

ネルンスト効果を利用した
直接エネルギー変換のための基礎研究

池田 一昭

博士（理学）

総合研究大学院大学
数物科学研究科
核融合科学専攻

平成11年度
(1999)

要旨

核融合装置を利用した発電では、DT反応を用いるシステムにおいて核反応エネルギーの大部分を担う高速中性粒子から熱エネルギーを回収し、タービンを用いた既存の熱エネルギー変換方式を利用することが検討されている。蒸気タービン発電器を利用する方法は、各種の発電装置に広く用いられており、信頼性も高く、発電方法としては最も有用な方法の1つである。しかし反面、高圧水蒸気温度に上限があることから、現状よりも高い変換効率を達成することは難しい。このような観点に立ち、既に確立されたエネルギー変換方法と独立にあるいは相補的にエネルギー変換方法を導入し、システム全体としてより高いエネルギー変換効率を達成するための方法として、磁場中で効果を発揮する熱電効果であるネルンスト効果を利用することが提案された。

熱電変換は素子に可動部がないなどの利点があるが、従来から広く研究されているゼーベック効果による熱電変換は変換効率が低いために主たる発電方式にはなっていない。熱電変換にはゼーベック効果の他に磁場中で効力を発揮するネルンスト効果がある。磁場中での熱電効果についての研究は、ネルンスト効果の可逆過程であるエッチングスハウゼン効果による熱電冷却について、半金属ビスマスを用いた研究が理論と実験の両面からなされたことはあるが、ネルンスト効果を利用した発電については1960年代前半にわずかに理論的な検討がなされただけで実験的研究は殆ど行われていない。これはネルンスト効果が有意な効力を発揮するためには強磁場を必要とした為である。90年代に入り超伝導マグネットの利用により実験室レベルで比較的容易にかつ低エネルギー損失で強磁場を発生できるようになってきた状況の中で、強磁場の利用によってはじめて可能になる研究が広く行われるようになってきた。ネルンスト効果の研究もその1つに位置づけられ、熱電変換の新しい可能性として、核融合装置への応用を念頭においたネルンスト効果によるエネルギー変換の研究を開始した。

ネルンスト効果を利用したエネルギー変換では、ゼーベック効果による場合と同様に、そのエネルギー変換効率を性能指数を指標として示すことができる。性能指数はエネルギー変換素子として用いられる材料の輸送特性に依存している。ゼーベック効果では電気伝導度、および熱電能の二乗に比例し、熱伝導率に反比例する。ネルンスト効果については電気伝導度、およびネルンスト係数の二乗に比例し、熱伝導率に反比例する以外に、外部パラメータとして磁場の二乗に比例する。このことから、ネルンスト効果を利用したエネルギー変換では強磁場中で大きな性能指数が得られる可能性がある。またネルンスト変換では、熱電変換による場合よりも小さい性能指数で高変換効率を達成する可能性があることが理論的検討によって示めされる。

本研究では、ネルンスト効果によるエネルギー変換のための基礎研究を行った。半導体のバンドモデルより導出される輸送係数の理論式からネルンスト素子材料としてインジウムアンチモン (InSb) 選定し、常温近傍において真性領域および不純物領域にあった不純物濃度が $10^{20} \sim 10^{23} \text{m}^{-3}$ である4種類のインジウムアンチモンを入手した。0から4Tの磁場範囲、270Kから360Kの温度範囲で輸送係数を測定するシステムを構築

してネルンスト係数、熱電能、電気伝導度、ホール係数の温度と磁場に対する依存性を測定し、理論式との比較検討を行った。また、測定されたネルンスト係数および電気伝導度および文献から引用した熱伝導率から性能指数を見積もり、ネルンスト効果を利用したエネルギー変換の有用性について議論を行った。

電気伝導度およびホール係数については、実験値の磁場と温度に関する依存性が理論式によって定性的に解釈された。これより本測定システムによって輸送係数の測定が精度良くなされたことが確認された。強磁場領域でのネルンスト係数は不純物状態では磁場の増加にしたがって消失し、真性状態では両極性項の寄与により磁場に対してほぼ一定な値を示した。これは理論式で示される値と定量的に一致しており、その温度依存性についても理論と実験で定性的な一致を得た。ネルンスト係数の弱磁場領域における絶対値、および磁場の有無による熱電能の変化を示す縦ネルンスト効果については、電荷の散乱過程において単一の散乱機構のみを考慮した理論モデルによっては説明がつかず、理論式から予想される値と比較してネルンスト係数では20%以下、熱電能の変化量では35%以下であった。これは電荷の散乱が複数の機構によって支配されていることが1つの大きな要因と考えられ、ネルンスト係数および縦ネルンスト効果について定量的に解釈するためには、輸送係数を求める理論モデルにおいて電子あるいは正孔の散乱機構として音響フォノン散乱、光学フォノン散乱、イオン化不純物散乱といった複数の機構を検討に入れた計算を行う必要があることが示唆された。輸送係数の実験値から算出された0.1T以下の弱磁場領域でのネルンスト係数は4つの材料のいずれについても $2.5 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$ 以下であり、性能指数は $1 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ を越えなかった。今実験におけるネルンスト係数の最大値は、真性領域にある材料の273K近傍で $8.7 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$ が得られた。また、性能指数では不純物領域から真性領域へ状態の移行が起こっていた材料の358K近傍において最大値 $2.5 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$ が得られた。これは移行状態にあった材料の特性として、不純物領域の材料が示す高い電気伝導度と真性領域の材料が示す両極性項の寄与が同時に得られた為と考えられる。この性能指数の値は実用化への目安の2.5%に達していた。

本研究の結果から、真性領域にあるインジウムアンチモンの強磁場領域において性能指数が一定値 Z_{Ni} を示し、この Z_{Ni} は温度の増加関数であることが理論的に示され、実験によって確認された。このことから常温よりも高温領域で性能指数が改善される可能性が示され、高温領域での実験の必要性が示唆された。また、本研究以外の輸送係数についての実験報告から、 10^{25}m^{-3} 程度の高不純物濃度のインジウムアンチモンにおいて本研究で得られた値よりも大きい性能指数が算出された。このような材料もネルンスト素子材料として期待できる。さらに、真性領域にあった材料の強磁場領域における性能指数の一定値 Z_{Ni} を表す理論式は、インジウムアンチモン以外の材料についても良い近似を与えると考えられ、ネルンスト素子材料の選定指針と成り得ると考えられる。これによるとネルンスト素子材料として、正孔の移動度が大きく、温度に対するバンド幅の比が小さい材料が適当であることが示された。

目次

第1章 序章

1. 1	緒論	1
1. 2	ネルンスト効果	3
1. 2. 1	ネルンスト効果研究の歴史	
1. 2. 2	ネルンスト効果の原理	
1. 2. 3	ネルンスト効果によるエネルギー変換	

第2章 ネルンスト素子材料の選定

2. 1	理論計算による輸送係数	13
2. 1. 1	1バンドモデルによる輸送係数の導出	
2. 1. 2	2バンドモデルによる輸送係数の導出	
2. 2	性能指数によるネルンスト素子材料の検討	24
2. 2. 1	1バンドモデルを用いた選定指針	
2. 2. 2	2バンドモデルを用いた選定指針	
2. 3	ネルンスト素子材料	31

第3章 実験装置および測定手法

3. 1	実験装置	39
3. 1. 1	超伝導コイルシステム	
3. 1. 2	被測定試料設置台	
3. 1. 3	試料導入フランジ	
3. 1. 4	真空断熱容器と真空排気システム	
3. 1. 5	温度制御システム	
3. 2	計測システム	45
3. 2. 1	データ取得システム	
3. 2. 2	計測手順と計測精度	

3. 3	ネルンスト係数と熱電能の測定	47
3. 3. 1	試料形状	
3. 3. 2	測定原理	
3. 3. 3	誤差評価	
3. 4	電気伝導度とホール係数の測定	50
3. 4. 1	試料形状	
3. 4. 2	測定原理	
3. 4. 3	誤差評価	

第4章 実験結果

4. 1	電気伝導度とホール係数の温度と磁場に対する依存性	54
4. 2	ネルンスト係数の温度と磁場に対する依存性	61
4. 3	熱電能の温度と磁場に対する依存性	65
4. 4	性能指数の温度と磁場に対する依存性	69

第5章 考察

5. 1	性能指数の最適条件	73
5. 2	ネルンスト素子材料選定の方向性	78

第6章 総括

参考文献	84
------	----

謝辞

第1章 序論

1. 1 緒論

世界中で積極的に行われるようになって30年以上になる核融合研究開発は、近年大幅な進展を見せ、特に磁場核融合分野ではトカマクの研究を中心に、閉じ込めの改善などを通じて数億度、 10^{20}m^{-3} 、秒の閉じ込め時間を持つ炉心プラズマに近い条件の実証がなされている。また多くの規模、内容の異なる実験によって多量のデータが蓄積され、プラズマ閉じ込めの詳細過程の解明には至っていないが、装置寸法、磁場強度、加熱入力などへの依存性に関する経験則が確立されてきており、いわゆる自己点火燃焼の炉心プラズマの実現が見通せるようになってきている。このような核融合研究の進展にしたがって、核融合の最終目的であるエネルギー生産をどのように行うかについて検討を始めることも必要になってきている。

核融合装置を利用した発電では、DT反応を用いるシステムにおいて核反応エネルギーの大部分を担う高速中性粒子から熱エネルギーを回収し、蒸気タービンを用いた既存の熱エネルギー変換方式を組み合わせる方式が検討されている。蒸気タービン発電器を利用する方法は各種の発電装置に広く用いられており、信頼性も高く、発電方法としては最も有用な方法の1つである。しかし反面、高圧水蒸気温度に上限があることから、現状よりも高い変換効率を達成することは難しい。このような観点に立ち、既に確立されたエネルギー変換方法と独立にあるいは相補的にエネルギーの変換を行う方法を導入し、システム全体としてより高いエネルギー変換効率を達成するための研究開発は現在も広く行われている。

このような動向の中で、数あるエネルギー変換の中から、比較的古くから知られているが、エネルギー変換効率の低さから主たる発電方式にはなっていない熱電変換について、新たに磁場の存在によってその効果を発する熱電効果を取り入れた検討を試みるという提案がなされた[1]。熱電変換は従来から広く研究されており、半導体や半金属中に熱流を生じさせて電圧を取り出すゼーベック効果の他に、その可逆効果によって電流を流すことで物質に温度差を生じさせ、これを加熱や冷却に利用するペルチェ効果についても同様に広く研究が行われている。一方、磁場の存在によって効果を発揮する熱電変換であるネルンスト効果、同様に磁場の存在によって効果を発揮して加熱や冷却に応用できるエッチングスハウゼン効果については、ゼーベック効果やペルチェ効果と比較してそれほど広く、また多くの研究はなされていない。エッチングスハウゼン効果による冷却については1960年前後にO'BrienやHarmanによって実験的研究が幾例か報告されており[2-4]、また理論的研究も行われた[5-8]。しかし、ネルンスト効果による発電についてはわずかに理論的検討[9-12]が行われただけで、実験的研究は殆ど行われていない。ネルンスト効果やエッチングスハウゼン効果は強い磁場中において有意な効果を発揮することから、このような効果の実験的研究のためには安定かつ強い磁場が必要とな

るが、これは当時としては容易に得られなかったことが要因として挙げられる。90年代に入り、超伝導研究の成果の1つとして、超伝導マグネットコイルを利用した強磁場が比較的 low エネルギー損失でかつ実験室レベルでも利用できるようになってきたことから、近年強磁場を利用した研究が盛んに行われ始めている。このような時代背景の中、ネルンスト効果によるエネルギー変換について実験的研究を進めることは、エネルギー変換の新しい方向を探る研究と位置づけられる。

ネルンスト効果を利用したエネルギー変換をネルンスト変換と呼び、これに用いられる素子をネルンスト素子と呼ぶことにすると、ゼーベック効果を利用した熱電変換における熱電素子の場合と同様に、そのエネルギー変換効率を性能指数によって示すことができる。性能指数は、変換素子として用いられる材料の輸送特性に依存している。熱電素子では電気伝導度、および熱電能の二乗に比例し、熱伝導率に反比例する。ネルンスト素子については電気伝導度、およびネルンスト係数の二乗に比例し、熱伝導率に反比例する以外に、外部パラメータとして磁場の二乗に比例する。このことから、ネルンスト変換では強い磁場中で大きな性能指数を得られる可能性があり、また熱電素子よりも小さい性能指数でより高変換効率を達成する可能性があることが理論的検討によって示唆されている[11, 12]。

ネルンスト変換について、そのエネルギー変換効率を検討するためには、磁場中での材料の輸送特性を知る必要があるが、特にネルンスト係数についての研究は十分にはなされていない。また、どのような材料がネルンスト効果を利用したエネルギー変換に適しているか、さらにどのような温度および磁場などの環境が要求されるのかについても明らかにされていない。このような状況の中、核融合装置への応用を念頭においたネルンスト効果によるエネルギー変換について、高効率のエネルギー変換を実現できる材料、および磁場や温度といった外部パラメータについて検討を行い、その有用性について実験的に明らかにすることは、エネルギー変換の研究分野への新しい貢献である。

本研究では、ネルンスト効果を利用したエネルギー変換の有用性を明らかにするための基礎研究として、半導体中の輸送現象の理論にもとづいてネルンスト素子材料を選定し、磁場中で輸送係数を測定するシステムを構築して、ネルンスト素子材料の輸送係数の温度と磁場に対する依存性の測定を行った。その結果から性能指数を算出してネルンスト効果によるエネルギー変換の効率を見積もり、材料の不純物濃度、温度ならびに磁場について変換効率の最適条件の導出を行った。

1. 2 ネルンスト効果

1. 2. 1 ネルンスト効果研究の歴史

1879年のHall効果の発見[13]によって磁気効果が注目されるようになり、金属や半金属に磁場を印加する研究が盛んに行われるようになった。そのような状況のもと、1886年にA. EttingshausenとW. Nernstによってネルンスト効果が発見された[14]。ネルンスト効果とは、物質中に熱流と磁場が互いに垂直方向に存在するとき、それら両方向に垂直な方向に電場が発生する現象である。またこれとは逆に、電流と磁場が互いに垂直方向に存在するとき、それら両方向に垂直に熱流が発生するエッチングスハウゼン効果も同時に発見されている。さらに磁気に関する効果としては、1887年にA. RighiやA. Leducにより、物質中に熱流と磁場が互いに垂直方向に存在するとき、それら両方向に垂直な方向に熱流が発生するリーギ・ルデュック効果なども発見されている[15, 16]。

19世紀末から20世紀中頃にかけて、これらネルンスト効果やホール効果、および電気伝導や熱伝導といった固体中での電気や熱の輸送現象についての理論が大きく発展した。20世紀初頭にはP. K. L. DrudeやH. A. Lorentsらにより、物質が荷電粒子の集合からなると考えて理論を展開した古典的金属電子論の基礎、いわゆるローレンツの電子論が発展し、さらにW. PauliやF. Bloch, A. J. Sommerfeldらの量子論を導入した研究を経て、特殊相対論と量子論の両者の要求を同時に満たすディラックの電子論へと発展した。1930年以降には金属および半導体といった固体中の輸送現象を解明する理論的研究が盛んに行われ、A. Sommerfeld and N.H. Frank[17]やM. Bornstein[18]によって固体中での輸送係数の理論的表式が確立された。

またこの間、固体中の電子や正孔の輸送現象に関する実験的研究についても、熱電効果あるいは熱磁気効果を含めて、精力的に行われた。ネルンスト効果や熱電効果は、理論的研究によって固体中での粒子の散乱過程に敏感な効果であることが示され、主に電子や正孔などの荷電粒子と格子との散乱現象に着目した研究において実験的研究がなされており、1950年代にはフォノンドラッグ効果に関連した研究でもネルンスト効果の測定が行われた。例えば、1958年のHerring *et al.* [19]によるゲルマニウムのフォノンドラッグに関する研究において、磁場範囲0-1.8T、温度範囲4-320Kのもとで、ヒ素やアンチモンの混入により不純物濃度が $1 \times 10^{13} - 2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ の範囲の材料について、電気伝導度、ホール係数、熱電能およびネルンスト係数の測定が行われた。また散乱過程の推察、材料特性の導出などの研究として、1954年にE.H. Putley[20]が鉛セレンと鉛テルルについて100Kから1100Kの温度範囲で、電気伝導度、ホール係数、熱電能およびネルンスト係数の測定を行い、理論式と実験とを比較検討した結果を報告している。さらに1960年頃には熱流磁気効果あるいは電流磁気効果といった研究分野が確立しており、応用的研究であるエッチングスハウゼン効果による熱電冷却やネルンスト効果による熱電発電についても、理論的な検討が行われるようになった。エッチングスハウゼン効果については、半金属であるビスマスを用いた冷却に関する実験的研究も報告されて

いる[2-4].

固体中の輸送現象の理論的研究の進展と半導体の製造技術や物理量の測定技術の進歩に伴い、1950年代以降さらに盛んに半導体についての基礎的研究が行われたが、1970年代以降は半導体研究の主体がダイオードやトランジスタといった半導体の応用部分に移行していったこともあり、半導体の磁場効果の研究についてはホール効果を除いて、あまり多くは行われていない。しかし近年、1990年代に発展した超伝導技術の応用から超伝導コイルを利用した強い磁場を実験室レベルで利用できるようになり、磁場を利用した研究がさまざまな分野で広く行われるようになってきている。このような中、半導体の分野においてもエネルギー変換などへの応用のための基礎研究として、ネルンスト効果を含めた磁場中の半導体物性の研究が再び行われるようになってきた。

1. 2. 2 ネルンスト効果の原理

直方体の固体に対して、直方体の各面と座標軸とが垂直になるようにx軸，y軸，z軸を考える。固体中においてx軸方向に電流あるいは熱流が生じ，z軸方向に磁場が存在する場合に，固体中のx軸およびy軸方向には電場が発生する。この様子を図1.1に示した。

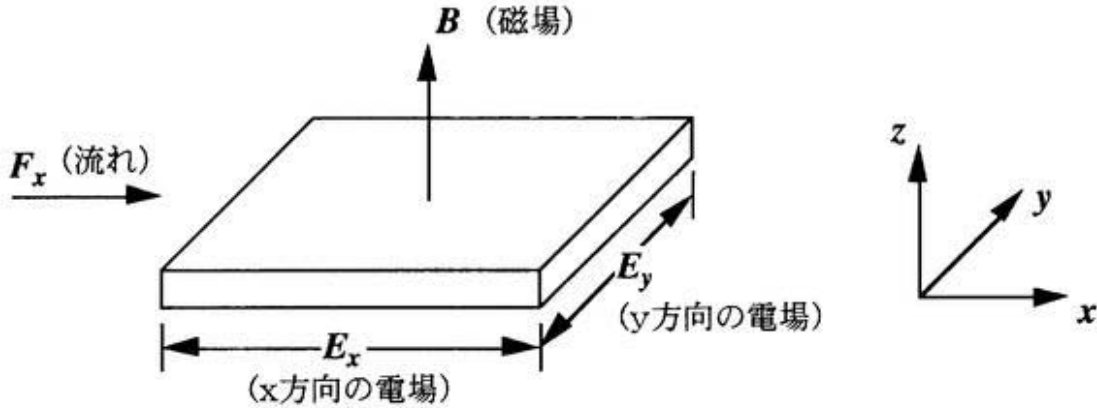


図1.1 固体中の電場

x軸方向に熱流が生じている場合，x軸方向には熱電効果による電場が生じ，さらにここでz軸方向に磁場が印加されると，y軸方向にネルンスト効果による電場が生じる。また，x軸方向に電流が生じている場合，x軸方向には電気伝導を生じさせる電場が存在しており，さらにここでz軸方向に磁場が印加されると，y軸方向にホール効果による電場が生じる。これら固体中に電場を生じる効果を表1.1にまとめた。

表1.1 固体中で電場を生じる効果

F_x	E_x	E_y
熱流	熱電効果	ネルンスト効果
電流	電気伝導	ホール効果

x軸方向に電流あるいは熱流が生じ，z軸方向に磁場が存在する場合には，固体中のx軸およびy軸方向には電場と同時に熱流（温度勾配）も発生する。この様子を図1.2に示した。

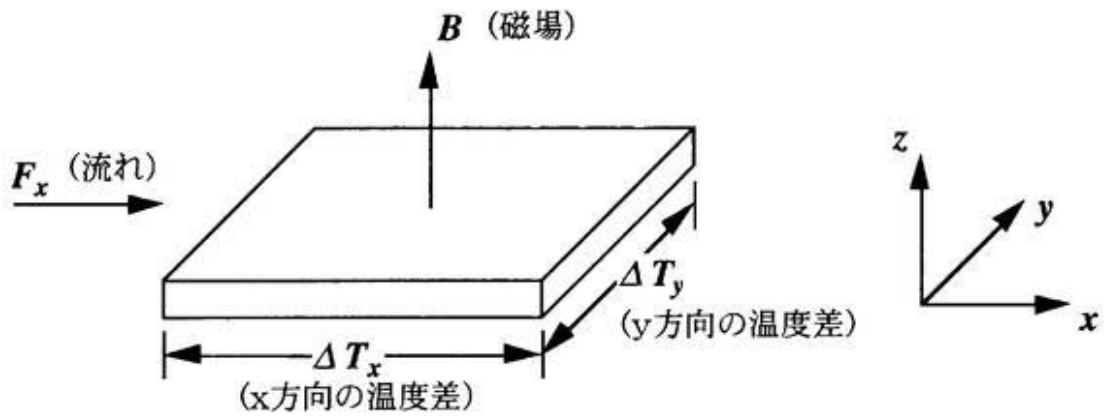


図1.2 固体中の熱流 (温度勾配)

x軸方向に熱流が生じている場合、x軸方向には熱伝導による温度勾配が生じており、さらにz軸方向に磁場が印加されると、y軸方向にリーギ・ルデュック効果による熱流 (温度勾配) が生じる。また、x軸方向に電流が生じている場合、x軸方向にはペルチェ効果による温度勾配が生じて、さらにここでz軸方向に磁場が印加されると、y軸方向にエッチングスハウゼン効果による熱流 (温度勾配) が生じる。これら固体中に熱流を生じる効果を表1.2にまとめた。

表1.2 固体中で熱流を生じる効果

F_x	ΔT_x	ΔT_y
熱流	熱伝導	リーギ・ルデュック効果
電流	ペルチェ効果	エッチングスハウゼン効果

一般に、電流と熱流および磁場が存在する場合の固体中における電場と熱流に関する基礎方程式は、

$$E = -\nabla\phi = \frac{J}{\sigma} + \alpha\nabla T + R_H B \times J + N B \times \nabla T \quad (1.1)$$

$$q - \phi J = \alpha T J - \kappa \nabla T + \theta B \times J + L_R B \times \nabla T \quad (1.2)$$

ように表される[11, 21]. ここで、 E : 電場, ϕ : 静電ポテンシャル, σ : 電気伝導率, J : 電流密度, α : 熱電能, T : 温度, ∇T : 温度勾配, R_H : ホール係数, B : 磁束密度, N : ネルンスト係数, q : 熱流速密度, κ : 熱伝導率, θ および L_R は、 P : エッチングスハウゼン係数, M : リーギ・ルデュック係数を用いてそれぞれ、

$$\theta = \kappa P, \quad (1.3)$$

$$L_R = \kappa M \quad (1.4)$$

と表される。

式(1.1)は、第1項：電気伝導、第2項：熱電効果、第3項：ホール効果、第4項：ネルンスト効果を表し、式(1.2)は、第1項：ペルチェ効果、第2項：熱伝導、第3項：エッチングスハウゼン効果、第4項：リーギ・ルデュック効果を表している。式(1.1)の第4項より、ネルンスト効果は、固体中でx軸方向に熱流が存在し、z軸方向に磁場が存在する場合に、y軸方向に電場が発生する現象であることが分かる。また、式(1.1)から、

$$J \cdot E = \frac{|J|^2}{\sigma} + J \cdot (\alpha \nabla T) + 0 + J \cdot (N \mathbf{B} \times \nabla T) \quad (1.5)$$

が導かれ、第1項は固体内に生じるジュール発熱となるが、第2項および第4項はそれぞれ外部に接続された抵抗によって消費される熱量になることから、熱電効果およびネルンスト効果による項は電力として取り出せる項であることが分かる。

1. 2. 3 ネルンスト効果によるエネルギー変換

従来から広く研究されているゼーベック効果を利用したエネルギー変換は熱電変換と呼ばれ、熱電変換によってエネルギー変換を行う素子を熱電素子と呼ぶ。これに対応して、ネルンスト効果を利用したエネルギー変換をネルンスト変換と呼び、ネルンスト変換によってエネルギー変換を行う素子をネルンスト素子と呼ぶことにする。このネルンスト素子についての簡単な考察から、ネルンスト変換におけるエネルギー変換効率を見積もることができる[12, 22].

