

## 熱電変換特性の向上に寄与するナノワイヤ材料設計

(京大国際センター, エジプト日本科技大)

○中村 康一

定常状態での半導体キャリア速度分布関数はボルツマン輸送方程式から緩和時間を用いて導出でき、ゼーベック係数や熱伝導率のキャリア拡散由来成分などの熱電変換特性を表す指標が表現される。これらは状態密度 (DOS)  $g(\varepsilon)$  を用いて露わに表現され、例えば温度  $T$  におけるゼーベック係数  $S$  は

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

として導出できる<sup>[1,2]</sup>。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  $v^2(\varepsilon)$ 、フェルミエネルギー  $\varepsilon_F$  およびフェルミディラック分布  $f_0$  は第一原理バンド計算から導出でき、緩和時間  $\tau(\varepsilon)$  はエネルギーの冪関数として取り扱うことによって、ゼーベック係数を *ab initio* に予測することができる<sup>[3]</sup>。

このように熱電変換特性を表す指標は DOS と密接に関連するが、三次元系において伝導帯の谷の周辺のバンドエネルギー面が回転楕円体で表現できる場合、フェルミ面近傍での三次元での伝導帯 DOS および典型的な閉じ込め効果によって得られる低次元系での伝導帯 DOS は、縮退する谷の数  $N$ 、次元  $D$  に応じた定数  $g_D$ 、量子井戸の深さ  $a$ 、主方向に対する有効質量の幾何平均  $m_d$ 、谷底のエネルギー  $\varepsilon_0$  を用いて

$$g(\varepsilon) = (N/g_D a^{3-D}) \left( 2m_d/\hbar^2 \right)^{D/2} (\varepsilon - \varepsilon_0)^{D/2-1}$$

と表現できるので<sup>[1]</sup>、次元に応じて  $g(\varepsilon)$  の形状は大きく異なり、材料の低次元化による DOS の変化が熱電変換特性の向上に大きく寄与することが知られている<sup>[4]</sup>。実際にその影響は相当に大きいですが、通常材料系ではエネルギー準位の数が多く、二次元の場合に見られる階段関数状の  $g(\varepsilon)$  は小刻みに増加して三次元での関数曲線とよく似た形となるため (図 1)、ゼーベック係数の *ab initio* シミュレーションでは三次元から

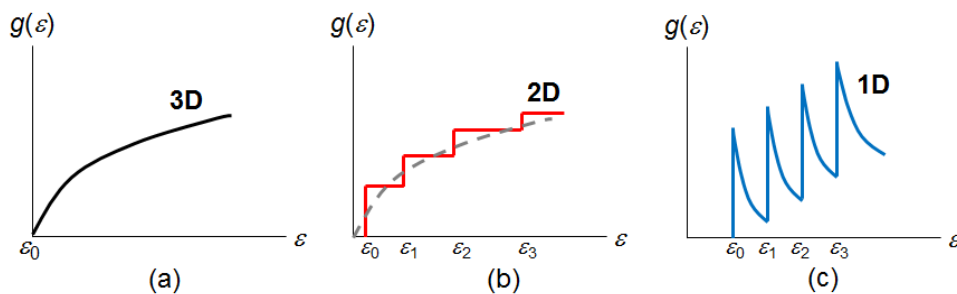


Fig. 1. Density of state for typical (a) 3D, (b) 2D and (c) 1D material systems

二次元への低次元化の効果はほとんど観察できない<sup>[3]</sup>。すなわち、低次元化による熱電変換特性向上をめざすには一次元ナノワイヤを設計する必要があり、本研究ではそのシミュレーションの具体例を示すとともに、より効率的に熱電変換特性を向上させるための DOS 変化をもたらすナノワイヤの条件について考察した。

