

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20489

研究課題名（和文）クラスレート熱電変換材料の単結晶に基づく多角的な解析と設計

研究課題名（英文）Multifaceted analysis and design of thermoelectric clathrate materials based on single crystals

研究代表者

松川 祐子（Matsukawa, Yuko）

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：00910217

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、 $Ba_8Cu_xSi_{46-x}$ 、 $Ba_8Cu_xGe_{46-x}$ 、または $Sr_8Al_xGa_{16-x}Si_{30}$ クラスレートについて、単結晶化手法であるチョクラルスキー法による試料作製を行った。この際、種々の仕込み組成で実験を行い、生成物の組成の制御と性能向上を行った。単結晶化によって、粒界の低減による低比抵抗化を可能にした。また材料の安定性や性能に悪影響を与える不純物の生成を抑制するために、出発原料への元素の添加や、チョクラルスキー法後のアニール処理が有効であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、資源的・環境負荷的制約が小さいクラスレート熱電材料において、実用化の目安を満たすp型の熱電材料を実現した。このことは、社会の様々な場面での熱電材料の応用を加速させる可能性がある。また作製した材料中の、不純物が材料の安定性や性能に与え得る影響を報告し、その対策を開発したことは、学術的にも社会実装的にも重要となる単相および単結晶試料の作製に資すると期待される。

研究成果の概要（英文）： $Ba_8Cu_xSi_{46-x}$, $Ba_8Cu_xGe_{46-x}$, and $Sr_8Al_xGa_{16-x}Si_{30}$ clathrate semiconductors were successfully fabricated via Czochralski method. The specimens exhibiting refined composition and enhanced performance were derived from starting material whose compositions were tailored. The single crystallization technique yielded a reduced density of grain boundaries within the specimens, leading to the lower resistivity. The incorporation of additional elements into the initial material and annealing process following the Choklarsky method improved sample stability and performance by reducing impurities.

研究分野：材料工学

キーワード：熱電材料 クラスレート化合物 チョクラルスキー法 単結晶化 粒成長

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギー利用の効率化のため、自動車エンジン等の内燃機関・発電所・工場からの排熱を利用可能な熱電変換材料が期待されている。排熱温度域(中温域: 500–800 °C)で安定な熱電材料に PbTe 化合物があり、宇宙分野で利用されるが、産業・民生利用には毒性が障害となる。

熱電材料の性能は、無次元の熱電性能指数 $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ またはパワーファクター $PF = S^2 / \rho$ で表され、高ゼーベック係数(S)、低比抵抗(ρ)、低熱伝導度(κ)により向上する。 PF については 1 mW/K^2 が実用化の目安とされる。他にも、熱電材料に求められる性質として、同じ材料系で p 型と n 型を実現できることがある。これは、一般的な熱電変換システムである 型モジュールは p 型と n 型の材料の組み合わせからなるため、これらの材料の熱膨張率の差が大きいと素子が破損する原因となるために求められる。

熱電材料として期待される材料のうち、Ba や Si などからなるクラスレート材料は、高温でも安定で、比較的高い S を示す。Si, Ge, Cu などのホストとなる元素が形成するカゴ状構造内では、Ba などのゲストが振動し(ラットリング)、フォノンを散乱するため、ガラス並みに低い κ を有する。さらに、クラスレート材料は多彩な組成が可能であり、キャリアの調整や、資源的制約・環境負荷が小さい元素の選択ができる。しかし、特に p 型では「熱電性能向上のために材料の選択をいかに行うか」が確立されていない。この原因は、作製条件が特性に顕著に影響する多結晶が主な研究対象だったことや、実用化の目安を達成したモデル材料が少ないことによる。

2. 研究の目的

本研究では、中温域での排熱利用に適した、Si または Ge 系クラスレート半導体について、組成や作製方法を含めた材料設計を可能にするべく、組成の最適化と単結晶化による熱電材料の高性能化を目的とした。

3. 研究の方法

$\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Ge}_{46-x}$ 、または $\text{Sr}_8\text{Al}_x\text{Ga}_{16-x}\text{Si}_{30}$ クラスレートを目的物として、アーク溶融法により前駆体となる合金を得た上で、単結晶化手法であるチョクラルスキー(CZ)法による引き上げを行った。この際、種々の仕込み組成で実験を行い、生成物の組成の制御を行うと共に、各種特性等への影響を調査した。 $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Ge}_{46-x}$ の系で引き上げられた一部のインゴットに対しては、引き上げ後に減圧下でのアニール処理を行った。CZ 法で引き上げは、引き上げ時の偏析によって得られたインゴットに組成の傾斜が見られることがあるため、複数箇所からの切り出しを行い、各種測定用の試料とした。分析評価として、結晶構造解析、試料表面観察、組成分析、 S および ρ の評価とこれらからの PF の導出を行った。

