

ホウ化物系熱電材料研究の進展

武田 雅 敏*

1. はじめに

ホウ素化合物の多くは高硬度、高融点材料であり、その特徴を利用して研磨材や切削工具などに使用されている。また、天然ホウ素に約20%含まれる¹⁰Bは大きな中性子吸収断面積を持つため、原子炉の反応制御材(炭化ホウ素)などとして利用されている。一方、熱電子放射材料としてLaB₆、超伝導材料としてMgB₂はよく知られているが、ホウ素やホウ素化合物の電気的特性を積極的に利用した応用例は多くはない。そのなかで、ホウ素、ホウ素化合物に比較的高い熱電特性を持つものがあることから、特に高温で使用可能な熱電変換材料として研究が行われてきた。本稿では、これまで熱電特性が精力的に研究されてきたβ菱面体晶ホウ素と炭化ホウ素について述べた後、筆者らが研究対象としている金属六ホウ化物の熱電特性とキャリア制御を紹介する。

2. 熱電材料としてのホウ素化合物

(1) β菱面体晶ホウ素

図1に主なホウ素化合物を示す。図の上段は半導体的、下段は金属的な電気特性を示す化合物である。半導体的性質を示すホウ素およびホウ素化合物にはB₁₂正二十面体クラスター

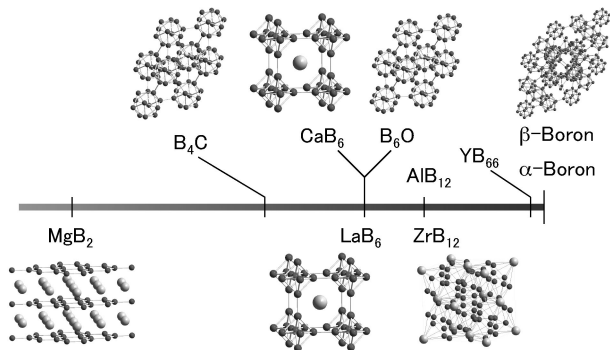


図1 主なホウ素、ホウ素化合物の結晶構造。上段は半導体的性質、下段は金属的性質を持つ化合物。

ーを基本構成要素とする複雑な結晶構造を持つものが多く、熱電研究の中心もそれらである。中でも純ホウ素の多形の一つであるβ菱面体晶ホウ素と炭化ホウ素を対象とした研究が多い。まずβ菱面体晶ホウ素の熱電特性について述べる。

β菱面体晶ホウ素は図1の上段右端の結晶構造である。B₁₂クラスターとB₂₈ユニットおよび孤立B原子で構成され、単位胞に100以上の原子を含む結晶である⁽¹⁾。クラスターで構成された複雑な結晶構造を反映して、β菱面体晶ホウ素には多くの空隙があり、他元素を収容することが可能なサイトとなっている。主なものとしてA₁, D, Eと呼ばれるサイトが知られており⁽²⁾、元素によって各サイトの占有率が異なる。

無ドーパのβ菱面体晶ホウ素は正のゼーベック係数(S)をもつp型材料である。図2にゼーベック係数の温度依存性を示す。報告によって値にばらつきはあるが、500 μVK⁻¹を超える大きな値を示し室温以上の高温では温度と共に減少する。複雑な結晶構造を反映して熱伝導率(κ)は比較的低いものの、電気伝導率(σ)も低いため無次元性能指数ZT(=S²σT/κ)は1000 Kにおいても10⁻²程度である。

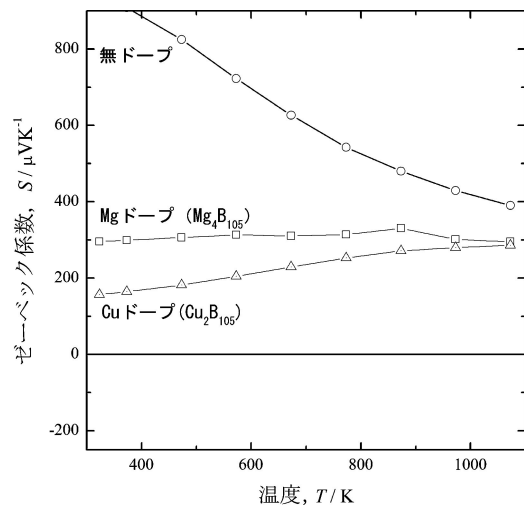


図2 無ドーブおよびMg, Cuをドーブしたβ菱面体晶ホウ素のゼーベック係数の温度依存性。

* 長岡技術科学大学工学研究センター機械創造工学専攻; 教授(〒940-2188 長岡市上富岡町1603-1)
Advances in Thermoelectric Research of Boron-rich Compounds; Masatoshi Takeda (Nagaoka University of Technology, Nagaoka)
Keywords: β-rhombohedral boron, boron carbide, alkaline-earth hexaboride, thermal conductivity, carrier control
2016年4月25日受理[doi:10.2320/materia.55.316]

