

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3日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560698

研究課題名（和文）局在準位を利用した欠損型スズクラスレート化合物の熱電性能改善

研究課題名（英文）Localized states and thermoelectric properties of vacancy-containing Sn-based clathrate compounds

研究代表者

岸本 堅剛 (KISHIMOTO KENGO)

山口大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：50234216

研究成果の概要（和文）：カゴ格子からなる熱電クラスレート化合物の中には、そのカゴ格子に原子欠損を有するものがある。その欠損は、バンド構造を通して、その熱電特性に影響を与えらると思われる。したがって、欠損構造の制御は熱電性能改善に繋がる可能性がありそうだ。我々は、 $K_8\text{Sn}_{44}\square_2$ （ \square は欠損）クラスレートについて、その欠損構造、熱電的特性およびバンド構造などについて調べた。このクラスレートは、室温付近において秩序-無秩序転移を引き起こし、それに伴い電気伝導率および出力因子が約一桁増加した。

研究成果の概要（英文）：Some thermoelectric clathrate compounds possess vacancies in their frameworks. Such vacancies usually affect their band structures, which dominate their thermoelectric properties. Thus, there is a possibility of improving thermoelectric properties by the control of vacancy-structures of such materials. We have studied the vacancy-structures, thermoelectric properties, and band structures of the clathrate compounds $K_8\text{Sn}_{44}\square_2$ (\square : vacancy). The clathrate samples exhibited order-disorder phase transitions at 320 K, where their electrical conductivities and power factors almost increased tenfold.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：熱電材料，クラスレート，欠損，局在準位

1. 研究開始当初の背景

性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa \propto m^* \mu T / \kappa$ が高いほど、熱電材料の変換効率は高くなる (S : ゼーベック係数, σ : 電気伝導率, T : 絶対温度, κ : 熱伝導率, μ : 移動度)。IV

族元素(Si, Ge, Sn)を母体とするクラスレート化合物は、高性能熱電材料の候補の一つとされる。結晶中にカゴ状格子(図1参照)をもち、その中に緩く結合されている内包原子の非調和熱振動がフォノン散乱を引き起こす

ために、格段に低い熱伝導率 κ を示すからである。過去約十年間、性能改善を目指した化学組成修飾や結晶構造・熱物性解明について研究されている。Si 系や Ge 系では、中高温領域において、実用化の目安とされる $ZT=1$ を達成している (例えば, $ZT=1.03$ at 940 K (Okamoto *et al.*, J. Appl. Phys. **101** (2007) 113525))。

代表者らは、本研究課題に先立って、作製した Sn 系クラスレート試料体 K_8Sn_{44} に対して、ゼーベック係数 S の増大という結果を得ている (図 2 参照)。図中の点線は、通常理論で予想される特性を示す。この試料体のそれは約 300 K において急激に増加していることがわかる。方や電気伝導率 σ の低下はほとんどなく、その結果、性能指数 ZT が 0.7 程度の試料体も存在した。

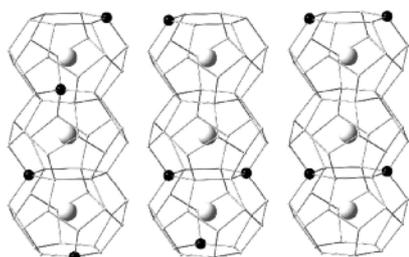


図 1 原子欠損した Sn クラスレート化合物の結晶構造の一部。黒丸は Sn 欠損、白丸は内包原子を表す。(左)らせん状につながる対称性がある。(中)中間状態。(右)一見、対称性はあるが、つながりが無い。

