

金属六ホウ化物の B₆ 正 8 面体クラスターが熱電特性に及ぼす影響 Influence of B₆ Octahedral Cluster on Thermoelectric Properties of Metal-Hexaborides

武田雅敏^a、佐藤和崇^a、辻 良太^a、細井 慎^b、高際良樹^b、
上村享彦^b、木村 薫^b、加藤健一^c

M.Takeda^a, K.Sato^a, R.Tsuji^a, S.Hosoi^b, Y.Takagiwa^b,
T.Kamimura^b, K.Kimura^b, K.Kato^c

^a長岡技術科学大学、^b東京大学、^c高輝度光科学研究センター

^aNagaoka Univ. Tech., ^bUniv. Tokyo, ^cJASRI

アルカリ土類金属六ホウ化物の精密な結晶構造解析を行うために、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を使用して粉末 X 線回折測定を行った。得られた回折パターンを Rietveld 法により解析した結果、B₆ 正 8 面体クラスターのホウ素サイトに欠損のあることが明らかになった。電子状態計算によると、ホウ素の欠損は n 型キャリアを生成するとの結果が得られており、これは熱電特性の測定結果とも一致する。

Powder X-ray diffraction measurements for alkaline-earth hexaborides were carried out using BL02B2 at SPring-8 to analyze crystal structure precisely. The Rietveld analysis performed on the obtained patterns showed that occupancy of boron site was less than 1. According to the electronic structure calculation, boron vacancy could generate n-type carrier, being consistent with experimental results of the thermoelectric properties of the alkaline-earth hexaborides.

研究の背景・目的

熱電変換材料は熱を直接電気に変換することが可能な材料であり、未利用廃熱を利用した発電への応用が期待されている。熱電材料の性能は次式で定義される熱電性能指数 Z で評価される。

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$$

ここで、 α は材料のゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率である。この Z が大きい材料、すなわち大きなゼーベック係数と電気伝導率、低い熱伝導率を併せ持つ材料が

求められている。

我々は金属六ホウ化物に着目し、二価の金属イオンを含んだ六ホウ化物が高い熱電特性を有することを見出した。図 1 に金属六ホウ化物の結晶構造を示す。ホウ素原子 6 個で構成される B₆ 正 8 面体クラスターが立方体の頂点に配置され、体心位置に金属原子が入った結晶構造を持つ。金属元素としては、Ca, Sr, Ba のアルカリ土類金属、Y と殆どの希土類金属がこの六ホウ化物を形成する。理論計算によると、B₆ クラスターの結合軌道をす

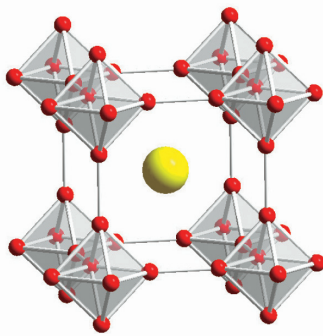


Fig. 1 Crystal structure of the metal-hexaboride

べて埋めるためには電子が2個足りず、二価の陽イオンとなる金属と六ホウ化物を形成すると半導体になると考えられている¹⁾。しかしながら、我々が焼結法で作製した CaB_6 , SrB_6 , BaB_6 は比較的電気伝導率が高く、その温度依存性は金属的であり、ゼーベック係数の測定から主要なキャリアは電子であった²⁾。更なる熱電特性向上のためにも、このようなキャリアの起源を調べることは重要である。特に、ナノメートルスケールの B_6 正八面体クラスターがこの材料の物性に大きく関わっていると考えられている。本研究では精密結晶構造解析を行い、主にクラスターと物性との関連を調べることを目的とした。これは、ナノメートルサイズのホウ素クラスターとマクロな物性との関係を明らかにし、固体中のクラスターによる物性制御・物質設計を目指したものである。

実験

試料はアルカリ土類金属六ホウ化物 CaB_6 , SrB_6 , BaB_6 である。まず、各試料の粉末より焼結体を作製し、熱電特性（ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率）を測定した。

その後、焼結体試料を粉碎し、石英ガラスキャピラリに封入し X 線回折測定に用いた。

粉末 X 線回折測定は、BL02B2 にてデバイシェラー法で行った。測定に用いた X 線波長は $0.8\text{\AA}$ である。得られた回折パターンは Rietveld 法により解析し、結晶構造に関するパラメータを求めた。使用した解析ソフトは RIETAN-2000³⁾ である。

結果および考察

作製した試料の電気伝導率とゼーベック係数の温度依存性を図 2 に示す。電気伝導率はいずれの試料も温度と共に低下する金属的な温度依存性である。ゼーベック係数は負の値であり、主要なキャリアが電子であることを示している。

