



トンネル構造を有する新規熱電材料 $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ の高温粉末回折

池田 拓史

産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門

1. 背景と研究目的

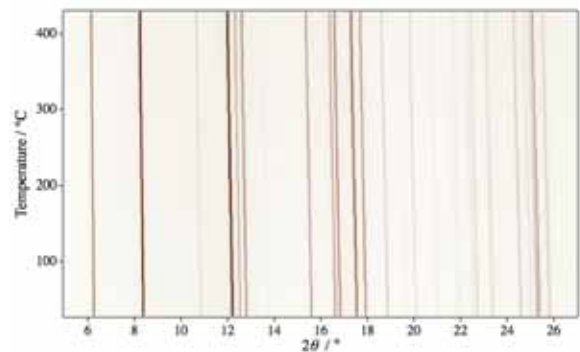
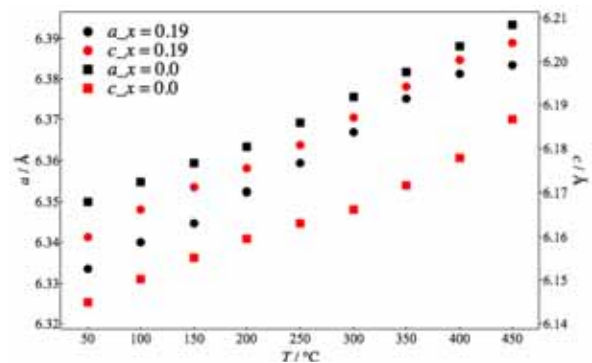
近年、未利用熱の有効利用に関する関心が高まり、なかでも熱電変換材料については自動車やプラントなどの廃熱量の割合の高い環境での応用が有望視されており、活発な研究開発が為されている。最近、山田らは一次元トンネル構造を有するジントル化合物 NaGaSn_2 ¹⁾ について、Na 含有量 x を広範囲に変えた $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ を合成し、 $x = 0.19$ にて高い熱電変換特性を示すこと、また単結晶構造解析によりトンネル内に螺旋状に分布する Na が室温で顕著な disorder 状態であることを報告した²⁾。Na の分布・挙動が熱電特性に寄与していると考えている。本実験では、この化合物の融解温度近傍の 450 までの温度領域での構造を電子密度レベルで明らかにし、相転移の有無を調べ、物性の理解を図る。

2. 実験内容

BL5S2 に設置される IP 検出器を装備したデバイセラーカメラを用いて高温粉末回折実験を行った。試料である $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ ($x = 0.0, 0.19$) は嫌気性であるため、Ar グローブボックス内で 0.5 mmφ のガラスキャピラリーに密封した。Sn を多量に含み X 線の吸収が強いため、波長は $\lambda = 0.6007 \text{ \AA}$ を選択し、さらにダイレクトビームによる透過率測定により吸収係数を見積もった。試料加熱には高温吹きつけ装置を用い、50 から 450 まで 50 ステップで昇温し、 $2^\circ < 2\theta < 75^\circ$ の範囲でデータを収集した。

3. 結果および考察

既報の NaGaSn_2 は空間群 $C222_1$ の斜方晶であるが、作製した $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ は空間群 $P6_122$ の螺旋対称性と、 $a = 6.34 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.13 \text{ \AA}$ の単位胞を持つ。図 1 に $x = 0.19$ の高温 XRD マップを示す。回折ピークの半値幅が $0.05^\circ \sim 0.065^\circ$ と非常にシャープで高い結晶性を維持しながら、昇温により単調に体積膨張していることが示された。また測定温度の範囲で相転移の存在は確認されなかった。各温度の強度データについて、Le Bail 解析 (RIETAN-FP³⁾) による格子定数の精密化を行ったところ、図 2 に示す結果が得られた。 $x = 0.0$ と 0.19 を比較すると格子定数 a と c の大小関係が逆転しており、Na を多く含むとトンネルと平行な c 軸方向に格子が伸び、断面方向で縮むことが分かった。さらに $x = 0.19$ では温度上昇に伴う a パラメータの増加率が、他と比べ大きいことが分かった。最大エントロピー法による電子密度解析では、450 での Na の密度分布が室温に比べ明瞭に広がっていることが確認された。一方、固溶サイトである Ga/Sn の密度分布は、測定温度による大きな変化は見られなかった。これらの結果は、Na の分布が異方的且つ動的であることを示している。

Fig.1 $x = 0.19$ の高温 XRD マップFig.2 $x = 0.0, 0.19$ の格子定数の温度変化

4. 参考文献

- 1) J. T. Vaughey, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 12098–12103.
- 2) T. Yamada, H. Yamane, H. Nagai, *Adv. Mater.* 2015, 27, 4708–4713.
- 3) F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.*, 2007, 130, 15–20.