

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760538

研究課題名(和文) シリコンクラスレート化合物の単結晶化による高性能熱電発電材料の探索に関する研究

研究課題名(英文) Synthesis of single crystalline silicon clathrate for high performance thermoelectric materials

研究代表者

宗藤 伸治 (Munetoh, Shinji)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20380587

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：チョクラルスキー法によるBa₈Al_xSi_{46-x}クラスレート単結晶作製を行った。作製された単結晶のパワーファクターは多結晶に比べて2倍の性能を示すことが分かった。これは、単結晶化により粒界によるキャリア散乱が無くなり、電子移動度が上昇したためと考えられる。融液のAl含有量を増やした融液からの単結晶引き上げにより、Al組成比の大きい単結晶作製を行った。パワーファクターが $1.1 \times 10^{-3} \text{ V}^2/\text{K}^2 \cdot \text{m}$ の高性能な材料の作製に成功した。また、ユニレッグ型の熱電発電モジュールの作製を作製し、約0.13Wの出力を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Single crystalline Ba₈Al_xSi_{46-x} clathrates were synthesized using by Czochralski method. The power factor of the synthesized single crystal samples showed twice the value of poly-crystalline samples because of the increase of electron mobility by single crystallization. Aluminum-rich single crystalline Ba₈Al_xSi_{46-x} clathrates were also synthesized from Aluminum-rich melt. We were able to synthesize high performance thermoelectric material with power factor of $1.1 \times 10^{-3} \text{ V}^2/\text{K}^2 \cdot \text{m}$. We were able to fabricate an uni-leg thermoelectric module with the maximum output power of 0.13 W.

研究分野：固体物性

キーワード：熱電材料 クラスレート ゼーベック係数 比抵抗 移動度 パワーファクター

1. 研究開始当初の背景

エンジンなどの内燃機関ではエネルギーの約70%が熱として放出されており、この未使用の熱エネルギーを電力として取りだし再利用することは省エネルギー化につながる。現在、排熱温度域での熱電変換材料としてPbTe化合物があげられるが、Pbを用いているため環境面から考えて事業化することが困難である。そこで、近年、環境汚染のない新規熱電材料の開発が望まれている。

熱電発電材料には高ゼーベック係数・低比抵抗・低熱伝導度の3つの物性が求められ、ゼーベック係数が高く、ガラス並に熱伝導度が小さいシリコンクラスレート化合物は有望な熱電発電材料の1つとして注目されている。シリコンクラスレートは、Siで構成されたカゴ状のネットワーク内にBaなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属が内包された結晶構造を有しており(図1)、内包された金属原子がSiのカゴ内で振動することにより、Siネットワークのフォノンを散乱し、熱伝導度が非常に小さくなる特徴を有している。これまでに合成されている多結晶体では電気抵抗が大きく、高出力モジュールの作製には材料自体の低電気抵抗化が不可欠である。

BaSiクラスレートは通常GPaオーダーの高圧下でのみ合成可能であるが、本申請者らはSiをAlに置換することにより常圧下で熔融凝固させることで多結晶 $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレートが合成可能になることを見出し、その多結晶体を用いて熱電発電モジュールの試作も行った(図2)。この試作モジュールを用いることにより、携帯電話のバッテリーの充電や小型電子デバイスの駆動などが可能であったが、より高出力を必要とする電子機器に用いるためには、さらなる素子材料の高性能化が必要である。最近、サイズは小さいものの $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレートの単結晶作製に成功している。

2. 研究の目的

本研究では、熱電発電に有望な $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレートにおいて、高出力熱電発電に不可欠な低電気抵抗を実現するために、チョクラルスキー法を用いて巨視的な単結晶を作製することによりキャリア散乱を抑えた高性能Ba-Al-Siクラスレート熱電発電材料の合成を目的としている。さらには、熱電性能が最も高くなる最適な組成比を持つBa-Al-Siクラスレートの探索を試みる。

