



MEM-Rietveld 法による $(\text{Ag, Cu})_2(\text{S, Se, Te})$ の非調和熱振動解析

平田圭佑, Saurabh Singh, Gareong Kim, 竹内恒博
豊田工業大学

キーワード：銀カルコゲナイド，銅カルコゲナイド，非調和格子振動，超イオン伝導

1. 背景と研究目的

$(\text{Ag,Cu})_2(\text{S, Se, Te})$ は、300 – 450 K で構造相変態を示す半導体材料である。低温相は規則相であり、高温相は超イオン伝導性を示す不規則相として知られている。超イオン伝導を示す高温相において、熱伝導度が低く抑制されることは自明であるが、低温（規則相）においても $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度の極めて低い熱伝導度が観測されている。さらに、相変態時に急激な熱伝導度変化が現れることから、我々はこれらの材料を高性能な熱電素子・熱ダイオード・熱流スイッチング素子の構成材料として注目している。材料の特性を最大限活用し、デバイス開発に応用するためには、上記の異常な熱伝導度を生み出す起源の解明が必要である。そこで、本申請課題では、 $(\text{Ag,Cu})_2(\text{S, Se, Te})$ に対して MEM-Rietveld 解析を行い、電子密度分布を参照しつつ結晶学的観点から異常な熱伝導度を解析することを目的として、相変態温度を含む幅広い温度領域で、高品質な粉末 X 線回折データを収集した。

2. 実験内容

$(\text{Ag, Cu})_2(\text{S, Se, Te})$ 試料は自己発熱反応法および熔融法により合成した。得られたバルク状試料を液体窒素中で粉砕することにより、粒径 $50 \mu\text{m}$ 以下の微細な粉末を準備した。その後、 $\phi 0.2$ または 0.5 mm のボロシリケートキャピラリーに試料を充填し、20 keV の放射光 (BL5S2) を用いて、室温から 450 K までの粉末 X 線回折データを収集した。

3. 結果および考察

現在までに得られた結果の一例として、図 1 に Ag_2Te について得られた回折パターン、および、リートベルト解析により得られた計算パターンを示す。実験で得られた回折パターンはすべて Ag_2Te 相 (Monoclinic) で指数付けが可能であり、デバイ・シェラー環も均質であるため、不純物や選択配向のない高品質な試料・実験データが得られたと考えている。

$(\text{Ag, Cu})_2(\text{S, Se, Te})$ の低・高温相において観測される極めて低い格子熱伝導度には、格子振動の顕著な非調和性が強く関連していると考えている。それぞれ、どのような機構で非調和格子振動が引き起こされているかについて、MEM 解析から得られる電子密度分布、および、電子密度分布を基にした Rietveld 解析から考察する計画であり、現在、パラメータを慎重に検討しながら解析を進めている。

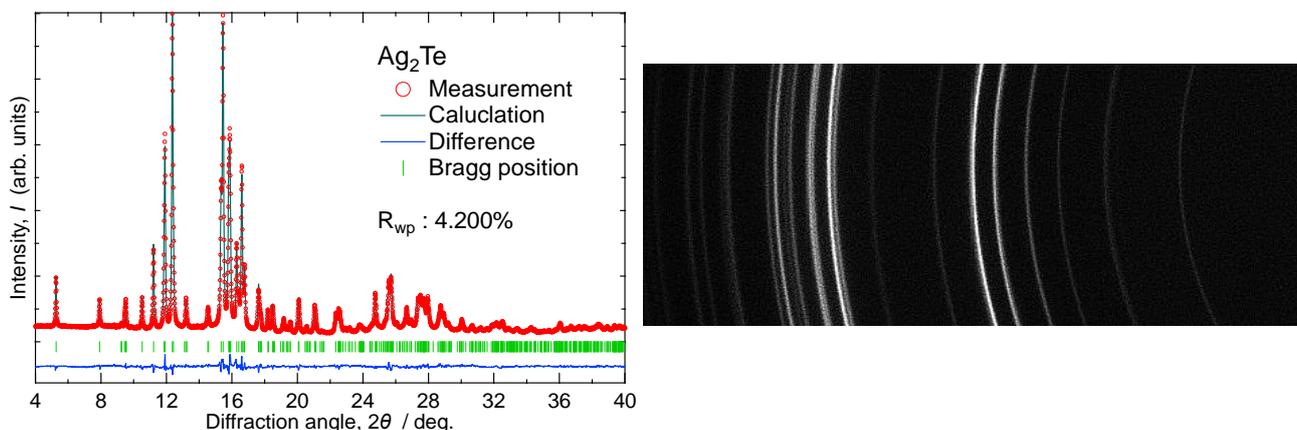


図 1. (左) Ag_2Te の粉末 X 線回折パターンと (右) デバイ・シェラー環。