

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510106

研究課題名(和文) キャリア散乱機構と伝導経路制御による高性能熱電材料設計に関する研究

研究課題名(英文) Study of High Performance Thermoelectric Materials due to Control of Carrier Transport Paths and its Scattering Mechanism.

研究代表者

赤井 光治 (AKAI KOUJI)

山口大学・大学情報機構・准教授

研究者番号：20314825

研究成果の概要(和文)：

本研究では、クラスレートのかごのサイズに応じて充填されるゲスト原子を変えることによりラットリングの影響が小さな隙間の小さいかごをキャリアが伝導しキャリア伝導に対するラットリングの影響を小さくすることで熱電性能向上の可能性を検討した。理論研究では、かごのサイズに応じてゲスト原子を変えた場合の効果を電子構造計算により調べた。また、計算されたバンド構造に基づき Seebeck 係数を計算し、熱電特性への影響を計算した。実験研究では、かごのサイズに応じてゲスト原子を規則的に充填したゲストオーダークラスレート作成の検討およびその熱電特性評価を行った。

研究成果の概要(英文)：

We studied the possibility of high performance thermoelectric materials on guest-ordering clathrate compounds, that have several kinds of guest atoms and each kinds of guest atoms is filled in different kinds of cages, respectively. Then, a smaller size of guest atom is in a smaller cage and a larger size of guest atom is in a larger cage. In the theoretical study, we calculated guest size dependence for the electronic structure and the Seebeck coefficient by using the calculated band structure. In the experimental study, we tried to synthesize the guest-ordering clathrate compounds and measured the thermoelectric properties of obtained sample.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：熱電変換

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：熱電変換材料、クラスレート半導体、電子構造、カゴ状物質、熱電特性

## 1. 研究開始当初の背景

熱電変換技術は機械的可動部を持たないことから、他のエネルギー変換技術に比べ可能性において高い優位性を持っている。しか

しながら、エネルギー変換効率が10%に満たず実用可能な分野が限定されている。特に、熱回収による発電技術として、注目され続けているが、この用途における一般社会での実

用化はほとんど無い。熱電技術の優位性を発揮し、普及するためには、エネルギー変換効率が 10%を超える、あるいは無次元性能指数では  $ZT > 2$  が実現できる熱電材料が求められている。

これまでの熱電材料開発研究により、様々な温度領域において実用化の目安とされる無次元性能指数  $ZT > 1$  を実現する材料は見いだされている。このような高性能熱電材料探索において近年注目される指針が「Phonon Glass Electron Crystal」である。この特徴を持つ材料として注目される物質群に無機半導体クラスレートがある。この系はナノサイズのカゴが 3 次元的につながった構造を持ち、そのカゴ内にゲストイオンを内包する。このようなゲスト-ホスト構造を持つクラスレート系では幾つかの結晶構造が知られており、いずれの構造においても規則格子構造を持つにもかかわらずガラス並みに低い熱伝導度を持つことが特徴である。クラスレート系においても既に  $ZT > 1$  の物質が幾つか報告されている。例えばタイプ I 構造をもつ Ba-Ga-Ge 系がある。この物質群ではキャリア移動度を他の熱電材料と同程度にできれば更に高い熱電性能が期待できるため、移動度の向上が課題となっている。

## 2. 研究の目的

半導体クラスレートは前節において述べたようにカゴ構造を持ち、カゴ内にゲスト原子を内包している。このカゴ内のゲスト原子が「ラットリング」と言われる非線形振動を起こすことによりフォノンを散乱し、熱伝導度を低減している。このとき、一般にクラスレート構造では幾つかの種類のカゴ（タイプ I では 2 種類、タイプ III では 3 種類）が存在しているが、ラットリングによる熱伝導低減効果にはかご内の隙間が大きいゲスト原子が主に寄与しており、一律ではない。

半導体クラスレートのキャリアはゲストイオンから供給されている。（ほとんどがカチオンであることから n 型特性を示す）これまでの研究では、かごのサイズによらず、同じ種類のゲスト原子が充填された物質に対し熱電性能が調べられており、かごのサイズに応じて充填原子が異なる結晶構造を持つ物質の熱電特性は調べられていなかった。

