

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560613

研究課題名(和文) 格子欠陥を利用した金属六ホウ化物の高機能化

研究課題名(英文) Influence of defect on thermoelectric properties of metal-hexaborides

研究代表者

武田 雅敏 (TAKEDA MASATOSHI)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：30293252

研究成果の概要(和文)：二価の金属六ホウ化物 ( $\text{CaB}_6$ ,  $\text{SrB}_6$ ,  $\text{YbB}_6$ ) について、その格子欠陥と熱電特性の関係について調べた。作製プロセスにより材料のキャリア濃度が増加し、その結果として電気伝導率、ゼーベック係数が変化した。組成分析、結晶構造解析によりこの原因が金属/ホウ素の割合の変化であることを明らかにした。また、 $\text{YbB}_6$  において p-n 制御が可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Influence of defect on the thermoelectric properties of divalent hexaborides ( $\text{CaB}_6$ ,  $\text{SrB}_6$ ,  $\text{YbB}_6$ ) were examined. Carrier concentration of the hexaborides we examined was changed by synthesis condition, and as the result, electrical conductivity and the Seebeck coefficient were varied as a function of the carrier concentration. Chemical and crystal structure analyses revealed that metal/boron ratio affects the carrier concentration. In addition, p-n control was demonstrated in the  $\text{YbB}_6$ .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料物性

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：熱電変換材料，ゼーベック係数，電気伝導率，キャリア濃度，格子欠陥，結晶構造解析

## 1. 研究開始当初の背景

ホウ素およびホウ素系化合物の多くは、ゼーベック係数の大きなものが多く、また高温まで安定であるため、高温用熱電変換材料として盛んに研究されている。我々のグループでは、 $\text{B}_6$  正八面体クラスターを構成要素にもつ金属六ホウ化物が従来のホウ化物と同等かそれ以上の性能を有することを見出した。特に電気的特性(ゼーベック係数と電気伝導率)に関しては、実用化されている熱電変換

材料に匹敵する性能を有している。

しかしながら、研究者や作製条件によって特性に大きなばらつきがある。図1は  $\text{CaB}_6$  で報告された電気伝導率である。報告によって電気伝導率の値が大きく異なっている。更なる特性向上、熱電変換素子への応用、機能性材料としての展開のためには、特性のばらつきの原因を明らかにし、特性の安定化と積極的な制御が必要である。

このような特性の変化の原因として、不純

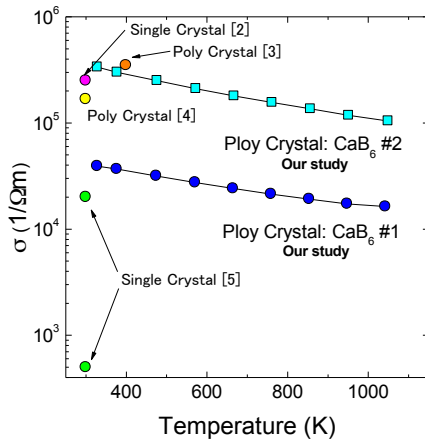


図1 CaB<sub>6</sub> の電気伝導率

物の影響は当然考えられる。しかし、我々が作製した試料では、同じ原料を用いても特性が大きく異なる場合があり、不純物以外の要因も無視できないレベルと考えられる。

不純物以外で最も可能性の高い要因として、格子欠陥が考えられる。金属六ホウ化物では、B<sub>6</sub> 正八面体クラスターが骨格構造を形作っており、ホウ素の軌道が主に電気伝導に関与していると考えられている。ホウ素のフレームは、結合軌道を全て埋めるためには電子が2個不足した状態であり、アルカリ土類金属から2個電子が供給されることで半導体になると考えられている。従って、ホウ素や金属元素のサイトに欠損が生じると、キャリア濃度に変化が生じることが予想される。

