



W添加によるSr₉Ti₈S₂₄の熱電特性の向上

| | |
|-------|--|
| メタデータ | 言語: Japanese 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2021-10-18 キーワード (Ja): キーワード (En): Sr ₉ Ti ₈ S ₂₄ , Bulk Crystal, Sulfide, Thermoelectric materials 作成者: 上水樽, 昂樹, 永岡, 章, 西岡, 賢祐, 吉野, 賢二, Kamimizutaru, Koki, Nishioka, Kensuke メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/10458/00010264 |

W 添加による Sr₉Ti₈S₂₄ の熱電特性の向上

上水樽 昂樹^{a)}・永岡 章^{b)}・西岡 賢祐^{c)}・吉野 賢二^{d)}

Improvement of Thermoelectric Properties of Sr₉Ti₈S₂₄ by W doping

Koki KAMIMIZUTARU, Akira NAGAOKA, Kensuke NISHIOKA, Kenji YOSHINO

Abstract

Tungsten (W)-doped Sr₉Ti₈S₂₄ (STS) were fabricated by hot pressing method as novel thermoelectric materials. X-ray diffraction peak was shifted to high angle, indicating that W atom had replaced Sr atom. It was also suggested that the solid solution limit of W was between 0.05 mol% and 0.1 mol%. The STS with W of 0.05 mol% showed the highest thermoelectric properties, $ZT = 0.0056$, which was about 40 times higher than that of the non-doped STS.

Keywords: Sr₉Ti₈S₂₄, Bulk Crystal, Sulfide, 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⁾。そうした中で熱電発電は熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できることから、未利用熱を有効活用できる技術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。

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

ここで S 、 σ 、 κ はそれぞれゼーベック係数、電気伝導率、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伝導率が大き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TeやSeの化合物で環境負荷が高い。それゆえTeやSeの代替材料としては同じ16族元素のSが考えられており、硫化物熱電材料は環境調和型の熱電材料として近年大きな注目を集めている³⁾。しかし、実用化の目安である $ZT > 1$ の材料が少ない。硫化物熱電材料の中でもTiS₂および、その関連化合物は抵抗が低く熱電材料として有望視されてきた。しかし、単純な層状構造を有していることから、多結晶TiS₂では熱伝導率が4 W/mKと高く、 $ZT = 0.3$ 程度にとどまっている⁴⁾。また、熱電素子の各層がファンデルワールス力で弱く結合しており、機械的強度が弱いという弱点がある⁵⁾。そこで新規硫化物熱電材料としてSr₉Ti₈S₂₄(STS) に注目した。

STS は、チムニーラダー構造で、 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ている^{6, 7)}。そこでホットプレス法によるSTSの結晶成長条件の探索し、ホットプレス後にアニール処理を施すことでSTSを主相とする結晶が得られることを突き止めた。しかし、電気伝導率が低く、実用化させるためには電気伝導率の大幅な向上が必要である。類似した化合物半導体のSrTiO₃では原子番号がLa以降の重元素による、ドナー性不純物の添加が行われてきた。これらのドーパントは電気伝導率の向上だけでなく、構成元素同士の質量差よりフォノンが散乱され、熱伝導率を低下させる。これまでにWやDy、Nbなどの元素が添加された報告例がある⁸⁻¹⁰⁾。

本研究ではドナー性不純物としてWを選択し熱伝導率を維持しながら電気伝導率の向上を目指し、熱電材料の最適化を目的とした。

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合した。重元素置換のドーパントとして硫化タングステン(WS₂、99%、株式会社高純度化学研究所)を0.05 ~ 0.2 mol %添加した。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 °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、熱電特性

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准教授

c) 環境・エネルギー工学研究センター教授

d) 電子物理工学科教授

をゼーベック係数測定と熱拡散率測定により分析した。

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。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。ゼーベック係数測定はアドバンス理工製の ZEM-3 を用いて測定範囲 50-500 °C、測定間隔 50 °C で行った。熱拡散率測定は NETZSCH 社の LFA467 を使用した。測定は窒素雰囲気下で行い、50~500 °C まで 50 °C 間隔で測定を行った。

