Si-Ge 系多重量子井戸構造薄膜の熱電特性

山本 淳* 太田敏隆* 三木一司*
坂本邦博* 加藤英和**† 松井恒雄**

*電子技術総合研究所

**名古屋大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 11 (1999), pp. 1386-1392
Special Issue on Thermoelectric Energy Conversion Materials

Thermoelectric Properties of Si-Ge Multiple Quantum Wells

Atsushi Yamamoto*, Toshitaka Ohta*, Kazushi Miki*,
Kunihiro Sakamoto*, Hidekazu Kato**† and Tsuneo Matsui**

*Electrotechnical Laboratory, Tsukuba, 305-8568

**Nagoya University, Nagoya, 464-8601

We produced $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ multiple quantum wells using MBE and evaluated the in-plane electrical properties. $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ quantum wells with various well widths separated by 20 nm Si barrier layers and other samples with the same well/barrier ratio were grown on high resistive Si(100) substrates with a 20 nm buffer layer. Both well and barrier layers were uniformly boron-doped. The electrical conductivity σ and Seebeck coefficient S were measured at room temperature and showed a size effect in power factor σS^2 , depending on the quantum well period.

(Received April 23, 1999; In Final Form August 31, 1999)

Keywords: conductivity, Seebeck coefficient, power factor, quantum well, density of state, subband

I. 緒 言

熱電変換材料の性能指数は導電率 σ 、ゼーベック係数 S 、熱伝導率 κ を用いて $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ で定義される。このうち電気的な特性を表す出力因子 σS^2 の導電率 σ および、ゼーベック係数 S はキャリアのエネルギー ε と化学ポテンシャル μ を用いて次式で表すことができる⁽¹⁾。

$$\sigma = \int \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad S = -\frac{k_B}{e} \frac{\int (\varepsilon - \mu) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon}{\int \sigma(\varepsilon) d\varepsilon} \quad (1)$$

ただし、 $\sigma(\varepsilon)$ は微分導電率で、

$$\sigma(\varepsilon) = e^2 \tau(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) v^2(\varepsilon) \rho(\varepsilon) \quad (2)$$

で表され、 $\tau(\varepsilon)$ はキャリアの緩和時間、 f はフェルミ分布関数、 $\rho(\varepsilon)$ はキャリアの状態密度、 $v(\varepsilon)$ はキャリアの速度である。したがって、人為的な構造を材料中に導入することにより、結晶のバンド構造や散乱機構を変化させ、 $\tau(\varepsilon)$ や $\rho(\varepsilon)$ 、 $v(\varepsilon)$ を変化させることにより σ や S は制御可能であり、出

力因子 σS^2 の最適化を行うことができると考えられる。

このうち量子井戸や量子細線を利用した低次元キャリアによる $\rho(\varepsilon)$ の制御と出力因子 σS^2 の最適化については、Hicks と Dresselhaus により定量的に理論検討され、井戸の深さが無限大でバリア層幅が 0 という理想的な量子井戸⁽²⁾および、量子細線⁽³⁾を考えた場合、状態密度の増加と Bi_2Te_3 の有効質量の異方性を利用すると、1 nm の幅の量子井戸で性能指数 $ZT=2.5$ 、量子細線で $ZT=6$ が 300 K で得られると見積もられた。その後、バリア層の熱伝導の効果や量子井戸間のトンネル効果を考慮した、より実用的な視点に立つモデルへと拡張が行われ⁽⁴⁾⁻⁽¹¹⁾、実際の膜全体の輸送特性としては Hicks が提唱したような大幅な性能の向上は望めず、高めに見積もってもバルク材料に比べて数10%の性能向上の可能性があるという点で理論的にはほぼ一致している。

一方実験面では、Harman らにより $\text{Pb}_{0.927}\text{Eu}_{0.073}\text{Te}/\text{PbTe}$ 量子井戸構造をベースとした実験が行われた結果、量子井戸部分のみの出力因子の増加は理論予測通りであることがほぼ確認された⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。しかし熱電材料としての応用を考えるとバリア層を含む薄膜全体の特性の向上が注目されるところであり、これに関しては多くの実験結果が報告されている⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁹⁾。この中には膜全体の性能指数向上の報告⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾も存在するが、興味深いことに、これらの性能向上は状態密度の増加の効果というよりはむしろ移動度の向上や歪みによる

† 名古屋大学大学院生、現在(株)サンヨー (Graduate student, Nagoya University, Present Address: SANYO Electric Co., Ltd.)

