

学 位 論 文 題 名

Electron Tunneling Spectroscopic Studies
of Electron-Phonon Interactions and Density
of States in Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$
Thermoelectric Semiconductors

(電子トンネル分光法による Bi_2Te_3 および $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 熱電半導体の
電子-フォノン相互作用ならびに電子状態密度の研究)

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

熱電変換は半導体を用いたエネルギー変換技術で、(1) 有害物質を発生しない、(2) 小型・軽量化が計れる、(3) 使い勝手のよい安全な電気エネルギーに直接変換できるなどの利点があり近年省エネルギー・環境問題の観点から注目されているが、その実用化のためには変換効率の向上が不可欠である。このため、半導体における熱電現象をより深く理解する必要が生じてきている。

熱電変換の変換効率は熱電性能指数 Z で評価され、この値が高い半導体ほど高い変換効率を有する。半導体の熱起電力(ゼーベック係数)を α 、電気伝導率を σ 、熱伝導率を $\kappa=\kappa_c+\kappa_p$ とすると、熱電性能指数は $Z=\alpha^2\sigma/\kappa$ で表される。ここで κ_c および κ_p はそれぞれキャリアおよび格子の熱伝導率への寄与である。これより高い熱電性能指数を有する半導体には高いゼーベック係数、高い電気伝導率および低い熱伝導率が要求される。格子熱伝導率 κ_p は格子振動および電子-フォノン相互作用と密接に関係する。また半導体のゼーベック係数 α 、電気伝導率 σ およびキャリア熱伝導率 κ_c はキャリア密度すなわち電子状態密度(エネルギーバンド構造)と密接に関係している。一方 Bi_2Te_3 化合物および $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 化合物($0.05<x<0.22$)は室温近傍および約 100K でそれぞれ高い熱電性能指数を有する典型的な熱電半導体である。したがって、 Bi_2Te_3 および $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 化合物の電子-フォノン相互作用および電子状態密度を詳細に検討することは熱電現象および高い熱電特性を発現するメカニズムを理解する上で非常に重要であると考えられる。

電子トンネル分光法は、電子状態密度および電子-フォノン相互作用を測定するための有効な手法である。金属-絶縁体-半導体(MIS)接合を作製し、そこに流れるトンネル電流の1次微分電流-電圧(dI/dV -V)特性および2次微分電流-電圧(d^2I/dV^2 -V)特性を測定することにより半導体中の電子状態密度および電子-フォノン相互作用を直接観測することが可能である。

本論文では、単結晶 p - Bi_2Te_3 -Al oxide-Al および多結晶 $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$ -Al oxide-Al トンネル

接合を作製し、 d^2I/dV^2 - V 特性の測定から p - Bi_2Te_3 および $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 化合物半導体の格子振動エネルギーならびに電子-フォノン相互作用に関する考察を行った。また薄膜 p - Bi_2Te_3 -Al oxide-Al トンネル接合を作製し、 dI/dV - V 特性の測定から p - Bi_2Te_3 半導体における格子欠陥不純物準位の観測を行いその熱電特性への影響を考察した。

本論文の構成について述べる。第1章の Introduction では、熱電変換に関する現象論と本論文全体の概要について述べている。第2章 Basic concepts では、熱電変換に対する電子-フォノン相互作用および電子状態密度の関係ならびに電子トンネル分光法について述べている。第3章 Experimental techniques では半導体試料およびトンネル接合の作製法、ならびにトンネル分光測定法について記述している。第4章 Results and discussion では実験および考察結果について記述している。

p - Bi_2Te_3 半導体に対するトンネル分光測定の結果と非弾性中性子散乱から得られたフォノン状態密度とを比較することにより p - Bi_2Te_3 半導体においては電子と音響フォノン間の相互作用が非常に強いことがわかった。一方、 $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$ 半導体のトンネル分光測定の結果から $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$ 半導体においては電子-intra-valley 音響フォノン相互作用が非常に強いことがわかった。半導体中の電子を散乱するフォノンのカットオフ周波数に相当する有効デバイ温度が両方の熱電半導体のトンネル分光測定で強く観測されたフォノンのエネルギーと一致することから、格子熱伝導率の減少やゼーベック係数の増大といった電子-フォノン相互作用に起因した現象は主に低エネルギー音響フォノンとの強い相互作用に支配されていることが明らかとなった。このことから熱電半導体において外部から与えられた熱エネルギーが低エネルギー格子振動を励起し、半導体中の電子がそれらと強く相互作用を行なった結果効率よく電気エネルギーに変換されると考えられる。