4. 研究成果

(1) $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレートの組成の制御と単結晶化

$\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレートの CZ 試料作製のため、仕込み組成での Cu 量が $x=3, 4, 7, 9, 13$ となるように原料を秤量し合金化した。Si をシードとして用いた CZ 法を行い、得られた試料は全てクラスレート構造を有していた。組成は、Cu と Si 数の和を 46 として、仕込み組成での Cu 量が小さいものから順に $\text{Ba}_{8.1}\text{Cu}_{4.0}\text{Si}_{42.0}$, $\text{Ba}_{7.6}\text{Cu}_{4.2}\text{Si}_{41.8}$, $\text{Ba}_{7.9}\text{Cu}_{4.5}\text{Si}_{41.5}$, $\text{Ba}_{7.9}\text{Cu}_{4.7}\text{Si}_{41.3}$, $\text{Ba}_{7.8}\text{Cu}_{4.9}\text{Si}_{41.1}$ であり、仕込み時の Cu の割合が高いほど、Cu と Si の量の和(46)に対する Cu の量が高かった。得られた種々の CZ 試料はいずれも n 型であった。図 1 に、実組成での、Cu と Si の量の和(46)に対する Cu の量 x と、 500°C における PF の関係を示す。実組成が $\text{Ba}_{7.9}\text{Cu}_{4.7}\text{Si}_{41.3}$ の試料においては、 S が $-84 \mu\text{V}/\text{K}$ 、 ρ が $1.0 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ であり、最も高い PF、 $0.69 \text{ mW}/\text{K}^2$ を示した。この試料について、図 2(a) に示す反射電子(BSE)像中の、(b)と(c)の箇所と同様の菊池パターンが測定されたことから、少なくとも $800 \mu\text{m}$ の長さを持った粒からなることを確認した。スパークプラズマ焼結法で作製した多結晶試料においては、実組成 $\text{Ba}_{7.8}\text{Cu}_{4.6}\text{Si}_{41.7}$ の場合に S が $-65 \mu\text{V}/\text{K}$ 、 ρ が $3.2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 、PF が $0.17 \text{ mW}/\text{K}^2$ と報告されており[1]、今回作製した CZ 試料の比抵抗はその 3分の1程度であった。

以上より、仕込み組成を変えることで CZ 試料の組成を制御できることと共に、CZ 法による粒の成長が比抵抗を低減し熱電材料の性能向上をもたらすことを明らかにした。

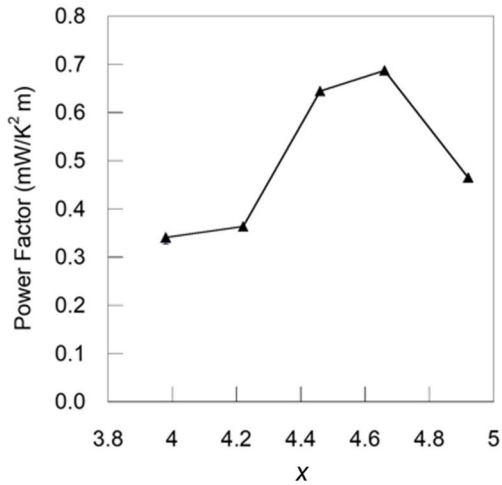


図 1 CZ 法で作製した種々の $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレート試料の 500°C での PF.

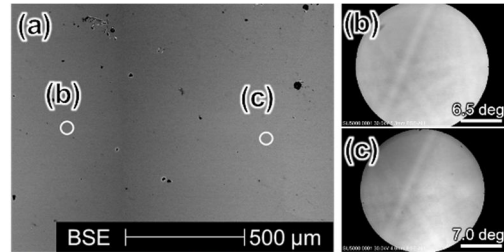


図 2 CZ 法で作製した $\text{Ba}_{7.9}\text{Cu}_{4.7}\text{Si}_{41.3}$ 試料の BSE 像(a)と対応する各点の菊池パターン(b, c).