本研究では充填するゲスト元素をかごのサイズに応じ変えることで、キャリアはラットリング効果の弱い小さなかごを伝導させることによる熱電性能向上の可能生を検討した。つまり、キャリアは小さなかご内を伝導させることで、ラットリングによるキャリア散乱を低減させ移動度を向上させる。このようなホスト構造制御が熱電性能及ぼす影響を調べ、高性能化の可能性を検討することを目的とした。

## 3. 研究の方法

理論研究としては、第一原理電子構造計算を行い、かごのサイズに応じて充填元素を変えた場合にキャリア伝導経路を制御できるかどうかを価電子帯端の状態に対する電荷密度分布を調べることにより検討した。また、計算で得られたバンド構造を用い、ゼーベック係数を計算することで熱電性能への影響を調べた。

実験的には、タイプ I 構造を持つ Ba-Ga-Ge および Ba-Ga-Si において、Ba 原子を Sr に置き換えることで、小さなかご内に Sr を選択的に入れることを試みた。

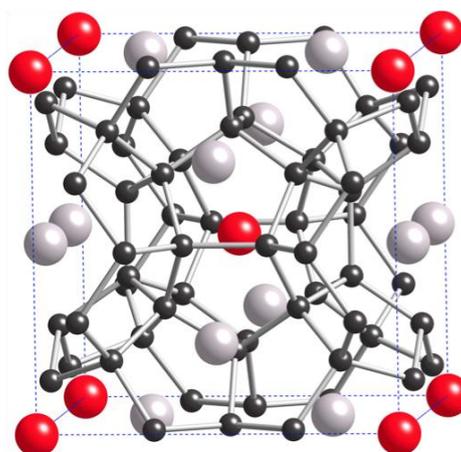


図 1: タイプ I クラスレートの単位構造

## 4. 研究成果

(1) 電子構造計算によるキャリア経路制御の検討

### ① タイプ I 構造

タイプ I クラスレートの構造を図 1 に示す。図にあるようにゲスト原子は 12 面体中心の 2a サイト（赤丸）と 14 面体中心の 6c サイト（白丸）の 2 種類がある。この構造では  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  (BGG) もしくは  $Ba_8Al_{16}Si_{30}$  (BAS) をベースとし、2a サイトの Ba を Sr, Ca に置き換えた場合を調べた。計算結果は半導体クラスレートでは BGG, BAS のどちらでも同様の結果となり、Sr および Ca で置き換えることによりキャリア経路を 6c サイトから 2a サイトに切り替えることができることを示す結果が得られた。図 2 は 2a サイトに Ca を充填した  $Ca_2Ba_6Al_{16}Si_{30}$  と  $Ba_8Al_{16}Si_{30}$  における n 型キャリアの電荷分布を示す。図の中の赤丸が Ca 原子、緑丸が Ba 原子を表す。 $Ca_2Ba_6Al_{16}Si_{30}$  では 2a サイトの Ca イオン周辺にキャリアが分布し、6c サイトの Ba 周辺には電荷がないことがわかる。Ca 置換しない  $Ba_8Al_{16}Si_{30}$  ではその逆にラットリングを起こす 6c サイト周りにキャリアが分布し、Ba イオンによりキャリア散乱が起こりやすい。Sr 原子を充填した場合はこの傾向はもう少し

弱まるが、やはり Sr イオン周りに n 型キャリアが分布し、ラットラーの影響を小さくすることが分かった。

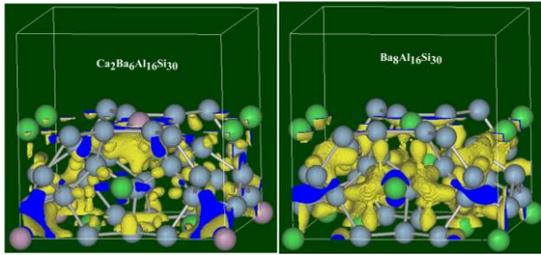


図 2:伝導帯端での n 型キャリアに対する電荷分布、a)  $Ba_6Ca_6Al_{16}Si_{30}$  の b)  $Ba_8Al_{16}Si_{30}$ .

