



Sr8Ti7S21 結晶の熱電特性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-10-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 上水樽, 昂樹, 永岡, 章, 吉野, 賢二, Kamimizutaru, Koki メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/00010072

Sr₈Ti₇S₂₁ 結晶の熱電特性

上水樽 昂樹^{a)}・永岡 章^{b)}・吉野 賢二^{c)}

Thermoelectric properties of Sr₈Ti₇S₂₁ crystal

Koki KAMIMIZUTARU, Akira NAGAOKA, Kenji YOSHINO

Abstract

We report growth of Sr₈Ti₇S₂₁ crystal by solid-state reaction and characterization of its thermoelectric properties. Sr₈Ti₇S₂₁ bulk crystals were fabricated in vertical furnace from 650 to 900 °C. Sr₈Ti₇S₂₁ polycrystalline sample could be obtained from growth temperature of 800 °C. The samples became to stoichiometry as the increasing growth temperature. The conduction type showed n-type and the Seebeck coefficient of -234 μV/K at 323 K. These results indicated Sr₈Ti₇S₂₁ a promising new thermoelectric material.

Keywords: Sr₈Ti₇S₂₁, Bulk Crystal, Thermoelectric materials

1. はじめに

現代社会において最も一般的なエネルギー源である石油などの化石燃料は、様々なエネルギーへと変換されているが、その大部分は排熱として大気中に捨てられている¹⁾。エネルギー需要の増加と化石燃料の埋蔵量の減少により代替エネルギー源が求められている。主な解決策として再生可能エネルギーが挙げられているが、その中でも熱電発電は排熱を電気に直接変換できる唯一の方法として注目されている²⁾。熱電材料の変換効率は無次元性能指数(ZT)によって決定され、以下の式で表される。

$$ZT = \frac{S^2 T}{\kappa \rho} \quad (1)$$

ここで S 、 ρ 、 κ はそれぞれゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率である。(1)式より高い変換効率を得るためには熱伝導率あるいは電気抵抗率が小さい材料が必要になる。

現在実用化されている熱電材料の多くは Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ や PbTe、PbSe など、テルル(Te)やセレン(Se)の化合物である。これらの材料は良い性能を示す一方、Te や Se が希少元素であることから資源枯渇の可能性がある³⁾。このような観点から硫化物熱電材料は、脱テルル・セレン熱電材料として近年特に大きな注目を集めている。これまでに NdGd_{1.02}S₃⁴⁾、Cu₄Mo₆S₈⁵⁾、PbS⁶⁾等の研究が進められてきた。

本研究では硫化物熱電材料として、Sr₈Ti₇S₂₁ に着目した。Sr₈Ti₇S₂₁ は c 軸に長い単位格子($a=11.5 \text{ \AA}$, $c=47.5 \text{ \AA}$)を有していることから低い格子熱伝導率が期待される⁷⁾。

また、II族のSrがTi-S八面体の間隔に存在することにより結合が緩いと考えられ、この結合によるフォノン散乱が期待できる。したがってSr₈Ti₇S₂₁は高効率な熱電材料を実現できる可能性がある。現在、Sr₈Ti₇S₂₁は結晶構造についての報告^{7,8)}はあるが電気特性や熱電特性などに関する報告がなく、熱電材料としての物性が知られていない。そこで、本研究ではホットプレス法によりSr₈Ti₇S₂₁結晶を製作し、熱電材料としての可能性を検討した。

2. 実験

硫化ストロンチウム(SrS、99%、株式会社高純度化学研究所)と硫化チタン(TiS₂、99.9%、株式会社高純度化学研究所)の粉末を化学量論比で混ぜ合わせた。混ぜた材料をカーボンダイス(内径 10 mm)に入れ、成長温度650-700 °C、圧力7.7 MPa、成長時間1時間で結晶成長を行った。650 °Cで作製した試料をas-試料として、石英管に真空封入後、800-900 °Cで24時間アニール処理を行った。得られたサンプルの構造特性を粉末X線回折(XRD)法、組成分析をエネルギー分散型X線分析(EDX)、電気特性をホール効果測定、ゼーベック特性をゼーベック係数により分析した。

