



Ag_{4.5-x}Cu_xTe₃ の結晶構造の温度依存性

武藤 正憲, 佐藤 紅介, 竹内 恒博
豊田工業大学

キーワード：銀カルコゲナイド, 熱電材料, 縮退半導体

1. 背景と研究目的

Ag_{4.5}Te₃ は極めて低い熱伝導度を示す化合物縮退半導体^[1]であり, 高効率な熱電材料として期待されている. その結晶構造を理解することは, 物性を制御する観点から非常に重要である. 電子構造制御を目的に銀を同族原子の銅で置換した Ag_{4.5-x}Cu_xTe₃ (x = 0 – 0.7) を作製したところ, 室温で Ag_{4.5}Te₃ に比べ高い熱電無次元性能指数 (ZT) を示すことを見いだした. また, 詳細な物性測定のため, 低温電気抵抗を測定したところ, 250 K 付近に相変態のような挙動が確認された^[2]. この変化は元素置換の無い Ag_{4.5}Te₃ では観測されておらず, ZT の増大に関係している可能性がある. そこで, 今回申請する測定によって 250 K 以下における Ag_{4.5-x}Cu_xTe₃ (x = 0 – 0.7) の結晶構造を詳細に調査した.

2. 実験内容

Ag_{4.5-x}Cu_xTe₃ (x = 0 – 0.7) を溶融法により合成した. 焼成して得られた合金を粉砕し, 微細な粉末を得た. その後, φ0.5 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 測定を行った. 測定当たりの露光時間を 6 分に設定し, 室温 (RT) と 223 K で測定した. 温度履歴の影響を調査するため, 低温での測定後, 再び室温で測定を行った. 昇温および降温の速度をそれぞれ 30 Kmin⁻¹ に設定し, 測定温度到達後に温度が安定するまで 2 分間待った.

3. 結果および考察

典型的な例として, Ag_{4.0}Cu_{0.5}Te₃ の XRD の温度依存性を調べた結果を図に示す. 室温での XRD ピーク位置は計算ピークと一致しており, ほぼ単相であることが確認された. 223 K では $2\theta = 12.7^\circ$ や 14.2° 付近に室温では見られなかったピークが確認された. また, $2\theta = 13.6^\circ$ や 13.9° 付近のピークが高角側にシフトしており, 格子の熱収縮も確認できる. 223 K で測定されたパターンは, 室温に戻すことで消失している. これらの結果から, 銀を銅で置換することにより 250 K 以下において構造相変態が起きているとわかる. また, 223 K と室温におけるパターンの類似性から, 相変態における構造変化はそれほど顕著ではないこともわかった.

今後, MEM-Rietveld 解析により, 低温相と高温相の構造を解明し, 精密物性測定を併用することで, 結晶構造変化とゼーベック係数や熱伝導度の変化の関係を調べる予定である.

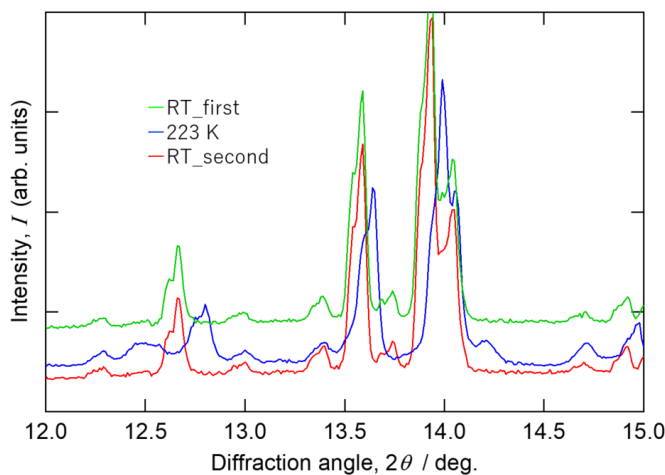


図 Ag_{4.0}Cu_{0.5}Te₃ の XRD の温度依存性

4. 参考文献

1. X. Zhang *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **2**, 2470 (2017).
2. 武藤正憲, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-D511-10 (2023).