

氏名	Widya Rika Puspita
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	総研大甲第 2032 号
学位授与の日付	平成 30 年 9 月 28 日
学位授与の要件	高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻 学位規則第6条第1項該当
学位論文題目	Crystal Structures and Thermoelectric Properties of Type-I Clathrate $Ba_8Al_{16-x}Ga_xGe_{30}$
論文審査委員	主査 教授 大友 季哉 教授 伊藤 晋一 准教授 池田 一貴 准教授 米村 雅雄 教授 神山 崇 主席研究員 竹屋 浩幸 国立研究開発法人物質・材料研究機構 ナノフロンティア超伝導材料グループ 研究員 石川 喜久 総合科学研究機構 中性子科学センター 研究開発部

Summary of Doctoral Thesis

Widya Rika Puspita

Crystal Structures and Thermoelectric Properties of Type-I Clathrate $\text{Ba}_8\text{Al}_{16-x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{30}$

The demand for energy across the world is continuing to grow. This issue is driving the urgency for improving the energy efficiency. Thermoelectric materials which can directly convert waste heat into electricity have been considered as an effective solution. The performance of thermoelectric materials is characterized in the term of dimensionless figure of merit ZT , defined as $ZT = S^2\sigma/\kappa$, where κ , σ , S , and T represent thermal conductivity, electrical conductivity, Seebeck coefficient, and temperature, respectively. Based on the definition, a good performance of thermoelectric materials can be achieved by increasing the electrical properties while the thermal properties should be suppressed.

Clathrates have gained much attention as the potential candidate for thermoelectric materials due to their unique structure and properties. Type I clathrates (space group: $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$) with general formula $\text{G}_8\text{A}_y\text{B}_{46-y}$ ($\text{G} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Eu}$; $\text{A} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) are the cage-type structure materials where the A and B play roles as host atoms forming two different types of cages, oversized tetrakaidecahedron and small dodecahedron cages, which enclosed the G guest metal atom. The Wyckoff sites for guest atoms at the oversized and smaller cages are $6d$ and $2a$ sites, respectively. For the host atoms, there are three types of sites: $6c$, $16i$, and $24k$.

The clathrates investigations have been mainly focused on the guest atom which provides a route to control the thermal conductivity for the purpose of enhancing the thermoelectric performance. Another approach to improve the thermoelectric performance is “cross-substitution” of the host atoms, which aims at tuning the electrical properties. However, the study of $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Ge}_{30}$ reported that a small change in the host structure also affect the thermal conductivity. By host substitution, controlling both electronic and thermal properties are possible.

The objectives of this study are to analyze the effect of Ga substitution for Al to the Ba2 guest atom feature of $\text{Ba}_8\text{Al}_{16-x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{30}$ from the neutron powder diffraction data and MEM analysis and to clarify the effect of Ga substitution for Al to the thermoelectric properties in wide range temperature.

The high purity of raw materials was used to prepare the samples. The samples were synthesized by arc melting method for neutron powder diffraction (NPD) experiment and followed by Spark Plasma Sintering (SPS) for thermoelectric properties measurement at high temperature. The sample quality has been examined by X-ray

powder diffraction (XRD). The thermoelectric properties were performed using ZEM-3 and Laser Flash apparatus to measure the samples at high temperature (943 K) and PPMS apparatus for sample measurement at low-temperature (10 K).

The structural analysis shows that the lattice constants of $\text{Ba}_8\text{Al}_{16-x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{30}$ ($x=0,2,4,6,8$) shrink with increasing Ga ratio, closer to the lattice constant of $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Ga substitution for Al does not affect to the Ge occupancies, where Ge is occupied approximately 30% at $6c$ site and dominantly occupied the $16i$ and $24k$ site for about 70%. Al occupancies with the site preference at $6c$ site decrease with increasing the Ga concentration. There are two kinds of Ga site preferences. For $6c$ site, the Ga occupancies at $x = 2$ and 4 are small while at $x = 6$ and 8 , they are as large as 18%, shown in Figure.

