萌芽的研究支援課題
研究報告書

東北大学大学院理学研究科物理学専攻
博士課程後期２年
良知 健 (Takeshi Rachi)

課題番号：2007B1655
利用ビームライン：BL02B2
課題名：**キャリア注入した新規 III-IV 族クラスレート熱電変換材料の精密構造解析**

共同実験者：谷垣 勝己（指導教員、東北大 WPI・東北大院理）、熊代 良太郎（東北大院理）、佐藤 一実（東北大理）、金廷恩（JASRI）、加藤 健一（理化学研究所）

研究背景

近年、多種多様のナノ多面体クラスタ固体が合成されるようになってきた。このような物質は通常の結晶とは異なり、物質の構成要素であるクラスタの特徴を強く持つような物性を発現することがある。このような物質の特徴の一つとして、大きな内部空間の存在がある(図1)。このような物質の内部空間には、原子や分子などを内包することができる。内包された原子・分子の特異な振動が物性に及ぼす影響が注目され、多くの研究が行われるようになってきた。例えば、原子の異常振動が関係した分散の小さいフォノン（ラットリングフォノンと称されている）は、音響フォノンと反交差をしており、散乱により熱伝導度を著しく阻害することが、スクッテルダイトやクラスレートで報告されている。このようなガラス的な熱伝導の状況を生み出す音響フォノンの散乱は、多面体クラスタ内部空間に閉じ込められている原子と関係した非調和性を有する分散の

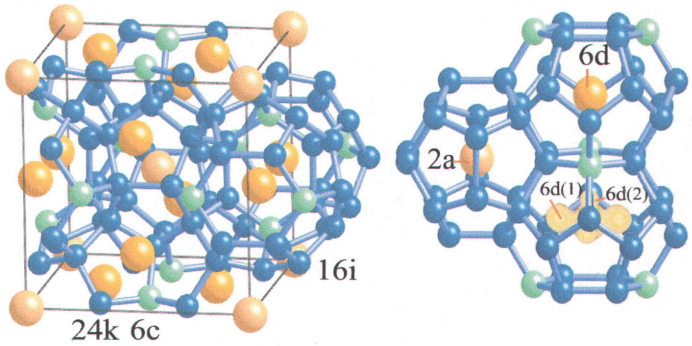

図 1. type-I クラスレートの構造。内包される原子には 2a および 6d の 2 つのサイト、骨格原子には 6c, 16i, 24k の 3 つのサイトが存在する。

小さいフォノンとの反交差相互作用により支配されると考えられている。一方電子系の物性は、主として結晶性の良い多面体クラスタ骨格に遍歴するフェルミ面により決定されていて、比較的このようなフォノンの影響は受け難い状態にある。この概念は、Slackにより Phono-Glass-Electron-Crystal（PGEC）の概念として提唱され[1]、高効率の熱電変換性能指数$Z = S^2\sigma/\kappa$ (ここで、S はゼーベック係数、σは電気伝導度、κは熱伝導度を表す) を示す熱起電能材料を設計する一つの指針として注目されている。クラスレートやスクッテルダイト、パイロクロアのような、ホストーゲスト型の物質はこの概念を実現する物質系としてこれまでに研究が盛んに行われてきた。クラスレート物質系は、クラスタ内部に閉じ込められた原子の非調和振動モードを有するフォノンが与える特異的な性質から、次世代の熱電変換材料として注目されている。なかでも骨格の一部をIII族元素で置換した$AE_8III_{16}Ge_{30}$(AE=Ba; III=Ga)であらわされるtype-Iクラスレート物質群は半導体領域の低キャリア数を有し、それにより高い熱電変換性能を示す。また今回対象とした物質の１つである$Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$においては、近年p型・n型両タイプの半導体物質が合成されるようになり、これらを利用する熱電モジュールとしての実用化が可能な領域まで達してきている（図2)。本物質系の伝導特性は、我々の最近の研究で組成ならびに多面体骨格が有する内部空間の大きさと、その内部に閉じ込められる原子の大きさに依存することがわかってきた[2,3]。従って、骨格および内包元素を系統的に変化させた本物質系の精密な構造および内部空間に閉じ込められた原子の振動状態の様子を明らかにすることにより、本III-IV族ナノ多面体クラスタ物質の精密構造と発現する物性との関係を理解できれば、より高い熱電変換性能を得るための物質設計へとつながることが期待できる。そこで本研究では、高輝度放射光施設SPring-8における粉末精密構造解析ビームラインを利用して、構成元素比率を変動させたtype-Iヘテロクラスレート化合物の精密構造と熱電変換特性の関係についての検討を行った。

