

熱電半導体 SnTe の加熱による Te の解離・昇華

Decomposition and Sublimation from the Thermoelectric Semiconductor SnTe by Heating

AC11 橋口 徹

主査 大杉 功、副査 加藤雅彦

1. 研究背景

テルライド系化合物は特に優れた熱電エネルギー変換性能を有する熱電半導体として知られ、ビスマス・テルル (Bi_2Te_3) は主にペルチェ効果を利用して熱電冷却に使用されている。鉛・テルル (PbTe)、スズ・テルル (SnTe) は主にゼーベック効果を利用する熱電モジュール材料として広く普及している。しかしこれら化合物の構成元素であるテルルは蒸気圧が高いため、発電モジュールとして使用する際の解離・昇華の危険性については懸念が否定できない。先の研究によって鉛・テルルは加熱によってテルルが解離・昇華することが確認されている。[1] 同様にスズ・テルルの解離・昇華の可能性も考えられる。テルルは毒性を有することが知られており、解離・昇華されたテルルが大気汚染する公害問題にも発展しかねないと考えている。

そこで本研究では SnTe を加熱した時の Te の解離・昇華について調べることを目的とした。

2. 実験方法

① X線回折装置を用いた温度特性試験

先の研究[1]と同様にディフラクトメータを用いた構造解析により、SnTe の温度特性を観察し、SnTe 中の Te の解離・昇華の痕跡を調べた。

粉末にした試料を X 線回折装置を用いて回折プロファイルを調べた。X 線回折装置内にアルゴンガスを流し試料の酸化を防いだ。実際に使用されている熱電半導体の使用状態に近づけるため、装置内の気圧は一気圧に保った。

試料を 50℃ から 400℃ まで加熱し、その後 50℃ まで冷却した。加熱・冷却中に 50℃ 間隔で 222, 400, 422 のピークを測定した。SnTe の結晶構造は岩塩構造の面心立方系と考えられている。岩塩構造では、原子層が $\langle 111 \rangle$ 方向に積みあがっている。 $\langle 111 \rangle$ と $\langle 211 \rangle$ 方向は六方晶の c 軸方向と a 軸方向に対応している。400, 222, 422 のピークを測ることで立方晶の a 軸方向と、六方晶の c 軸、a 軸方向を測定した。

得られたピークデータから各面間隔の伸び率を計算し、グラフ化して考察した。

② 熱重量・示差熱同時測定

Te 量が減少すれば試料の重量が減少するはずであり、試料の状態変化は示差熱反応によって測定することも可能である。そこで熱重量分析器 (TG/DTA) を用いた示差熱・熱重量同時測定を行った。この実験ではアルゴン気流下で試料を室温から 500℃ まで加熱し、その後室温まで冷却した。その間の重量変化と示差熱反応を測定した。

3. 実験結果

高温 X 線回折実験では、加熱前の室温における面間隔に比べ、冷却後の値は約 0.2% 減少していることがわかった。

また TG/DTA 試験では、加熱によって試料の重量が約 0.8% 減少した。

4. まとめ

高温 X 線回折実験の結果に示された SnTe の面間隔の減少は、SnTe 中の Te の一部が解離・昇華したために生じたものと考えられる。

また TG/DTA 測定の結果に示される試料の重量の減少も Te が徐々に解離・昇華したことを示唆している。SnTe の融点は 806℃ 付近であるので、融解した可能性は低い。なお Te の昇華は部分的であり、極めてゆっくりと進行したために、昇華の際の吸熱反応が非常に小さく、確認できなかったものと思われる。以上の結果から、SnTe 中の Te の解離・昇華は 400℃ 以上で生じるものと推察される。

文 献

- [1] Y. Hikage, S. Yoneda, Y. Ohno, Y. Isoda, Y. Imai, Y. Shinohara, I. J. Ohsugi: Transactions of Materials Research Society of Japan, 33(4), 1123-1126 (2008)
- [2] 著 B. D. Cullity, 訳 松村源太郎, 新版カリティ X 線回折要論, アグネ承風社, p169-p204
- [3] 坂田亮, 熱電変換-基礎と応用-, 裳華房, p2-p5
- [4] 大杉功, "テルル化鉛の熱膨張特性の異方性", サレジオ工業高等専門学校研究紀要 (第 34 号), p103-p106