

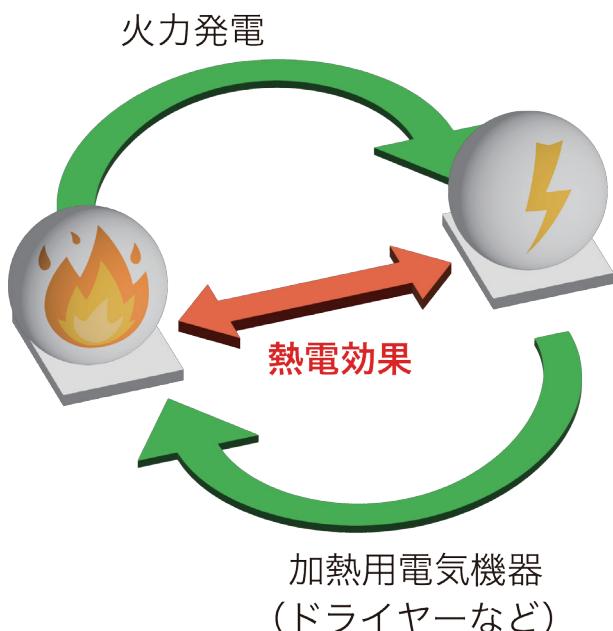
# 量子物質の熱電効果

東京理科大学 創域理工学部 先端物理学科 准教授 岡崎 龍二

## はじめに

近年、エネルギーの有効利用や持続可能な社会の実現が強く求められる中で、廃熱を電気に変換可能な「熱電効果」への注目が高まっています。熱から電気への変換技術の代表例として、読者の皆さんには火力発電を思い浮かべるかもしれません。火力発電では、化石燃料を燃焼させて水を沸騰させ、その水蒸気によってタービンを回転させることで、電磁誘導を利用して交流電圧（すなわち電気エネルギー）を得ています。

本稿で紹介する「熱電効果」とは、物質が示す機能的性質の一つであり、火力発電のように化学エネルギー（水の蒸発）や力学的エネルギー（タービンの回転）といった中間の変換プロセスを経ることなく、熱エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する物理現象です【図1】。現状での変換効率は他の熱機関の効率と比較して大きくなきものの、熱電効果はあらゆる物質に普遍的に備わった性質として知られています。さらに、熱を電気に変換するだけでなく、逆変換として、電流を流すことで物体を加熱・冷却することも可能で



【図1】熱電変換の概念図。火電発電や加熱用電気機器とは異なり、熱エネルギーと電気エネルギーを直接相互変換することができる。

す。

本稿では、本特集のトピックである「量子物質」において観測される特徴的な熱電効果に注目し、最近の研究動向を紹介します。

## ゼーベック効果

### ～物質に加えた温度差で発電する～

熱電効果の1つであるゼーベック効果とは、金属や半導体などの物質の両端に温度差 $\Delta T[K]$ を与えることで電位差 $\Delta V[V]$ が生じる現象です【図2(左)】。これは1821年にゼーベック(Seebeck)によって最初に発見された現象であり、その仕組みとしては、熱拡散により電子が高温側から低温側へと移動することで、物質中に電荷の偏りが生じ、結果として物質の両端に電位差が現れるというものです。ゼーベック効果は、数式を用いると

$$\Delta V = S \Delta T \quad (1)$$

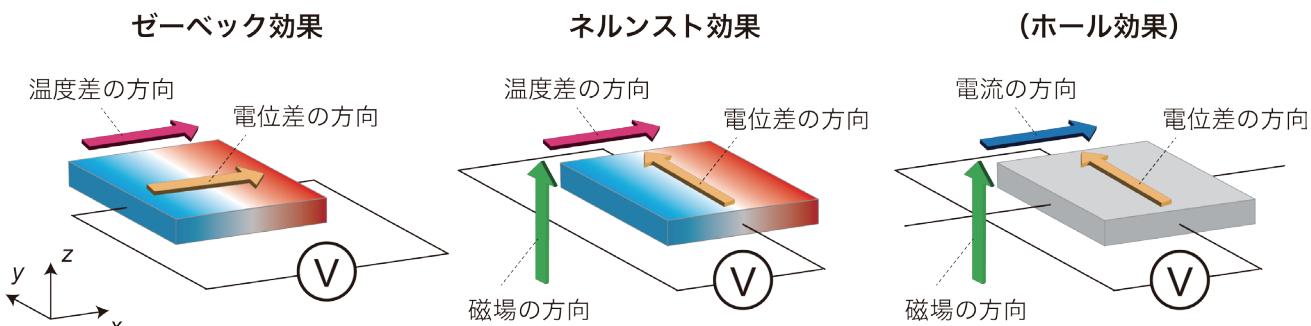
と表現され、比例係数 $S[V/K]$ はゼーベック係数（もしくは熱電能）と呼ばれます。

