Optical characterization of n-BiSb, p-(BiSb)₂Te₃ and n-Bi₂(SeTe)₃ for Peltier cooling

Peltier 冷却用材料 n-BiSb, p-(BiSb)₂Te₃ および n-Bi₂(SeTe)₃の光学評価

Moriaki WAKAKI and Shin-itiro TODA

Department of Electro-Photo-Optics Engineering, Tokai University

1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12 JAPAN

TEL:81-463-58-1211ex4429 FAX:81-463-59-2594

e-mail:wakaki@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Received 6, November 1995 Accepted 22, January 1996)

Far-infrared(F-IR) reflection spectra were measured for n-type Bi_{0.88}Sb_{0.12}, p-type (Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃, n-type Bi₂(Se_{0.2}Te_{0.8})₃ and n-type Bi₂(Se_{0.05}Te_{0.95})₃, and dispersion parameters, plasma frequency and damping factor were determined. For electrical conductivity, carrier density and mobility calculated from those dispersion parameters, good agreement was obtained with those from electrical measurements.

Key Words:far-infrared characterization, thermoelectric material, Peltier cooling

1. INTRODUCTION

現代生活を支える各種エネルギーに対する需要は益々高まっており、高効率のエネルギー変換材料が求められている。環境に優しい変換素子として、熱電変換材料が考えられる。

高温においては熱起電力を利用した発電素子が開発されてきた。また低温用として、電子冷却を目的としたPeltier素子が開発されてきた。¹⁻⁶これらの素子を評価する指数として、性能指数Zが用いられ、 $Z = S^2 \sigma / \kappa$ で与えられる。ここで、SはSeebeck係数、 σ は電気伝導度、 κ は熱伝導度である。温度Tとの積ZTが熱電性能の尺度として用いられ、ZT>1が高性能の目安となる。

これらを高めるには互いに相関のある各量の最適化を計る必要がある。それには、システムのアプローチと材料的アプローチがある。また材料的アプローチは材料固有の値の向上と、微粒子化、

シンター化等成形上の工夫が考えられる。⁵⁻⁶最近の、素子技術を応用した、微視的な複合化として量子井戸、超格子、傾斜機能化等が研究されている。

上記の性能指数を得るには、電気測定(S, σ)と熱測定(κ)を必要とする。これら熱電変換に用いられるナローギャップ縮退系の材料の電気測定には、多くの問題点がある。低温におけるPeltier材料のBiSb系では、Seebeck係数Sが磁場の影響を大きく受けるMagnetopeltier効果のためキャリア数を決定するためのHall測定が困難である。また、室温近傍で実用化が進んでいるBi₂(SeTe)₃系では、キャリア数が大きい($10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)ことによる小さなHall起電力と、電流を流すことにより生じるPeltier効果で温度差が生じ、それが大きな熱起電力を発生する。測定中の温度ゆらぎによる起電力も大きく、それらが雑音となり、小さなHall起電力に大きな影響

を与える。これらを防ぐには、時間をかけて十分な熱平衡を得る必要がある。

このようにHall測定はこれらの系では難しく、導電率 σ に寄与するキャリア数、移動度を分離して得ることが困難である。新材料の探索においては、これら基本パラメータをもとにして研究することが不可欠である。そこで、我々は、磁場を印加する必要もなく、非破壊、非接触な方法である光学評価による一連の熱電材料評価の可能性を検討した。これにより電気測定と相補的な物性パラメータを得ることも目的とした。

今回、低温系熱電材料 (Peltier冷却用) に対し、主に遠赤外領域での反射スペクトル測定を行い、それらのスペクトルに対して分散解析を行ってキャリア数、移動度を求め、電気測定の結果と比較した。それらを通じて、光学評価の特徴および問題点を検討した。

II PRINCIPLE OF FAR-INFRARED OPTICAL CHARACTERIZATION

$\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$, $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$, $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ は組成により半金属ともなりうる比較的狭いバンドギャップを持つ半導体である。多量に不純物をドーピングした場合nまたはpに縮退した状態となりうる。これらの系での光応答を与える誘電関数には、次に示す3つの遷移が関与する。⁷

