

新規 III-IV 族クラスレート熱電変換材料の精密構造解析 Accurate Structural Analysis of New III-IV Thermoelectric Clathrates

谷垣勝己^a、熊代良太郎^a、Tang Jun^a、小松直也^a、須藤祐介^a、宮田直樹^a、良知 健^a、
西野琢也^a、廣芝伸哉^a、大坂恵一^b、加藤健一^c、高田昌樹^b

Katsumi Tanigaki^a, Ryotaro Kumashiro^a, Tang Jun^a, Naoya Komatsu^a, Yusuke Suto^a, Naoki Miyata^a, Takeshi Rachi^a,
Takuya Nishino^a, Nobuya Hiroshiba^a, Keiichi Osaka^b, Ken-ichi Kato^b, Masaki Takata^b

^a 東北大学、^b 高輝度光科学研究センター、^c 理化学研究所

^aTohoku Univ., ^bJASRI, ^cRIKEN

III 族元素を含む type-I ヘテロクラスレート化合物 ($AE_8III_{16}(Si,Ge)_{30}$ ($AE=Ba$, $III=Al, Ga, In$)) はネットワークへの元素の直接置換によるキャリア注入可能な物質として注目され、とくに高温領域での高い性能指数を持つ熱電変換材料への期待が持たれている。本研究では $Ba_8Al_{16}Ge_{30}$ 、 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ および $Ba_8In_{16}Ge_{30}$ について、BL02B2 での X 線回折測定から精密構造解析を行った。また種々の物性測定の結果から、 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ が高い性能指数を示すことが明らかになった。

Heterogeneous clathrates consisting of III-group elements are reported to be formulated and much attention has been paid to these materials for the purpose of introducing carriers through direct network-substitutions $AE_8III_{16}(Si,Ge)_{30}$ ($AE=Ba$, $III=Al, Ga, In$) with the type I structure are being extensively studied as thermoelectric power materials with a great figure of merit in high temperature region. The structure of the products, $Ba_8Al_{16}Ge_{30}$, $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ and $Ba_8In_{16}Ge_{30}$, were confirmed by Rietveld analyses for the high-resolution x-ray-diffraction data measured at the beam line BL02B2 in the high-energy beam factory of SPring-8. From the experimental results of the various physical properties, it will be demonstrated that the value of ZT factor can be changed with both kinds of the network and encapsulated atoms and $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ particularly shows high ZT factor value near the practical material.

背景と研究目的

本研究は、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、III 元素と IV 族元素の多面体骨格を基本とするネットワーク構造物質 $AE_8III_{16}(Si,Ge)_{30}$ における位置関係ならびに多面体骨格内部に閉じ込められた原子に異常熱運動の状態と熱電変換効率の関係を明らかにし、高性能熱電

材料設計への指針を得ることを目的とするものである。

20 世紀後半にクラスタ固体の研究は新しい局面を迎えて、多くの新物質が開拓されてきた。特に多面体構造を基本として作りだされるクラスレート系物質は、多面体のナノ空間に閉じ込められた原子が異常な熱振動をすることで熱電変換材料として優れた特性を示

すことで大きな注目を集めている。このようなクラスタ結晶では、多面体を構成する元素の多様な組み合わせに依存した様式の変化により、状況に応じて共有結合・イオン結合・ファンデアワールス固体を形成する。また、多面体構造の内部空間に様々な原子を包接することが可能である (Fig. 1)。これらのクラスレート系物質の着目すべき点は、階層的に物質設計をする事ができ、その階層構造に基づく伝導電子-磁性電子-フォノン (原子フォノン、クラスタ内フォノンならびに格子フォノン) の間の相互作用の変化に応じて、種々の物性が発現することである¹⁾。これまでに種々の関連多面体クラスタ固体が作り出されるようになったが、詳細な構造に関しては判明していないことが多い。一方、クラスタケージ内包原子の観点からみれば、その熱運動の異常により発現する物性は非常に興味深い。一例としては、多面体骨格の内部に閉じ込められたフォノンの異常のために、熱伝導ならびに比熱などが自由電子系の物性から大きく外れることに起因した大きなゼーベック係数 (熱電変換係数) を示すことが知られている。このことよりクラスレート物質は新しい熱電変換素子材料として注目されている。以上のような観点の元、我々の目的とする研究は、SPRING-8 における精密構造解析から得ら

