I. 熱電変換の原理

キーワード

熱電能, ペルチェ熱, トムソン効果, ベネデックス効果, エッティングハウゼン効果,
ネルンスト効果, リーギ・ルデュック効果, フォノンドラッグ, 最大性能示数,
超電導混合状態, 基礎理論

太田 時 男

元 横浜国立大学

1. 熱電現象の発見とその意義

盛んな電磁気現象研究の初頭のころに, ドイツの医師 Seebeck によって2種類の金属の二つの結び目に温度差をつけることによって, この回路の近傍に置かれた磁針がふれるという現象が発見され (1821年), 2年後の Prussian Academy of Science 誌で公表された。Seebeck は, 地磁気が赤道と南極地帯の温度差によって起きていると信じ, 自分が実験によってこの地磁気現象を証明したものと信じて疑わなかった。

一方, 電流の磁気作用の研究は A.M. Ampère, G.S. Ohm, H.F.E. Lenz らによって新しい現象や法則が次々と発見, 探求され, M. Faraday の電磁誘導の発見 (1833年) でその極みに達した。こうした主流の中で Seebeck の発見はあまり顧みられなかった。その理由の一つは, Seebeck の測定が精巧を極め, 彼の作った Seebeck 系列 (磁針のふれの大きさを金属の種類で序列を付けたもの, 現在でも, ほとんど改正の余地はない) の改正されそうもない正確さであった。

H.F.E. Lenz は Seebeck 回路の温度差に伴って熱電流が流れることを見抜き, 磁針はこの熱電流の磁気作用にほかならないことを指摘した。1834年に J.C. Peltier が2種の金属で作った閉回路に電流を流すと二つの結び目の片方で加熱, 他方で加冷現象が起ることを発見した。Annal. Phip. Chem. 誌で発表されたが, 彼は自分がジュール発熱の測定を誤ったのかも知れないと述べている。

Seebeck と Peltier の二つの発見が逆の現象であることを正しく指摘したのも Lentz であった。

電流と熱流との相互作用が重要な物理学上の課題となったのは W.T. Thomson (Kelvin) が系統的に徹底した研究を行って以来である。彼の成果の一つは Thomson 効果 (一様な導体に温度勾配を与えて電流を流すと可逆的な熱の放出や吸収が起こる) の発見 (1854年) としてみられている。

熱流は一般に非可逆現象であるが, 電流に比例するペルチェ熱流は可逆的である。熱電変換ではこれらが併存する

ので, 非可逆過程の熱力学として物理学の重要な一分野となって展開された。

2. 熱電変換の線型理論

2.1 熱電効果

2種類の金属で作った回路の二つの結合点間の温度差を ΔT , 全回路の抵抗を R とすれば, この回路に電流 I が流れ (“ゼーベック効果”), I は

$$\alpha \Delta T = RI \dots\dots\dots (1)$$

で与えられるが, 係数 α はゼーベック係数, あるいは“熱電能” (thermoelectric power) と呼ばれる。

同じ回路で初め $\Delta T = 0$ として, 回路内に電池を挿入して電流 I を流すと, 一方の結合点に熱 Q が発生し, 同量の熱が他方の結合点で失われる。

これは“ペルチェ効果”と呼ばれ, Q と I との間に

$$Q = \Pi I \dots\dots\dots (2)$$

$$\Pi = \alpha T \dots\dots\dots (3)$$

という関係があり, Q は電流の一次関数で, Q の向きは I の向きと一致する。 Π をペルチェ係数と呼ぶ。

温度勾配の存在する同質の導線からなる閉回路に電流 I を流すと導線に熱量 Q の発生あるいは吸収が起こるという“トムソン効果”については

$$Q = \tau I (\partial T / \partial x) \dots\dots\dots (4)$$

という関係があり, 係数はトムソン係数と呼ばれ

$$\tau = T (d\alpha / dT) \dots\dots\dots (5)$$

によって熱電能と関係する。この式と (2), (3) 式をひくめて“ケルビン関係式”と呼ぶ。

1916年に C.A.F. Benedicks は均一な金属や半導体で熱電回路を作り, 大きな温度勾配を作ると回路に起電力が起こることを発見した。これを“第一ベネデックス効果”という。逆に, 大きな電位勾配を作ると温度勾配が生ずる。これは“第二ベネデックス効果”と呼ばれる。これらは高次のトムソン効果で, 材料の内部ひずみや転位, あるいは不純物による。