2. 研究の目的

同じアルカリ金属を内包した Rb_8Sn_{44} についての同様の結果が別機関から報告されている (Kaltzoglou *et al.*, J. Mater. Chem. **18** (2008) 5630)。図 2 に示したように、350 K 付近での増加が確認できる；ただし、 S 値は、最大 ZT を引き出すための最適値 $172 \mu V/K$ よりもかなり小さいために、この例ではすぐには性能改善には繋がらない。しかしながら、以下に述べる彼らのモデルは非常に示唆的である：二元系 Sn クラスレート A_8Sn_{44} ($A = Rb, Cs$) の結晶構造は、図 1 に示すように、カゴ格子の一部が欠損している。内包原子から供給される電子がこの欠損位置に捕獲されることで電荷補償がなされ、半導体として安定化している。欠損構造については、いくらか研究されており、低温側では規則性がある (図 1 左) もの、高温側では不規則になる (図 1 中または右) ことがわかっている。また、 Cs_8Sn_{44} については、バンド計算によれば、この欠損がつくる準位はバンドギャップ中に存在すると予測される (Myles *et al.*, Phys. Rev. **B64** (2001) 165202)。これらを受けて、Kaltzoglou らは、欠損位置の規則／不規則変化により、欠損準位の状態が変化するために、ゼーベック係数 S が増加するのではないかと

考えた。より具体的には、規則配置のときには欠損準位でバンドギャップが埋まっている金属的 ($S \sim 1 \mu V/K$) であるのに対して、不規則配置のときには準位が局在化するためにギャップが開いて半導体的 ($S \sim 100 \mu V/K$) になるのではと推察している。

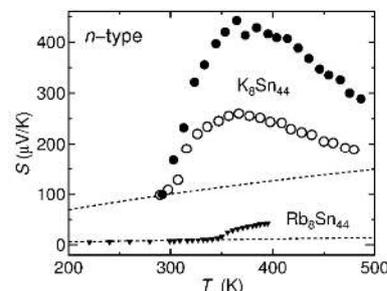


図 2 二元系 Sn クラスレートのゼーベック係数の温度特性。 K_8Sn_{44} の二つのデータは代表者ら、 Rb_8Sn_{44} のそれは Kaltzoglou らによる。点線は構造変化が無いと仮定したときの予想値。

代表者らの K_8Sn_{44} におけるゼーベック係数の増大については、彼らのモデルを参考にして、図 3 に示すようなシナリオを考えた。半導体的なゼーベック係数 S の大きさを考慮すると、欠損構造の変化前後でもバンドギャップが埋まることはなく、欠損準位の状態変化 (局在/非局在) が作用していると予想している。局在化の状態によって有効質量 m^* が変わり、ゼーベック係数 S が変化するのではないかと考えた。これらについて議論を深めるには、実験的な研究に加えて、理論的な検討も不可欠である。上述した Myles らのバンド計算は、 Cs_8Sn_{44} に対する一例を示しているに過ぎず、実際に、欠損構造の変化がその準位形成にどのような影響を及ぼすか、あるいは、 K_8Sn_{44} についてどうなるのかは全くわかっていない。

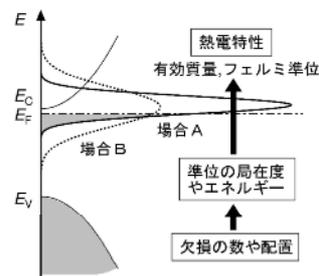


図 3 バンド端近傍の状態密度のモデル図。欠損の状態が変わると (場合 A と場合 B)、その準位の局在度およびエネルギー値が変化し、その結果、有効質量やフェルミ準位が変化する。それを受けて、熱電特性も変化する。

そこで本研究では、まずは、 K_8Sn_{44} について、その合成条件や熱処理条件などを変化させるなどして試料体の作製を試み、その試料

体の結晶構造および熱電的特性を評価し、欠損状態と熱電特性との関係を調べることにした。方や、電子構造計算を用いて、欠損状態が違う場合での欠損がつくる準位を求め、欠損構造と電子構造との関係の解明に迫った。最終的には、欠損状態、電子構造、熱電特性の三者の関係を把握し、熱電性能改善のために有効な欠損構造を明らかにするとともに、実際に作製条件を最適化し性能改善を目指した。なお、その対象としては、 K_8Sn_{44} のほかに、化学組成修飾を施した化合物についても検討に入れた。