XRD測定はPANalytical製のX'Pert-Proを用いて加速電圧を40 kV、管電流を40 mA、光源はCuK α を1.54 Åで測定を行った。また、XRD結果より、粒径、半値幅の算出も行った。EDXではSU-3500型日立走査型電子顕微鏡を用いて、加速電圧を20 kVとして測定を行った。ホール測定はEcopia社製HMS-3000SP Hall Effect Measurement Systemを使用した。オーミック電極としてInを蒸着し、磁束密度を0.5 T、測定温度を300 Kとして測定を行った。ゼーベック測定はULVAC製のZEM-3を用いて測定範囲50-400 °C、測定間隔50 °Cで行った。

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生

b) 環境・エネルギー工学研究センター助教

c) 電子物理工学科教授

3. 結果

3.1 結晶成長

作製した $\text{Sr}_8\text{Ti}_7\text{S}_{21}$ バルク結晶の結晶画像をFig. 1に示す。バルク結晶の大きさは直径10 mm、厚さは約2 mmの円柱状である。表面の状態については、成長温度650、700 °Cのサンプルでは表面が粗く、肉眼で確認できるほどの凹凸が観察された。成長温度800、900 °Cでは表面の粗さがなくなり滑らかな表面が観察された。

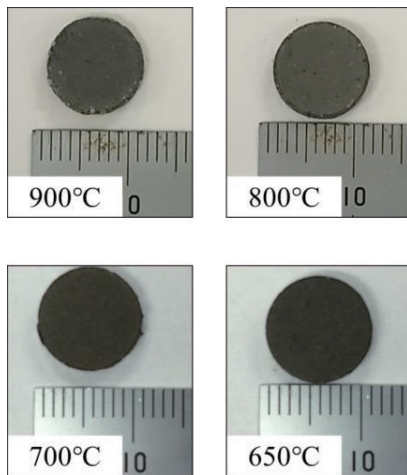


Fig. 1 $\text{Sr}_8\text{Ti}_7\text{S}_{21}$ の結晶画像

3.2 結晶構造と異相

作製した $\text{Sr}_8\text{Ti}_7\text{S}_{21}$ を調べるためにX線回折による評価を行った。Figs. 2, 3に成長温度を変化させた際のXRD測定結果とXRD測定より算出した半値幅の結果を示す。700 °C以下で作製したサンプルは、 $\text{Sr}_8\text{Ti}_7\text{S}_{21}$ の強度が弱く、原料である TiS_2 と一致するスペクトルが観察され異相を確認した。800 °C以上で作製したサンプルにおいてas- 試料をアニールすることで未反応の TiS_2 のピークが消え、 $\text{Sr}_8\text{Ti}_7\text{S}_{21}$ の単相が得られた。

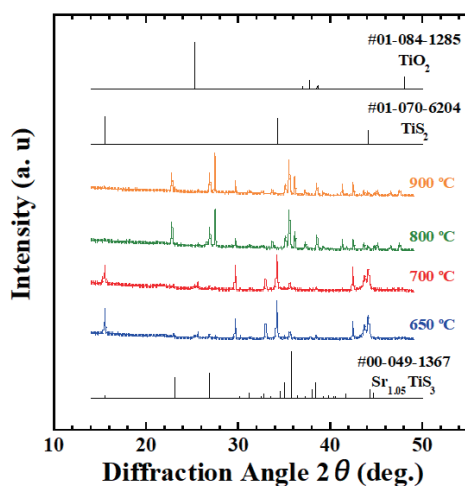


Fig. 2 $\text{Sr}_8\text{Ti}_7\text{S}_{21}$ 結晶のXRDスペクトル

Fig. 4は、 $\text{Sr}_8\text{Ti}_7\text{S}_{21}$ の面方位を基にXRDの測定結果から得られた半値幅と以下のシェラーの式によって粒径を求めた。

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (2)$$

ここで K 、 λ 、 B はそれぞれシェラー定数、X線の波長、半値幅である。本研究では、 $\text{Sr}_8\text{Ti}_7\text{S}_{21}$ の強度が最も強い(201)面の半値幅と $K=0.9$ として算出した。半値幅は $\text{Sr}_8\text{Ti}_7\text{S}_{21}$ の単相を同定した900 °Cで作製したサンプルにおいて結晶品質が最も良く0.14°であり、成長温度が増加するにしたがい結晶品質が良くなる傾向を示した。粒径も同様に成長温度が増加するにしたがい増加する傾向を示した。成長温度が700-800 °Cにおいて粒径が大幅に増加している。これは700-800 °Cの間に $\text{Sr}_8\text{Ti}_7\text{S}_{21}$ の結晶成長が促進され始めたことに由来するものと考えられる。また、800-900 °Cの間に $\text{Sr}_8\text{Ti}_7\text{S}_{21}$ の焼結がさらに促進された為、温度を増加させることで結晶性が増し、粒径が増大したと思われる。

