

スクッテルダイト系熱電材料  $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  の高圧合成過程その場観察実験

中島良介<sup>1</sup>, J. Sirimart<sup>1</sup>, Y. Mona<sup>1</sup>, 川村幸裕<sup>1</sup>, 林純一<sup>1</sup>, 亀卦川卓美<sup>2</sup>, 関根ちひろ<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>室蘭工大院工, <sup>2</sup>KEK-PF

In situ x-ray observation of synthesizing process for skutterudite-type thermoelectric materials  $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

Ryosuke NAKAJIMA<sup>1</sup>, Jirattagan SIRIMART<sup>1</sup>, Yuttana MONA<sup>1</sup>, Yukihiro KAWAMURA<sup>1</sup>, Jun-ichi HAYASHI<sup>1</sup>,  
 Takumi KIKEGAWA<sup>2</sup>, Chihiro SEKINE<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology,  
<sup>2</sup>Photon Factory, Institute of Materials structure Science, KEK,

Abstract

高圧合成法は、常圧下では得られない物質や合成が極めて困難である物質を合成できる試料合成方法であるが、純良な試料合成のための最適条件を見出すには多大な時間と労力を必要とする。そこで我々は、放射光X線を用いて高温高圧下における試料の合成過程のその場観察実験を行っている。これにより目的物質の単一相試料を合成するための最適条件を決定することができる。本稿では、熱電材料への応用が期待されている希土類元素を部分充填したスクッテルダイト化合物に関する実験結果を紹介する。

1. はじめに

近年、風力発電や太陽光発電など、クリーンエネルギーの需要が高まっている。その中で、次世代の発電方法として熱電発電が注目されている。この熱電発電に使われる熱電材料は、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に効率的に直接変換できる材料である。熱電発電は、2種類の異なる導体を接合し、その両端に温度差を与えることで材料内部のキャリアが拡散され、起電力が生じる現象（ゼーベック効果）を利用するものである。熱電材料には次に述べるような性能が求められる。まず温度差を与えたときに発生する電圧、つまり温度差1°Cあたりの起電力が大きい方がよい。これをゼーベック係数  $S$  と呼び、 $S$  が大きいことが熱電材料に不可欠な条件である。次に電流が流れたとき電気抵抗率  $\rho$  が大きいと、ジュール熱によってエネルギーが失われてしまうため、 $\rho$  は小さい方がよい。また熱伝導が起きると、電気エネルギーに変換されるべき熱エネルギーが熱のまま逃げてしまうため、熱伝導率  $\kappa$  は小さい方がよい。以上より、熱電材料の性能は性能指数  $Z$  として、次式で定義される。

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} [\text{K}^{-1}]$$

この  $Z$  が大きな材料ほど熱電変換効率は高くなる。さらに、熱伝導率  $\kappa$  は電子による寄与成分（電子熱伝導率） $\kappa_e$  と格子による寄与成分（格子熱伝導率） $\kappa_l$  の和で表される。さらに、この  $Z$  に絶対温度  $T$  を乗じた  $ZT$  は、無次元性能

指数とよばれ、一般に  $ZT > 1$  が熱電材料としての実用化の目安とされている。しかし、 $S$ ,  $\rho$ ,  $\kappa$  は、いずれもキャリア濃度の関数であり、それぞれのパラメータを独立に制御することができないため、大きな  $ZT$  を実現することは容易ではない。Fig. 1 に  $S$ ,  $1/\rho$ ,  $\kappa$  のキャリア濃度依存性を表す概念図を示す [1]。

Fig. 1 に赤い点線で示しているキャリア濃度が、最も性能が高くなると予想されるキャリア濃度である。キャリア濃度を最適化した上で、さらに性能指数を高める方法の一つとして、キャリア濃度に依存しない格子熱伝導率  $\kappa_l$  を

