

1. はじめに

化石燃料を利用する際に発生する多くの廃熱を電気エネルギーに変換する熱電変換材料の省エネルギー技術への応用が期待されている。熱電変換効率が優れているテルル化合物は、低温においてペルチェ効果を利用した冷却素子として幅広く利用されている。

しかし、熱電半導体 PbTe の構成元素の Te は毒性があり、加熱すると Te が昇華・解離して環境を汚染する恐れが懸念されている。PbTe は 600[°C]程度の中温度領域で使用されている熱電材料であり^[1]、使用温度領域以内で Te の昇華・解離の危険性があるかを調べた。本研究では PbTe 焼結体を試料として Te の解離・昇華という観点から結晶構造の変化について研究を行った。

2. 高温 X 線回折実験

試料 PbTe をアルミナ乳鉢で粉砕し、高温 X 線回折プロファイルの観察を行った。加熱時の測定は、空気中の酸素による影響を防ぐため Ar 気流下で行った。まず室温におけるプロファイルから面間隔 d_0 を求め、その結果を AtomWork と比較することにより PbTe の単相であることを確認した。

2. 1. 加熱による面間隔の変化

室温における測定で得られた面間隔の値 d_0 を基準として、加熱による膨張率 d/d_0 を調べた。測定は回折ピーク $\langle 2\ 2\ 2 \rangle$ と $\langle 4\ 2\ 2 \rangle$ について行った。試料温度 $t=50[^\circ\text{C}]$ と $100[^\circ\text{C}]$ について測定し、 $140[^\circ\text{C}]$ から $20[^\circ\text{C}]$ 間隔で $380[^\circ\text{C}]$ まで測定を行った。

2. 2. 高温におけるプロファイルの観察

試料温度 $t=50[^\circ\text{C}]$ から $300[^\circ\text{C}]$ まで $50[^\circ\text{C}]$ 間隔で、測定範囲 $10[^\circ]$ から $90[^\circ]$ に設定し測定を開始した。温度上昇速度 $20[^\circ\text{C}/\text{min}]$ で加熱して目的温度で $5[\text{min}]$ 保持したのち測定を開始した。

3. 実験結果

実験 2. 1 の結果を図 1 に示す。同図より、 $50[^\circ\text{C}]$ から $260[^\circ\text{C}]$ までは直線的に増加するが、 $280[^\circ\text{C}]$ の付近では $\langle 2\ 2\ 2 \rangle$ 面の膨張率が減少し、 $\langle 4\ 2\ 2 \rangle$ の面では増加することが分かる。 $280[^\circ\text{C}]$ 以降では $\langle 2\ 2\ 2 \rangle$ が増加していき、 $\langle 4\ 2\ 2 \rangle$ は徐々に減少している。これは、 $280[^\circ\text{C}]$ から $300[^\circ\text{C}]$ で結晶構造に変化があったと考えられる。

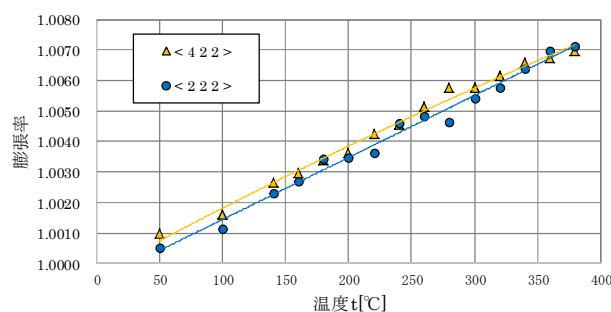


図 1 $\langle 2\ 2\ 2 \rangle$ 、 $\langle 4\ 2\ 2 \rangle$ 面の膨張率の比較

室温における昇温前、昇温後のプロファイルと比較したところ、 $\langle 2\ 2\ 0 \rangle$ 面にあたる回折ピークの相対強度が、昇温前より昇温後のほうが大きく減少していた。このことから、 $\langle 2\ 2\ 0 \rangle$ 面の結晶面が崩れている可能性がある。

実験 2. 2 の結果を図 2 に示す。同図より、PbTe を加熱していくごとに回折ピークは低角側に移動した。 $250[^\circ\text{C}]$ までは新たなピークの出現や消滅がなかったが、図 2 の矢印に示すように $t=300[^\circ\text{C}]$ において PbTe とは異なるピークの出現が見られた。この新たな回折ピークを ICDD-PDF と照合した結果、Te と一致することが分かった。これは Te の解離・昇華によるものであると推測できる。

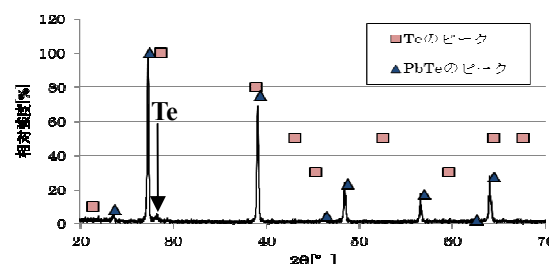


図 2 $300[^\circ\text{C}]$ 時のプロファイル

4. まとめ

$380[^\circ\text{C}]$ まで徐々に加熱していくと、 $300[^\circ\text{C}]$ 付近で Te が昇華・解離が発生している可能性があるかと推測できた。今回の測定では結晶構造のみ観察を行ったので、加熱していく間の質量変化を検討する必要もある。また、Te が温度の上昇プロファイルによって昇華・解離する条件を検討する必要がある。

文献

- [1] 上村欣一, 西田勲夫, “熱電半導体とその応用,” 日刊工業新聞社, pp.173-174, 12月 1988年(Dec.1988)