

(様式第4号)

Al ドープ Si クラスレート $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ の
原子配置および電子構造の解析

Atomic configurations and electronic structures of Al-doped silicon clathrate
 $Ba_8Al_xSi_{46-x}$

本岡輝昭、宗藤伸治

Teruaki Motooka and Shiji Munetoh

九州大学大学院工学研究院材料工学部門

Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University

1. 概要

ビームライン 12 の光電子分光測定装置を用いて $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレートの価電子状態を紫外線光電子分光(UPS)により解析した。フェルミ準位下 4eV 付近のピークが Al ドープ量に応じて大きくなることが確認できた。このピークは Al によるアクセプター準位と考えられ、Al ドープ量の増加が電子キャリア濃度の減少を誘起していることが示唆された。

(English)

The valence band structures of $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ clathrates were analyzed by using UPS measurement facilities at BL12. The peak intensity at 4 eV below the Fermi level is found to be increased as the Al content increases. It is suggested that this peak corresponds to an acceptor level induced by Al which compensates the electron carrier density.

2. 背景と研究目的：

現在内燃機関から排熱として廃棄される未利用のエネルギーは実際に利用されたエネルギーをはるかに凌ぎ、投入エネルギーの約 70% は熱として捨てられている。この廃棄される熱エネルギーを電力として取りだし再利用することは省エネルギー化につながる。

現在、エンジンなどの内燃機関からの排熱温度域 (500 ~ 600 °C) で高変換効率を示す材料として PbTe 化合物が挙げられる。しかし、環境面から Pb を含む化合物を事業に適用するのは困難である。そこで近年、注目されているのが Si クラスレート化合物である。この物質は、籠状に結合した Si ネットワーク内にアルカリ金属やアルカリ土類金属を内包した構造をもつ結晶であり、高温下では内包された金属元素が Si の籠内で振動することによりフォノンを散乱するラッテリングと呼ばれる現象が起こる。そのため、クラスレート化合物は熱伝導度がガラス並に非常に小さいという特徴をもつ¹。高ゼーベック係数でかつ比較的抵抗なクラスレート化合物が合成できれば、高効率の熱

電発電材料が作製できると期待されるが、現在までにこの材料の電子状態に関する報告はほとんどない。そこで、本研究ではビームライン 12 の光電子分光測定装置を用いて $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレートの価電子状態を紫外線光電子分光(UPS)により分析を行うことを目的としている。

3. 実験内容：

$Ba_8Al_xSi_{46-x}$ において x を 12~20 まで変動させた試料を作製した。Ba(99%)、Al(99.99%)、Si(99.999%) を所定の比になるように秤量し、

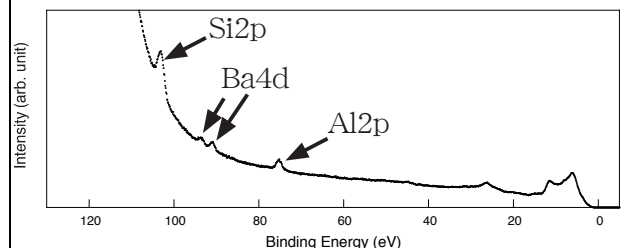


図1 エネルギー 130 eV の光励起による $Ba_8Al_{12}Si_{34}$ クラスレートの光電子分光スペクトル

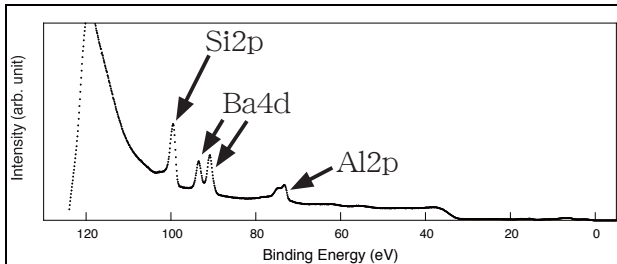


図2 エネルギー 130 eV の光励起による表面スパッタ後の $Ba_8Al_{12}Si_{34}$ クラスレートの光電子分光スペクトル

アルゴンアーク溶融法により、5 分間溶融し、炉内で急冷した。その後、試料の均質化を図るため、真空封入した試料を小型均熱炉を用いて 850 °C、100 時間アニールを行った。得られたインゴットから、幅 5 mm × 長さ 10 mm × 厚さ 1.5 mm 程度を切り出した後に、表面を鏡面研磨したものを光電子分光測定用のサンプルとした。

