

Zintl 相化合物の粉末 XRD による結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of Zintl Compounds using Powder XRD Technique

菅野 勉^a, 吉矢 真人^b
Tsutomu Kanno^a, Masato Yoshiya^b

^aパナソニック(株), ^b大阪大学
^aPanasonic Corporation, ^bOsaka University.

Zintl 相化合物に分類される Mg_3Sb_2 系材料は類似材料に比べて極めて高い熱電変換性能を有するため注目を集めている。本研究では Mg_3Sb_2 系材料の低い熱伝導率の起源に関する知見を得て新たな高性能熱電材料の開発に役立てるために、粉末 X 線回折測定および結晶構造解析を行った。その結果、 Mg_3Sb_2 には類似化合物に比べて歪みによる大きな格子定数のゆらぎが存在することが判明した。

キーワード： 粉末 X 線回折、熱電材料、リートベルト解析

背景と研究目的：

熱電変換は熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換する技術であり、その高効率化のためには低い熱伝導率を有する高性能熱電変換材料の開発が必要である [1]。本研究の Mg_3Sb_2 系材料は、電子ドープによる高い熱電性能が報告されて以来 [2]、盛んに研究が行われている。 Mg_3Sb_2 は空間群 $P\bar{3}m1$ の三方晶の結晶構造を有し、単位格子に含まれる原子数が 5 個で体積が約 0.13 nm^3 と小さく、単純な結晶構造を有する。それにも関わらず、 Mg_3Sb_2 の熱伝導率は室温で $1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と異常に低く、類似材料の $CaMg_2Sb_2$ (室温で $3.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) と比較すると 1/3 程度である。フォノン計算に関する過去の報告 [3] では、 Mg_3Sb_2 のフォノン分散において低エネルギーかつ大きな非調和性を有するトランスバースモードの存在が指摘され、この低エネルギーのフォノンモード (low-lying modes) が低い熱伝導率の原因であるとされた。

本研究では、粉末 X 線回折測定およびリートベルト解析によって Mg_3Sb_2 の低い熱伝導率に関する知見を得ることを目的とした。この際、比較のために同型の結晶構造および類似組成を有しながらも 3 倍もの熱伝導率を示す $CaMg_2Sb_2$ についても同様の解析を行った。

実験：

Mg_3Sb_2 と $CaMg_2Sb_2$ の多結晶試料は高エネルギーボールミル (8000D、SPEX SamplePrep) および放電プラズマ焼結 (SPS-515S、SPS シンテックス) によって作製した。原料は Mg (削り状、99.98%、Alfa Aesar)、Sb (粒状、99.999%、高純度化学研究所)、 $CaMg_2$ 母合金 (>99%、日本重化学工業) を用いた。まず Ar 雰囲気グローブボックス内で総量が 3 g 程度となるよう秤量を行った。この際、蒸気圧の高い Mg や Ca の焼結雰囲気での蒸発を考慮して $Mg_3Sb_{1.9}$ および $CaMg_2Sb_{1.9}$ となるようにし、クロム鋼製の容器 (65 mL) に $\phi 12.7 \text{ mm}$ のクロム鋼製ボール 2 個とともに封入した。ボールミルを 2 時間行った後、グローブボックス内で容器内の粉末を取り出しグラファイト製の焼結型 ($\phi 10 \text{ mm}$) に詰め、放電プラズマ焼結は Ar 雰囲気中で 50 MPa の圧力を加えながら 700°C で 10 分間行った。得られた焼結体をグローブボックス中でめもの製の乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、開口幅 $25 \mu\text{m}$ のステンレス製メッシュでふるいにかけた後、ボロシリケート製のガラスキャピラリ ($\phi 0.3 \text{ mm}$) に詰め、エポキシ樹脂で封止したものを粉末 X 線回折測定の試料として用いた。

粉末 X 線回折測定は BL19B2 ビームラインの多目的ハイスループット回折計を用いてボロシリケート製キャピラリ ($\phi 0.3 \text{ mm}$) 中の粉末試料に対してデバイシェラー型の透過配置で行った。X 線の波長は 0.5 \AA (エネルギー 24.8 keV) とした。NIST の CeO_2 の測定データのリートベルト解析を RIETAN [4] を用いて行い、波長の校正と装置由来の回折ピークのブロードニングパラメータを得

た。2 θ アーム（カメラ長 573 mm）上に配置された 12 個の 1 次元半導体検出器を用いて 2.1° < 2 θ < 78.2° の範囲の回折強度を測定した。露光時間は 1 測定あたり 480 秒とした。ガス吹付け装置によるサンプル温度制御を行い、1 サンプルに対して 100 K から 700 K までの昇温を 100 K 刻みで行い、その後 300 K まで再び 100 K 刻みで降温し、各温度で測定を行った。得られた回折データに対してリートベルト解析を行った。