ゼーベック効果を用いると、熱（温度差）から電気を作り出すことができますので、身の回りに存在する様々な排熱（廃熱）を電気エネルギーに変換し、再利用することが可能です。また、式(1)より、電圧差を測定することで温度差を評価できますので、温度センサ（熱電対）として現在幅広く産業利用されており、また近年では、熱流センサの構成部品としても活用されています。一方、現状の問題点として、決まった温度差から大きな出力電圧を得るために、p型とn型の熱電素子を電気的に直列接続する必要があります、その場合には接続部分の接触抵抗が素子の数に比例して増大してしまいます。

## ネルンスト効果

### ～「横型」熱電効果とその利点～

上述の課題を解決するための方策の一つとして、ネルンスト効果を利用した熱電デバイスが注目されてい



【図2】(左) ゼーベック効果と(中央) ネルンスト効果、(右) ホール効果の概念図も比較のために掲載する。

ます。ネルンスト効果も物質が示す熱電効果の1つであり、【図2(中央)】のように、 $x$ 軸方向に加えた温度差に対し、直交する方向( $z$ 軸方向)に磁場を印加すると、それら両方に対して直交する向き( $y$ 軸方向)に電位差が生じる現象を指します。類似した物理現象として、物質に流した電流に対し、直交する磁場を加えて、それらに直交する向きに電位差が生じる「ホール効果」が広く知られていますが【図2(右)】、ネルンスト効果はそのホール効果の熱流バージョンと捉えることができます。

ネルンスト効果において重要な点は、加えた温度差に対して、それと直交する方向に電位差が生じるという点です。これは、温度差と同じ向きに電位差が生じるゼーベック効果とは対照的です。この電位差と温度差の方向関係の違いにより、ゼーベック効果は縦型熱電変換、ネルンスト効果は横型熱電変換と呼ばれてい

ます。この「縦型・横型」という用語は、地震波における縦波・横波と同様に、2つの物理量の向き(地震波における波の振幅方向と進行方向、熱電変換における温度差方向と電位差方向)が平行または直交の関係にあることを示すものです。

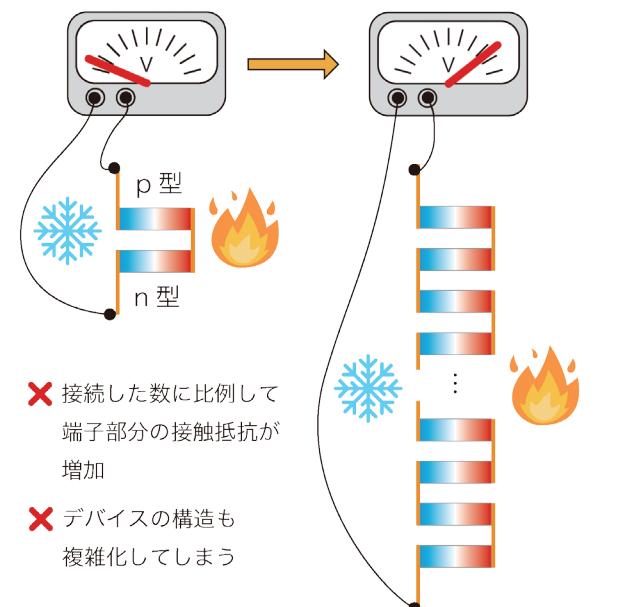
横型熱電変換の場合、 $x$ 軸方向に加えた温度差 $\Delta T_x$ に対し、 $y$ 軸方向に発生する電位差 $\Delta V_y$ は、試料の $x$ 、 $y$ 軸方向の長さ $L, w$ を用いて

$$\Delta V_y = S_{yx} \Delta T_x \times \frac{w}{L} \quad (2)$$

と与えられます。 $S_{yx}$ がネルンスト効果等による横型の熱電変換係数で、縦型熱電の出力電圧と異なり、試料の形状比 $w/L$ を調整することで、出力電圧の大きさを増幅できることがわかります【図3】。さらに、出力電圧を高めるにあたり、縦型熱電素子の場合と異なり、端子部分の接触抵抗が増大することもありませ

