

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2011～2012
課題番号：23760665
研究課題名（和文） 局在フォノンミスマッチ界面を有する複相熱電変換材料の高性能化
研究課題名（英文） Development of Dual Phase Thermoelectric Materials with Local Phonon Mismatch
研究代表者 岡本 範彦 (OKAMOTO, NORIHIKO L.) 京都大学・大学院工学研究科・助教 研究者番号：60505692

研究成果の概要（和文）：局在フォノンミスマッチによる界面熱伝導率の低減効果を検証し、それを利用することにより二相組織を有する包接化合物の熱電変換特性を向上させることを目的とした。ケージ構造が整合しつつ内包原子種が異なる Ba クラスレートおよび Sr クラスレートの複相結晶の熱電変換特性を調査し、複相化により特性が向上する可能性を示唆する結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：The aim of the project was to improve thermoelectric properties of dual-phase inclusion compounds through the phonon scattering at the hetero-interfaces. In dual-phase ingots of Ba- and Sr-encapsulated clathrate compounds, the hetero-interface has an atomistically coherent cage structure with different encapsulated species. Investigation of the thermoelectric properties of the dual phase crystals gives signs of a property improvement compared to the monolithic compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：エネルギー材料

科研費の分科・細目：材料工学・構造/機能材料

キーワード：フォノン散乱, 透過電子顕微鏡, 熱電変換材料, 格子熱伝導率

1. 研究開始当初の背景

地球環境問題や低炭素化社会実現の観点から、工場や自動車の廃熱を利用して電気エネルギーを生み出すことが可能な熱電変換発電に対する期待が高まっている。熱電変換効率は、無次元性能指数 $ZT = \sigma \alpha^2 T / \lambda$ (σ : 電気伝導率, α : ゼーベック係数, λ : 熱伝導率, T : 絶対温度) に依存するため、電気伝導率とゼーベック係数は高く、かつ熱伝導率は低いほど熱電変換材料としての特性は優れる。しかし、電気伝導および熱伝導の一部(キャリア熱伝導)はすべてキャリア濃度の関数であるため、それらを独立に制御することは非常に困難である。1950年代に Bi_2Te_3

が発見されて以降、不純物ドーピングによるキャリア濃度の最適化という半導体工学的手法によって熱電特性の向上が図られてきたものの、 Bi_2Te_3 を代替するほど特性の優れた熱電材料は開発されてこなかった。そのような中で、キャリア濃度に依存しない格子(フォノン)熱伝導率と、電気特性とを独立に制御する新たな材料設計指針 Phonon-Glass-Electron-Crystal (PGEC) が1995年に提案された。これは、フォノンにとっては非晶質のように乱雑であり、電子にとっては結晶のように整然としている物質を探索するというものであり、大きな空隙を持ったケージ構造(ホスト)が異種金属原子(ゲ

スト)を内包した構造を有する包接化合物(クラスレート系やスキテルライト系化合物など)がその範疇に入る。包接化合物中のケージ構造とゲスト原子は非常に弱く結合しているため、低エネルギーの局在フォノンモード(Local Phonon Mode: LPM) (図1参照)が存在し、ゲスト原子の大きな熱振動により熱伝導フォノンが散乱され格子熱伝導率が低い。その一方で、ダイヤモンド構造に似た4配位結合をしたケージ構造が電気伝導を担うために比較的良好な電気伝導率を示す。申請者らは最近、ホストエンジニアリングという独自の設計指針を提案し、元素置換によってクラスレート化合物中のホスト構造を膨張させることによって、内包原子の熱振動が増幅すると共に格子熱伝導率が大幅に低減し、熱電変換特性を2倍以上向上させることに成功した($\text{Ba}_8\text{Ga}_{10}\text{In}_6\text{Ge}_{30}$, $ZT=1.03$)。しかしながら、さらなる特性改善を実現するには、今までにない革新的な指導原理・理論が必要である。そのような中、申請者は、『界面におけるフォノン散乱頻度は各相のフォノン状態密度比に依存する』という散漫不整合モデル(Diffuse Mismatch Model: DMM)に基づく、状態密度の大きいLPMエネルギー準位にずれ(LPM ミスマッチ)がある二相組織では、異相界面において熱伝導フォノンの伝播が大幅に阻害されると考えた。