結果および考察：

図 1 に 300 K において測定した Mg₃Sb₂ [図 1(a)] と CaMg₂Sb₂ [図 1(b)] のリートベルト解析結果を示す。高角側において Mg₃Sb₂ の回折ピークに顕著なブロードニングが観測された一方、CaMg₂Sb₂ の回折ピークはシャープであり、大きな違いが見られた。測定試料の粒径は数 μm 程度の大きさがあるので [5]、回折ピークの顕著なブロードニングは結晶サイズではなく歪みによる格子定数のゆらぎに起因するものと考えられる。そこで Mg₃Sb₂ と CaMg₂Sb₂ の microstrain に関する定量的な解析 [6,7] を行った。一般的に microstrain の分散 $\langle(\Delta\varepsilon_{hkl})^2\rangle$ は以下のように表される。

$$\langle(\Delta\varepsilon_{hkl})^2\rangle = \frac{1}{4} \langle d_{hkl} \rangle^4 \sum S_{HKL} h^H k^K l^L$$

ここで h, k, l はラウエ指数、 $\langle d_{hkl} \rangle$ は格子間隔、 S_{HKL} は Stephens の現象論的な異方的ブロードニングパラメータ、 H, K, L は $H+K+L=4$ であるような非負の整数である。 $\langle d_{hkl} \rangle$ および S_{HKL} はリートベルト解析によって精密化した。 a 軸および c 軸方向の microstrain に対応する ε_a および ε_c は格子定数 a および c を用いて次のように表される。

$$\varepsilon_a = \sqrt{\langle(\Delta\varepsilon_{400})^2\rangle} = \frac{1}{2} a^2 (S_{400})^{1/2}$$

$$\varepsilon_c = \sqrt{\langle(\Delta\varepsilon_{004})^2\rangle} = \frac{1}{2} c^2 (S_{004})^{1/2}$$

Mg₃Sb₂ の microstrain は $\varepsilon_a = 730$ ppm、 $\varepsilon_c = 346$ ppm であり、異方的な歪みが生じていることがわかった。一方、CaMg₂Sb₂ の microstrain は $\varepsilon_a = 85$ ppm、 $\varepsilon_c = 78$ ppm であり、歪みは小さく等方的であった。Mg₃Sb₂ に内在する歪みは平均して CaMg₂Sb₂ の 6.6 倍であり、熱伝導率に 3 倍にもものぼる違いをもたらす原因となっている可能性がある。

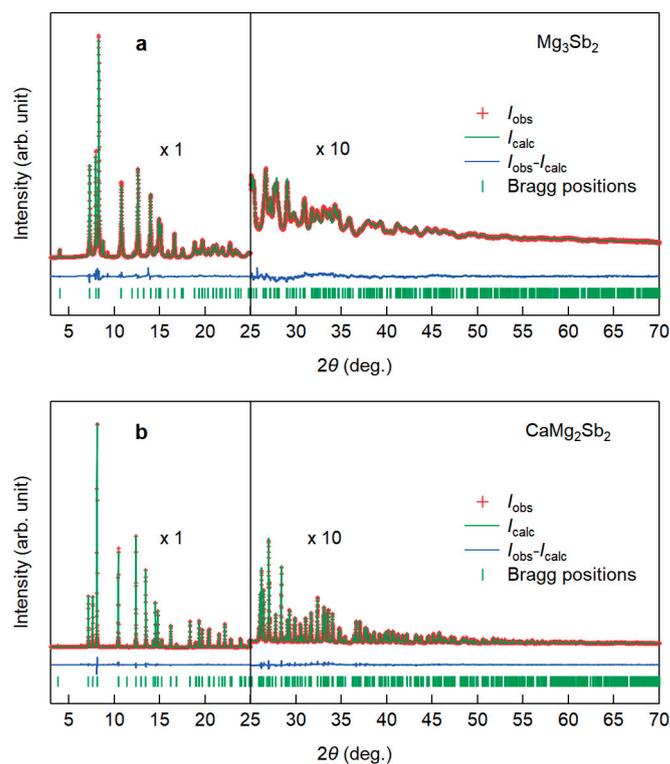


図1 (a) Mg_3Sb_2 および (b) CaMg_2Sb_2 の 300 K におけるリートベルト解析結果。

参考文献：

- [1] L. E. Bell, *Science* **321**, 1457–1461 (2008).
- [2] H. Tamaki *et al.*, *Adv. Mater.* **28**, 10182–10187 (2016).
- [3] W. Peng *et al.*, *Joule* **2**, 1879–1893 (2018).
- [4] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15–20 (2007).
- [5] T. Kanno *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 033903 (2018).
- [6] P. W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 281–289 (1999).
- [7] A. Leinweber, *Z. Für Krist.* **226**, 905–923 (2011).