図1.3に示すように、x軸方向に長さ L 、y軸方向に幅 w 、z軸方向に厚み t をもった直方体の素子を考え、x軸の正の方向に熱流が流れ、z軸の正の方向に磁場があるとする。

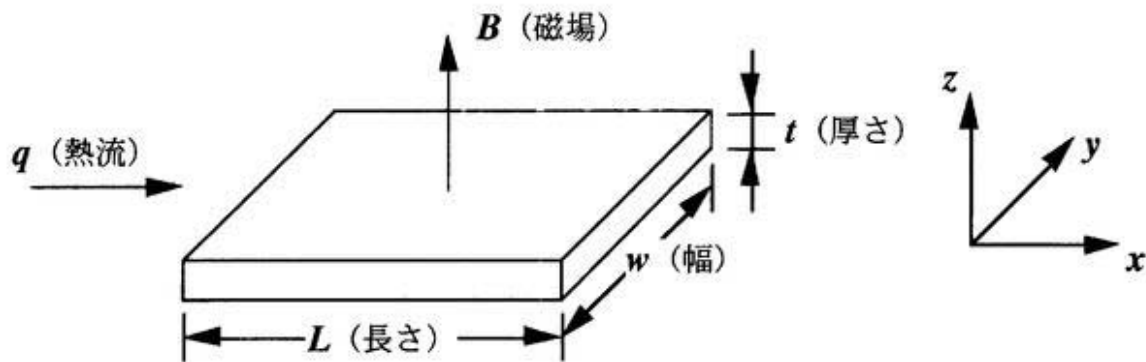


図1.3 直方体のネルンスト素子

このとき、表1.1に示したようにネルンスト効果によってy軸方向に電場が現れ、y軸に垂直な2つの面を外部負荷抵抗で接続するとy軸方向に電流が流れる。さらにこのy軸方向の電流によって表1.2に示したエッチングスハウゼン効果が生じ、この熱流は元の熱流を押し戻すようにx軸の負の方向に生じる。また、リーギ・ルデュック効果によってy軸方向に熱流が現れるが、これによる熱流は一般にx軸方向の熱流の数%程度と非常に小さいことからこれを無視する。

素子材料のネルンスト係数 N 、電気伝導度 σ 、熱伝導率 κ 、エッチングスハウゼン係数 P は、系の温度領域での平均値を用い、x方向の温度勾配において素子の高温端の温度を T_h 、低温端の温度を T_c とすると、ネルンスト効果によってy方向に生じる起電力の大きさ V_y は、

$$V_y = w E_y = w N B \frac{T_h - T_c}{L} \quad (1.6)$$

のように表される。x方向の熱コンダクタンス K は熱伝導率を κ を用いて、

$$K = \kappa \frac{wL}{L} \quad (1.7)$$

と表され、試料のy方向の電気抵抗Rは、電気伝導度 σ を用いて、

$$R = \frac{w}{\sigma L t} \quad (1.8)$$

と表せる。外部負荷抵抗の大きさを mR ととれば、負荷抵抗に流れる電流Iは、

$$I = \frac{NBt\sigma(T_h - T_c)}{1 + m} \quad (1.9)$$

となり、外部負荷における出力Wは、

$$W = \frac{m}{1 + m} \frac{N^2 B^2 \sigma t w (T_h - T_c)^2}{L} \quad (1.10)$$

で表される。

次に、高温部における熱入力Qを計算する。高温熱源から供給される熱量 Q 、熱伝導により失われる熱量 Q_x 、エッチングスハウゼン効果により熱源へ戻される熱量 Q_E 、試料に発生するジュール熱のうち熱源へ戻される熱量 Q_p とすると、平衡状態において、

$$Q = Q_x - Q_E - Q_p, \quad (1.11)$$

$$Q_x = K(T_h - T_c), \quad (1.12)$$

$$Q_E = \frac{\kappa P B I w}{L} \quad (1.13)$$

と表せる。ここで、エッチングスハウゼン効果による熱流が低温側から流れていることを考慮して、ブリッジマンの関係式[23]を用いると、

$$P\kappa = NT_c \quad (1.14)$$

と表されることから、

$$Q_E = \frac{wBNT_c I}{L} \quad (1.15)$$

とできる。また、素子内で発生するジュール熱の半分が高温側へ、残りの半分が低温側へ流れると仮定すると、

$$Q_p = \frac{1}{2} I^2 \frac{W}{\sigma L t} \quad (1.16)$$

と表される。したがって熱入力 Q は、

$$Q = \frac{\kappa W I}{L} (T_h - T_c) \left[1 - \frac{Z_N T_c}{m+1} - \frac{1}{2} \frac{Z_N (T_h - T_c)}{(m+1)^2} \right] \quad (1.17)$$

で表される。ここで、

$$Z_N \equiv \frac{\sigma N^2 B^2}{K} \quad (1.18)$$

を導入した。 Z_N は性能指数と呼ばれる量である。よって、エネルギーの変換効率 η_N は、

$$\eta_N = \frac{W}{Q} = \frac{m Z_N (T_h - T_c)}{(m+1)^2 - (m+1) Z_N T_c - \frac{1}{2} Z_N (T_h - T_c)} \quad (1.19)$$

と表すことができる。最大の変換効率を与える外部負荷抵抗 m_{\max} は $\frac{\partial \eta_N}{\partial m} = 0$ から計算され、

$$m_{\max} = \sqrt{1 - Z_N T_{AV}} \quad (1.20)$$

$$T_{AV} = \frac{T_h + T_c}{2} \quad (1.21)$$

の関係を得る。 T_{AV} は系の平均温度である。この条件が満たされるとき、変換効率の最大値 $\eta_{N,\max}$ は、

$$\eta_{N,\max} = \eta_c \frac{1 - \sqrt{1 - Z_N T_{AV}}}{1 + \frac{T_c}{T_h} \sqrt{1 - Z_N T_{AV}}}, \quad (1.22)$$

$$\eta_c \equiv \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad (1.23)$$

で見積もられる。ここで η_c はカルノー効率を表す。 $Z_N T_{AV}$ は $0 \leq Z_N T_{AV} < 1$ の値をとり、 $Z_N T_{AV}$ が1に近づくほど $\sqrt{1 - Z_N T_{AV}}$ すなわち最適な外部負荷抵抗の値は零に近づき、エネルギー変換効率はカルノー効率に近づく。

熱電変換について同様の議論を展開すると、熱電素子によるエネルギー変換効率 η_a は、

$$\eta_{\alpha} = \frac{\frac{m' (T_h - T_c)}{1 + m' \frac{T_c}{T_h}}}{1 + \frac{1 + m'}{Z_{\alpha} T_h} + \frac{1}{2(1 + m')} \frac{(T_h - T_c)}{T_h}} \quad (1.24)$$

と表せる[24]. ここで,

$$Z_{\alpha} \equiv \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa} \quad (1.25)$$

を導入した. Z_{α} は熱電素子の性能指数で, m' は外部負荷抵抗である. ここから, 最大変換効率を与える外部負荷抵抗 m' は,

$$m'_{\max} = \sqrt{1 + Z_{\alpha} T_{AV}} \quad (1.26)$$

と求まり, このときの最大変換効率 $\eta_{\alpha, \max}$ は,

$$\eta_{\alpha, \max} = \eta_c \frac{\sqrt{1 + Z_{\alpha} T_{AV}} - 1}{\sqrt{1 + Z_{\alpha} T_{AV}} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (1.27)$$

で与えられることが分かる.

高温側に高圧水蒸気温度, 低温側に常温を想定して, 高温側温度を800K, 低温側温度を300Kとした系において, ネルンスト素子と熱電素子を利用した場合の最大変換効率を性能指数の関数として計算した結果を図1.4に示す. 現在研究が進んでいる熱電変換材料では, その性能指数が常温以上の温度領域において最大で,

$$Z_{\alpha} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad (1.28)$$

程度の材料が得られている[25]. このような材料の利用により, 熱電効果では上記の系において, 18%近いエネルギー変換効率を達成できる見込みがある. 一方, ネルンスト効果による方法では, 式(1.22)に示すように $Z_N T_{AV}$ が1になる近傍で急激に最大変換率が向上することから, 上記の系において,

$$Z_N \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad (1.29)$$

で既に17%近い最大エネルギー変換効率を示し, $Z_N \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ では30%を超えることが期待できる. すなわち, ネルンスト効果によるエネルギー変換の場合, 熱電効果による場合と比較して, 小さな性能指数で大きな最大変換効率を得ることができる. ま

た、式(1.18)に示すように、 Z_N は材料の輸送特性以外に外部パラメータとして磁場の効果を含むことから、磁場の印加によっても Z_N の値を大きくできる可能性があり、この点でも熱電効果よりも有利であると言える。

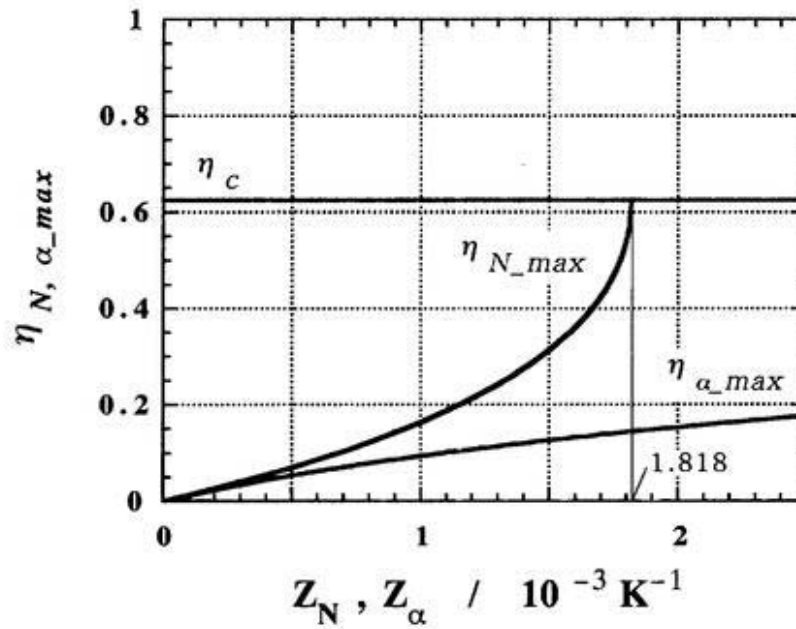


図1.4 高温側温度：800K，低温側温度：300Kとした系におけるネルンスト素子および熱電素子によるエネルギーの最大変換効率 $\eta_{N_{max}}$ 、 $\eta_{\alpha_{max}}$ の性能指数 Z_N 、 Z_α に対する依存性。

第2章 ネルンスト素子材料の選定

2. 1 理論計算による輸送係数

式(1.1), (1.2)に示すように, 磁場や温度勾配が存在する固体中における電場と熱流に関する基礎方程式は,

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi = \frac{\mathbf{J}}{\sigma} + \alpha\nabla T + R_H \mathbf{B} \times \mathbf{J} + N \mathbf{B} \times \nabla T,$$

$$\mathbf{q} - \phi \mathbf{J} = \alpha T \mathbf{J} - \kappa \nabla T + \theta \mathbf{B} \times \mathbf{J} + L_R \mathbf{B} \times \nabla T$$

のように表される. ここで, \mathbf{E} : 電場, ϕ : 静電ポテンシャル, σ : 電気伝導度, \mathbf{J} : 電流密度, α : 熱電能, T : 温度, ∇T : 温度勾配, R_H : ホール係数, \mathbf{B} : 磁束密度, N : ネルンスト係数, \mathbf{q} : 熱流速密度, κ : 熱伝導率, θ および L_R は式(1.3), (1.4)に示す通りである. ここに示される輸送係数は, 固体中の電荷についてのボルツマンの輸送方程式から, 輸送現象を担う粒子について定常的な分布を与える分布関数を求めることにより理論的に導出することができる[26]. ネルンスト素子材料を選定するための指針となる性能指数を理論式によって示すために, 伝導に寄与する粒子が電子あるいは正孔の1種類のみを考えた場合の1バンドモデル, また電子および正孔の両方が伝導に寄与する場合を考えた2バンドモデルについて, それぞれ輸送係数の理論式の導出を行った.

2. 1. 1 1バンドモデルによる輸送係数の導出

電場 \mathbf{E} , 磁場 \mathbf{B} および温度勾配 ∇T が存在する固体中で, 輸送現象を担う粒子の定常的な分布を与える関数 f はボルツマン方程式;

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r f + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_k f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collision} \quad (2.1)$$

によって与えられる. ここで, \mathbf{r} は粒子の位置ベクトル, \mathbf{v} は粒子の速度ベクトル, \mathbf{k} は波数ベクトル, t は時間を表す. ただし, 粒子の生成および消滅は考慮に入れないものとした. 電場 \mathbf{E} , 磁場 \mathbf{B} 中での粒子の運動方程式は, 粒子の電荷を q , プランク定数 h を 2π で除した値を \hbar として,

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = q[\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}] \quad (2.2)$$

で表され、衝突による分布関数の変化は緩和時間近似により、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{collision}} = -\frac{f-f_0}{\tau} \quad (2.3)$$

と表すことができるかと仮定する。ここで、 τ は緩和時間を表す。 f_0 は外力が無い場合の平衡系の分布関数で、粒子として電子や正孔を考える場合にはフェルミ-ディラックの分布関数；

$$f_0(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon - \zeta}{k_B T}\right)} \quad (2.4)$$

で与えられる。 ϵ は粒子のエネルギー、 ζ はフェルミ準位である。有効質量を m^* として、等方的な双曲型のエネルギーバンド構造；

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.5)$$

を仮定し、外力による分布関数の変化は小さく、分布関数 f を粒子の速度 v で展開して、

$$f = f_0 - v \cdot D \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \quad (2.6)$$

と表せるとすると、これを式(2.1)に代入して1次の微少量のみをとる近似から、

$$D = \frac{\tau}{1 + (\mu B)^2} \left[\Lambda - \mu B \times \Lambda + \mu^2 B(B \cdot \Lambda) \right] \quad (2.7)$$

と求めることができる。ここで、

$$\mu \equiv \frac{q}{m^*} \tau, \quad \Lambda = qE - \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\zeta}{T} \right) + \frac{\epsilon}{T} \right] \nabla T \quad (2.8)$$

と置いた。 μ は電荷の移動度を表す量である。

外力の存在する系での分布関数 f を用いて、電流密度 j および熱流 q はそれぞれ、

$$j = \frac{2}{(2\pi)^3} \int q v f dk, \quad (2.9)$$

$$q = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \epsilon v f dk \quad (2.10)$$

と表される。ここに式(2.6)-(2.8)を代入すると、テンソル σ , $\hat{\theta}$, η , κ を使って、

$$j = \sigma E - \hat{\theta} \nabla T, \quad (2.11)$$

$$q = \eta E - \kappa \nabla T \quad (2.12)$$

のように表わされ、さらに磁場が z 軸方向を向いているとすると、テンソル \mathcal{S} ;

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} \frac{1}{1 + (\mu B)^2} & \frac{\mu B}{1 + (\mu B)^2} & 0 \\ -\frac{\mu B}{1 + (\mu B)^2} & \frac{1}{1 + (\mu B)^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

を導入して、テンソル σ , $\hat{\theta}$, η , κ はそれぞれ、

$$\sigma = qn \langle \mu \mathcal{S} \rangle, \quad (2.14)$$

$$\hat{\theta} = n \left\{ C \langle \mu \mathcal{S} \rangle + \frac{1}{T} \langle \epsilon \mu \mathcal{S} \rangle \right\}, \quad (2.15)$$

$$\eta = n \langle \epsilon \mu \mathcal{S} \rangle, \quad (2.16)$$

$$\kappa = \frac{n}{q} \left\{ C \langle \epsilon \mu \mathcal{S} \rangle + \frac{1}{T} \langle \epsilon^2 \mu \mathcal{S} \rangle \right\}, \quad (2.17)$$

と表される。ここで、 n は状態密度を表し、

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} f_0 dk = -\frac{2m^*}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{v^2}{3} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} dk \quad (2.18)$$

と求められる。また、

$$C \equiv T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\zeta}{T} \right) \quad (2.19)$$

とし、さらに k 空間でのある物理量 $A(k)$ について、期待値 $\langle A(k) \rangle$ を式(2.18)を用いて、

$$\langle A(k) \rangle \equiv \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) f_0 dk = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A(k) v^2 \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} dk}{\int_{-\infty}^{\infty} v^2 \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} dk} \quad (2.20)$$

のように定義した。

式(2.14)-(2.17)を式(2.11)および(2.12)に代入することにより、1バンドモデルによる輸送係数、電気伝導度 σ 、ホール係数 R_H 、熱電能 α 、ネルンスト係数 N 、熱伝導率 κ およびリーギ・ルデュック係数と熱伝導率の積 L_R は、それぞれ次のように表される。なお、リーギ・ルデュック係数については便宜上 L_R の式を表記する。

電気伝導度：

$$\sigma(B) = qn \frac{\left\langle \frac{\mu}{1 + (\mu B)^2} \right\rangle^2 + \left\langle \frac{\mu^2 B}{1 + (\mu B)^2} \right\rangle^2}{\left\langle \frac{\mu}{1 + (\mu B)^2} \right\rangle}, \quad (2.21)$$

ホール係数：

$$R_H(B) = \frac{1}{qn} \frac{1}{B} \frac{\left\langle \frac{\mu^2 B}{1 + (\mu B)^2} \right\rangle}{\left\langle \frac{\mu}{1 + (\mu B)^2} \right\rangle^2 + \left\langle \frac{\mu^2 B}{1 + (\mu B)^2} \right\rangle^2}, \quad (2.22)$$

熱電能：

$$\alpha(B) = \frac{1}{q} \left\{ C + \frac{1}{T} \frac{\left\langle \frac{\mu}{1 + (\mu B)^2} \right\rangle \left\langle \frac{\epsilon \mu}{1 + (\mu B)^2} \right\rangle + \left\langle \frac{\mu^2 B}{1 + (\mu B)^2} \right\rangle \left\langle \frac{\epsilon \mu^2 B}{1 + (\mu B)^2} \right\rangle}{\left\langle \frac{\mu}{1 + (\mu B)^2} \right\rangle^2 + \left\langle \frac{\mu^2 B}{1 + (\mu B)^2} \right\rangle^2} \right\}, \quad (2.23)$$

ネルンスト係数：

$$N(B) = \frac{1}{qT} \left\{ C + \frac{1}{T} \frac{\left\langle \frac{\mu^2}{1+(\mu B)^2} \right\rangle \left\langle \frac{\epsilon\mu}{1+(\mu B)^2} \right\rangle - \left\langle \frac{\mu}{1+(\mu B)^2} \right\rangle \left\langle \frac{\epsilon\mu^2}{1+(\mu B)^2} \right\rangle}{\left\langle \frac{\mu}{1+(\mu B)^2} \right\rangle^2 + \left\langle \frac{\mu^2 B}{1+(\mu B)^2} \right\rangle^2} \right\}, \quad (2.24)$$

熱伝導率：

$$\kappa(B) = \frac{n}{qT} \left\{ \left\langle \frac{\epsilon^2 \mu}{1+(\mu B)^2} \right\rangle - \frac{\left\langle \frac{\mu}{1+(\mu B)^2} \right\rangle \left\{ \left\langle \frac{\epsilon\mu}{1+(\mu B)^2} \right\rangle^2 - \left\langle \frac{\epsilon\mu^2 B}{1+(\mu B)^2} \right\rangle^2 \right\} + 2 \left\langle \frac{\epsilon\mu}{1+(\mu B)^2} \right\rangle \left\langle \frac{\epsilon\mu^2 B}{1+(\mu B)^2} \right\rangle \left\langle \frac{\mu^2 B}{1+(\mu B)^2} \right\rangle}{\left\langle \frac{\mu}{1+(\mu B)^2} \right\rangle^2 + \left\langle \frac{\mu^2 B}{1+(\mu B)^2} \right\rangle^2} \right\}, \quad (2.25)$$

リーギ・ルデュック係数：

$$L_R(B) = \frac{n}{qT} \left\{ \left\langle \frac{\epsilon^2 \mu^2 B}{1+(\mu B)^2} \right\rangle - \frac{\left\langle \frac{\mu^2 B}{1+(\mu B)^2} \right\rangle \left\{ \left\langle \frac{\epsilon\mu}{1+(\mu B)^2} \right\rangle^2 - \left\langle \frac{\epsilon\mu^2 B}{1+(\mu B)^2} \right\rangle^2 \right\} - 2 \left\langle \frac{\mu}{1+(\mu B)^2} \right\rangle \left\langle \frac{\epsilon\mu}{1+(\mu B)^2} \right\rangle \left\langle \frac{\epsilon\mu^2 B}{1+(\mu B)^2} \right\rangle}{\left\langle \frac{\mu}{1+(\mu B)^2} \right\rangle^2 + \left\langle \frac{\mu^2 B}{1+(\mu B)^2} \right\rangle^2} \right\}. \quad (2.26)$$

ここで式(2.21) - (2.26)に含まれる期待値 $\langle A \rangle$ について、電荷の移動度 μ と磁束密度 B の積 μB が⁸⁾,

$$\text{i) } (\mu B)^2 \ll 1 \quad : \quad \text{弱磁場の極限} \quad (2.27)$$

$$\text{ii) } (\mu B)^2 \gg 1 \quad : \quad \text{強磁場の極限} \quad (2.28)$$

となる条件のもとで展開し，高次の項を無視する近似を用いることで，式(2.21) - (2.26)に示された輸送係数は式(2.27)，(2.28)に示す磁場の極限でそれぞれ以下のように簡単に表せる。

電気伝導度：

$$\sigma(0) = qn\langle\mu\rangle, \quad (2.29)$$

$$\sigma(\infty) = \frac{qn}{\langle\frac{1}{\mu}\rangle}. \quad (2.30)$$

ホール係数：

$$R_H(0) = \frac{1}{qn} \frac{\langle\mu^2\rangle}{\langle\mu\rangle^2}, \quad (2.31)$$

$$R_H(\infty) = \frac{1}{qn}. \quad (2.32)$$

熱電能：

$$\alpha(0) = \frac{1}{q} \left\{ C + \frac{1}{T} \frac{\langle\epsilon\mu\rangle}{\langle\mu\rangle} \right\}, \quad (2.33)$$

$$\alpha(\infty) = \frac{1}{q} \left\{ C + \frac{\langle\epsilon\rangle}{T} \right\}. \quad (2.34)$$

ネルンスト係数：

$$N(0) = \frac{1}{qT} \left\{ \frac{\langle\epsilon\mu\rangle\langle\mu^2\rangle - \langle\epsilon\mu^2\rangle\langle\mu\rangle}{\langle\mu\rangle^2} \right\}, \quad (2.35)$$

$$N(\infty) = \frac{1}{qT} \left(\frac{1}{B} \right)^2 \left\{ \left\langle \frac{\epsilon}{\mu} \right\rangle - \langle\epsilon\rangle \left\langle \frac{1}{\mu} \right\rangle \right\}. \quad (2.36)$$

熱伝導率：

$$\kappa(0) = \frac{n}{qT} \left\{ \langle \varepsilon^2 \mu \rangle - \frac{\langle \varepsilon \mu \rangle^2}{\langle \mu \rangle} \right\}, \quad (2.37)$$

$$\kappa(\infty) = \frac{n}{qT} \left(\frac{1}{B} \right)^2 \left\{ \langle \frac{\varepsilon^2}{\mu} \rangle + \langle \varepsilon \rangle^2 \langle \frac{1}{\mu} \rangle - 2 \langle \varepsilon \rangle \langle \frac{\varepsilon}{\mu} \rangle \right\}, \quad (2.38)$$

リーギ・ルデュック係数：

$$L_R(0) = \frac{n}{qT} \left\{ \langle \varepsilon^2 \mu^2 \rangle + \frac{\langle \mu^2 \rangle \langle \varepsilon \mu \rangle^2}{\langle \mu \rangle^2} - \frac{2 \langle \varepsilon \mu \rangle \langle \varepsilon \mu^2 \rangle}{\mu} \right\}, \quad (2.39)$$

$$L_R(\infty) = \frac{n}{qT} \left(\frac{1}{B} \right)^2 \left\{ \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 \right\}. \quad (2.40)$$

さらに、フェルミ準位が価電子帯と伝導帯の間すなわち禁止帯の中にあり、フェルミ準位近傍のエネルギーを持つ粒子が存在する確率が低い場合の近似として、フェルミ-ディラックの分布関数をマクスウェル-ボルツマンの分布関数で近似すると、分布関数 f は、

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \zeta}{k_B T}\right)} \approx \exp\left(-\frac{\varepsilon - \zeta}{k_B T}\right) \quad (2.41)$$

と表せる。ここでフェルミ準位 $\zeta < 0$ である。また物理量 A が、

$$A = A_0(T) \varepsilon^p \quad (2.42)$$

のようにエネルギーのべき乗で表せる場合には、期待値 $\langle A \rangle$ は厳密に解くことが可能になり、

$$\langle A \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{5}{2} + p\right) A_0 (k_B T)^p \quad (2.43)$$

となる。ここで $\Gamma(x)$ はガンマ関数で、

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad (2.44)$$

である。ミクロな散乱過程の理論から、緩和時間 τ はエネルギーのべき乗として、

$$\tau(\varepsilon) = \tau(T) \varepsilon^\gamma \quad (2.45)$$

と表される。ここで γ は散乱指数で、電荷の散乱過程の違いにより以下の値をとる[27].

$$\gamma = -\frac{1}{2} \quad \text{音響フォノン散乱,} \quad (2.46)$$

$$\gamma = +\frac{1}{2} \quad \text{光学フォノン散乱,} \quad (2.47)$$

$$\gamma = +\frac{3}{2} \quad \text{イオン化不純物散乱.} \quad (2.48)$$

よって輸送係数は散乱指数 γ を用いて以下のように表せる。

電気伝導度：

$$\sigma(0) = qn\mu, \quad (2.49)$$

$$\sigma(\infty) = \frac{9\pi}{16} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2} - \gamma\right)} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2} + \gamma\right)} \sigma(0). \quad (2.50)$$

ホール係数：

$$R_H(0) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2} + 2\gamma\right)}{\left\{\Gamma\left(\frac{5}{2} + \gamma\right)\right\}^2} \frac{1}{qn}, \quad (2.51)$$

$$R_H(\infty) = \frac{1}{qn}. \quad (2.52)$$

熱電能：

$$\alpha(0) = \frac{k_B}{q} \left\{ \left(\frac{5}{2} + \gamma \right) - \eta \right\}, \quad (2.53)$$

$$\alpha(\infty) = \frac{k_B}{q} \left\{ \frac{5}{2} - \eta \right\}. \quad (2.54)$$

ネルンスト係数：

$$N(0) = \left(-\gamma\right) \frac{k_B}{q} \sigma(0) R_H(0) , \quad (2.55)$$

$$N(\infty) = \left(-\gamma\right) \frac{k_B}{q} \sigma(\infty) R_H(\infty) \left(\frac{1}{\sigma(\infty) R_H(\infty) B}\right)^2 . \quad (2.56)$$

熱伝導率：

$$\kappa(0) = \left(\frac{5}{2} + \gamma\right) \left(\frac{k_B}{q}\right)^2 \sigma(0) T , \quad (2.57)$$

$$\kappa(\infty) = \left(\frac{5}{2} - \gamma + \gamma^2\right) \left(\frac{k_B}{q}\right)^2 \sigma(\infty) T \left(\frac{1}{\sigma(\infty) R_H(\infty) B}\right)^2 , \quad (2.58)$$

リーギ・ルデュック係数：

$$L_R(0) = \frac{\left(\frac{5}{2} + 2\gamma + \gamma^2\right)}{\left(\frac{5}{2} + \gamma\right)} \kappa(0) \sigma(0) R_H(0) , \quad (2.59)$$

$$L_R(\infty) = \frac{5}{2\left(\frac{5}{2} - \gamma + \gamma^2\right)} \kappa(\infty) \sigma(\infty) R_H(\infty) . \quad (2.60)$$

2. 1. 2 2バンドモデルによる輸送係数の導出

2バンドモデルにおける輸送係数は、伝導に寄与する2種類の粒子をそれぞれ = 1, 2とした場合、それぞれの1バンドモデルにおける輸送係数 σ_i , R_{Hi} , α_i , N_i , κ_i , L_{Ri} を用いて、次のように表せる[28].

