

Ag-Sn-P 三元系状態図の実験的作成

Ag-Sn-P ternary phase diagram established by experiments

京大工¹, 京大院工² [○](B)村上 和則¹, (M1)住吉 孝心², 野瀬 嘉太郎²

Kyoto Univ. [○]Kazunori Murakami, Isshin Sumiyoshi, Yoshitaro Nose

E-mail: murakami.kazunori.73s@st.kyoto-u.ac.jp

はじめに 一次元構造を持つ化合物半導体 Ag_3SnP_7 は、Ag 原子の非調和振動に起因して格子熱伝導率が小さいことが報告されており、毒性元素を含まない熱電材料として有望である¹⁾。デバイス応用を考える上では、その構造異方性に起因した物性の異方性を明確にする必要があるため、バルク単結晶を用いた物性評価が望まれる。一般的な融液成長や溶液成長を用いた作製手法では液相との平衡関係が重要となるが、その基礎となる Ag-Sn-P 三元系状態図は未報告である。そこで本研究では Ag-Sn-P 三元系における相平衡関係を実験により明らかにし、これを基に状態図（等温断面図）を作成することを目的とした。

実験方法 本研究では等温断面図を作成する温度を 500, 600 °C とした。種々の組成の試料を各温度で等温保持したのち、急冷することでその温度における平衡試料を作製した。具体的には、出発材料として純銀、純錫、赤りんを用い、所定の組成となるように石英アンプル中に真空封入 ($\sim 10^{-3}$ Pa) した。仕込み組成は、りん組成を 20 mol% で一定とし、Sn と Ag の組成をそれぞれ 30-65 mol%, 15-50 mol% の範囲で変化させた。次に、真空封入した石英アンプルを 600 °C で 24 時間等温保持することで均質化し、その後急冷した。500 °C の場合は 600 °C で均質化したのち、500 °C で 24 時間等温保持した後に急冷した。熱処理後の試料は切断、研磨を行い、XRD による相同定、および SEM-EDS による組織観察、組成分析を行った。

実験結果・考察 一例として仕込み組成が 40 mol%Ag, 40 mol%Sn の試料を 500 °C で熱処理した実験結果について説明する。Figure 1 に示す SEM 写真からコントラストの異なる 4 つの領域が確認できる。EDS 組成分析の結果、これらは Ag_3SnP_7 , Ag_3Sn , Sn, Sn_4P_3 の 4 相であることがわかった。これは XRD による相同定の結果とも合致する。ここで、 Ag_3Sn , Sn の融点はそれぞれ 480 °C, 232 °C であることから、これらの領域は 500 °C では液相であったと推察される。一方、 Sn_4P_3 の融点は 500 °C よりも高いが、針状の組織であること、さらに他の仕込み組成における結果を踏まえて、 Sn_4P_3 は冷却過程で液相から析出したと判断した。したがって、この仕込み組成の試料は液相と Ag_3SnP_7 の二相平衡であると考えられる。そこで、 Ag_3Sn , Sn, Sn_4P_3 の領域を一つの相として面分析することにより液相組成を、また、100 倍視野の面分析から全体組成を評価した。これらを等温断面図上に示すと、Figure 2 に示すように熱力学的に矛盾なくタイラインを引くことができる。当日は他の温度、仕込み組成における結果も示し、等温断面図の結果を説明する。

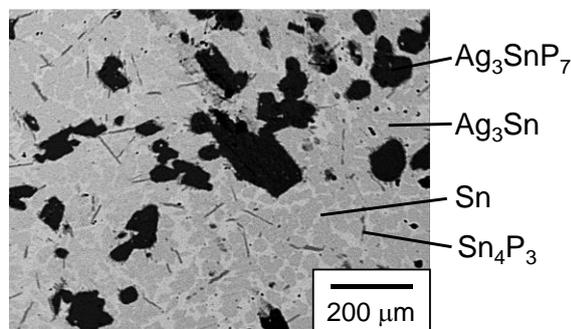


Figure 1. SEM image.

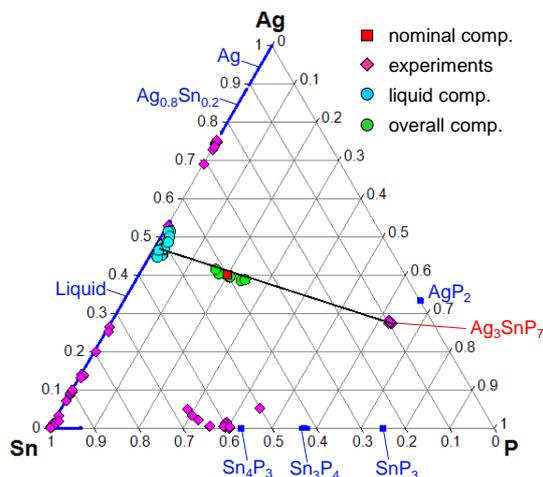


Figure 2. Isothermal section.

¹⁾M. Miyata, J. Appl. Phys. **130**, 035104 (2021).