

$\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ の緻密焼結体の作製と熱電特性

Preparation of dense-sintered $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ bulk samples and their thermoelectric properties

東北大多元研¹, JST さきがけ², 産総研³・山田 高広^{1,2}, 池田 卓史³, 永井 秀明³, 山根 久典¹
IMRAM, Tohoku Univ.¹, JST-PRESTO², AIST³・Takahiro Yamada^{1,2}, Takuji Ikeda³, Hideaki Nagai³,
Hisanori Yamane¹

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

講演者らはトンネル状の空隙の中にディスオーダーを伴った原子が配置した結晶構造を有するジントル化合物に着目し、それらの熱電特性を明らかにする研究を行っている。これまでに $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$, 六方晶系, 空間群 $P6_122$, $a = 6.3471\text{--}6.3150 \text{ \AA}$, $c = 6.1341\text{--}6.1718 \text{ \AA}$, Fig. 1) の相対密度が約 75% の焼結体試料を作製し、一部の試料が高い熱電特性 ($x = 0.19$, $ZT = 0.98$, 295 K) を示すことを報告した¹⁾。格子の熱伝導率など化合物固有の物性値を明らかにするには、緻密な焼結体の合成と評価が必要であるため、本研究では $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ の焼結体を緻密化し、それらの熱電特性を調べた。

Na 片, Ga 粒, Sn 粒を, Ar ガス雰囲気下のグローブボックス内で所定量秤量した。試料の加熱は, ステンレススチール製の容器内に Ar 雰囲気中で密封した焼結 BN 製の坩堝内で行った。Na と Sn のみを 873 K で 2 h 加熱した後, 坩堝内に Ga を加えて 973 K で 2 h 加熱した。その後, この試料を粉砕し, 金型を用いて圧粉成型した後, 698–713 K で 36–60 h 加熱した。この粉砕・混合・成型・焼成の過程を 2–3 回繰り返して得られた試料の粉砕粉を, 加圧焼結装置を用いて 673–713 K, 50 MPa で 20 min 加熱して焼結体 ($\phi 12 \times 3\text{--}4 \text{ mm}^3$) を作製した。焼結体試料のゼーベック係数と電気伝導率, 熱伝導率を, それぞれ温度差起電力法と直流四端子法, ホットディスク法を用いて Ar 雰囲気中で測定した。

原料組成 $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ $x = 0.19$ より作製された焼結体試料はほぼ単相で, 焼結体の密度は理論密度 (4.94 g cm^{-3}) の 97% であった。この焼結体試料の 295 K におけるゼーベック係数および電気伝導率, 熱伝導率の値は, それぞれ $-332 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$, $1.25 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$, $0.69 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。これらの測定値から算出される無次元性能指数 ZT は 0.60 で, その値は温度上昇とともに徐々に増加し, 385 K において 0.68 に達した (Fig. 2)。Wiedemann-Franz 則より算出される焼結体試料の 295 K におけるキャリアの熱伝導率 κ_{carrier} は $0.09 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ で, その値と熱伝導率の測定値の差が格子の熱伝導率 (κ_{lattice}) と仮定すると, κ_{lattice} は $0.60 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ と見積もられた。この低い κ_{lattice} の値は, $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ のトンネル状の空隙に配置している Na の大きな熱振動に起因すると考えられる。

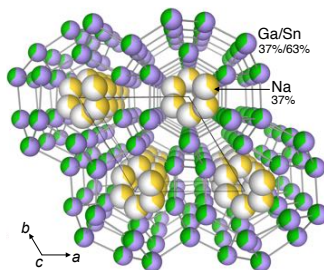


Fig. 1 Schematic drawing of the crystal structure of $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ ($x = 0.19$).

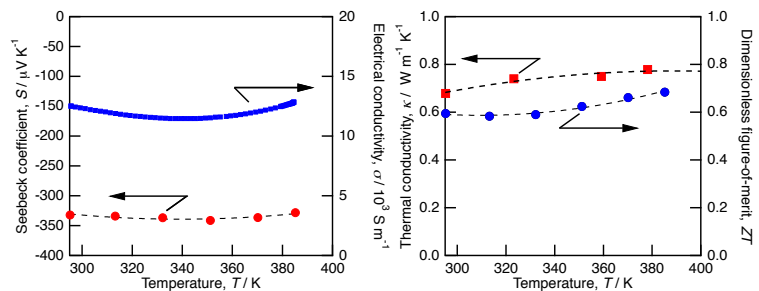


Fig. 2 Thermoelectric properties of a dense sintered sample of $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ ($x = 0.19$).

参考文献: 1) T. Yamada *et al. Adv. Mater.* **2015**, 27, 4708.

謝辞: 本研究は日本技術振興機構さきがけ(JPMJPR151C), 物質・デバイス領域共同研究拠点等の助成を受けて行なわれた。