前述の A_1 サイトに V, Cr, Co, Fe など をドーピングした場合に電気伝導率が大きく向上することが報告されている⁽³⁾。また、金属元素のドーピングにより図2に示すようにゼーベック係数は小さくなるが、温度にほぼ依存しないか温度と共に増加する温度依存性を示す場合が多い。さらに、V のように A_1 サイトを優先的に占有する金属元素の場合、あるドーピング量以上でゼーベック係数が負になることが報告されている⁽³⁾⁽⁴⁾。このように、 β 菱面体晶ホウ素は金属元素のドーピングにより電気伝導率が向上し p-n 制御も可能である。温度と共に電気伝導率が上昇し、高温でもゼーベック係数が高い値を維持していることから、高温用熱電材料として魅力がある。しかしながら、電気伝導率が他の熱電材料に比べて小さいため、これまでに報告されている ZT 値の多くは 1000 K 付近で 10^{-2} 台であるが、Zr をドーピングしたもので $ZT=0.24$ の報告もある⁽⁵⁾。

(2) 炭化ホウ素

炭化ホウ素は図1の上段左端に示す結晶構造を持つ化合物である。菱面体単位胞の頂点に B_{12} クラスタが、体対角線上に炭素とホウ素原子が三つ配置された構造である。炭化ホウ素は炭素濃度が約 8.6~18.8 at% の範囲で存在する⁽⁶⁾。組成に応じて B_{12} クラスタのホウ素の一部が炭素で置き換わること、体対角線上の三原子が C-B-C や C-B-B と変化することが広い組成域を持つ理由である⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

炭化ホウ素は室温でも $10^3 \Omega^{-1} m^{-1}$ 台の電気伝導率を持ち、ゼーベック係数も $200 \mu VK^{-1}$ を超える高い値を持つため、熱電材料としての研究が最も盛んに行われているホウ素化合物である。図3に筆者らが作製した炭化ホウ素のゼーベック係数と電気伝導率の一例を示す。ゼーベック係数は温度に依存しないか温度と共に若干増加する傾向を示し、電気伝導率が温度とともに上昇するため、高温ほど熱電特性は良好になる。

ゼーベック係数は炭化ホウ素の全組成域で正であるが、そ

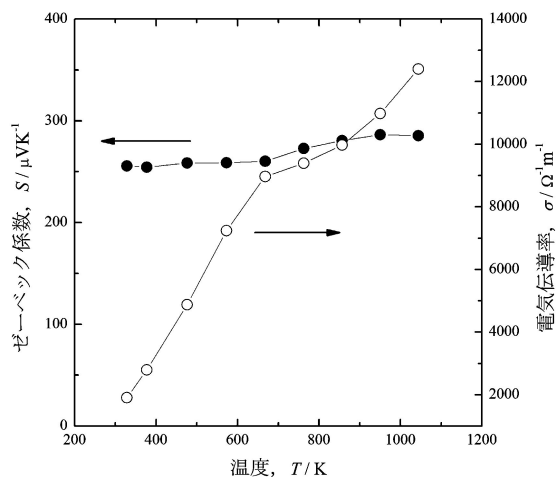


図3 炭化ホウ素(炭素濃度 9.1 at%) のゼーベック係数と電気伝導率の温度依存性。

の値の炭素濃度依存性は報告により異なっている。一方電気伝導率は炭素濃度 13.3 at% 付近で最も高くなる傾向が見られる⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。熱伝導率に関しては、大まかな傾向として炭素濃度が低いほど熱伝導率が低くなり、低いものでは室温から高温(1000 K 以上)まで約 $5 W m^{-1} K^{-1}$ である⁽¹¹⁾。無次元性能指数 ZT としては、1000 K において 0.2 から 0.3 である。

