{\hbar^2}\,\mathrm{d}\mathcal{E} \implies \mathrm{d}k = \frac{2m^*}{\hbar^2}\left(\frac{2m^*\mathcal{E}}{\hbar^2}\right)^{-1/2}\mathrm{d}\mathcal{E} \tag{0.7}$$

を用いると、

$$j_x = -\frac{2e^2\tau\hbar^2}{(2\pi)^3 m^{*2}}E_x\int\frac{4}{3}\pi\left(\frac{2m^*\mathcal{E}}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{2m^*}{\hbar^2}\,\mathrm{d}\mathcal{E}\,\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\mathcal{E}} = -\frac{2e^2\tau\hbar^2}{(2\pi)^3 m^{*2}}E_x\int\frac{4}{3}\pi\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{5/2}\mathcal{E}^{3/2}\,\mathrm{d}\mathcal{E}\,\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\mathcal{E}} \tag{0.8}$$

となる。さらに、f はフェルミ分布関数であるため、$\mathrm{d}f/\mathrm{d}\mathcal{E} \sim -\delta(\mathcal{E}-\mathcal{E}_F)$ が成立し、

$$j_x = \frac{2e^2\tau\hbar^2}{(2\pi)^3 m^{*2}}E_x\int\frac{2}{3}\pi\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{5/2}\mathcal{E}^{3/2}\,\mathrm{d}E\,\delta(\mathcal{E}-\mathcal{E}_F) = \frac{e^2\tau}{3\pi^2 m^*}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\mathcal{E}_F^{3/2}E_x \tag{0.9}$$

となる。フェルミエネルギー $\mathcal{E}_F$ は、全粒子数 n を用いて

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m^*}(3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \tag{0.10}$$

と表されるため、

$$j_x = \frac{e^2\tau n}{m^*}E_x \implies \sigma = \frac{e^2\tau n}{m^*} \tag{0.11}$$

Hall 効果は

$$\begin{cases} 0 &= q(E_x + v_y B_z) - \dfrac{m^* v_x}{\tau} \\ 0 &= q(E_y - v_x B_z) - \dfrac{m^* v_y}{\tau} \end{cases} \implies \begin{pmatrix} \frac{m^*}{\tau} & -qB_z \\ qB_z & \frac{m^*}{\tau} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} qE_x \\ qE_y \end{pmatrix} \tag{0.12}$$

$$v_x = \frac{q\tau/m^*}{1+(qB_z\tau/m^*)^2}\left(E_x + \frac{qB_z\tau}{m^*}E_y\right) \tag{0.13}$$

$$v_y = \frac{q\tau/m^*}{1+(qB_z\tau/m^*)^2}\left(E_y - \frac{qB_z\tau}{m^*}E_x\right) \tag{0.14}$$

を得る。したがって、サイクロトロン各周波数 $\omega_c = qB_z/m^*$ を用いると、

$$j_x = nqv_x = \frac{nq^2\tau/m^*}{1+(qB_z\tau/m^*)^2}\left(E_x + \frac{qB_z\tau}{m^*}E_y\right) = \frac{\sigma}{1+\omega_c^2\tau^2}(E_x + \omega_c\tau E_y) \tag{0.15}$$

$$j_y = nqv_y = \frac{nq^2\tau/m^*}{1+(qB_z\tau/m^*)^2}\left(E_y + \frac{qB_z\tau}{m^*}E_x\right) = \frac{\sigma}{1+\omega_c^2\tau^2}(E_y - \omega_c\tau E_x) \tag{0.16}$$

温度勾配による熱流：$f(\boldsymbol{k}, T)$ において $\boldsymbol{\nabla}_r T \neq 0$ の状況を考える。Boltzmann 方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} + \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = -\frac{f-f_0}{\tau} \tag{0.17}$$

であるが、定常状態を考えると、

$$f(\boldsymbol{k}) = f_0(\boldsymbol{k}) - \tau\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}} f \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} - \tau\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} \tag{0.18}$$

となる。ここで、

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = -\frac{e\boldsymbol{E}}{\hbar},\ \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} f = \frac{\partial f}{\partial T}\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} T \tag{0.19}$$

を代入すると、

$$f(\boldsymbol{k}) = f_0(\boldsymbol{k}) + \frac{e}{\hbar}\tau\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{k}) - \tau\frac{\partial f(\boldsymbol{k})}{\partial T}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} T \tag{0.20}$$

となる。電流の表式

$$\boldsymbol{j} = -\frac{2}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\, e\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})f(\boldsymbol{k}) \tag{0.21}$$

に代入すると、

$$\boldsymbol{j} = -\frac{2e}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\,\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\left[f_0(\boldsymbol{k}) + \frac{e}{\hbar}\tau\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{k}) - \tau\frac{\partial f(\boldsymbol{k})}{\partial T}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} T\right] \tag{0.22}$$

となる。$f_0(\boldsymbol{k})$ は電場が印加していないときの分布関数であるため、全積分は 0 となる。また、$\partial T/\partial x$ の一次までの寄与を考える際には、右辺第三項で $f \to f_0$ とすればよい。

$$\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}} T = \begin{pmatrix}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} & 0 & 0\end{pmatrix},\ \boldsymbol{E} = \boldsymbol{0} \tag{0.23}$$

の場合を考えると、

$$j_x = e\int_0^\infty \mathrm{d}\mathcal{E}\, D(\mathcal{E})\tau(\mathcal{E})\frac{v^2}{3}\frac{\partial f_0}{\partial x}\frac{\partial T}{\partial x} \approx \frac{1}{3}e\tau_{\mathrm{F}}v_{\mathrm{F}}^2\int_0^\infty \mathrm{d}\mathcal{E}\,(D(\mathcal{E}_{\mathrm{F}}) + D'(\mathcal{E}_{\mathrm{F}})) \times \frac{\exp\left(\frac{\mathcal{E}-\mathcal{E}_F}{k_{\mathrm{B}}T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\mathcal{E}-\mathcal{E}_F}{k_{\mathrm{B}}T}\right)+1\right]^2}\frac{\mathcal{E}-\mathcal{E}_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{B}}^2T}\frac{\partial T}{\partial x} \tag{0.24}$$

となる。なお、

$$f_0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mathcal{E}-\mathcal{E}_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)+1} \tag{0.25}$$

を用いた。さらに、$D(\mathcal{E}_{\mathrm{F}}) = 0$ であるため、

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\mathcal{E}\, D(\mathcal{E}_{\mathrm{F}}) = 0, \quad x = \frac{\mathcal{E}-\mathcal{E}_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{0.26}$$

とすると、

$$j_x = \frac{1}{3}e\tau_{\mathrm{F}}v_{\mathrm{F}}^2 D'(\mathcal{E}_{\mathrm{F}})\frac{\partial T}{\partial x}\frac{(k_{\mathrm{B}}T)^2}{T}\int_{-\infty}^\infty \frac{e^x x^2}{(e^x+1)}\,\mathrm{d}x = \frac{\pi^2}{9}e\tau_{\mathrm{F}}v_{\mathrm{F}}^2 D'(\mathcal{E}_{\mathrm{F}})k_{\mathrm{B}}^2 T\frac{\partial T}{\partial x} \coloneqq -\mathcal{L}^{12}\frac{\partial T}{\partial x} \tag{0.27}$$

となる。熱力学 $Q = T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U - \mu\,\mathrm{d}n = \mathrm{d}U - \mathcal{E}_{\mathrm{F}}\,\mathrm{d}n$ との比較から、熱流密度は

$$\boldsymbol{j}_Q = \boldsymbol{j}_{\mathcal{E}} - \mathcal{E}_{\mathrm{F}}\boldsymbol{j}_n \tag{0.28}$$

のようになると考えられる。より一般的には、交差的な項 $\mathcal{L}^{12}, \mathcal{L}^{21}$ が混合して流れが求められる：

$$\boldsymbol{j} = \mathcal{L}^{11}\boldsymbol{E} + \mathcal{L}^{12}(-\boldsymbol{\nabla}_{\mathrm{r}}T)\ , \tag{0.29}$$

$$\boldsymbol{j}_Q = \mathcal{L}^{21}\boldsymbol{E} + \mathcal{L}^{22}(-\boldsymbol{\nabla}_{\mathrm{r}}T)\ 。 \tag{0.30}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{j}_Q = \boldsymbol{j}_{\mathcal{E}} - \mathcal{E}_{\mathrm{F}}\boldsymbol{j}_n &= \frac{2}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\,\mathcal{E}(\boldsymbol{k})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})f(\boldsymbol{k}) - \mathcal{E}_{\mathrm{F}}\frac{2}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}k\,\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})f(\boldsymbol{k}) \\ &= \frac{2}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\,(\mathcal{E}-\mathcal{E}_{\mathrm{F}})v(k)\left[f_0 + \frac{e\tau}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{\nabla}_k f_0 - \tau\frac{\partial f}{\partial T}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}_r T\right] = \frac{2}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\,(\mathcal{E}-\mathcal{E}_{\mathrm{F}})v_x^2\tau\boldsymbol{v}\frac{\mathrm{d}f_0}{\mathrm{d}T}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}j_Q &= \int \mathrm{d}\mathcal{E}\,D(\mathcal{E})(\mathcal{E}-\mathcal{E}_{\mathrm{F}})\frac{v^2\tau}{3}\frac{\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)+1\right)^2}\frac{E-E_F}{kT^2}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) \\ &= \frac{1}{3}v_F^2 D(E_F)k^2T\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)\int_{-\infty}^{\infty}\frac{x^2e^2}{(e^x+1)^2}\,\mathrm{d}x = \frac{1}{3}v_F^2\tau_F\left(\frac{\pi^2}{3}D(E_F)k^2T\right)\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) = -\frac{1}{3}v_F^2\tau_F C_V\frac{\partial T}{\partial x}\end{aligned}$$

ここで、$E_F = \frac{1}{2}m^*v_F^2$ と、

$$\frac{\mathrm{d}E_F}{\mathrm{d}n} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n}\frac{\hbar^2}{2m^*}(3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n}Cn^{2/3} = \frac{2}{3}\frac{Cn^{2/3}}{n} = \frac{2E}{3n} \implies D(E_F) = \frac{dn}{dE} = \frac{3}{2}\frac{n}{E_F} \tag{0.31}$$

より、

$$j_Q = \frac{1}{3}v_F^2\tau_F\left(\frac{\pi^2}{3}D(E_F)k^2T\right)\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) = -\lambda_E\frac{\partial T}{\partial x},\ \lambda_E = \frac{1}{3}v_F^2\tau_F\frac{\pi^2}{2}nk\frac{kT}{m^*v_F^2/2} = \frac{n\tau\pi^2k^2T}{3m^*} \tag{0.32}$$

電流が流れていないとき、$E = \mathcal{L}^{12}/\mathcal{L}^{11}\frac{\partial T}{\partial x}$ となり、係数を Seebeck 係数と呼ぶ。ループに沿って温度一定のとき、$j_Q = \mathcal{L}^{12}/\mathcal{L}^{11}j = \Pi j$ となり、Peltier 係数と呼ぶ。

有効状態密度：$\mathcal{E}-\mu \sim 500\,\mathrm{meV} \gg kT \sim 30\,\mathrm{meV}$ のとき、フェルミ分布関数が近似できる：

$$f = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT}+1} = \exp\left(-\frac{\mathcal{E}-\mu}{kT}\right) \tag{0.33}$$

ここで、$E = \hbar^2k^2/2m^*$ より、

$$D(E)\,\mathrm{d}E = 2\times\frac{L^3}{(2\pi)^3}4\pi k^2\,\mathrm{d}k = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}E^{1/2}\,\mathrm{d}E \tag{0.34}$$

ゆえ、伝導帯の電子数 n_e は、$E-\mu = E-E_c+E_c-\mu$ に注意して

$$n_e = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_{E_c}^{\infty}(E-E_c)^{1/2}\exp\left\{-\frac{E-\mu}{kT}\right\}\mathrm{d}E \tag{0.35}$$

$x = E-E_c/kT$ として

$$n_e = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(kT)^{3/2}\exp\left\{\frac{E_c-\mu}{kT}\right\}\Gamma(3/2) = 2\left(\frac{m_c^*kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{E_c-\mu}{kT}\right) \tag{0.36}$$

となる。真正半導体のときは $n_e = n_h$ なので、かけてルート取ると μ 消えて簡単に計算することができる。一方で、直接比較すると μ が残って

$$\mu\ \frac{E_c+E_V}{2} + \frac{3}{4}kT\log\left(\frac{m_V^*}{m_c^*}\right) \tag{0.37}$$