shinshinkiei

新規な多ホウ化物熱電材料の探索

新疆氯额

1. はじめに

近年,エネルギーハーベスティング技術が注目されている.電気エネルギーを有効に且つ持続的に利用するために は,枯渇性資源に頼り切らず,身の回りにある資源から電気 エネルギーを作り出すことが重要である.熱電変換技術は, 熱エネルギーと電気エネルギーを変換する技術であり,熱が あれば発電できることから,現在,精力的に研究が進められ ている⁽¹⁾.図1に一般的なπ型発電モジュールの動作原理 を示す.p型およびn型伝導体である熱電材料を直列に接合 し,一端を加熱すると,モジュール内に温度勾配が生じる. 各キャリアが高温から低温側へ拡散し,材料内部で電位差が 生じるため,発電することができる.

これまで著者らは,高温域においても作動可能な新規熱電 材料の探索を行ってきた.ホウ素化合物はホウ素原子同士の 共有結合によって構造が形成される.ホウ素含有量が多い多



丸 山 恵 史*

ホウ素化合物は、ホウ素二十面体等の独特な構造を有したネ ットワーク構造を形成する. ネットワーク構造物質は、ネッ トワーク中に内包される金属原子の置換もしくは添加量の調 整により、電気的性質の制御が可能である⁽²⁾.ホウ素系ネッ トワーク構造物質は、構造自体が有している高温安定性およ び化学的安定性に加え、元素置換もしくは元素添加を通した 電子材料としての機能を付加することにより、高温下等とい った厳しい環境下においても使用できる機能性材料が創生可 能であると考えられる.多ホウ素化合物は、炭化ホウ素等, 高温域において優れた熱電性能を有する材料系もあり、p型 の熱電材料として精力的に研究された⁽³⁾⁻⁽⁷⁾.対をなすn型 伝導体について,金属ドープβ-ボロンを中心に研究が行わ れ⁽⁸⁾⁽⁹⁾,近年ようやく intrinsic な n 型伝導を示す多ホウ素 化合物が見出された⁽¹⁰⁾. その後,n型伝導を示す多ホウ素 化合物における研究が増加している(11)-(13).本稿では、こ れまで著者らが取り組んできた n 型伝導である多ホウ素化 合物熱電材料および p 型-n 型制御に関する研究を紹介する.

2. 熱電変換材料とホウ素化合物

熱電発電の普及のためには、熱電発電デバイスの変換効率 の向上、そのためには熱電変換素子自体、すなわち材料とし ての変換効率の向上が必要である.熱電変換材料の性能を表 す指標として ZT がある. ZT は電気抵抗率 ρ , Seebeck 係 数 S, 熱伝導率 κ ならびに絶対温度 T を用いて

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa}T\tag{1}$$

と表わされる.ホウ素二十面体を含有する多ホウ素化合物 は,軽元素であるホウ素によって構成されているにも関わら ず,複雑且つ大きなユニットセルを有することから比較的熱 伝導率が低い.電気抵抗率は,三次元可変領域ホッピング伝 導が支配的であると考えられており,高温域において,低い 電気抵抗率が期待できる.また,Seebeck係数も温度の上昇

* 物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点;ポスドク研究員(〒305-0044 つくば市並木 1-1) Investigation of the Novel Boron Rich Compounds for Thermoelectrics; Satofumi Maruyama (MANA, NIMS, Tsukuba) Kewwords: *thermoelectric, spark plasma sintering (SPS), Al flux, crystal structure, boride, Seebeck coefficient* 2015年9月24日受理[doi:10.2320/materia.55.59] に伴い増加していくことから,高温域において,優れた熱電 性能が期待できる.ホウ素系ネットワーク構造の間隙に内包 される金属原子は,イオン化し構造へ電子を与えると考えら れている.従って,内包金属原子の増加は,ネットワーク構 造への電子ドープへとつながり,n型伝導を有する多ホウ素 化合物の探索指針となる.また,ネットワーク構造中の金属 原子占有率の制御は,p型もしくはn型伝導体への制御につ ながると考えられる.

