20a-C13-8

層状カルコゲン化合物 $ACrX_2$ (A = Cu, Ag; X = S, Se)単結晶の熱電特性

Thermoelectric properties in single crystals of layered chalcogenides $ACrX_2$ (A = Cu, Ag; X = S, Se)

東工大応セラ研　○矢野 力三，笹川 崇男

MSL- Tokyo Institute of Technology, ○Rikizo Yano, Takao Sasagawa

E-mail: yano.r.ac@m.titech.ac.jp

層状カルコゲン化合物は大気中で比較的安定であることに加え、擬２次元構造由来の高い熱電特性をもつと期待されることから注目を集めてきた。それに加えて、三角格子などによって幾何学的磁気フラストレーションを持つ物質は、高温においてもスピンや軌道の縮退を抑制しやすいため、さらに高い熱起電力が期待できると言われている[1]。

層状カルコゲン化合物 $ACrX_2$ の結晶構造は図 1 内挿図に示すように、積層した CrX_6 八面体の面内で Cr が三角格子を形成している。この物質群は低温で反強磁性的に振る舞うことから幾何学的磁気フラストレーションをもつと考えられ、高い熱起電力が期待できる。また、この結晶構造はデラフォサイトと類似しているが、CrX_6 層間の A の配位が異なっている。デラフォサイトでは X-A-X 直線鎖を形成している一方で、$ACrX_2$ では AX_4 四面体を形成するように A が配位している。デラフォサイトでは Cu(Rh,Mg)O_2 や Cu(Cr,Mg)O_2 のように高い熱電性能をもつものが報告されていることから、その類似構造をもつ $ACrX_2$ においても高い熱起電力が期待される。この物質群の多結晶体は作製法によってその特性が大きく異なることが分かっているが[2]、純良な単結晶育成の報告はこれまでにない。そこで本研究では、粒界や不純物相の影響を受けずに本質を観ることのできる単結晶で、系統的な物性評価を試みた。

改良型化学気相輸送法により、目的物質 $ACrX_2$ (A = Cu, Ag; X = S, Se)の大型板状単結晶の育成に成功した(図 1 写真)。広い結晶面からの X 線回折パターン(図 1)より、この面は ab 面であることが分かった。X = S の系ではその結晶構造を反映し、面直方向の抵抗率 ρ は面内方向のそれより 2 桁も大きく、室温で数 k Ωcm と絶縁体的な振る舞いをすることがわかった。一方で X = Se の系では抵抗率 ρ が数 m Ωcm と金属的に小さくなり、$CuCrSe_2$ が最も小さい抵抗率を示すことがわかった。この小さい抵抗を持ちながらも、熱起電力 S は~100μV/K を維持するため、出力因子(Power Factor: $P.F. = S^2/\rho$) はこの系で最も大きく、室温で 3.0 μW/cmK^2 に達することがわかった。より高温で出力因子はさらに上昇傾向にあるため、高温熱電材料として有望である事が明らかになった。

[1] W. Koshibae and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **87**, 236603 (2001)

[2] G. M. Abramova *et al*., Phys. Solid St. **46**, (2004) ; G. C. Tewari *et al*., Solid Stat. Phys. **1349**, 1059 (2011) 等

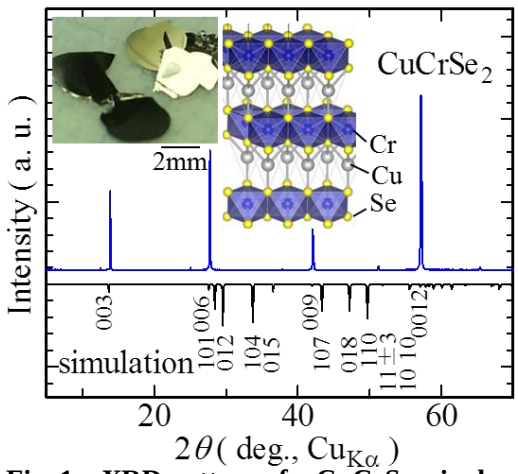

Fig. 1　XRD pattern of a $CuCrSe_2$ single crystal. Inset: obtained crystals and crystal structure.

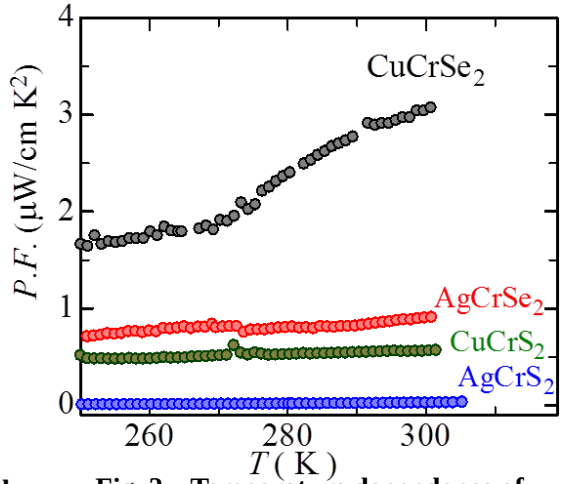

Fig. 2　Temperature dependence of Power Factor in single crystals of $ACrX_2$.

© 2013 年　応用物理学会