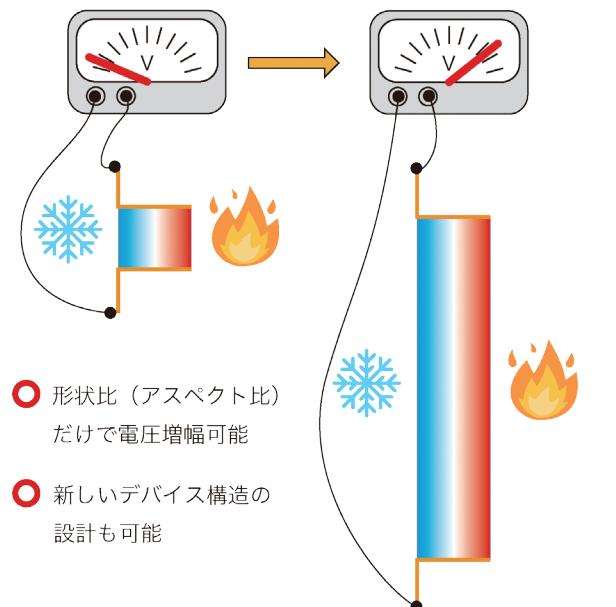
#### 【縦型熱電変換の場合】

熱電素子を電気的に直列接続し、出力電圧を増幅する



#### 【横型熱電変換の場合】

熱電素子の形状比を変化させて、出力電圧を増幅可能



【図3】(左) 縦型熱電変換と(右) 横型熱電変換の場合の電圧増幅の様子。

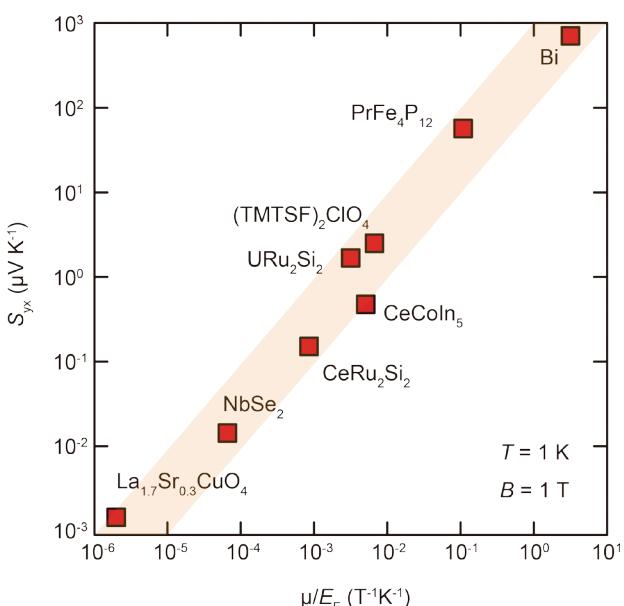
ん。このような利点から、ネルンスト効果のような横型熱電変換を利用した熱電素子の開発が近年注目を集めています。

## ネルンスト効果の観測例

横型熱電効果として知られるネルンスト効果はどのような物質で観測されているのでしょうか。式(2)におけるネルンスト効果の変換係数  $S_{yx}$  は、いくつかの近似をおくと、普遍定数であるボルツマン定数  $k_B$  および電荷素量  $e$  を用いて

