



Ag₂S_{0.5}Te_{0.5} 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. これまでの測定 (実験番号: 202202138 および 202203111) では, Ag₂S_{0.7}Te_{0.3} および Ag₂S_{0.6}Te_{0.4} 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_{0.5}Te_{0.5} に対して行い, 結晶構造や局所原子配列の温度変化を調べる.

2. 実験内容

前測定と同様, Ag₂S_{0.5}Te_{0.5} 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 の放射光を用いて粉末 XRD を測定した. 1 測定あたりの露光時間を 2 分に設定した. 測定の温度範囲は室温から 670 K までに設定した. 昇温および降温の速度をそれぞれ 5 Kmin⁻¹ および 10 Kmin⁻¹ 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. 303 K では $2\theta = 14.5^\circ$ と 17.5° で Ag₂S の高温相に由来するピーク, $2\theta = 10^\circ \sim 18^\circ$ でアモルファス相由来のブロードなピークが見える. 535 K ではブロードなピークが弱まり, Ag₂S や Ag₂Te の低温相に由来するピークが支配的になる. 545 K になると高温相由来のピークが強まり, このピークは 556 K になると支配的になる. 他方, 556 K では低温相由来のピークは消失する. 温度を 670 K まで上げると, 高温相由来のピークは形状を大きく変えず, 低角側にシフトする. 高温相由来のピークは温度を 670 K から 300 K まで下げて形状を大きく変えず, 高角側にシフトする. 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} と Ag₂S_{0.6}Te_{0.4} の場合と同様に Ag₂S_{0.5}Te_{0.5} で見られる高温相も準安定相であると考えられる. Ag₂S_{0.5}Te_{0.5} では高温相ピークが急激に強くなる温度範囲が, Ag₂S_{0.7}Te_{0.3} と

Ag₂S_{0.6}Te_{0.4} よりも狭い温度範囲 (20 K 程度) であることが特徴である.

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.

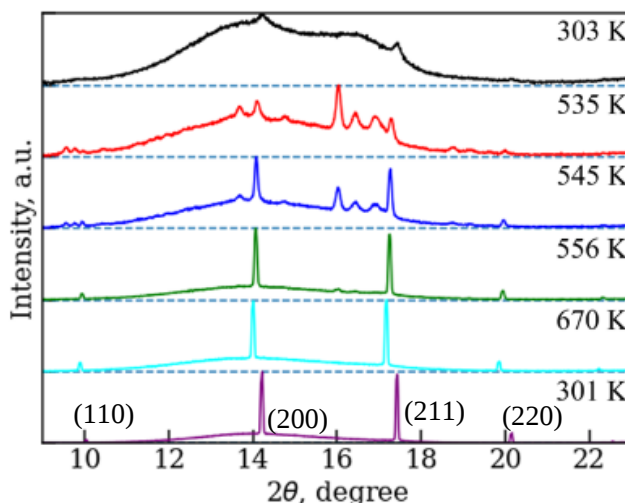


図 XRD の温度依存性