

熱電半導体 Bi_2Te_3 の高温における構造変化

Structural change of the thermoelectric semiconductor Bi_2Te_3 at high temperature

EC19 徳永 大輔

指導教員 大杉 功

1. はじめに

現在私たちが利用しているエネルギーの多くは化石燃料によるもので、そのエネルギーを利用する際に多くの排熱が発生している。この排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。

熱電変換材料の中でも Bi_2Te_3 は熱電変換効率が優れており、ペルティエ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、 Bi_2Te_3 の構成元素である Te は蒸気圧が高いため、Te の解離・昇華の問題が懸念されている。

先行研究では、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ の格子定数の温度依存性について検討したが、本研究では化学量論組成である Bi_2Te_3 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を調べた。

2. Bi_2Te_3 の構造

Bi_2Te_3 は三方晶に属しているが、便宜上は六方晶として指数づけされることが多く、Bi と Te が c 軸方向に積層した構造と捉える事ができる。各原子層は積層しており Bi-Te 間はイオン結合と共有結合によって結合し、Te-Te 間はファン・デル・ワールス力によって結合している。イオン結合や共有結合と比べてファン・デル・ワールス結合は弱いので、 Bi_2Te_3 結晶はわずかな外力で容易に Te-Te 間でへき開する。

3. 高温 X 線回折実験

試料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。まず室温におけるプロファイルから面間隔 d を求め、その結果を ICDD-PDF と比較することにより Bi_2Te_3 単相あることを確認した。また、この測定によって得られた室内における面間隔の値 d_0 を基準として、加熱による面間隔の変化 $\Delta d = d - d_0$ を調べることとした。

加熱時のプロファイル観察は、空気中の酸素による影響を防ぐため Ar 気流下で行った。試料温度 $t=50^\circ\text{C}$ から 300°C までは 50°C 間隔で温度上昇速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱して目的温度で 5min 間維持したのち測定を開始し、 300°C から 400°C までは 20°C 間隔で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱して目的温度で 5min 間維持したのち測定を開始した。

4. 実験結果

温度上昇に伴って回折ピークは低角側に移動したが、 350°C までは新たな回折ピークは観察されず、 Bi_2Te_3 の単相であった。しかし試料温度が 400°C に達した時、図 1 に示すように Bi_2Te_3 と異なるピークが現れ、これらのピークは解離 Te のものであるということがわかった。

室温を基準とした面間隔の変化率 $\Delta d/d_0$ の温度依存性を図 2 に示す。この図から、a 軸方向より c 軸方向の変化率が大きいことが解る。また 200°C 以上では $\Delta d/d_0$ の温度依存性に非線形性が現れた。この非線形性は、 200°C 以上において Te の解離・昇華の影響が現れるためであると推測される。

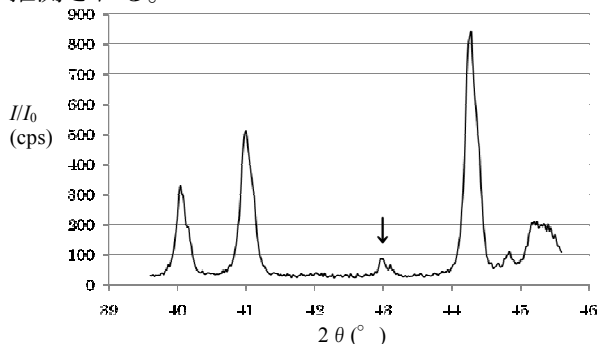


図 1 400°Cにおける回折プロファイル

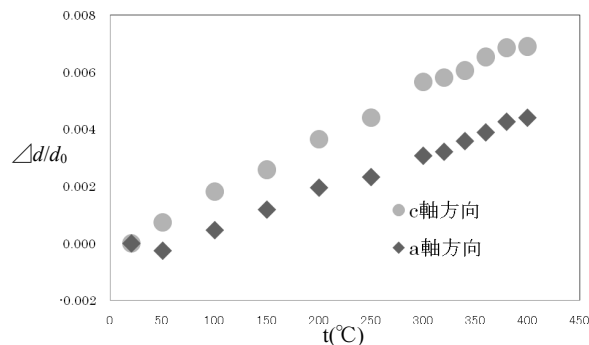


図 2 $\Delta d/d_0$ の温度依存性

5. 今後の発展

観察された $\Delta d/d_0$ の温度依存性の非線形性について、 200°C 付近における Te の解離・昇華について検討を行い、また Te の解離・昇華が発生する温度やメカニズムを検討する必要がある。

文 献

- [1] Y.Hikage, S.Yoneda, Y.Ohno, Y.Isoda, Y.Imai, Y.Shiohara, I.J.Ohsugi: Transactions of Materials Research Society of Japan 33(4), 1123 (2008)
- [2] S.Yoneda, M.Kato, I.J.Ohsugi: Journal of Applied Physics 107, 074901(2010)