

1. はじめに

今日、私達は多くのエネルギーを使っているが、そのほとんどが化石燃料によるものである。そのエネルギーを利用する際に多くの熱が発生し、廃熱となって捨てられている。そこで、その廃熱となる熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換材料が省エネルギー技術として注目されている。

熱電変換材料の中でも特に熱電エネルギー変換効率が低いものがビスマス・テルライド（基本組成 Bi_2Te_3 ）である。ビスマス・テルライドは主に低温用として用いられており、もともと電子冷却用として使用されてきたが、環境問題への意識が高まっている現在では発電用としても注目されている。

本研究では、元来低温用として用いられてきたビスマス・テルライドの加熱した際の構造変化を知ることを目的とした。

2. 測定原理

結晶の格子点を通る面を考えると、結晶格子のミラー指数と格子間隔には一定の関係がある。結晶の格子間隔は物質固有の値をもつ。格子間隔と同程度の波長のX線を入射させると、原子によって散乱される。散乱X線が相互に干渉することによって、図1に示すように、波長 λ のX線が格子面に入射するときの散乱波の光路差は $2d \cdot \sin \theta$ となる。この光路差が波長 λ の整数倍になるときに、散乱波同士の位相が等しくなり強め合う。これによって(1)式が導かれる。(1)式は入射X線が結晶によって回折される時の面間隔 d [Å]、回折角 θ [°]、波長 λ [m] の関係を表しており、これをBraggの法則という。この式を用いて回折角 θ から面間隔 d が求められる。

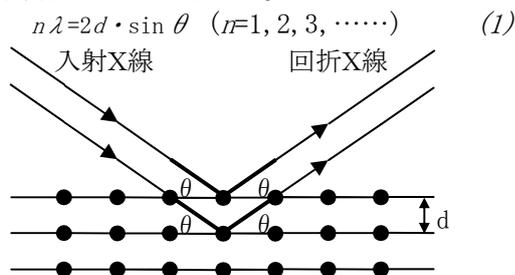


図1 Braggの法則

3. 実験方法

実用組成のビスマス・テルライド ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$) を粉砕して試料とした。粉末試料を試料版にのせ、高温X線回折装置の炉体内のゴニオメータに取り付け、室温および50°Cから350°Cまで50°C間隔の各温度において、X線回折プロファイルを測定した。これによって得られた c 軸に平行および垂直な格子面に対応する指数 (1, 1, 0) および (0, 0, 15) の回折角から、Braggの法則に基づいて各温度の面間隔 d を計算した。さらに、室温の面間隔 d_0 を基準とした膨張率 $\Delta d / d_0 = (d - d_0) / d_0$ を求めた。

4. 実験結果

図2に膨張率 $\Delta d / d_0$ と温度 t の関係を示す。

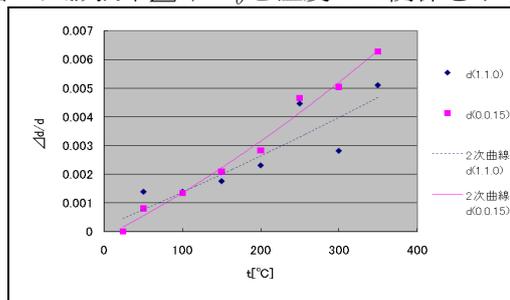
図2 Bi_2Te_3 の膨張率と温度の関係

図2に示されているように、 c 軸に垂直な格子面 (0, 0, 15) の面間隔の方が c 軸に平行な格子面 (1, 1, 0) に比べて膨張率の温度依存性が強く表れた。一方、 c 軸に平行な格子面 (1, 1, 0) の面間隔は低次の回帰直線では十分な近似をすることができなかった。また測定後、高温X線回折装置の炉体内の試料板付近に灰色粉末状の付着物があることが確認された。

5. 考察

c 軸に平行な格子面 (1, 1, 0) の面間隔が単調増加しない原因は、加熱によって試料の構成元素が解離・昇華されるためと考えられ、炉体内に付着した物質の組成を分析中である。

文献

- 坂田 亮：“熱電変換工学 —基礎と応用—”，
リアライズ社，pp.284，Mar.2001。
B.D.CULLITY：“X線回折要論”，アグネ社，1961。