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty + \varepsilon_{\text{ph}} + \varepsilon_{\text{inter}} + \varepsilon_{\text{intra}}. \quad (1)$$

ここで、 ε_1 , ε_2 は各々誘電率の実部、虚部を示し、 ε_∞ は光学周波数での誘電率である。 ε_{ph} , $\varepsilon_{\text{inter}}$, $\varepsilon_{\text{intra}}$ は各々格子振動、バンド間遷移、バンド内遷移からの誘電率への寄与である。格子振動 (フォノン) による寄与 ε_{ph} は、次式で与えられる。

$$\varepsilon_{\text{ph}} = \sum_i \frac{S_i \omega_{\text{TO},i}}{\omega^2 - \omega_{\text{TO},i}^2 - \omega^2 - i\Gamma_i \omega}. \quad (2)$$

ここで、 $\omega_{\text{TO},i}$ は*i*番目の振動子のTOフォノン角振動数で Γ_i , S_i は、それぞれ減衰定数、振動子強度である。

ナローギャップ半導体で赤外領域の比較的低波数側に見られるバンド間遷移の誘電関数 $\varepsilon_{\text{inter}}$ の実部 $\text{Re}[\varepsilon_{\text{inter}}]$, 虚部 $\text{Im}[\varepsilon_{\text{inter}}]$ を次に示す。⁸

$$\begin{aligned} \text{Re}[\varepsilon_{\text{inter}}] &= A \frac{1}{(\kappa\omega)^{1/2}} \times \\ &\left\{ \left[1 + \exp\left(\frac{-E_F}{\beta}\right) \right]^{-1} \left[1 + \exp\left(\frac{E_F + \kappa\omega}{\beta}\right) \right] \right\}^{-1} \\ &- \left\{ 1 + \exp\left(\frac{E_F}{\beta}\right) \right\}^{-1} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{-E_F - \kappa\omega}{\beta}\right) \right\}^{-1} \\ &+ \sum \frac{4\beta(E_F^2 + P_v^2)^{1/4} \sin(\theta_v - \Phi_v)}{\{(E_F^2 + \kappa^2\omega^2 - P_v^2)^2 + 4E_F^2 P_v^2\}^{1/2}}. \quad (3) \end{aligned}$$

ここで、 $\beta = kT$, $P_v = \pi\beta(2\nu + 1)$,

$$\tan\theta_v = \frac{2E_F P_v}{E_F^2 + \kappa^2\omega^2 - P_v^2}, \quad \tan\Phi_v = \frac{P_v}{E_F}.$$

$$\begin{aligned} \text{Im}[\varepsilon_{\text{inter}}] &= A(\kappa\omega)^{-1/2} \times \\ &\left\{ \left[1 + \exp\left(\frac{-E_F}{\beta}\right) \right]^{-1} \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - \kappa\omega}{\beta}\right) \right] \right\}^{-1} \\ &- \left\{ 1 + \exp\left(\frac{E_F}{\beta}\right) \right\}^{-1} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{-E_F - \kappa\omega}{\beta}\right) \right\}^{-1}. \quad (4) \end{aligned}$$

ここで、 E_F はFermi準位である。

バンド内遷移の誘電関数 $\varepsilon_{\text{intra}}$ は、自由キャリアによる分散に対応し、次の式で示される。

$$\varepsilon_{\text{intra}} = -\frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{\omega^2 - i\Gamma_p \omega}. \quad (5)$$

$$\text{ここで、} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_\infty m^*}, \quad \Gamma_p = \frac{e\tau}{m^*} = \frac{e}{\mu m^*}. \quad (6)$$

この誘電関数はプラズマ周波数 ω_p と減衰定数 Γ_p で特徴付けられる。 ω_p よりキャリア数*n*, 減衰定数より移動度 μ についての情報が得られる。ただし、両者とも有効質量 m^* が関係し、この取扱いが問題となる。また、一般に2バンドモデルでは、 Γ_p が周波数に依存し

$$\Gamma_p' = \Gamma_p + b\omega^2 \quad (7)$$

の依存性が提案されている。⁹

以上の誘電関数のもとで光学測定を行った場合に観測される反射スペクトルは、これら誘電率の実部 ε_1 , 虚部 ε_2 を用いて以下のごとく与えられる。¹⁰

$$\begin{aligned} R &= \frac{(\eta - \eta_0)^2 + \kappa^2}{(\eta + \eta_0)^2 + \kappa^2} \\ &= \frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \sqrt{2} \eta_0 \{ \varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \}^{1/2} + \eta_0^2}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \sqrt{2} \eta_0 \{ \varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \}^{1/2} + \eta_0^2}. \quad (8) \end{aligned}$$

