

熱電半導体の電子物性と結晶構造の関係

Crystal Structure dependent electronic properties of thermoelectric semiconductors

梶谷 剛¹⁾, 宮崎 譲¹⁾, 井川直樹²⁾

Tsuyoshi Kajitani¹⁾, Yuzuru Miyazaki¹⁾, Naoki Igawa²⁾

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

Na を CoO_2 層間にインターカレートした試料について、結晶構造を調べた。組成は $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ である。この試料は低温で長周期構造に転移することが報告されているが、さらに詳細な構造に関する知見を得ようとした。研究の結果、室温から 10K まで相転移は見いだせなかった。

キーワード : 熱電半導体、熱電性能、粉末中性子回折、相転移、規則度、磁気構造

1. 目的

Co 系層状酸化物熱電半導体にアルカリ土類金属イオンないし、岩塩層をインターカレートした試料は熱電特性が高く、高温領域で実用可能である。本年度の研究では室温以上では単純な結晶構造をもつ $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ について研究した。 Na_xCoO_2 , $x=0.3-1.0$ 系は $x=0.3$ の試料は超伝導性を持ち、 $x=0.7$ 試料が最も熱的安定性が高い。しかし、 $x=0.5-1.0$ の試料を作るとは可能であり、室温では 3 種類の安定相が報告されている。我々は $x=0.5$ の試料は 80K 以下で 3.2 価の Co と 4.0 価の Co とが b-軸方向に整列する CDW 転移を起こし[1]、 $x=0.57$ 付近の試料は 200K 以下で Na イオンが規則配列する結果 $\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a$ 格子が安定することを見だしている。本研究は $x=0.75$ 試料の室温相と低温相の構造決定が目的であった。

2. 方法

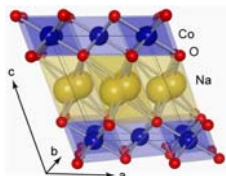
JRR3M-HRPD を用いて粉末中性子回折実験を室温と 10K で行った。用いた粉末試料は炭酸 Na と酸化 Co を原料に固相反応法により作製したもので、合成後に ICP 分析法で化学組成を確認している。粉末中性子回折結果は Rietveld 法により解析している。用いた解析プログラムは RIETAN と PREMOS である。前者はコリニア構造の磁気規則性まで取り扱えるが複雑な磁気構造は取り扱えず、非整合な長周期構造も取り扱えないので、非整合構造解析を得意とする PREMOS も併用している。粉末 X 線解析も室温における結晶構造の確認に用いている。同じ試料を用いて、電気抵抗率、熱電係数、および帯磁率の測定を室温から 4 K の範囲で行っている。

3. 研究成果

測定を行った $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 試料は室温と 10 K において、 α' 相であり、空間群 $C2/m$ (No. 12) に属する単斜晶であり、構造相転移も磁気相転移も認められなかった。10K における結晶学パラメータは以下の通りである。

$a=4.8931(3) \text{ \AA}$, $b=2.8700(1) \text{ \AA}$, $c=5.7661(4) \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90$ 度, $\beta=111.867(4)$ 度

結晶構造模型を左に示す。青が Co、赤が酸素、黄が Na である。



4. 結論・考察

Zandbergen 等 [2] によれば、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 試料は室温では空間群 $P6_3/mmc$ に属する六方晶であり、今回の実験結果はやや意外だった。しかも、低温領域でも彼等の主張するような長周期相は現れておらず、試料調整法や僅かな化学組成の違いが結晶構造に大きく影響していることが伺える。

5. 引用(参照)文献等

[1] D. Igarashi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 46(2007) 304-310.

[2] H. W. Zandbergen et al.: Phys. Rev. B 70(2004) 024101-1.