炭化ホウ素の場合、他元素ドーピングによる性能向上に関する報告は β 菱面体晶ホウ素に比べると少ない。Mg ドーピングで $ZT=0.32$ (1273 K)⁽¹²⁾、Si ドーピングで $ZT=0.6$ (1500 K)⁽¹³⁾ という報告がある。ただし Si ドーピングの結果は 1000 K 付近では無ドーピングと同程度である。炭化ホウ素の場合、複合組織化による特性向上が報告されている。これは、 B_4C-SiC や B_4C-TiB_2 といった炭化ホウ素と擬二元共晶系となる第二相との組合せを利用したものである。炭化ホウ素より電気伝導率の高い第二相を微細に分散させることで、材料全体としての電気伝導率の向上を狙ったものである。数%の TiB_2 の添加により、ゼーベック係数や熱伝導率を損ねることなく電気伝導率が約 10 倍(室温)に向上し、その結果として $ZT=0.55$ (1100 K) に達したとの報告がある⁽¹⁴⁾。

n 型の炭化ホウ素については、Ni ドーピングしたもので報告がある⁽¹⁴⁾。しかしながら n 型となるのは 400 K 付近までで、高温では p 型となっており、高温まで安定な n 型の炭化ホウ素の報告はない。

3. 金属六ホウ化物

(1) アルカリ土類金属六ホウ化物の熱電特性

前述の β 菱面体晶ホウ素や炭化ホウ素は B_{12} 正二十面体クラスタを構成要素にもつ半導体である。一方、 CaB_6 や LaB_6 といった金属六ホウ化物は、図1に示すように B_6 正八面体クラスタで構成された化合物であり、立方晶単位胞の頂点に B_6 クラスタ、体心位置に金属原子が配置された結晶構造である。アルカリ土類金属(Ca, Sr, Ba) とほとんどの希土類金属で六ホウ化物を形成する。

B_6 クラスタを構成するホウ素は全部で 18 個の価電子を持つが、結合軌道を全て満たすためには電子が 2 個足りず、体心位置の金属原子から 2 個電子が供給されると半導体になると考えられている⁽¹⁶⁾。そのためアルカリ土類金属を構成元素とする金属六ホウ化物を中心に熱電特性が調べられており、負のゼーベック係数を持つ n 型材料であることが知られている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。図4に CaB_6 、 SrB_6 、 BaB_6 のゼーベック係数と電気伝導率の温度依存性を示す⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。ゼーベック係数、電気伝導率ともに高い値を示しており、発電性能の評価指標の一つである出力因子($S^2\sigma$)は $10^{-3} W m^{-1} K^{-1}$ 台と実用化されている熱電材料と遜色ないレベルである。

このようにアルカリ土類金属六ホウ化物は熱電材料として高い電気的特性を持っているが、比較的単純な結晶構造であるため熱伝導率が高いという欠点がある。図5に熱伝導率の測定結果を示す。 CaB_6 、 SrB_6 、 BaB_6 ともに 1000 K においても熱伝導率は $10 W m^{-1} K^{-1}$ を超えており、熱電特性向上に

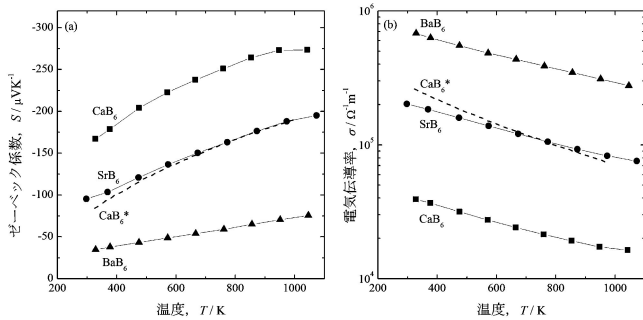


図4 アルカリ土類金属六ホウ化物の(a)ゼーベック係数, (b)電気伝導率の温度依存性. 図中 CaB_6^* は単結晶⁽²⁰⁾, それ以外は焼結体⁽¹⁹⁾のデータ.

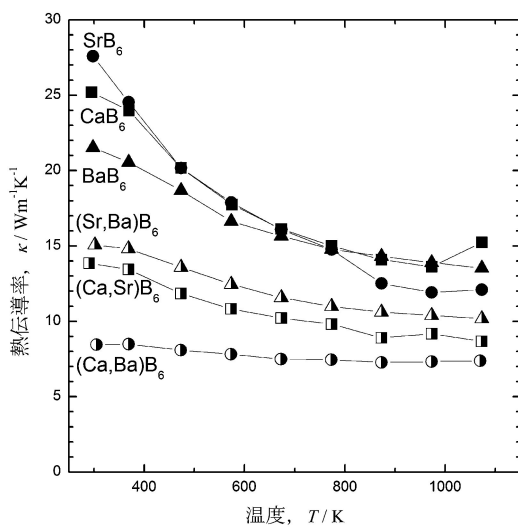


図5 アルカリ土類金属六ホウ化物の熱伝導率の温度依存性.