3. Y_xAl_yB₁₄とAl 原子占有率制御

ネットワーク構造中に内包される金属は、輸送特性に影響 を与えると考えられている.本研究では,ホウ素二十面体を 形成するホウ素化合物の中で、金属原子含有率の高い Y_xAl_yB₁₄型化合物に注目し、ネットワーク構造中に存在す る金属原子占有率の制御とその熱電特性を調査してきた. $Y_xAl_vB_{14}$ とその類似構造を有する Y_xB_{14} の結晶構造を図2に 示す(14)-(16).いずれの化合物もホウ素二十面体ならびにホ ウ素原子によってホウ素原子ネットワーク構造が形成されて いる. Y 原子ならびに Al 原子はサイトを部分占有してお り, 化学組成は Y_{0.62}Al_{0.71}B₁₄ である. B₁₄ のホウ素ネットワ ーク構造部分はホウ素原子12個からなる二十面体と2つの ホウ素原子である.多ホウ素化合物では,ホウ素二十面体を 2個の電子が不足した状態と考える(17).ホウ素の価電子数 が3であることから、1個電子が不足した状態と考えると、 B₁₄ ネットワークは4 個電子が不足した状態である. Y およ びAlは、ネットワーク構造中では3価のイオンとなり、ネ ットワークへ電子を供給し、その総価電子数は、3×(0.62+ 0.71) = 3.99 と不足している電子数とほぼ一致している. $Y_{r}Al_{v}B_{14}$ の他にも Al フラックス法を用いた $R_{r}Al_{v}B_{14}$ (R=希 土類元素)は、これまでに Korsukova らおよび Werheit らに よって多くの単結晶試料の合成が報告されてい る $^{(14)(18)(19)}$. 従来の Al フラックス法を用いて合成された R_x Al_vB₁₄では、希土類金属原子ならびに Al 原子の占有率は固 定され、その金属原子の総価電子数はほぼ4である.

多量の Al フラックスを用いた単結晶育成法では,組成の 制御は難しく,また熱電性能測定に用いることが可能なサイ ズを合成するのも難しい.本研究では多量の多結晶試料の合



図2 b 軸方向から投影した(a) Y_xAl_yB₁₄ ならびに(b) Y_xB₁₄の結晶構造.

成を第一に考え,試料を合成した.まず,試料の合成温度な らびにAlフラックスの仕込み量を変更し,試料の合成温度な った.図3に真空中にて合成した $Y_xAl_yB_{14}$ におけるY原子 およびAl原子占有率の合成温度依存性を示す.粉末X線回 折パターンおよびRietveld解析結果より,構造の変化は見 られず,また,Y原子占有率に大きな違いは見られなかっ た.しかし,Al原子占有率が合成温度の上昇に伴い減少し た.比較的結合の弱いAlが構造から脱離し,加えて,真空 中にてフラックス成分を蒸発しながら合成していたため,合 成温度に対応してAl原子占有率が減少したと考えられる. 合成したAl原子占有率の異なる $Y_xAl_yB_{14}$ 粉末は,その後, 放電プラズマ焼結(SPS)を用いてペレット化し,熱電特性を 評価した.

4. $Y_x Al_y B_{14}$ の熱電特性と Al 原子占有率依存性

異なる Al 原子占有率を有する $Y_x Al_y B_{14}$ における電気抵抗 率の温度依存性を図4(a)に示す.いずれの試料も温度の上 昇に伴い,電気抵抗率が減少し,その挙動は Al 原子占有率 によって異なる.Korsukova らにより, $Y_x Al_y B_{14}$ の類似化 合物である Er Al B_{14} の低温における電気抵抗は,三次元可 変領域ホッピング伝導に従うと報告されている⁽¹⁸⁾.三次元 可変領域ホッピング伝導は式(2)に示すように電気抵抗率 の $T^{-1/4}$ 依存性がある⁽²⁰⁾⁽²¹⁾.

$$\rho \propto \exp\left[\left(T_0/T\right)^{1/4}\right] \tag{2}$$

$$k_{\rm B}T_0 = \frac{18.1}{[D(E_{\rm F})\xi^3]}$$
(3)

式(3)にあるように、 T_0 は Fermi 準位における状態密度 $D(E_{\rm F})$ ならびに局在長 ξ が寄与する.得られた電気抵抗率の 測定結果をもとに $T^{-1/4}$ で電気抵抗率をプロットしたものを

- - -



図3 Y_xAl_yB₁₄結晶構造中における(a) Y 原子ならびに (b) Al 原子占有率の合成温度依存性.



図4 異なる Al 占有率を有する Y_xAl_yB₁₄ における電気 抵抗率の(a) 温度依存性ならびに(b) *T*^{-1/4} 依存性.

