

論文内容の要旨

論文題目 特異な結合を持つボロン系正 20 面体クラスター固体の熱電特性

氏名 金 泓基

近年、エネルギー問題、環境問題の深刻化により、熱電発電が大変注目を浴びている。熱電発電はゼーベック効果を用いて熱電素子の両端の温度差により熱エネルギーから電気エネルギーを得る方式である。既存の発電では全体エネルギーのほぼ 6 割が廃熱として捨てられることから、廃熱エネルギーを再利用することが重要視されてきた。

熱電素子は様々な利点があるものの、効率が低いため、極限環境に限られて利用されてきて、実用化された例は少ない。近年の半導体技術の進歩によるナノテクノロジーの進展、化合物の合成手法の発展、強相関電子系の物理の発展などにより、効率の高い新たな熱電材料が続々と開発され、エネルギー問題や環境問題へ大きく貢献することが期待されている。熱電材料の効率を決める性能指数 Z は $S^2 \sigma / \kappa$ (S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率) で、これらのパラメータは全てキャリア濃度の関数であり、半導体から金属に向かって σ は増加するが S は減少する。また、 σ が大きくなるとヴィーデマン・フランツの法則によりキャリアの熱伝導率 κ_{carrier} も大きくなるため、それぞれを独立に制御することは困難である。

これに対して、 B_{12} 正 20 面体クラスターで構成されているボロン系正 20 面体クラスター固体は、クラスターがわずかな環境の違いによって物性が大きく変わる。例えば V をドープした β 菱面体晶ボロン (β -ボロン) の場合は、 V が β -ボロンの A_1 サイトにドープされることによって A_1 サイト周辺の共有結合が金属的に変化しつつあることも電子密度分布解析で明らかになっている。金属結合と共有結合が固体内に混在すれば、半導体と金属の利点を合わせ持った材料となる可能性がある。また、バンド伝導を示す通常の金属や半導体とは異なり、フォノン介助ホッピング (PAH) 伝導で、温度の増加とともに σ や S が増加し、出力因子 $P(S^2 \sigma)$ が大きくなることもある。さらに、正 20 面体クラスターは結晶の並進対称性とは相容れない 5 回対称性を持つために、その結晶構造は隙間の多い大

きく複雑な単位胞を持つものが多く、格子の熱伝導率 κ_{ph} も小さく、融点(2050°C)も非常に高い。これらの事からボロン系固体は高温熱電材料として有望であると考えられる。しかし、過去のデータを見ると σ と S の結果は組成がまちまちで系統的に研究された例は少なく、n型では性能の高いものが開発されていない。

本研究では、最も典型的なボロン系正20面体クラスター固体である β -ボロンのドーパサイトに数at%までの他元素ドーパ(侵入)が可能なることから、様々な他元素を系統的にドーパする(侵入させる)ことにより、期待される熱電発電に共通して必要な600K~1000Kでの熱電性能を、特にn型で向上させることを目的とした。また、材料の組織制御による熱電性能向上という観点から、アーク溶解法、ホットプレス法、放電プラズマ焼結法(SPS法)、フローティングゾーン法という異なる方法により試料を作製し、組織、第2相の分散量、結晶方位等を最適化することにより、熱電性能を向上させることも目的とした。これらの試料に対して、相同定、組織観察、室温から1000Kまでの熱電特性(σ 、 S 、 κ)の測定を行い、性能指数を評価した。さらに、金属ドーパ β -ボロンの伝導機構を解明することも目的とした。

【実験結果および考察】

まず、アーク溶解法でV、Co、Zr、Sr、Wをドーパした場合、XRD、SEMと特性X線の結果から、SrとWでは主に第2相が析出したが、V、Co、Zrでは第2相の析出はなく、ドーパに成功した。V、Coドーパにより、 S は減少したが、 σ は増加し、 κ が減少することにより、特に A_1 サイトだけを占有するVドーパにおいてn型に転換し、主に σ の大きな増大により熱電材料の無次元性能指数 ZT が増大した。作製方法の違いについては、アーク溶解法に比べホットプレス法で作製された試料は空隙の多いポーラスな組織で結晶粒成長も認められなかった。一般的な傾向とは異なり、今回の比較では相対密度がほぼ100%のアーク溶解法試料と比べて相対密度70%強のホットプレス法試料において、 σ (図1)と S (図2)がほとんど変わらず、 κ (図3)のみ理論的な最低格子熱伝導率近くまで下げることができた。これらの結果、無次元性能指数の最大値としてp型で最高性能を持つ B_4C の値に迫る $ZT_{Max}=9.3 \times 10^{-3}$ (885K)がn型で得られた。図1の50K~1000Kまでの σ の温度依存性においては、可変領域ホッピング(VRH)伝導の式に良い一致を示したが、図2の S の温度依存性はVRH伝導の式でもPAH伝導の式でも説明できず、複数の伝導機構の存在が示唆された。

次に、上記の結果を踏まえ、SPS法で作製した金属ドーパ β -ボロン($M_{1.0}B_{105}$ 、 $M=Al, Co, Cr, Cu, Mo, Nb, Ni, Ru, Si, V, W, Zr$)のドーピングの可能性や熱電特性について評価した。様々な金属を β -ボロンに1at%ドーピングした場合、原子半径、イオン半径、イオン化エネルギーや電気陰性度はドーピングの可否とは相関が無く、原子量が小さく、密度が低く、融点がボロンより低い元素において良くドーピングされる傾向があることが分かった。

