19a-PG3-12

新規鉛化物 Na_2MgPb の結晶構造と電気的特性

Crystal structure and electrical property of a novel plumbide, Na_2MgPb

東北大多元研 [1]，産総研 [2]　°山田 高広 [1]，池田 卓史 [2]，山根 久典 [1]

IMRAM Tohoku Univ. [1], AIST [2]

°Takahiro Yamada[1] , Takuji Ikeda[2], and Hisanori Yamane[1]

E-mail: yamataka@tagen.tohoku.ac.jp

【緒言】アルカリ金属を含む多元系の 14 族化合物については，未だ物質探査や特性評価が十分に行われていない．最近，Yamada らは Na-Mg-Sn 系の新規錫化物 Na_2MgSn を合成し，その結晶構造が Li_2CuAs 型構造(六方晶, $P6_3/mmc$, a = 5.0486(11) Å, c = 10.095(2) Å)で，室温付近で比較的大きなゼーベック係数(+390 μV K^{-1})を示す半導体であることを明らかにした [1)]．本研究では，Sn の同族元素である Pb を含む Na-Mg-Pb 系で物質探査を行ない，合成された鉛化物 Na_2MgPb の結晶構造を解析し，その電気的特性を評価した．

【実験方法】Na 片(99.95%)，Mg 片(99.98%)，Pb 粒(99.9%)を，アルゴンガス雰囲気(O_2, H_2O 濃度 < 1 ppm)下のグローブボックス内で所定量秤量し，焼結 BN 製のルツボに入れ，ステンレススチール製の容器内に封じた．この容器を 973 K で 2 h，823 K で 12 h 加熱し，得られた試料から取り出された単結晶，または試料の粉砕粉を，Ar 雰囲気下でガラスキャピラリー内に封じた．単結晶は室温で，多結晶試料は 373 K から 653 K の温度範囲で X 線回折(XRD)を行ない，結晶構造解析と結晶相の構造変化を観察した．同試料を粉砕し，金型を用いて圧粉成型した後，490°C で 10 h 加熱することで焼結体(13×3×2 mm^3)を作製し，この焼結体の電気抵抗率とゼーベック係数を，それぞれ直流四端子法(300 K–673 K)と温度差起電力法(323 K–473 K)を用いて Ar 雰囲気中で測定した．

【結果と考察】Na:Mg:Pb の組成比が 2:1:1 の原料を加熱して得られた多結晶試料の粉末 XRD パターンには，Na_2MgSn と同じ六方晶系の Li_2CuAs 型構造で指数付けされる回折線以外に，未同定の回折線がいくつか観察された．原料組成を変化させ，Na:Mg:Pb=2.31:1.13:1.00 の組成比の原料から，六方晶系相(α 相)の単相に近い試料が作製された．単結晶の X 線結晶構造解析より，α 相(α-Na_2MgPb)は Li_2CuAs 型構造(六方晶系, $P6_3/mmc$, a = 5.110(2) Å, c = 10.171(4) Å)であることが明らかになった(Fig. 1).

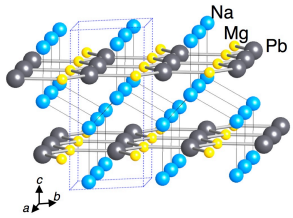

Fig. 1 Crystal structure of α-Na_2MgPb.

323–473 K の温度範囲で測定された α 相を主相とする焼結体試料のゼーベック係数の値は–8 から–1 μV K^{-1} であった．この焼結体試料の電気抵抗率(ρ)を Fig. 2 に示す．電気抵抗率は 300 K から 491 K まで単調に増加した後，491 K と 521 K で急激に低下した．これら電気抵抗率に異常が観測された温度付近では，粉末 XRD パターンにおいて，新たな回折ピークが観測された．各温度での回折パターンの解析の結果，α 相は 493 K から 623 K において出現する六方晶系の中間相（β 相）を経ながら，533 K から 633 K にかけて立方晶系の高温相（γ 相）に構造相転移することが明らかになった．

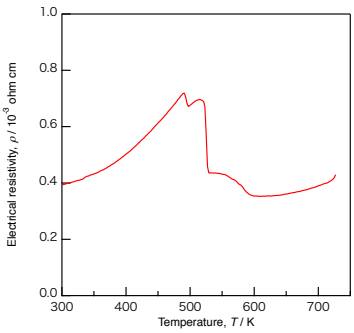

Fig. 2 Electrical resistivity of the polycrystalline sample of α-Na_2MgPb.

参考文献: 1) T. Yamada *et al. Inorg. Chem.*, 51 (2012) 4810.

謝辞: 本研究は文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(C) (23550222)の助成を受けて行なわれた．

© 2014 年　応用物理学会