単結晶シリコンや 3C-SiC の〈001〉方位ナノワイヤでは、バルクやナノシートよりも有意に大きな絶対値のゼーベック係数が得られ (図 2・3)、異なる DOS 形状を与える一次元への低次元化の効果が明確に発現することが示された<sup>[5]</sup>。さらに 200K 以下の低温領域で高い熱電変換特性を与えることが知られている Bi-Sb 系について三方晶結晶を切り出したナノワイヤモデルを導入し (図 4)、その表面構造や組成比の違いが DOS 形状やゼーベック係数のシミュレーション値、フォノン特性、熱伝導率等に及ぼす影響を解析した。詳細は当日に発表する。

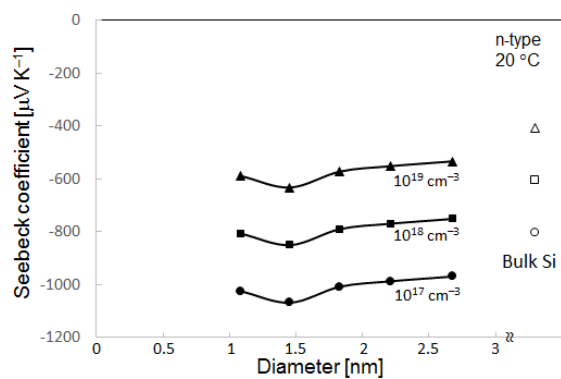


Fig. 2. Wire diameter dependence of Seebeck coefficient for n-type Si<001> nanowire models at 20°C, where the scattering constant is 0. Circle, square, and triangle plots respectively mean the carrier concentration of  $1 \times 10^{17}$ ,  $1 \times 10^{18}$ , and  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

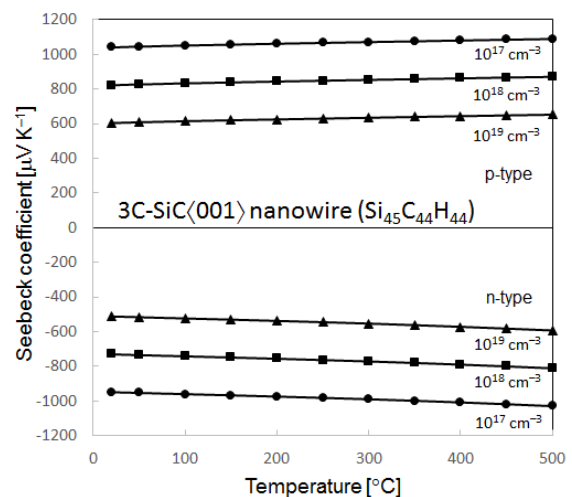


Fig. 3. Temperature and concentration dependences of Seebeck coefficients for 3C-SiC<001> ( $\text{Si}_{45}\text{C}_{44}\text{H}_{44}$ ) nanowire models, where the scattering constant is 0.

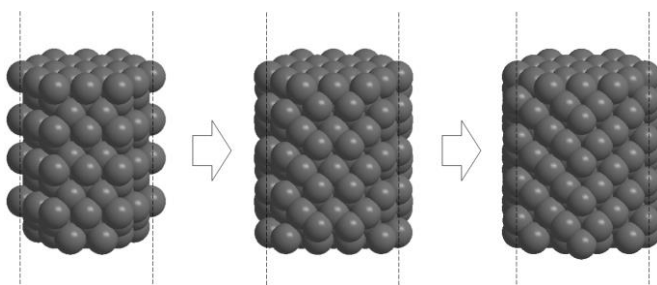


Fig. 4. Surface structures of Bi-Sb nanowire models with about 2 nm diameter for simulation. Atoms in figure correspond to 2 unit cells.

- [1] P. Pichanusakorn and P. Bandaru, *Mater. Sci. Eng. R* **67**, 19 (2010).
- [2] M. Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [3] K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 06GJ07 (2016).
- [4] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727; 16631 (1993).
- [5] K. Nakamura, 8th Int. Conf. on Mater. Struct. & Micromech. of Fracture (Brno, 2016).