一方、トンネル分光法では弾性トンネル電流の検出から固体中の状態密度の観測を行うことが出来る。金属-絶縁体-半導体接合において半導体のエネルギーバンド構造に対応してトンネル電流が変化することから、半導体の電子状態密度を検討することが可能である。 p - Bi_2Te_3 薄膜に対する dI/dV - V 特性の観測結果からエネルギーバンドギャップ中に不純物に起因する電子状態密度が存在すること、そしてこの状態密度が薄膜の熱処理によって消失することからこれが Bi_2Te_3 化合物中の格子欠陥に起因しているものと結論づけられた。 p - Bi_2Te_3 半導体においてはそのキャリア密度と同密度の格子欠陥 (antisite defect) が存在することが知られている。 Bi_2Te_3 半導体の比較的大きな誘電率と小さなキャリア有効質量のため、格子欠陥による2つのアクセプタ準位と1つのドナー準位がお互いにオーバーラップすることによりギャップ中に広がった不純物状態密度を形成することがわかった。この格子欠陥に起因した不純物状態密度はキャリアに対して高いスクリーニング効果を生じ、非極性散乱すなわち低エネルギー音響フォノンと電子間の相互作用の増強が Bi_2Te_3 ならびに $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 半導体において観測される高い熱電特性の要因であると考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 武 笠 幸 一
副 査 教 授 池 田 正 幸
副 査 教 授 岡 田 亜 紀 良
副 査 教 授 陽 完 治

学 位 論 文 題 名

Electron Tunneling Spectroscopic Studies of Electron-Phonon Interactions and Density of States in Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Thermoelectric Semiconductors

(電子トンネル分光法による Bi_2Te_3 および $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 熱電半導体の
電子-フォノン相互作用ならびに電子状態密度の研究)

半導体を用いたエネルギー変換技術である熱電変換は、近年省エネルギー・環境問題の観点から注目されているが実用化には変換効率の向上が不可欠である。このため半導体における熱電現象をより深く理解する必要性が生じている。

熱電変換の変換効率は熱電性能指数 Z で評価され、この値が高い半導体ほど高い変換効率を有し、このためには高いゼーベック係数、高い電気伝導率および低い熱伝導率の半導体が要求される。典型的な熱電半導体である Bi_2Te_3 および $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 化合物の電子-フォノン相互作用および電子状態密度を詳細に検討することにより熱電現象および高い熱電特性を発現するメカニズムを理解することを本論文の目的とする。

本論文の研究成果を以下に記す。

- (1) p - Bi_2Te_3 半導体に対するトンネル分光測定と非弾性中性子散乱から得られたフォノン状態密度とを比較することにより p - Bi_2Te_3 においては電子と音響フォノン間の相互作用が非常に強いこと、 $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$ 半導体のトンネル分光測定から $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ においては電子-intra-valley音響フォノン相互作用が非常に強いことがわかった。格子熱伝導率の減少やゼーベック係数の増大といった電子-フォノン相互作用に起因した現象は主に低エネルギー音響フォノンとの強い相互作用に支配され、外部から与えられた熱エネルギーが低エネルギー格子振動を励起し、半導体中の電子がそれらと強く相互作用を行なう結果効率よく電気エネルギー

に変換されると結論づけた。

- (2) トンネル分光法で弾性トンネル電流の検出から固体中の状態密度の観測を行い、 p - Bi_2Te_3 薄膜に対してエネルギーバンドギャップ中に格子欠陥に起因した不純物状態密度が存在することを見いだした。この準位がキャリアに対し高いスクリーニング効果を生み、非極性散乱すなわち低エネルギー音響フォノンと電子間の相互作用を増強し Bi_2Te_3 ならびに $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 半導体における高い熱電特性を発現させるという解釈を付した。

本論文では、電子トンネル分光法により p - Bi_2Te_3 および $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 化合物半導体の格子振動エネルギーならびに電子-フォノン相互作用に関する考察を行い、また薄膜 p - Bi_2Te_3 半導体における格子欠陥不純物準位の観測を行いその熱電特性への影響を考察し、有益な多くの知見を得ており、電子材料、熱電デバイス工学に貢献するところ大なものがある。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。