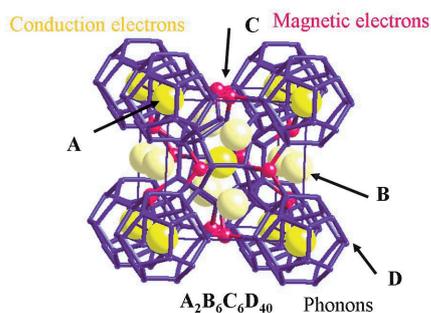


Fig. 1 Structure of type-I Clathrate Compound.

れる知見をもとに、本物質系の構造階層性と物性との関係を明らかにすることである。また本研究は、ナノスケール物質におけるボトムアップ手法を駆使した物質設計と精密結晶構造解析および物性制御を目指したものであり、ナノテクノロジー分野における研究として大変重要である。

実験

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 ($AE_8III_{16}(Si,Ge)_{30}$ ($AE=Ba, III=Al, Ga, In$)) 試料は粉碎により試料粒径を調整した後、アルゴン雰囲気下でガラスキャピラリーに封入し、X 線回折測定に用いた。実験は室温ならびに液体窒素吹き付けによる低温条件で行った。

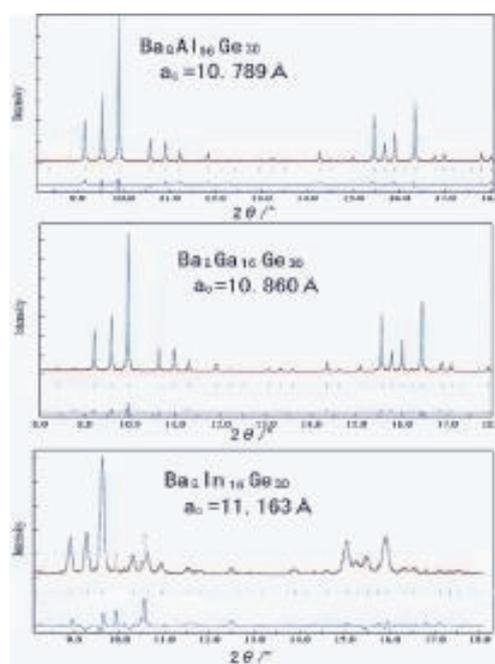


Fig. 2 XRD Pattern for $Ba_8Al_{16}Ge_{30}$, $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ and $Ba_8In_{16}Ge_{30}$

結果、および、考察

Fig. 2 に $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Ge}_{30}$, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ および $\text{Ba}_8\text{In}_{16}\text{Ge}_{30}$ の粉末 XRD パターンを示す。種々の III 族元素で骨格元素を置換したクラスレート試料について、高品質のものが合成できることが実験結果より明らかになった。さらに、リートベルト解析の結果より、それぞれの物質における格子定数が求まり、置換元素の原子半径に依存した変化を観測した。また種々の物性測定の結果から、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ が高い熱電性能指数を示すことが明らかになった。

今後の課題

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。今後の研究展開としては、クラスレート化合物全体において構造・物性研究を行い、熱電能・超伝導をはじめとした新奇機能性物質の創製を計画している。

参考文献

- 1) T. Rachi, K. Tanigaki et al.: “Superconductivity and physical properties of $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ determined from electric transport, specific-heat capacity, and magnetic susceptibility measurements”, *Phys. Rev. B*, **72**, 144504 (2005).

論文発表状況・特許状況

- [1] “Physical Properties of Type I Clathrates as Thermoelectric Material”, T. Nishino et al., 2006 MRS Fall Meeting (Boston, USA, 2006)

キーワード

・熱電変換

半導体もしくは金属に温度勾配を加えると起電力が発生する。これはゼーベック効果と呼ばれ、この現象を利用して熱から電気エネルギーを取り出すことができる。BiTe 系化合物や酸化物材料がよく用いられる。