

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：35504

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560708

研究課題名（和文）クラスレート半導体におけるゲスト・ホスト相互作用と熱電物性の制御に関する研究

研究課題名（英文）Study on control of guest-host interactions and thermoelectric properties in clathrate semiconductors

研究代表者

阿武 宏明（ANNO HIROAKI）

山口東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：60279106

研究成果の概要（和文）：Ba ゲストを Eu で一部置換した新規シリコンクラスレート熱電半導体を創製した。Eu ゲストは結晶構造に内在する空隙中の位置 2a サイトを優先的に占有し、Ba ゲスト（2a サイト）よりも低い固有振動数をもつことが判明した。Eu 置換によって電子構造が影響を受けて電子有効質量が増加、その結果ゼーベック係数が増加することがわかった。さらに、固有振動数の低い Eu ゲストによってラットリング散乱（共鳴散乱）が増強されるため格子熱伝導率が減少することがわかった。

研究成果の概要（英文）：New silicon clathrates, thermoelectric semiconductors, were developed by partial substitution of europium for barium on guest sites. The europium guest was found to occupy preferentially the crystallographic position 2a site in the voids in the crystal structure. The europium substitution had a significant influence on the electronic structure, resulting in an enhancement of the Seebeck coefficient due to an increased electron effective mass. Further, the europium substitution caused a marked reduction in the lattice thermal conductivity due to an enhanced “rattling” scattering (resonant scattering) of phonons because the Einstein temperature of the guest atoms on the 2a site was reduced.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：熱電変換材料、クラスレート、半導体物性、省エネルギー

1. 研究開始当初の背景

熱電変換技術は、固体素子に熱流を通してゼーベック効果により熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する技術で、無駄に放出されている排熱からエネルギーを回収して再利用するキーテクノロジーとして注目されている。地球温暖化・環境問題と化石燃

料枯渇の問題・省エネルギー対策とも絡んで、熱電変換技術に対する社会的ニーズは益々増えてきている。熱電材料の変換効率は、熱電性能指数 $Z = S^2 \sigma / \kappa$ (S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率) によって評価される。つまり、取り出す電気出力が大きくなるように、ゼーベック係数と電気伝導率

が大きく、温度差がつきやすいように熱伝導率が低い材料がよい。熱電材料設計の重要な指針は、材料の物質パラメータ $B = m^{*3/2} \mu \kappa_L$ を大きくすることである。ここで、 m^* は有効質量、 μ はキャリア移動度、 κ_L は格子熱伝導率である。現象論的な規則によると、共有結合性をもち、単位格子内に多数の原子を含み、重い元素から構成される化合物は、移動度と格子熱伝導率との比 μ/κ_L が大きい (Goldsmid 則という)。この指針に従って、従来の熱電材料は、 Bi_2Te_3 や PbTe に代表されるように、熱伝導率の低い重金属化合物半導体が中心であった。しかし、1990年代から米国の Slack によって提唱された Phonon Glass Electron Crystal (PGEC) という新しい概念による物質開発の試みが始まっており、その一つにクラスレート半導体がある。クラスレート半導体は、内部に大きな空隙があるかご状の結晶構造をもち、空隙中に弱く結合した原子 (ゲスト) を含む物質であり、かごの中のゲスト原子の熱振動 (この現象をラットリング: rattling という) によって熱を輸送するフォノンが強く散乱され、熱伝導率が大幅に低下し、一方、結晶構造の骨格を形成するかご格子 (ホスト) がバンド構造を支配するため、良好な電気伝導性は維持する。我々は、PGEC を実現する新規熱電材料の創製に向けてクラスレート構造をもつ Si・Ge 半導体化合物に着目し、この数年間、その高温熱電特性を向上させるための材料研究に取り組み有益な知見を得ている。その中で、ゲスト置換効果についての研究にも着手し、従来まではゲスト・ホスト間の相互作用はクラスレートのフォノン物性との関連が重視されていたが、我々はゲスト置換によって伝導帯電子構造の変調による状態密度の増加に起因するゼーベック係数増加の効果があることを見出した。そして、ごく最近、希土類元素ゲスト置換によって Si クラスレートの格子熱伝導率が従来報告されている値より大幅に低下し、Si の理論最低値 (Cahill モデル) よりも低下するという実験データを得た。しかし、ゲスト置換による電子構造変調や格子熱伝導率の低下が、ゲスト・ホスト間相互作用とどのように関連するのか、結晶構造の特徴とどのように関連するのか、その物理的メカニズムが必ずしも全て解明されたわけではない。したがって、我々がこれまでに蓄積した研究成果を基に、本研究では発展的にゲスト・ホスト間の相互作用と熱電物性の関連の解明を進め、その知見を基に新規クラスレート熱電材料を設計し創製したいと考えている。