3. 結果

3.1 W-doped STSの粉末XRD

W元素の添加量を変化させた試料の粉末XRDの測定結果を図1に示す。すべての試料においてSTS化合物を主相とする回折線が観察された。STS化合物の他にTiO₂も観察された。これはTiS₂原料中に存在していたと考えられる。一方、ドーパント源であるWS₂の回折線は観察されなかった。また、粉末XRDの回折線は添加量に応じた回折線が高角側へのシフトが見られた。このことから、W元素よりイオン半径の大きいTi元素サイトへ置換されたと考えられる。

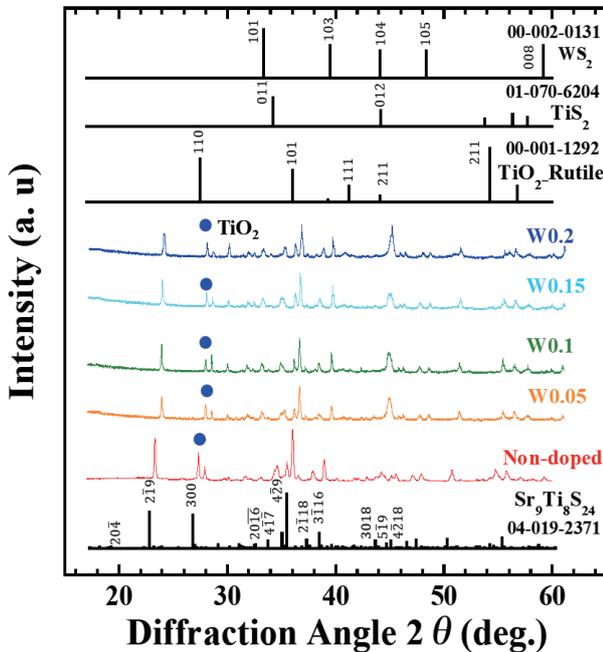


図 1 W-doped STS の粉末 XRD パターン。

3.2 結晶構造と異相

SEMにより、W元素の添加量を変化させて作製した試料の表面の観察を行った。図2表面SEM写真より、作製した試料の粒径を見積もった。EDX測定も同時に行い、組成比を求めた。今回、同一試料で3箇所測定し、その平均値

を図3に示す。as-試料ではSTSの相は確認されなかったが、アニール処理を施したすべての試料において結晶成長が進行し、大きな粒子では20 μmほどの粒径が得られた。また細孔が少なく、全ての試料で焼結による緻密化がみられた。EDX測定ではW元素の添加量が増加するにしたがいTi-poorになる傾向を示した。これはXRDでみられたW元素の添加量が増えるにしたがって回折線が高角側にシフトしたことから、Ti元素が置換されていると考えられる。S元素が増加したのは、ドーパントとしてWS₂を用いたことによりS過剰になったと考えられる。一方でW元素の存在確認を試みたが、EDX測定のピーク位置がTi元素と重なるため不可能だった。

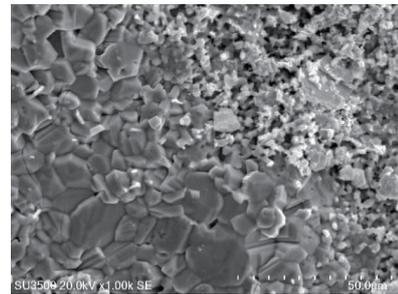


図 2 W-doped STS の SEM 画像。

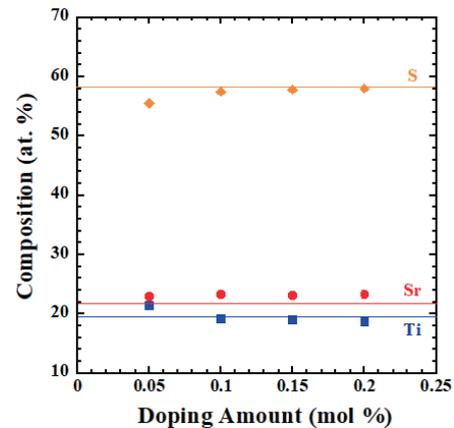


図 3 W-doped STS の組成比。

3.3 電気特性

ホール効果測定により W 元素の添加量を変化させて作製した試料のキャリア濃度、電気伝導率、移動度を求めた。今回作製したサンプルは熱起電力測定にて n 型を示したため、ホール測定ではすべての試料においてインジウムの電極を用いた。すべての試料でオーミック特性が得られた。得られた試料について電気特性を調べたところ、図4に示すキャリア濃度は W=0.05 mol%の試料で最大値をとり、その後減少する傾向を示した。これは W 元素が Ti サイトに入ることでドナーが生成されるが、W=0.1 mol%以上では W 元素過剰となり格子間に入ることで W_iアクセプタが形成され、キャリア補償が生じたと考えられる。よって、W=0.05 mol%から W=0.1 mol%の間に W 元素の STS 中の固溶限があることが示唆された。また、WS₂をドーパントとして用いたことで S 元素が供給され、ドナー欠陥である