## ② タイプ III 構造

タイプ III クラスレートの結晶構造を図 3 に示す。図にあるように、3 種類のかごにより構成されており、ゲスト原子は 12 面体の 8c サイト、14 面体の一部が開いた構造の内部にある 12d サイトおよびその隙間の 4a サイトに位置している。本研究では高い熱電特性が報告されている  $Ba_{24}Ga_8Ge_{92}$  をベースにタイプ I 構造と同様に 12 面体 8c サイトに Ca, Sr, Rb を入れた場合を計算した。図 4 は電子構造計算により計算された n 型キャリアに対する電荷密度分布を示す。図の薄い緑丸が 8c サイトのイオン、濃い緑丸が 12d サイトのイオンを表している。図 4a は  $Ba_{24}Ga_8Ge_{92}$  で全てのゲストサイトに Ba イオンが充填されている。一方、図 4b は 8c サイトに Ca イオンが充填された  $Ca_8Ba_{16}Ga_8Ge_{92}$  を表す。図 4a では 8c サイト付近に電荷は無く、12d および 4a サイトの Ba イオン周辺に電荷が分布する。一方、Ca 充填の場合はタイプ I 構造の場合と同様に Ca イオン周りに分布することがわかる。これにより、タイプ III クラスレートの場合においても、充填原子を変えることにより、キャリア経路制御が可能であることが分かった。なお、Rb イオンを 8c サイトに充填した場合はキャリア経路制御が機能しない結果となった。

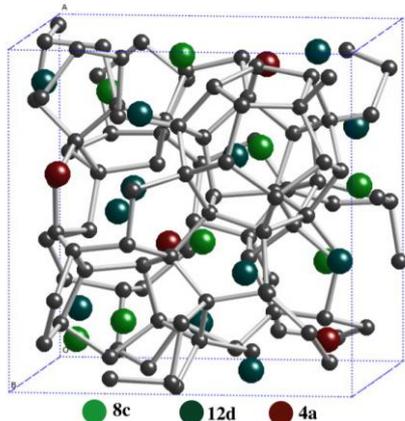


図 3: タイプ III クラスレートの端構造

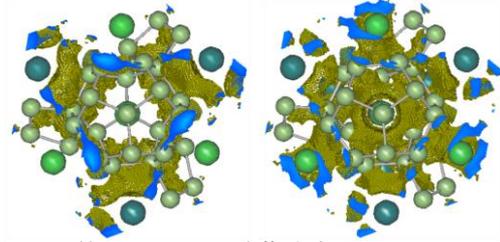


図 4: n 型キャリアの電荷分布、a)  $Ba_{24}Ga_8Ge_{92}$ 、b)  $Ca_8Ba_{16}Ga_8Ge_{92}$ .

## (2) 計算されたバンド構造を用いた熱電特性評価

既に明らかになったように、ホスト原子を変えることにより電子構造が制御かのである。次に、これによる熱電特性への影響を、Seebeck 係数を計算することで評価した。計算はタイプ I クラスレートの場合に行った。図 5 は Seebeck 係数の計算結果を示す。図 5a は BAS 系で 2a サイトに Ca, Sr, Ba が入った場合を示し、それぞれ赤、青、黒で表されている。実線と点線の違いは、実線が単位格子あたり 0.1 個の n 型キャリアが注入された場合、点線が 1 個注入された場合である。キャリア濃度に換算するとそれぞれ、 $10^{20}cm^{-3}$  程度および  $10^{21}cm^{-3}$  程度となる。図 5b は BGG 系の結果である。いずれの場合も同様の傾向を示し、Ba 充填にくらべ、Sr 充填で Seebeck 係数が大きくなっている。タイプ I 半導体クラスレートでの伝導帯端はマルチバレイ構造により  $10^{20}cm^{-3}$  程度の比較的高いキャリア濃度においても Seebeck 係数が  $200\mu V/K$  を超える。この値がゲスト構造制御によるバンド構造変化により変化し、Sr の場合は更に増大している。このことから、熱電性能はゲスト置換により損なわれることなく、Seebeck 係数、および電気伝導の両方で向上することが期待される。

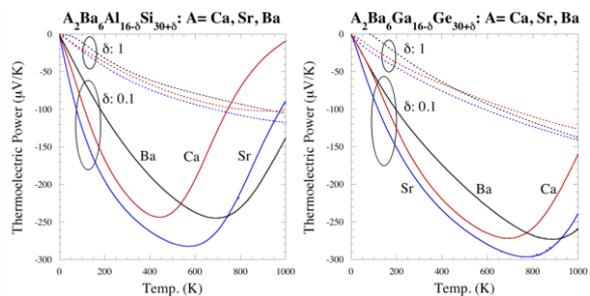


図 5: タイプ I クラスレート半導体の Seebeck 計算結果、a) BAS 系、b) BGG 系。

## (3) ゲストオーダークラスレートの作成

かごのサイズに応じて充填するゲスト原子を制御したクラスレート半導体を作成する必要がある。本研究では、タイプ I 構造クラスレート  $Ba_8Ga_{16}Si_{30}$  および  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  に対し、2a サイトが Sr で置換されたゲストオーダークラスレートの作成を試みた。Si 系の結

