

MEM-Rietveld 法による $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ の電子・格子熱伝導度解析

Analyses of composition-dependent electron and lattice thermal conductivity for

silver chalcogenides $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ using MEM-Rietveld method

豊田工大, °平田圭佑, Saurabh Singh, 松波雅治, 竹内恒博

Toyota Tech. Inst., °Keisuke Hirata, S. Singh, M. Matsunami, and T. Takeuchi

E-mail: sd20502@toyota-ti.ac.jp

緒言

素子を通過する熱流を制御する熱ダイオード/レギュレータ/スイッチは、熱を有効活用する「熱マネジメント」の基盤技術として、近年、注目されている^[1]。温度・電場・磁場など、外場により熱伝導度が大きく変化する機能性材料は、その構成部材となる。

上記の要請から、我々は、銀および銅カルコゲン化合物(Ag, Cu)₂Ch (Ch = S, Se, Te)に着目し、固体物性を利用した熱流制御デバイスの開発を行ってきた^[2, 3]。熱流制御デバイス開発において、さらなる高性能化に向けた指針を構築するためには、材料の熱伝導度を支配する因子、および、その寄与の程度を定量的に明らかにすることが不可欠である。しかしながら、 $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Ch}$ は、スプリットサイト、イオン伝導性^[4]、および、強い電子相関・スピントラクト相互作用による複雑な電子構造^[5]という特徴を有しており、このような条件下において、熱伝導度に対する電子と格子振動の寄与を正確に決定する手法は確立されていない。

本研究では、 $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ について、電子・格子振動成分の熱伝導度への寄与を構造物性の観点から明らかにすることを目的とし、MEM-Rietveld 法による精密結晶構造・電子密度分布解析、および、詳細な物性測定を行った。

実験方法

自己発熱反応法および溶融法で試料を合成し、ホットプレス法により高密度な多結晶試料を準備した。試料は、放射光粉末 X 線回折測定により単相であることを確認し、MEM-Rietveld 法による精密結晶構造解析・電子密度分布解析を行った。熱伝導度は Laser flash 法により測定した。電気伝導度測定(4 端子法)、ゼーベック係数測定(微分法)、および、音速測

定(超音波法)から、熱伝導度に対する電子・格子振動成分の寄与を様々な手法で解析した。その後、MEM-Rietveld 法による解析と合わせて、妥当性を検討した。

結果・考察

$\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ について、室温における熱伝導度の組成依存性を Fig. 1 に示す。 Ag_2S 型の結晶構造を有する材料 ($0.4 \leq x \leq 1.0$) では、 $0.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以下の極めて低い熱伝導度が観測され、 $x = 0.7 - 0.8$ において熱伝導度が最小 ($\sim 0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) になることが分かった。物性測定の結果から、 $x = 1.0$ から 0.7 にかけて熱伝導度が低下する現象は、格子熱伝導度の減少に起因しており、 $x = 0.7$ から 0.4 にかけて熱伝導度が上昇する現象は、一定以上のキャリアが導入され、電子熱伝導度の寄与が現れたことに起因すると考えている。

物性測定および MEM-Rietveld 解析を組み合わせた電子・格子熱伝導度についての詳細な考察は、当日の講演にて報告する。

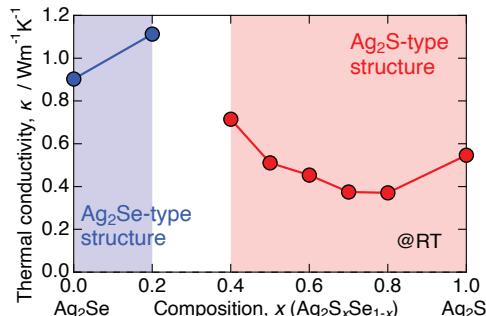


Fig. 1. Thermal conductivity of $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ measured at room temperature.

参考文献

- [1] G. Wehmeyer *et al.*, *Appl. Phys. Rev.* **4**, 041304 (2017).
- [2] K. Hirata *et al.*, *J. Electron. Mater.* **49**, 2895 (2020).
- [3] T. Matsunaga *et al.*, *Mater. Trans.* **62**, 16 (2021).
- [4] H. Okazaki, 日本国金属学会会報 **16**, 689 (1977).
- [5] W. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 156808 (2011).