## 2. 研究の目的

本研究は前述の背景をふまえ、二価の金属六ホウ化物の格子欠陥と熱電物性の関係を明らかにすることを目的とした。対象とした六ホウ化物は、アルカリ土類金属六ホウ化物のCaB<sub>6</sub>、SrB<sub>6</sub>、および二価の希土類金属六ホウ化物 YbB<sub>6</sub> である。種々の条件で作製した試料に対して電気的特性の評価を行い、組成分析や結晶構造解析の結果とあわせて格子欠陥が熱電特性に及ぼす影響を考察する。

## 3. 研究の方法

### (1) 作製条件等の違いによる熱電特性の変化

主としてCaB<sub>6</sub>とその一部をYbで置換した試料について焼結体を作製し、そのゼーベック係数、電気伝導率、ホール係数の測定を行った。金属六ホウ化物は、金属酸化物とホウ素の粉末を混合し、真空中で加熱することで合成した。得られた粉末試料はグラファイトのダイスに充填し、パルス通電焼結法にて焼結した。

Caと二価のYbはイオン半径がほぼ等しく六ホウ化物(Ca, Yb)B<sub>6</sub>の格子歪みは小さいも

の、電気的特性が異なる結果が得られていた。欠損の導入を目的に、一旦焼結した試料を粉砕し、再度焼結した試料について同様に測定を行った。粉砕前後の試料について、組成分析とX線回折による格子定数の測定を行った。

### (2) 中性子回折による結晶構造解析

結晶構造と熱電特性の関係を議論するために、中性子回折による結晶構造解析を行った。通常はX線を用いるが、ホウ素が軽元素であるためX線に対する散乱能が小さく精度の高い測定が困難である。また、ホウ素は結合様式が複雑なため、電子分布を反映したX線回折のデータではサイト占有率の正確な見積りが困難なため、原子核の分布を反映する中性子が適している。

しかし、天然ホウ素に約20%含まれている<sup>10</sup>Bは中性子吸収能が非常に大きいため、<sup>11</sup>Bを濃縮したホウ素を原料としていくつかの条件でSrB<sub>6</sub>を作製した。それらの熱電特性を測定するとともに、中性子回折測定を行った。測定は、JRR-3高分解能粉末中性子回折装置にて行った。

### (3) 熱電特性の制御

焼結-粉砕-焼結といったプロセスや、焼結温度などにより熱電特性が変化することから、積極的に熱電特性を制御することが可能と考えた。対象はYbB<sub>6</sub>とした。状態図によるとCaB<sub>6</sub>などアルカリ土類金属六ホウ化物は組成に幅を持たないライン化合物であるのに対し、YbB<sub>6</sub>は比較的広い組成範囲で六ホウ化物相が存在する。そのため、Yb/B比を容易に変化できると考えた。

Yb/B比を変化させて作製した試料、また、焼結後に高温で熱処理を施した試料を作製し、その熱電特性を測定した。1800℃の熱処理を複数回施し、熱電特性の変化を調べた。

## 4. 研究成果

### (1) 作製条件等の違いによる熱電特性の変化

CaB<sub>6</sub>のCaをYbで置換した試料として、Ca:Yb=100:0, 75:25, 50:50の三種類を作製した。化合物の粉末を作製しそれを焼結した試料、および、焼結後に粉砕し、再び焼結した試料についてゼーベック係数、電気伝導率を測定した。いずれの試料も焼結密度、組織に大きな違いは見られなかった。

図2にこれらの電気伝導率の温度依存性を示す。図中の「粉砕→焼結プロセス：無」と表記したデータは、最初の焼結で得られた試料の測定結果であるが、電気伝導率が低く、また、CaとYbの比によって値や温度依存性が大きく変化している。これに対し「粉砕→焼結プロセス：有」は粉砕後に再焼結した試料であるが、電気伝導率が約一桁大きくなり、CaとYbの比率による違いが小さくなっている。

