



極めて低い熱伝導度を示す 銀・銅カルコゲナイド系材料の精密 X 線構造解析

平田圭佑、武藤正憲、竹内恒博
豊田工業大学

キーワード：銀・銅カルコゲナイド，熱伝導，非調和格子振動，超イオン伝導

1. 背景と研究目的

$\text{Ag}_{5-\delta}\text{Te}_3$ は、高密度であっても、無機固体材料としてほぼ最低の格子熱伝導度 ($\kappa_{\text{lat}} \sim 0.25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) を呈する半導体であることが報告されている [1]。数 at.% しか組成に変化がない Ag_2Te ($\kappa_{\text{lat}} \sim 0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [2] と比べ格子熱伝導度が半分程度となっており、顕著なフォノン散乱の増大機構、もしくは、音響フォノン群速度の低下機構が存在するはずである。しかしながら、それらの機構は未解明である。材料を低熱伝導度化する材料設計指針の構築のために、その解明が強く望まれる。

本実験では、対象材料 $\text{Ag}_{5-\delta}\text{Te}_3$ 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こと、および、MEM-Rietveld 解析を駆使して顕著な非調和振動を反映した電子密度分布を可視化し、非調和振動の詳細を明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

$\text{Ag}_{5-\delta}\text{Te}_3$ 試料は溶融法により合成した。得られた試料を微細な粉末となるように粉碎した後、 $\phi 0.5 \text{ mm}$ 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 10 分程度とし、 $300 - 573 \text{ K}$ の温度範囲で実験を行った。

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 $\text{Ag}_{5-\delta}\text{Te}_3$ について実験から得られた回折パターン、および、報告された $\text{Ag}_{5-\delta}\text{Te}_3$ 相 (Hexagonal) の結晶構造 [3] から計算したパターンを示す。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。

$\text{Ag}_{5-\delta}\text{Te}_3$ において観測される極めて低い格子熱伝導度には、格子振動の顕著な非調和性が強く関連していると考えている。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かについて、MEM-Rietveld 解析から得られる非調和格子振動を反映した電子密度分布、および、電子密度分布をフィードバックした結晶構造解析から考察する計画である。現在、パラメータを慎重に検討しながら解析を行っている。また、銅カルコゲナイド系についても同様の解析を行う予定である。

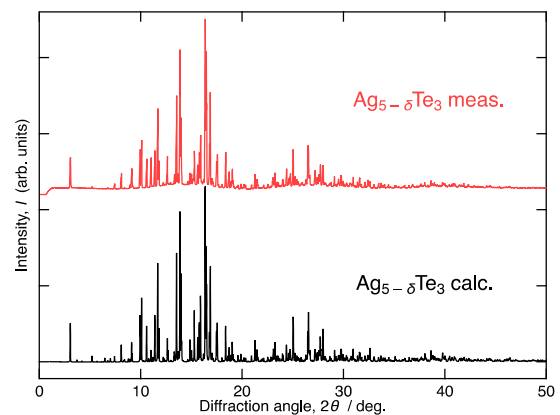


図1. $\text{Ag}_{5-\delta}\text{Te}_3$ について実験から得られた X 線回折パターン、および、報告された $\text{Ag}_{5-\delta}\text{Te}_3$ 相 (Hexagonal) の結晶構造 [3] から計算したパターン。

4. 参考文献

1. X. Zhang *et al.*, *ACS Energy Lett.* **2**, 2470 (2017).
2. D. Jung *et al.*, *Mater. Trans.* **53**, 1216 (2012).
3. J. Peters, *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 1823 (1996).