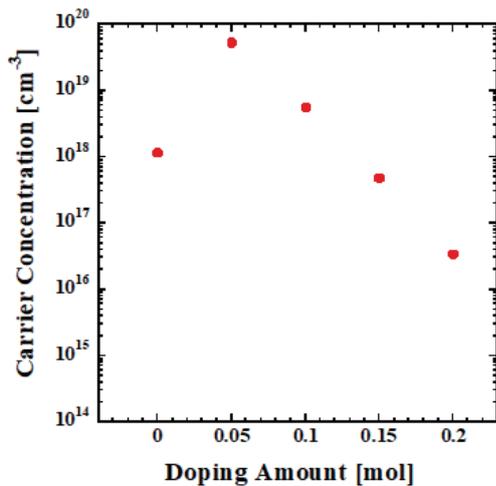


図 4 W-doped STS のキャリア濃度.

V_S が減少し n 型欠陥が補償されたと考えられる。

3.4 熱電特性

得られた試料の熱電特性の温度依存性を調べた。パワーファクターはゼーベック係数と電気伝導率より算出した。図 5 のゼーベック係数は n 型半導体の特性を示し、 $W=0.05$ mol% で 523 K にて $-140 \mu\text{V/K}$ に達した。ゼーベック係数の絶対値は W 元素の添加量が増加するにしたがって減少する傾向を示した。これはホール効果測定で示唆された p 型欠陥の増加のためと考えられる。 $W=0.2$ mol% の試料では測定温度が 423 K 以下において p 型の挙動を示したことより、W 元素が STS 中の固溶限を超えると W_i を生成し p 型半導体になることが示唆された。図 6 に示すように電気伝導率は温度の増加にしたがって増加する傾向を示し、通常の半導体挙動を示した。また、キャリアを増加させることで電気伝導率が大幅に向上し、 $W=0.05$ mol% の試料ではノンドーピングサンプルと比較して 2 桁以上向上した。図 7 に示すパワーファクターは $W=0.05$ mol% の試料

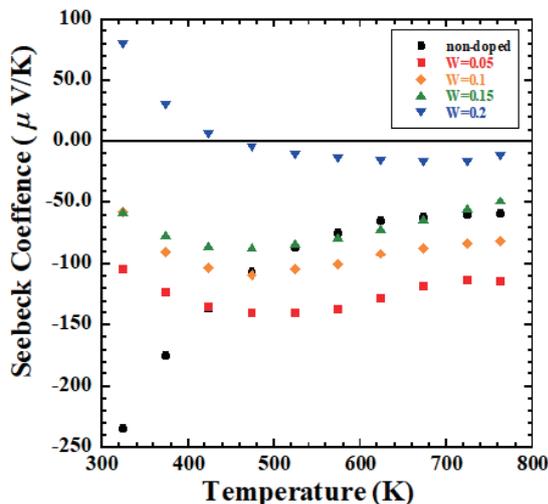


図 5 W-doped STS の Seebeck 係数温度依存性.

で 573 K にて $16.4 \mu\text{W/mK}^2$ を示し、ノンドーピングサンプルと比較して約 90 倍の値となった。

最も高いパワーファクターを示す $W=0.05$ mol% サンプルと比較のためノンドーピングサンプルの熱伝導率測定の結果を図 8 に、 ZT の計算値を図 9 に示す。両サンプルともに熱伝導率はおおよそ T^{-1} に従って減少した。熱伝導率の温度依存性よりフォノンの散乱機構としてウムクラップ散乱が支配的であると考えられる¹⁾。STS の熱伝導率は単位格子が大きいことからガラス並みに低い値が得られ、熱電材料として大きなアドバンテージであるといえる。両サンプルの熱伝導率の温度依存性は同じ傾向をしながら W ドーピングサンプルの熱伝導率は 10% 程度低い結果が得られた。このことから W 元素による点欠陥が熱伝導率の低減に有効であることが示唆された。図 9 に示す ZT はノンドーピングサンプルと比較して W ドーピングによって 40 倍に向上さ

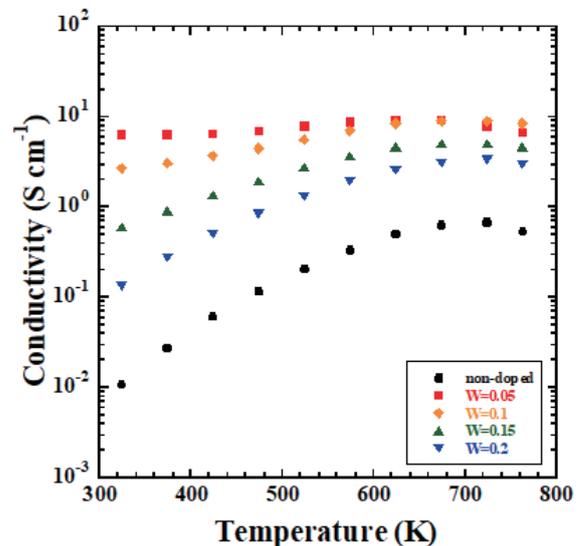


図 6 W-doped STS の電気伝導率温度依存性.

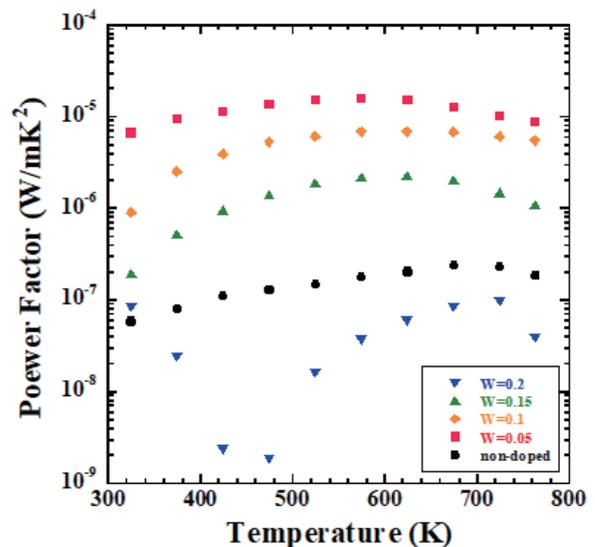


図 7 W-doped STS のパワーファクター温度依存性.

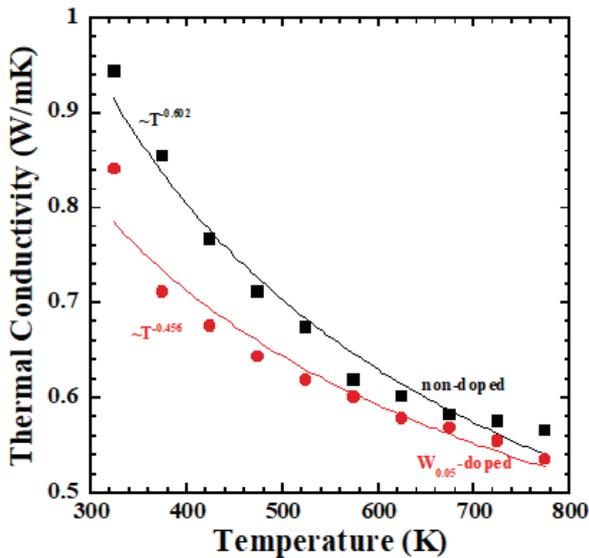


図 8 W-doped STS の熱伝導率温度依存性.