エネルギーバンドの変化, 格子熱伝導率の低下など, 他の要因によるものと考えられており, 実際の現象はこれまでに提唱されている理論よりも複雑であることがわかっている。

このような背景のもと, 著者らは熱電材料としても電子デバイス用材料としても重要な $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 量子井戸構造を対象に, 量子井戸幅, バリア層幅等の微細構造パラメータが熱電特性に与える影響について実験的に調べている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶は 1000 K 程度の比較的高温で $ZT=0.5$ という高い性能指数をもつ材料であるが⁽²⁰⁾, 室温の性能指数は $ZT=0.1$ 程度と低い. しかしながら, (1)全率固溶の合金であるため Bi_2Te_3 や PbTe といった化合物半導体のように輸送特性が化学量論組成に敏感でない, (2)これまでに電子デバイス材料や Si 系発光材料として多くの研究が行われており, 基礎的データが多い. (3)歪超格子⁽²¹⁾の特徴を生かした熱電材料設計の可能性もある, という長所があり, 量子井戸構造熱電材料を作製する系として相応しいと考えている. 本報では $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}$ 多重量子井戸構造をもつ薄膜の膜面内方向の出力因子 σS^2 における量子井戸幅, 量子井戸周期の影響について報告を行う。

II. 実験方法

1. 量子井戸構造の決定

この系のヘテロ構造の設計に際しては文献⁽²¹⁾に多くの知見が集積されているので参考にした. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶を $\text{Si}(100)$ 基板上に作製すると, Si 層および $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶層の価電子帯側で $\Delta E_v = 0.85x \text{ eV}$ のバンドオフセットが生じ, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶層が正孔に対する量子井戸層となる⁽²²⁾. キャリアの閉じ込めのためにはバンドオフセットは大きい程良いが, 一般に Ge の含有量が増加すると 3 次元成長しやすくなり, 目的とする結晶性, 界面の平坦性が得られなくなる. このため Si に近い組成の $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 混晶を井戸層とし, 量子井戸の深さを 0.17 eV とした. また量子井戸間のトンネル確率が低く, 井戸内の準位に広がりが出ない範囲でバリア層幅を定め, 20 nm, 10 nm および 5 nm とした.

$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ の出力因子が最大となるキャリア濃度は 10^{26} m^{-3} にあると考えられるが⁽²⁰⁾, B_2O_3 をドーパントとして 10^{26} m^{-3} オーダーの高濃度ドーピングを行った結果 3 次元成長が認められ, 量子井戸形成が困難であったため, キャリア濃度は良好な界面が得られる $n=1.2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, および $n=1.9 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ の 2 種類とした.

2. 試料作製

試料作製には ANELVA-620 MBE 装置を使用した. 装置の概略図を Fig. 1 に示す. Si は E-gun により, また Ge とドーパントの B_2O_3 は PBN 坩堝を使用したヒーターセルより蒸発させた.

成長用の基板には直径 2 インチ, 厚さ 280 μm で高抵抗 ($>10 \Omega\text{m}$) タイプの n 型 $\text{Si}(100)$ ウエハーを使用した. 基板

Fig. 1 Schematic of Si-Ge MBE apparatus.