ここで、 η , κ は複素屈折率 $N = \eta - i\kappa$ の実部、虚部で各々屈折率、消衰係数であり、誘電率とは $N^2 = \varepsilon$ の関係で結ばれている。また、 η_0 は試料と接する媒質の屈折率で通常 $\eta_0 = 1$ である。このように反射率は屈折率を用いても誘電率を用いても表現可能である。

遠赤外評価には、遠赤外用真空フーリエ変換型分光計を用いた。光学システムの概略図をFig.1に示す。光源に高圧水銀灯を用い検知器にTGS焦電検知器を用いた。測定波数範囲は50~4000 cm^{-1} , 分解能は1 cm^{-1} である。試料は必要に応じて10Kまで冷却した。必要に応じて偏光子を試料の前または後に設置することで、各結晶軸に対する誘電率を得ることができ、異方性についての知見を得ることが可能である。

III MATERIAL CHARACTERIZATION

代表的ないくつかの熱電材料 (主に電子冷却材料) についての遠赤外領域における光学評価の結果を示す。

FIG.1. Schematic diagram of measurement system with Fourier transform (FT-IR) spectrometer.

A. Rapid quenched and sintered

polycrystalline $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ ¹¹

$\text{Bi}-\text{Sb}$ 系は低温において高い性能指数 Z を有するPeltier冷却用材料である。^{7,12,13} ロール法で急冷 (>1000 deg/sec) したリボン状試料をシンターし、光学研磨した面について遠赤外反射スペクトルを測定した結果をFig.2に示す。反射スペクトルを種々の温度 (296~18 K) で測定した。得られたスペクトル (破線) に対し (5) および (8) 式を用いて理論フィッティングを行った結果を実線で示す。ここで、バンドギャップが小さく格子振動が赤外不活性なことを考慮にいれ、自由キャリア分散のみを含む誘電関数 ϵ_{intra} を用いた。分散解析で得たパラメータ (ω_p , Γ_p) をTable 1 に示す。この系ではHall測定が困難なことからキャリア数と移動度が分離して得られていなかったが、光学測定では表のように得られた。電気的測定との比較は各温度における導電率を用いて行った。 $\sigma_{\text{opt}}/\sigma_{\text{ele}}$ は0.21~0.62の値を示した。 σ_{opt} の温度変化は σ_{ele} と同様の傾向を示した。

FIG.2. Far-infrared reflection spectra of $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ alloy at various temperatures, where dashed and solid curves correspond to experimental and calculated ones respectively.

B. Sintered Polycrystalline n-type

$\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_3$ ¹⁴

室温近傍での電子冷却の実用材料である HgBr_2 をドープしたn型 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_3$ を焼結した多結晶試料について遠赤外評価を行った結果をFig.3に示す。 HgBr_2 を0.00~0.10 wt%の範囲でドープした試料の分散定数をTable 2 に示す。 $\sigma_{\text{opt}}/\sigma_{\text{ele}}$ は各ドープ量に対して0.77~3.44の値を示した。光学測定により求めたキャリア数 n_{opt} の HgBr_2 ドープ濃度依存性はFig.4の比例関係を示した。ドープ試料の比例関係からのずれは、結晶中に取り込まれた HgBr_2 の量が表記の通りになっていないためと思われる。

TABLE 1. Dispersion parameters obtained from the dispersion analysis of far-infrared reflection spectra for sintered n-type $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ at various temperatures.

