Far-infrared optical characterization of n-type Bi₂(SeTe)₃ alloy for thermoelectric cooling

電子冷却用 n 型 Bi₂(SeTe)₃ 合金の遠赤外評価

Michiaki HOMMA and Moriaki WAKAKI

Department of Electro-Photo-Optics, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12 Japan
TEL:81-463-58-1211(EXT.4426), FAX:81-463-59-2594, E-mail:wakaki@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

Hiromasa T. KAIBE

Department of Electronics and Information Engineering, Tokyo Metropolitan University, 1-1, Minami-Ohsawa, Hachioji Tokyo, 192-03, JAPAN

TEL:81-426-77-1111(EXT.4463), FAX:81-426-77-2756, E-mail:kaibe@eei.metro-u.ac.jp

Isao A. NISHIDA

National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tukuba, Ibaragi, 305, JAPAN

TEL:81-298-53-1156, FAX:81-298-53-1091, E-mail:arbert@nrim.go.jp

(Accepted for publication 8 November 1996)

Far-infrared(F-IR) reflection spectra were measured for Bi₂(SeTe)₃ single crystal, and analyzed using dispersion analysis. Dispersion parameters such as damping factor, plasma frequency and ϵ_{∞} were derived by fitting calculated spectrum to experimental one. It was estimated that and HgBr₂ doping rate dependence of a mobility is mainly contributed by ionized impurity scattering.

Keywords: far-infrared characterization, thermoelectric material, ionized impurity scattering

1. INTRODUCTION

現代社会を支える各種エネルギーの需要は、より大きくよりクリーンな物を求めている。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。

熱電変換材料を評価する指数として $Z = S^2 \sigma / \kappa$ が用いられる。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。しかしながら熱電変換材料において、BiSb系では Magnet o-Pertier 効果によるキャリア数決定のため Hall 測定が困難なこと、また Bi₂(SeTe)₃系ではキャリア数が大きい($10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)ことにより Hall 起電力が小さくなることに加え、電流を流すことにより生じる Peltier 効果による温度揺らぎが Hall 測定を困難にしている。

このように Hall 測定はこのような系では難しく、伝導率 σ に寄与するキャリア数、移動度を分離して得ることは困難である。新材料の探索において、基礎パラメータは研究に必要とせず非破壊、非接触な方法である光学的手法によって熱電変換材料評価の可能性を検討した。

今回、Bi₂(SeTe)₃において HgBr₂ドーブ量と移動度、電気伝導度との関係について電気測定の結果との比較、検討を行った。

2. EXPERIMENTAL

Figure 1 に遠赤外評価に使用した Fourier transform (FT-IR) の光学系を示す。試料面に対する赤外光の入射角度は約 5 度、測定温度は室温、測定波長は $50 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ で測定を行った。測定試料は、HgBr₂ を $0 \sim 0.12 \text{ wt\%}$ ドーブした n-type Bi₂(SeTe)₃ の単結晶をブリッジマン法で

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

作成した物を用いた。遠赤外反射率測定は、反射率を考慮して、劈開面を使用した。実験値と理論値と Fitting は以下の理論式を用いて行った。

$$R = \frac{(\eta - \eta_0)^2 + \kappa^2}{(\eta + \eta_0)^2 + \kappa^2}$$

$$= \frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \sqrt{2} \eta_0 \left\{ \epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} \right\}^{1/2} + \eta_0^2}{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \sqrt{2} \eta_0 \left\{ \epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} \right\}^{1/2} + \eta_0^2}$$

3. RESULT

HgBr₂ を $0 \sim 0.12 \text{ wt\%}$ ドーブした n-type Bi₂(SeTe)₃ の遠赤外光学評価¹の一例を Fig.2 に示す。理論値との Fitting を行い、分散パラメータ ω_p (plasma frequency)、 Γ_p (damping factor)、 ϵ_{∞} (高周波領域での誘電率)を求め、それらから計算される n_{opt} (carrier density)、 μ_{opt} (mobility)、

TABLE 1. Dispersion parameters obtained from the dispersion analysis of far-infrared reflection spectra for single crystal of Bi₂(SeTe)₃ doped HgBr₂.

sample	HgBr ₂ (wt%)	ω_p (cm ⁻¹)	Γ_p (cm ⁻¹)	ε_∞	$n_{opt}(\times 10^{19})$ (cm ⁻³)	$\mu_{opt}(\times 10^3)$ (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	$\sigma_{opt}(\times 10^3)$ (Ω^{-1} cm ⁻¹)	$\sigma_{ele}(\times 10^3)$ (Ω^{-1} cm ⁻¹)
Bi(SeTe)00	0.00	285	245	33	0.24	4.76	0.18	0.34
Bi(SeTe)015	0.015	315	224	49	0.43	5.21	0.36	
Bi(SeTe)02	0.02	130	93	47	0.18	5.02	0.14	0.08
Bi(SeTe)06	0.06	336	195	36	1.08	2.39	0.41	0.88
Bi(SeTe)12	0.12	521	194	40	2.42	2.41	0.93	2.22

$m^*=0.08(00,015)$ $m^*=0.2(02,06,12)$

FIG.2. Far-infrared reflection spectra of HgBr₂ doped Bi₂(SeTe)₃ single crystal at room temperature, where dashed and solid curves correspond to experimental and calculated ones respectively.

FIG.3. Optical carrier densities n_{opt} vs. HgBr₂ doping rate(wt%) of Bi₂(SeTe)₃.

σ_{opt} (electric conductivity) を Table 1 に示す。Fig.3 は HgBr₂ ドープ量とキャリア密度との関係である。HgBr₂ ドープ量依存性を見ると、0.015wt % と 0.02wt % との間に不連続が見られるが、これは p 型から n 型への転移と考えられる。また、 $m^*=0.2$ で計算した結果、ドープ量 0.02wt % 以上で電気的測定でのキャリア濃度と非常によく一致を見た。

μ_{opt} の HgBr₂ ドープ量依存性(Fig.4)において、キャリア濃度では HgBr₂ ドープ量と比例関係²にあったが、そのような傾向は認められなかった。これは試料内に存在するイオン化不純物が、電子の進行を散乱という形で阻害しているためであると考えられる。Figure5 にイオン化不純物散乱による移動度の計算例を示

FIG.4. Optical mobility μ_{opt} vs. HgBr₂ doping rate(wt%) of Bi₂(SeTe)₃.

FIG.5. Calculated mobility vs. carrier density mainly considering the ionized impurity scattering.

す。有効質量 $m^*=0.2$ 、温度 $T=300K$ 、誘電率は光学的領域(高周波)で $\varepsilon=40$ 、電気的領域(直流)で $\varepsilon=90$ で行った。これらの結果から、電気的測定と光学的測定の違いは、測定周波数領域の違いによる誘電率の違いが大きく影響している物と考えられる。

REFERENCES

- 1) M. Wakaki, S. Toda, J. Adv. Sci., Vol.7 174-181 (1995)
- 2) M. Wakaki, S. Toda, H. T. Kaibe, I. A. Nishida, 96 Jap. Soc. App. Phys. s. & Related Soc., 27-p-ZG-1