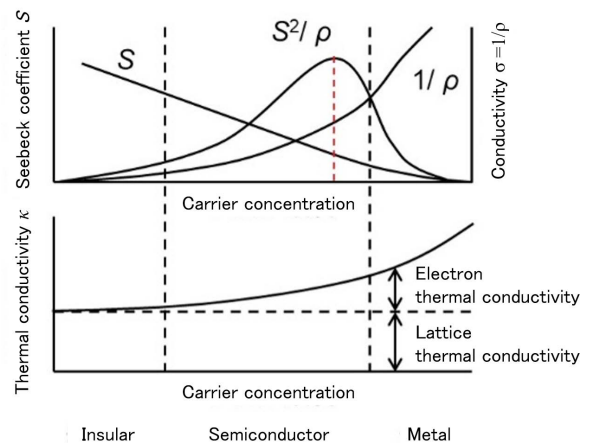


Figure 1 Schematic diagram of each thermoelectric parameter as a function of carrier concentration [1].

小さくすることが考えられる。我々は、 $\kappa_L$ の低減に焦点を当てた材料開発を行っている。Slackは、格子振動にとってはガラスのように振る舞い、電子にとっては結晶のように振る舞う物質「PGEC (phonon-glass-electron-crystal)」は、高い $ZT$ を与えることを理論的に予測した [2]。さらにSlackは、結晶構造に空隙が存在し、その空隙中に内包される弱く結合した原子が空隙中でランダムに振動することにより、格子熱伝導率が低減されると予想した。この現象はラットリング (rattling) と呼ばれる。これは、赤ちゃんのおもちゃの「がらがら (rattle)」に由来している。このような結晶構造を持つ物質が新しい熱電材料開発の指針となり、最初に開発された物質がスキutterライト化合物である。

## 2. スクutterライト化合物

スクutterライト化合物は、高いゼーベック係数  $S$ 、高いキャリア移動度など優れた熱電特性を有しており、次世代の熱電材料として期待され、精力的な研究が行われている。スクutterライト化合物の一般形は  $MX_3$  もしくは、 $\square M_4X_{12}$  ( $M = \text{Co, Rh, Ir}$  等の遷移金属元素,  $X = \text{As, P, Sb}$  のプニコゲン元素,  $\square =$  空隙) で表される。Fig. 2 にスクutterライト化合物の結晶構造を示す。ここで遷移金属元素  $M$  は赤色、プニコゲン元素  $X$  は青色で示されている。この2元系化合物は、非充填スクutterライト化合物とも呼ばれ、12個のプニコゲン元素  $X$  が作る大きな20面体のカゴ状構造がこの結晶の特徴である。

このカゴ状構造の空隙に希土類元素やアルカリ土類元素が充填された、3元系化合物は、充填スクutterライト化合物と呼ばれ、その一般形は、 $RT_4X_{12}$  ( $R = \text{Ba, La, Ce}$  など,  $T = \text{Fe, Ru, Os}$ ) と表される。Fig. 3 にその結晶構造を示す。ここで希土類元素  $R$  は紫色で示されている。

空隙中に充填された原子は通常 +3 価 (あるいは +2 価) の陽イオンとなるため、電荷補償のために Co などに代わって電子が1個多い Fe などになっている。この化合物の中でも、特にアンチモンを含む化合物は、充填原子が隣接原子と弱く結合し、顕著なラットリング効果を示し、格子熱伝導率  $\kappa_L$  を低減する。このような格子熱伝導率の低減は Morelli らによる  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  の測定により初めて報告された [3]。また、このラットリング効果による熱伝導率の低減は、非充填スクutterライト化合物の空隙中に部分的に希土類元素を充填することでも実現されており、例えば、 $\text{CoSb}_3$  の Sb が作る空隙中に La や Yb を部分的に充填した化合物の実験報告がある [4, 5]。本稿では、このような化合物を部分充填スクutterライト化合物と呼ぶことにする。これらの充填系のスクutterライト化合物は前項で述べた熱電材料として理想である「PGEC」を実現することができる一例として考えられている。このPGEC熱電材料は、カゴ状構造の空隙中の原子のラットリング効果による熱伝導率の低減と、骨格を構成している原子が決める電気的特性の制御を独立に行うことができるため、熱電材料開発の新しい指針として有望である。

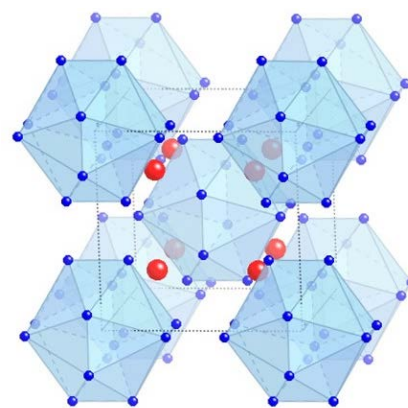


Figure 2 The structure of unfilled skutterudite compound.