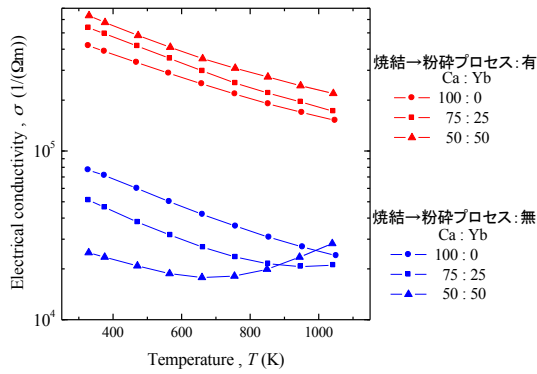


図2 粉碎→焼結プロセスの有無による  $(\text{Ca,Yb})\text{B}_6$  の電気伝導率の変化

$\text{CaB}_6$  の X 線回折による格子定数の測定では、粉碎前が  $4.153\text{\AA}$ 、再焼結後が  $4.151\text{\AA}$  と若干格子定数が減少していた。また EPMA による組成分析では、粉碎前の  $\text{B}/\text{Ca}$  を  $6.0$  とした場合、再焼結後は  $5.7$  とホウ素が減少しているという結果が得られた。

図3は、ホール測定より見積もったキャリア濃度と移動度の結果をプロットしたものである。粉碎前(図中「プロセス:無」)に比べて、再焼結後(図中「プロセス:有」)はキャリア濃度が大幅に増加している。キャリア濃度の増加により電子-電子散乱が増加し、移動度は若干減少していると考えられる。

図4は、横軸に電気伝導率、縦軸にゼーベック係数をとってプロットした図である。電子の輸送特性が大きく変化しなければ、データ点は一つのライン上に分布することが期待される。今回作製した再焼結後の  $(\text{Ca,Yb})\text{B}_6$  の他に、いくつかの  $\text{CaB}_6$  と  $(\text{Ca,Sr})\text{B}_6$ 、 $(\text{Ca,Ba})\text{B}_6$  のデータも併せて載せてある。再焼結後の  $(\text{Ca,Yb})\text{B}_6$  は図中のラインに沿っており、輸送特性に大きな変化はないと考えられる。つまり、粉碎→再焼結プロセスでホウ素の減少が起こり、その結果としてキャリア濃度が増加したのと考えられる。

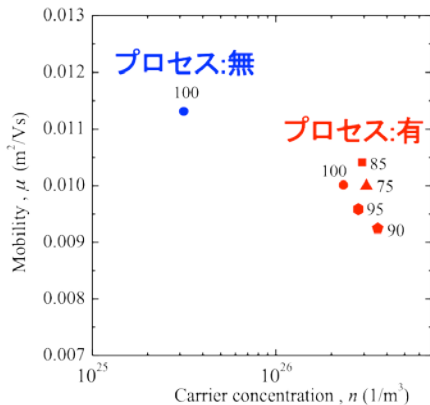


図3 キャリア濃度と移動度の関係

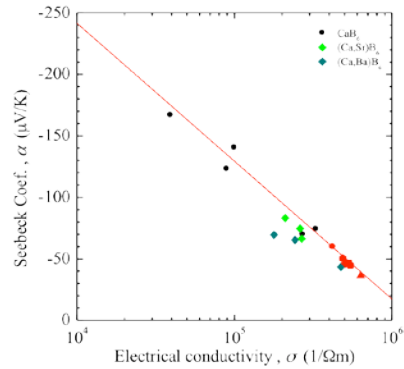


図4 電気伝導率とゼーベック係数の関係 (図中の●が再焼結後の  $(\text{Ca,Yb})\text{B}_6$ )

(2) 中性子回折による結晶構造解析

中性子回折実験に先立ち、天然ホウ素、 $^{11}\text{B}$  を使用して  $\text{SrB}_6$  をいくつかの条件で作製し、格子定数とゼーベック係数を測定した。その結果を図5に示す。格子定数とゼーベック係数には相関があることが明らかになった。これらのいくつかについてホール係数を測定し、キャリア濃度を求めた。図6にキャリア濃度と格子定数の関係を示す。格子定数が減少するとキャリア濃度が増加している。これらの結果は(1)の結果とも矛盾しない。