3. 研究の方法

(1) K_8Sn_{44} のゼーベック係数の増大現象の

(再)確認

この現象は、先行研究では、限られた試料体だけで発現し、その程度にも差があった。本研究では、まずは、この現象について再現性を含めて確認した。そのために、種々の合成条件パラメータを詳細に管理しながら、試料体の作製と諸特性の測定を実施した。試料合成条件で重要と考えられる因子は、温度の制御とフェルミ準位、すなわち、キャリア密度の制御である。図3に示したように、フェルミ準位のわずかな変化でも特性が影響されると考えられる。そのために、KとSn以外の三番目元素の添加を行った。

(2) ゼーベック係数増大現象の理解

前項(1)について、ゼーベック係数の増大と欠損構造変化との関係を理論的に考察した。そのために、欠損型Snクラスレートの電子構造計算を行うとともに、得られた電子構造からゼーベック係数などの熱電特性をシミュレーションした。

(3) それを利用した性能改善

欠損構造を積極的に制御して、Sn系クラスレートでの性能改善を試みた。それまでに得られた知見に、電子構造計算を利用した理論予測を取り入れ、性能改善が期待される欠損構造を求め、実験的にその実現を目指した。その結果を設計にフィードバックしながらよりよい構造を探した。

① 試料体作製

通常のセラミックス法により焼結体試料を作製した。はじめに、所定秤量比の単体K(純度99%)とSn(純度99.999%)をタンタルるつぼに入れ、アルゴンガスを満たした金属管中に封入した。その後、電気炉にて熔融および熱処理を行い、熔融体を得た。それを放電プラズマ焼結装置により焼結した。得られた試料体に対して、必要に応じて、熱処理を施した。

② 諸特性と結晶構造の測定評価

ゼーベック係数 S と電気伝導率 σ の温度依存性を100~500 Kの温度範囲にて測定した。また、ホール測定を行い、キャリア密度 n を

求めて、それとゼーベック係数 S の値から有効質量 m^* を見積もった。一方、結晶構造評価に関しては、X線回折測定(XRD)を用いてリートベルト解析を行い、欠損の配置や数についての情報を得た；リートベルト解析にはRIETAN-FPを用いた。

③ 電子構造計算

FLAPW法の計算パッケージWien2kを使用した。熱電特性のシミュレーションには、Boltzmann方程式を用いる半古典的な手法で電子輸送係数(ゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ 、熱伝導度 κ)の計算を行った；ただし、緩和時間の計算はEXITEコードを改良し、電子-格子相互作用の2次まで考慮する近似を用いた。

4. 研究成果

(1) 結晶構造解析

図4に室温における K_8Sn_{44} 焼結体試料のX線回折パターンを示す。主相はタイプ1型のクラスレート構造を呈していた；不純物相として、7 wt.%の K_6Sn_{25} (No. 212, $P4_332$)と5 wt.%の β -Sn(No. 141, $I4_1/amd$)を含んでいた。クラスレート構造については、組成式 K_8Sn_{44} と同じ基本構造である $cP52$ ではなく、それらが $2 \times 2 \times 2$ 個集まった超構造の $cI416$ であることがわかった。同図(下)にはその超構造に起因する回折ピークが観測された。この場合、カゴ格子にある2個のSn欠損は図1(左)のように配置している。すなわち、Sn欠損はカゴ格子の六員環に1個ずつ存在し、隣り合う六員環とらせん状につながる対称性を有している。この結晶構造は低温側の秩序相であると考えられる。表1にはリートベルト解析結果をリストしている。

