

熱電半導体の電子物性と結晶構造の関係

Relationships between Transport Properties and Crystal Structures
of Thermoelectric Semiconductors

梶谷 剛¹⁾、宮崎謙¹⁾、小野泰弘¹⁾、林慶¹⁾、井川直樹²⁾、石井慶信²⁾

Tsuyoshi Kajitani, Yuzuru Miyazaki, Yasuhiro Ono, Kei Hayashi, Naoki Ikawa, Yoshinobu

Ishii

1) 東北大学大学院工学研究科

2) 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門

要旨：今期、Bi-Sr-Co-O と CuCrO₂ の HRPD を用いた粉末中性子回折実験を行った。測定温度は室温と 10K（後者のみ）である。測定の結果、前者は三斜晶を基本構造に持った 3+1 次元結晶であることが分かった。後者は 24K 以下で反強磁性転移を起こすが、測定の結果、その磁気構造は三倍格子を基本にする複雑なものであることが分かった。

キーワード：粉末中性子回折、結晶構造、磁気構造、非整合層状化合物、熱電半導体

1. 目的

本研究グループは最近の 6 年間程、Na_{0.7}CoO₂ に代表される酸化物熱電半導体の開発と精密構造解析を主に粉末試料を使って行っており、[CaCoO₂]_{0.63}CoO₂(Co-121,Ca349 等の名称で知られている)を始め数種類の熱電半導体を独自に合成し、X 線回折強度測定と中性子回折強度測定に基づいて精密な構造解析を行っている。特に、3 + 1 次元以上の高次元の空間群を使った構造解析が必要とされるミスフィット型層状酸化物系の結晶構造研究の成果は注目されている。今期は Bi 系コバルト酸化物と新しく見つけた delafossite¹⁾系酸化物の結晶構造を研究する。

2. 方法

HRPD を用い、粉末試料の精密構造解析を行う。Bi-Sr-Co-O と CuCrO₂ について測定を行った。目的組成に秤量した原料炭酸塩ないしは酸化物を混合してペレットとし、大気中で固相反応させ、試料を作製している。試料ペレットを粉碎して粉末中性子回折試料とした。中性子回折実験は JRR3M-HRPD によって行った。入射非偏極中性子の波長は約 1.82 Å である。室温と 10K にて測定している。測定時間はそれぞれ約 22 時間である。入射中性子の発散角は 12°とした。測定結果を Rietveld 法のプログラム、JANA2000 と FULLPROF によって解析した。

3. 研究成果

構造解析の最終結果は未だ得ていないが、Bi-Sr-Co-O 系の酸化物熱電半導体の結晶は電子顕微鏡を用いた研究により、3+2 次元結晶の場合と 3+1 次元結晶の場合とがって、電子線回折图形も違っていた。しかし、粉末中性子回折に基づく構造解析が為されて居らず、不明な箇所が多かった。本研究グループはこの結晶系の化学組成を分析電子顕微鏡と赤外吸収法によって、酸素量も含めて決定することに成功しており、残るは結晶構造解析のみである。今期の測定によって、実験に用いた試料が従来信じられてきた単斜晶系の複合酸化物ではなく、三斜晶系の複合酸化物であることが分かったので、大きな前進になった。

delafossite CuCrO₂ は Co 系に続く強相関電子系酸化物半導体の end member であることを本研究者等が発見して以来、研究者等の注目が三角格子を持った Cr 系酸化物に集まっている。今期はこの三角格子の低温反強磁性相の磁気構造を決定しようとした。研究の結果、この相は三倍格子を基本格子にもっていることが分かった。

4. 結論・考察

実験が未だ進行中なので、最終的な結論は得ていないが、Bi-Sr-Co-O 系酸化物の化学式と基本構造に含まれる二種類の三斜晶基本格子の格子定数と結晶角を決定することができた。delafossite 系の CuCrO₂ についても後期の実験結果と共に詳しく解析予定であるが、この結晶の反強磁性相の磁気構造は Heisenberg 型カイラルスピニ相と理解して良いことが分かった。

5. 引用(参照)文献等

1) H. Katayama-Yoshida, T. Koyanagi, H. Funashima, H. Harima, A. Yanase: Solid State Comm. 126 (2003) 135.