



異常熱電物性を示す Cu_2Se の粉末放射光回折実験

竹内恒博, 邊韜均, 平田 圭介
豊田工業大学

キーワード：熱電材料, 熱ダイオード, 熱スイッチ材料, 構造相変態

1. 背景と研究目的

Cu_2Se は, $100\sim 140^\circ\text{C}$ 付近に相変態を持つ材料として知られている. 低温相は規則相であり, 高温相はイオン電導性を示す不規則相である. また, 高温相及び低温相ともに縮退半導体である. 最も興味深いのは, 高温相及び低温相ともに, $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度の小さな格子熱伝導度を呈することに加えて, 相変態において熱伝導度にピークを呈することである. 申請者らはこれまでの研究の結果として, 低温相と高温相の低い格子熱伝導度が, それぞれ, 格子振動の非調和性とイオン電導性に起因していること, また, 熱伝導度のピークが調和振動の軽度な回復によって生じると予想している. この考え方が正しいことを証明する為には, 精密構造解析とフォノン解析が必要であり, 本申請課題において前者の為の粉末回折パターンの測定を行った. なお, Cu_2Se で観測される異常熱伝導度を理解し制御できれば, 熱電材料¹⁾としての高性能化, 熱ダイオード²⁾および熱スイッチ素子³⁾への応用が可能になる.

2. 実験内容

Cu_2Se の粉末回折パターンの温度依存性を, 相変態温度付近にて詳細に測定するために, まず, メインピーク付近の回折パターンの温度依存性を室温から 150°C までの範囲で測定した. 波長は 0.6 \AA を選択した. この実験により相変態温度が明らかになったことから, 次に, 特徴的温度として, 室温, 100°C , 140°C , 200°C を選択し, それぞれの温度において Rietveld 解析が可能な程度の S/N 比になることを目指して回折パターンを測定した.

3. 結果および考察

回折パターンを測定した結果(Figure 1), 相変態は約 73°C ~ 144°C にかけて生じることがわかった. また, 低温相の構造は, 報告されている構造では全てのピークを再現することができないことを明らかにする共に, 相変態において低温相と高温相が共存しながら, その割合が徐々に変わる様子を詳細に観測することに成功した. さらに, 低温相では, バックグラウンドにアモルファス相のハローパターン的な盛り上がりを観測したが, 高温相ではそれが消失することも見いだした.

時間の制約から当初予定した通りの S/N 比のデータを収集することが出来なかったが, 今後の測定方針を立てるには十分な結果を得た. 構造解析を行う為のデータ収集のためのマシンタイムの再申請を行う計画である.

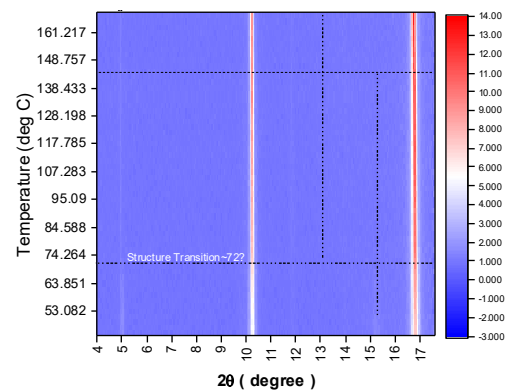


Figure 1 X-ray intensity mapping of Cu_2Se plotted as a function of diffraction angle and temperature. We confirmed from this measurement that phase transition occurs in the rather wide temperature range from 73°C to 144°C . The peak of thermal conductivity occurs at the highest temperature of this range.

4. 参考文献

1. For example, H. Liu *et al.*, *Nature Materials* **11**, 422–425 (2012).
2. T. Takeuchi: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15** 064801 (2014).
3. T. Takeuchi, unpublished.