Rietveld 法にて解析して得られた結晶構造

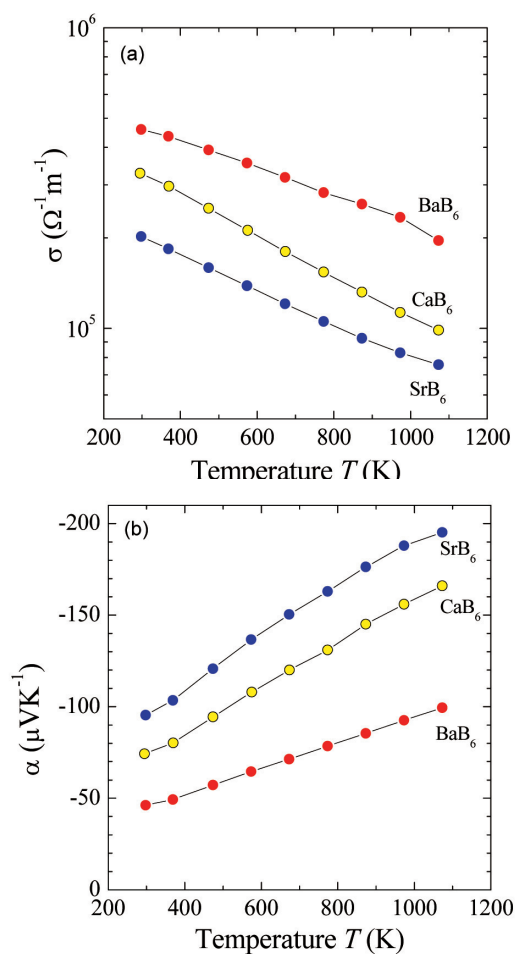


Fig. 2 (a)Electrical conductivity and (b)Seebeck coefficient of alkaline-earth hexaborides

Table 1 Crystallographic parameters of CaB_6 , SrB_6 , and BaB_6

		CaB_6	SrB_6	BaB_6
Lattice parameter a [$\text{\AA}$]		4.15241(1)	4.19421(1)	4.26497(3)
Atomic coordinates, Boron ($x, 1/2, 1/2$)		0.20171(12)	0.20245(15)	0.20503(24)
Site occupancy, Boron		0.9504(16)	0.9550(16)	0.9369(25)
Atomic displacement parameter				
Metal	U 10^{-3} [$\text{\AA}^2$]	12.78(8)	6.54(3)	3.07(3)
Boron	U_{11} 10^{-3} [$\text{\AA}^2$]	9.89(32)	6.77(38)	5.67(59)
	$U_{22}=U_{33}$ 10^{-3} [$\text{\AA}^2$]	4.58(21)	4.70(24)	1.67(34)
Reliability factor	R_{wp} [%]	2.50	3.12	3.70
	R_{I} [%]	2.28	1.49	0.68
	S	2.24	1.78	2.21

パラメータを表1に示す。金属六ホウ化物の空間群は $\text{Pm-3m}(\text{No.211})$ であり、精密化したパラメータは格子定数、ホウ素の x 座標、ホウ素サイトの占有率、原子変位パラメータである。なお、金属原子の占有率は 1.0 に固定した。また、対称性を考慮して金属原子の原子変位パラメータは等方性、ホウ素原子は異方性として計算した。この結果を見るとわかるように、いずれの試料においてもホウ素のサイトに欠損がある。定量的な妥当性に関しては今後更に検討する必要があるが、定性的には電気伝導率の最も高い BaB_6 の欠損が最も大きい。作製した試料には未反応のホウ素が残存しており湿式の分析では正確な組成を求めることが困難であった。今回の測定で、目的とする六ホウ化物相のみの解析を行い、正 8 面体クラスターの一部に欠損があることが明らかになった。[1]

ホウ素の欠損の影響を調べるために、電子状態計算を行った。図3は CaB_6 について得られた電子状態密度である。ホウ素に欠損が生じると、図3 (b) のようにギャップ内にドナー準位が形成される。今回の試料の場合、高密度に欠損があるため、縮退半導体となっ

ているものと推察される。

以上のように、二価の金属六ホウ化物におけるキャリアの起源には、ナノサイズの B_6 クラスターが大きく関わっていることが明らかになった。このクラスターの役割をより詳細に調べ、積極的にコントロールすることが、この物質の熱電特性向上に必要である。

今後の課題

得られた実験データを用い、最大エントロピー法により電子密度分布の解析を行い、電子状態のより詳細な考察を行う。予備的な解析結果では、クラスターの面内で電子密度が高い 3 中心結合が見られている。また、他の

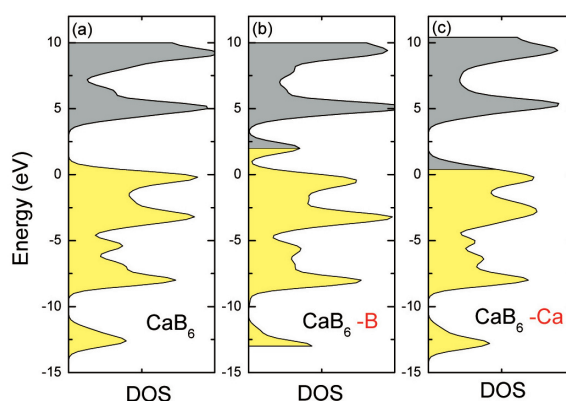


Fig. 3 Calculated electron density of states for (a) CaB_6 without defect, (b) B-defect, and (c) Ca-defect models.

六ホウ化物に対しても同様の実験を行い、この物質群の統一的な理解を深めていきたいと考えている。

参考文献

- 1) J.Etourneau and P.Hagenmuller, Philos. Mag. B, **52** (1985) 589.
- 2) M.Takeda, T.Fukuda, F.Domingo, T.Miura, J. Solid State Chem., **177** (2004) 471.
- 3) F.Izumi, T.Ikeda, Mater. Sci. Forum, **321-324** (2003) 198.

発表状況

- [1] M.Takeda, et. al, 25th International Conference on Thermoelectrics（口頭発表）.

キーワード

・ゼーベック係数

物質に温度差を付与すると熱起電力が生じる現象をゼーベック効果という。温度差と熱起電力は比例関係にあり、その比例係数がゼーベック係数である。