

スズ化物 Na_2CdSn_5 の結晶構造と熱電特性Crystal structure analysis and thermoelectric characterization of a stannide Na_2CdSn_5 東北大多元研¹, 東北大院工^{1, 2}○山田 高広¹, 浅宮 雄貴^{1, 2}, 山根 久典¹IMRAM, Tohoku Univ.¹, Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.²○Takahiro Yamada¹, Yuki Asamiya^{1, 2}, Hisanori Yamane¹

E-mail: takahiro.yamada.b4@tohoku.ac.jp

【緒言】 ジントル相は電気陰性度差の大きな元素の組み合わせで構成される金属間化合物で、複雑な結晶構造と半導体的な特性を有したものは高い熱電特性を示すものが多い。ジントル相であるスズ化物 Na_2ZnSn_5 には2つの多形(*hP*-および *tI*- Na_2ZnSn_5)が報告されており、両相ともに Zn と Sn 原子で形成される骨格構造の螺旋トンネル状の空間に Na 原子が統計的に配置した結晶構造が明らかにされている[1]。講演者らはこれまでに、 Na_2ZnSn_5 の2つの多形が共に Na 原子の大振幅振動（ラットリング）が関与すると考えられる低熱伝導性を示すことを報告している[2, 3]。本研究では、 Na_2ZnSn_5 の Zn を同族元素の Cd に置換したスズ化物 Na_2CdSn_5 の合成を試み[4]、その結晶構造を明らかにするとともに、緻密焼結体の熱電特性の評価を行った。

【実験方法】 大気中で Cd と Sn を、Ar 雰囲気グローブボックス内で Na を所定のモル比(Na:Cd:Sn = 2:1:5)に秤量し、BN 製坩堝に投入した後、ステンレススチール鋼製の容器内で 773 K で 2 h 加熱し、室温まで徐冷した。得られた試料を粉碎・混合・圧粉して成型体を作製し、593 K で 36 h 加熱する工程を2度繰り返した。この試料の粉碎粉をホットプレスにより 563–573 K で 60 MPa, 20 min 加圧焼結し、緻密焼結体を作製した。 Na_2CdSn_5 焼結体のゼーベック係数(*S*)、電気伝導率(σ)、および熱伝導率(κ)を、それぞれ、温度差起電力法、直流四端子法、ホットディスク法により測定した。また、室温で単結晶の X 線回折測定を行った。

【結果と考察】 試料の粉末および単結晶 XRD データを解析した結果、生成相は新規のジントル化合物 Na_2CdSn_5 で、その結晶構造は *tI*- Na_2ZnSn_5 と同型で、正方晶系($a = 6.4248(1)$, $c = 22.7993(5)$ Å), 空間群 *I-42d* であることが明らかになった(Fig. 1)。Na 原子は Cd と Sn 原子が規則配列した骨格構造のトンネル空間内のサイトに 50%の占有率で存在し、その等価等方性原子変位パラメータ(U_{eq})は、骨格構造を構成する Cd, Sn サイトの U_{eq} よりも約4倍大きかった。作製された焼結体は、 Na_2CdSn_5 が主相で少量の Cd と Sn を含み、その密度は Na_2CdSn_5 の理論密度の98%であった。この焼結体の300 Kにおける *S*, σ , および κ の値は、それぞれ $566 \mu\text{VK}^{-1}$, 86 Sm^{-1} , $0.58 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ で、これらの値から求まる無次元性能指数 *ZT* は 0.014 であった。 σ の値が低いため、 κ を格子の熱伝導率 κ_{L} とみなすことができ、その値は *tI*- Na_2ZnSn_5 ($0.61 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)と同程度に低かった。この低 κ_{L} の要因として Na 原子のラットリングの寄与が考えられた。

【謝辞】 本研究は科研費 (JP 20H02820 および JP 20H05150) の支援を受けて行われた。

【参考文献】 1) S. Stegmaier *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 10654, 2) M. Kanno *et al.*, *Chem. Mater.*, 29 (2017) 859, 3) T. Yamada, *et al.*, *Adv. Mater.* [in press]. 4) Y. Asamiya, *et al.*, *Inorganics*, 9 (2021) 19.

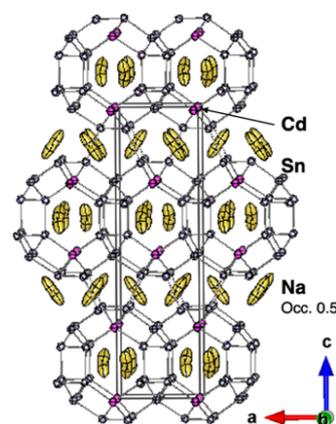


Fig. 1 Crystal structure of Na_2CdSn_5 drawn at 90% probability ellipsoids.