電気伝導度：

$$\sigma = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + B^2 \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_{H1} + R_{H2})^2}{\sigma_1(1 + B^2 R_{H2}^2 \sigma_2^2) + \sigma_2(1 + B^2 R_{H1}^2 \sigma_1^2)}. \quad (2.61)$$

ホール係数：

$$R_H = \frac{R_{H1} \sigma_1^2 + R_{H2} \sigma_2^2 + B^2 R_{H1} R_{H2} \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_{H1} + R_{H2})}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + B^2 \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_{H1} + R_{H2})^2}. \quad (2.62)$$

熱電能：

$$\alpha = \frac{\left\{ \begin{aligned} &\alpha_1 \{ \sigma_1 (\sigma_1 + \sigma_2) + \sigma_1^2 \sigma_2^2 R_{H2} (R_{H1} + R_{H2}) B^2 \} \\ &+ \alpha_2 \{ \sigma_2 (\sigma_1 + \sigma_2) + \sigma_1^2 \sigma_2^2 R_{H1} (R_{H1} + R_{H2}) B^2 \} \\ &+ \sigma_1 \sigma_2 (N_1 - N_2) (R_{H1} \sigma_1 - R_{H2} \sigma_2) B^2 \end{aligned} \right\}}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + B^2 \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_{H1} + R_{H2})^2}. \quad (2.63)$$

ネルンスト係数：

$$N = \frac{\left\{ \begin{aligned} &N_1 \{ \sigma_1 (\sigma_1 + \sigma_2) + \sigma_1^2 \sigma_2^2 R_{H2} (R_{H1} + R_{H2}) B^2 \} \\ &+ N_2 \{ \sigma_2 (\sigma_1 + \sigma_2) + \sigma_1^2 \sigma_2^2 R_{H1} (R_{H1} + R_{H2}) B^2 \} \\ &- \sigma_1 \sigma_2 (\alpha_1 - \alpha_2) (R_{H1} \sigma_1 - R_{H2} \sigma_2) \end{aligned} \right\}}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + B^2 \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_{H1} + R_{H2})^2}. \quad (2.64)$$

熱伝導率：

$$\kappa = \kappa_{Lattice} + \kappa_1 + \kappa_2 + T \frac{\left\{ \begin{array}{l} \sigma_1 \sigma_2 (\sigma_1 + \sigma_2) (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \\ - (N_1 - N_2) \sigma_1 \sigma_2 \{ (\sigma_1 + \sigma_2) (N_1 - N_2) \\ + 2 \sigma_1 \sigma_2 (R_1 + R_2) (\alpha_1 - \alpha_2) \} B^2 \end{array} \right\}}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + B^2 \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_1 + R_2)^2} . \quad (2.65)$$

リーギ・ルデュック係数：

$$L_R = L_{R1} + L_{R2} + T \frac{\left\{ \begin{array}{l} 2 \sigma_1 \sigma_2 (\sigma_1 + \sigma_2) (\alpha_1 - \alpha_2) (N_1 - N_2) \\ + \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_1 + R_2) \{ (\alpha_1 - \alpha_2)^2 - (N_1 - N_2)^2 B^2 \} \end{array} \right\}}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + B^2 \sigma_1^2 \sigma_2^2 (R_1 + R_2)^2} . \quad (2.66)$$

2. 2 性能指数によるネルンスト素子材料の検討

ネルンスト変換によるエネルギー変換効率は、式(1.18)に示すように、電気伝導度 σ 、熱伝導率 κ 、ネルンスト係数 N および外部磁場 B によって定義される性能指数 Z_N ；

$$Z_N \equiv \frac{\sigma (NB)^2}{\kappa}$$

を指標として見積もることができる。したがって、ネルンスト素子材料としては、

- 1) ネルンスト係数の大きい材料
- 2) 電気伝導度の大きい材料
- 3) 熱伝導率の小さい材料

を満足することが条件となる。前節で導出された輸送係数の理論式に基づいて、ネルンスト素子の性能指数の理論式について検討し、ネルンスト素子に最適な材料を選定する際の指針について検討した。

2. 2. 1 1バンドモデルを用いた選定指針

まずネルンスト係数について検討すると、式(2.55)、(2.56)に示したように、1バンドモデルにおけるネルンスト係数 N は式(2.27)、(2.28)で定義される弱磁場および強磁場極限において、

$$N(0) = (-\gamma) \frac{k_B}{q} \sigma(0) R_H(0),$$

$$N(\infty) = (-\gamma) \frac{k_B}{q} \sigma(\infty) R_H(\infty) \left(\frac{1}{\sigma(\infty) R_H(\infty) B} \right)^2$$

のように表される。ここで電気伝導度 σ とホール係数 R_H の積、すなわちホール移動度；

$$\mu_H \equiv \sigma R_H \tag{2.67}$$

を定義すると、弱磁場におけるネルンスト係数はホール移動度に比例することが示され、一方の強磁場においてはホール移動度に反比例し、かつ印加する磁場強度の2乗に反比例して、係数が小さくなることが示される。また何れの場合にも散乱指数 γ に比例する。

温度条件が一定の場合を考え、散乱指数は磁場に依らず一定と仮定すると、弱磁場近似が成り立つ領域でのネルンスト係数は、ホール移動度に依存して一定値を示す。

したがって印加する磁場 B の増加に伴い、ネルンスト効果による起電力（ネルンスト起電力） NB は磁場に比例して増大する。一方、強磁場近似が成り立つ領域では、ネルンスト係数 N が磁場強度 B の2乗に反比例して減少することから、ネルンスト起電力 NB は磁場の増加に反比例して減少することになる。このことからネルンスト起電力の磁場に対する依存性を考えると、磁場 $B=0$ の状態から磁場の増加に伴って起電力が増大し、やがて増加から減少に転じることが分かる。すなわち、ある磁場強度においてネルンスト起電力が極値を示すと考えられる。ここで弱磁場近似からの外挿により、

$$NB = (-\gamma) \frac{k_B}{q} \mu_H B \simeq (-\gamma) \frac{k_B}{q} \quad \text{at } \mu_H B = 1, \quad (2.68)$$

であり、一方で強磁場近似からの外挿により、

$$NB = (-\gamma) \frac{k_B}{q} \frac{1}{\mu_H B} \simeq (-\gamma) \frac{k_B}{q} \quad \text{at } \mu_H B = 1 \quad (2.69)$$

となることから、 $\mu_H B \sim 1$ の近傍で、

$$NB \simeq (-\gamma) \frac{k_B}{q} \quad (2.70)$$

程度のネルンスト起電力の極値が期待される。また、この議論は温度一定の条件のもとに移動度を一定値として扱ったが、任意強度の移動度について磁場強度を変化させることで $\mu_H B \sim 1$ を達成できることを考慮すると、1バンドモデルからは、任意の移動度の値について $\mu_H B \sim 1$ となるような磁場を印加することによって常に式(2.70)に示される程度のネルンスト起電力が得られることが期待できる。言い換えると、任意の材料について温度変化によって移動度が増変した場合にも、磁場強度を変化させることによって常に一定のネルンスト起電力の極値を得られる可能性があることになる。このことから、ネルンスト係数 N の検討から示される材料選定のための条件は材料の特性ではなく、 $\mu_H B \sim 1$ を達成する磁場強度ということになる。ただし、散乱指数 γ は式(2.46)-(2.48)に示した散乱機構の違いにより、

$$\gamma = -\frac{1}{2} \sim +\frac{3}{2} \quad (2.71)$$

程度の値を示す。散乱機構については材料や温度条件によって異なる値を示すことが考えられるため、別に検討する必要がある。

次に電気伝導度 σ について検討を行うと、式(2.49), (2.50)に示したように、1バンドモデルにおける電気伝導度は式(2.27), (2.28)で定義される弱磁場および強磁場極限において、

$$\sigma(0) = qn\mu,$$

$$\sigma(\infty) = \frac{9\pi}{16} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2} - \gamma\right)} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2} + \gamma\right)} \sigma(0)$$

のように表され、電荷密度 n と電荷の移動度 μ に比例する。これより、移動度が大きく、高い電荷密度を得るために不純物を多く混入した材料が適当であることが示される。一般に不純物の混入により移動度は減少するが、不純物濃度の桁の変化に対して移動度の変化量はわずかである。したがって電気伝導度 σ による材料の選定では、移動度の大きい材料に、不純物を多量に混入したものが適当であると考えられる。

さらに熱伝導率 κ について検討を行うと、半導体における1バンドモデルの熱伝導率は式(2.57), (2.58)のように示されるが、半導体中では金属と比較して電荷の数が極めて少ないため、電荷の寄与による熱の輸送よりも格子振動によって運ばれる熱エネルギーの方がはるかに大きい[29, 30]。このことから極めて不純物濃度の多い場合を除き、熱伝導率は格子振動による寄与が支配的であり、材料の選定では格子振動による寄与を含めた熱伝導率について検討する必要がある。

1バンドモデルによる検討では、

- ・ 移動度が大きく、多量に不純物を混入された材料
- ・ 格子振動の寄与を含めた熱伝導率が小さい材料

が適当であると考えられる。

このような材料における性能指数 Z_N は、比較的小さい磁場において $\mu B \sim 1$ の条件が得られ、その近傍でネルンスト起電力 NB が極値を持つと考えられる。また電気伝導度 σ は、 $\mu B \sim 1$ の近傍では式(2.49)に示す弱磁場での極限值から式(2.50)に示す強磁場での極限值への移行途中にあり、磁場が存在しない時の値と比べて絶対値が減少していると考えられる。この減少量は、

$$\frac{\sigma(\infty)}{\sigma(0)} = \frac{9\pi}{16} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2} - \gamma\right)} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2} + \gamma\right)} \quad (2.72)$$

の程度で、これは式(2.71)に示す散乱指数 γ の範囲においては、音響フォノン散乱と光学フォノン散乱の場合には約0.88倍、イオン化不純物散乱の場合には約0.29倍と計算される。しかし、この移行は一定値から一定値への緩やかな変化であることから、 $\sigma(NB)^2$ は $\mu B \sim 1$ の近傍で極値を示すと推察される。

2. 2. 2 2バンドモデルを用いた選定指針

2バンドモデルによるネルンスト係数の理論式は式(2.64)から、

$$N = N_1 D_1 + N_2 D_2 + N_{ambipolar} \quad (2.73)$$

のように表すことができる。ここで、 N_1 , N_2 は電子および正孔について1バンドモデルから導かれたそれぞれのネルンスト係数で、 D_0 - D_2 は電子および正孔の電気伝導度 σ_1 , σ_2 , ホール係数 R_{H1} , R_{H2} , ホール移動度 μ_{H1} , μ_{H2} および磁束密度 B を用いて、

$$D_1 = \frac{1}{1 + \sigma_2 / \sigma_1} + \left(\frac{\mu_{H2} B}{1 + \sigma_2 / \sigma_1} \right)^2 \left(1 - \frac{|R_{H1}|}{R_{H2}} \right), \quad (2.74)$$

$$D_2 = \frac{\sigma_2 / \sigma_1}{1 + \sigma_2 / \sigma_1} - \left(\frac{\mu_{H2} B}{1 + \sigma_2 / \sigma_1} \right)^2 \left(1 - \frac{|R_{H1}|}{R_{H2}} \right) \frac{|R_{H1}|}{R_{H2}}, \quad (2.75)$$

$$D_0 = 1 + \left\{ \frac{\mu_{H2} B}{1 + \sigma_2 / \sigma_1} \left(1 - \frac{|R_{H1}|}{R_{H2}} \right) \right\}^2, \quad (2.76)$$

と表される。また、 $N_{ambipolar}$ は両極性項と呼ばれ、2バンドモデルの場合のみに現れる項で、電子と正孔の移動度をそれぞれ μ_1 , μ_2 とした場合、

$$\text{弱磁場の極限} : \mu_1 B \ll 1, \quad \mu_2 B \ll 1, \quad (2.77)$$

において、

$$N_{ambipolar}(0) = - \frac{k_B}{|q|} \frac{\frac{1}{(1 + \sigma_2 / \sigma_1)^2 \sigma_1} |\mu_{H1}| \left(5 + \gamma_1 + \gamma_2 + \frac{E_G}{k_B T} \right) \left(1 + \frac{\mu_{H2}}{|\mu_{H1}|} \right)}{D_0} \quad (2.78)$$

であり、また、

$$\text{電子における強磁場の極限} : \mu_1 B \gg 1 \quad \text{において,} \quad \gamma_1 = 0, \quad (2.79)$$

$$\text{正孔における強磁場の極限} : \mu_2 B \gg 1 \quad \text{において,} \quad \gamma_2 = 0, \quad (2.80)$$

となる。すなわち、

$$\text{強磁場の極限} : \mu_1 B \gg 1, \quad \mu_2 B \gg 1, \quad (2.81)$$

において、

$$N_{ambipolar}(\infty) = -\frac{k_B}{|q|} \frac{\frac{1}{(1 + \sigma_2 / \sigma_1)^2} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} |\mu_{H1}| \left(5 + \frac{E_G}{k_B T}\right) \left(1 + \frac{\mu_{H2}}{|\mu_{H1}|}\right)}{D_0} \quad (2.82)$$

と表せる。ただし、ここでは正孔の移動度が電子の移動度より小さいことを前提として全ての式を導出した。

式(2.81)で定義されるような強磁場領域では、式(2.56)に示されるように N_1 および N_2 は消失し、

$$N \sim N_{ambipolar}, \quad (2.83)$$

となり、 $N_{ambipolar}$ のみがネルンスト係数に寄与する。以下の検討では理論式を単純化するために、電子密度 n と正孔密度 p が等しくなる真性領域を考えることにする。このとき式(2.82)は、

$$N_{ambipolar}(B = \infty, n = p) = -\frac{k_B}{|q|} g \mu_{H2} \left(5 + \frac{E_G}{k_B T}\right), \quad (2.84)$$

$$g = \frac{1}{1 + \frac{\mu_{H2}}{|\mu_{H1}|}} \quad (2.85)$$

のように表される。式(2.84)から、ネルンスト係数は正孔のホール移動度 μ_{H2} とバンド幅 E_G の絶対値の増加に伴って増加し、温度上昇に伴って減少することが示される。式(2.85)で表される g は、電子と正孔の移動度の比が大きいほど最大値1に近づく。また、 $N_{ambipolar}$ は磁場によらない一定値を示すことから、ネルンスト起電力 NB は磁場に比例して大きくなると考えられる。

2バンドモデルによる電気伝導度 σ の理論式は式(2.61)および(2.71)から、

$$\sigma = \sigma_1 \frac{D_0}{\frac{1}{1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}} \left\{ 1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} (\mu_{H1} B)^2 \frac{1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{\mu_{H2}}{\mu_{H1}}\right)^2}{1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}} \right\}} \quad (2.86)$$

と表され、さらに真性領域を考えると、

$$\sigma = |q| n_i \mu_{H1} \frac{1}{g \{1 + \mu_{H1} B \mu_{H2} B\}} \quad (2.87)$$

と表すことができる。したがって式(2.81)で定義されるような強磁場中において、磁場が増加すると、 $\mu_{H1} B \mu_{H2} B$ の寄与により絶対値が B^2 に反比例して小さくなる。

以上のことから性能指数の分子に現れる項 $\sigma(NB)^2$ は、強磁場中において一定値を持つことが示唆され、熱伝導率 κ は格子振動による寄与が支配的であるとすると、性能指数 Z_N も強磁場中で一定値を示すと考えられる。この一定値を Z_{N1} とおくと、

$$Z_{N1} = \frac{\sigma(NB)^2}{\kappa} = \frac{k_B^2}{|q|} \frac{n_i \mu_{H2}}{\kappa} g \left(5 + \frac{E_G}{k_B T} \right)^2 \quad (2.88)$$

と表すことができる。ここで式(2.18)を用いて求められる真性電荷密度 n_i ；

$$n_i = \sqrt{n_p} = N_C T^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_G}{2 k_B T} \right), \quad (2.89)$$

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi k_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_n^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} \quad (2.90)$$

を用いた。また、 N_C は有効状態密度と呼ばれる量で、 m_n^* 、 m_h^* はそれぞれ電子と正孔の有効質量である。式(2.84)よりバンド幅の増加によってネルンスト係数は増加するが、式(2.89)から真性電荷密度はバンド幅が大きくなるにつれて指数関数的に減少することから、性能指数はバンド幅の増加に対して減少すると考えられる。また温度の増加によっても真性電荷密度が指数関数的に増加することが分かる。よって、2バンドモデルによる強磁場領域での検討では、 $k_B T$ に対するバンド幅の比 $\frac{E_G}{k_B T}$ が小さく、正孔の移動度の大きい材料がネルンスト素子材料に適していると考えられる。

次に、式(2.77)で定義されるような弱磁場領域について検討する。両極性項 $N_{ambipolar}$ は常に負の値を示すが、電子および正孔の寄与によるネルンスト係数 N_1 、 N_2 は、固体中での散乱過程の違いによって正負両方の符号を取る可能性がある。式(2.46)-(2.48)によると、電荷に対して音響フォノン散乱が支配的である場合は N_i ($i=1, 2$) と $N_{ambipolar}$ は打ち消し合い、光学フォノン散乱あるいはイオン化不純物散乱が支配的である場合に強め合うと考えられる。ここでネルンスト係数が大きい値を示すと考えられる3つの場合；

- 1) $|N_i| \gg |N_{ambipolar}|$
- 2) $|N_i| \ll |N_{ambipolar}|$
- 3) $N_i < 0, N_{ambipolar} < 0$

について検討を行う。

1) の場合は、 N_i の絶対値が $N_{ambipolar}$ の絶対値よりも非常に大きい場合である。このときネルンスト係数は N_i に依存することから、その振る舞いは1バンドモデルのときと同様である。電気伝導度については式(2.87)に示されるように弱磁場で一定値を示し、強磁場で減少に転じる。これより性能指数は1バンドモデルの場合と同様に $\mu B \sim 1$ の近傍で極値を持つと考えられ、 $k_B T$ に対するバンド幅の比と正孔の移動度が小さいことにより $N_{ambipolar}$ の絶対値が小さく、電子の移動度が大きいことにより N_i および電気伝導度の大きい材料がこの場合に適合する。

2) の場合は、 $N_{ambipolar}$ の絶対値が N_i の絶対値よりも非常に大きい場合である。このときネルンスト係数は $N_{ambipolar}$ の寄与により弱磁場領域から強磁場領域までほぼ一定値が得られることから、弱磁場領域での性能指数はネルンスト起電力に依存して B^2 に比例して増加し、強磁場領域では電気伝導度とネルンスト起電力が互いの磁場依存性を打ち消し合って式(2.88)に示す一定値に至る。このような材料では2バンドモデルの強磁場領域での検討と同様に、正孔の移動度が大きく、 $k_B T$ に対するバンド幅の比が小さい材料が適当であり、弱磁場領域よりも強磁場領域で高い性能指数が期待される。

3) の場合は、 N_i と $N_{ambipolar}$ が同符号で強め合う場合である。すなわち光学フォノン散乱あるいはイオン化不純物散乱が支配的である場合に相当する。このときネルンスト係数は弱磁場領域で一定値を示し、磁場の増加に伴って N_i の寄与の消失により $N_{ambipolar}$ の寄与のみが残る。このことからネルンスト起電力は磁場の増加にしたがって $\mu B \sim 1$ の近傍でその増加率は減少するが、絶対値は増加し続ける。電気伝導度の磁場依存性を加味して性能指数について検討すると、性能指数は弱磁場領域において磁場の増加に比例して増加しながら、 $\mu B \sim 1$ の近傍で変曲点をもち、強磁場領域では電気伝導度とネルンスト起電力が互いの磁場依存性を打ち消し合って一定値に達することが考えられる。この場合にも2)の場合と同様に、弱磁場領域よりも強磁場領域で高い性能指数が期待される。

2バンドモデルによる考察をまとめると、

- ・弱磁場領域における検討から；

$k_B T$ に対するバンド幅の比 $\frac{E_G}{k_B T}$ と正孔の移動度が小さく、
電子の移動度が大きい材料

- ・強磁場領域における検討から；

$k_B T$ に対するバンド幅の比 $\frac{E_G}{k_B T}$ が小さく、正孔の移動度が大きい材料

がネルンスト素子材料の選定基準として適当であると考えられる。熱伝導率については議論を行っていないが、これは1バンドモデルのときと同様に格子振動の寄与を含めた熱伝導率が小さい材料が適当である。

2. 3 ネルンスト素子材料

表2.1に幾つかの代表的な半導体および熱電半導体について、室温近傍（300K）でのその特性を示した。

表2.1 種々の半導体の材料特性（300K）

半導体	E_G (eV)	移動度		$\frac{\mu_p}{1 + \frac{\mu_p}{\mu_n}}$ ($m^2V^{-1}s^{-1}$)	熱伝導率 ($Wm^{-1}K^{-1}$)	融点 (K)
		μ_n ($m^2V^{-1}s^{-1}$)	μ_p ($m^2V^{-1}s^{-1}$)			
Ge	0.66	0.39	0.18	0.12	60	1210
Si	1.12	0.15	0.05	0.038	131	1683
GaAs	1.42	0.92	0.042	0.04	45	1513
InAs	0.35	3.3	0.046	0.045	29	1215
InSb	0.17	7.7	0.075	0.074	16	798
HgSe	-0.061	1.5	-	-	1.8	1072
HgTe	-0.14	3.5	0.03	0.03	2.8	943
Cd_3As_2	-0.19	2.4	-	-	2.4	994
PbTe	0.31	0.17	0.078	0.053	3.8	1197
Bi_2Te_3	0.13	0.08	0.04	0.027	1.5	858

性能指数を用いた1バンドモデルの検討から、ネルンスト素子材料として、

- ・ 移動度が大きく、多量に不純物を混入された材料

が期待される。表2.1の電子および正孔の移動度に着目すると、砒素化インジウム（InAs）、インジウムアンチモン（InSb）、水銀テルル（HgTe）といった半導体に多量に不純物を添加した材料が適当であると考えられる。

2バンドモデルの検討から、

- ・ 弱磁場領域における検討から；

$k_B T$ に対するバンド幅の比 $\frac{E_G}{k_B T}$ と正孔の移動度が小さく、
電子の移動度が大きい材料

・強磁場領域における検討から；

$k_B T$ に対するバンド幅の比 $\frac{E_G}{k_B T}$ が小さく，正孔の移動度が大きい材料

がネルンスト素子材料として期待できる．表2.1の中で弱磁場領域の検討結果に適合する材料として，バンド幅が小さく電子の移動度が大きいインジウムアンチモン（InSb）が考えられる．またインジウムアンチモンは正孔の移動度が大きく，バンド幅が小さいという強磁場領域での選定条件にも適合する．さらに熱伝導率についても半導体の中では最も小さい部類に属する点で，性能指数を高める要素を備えている．

本研究では1バンドモデルおよび2バンドモデルに基づく理論的考察において，いずれのモデルの場合にも高い性能指数を示すと考えられたインジウムアンチモン（InSb）をネルンスト素子材料として選定し，常温領域で1バンド状態および2バンド状態を示すような不純物濃度をもつインジウムアンチモン；

sample_1 : $6.6 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$,
 sample_2 : $2.9 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$,
 sample_3 : $2.1 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$,
 sample_4 : $1.4 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$

を入手した．

インジウムアンチモンをネルンスト素子材料として選定した場合，バンドモデルから導出される輸送係数の理論式は，インジウムアンチモンの特性を考慮した近似を行うことが可能となり，近似によって導出されたインジウムアンチモンの輸送係数を表す理論式は実験結果の解釈に有用である．一般にネルンスト係数，熱電能，電気伝導度，ホール係数の理論は式(2.61)-(2.64)から，

$$\text{ネルンスト係数} : N = N_1 D_1 + N_2 D_2 + N_{ambipolar} , \quad (2.91)$$

$$\text{熱電能} : \alpha = \alpha_1 D_1 + \alpha_2 D_2 + \alpha_{ambipolar} , \quad (2.92)$$

$$\text{電気伝導度} : \sigma = \sigma_1 \frac{D_0}{D_3} , \quad (2.93)$$

$$\text{ホール係数} : R_H = \frac{R_{H1} D_4 + R_{H2} D_5}{D_0} . \quad (2.94)$$

と表わすことができる．ここで添字 $i=1, 2$ によって表される輸送係数 N_i , α_i , σ_i , R_{Hi} は，それぞれ電子および正孔の1バンドモデルにおける輸送係数を表す． D_0 - D_5 および $N_{ambipolar}$, $\alpha_{ambipolar}$ はそれぞれ，

$$D_0 = 1 + \left\{ \frac{\mu_{H2}B}{1 + \sigma_2/\sigma_1} \left(1 - \frac{|R_{H1}|}{R_{H2}} \right) \right\}^2, \quad (2.95)$$

$$D_1 = \frac{1}{1 + \sigma_2/\sigma_1} + \frac{\left(\frac{\mu_{H2}B}{1 + \sigma_2/\sigma_1} \right)^2 \left(1 - \frac{|R_{H1}|}{R_{H2}} \right)}{D_0}, \quad (2.96)$$

$$D_2 = \frac{\frac{\sigma_2/\sigma_1}{1 + \sigma_2/\sigma_1} - \left(\frac{\mu_{H2}B}{1 + \sigma_2/\sigma_1} \right)^2 \left(1 - \frac{|R_{H1}|}{R_{H2}} \right) \frac{|R_{H1}|}{R_{H2}}}{D_0}, \quad (2.97)$$

$$D_3 = \frac{1}{1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}} \left\{ 1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} (\mu_{H1}B)^2 \frac{1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{\mu_{H2}}{\mu_{H1}} \right)^2}{1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}} \right\}, \quad (2.98)$$

$$D_4 = \left(\frac{1}{1 + \sigma_2/\sigma_1} \right)^2 \left\{ 1 + (\mu_{H2}B)^2 \left(1 - \frac{|R_{H1}|}{R_{H2}} \right) \right\}, \quad (2.99)$$

$$D_5 = \left(\frac{\sigma_2/\sigma_1}{1 + \sigma_2/\sigma_1} \right)^2, \quad (2.100)$$

$$N_{ambipolar} = - \frac{\frac{\sigma_1\sigma_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} (\alpha_1 - \alpha_2) (R_{H1}\sigma_1 - R_{H2}\sigma_2)}{D_0}, \quad (2.101)$$

$$\alpha_{ambipolar} = - \frac{\frac{\sigma_1\sigma_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} (N_1 - N_2) (R_{H1}\sigma_1 - R_{H2}\sigma_2) B^2}{D_0} \quad (2.102)$$

と表される。これらの表式は2バンドモデルによるものであるが、電子密度を n 、正孔の密度を p とすると、

$$\frac{p}{n} \ll 1 \quad \text{あるいは} \quad \frac{p}{n} \gg 1 \quad (2.103)$$

と近似することにより、それぞれ n 型、 p 型の1バンドモデルにも適応できる。

表2.1に示すように、インジウムアンチモンの常温付近における材料特性として、電子の移動度が極めて大きく、かつ電子と正孔の移動度の比も極めて大きいことが挙げられる。これらの値は常温付近において、

$$\begin{aligned} \text{電子の移動度[31]} & ; \mu_1 \sim 7.7 \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \\ \text{正孔の移動度[32]} & ; \mu_2 \sim 0.085 \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

との報告がある。したがって、

$$\frac{\mu_2}{\mu_1} \sim 0.01 \quad (2.104)$$

の程度であると考えて良い。また、今回実験に用いた試料はすべて*n*型半導体であることを考慮すると、

$$0 \leq \frac{p}{n} \leq 1 \quad (2.105)$$

であり、1バンドモデルにおける理論計算より、

$$\frac{p}{n} \sim \frac{|R_{H1}|}{R_{H2}}, \quad (2.106)$$

$$\frac{p}{n} \frac{\mu_2}{\mu_1} \sim \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \quad (2.107)$$

と近似できることから、式(2.95)-(2.102)においては、

$$0 \leq 1 - \frac{|R_{H1}|}{R_{H2}} \leq 1, \quad (2.108)$$

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \leq 0.01 \quad (2.109)$$

と考えることができる。ここで、

$$\mu_2 = 0.085 \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}, \quad \frac{\mu_2}{\mu_1} = 0.01 \quad (2.110)$$

の場合について、 D_0 - D_5 の磁場に対する依存性を、

$$\frac{|R_{H1}|}{R_{H2}} = 0.9 \quad \text{および} \quad \frac{|R_{H1}|}{R_{H2}} = 0.1 \quad (2.111)$$

として計算した結果を図2.1および図2.2に示す。前者は真性領域に近い場合を、後者は不純物領域に近い状態をそれぞれ模擬している。いずれの計算結果の場合にも、 D_0 , D_1 , D_3 , D_4 は1に近い値を示し、 D_2 , D_5 は0に近い値を示すことが分かる。

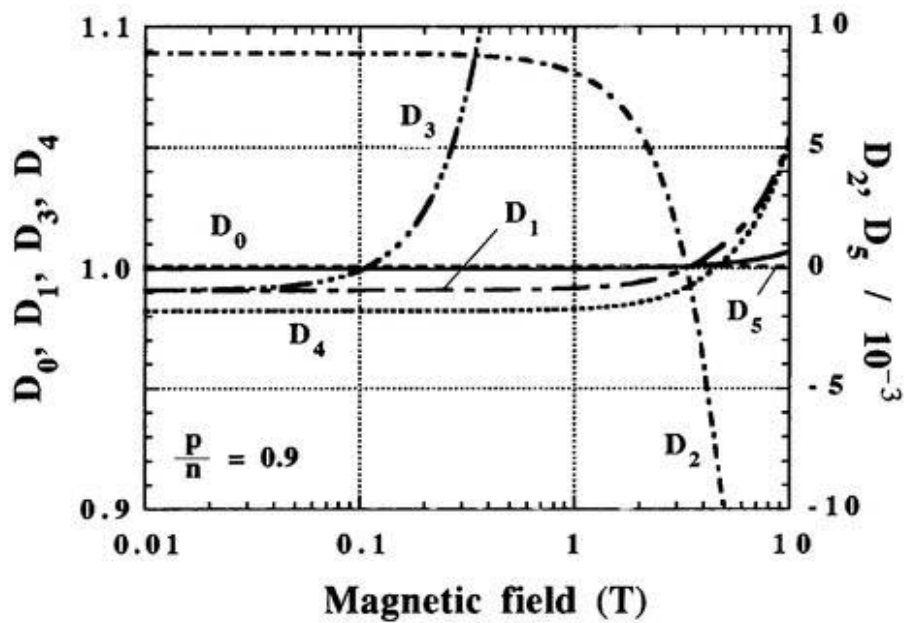


図2.1 真性領域を模擬した場合 ($\frac{p}{n} = 0.9$) についての D_i ($i = 0 - 5$) の磁場に対する依存性.