表1 T₀および低温比熱測定を通して算出した ξ の Al 占有率依存性.

$Y_xAl_yB_{14}$	$T_0(\mathbf{K})$	$\xi(\text{\AA})$
y=0.41	$1.6(1) imes 10^{8}$	0.94(41)
y = 0.60	$2.5(6) imes 10^{3}$	34(23)

図4(b)に示す.Al 原子占有率の異なる $Y_xAl_yB_{14}$ における電 気抵抗率の温度依存性は $T^{-1/4}$ 依存性がある事を確認した. プロットの傾きである T_0 は、Al 原子占有率の多い組成では Korsukova らの報告と同程度の値であったが、Al の減少に 伴い、 T_0 の値が急激に増加した.低温比熱測定を行い、 $D(E_F)$ を求め、局在長 ξ の Al 占有率依存性を求めた.その 結果を表1に記す.Al 原子占有率の減少に伴い局在長 ξ は 減少した.局在長の減少はより乱れが強まったことを示唆し ている.Al が欠損している状態では、 B_{14} ネットワーク構造 が金属原子から受け取る価電子数が不足状態となり、電荷中 性のバランスが崩れる.それらを補うため、粉末 XRD パタ ーン上では現れないほど僅かであるが、 B_{14} ネットワーク構 造中に格子欠陥もしくは対称性の低下といった構造中の乱れ が生じ、局在長が変化したと推察している.

A1原子占有率の異なる Y_x Al_yB₁₄ における Seebeck 係数の 温度依存性を図5 に示す. Seebeck 係数は Al が多い試料で は n 型伝導であったのに対し, Al 原子占有率の減少に伴い, p 型伝導へと転移した.同一の結晶構造を有する Y_x Al_yB₁₄ から, Al 原子の占有率制御を通して p 型もしくは n 型伝導 体へと作り分けが可能であることが判明した.ホウ素二十面 体を含む多ホウ素化合物は元来 p 型伝導体であるが,内包 金属原子からの電子ドープ量が増加するにつれて, n 型伝導 体へと転移することが,実験的に明らかになった.即ち,内 包金属原子の占有率の制御により,p 型もしくは n 型伝導体 への制御が可能であることが判明した.また Seebeck 係数 は,いずれの組成も 1000 K で 200 μ V/K 程度以上と良好な 値を示した.

異なる Al 原子占有率を有する Y_x Al_yB₁₄ における熱伝導率 の温度依存性を図6(a)に示す. 熱伝導率は温度の上昇に伴 い減少し,その温度依存性から,格子による伝導が主である と推察できる. 図中y=0.35 における試料の相対密度は70%





導率および(b)性能指数 ZT の温度依存性.

程度であり、他の試料と比較すると15%程度低い.同程度 の試料密度である $y = 0.41 \sim y = 0.58$ の試料で比較した場 合、熱伝導率は、電気抵抗率および Seebeck 係数とは異な り、Al占有率依存性が大きく見られなかった.これは $Y_xAl_yB_{14}$ の熱伝導率は、ホウ素原子によるネットワーク構 造の寄与が大きいと考えられる.Al原子占有率の変化に関 わらず、 B_{14} ネットワーク構造は大きく変化しなかったため、 Al原子占有率による依存性が見られなかったと推察される.

測定した電気抵抗率,Seebeck 係数および熱伝導率の値か ら性能指数 ZT の値を算出した.その結果を図 6(b)に示 す.最大値は p 型伝導体では y=0.41 の試料において ZT = 0.017, n 型伝導体では,ZT = 0.06 程度の値であった.ZT は依然低い値ではあるが,すべての試料において,温度の上 昇に伴い急激に増加しており,測定温度域より高温域におい て,さらに高い性能指数が期待できる.また,今回測定した $Y_xAl_yB_{14}$ は試料元来の値である.試料のコンポジット化, ドーピングおよび組織制御等,熱電性能向上の余地があり, 現在,高性能化に向けて取り組んでいる.

5. 性能向上に向けて

多ホウ化物は難焼結性を有していることが多く、Alフラックス法で作製した Y_xAl_yB₁₄ 成形体も、SPS を用いて焼結



図7 (a)ボールミル前後における粒度分布の変化および(b) SPS 後における焼結密度の焼結温度依存性.