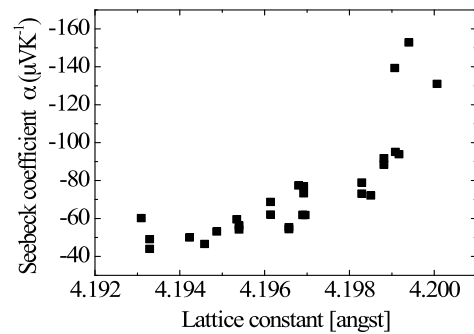


図5  $\text{SrB}_6$  の格子定数とゼーベック係数の関係

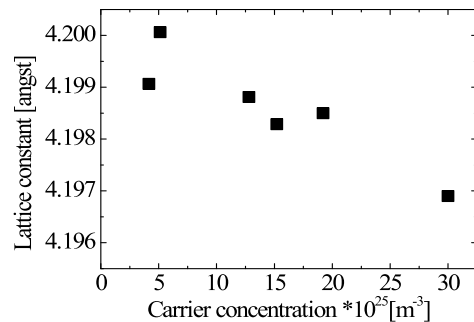


図6  $\text{SrB}_6$  のキャリア濃度と格子定数の関係

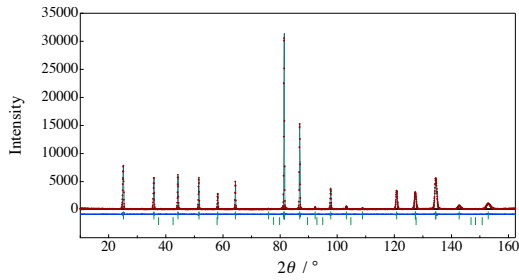


図7 SrB<sub>6</sub>の中性子回折パターン

<sup>11</sup>Bを用いて作製した2つのSrB<sub>6</sub>に対して中性子回折測定を行った。一つは格子定数が図5で中程度(約4.196Å, Sample1とする)のもの。もう一つは格子定数が大きい(約4.200Å, Sample2とする)ものである。測定には波長1.8243Åの中性子線を用い、室温で測定した。その一例を図7に示す。S/N比の良好な回折パターンが得られた。図中にはRietveld法にて解析した回折パターンも示している。解析結果を表1に示す。なお、各パターンの解析結果の信頼性因子はSample1で $R_{wp}=6.86\%$ , Sample2で $R_{wp}=7.16\%$ であり、統計的に予想される最小の信頼性因子 $R_e$ で除した $S$ 値はそれぞれ1.29, 1.31であり、良好な解析結果が得られたと考えられる。

表1 中性子回折パターンの解析結果  
Sample1:  $a=4.1962\text{Å}$

	$x$	$y$	$z$	Occ.
B	0.20293	1/2	1/2	1
Sr	0	0	0	0.9813

Sample2:  $a=4.2002\text{Å}$

	$x$	$y$	$z$	Occ.
B	0.20318	1/2	1/2	1
Sr	0	0	0	0.9754

この解析では、Srのサイトに欠損があるという結果であった。格子定数が大きいSample2の方がSrの欠損が大きくなっており、絶対値を議論して良いか現時点では判断が難しい。相対値であるB/Sr比を比べると、格子定数の小さいSample1の方がB/Srが小さく、ホウ素の割合が少なくなっているものと考えられる。

(1)(2)の結果をまとめると、ホウ素の割合が減少することで、格子定数が小さくなり、物性としてはキャリア濃度が増加することが明らかになった。キャリア濃度の増加は、電気伝導率とゼーベック係数に影響を及ぼし、熱電特性が変化する。