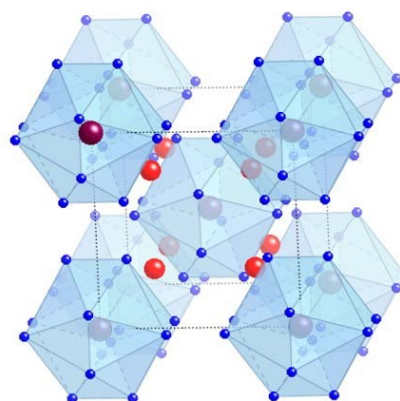


Figure 3 The structure of filled skutterudite compound.

## 3. 高圧合成

スクutterライト化合物の合成にはフラックス法やホットプレス法といった方法があるが、我々は、数 GPa (数万気圧) の固体圧を利用した高圧合成法を用いている。Fig. 4(a), (b) に、高圧合成用キュービックアンビル型高温高圧発生装置の外観図とアンビル部を示す。

UHP-500 は立方体の圧力媒体 (Pyrophyllite cube) を加圧する6個のアンビル、アンビルを固定するアンビル台、

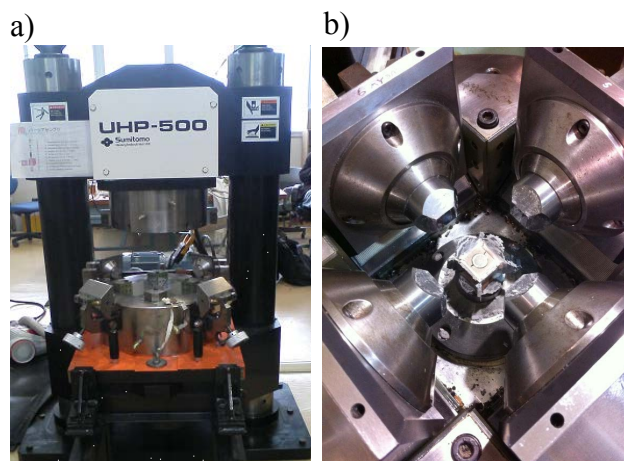


Figure 4 (a) The outside of cubic-anvil high-pressure apparatus (UHP-500), (b) The anvils of UHP-500.

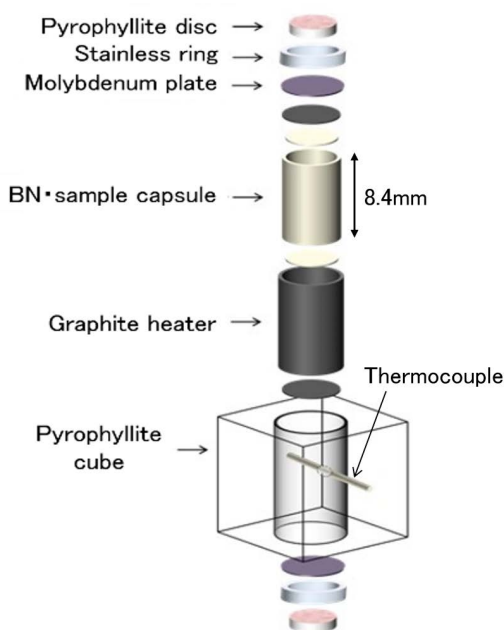


Figure 5 Sample cell assembly for UHP-500.

