

Zn₄Sb₃ 熱電材料の β 相と γ 相の結晶構造

Crystal structure of β- and γ-phases of Zn₄Sb₃ thermoelectric material

東北大院工 °(M2)横山 相朔, 林 慶*, 高松 智寿, 宮崎 譲

Tohoku Univ., °Aisaku Yokoyama, Kei Hayashi, Tomohisa Takamatsu, Yuzuru Miyazaki

* E-mail: hayashik@crystal.apph.tohoku.ac.jp

β-Zn₄Sb₃ は高温で $zT > 1$ を示す有望な熱電材料であるが[1-2]、合成過程で γ 相 (高温相) から β 相 (中温相) に相変態する際にクラックが生じること、高温で Zn と ZnSb に分解することが問題となっている。β-Zn₄Sb₃ を実用化するためには、相変態過程と分解過程の原因を解明しなくてはならない。しかし、高温相である γ 相の結晶構造は未報告である。

本研究では、まず β 相の結晶構造を再検討した。Snyder ら[1]によると、β 相は 4 つの Zn サイト (Zn(1), Zn(2), Zn(3), Zn(4)) と 2 つの Sb サイト (Sb(1), Sb(2)) を持つとされている。Zn(1) は正規サイトで占有率は約 90%であり、残りの Zn(2), Zn(3), Zn(4) は格子間サイトで占有率は約 5%であると報告されている。しかし、Zn(1) と Zn(2) あるいは Zn(3) は原子間距離が近く、それらの Zn サイトの占有率を合計するとほぼ 100% になる。そこで我々は、Zn(1)、Zn(2)、Zn(3) をひとつの正規サイト Zn(1) とし、格子間サイトは Zn(4) のみであると仮定した。そして、Zn(1)、Zn(4) と Sb(1) を含む第一部分構造[Zn_{3+δ}Sb]と、Sb(2) を含む第二部分構造[Sb]で構成される整合型複合結晶モデルを考えた。この複合結晶モデルでは、Snyder ら[1]が格子間サイトとした Zn(2) と Zn(3) は、正規サイト Zn(1) が変位変調したもののとして表される。

溶融合成法を用いて作製した β-Zn₄Sb₃ 多結晶試料の粉末 X 線回折 (XRD) パターンは、

超空間群を $R\bar{3}m(00\gamma)00s$ とし、変位変調を含めて精密化した結晶構造パラメータから計算される XRD パターンと良く一致したことから、構築した複合結晶モデルは妥当であると結論した。表 1 に解析結果の一部を示す。格子間サイト Zn(4) の占有率が 8.8(6)% であることから、β-Zn₄Sb₃ の組成式は Zn_{3.92(2)}Sb₃ と表されることがわかった。

次に、溶融急冷法を用いて γ-Zn₄Sb₃ 多結晶試料を作製した。その粉末 XRD パターンに見られる各ピークは、β 相の複合結晶モデルを用いて指数付けできることがわかった。ただし、γ 相は β 相より格子定数が小さく、格子間サイト Zn(4) の占有率が低いことが明らかになった。このことが合成時のクラックの原因になっているものと考えられる。

本研究の一部は科研費基盤研究(B) 17H0339 の助成を受けて実施された。

[1] G. J. Snyder et al., *Nature Mater.*, **3** (2004) 458.
[2] T. Caillat et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **58** (1997) 1119.

Table 1: Structural parameters of β-Zn₄Sb₃.

subsystem	Lattice parameters	Atom	occ. (%)
1	$a = b = 12.2329(3) \text{ \AA}$, $c_1 = 6.2174(3) \text{ \AA}$	Zn(1)	100
		Zn(4)	8.8(6)
		Sb(1)	100
2	$c_2 = 4.1426(2) \text{ \AA}$	Sb(2)	100