は成長室に導入後 1273 K に加熱し, 0.05 nm/s のレートで Si を照射することにより酸化膜を取り除き清浄表面を得た後, ノンドープの Si バッファー層を 20 nm 成長し, その上に $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}$ 多層膜を成長した. 成長時の基板温度はすべて 673 K で一定とした. 成長室内の真空度は基板導入時で 10^{-7} Pa 以下, 成長時は 10^{-6} Pa 程度であった. 成長レートは Si が 0.05 nm/s, Ge が 0.0125 nm/s となるようにあらかじめ校正し, シャッター開閉の時間制御により多層膜の各膜厚を制御した. ドーパントには比較的低温で蒸発させることができる B_2O_3 を使用し, 膜のキャリア濃度, 分子線量, セル温度の関係をあらかじめ校正した後, ホール測定によるキャリア濃度が $1.2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ または $1.9 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ になるように量子井戸層, バリア層の両方に均一なレートでドーピングを行った. 成長前および成長終了時に RHEED により表面状態を観察して層状成長が行われていることを確認し, パターンがスポット状で 3 次元成長したと思われる試料については輸送特性の評価対象から除外した. 成長中は膜の面内均一性を保つために約毎秒 1 回転の速度で基板を回転させた.

作製した多層膜のリストを Table 1 に, 試料の断面 TEM 写真および膜の構造図を Fig. 2 に示す. 比較的低い基板温度で成長したため, ドーパントである B とともに O 原子が多く残留在していることが SIMS 分析により確認されたが, 各膜厚はほぼ設計通りにできていること, および膜内に転位はほとんどなく, エピタキシャル膜が成長していることが確認された.

3. 電気特性評価

成長終了後の基板の中央部より導電率測定用に $5 \text{ mm} \times 5$

Table 1 List of multiple quantum well samples.

Sample	Well Width a (Si ₈₀ Ge ₂₀) (nm)	Barrier Width b (Si) (nm)	Number of Periods	b/a	Carrier Concentration (m ⁻³)	Hall Mobility (cm ² /Vs)
#1	1.25	20	10	16	2.12×10^{25}	38.3
#2	2.5	20	9	8	2.05×10^{25}	35.1
#3	5.0	20	8	4	1.80×10^{25}	38.2
#4	1.25	20	10	16	1.14×10^{24}	76.2
#5	2.5	20	9	8	1.33×10^{24}	70.4
#6	5.0	20	8	4	1.31×10^{24}	62.4
#7	1.25	5	32	4	1.80×10^{25}	36.0
#8	2.5	10	16	4	1.66×10^{25}	33.0
#9	1.25	10	18	8	1.50×10^{25}	35.0
#10	0	200	—	—	1.49×10^{25}	35.4
#11	0	200	—	—	1.13×10^{24}	75.9
#12	200	0	—	—	1.50×10^{25}	26.0

(a) TEM cross sectional view of sample #2

(b) Schematic of Multiple Quantum Well structure

Fig. 2 Multilayer structure of sample #2.

mm, ゼーベック係数測定用に $5\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ の試料にそれぞれ分割し, 測定用の試料とした. 希 HF 溶液により表面酸化膜を除去した後, 導電性ペーストにより電極を取ることのできる良好なオーミック接触を得た. 導電率, キャリア濃度は日本バイオラッド社製ホール計測器 HL5500 を使用して, van der Pauw 法により測定した. キャリア濃度については膜厚全体に対するバルクキャリア濃度を算出した. ゼーベック係数 S は試料長手方向に最大 $\Delta T = 2\text{ K}$ の温度差を与えたときの温度差対起電力のグラフの傾きから決定した.

測定した導電率 σ , ゼーベック係数 S は基板と膜の合成値であり, 基板と膜の厚さ, 導電率, ゼーベック係数をそれぞれ d_{sub} , d_{film} , σ_{sub} , σ_{film} , S_{sub} , S_{film} とすれば, 測定値は下式で表される.

$$\sigma = \frac{\sigma_{\text{film}} d_{\text{film}} + \sigma_{\text{sub}} d_{\text{sub}}}{d_{\text{film}} + d_{\text{sub}}}, \quad S = \frac{S_{\text{film}} \sigma_{\text{film}} d_{\text{film}} + S_{\text{sub}} \sigma_{\text{sub}} d_{\text{sub}}}{\sigma_{\text{film}} d_{\text{film}} + \sigma_{\text{sub}} d_{\text{sub}}} \quad (3)$$

使用した Si 基板の室温の導電率およびゼーベック係数はそれぞれ, $\sigma_{\text{sub}} = 0.1\text{ S/m}$, $S_{\text{sub}} \sim 1000\text{ }\mu\text{V/K}$ であり, 10^{25} m^{-3} の試料では $\sigma_{\text{film}} d_{\text{film}} \gg \sigma_{\text{sub}} d_{\text{sub}}$ の条件が満足するので, 特に基板の影響を補正せずに実測値をそのまま膜の物性値であると見なした. 測定は全て室温で行った.

