



Ag₂S_{0.6}Te_{0.4} の結晶構造の温度依存性

佐藤 紅介, 平田 圭佑, 竹内 恒博
豊田工業大学

キーワード：銀カルコゲナイド, フレキシビリティ, 熱電材料, 縮退半導体

1. 背景と研究目的

Ag₂S_{1-x}Te_x ($x=0.3\sim0.6$) は延性を持つ化合物縮退半導体であり, フレキシブル熱電素子への応用が期待されている. その結晶構造を理解することは, 機械特性や電子物性を制御する観点から非常に重要である. 前測定 (実験番号: 202202138) では, Ag₂S_{0.7}Te_{0.3} における規則構造の変化および局所原子配列の変化を明らかにすることを目的に, 構造相変態が観測される温度域で詳細な粉末 XRD 解析を行った. 本測定では, 同様の実験を Ag₂S_{0.6}Te_{0.4} に対して行い, 結晶構造や局所原子配列の温度変化に対する S/Te 比の影響を明らかにする.

2. 実験内容

前測定と同様, Ag₂S_{0.6}Te_{0.4} は溶融法で合成した. 焼成して得られた合金を液体窒素によって冷凍粉碎し, 微細な粉末を得た. その後, $\phi 0.5$ mm のボロシリケートキャピラリーに充填し, 20 keV の放射光を用い, 室温から約 593 K の範囲で温度を昇降しつつ, 粉末 XRD を測定した. 1 測定あたりの露光時間を 1 分, 温度変化は昇温時に 6 Kmin⁻¹, 降温時に 10 Kmin⁻¹ となるように設定した.

3. 結果および考察

XRD の温度依存性を調べた結果を図に示す. 図中の温度は測定時の平均温度であり, 色の濃淡は回折強度である. 303 K では $2\theta = 14.5^\circ$ と 18° で高温相由来のピーク, $2\theta = 10^\circ\sim18^\circ$ でアモルファス相由来のピークが見える. 温度を上げると 456 K 付近で Te 化合物に由来するピークが $2\theta = 16^\circ\sim17^\circ$ 付近に現れる. これは Ag₂S_{0.7}Te_{0.3} で見られなかった特徴である. 526 K から 593 K への温度上昇時には, $2\theta = 16^\circ\sim17^\circ$ のピークがほとんど見えなくなり, 高温相由来のピークが低角側にシフトしつつ強度が急激に高くなる. 温度を 593 K から 300 K まで下げたとき, 高温相のピークは強度を維持しつつ広角側にシフトする. 高温相由来のピークが昇温後に安定化することから, Ag₂S_{0.7}Te_{0.3} の場合と同様に Ag₂S_{0.6}Te_{0.4} の高温相も準安定相であると考えられる. 今後, 結晶構造変化の S/Te 比依存性を更に解析し, 延性の起源を考察する予定である.

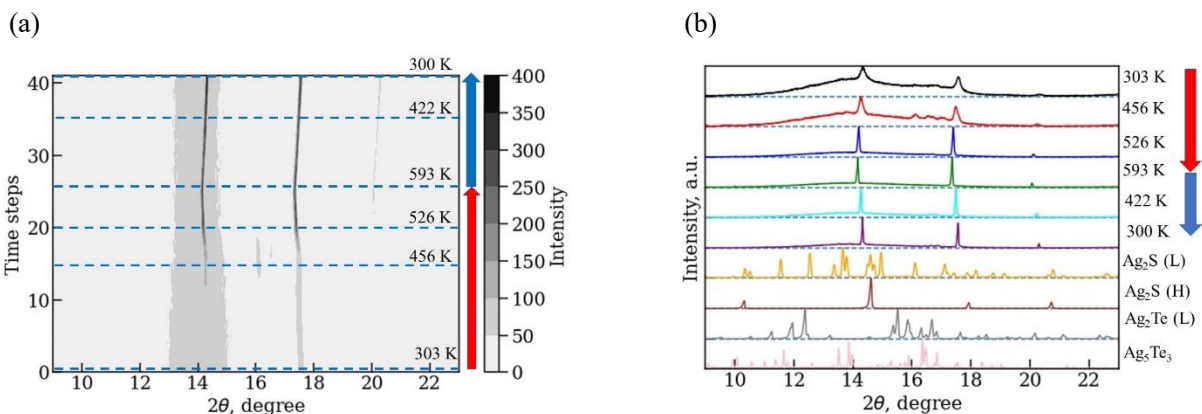


図 XRD の温度依存性. (a) 全測定結果の 2 次元マップ. (b) 選んだ温度での XRD パターン.