

19p-F11-1

チムニーラダー型化合物 $M\text{Ge}_\gamma$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) の結晶構造と熱電特性Crystal structure and thermoelectric properties of chimney-ladder $M\text{Ge}_\gamma$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$)東北大院工¹ 中條 隆貴¹, 宮崎 譲¹, 菊池 祐太¹, 林 慶¹Tohoku Univ.¹, [○]Takaki Nakajo¹, Yuzuru Miyazaki¹, Yuta Kikuchi¹, Kei Hayashi¹,

E-mail: miya@crystal.apph.tohoku.ac.jp

【はじめに】 MnSi_γ に代表されるチムニーラダー型化合物 MX_γ (M は 5-9 属金属、 X は 13-14 属元素) は、 c 軸長の異なる正方晶の部分構造 $[M]$ および $[X]$ が貫入した非整合複合結晶構造をとる (Fig.1)。この化合物の電気伝導は主に M 原子の d 軌道が担い、 x 、 y 、 z 方向に大きく変位変調した X 原子がフォノンの伝播を抑制して格子熱伝導率を低減することから、 MX_γ は熱電材料として理想的な構造を有しているといっても過言ではない。 MX_γ は、 M 原子 1 個あたりの価電子数 (VEC) が 14 より小さい (大きい) ときに p 型 (n 型) 伝導をすることが知られている。今回我々は、 $\text{Rh}_{17}\text{Ge}_{22}$ および Ir_4Ge_5 として知られる 2 相に対して (3+1) 次元の超空間群を適用して、詳細な結晶構造を明らかにするとともに、これらの相の VEC と熱電特性との関連を調べることを目的とした。

【実験方法】出発原料に Rh (3N)、Ir (3N) および Ge (4N) を用いたアーク溶解法により、試料を合成した。合成試料を粉砕後、放電プラズマ焼結 (SPS) を施したペレットに対して、X 線回折により相同定を行った。単相試料に対しては、JANA2006 を用いた Rietveld 法により結晶構造の精密化を行うとともに、室温以上の温度域での Seebeck 係数および導電率を測定した。

【結果と考察】 $\text{Rh}_{17}\text{Ge}_{22}$ および Ir_4Ge_5 試料に対して、超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ を適用して Rietveld 解析を行ったところ、いずれの化合物も非整合複合結晶であることが明らかになった。両化合物を MX_γ と表記すると、 γ の値は RhGe_γ で 1.2942(1)、 IrGe_γ で 1.2522(1) と、いずれの VEC も 14.177 および 14.009 と 14 より大きく、 n 型伝導が期待される。実際、両相の多結晶試料は、Fig.2 に示すように負の Seebeck 係数を示した。また、30 °C における Seebeck 係数および導電率は RhGe_γ が -25 $\mu\text{V/K}$ および $7.3 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 、 IrGe_γ が -80 $\mu\text{V/K}$ および $5.8 \times 10^2 \text{ S/cm}$ であった。出力因子の最大値は、 RhGe_γ が 710 °C で示した $1.4 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{m}$ であった。

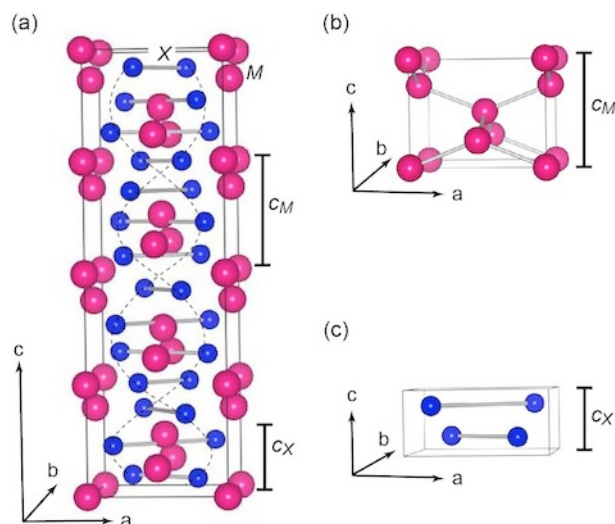


Fig. 1. (a) チムニーラダー型化合物 MX_γ の非整合複合結晶構造. (b) $[M]$ 部分構造. (c) $[X]$ 部分構造.

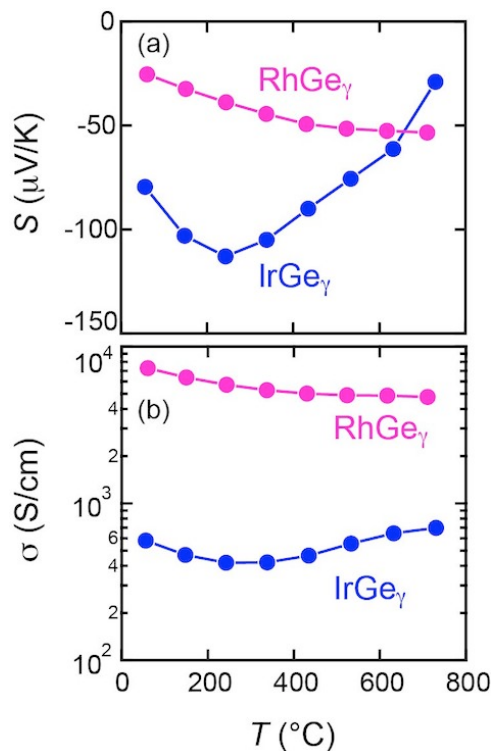


Fig. 2. RhGe_γ および IrGe_γ の Seebeck 係数(a)および導電率(b)の温度変化.