III. 実験結果

1. 導電率, ゼーベック係数のキャリア濃度依存性

Fig. 3(a) に導電率のキャリア濃度依存性を, Fig. 3(b) にゼーベック係数のキャリア濃度依存性を示した. 導電率は同

Fig. 3 (a) Conductivity σ and (b) Seebeck coefficient S measured in this study. Though σ are lower than those of reference data, S show good agreement with other studies. Dotted line in plot (b) is calculated value based on Ref. (28).

じキャリア濃度のバルク Si⁽²²⁾ およびバルク Si_{0.7}Ge_{0.3}⁽²³⁾ と比較して約半分の値となった。今回作製した試料の移動度が $1.8 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ のサンプルで $30 \sim 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と文献値の $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ⁽²³⁾ に比べて低いことが原因であり、膜内の残留酸素が影響しているものと考えられる。Fig. 3(b) に示したように、ゼーベック係数は Si_{0.8}Ge_{0.2} 薄膜試料が最も小さく、また Si 薄膜試料が最も大きな値を示し、量子井戸構造試料はこれらの中間の値をとった。Si_{0.8}Ge_{0.2} 薄膜試料、Si 薄膜試料ともに文献値⁽²³⁾⁽²⁴⁾ とほぼ同じ値を取ったことから、MBE で作製した通常の薄膜試料が、バルク材料と同じゼーベック係数をもつことがわかる。量子井戸試料は量子井戸幅の減少に伴い Si に近づく傾向を見せた。このことは膜全体の平均組成が Si リッチになっていることに対応しているように見える。

2. 多重量子井戸膜の導電率とゼーベック係数

Fig. 4 にバリア層幅を 20 nm で一定とした試料の室温における導電率 σ 、ゼーベック係数 S 、および両値から算出した出力因子 σS^2 の量子井戸幅依存性を示した。キャリア濃

Fig. 4 Well width dependence of conductivities, Seebeck coefficients, and power factors. Barrier width is fixed to be 20 nm. Open circle: $1.9 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ samples, filled circle: $1.2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ samples.

度が 10^{24} m^{-3} の試料、 10^{25} m^{-3} の試料に共通して、導電率は井戸幅の変化に対して敏感でないが、ゼーベック係数は井戸幅の減少に伴い明らかに増加する傾向を示した。

Fig. 4 に見られる出力因子の量子井戸幅依存性は単純に Si と Si_{0.8}Ge_{0.2} という 2 種類の異なる材料の線形平均であるだけかも知れない。このため横軸に量子井戸周期をとり、Si バリア層 b と Si_{0.8}Ge_{0.2} 量子井戸層 a の比率 b/a が同じ、つまり平均組成が同じ試料毎に σ , S , σS^2 をプロットをしたグラフを Fig. 5 に示した。量子井戸周期 $d = a + b$ の減少に伴い、出力因子が増加する傾向にあり、 $b/a = 8$, $b/a = 16$ の試料では Si 薄膜よりも高い出力因子が得られていることがわかる。また b/a が大きいほど出力因子が大きい傾向を示した。このことは、量子井戸構造膜の出力因子が単なる Si バリア層と Si_{0.8}Ge_{0.2} 量子井戸層の平均ではなく、量子井戸周期により影響を受けるという状況証拠と見ることができる。

Fig. 5 Changes of conductivities, Seebeck coefficients, and power factors depending on quantum well period d .