The refinement results reveal an expansion of lattice parameter with increasing the temperature. For the atomic displacement parameters (ADPs), $\text{Ba}_8\text{Al}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{30}$ has larger ADPs compared to the $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Ge}_{30}$, however the off-centered displacement shows the opposite behavior. The MEM results clearly show that the Ba2 guest atom is located at an off center $24k$ site and the distribution size enlarges with increasing temperature. A clear effect of the substitution is observed at higher temperature. The Ba2 distribution of $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Ge}_{30}$ at 900 K is isotropic in the xz plane, whereas the Ba2 distribution of $\text{Ba}_8\text{Al}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{30}$ only grow wider along to the y direction, anharmonic distribution. This can be a proof that the host structure substitution, affect the guest atom behavior.

The Ga substitution for Al suppresses the thermal conductivity with lattice contributes more than the electronic at high temperature. The thermoelectric properties measurement revealed that $\text{Ba}_8\text{Al}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{30}$ has ZT value higher than $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Ge}_{30}$.

博士論文審査結果

Name in Full 氏 名 Widya Rika Puspita

論文題目 Crystal Structures and Thermoelectric Properties of Type-I Clathrate
 $\text{Ba}_8\text{Al}_{16-x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{30}$

Widya Rika Puspita氏は、カゴ状構造を持つ熱電変換物質であるI型クラストレート化合物 ($\text{Ba}_8\text{Al}_{16-x}\text{Ga}_x\text{Ge}_{30}$) の結晶構造と熱電特性の関係について研究を行った。この物質ではカゴ状構造 (ホスト) のなかをゲスト原子がラットリングすることで長波長のフォノンを有効的に散乱し低い熱伝導を実現していることに加えて、ゼーベック係数が大きく電気抵抗が小さいため、熱電能の性能指数ZTが大きく熱電変換材料の候補物質として研究が行われてきた。

従来、ホストを改質し電気抵抗を小さくする、あるいはゲストを置換して格子熱伝導を小さくする研究が行われてきた。Rika Puspita氏は、ホスト構造を構成するAlをGaに置換することでホスト構造を僅かに変化させ、それがゲスト原子の位置分布や格子熱伝導へどのような影響を与えるかを研究した。

アーク炉やスパークプラズマ焼成法で試料を合成し、高分解能粉末中性子回折やX線回折を用いて結晶構造の温度変化を高温まで調べると共に、PPMS、Laser Flash法などで低温～高温までの熱伝導、電気伝導、ゼーベック係数を測定した。

AlをGaで置換と共に格子定数は一様に小さくなった。さらに、カゴ状構造を構成する3つの結晶学的サイト ($6c$ 、 $16i$ 、 $24k$) の中で、 $16i$ 、 $24k$ の約70%、 $6c$ の約30%がGeによって、Ga置換量によらず、占有されることがわかった。一方、 $16i$ 、 $24k$ の約30%と $6c$ の約70%がAlとGaによって占有されるが、Ga置換量に応じてAlがGaに一様置換するのではなく、Alは $6c$ を優先的に占有することもわかった。多重度の低い $6c$ は $16i$ や $24k$ に比べて孤立しているため、Al同士が隣り合うのを避ける傾向がある、と解釈された。

大きなカゴ状構造の中心位置のゲスト原子 (Ba_2) の原子変位パラメータ (ADP) が著しく異方的に大きくなる ($6d$ サイトモデル) ので、スプリットモデル ($24k$ サイトモデル) を導入し非調和性を調べると、低温ではADPとoff-center変位が小さくGa置換有無でほぼ同じ値を示したが、高温になるほどADPとoff-center変位が大きくなることがわかった。Ga置換 ($x=8$) ではさらにADPが大きくなったが、off-center変位は $x=0$ より小さくなった。これらはxz面内の非調和性の増大と解釈された。さらに、マキシマムエントロピー法解析 (MEM解析) の結果、スプリットモデルによる解析結果を再確認したことに加えて、さらに900Kで新たにy方向の非調和性を確認した。

Ga置換により、熱伝導率、電気伝導、ゼーベック係数の測定値から求めた熱電能の性能指数ZTは3倍程度向上した。これらの結果から、 $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Ge}_{30}$ カゴ状構造構造をGa置換により生じたわずかな変化が、ゲスト原子の位置分布やダイナミクスを変化させ、熱電能を変化させたと考えられる。

本審査では、予備審査での指摘事項に適切に対応したことが示され、これらを反映した発表が行われた。Rika Puspita 氏の研究は、当該分野における進展に新たな貢献を行ったと判断された。

以上の理由により、審査委員会は、本論文が学位の授与に値すると判断した。