

## 延性を有する化合物半導体 $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Te}_x$ ( $x = 0.3 - 0.6$ ) の構造と熱電物性

Temperature dependence of thermoelectric properties observed for ductile semiconductor  $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Te}_x$

豊田工大, ° (D2) 佐藤紅介, (D3) 平田圭佑, (P) Saurabh Singh, 松波雅治, 竹内恒博

Toyota Technological Institute, °Kosuke Sato, K. Hirata, S. Singh, M. Matsunami, and T. Takeuchi

E-mail: sd21503@toyota-ti.ac.jp

### 緒言

$\text{Ag}_2\text{S}$  は 450 K 付近で構造相転移する縮退半導体であり, その低温相は室温で延性を有している[1].  $\text{Ag}_2\text{S}$  の S サイトに Te 原子を 30 – 60 %程度ドーピングした材料 ( $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Te}_x$ ;  $x = 0.3 - 0.6$ ) では相転移温度が室温以下まで下がり, 室温で高温相が発現することが報告されている[2]. 近年,  $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Te}_x$  も室温で延性を持つこと, および, その熱電無次元性能指数 ( $ZT$ ) が 600 K において最大で 0.9 程度[3]と大きいことが報告され, フレキシブルな熱電デバイスへの応用が期待されている.

$\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Te}_x$  の高温相では S や Te の立方格子の中で Ag が動き回ること, 超イオン伝導体の特徴を示す.  $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Te}_x$  中で動的な Ag が存在することで, アモルファス的な構造が X 線回折で観測される[4]. アモルファス構造は非平衡であるため, その構造は試料作製プロセスに依存する.  $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Te}_x$  にも構造変化に伴う物性変化があることが考えられるが, 試料作製後の具体的な構造と観測される物性との関係は明らかでない. 本研究では,  $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Te}_x$  の構造と物性の変化を, 温度と時間をパラメータとして詳細に調べた. 本稿では  $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  の結晶構造における温度依存性について報告する.

### 実験手法

$\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  の組成で多結晶試料を溶融法にて合成した. 得られた母合金を液体窒素温度で凍結粉砕した. その後, 室温から 670 K の範囲で, 放射光粉末 X 線回折を測定した.

### 実験結果

図 1 に  $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  の XRD に対する温度依存性を示す. 温度上昇前 (305 K) に試料はアモルファス相を主相とし少量の高温相を含有する状態であったが, 昇温に伴い, 516 – 535 K にかけて, アモルファス相の体積分率が減少するとともに, 高温相の粒成長が生じている. 試料の温度を 670 K まで上げてから室温まで下げると, 高温相が非平衡相として得られた. また, 室温で長時間放置すると, 再びアモルファスの割合が多くなることがわかった.

熱電物性は上記の構造変化を反映して極めて複雑な変化を示す. 発表では,  $\text{Ag}_2\text{S}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0.3 - 0.6$ ) の結晶構造および熱電物性 (比抵抗, ゼーベック係数, 熱伝導度) を報告する予定である.

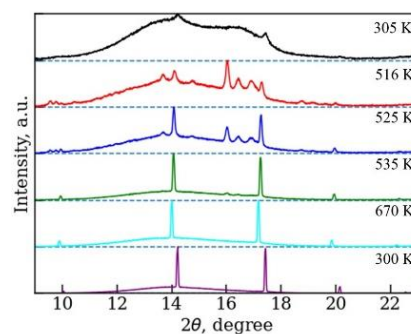


図 1.  $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  における XRD の温度依存性. 黒線から水色線は温度上昇時の, 紫線は 670 K から温度降下後の測定結果を示している.

### 参考文献

- [1] Shi *et al.*, Nat. Mater. **17**, 421 (2018)
- [2] Miyatani *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **15**, 1586, (1960).
- [3] Liang *et al.*, Acta Mater. **218**, 117231 (2021).
- [4] Yang *et al.*, Adv Mater. **33**, 2007681 (2021).