sample	T(K)	ω_p (cm^{-1})	Γ_p (cm^{-1})	$n_{\text{opt}} (\times 10^{18})$ (cm^{-3})	$\mu_{\text{opt}} (\times 10^3)$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	σ_{opt} ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	σ_{ele} ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\frac{\sigma_{\text{opt}}}{\sigma_{\text{ele}}}$
BSb296	296	300	90	6.32	1.15	3.49×10^3	5.6×10^3	0.62
BSb202	202	210	80	3.10	1.30	1.93×10^3	5.58×10^3	0.35
BSb100	100	110	70	0.85	1.48	0.60×10^3	2.80×10^3	0.21
BSb18	18	110	80	0.85	1.30	0.53×10^3	—	—

$$m^* = 0.00482$$

FIG.3. Far-infrared reflection spectra of non-doped and HgBr₂ doped Bi₂(Se_{0.2}Te_{0.8})₃ alloys at room temperature, where dashed and solid curves correspond to experimental and calculated ones respectively.

FIG.4. Optical carrier densities n_{opt} vs. HgBr₂ doping rate (wt%) of Bi₂(Se_{0.2}Te_{0.8})₃.

C. N-type Bi₂(Se_{0.05}Te_{0.95})₃ single crystals¹⁵

HgBr₂を0~0.12wt%ドープしたBi₂(Se_{0.05}Te_{0.95})₃の単結晶をブリッジマン法で作製した。次に記すように、へき開により良質な測定面を得ることができた。遠赤外光学評価の

TABLE 2. Dispersion parameters obtained from the dispersion analysis of far-infrared reflection spectra for n-type (Bi₂Te₃)₈₀(Se₂Te₃)₂₀ doped with HgBr₂.

sample	HgBr ₂ (wt%)	ω_p (cm ⁻¹)	Γ_p (cm ⁻¹)	ϵ_∞	$n_{opt}(\times 10^{19})$ (cm ⁻³)	$\mu_{opt}(\times 10^2)$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ_{opt} (Ω^{-1} cm ⁻¹)	σ_{ele} (Ω^{-1} cm ⁻¹)	$\frac{\sigma_{opt}}{\sigma_{ele}}$
BSeT00	0.00	145	90	58	1.64	8.65	2.27×10^2	0.66×10^2	3.44
BSeT06	0.06	390	200	45	9.16	3.89	5.71×10^2	5.85×10^2	0.98
BSeT08	0.08	405	205	42	9.22	3.80	5.61×10^2	7.25×10^2	0.77
BSeT10	0.10	495	210	45	14.80	3.71	8.80×10^2	8.30×10^2	1.06

$$m^* = 0.12$$

結果をFig.5に示す。得られた分散定数をTable 3に示す。 $\sigma_{opt}/\sigma_{ele}$ は各ドープ量に対して、0.42~1.73の範囲の値を示した。 n_{opt} のHgBr₂ドープ量依存性より0.015wt%と0.02wt%間で不連続が見られた。(Fig.6)この不連続はp型よりn型への転移を意味していると考えられる。 $m^* = 0.2$ を仮定するとHgBr₂ 0.02 wt%以上で電気的測定より得られたキャリア数と良い一致が得られた。

FIG.5. Far-infrared reflection spectra of non-doped and HgBr₂ doped Bi₂(Se_{0.05}Te_{0.95})₃ single crystal at room temperature, where dashed and solid curves correspond to experimental and calculated ones respectively.

TABLE 3. Dispersion parameters obtained from the dispersion analysis of far-infrared reflection spectra for single crystal of n-type and p-type $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.05}\text{Te}_{0.95})_3$ doped with HgBr_2 .

sample	HgBr_2 (wt%)	ω_p (cm^{-1})	Γ_p (cm^{-1})	ϵ_∞	$n_{\text{opt}}(\times 10^{19})$ (cm^{-3})	$\mu_{\text{opt}}(\times 10^3)$ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	σ_{opt} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_{ele} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\frac{\sigma_{\text{opt}}}{\sigma_{\text{ele}}}$
BSeT00(p)	0.00	285	245	33	0.24	4.76	0.18×10^3	0.34×10^3	0.53
BSeT015(p)	0.015	315	224	49	0.43	5.21	0.36×10^3		
BSeT02(n)	0.02	130	93	47	0.18	5.02	0.14×10^3	0.08×10^3	1.75
BSeT06(n)	0.06	336	195	36	1.08	2.39	0.41×10^3	0.88×10^3	0.47
BSeT12(n)	0.12	521	194	40	2.42	2.41	0.93×10^3	2.22×10^3	0.42