2. 研究の目的

これまでの我々の研究成果を基礎にして、クラスレート半導体 (Si, Ge) におけるホスト多面体共有結合ネットワークとナノ空隙中のゲ

スト原子との相互作用および熱電物性との関連を明らかにし、ゲスト・ホストの操作・制御によってクラスレート半導体の熱電変換効率を向上させる材料設計を見出す。そのために、(1)ゲスト・ホスト置換クラスレートの創製、(2)電子構造の変調とその熱電物性への効果解明、(3)ゲスト置換によるラットリング・フォノン物性への効果解明の3項目について研究する。

3. 研究の方法

(1) 試料の合成

ゲスト置換の効果調べるために $\text{Ba}_{8-x}\text{A}_x\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ (A= Sr, Eu)、ホスト置換の効果調べるために $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{46-x}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Si}_{46-x}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x}$ の化合物をアーク溶融と放電プラズマ焼結を併用した方法により合成した。出発原料として、Ba フレーク (3N)、Eu ブロック (3N)、Al 粒 (5N)、Ga 粒 (6N)、Si 粒 (5N)、Ge 粒 (6N) を用いた。所定の量に秤量した原料を先ずアーク溶融して合金インゴットを作製した。得られたアーク・インゴットをメノウ乳鉢と乳棒を使って 90 μm 以下の粉末にし、その粉末を放電プラズマ焼結する方法により高密度の多結晶試料を作製した。

(2) 評価・解析

焼結体試料から評価用の試料片を切り出して、つぎのように種々の評価・解析を行った。結晶学的特性を調べるために、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 装置による化学組成分析を行った。また、粉末 XRD の結果をリートベルト構造解析した。熱電気的特性を調べるために、ファンデルポール法 (van der Pauw's method) による室温 Hall 測定、室温から 900 K の温度範囲でのゼーベック係数 S および 4 端子法による電気伝導率 σ の測定、Xe フラッシュ法により室温から 573 K の温度範囲での比熱 C_p と熱拡散率 α の測定を行った。また、室温における音速測定を行い、デバイ温度や弾性定数の解析を行った。

4. 研究成果

(1) ゲスト・ホスト置換クラスレートの創製

$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ 系クラスレートにおいてBaゲストをSrおよびEuゲストで一部置換した $\text{Ba}_{8-x}\text{A}_x\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ (A= Sr, Eu) 化合物の合成をアーク溶融法と放電プラズマ焼結法を併用したプロセスで検討し、単一相化合物を合成するプロセス条件を見出した。

SrおよびEuゲスト置換化合物の粉末X線回折・リートベルト解析から結晶構造の詳細を決定した。その結果、SrおよびEuゲストは、ゲストサイトの6dサイト (ホスト14面体中) および2aサイト (ホスト12面体中) の内、2aサイトを優先的に占有すること、Euゲスト置

換の場合に2aサイトにおける原子変位パラメータが増加することがわかった。リートベルト解析とEDX組成分析の結果から、SrとEuの置換範囲は組成 $x = 1.8$ 程度までであることがわかった。

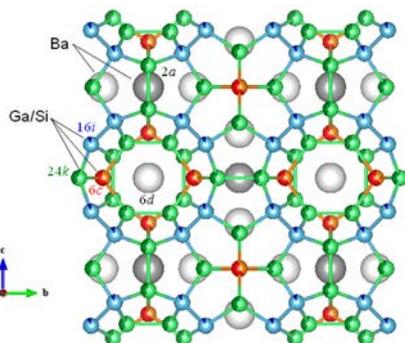


図1 $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{46-x}$ の結晶構造 (発表論文⑥参照)

一方、 $\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Si}_{46-x}$ および $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{46-x}$ では組成 $x = 15$ 程度までホストSiをAlまたはGa置換可能であることがわかった。これらの単結晶では組成 $x = 14$ 程度までであり、単結晶の特性は金属的で熱電性能は低いことが報告されている。それに対して本研究で見出した合成方法・条件は、Siホストを置換するAlやGaの濃度を高めることができるので、キャリア濃度を熱電材料として最適な値へ近づけるためのプロセスとして有益である。なお、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x}$ では、Ga置換は化学量論組成(Zintl条件)の $x = 16$ まで可能(試料はn型)であり、さらに高い組成 $x = 17$ 程度(試料はp型)まで高濃度に置換することができた。