2.2 熱電変換の線型理論⁽¹⁾⁽²⁾

熱電効果は, 電流 (一般化された変位の時間微分) と熱流 (エネルギーの時間微分) との干渉効果であるが, 熱流をエントロピー流 $\dot{Q} = (Q/T)$ (一般化された変位の時間微分) に変えて線形輸送方程式を作ると

Thermoelectric Energy Conversion Technology.
1. Principles of Thermoelectric Conversions.
By Tokio Ohta (Yokohama National University).

$$\begin{bmatrix} -I \\ \mathcal{J} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E \\ \partial T / \partial x \end{bmatrix} \quad \cdots \cdots \cdots (6)$$

となる。 E は電位勾配で、 L_{ij} は輸送係数でありオンサーガーの相反関係式

$$L_{ij} = L_{ji} \quad \cdots \cdots \cdots (7)$$

を満たす。後述のように、磁界（磁束密度 B ）が存在するときには

$$L_{ij}(B) = L_{ji}(-B) \quad \cdots \cdots \cdots (8)$$

である。

簡単な考察により、導電率 σ 、熱伝導率 κ を用いて

$$\left. \begin{aligned} L_{11} &= \sigma, \quad L_{12} = L_{21} = \sigma\alpha \\ L_{22} &= \kappa/T + (\kappa/T + \alpha^2\sigma) \end{aligned} \right\} \quad \cdots \cdots \cdots (9)$$

であることがわかる。 L_{22} の右辺第2項は熱伝導によるものとペルチェ熱によるものと和を示す。

(6)式のような二つの流れの間の結合の強さは、一般に

$$C_{12}^2 = \frac{L_{12}^2}{L_{11}L_{22}} \quad \cdots \cdots \cdots (10)$$

で定義される結合定数で決まる。この場合は(9)式を代入して

$$C_{12}^2 = \frac{\alpha^2\sigma T/\kappa}{1 + \alpha^2\sigma T/\kappa} \quad \cdots \cdots \cdots (11)$$

$$= \frac{ZT}{1 + ZT} \quad \cdots \cdots \cdots (12)$$

となる。ここで、 Z は

$$Z = \alpha^2\sigma/\kappa \quad \cdots \cdots \cdots (13)$$

で定義され性能指数と呼ばれる。熱電変換の結合の大きさは ZT によって決まる。

2種類の半導体で作った p-n 接合熱電変換器で入力熱、ペルチェ熱、伝導熱およびジュール熱の1/2が p-n 結合のほうへ、あとの1/2が発電端のほうへ流れると仮定した熱バランスの下で熱電変換の効率を求めると、よく知られた式⁽¹⁾⁽³⁾

$$\eta = \Delta T / (2T_h - \Delta T / 2 + 4/Z^*) \quad \cdots \cdots \cdots (14)$$

が得られる。 T_h は熱電対の高温側温度であり、また Z は p-n 半導体接合の合成性能指数で

$$1/Z^* = \{(1/Z_p)^{1/2} + (1/Z_n)^{1/2}\}^2 \quad \cdots \cdots \cdots (15)$$

で表される。添字はそれぞれの半導体についてとっている。

なお、カルノー効率 η_c を用いると

$$\eta \approx (\eta_c/4) C_{12}^2 (1 - C_{12}^2/2) \quad \cdots \cdots \cdots (16)$$

のように結合係数に依存する。

2.3 熱電変換のエントロピー生成

(6)式で表される熱電変換系のエントロピー生成は I と $\partial T/\partial x$ を変数にとれば

$$\mathcal{S}_0(I, \partial T/\partial x) = \frac{I^2}{\sigma} + \frac{\kappa}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 \quad \cdots \cdots \cdots (17)$$

のようになる。エントロピー生成が電気抵抗と熱抵抗の二つの部分からなっていることがわかる。

さて、超電導状態はキャリア系のエントロピーが零となる状態であるが、磁界中で混合状態になると磁束ライン内はノーマル状態であり、系のエントロピーは零でなくゼーベック係数も零でない。一方、導電率は極めて大きくでき

る。このような状態では(17)式の右辺は $(\kappa/T)(\partial T/\partial x)^2$ のみによると考えて差し支えない。

さて、外部から温度差を与えて熱流を流し温度勾配を作り、更に電流を流してペルチェ熱流によって、外部からの熱流を打ち消すようにすることは可能である。このような状態では $\partial T/\partial x = 0$ が実現し、エントロピー生成 $\mathcal{S}_0$ が零になる。これは熱流と電流の結合が完全になったことを意味する。

エントロピー生成が限りなく零に近くなるエネルギー変換は例がなく、物理的には非常に貴重な現象といえる⁽³⁾⁽⁴⁾。

2.4 線型理論の適用限界

(6)式のような線型輸送方程式で記述できるエネルギー変換系は次のような制限を受ける。

(1) 電位勾配や温度勾配などの一般化された力が大きくないこと。例えば、ゼーベック効果を論ずるときにトムソン効果（二次効果）やベネデックス効果（三次効果）が強い一般化された力の下で現われて、線型が崩れる。

(2) 濃度流と熱流、濃度流と電流など、化学エネルギー流との間の変換も原則的に適用可能であるが、実測の上での濃度は線型近似の及ばない大きさになる。

(3) 光エネルギーは量子エネルギーであり、線型近似は適用できない。それが適用できるエネルギー W は

$$W = (F \cdot X) \quad \cdots \cdots \cdots (18)$$

の如く、一般化された力（示強変数） F と一般化された変位（示量変数） X との内積で表現できる場合に限られる。

(4) 力学的エネルギーは動的エネルギーで線型的に他のエネルギーとの結合が可能である⁽⁵⁾。

いま x 種と y 種のエネルギー変換を考えると系のエネルギー W は、示量変数の時間微分を $\dot{x}$ 、 $\dot{y}$ として

$$W = \frac{1}{2} (L_{11}\dot{x}^2 + 2L_{12}\dot{x}\dot{y} + L_{22}\dot{y}^2) + \cdots \cdots \cdots (19)$$

のように書くことが可能で、両種エネルギー間の結合の強さは、やはり(10)式で測られる。

3. 電流熱磁気効果

3.1 成分輸送理論

磁界 H （磁束密度 B ）の中を速度 v で動くキャリアは H と v にともに直交する方向にローレンツ力を受け、その方向の速度成分をもつようになる。このため、磁界中の2種のエネルギー流の間の結合を議論するには流れの二次元的考察が必要となり、(6)式のような輸送方程式は4個になる。

いま、 B を z 軸方向にとり、電流 I や熱流 Q （エントロピー流 $\mathcal{J}$ は $\mathcal{J} = Q/T$ 、簡単のためこの節では熱流 Q をとる）を x 軸方向にとれば成分輸送方程式は、

$$\begin{bmatrix} -I_x \\ Q_x \\ -I_y \\ Q_y \end{bmatrix} = L(B) \begin{bmatrix} (1/T)\nabla_x\mu \\ \nabla_x(1/T) \\ (1/T)\nabla_y\mu \\ \nabla_y(1/T) \end{bmatrix} \quad \cdots \cdots \cdots (20)$$

となる。ここで μ は電気化学ポテンシャルで $L(B)$ はマト

リックス：

$$L(\mathbf{B}) = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & L_{14} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & L_{24} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} & L_{34} \\ L_{41} & L_{42} & L_{43} & L_{44} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (21)$$

で表わされるが、系が等方的であるとする

$$\left. \begin{aligned} L_{31} &= -L_{13}, L_{32} = -L_{14}, L_{33} = L_{11}, L_{34} = L_{12} \\ L_{41} &= -L_{23}, L_{42} = -L_{24}, L_{43} = L_{21}, L_{44} = L_{22} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (22)$$

である。ここに、次のことを留意したい。

- (1) オンサーガーの関係式(8)が成立すること。
- (2) $L_{11}, L_{12} (=L_{21}), L_{22}$ は $\mathbf{B}$ の偶関数であり、 $L_{13}, L_{14} (= -L_{23}), L_{24}$ はその奇関数であること。

この条件下で(21)式は

$$L(\mathbf{B}) = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & L_{14} \\ L_{21} & L_{22} & L_{14} & L_{24} \\ -L_{13} & -L_{14} & L_{11} & L_{12} \\ -L_{14} & -L_{24} & L_{12} & L_{22} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (23)$$

となる。独立な輸送係数は $L_{11}, L_{12}, L_{13}, L_{14}, L_{22}, L_{24}$ の6個である。

この系のエントロピー生成速度 $\dot{\mathcal{S}}_0$ は

$$\dot{\mathcal{S}}_0 = \nabla \frac{1}{T} \mathbf{Q} - \frac{1}{T} \nabla \mu \mathbf{I} \dots\dots\dots (24)$$

である。二つの流れの各成分が上式の右辺の各成分に対応して(20)式中に表れている。

3.2 ホール効果

z 軸方向に $\mathbf{B}$ 、 x 軸方向に $\mathbf{I}$ が存在すると y 軸方向に電位差が現われ(図1)、その大きさは

$$E_y = (\nabla_y \mu / e) = R B I \dots\dots\dots (25)$$

となる。 R を“ホール係数”と呼んでいる。

実際はキャリアの散乱によって x 成分の電界も現われ

$$E_y = E_x \tan \phi \dots\dots\dots (26)$$

$$\tan \phi = \omega_c \cdot \tau_r \dots\dots\dots (27)$$

となる。 ϕ はホール角と呼ばれ、 $\omega_c (= eH/m)$ はサイクロトロン振動数、 τ_r はキャリアの緩和時間である。

さて、輸送方程式(20)、(23)からは

$$I_y = \nabla_y T = \nabla_x T = 0$$

なる条件の下でホール係数を求めると

$$R = -\frac{T}{e^2 B} \frac{L_{13}}{L_{11}^2 + L_{13}^2} \{ = \nabla_y \mu / (e^2 B I_x) \} \dots\dots\dots (28)$$

という表現になる。

3.3 ネルンスト効果

x 軸方向に熱流 $\mathbf{Q}$ が存在すれば、 y 軸方向に電位差 $V_y (= \nabla_y \mu)$ を生ずる現象で(図2)

$$\left. \begin{aligned} V_y &= N Q B / d \\ Q &= \kappa (\partial T / \partial x) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (29)$$

でその大きさが与えられる。 d は試料の厚さであり、 N は“ネルンスト係数”と呼ばれる。

輸送方程式へ条件式

図1 ホール効果

$$I_x = I_y = \nabla_y T = 0$$

を代入すると

$$N = \frac{1}{e B T} \frac{L_{11} L_{14} - L_{12} L_{13}}{L_{11}^2 + L_{13}^2} \{ = -\nabla_y \mu / (e B \nabla_x T) \} \dots\dots\dots (30)$$

が得られる。

フォノンの流れ(熱流)は磁界によらないが、磁界の影響を強く受けるキャリア流(電流)との相互作用によって電流方向の成分をもつようになる。

3.4 エッティングスハウゼン効果

x 軸方向に電流 I が存在すれば、 y 軸方向に温度勾配が生ずる現象で(図3)

$$\partial T / \partial y = A I B \dots\dots\dots (31)$$

でその大きさが決まる。 A はエッティングハウゼン係数と呼ばれる。

輸送方程式へ条件式

$$I_y = Q_y = \nabla_x T = 0$$

を代入すると

$$A = \frac{T^2}{e B} (L_{11} L_{14} - L_{12} L_{13}) \begin{vmatrix} L_{11} & L_{13} & L_{14} \\ -L_{13} & L_{11} & L_{12} \\ -L_{14} & L_{12} & L_{22} \end{vmatrix}^{-1} \{ = \nabla_y T / (e B I_x) \} \dots\dots\dots (32)$$

となる。

3.5 リーギ・ルデュック効果

x 軸方向に熱流 $\mathbf{Q}$ が存在すれば、 y 軸方向に温度勾配が生ずる現象で(図4)

$$\partial T / \partial y = D B (\partial T / \partial x) \dots\dots\dots (33)$$

でその大きさが決まる。 D はリーギ・ルデュック (Ligh-Leduc) 係数と呼ばれる。

輸送方程式へ条件式

$$I_x = I_y = Q_y = 0$$

を代入すると

$$D = \frac{1}{B} \begin{vmatrix} L_{11} & L_{13} & -L_{12} \\ -L_{13} & L_{11} & L_{14} \\ -L_{14} & L_{12} & L_{24} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} L_{11} & L_{13} & L_{14} \\ -L_{13} & L_{11} & L_{12} \\ -L_{14} & L_{12} & L_{22} \end{vmatrix}^{-1} \{ = \nabla_y T / (B \nabla_x T) \} \dots\dots\dots (34)$$

となる。

電流熱磁気効果はゼーベック効果、ペルチェ効果に比し

図 2 ネルンスト効果

図 3 エッティンクスハウゼン効果

図 4 リーギ・ルデュック効果

て高次の効果であるが、非可逆過程の熱力学として物理学界の興味をひいた⁽⁴⁾⁽⁶⁾。また、ネルンスト発電などの応用も試みられた⁽⁷⁾。

4. 熱電変換と物性論

4.1 導電率、熱電能、熱伝導率

輸送係数 L_{ij} は現象論的パラメータであって、これらを物性論のうえから物理量で求める作業は容易ではない。もっとも基本的な標記の三物理量は、輸送現象のボルツマン理論を用いて古くから論ぜられ、金属や半導体についてはよく知られている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

熱電変換に必要な要点のみ要約することにしたい。

導電率 σ は移動度 μ を用いて

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p \dots\dots\dots (35)$$

$$\mu_n = e\tau_n/m_n, \quad \mu_p = e\tau_p/m_p$$

で表現される。添数 n, p はそれぞれ電子、正孔についてとるものとする。緩和時間 τ はその逆数がキャリアの散乱確率である。

n, p はそれぞれのキャリアの濃度である。以後、簡単のため電子系についてのみ考えと

$$n = \int_0^\infty N(\epsilon) f_0(\epsilon) d\epsilon \dots\dots\dots (36)$$

$$N(\epsilon) = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \dots\dots\dots (37)$$

$$f_0(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \zeta)/kT] + 1} \dots\dots\dots (38)$$

で表せる。 ϵ はエネルギー、 ζ はフェルミエネルギー、 h はプランク定数、 k はボルツマン定数、 $N(\epsilon)$ は状態密度、 $f_0(\epsilon)$ は縮退系の分布関数（フェルミ・デラック分布関数）である。

半導体では(38)式の分母の1を省略する近似が成立する（マクスウェル・ボルツマン分布）。

キャリアの濃度とフェルミエネルギーとの間には

$$\zeta = kT \ln \left\{ \frac{n}{2} h^3 (2\pi m k T)^{-3/2} \right\} \quad (n \text{ 形半導体}) \dots\dots\dots (39)$$

$$\zeta = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left\{ \frac{d \ln N(\epsilon)}{d\epsilon} \right\}_{\epsilon=\zeta_0} \quad (\text{金属}) \dots\dots\dots (40)$$

の関係が成立する。

“熱電能”は温度差をもつ閉回路中で開かれた点の両端に現われる電位差を温度差で割ったもので、半導体中で電子と正孔の両方が寄与しているときの一般的表現は⁽¹⁰⁾

$$\alpha = \frac{1}{eT} \left\{ \frac{J_1}{J_2} - \frac{1}{J_2} \left\{ \frac{B_1(n)}{m_n^2} \zeta + \frac{B_1(p)}{m_p^2} (\zeta + \Delta) \right\} \right\} \dots\dots (41)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= \frac{B_2(n)}{m_n^2} - \frac{B_2(p)}{m_p^2} \\ J_2 &= \frac{B_1(n)}{m_n^2} + \frac{B_1(p)}{m_p^2} \\ B_w(n, p) &= \int_0^\infty \epsilon^w l(n, p) \frac{\partial f_0(n, p)}{\partial \epsilon} d\epsilon \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (42)$$

で与えられる。 n, p はそれぞれ電子、正孔についての量で、 l は平均自由行程を示す。 l はキャリアのエネルギーの $(r+1/2)$ 乗に比例するとすれば、 r を散乱指数という B_w はいろいろな散乱体の機構を r を通じて表す。これは流れ項 (drift term) と呼ばれ、半導体で自由電子が縦形フォノンに散乱されるときの流れ項 a_D は

$$a_D = 2(k/e) = 173 \mu\text{V/deg} \dots\dots\dots (43)$$

となる。

これに、 ζ/eT の程度の大きさのフェルミ項がつけ加わることになる。実際はそれぞれの場合ごとに査定されるが、半導体では $200 \mu\text{V/deg}$ の程度といえよう。

“熱伝導率”の理論は、導電率のそれにおいてキャリアの電荷をエネルギーで置換するだけという取扱いで、ヴィーデマン・フランツ則

$$\kappa_e = LT\sigma \dots\dots\dots (44)$$

$$L = \left(r + \frac{3}{2} \right) \left(\frac{k}{e} \right)^2 \quad (\text{半導体}) \dots\dots\dots (45)$$

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 \quad (\text{金属}) \dots\dots\dots (46)$$

が得られる。 L はローレンツ数と呼ばれる。

キャリアによる熱伝導率はこのように簡単な取扱いで近似できるが、フォノンによるものは、極めてやっかいである⁽¹¹⁾。ただ、高温ではデバイ近似が成立し

$$\kappa_p = (1/3) C C_v l_p \dots\dots\dots (47)$$

が適用される。 C_v は格子比熱、 C は音速、 l_p はフォノンの平均自由行程である。

4.2 性能示数

σ , α , x ($=x_e+x_p$)の一般的表現を求めてきたが、これから性能示数(13)式を論ずるのは複雑すぎる。そこでn形半導体の絶対性能示数を考えてみる。

熱電能 α は n を通じての表現

$$\alpha = \frac{k}{e} \left\{ \frac{5}{2} + r - \ln n + \ln N_c \right\} \quad (48)$$

$$N_c = 2(2\pi mkT)^{3/2} / h^3$$

で導電率 σ と結ばれる。

従って、性能示数 Z は熱伝導率 κ を代入して

$$\frac{1}{Z} = \frac{x_p}{\sigma \alpha^2} + \frac{LT}{\alpha^2} \quad (49)$$

となるが、これが極小値をとるための条件 $\partial(1/Z)/\partial\sigma=0$ からの要求によって、そのときの熱電能を α_0 として、

$$\alpha_0 = \frac{2k}{e} \left(1 + \frac{x_e}{x_p} \right) \quad (50)$$

が求められる。また、キャリア濃度 n_0 は(48)式によって

$$n_0 = N_c \exp \left(\frac{1}{2} + r - \frac{2x_e}{x_p} \right) \quad (51)$$

となるので、最大性能示数として

$$Z_0 = \frac{4k^2}{e} \left(1 + \frac{x_e}{x_p} \right) \left(\frac{\mu}{x_p} \right) N_c \exp \left(\frac{1}{2} + r - \frac{2x_e}{x_p} \right) \quad (52)$$

が得られる。

4.3 フォノンドラッグ

熱電変換はキャリアの流れとフォノンによるものを含めた熱の流れの結合の強さで強さで決まるが、(52)式からもわかるように、フォノンとキャリアとの強い結合が存在すれば熱電変換に別の状況が現われる。例えば比較的低温でフォノンの波長とキャリアの波長が同じ大きさになり、結晶運動量 ($\hbar\mathbf{q}/2\pi$, $\mathbf{q}$:フォノンの波数ベクトル) とキャリア運動量 ($\hbar\mathbf{k}/2\pi$, $\mathbf{k}$:キャリアの波数ベクトル) が、同程度の大きさでキャリアがフォノンと衝突しても失った運動量を交換するだけで、次の衝突で再び同程度の運動量を得るという相互作用ならば、熱エネルギーをフォノンとキャリアが同時に運ぶことになり、大きな熱電能が期待できる。これを“フォノンドラッグ熱電効果”という⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

熱電能の基本にかかわる重要な効果なのでスペースを割くことにする。

電界 E と温度勾配のあるときのキャリアに働く加速度 a_e はキャリアが定常流になったとき

$$a_e = \frac{e}{m} \left(E + \alpha \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{v_e}{\tau_{ei}} + \frac{v_e - v_p}{\tau_{ep}} \quad (53)$$

である。第2の等号は流れの抵抗による項で v_e, v_p は、それぞれキャリアとフォノンの流れ速度、 τ_{ei} は不純物や結晶粒界とキャリアの衝突緩和時間、 τ_{ep} はキャリアとフォノンの衝突緩和時間である。

一方、フォノンの加速度 a_p については同様に

$$\frac{C^2}{T} \frac{\partial T}{\partial x} = v_p \left(\frac{1}{\tau_{pp}} + \frac{1}{\tau_{pi}} \right) + \frac{v_p - v_e}{\tau_{pe}} \quad (54)$$

となる。

熱電能を求めるため電流=0、すなわち $v_e=0$ とおくと

(54), (55)式から

$$\alpha = E / (\partial T / \partial x) = \alpha_e + \alpha_p \quad (55)$$

$$\alpha_p = \frac{\tau_p}{\tau_{ep}} \frac{mC^2}{eT} \quad (56)$$

が得られる。 α_p がフォノンドラッグ熱電能である。

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{1}{\tau_{pp}} + \frac{1}{\tau_{pe}} + \frac{1}{\tau_{pi}} \quad (57)$$

と置いている。

いま

$$\tau_p / \tau_{ep} = (1/\tau_{ep}) / (1/\tau_e)(\tau_p/\tau_e) = f_{ep}(\tau_p/\tau_e), \quad f_{ep} < 1 \quad (58)$$

とすると(56)式は

$$\alpha_p = f_{ep} \left(\frac{\tau_p}{\tau_e} \right) \frac{mC^2}{eT} \quad (59)$$

となる。これは Herring⁽¹²⁾ の結果と一致する。また(59)式の分子に $\langle \hbar \mathbf{q}^2 \rangle$, 分母に $\langle \hbar \mathbf{k}^2 \rangle = 2mkT$ (両方は等しい) を乗じ、 $\tau_p \approx \tau_{pp}$ として知られた表現⁽¹¹⁾ (d :結晶の密度, g :数係数, $\hbar = h/2\pi$)

$$\tau_p = gq^3(kT)^3 / (\hbar^2 C^3 d) \quad (60)$$

を用い、かつ $\tau_e = m\mu/e$ を使えば(59)式は

$$\alpha_p = \left(\frac{f_{ep}}{2g} \right) \frac{dC^5}{m\mu} \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^4 \quad (61)$$

となる。

図5は Herring⁽¹²⁾ による Ge でのフォノンドラッグ熱電能で(61)式とよく合う。

縦磁界中の α_p については、その増分 $\Delta\alpha_p$ は

$$\Delta\alpha_p(B)/\alpha_p(O) \propto \sqrt{\hbar\omega_c/kT} \quad (62)$$

になることが知られており⁽¹³⁾, また横磁界中では

$$\alpha_p(B)/\alpha_p(O) \propto (kT/\hbar\omega_c) \{1 + (\omega_c\tau)^2\} \quad (63)$$

なる関係が近似的に成立する⁽¹⁴⁾。

5. 超電導体の電流熱磁気効果

第II種の超電導体を磁界中に置き混合状態にすると磁束

破線はキャリア部分のみ

図5 Geにおけるフォノンドラッグ熱電能

図 6 起電導混合状態における磁束線の運動

線が現われる。磁束密度の大きさを B とすると、磁束線の密度 n は

$$B = n\phi_0 \quad (64)$$

$$\phi_0 = hc/(2e) \quad (65)$$

で決まる。

図 6 のように x 軸方向に超電導電子の流れを作る (超電導電流 I_x は x 軸の反対向きになる) と磁束線には

$$f_L = I_x \phi_0 \quad (66)$$

の大きさの力が y 軸方向に働くので、その力が不純物や格子欠陥などによるピンダウンの力を越えれば v_L の方向に動く。図 6 で v_T は超電導電子の運動方向で、 ϕ はそのホール角、 ϕ_L は磁束線のホール角である。

磁束線の内部は常電導状態で、これが移動すれば熱流を伴い、またエントロピーも生成する。

温度勾配 $\partial T/\partial y$ が存在し、磁束線のエントロピーを $\mathcal{S}$ とすれば、定常流のときに

$$\mathcal{S}(\partial T/\alpha y) = IB \quad (67)$$

となる。 $\mathcal{S}$ は理論的に求められている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

複雑さを避けるため簡単な表現 (近似式) をとると

$$\mathcal{S} = \phi_0 H_{c1}(0) T / (2\pi T_c^2) \quad (68)$$

である。 $H_{c1}(0)$ は $T=0$ での第一臨界磁界で、試料全体では $\mathcal{S}$ の $n(H/H_{c1})$ 、薄い試料で $H \sim B$ 倍となる。

超電導電子流のホール角 ϕ は (27) 式で与えられるが、磁束線流のホール角 ϕ_L は

$$\left. \begin{aligned} \phi_L &= e\phi_0 N/\eta \\ \eta &= M/\tau_L \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