$m_n^* = 0.2 \quad m_p^* = 0.08$

D. Sintered polycrystalline p-type $(\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})_2\text{Te}_3$ ¹⁶
室温近傍での電子冷却の実用材であるTeドー
プp型 $(\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})_2\text{Te}_3$ 焼結材料につ
いての遠赤外光学評価結果をFig.7, Fig.8および
Fig.9に示す。p型試料でのキャリアには2つの価
電子帯が関係する可能性があり、1バンドモデル
でのフィッティング結果に加え、2バンドモデル
での角振動数に依存した減衰定数 $\Gamma_p' = \Gamma_{p2} + b$
 ω^2 を用いたフィッティング結果を測定結果と共に
それぞれFig.7およびFig.8に示す。各々の分散解
析の結果をTable 4 およびTable 5に示す。その結
果2バンドモデルはフィッティングにおいて、大
きな改善が見られ σ_{opt} と σ_{ele} の比 $\sigma_{\text{opt}}/\sigma_{\text{ele}}$
でも大幅な改善が見られた。この比は各Teドー
プ量に対して1バンドモデルでは0.45~0.73, 2
バンドモデルでは0.82~1.34の範囲の値を示し、
2つの価電子帯の正孔が関与する事を示唆してい
る。

FIG.6. Optical carrier densities n_{opt} vs. HgBr_2 doping rate(wt%) of $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.05}\text{Te}_{0.95})_3$.

測定面の準備方法の違いが、反射スペクトルお
よび分散定数に与える影響を検討する目的で、3
つの異なる表面処理を行った試料についての遠赤
外反射スペクトルをFig.9に示す。これらの分散解
析の結果をTable 6に示す。 σ_{ele} と σ_{opt} の比較で
は荒ざり研磨の結果が悪く、表面での光散乱の影
響が強くてでている。鏡面研磨面もキャリア数が異
常に高く、移動度が小さくなっており清浄な表面
層とは考えられない。ここで準備した3通りの測
定面において、へき開面が最もバルクに近い結果
を与えていると思われる。

FIG.7. Far-infrared reflection spectra of sintered p-type $(\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})_2\text{Te}_3$ fitted by dielectric function with constant damping factors, where dashed and solid curves correspond to experimental and calculated ones respectively.

FIG.8. Far-infrared reflection spectra of sintered p-type $(\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})_2\text{Te}_3$ fitted by dielectric function with wavenumber dependant damping factors, where dashed and solid curves correspond to experimental and calculated ones respectively.

FIG.9. Far-infrared reflection spectra of the p-type $(\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})_2\text{Te}_3$ one direction solidified polycrystal for various surface treatments at room temperature, where dashed and solid curves correspond to experimental and calculated ones respectively.

TABLE 4. Dispersion parameters obtained from the dispersion analysis of far-infrared reflection spectra with constant damping factors Γ_1 for Te doped p-type $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}$.

sample	Te (wt%)	ω_p (cm^{-1})	Γ_{p1} (cm^{-1})	ϵ_∞	$P_{opt}(\times 10^{18})$ (cm^{-3})	$\mu_{opt}(\times 10^2)$ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	σ_{opt} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_{ele} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\frac{\sigma_{opt}}{\sigma_{ele}}$
BSbT00	3.000	500	280	32	4.82	6.67	5.15×10^2	11.50×10^2	0.45
BSbT07	3.007	500	340	56	7.80	5.49	6.86×10^2	9.45×10^2	0.71
BSbT14	3.014	450	280	36	4.06	6.67	4.34×10^2	5.95×10^2	0.73

$m^* = 0.05$

TABLE 5. Dispersion parameters obtained from the dispersion analysis of far-infrared reflection spectra with wavenumber dependant damping factors Γ_2 for Te doped p-type $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}$

sample	Te (wt%)	ω_p (cm^{-1})	Γ_{p2} (cm^{-1})	ϵ_∞	$P_{opt}(\times 10^{19})$ (cm^{-3})	$\mu_{opt}(\times 10^3)$ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	σ_{opt} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_{ele} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\frac{\sigma_{opt}}{\sigma_{ele}}$
BSbT00	3.000	900	310	31	1.40	6.02	13.50×10^3	11.50×10^3	1.17
BSbT07	3.007	583	230	51	0.97	8.12	12.62×10^3	9.45×10^3	1.34
BSbT14	3.014	835	830	35	1.36	2.25	4.90×10^3	5.95×10^3	0.82

$m^* = 0.05$

TABLE 6. Dispersion parameters obtained from the dispersion analysis of far-infrared reflection spectra of one direction solidified polycrystal p-type $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{75}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}$.

sample	ω_p (cm^{-1})	Γ_p (cm^{-1})	ϵ_∞	$P_{\text{opt}} (\times 10^{19})$ (cm^{-3})	$\mu_{\text{opt}} (\times 10^2)$ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	σ_{opt} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_{ele} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\frac{\sigma_{\text{opt}}}{\sigma_{\text{ele}}}$
cleavaged	240	630	42	0.93	7.78	11.58×10^2	10.86×10^2	1.07
grinded	390	580	32	0.60	4.78	4.59×10^2	↓	0.42
polished	730	877	62	2.67	2.56	10.95×10^2	↓	1.01

$m^* = 0.05[11]$

IV DISCUSSION AND CONCLUSION

光学評価の特徴は、非破壊（ただし、光学研磨面は必要）、非接触で磁場を印加する必要もなく、基本物性パラメータ（キャリア数、移動度、導電率、Fermi準位）が得られることである。ただし、これらの量はいくつかのステップを経て得ることになり、各ステップごとの検討事項がある。以下にそれらを要約する。

1) 測定用鏡面の準備

可能ならば、メカノケミカルエッチングのような歪層を生じない研磨が好ましい。研磨後に熱アニールを行うことも場合によっては必要になる。表面層が重要なのは、光学測定時の光の侵入深さが波長にもよるが約 $1 \mu\text{m}$ 前後であることによる。従って表面処理には、注意しなければならない。 Bi_2Te_3 単結晶の場合 c 面に関しては、へき開が生じ鏡面が得やすい。ただし、平面性を得るには、へき開を注意深く行う必要がある。

2) 反射スペクトル測定

分散解析において、反射スペクトルのフィッティングを行い分散パラメータを得ている。この際、反射率の絶対値が問題となる。それは 1) で述べたように表面の準備、および測定時の試料のセッティングに依存する。粗面のまま測定を行うと Rayleigh 散乱のスペクトル依存性が重複し、短波長側で反射率が低下してしまう。これら反射率の値は、主に ϵ_∞ に影響を与え、その誤差はキャリア数に反映する。以上のように、正しいパラメータを得るには正確な反射率を測定することが大変重要である。

3) スペクトルの分散解析

2) でも述べたように、なるべく正確に得られた反射スペクトルに対して II に示した誘電関数を適用してフィッティングを行う。この際、物質により誘電関数の選択が決まる。導電率、キャリア数、移動度等の電気的パラメータを得るには自由キャリア分散の誘電関数 ϵ_{intra} を用いる。自由キャリア分散を特徴付けるのは、プラズマ角振動数 ω_p と減衰定数 Γ_p であり、それらは反射スペクトルにおける低波数側にかけたディップとその後の急激な増加に対応している。格子振動による分

散 ϵ_{ph} は、 Bi-Sb , $\text{Bi}_2(\text{SeTe})_3$ 系では、フォノン振動数が ω_p より低波数側にあることと、 ϵ_{intra} による大きな反射率のため、スペクトルにほとんど寄与しない。バンド間遷移による分散 ϵ_{inter} は、バンドギャップのエネルギーが ω_p に比べ $\text{Bi}_2(\text{SeTe})_3$ ではかなり大きいことより考慮に入れていない。 Bi-Sb ではキャリア数によっては ω_p に近いため考慮に入れる必要がある。 ϵ_{inter} による分散からは、反射率スペクトルに対するフィッティングを通じて Fermi 準位 E_F の情報が得られる。電気的パラメータ決定に寄与する ϵ_{intra} においても、 Γ_p が 2 バンドモデルでは、角振動数に依存するモデルが提案されているごとく、種々の理論モデルがあり、それらの適切な選択が求められる。