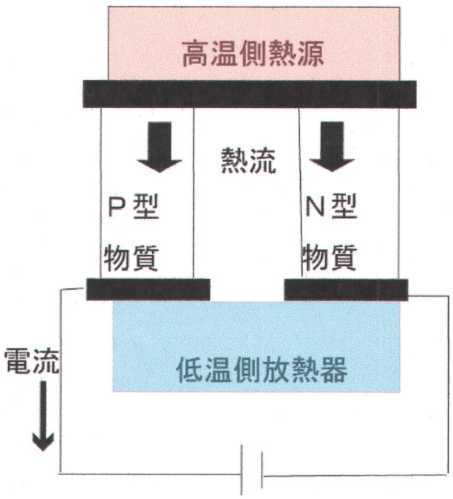

図 2. （左）熱電モジュールの概念図。熱源と放熱器の間に p, n 半導体物質を配置することで発電する仕組み。（右）Ga 自己フラックス法で育成した $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 単結晶試料。

実験方法

実験は BL02B2 に設置された、標準的な多結晶用の装置レイアウトである、2θ軸にカメラ半径 278mm の湾曲型カメラを搭載した構成で行った。高周波加熱法により合成した type-I ヘテロクラスレート化合物多結晶試料を原料とし、Ga 自己フラックス法により単結晶試料を合成した（図 2)。また構成元素比率を変動させた多結晶試料を合成し、それを用いることで元素構成比の微妙に異なる単結晶試料の合成に成功した。得られた試料に対してはゼーベック係数測定を行い、伝導キャリアタイプの同定を行った（図 3)。試料は粉砕により粒径を調整した後、アルゴン雰囲気下でガラスキャピラリに封入し、X 線回折測定に用いた。実験は室温ならびに液体窒素およびヘリウム吹き付けによる低温条件で行った。得られた粉末回折パターンのリートベルト解析はプログラム GSAS によりおこなった。

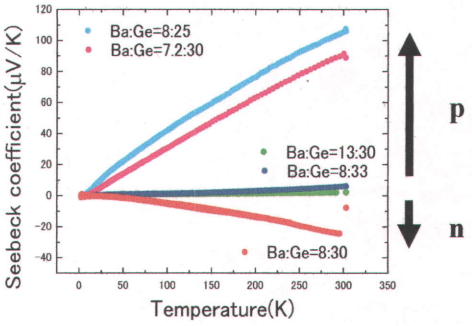

図 3. $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 試料のゼーベック係数の温度変化。

結果および考察

図 4 に、元素組成比を変えることでキャリアタイプを作り分けた $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ の XRD パターンを示す。構成元素比率の変動に関わらず結晶構造は維持され、また、キャリアタイプが異なっていても同一構造をとることがわかった。構成元素比率の変化が骨格構造に与える影響については、各元素のサイト占有率に違いが現れることがわかった。骨格構成原子（Ga, Ge）および内包原子(Ba)いずれについても欠損が生じるが、特に Ba 原子についてはその程度が大きく現れ、精密化の結果、約 5%の欠損比率が示された（表 1 および 2)。これらの結果は ICP 発光分光分析による組成分析の結果とも一致した。さらにキャリアタイプの違いにより

