

半導体ナノ材料のゼーベック係数における緩和時間の影響

(京大国際センター, エジプト日本科技大)

○中村 康一

熱電変換特性を表す指標の一つであるゼーベック係数は、ボルツマン輸送方程式

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}\right) f = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \nabla_{\mathbf{r}} T - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f$$

に暗に含まれる起電力 \mathbf{E} と温度勾配 $\nabla_{\mathbf{r}} T$ の比として与えられる。半導体中の電子が平衡状態でフェルミ-ディラック分布 f_0 (フェルミエネルギー ε_F) に従うとして、定常状態での速度分布関数 f は一次近似では緩和時間 $\tau(\varepsilon)$ を用いて

$$f(\varepsilon) - f_0(\varepsilon) = \tau(\varepsilon) \mathbf{v}(\varepsilon) \frac{df_0}{d\varepsilon} \cdot \left(e\mathbf{E} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T \right)$$

とボルツマン輸送方程式から導出でき、ゼーベック係数 S は電流密度 $\mathbf{J} = \mathbf{0}$ の条件において

$$S = -(1/eT) \left[\frac{\int g(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \varepsilon v^2(\varepsilon) (df_0/d\varepsilon) d\varepsilon}{\int g(\varepsilon) \tau(\varepsilon) v^2(\varepsilon) (df_0/d\varepsilon) d\varepsilon} - \varepsilon_F \right]$$

としてキャリア状態密度 $g(\varepsilon)$ を用いて表現される^[1,2]。ただし積分区間はキャリア電子またはホールが占有しているエネルギー領域とする。キャリア速度の2乗 $v^2(\varepsilon)$ はバンドエネルギーの \mathbf{k} に関する微分の2乗、あるいは波動関数に運動量演算子 $-i\hbar \nabla_{\mathbf{r}}$ を作用させたものの2乗から見積もれるので、 $g(\varepsilon)$ と合わせて有限温度 T 下の第一原理バンド計算を通してエネルギー依存が明らかになる。すなわち、緩和時間 $\tau(\varepsilon)$ 以外の物性量は第一原理計算のレベルによって一意に決まり、緩和時間のエネルギー依存を無視した場合はその温度依存性に関係なく緩和時間自身の効果が相殺される。緩和時間は一般的なキャリア伝導率を決定する因子として古くから議論が展開されており、イオン化不純物散乱、音響・光学フォノン散乱、谷間散乱などに関する緩和時間を考慮することによって S の値をより正確に予測計算できる。伝導帯が多谷構造をもつ場合、系全体のゼーベック係数はそれぞれの伝導帯の谷由来のキャリア伝導率を重みとした各谷のゼーベック係数の加重平均となる。

上記の第一原理計算に基づくシミュレーション手法に従って、単結晶シリコンやシリコンカーバイド (3C-SiC; 2H-SiC; 4H-SiC; 6H-SiC)、酸化亜鉛などの n 型および p 型半導体について、とりわけ熱電変換特性の向上に効果的なキャリア状態密度を示すとされるナノ構造を対象にゼーベック係数の数値計算を行い、各種散乱に関する緩和時間のエネルギー依存を考慮して、これらがゼーベック係数にどのような影響を及ぼすかを議論した。実際には緩和時間のエネルギー依存・温度依存を考慮するためのすべての必要なパラメータを第一原理的に導出するのは困難であり、本研究では誘電率、

フォノン変形ポテンシャル、フォノン温度、物質中の音速について実験由来のパラメータを用いて検討した。

結果的にフェルミディラック分布のエネルギー微分の効果が強いことから、低温では緩和時間の影響はきわめて小さく、緩和時間のエネルギー依存を無視しても問題ないことが確認できた。高温ではイオン化不純物散乱をメインに緩和時間の影響によってゼーベック係数に変化が生じ、とりわけ 2H-SiC のナノシート^[3]やひずみのあるシリコンなど、谷間のエネルギー差が小さい（ゼロではない）多谷構造をもつ場合はゼーベック係数のシミュレーション値に有意な差があることが示された。ナノ構造に対するシミュレーション結果など、詳細は当日に発表する。

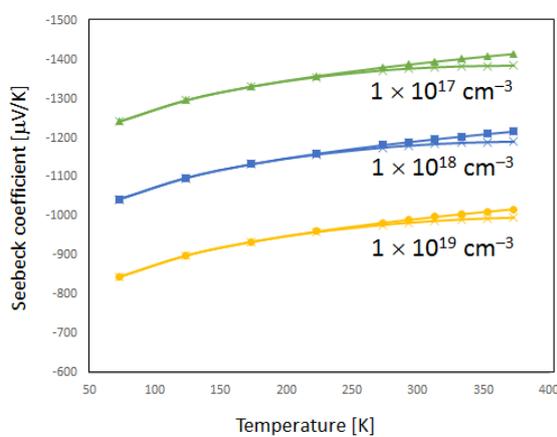


Fig. 1. Temperature and carrier concentration dependences of the calculated Seebeck coefficients for n-doped bulk silicon model. Circle, square, and triangle plots respectively mean the carrier concentration of 1×10^{19} , 1×10^{18} , and $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$, and X plots include the effect of relaxation time.

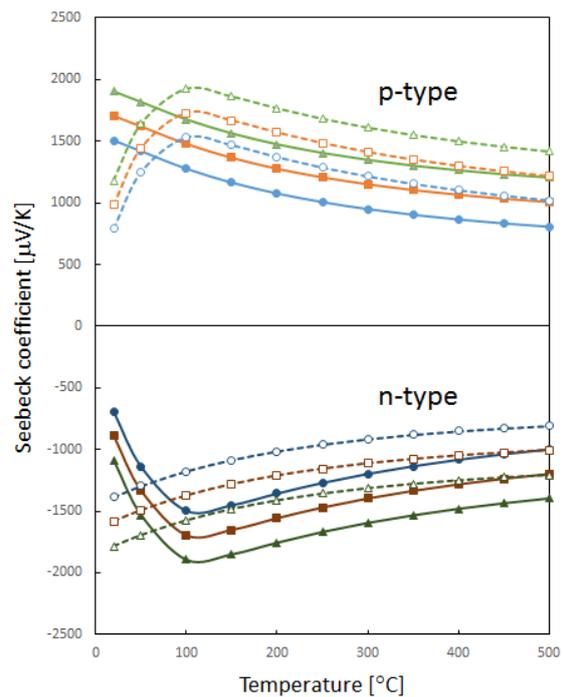


Fig. 2. Temperature and carrier concentration dependences of the calculated Seebeck coefficients for silicon carbide nanowire models: solid and dashed lines respectively denote 3C-SiC(0001) ((SiC)₃₇H₄₂) and 2H-SiC(0001) ((SiC)₂₅H₃₀) models at $2R$ (diameter) = 1.3 nm. Circle, square, and triangle plots respectively mean the carrier concentration of 1×10^{19} , 1×10^{18} , and $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$.

- [1] M. Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [2] P. Pichanusakorn and P. Bandaru, *Mater. Sci. Eng. R* **67**, 19 (2010).
- [3] K. Nakamura, T. Toriyama, and S. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 06GE05 (2011).