(2) $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Ge}_{46-x}$ クラスレートの p 型化と粒成長

p 型の $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Ge}_{46-x}$ クラスレートの CZ 試料作製のため、仕込み組成での Cu 量が $x=10, 12$ となるように原料を秤量し合金化した。セラミックスをシードとして用いた CZ 法による引き上げ後、アニールを行わなかった試料は、真空デシケータ内で保管中に崩壊した。崩壊の原因としては、クラスレート相ではない Ba 系の化合物が、デシケータ中の微量な酸素、水蒸気、二酸化炭素のいずれかと反応したことによると考えられる。再度引き上げを行い、その後脱気下 400°C で 5 時間アニールを行って得られた試料については崩壊しなかった。得られたアニール後の試料について、以降仕込み組成ごとに Cu10 と Cu12 と呼ぶ。また、引き上げ時の向きを基準に、それぞれの上部と下部から各種測定用試料を切り出した。全ての測定用試料の主相はクラスレート構造を有していた。各クラスレート相の組成は、Ba の値を 8 とした時に、Cu10 上部が $\text{Ba}_8\text{Cu}_{5.4}\text{Ge}_{38.1}$ 、下部が $\text{Ba}_8\text{Cu}_{5.4}\text{Ge}_{38.7}$ 、Cu12 上部が $\text{Ba}_8\text{Cu}_{6.1}\text{Ge}_{37.4}$ 、下部が $\text{Ba}_8\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{41.0}$ であった。Cu と Ge の量の和に対する Cu の量は、仕込み時の Cu の割合が高い試料で高く、また偏析のために各試料の上部よりも下部で高かったと考えられる。Cu10 の上部は n 型であり、他の試料は p 型であった。これらの試料の S と ρ の温度変化から導出した PF を図 3 に示す。Cu12 の上部が最も高い PF を示し、 500°C で $2.1 \text{ mW}/\text{K}^2$ であった。

以上より、 $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Ge}_{46-x}$ クラスレートについて、仕込み組成を変えることで CZ 試料の組成およびキャリアの種類を制御できることと、CZ 法による単結晶化が比抵抗を低減し熱電材料の性能向上をもたらすことを明らかにした。

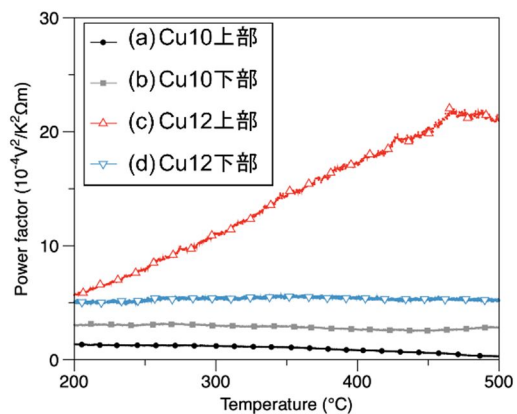


図 3 Cu10 上部(a), Cu10 下部(b), Cu12 上部(c), Cu12 下部(d)試料の PF の温度依存性.

(3) CZ 法による $\text{Sr}_8\text{Al}_x\text{Ga}_{16-x}\text{Si}_{30}$ クラスレートの作製

$\text{Sr}_8\text{Al}_x\text{Ga}_{16-x}\text{Si}_{30}$ クラスレートの作製のため、仕込み組成での Al 量が $x=0, 10$ となるようにした。セラミックスをシードとして用いた CZ 法によって得られた試料について、以降仕込み組成ごとに Al0 と Al10 と呼ぶ。粉末 X 線回折と組成分析により、Al0 試料はクラスレート相からなる粒の他に Si 相からなる粒を含むこと、一方 Al10 試料はクラスレートの粗大粒からなることが分かった。Al0 試料と Al10 試料の、 S , ρ , PF の温度依存性をそれぞれ図 4 の (a), (b), (c) に示す。Al10 試料の方が、 S の絶対値が大きく、 ρ は低く、 PF は高かった。 ρ について、Al10 は不純物に由来するような粒界を含まなかったために、Al0 よりも低くなったと考えられる。

以上より、CZ 法で作製した $\text{Sr}_8\text{Al}_x\text{Ga}_{16-x}\text{Si}_{30}$ クラスレートについて、Al を添加することによってクラスレートの単相試料を作製でき、 ρ の低減によって熱電性能を向上させられることを明らかにした。

(4) まとめと今後の展望

本研究では、クラスレート熱電材料の作製に CZ 法を用いた際の、仕込み組成が与える影響や、粒成長による性能向上、元素の添加による不純物の抑制効果を明らかにした。また、実用化の目安を満たす p 型の熱電材料を作製した。今後、本研究をもとに、他の組成を有するクラスレート化合物の作製や、晶出を用いた熱電材料の高性能化を行う研究を展開予定である。

< 引用文献 >

[1] Z. Zhang, *et al. J. Electron. Mater.* **2021**, *50*, 1146.