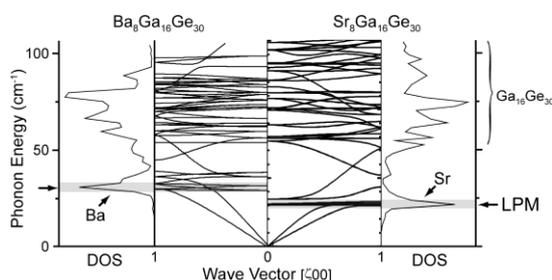


図1. $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ および $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ クラスレート化合物のフォノン分散関係 ($[001]$) とフォノン状態密度(DOS)。

2. 研究の目的

局在フォノンミスマッチ界面の導入によって二相組織の熱伝導率を低減させることができても、界面において伝導キャリア(電子・正孔)が散乱されてしまうと熱電特性の向上は望めない。界面熱伝導率を低減させつつも界面電気伝導率を良好に保つためには、電気伝導を担うケージ構造が連続的である必要がある。クラスレート化合物では、内包原子の種類によらずケージサイズがほぼ一定であることが知られており、異なるクラスレート化合物が整合していればケージ構造は連続的であり、界面での電気伝導は保持さ

れると考えられる。LPMのエネルギーレベルが僅かに異なる2種類のクラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ および $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ を含む二相試料を作製し、複相クラスレート化合物の熱電変換特性を画期的に向上させることを目的とする。

3. 研究の方法

$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ および $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ を含む二相試料をアーク溶解により作製した。異相界面の微細・原子構造を、光学顕微鏡、走査型および透過型電子顕微鏡を用いて観察した。両クラスレート化合物単結晶の熱伝導率および二相試料の熱伝導率および電気抵抗率を、定常法により10~923Kの温度範囲で測定した。

4. 研究成果

アーク溶解により作製した二相組織クラスレート化合物 $(\text{Ba}, \text{Sr})_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ を電子後方散乱回折法(EBSD)により解析すると、図2に示すように隣り合うBaおよびSrクラスレート化合物の結晶方位が揃っていることを明らかにした。つまり、このBa/Srクラスレート化合物間の異相界面は整合していると考えられる。次に、異相界面の走査型透過電子顕微鏡観察結果を図3に示す。異相界面において、ケージ構造が整合していることがわかる。一方で、内包原子に対応する位置でのコントラストが異なっていることから、LPM ミスマッチを有する界面であると考えられる。

両クラスレート化合物単相試料および二相組織クラスレート化合物 $(\text{Ba}, \text{Sr})_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の電気抵抗率および熱伝導率の測定結果を図4(a)および(b)に示す。ケージ構造が整合しているために異相界面におけるキャリア散乱は限定的だと予想されたが、二相試料の電気抵抗率は各単相試料よりも大幅に大きな値を示した。これは結晶粒界でのフォノン散乱が寄与していると考えている。一方で、熱伝導率は測定温度範囲のほとんどで二相試料の方が小さな値を示している。図4(c)は各単相クラスレート化合物の格子熱伝導率から合成熱伝導率に対する、二相試料の格子熱伝導率の減少率を表したものであり、200K以下の低温で減少率が大きいことがわかる。これは、LPMのエネルギーレベル(図1)が数十K程度の低温であることに起因している。このようなLPM ミスマッチを有する包接化合物の複相単結晶(=結晶粒界を有さない)では、電気抵抗率は変化せずに格子熱伝導率のみが低減され、熱電変換特性が向上できると考えられる。