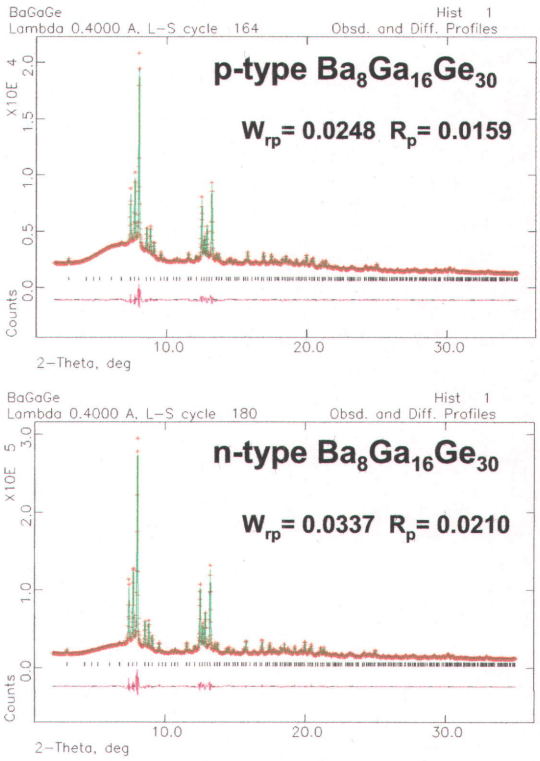

図 4. キャリアタイプの異なる $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 試料の XRD パターン。

表 1. p-type $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ の構造精密化パラメーター

原子位置	サイト占有率	原子変位パラメーター(uiso)
Ba(2a)	0.946	0.0098
Ba(6d)	0.912	0.0354
Ga/Ge(6c)	1.000	0.0137
Ga/Ge(16i)	0.990	0.0086
Ga/Ge(24k)	0.989	0.0032

表 2. n-type $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ の構造精密化パラメーター

原子位置	サイト占有率	原子変位パラメーター(uiso)
Ba(2a)	0.949	0.0122
Ba(6d)	0.933	0.1017
Ga/Ge(6c)	1.000	0.0124
Ga/Ge(16i)	0.990	0.0113
Ga/Ge(24k)	0.998	0.0108

Ba/Ga 比が異なる傾向が現れ、Ba および Ga 原子のサイト占有率をもとに見積もった結晶単位胞あたりのキャリア数から予想されるキャリアタイプと、ゼーベック係数測定により決定されたキャリアタイプに良い一致が見られた。このことはすなわち、$Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ におけるキャリアタイプは骨格中の III 族元素原子(Ga)と内包原子(Ba)の比率により決定されることを示唆しており、言い換えれば構成元素比率の変化によるキャリア種制御の可能性を示すものである。

本研究により見出されたクラスレート化合物における熱電変換素子材料創製の可能性は、次世代の高性能熱電変換物質の創製における物質設計の指針となるものである。また、これまでの研究で明らかになっているクラスレート物質の超伝導発現も視野に入れ、ナノクラスタ固体における次元性も取り入れた、ナノスケールにおける構造および物性制御の基盤となる研究である。

参考文献

[1] G.A. Slack, in CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 1995), p. 407.

[2] T. Rachi, H. Yoshino, R. Kumashiro, M. Kitajima, K. Kobayashi, K. Yokogawa, K. Murata, N. Kimura, H. Aoki, H. Fukuoka, S. Yamanaka, H. Shimotani, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Sasaki,

N. Kobayashi, Y. Miyazaki, K. Saito, F. Z. Guo, K. Kobayashi, K. Osaka, K. Kato, M. Takata, and K. Tanigaki, Phys. Rev. B, 72, 144504 (2005).

[3] "Thermoelectric Properties of Silicon and Germanium Type III Clathrates $Ba_{24}IV_{100}$ (IV=Si and Ge)", T. Rachi, H. Yoshino, R. Kumashiro, H. Fukuoka, S. Yamanaka, K. Murata and K. Tanigaki, 2007 MRS Fall Meeting (Boston, MA, USA, November, 2007)