$$S_{yx} = -\frac{\pi^2 k_B}{3e} \frac{k_B T}{E_F} \mu B \quad (3)$$

と与えられます<sup>1)</sup>。ここで、 $T[\text{K}]$  は温度、 $E_F[\text{J}]$  はフェルミエネルギー、 $\mu [\text{T}^{-1}]$  は移動度、 $B[\text{T}]$  は加えた磁場の磁束密度です。物質のフェルミエネルギーは、物質のキャリア濃度と正の相関がありますので、キャリア濃度が小さく（フェルミエネルギーが小さく）、かつ、移動度の大きな材料では大きなネルンスト効果が期待されます。【図4】は様々な物質に対して、観測されたネルンスト効果の値をまとめたグラフです。グラフの縦軸は、磁束密度  $B=1\text{T}$  および温度  $T=1\text{K}$  で観測された変換係数  $S_{yx}$  を、横軸は各物質で別途評価した移動度  $\mu$  をフェルミエネルギー  $E_F$  で割った値を示しています。すると式(3)で期待されるように、ネルンスト効果の大きさは、移動度とフェルミエネルギーの比  $\mu/E_F$  に比例して増大することが分かります。特に半金属であるビスマス(Bi)ではその高い移動度と少数キャリアが相まって、巨大なネルンスト効果が



【図4】 様々な物質で観測されたネルンスト効果<sup>1)</sup>。

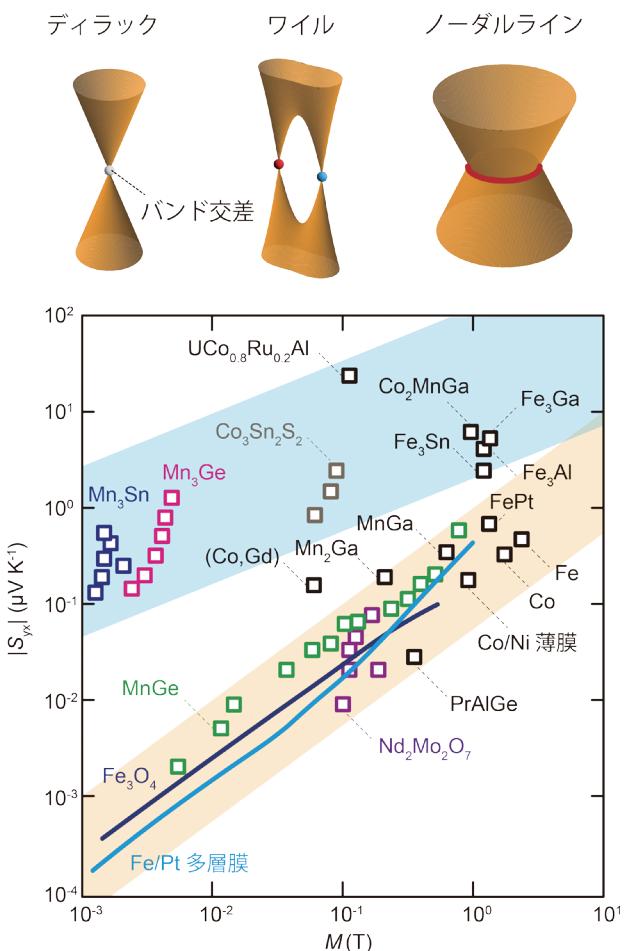
生じていることが分かります。

## 量子物質における熱電効果 ～異常ネルンスト効果とベリー曲率～

上記で述べたネルンスト効果を横型熱電変換として活用するためには、外部から磁場を印加する必要があります。一方、「異常ネルンスト効果」と呼ばれる現象では、外部磁場ではなく、物質のもつ磁化  $M$  に応じたネルンスト信号が観測されるため、自発磁化を有する強磁性体ではゼロ磁場にて横電圧が観測され、外部磁場を加えることなく、横型熱電変換を達成することが可能です。近年、この異常ネルンスト効果に対し、量子幾何学的な観点からの理解が進み、ベリー曲率がこの現象の本質的な起源の一つであることが明らかになってきました。

ベリー曲率とは、結晶中の電子の波動関数が波数空間（ブリルアンズーン）内でどのように変化するかを表す幾何学的な量です。これは電子に対して「仮想磁場（創発磁場とも呼ばれる）」として作用しますが、これは波数空間内での概念であり、実空間の磁場とは区別されます。大学で学ぶ電磁気学では、ベクトルポテンシャルの回転を取ることで磁束密度が得られ、その面積分が磁束になります。ベリー曲率はこれと全く同じ数学的構造を持ちます。すなわち、ベリー接続と呼ばれる量の波数空間における回転がベリー曲率であり、その波数空間における面積分によって得られるのが、波動関数の位相に現れるベリー位相と呼ばれる物理量です。

