

Na-Al-Sn 系新規化合物の合成と結晶構造および電気的特性

Preparation, crystal structure, and electrical properties of a novel compound in the Na-Al-Sn system

東北大多元研 ○菅野 雅博, 山田 高広, 山根 久典

IMRAM Tohoku Univ. ○Masahiro Kanno, Takahiro Yamada, Hisanori Yamane

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

【緒言】半導体的な特性を有する金属間化合物（ジントル相）は、熱電エネルギー変換材料への応用が期待される候補物質群だが、アルカリ金属を含む多元系スズ化物のジントル相に関しては、物質探査や特性評価が十分に行われていない。近年、Yamada らは新規スズ化物 Na_2MgSn を合成し、その結晶構造が六方晶系の Li_2CuAs 型構造で、室温で比較的大きなゼーベック係数($+390 \mu\text{V K}^{-1}$)を示す半導体であることを明らかにした¹⁾。本研究では、3 元系化合物の報告例がない Na-Al-Sn 系で新規スズ化物を合成し、その結晶構造を解析するとともに、電気的特性の評価を行った。

【実験】大気中で Sn を、Ar 雰囲気グローブボックス内で Na と Al を所定のモル比に秤量し、BN 製の坩堝の中に投入した。これを Ar 雰囲気中でステンレススチール製の容器内に封じ、電気炉で 1023 K、2 h 加熱した後、室温まで 10 h 徐冷することで試料を得た。試料中の結晶相を粉末 X 線回折(XRD)法で同定した。一部の試料からは単結晶が取り出された。この単結晶を Ar 雰囲気中でガラスキャピラリーに封入し、XRD 測定を行った。測定された XRD データと SHELXL-97 プログラム²⁾を用いて結晶構造を解析した。新規スズ化物の焼結体試料の作製には、原料として Sn 粉末と Al 粉末、および予め作製した NaSn 粉末を用いた。これらの原料粉末を所定のモル比で秤量・混合し、金型を用いて圧粉成型した。得られた成型体を 623 K で 10 h 加熱して作製された試料を粉砕し、再び成型後、623 K で 36 h 加熱した。焼結体試料の導電率とゼーベック係数を、それぞれ直流四端子法と温度差起電力法を用いて Ar 雰囲気中で測定した。

【結果】いくつかの組成の異なる原料粉末から作製された試料の粉末 XRD パターンには、2 元系化合物の格子定数では指数付けできない回折線が観測され、Na-Al-Sn の 3 元系化合物の存在が示唆された。この未同定の結晶相が多く含まれる試料（原料組成比 Na:Al:Sn = 1:6:3）から採取された単結晶を用いて X 線結晶構造解析を行った結果、この相の化学組成式が $\text{Na}_{0.88}\text{Al}_{0.88}\text{Sn}_{2.12}$ で表され、Al と Sn で構成される骨格構造のトンネル状の空隙に Na が配置した結晶構造（六方晶系、空間群 $P6_322$ 、格子定数 $a = 6.3984(3)$, $c = 6.1529(3) \text{ \AA}$ ）が明らかにされた(Fig. 1)。この構造は、既報の NaGaSn_2 ³⁾ や NaInSn_2 ⁴⁾ の結晶構造と類似し、この結晶構造で先に示した未同定の粉末 XRD パターンを説明することができた。

Na-Al-Sn 系において、 $\text{Na}_{0.88}\text{Al}_{0.88}\text{Sn}_{2.12}$ が最も多く含まれる多結晶焼結体試料は、組成比 Na:Al:Sn = 2:3:5 の原料から合成された。この焼結体試料 ($\text{Na}_{0.88}\text{Al}_{0.88}\text{Sn}_{2.12}$ の理論密度に対する相対密度は 72%) の導電率(σ)は、295 K での値が $1.23 \times 10^3 \text{ Sm}^{-1}$ で、測定温度範囲(295–477 K)で温度の増加に伴い増加する半導体的な導電率の温度変化が見られた(Fig. 2)。296 K におけるゼーベック係数(S)の値は $-272 \mu\text{VK}^{-1}$ で、その絶対値は温度の増加とともに徐々に減少し、476 K では $-222 \mu\text{VK}^{-1}$ となった。 $S^2 \times \sigma$ より求められるパワーファクターは、476 K で最大値 $5.71 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ となった。

参考文献 1) T. Yamada *et al.*, *Inorg. Chem.*, **51**, 4810–4816 (2012), 2) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **64**, 112 (2008), 3) J. T. Vaughey *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12098–12103 (1996), 4) W. Blase *et al.*, *Z. Naturforsch.*, **44b**, 511–518 (1989).

謝辞：本研究は文部科学省科学研究費補助金基盤研究(B) (26288105)の助成を受けて行われた。

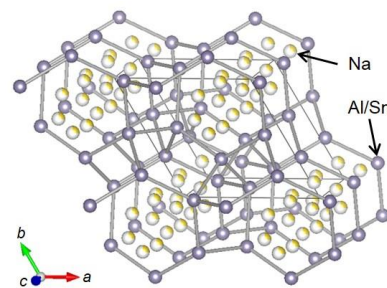


Fig. 1 Crystal structure of $\text{Na}_{0.88}\text{Al}_{0.88}\text{Sn}_{2.12}$.

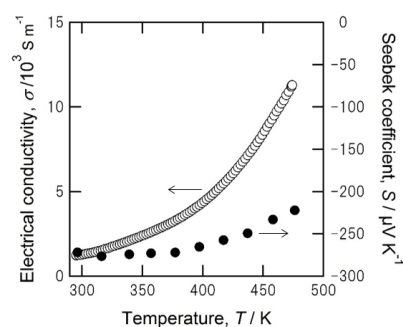


Fig. 2 Electrical conductivity (○) and Seebeck coefficient (●) of a polycrystalline Na-Al-Sn sample.