30a-G7-5

## $Na_2Mg_3X_2(X = Sn, Pb) の合成と結晶構造および電気的特性$

Preparation, crystal structures and electrical properties of  $Na_2Mg_3X_2$  (X = Sn, Pb)

## 東北大多元研 〇石山 亮,山田 高広,山根 久典

## IMRAM Tohoku Univ. <sup>°</sup>Ryo Ishiyama, Takahiro Yamada, Hisanori Yamane

## E-mail: yamataka@tagen.tohoku.ac.jp

【緒言】アルカリ金属やアルカリ土類金属を含む金属間化合物は、その構成元素単体や化合物の 多くが大気中で不安定であることから、物質探索や化合物の特性評価が十分に行われていない. 最近、山田らは Na-Mg-Sn 系で新規化合物 Na<sub>2</sub>MgSn を合成し、この化合物が Li<sub>2</sub>CuAs 型の結晶構 造(六方晶系, a = 5.0486(11)Å, c = 10.095(2)Å)を有し、比較的大きなパワーファクター( $1.5 \times 10^{-3}$ Wm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>, 303 K)を示すことを明らかにした<sup>1)</sup>.本研究では、Na-Mg-X (X = Sn, Pb)系で物質探査をさ らに行い、新たに合成された Na<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>X<sub>2</sub> (X = Sn, Pb)について、その結晶構造を解析し、電気的特性 を評価した結果を報告する.

【実験】大気中で Mg と Sn または Pb を, Ar 雰囲気のグローブボックス内で Na を所定のモル比と なるよう秤量し, BN 製の坩堝の中に投入した. これを Ar 雰囲気中でステンレススチール製の容器 内に封じ, 電気炉で 973 K, 2 h 加熱後, 823~873 K を 10 h 保持した後, 室温まで炉冷することで試 料を得た. 試料中の結晶相の同定には粉末 X 線回折装置を, 結晶構造の解析には単結晶 X 線回折装置および SHELXL-97 プログラムを用いた. 一部の試料は粉砕し, 圧粉した成形体を 848~973 K で 10~12 h 加熱することで焼結体を作製した. 試料のゼーベック係数, 電気伝導率をそれぞれ温度 差起電力法, 四端子法を用いて Ar 雰囲気中で測定した.

【結果】いくつかの組成の異なる原料から作製された試料の粉末 **XRD** パターンには, 既報の Na-Mg-X (X = Sn, Pb)系の化合物の格子 定数では指数付けできない回折線が観測され, 原料組成が Na:Mg:Sn = 22:30:21および Na:Mg:Pb = 21:30:19の試料で、それらの 回折線の強度が最も高かった.この新規化合物の化学組成を Na<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>X<sub>2</sub> (X = Sn, Pb)と仮定し、単結晶による X 線構造解析を行っ た. その結果,結晶構造はどちらも斜方晶系で, Mg および Na は Sn/Pb 原子で構成される歪んだ四面体内に位置し、その Sn/Pb 四面体 が稜を共有しながら3次元的につながった、Mg<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>型構造に 類似した結晶構造であることが明らかになった(Fig.1). こ れらの解析結果は前述の粉末 XRD パターンをよく説明でき た. Na<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>(Sn 相)および Na<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Pb<sub>2</sub>(Pb 相)の焼結体試料 (理論密度に対する相対密度は約69~72%)の300 K におけ る電気伝導率( $\sigma$ )は、それぞれ3.3×10<sup>3</sup>と7.3×10<sup>3</sup> Scm<sup>-1</sup>であり、 測定温度範囲(300 K~500 K)では、いずれも温度の上昇に伴 い減少した. ゼーベック係数(S)の値は300 K で, Sn 相は+34 μVK<sup>-1</sup>, Pb 相は+15 μVK<sup>-1</sup>で, 温度とともに増加し500 K でそ れぞれ+70と+21  $\mu$ VK<sup>-1</sup>に達した(Fig.2). S<sup>2</sup> より求められる パワーファクターは両相ともに500 K で最大値を示し, Sn 相が $1.1 \times 10^{-3}$  Wm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>, Pb 相が $1.5 \times 10^{-4}$  Wm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>であった. 参考文献 1) T. Yamada et al., Inorg. Chem., 51 (2012) 4810-4816.



Fig.1 Crystal structures of  $Na_2Mg_3X_2$  (X=Sn, Pb).



Fig.2 Seebeck coefficient (main graph) and electrical conductivity (inset) of the polycrystalline samples of  $Na_2Mg_3X_2$  (X=Sn, Pb).