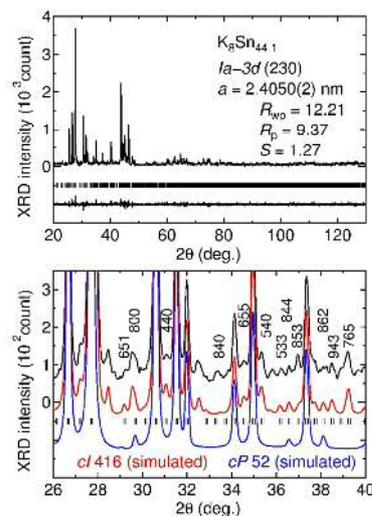


図4 K_8Sn_{44} 焼結体のX線回折パターン。(上)リートベルト解析結果。(下)黒線: 実測値; 赤線: $cI416$ 構造を仮定した場合の計算値; 青線: $cP52$ 構造を仮定した場合の計算値。黒線と赤線には、超構造に起因する回折ピークが存在する。

表 1 K_8Sn_{44} 焼結体の室温におけるリートベルト解析結果 ($Ia-3d$, $a = 2.4050(2)$ nm).

Atom Site	g	x	y	z	$U(A^2)$
K(1)	16a 1	0	1/2	0	0.025
K(2)	48g 1	0.246(1)	0.504	-1/8	0.039(9)
Sn(1)	96h 1	0.1560(4)	0.4429(4)	0.0000(5)	0.007(1)
Sn(2)	96h 1	0.0894(4)	0.4065(4)	0.0904(4)	0.007(1)
Sn(3)	96h 0.335(8)	0.096(3)	0.583(1)	-0.095(3)	0.007(1)
Sn(4a)	96h 0.40(2)	0.150(1)	0.555(1)	-0.005(1)	0.007(1)
Sn(4b)	96h 0.60	0.1758(7)	0.5667(5)	0.0017(9)	0.007(1)
Sn(5)	24d 1	1/4	3/8	0	0.007(1)
Sn(6)	24c 0.36(1)	1/4	5/8	0	0.007(1)

構造変化を調べるために、示差走査熱分析 (DSC) を行った。図 5 にその結果を示す。 K_8Sn_{44} 焼結体では、熱電気的特性が変化する温度である 320 K 付近に吸熱の信号が現れた。ここでおそらく構造変化が起こっているものと考えられる。それに対して、Sn の一部を Ge で置換した $K_8Sn_{42}Ge_2$ 焼結体ではそれに相当する信号は観測されなかった。構造変化には原子の入れ替わりが必要となるが、Sn を置換した Ge がそれを阻害しているものと思われる。Ge 置換は構造安定化に有効であると言える。

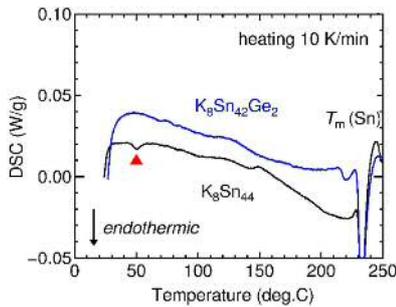


図 5 K_8Sn_{44} と $K_8Sn_{42}Ge_2$ 焼結体の示差走査熱分析結果。アルゴンフロー中、10 K/min の昇温スピードで測定した。

(2) キャリア密度と移動度

図 6 に K_8Sn_{44} 焼結体のホール測定の結果を示す。図中にはその熱電気的特性も示している。熱電気的特性についての詳細は後述するが、320 K 付近に急激な変化が起こることがわかる。その温度において、キャリア密度が急激に増加している。キャリア密度の温度依存性を図 7 にプロットし直した。温度領域により三つの活性化エネルギーが存在している。低温側の 40 meV は不純物準位のエネルギーであると思われる。室温付近の 0.39 eV や 0.40 eV はバンドギャップを表していると考えられる。また、構造変化の前後で有効質量が $0.7 m_e$ から $2.1 m_e$ に増加することもわかった。これらのことから、構造変化の前後でバンド構造が変化していると考えてよいだろう。