3. 研究の方法

これまでの研究において、Ba-Al-Si系クラスレートではゼーベック係数は組成に大きく依存し、多結晶であっても単結晶であっても組成が同じであれば、ゼーベック係数は大きく変わらないことが分かっている。そこで、組成を予め調整した融液から単結晶を作製することにより、多結晶に比べて、ゼーベック係数を低下させることなく、電気伝導のみ

を向上させることができると考えられ、本研究では実用化を視野に入れたBa-Al-Si系クラスレートの巨視的単結晶を作製するために、チョクラルスキー法を適用し、単結晶引き上げを試みた。Ba-Al-Si系クラスレートをチョクラルスキー法を用いて単結晶化した報告例は無く、初年度は単結晶作製条件の探索を中心に行った。次年度以降は、融液の組成を変動させることにより、単結晶の組成制御を行い性能向上を試みた。

4. 研究成果

これまでの研究でBa:Al:Si=8:12:34でクラスレート単相の多結晶が得られることは分かっていた。そこで、チョクラルスキー法による $Ba_8Al_{12}Si_{34}$ クラスレートにおける単結晶作製を行った。CZにより作製された結晶においてWDXによる組成分析を行った結果、CZ法における融液の仕込み組成を $Ba_8Al_{16}Si_{30}$ とした場合、得られた結晶は $Ba_8Al_{12}Si_{34}$ となることが分かった。

また、得られた結晶を粉末状にした試料での粉末XRD解析の結果、得られた結晶はクラスレート構造を有しており、多結晶作製時に生成される $BaAl_2Si_2$ 不純物相は、ほとんど含まれていないことが確かめられた。また、EBSP解析の結果、cmオーダーの巨視的な単結晶であることも確認できた。このサイズの単結晶Ba-Al-Siクラスレートは研究代表者が知る限り報告された例はない。さらに、CZ法による結晶引き上げ時の種結晶の回転数、引き上げ速度などは結晶の品質、組成変動への影響は少ないことが分かり、最も影響の大きい要因は融液の温度であることも分かった。

室温から500の温度領域における比抵抗・ゼーベック係数測定を行った結果、同じ組成の単結晶と多結晶ではゼーベック係数は大きく変わらないが、比抵抗に関して、単結晶は多結晶に比べて約半分の値を示すことが分かった。これは、単結晶化により粒界によるキャリア散乱が無くなり、電子移動度が上昇したためと考えられる。

通常 $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレートの合成では、キャリアである電子濃度が高くなるため、ゼーベック係数が小さくなるのが問題であった。そのため、キャリア濃度を低くすることにより、ゼーベック係数を大きくすることにより性能向上が試みられている。 $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレートでは、 $x=16$ の結晶が作製できた場合、真性半導体となり、キャリア濃度が最小となる。そこで、 $Ba_8Al_{12}Si_{34}$ クラスレートの作製条件を元に、融液のAl含有量を増やしたAlリッチな融液からの単結晶引き上げにより、Al組成比の大きい単結晶作製を行うことにより、アクセプター密度を向上させ、電子密度を低下させることによりn型Ba-Al-Siクラスレート結晶の高性能化を試みた。その結果、Al含有量を増やした融液中からは、Alを多く含んだ単結晶の引き上げが可能であることが分かり、最もAl

を含んでいる結晶であるBa₈Al_{15.5}Si_{30.5}クラスレートの作製に成功した。その結晶の熱電性能評価を行った結果、パワーファクターが $1.1 \times 10^{-3} \text{ V}^2/\text{K}^2 \cdot \text{m}$ となり、高性能な材料の作製に成功した。

また、作製できた高性能単結晶から、176個のn型素子を切り出し、n型のみを用いたユニレグ型の熱電発電モジュールの作製を試みた。モジュールの下面を500度に加熱し、上面を空冷し冷却したところ、開放電圧が約1.0V、短絡電流が約0.5Aとなり、約0.13Wの出力を得ることに成功した。

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 6 件)

Shinji Munetoh, Makoto Saisho, Takuya Oka, Toshiko Osada, Hideshi Miura, Osamu Furukimi
“Reinvestigation of Thermoelectric Properties of n- and p-Type Ba_{8-d}Au_xSi_{46-x-y} Clathrate”
Journal of Electronic Materials, 43, p. 2430 (2014).

