

Ti-S 鎖状構造を有する硫化物半導体 $\text{Sr}_9\text{Ti}_8\text{S}_{24}$ の合成と熱電特性評価

Fabrication of $\text{Sr}_9\text{Ti}_8\text{S}_{24}$ with Ti-S chain and its thermoelectric characterization

京大院工 ○(M2)田部 孝治, (D)勝部 涼司, 野瀬 嘉太郎

Kyoto Univ., °Koji Tanabe, Ryoji Katsube, Yoshitaro Nose

E-mail: tanabe.koji.43x@st.kyoto-u.ac.jp

はじめに 近年、環境調和型の熱電材料の一つとして、硫化物半導体が注目されている。これまでに、希土類硫化物やシェブレル相硫化物、層状硫化物などについて研究が進められているが、本研究では新規硫化物熱電材料として、ペロブスカイト構造から派生したと考えられる $\text{Sr}_9\text{Ti}_8\text{S}_{24}$ に着目した。 $\text{Sr}_9\text{Ti}_8\text{S}_{24}$ は、Ti-S 八面体が面共有した鎖状構造の間隙に Sr が規則的に存在し、c 軸方向に長い単位格子 ($a = 11.5 \text{ \AA}$, $c = 47.7 \text{ \AA}$) を有する硫化物半導体である[1]。また、理論計算におけるバンドギャップは 0.32 eV である[2]。合成自体は Gourdon らによって報告されているものの、その熱電特性は報告されていない。そこで本研究では、 $\text{Sr}_9\text{Ti}_8\text{S}_{24}$ を熱電材料として応用すべく、合成および物性評価を行った。

実験方法 Sr/Ti が mol 比で 1:1, 9:8, 41:40 となるように SrS 粉末と TiS_2 粉末を混合し、88 MPa で加圧成形してペレット状に加工した。これを石英管に真空封入し ($\sim 10^{-3} \text{ Pa}$)、 $600\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1–28 日間の熱処理を行うことにより $\text{Sr}_9\text{Ti}_8\text{S}_{24}$ の作製を試みた。これらの試料に対し、XRD を用いて相の同定を行い、電気的特性およびゼーベック係数の評価を行った。

実験結果・考察 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ で 48 時間熱処理した混合比 9:8, 41:40 の試料の XRD 測定の結果を Fig. 1 に示す。Sr/Ti 比 9:8 の試料では熱処理後も未反応の SrS が残っていたが、Sr/Ti 比 41:40 の試料では SrS は確認されず、 $\text{Sr}_9\text{Ti}_8\text{S}_{24}$ の作製に成功した。一方で、いずれも第二相として TiO_2 が確認されている。これは、熱処理中に分解した TiS_2 が酸化したものと考えている。これは上述の混合比の違いとも合致する。Sr/Ti 比 9:8 および 41:40 の試料に対して熱起電力を測定し、室温におけるゼーベック係数を求めたところ、それぞれ -200 , $-450 \text{ } \mu\text{V/K}$ であり、n 型半導体であることが分かった。当日は、合成の詳細および他の物性値の測定結果についても報告する。

[1] O. Gourdon et al., *Acta Crystallogr. B* **56**, 409 (2000).

[2] O. Gourdon et al., *J. Solid State Chem.* **162**, 103 (2001).

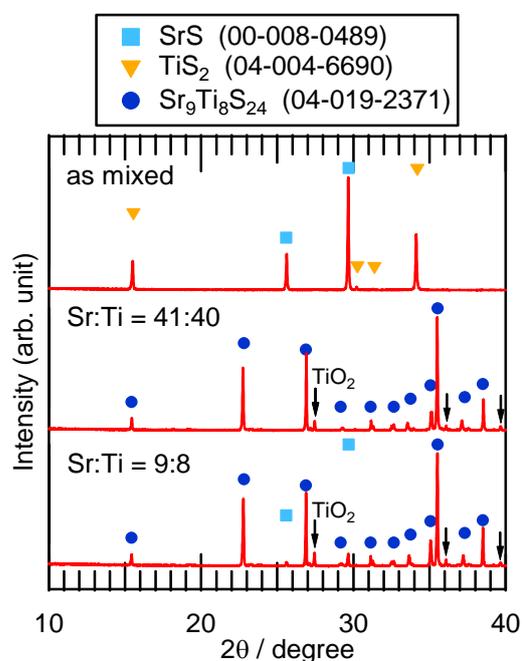


Figure 1. XRD profiles of sample before and after annealing at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ for 48 h.