果を表 1 に示す。表 1 では 2a サイトおよび 6d サイトへの Sr 占有率を示している。試料作製時には 2a サイトに Sr が 100% 充填可能なように仕込み組成を決め溶融した。実験結果に見られるように、Sr イオンは 2a サイトへ優先的に入る傾向を示し、50% 以上まで Sr 占有率を上げることに成功した。しかし、Si 系では 100% 近くまで Sr イオンを 2a サイトに充填させることはできなかった。

表 2 は Sr 配置に対するエネルギー依存性の計算結果を示す。計算から Sr が完全に 2a サイトに入った場合が最もエネルギーが低く、1 つを 6c サイトに移した場合、約 0.35 eV のエネルギーが必要となる。このことから計算からも Sr イオンが 2a サイトに優先的に入ることが確認できた。

表 1:  $\text{Ba}_6\text{Sr}_x\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$  のリートベルト解析結果

$N(2a)/N(6d)$	$E_{\text{coh}}(\text{Ba}_6\text{Sr}_x\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30})$ [eV]	エネルギー差 $\Delta E_{\text{coh}}$ [eV]
2 / 0	-16.3583	0
1 / 1	-16.0096	0.348
0 / 2	-15.6719	0.686
0 / 2	-15.7001	0.658

図 6a は表 2 の結果を用いて計算された Sr 添加量に対する Sr の 2a サイト占有率依存性を示す。横軸は Sr 添加量を示し、値が 1 のとき、2a サイトが完全に占有可能な Sr 添加量に対応する。図 6b は同様の計算により Ge 系についても計算された結果を示す。BGS は 1100K 近くで合成されるため、作成温度で Sr 配置が熱平衡にあるとすると BGS における Sr の 2a 占有率は 70% 程度であり、実験結果より少し高い。なお、アニールで原子配列が変わる場合は 90% 以上にできる可能性を示す。

図 6b は Ge 系の計算結果をしめす。Ge 系では、Si 系に比べ高い Sr 充填率を示すことが分かる。実際に、Ge 系の合成を試みた結果、計算値まで Sr 充填率は上がっていないが、Si 系より高い選択性を示すことが確認できた。作成条件の最適化により、更に Sr 充填率を向上させられることが期待できる。

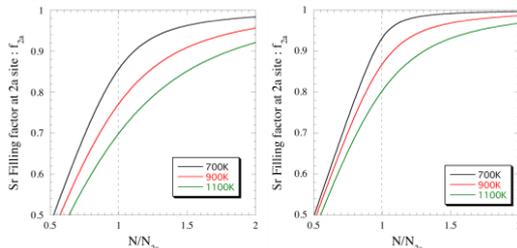


図 6: Sr の 2a サイトに対する占有率。a) Si 系、b) Ge 系。

(4) タイプ I 型 Sr-Ba ダブル充填クラスレート半導体の熱電特性測定

Sr 置換に対する熱電特性に対する効果をタイプ I 型クラスレート Sr-Ba-Ga=Si について調べた。Sr-Ba のダブル置換系の輸送特性の測定結果を表 2 に示す。シングルゲストの BGS に比べ、キャリア濃度および有効質量が大きくなる傾向が見られる。移動度については、Sr 添加により増大する傾向は見られない結果となった。

表 2:  $\text{Ba}_6\text{Sr}_x\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$  の Sr 配置に対する全エネルギー依存性

試料名	2a サイト占有率 / Sr 量	2a サイト誤差	6d サイト占有率 / Sr 量	6d サイト誤差	S 値
C05S1	41% / 0.82	±10%	8% / 0.48	±12%	1.45
C09S1	44% / 0.88	±15%	4% / 0.25	±17%	1.80
C09D1	48% / 0.96	±4%	5% / 0.31	±4%	1.79
C11S1	53% / 1.05	±4%	15% / 0.87	±3%	1.69
C11D1	55% / 1.10	±12%	13% / 0.77	±13%	1.97
C11D2	46% / 0.92	±13%	14% / 0.87	±13%	1.88