で与えられる⁽¹⁷⁾。ここで、 N は電子濃度、 M は磁束線の質量、 τ_L はその緩和時間である。

これらの式に加えて

$$v_{Ly} = I_x \phi_0 / \eta, \quad I_x = eNv_{Tx}$$

の関係式を考慮すると

$$v_{Lx} = Hv_{Tx}/H_{c2} \quad (70)$$

なる関係が求められる⁽¹⁸⁾。

以上の考察を基にして、磁束線を準粒子 (quasi particle) として取扱いすべての電流熱磁気効果が求められる。すなわち、輸送方程式 (20) の輸送係数マトリックス (23) の各要素は次のようになる⁽¹⁹⁾。

$$\left. \begin{aligned} L_{11} &= -\frac{TH_{c2}}{e^2 H} \frac{\sigma_n}{H\omega_c \tau^2}, \quad L_{12} = 0 \\ L_{13} &= L_{11}\omega_c \tau, \quad L_{14} = -\frac{T^2}{e} \frac{\mathcal{S}}{H} \\ L_{22} &= \kappa T^2, \quad L_{24} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

(試料が薄いとして $B \approx H$ とおいている)

これからすべての電流熱磁気効果の係数が求められる。

6. あとがき

キャリア系の比熱が大きく、またその移動度の大きいことが熱電能を大きくする第一条件である⁽²⁰⁾。この見地から、フォノンドラッグ、磁束線について、アルカリ金属イオンを、それがほとんど自由に動きうるベータアルミナなどの固体中のキャリアとして使うという研究があり⁽²¹⁾、"AMTEC" と呼ばれる。ここではスペースの都合もあり、扱わないことにした。

熱電変換の探究に筆者は青春を捧げた思い出がある。

(平成 7 年 12 月 13 日受付)

文 献

- (1) 太田時男: 半導体熱電気, 3 章 (昭 39) 日刊工業新聞社
- (2) 菅 義夫編: 熱電半導体, 5 章 (昭 41) 槇書店
- (3) T. Ohta: ENERGY TECHNOLOGY, Sources, Systems and Frontier Conversions, p. 62~69 (1994) Pergamon Press
- (4) S. R. De Groot: Thermodynamics of Irreversible Processes, p. 141~147 (1952) North-Holland Pub. Co.
- (5) 高橋秀俊: 「線形集中定数系論 II」, 岩波講座, 基礎工学 6, 5 章 (昭 45)
- (6) H. B. Callen: Phys. Rev., **73**, 1349 (1948)
- (7) T. C. Harman: Appl. Phys. Letters, **2**, 13 (1963)
- (8) A. H. Wilson: Theory of Metals (1953) Cambridge Univ. Press
- (9) C. Kittel: Quantum Theory of Solids (1960) Wiley
- (10) V. A. Johnson: Prog Semiconductors, **1**, 63 (1956) Heywood
- (11) J. Callaway: Phys. Rev., **113**, 1046 (1959)
- (12) C. Herring: Phys. Rev., **96**, 1163 (1954)
- (13) T. Ohta: J. Phys. Soc. Japan, **18**, 663 (1963)
- (14) T. Ohta: Mem. Defense Academy, **12**, 47 (1967)
- (15) K. Maki: Phys. Rev., **139**, A702 (1965)
- (16) T. Ohta & K. Yamaguchi: J. Phys. Soc. Japan, **31**, 636 (1971)
- (17) Y. B. Kim, et al: Phys. Rev., **139**, A1163 (1965)
- (18) T. Ohta: Japan. J. Appl. Phys., **6**, 645 (1967)
- (19) R. R. Solomon & F. A. Otter: Phys. Rev., **164**, 608 (1967)
- (20) D. K. C. MacDonald: Principles of Thermoelectricity (1964) Wiley
- (21) T. Cole: Science, **221**, 915 (1983)

太 田 時 男 1925 年 11 月 3 日生。1948 年 3 月京都大学理学部 (物理) 卒業。京都大学助手などを経て、1968 年 8 月横浜国立大学教授、1985 年同工学部長、1988 年同学長に就任。1994 年 4 月同名誉教授。エネルギー変換。物性物理。水素エネルギーシステムの研究に従事。岐阜県科学技術顧問。フロンティア情報学習機構長。国際水素エネルギー協会理事 (日本代表), 他。