及び上下ガイドブロックにより構成されている。上下各アンビル台は、それぞれ上下ガイドブロックに固定され、側面の4個のアンビル台は、上下ガイドブロックに加工された45°の傾斜面で摺動可能にセットされている。このように構成した上下ガイドブロックを上下軸方向に相対して、前進させると6個のアンビルは圧力媒体の6面を均一に圧縮し静水圧力場が形成できる。油圧ポンプで下ステージを上昇させ、試料の入った圧力媒体を加圧する。試料部に関しては Fig. 5 に示すように立方体の圧力媒体の中に試料室を作る形となっている。

高温発生には交流電流源を用いる。向かい合う2つのアンビルが電極の役割をし、アンビルからステンレスリング(SUSリング)、モリブデンプレートを通じて試料カプセル外側のグラファイトヒーターに電流を流し、ジュール熱によって温度を上昇させる電流加熱方式で試料カプセルのBNを高温に加熱する。また電極として使用してない向かい合う2つのアンビルを温度測定用の熱電対の電極として用いる。立方体の材質はパイロフィライトと呼ばれる軟らかい石で、流動性が高く固体圧縮法の装置にはよく用いられる。

高圧合成法は、常圧下での合成では得られない物質や合成が極めて困難な物質を合成できる試料合成方法である。さらに、部分充填スクッテルダイト化合物における希土類元素の充填率の向上にも大きなメリットがある。部分充填スクッテルダイト化合物を合成する際、非充填スクッテルダイト化合物に希土類元素を充填させるが、常圧では、充填率に限界があり、 $\text{CoSb}_3$  に対する希土類元素の充填率の限界値が、Mei らによる理論計算により見積もられている [6]。しかし、高圧合成を用いることで、充填率の限界を向上させることが可能である。Chen らは、高圧合成法により、Yb を部分充填したスクッテルダイト化合物の充填

率の限界を向上させることに成功している [7]。Yb の部分充填スクッテルダイト化合物は常圧合成法で合成すると充填率は 0.25 が限界であったのに対し、高圧合成法で合成すると、充填率は 0.29 まで向上した。同様に格子定数も大きくなっている。この充填率の向上により、格子熱伝導率のさらなる低減が確認された。

本研究では、Eu を部分充填させた  $\text{CoSb}_3$  の充填率向上を試みた。Eu は、常圧で  $\text{CoSb}_3$  に対して最も高い充填率の限界値を示す [6]。高圧合成法を用いることで、常圧での上限値を超える充填率の試料の合成ができれば、熱伝導率の大きな低減が期待できる。

高圧合成法による純良試料の合成には、圧力、温度、保持時間などの最適な合成条件の決定が不可欠である。この中でも温度条件が非常に重要で、温度が少しでも高かったり低かったりすると目的の化合物とは異なる化合物が合成されてしまい、純良な試料を得ることができない。この温度条件を決定するために、放射光 X 線を用いた高圧合成過程その場観察実験を行った。

#### 4. 実験

その場観察実験は、実験ステーション AR-NE5C で行った。高圧発生には、キュービックアンビル型高圧発生装置 (MAX-80) を用いた。既述の UHP-500 と同様にキュービックアンビル型であるが、加圧には、6-6 式加圧方式を用いた。1 段目アンビルの内側に、2 段目の 6 個のアンビルとステンレス製フレームの組み付け集合体を設置し、2 段階で圧力媒体を加圧する。1 段目アンビルの内側に 2 段目アンビルが設置された様子を Fig. 6 に示す。X 線はアンビルの隙間から入射し、回折線は反対側のアンビルの隙間から取り出し半導体検出器 (SSD) によって検出する。半導体検出器を用いることで、試料と検出器を固定したまま回折図形を X 線のエネルギーの関数として測定することができる (エネルギー分散法)。エネルギー分散法では広い逆格子空間の回折図形を短時間にリアルタイムで測定できるため、高温高圧下での試料状態の同定を短時間に行うことができる。この観察実験により効率的な条件探索が実現でき、決定した合成条件を基に UHP-500 を用いて高圧合成を行った。



Figure 6 First anvils and second anvils.