は熱伝導率の低減が必要である. そこで筆者らは二種類のアルカリ土類金属を用いて合金化することにした⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾. 電気伝導に影響の大きいバンド端近傍の電子状態は主にホウ素のフレームが担っており, 金属原子の一部を同じ二価の金属で置換しても電気的特性には大きな影響を与えないと考えた. 一方, 異なる金属原子が導入されることで熱伝導を担うフォノンの散乱が増加し, 熱伝導率の低減が期待される. 図5に金属元素を約50%置換した $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{B}_6$, $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{B}_6$, $(\text{Ca}, \text{Ba})\text{B}_6$ の熱伝導率を示す. この結果から明らかなように, 合金化により熱伝導率を大きく低減することができた. 電気的特性に関しては, イオン半径の差が最も大きい $(\text{Ca}, \text{Ba})\text{B}_6$ で電気伝導率の低下が顕著であったが, それ以外の組合せでは低下はわずかであった. その結果, 無次元性能指数 ZT は合金化により向上し, 図6に示すように最大で $ZT = 0.35$ (1073 K) が $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{B}_6$ で得られている⁽¹⁹⁾.

(2) キャリア制御

図4を見るとアルカリ土類金属六ホウ化物の間でゼーベック係数と電気伝導率の値に大きな差があり, ゼーベック係

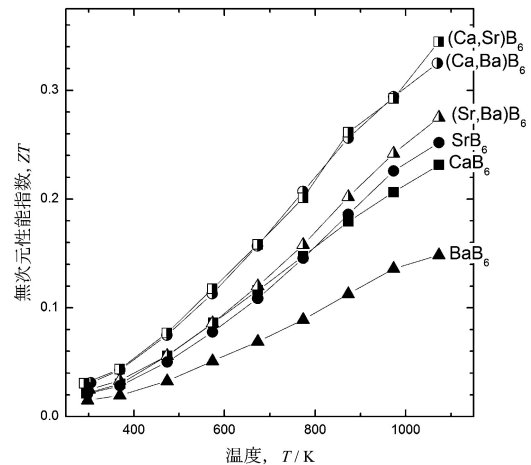


図6 アルカリ土類金属六ホウ化物の無次元性能指数の温度依存性.

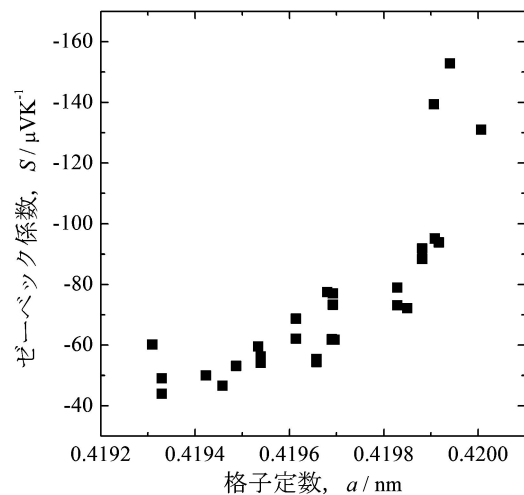


図7 様々な条件で作製した SrB_6 焼結体の格子定数とゼーベック係数の関係(室温).

数が大きい試料ほど電気伝導率が低くなっている. これはキャリア濃度が異なることが原因と考えられる. また, 図7に様々な条件で作製した SrB_6 のゼーベック係数と格子定数の関係を示す. このように格子定数とゼーベック係数には相関があり, 化学量論組成からのずれによりキャリア濃度が変化していると考えられる. 格子定数が小さくなるほどゼーベック係数の絶対値が小さくなっていることから, キャリア濃度が増加している. ホウ素の割合の減少が原因と考えられるが, ホウ素とアルカリ土類金属の占有率に関しては現時点では明らかになっていない. 不明な点は残っているものの, 出力因子はキャリア濃度に依存するため, 試料作製条件の制御が重要である.

上述のようにキャリア濃度はある程度変化することが明らかになったが, 作製した試料は全てn型であった. 熱電モジュールを構成するにはp型, n型の両方があることが望ましい. そこで, ホウ素とアルカリ土類金属の比を変化させて