Yusuke Onizuka, Takuya Oka, Toshiko Osada, Hideshi Miura, Shinji Munetoh, Osamu Furukimi
“Thermoelectric Properties of Ga-Doped Ba₈Al_xSi_{46-x} Clathrate”
Journal of Electronic Materials, 43, (2014) pp 2059-2063.

Bin Liu, Makoto Saisho, Yuya Nagatomo, Takuya Oka, Toshiko Osada, Hideshi Miura, Osamu Furukimi, Shinji Munetoh
“Annealing Time Dependence on the Phase Equilibria and Thermoelectric Property of Type-I Ba₈Cu₆Ag₂Si₃₈ Clathrate”
Applied Mechanics and Materials, 310, 59-62,(2013).

Bin Liu, Makoto Saisho, Yuya Nagatomo, Mikihiro Tajiri, Yusuke Nakakohara, Osamu Furukimi, Ryo Teranishi, Shinji Munetoh
“Synthesizing and Subsequent Annealing of Si-based Thermoelectric Material Ba₈AuxSi_{46-x} Clathrates”
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 1456, p. JJ03-05,(2012)

Makoto Saisho, Bin Liu, Yuya Nagatomo, Yusuke Nakakohara, Ryo Teranishi, Shinji Munetoh
“Synthesis and thermoelectric properties of p-type Ba₈AuxSi_{46-x} clathrate”

Journal of Physics Conference Series, Vol. 379, p. 012009, (2012)

Yuya Nagatomo, Naoki Mugita, Yusuke Nakakohara, Makoto Saisho, Mikihiro Tajiri, Ryo Teranishi, Shinji Munetoh
“Thermoelectric properties of single crystalline Ba₈Al_xSi_{46-x} clathrate by using flux Czochralski method”
Journal of Physics Conference Series, Vol. 379, p. 012008, (2012)

{ 学会発表 } (計 5 件)

Hirimitsu Ohnaka, Keisuke Shimonish, Toshiko Osada, Hideshi Miura, Shinji Munetoh, Osamu Furukimi
“Synthesis and Thermoelectric Properties of Polycrystalline Ba₈Al_xSi_{46-x} Clathrate”
The 15th IUMRS-international Conference in Asia

足立 爽太、刑部 有紀、宗藤 伸治、古君 修
“Ba₈M_xSi_{46-x}(M = Au, Al, Cu)クラスレートの第一原理計算による電子構造解析”
第25回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム

下西 圭佑、大中 皓允、宗藤 伸治、古君 修
“メカニカルミリング及びSPSにおける多結晶n型Ba₈Al_xSi_{46-x}クラスレートの高性能化”
平成26年度金属学会鉄鋼協会合同学術講演会

Yusuke Onizuka, Shinji Munetoh, Osamu Furukimi, Takuya Oka, Hideshi Miura, Toshiko Osada
“Thermoelectric properties of Ga-doped Ba₈Al_xSi_{46-x} clathrate”
The 32nd International Conference on Thermoelectrics, (2013).

Takuya Oka, Yuya Nagatomo, Toshiko Osada, Hideshi Miura, Osamu Furukimi, Shinji Munetoh
“Structure stability of Ba₈Al_xSi_{46-x} clathrates by using first-principles calculations”
The 32nd International Conference on Thermoelectrics, (2013).

{ 図書 } (計 0 件)

{ 産業財産権 }
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://zaiko15.zaiko.kyushu-u.ac.jp>

6．研究組織

(1)研究代表者
宗藤 伸治

研究者番号：20380587

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし