



(Cu, Ag)₂(S, Se, Te) 系材料における異常格子熱伝導度の起源解明

邊韜均, 崔城豪, 平田圭佑, Saurabh Singh, 竹内恒博
豊田工業大学

キーワード：熱電材料, 熱ダイオード, 熱流スイッチング

1. 背景と研究目的

(Cu,Ag)₂(S,Se,Te)系材料は、400 K～500 K に構造相変態を示す材料群である。高温相は、いずれも、超イオン伝導体として知られおり、動き回るイオンがフォノンの伝搬を妨げ、ガラスの半分の値ほどの小さな格子熱伝導度 ($\sim 0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) を示すことが明らかになりつつある。また、低温相であっても、スプリットサイトが数多く観測され、その結果として、高温相と同程度の熱伝導度を示す。さらに、我々のグループでは、これらの材料系において相変態温度近傍で、格子熱伝導度の温度依存性に鋭いピーク現れ、かつ、電子熱伝導度にも異常が生じることを明らかにするとともに、これらの材料を用いて、無次元性能指数 $ZT = 470$ を示す熱電材料、2.5 倍を超える整流性能を示す熱ダイオード、60%程度の熱流変化を示す熱流スイッチング素子の開発に成功している。これらの機能をさらに向上させる為には、上記の異常な熱伝導度の支配因子を解明し、制御指針を構築することが強く望まれる。そこで、本申請実験では、MEM-Rietveld 解析を念頭に、(Cu,Ag)₂(S,Se,Te)系材料の粉末回折実験を行った。

2. 実験内容

今回は、手始めに、巨大ゼーベック効果を示す Cu₂S の測定を行った。試料は、自己発熱反応法により作製した。φ1mm のガラスキャピラリーに試料を封入し、300K～470 K の温度範囲で測定を行った。波長は 0.6 Å を選択した。

3. 結果および考察

図 1 に測定した回折スペクトルの温度変化を示す。また、図 2 に Cu_{2-x}S の x に対してプロットした Cu-S 系部分状態図を示す。図 1 からは、約 362 K と 405 K に相変態が観測できる。実験では、低温相 (LTP) と中間相 (ITP) の 2 相状態が観測されておらず、状態図から示唆される構造変化ではないことがわかる。低温相→中温相→高温相の相変体と見ることもできるが、一方で、低温で観測される状態が 2 相状態である可能性も否定はできないことから、現在、解析を進めている。なお、予備的に行った Rietveld 解析では、低温領域で LTP では同定できない回折ピークの存在を確認している。現在、ITP が混在する可能性も含めて、その同定を進めている。

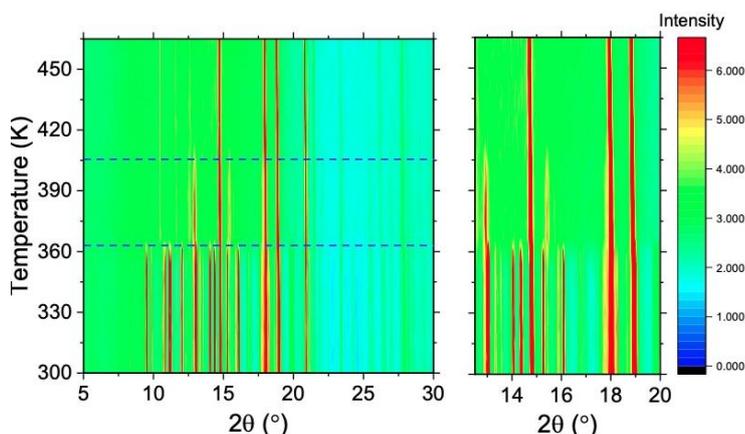


図 1 Cu₂S で観測されたスペクトルの温度依存性

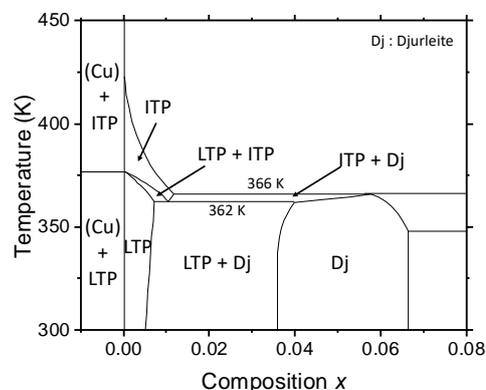


図 2 Cu_{2-x}S の x に対してプロットした Cu-S 系部分状態図