

クラックのない Zn_4Sb_3 溶融合成試料の作製と熱電性能

Preparation and thermoelectric properties of crack-free melt-grown Zn_4Sb_3

東北大院工¹ ○林 慶¹, 吉岡 駿¹, 千葉 俊明¹, 宮崎 譲¹

Tohoku Univ.¹ °Kei Hayashi¹, Shun Yoshioka¹, Toshiaki Chiba¹, Yuzuru Miyazaki¹

E-mail: kei.hayashi.b5@tohoku.ac.jp

Zn_4Sb_3 は中温域で $zT = 1$ を超える有望な熱電材料である。溶融合成した Zn_4Sb_3 にはクラックが存在するため、溶融後に粉碎してホットプレスで緻密化されることが多いが[1]、クラックを消失できれば、粉碎による電気伝導率の低下が抑えられて出力因子を高くできる可能性がある。そこで、本研究では溶融後に加熱処理を施して、クラックの消失を試みた。

Zn と Sb の粉末を 4:3 の比で秤量混合し、石英管に真空封入して溶融した。続けて、723 K の温度で加熱し、水で急冷して溶融合成試料を得た。加熱時間 t は 0 ~ 400 h である。以降、作製した試料を t h 試料と呼ぶ。結晶構造と微細構造の評価には、それぞれ粉末 X 線回折(XRD)と走査型電子顕微鏡(SEM)を使用した。結晶構造解析には複合結晶構造モデル[2]を用いた。(3+1)次元の空間群に属するこの複合結晶構造モデルは、3次元の空間群に属する従来の結晶構造モデル[1]とは異なり、格子間 Zn (Zn_i) サイトを 1 つだけ有する(図 1)。

XRD の結果から、すべての試料で主相が Zn_4Sb_3 であり、加熱時間の増加とともに Zn_i 占有率が増加し、150 h を超えると減少に転じることがわかった。0h 試料には、不純物として Zn と Zn_3Sb_2 が見られた。また、SEM 観察の結果から、これらの不純物は加熱時間の増加とともに減少して、100 h で見られなくなることがわかった。さらに加熱時間を長くすると、不純物として再び Zn が現れた。図 2 に溶融合成試料の SEM 画像を示す。黒い線状のクラックが 100h 試料で見られないことがわかる。加熱によって、Zn と Zn_3Sb_2 の Zn が主相の Zn_4Sb_3 の Zn_i サイトに侵入することでこれらの不純物がなくなって、クラックが消失したものと考えられる。講演では、溶融合成試料の熱電性能についても報告し、結晶構造や微細構造との関連を議論する。

本研究の一部は、科学研究費補助金(基盤研究(A)20H00394)と東北大学-住友金属鉱山(株)ビジョン共創型パートナーシップの支援を受けて実施した。

[1] G. J. Snyder et al., Nat. Mater. 3, 458-463 (2004).

[2] S. Yoshioka et al., J. Mater. Chem. C 8, 9205-9212 (2020).

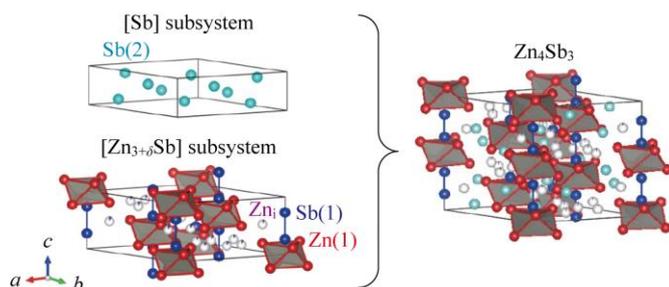


Fig. 1. Composite crystal structure model of Zn_4Sb_3 .

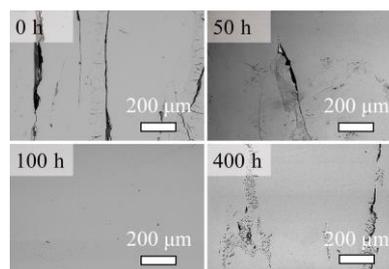


Fig. 2. Microstructure of melt-grown Zn_4Sb_3 samples.