4) キャリア数、移動度、導電率の決定

3) で述べた分散解析で決定した ω_p , Γ_p に対して、 ϵ_∞ , m^* を与えることでキャリア数、移動度が求まる。 ϵ_∞ は 2) で述べた点を注意した上で実験的に求まる。しかし、 m^* はなんらかの値を用いる必要がある。 m^* は主に Shubnikov-de Haas, Cyclotron, 本方法のプラズマ端解析による有効質量が報告されている。キャリア数、移動度は、これらの有効質量の選択に依存する。しかし、混晶についての値の報告は少なく、なんらかの仮定が必要である。研究物質のバンドモデルについての知見は必要である。電気測定で得られる導電率 σ_{ele} に対応する光学的導電率 σ_{opt} はキャリア数、移動度の積より求まり m^* は消去されることより（式(6)を参照）、これら有効質量の選択に依存せずに本方法と電気的測定で得られた値との相関を評価できる。

以上、光学的評価の特徴および問題点を要約した。これらをふまえて電気測定と相補的な有効な利用を今後さらに研究する必要がある。

ACKNOWLEDGMENTS

$\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$, HgBr_2 ドープ n 型 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_3$ および Te ドープ p 型 $(\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})_2\text{Te}_3$ の実用焼結材を提供してい

ただいた小松製作所 奥村, 山下, 木林, 山口の各氏には深く感謝いたします。良質の HgBr_2 ドーパ単結晶 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.05}\text{Te}_{0.95})_3$ を電気測定データと共に提供していただいた金属材料研究所 西田氏ならびに東京都立大学 海部氏には大変感謝いたします。計測の一部に多大な貢献をしてくださった長田電気工業 中田氏に感謝します。低温までの遠赤外光学測定に協力していただいた岡山理科大学 若村氏に感謝いたします。

REFERENCES

- ¹ M.Telkes, Int.J.Appl.Phys.,18,1116-1127 (1947).
- ² A.F.Ioffe, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, (1949).
- ³ A.F.Ioffe, Doklady Akademii nauk SSSR, 106,981(1956).
- ⁴ D.Puotinen, see F.D.Rosi, Thermoelectric power generation, Solid State Electronics, 11, 833-868(1968).
- ⁵ C.M.Bhandari and D.M.Rowe, Contemporary Phys., 21(3), 219-242(1980).
- ⁶ D.M.Rowe, Proc. 4th Int. Conf. on Thermoelectronic Energy Conversion, Texas, U.S.A., paper N(2), (1982).
- ⁷ R.Dornhaus and G.Nimtz: in Narrow-Gap Semiconductors (ed. by G.Hohler, Springer Tracts in Modern Physics, Vol.98, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1985) p.185
- ⁸ M.Grynberg, R.Le Toullec and M.Balkanski, Phys.Rev., B9, 517(1974).
- ⁹ V.Gopal, Infrared Phys., 23, 183-186(1983).
- ¹⁰ K.kudo: Hikaribussei no kiso (Ohm, 1997) p.95.
- ¹¹ M.Wakaki, T.Nakata, T.Okuyama, M.Yamashita and Y.Kibayashi, Proc. 10th Int. Conf. on Thermoelectronics, Cardiff, UK, 32-34.(1991)
- ¹² W.M.Yim, A.Amith, Solid State Electronics, 15, 1141-1165(1972).
- ¹³ W.M.Yim, J.P.Dismukes, P. Proc. Int. Conf. on Crystal Growth, 187-196(1966).
- ¹⁴ M.Wakaki, T.Nakata, S.Ishikawa, T.Okumura, T.Yamaguchi and M.Yamashita, Proc. 10th Int. Conf. on Thermoelectronics, Cardiff, UK, 163-166(1991).
- ¹⁵ M.Wakaki, S.Toda, H.T.Kaibe, I.A.Nishida, Extended Abst. (56th Autumn Meeting, 1995) Jap. Soc. Appl. Phys. 27aPA11/1.
- ¹⁶ M.Wakaki, O.Ohkubo, T.Okumura, M.Yamashita, Y.Kibayashi, T.Yamaguchi, Proc. 11th Int. Conf. on Thermoelectronics, Texas, U.S.A., 185-190 (1992).

熱電変換特集