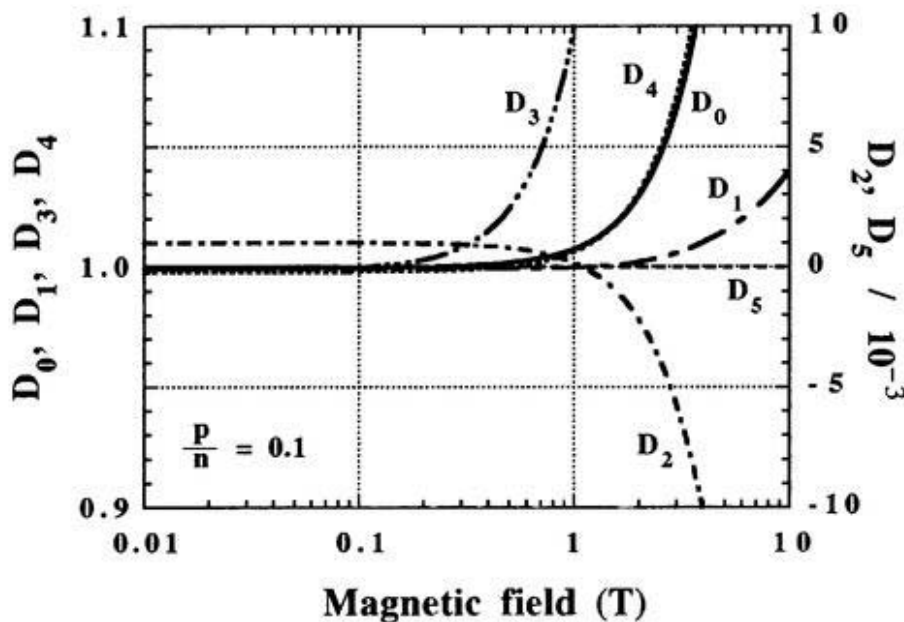


図2.2 不純物領域を模擬した場合 ($\frac{p}{n} = 0.1$) についての D_i ($i = 0 - 5$) の磁場に対する依存性.

D_1 および D_2 は $B \leq 4T$ の範囲において,

$$\left| \frac{R_{H1}}{R_{H2}} \right| = 0.9 \text{ のとき, } D_1 = 1 \begin{matrix} +0.002 \\ -0.01 \end{matrix}, D_2 = 0 \begin{matrix} +0.001 \\ -0.01 \end{matrix}, \quad (2.112)$$

$$\left| \frac{R_{H1}}{R_{H2}} \right| = 0.1 \text{ のとき, } D_1 = 1 \begin{matrix} +0.002 \\ -0.01 \end{matrix}, D_2 = 0 \begin{matrix} +0.01 \\ -0.002 \end{matrix} \quad (2.113)$$

となり, $\frac{D_2}{D_1} \sim 0.01$ 程度となる. 式(2.53)-(2.56)から,

$$\frac{N_2}{N_1} \sim \frac{\mu_2}{\mu_1} \sim 0.01, \quad (2.114)$$

$$\alpha_1 \sim \alpha_2 \quad (2.115)$$

と考えられることから, 式(2.91), (2.92)においてネルンスト係数では0.01%, 熱電能では1%程度の誤差範囲で第1項に対して第2項を無視することができる. これより,

$$N = N_1 + N_{ambipolar}, \quad (2.116)$$

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_{ambipolar} \quad (2.117)$$

と考えてよい.

D_0 について検討すると,

$$\left| \frac{R_{H1}}{R_{H2}} \right| = 0.9 \text{ のとき, } B \leq 6T \text{ の範囲で } D_0 = 1 \begin{matrix} +0.003 \\ -0 \end{matrix}, \quad (2.118)$$

$$\left| \frac{R_{H1}}{R_{H2}} \right| = 0.1 \text{ のとき, } B \leq 0.7T \text{ の範囲で } D_0 = 1 \begin{matrix} +0.003 \\ -0 \end{matrix} \quad (2.119)$$

となる. したがって, 不純物領域に近づくにつれて, 磁場の増加に伴う D_0 の1からの変化はより弱磁場で起こることになる. $B \leq 1T$ の範囲では, いずれの場合も1%以内の誤差範囲で $D_0=1$ が成立することが確認された.

D_3 について検討すると,

$$\left| \frac{R_{H1}}{R_{H2}} \right| = 0.9 \text{ のとき, } B \leq 0.2T \text{ の範囲で } D_3 = 1 \begin{matrix} +0.02 \\ -0.01 \end{matrix}, \quad (2.120)$$

$$\left| \frac{R_{H1}}{R_{H2}} \right| = 0.1 \quad \text{のとき,} \quad B \leq 0.5\text{Tの範囲で} \quad D_3 = 1 \begin{matrix} +0.02 \\ -0.001 \end{matrix} \quad (2.121)$$

となり, $D_3=1$ と良い精度で近似できる磁場範囲は他の D_i ($i=1, 2, 4$) に比べて, 弱い磁場範囲に限られ, 真性領域に近づくとつれて, 磁場の増加に伴う1からの変化はより弱磁場で起こっている. これは式(2.98)中の $(\mu_{H1}B)^2$ による寄与が, $B=0.2\sim 0.5\text{T}$ 程度で無視できない大きさに達することによる. ここで, $\frac{D_0}{D_3}$ について検討すると,

$$\left| \frac{R_{H1}}{R_{H2}} \right| = 0.9 \quad \text{のとき,} \quad B \leq 0.2\text{Tの範囲で} \quad \frac{D_0}{D_3} = 1 \begin{matrix} +0.01 \\ -0.02 \end{matrix}, \quad (2.122)$$

$$\left| \frac{R_{H1}}{R_{H2}} \right| = 0.1 \quad \text{のとき,} \quad B \leq 0.5\text{Tの範囲で} \quad D_3 = 1 \begin{matrix} +0.001 \\ -0.02 \end{matrix} \quad (2.123)$$

となる. また, $\left| \frac{R_{H1}}{R_{H2}} \right| = 0.9$ のとき, $B=0.3\text{T}$ での $\frac{D_0}{D_3}$ の1からの変化は5%程度であった. したがって, 最大5%の誤差を許容するとすると, 式(2.93)から $B \leq 0.3\text{T}$ において,

$$\sigma = \sigma_1 \quad (2.124)$$

として良い. しかし, D_3 を広い磁場範囲 (ただし, $D_0 \sim 1$ の範囲) に適応する場合には,

$$D_3 \sim D_3' = 1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} (\mu_{H1}B)^2 \quad (2.125)$$

として,

$$\sigma = \sigma_1 \frac{1}{1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} (\mu_{H1}B)^2} \quad (2.126)$$

とする必要がある.

D_4 と D_5 を比較すると,

$$\left| \frac{R_{H1}}{R_{H2}} \right| = 0.9 \quad \text{のとき,} \quad D_4 \sim 1, \quad D_5 \sim 8 \times 10^{-4}, \quad (2.127)$$

$$\left| \frac{R_{H1}}{R_{H2}} \right| = 0.1 \quad \text{のとき,} \quad D_4 \sim 1, \quad D_5 \sim 1 \times 10^{-6} \quad (2.128)$$

となる. 式(2.94)において, 分子第2項 $R_{H2}D_5$ は分子第1項 $R_{H1}D_4$ に対してその大きさは

0.1%以下であり，ホール係数の議論において第2項を無視することができる．また，

$$\frac{|R_{H1}|}{R_{H2}} = 0.9 \quad \text{のとき,} \quad B \leq 6T \text{の範囲で} \quad \frac{D_4}{D_0} = 1 \begin{matrix} +0.005 \\ -0.02 \end{matrix}, \quad (2.129)$$

$$\frac{|R_{H1}|}{R_{H2}} = 0.1 \quad \text{のとき,} \quad B \leq 2.5T \text{の範囲で} \quad \frac{D_4}{D_0} = 1 \pm 0.002 \quad (2.130)$$

となることから，インジウムアンチモンの常温付近のホール係数については， $B \leq 2.5T$ の範囲において2%以内の精度で，

$$R = R_{H1} \quad (2.131)$$

として良い．

第3章 実験装置および測定手法

3. 1 実験装置

実験装置は、磁場を発生するための超伝導コイル、超伝導コイルを液体ヘリウム温度に保つためのクライオスタット、被測定試料に対して温度制御を行う機構と試料に取り付けられた電極や熱電対のターミナルを備えた被測定試料設置台、その被測定試料設置台をコイル中心の実験領域に導入するロッドと電極や熱電対および恒温水やヒータ用電流端子の真空側と大気側のターミナルを備えた試料導入フランジ、真空断熱容器と真空排気装置システム、試料の温度制御用システムからなる。実験装置の概要を図3.1に示した。

3. 1. 1 超伝導コイルシステム

磁場の発生には超伝導コイルとクライオスタット、および外部電源で構成される超伝導コイルシステムを利用した。超伝導コイルは液体ヘリウム温度(4K)で抵抗0Ωの超伝導状態となり、低いエネルギー損失で大電流を流してコイル近傍に磁場を発生することができる。液体ヘリウム温度に保つために、超伝導コイルはクライオスタットに内包されている。クライオスタットは直径380mm、高さ1160mmの円筒形で、円筒の軸中心部分に液体ヘリウム槽(25 liter)、これを取り巻くように軸対称に液体窒素槽(12 liter)があり、これらは真空断熱槽によって隔てられていて、内部への熱の進入を抑えるように設計されている。

クライオスタットの液体ヘリウム槽の最下部にスプリットした2つの超伝導コイルがそれらの軸を水平方向で一致するようにして設置されている。これらはガス冷却型電流リードにつながれ、クライオスタットの上端まで延ばした電流リードの端に外部電源を接続して電流供給を行う。最大120Aの出力が可能な外部電源により、コイルに最大許容電流の最大59.1Aを通電することで、2つのコイルの中央付近のコイル軸上で最大4.07Tの磁場を発生する。また、コイルに流す電流の方向を反転することにより、磁場の方向も反転できる。コイルの軸近傍に外部からアクセスできるように、コイル軸にそって直径54mm、長さ200mmの円筒形の室温ポアを設けてあり、実験は室温ポアの中心付近で行った。ポア中心において、軸方向に30mm、半径方向に15mmの円筒状の領域の中では、中心磁場に対して0.5%以内の精度で一様であった。この様子を図3.2に示した。

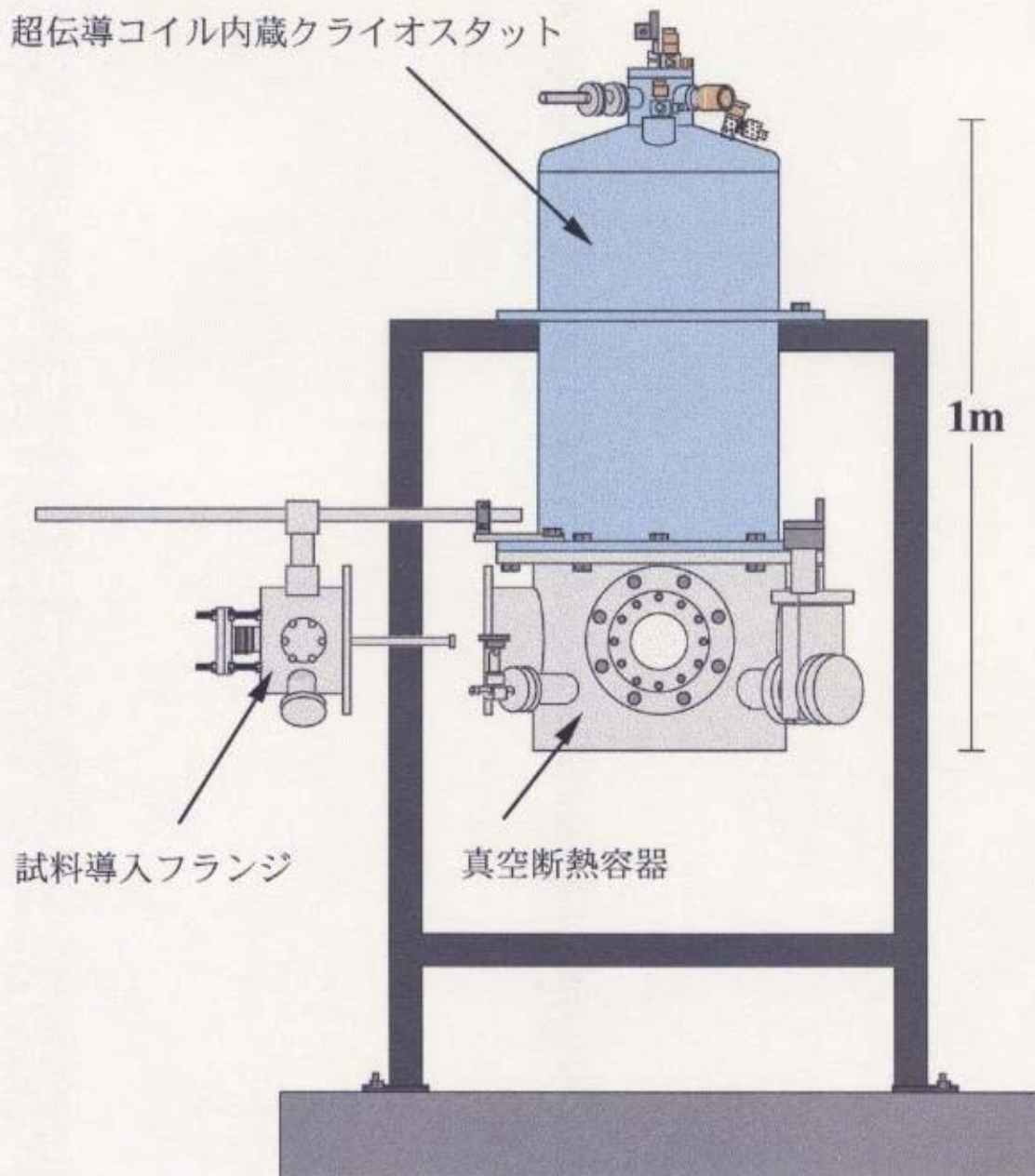
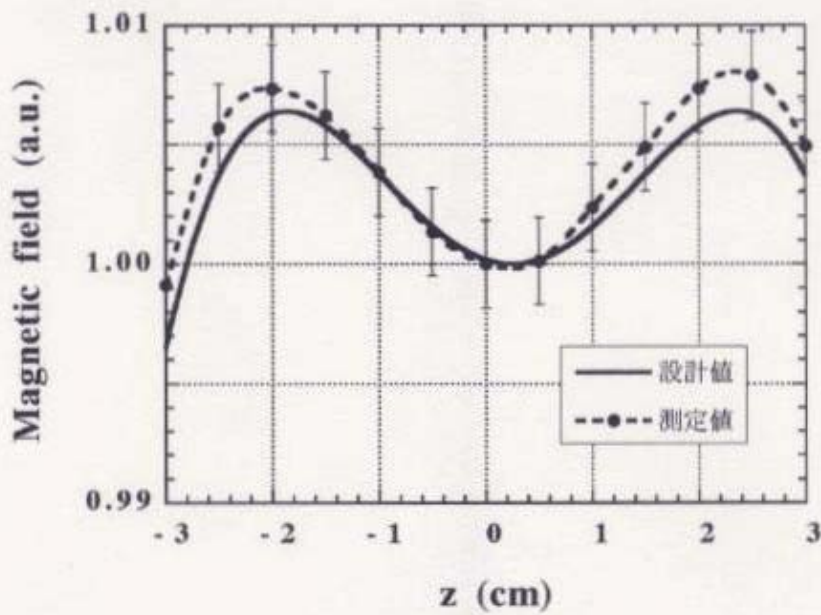
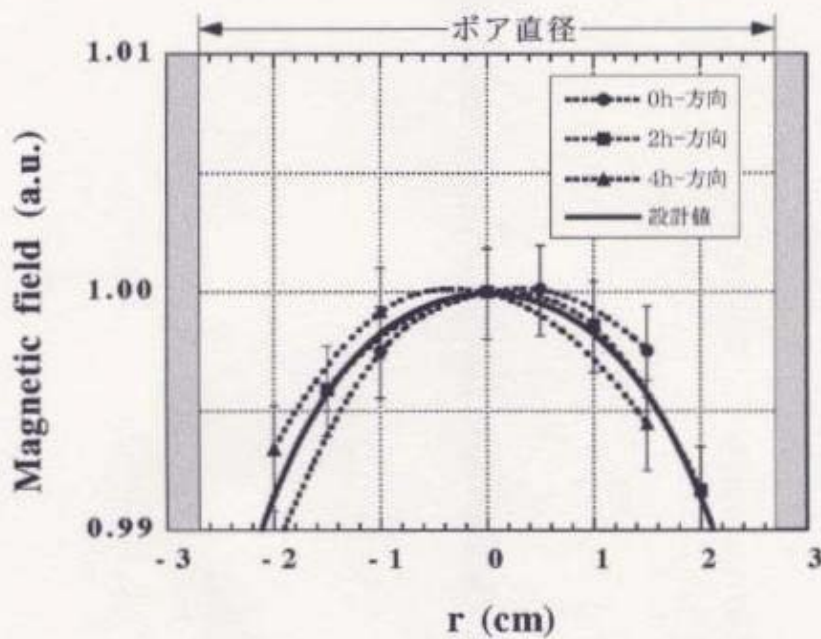


図3.1 実験装置の概要. 超伝導コイルを内蔵したクライオスタット, 試料導入フランジおよび真空断熱容器.



(a) ボア内の軸方向の磁場強度分布.



(b) ボア内の半径方向の磁場強度分布.

0h : 鉛直方向,

2h : 鉛直方向から時計回りに30度傾いた方向,

4h : 鉛直方向から時計回りに60度傾いた方向.

図3.2 中心の磁場強度で規格化されたボア内中心近傍の磁場強度分布.

(a) : 軸方向, (b) : 半径方向

3. 1. 2 被測定試料設置台

磁場が一様に発生する室温ボアの中心付近で、半導体試料の温度制御を行い、電圧および温度の計測を行うために、試料ならびに電極と熱電対を固定し、温度制御機構を備えた被測定試料設置台を製作した。ネルンスト係数および熱電能の測定では試料に温度勾配を生じさせる必要があり、一方で電気伝導度およびホール係数の測定では試料を均一温度に保つ必要があるため、2種類の設置台を製作した。それぞれの設置台は、各輸送係数の測定時に装置に固定する基盤部分と脱着可能な試料周辺部分に分離できるようにして、試料周辺部分は各試料毎に製作した。

(a) ネルンスト係数および熱電能測定用試料設置台

基盤部分はFRP樹脂の基盤上に試料の加熱用の銅ブロックおよび冷却用の銅ブロックを設置した。加熱用銅ブロックにはカプトン樹脂によって絶縁コーティングされたステンレス製のフォイルヒータを張り付けた。冷却用銅ブロックは内部に水路を作り、恒温水を循環できるようにした。樹脂基盤上に半導体試料からの電圧計測線の中継する端子を設けた。ネルンスト係数および熱電能測定用の試料設置台の概要を図3.3に示した。

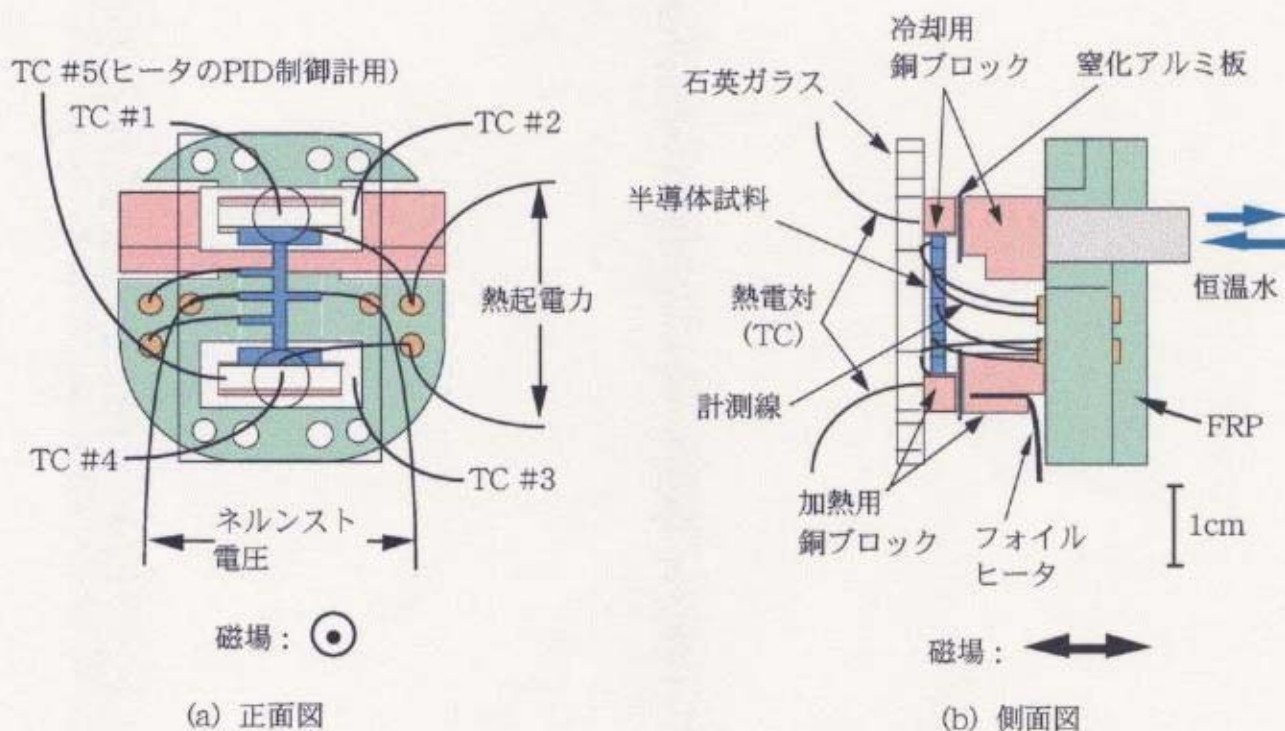


図3.3 ネルンスト係数および熱電能測定用の被測定試料設置台の概要。
(a) : 正面図, (b) : 側面図.

試料周辺部分は試料毎に製作した。まず $4 \times 4 \times 15$ mmの銅ブロックの長方形の1面に、 $8 \times 20 \times 0.25$ mmの窒化アルミ板を接着し、窒化アルミを接着した面が下になるような配置で、銅ブロックの側面で半導体試料の両端を挟み込むような状態でブロックと試料を接着した。さらに、強度補強のために、両銅ブロックの上面に1枚の石英ガラスを接着して全体を固定した。銅ブロックと石英ガラスの接着には市販のエポキシ樹脂系接着剤を利用して、石英ガラスへの熱伝達を抑えた。銅ブロックと試料および銅ブロックと窒化アルミ板の接着には同様の接着剤に粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の窒化アルミ粒子を混入して電氣的絶縁性および熱的伝導性を向上させた接着剤を利用した。

試料の両側の銅ブロックに接着された窒化アルミ板の一方を樹脂基盤上の冷却用銅ブロックに、他方を加熱用銅ブロックに接着した。試料周辺部分と加熱および冷却用銅ブロックとが良好な熱伝達を維持し、かつ試料周辺部分を交換可能にするために、この間の接着剤には銀ペーストを使用した。さらに確実な固定のために試料は石英ガラスの上から基盤部分にネジ止めした。

(b) 電気伝導度およびホール係数測定用試料設置台

基盤部分は銅製で内部に水路を作り、恒温水を循環できるようにした。これにより基盤部分全体が恒温槽の役割を担い、設置した試料を等温に保つのに寄与した。銅ブロック上にFRP樹脂製の台を設けて、電圧計測線の中継する端子を設置した。電気伝導度およびホール係数測定用の試料設置台の概要を図3.4に示す。

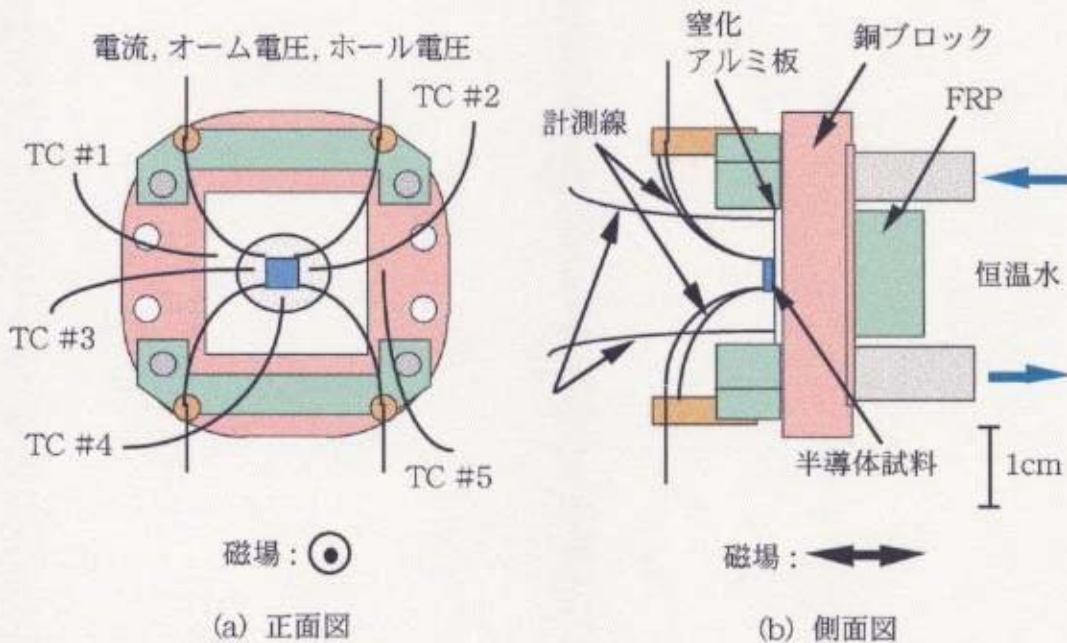


図3.4 電気伝導度およびホール係数測定用の被測定試料設置台の概要。
(a) : 正面図, (b) : 側面図.