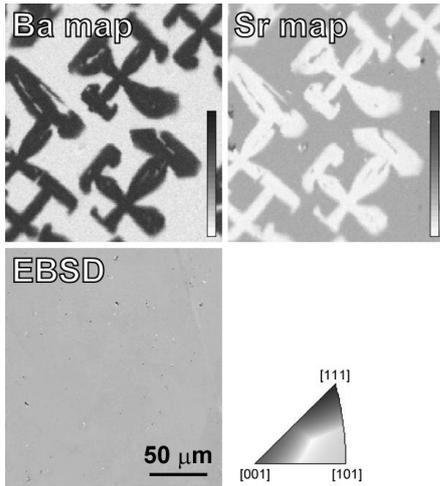


図 2. 二相組織クラスレート化合物 $(\text{Ba, Sr})_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 多結晶材のエネルギー分散分光法による Ba と Sr 元素分析結果, および電子後方散乱回折法 (EBSD) 解析による方位マップ.

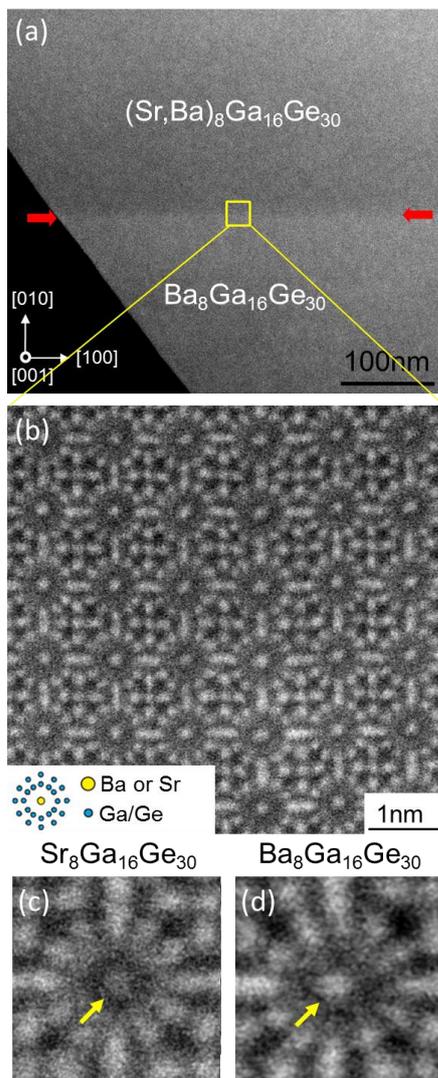


図 3. 二相組織クラスレート化合物 $(\text{Ba, Sr})_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 多結晶材の異相界面における走査型透過電子顕微鏡観察像. (a) 低倍像. (b) 高倍像, (c) Sr クラスレート部および (d) Ba クラスレート部の 1 ユニットセル分の拡大像.

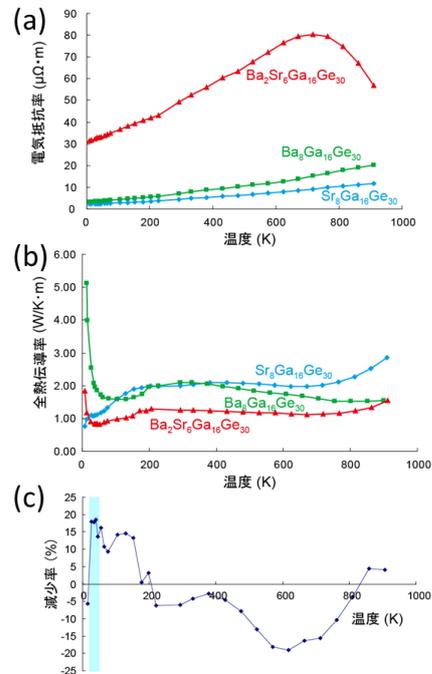


図 4. 各単相クラスレート化合物および二相組織クラスレート化合物 $(\text{Ba, Sr})_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 多結晶材の (a) 電気抵抗率および (b) 熱伝導率の温度依存性. (c) 格子熱伝導率の減少率.

