

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 譲¹⁾、林 慶¹⁾、井川 直樹²⁾、石井 慶信²⁾

Tsuyoshi Kajitani, Yuzuru Miyazaki, 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、 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.03$) のHRPDを用いた粉末中性子回折実験を行った。測定温度は 10K ないし、17K である。測定の結果、この試料の磁気構造には Mg 濃度依存性はないが、Mg 濃度の高いものほど反強磁性ピークが低くなっており磁気測定結果と矛盾しないことが分かった。

キーワード：粉末中性子回折、結晶構造、磁気構造、熱電半導体

1. 目的

本研究グループは最近の 6 年間程、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 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、 $[\text{CaCoO}_2]_{0.63}\text{CoO}_2$ (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。今期は最近新しく見つけた熱電酸化物半導体系の delafossite 酸化物半導体の結晶構造と磁気構造を研究することが目的である。

2. 方法

HRPD を用い、粉末試料の精密構造解析を行う。 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.03$) について測定を行った。目的組成に秤量した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。試料ペレットを粉砕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。10K ないし 17K にて測定している。測定時間はそれぞれ約 24 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、FULLPROF と SARA h によって解析した。

3. 研究成果

delafossite CuCrO_2 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。end member の磁気構造は門脇等¹⁾によって、Heisenberg 型反強磁性体と報告されているが、この系が典型的な三角格子であることから、磁気構造的に興味深い。Cr イオンを Mg イオンと部分置換すると、電気伝導性が改善され、熱電性能が大きく改善される。しかし、ネール温度 $T_N=25\text{K}$ 付近の磁化にかなり大きな Mg 濃度依存性がある。今期はこの三角格子の低温反強磁性相の磁気構造の Mg 置換効果について研究しようとした。構造解析の最終結果は未だ得ていないが、Mg 置換量が増加すると、反強磁性回折強度が漸減することが分かった。

4. 結論・考察

$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03$) について前期の実験結果と共に詳しく解析予定だが、この結晶の反強磁性相の磁気構造は、Heisenberg 型反強磁性カイラルスピン相と理解できそうだが、門脇の複雑なモデルが適用できるかどうか慎重に検討する。

5. 引用(参照)文献等

1) H. Kadowaki, H. Kikuchi, and Y. Ajiro: J. Phys.: Condens. Matter **2** (1990) 4485.