

# Single Crystallization of $Ba_8Cu_xSi_{46-x}$ Clathrate for Thermoelectric Materials

張, 子龍

<https://hdl.handle.net/2324/4496036>

---

出版情報 : 九州大学, 2021, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 張 子龍

論 文 名 : Single Crystallization of  $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$  Clathrate for Thermoelectric Materials  
( $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$  クラスレート熱電材料の単結晶化)

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

エンジンなどに代表される内燃機関の効率は 30%程度であり、投入エネルギーの大部分が熱として排出されている。その排熱を電気エネルギーとして回収することは、環境面や省エネルギーの面からも重要視されている。その方法の 1 つとして熱電変換技術が挙げられる。熱電材料では高ゼーベック係数・高電気伝導度・低熱伝導度の特性を有する材料が求められ、古くから BiTe、PbTe や SiGe などの材料が調査されてきた。しかしながら、それらの材料は使用可能温度が低温であることや、毒性持つこと、高コストであることなどの理由から排熱回収用途の熱電発電材料としては、実用に至っておらず、新規材料の開発が急務となっている。そこで本論文では、低熱伝導度を有するシリコンクラスレート結晶に注目し、特に Cu の置換率でキャリア濃度制御が可能であり、かつ、低コストな材料である  $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$  クラスレートについて調査することとした。

第 1 章では、本研究の研究背景及び目的について述べた。

第 2 章では、 $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$  クラスレートの合成方法や、作製された試料の分析および特性評価の方法について述べた。一般的には、熱電材料は粉末焼結を用いた多結晶体として作製されるが、本研究ではゼーベック係数の低下を招く原因となるキャリア濃度の増加を回避しつつ、電気伝導度を向上させることができる単結晶作製を試みた。それらの手法について、詳細に本章では解説した。

第 3 章では、チョクラルスキー法により作製した  $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$  クラスレートの単結晶の構造と電気的特性を調査した。得られた試料は、粉末 X 線回折の結果からクラスレート構造を有していることが分かり、結晶方位解析から作製された試料は結晶内部に粒界が存在しない単結晶であることが判明した。また、得られた単結晶と同等の組成を持つ多結晶体を用意し、 $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$  クラスレートの単結晶と多結晶の電気的特性を比較したところ、主に組成の影響を大きく受けるゼーベック係数は両者とも同程度の値を示したが、単結晶の電気伝導度は多結晶に比べて 2 倍の値を示した。これは、単結晶化により、キャリアの粒界散乱が低減し、キャリア移動度が向上したことによると結論付けられた。

第 4 章では、チョクラルスキー法の初期融液の組成を変動させることにより、作製される  $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$  クラスレート単結晶の組成を変化させ、その組成が及ぼす電気的特性の変化を調査した。 $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$  クラスレートでは、Cu 原子が Si サイトへ置換されることで Cu の組成が増加していき、その置換された Cu 原子は結晶構造から電子を受けとるアクセプターとして働く。本章では  $\text{Ba}_8\text{Cu}_x\text{Si}_{46-x}$  クラスレート単結晶の Cu 置換量を変動させることにより、最適な電気的特性を示す組成を調査した結果、 $\text{Ba}_{7.9}\text{Cu}_{4.7}\text{Si}_{41.3}$  の組成の場合、熱電発電における出力特性がもっとも優れていることが分かった。これは真性半導体となる化学量論比 (Cu 組成  $x = 5.33$ ) に近づくにつれて、主キ

キャリアの電子密度が減少していくため、ゼーベック係数が大きくなることが大きな要因と思われる。しかしながら、Cu 組成が化学量論比近傍になると極端なキャリア密度の減少が起きるため、電気伝導度の急激な低下も招く。それらの兼ね合いから、 $\text{Ba}_{7.9}\text{Cu}_{4.7}\text{Si}_{41.3}$  クラスレートの電気的特性が最も高い結果を示したと結論づけた。

最後に、第 5 章で各章の研究成果を総括した上で、クラスレート系熱電材料研究の今後の展望について述べた。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。  
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。  
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」  
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。