IV. 考 察

ここでは Fig. 5 に示した出力因子の量子井戸周期依存性について、これまでに提案されている量子井戸モデルで説明が可能であるか検証を行う。量子井戸モデルでは Kronig-Penny 型の周期的な量子井戸⁽²⁵⁾で表現できると仮定をおく。この場合、 i 番目のサブバンドの状態密度を以下のように記述できる。

$$\rho_i(\varepsilon) = \frac{\sqrt{m_x m_y}}{\pi \hbar^2} \frac{1}{d} \begin{cases} \frac{d}{\pi} k_{zi}, & \varepsilon_{i0} < \varepsilon < \varepsilon_{i0} + 2\Delta_i \\ 1, & \varepsilon > \varepsilon_{i0} + 2\Delta_i \end{cases} \quad (4)$$

$$k_{zi} = \frac{1}{d} \cos^{-1} \left(1 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_{i0}}{\Delta_i} \right)$$

ここで ε_{i0} , $2\Delta_i$ は i 番目のサブバンドの下端とバンドの幅を示しており、 z 方向の Schrödinger の式を解くことにより求められる。Si, Ge は価電子帯に重いバンド、軽いバンド、

Fig. 6 (a) Potential profile of multiple quantum well structure of sample #7 and (b) calculated subband positions depending on well period $d = a + b$. In plot (b) the barrier/well width ratio b/a is fixed to be 4 which corresponds to experimental data shown in Fig. 5.

スピン分裂バンドの有効質量の異なる3種類のバンドが縮退しており、それぞれについて量子化によりサブバンドのできる位置が異なる。文献によると $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ では各有効質量は $m_{hh}^* = 0.467m_0$, $m_{lh}^* = 0.124m_0$, $m_{soh}^* = 0.191m_0$ であり⁽²⁶⁾, 平均化した状態密度有効質量は $m^* = 0.534m_0$ であるが、高ドーピングレベルの Si や Ge については有効質量はさらに大きいことが報告されている⁽²⁴⁾⁽²⁷⁾。Vining は $m_{hh}^* = 1.4m_0$ と $m_{lh}^* = 1.0m_0$ という2つの価電子帯を想定することで実験結果をよく説明しているため⁽²⁸⁾, 有効質量としてはこの2つの値を使用した。本実験で得られた $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 薄膜の S および σ についても、これらの有効質量と測定したキャリア濃度、移動度を用いることでよく一致した。2次元キャリアの輸送特性の計算方法は Kronig-Penny モデルから出発する、Boroide らの方法⁽⁶⁾に従い、キャリアの移動度については実験値を使用した。

Fig. 6 に試料#7のサブバンド構造を示した。高さ0.17 eVの井戸の内部に、軽いホール、重いホールの2つのバンド ($E_{lh} = 0.072$ eV, $E_{hh} = 0.061$ eV) が形成されており、トンネル効果に伴うサブバンドのブロードニングは生じていないことがわかる。また量子井戸を越えるエネルギーをもつキャリアは3次元伝導に移行することがわかる。Fig. 5 に示した試料のキャリア濃度は $1.9 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ であり、キャリアの化学ポテンシャルの計算値は量子井戸の底を基準として0.06 eV 付近に来るため、第一サブバンドのキャリアによる輸送特性が測れているはずである。Fig. 7 に試料#7の状態密度のエネルギー依存性を示した。今回作製した試料の中では最も量子井戸周期が小さく状態密度も大きい試料であるが、重いホール、軽いホールともに、第一サブバンド下端の状態密度はバルクの3次元状態密度に比較してそれほど大きくはない。むしろ、バンドオフセット0.17 eVを越えて3次元状態密度に移行する部分の立ち上がりの方が大きいことがわ

Fig. 7 Energy dependence of density of states for sample #7. Dotted lines are density states for bulk samples with effective mass $m^*=1.4m_0$ or $m^*=1.0m_0$. Energy is measured from valence band edge.

Fig. 8 Calculated power factor for samples with different quantum well period. Power factor increases slightly corresponding to the increase of density of states shown in Fig. 7. Open circle indicates power factor at a chemical potential which corresponds to carrier concentration of $1.9 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$.