ベリー曲率は、量子物質の特徴である、大きなスピニ轨道相互作用やエネルギーバンドの交差がある系で顕著に現れ、異常ネルンスト効果を増強します。【図5（上）】に様々なバンド交差を示します。波数に線形なエネルギー分散の交差点であるディラック点に対して、系の時間反転対称性や空間反転対称性が破れるとエネルギー分散は分裂し、2つのワイル点が生じます。これら1組のワイル点は、先述した仮想磁場の湧き出しと吸い込み（波数空間における磁気单極子の組）としてはたらき、巨大な異常ネルンスト効果を発生させます。近年では、このようなバンド交差が、交差点として存在するだけでなく、線状（ノーダルライン）もしくは面状（ノーダルプレーン）としても存在することが知られており、そのような特殊なバンド交差を有する物質では、巨大なネルンスト信号が観測されています。



【図5】(上) 量子物質で生じるバンド交差. (下) 様々な物質で観測された異常ネルンスト効果<sup>2)</sup>.

【図5(下)】は、さまざまな磁性体が示す異常ネルンスト効果を磁化の大きさ  $M$ とともに比較したグラフです。黄色でハッチングされた領域の物質群のように、一般的な磁性体では磁化  $M$  が大きいほどネルンスト信号も大きくなる傾向があります。一方、青色でハッチングされた領域の物質群は、通常の磁性体に比べて磁化が小さいにもかかわらず、極めて大きなネルンスト信号を示しています。これらの物質では、バンド交差やそれを含む電子構造に由来するベリー曲率が、巨大なネルンスト信号の発現に重要な役割を果たしていると考えられています。

## おわりに ～ゼロ磁場での横型熱電変換へ向けて～

上述の異常ネルンスト効果を活用することにより、ゼロ磁場にて横型熱電変換を利用したデバイスを作成することが可能となります。とりわけ近年では、熱電効果を利用した素子として、温度計測のための従来型の熱電対だけでなく、物質に流れる熱流を定量的に評

価可能な「熱流センサ」が注目を集めています。最近では、巨大な異常ネルンスト効果を示す量子物質( $\text{Fe}_3\text{Ga}$ など)を用いたフレキシブルな熱流センサ作成の試みも行われてきており<sup>3)</sup>、今後の応用利用へ向けた期待も高まっています。

また、本稿にて述べた横型熱電変換を達成する試みとして、複合材料型の横型熱電デバイス<sup>4)</sup>や、結晶軸方向に依存した伝導極性を利用した横型熱電変換<sup>5)</sup>の研究も進んでいます。熱力学によれば、100%の効率でエネルギー変換を行うことは不可能であり、いかなる仕事にも必ず廃熱が伴います。また、さまざまなエネルギーの最終的な形態は熱であるともいえます。このような熱をいかにして制御し、活用するかが重要な課題です。量子物質における異常ネルンスト効果も含めた様々な横型熱電変換効果の長所を活かした、より効率的な熱センシング技術や熱エネルギー変換技術の今後の研究開発が期待されます。

## 【参考文献】

- 1) K. Behnia, "The Nernst effect and the boundaries of the Fermi liquid picture", *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 113101 (2009); arXiv:0810.3887.
- 2) T. Chen et al., "Large anomalous Nernst effect and nodal plane in an iron-based kagome ferromagnet", *Sci. Adv.* **8**, eabk1480 (2022).
- 3) H. Tanaka et al., "Roll-to-Roll Printing of Anomalous Nernst Thermopile for Direct Sensing of Perpendicular Heat Flux", *Adv. Mater.* **35**, 2303416 (2023).
- 4) K. Uchida and J. P. Heremans, "Thermoelectrics: From longitudinal to transverse", *Joule* **6**, 2240 (2022); arXiv:2207.05005.
- 5) S. Ohsumi et al., "Transverse thermoelectric conversion in the mixed-dimensional semimetal  $\text{WSi}_2$ ", *PRX Energy* **3**, 043007 (2024).