試料周辺部分は試料毎に製作した。試料を20×20×0.25mmの窒化アルミ板上に窒化アルミ粒子を混入した接着剤を用いて接着し、この試料周辺部分を銀ペーストを用いて基盤部分の銅ブロックに接着した。

3. 1. 3 試料導入フランジ

被測定試料設置台を装置中心部に導入するために、井戸型の堀を持つフランジの中央に長さと角度を微調整できる機構を備えたロッドを設けた。この微調整機構により試料を無理なく装置中心部に設置することができる。また、このフランジは真空側と大気側のターミナルの役割を担っており、電圧端子用ターミナル、熱電対用ターミナル、ヒーター用電流導入端子、恒温循環水導入用のポートを備えている。

3. 1. 4 真空断熱容器と真空排気システム

対流による被測定試料からの熱の放出あるいは進入を抑えるために、測定は真空中で行った。真空排気は油ロータリーポンプとターボ分子ポンプを直列に接続した排気システムを利用し、最高到達真空度は 1×10^{-6} Torr程度であった。実験中は試料の加熱により、試料ならびに装置や接着剤からのアウトガスによって真空度が低下することがあったが、実験はおおむね 1×10^{-4} Torr以下の真空度で行った。

3. 1. 5 温度制御システム

(a) 恒温水循環装置

試料に温度勾配を生じさせる実験の場合には冷却用の銅ブロックに、また試料を一定温度に保つ実験の場合には試料台基盤部分に、それぞれ恒温水循環装置によって供給時の水温が設定温度に対して誤差 ± 0.2 K以下に保たれた恒温水を定常的に循環させることによって、試料の温度を制御した。これにより温度差を生じさせる実験の場合でも、測定中の試料の低温側の温度ゆらぎは ± 0.3 Kを越えなかった。

(b) フォイルヒータ

試料に温度勾配を生じさせる実験の場合には、加熱用の銅ブロックにステンレス製フォイルヒータを張り付け、サイリスタレギュレータからの出力電流をPID指示調節計によって制御しながら、ヒータのジュール発熱によって銅ブロックを加熱することで試料の加熱を行った。この方法によって測定中の試料の高温側の温度ゆらぎは ± 0.5 Kを越えなかった。

3. 2 計測システム

計測システムは、電圧計測線および熱電対を接続するターミナル、ターミナルから電気信号を受け取って増幅する絶縁増幅器、絶縁増幅器からのアナログ信号をデジタル信号に変換するA/D変換器、A/D変換器の信号を記録するパーソナルコンピュータ、およびパーソナルコンピュータによる信号の計測、記録、演算、ならびにパーソナルコンピュータ画面へのデータ表示を行う自動計測プログラムからなる。計測システムの概要を図3.5に示した。

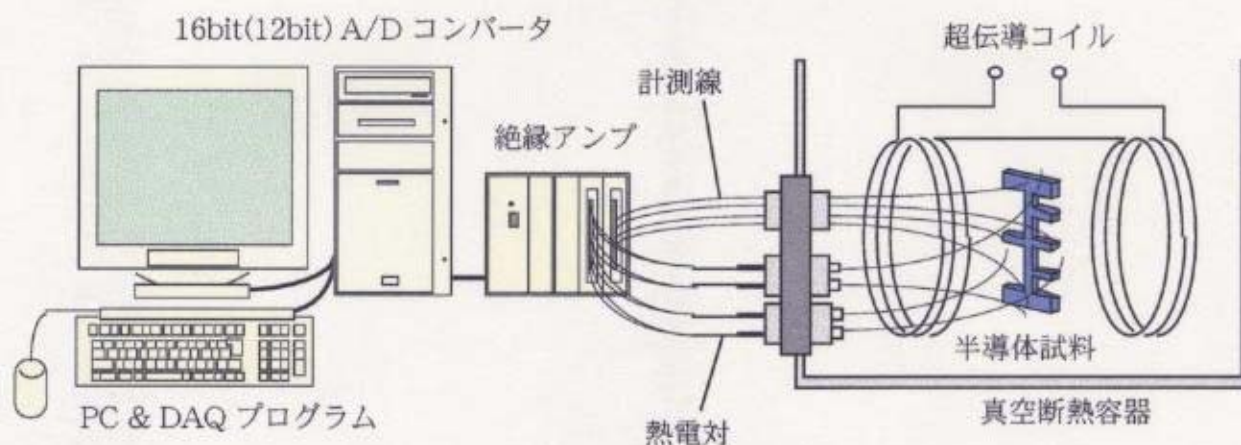


図3.5 計測システムの概要

3. 2. 1 データ取得システム

(a) 計測線用ターミナル

電圧計測線は半導体に接着されたリード線を試料導入フランジのターミナルを経由して直接ターミナルに接続した。熱電対も同様の経路でターミナルに接続した。熱電対の冷点補正はターミナルの接続端子の温度を測定し、その温度に対応する起電力分を熱電対の測定電圧から差し引いて、温度を決定した。

(b) 絶縁増幅器とA/D変換器

絶縁増幅器は16チャンネルを有し、各チャンネルの最大利得は2000倍であった。A/D変換器は12bitと16bitの分解能を有するものを利用した。12bitでは絶縁増幅器の利用により、最高 $2.44\mu\text{V}$ の電圧分解能での計測が可能で、16bitでは最高 $0.15\mu\text{V}$ の電圧分解能での計測が可能であった。

(c) 自動計測プログラム

自動計測プログラムは、連続的に変化する状態を単位時間毎に連続的に測定を行うランプモードと、平衡状態を数秒間だけ1度の測定を行うフィックスモードの2種類を制作した。今実験においては、ネルンスト係数および熱電能の測定時にランプモード、電気伝導度およびホール係数の測定時にフィックスモードを用いた。

3. 2. 2 計測手順と計測精度

(a) ランプモードの測定

温度を平衡状態に保ち、印加磁場を緩やかに変化させながら、測定と演算および記録の処理を1秒毎に行い、時間的に連続な測定を行う。磁場の変化は、毎秒0.0013Tあるいは毎秒0.0004Tで、1回の測定では300-500回のデータ計測を行い、それらの平均値を代表値とし、標準偏差を測定器の計測誤差として記録した。データ解析においては、計測誤差を決定する際に、この計測誤差を測定回数の平方根で除算することが許されるが、これによって誤差情報が失われる場合が生じたため、測定値誤差として測定値の標準偏差を採用した。

(b) フィックスモードの測定

温度と磁場を平衡状態に保ち、数秒間に3000-5000回程度のデータ計測を行って、演算および記録の処理を1度だけ行う。計測されたデータをすべて記録し、これらの平均値を代表値とし、標準偏差を計測誤差として用いた。ランプモードと同様に、測定値の誤差として計測器の誤差を採用した。

(c) 温度計測

温度の計測には、アルメルークロメル熱電対を利用した。計測機器による温度測定の精度は0.1K以下であったが、熱電対のJIS規格による許容誤差は±1Kであることから、実験により決定した温度の確度には±1K程度の誤差が含まれていると考えられる。

3. 3 ネルンスト係数と熱電能の測定

3. 3. 1 試料形状

ネルンスト係数と熱電能を測定するための試料は、厚さ約1mmの薄板からブリッジ型と呼ばれる形状に放電加工によって切り出した。本体は長さ17mm、幅2mmで、長手方向の両端で外部の熱源と良好な熱接触を得るために、本体の両端で長手方向と垂直に幅2mm、長さ4mmの脚を設け、外部と熱的に接触する部分の幅を10mmとした。これを図3.6に示した。

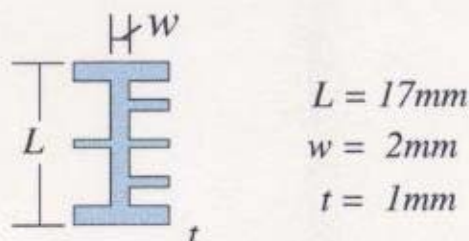


図3.6 ブリッジ型試料の形状。

また、本体中央付近でネルンスト電圧を測定する為の電極を取り付ける際に、電極の接触による本体内の熱流および電流への影響を抑えるため、本体中央に長手方向と垂直に幅1mm、長さ4mmの脚を設けた。なお、中央と端の脚の間に設けられた脚は、ブリッジ型試料を用いて他の輸送係数（電気伝導度）を測定する為に設けたものであるが、今回の測定には用いていない。試料の長さとはノギスによる測定、厚さについてはマイクロメータによる測定を行い、測定誤差はノギスで0.05mm、マイクロメータでは0.01mmであった。

3. 3. 2 測定原理

ネルンスト効果および熱電効果によって固体中に発生する電場をそれぞれ E_N 、 E_α とすると、これらはネルンスト係数 N 、熱電能 α 、固体内の磁束密度 B 、温度勾配 ∇T を用いて、それぞれ次式のように表わされる。

$$E_N = N B \times \nabla T \quad (3.1)$$

$$E_\alpha = \alpha \nabla T \quad (3.2)$$

ブリッジ型試料の長手方向の一端に高温の熱源を接触させ、他端に低温の熱源を接触させることで、試料内の長手方向に熱流を生じさせ、この熱流方向とブリッジ型試料に設けられた脚の延びる方向の両方向に対して、磁場が垂直に印加されるように試料を配置する。このとき、本体中央に設けられた脚の先端に接着された電極端子間の電圧をネルンスト効果によるネルンスト起電力として測定し、長手方向の両端に接着された電極端子間の電圧を熱電効果による熱起電力として測定した。測定の概要を図3.7に示した。

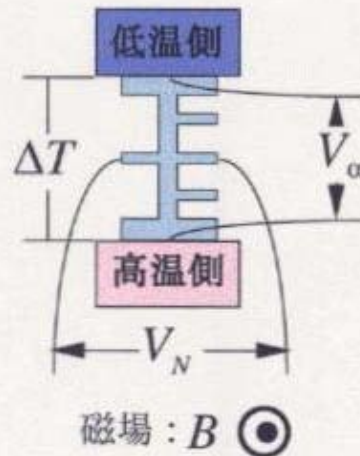


図3.7 ネルンスト係数と熱電能の測定原理図。

ここで測定試料について温度勾配方向の長さを L 、幅を w 、長手方向の両端の温度差を ΔT 、ネルンスト効果によって発生する電圧を V_N 、熱起電力を V_α とすると、これらは次式のような関係で表せる。

$$V_N = w E_N = w NB \frac{\Delta T}{L} \quad (3.3)$$

$$V_\alpha = L E_\alpha = \alpha \Delta T \quad (3.4)$$

ただし、 N および α の ΔT 内での温度による変化は無視できると仮定し、試料内の温度勾配は一定で、 $\nabla T = \Delta T/L$ で定義できると仮定した。また試料内の熱流は試料本体の幅 w に生じており、脚への熱流のしみだしはないものとした。これらの条件が成り立っているとして、実験値からネルンスト係数 N および熱電能 α を次式により導出した。

$$N = \frac{V_N}{B \Delta T w} \quad (3.5)$$

$$\alpha = \frac{V_\alpha}{\Delta T} L \quad (3.6)$$

3. 3. 3 誤差評価

測定された物理量 X , Y について, その測定誤差を δX , δY としたとき, X と Y から導出される量 Z について, 定数 a , b , c を用いて,

$$Z = aX + bY + \dots \quad \text{と表されるとき,} \quad \delta Z = \sqrt{a^2(\delta X)^2 + b^2(\delta Y)^2 + \dots}, \quad (3.7)$$

$$Z = cX^a Y^b \dots \quad \text{と表されるとき,} \quad \frac{\delta Z}{Z} = \sqrt{a^2 \frac{(\delta X)^2}{X^2} + b^2 \frac{(\delta Y)^2}{Y^2} + \dots} \quad (3.8)$$

として物理量 Z の誤差 δZ を求めた[33].

今回の実験における試料の形状に関する計測誤差は, 最大で,

$$\delta L/L \sim 0.05/17, \quad (3.9)$$

$$\delta w/w \sim 0.05/2, \quad (3.10)$$

$$\delta t/t \sim 0.01/1 \quad (3.11)$$

の程度であった. また, 温度計測では測定時の標準偏差が,

$$\delta T \sim 0.1 \text{ K} \quad (3.12)$$

の程度と精度良く決定することができた. ただし, 決定された温度にはJIS規格が許容する熱電対の誤差が $\pm 1\text{K}$ 以内で含まれていることから, 確度について $\pm 1\text{K}$ 程度の誤差が考えられる.

磁場の計測では, 0-4Tまでの連続的な測定において, 12bitのA/D変換器の使用において0.0033T, 16bitのA/D変換器の使用において0.0004Tの測定分解能を達成していた. また, 計測精度は電圧分解能と同程度であった.

電圧測定では, 熱起電力については1%以下の計測誤差であったが, ネルンスト電圧に関しては, 0.01T以下の領域で $\delta V/V$ が1より大きい状態となり, 式(3.7)および(3.8)による計算では, 測定値の誤差を大きく見積もっていることになる.

3. 4 電気伝導度とホール係数の測定

3. 4. 1 試料形状

電気伝導度とホール係数を測定するための試料は、厚さ1mm程度の薄板から一辺4mmの正方形にダイヤモンドカッターによって切り出した。試料の幅についてはノギスによる測定、厚さについてはマイクロメータによる測定を行い、測定誤差はノギスで0.05mm、マイクロメータでは0.01mmであった。試料の形状を図3.8に示した。

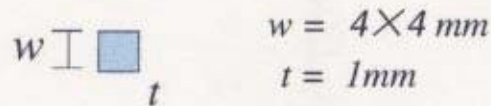


図3.8 ファン・デア・ポウ用試料形状

3. 4. 2 測定原理

今実験ではファン・デア・ポウの方法により電気伝導度とホール係数の測定を行った。ファン・デア・ポウの方法は、均質で厚みが一定の任意の形状の試料に適用できる手法であることが、等角写像を利用した数学的手法により証明されている[34]。したがってこの方法の利用では、測定に用いる試料は少量でかつ正方形などの容易に加工できる形状で良いという利点がある。今回は正方形の試料を用い、試料表面の片側を熱源に接触させて試料内が等温に保たれるように設置し、正方形の試料の四隅に電極を接着した。さらに、試料表面に垂直に磁場が印加されるような幾何学的配置で測定を行った。測定の概要を図3.9に示した。

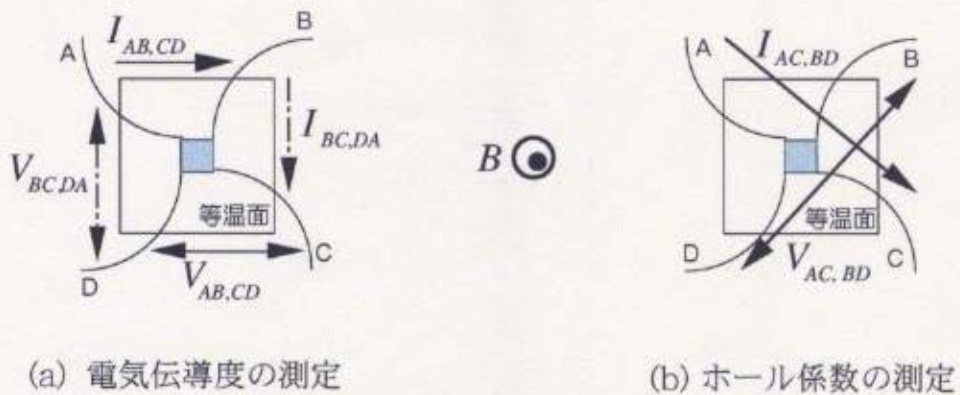


図3.9 (a) 電気伝導度と (b) ホール係数の測定原理図

ここで、ある電極Aから各電極を時計回りにB, C, Dとしたとき、電極Aから電極Bに向かって電流 I_{AB} を流したとき、電極Cから見た電極Dの電位を V_{CD} とし、そのときの抵抗値 $R_{AB,CD}$ を

$$R_{AB,CD} \equiv \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (3.13)$$

と定義する。同様にBからCに向かって電流 I_{BC} を流したときの、Dから見たAの電位を V_{DA} として、 $R_{BC,DA}$ を求める。このとき電気伝導度 σ は、次式によって求まる[34].

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (3.14)$$

ここで t は試料の厚さ、 f は $R_{AB,DC}/R_{BC,DA}$ の関数で、

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln 2}{f} \right) \right\} \quad (3.15)$$

の関係を満たす量で、試料の形状を補正する因子である。 f の $R_{AB,DC}/R_{BC,DA}$ に関する依存性を図3.10に示した。

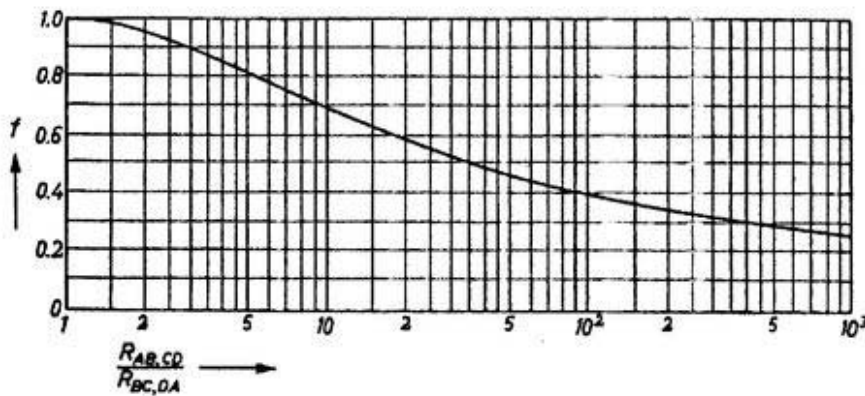


図3.10 f の $R_{AB,DC}/R_{BC,DA}$ に関する依存性[34]

また、 $R_{AB,DC}/R_{BC,DA}$ がほぼ1に等しいとき、 f は次式で近似できる。

$$f \approx 1 - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^4 \left\{ \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right\} \quad (3.16)$$

電極Aから電極Cに電流 I_{AC} を流したとき、電極Bから見た電極Dの電位を V_{BD} として、式(3.13)と同様の定義から $R_{AC,BD}$ を求め、試料に磁場 B を印加した場合の $R_{AC,BD}(B)$ と磁場を印加しない場合の $R_{AC,BD}(0)$ との差を $\Delta R_{AC,BD}$ として、ホール係数は次式によって求まる[34].

$$R_H(B) = \frac{\Delta R_{AC,BD}}{B} t \quad (3.17)$$

$$\Delta R_{AC,BD} \equiv R_{AC,BD}(B) - R_{AC,BD}(0) \quad (3.18)$$

3. 4. 3 誤差評価

測定された物理量についての測定誤差は、式(3.7)および式(3.8)と同様に行った。また、試料の形状測定の誤差、および温度、磁場については式(3.9)-(3.12)と同様であった。電圧測定は、すべて12bitのA/D変換器によって行ない、電圧の計測誤差は最大6%程度であった。

第4章 実験結果

ネルンスト素子材料として選定したインジウムアンチモンについて、

温度領域 : 270K - 360K,
磁場領域 : 0T - 4T

におけるネルンスト係数、熱電能、電気伝導度、ホール係数の磁場と温度に対する依存性の測定を行った。測定に用いた不純物濃度の異なる4種類のsample_1-4は全て単結晶で、1については意図的な不純物の混入はなく、2-4についてはテルル (Te) を混入した。これよりsampleはすべて*n*型半導体になっており、77Kにおけるホール係数の測定から、混入された不純物の濃度がそれぞれ $6.6 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 、 $2.9 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 、 $2.1 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 、 $1.4 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ と見積もられた[35]。sampleの一覧を表4.1に示した。

表4.1 実験に用いられたインジウムアンチモン

sample_ID	77Kにおける電子密度 / m^{-3}	混入された不純物
1	6.6×10^{20}	なし
2	2.9×10^{21}	Te
3	2.1×10^{22}	Te
4	1.4×10^{23}	Te

4. 1 電気伝導度とホール係数の温度と磁場に対する依存性

sample_1-4について $B=0.3\text{T}$ で測定されたホール係数 R_H の温度依存性を図4.1に示した. sample_1および2では温度上昇に伴ってホール係数の絶対値が急激に減少していることから, 温度上昇によって伝導に寄与する電荷が急激に増加していると考えられ, これらのsampleはこの温度領域で真性領域にある. 一方, sample_4ではホール係数に殆ど温度依存性がなく一定であることから, この温度領域で不純物領域にあると考えられる. またsample_3については, 温度上昇に伴う緩やかなホール係数の減少が見られていることから, 不純物領域ではなく2種類の電荷が伝導に寄与する状態にあるが, 完全に真性状態ではなく不純物領域から真性領域へ移行する途中の段階にあると考えられる.

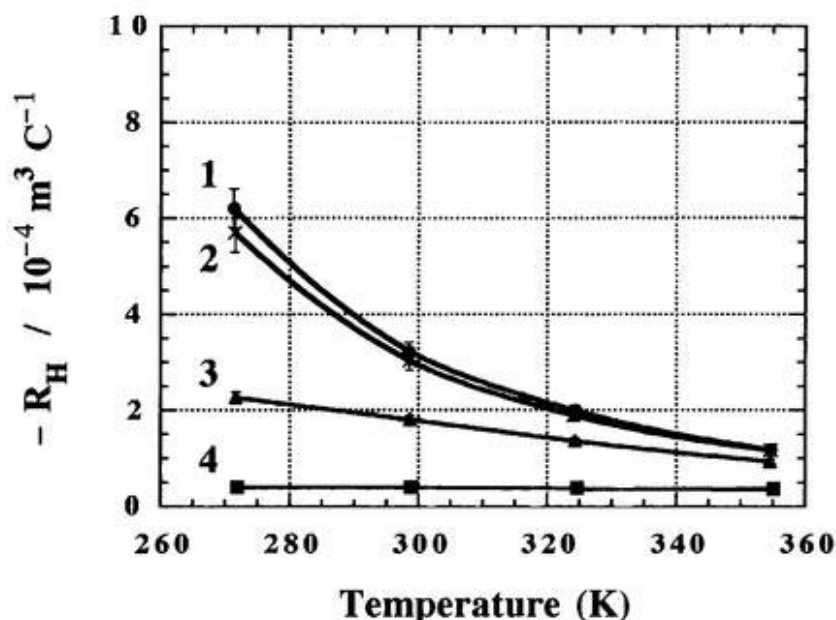


図4.1 $B=0.3\text{T}$ におけるホール係数 R_H の温度依存性.

● : sample_1, × : sample_2,
▲ : sample_3, ■ : sample_4.

図4.2に $T=300\text{K}$ 近傍におけるホール係数 R_H の磁場依存性を示した. ここですべてのsampleについて $B=0.3-4\text{T}$ の磁場範囲ではホール係数がほぼ一定の値を示している. この傾向は $T=273\text{K}$, 325K , 355K 近傍における測定結果においても同様に見られ, 今実験の温度範囲におけるホール係数は, すべてのsampleで磁場に対して一定値を示していた. これは式(2.41)の近似が非常に良い精度で成立していることが考えられる. このことから $B=1\text{T}$ 近傍で $(\mu_{H1} B)^2 \gg 1$ が成立しており, 電子について強磁場の近似が成り立つとすると, 式(2.41)と式(2.52)を利用して, $B=1\text{T}$ におけるホール係数の温度依存性から伝導に寄与する電子の密度 n を見積もることができる. 導出された電子密度 n の温度依存性を図4.3に示した.

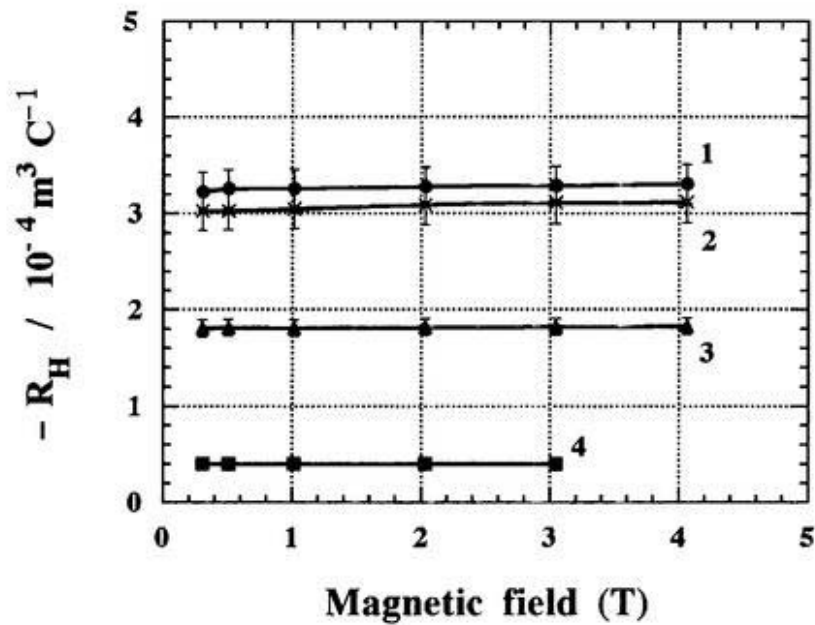


図4.2 $T=300\text{K}$ におけるホール係数 R_H の磁場依存性.

● : sample_1, × : sample_2,
▲ : sample_3, ■ : sample_4.

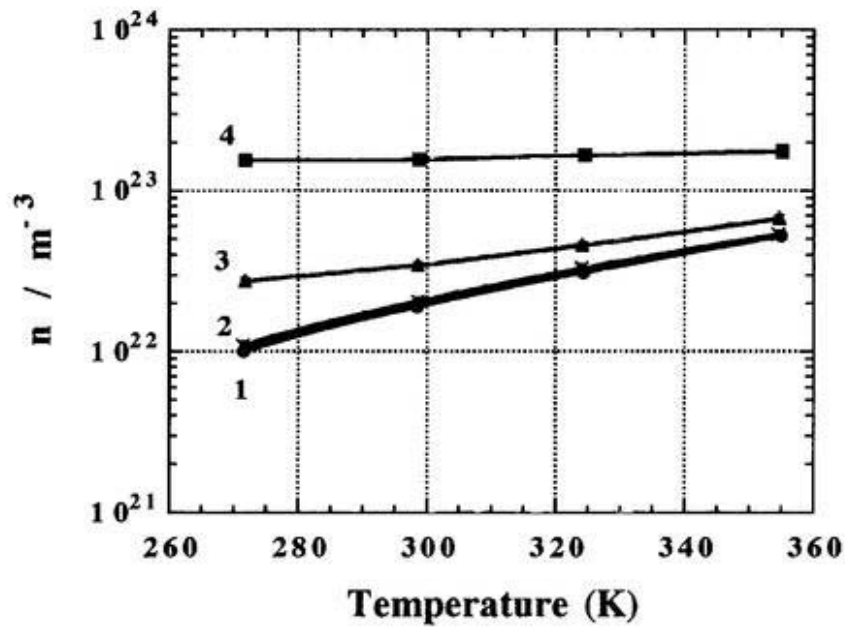


図4.3 $B=1\text{T}$ におけるホール係数 R_H の温度依存性から求めた伝導電子の密度 n の温度依存性.

● : sample_1, × : sample_2,
▲ : sample_3, ■ : sample_4.