かる。

Fig. 8 に Fig. 5 のバリア幅と井戸幅の比 $b/a=4$ に対応する 3 試料の、化学ポテンシャルと出力因子の関係を示した。図中の丸は、各試料がキャリア濃度 $1.9 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ をもつときの化学ポテンシャルの位置を示しており、実験の結果に対応させている。例えば試料 #8 が $1.9 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ のキャリア濃度をもつときのキャリアの化学ポテンシャルは 0.033 eV であり、このとき出力因子は $0.55 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ と予想される。Fig. 8 の計算結果は量子井戸周期 d の減少に伴い第一サブバンドの状態密度が増加し、出力因子が一様に増加する傾向にあることを示しているが、実験結果では、Fig. 5 に見る

ように量子井戸周期の一番小さい $d=6.25 \text{ nm}$ の試料で出力因子が頭打ちになっており、定性的に異なる結果が得られている。この原因については、キャリアの閉じ込めが何らかの理由で不十分であり、量子井戸幅が狭くなりすぎた際に量子準位のブロードニングが生じて出力因子が低下するといった機構が考えられる。また出力因子の絶対値については、計算で予想される値 ($d=6.25, 12.5, 25 \text{ nm}$ の各試料に対して、 $0.75, 0.55, 0.51 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$) よりも実験結論 (同じく、 $1.9, 2.0, 1.5 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$) は大きな値を示し、 $2.5 \sim 3.6$ 倍の差が存在する。実験結果を説明するためには、より大きな状態密度が存在している必要があるという観点から、次の 3 点の可能性が考えられる。

(1) より大きな有効質量：計算で想定した $m_{hh}^*=1.4m_0$, $m_{lh}^*=1.0m_0$ よりもさらに大きな有効質量をもっているため、大きな状態密度が得られており、出力因子が大きい。

(2) より小さな有効質量：計算で想定した $m_{hh}^*=1.4m_0$, $m_{lh}^*=1.0m_0$ よりも有効質量が小さく、量子井戸周期の減少とともに速やかにサブバンドが上昇し、キャリアがほとんど閉じ込められず、量子井戸直上の 3 次元のバンドによる輸送が現象を支配している。

(3) 量子井戸層以外に起因する状態密度の輸送特性への寄与：文献によれば Si-Ge 系量子井戸構造では Ge 組成および格子歪みの影響により面内方向の有効質量が小さくなるという報告があり⁽²⁹⁾、逆に有効質量がさらに大きくなるという報告はないことから、(2) の仮説は実験結果と整合すると考えられる。(3) については高濃度ドーピングによるポテンシャルの変形が影響を与えていると考えられる。計算に際しては矩形の多重量子井戸を想定して Kronig-Penny モデルを用いたが、厳密には Schrödinger の式と Poisson の式を連立させて、ポテンシャルの形状とキャリアの空間的な分布を知る必要がある⁽³⁰⁾。ヘテロ界面近傍のバンドの曲がりにより実質的な井戸層とバリア層のポテンシャル差が減少し、バリア層の 3 次元的な状態密度が輸送に大きく寄与しているということが現実的には考えられる。また、高濃度ドーピングに伴う不純物バンドの形成も考えられる。いずれも、これまでに提唱されている低次元熱電変換の理論では無視している点であるが、今回の実験結果は理論では解釈できない大きな状態密度の存在を意味していると考えられ、量子井戸周期の減少による 2 次元状態密度の増加に伴い、次第に量子井戸層による輸送が加算されたと考えれば、今回の実験を定性的に理解することができる。

いずれにしても測定結果および、Fig. 7, 8 の計算結果を総合すると、今回の測定した試料はバルク Si の中に $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ の追加的な状態密度がわずかに存在していると解釈するのが正しい描像であると思われる。状態密度の効果を利用して性能向上を図るには、さらにバンドオフセットの大きく幅の狭い量子井戸による検証が必要であると考えられる。

V. 結 論

$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ を量子井戸層とする $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}$ 多重量子井戸薄膜の量子井戸面内方向の導電率, ゼーベック係数を測定し, 以下の知見を得た.