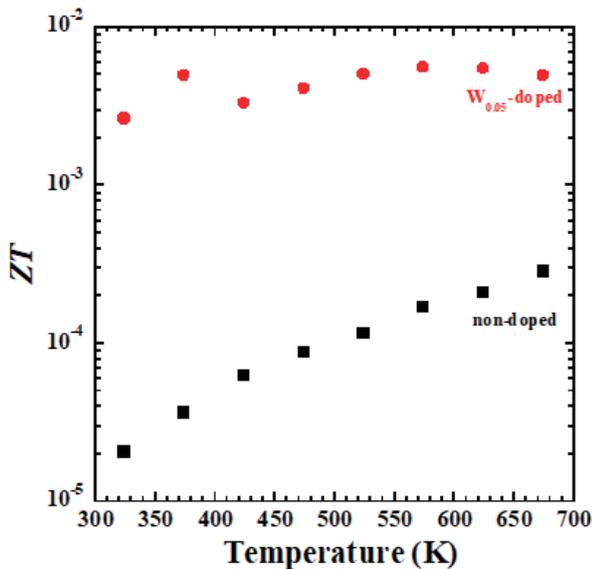


図 9 W-doped STS の ZT 温度依存性.

せることに成功したが、実用化レベルである $ZT \sim 1$ には及ばず、伝導率の向上が必要である。

4. 結論

新規熱電材料の開発を目指し、ホットプレス法を用いて、W 元素を添加した $Sr_9Ti_8S_{24}$ を作製した。W をドーピングしたサンプルでは XRD の回折線が高角側にシフトしていることから、W 元素による Ti 元素の置換が示唆された。また、W 元素の STS 中の固溶限は $W=0.05 - 0.1$ mol% の間にあることが示唆された。熱電特性からすべての試料で n 型半導体の挙動を示した。W=0.05 mol% の試料で最大の熱電特性を示した。熱伝導率は $T^{-0.456}$ に比例することから、フォノンの散乱機構としてウムクラブ散乱が支配的であると考えられる。また、重元素置換する

ことで、フォノンの不純物散乱が生じ、熱伝導率は 10% 程度減少させることに成功した。最大 ZT は 573 K で 0.0056 を示し、ノンドーパサンプルと比較して約 40 倍に向上した。

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*, **50** (2009) 2359-2365.
- 4) G. Guélou, P. Vaquero, J. P. Gonjal, T. Barbier, S. Hébert, E. Guilmeau, W. Kockelmann, A. V. Powell : The impact of charge transfer and structural disorder on the thermoelectric properties of cobalt intercalated TiS_2 , *Journal of Chemistry C*, **4** (2016) 1871-1880.
- 5) M. Ohta, M. Yoshinaga, N. Sato : Pulsed Laser Deposition of Titanium Sulfide Film from TiS_2 Target under CS_2 Pressure and their Thermoelectric Properties, *Journal of MMIJ*, **124** (2008) 648-652.
- 6) O. Gourdon, V. Petricek, and M. Evan: A new structure type in the hexagonal perovskite family; structure determination of the modulated misfit compound $Sr_{9/8}TiS_3$, *Acta Crystallographia Section B*, **56** (2000) 409-418.
- 7) M. Onoda, M. Saeki, A. Yamamoto, and K. Kato: Structure Refinement of the Incommensurate Composite Crystal $Sr_{1.145}TiS_3$ Though The Rietvelt Analysis Process, *Acta Crystallographia Section B*, **49** (1993) 929-936.
- 8) A. V. Kovalesky, S. Populoh, S. G. Patricio, P. Thiel, M. C. Ferro, D. P. Fagg, J. R. Frade, A. Weidenkaff : Design of $SrTiO_3$ -Based Thermoelectrics by Tungsten Substitution, *The Journal of Physical Chemistry*, **119** (2015) 4466-4478.
- 9) J. H. Lin, C. S. Hwang, F. R. Sie : Preparation and thermoelectric properties of Nd and Dy co-doped $SrTiO_3$ bulk materials, *Journal of Materials Research Bulletin*, **122** (2020) 110650.
- 10) H. Muta, A. Ieda, K. Kurosaki, S. Yamanaka : Thermoelectric Properties of Lanthanum-Doped Europium Titanate, *Journal of Alloys and Compounds*, **350** (2003) 292-295.
- 11) ICDD No. 00-002-0131.
- 12) ICDD No.01-070-6204.
- 13) ICDD No.00-001-1292.
- 14) ICDD No.04-019-2371.
- 15) M. J. Akhtar, Z. U. Nisa. Akhtar, R. A. Jackson, C. Richard, A. Catlow : Computer Simulation Studies of Strontium Titanate, *Journal of American Ceramic Society* **78** (1995) 421.