Na を内包したトンネル構造を有するジントル化合物のディスオーダ

Disorder of Na atom in the tunnel frameworks of Sn-based Zintl compounds

東北大多元研 [1], JST さきがけ [2], 産総研 [3], 京大院工 [4] °山田 高広 [1,2], 菅野 雅博 [1], 池田 卓史 [3], 永井 秀明 [3], 高津 浩 [4], 陰山 洋 [4], 山根 久典 [1]

IMRAM, Tohoku Univ.[1], JST-PRESTO[2], AIST[3], IMRAM, Kyoto Univ.[3] °Takahiro Yamada[1,2], Takuji Ikeda[3], Hideaki Nagai[3], Hiroshi Takatsu, Hiroshi Kageyama, Hisanori Yamane[1]

E-mail: takahiro.yamada.b4@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を伴った Na 原子が配置した結晶構造を有するジントル化合物（図 1）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 [1]．これまでに $Na_{2+x}Tr_{2+x}Sn_{4-x}$ (Tr = Al, Ga, Sn)の緻密焼結体や，２つの多形 hP-および tI-Na_2ZnSn_5 のインゴット（相対密度 94–100%）を作製し，一部の化合物は n 型の高い熱電特性（Tr = Ga, ZT = 0.82, 295 K）を示すこと，また，各化合物の格子の熱伝導率（$\kappa_{lattice}$）が約 0.5 から 1.1 $Wm^{-1}K^{-1}$ と見積もられることを報告している [2]．本研究では，これらの化合物が低い $\kappa_{lattice}$ を示す要因と考えられる Na 原子や骨格構造を形成しているホスト原子のディスオーダについて情報を得るため，各化合物の比熱や固体 NMR を測定し，単結晶 X 線構造解析から求めた原子変位パラメータを解析した．

$Na_{2+x}Tr_{2+x}Sn_{4-x}$ (Tr = Al, Ga, Sn)と hP-および tI-Na_2ZnSn_5 の試料は，構成元素の単体と金属間化合物 NaSn を原料に用い，溶融法または固相反応法と加圧焼結法により合成した．各化合物の緻密焼結体やインゴットの破砕片(2–3 mm)と物性測定装置(Quantum Design PPMS)を用いて 2–300 K の比熱を測定し，粉砕粉を用いて ^{23}Na を核種とした固体 NMR 測定(Bruker AVANCEIII 400WB)を行なった．また，各化合物の単結晶(大きさ約 100 μm)の X 線回折データを X 線回折装置(Bruker D8 QUEST)により 90–300 K で測定した．

図 2 に，各温度で測定された $Na_{2+x}Tr_{2+x}Sn_{4-x}$ (Tr = Ga, x = 0.19)の C_p/T^3 値 (C_p: 比熱, T: 絶対温度)を示す．Tr = Ga を含むすべての化合物の比熱には 10 K 付近にブロードなピークが観測された．各化合物の比熱が電子比熱，デバイモデルおよびアインシュタインモデルで表される比熱の線形和（$C_p = \gamma T + N_D C_D + N_E C_E$ ···(1) , γ: 電子比熱係数, N_D と C_D: デバイ振動モード数とデバイ比熱，N_E と C_E: アインシュタイン振動モード数とアインシュタイン比熱)で表されると仮定して解析を行った結果，10 K 付近のピークは，Na 原子の局所振動（アインシュタイン）モードの寄与で表された．この局所振動のモード数は Tr = Ga では 0.8，その他の化合物は 0.2–2.3 であり，Na 原子が等方的に調和振動している場合のモード数 6 (= 2×3)よりも大幅に小さく，Na 原子が 1 方向にのみ調和振動している場合のモード数である 2 (= 2×1)に近かった．単結晶構造解析より求められた各化合物の Na サイトの等電子密度面はトンネル方向に著しく伸長している（図 1）ことからも，各化合物の Na 原子はトンネル方向にのみ局所振動していると考えられた．

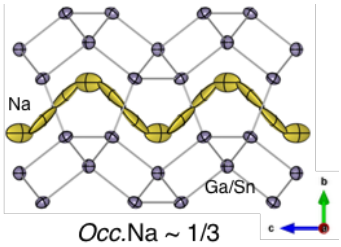

Fig. 1 Schematic drawing of the crystal structure of $Na_{2+x}Ga_{2+x}Sn_{4-x}$ (x = 0.19) along the tunnel with 75% probability ellipsoids.

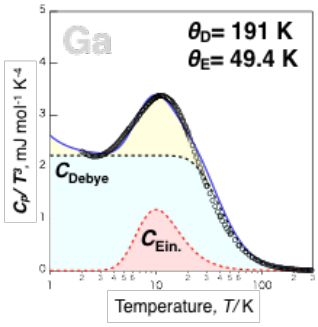

Fig. 2 Heat capacity of a sintered bulk of $Na_{2+x}Ga_{2+x}Sn_{4-x}$ (x = 0.19).

参考文献: 1) T. Yamada *et al. Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4708 他 , 2) 山田高広ら 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 5a-A503-1 他.
謝辞: 本研究は日本学術振興機構さきがけ(JPMJPR151C)の助成を受けて行なわれた．