図 7 は  $\text{Ba}_6\text{Sr}_x\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$  の幾つかのサンプルにおける出力因子測定結果を示す。白丸は BGS の結果である。図に示されるように、出力因子の測定結果はサンプル依存性を示すが、全般的に BGS より高い値が得られた。つまり、キャリア濃度や有効質量の増大により移動度は低下したが、同時に Seebeck 係数の増大により、全体としては出力因子が増大する結果となった。

#### (5) 結果のまとめ

電子構造計算により、クラスレートのかごサイズに応じてゲスト原子サイズを変化させることにより、クラスレートのラットリングを避けるようなキャリア伝導経路制御が小さなサイズのかごに Sr や Ca のサイズの小さな原子を入れることで可能になることが分かった。一方、そのようなホストオーダークラスレート半導体の合成については、ある程度選択的にゲスト原子充填が可能で有ることが確認できた。

表 3:  $\text{Ba}_6\text{Sr}_x\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$  のキャリア濃度、有効質量、移動度

試料名	キャリア濃度 ( $10^{21}\text{cm}^{-3}$ )	有効質量 ( $m^*/m_0$ )	移動度 ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$\text{Ba}_6\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$	1.1	2.4	6.2
C05S1	3.5	3.6	3.2

C09S1	3.9	<b>3.9</b>	2.7
C09D1	2.3	<b>3.6</b>	3.3
C11S1	2.6	<b>3.2</b>	4.0
C11D1	2.7	<b>3.6</b>	3.8
C11D2	2.6	<b>4.3</b>	3.6

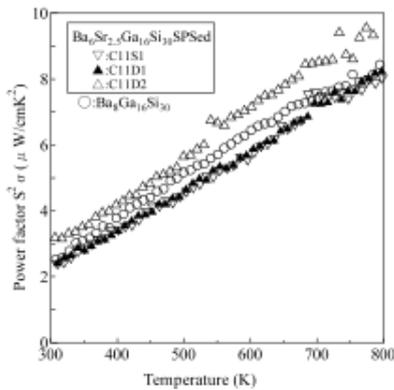


図 7:  $Ba_6Sr_xGa_{16}Si_{30}$  の出力因子

#### 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 4 件)

- ① Preparation and thermoelectric properties of sintered type-I clathrates  $K_3Ga_xSn_{46-x}$ , M. Hayashi, K. Kishimoto, K. Kishio, K. Akai, H. Asada, T. Koyanagi, Dalton Transactions, 39 (2010) 1113-1117. 査読有
- ② Study of Zn-Substituted Germanium Clathrates as High Performance Thermoelectric Materials Assisted by First-Principle Electronic Structure Calculation, T. Eto, K. Kishimoto, K. Koga, K. Akai, T. Koyanagi, H. Anno, T. Tanaka, H. Kurisu, S. Yamamoto, M. Matsuura, Material Transactions 50 (2009) 631-639. 査読有
- ③ First-Principles study of semiconducting clathrate  $Ba_8Al_{16}Ge_{30}$ , K. Akai, T. Uemura, K. Kishimoto, T. Tanaka, H. Kurisu, S. Yamamoto, T. Koyanagi, K. Koga, H. Anno, M. Matsuura, Journal of Electronic Materials. 38 (2009) pp.1412-1417. 査読有
- ④ Synthesis and thermoelectric properties of type-VIII germanium clathrates  $Sr_8Al_xGa_yGe_{46-x-y}$ , Y. Sasaki, K. Kishimoto, T. Koyanagi, H. Asada, K. Akai, J. Appl. Phys. 105 (2009) 073702/1-8. 査読有

〔学会発表〕 (計 14 件)