しているにもかかわらず、試料密度は低く、緻密な試料は得られなかった、 $Y_x Al_y B_{14}$ の課題として第一に試料密度の向上が挙げられる。その解決に向けての取り組みを述べたい、 緻密な試料を得るために、試料粒子径の微細化もしくは焼結 助剤を用いた SPS 焼結という二種類の手法を用いた、粒子 径を微細化するために、ボールミルを用いた機械的粉砕と SPS による試料成形、また合成法を変更し、試料合成時の 粒成長を抑えるという二つの手法を取り組んでいる。

ボールミルを用いて30分間, 200 rpm で粉砕した試料の粒 度分布を図7(a)に示す.ボールミル前と比較して,平均粒 子径が減少し,分布もシャープになっている.さらなる粉砕 を試みるため、時間、回転数を増加したが、いずれもボール もしくはポットからのコンタミネーション(Si₃N₄)が発生し た. 多ホウ素化合物は高硬度を有しており、機械的粉砕法で はコンタミネーションの発生が避けられない. それ故, Y_xAl_yB₁₄において,機械的粉砕により粒径の減少を図るの は、熱電材料への応用としては好ましくない. そこで、粒径 の減少を図るために、合成法を変更し $Y_x Al_v B_{14}$ の作製を試 みた.フラックス法では粒成長が起きやすいため、まずは目 的である Y_xAl_yB₁₄ と同様のホウ素ネットワーク構造を有す るY_xB₁₄をホウ素熱還元法にて合成し、後からAlを加える ことで試料を合成した. Y_xB₁₄ 合成時にホウ素ネットワーク 構造は既に構成されたため、Al フラックス法より低温で $Y_x Al_y B_{14}$ を得ることに成功した.

試料密度の SPS 焼結温度依存性を図 7(b)に示す.ボール ミルを施した試料は,原料試料の微細化により試料密度の増 加がみられた.また,Y_xB₁₄ を経由して作製した Y_xAl_yB₁₄ は 他の試料と比較し,低い焼結温度にもかかわらず Al フラッ クス法と同程度の試料密度を有した.SPS後の SEM 画像を 図 8 に示す.Al フラックス法で作製し SPS 焼結した試料 は,およそ 20 μ m から 30 μ m の粒径であるのに対し, Y_xB₁₄ から合成した試料は凝集がみられたものの 5 μ m 程度 の粒径であった.合成法の変更により,Y_xAl_yB₁₄ 粒子径が 減少したため,低温でも焼結が進行したと思われる.

 $Y_x B_{14}$ を経由して作製した $Y_x Al_y B_{14}$ の熱伝導率および性能 指数 ZTの温度依存性を図9に示す. 試料密度は同程度であ るにもかかわらず, 熱伝導率は測定した温度域において 1 W/mK程度減少した. SEM 画像で示したように, 粒径の 減少による粒界の増加により, 熱伝導率が低減したと考えら



図8 (a) Al フラックス法および(b) Y_xB₁₄ を経由して 合成した Y_xAl_yB₁₄ 試料における SPS 後の SEM 画像.



図9 Y_xB₁₄ を経由して作製した Y_xAl_yB₁₄ の(a) 熱伝導
率および(b) 性能指数 ZT の温度依存性.



図10 焼結助剤としてAlを添加しSPS焼結した $Y_xAl_yB_{14}$ における性能指数ZTの温度依存性.

れる. 粒界の増加に伴い電気抵抗率が増加したため,性能指数 ZT は高温域においてわずかに増加したのみであった. 今回,合成法を変更した結果,粒子径の減少を達成し,緻密化への糸口を掴むことができた. さらに微細で良質な粒子を得ることができれば,更なる性能向上へとつながると考えている.

焼結助剤として Al を加えて SPS 焼結した試料の性能指数 ZT を図10に示す. SPS 焼結温度より融点の低い Al を助剤 として 5 mass%加えたことで, SPS 後の試料密度が大幅に 増加した. 電気抵抗率が $3.1 \sim 3.5 \times 10^{-5} \Omega m$ 程度の値とな り,助剤を加えていない試料と比較し,大きく低下した. XRD パターンならびに Rietveld 解析結果より,結晶構造中 における Al 原子占有率は, Al 添加に関わらず,変化してい なかった.従って,電気抵抗率が低下した要因は試料密度の 向上ならびに XRD パターン上においてわずかに現れた Al 第二相によるものと思われる.性能指数 ZT は,電気抵抗率 が低減したため,1000 K において0.06から0.09へと50%増 加した.他の金属も焼結助剤として試したが,試料との反応 が生じてしまうため,緻密化ならびに性能の向上は図れなか った.他にも SPS 時の焼結条件の検討,試料自体へのドー ピング等を通した熱電性能向上に,現在取り組んでいる.