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 6 件)

- (1) Shunta Harada, Katsushi Tanaka, Kyosuke Kishida, Norihiko L. Okamoto, Noriaki Endo, Eiji Okunishi, and Haruyuki Inui
 “Direct Observation of Vacancies and Local Thermal Vibration in Thermoelectric Rhenium Silicide”
Applied Physics Express, Vol. 5, 35203 (2012) 査読有.
 DOI : 10.1143/APEX.5.035203
- (2) Ding-Bang Xiong, Norihiko L. Okamoto, Takeshi Waki, Yufeng Zhao, Kyosuke Kishida, and Haruyuki Inui
 “High- T_C Ferromagnetic Semiconductor-Like Behavior and

Unusual Electrical Properties in Compounds with a $2 \times 2 \times 2$ Superstructure of the Half-Heusler Phase”
Chemistry A European Journal, Vol. 18, 2536-2542 (2012) 査読有.
DOI: 10.1002/chem.201102939

- (3) 岡本 範彦, 乾 晴行
「異相界面制御によるチムニーラダーシリサイドの熱電特性向上」
粉体および粉末冶金, 第 59 巻, 175-179 (2012) 査読有.
DOI: 10.2497/jjspm.59.175
- (4) Ding-Bang Xiong, Norihiko L. Okamoto, and Haruyuki Inui
“Planar Symmetry Incompatibility in Ru-Sn-Zn Pseudo-Decagonal Approximants Composed of Novel Pentagonal Antiprisms”
Inorganic Chemistry, Vol. 50, Issue 3, 827-835 (2011) 査読有.
DOI:10.1021/ic101720m
- (5) 岡本 範彦, 足立 大樹, 岸田 恭輔, 田中 克志, 乾 晴行
「PBET 界面制御によるチムニーラダー化合物の熱電特性改善」
ミニ特集企画『「熱を電気に直接変換」熱電変換材料の現状と将来像』
日本金属学会誌「までりあ」第 50 巻, 第 4 号, 149-151 頁 (2011) 査読有.
- (6) Shunta Harada, Katsushi Tanaka, Kyosuke Kishida, Norihiko L. Okamoto, Haruyuki Inui, Noriaki Endo and Eiji Okunishi
“Direct Observation of an Ordered Arrangement of Vacancies and Large Local Thermal Vibration in Rhenium Silicide by Cs-corrected STEM”
Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1295, mrsf10-1295-n07-11 (2011) 査読有.
DOI:10.1557/opl.2011.43

[学会発表] (計 3 件)

- (1) 岡本 範彦, 足立 大樹, 岸田 恭輔, 田中 克志, 乾 晴行
「チムニーラダーシリサイドにおける PBET 界面構造と熱電特性」
第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 招待講演, 2012 年 3 月 15 日.
- (2) 岡本 範彦
「チムニーラダーシリサイドのナノ構造制御による熱電特性向上」

日本熱電学会第 14 回研究会, 大阪大学, 依頼講演, 2012 年 1 月 10 日.

- (3) 岡本 範彦, 乾 晴行
「異相界面制御によるチムニーラダーシリサイドの熱電特性向上」
粉体粉末冶金協会平成 23 年度秋季大会, 大阪大学, 招待講演, 2011 年 10 月 26 日.

[図書] (計 1 件)

- (1) 岡本 範彦, 乾 晴行
CMC 出版
『熱電変換技術の基礎と応用—クリーンなエネルギー社会を目指して—』,
(2011) 116-121 頁.

[その他]

ホームページ
個人 <http://nlokamoto.web.fc2.com/>
研究室 <http://imc.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
岡本 範彦 (OKAMOTO NORIHIKO L.)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 60505692
- (2) 研究分担者 なし
- (3) 連携研究者 なし