図4.3の結果より、各sampleでの300K近傍における伝導に寄与する電子の濃度 n は、

$$\begin{aligned} \text{sample}_1 & : (1.9 \pm 0.1) \times 10^{22} \text{ m}^{-3}, \\ \text{sample}_2 & : (2.0 \pm 0.1) \times 10^{22} \text{ m}^{-3}, \\ \text{sample}_3 & : (3.5 \pm 0.2) \times 10^{22} \text{ m}^{-3}, \\ \text{sample}_4 & : (15.6 \pm 0.6) \times 10^{22} \text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

と求めた。さらに真性領域にあるsample_1と2については、式(2.89)に示す真性電荷密度 n_i の式；

$$n_i = N_c T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right)$$

を用いて、 N_c および E_G をパラメータとした最小二乗法による検定を行い、

$$\begin{aligned} \text{sample}_1 & : N_c = (4.6 \pm 1.3) \times 10^{20} \text{ m}^{-3}, \quad E_G = 0.248 \pm 0.008 \text{ eV}, \\ \text{sample}_2 & : N_c = (3.9 \pm 1.3) \times 10^{20} \text{ m}^{-3}, \quad E_G = 0.236 \pm 0.009 \text{ eV} \end{aligned}$$

と求められた。この結果は文献[36, 37]にある結果と誤差範囲で一致していた。

300K近傍において測定された電気伝導度の磁場依存性について図4.4に示した。

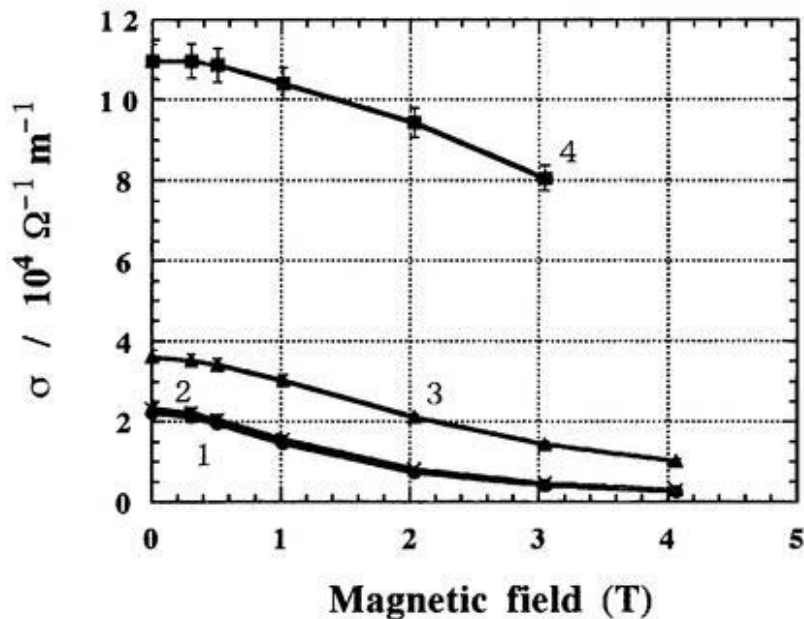


図4.4 $T=300\text{K}$ における電気伝導度 σ の磁場依存性.

● : sample_1, × : sample_2,
▲ : sample_3, ■ : sample_4.

sample_1-3については $B \leq 0.3T$, sample_4については $B \leq 0.5T$ では電気伝導度の変化が小さいことから、これらの磁場領域でのみ式(2.124)の適応が可能であると考えられる。この傾向については、 $T=273K, 325K, 355K$ 近傍における測定においても同様の結果を得た。

式(2.124)と式(2.131)の近似の成立する範囲においてホール移動度 μ_H は、

$$\mu_H \equiv \sigma R_H \approx \sigma_1 R_{H1} = \mu_{H1} \quad (4.1)$$

となることから、 $B=0.3T$ における電気伝導度とホール係数の温度依存性の測定結果から、電子のホール移動度 μ_{H1} の温度依存性を見積もることができる。導出された電子のホール移動度 μ_{H1} の温度依存性を図4.5に示した。

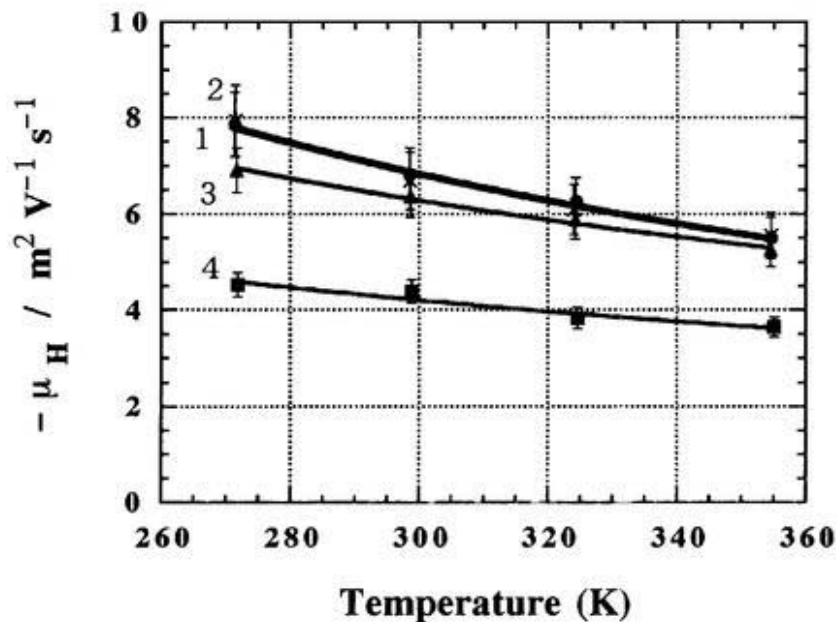


図4.5 $B=0.3T$ におけるホール係数 R_H と電気伝導度 σ から求めたホール移動度 μ_H の温度依存性。

● : sample_1, × : sample_2,
▲ : sample_3, ■ : sample_4.

ここで電子の移動度 μ_1 の常温近傍における温度依存性が、 $300K$ における移動度の値 μ_{300} によって規格化された温度のべき乗の表式；

$$\mu_1 = \mu_{300} \left(\frac{T}{300} \right)^\beta \quad (4.2)$$

で表せるとした場合、 $300K$ における移動度の値 μ_{300} および温度のべき β は各sampleで、

- sample_1 : $\mu_{300} = (-6.9 \pm 0.3) \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\beta = -1.3 \pm 0.4$
 sample_2 : $\mu_{300} = (-6.8 \pm 0.3) \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\beta = -1.3 \pm 0.4$
 sample_3 : $\mu_{300} = (-6.3 \pm 0.2) \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\beta = -1.0 \pm 0.3$
 sample_4 : $\mu_{300} = (-4.2 \pm 0.1) \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\beta = -0.9 \pm 0.3$

と求めた。sample_1および2の結果は、文献[31]に示されている真性領域の材料における値；

$$\mu_{300} = -7.7 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}, \beta = -1.66$$

と定量的な一致を得た。また、300K付近における μ_{H} の電荷密度に対する依存性を文献値と共に図4.6に示した。この結果は文献[38-42]の結果と良く一致していた。

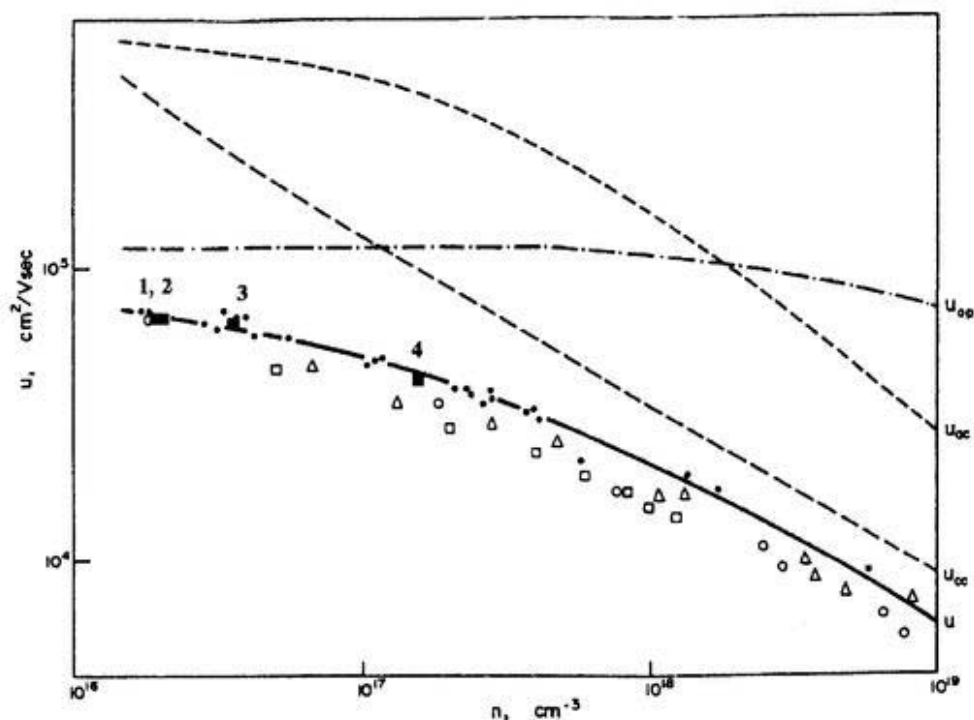


図4.6 $T=300\text{K}$ におけるホール移動度 μ_{H} の電荷密度 n に対する依存性.

■ : 本実験結果, ○ : Galavanov *et al.*[38], △ : Barrie and Edmond[39],

● : Rupprecht *et al.*[40], □ : Kessler and Sutter[41],

点線・実線 : Zawadzki and Szymanska[42].

点線は、単一散乱過程を考慮した場合の移動度の計算値で、

u_{cp} : 光学フォノン散乱, u_{ac} : 音響フォノン散乱,

u_{cc} : イオン化不純物散乱.

実線は、3つの散乱過程を考慮に入れた場合の計算値.

図4.7にsample_1-4の $T=300\text{K}$ における電気抵抗率 ρ ($=\sigma^{-1}$)の磁場依存性を示した。

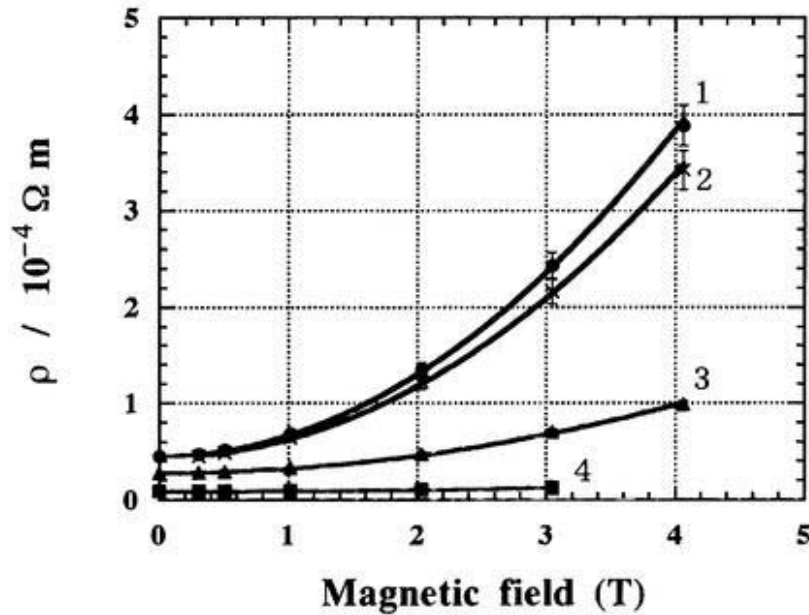


図4.7 $T=300\text{K}$ における電気抵抗率 ρ の磁場依存性.
 ● : sample_1, × : sample_2,
 ▲ : sample_3, ■ : sample_4.

電気伝導度の理論式(2.126)より磁場が比較的強い範囲での電気抵抗率 ρ は,

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = a + b B^2, \quad (4.3)$$

$$a = \frac{1}{\sigma_1}, \quad (4.4)$$

$$b = \sigma_2 \left(\frac{\mu_{H1}}{\sigma_1} \right)^2 = \sigma_2 R_{H1}^2 \quad (4.5)$$

と表せることから、 ρ の強磁場中における磁場依存性は放物線で近似できる。ここで正孔の濃度 p および放物線の傾き b が知られれば式(2.49)、(2.52)および(2.131)から、

$$\mu_2 = qpb \quad (4.6)$$

として、正孔の移動度を見積もることができる。真性領域にあると見なせるsample_1, 2において伝導電子の濃度 n と正孔の濃度 p が等しいと仮定すると、正孔の濃度 p を実験で求められた電子密度 n で代用し、 $T=273\text{K}$, 300K , 325K , 355K における電気抵抗率の磁場依存性の結果から b を求めて式(4.6)を用いると、正孔の移動度の温度依存性を求め

ることができる。導出したsample_1および2の正孔の移動度の温度依存性を図4.8に示した。

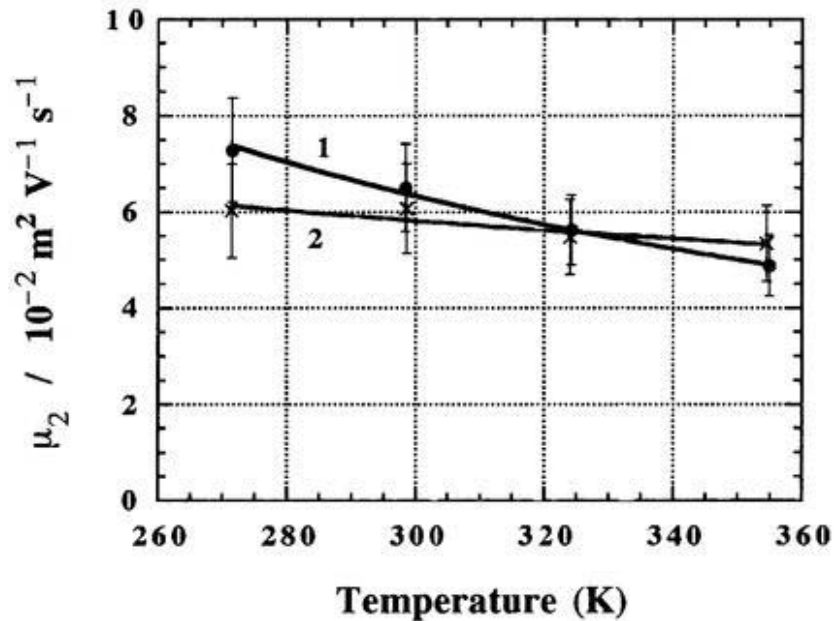


図4.8 電気抵抗率 ρ の磁場依存性から導出された正孔の移動度 μ_2 の温度依存性。
● : sample_1, × : sample_2.

このとき、 μ_1 の場合と同様に300Kにおける移動度の値 μ_{300} によって規格化された温度のべき乗の表式を用いて、

$$\begin{aligned} \text{sample_1} & : \mu_{300} = (0.063 \pm 0.005) \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}, \beta = -1.5 \pm 0.7 \\ \text{sample_2} & : \mu_{300} = (0.058 \pm 0.005) \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}, \beta = -0.5 \pm 0.8 \end{aligned}$$

と求めた。300Kにおける正孔の移動度の値はsample_1, 2でほぼ等しく、文献[35]ともほぼ一致している。しかし、温度に対する依存性については2つのsampleで大きく異なっており、不純物が混入されていないsample_1と混入されているsample_2において、電荷の散乱過程の依存性に違いがあることが示唆されている。

4. 2 ネルンスト係数の温度と磁場に対する依存性

式(2.116)に示すように、常温近傍におけるインジウムアンチモンのネルンスト係数は、

$$N = N_1 + N_{ambipolar}$$

で表される。両極性項 $N_{ambipolar}$ の符号は常に負であり、弱磁場極限および強磁場極限における表式は、それぞれ式(2.78)および式(2.82)で与えられる。電気伝導度とホール係数の測定結果より、 $T=300\text{K}$ 近傍で $E_G = 0.24\text{eV}$ 、 $\mu_{H1} = 4.2 \sim 6.8 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $\mu_{H2} = 0.06 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度であり、式(2.71)に示すように散乱指数は $\gamma = -\frac{1}{2} \sim +\frac{3}{2}$ 程度であるとすると、

$$5 + \frac{E_G}{k_B T} \approx 14 \gg 2\gamma \quad (4.7)$$

$$\frac{\mu_2}{|\mu_1|} \sim 0.01 \quad (4.8)$$

として、今実験の温度および磁場の全領域において、

$$N_{ambipolar} = -\frac{k_B p}{|q| n} \mu_{H2} \left(5 + \frac{E_G}{k_B T} \right) \quad (4.9)$$

が最大20%程度の誤差範囲で成立していると考えて良い。したがって、両極性項はネルンスト係数の測定において、磁場強度に依存しない一定のオフセットのように存在している。また、電子によるネルンスト係数への寄与 N_1 は、式(2.46)-(2.48)および(2.55)、(2.56)から示されるように、弱磁場領域では磁場強度に依存しない一定値を示し、電子の散乱機構に依存した符号を示す。一方、強磁場領域では磁場の二乗に反比例して消失する。これらのことから弱磁場領域における N_1 を

$$N_1 = N - N_{ambipolar} \approx N(B = 0.01\text{T}) - N(B = 4\text{T}) \quad (4.10)$$

として求めることにする。

図4.9に、sample_1-4について $T=300\text{K}$ において測定されたネルンスト係数の磁場依存性を示し、図4.10に、式(4.10)によって導出された $B=0.01\text{T}$ における電子の寄与と考えられるネルンスト係数 N_1 の温度依存性を示した。

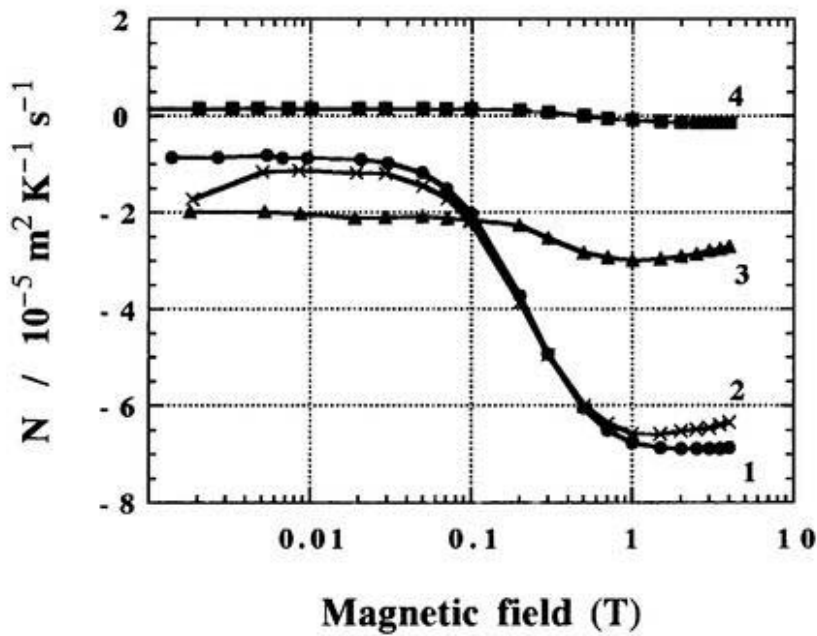


図4.9 $T=300\text{K}$ におけるネルンスト係数 N の磁場依存性.

● : sample_1, × : sample_2,
▲ : sample_3, ■ : sample_4.

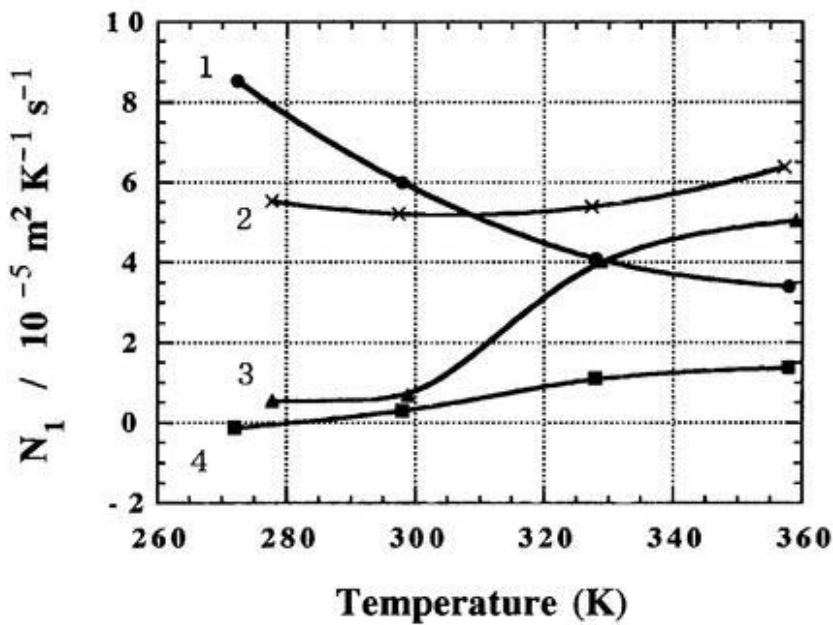


図4.10 ネルンスト係数の磁場依存性から導出された $B=0.01\text{T}$ における電子によるネルンスト係数 N_1 の温度依存性.

● : sample_1, × : sample_2,
▲ : sample_3, ■ : sample_4.

式(2.46)-(2.48)および(2.55)から理論計算によって求められる弱磁場領域における1バンド状態の場合のネルンスト係数 N_1 、すなわち電子の寄与分によるネルンスト係数は、電子の散乱過程の違いにより、

$$\text{音響フォノン散乱} : \gamma = -\frac{1}{2} \quad \text{のとき} \quad N_1 = \frac{3\pi k_B}{16 q} \mu_{H1} \quad (4.11)$$

$$\text{光学フォノン散乱} : \gamma = +\frac{1}{2} \quad \text{のとき} \quad N_1 = -\frac{45\pi k_B}{256 q} \mu_{H1} \quad (4.12)$$

$$\text{イオン化不純物散乱} : \gamma = +\frac{3}{2} \quad \text{のとき} \quad N_1 = -\frac{945\pi k_B}{1024 q} \mu_{H1} \quad (4.13)$$

と計算される。実験結果においてはsample_4の最も低温である273Kでの値以外は、すべて正の値を示していることから、電子の散乱については音響フォノンが支配的であると考えられる。ここで式(4.2)を用いて求めた $T=300\text{K}$ での電子の移動度の値を音響フォノン散乱を考慮した場合のネルンスト係数の理論式(4.52)に代入すると、sample_1の場合で、

$$N_1 \sim 3.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

と計算される。しかし実験によって得られた値は、sample_1の $T=300\text{K}$ 付近において、

$$N_{1_experiment} = 0.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

と、計算値の17%程度の値であった。sample_2, 3, 4についても300Kにおける電子の移動度の値から計算されるネルンスト係数と図4.10の結果との比較から、実験によって得られたネルンスト係数は理論計算によって予想される値に対して非常に小さいことが示された。また、実験より導出された N_1 および μ_1 から式(2.55)を用いて計算した γ は、

$$|\gamma| < 0.086$$

と式(2.46)-(2.48)に示される散乱係数 γ に比べて絶対値が非常に小さいことが分かる。図4.11に $T=300\text{K}$ におけるネルンスト係数の電荷密度に対する依存性を文献値と共に示した。ここで実験値は文献[38, 43, 44]に報告されているネルンスト係数と定量的な一致を示している。このことは、弱磁場におけるネルンスト係数を理論的に解釈するためには、単一の散乱機構のみを加味した理論的考察ではなく、音響フォノン散乱に対して光学フォノン散乱やイオン化不純物散乱といった γ の符号が異なる散乱機構についても考慮に入れた検討を行う必要があることを示唆している。

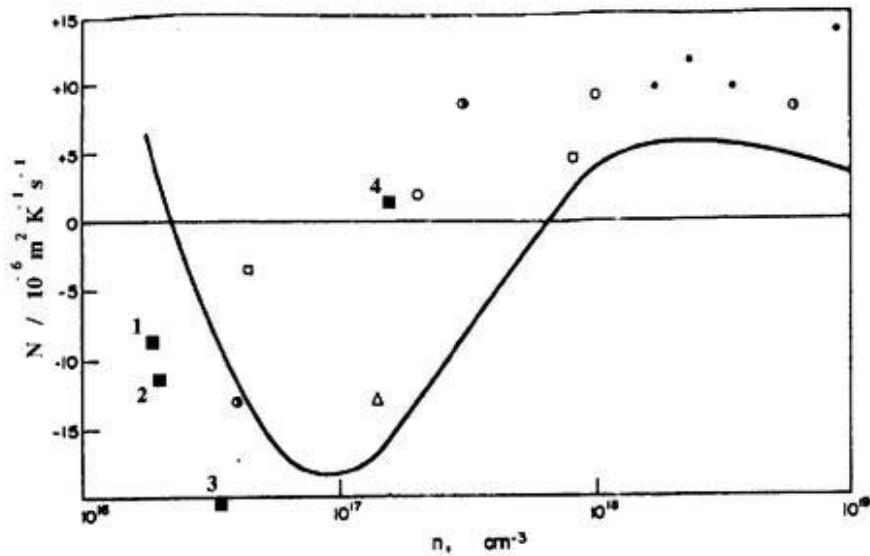


図4.11 $T=300\text{K}$ におけるネルンスト係数 N の電荷密度に対する依存性.

■ : 本実験結果,

実線 : Zawadzki and Szymanska[42],

● : Emel'yanenko[43], □ : Wagini [45],

○ : Nasledov and Filipchenko[46],

△ : Rodot[47], ● : Holas[48].

強磁場領域におけるネルンスト係数は主に両極性項に依存すると考えられる。sample_1の電気伝導度およびホール係数の実験結果から求めたバンド幅 E_G と正孔の移動度 μ_2 ;

$$E_G = 0.247 \text{ eV}, \quad \mu_2 = 0.063 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

を式(4.9)に代入し, $n=p$ が成立しているとする,

$$N_{\text{ambipolar}} \sim -7.9 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

と計算される。この値は強磁場におけるsample_1の実験値,

$$N_{\text{experiment}} (B=4\text{T}, T=300\text{K}) = -6.9 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

と定量的に良く一致している。

4. 3 熱電能の温度と磁場に対する依存性

式(2.117)に示すように、常温近傍におけるインジウムアンチモンの熱電能は、

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_{ambipolar}$$

と表される。また両極性項 $\alpha_{ambipolar}$ について、常温近傍であることおよびインジウムアンチモンであることを仮定すると、

$$\alpha_{ambipolar} = -\frac{k_B}{|q|} \frac{p}{n} \mu_2 B N_1 B \left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) \quad (4.14)$$

となり、今回の実験範囲では、

$$\frac{p}{n} \leq 1, \quad \mu_2 B < 1, \quad N_1 B < \alpha_1, \quad \frac{N_2}{N_1} \ll 1, \quad (4.15)$$

の条件が達成されていることから、

$$\alpha \sim \alpha_1, \quad (4.16)$$

として良い。図4.12に $T=300\text{K}$ における熱電能の電荷密度依存性を文献値と共に示した。

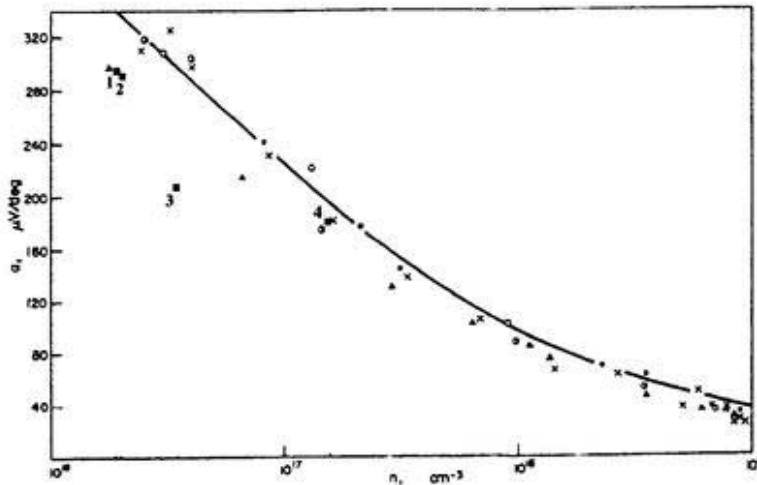


図4.12 $T=300\text{K}$ における熱電能 α の電荷密度 n に対する依存性。

- : 本実験結果, 実線 : Zawadzki and Szymanska[42],
- × : Filipchenko and Nasledov [49], ▲ : Barrie and Edmond[50],
- : Byszewski *et al.*[51], ◐ : Ginter and Szymanska[52].