## 5. $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の試料合成過程その場観察

出発物質はモル比で  $\text{Eu} : \text{Co} : \text{Sb} = 1 : 4 : 12$  の割合で混合したものを使用した。圧力は 2GPa で、測定した温度範囲は室温 (RT) から 900°C である。X線回折ピークに大きく変化があった温度域の回折パターンを Fig. 7 に示す。室温の回折パターンでは、出発物質の回折線 ( $\text{Eu}$ :  $\nabla$ ,  $\text{Co}$ :  $\square$ ,  $\text{Sb}$ :  $\triangle$ ) と特性線 ( $\text{Eu}$ :  $\blacktriangledown$ ,  $\text{Sb}$ :  $\blacktriangle$ ) が見られる。温度上昇とともに反応が進み、400°C あたりからスクッテルダイト構造のピーク (赤色の丸) が観測できた。さらに昇温させると、600°C 付近でスクッテルダイト構造のピークが支配的になった。725°C まで昇温させるとスクッテルダイト化合物とは異なる化合物のピーク ( $\blacklozenge$ ) が成長することがわかった。以上より、スクッテルダイト化合物は 450°C ~ 700°C で生成され、約 600°C で最も不純物が少ない単一相に近い状態になると判断し、 $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  の最適な合成温度を 600°C と決定した。

## 6. $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の高压合成

その場観察実験の結果を基に、UHP-500 を用いて、 $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  の高温高压合成を行った。試料はモル比で  $\text{Eu} :$

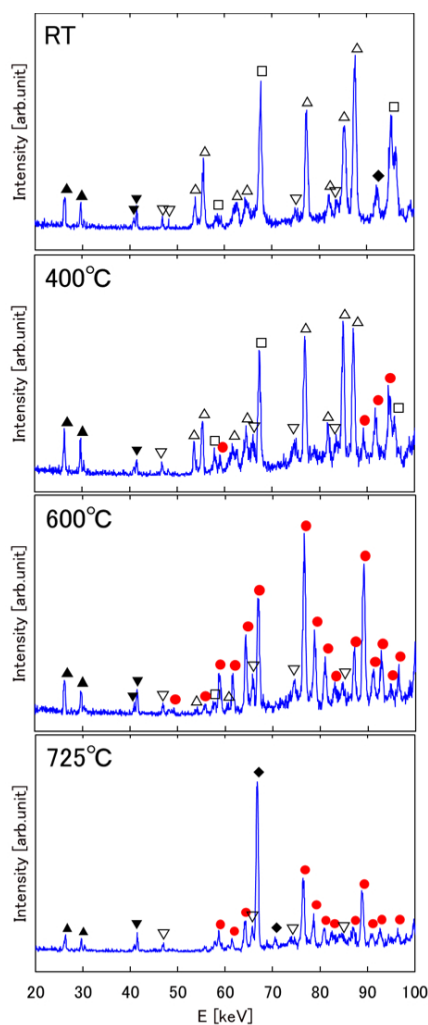


Figure 7 X-ray diffraction patterns of synthesis process of  $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  at 2GPa.

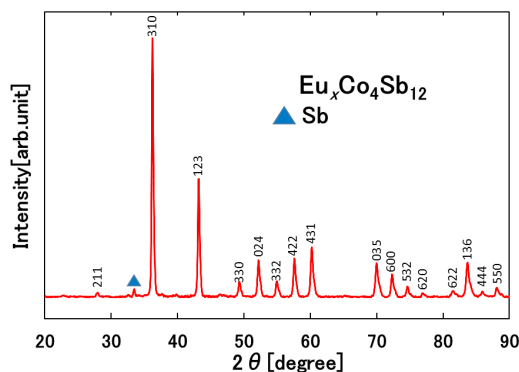


Figure 8 X-ray diffraction pattern of  $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ .

$\text{Co} : \text{Sb} = 1 : 4 : 12$  の割合で混合したものを使用し、合成条件は圧力 2 GPa, 温度 600°C, 保持時間 120 分とした。この保持時間は目標温度に達した状態で保持する時間で、Sb系スクッテルダイト化合物では経験的に 120 分が最適な保持時間であることが確認されているため、本研究においても、120 分とした。高压合成法により得られた  $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  の試料評価を行った。得られた粉末 X線回折パターンを Fig. 8 に示す。