- ① 第一原理計算を用いた III/VI 族ベース半導体クラスレートのキャリア伝導の解析 II, 赤井光治, 河野欣, 岸本堅剛, 第 66 回年次大会物理学会 講演概要集 第 4 分冊 p. 847 (2011. 3. 25、新潟・新潟大学)
- ② Calculation of carrier transport properties of group-III/IV clathrate semiconductors based on electronic structure calculation, K. Akai, Y. Kono, K. Kishimoto, S. Shimamura, 5th General Meeting of ACCMS-VO, (2010. 12. 10, Tohoku Univ. 仙台)
- ③ 第一原理計算を用いた III/VI 族ベース半導体クラスレートのキャリア伝導の解析, 赤井光治, 河野欣, 岸本堅剛, 日本物理学会 2010 年秋季大会, (2010 年 9 月 24 日, 大阪・大阪府立大学).
- ④ ダブルドープクラスレート  $K_xBa_{1-x}Zn_6Ge_{40}$  の電子構造と熱電特性, 赤井光治, 佐々木勇太, 岸本堅剛, 第 71 回応用物理学会学術講演会, (2010 年 9 月 15 日, 長崎・長崎大学).
- ⑤  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  クラスレートの熱電特性に及ぼす Ba サイトへの Sr 置換効果, 若林昇一郎, 岸本堅剛, 柿田正和, 小柳剛, 浅田裕法, 赤井光治, 第 7 回熱電学会学術講演会, (2010 年 8 月 19 日, 東京・東京大学)
- ⑥ 熱電クラスレート半金属におけるゲスト原子の効果, 赤井光治, 岸本堅剛, 河野欣, 高木英俊, 小柳剛, 第 6 回日本熱電学会学術講演会 (2009, 8. 10-11, 仙台・東北大学).
- ⑦ ゲストサイトを制御した type-I クラスレート  $Ba_{8-x}Sr_xAl_{16}B_{30}$  (A=Al, Ga; B=Si, Ge) の電子構造計算, 柿田正和, 赤井光治, 岸本堅剛, 高木英俊, 小柳剛, 第 6 回日本熱電学会学術講演会 (2009, 8. 10-11, 仙台東北大学).
- ⑧ First-principles study of guest-atom effects on electronic structure and thermoelectric properties in clathrate semiconductors, K. Akai, K. Kishimoto, Y. Kono, S. Yamamoto, H. Takagi, T. Koyanagi, 28<sup>th</sup> Int. Conf. on Thermoelectrics (2009, 7. 26-30 Freiburg / Germany)
- ⑨ Thermoelectric properties of sintered type-I tin clathrates  $K_8Ga_xSn_{46-x}$ , M. Hayashi, K. Kishimoto, K. Akai, K. Kishio, T. Koyanagi, 28<sup>th</sup> Int. Conf. on Thermoelectrics (2009, 7. 26-30 Freiburg / Germany).
- ⑩ Guest-order tuning in dual-guest semiconducting clathrates, M. Kakita, K.

Akai, K. Kishimoto, T. Koyanagi, H. Takagi, M. Matsuura, 3rd General Meeting of ACCMS-V0 (2009, 2.16-18, IMR Tohoku Univ)

- ⑪ type-VIII クラスレート  $\text{Sr}_8\text{Al}_x\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_{30}$  の合成と熱電気的特性, 佐々木勇太、岸本堅剛、小柳剛、赤井光治, 第5回熱電学会学術講演会 (2008年8月21日~22日、t 東京・早稲田大学) .
- ⑫ ゲスト置換 type-I クラスレート化合物  $\text{Ba}_{8-x}\text{Sr}_x\text{M}_y\text{Si}_{30}$  (M=Al, Ge) の作製と熱電気的特性, 柿田正和、岸本堅剛、福島光、小柳剛、赤井光治, 第5回熱電学会学術講演会 (2008年8月21日~22日、東京・早稲田大学).
- ⑬ Type-VIII シリコンクラスレート化合物  $\text{Sr}_8\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{Si}_{46-x-y}$  のキャリア密度制御, 上甲直矢、岸本堅剛、池田直哉、小柳剛、赤井光治, 第5回熱電学会学術講演会 (2008年8月21日~22日、東京・早稲田大学).
- ⑭ Electronic structure and thermoelectric properties of Si-based clathrate with two modifications, K. Kishimoto, K. Akai, N. Ikeda, T. Koyanagi, 27<sup>th</sup> Int. Conf. on Thermoelectrics (2008, 8.3-7, Corvallis, Oregon, USA)

〔図書〕 (計1件)

熱電変換ハンドブック、第4章第3節「第一原理計算をベースとする熱電特性解析・予測」赤井光治 (共著), エヌ・ティー・エス (株)、(2008) pp.134-142.

〔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  
なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

赤井 光治 (AKAI KOJI)  
山口大学・メディア基盤センター・准教授  
研究者番号：20314825

### (2) 研究分担者

岸本 堅剛 (KISHIMOTO KENGO)  
山口大学・理工学研究科・助教  
研究者番号：50234216

### (3) 連携研究者

なし