(2) 電子構造の変調とその熱電物性への効果解明

先ず、ゲスト置換の効果を調べるために、 $\text{Ba}_{8-x}\text{A}_x\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Eu}$)におけるキャリア輸送特性(ゼーベック係数、キャリア濃度)を測定し解析した結果、SrおよびEu置換共に $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ 系に比べてゼーベック係数が増加(有効質量が増加)する効果のあることがわかった。2つの空隙(6dサイトと2aサイト)の内、2aサイトのゲスト置換の場合、6dサイトと比べて空隙サイズが小さく、ゲスト原子のイオン半径も小さいので、ゲスト・ホスト間の相互作用(ゲスト・ホスト間距離・波動関数のオーバーラップ)が影響を受けて、それが電子構造(伝導帯底近傍のエネルギー分散関係)に変化をもたらすものと考えられる。

次に、ホスト置換の効果を調べるために、BaゲストSiクラスレート系において熱電特性のホスト元素置換(Al, Ga)の影響を調べた。

$\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Si}_{46-x}$ および $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{46-x}$ ではホストの置換によりキャリア濃度を制御することができた。その結果、熱電特性(ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率)のキャリア濃度依存性の詳細が明らかになった。なお、これらのデータは、ゲスト置換による電子構造への影響を比較・議論するための基礎データにもなった。熱電性能指数 ZT と密接に関わる有効質量、キャリア移動度、および格子熱伝導率のキャリア濃度依存性も実験的に明らかになった。このように実験的に求めた物性値から、これらの系において ZT 向上のための最適キャリア濃度を見積もることができた。

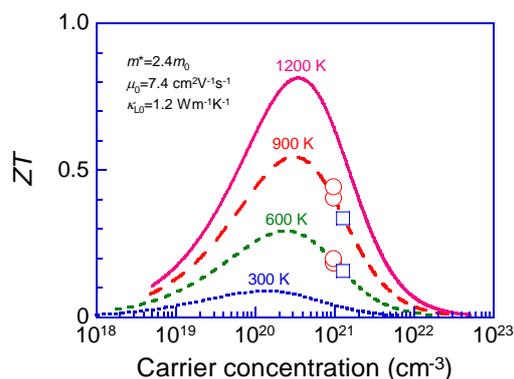


図2 $\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Si}_{46-x}$ における熱電性能指数 ZT とキャリア濃度の関係 (発表論文③参照)

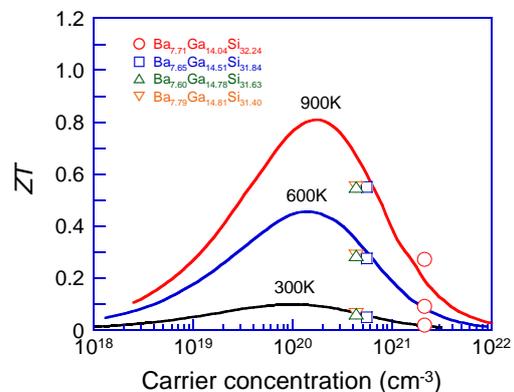


図3 $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{46-x}$ における熱電性能指数 ZT とキャリア濃度の関係 (発表論文⑥参照)

(3) ゲスト置換によるラットリング・フォノン物性への効果解明

$\text{Ba}_{8-x}\text{A}_x\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Eu}$)において格子熱伝導率は、Sr置換では殆ど変化しないがEu置換では低下することが判明した。Euゲスト置換の場合、アインシュタイン温度(2aサイトのゲスト原子固有振動数)が低下すること、フォノン平均自由行程がゲスト原子間距離程度であることなどが解析結果からわかった。し

たがって、Euゲスト置換によってフォノン散乱が増強された可能性がある。

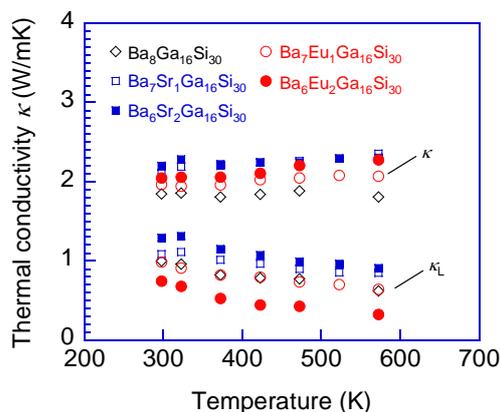


図4 Ba_{8-x}A_xGa₁₆Si₃₀ (A= Sr, Eu)における熱伝導率の温度依存性 (発表論文⑫参照)