6. おわりに

本研究では、ホウ素系ネットワーク構造物質中における内 包金属原子に注目し、金属原子占有率の制御とその熱電特性 への影響を中心に調査を行った. $Y_xAl_yB_{14}$ において、内包 金属原子である Al 原子占有率の制御が可能であることを見 出し、Al 原子占有率の制御を通した p 型もしくは n 型伝導 体への作り分けが可能であることを明らかにした.また、作 製プロセスの変更、ドーピング等により $Y_xAl_yB_{14}$ 系化合物 は熱電性能の向上が期待できる.

今回紹介致しました研究を遂行するにあたり,物質・材料 研究機構 森孝雄グループリーダーには博士課程時より多く のご指導ならびにご鞭撻を頂きました.東北大学 梶谷剛名 誉教授,宮崎讓教授,林慶准教授,髙松智寿助教には多くの ご助言を頂きました.本実験を遂行するにあたり,物質・材 料研究機構 西村聡之主席研究員に SEM ならびに粒度分布 測定のご支援を頂きました.深く御礼申し上げます.今回, 執筆の機会を与えて下さいました東北大学 山田高広准教授 に深く感謝いたします.

文 献

 K. Koumoto and T. Mori: Thermoelectric Nanomaterials; Materials Design and Applications, Springer Series in Materials Science, 182 Springer, Heidelberg, (2013).

- (2) K. A. Gschneidner Jr., J. –C. Bunzli and V. Pecharsky: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare–earths, 38, North– Holland, Amsterdam, (2008), 105–173.
- (3) C. Wood and D. Emin: Phys. Rev. B, 29(1984), 4582-4587.
- (4) M. Bouchacourt and F. Thevenot: J. Mater. Sci., 20(1985), 1237–1247.
- (5)後藤 孝:金属, 68(1998), 1086-1092.
- $(\ 6\)\ \ {\rm T.}$ Mori: J. Appl. Phys., ${\bf 97}(2005)\,,\ 093703.$
- (7) T. Mori, D. Berthebaud, T. Nishimura, A. Nomura, T. Shishido and K. Nakajima: Dalton Trans., **39**(2010), 1027–1030.
- (8) T. Nakayama, J. Shimizu and K. Kimura: J. Solid State Chem., 154(2000), 13–19.
- (9) H. Kim and K. Kimura: Mater. Trans., **52**(2011), 41–48.
- (10) T. Mori and T. Nishimura: J. Solid State Chem., **179**(2006), 2908–2915.
- (11) T. Mori, T. Nishimura, W. Schnelle, U. Burkhardt and Y. Grin: Dalton Trans., 43 (2014), 15048–15054.
- (12) S. Maruyama, Y. Miyazaki, K. Hayashi, T. Kajitani and T. Mori: Appl. Phys. Lett., **101** (2012), 152101.
- (13) S. Miura, H. Sasaki, K. Takagi and T. Fujima: J. Phys. Chem. Solids, 75 (2014), 951–953.
- (14) M. M. Korsukova, T. Lundstrom, L.-E. Tergenius and V. N. Gurin: J. Alloys Compd., 187(1992), 39–48.
- (15) T. Tanaka, S. Okada, Y. Yu and Y. Ishizawa: J. Solid State Chem., 133 (1997), 122–124.
- (16) T. Mori, F. Zhang and T. Tanaka: J. Phys.: Condens. Matter, 13(2001), L423–L430.
- (17) D. W. Bullett: J. Phys. C, 15(1982), 415–426.
- (18) M. M. Korsukova, V. N. Gurin, Y. B. Kuzma, N. F. Chaban, S. I. Chykhrii, V. V. Moshchalkov, N. B. Brandt, A. A. Gippius and K. K. Nyan: Phys. Status Solidi A, **114**(1989), 265–272.
- (19) H. Werheit, U. Kuhlmann, G. Krach, I. Higashi, T. Lundstrom and Y. Yu: J. Alloys Compd., **202**(1993), 269–281.
- (20) A. L. Efros and M. Pollak: Electron-Electron Interactions in Disordered Systems, North-Holland, Amsterdam, (1985).
- (21) N. F. Mott: J. Non-Cryst. Solids, 1(1968), 1-17.



丸山恵史