4. 結果と考察：

図 1 に照射エネルギー 130eV の場合の $Ba_8Al_{12}Si_{34}$ クラスレートの光電子分光スペクトルを示す。Si2p、Ba4d、Al2p のピークが確認できるが、Si2p および Al2p のピーク位置はそれぞれ 103 eV、75 eV であり、サンプル表面の Si および Al は酸化物の状態で存在していることが分かった。そこで、サンプル表面に

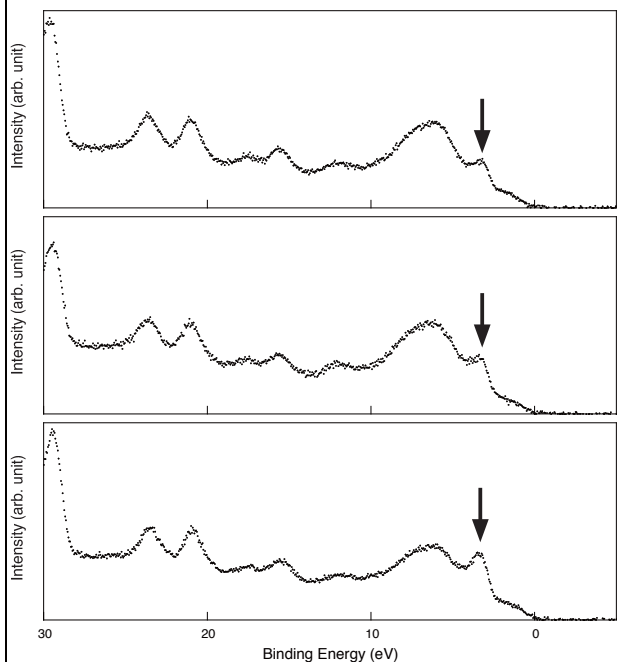


図3 エネルギー 70 eV の光励起による $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレートの光電子分光スペクトル：(a) $x=12$ 、(b) $x=16$ 、(c) $x=20$ の結果。矢印は 4 eV 付近のピークを示している。

5 分間の Ar スパッタを施した。図 2 にスパッタ後の $Ba_8Al_{12}Si_{34}$ クラスレートの照射エネルギー 130 eV の場合の光電子分光スペクトルを示す。スパッタにより Si2p、Al2p のピーク位置がそれぞれ 99 eV、73 eV にシフトし、表面の酸化物が除去されたことが分かる。

次に価電子帯の情報を得るため、照射エネルギーを 70 eV とし、 $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレート ($x=12,14,16,18,20$) の各試料について測定を行った。図 3 に $x=12,16,20$ の結果を示す。Al ドープ量が増加するにつれて、4 eV 付近のピークが増加していくことが分かった。別のホール測定の実験で、Al ドープ量に応じてキャリア濃度が減少することが分かっている。今回の実験結果における 4 eV 付近の準位の増加により、伝導体における電子を減少させ、キャリア濃度の低下を招いていることが示唆された。

5. 今後の課題：

今回の実験で $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ クラスレートの価電子帯近傍の電子状態密度に関する情報が得られた。今後は、単結晶化したサンプルを用いて、角度分解光電子分光によるバンド構造の実験的観測を行いたいと考えている。

6. 論文発表状況・特許状況

今回得られた結果を元に、国内外の科学論文雑誌に論文投稿を予定。

7. 参考文献

1) G. A. Slack, in "CRC Handbook of Thermoelectrics" (D. M. Rowe, Ed.), 407 (1995).

8. キーワード

・熱電発電

ゼーベック効果を利用した発電技術。素子の一部を高温にし、低温部との温度差により生じる熱起電力を取り出すことにより電力に変換する。熱電発電材料に求められる物性は、高ゼーベック係数・高電気伝導度・低熱伝導度である。室温域での熱電発電材料として古くから BiTe 系化合物が用いられてきたが、排熱温度域 (500~600 °C) では融点を超えるため使用できない。排熱温度域で高変換効率を示す材料として PbTe 化合物が挙げられる。しかし、環境面から Pb を含む化合物を事業に適用するのは困難である。そこで近年、排熱温度域で使用可能な Pb フリーの材料開発が盛んに行われている。