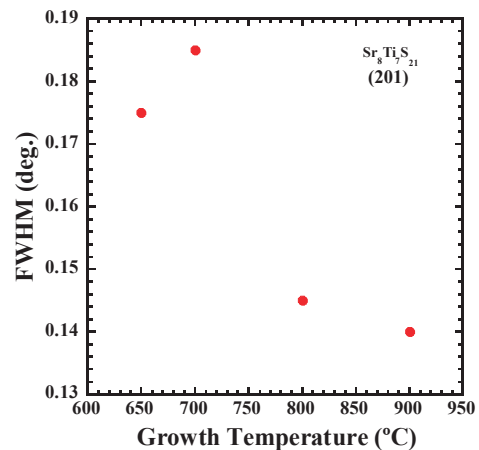


Fig. 3 XRD測定結果より求めた半値幅

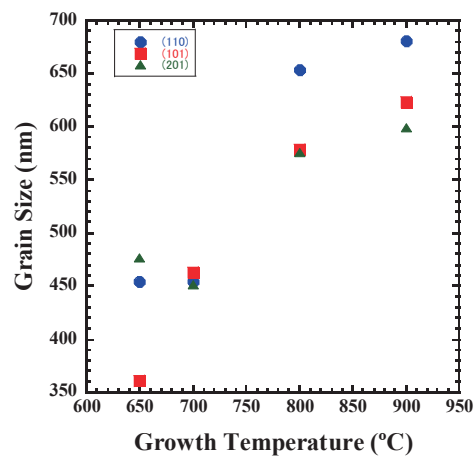


Fig. 4 XRD測定結果より求めた粒径

3.3 組成分析と点欠陥

作製した Sr₈Ti₇S₂₁ の組成やキャリア濃度と成長温度の関係を探るために、EDX 組成分析とホール効果測定から評価を行った。今回、同一サンプルで3箇所測定し、その平均値を載せたものを Fig. 5 に示す。Fig. 5 の各線は各構成元素の化学量論的組成比を示す。今回作製したサンプルの誤差は大きいもので±3 %程度であった。EDX の結果より、全てのサンプルにおいて S-poor を示した。これは高温で熱処理することで蒸気圧の高い S が結晶から抜けたと考えられる。また、今回作製したサンプルは成長温度が増加するにしたがって封入量と対応した組成比が得られた。これは、成長温度を増加させることで、原料の反応が促進されたと考えられる。

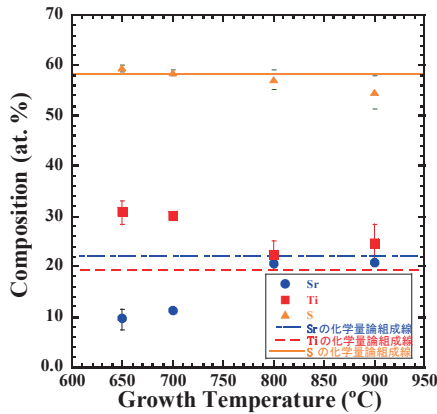


Fig. 5 Sr₈Ti₇S₂₁ 結晶の組成比

作製したサンプル組成比は Sr-poor、Ti-rich、S-poor の傾向が得られた。このことから点欠陥として、Sr 空孔(V_{Sr})、S 空孔(V_S)、格子間 Ti(Ti_i)、Sr サイトの Ti(Ti_{Sr})などが考えられるが、これらのサンプルはゼーベック測定の結果より n 型であった。また、類似した化合物半導体の SrTiO₃ では酸素の空孔は欠陥生成エネルギーが低く Sr は置換されやすい¹²⁾。以上により、ドナー性欠陥として、V_S と Ti_{Sr} がアクセプタ性欠陥より多く含まれていると考えられる。