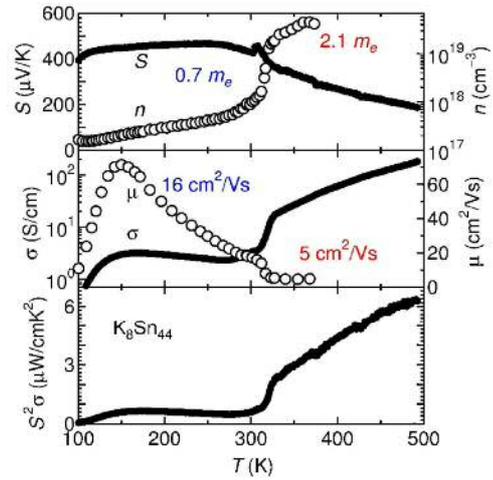


図 6 K_8Sn_{44} 焼結体のホール移動度 μ 、キャリア密度 n 、熱電気的特性 (S , σ , $S^2\sigma$) の温度依存性。

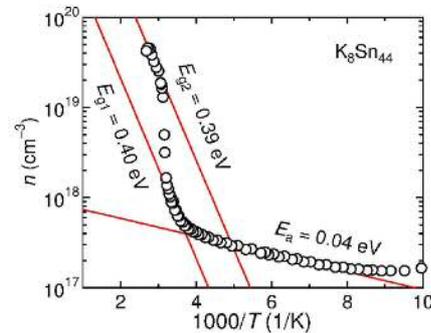


図 7 K_8Sn_{44} 焼結体のキャリア密度 n の温度依存性。

(3) 熱電気的特性

図 8 にいくつかのキャリア密度を有する K_8Sn_{44} 焼結体の熱電気的特性の温度依存性を示す。大まかな形はキャリア密度にかかわらず似ていることがわかる；つまり、キャリア密度に関係なく室温付近での急激な変化が起こっている。なお、キャリア密度依存性は通常のもと同じで、キャリア密度が小さいほど、ゼーベック係数は大きく、電気伝導率は小さくなっている。

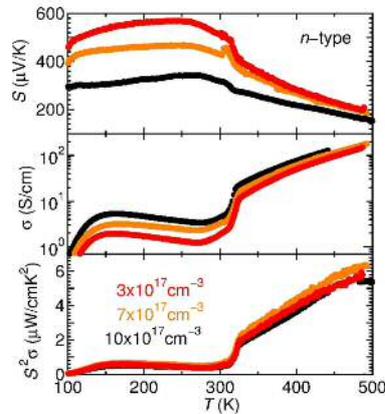


図 8 いくつかのキャリア密度を有する K_8Sn_{44} 焼結体の熱電気的特性 (S , σ , $S^2\sigma$) の温度依存性。

図9にSnの一部を同じIV族元素のGeで置換した $K_8Sn_{44-x}Ge_x$ 焼結体の熱電的特性の温度依存性を示す。無置換体では室温付近での急激な変化が見られるのに対して、Ge置換体ではその変化は緩やかになっている。項目(1)にて述べたように、Ge置換により構造安定化がなされ、その結果、欠損配置が秩序化できないのかもしれない。原子置換は、高い熱電性能が出現する無秩序相の固定化に有効な手法であると考えられる。

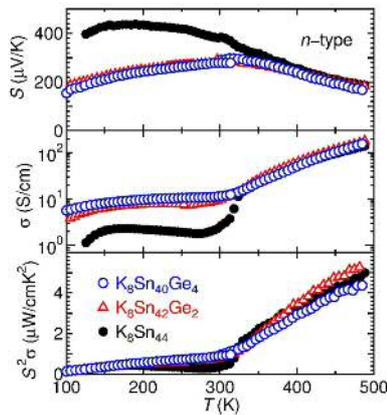


図9 $K_8Sn_{44-x}Ge_x$ 焼結体の熱電的特性 (S , σ , $S^2\sigma$) の温度依存性.