ほぼすべてのピークにスクッテルダイト構造の面指数を付けることができ、純良な  $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  の試料の合成に成功したといえる。 $2\theta = 33^\circ$  付近に不純物として Sb のピークが見られるが、非常にわずかなものだった。またこの X線回折パターンから格子定数を求めると、格子定数  $a = 9.103 \text{ \AA}$  となった。これは過去に合成された常圧下での最大充填率 0.6 の試料  $\text{Eu}_{0.6}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  の格子定数  $a = 9.097 \text{ \AA}$  [8] よりも大きい値であることから、Eu が高い充填率で充填されていることが示唆される。実際の充填率を求めるために、EPMA を用いて定量分析を行った。その結果、実際の充填率は 0.77 であることが分かった。この充填率は、過去に合成報告がある  $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  のいずれの充填率よりも高い値となった。以上より、高压合成を用いることで常圧下での最大充填率を上回る  $\text{Eu}_{0.77}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  の試料合成に成功した。

## 7. まとめ

X線その場観察実験を用いることで、高温高压合成における  $\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  の最適合成条件を求めることができた。また、その結果を基に高温高压合成を行うことで、常圧合成では実現することができない高い充填率の Eu 部分充填スクッテルダイト化合物の合成に成功した。今後は、Eu のように常圧下で、ある程度の充填率を持つ元素を用いるのではなく、理論的には、常圧下では全く充填することができない元素を、高压合成法を用いて充填させる試みを行う予定である。

## 8. 謝辞

本研究における Photon Factory での高温高压下 X線その場観察実験は、共同利用実験課題 (No. 2015G029) にて行われた。

## 引用文献

- [1] G. D. Mahan, *Solid State Phys.* **51**, 81 (1998).
- [2] G. A. Slack, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D. M. Rowe (ed.), **407**, CRC Press (1995).
- [3] D. T. Morelli and G. P. Meisner, *J. Appl. Phys.* **77**, 3777 (1995).
- [4] G. S. Nolas, J. L. Cohn and G. A. Slack, *Phys. Rev. B* **58**, 164 (1998).
- [5] X. Y. Zhao, X. Shi, L. D. Chen, W. Q. Zhang, S. Q. Bai, Y. Z. Pei, X. Y. Li and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 092121 (2006).
- [6] Z. G. Mei, W. Zhang, L. D. Chen and J. Yang, *Phys. Rev. B* **74**, 153202 (2006).
- [7] Y. Chen, Y. Kawamura, J. Hayashi and C. Sekine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 055501 (2015).
- [8] Y. Z. Pei, S. Q. Bai, X. Y. Zhao, W. Zhang, L. D. Chen, *Solid State Science* **10**, 1422 (2008).

(原稿受付日：2017年9月25日)

## 著者紹介

中島良介 Ryosuke NAKAJIMA

室蘭工業大学大学院工学研究科 修士2年

〒050-8585 北海道室蘭市水元町27-1

TEL: 0143-46-5593

e-mail: 16043040@mmm.muroran-it.ac.jp

シリマート ジラッタガン Jirattagan SIRIMART

室蘭工業大学大学院工学系研究科 博士2年

〒050-8585 北海道室蘭市水元町27-1

TEL: 0143-46-5593

モナ ユッタナ Yuttana MONA

室蘭工業大学大学院工学系研究科 博士2年

〒050-8585 北海道室蘭市水元町27-1

TEL: 0143-46-5593

川村幸裕 Yukihiro KAWAMURA

室蘭工業大学しくみ情報系領域電子デバイス計測ユニット  
助教

〒050-8585 北海道室蘭市水元町27-1

TEL: 0143-46-5532

e-mail: y\_kawamura@mmm.muroran-it.ac.jp

林純一 Junichi HAYASHI

室蘭工業大学 技術職員

〒050-8585 北海道室蘭市水元町27-1

TEL: 0143-46-5593

e-mail: hayashi@mmm.muroran-it.ac.jp

亀卦川卓美 Takumi KIKEGAWA

高エネルギー加速器研究機構 加速器科学支援センター

〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1

TEL: 029-864-5639

email: takumi.kikegawa@kek.jp

関根ちひろ Chihiro SEKINE

室蘭工業大学しくみ情報系領域電子デバイス計測ユニット  
教授

〒050-8585 北海道室蘭市水元町27-1

TEL: 0143-46-5551

e-mail: sekine@mmm.muroran-it.ac.jp