そこで、ゲスト置換 Ba_{8-x}Eu_xGa₁₆Si₃₀ 系における熱伝導機構に関わる種々の物性パラメータ (デバイ温度、アインシュタイン温度、音速) を実験的に求め、Eu 置換による格子熱伝導率の低減 (フォノン散乱の増強) の効果に関してさらに詳しく解析を行った。実験的に求めたパラメータ値を使い、種々のフォノン散乱メカニズム (混晶散乱、共鳴散乱、トンネル散乱、粒界散乱、電子・フォノン散乱) を取り入れた格子熱伝導率のモデル計算を行った。その結果、6d サイトの Ba ゲストのラットリング効果に、2a サイトの Eu ゲストのラットリング効果がさらに加わりフォノンの共鳴散乱が増加することがわかった。また、ゲスト原子に起因する共鳴散乱のみならず、有効質量とキャリア濃度の高い系においては電子・フォノン散乱も格子熱伝導率の低減 (特に低温領域) において重要な役割を果たす可能性が示唆された。

そのため、電子・フォノン散乱に関連するパラメータであるキャリア濃度および有効質量が異なる系において格子熱伝導率への効果をさらに検討した。具体的には、pn タイプ (有効質量が大きく異なる) およびキャリア濃度を幅広く変化させることが可能な Ba₈Ga_xGe_{46-x} 系の熱伝導率を詳しく調べた。Ba₈Ga_xGe_{46-x} 系における熱伝導率の温度依存性を種々のフォノン散乱項を取り入れたモデルを基に熱伝導率の解析を行った。散乱項に含まれるいくつかの重要なパラメータは、結晶構造の解析、音速測定、キャリア輸送特性の解析などから実験的に求めたものを使用した。この解析から、Ba₈Ga_xGe_{46-x} 系における格子熱伝導率の低下は主にラットリング (共鳴) 散乱によるものであるが、それに比べると寄与は小さいものの低温領域にお

いて電子・フォノン散乱の効果もあることが示唆された。同様に、ゲスト置換 Ba_{8-x}Eu_xGa₁₆Si₃₀ 系においても 2a サイトの Eu ゲストのラットリング (共鳴) 散乱が Ba ゲストのみよりも増強されて格子熱伝導率を減少させる主な効果となっており、電子・フォノン相互作用による散乱の寄与はそれよりは小さいと推定された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① Hiroaki Anno, Masahiro Hokazono, Ritsuko Shirataki, and Yuko Nagami, Crystallographic, Thermoelectric, and Mechanical Properties of Polycrystalline Ba₈Al_xSi_{46-x} Clathrates, Journal of Electronic Materials, 2013, DOI: 10.1007/s11664-012-2418-6, (in press) 査読有.
- ② Hiroaki Anno, Masahiro Hokazono, Ritsuko Shirataki, Yuko Nagami, Thermoelectric, Mechanical, and Thermal Properties of Polycrystalline Type-I Ba₈Al_xSi_{46-x} (Nominal x=15–17) Clathrates, Proceedings of the 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, PM2012 YOKOHAMA 16E-S1-9, 2012, 査読無. URL: <http://www.pm2012.jp/>
- ③ Hiroaki Anno, Masahiro Hokazono, Ritsuko Shirataki, Yuko Nagami, Crystallographic, Thermoelectric, and Mechanical Properties of Polycrystalline Type-I Ba₈Al₁₆Si₃₀-Based Clathrates, Journal of Materials Science, Vol. 48, No. 7, 2846–2854, 2012, DOI: 10.1007/s10853-012-6977-y, 査読有.
- ④ Hiroaki Anno, Hiroki Yamada, Takahiro Nakabayashi, Masahiro Hokazono and Ritsuko Shirataki, Influence of preparation conditions on thermoelectric properties of Ba₈Ga₁₆Si₃₀ clathrate by combining arc melting and spark plasma sintering methods, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 379, 012007, 2012, DOI: 10.1088/1742-6596/379/1/012007, 査読有.
- ⑤ H. Anno, K. Okita, K. Koga, S. Harima, T. Nakabayashi, M. Hokazono and K. Akai, Effect of Europium Substitution on Thermoelectric Properties of Noble-Metal Silicon Clathrates with Ba_{8-x}Eu_xCu_ySi_{46-y} Nominal Compositions, Materials Transactions, Vol. 53, No. 7, 1220–1225, 2012, DOI:10.2320/matertrans.E-M2012816, 査読有.