Fig. 6 より成長温度が増加するにしたがいキャリア濃度は減少する傾向を示した。中でも 700 °C から 800 °C にか

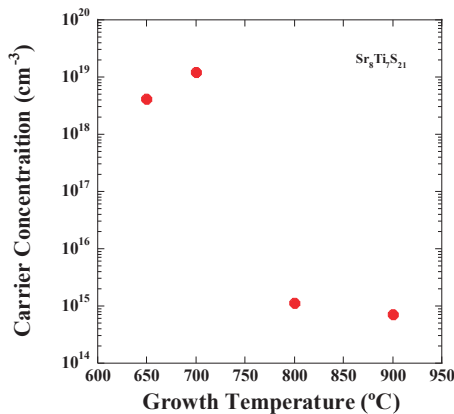


Fig. 6 Sr₈Ti₇S₂₁ 結晶のキャリア濃度

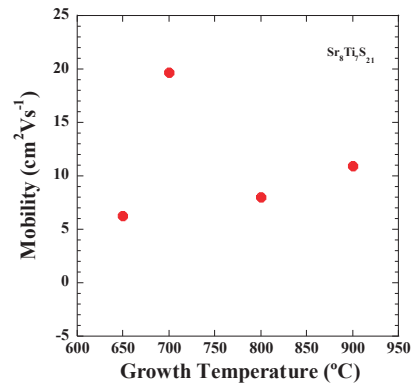


Fig. 7 Sr₈Ti₇S₂₁ 結晶の移動度

けてキャリア濃度は大幅に減少した。これは、XRD の測定結果より、700 °C 以下で確認された原料の TiS₂(2×10²⁰ cm⁻³)¹³⁾が影響していると考えられる。また、Fig. 7 より成長温度が増加するにしたがって移動度が増加する傾向を示した。これは成長温度 650、700 °C においては結晶中の粒子の焼結が進行せず、粒界の割合が増加することによると考えられる。そのため粒界散乱の影響が支配的となり、移動度が低くなったと考えられる。

3.4 熱電特性

HP 法により作製した成長温度 650-900 °C のサンプルのゼーベック係数、パワーファクターの温度変化を Figs. 8, 9 に示す。ゼーベック係数が負であることから n 型伝導を確認した。ゼーベック係数は測定温度の増加に伴い減少する傾向を示した。この現象はキャリアの熱励起に起因するものと考えられる^{14,15)}。800 °C で作製されたサンプルで最大のゼーベック係数-234 μV/K を示した。

パワーファクターは、測定温度の増加にしたがって増加する傾向を示し、抵抗率は測定温度の増加に伴い減少する通常の半導体挙動を示した。最大のパワーファクターは 700 °C で作製したサンプルで 3.81 μW/mK であった。650、700 °C で作製したサンプルは測定温度が 250 °C をさきかに減少する傾向を示した。これは Fig. 10 に示すように測定温度が 250 °C 以上になると抵抗率が金属的な振る舞いに

