

# 充填スクッテルダイト化合物 $\text{Sm}_y\text{Fe}_{4-x-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_z\text{Sb}_{12}$ の高压合成と熱電特性

室蘭工大院工

○Sian Wei Pan, 林 純一, 川村 幸裕, 関根 ちひろ

## 1. 序論

熱電変換材料は、熱を直接電気に変換できる材料であり、その性能は無次元性能指数  $ZT = S^2T/\rho\kappa$  ( $S$ : ゼーベック係数,  $\rho$ : 電気抵抗率,  $\kappa$ : 熱伝導率,  $T$ : 絶対温度) で評価される。

カゴ状物質であるスクッテルダイト化合物  $\text{CoSb}_3$  は、優れた熱電特性を示すが、従来の熱電変換材料に比べて熱伝導率が高いことが欠点である。しかし、この欠点は、Sb 原子で形成されるカゴ内部に希土類元素等のゲスト原子  $R$  を充填する ( $R_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ) ことで改善できる。充填された  $R$  原子は周りの Sb 原子との結合が弱いいため、大振幅の局所的な熱振動(ラットリング)が生じ、フォノンの伝搬を妨げ、格子熱伝導率  $\kappa_l$  が低減し、 $ZT$  が向上する。

また、Co を Fe と Ni で同時に置換することで、Fe/Ni の比率により、p 型伝導系と n 型伝導系試料を作製することが可能となる。 $R = \text{Sm}$  とした  $\text{Sm}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  では  $y = 0.31$ ,  $x = 0.63$  付近で p 型から n 型へのクロスオーバーが報告されている[1-3]。同一結晶構造で p 型、n 型の両方の半導体を作製できることは、熱膨張係数が同程度であるなど、熱電変換モジュールへの応用上の利点となる。

本研究では、 $\text{Sm}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  の Fe/Ni サイトを Mn に置換した試料の合成を試み、Fe/Ni サイトへのランダムネスの導入による、熱伝導率の低減を目指した。

## 2. 実験方法

$\text{Sm}_y\text{Fe}_{4-x-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_z\text{Sb}_{12}$  の試料を高压合成法により作製した。先行研究の結果より[1,3]、p 型試料の作製を目指し、仕込み組成を、 $x = 1.2$ ,  $y = 1.0$ ,  $z = 0.2$  および  $0.4$  とした。出発物質には、純度 99.9%以上の各元素粉末を、 $\text{Sm} : \text{T} : \text{Sb} = 1 : 4 : 12$  ( $T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ) の比率で混ぜ合わせたものを使用した。合成条件は、圧力 2 GPa, 温度 580°C, 保持時間 120 分とした。得られた試料の同定には粉末 X 線回折法、組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析装置を備えた走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) を用いた。また物性評価には、電気抵抗率測定には直流 4 端子法、熱伝導率及びゼーベック係数の測定には、物性測定装置(Quantum Design 社, PPMS)の TTO を用

いた。

## 3. 実験結果と考察

図 1 に得られた  $\text{Sm}_y\text{Fe}_{4-x-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_z\text{Sb}_{12}$  試料の粉末 X 線回折パターンを示す。少量の Sb と  $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Sb}_2$  の副相が含まれているが、ほぼ全ての回折線にスクッテルダイト構造の面指数を付けることができた。SEM-EDX による組成分析の結果、Mn の仕込み値  $z = 0.2, 0.4$  のとき、実際の Mn 充填率は、それぞれ 0.05, 0.15 であった。図 2 に  $\text{Sm}_y\text{Fe}_{4-x-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_z\text{Sb}_{12}$  の熱伝導率の温度依存性を示す。比較のため組成の近い  $\text{Sm}_{0.45}\text{Fe}_{2.9}\text{Ni}_{1.1}\text{Sb}_{12.6}$  のデータも示している[3]。Mn 置換により  $\kappa$  の低減が確認できた。

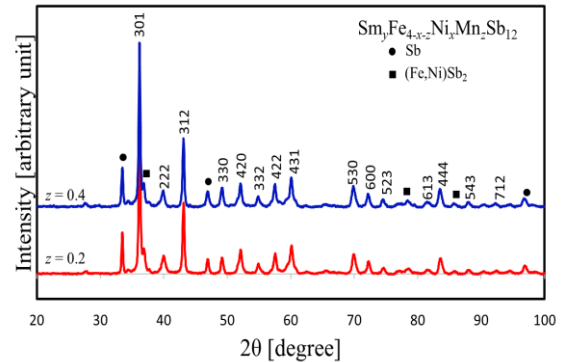


図 1.  $\text{Sm}_y\text{Fe}_{4-x-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_z\text{Sb}_{12}$  ( $z = 0.2, 0.4$ ) の粉末 X 線回折パターン。

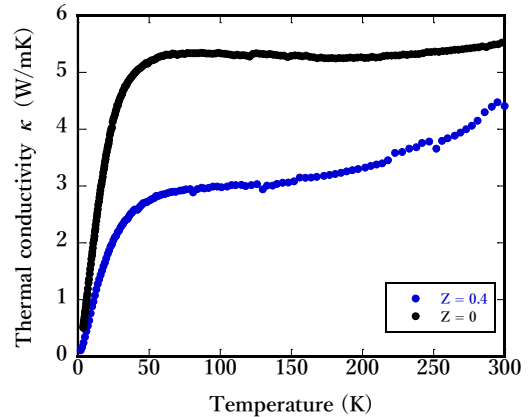


図 2.  $\text{Sm}_y\text{Fe}_{4-x-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_z\text{Sb}_{12}$  ( $z = 0.4$ ) の熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性。

## 参考文献

- [1] C. Artini *et al.*, *Inorg. Chem.* **55** (2016) 2574.
- [2] R. Carlini *et al.*, *J. Alloy, Compd.* **655** (2016) 321.
- [3] A. Phuangyod *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59** (2020) 061004.