- ⑥ Hiroaki Anno, Hiroki Yamada, Takahiro Nakabayashi, Masahiro Hokazono, Ritsuko Shirataki, Gallium composition dependence of crystallographic and thermoelectric properties in polycrystalline type-I $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{46-x}$ (nominal $x=14-18$) clathrates prepared by combining arc melting and spark plasma sintering methods, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 193, 94-104, 2012, DOI: 10.1016/j.jssc.2012.03.069, 査読有.
- ⑦ 阿武宏明, 白瀧律子, 外園昌弘, アーク溶融法と放電プラズマ焼結法を併用して合成した $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ 系クラスレートの熱電的特性, 紛体および粉末冶金, 第 59 巻, 4 号, 185-189, 2012, DOI: 10.2497/jjspm.59.185, 査読有.
- ⑧ Hiroaki Anno, Hiroki Yamada, Takahiro Nakabayashi, Masahiro Hokazono, and Ritsuko Shirataki, Composition Dependence of Thermoelectric Properties in Polycrystalline Type-I $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{46-x}$ (Nominal $x=14-18$) Clathrates Prepared by Combining Arc Melting and Spark Plasma Sintering Methods, AIP Conference Proceedings, Volume 1449, 9th European Conference on Thermoelectrics (ECT2011), Eds, K. M. Paraskevopoulos and E. Hatzikraniotis, AIP, Melville, New York, 2012, pp. 259-262. DOI: 10.1063/1.4731546, 査読無.
- ⑨ Hiroaki Anno, Hiroki Yamada, Takahiro Nakabayashi, Masahiro Hokazono, and Ritsuko Shirataki, Influence of Preparation Condition on Thermoelectric Properties of $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ Clathrate by Combining Arc Melting and Spark Plasma Sintering Methods, Proceedings of ECO-MATES 2011, 2011, PT 1-3, p. 5-6, 査読無.
URL: <http://www.casi.osaka-u.ac.jp/ecomates2011/>
- ⑩ T. Nakabayashi, M. Hokazono, H. Anno, Y. Ba, and K. Koumoto, Structural and thermoelectric properties of sintered silicon clathrates: $\text{Ba}_6\text{Eu}_2\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ nominal composition, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 18, 142008, 2011, DOI: 10.1088/1757-899X/18/14/142008, 査読有.
- ⑪ R. Shirataki, M. Hokazono, T. Nakabayashi and H. Anno, Preparation and characterization of planetary ball milled Si-based clathrates and their spark plasma sintered materials, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 18, 142012, 2011, DOI: 10.1088/1757-899X/18/14/142012, 査読有.
- ⑫ Hiroaki Anno, Takahiro Nakabayashi, and Masahiro Hokazono, Effect of Strontium and Europium Substitutions on Thermoelectric Properties in Silicon-Based Clathrate Compounds, *Advances in Science and Technology*, Vol. 74, 26-31, 2010, DOI:10.4028/www.scientific.net/AST.74.26, 査読無.
- [学会発表] (計 37 件)
招待講演のみ記載
- ① Hiroaki Anno, Thermoelectric silicon clathrates, JST-EPSRC, JST-MOST & CREST Joint Workshop on Thermoelectrics, 2 October 2012, Nagoya University. [Invited]
- ② Hiroaki Anno, Semiconductor Silicon Clathrates for Thermoelectric Applications, The 1st International Workshop on Green Innovation, 12 March 2012, Tokyo University of Science, Yamaguchi. [Invited]
- ③ H. Anno, M. Hokazono, R. Shirataki, and Y. Nagami, Crystallographic and Thermoelectric Properties of Silicon-Based Clathrates Prepared by Combining Arc Melting and Spark Plasma Sintering Methods, JST-MOST & CREST The 2nd Sino-Japan Energy Materials and Devices Joint Workshop, 24 December 2011, Chengdu, China. [Invited]
- ④ 阿武宏明, 熱を電気に変える: 熱電変換技術の紹介, 日本機械学会 RC248 研究分科会, 熱 WG, 2011.6.28, (社) 日本機械学会会議室. [Invited]
- ⑤ T. Nakabayashi, M. Hokazono, H. Anno, Structural and Thermoelectric Properties of Sintered Silicon Clathrates: $\text{Ba}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ (A=Sr, Eu; $x=0-2$) Nominal Compositions, JST-MOST Project & CREST-Koumoto Team Joint Workshop Energy Materials and Devices to Reduce CO₂ Emission, 10 October 2010, Hokkaido. [Invited]
- [その他]
ホームページ等
<http://www.tus.ac.jp/ridai/>
6. 研究組織
(1) 研究代表者
阿武 宏明 (ANNO HIROAKI)
山口東京理科大学・工学部・教授
研究者番号: 60279106