実験結果が真性領域および不純物領域の両方の場合について、文献[42]に示された1バンドモデルの熱電能の理論計算と良く一致していることから、式(4.16)は良い近似を与えていると考えられる。

1バンドモデルの熱電能の理論式(2.53), (2.54)から、

$$-\Delta\alpha \equiv -\{\alpha(B=\infty) - \alpha(B=0)\} = \gamma \frac{k_B}{q} \quad (4.17)$$

という関係が導かれる。この磁場変化における熱電能の変化 $-\Delta\alpha$ を縦ネルンスト効果という[53]。これは弱磁場におけるネルンスト係数と同様に散乱指数 γ を含んでいることから、固体内の散乱機構についての情報を与える量である。図4.13にsample_1-4における縦ネルンスト効果 $-\Delta\alpha$ の温度依存性を示した。なお $-\Delta\alpha$ を計算する際に、図4.14に示したように熱電能の磁場依存性において $B \geq 2\text{T}$ で正孔の寄与と考えられる磁場に対する依存性が測定されたことから、

$$\alpha(B=\infty) \sim \alpha(B=1.5\text{T}) \quad (4.18)$$

とした。

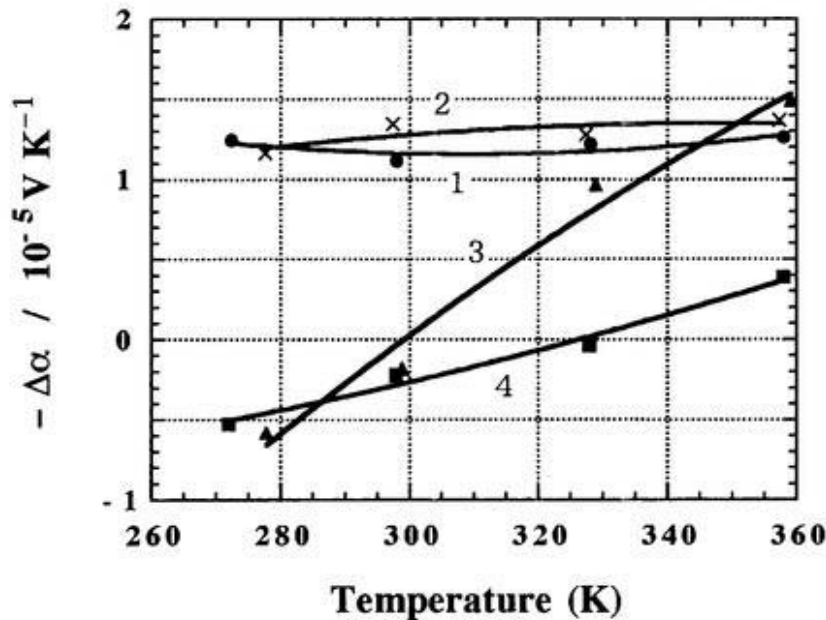


図4.13 $B=0.01\text{T}$ と $B=1.5\text{T}$ における熱電能 α から導出した縦ネルンスト効果 $-\Delta\alpha$ の温度依存性。

- : sample_1, × : sample_2,
- ▲ : sample_3, ■ : sample_4.

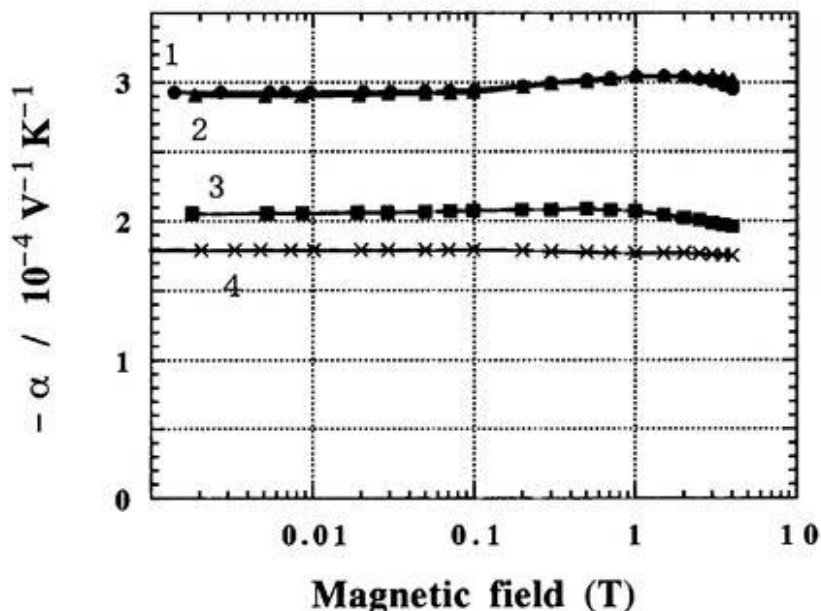


図4.14 $T=300\text{K}$ における熱電能 α の磁場依存性.

● : sample_1, × : sample_2,
▲ : sample_3, ■ : sample_4.

熱電能に寄与する電荷が電子であるとすると, $q < 0$ であるから, 式(4.17)の関係から,

$$-\Delta\alpha > 0 \text{ のとき } \gamma < 0, \quad (4.19)$$

$$-\Delta\alpha < 0 \text{ のとき } \gamma > 0 \quad (4.20)$$

と解釈できる. したがって真性領域の材料における電子の散乱については, 音響フォノン散乱が支配的であることが示される. このことは弱磁場領域におけるネルンスト係数の解析結果と合致している. 一方sample_3, 4については, 高温側の測定では縦ネルンスト効果は正の値を示したが, 低温側では負の値を示した. したがって電子の散乱については, 真性領域で音響フォノン散乱がやや支配的で, 不純物領域では光学フォノン散乱あるいはイオン化不純物散乱が支配的であると推察される. しかし, 音響フォノン散乱あるいは光学フォノン散乱といった単一の散乱機構が支配的に機能していると仮定すると, 弱磁場領域から強磁場領域に移行した際に検出される熱電能の絶対値の変化量は,

$$|\Delta\alpha| = \frac{1}{2} \frac{k_B}{|q|} \approx 4.3 \times 10^{-5} \quad (4.21)$$

程度になると考えられるが, 図4.13に示すように縦ネルンスト効果は, 最大でも式(4.21)に示した値の35%程度の変化しか検出されていない. 図4.15に示すように, $T=300\text{K}$ における縦ネルンスト効果の電荷密度依存性は過去の報告と一致していること

から、ネルンスト係数の解析の際に導かれた結論と同様に、これらの輸送現象を厳密に理論的に説明するためには、電荷の散乱過程について複数の機構による場合を考慮に入れる必要があると考えられる。

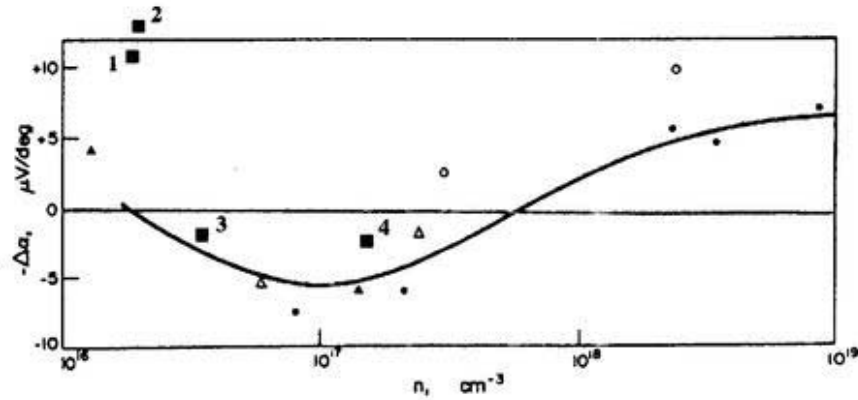


図4.15 $T=300\text{K}$ における縦ネルンスト効果 $-\Delta\alpha$ の電荷密度 n に対する依存性。

- : 本実験結果, 実線 : Zawadzki and Szymanska[42],
- △ : Rodot[54], ● : Byszewski [55],
- : Galvanov *et al.* [56], ▲ : Rodot [47].

$B \geq 2\text{T}$ の磁場領域において、全てのsampleで測定された熱電能の絶対値の減少は、正孔による寄与が強磁場近似に移行しはじめたことを示していると考えられ、絶対値の変化の方向から、正孔については、真性、不純物およびその中間の状態に関わらず光学フォノン散乱あるいはイオン化不純物散乱が支配的に寄与していると考えられる。

4. 4 性能指数の温度と磁場に対する依存性

式(1.18)に示すように、ネルンスト素子の性能指数 Z_N は、

$$Z_N \equiv \frac{\sigma N^2 B^2}{\kappa}$$

と表される。ここで、 σ ：電気伝導度、 N ：ネルンスト係数、 B ：磁束密度、 κ ：熱伝導率である。今実験では熱伝導率の測定を行っていないため、文献[32]をもとに今実験と同程度の不純物濃度をもつインジウムアンチモンの常温近傍における熱伝導率 κ を見積もった。文献[32]に示された熱伝導率の中から、不純物濃度が 10^{21} - 10^{23} m^{-3} 程度の単結晶の材料についての測定値[57-61]を引用し、これを図4.16に示した。

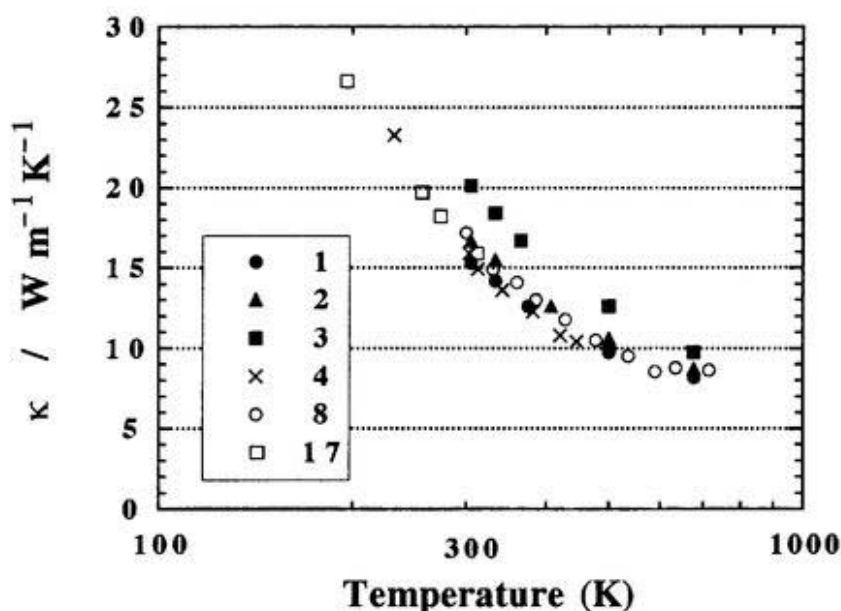


図4.16 インジウムアンチモンの熱伝導率 κ の温度依存性[30]

1, 2, 3 : A. D. Stuckes [57],

4 : Y. Kania and R. J. Nii [58],

8 : B. Abeles *et al.* [59],

17 : G. Busch *et al.* [60],

ここで300K付近における熱伝導率の測定値は、

$$\kappa = 17.5 \pm 2.5 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (4.22)$$

の範囲にあり、常温近傍における熱伝導率は温度の上昇に伴って緩やかに減少し、274Kでは文献[60]から、

$$\kappa = 18.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (4.23)$$

が得られ、350K付近では文献[57-59]において、

$$\kappa = 15.5 \pm 2.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (4.24)$$

の範囲にあった。今実験の性能指数の計算では、インジウムアンチモンの熱伝導率として式(4.22)に示す値を用いた。これより性能指数の計算の際に、274K近傍では4%程度大きく、350K近傍では12%程度小さく見積もっていることが考えられる。

図4.17 - 4.20にsample_1 - 4について求められた性能指数の磁場依存性を $B=0.1-4.0\text{T}$ の範囲で示した。真性領域の材料sample_1, 2では式(2.88)で予想されたように、 $B=4.0\text{T}$ の近傍で性能指数が一定値に近づく傾向が見られた。また、sample_3の $B=4\text{T}$, $T=358\text{K}$ での測定値において、今実験での性能指数の最大値；

$$Z_N = 2.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

を得た。これはsample_3が常温領域で不純物領域から真性領域への移行の状態にあり、ネルンスト係数において真性領域の特性である両極性項が現れ、電気伝導度において不純物領域の特性が現れたことで真性電荷密度よりもやや大きい電荷密度を示したことが要因と考えられる。この値はネルンスト変換の実用化への目安としての値；

$$Z_N = 1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

の2.5%に達しており、このとき図1.4に示す系でのエネルギー変換効率は0.3%程度が見込まれる。sample_4は不純物領域にあったため、強磁場領域でのネルンスト係数の寄与が極めて小さく、性能指数としては他のsampleと比較して1桁以上小さい値を示していた。

なお、 $B \leq 0.1\text{T}$ の磁場範囲ではすべてのsampleにおいて、

$$Z_N < 1 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$$

であった。

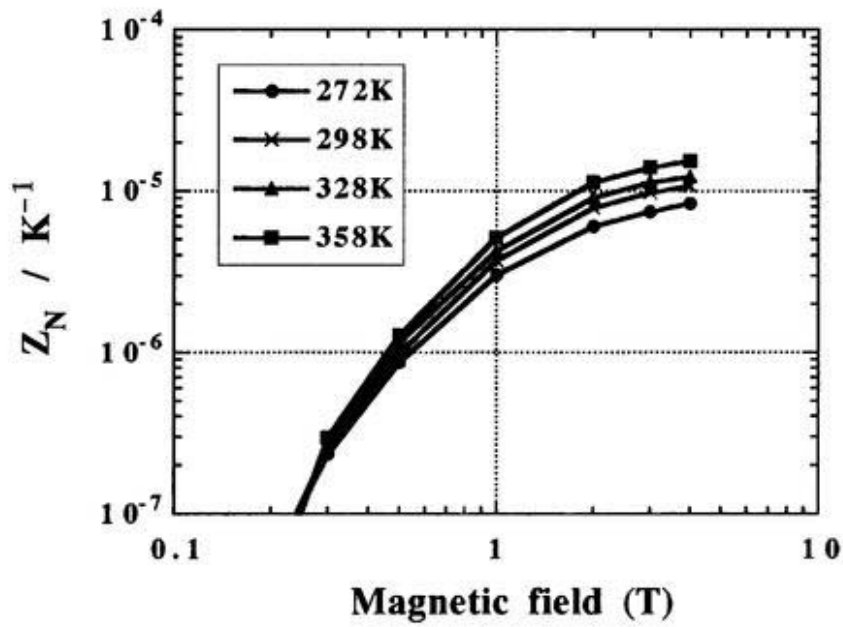


図4.17 sample_1における性能指数 Z_N の磁場依存性.
 ● : 272K, × : 298K, ▲ : 328K, ■ : 358K.

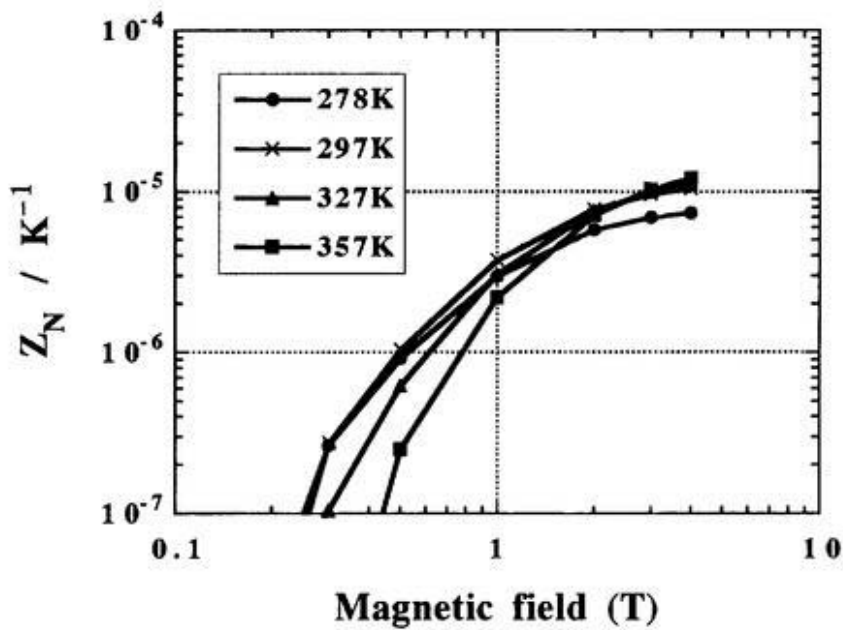


図4.18 sample_2における性能指数 Z_N の磁場依存性.
 ● : 278K, × : 297K, ▲ : 327K, ■ : 357K.

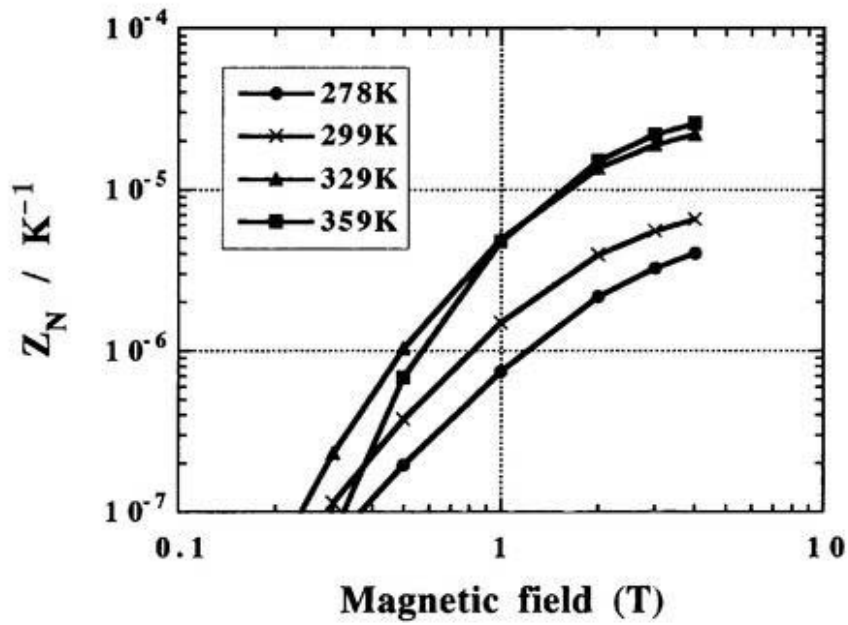


図4.19 sample_3における性能指数 Z_N の磁場依存性.
 ● : 278K, × : 299K, ▲ : 329K, ■ : 359K.

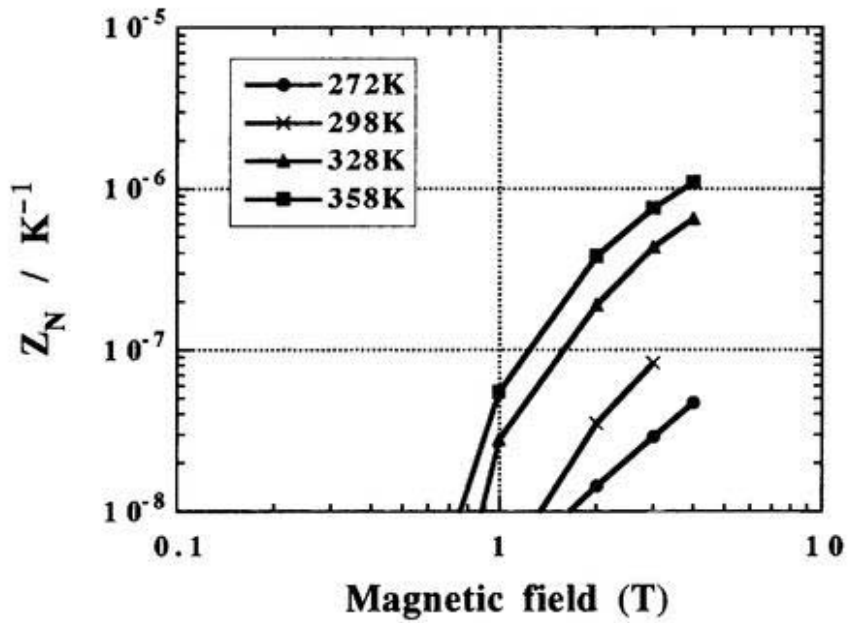


図4.20 sample_4における性能指数 Z_N の磁場依存性.
 ● : 272K, × : 298K, ▲ : 328K, ■ : 358K.

第5章 考察

5.1 性能指数の最適条件

sample_1, 2は、今実験の温度領域においては真性領域にあったと考えられる。この2つの材料は全ての輸送係数についてほぼ同様の傾向ならびに同程度の値を示していたことから、真性領域の最適条件については、sample_1について議論を行う。

sample_1の $T=358\text{K}$ におけるネルンスト起電力の二乗 N^2B^2 、電気伝導度 σ 、性能指数 Z_N の磁場依存性を図5.1に示した。

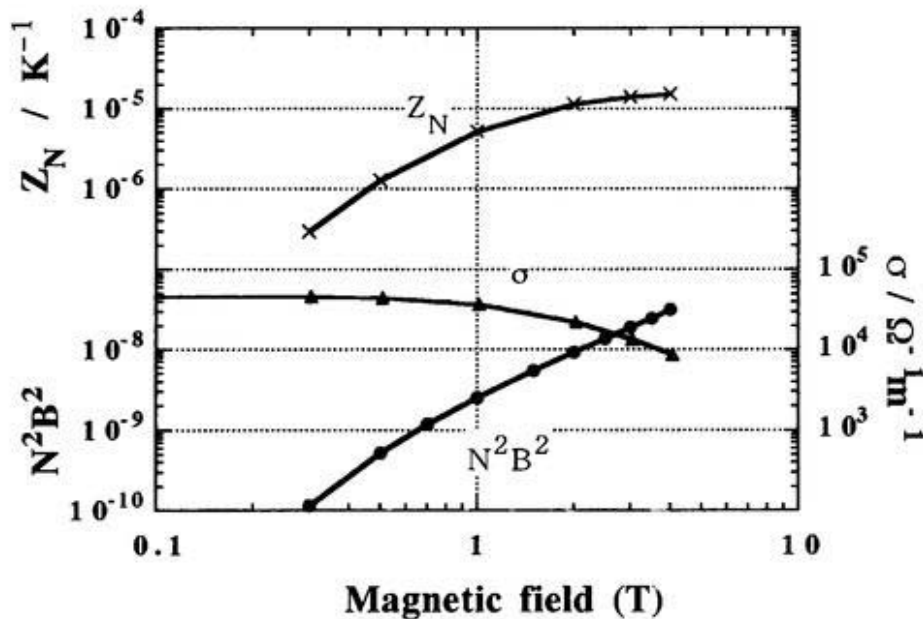


図5.1 sample_1の $T=355\text{K}$ におけるネルンスト起電力の二乗 N^2B^2 、電気伝導度 σ 、性能指数 Z_N の磁場依存性。
● : N^2B^2 , ▲ : σ , × : Z_N .

sample_1のネルンスト係数 N は、 $B=1\text{T}$ 近傍で磁場に対する急激な変化が見られたが、その近傍以外の弱磁場および強磁場の領域ではほぼ一定値を示していたことから、 N^2B^2 は測定磁場領域全般にわたってほぼ B^2 に比例して増加していた。また、 σ は式(2.126)に示される磁場の効果により、強磁場領域では B^{-2} に依存して減少していた。したがって Z_N の磁場依存性については、弱磁場領域では N^2B^2 に強く依存して B^2 に比例して増加し、強磁場領域では N^2B^2 と σ がそれぞれ磁場の効果を打ち消し合って、一定値に収束する傾向を示した。これは輸送係数の理論式から予想された結果に一致しており、このときの一定値 Z_{N1} は式(2.88)、(2.89)より、

$$Z_{Ni} = \frac{|q| N_c \mu_{H2}}{\kappa} T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \left(5 + \frac{E_G}{k_B T} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{E_G}{2k_B T} \right\} \quad (5.1)$$

と近似できると考えられる。ただし、 $\frac{\mu_{H2}}{|\mu_{H1}|} \ll 1$ として、

$$g = \frac{1}{1 + \frac{\mu_{H2}}{|\mu_{H1}|}} \approx 1 \quad (5.2)$$

とした。

図5.2にsample_1の $B=4T$ における N^2B^2 、 σ 、 Z_N の温度依存性を示した。ここで Z_{Ni} は温度に対して増加関数になることが示されている。これは N^2B^2 は温度に対して減少傾向にあるが、 Z_N としては電気伝導度に含まれる真性電荷密度の指数関数部が温度に対して支配的に振る舞うことで増加傾向を示すと考えられる。

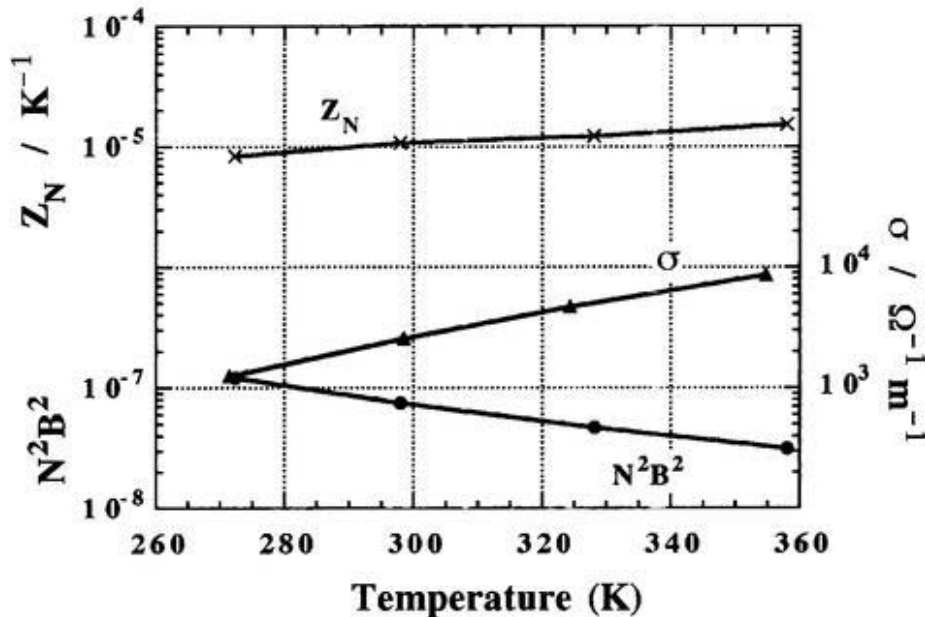


図5.2 sample_1の $B=4T$ におけるネルンスト起電力の2乗 N^2B^2 、電気伝導度 σ 、性能指数 Z_N の温度依存性。
● : N^2B^2 , ▲ : σ , × : Z_N .