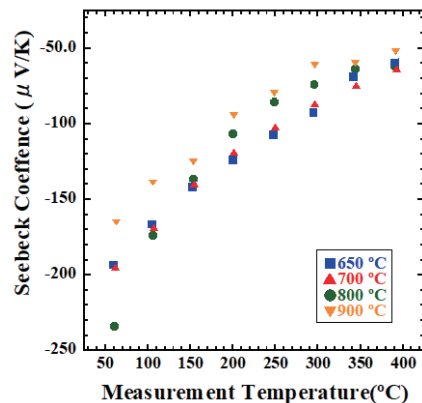


Fig. 8 Sr₈Ti₇S₂₁ 結晶のゼーベック係数

変化しすることによって考えられる。

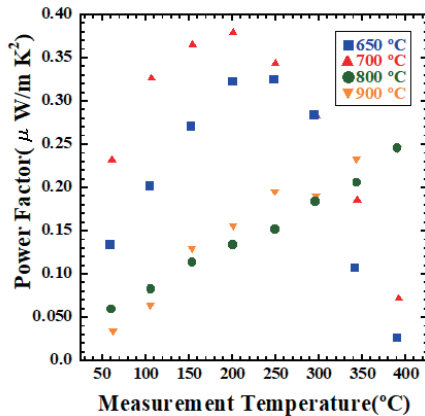


Fig. 9 Sr₈Ti₇S₂₁ 結晶のパワーファクター

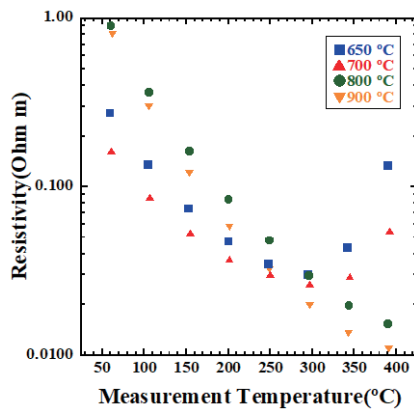


Fig. 10 Sr₈Ti₇S₂₁ 結晶の抵抗率

4. 結論

粉末 2 元系材料 SrS、TiS₂ を用いて、ホットプレス法により Sr₈Ti₇S₂₁ 結晶の作製を試みた。

X 線回折の結果より、700 °C 以下で作製したサンプルは、Sr₈Ti₇S₂₁ の強度が弱く、原料である TiS₂ と一致するスペクトルが観察され異相を確認した。これは 700 °C 以下で作製したサンプルは反応が不十分であったためと考えられる。800 °C 以上で作製したサンプルにおいて as- 試料をアニールすることで未反応の TiS₂ のピークが消え、Sr₈Ti₇S₂₁ 結晶の単相が得られた。半値幅は Sr₈Ti₇S₂₁ 結晶の単相を同定した 900 °C で作製したサンプルにおいて結晶品質が最も良く 0.14° であり成長温度が増加するにしたがい結晶品質が良くなる傾向を示した。粒径も同様に成長温度が増加するにしたがい増加する傾向を示した。

エネルギー分散型 X 線分析により成長温度が増加するにしたがって封入量と対応した組成比が得られた。また、傾向的には Sr-poor Ti-rich S-poor の結果が得られた。サンプルはゼーベック測定の結果より n 型であったので、ドナー性欠陥の V_S がアクセプタ性欠陥より多く含まれていると考えられる。

ゼーベック係数は測定温度の増加にしたがって減少する傾向を示した。この現象はキャリアの熱励起に起因するものと考えられる。800 °C で作製されたサンプルで最大のゼーベック係数は -234 μVK⁻¹ を示した。

参考文献

- 1) 寺崎 一郎: 熱電材料の物質科学, 内田老鶴圃 (2017).
- 2) 谷川 彰敏: 熱電変換材料 実用・活用を目指した設計と開発, 情報機構 (2014).
- 3) T. Takeuchi: Conditions of Electronic Structure to Obtain Large Dimensionless Figure of Merit for Developing Practical Thermoelectric Materials, *Materials Transactions*, Vol. 50, pp. 2359-2365, 2009.
- 4) M. Ohta, and S. Hirai: Thermoelectric properties of NdGd_{1+x}S₃ prepared by Cs₂ Sulfurization, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 38, pp. 1287-1292, 2009.
- 5) M. Ohta, A. Yamamoto, and H. Obara: Thermoelectric properties of Chevrel-Phase Sulfides M_xMo₆S₈ (M:Cr, Mn, Fe, Ni), *Journal of Electronic Materials*, Vol. 39, pp. 2117-2121, 2010.
- 6) C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumader, and M. G. Kanatzidis: Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features, *Advanced Materials* Vol. 22, pp. 3970-3980, 2010.
- 7) O. Gourdon, V. Petricek, and M. Evan: A new structure type in the hexagonal perovskite family; structure determination of the modulated misfit compound Sr_{9/8}TiS₃, *Acta Crystallographia Section B*, Vol. 56, pp. 409-418, 2000.
- 8) M. Onoda, M. Saeki, A. Yamamoto, and K. Kato: Structure Refinement of the Incommensurate Composite Crystal Sr_{1.145}TiS₃ Though The Rietvelt Analysis Process, *Acta Crystallographia Section B*, Vol. 49, pp. 929-936, 1993.
- 9) ICDD No. 01-070-6204
- 10) ICDD No. 01-084-1285
- 11) H. Hann, and U. Mutschke: Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. XI. Versuche zur Darstellung von Thioperowskiten, *Journal of Inorganic and General Chemistry*, Vol. 288, pp. 5-6, 1956.
- 12) E. M. Logothetis, W. J. Kaiser, C. A. Kukkonen, S. P. Faile R. Colella, and J. Gambold: Transport properties and the semiconducting nature of TiS₂, *Physica B+C*, Vol. 99, pp. 193-198, 1980.
- 13) M. J. Akhtar, Zeb-Un-Nisa Akhtar, R. A. Jackson, C. Richard, and A. Catlow: Computer Simulation Studies of Strontium Titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 78, pp. 421-428, 1995.
- 14) F. Yu, X. Meng, J. Cheng, J. Liu, Y. Yao, and J. Li: Novel n-type thermoelectric material of ZnIn₂Se₄, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 797, pp. 940-944, 2018.
- 15) F. Ahmed, N. Tsujii, and T. Mori: Microstructure analysis and thermoelectric properties of iron doped CuGaTe₂, *Journal of Materiomics*, Vol. 4, pp. 221-227, 2019.