(4) 電子構造計算

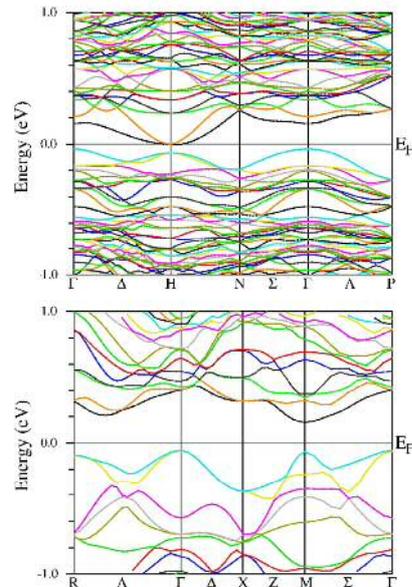
図10に欠損配置を変化させて計算した K_8Sn_{44} のバンドギャップ近傍のバンド構造を示す。上図は秩序構造を有する低温相で、図1(左)の欠損配置をとる；ただし、単格格子は $2 \times 2 \times 2$ の超構造としている。下図は無秩序構造を有する高温相のひとつとして、ここでは図1(右)の欠損配置をとると仮定した。検討に入る前に2点補足しておく：前者は体心立方、後者は単純立方であるから、図中の k 点は異なっている；また、単格格子の大きさから前者は後者の4倍の状態数となっている。検討に移ると、まず、両者とも半導体となっているが、ギャップ近傍に違いがある。上図の秩序相のほうが狭いバンドギャップを有しているようだ。前述した室温付近におけるキャリア密度や熱電的特性の温度変化はおそらくバンド構造の変化で説明できると思われる。

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2件)

① M. Hayashi, K. Kishimoto, K. Akai, H. Asada, K. Kishio, and T. Koyanagi, "Preparation and thermoelectric properties of sintered n -type $K_8M_3Sn_{38}$ ($M = Al, Ga$ and In) with the type-I clathrate



structure", Journal of Physics D: Applied Physics vol. 45, pp. 445306/1-445306/8 (2012) [査読有].

図10 Sn欠損配置を変えて計算した K_8Sn_{44} のフェルミ準位近傍のバンド構造。(上) 1/3の6cサイトに1個の欠損を $c4i16$ の対称性を持たせて配置した場合(秩序構造である低温相に対応する)。(下) 全ての6cサイトに1/3個の欠損を配置した場合(無秩序構造である高温相に対応すると仮定した)。

Physics vol. 45, pp. 455308/1-455308/11 (2012) [査読有].

② K. Kishimoto, H. Yamamoto, K. Akai, and T. Koyanagi, "Effect of Ge substitution on carrier mobilities and thermoelectric properties of sintered p -type $Ba_8Ga_{16-x}Sn_{30-x-y}Ge_y$ with the type-VIII clathrate structure", Journal of Physics D: Applied Physics vol. 45, pp. 445306/1-445306/8 (2012) [査読有].

[学会発表] (計4件)

① 岸本堅剛, 林雅弘, 赤井光治, 小柳剛, 「欠損型クラスレート $K_8(Sn, Ge)_{44}$ 焼結体の作製と熱電的特性」, 第9回日本熱電学会学術講演会 PS-5 (東京工業大学, 東京, 2012. 8. 27-28).

② 福原丈織, 林雅弘, 岸本堅剛, 浅田裕法, 小柳剛, 「 $K_8Ga_8Sn_{38-x}Ge_x$ の作製とその熱電的特性」 第8回日本熱電学会学術講演会 PS-17 (北海道大学, 札幌市, 2011. 8. 8-9).

③ 赤井光治, 岸本堅剛, 「欠損型 Sn クラスレートの熱電特性に対する欠損配置依存性」 第8回日本熱電学会学術講演会 PS-37 (北海道大学, 札幌市, 2011. 8. 8-9).

④ 岸本堅剛, 林雅弘, 小柳剛, 赤井光治, 「欠損を有するクラスレート化合物 K_8Sn_{44} の熱電的特性」 第58回応用物理学関係連合講演会 25p-KE-14 (神奈川工科大学, 厚木市, 2011. 3. 25).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

赤井 光治 (AKAI KOJI)
山口大学・大学情報機構・准教授
研究者番号：20314825