# 自己フラックス法による安四面銅鉱型リン化物 $Ag_3P_6Si_3Sn_2$ の合成

**Synthesis of tetrahedrite-like-structure phosphide $Ag_3P_6Si_3Sn_2$ using self-flux method**

**北陸先端大，°阿部大介，宮田 全展，小矢野 幹夫**

**JAIST, °Daisuke Abe, Masanobu Miyata and Mikio Koyano**

これまで我々のグループでは，環境調和型熱電材料の構成元素として地殻埋蔵量の多い P に注目し，中でも複雑な結晶構造を持つ $Ag_3P_6Si_3Sn_2$ に注目した．この材料は Figure 1 に示すようにテトラヘドライト(安四面銅鉱)に類似の構造を持つが，体心の P が欠損しているため，大振幅振動を示す $CuS_3$ 三角形に対応する構造が $AgP_2$ になる．$Ag_3P_6Si_3Sn_2$ とテトラヘドライトを比較することで大振幅振動が格子熱伝導率に及ぼす影響を明らかにすることを目指している．しかしながらこれまで溶融法で合成した試料は，主相 $Ag_3P_6Si_3Sn_2$ の合成の際に $Sn_4P_3$, $Ag_4Sn$ などの不純物相が析出し，正確な熱電物性を評価することができなかった．本研究では合成法として自己フラックス法を採用することによって単相の試料を得ることを目的とした．

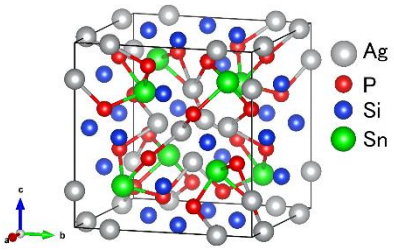


Fig. 1 Crystal structure of $Ag_3P_6Si_3Sn_2$

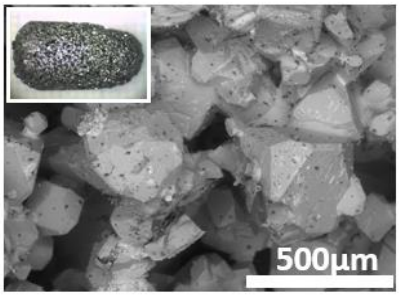


Fig. 2 Photograph and SEM image of $Ag_3P_6Si_3Sn_2$ ingot

$Ag_3P_6Si_3Sn_2$ = 3:6:3:2 の定組成比に対して，Ag:P:Si:Sn = 3:7.8:3:26 の P, Sn リッチの条件で秤量した原料粉末を石英管に真空封入し 1150℃で 8 時間保持し，様々な温度プログラムで冷却を行った．室温まで炉冷した後 600℃で 1 時間加熱し，遠心分離機でフラックスを除去した．

Figure 2 に，1150-950℃を 0.5℃/ h で，950-600℃を 50℃ / h で冷却，その後室温まで炉冷した試料インゴットの写真と SEM 像を示す．SEM 像から，インゴットは 500 μm 程度の菱面体の結晶粒で構成されていることがわかる．EDS から求めた平均組成は Ag:P:Si:Sn = 3: 6.2(2): 3.6(1): 2.4(1)で，広い領域で目的物質が合成できた．この試料と溶融法で合成した $Ag_3P_6Si_3Sn_2$ 試料の XRD パターンの比較を Figure 3 に示す．溶融法の試料(下側)は $Ag_4Sn$ など多くの不純物相を含んでいるが，フラックス法で合成した試料(上側)の主相は $Ag_3P_6Si_3Sn_2$ であり，不純物相として少量の Sn を含んでいることがわかる．自己フラックス法を用いて，単相に近い $Ag_3P_6Si_3Sn_2$ の合成に成功した．

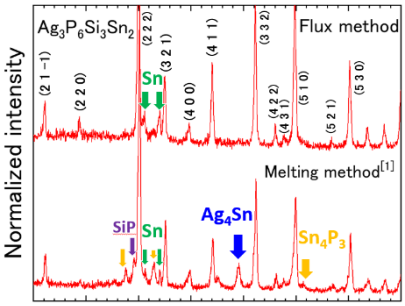


Fig. 3 XRD pattern of $Ag_3P_6Si_3Sn_2$

[1] 宮田 全展，小矢野 幹夫 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 9p-W351-10.

© 2020年 応用物理学会