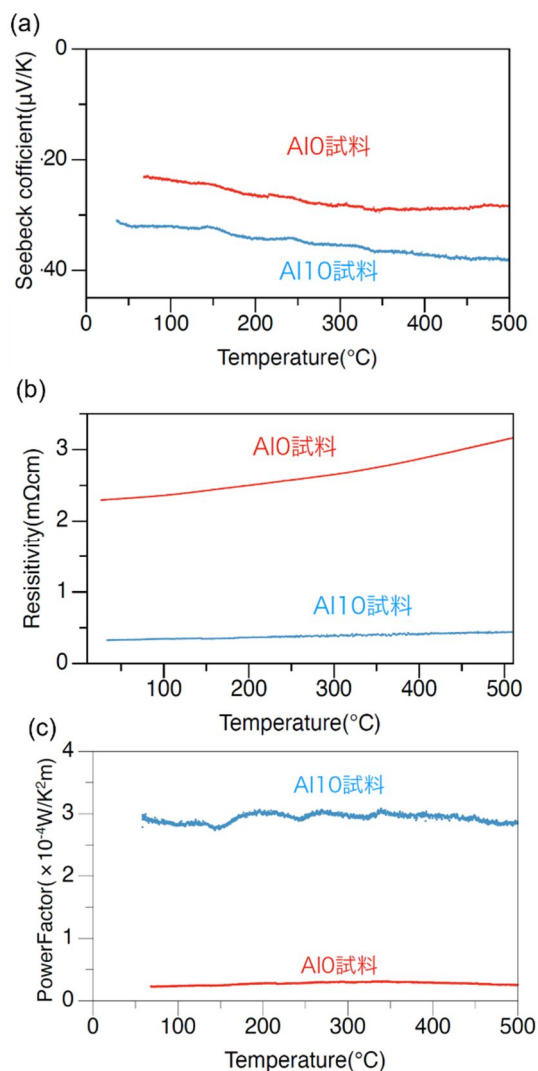


図 4 Al0 試料と Al10 試料の S (a), ρ (b), および PF (c) の温度依存性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Zilong Zhang, Yuko Matsukawa, Masahide Yasuda, Chiho Inoue, Yusuke Kimura, Shigeto Yamasaki, Makoto Arita, Shinji Munetoh	4. 巻 35
2. 論文標題 Improvement of thermoelectric performance by optimizing chemical composition in single crystalline Ba ₈ CuxSi _{46-x} clathrate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Functionally Graded Materials	6. 最初と最後の頁 8~12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14957/fgms.35.8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 養島 航平、中村 英介、有田 誠、松川 祐子、宗藤 伸治
2. 発表標題 フェルミ準位の異なるn型Ba ₈ Al _x Si _{46-x} クラスレート二層接合による熱起電力向上
3. 学会等名 2021年度日本金属学会九州支部、日本鉄鋼協会九州支部、軽金属学会九州支部、合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒木 脩斗、井上 千穂、松川 祐子、有田 誠、宗藤 伸治
2. 発表標題 CZ法を用いた二段階引き上げにより電位障壁を形成したBaAlSiクラスレートの熱電特性
3. 学会等名 2021年度日本金属学会九州支部、日本鉄鋼協会九州支部、軽金属学会九州支部、合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村 祐介、松川 祐子、有田 誠、宗藤 伸治
2. 発表標題 p型Ba-Au-Siクラスレート試料のCZ法を用いた組成傾斜による熱電発電効果
3. 学会等名 オンラインフォーラムFGMs2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒木 脩斗、松川 祐子、有田 誠、宗藤 伸治
2. 発表標題 Ba ₈ Al _x Si _{46-x} 単結晶の2層試料における熱電性能に対する組成の影響
3. 学会等名 オンラインフォーラムFGMs2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 仲矢 彩花、簀島 航平、荒木 脩斗、笹岡 陸人、松川 祐子、有田 誠、宗藤 伸治
2. 発表標題 単結晶化によるBa ₈ Cu _x Si _{46-x} クラスレートの低比抵抗化
3. 学会等名 オンラインフォーラムFGMs2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高木 健太郎、荒木 脩斗、松川 祐子、有田 誠、宗藤 伸治
2. 発表標題 チヨクラルスキー法によるp型Ba ₈ Cu _x Ge _{46-x} クラスレートの高性能化
3. 学会等名 2022年度日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部・合同学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森元翔也、香月佑斗、松川祐子、有田誠、宗藤伸治
2. 発表標題 p型Ba ₈ Cu _x Ge _{46-x} クラスレートの多層化による熱起電力の向上
3. 学会等名 第31回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 養島航平, 松川祐子, 有田誠, 宗藤伸治
2. 発表標題 Sn存在下でのSPS法によるBa8CuxGe46 - xクラスレートの熱電性能向上
3. 学会等名 第31回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒木脩斗, 高木健太郎, 松川祐子, 有田誠, 宗藤伸治
2. 発表標題 Czochralski 法で作製した Sr8AlxGa16 - xSi30 クラスレートの熱電性能に Al 置換が与える影響
3. 学会等名 第31回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関