### (3) 熱電特性の制御

平衡状態図によればYbB<sub>6</sub>相はB/Yb=5.7~6.3の範囲で単相として存在する。(1)(2)で述べたように、ホウ素と金属元素の比によ

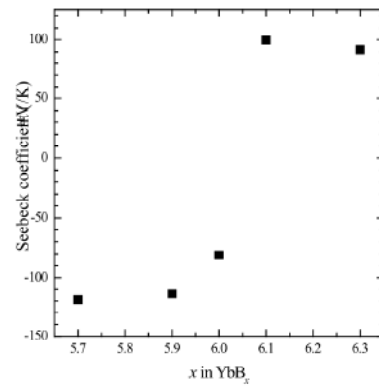


図8 YbB<sub>x</sub>( $x=5.7-6.3$ )のゼーベック係数

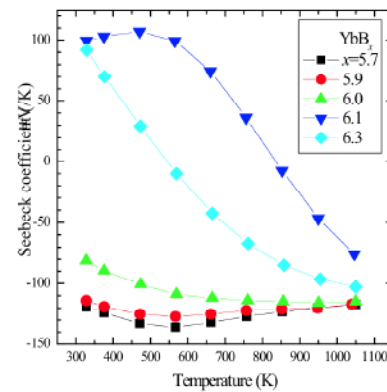


図9 YbB<sub>x</sub>のゼーベック係数の温度依存性

てキャリア濃度が変化するのであれば、B/Yb比を変化させることで金属六ホウ化物の熱電特性を制御できると考えられる。

図8はB/Yb=5.7~6.3の仕込み組成で作製したYbB<sub>6</sub>相のゼーベック係数である。図9はそれらの温度依存性である。化学量論組成よりホウ素が少ない組成ではゼーベック係数が負のn型材料となっているのに対し、ホウ素が多い組成ではp型となっている。ただし、p型材料は高温でn型に転じている。これは、熱励起により電子、ホール両キャリアが生成し、電子のゼーベック係数への寄与が大きいため高温でn型に転じているものと考えられる。

一方、金属六ホウ化物では、仕込み組成が同じでも焼結温度等によって特性に差が生じることがこれまでの実験でわかっている。これを利用すると、焼結した試料を高温で熱処理することで特性を変化させることができると考えられる。そこで、仕込み組成YbB<sub>6.0</sub>で作製した焼結体を1800°Cで熱処理した。その結果を図10に示す。焼結した直後の試料はゼーベック係数が負のn型材料であった。

[その他]  
ホームページ等  
<http://mcweb.nagaokaut.ac.jp/~takeda>

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
武田 雅敏 (TAKEDA MASATOSHI)  
長岡技術科学大学・工学部・准教授  
研究者番号: 30293252

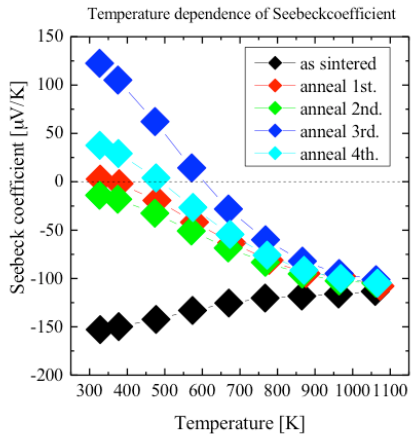


図10 YbB<sub>6</sub>焼結体の熱処理によるゼーベック係数の変化

この試料に熱処理を複数回施すことで、徐々にp型に変化していくことが明らかになった。組成分析では、Ybが減少している結果が得られており、蒸気圧の高いYbが試料から抜けたためにp型になったものと考えられる。

これまでアルカリ土類金属六ホウ化物ではn型材料しか得られておらず、今回のYbB<sub>6</sub>で初めてp型が得られた。さらに、ホウ素系化合物でp-n制御ができた例は金属をドーブしたβ菱面体晶ホウ素などごく限られた系でのみ報告されており、極性制御が困難である。YbB<sub>6</sub>は他元素のドーブなしに極性制御ができる数少ないホウ化物であることが本研究で明らかになった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計10件)

- ① K. Kayamura, K. Inayoshi, H. Kitagawa, M. Takeda: "Influence of defect on the thermoelectric properties of YbB<sub>6</sub>", 3rd International Congress on Ceramics, 2010年11月17日, 大阪
- ② K. Kayamura, M. Takeda: "Possible improvement in thermoelectric property of p-type hexabride", 29th International Conference on Thermoelectrics, 2010年6月1日, Shanghai/China
- ③ M. Takeda: "Thermal conductivity reduction of metal hexaborides by alloying", 28th International Conference on Thermoelectrics, 2009年7月28日, Feiburg/Germany
- ④ M. Takeda: "Cluster-Based Boron-rich Thermoelectric Material", The 1st