



極めて低い熱伝導度を示す 貴金属-メタロイド化合物の精密 X 線構造解析

平田圭佑、竹内恒博
豊田工業大学

キーワード：銀・銅カルコゲナイド、最低熱伝導、非調和格子振動

1. 背景と研究目的

我々は銀・銅カルコゲナイド系材料 ($\text{Ag,Cu})_2(\text{S, Se, Te})$ や $\text{Ag}_{5-\delta}\text{Te}_3$ が有する極めて低い格子熱伝導度 ($0.25\sim 0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) に着目し、これらの材料系を用いて高性能な熱電材料/素子、熱ダイオード、および、熱流スイッチング素子が開発できることを実証してきた [1, 2]。貴金属とメタロイドの化合物 $\text{AgSb}(\text{Se, Te})_2$ は比較的簡単な複合岩塩型結晶構造をとるものの、密な固体材料として最低レベルの格子熱伝導度 $\sim 0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を示すこと報告されている [3, 4]。この極めて低い格子熱伝導度の起源として、孤立電子対による局所ひずみが顕著な非調和振動を誘起していると議論されているものの、顕著な非調和の可視化やその結果現れると考えられるスプリットサイトを導入した構造、および、他の最低熱伝導度材料との結合状態の比較までは解析/議論されていない [3, 4]。本実験では、MEM-Rietveld 解析を駆使して顕著なポテンシャルの非調和性や結合状態を反映した電子密度分布を可視化し、非調和格子振動の詳細を明らかにする。また、対象材料の熱膨張係数を求め格子振動の非調和性を定量的に議論する。

2. 実験内容

$\text{AgSb}(\text{Se, Te})_2$ 試料は自己発熱反応法により合成した。得られた試料を微細な粉末となるように粉碎した後、 $\phi 0.2 \text{ mm}$ のボロシリケートキャピラリーに充填した。充填率は試料の重量と体積から見積もった。BL5S2にて 20 keV の放射光を用いて粉末 X 線回折データを収集した。測定当たりの露光時間は 20 分程度とし、 $300\sim 500 \text{ K}$ の温度範囲で実験を行った。参照材料として、 $\text{Ag}(\text{Cr, In})\text{Se}_2$ 材料の測定も行った。

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 300 K における AgSbSe_2 の Rietveld 解析の結果を示す。実験で得られた回折パターンは、ほぼ計算パターンと一致し、デバイ・シェラー環も均質であったため、不純物や選択配向の少ない試料・実験データが得られたと考えている。一部で強度比が合わないピークも見られたため、占有率や原子振動パラメータの精密化が必要である。さらに、どのような機構が顕著な非調和格子振動を引き起こしているのかについて、MEM 解析により電子密度分布を計算したところ、Rietveld 解析では想定していなかった格子間サイトの存在が示唆された。現在、パラメータを慎重に検討しながら解析を行っており、電子密度分布をフィードバックした MEM-Rietveld 結晶構造解析も併せて考察する計画である。

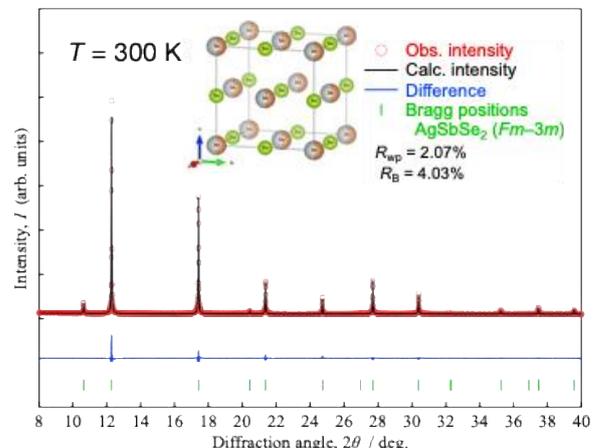


図1. $T = 300 \text{ K}$ における AgSbSe_2 の粉末 XRD パターンの Rietveld 解析結果

4. 参考文献

1. K. Hirata *et al.*, *AIP Advances* **13**, 3 (2023).
2. K. Hirata *et al.*, *J. Electron. Mater.* **49**, 2895 (2020).
3. M. D. Nielsen *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **6**, 579 (2013).
4. M. Dutta *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202200071 (2022).