式(5.1)において、バンド幅 E_G と正孔のホール移動度 μ_{H2} の温度に対する依存性および有効電荷密度 N_c が知られば、 Z_{Ni} を温度の関数として表すことができる。今実験のホール係数と電気伝導度の測定結果からsample_1について、

$$\mu_{H2} = 0.063 \left(\frac{T}{300} \right)^{-1.5} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1},$$

$$N_c = 4.6 \times 10^{20} \text{ m}^{-3},$$

$$E_G = 0.248 \text{ eV}$$

と導出されていることより、バンド幅の温度依存性を無視してこれらの値を式(5.1)に代入し、 Z_{Ni} の温度依存性を計算することができる。この計算結果およびsample_1の $B=4T$ における Z_N の温度依存性を図5.3に示した。

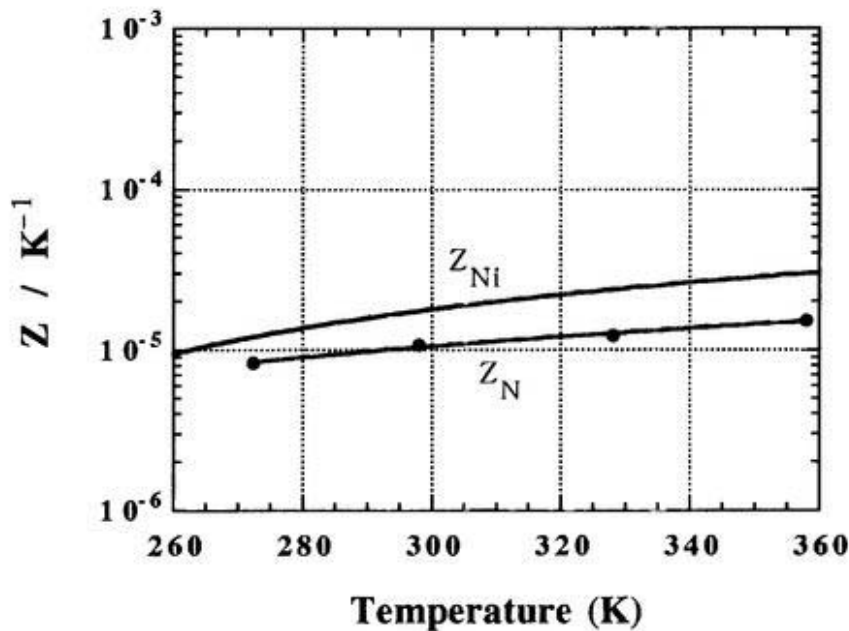


図5.3 sample_1の $B=4T$ における性能指数 Z_N と式(5.1)から導出される強磁場における性能指数の一定値 Z_{Ni} の磁場依存性。
● : Z_N , × : Z_{Ni} .

これらは定量的かつ定性的に良い一致を得ており、式(5.1)は強磁場領域における性能指数を見積もる上で有用な式と考えられる。真性領域にあるインジウムアンチモンの常温近傍のバンド幅の温度依存性については文献[37]より、

$$E_G = 0.258 - 2.9 \times 10^{-4} T \text{ eV}$$

との報告があり、さらに厳密な議論あるいは広い温度範囲にわたる議論では、式(5.1)においてこのようなバンド幅の温度依存性を考慮する必要がある。

今回の実験結果から、真性領域にあるインジウムアンチモンのネルンスト変換における性能指数は、

- i) 磁場の印加によって増加し、ある磁場強度で飽和して一定値を示す
- ii) 温度上昇に伴う電荷密度の増加により、温度に対して単調に増加する

ことが示された。

sample_4は今実験の温度領域において不純物領域に近い状態にあったが、正孔の輸送現象への寄与もわずかに確認されている。これは図4.4に見られた電気伝導度の強磁場領域における絶対値の減少傾向や、図4.9に見られたネルンスト係数の強磁場領域における両極性項の存在により確認することができる。ここで1バンドモデルのネルンスト係数を議論するために、式(4.10)に従って $B=4T$ における N の値を $N_{ambipolar}$ と見なし、これを弱磁場における N から差し引いた分を N_1 として議論する。また、 $0T < B < 0.3T$ の性能指数について議論を行うために、この間の電気伝導度の値は $B=0T$ と $B=0.3T$ における値から直線補間によって内挿して決定した。このようにして得られた結果について、 $T=355K$ における N^2B^2 、 σ 、 Z_N の磁場依存性を図5.4に示した。なお、 $B > 1T$ の振る舞いについては両極性項の補正が十分でないために現れる結果で、これについては無視する。

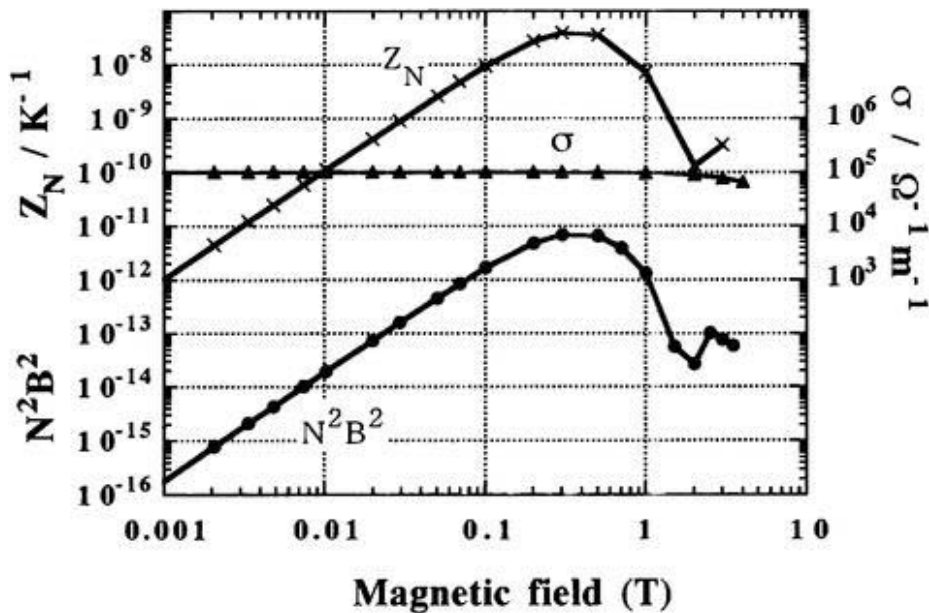


図5.4 sample_4の $T=358K$ におけるネルンスト起電力の2乗 N^2B^2 、電気伝導度 σ 、性能指数 Z_N の磁場依存性。
● : N^2B^2 , ▲ : σ , × : Z_N .

$B \leq 0.7T$ について見ると、弱磁場の領域では N が一定値をとるため、 N^2B^2 は磁場の二乗に比例して増加する。 $B=0.3T$ を越えたあたりから強磁場近似への移行が始まり N が減少に転じるが、ネルンスト起電力 NB は B の効果によってその後もやや増加を続け、やがて極値を示して N の減少に依存して小さくなる。その後は強磁場において0に収束するものと推察できる。定性的な傾向については、第2章における理論計算の示す通りであるが、ネルンスト係数の理論と実験との絶対値の違いにより性能指数 Z_N は、

$$Z_N < 10^{-7} \text{ K}^{-1}$$

と極めて小さい値を示した。このことから、不純物領域の材料についてのネルンスト係数および性能指数について定量的な解釈を与えるには、さらに理論計算モデルを発展させる必要がある。具体的には、ネルンスト係数や熱電能の実験結果が示すように、電子について音響フォノン散乱や光学フォノン散乱、イオン化不純物散乱といった複数の散乱機構を考慮に入れてた検討が必要となることが考えられる。

性能指数の温度に対する依存性については、電気伝導度が実験領域内で温度によらずほぼ一定値を示したことから、ネルンスト係数の温度依存性によると考えられるが、この振る舞いについても磁場依存性の場合と同様に理論計算では説明がつかず、定性的な振る舞いを説明するためには発展したモデルによる検討が必要である。

5. 2 ネルンスト素子材料選定の方向性

不純物領域にあった材料のネルンスト係数は、理論計算から予想される値の20%以下であったことから、その性能指数は $1 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ を越えなかった。しかし、不純物濃度を増大させて電気伝導度を向上させることにより、性能指数の改善の見込みがある。

インジウムアンチモンにテルル (Te) を混入することで不純物濃度が $1.2 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ 程度の材料まで製造できることが文献[61]に報告されている。また $T=700\text{K}$ 付近における真性電荷密度は $1 \times 10^{24} \text{m}^{-3}$ 程度であることが文献[36, 37]に報告されていることから、 $1 \times 10^{24} \text{m}^{-3}$ を越える高不純物濃度の材料では、少なくとも700K程度の高温まで不純物領域にあると推察される。さらに文献[38]によると、 $1 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ 程度の材料の移動度は300Kで $0.6 \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 程度で、温度の増加に伴って移動度は減少するものの、773Kで $0.4 \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 程度とあまり変化がないことが報告されている。したがって、不純物濃度が $1 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ 程度の材料では、電子密度 n および電子の移動度 μ_1 について、常温付近から700K以上の温度範囲で、

$$\begin{aligned} n &\sim 1 \times 10^{25} \text{m}^{-3} \\ \mu_1 &\sim 0.5 \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

とほぼ一定値を示すと考えられ、これより電気伝導度 σ についても常温付近から700K以上の温度範囲で、

$$\sigma \sim 9.6 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$$

程度の一定値を示すと考えられる。これは今回実験に用いた材料よりも1桁程度高い値を示している。また文献[38]では、不純物濃度が $1 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ 程度の材料の300Kにおけるネルンスト係数について、

$$N \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$$

との報告がある。ネルンスト電圧の極値が $\mu B \sim 1$ の近傍で得られるとすると、 $\mu \sim 0.5 \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ を考慮して磁場は2T程度が適当であり、

$$\kappa \sim 17.5 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$$

を用いて、不純物濃度が $1 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ 程度の材料の300Kにおける性能指数を概算すると、

$$Z_N \sim 4.9 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$$

が得られる。この値は不純物領域に近かったsample_4で得られた性能指数の最大値の約50倍である。また、このような高不純物濃度の材料の性能指数の温度依存性については、電気伝導度が常温付近から700K以上の温度範囲で一定であると考えられることから、ネルンスト係数と熱伝導率の温度依存性について検討する必要がある。しかし、高不純物濃度のインジウムアンチモンの高温領域におけるネルンスト係数の報告はなく、また本研究でも示されたように1バンドモデルによるネルンスト係数の理論計算については、電子の散乱機構について、音響フォノン散乱以外にも光学フォノン散乱やイオン化不純物散乱による寄与を組み入れた理論計算が必要であることから、これは今後の研究課題である。熱伝導率については、温度上昇に伴って減少する傾向が文献[30]によって報告されていることから、高温領域では性能指数を向上させる要因となることが考えられる。

真性領域にある材料の性能指数については、本実験からある磁場強度において式(5.1)；

$$Z_{Ni} = \frac{|q| N_c \mu_{H2}}{\kappa} T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \left(5 + \frac{E_G}{k_B T} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{E_G}{2k_B T} \right\}$$

で表される一定値になることが示された。したがって正孔の移動度 μ_2 が大きく、 $k_B T$ に対するバンド幅の比 $\frac{E_G}{k_B T}$ が小さい材料において高い性能指数が期待できる。この式はインジウムアンチモンに特化した格好で、

$$\frac{\mu_{H2}}{|\mu_{H1}|} \ll 1$$

などの近似を行っているが、一般に電子の移動度は正孔の移動度よりも大きく、多くの材料について式(5.1)は良い近似を与えると考えられる。これより表2.1に示された半導体について、砒素化インジウム (InAs) や鉛テルル (PbTe) などもネルンスト素子材料として検討する価値がある。またインジウムアンチモンについても、本研究と異なる特性の材料あるいは異なる実験条件での研究報告から、さらに高温の領域で性能指数が向上する可能性が示される。

例えば文献[37]によると、真性領域にあるインジウムアンチモンの700K近傍における電気伝導度 σ_{700} は

$$\sigma_{700} = 2.5 \times 10^5 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

に達することが示されている。また、文献[44]によると $T=700\text{K}$ 、 $B=2\text{T}$ におけるネルンスト係数 N_{700} は、

$$N_{700} = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

まで減少することが550Kまでの測定と理論計算による外挿によって予想されている。さらに文献[60]より700K近傍では熱伝導率 κ は常温付近の値と比較して小さく、

$$\kappa_{700} \sim 8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$$

程度を示すことが報告されている。ここで700K近傍での電子の移動度 μ_1 が文献[38]に示されるように、

$$\mu_1 \sim 0.5 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

とすると、今回の実験で見られたように $\mu_1 B \sim 2$ 程度まで磁場の印加による σ の減少を無視できると仮定して、文献に報告されている輸送係数を式(1.18)に代入して $B=4\text{T}$ を与えると、700K近傍における真性状態のインジウムアンチモンについての性能指数 Z_{N700} が、

$$Z_{N700} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

と計算できる。この値は355Kにおけるsample_1および2の性能指数より2～5倍大きいことから、温度増加による性能指数の改善が期待できることを示している。この傾向は Z_{Ni} が示す温度依存性と定性的に一致している。

第6章 総括

本研究では、ネルンスト効果を利用したエネルギー変換の有用性を明らかにするための実験的基礎研究として、磁場中における固体の輸送係数を測定するシステムを構築し、ネルンスト素子材料として選定したインジウムアンチモンについて磁場中におけるネルンスト係数、熱電能、電気伝導度およびホール係数を測定し、ネルンスト係数と電気伝導度からネルンスト変換における性能指数を求め、ネルンスト効果を利用したエネルギー変換の有用性について検討を行った。本研究で得られた成果を以下に示した。

1) 磁場中での輸送係数を測定するシステムを構築した。このシステムにより、0-4Tという広い磁場範囲について、常温近傍270-360Kでのネルンスト係数、熱電能、電気伝導度およびホール係数の測定が可能となった。

2) 磁場中で測定された輸送係数は、比較できる範囲の過去の研究報告と良い一致を得ており、また輸送係数から導出された材料の特性についても、定量的な一致を得ていた。これより本測定システムでは、輸送係数が精度良く測定されていたと考えられ、今後さまざまな材料の測定に利用することが可能である。

3) インジウムアンチモンのネルンスト変換における性能指数を輸送係数から見積もり、常温領域で不純物領域と真性領域の中間にあった材料の $B=4T$ 、 $T=358K$ で今実験中の性能指数の最大値；

$$Z_N = 2.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

を得た。この材料で最大値が得られた要因は、常温領域で不純物領域から真性領域への移行状態にあったために、ネルンスト係数に真性領域での特性である両極性項が現れ、電気伝導度では不純物領域に近い特性によって真性電荷密度よりもやや大きい電荷密度を示したことが考えられる。この値はネルンスト変換の実用化への目安となる；

$$Z_N = 1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

の2.5%の値を得ており、このときの図1.4に示す系でのエネルギー変換効率は0.3%程度が見込まれる。

4) 真性領域のインジウムアンチモンの強磁場中における性能指数は、一定値 Z_{Ni} ；

$$Z_{Ni} = \frac{|q| N_c \mu_{H2}}{\kappa} T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \left(5 + \frac{E_G}{k_B T} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{E_G}{2k_B T} \right\}$$

を示し、 Z_{Ni} は温度に対して単調に増加することが確認された。この式の導出にはインジウムアンチモンに特化した近似；

$$\frac{\mu_{H2}}{|\mu_{H1}|} \ll 1$$

を用いているが、式(2.85), (2.88), (2.89)から得られる真性材料における一般式；

$$Z_{Ni} = \frac{|q| N_c g \mu_{H2}}{\kappa} T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \left(5 + \frac{E_G}{k_B T} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{E_G}{2k_B T} \right\}, \quad (6.1)$$

$$g = \frac{1}{1 + \frac{\mu_{H2}}{|\mu_{H1}|}}$$

はインジウムアンチモン以外の半導体について良い近似を与えることが期待され、新たにネルンスト素子材料を選定する際の指針と成り得ると考えられる。

次に、今後の課題について以下に示した。

1) 実験温度領域の拡張が必要である。真性領域にあった材料の強磁場中における性能指数の一定値 Z_{Ni} は、温度の上昇に伴って増加傾向にあったことから、常温より高温側で今回得られた性能指数よりも高い値を得られると考えられる。また、真性状態にあるインジウムアンチモンについての本研究以外の研究報告より、 $T=700\text{K}$ 近傍で、

$$Z_{Ni} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

と計算できたことも、真性領域のインジウムアンチモンの性能指数が常温よりも高温の領域で改善される可能性があることを示唆している。このような課題について明らかにするために、実験可能な温度範囲を拡張して研究を進めることは有用である。

2) 輸送係数を求める理論計算では、電子あるいは正孔の散乱機構として音響フォノン散乱、光学フォノン散乱、イオン化不純物散乱といった複数の機構を検討に入れた理論計算を行う必要がある。今実験で得られた単一粒子の寄与によるネルンスト係数は、

$$\begin{aligned} \text{真性領域} & ; \quad N < 9.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}, \\ \text{不純物領域} & ; \quad N < 1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{K}^{-1}\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

であり、これらは1バンドモデルの理論計算から得られる値の17%以下であった。しかし実験値は過去の報告と定量的に一致していたこと、また実験値から導出される散乱指数が理論値と比較して小さかったことから、電荷の散乱過程については同時に複数の機構が寄与していることが考えられる。単一粒子の寄与によるネルンスト係数や縦ネルンスト効果について実験結果を定量的に解釈するためには、電子の散乱機構として複数の機構を検討に入れた理論計算を行う必要がある。

3) ネルンスト素子材料の選定について、真性領域にある材料では、正孔の移動度 μ_2 が大きく、 $k_B T$ に対するバンド幅 E_G の比 $\frac{E_G}{k_B T}$ が小さい材料が適当であると考えられる。これは本研究のインジウムアンチモンの実験結果から得られた Z_{Ni} の式(6.1)より導かれる選定指針であるが、式(6.1)はインジウムアンチモン以外の半導体についても良い近似を与えると考えると、表2.1に示された半導体の中では砒素化アンチモン (InAs) や鉛テルル (PbTe) などがネルンスト素子材料として期待される。また、不純物領域にある材料では、本研究で用いたものと異なる特性をもつ不純物濃度が 10^{25} m^{-3} 程度の高濃度のインジウムアンチモンについて300K近傍で、

$$Z_N \sim 4.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

と計算することができた。これは今回の実験で得られた性能指数の最大値の約2倍であった。これより高不純物濃度の材料についても実験的研究を進めることは有用であると考えられる。

参考文献

- [1] S. Yamaguchi et al. : *Proc. 12th Int. Conf. Thermoelectrics* (1994) 521.
- [2] B. J. O'Brien and C. S. Wallace : *J. Appl. Phys.* **34** (1958) 1010.
- [3] M. R. El-Saden : *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 1800.
- [4] T. C. Harman, J. M. Honig, S. Dischler, A. E. Paladino, and M. Jane Button : *Appl. Phys. Lett.* **4** (1964) 77.
- [5] R. T. Delves : *Brit. J. Appl. Phys.* **13** (1962) 440.
- [6] T. C. Harman and J. M. Honig : *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3188.
- [7] C. F. Kool, R. B. Horst, K. F. Cuff, and S. R. Hawkins : *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1735.
- [8] R. T. Delves : *Brit. J. Appl. Phys.* **15** (1964) 105.
- [9] T. C. Harman : *Appl. Phys. Lett.* **2** (1962) 13.
- [10] T. C. Harman and J. M. Honig : *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3178.
- [11] M. H. Norwood : *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 594.
- [12] T. C. Harman and J. M. Honig : "*Thermoelectric and Thermomagnetic Effects and Applications*", McGraw-Hill, New York (1967) p337.
- [13] E. H. Hall : *Amer. J. Math.* **2** (1879) 287.
- [14] A. Ettingshausen and W. Nernst : *Wied. Ann.* **29** (1886) 343.
- [15] A. Righi : *Compt. Rend.* **105** (1887) 168.
- [16] A. Leduc : *Compt. Rend.* **104** (1887) 1783.
- [17] A. Sommerfeld and N. H. Frank : *Revs. Modern Phys.* **3** (1931) 1.
- [18] M. Bronstein : *Physik. Z. Sowjetunion* **2** (1932) 28.
- [19] C. Herring, T. H. Geballe and J. E. Kunzler : *Phys. Rev.* **111** (1958) 36.
- [20] E. H. Putley : *Proc. Phys. Soc.* **B 58** (1955) 35.
- [21] L. D. Landau, E. M. Lifshitz and P. Pitaevskii, "*Electrodynamics of Continuous Media*", 2nd ed. Butterworth-Heinemann, (1984) 101.
- [22] 神山雅英, 青木昌治共編 : "気体の物性工学・エネルギー変換", オーム社 (1969) 174.
- [23] P. W. Bridgman : *Phys. Rev.* **24** (1924) 644.
- [24] 上村欣一, 西田勲夫 : "熱電半導体とその応用", 日刊工業新聞社 (1987) 26.
- [25] 上村欣一, 西田勲夫 : "熱電半導体とその応用", 日刊工業新聞社 (1987) 36.
- [26] 植村泰忠, 菊池誠 : "半導体の理論と応用 (上)", 裳華房 (1960) 171.
- [27] R. A. Smith : "*Semiconductors*", Cambridge (1959) 234.
- [28] E. H. Putley : "*The Hall Effect and Related Phenomena*", Bullerworths, London (1960) 88.
- [29] R. W. Right : *Proc. Phys. Soc.* **A 64** (1951) 984.
- [30] Y. S. Touloukian, R.W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klemens : "*Thermal conductivity*", IFI (1970) 1287.

- [31] O. Madelung : "*Physics of III-V Compounds*", J. Wiley & Sons, New York (1964) 115.
- [32] J. D. Wiley : "*Semiconductors and Semimetals*", ed. R. K. Willardson and A. C. Berr, Academic Press, **10** (1975) 169.
- [33] N. C. Barford : "*Experimental Measurements : Precision, Error, and Truth*", John Wiley & Sons Ltd. (1985).
- [34] L. J. van der Pauw : *Philips Res. Rept* **13** (1958) 1.
- [35] M. Tatsumi : *private communication*.
- [36] H. J. Hrostowski, F. J. Morin, T. H. Geballe and G. H. Wheatley : *Phys. Rev.* **100** (1955) 1672.
- [37] R. W. Cunningham and J. B. Gruber : *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 1804.
- [38] V. V. Galavanov, D. N. Nasledov and A. S. Filipchenko : *Phys. Status Solidi* **8** (1965) 671.
- [39] R. Barrie and J. T. Edmond : *J. Electron.* **1** (1955) 161.
- [40] H. Rupprecht, R. Weber and H. Weiss : *Z. Naturf.* **15a** (1960) 783.
- [41] F. R. Kessler and E. Sutter : *Proc. Intern. Conf. Phys. Semicond.*, Paris (1964) 175.
- [42] W. Zawadzki and W. Szymanska : *J. Phys. Chem Solids.* **32** (1971) 1151.
- [43] O. V. Emel'yanenko, F. P. Kesamanly and D. N. Nasledov : *Sov. Phys. Solid State* **4** (1962) 397.
- [44] Ya. Agaev, O. Mosanov and O. Ismailov : *Sov. Phys. Semicond.* **1** (1967) 711.
- [45] H. Wagini : *Z. Naturf.* **19a** (1964) 1527.
- [46] D. N. Nasledov and A. S. Filipchenko : *Fiz. Thkhn. Poluprov.* **1** (1967) 221.
- [47] M. Rodot : *Comp. Rend.* **245** (1957) 1051.
- [48] J. Holas : Masters Thesis, Physics Department, Warsaw University (1963) unpublished.
- [49] A. S. Filipchenko and D. N. Nasledov : *Phys. Status Solidi* **19** (1967) 435.
- [50] R. Barrie and J. T. Edmond : *J. Electron.* **1** (1955) 161.
- [51] P. Byszewski, J. Kolodziejczak and S. Zukotynski : *Phys. Status Solidi* **3** (1963) 1880.
- [52] J. Ginter and W. Szymanska : *Bull. Acad. Polon. Sci.* **9** (1961) 419.
- [53] I. M. Tsidil'kovskii : "*Thermomagnetic effects in semiconductors*", Infosearch Ltd, London (1962) p3.
- [54] M. Rodot : *Ann. Phys. Paris* **5** (1960) 1085.
- [55] P. Byszewski : Masters Thesis, Physics Department, Warsaw University (1963) unpublished.
- [56] V. V. Galvanov, O. W. Emel'yanenko and F. P. Kesamanly : *Fiz. tverd. Tela* **5** (1963) 616.
- [57] A. D. Stuckes : *Phys. Rev.* **107** (1957) 427.
- [58] Y. Kania and R. J. Nii : *J. Phys. Chem. Solids* **8** (1959) 338 ; *Ibid* 361.
- [59] B. Abeles, G. D. Cody, J. P. Dismukes, E. F. Hockings, N. F. Lindenblad, and D. Richman : *RCA Lab. Quarterly Progress Rept. No. 7* (1960) 1.
- [60] G. Busch, E. Steigmeiner and E. Wettstein : *Helv. Phys. Acta* **32** (1959) 463.
- [61] A. S. Filipchenko and D. N. Nasledov : *Phys. Status Solidi (a)* **27** (1975) 11.

謝辞

核融合科学研究所助教授・山口作太郎先生には、修士課程および博士課程の4年あまりの間、熱心にご指導いただきました。また核融合科学研究所総主幹教授・本島修先生には、日頃からご指導ご鞭撻をいただきました。核融合科学研究所・理論シミュレーションセンター・中村浩章先生には、理論面での研究についてのご指導、ならびに実験の補助をしていただきました。名古屋大学工学研究科教授・黒田光太郎先生には、研究全般にわたり、様々ご尽力をいただきました。東北大学金属材料研究所助教授・米永一郎先生、松阪大学政治経済学部助教授・奥村晴彦先生、信州大学工学部助教授・澤田圭司先生には、有益なご意見ならびにご助言を多数いただきました。住友電気工業株式会社・龍見雅美氏には、インジウムアンチモンを提供していただきました。三菱電機株式会社・中村光夫氏ならびに株式会社西村製作所・西村富夫氏には、半導体の加工にご尽力をいただきました。名古屋大学理学部・佐藤利和氏には、試料の細工および加工等において、広くご協力いただきました。深く感謝申し上げます。また核融合科学研究所ならびに名古屋大学、また遠い故郷にて、色々ご支援いただいた数多くの友人、先輩方、後輩諸君に、心から感謝申し上げます。

最後に、10年以上の長きにわたって私の気ままな研究生生活を支えてくれた両親と姉と叔母に、強く深くそして心から感謝致します。

1999年9月