



Cu ドーピング Ag₂S の格子定数変化

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

キーワード：銀カルコゲナイド, 構造相変態, 超イオン伝導

1. 背景と研究目的

Ag₂S は多結晶無機半導体でバルク材料の中で唯一フレキシブルであり、構造相変態が 450K 付近で生じる。また、低温相は単斜晶系で絶縁体であり、高温相では立方晶で金属的な特徴を有することが知られている。我々はこれまでに独自の下部加熱、上部測定式ゼーベック係数、電気抵抗測定装置を用いて、Ag₂S で大きいゼーベック係数と低い電気抵抗を同時に得ることに成功している。また、実用化を見据えて、Ag₂S に Cu をドーピングしてキャリア濃度を増やし、ゼーベック係数と電気抵抗の変化および熱電出力を最大化する研究を推進している。そこで、本申請課題では Ag_{2-x}Cu_xS ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) に対して Cu のドーピングを格子定数変化で確認するとともに、高温での格子変化を確認することを目的として、高品質な粉末 X 線回折データを収集した。

2. 実験内容

Ag_{2-x}Cu_xS ($x=0\sim 0.05$) 試料は真空クォーツの中で溶かして合成した。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 100 μm 以下の微細な粉末を準備した。その後、φ 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 480 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

図 1 に Cu ドーピング Ag₂S について 300K と 480K で得られた回折パターンを示す。300K での回折パターンは単斜晶系であり、450K では立方晶であった。300K の回折パターンで第 2 相として Ag₃CuS₂ が析出していることが確認されたが、昇温することで、480K において消失することも確認した。低温における Ag₃CuS₂ 以外には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。図 2 を見ると試料 Ag_{1.97}Cu_{0.03}S と Ag_{1.95}Cu_{0.05}S の 300K での粉末 X 線回折パターンで 5.1 度に 2 次相の Ag₃CuS₂ 相が存在したが、温度が 480K になると 2 次相が消えるのが観測できる。恐らく高温では高温相の格子内における Cu の固溶域が広がり、Ag₃CuS₂ が消失すると考えられる。

Ag_{2-x}Cu_xS 試料の $x = 0.02$ から 2 次相が現れ、試料の温度を上げ構造相変態が生じる 480K では第 2 相が消えることを確認した。現在、格子定数の解析や第 2 相の同定を進めている。

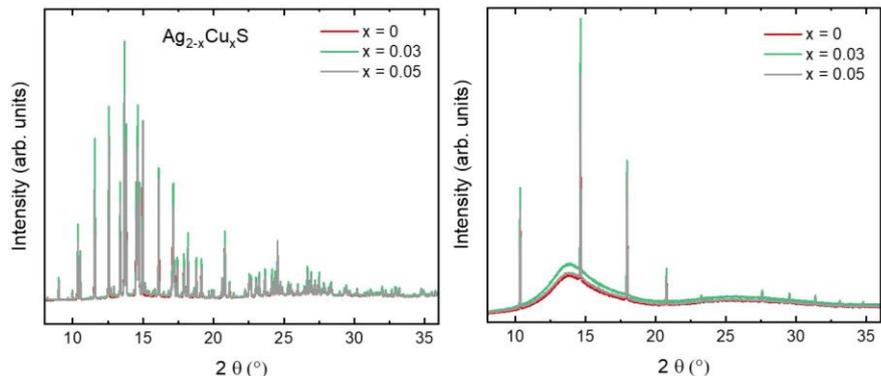


図 1. Ag_{2-x}Cu_xS ($x = 0, 0.03, 0.05$) の 300K(左図)と 480K(右図)の粉末 X 線回折パターン

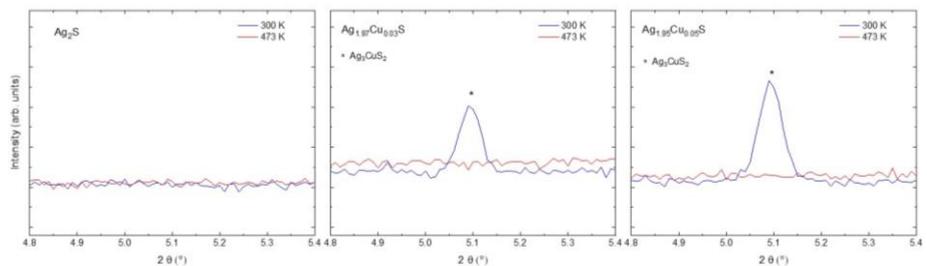


図 2. 各 Ag_{2-x}Cu_xS ($x = 0, 0.03, 0.05$) の 300K と 480K での粉末 X 線回折パターン