- (1) バリア層幅を固定した試料において, 量子井戸幅の減少に伴い, ゼーベック係数, 出力因子の増加が見られた.
- (2) 量子井戸幅とバリア層幅の比率を一定とした試料, 即ちマクロな意味で平均組成が同一である試料において, 量子井戸周期の減少に伴う, ゼーベック係数, 出力因子の増加が観測された.
- (3) 上記出力因子のサイズ効果について, Kronig-Penny モデルで説明を試みた. 量子井戸周期の減少に伴う出力因子の増加について, 定性的にも定量的にも明確な一致は見られなかった. 2次元状態密度から予想される出力因子は測定結果に比べ小さく, 井戸型ポテンシャルの変形など, 他の効果を考慮したモデルの構築が必要であることが明らかとなった.

文 献

- (1) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin: *Solid State Physics*, W. B. Saunders Company, (1976), Chapter 13, pp. 250-257.
- (2) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 12727-12731.
- (3) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 16631-16634.
- (4) J. O. Sofo and G. D. Mahan: *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 2690-2692.
- (5) P. J. Lin-Chung and T. L. Reinecke: *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 13244-13248.
- (6) D. A. Broido and T. L. Reinecke: *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 13797-13800.
- (7) D. A. Broido and T. L. Reinecke: *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 100-102.
- (8) D. A. Broido and T. L. Reinecke: *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 1170-1171.
- (9) L. W. Whitlow and T. Hirano: *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 5460-5466.
- (10) D. A. Broido and T. L. Reinecke: *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997), 2834-2836.
- (11) 吉野淳二: 熱電変換シンポジウム論文集, 熱電変換研究会, (1997), 52-53.
- (12) T. C. Harman, D. L. Spears and M. J. Manfra: *J. Electron. Mater.*, **25**(1996), 1121-1127.
- (13) L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev.*, **B53**(1996), R10493-10496.
- (14) T. C. Harman, D. L. Spears, D. R. Calawa, S. H. Groves and M. P. Walsh: *Proceedings for the 16th International Conference on Thermoelectrics*, IEEE, (1997), 416-423.
- (15) N. B. Elsner, S. Ghamaty, J. H. Norman, J. C. Farmer, R. J. Foreman, L. J. Summers, M. L. Olsen, P. E. Thompson and K. Wang: *AIP Conf. Proc.*, **316**(1995), 328-333.
- (16) S. Ghamaty, N. B. Elsner, K. Wang and Qi Xiang: *Proceedings for the 15th International Conference on Thermoelectrics*, IEEE, (1996), 469-473.
- (17) R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik and N. El-Marsy: *J. Crystal. Growth*, **170**(1997), 817-821.
- (18) A. Yamamoto, H. Kato, S. Kuwashiro, M. Takimoto, T. Ohta, K. Miki, K. Sakamoto, T. Matsui and K. Kamisako: *Proceedings for the 16th International Conference on Thermoelectrics*, IEEE, (1997), 434-437.
- (19) H. Kato, A. Yamamoto, M. Takimoto, T. Ohta, K. Sakamoto, K. Miki, L. Whitlow, K. Kamisako and T. Matsui: *Proceedings for the 17th International Conference on Thermoelectrics*, IEEE, (1998), 253-256.
- (20) *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D. M. Rowe, CRC press, (1995), 329-337.
- (21) *Properties of Stressed and Relaxed Silicon Germanium*, ed. by E. Kasper, The Inspec publication, London, UK, (1995), pp. 110-115.
- (22) W. R. Thurber, R. L. Mattis, Y. M. Liu and J. J. Filliben: *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1980), 1807-1812.
- (23) J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman and D. S. Beers: *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 2899-2907.
- (24) T. H. Geballe and G. W. Hull: *Phys. Rev.*, **98**(1955), 940-947.
- (25) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, (1986), chapter 7, pp. 164-166.
- (26) K. Takeda, A. Taguchi and M. Sakata: *J. Phys. C*, **16**(1983), 2237-2249.
- (27) N. A. Al-Saleh and K. S. Dubey: *Phys. Status Solidi B*, **99**(1980), K9-12.
- (28) C. B. Vining: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **234**(1991), 95-104.
- (29) G. Schubert, G. Abstreiter, E. Gornik, F. Schaffler and J. F. Luy: *Phys. Rev. B*, **43**(1991), 2280-2284.
- (30) A. M. Cruz Serra and H. Abreu Santos: *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 2734-2738.