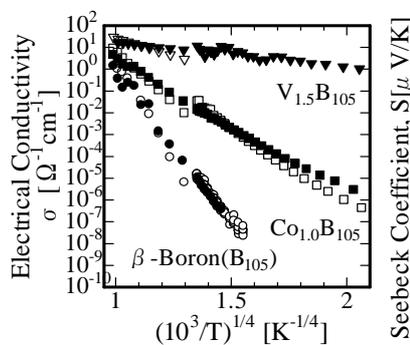


図1

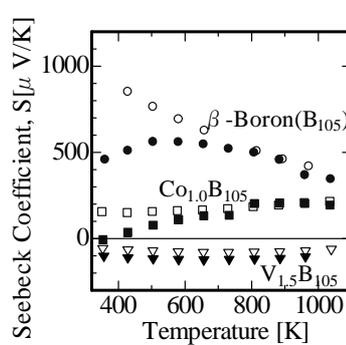


図2

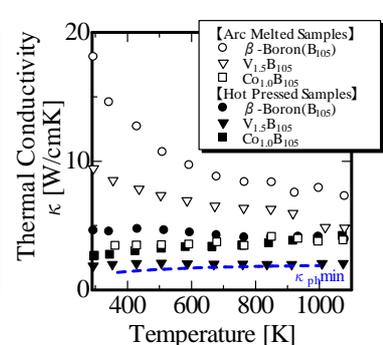


図3

アーク溶解法(白塗り)とホットプレス法(黒塗り)で作製した金属ドーパ β -ボロンの電気伝導率 σ の温度依存性(可変領域ホッピング(VRH)伝導)(図1)、ゼーベック係数 S の温度依存性(図2)及び熱伝導率 κ の温度依存性(図3)

表 1 遷移金属の A₁ サイト占有率

ドー プ 元素	A ₁ サイ ト	D サイ ト	E サイ ト
V	39.6	3.3	—
Ni	20.9	9.8	—
Cr	28.1	7.0	—
Co	1.7	4.6	13.1
Zr	0.0	13.6	8.7

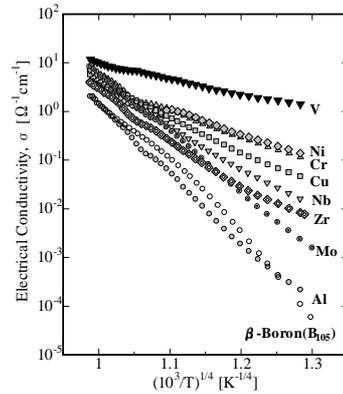


図 4

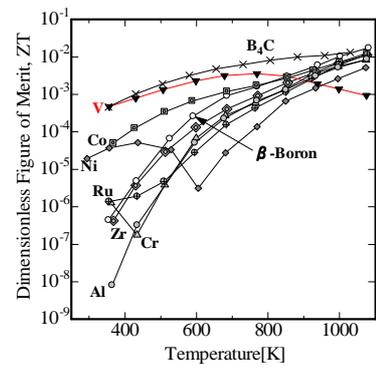


図 5

M_{1.0}B₁₀₅ の電気伝導率 σ の温度依存性(図 4)と無次元性能指数 ZT の温度依存性(図 5)

ドーピングされた試料の中で、A₁サイトを占有する V、Ni、Cr、Nb の場合は室温で n 型となり、また、1at%の組成に換算した占有率(表 1)と相関して σ (図 4)が大きくなっている。κは、ドーブ元素による影響より、結晶粒微細化によるフォノン散乱で低下したと考えられる。S はその符号の変化などから単純なホッピング型の伝導とは異なり、ホールのバンド伝導と電子のホッピング伝導による 2 バンドモデルで理解出来るものと考えられる。結果として、σ が ZT の向上に大きく寄与し、最も A₁サイトの占有率の高い V ドープ試料において、n 型で最大の ZT(3.6×10⁻³(769K))が得られた(図 5)。

続いて、n 型で良い性能を示した V ドープβ-ボロンの V 濃度依存性について調べた。V_xB₁₀₅において、x≤1.0 ではβ-ボロンの単相、x≥1.5 では VB₂ との混相の試料が得られた。図 6 は σ の組成依存性であり、VRH 伝導の式に良く一致している。β-ボロンと VB₂ の複合材料として σ を検討した結果、良くドーブされた試料については全く実験値と一致しないが、x≥1.5 の試料においての金属的な振る舞いは VB₂ のマトリックスにβ-ボロンが分散した系の計算値と似通った傾向を見せた。図 7 は S の温度依存性の組成による違いである。どれも VRH の温度依存性とは言えず、x=0.2~0.8 では符号の反転が起きている。このことから単一の伝導機構ではなく、V ドープβ-ボロンが電子の VRH 伝導とホールのバンド伝導を有すると仮定し、解析を進めた結果、x≤1.0 における σ と S の温度依存性を大まかに説明することが出来た。その結果は、V の軌道がβ-ボロンの内因性アクセプター準位と混成してできた局在準位にフェルミエネルギー E_F が位置し、x の増加と共に、この局在準位の状態密度が増加し(同時に E_F での局在長は長くなると考えられる)、E_F と価電子帯上端とのエネルギー差は小さくなることを意味していた。ZT の評価では、金属相が若干出ている試料 V_{2.0}B₁₀₅において最大の ZT(7.91×10⁻³(1079K))が得られた(図 8)。これらの事からβ-ボロンへの金属ドーブによる σ の増加と共に、僅かな金属相の分散による σ の増加が有効であったと考えられる。

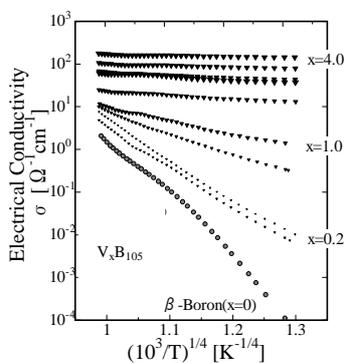


図 6

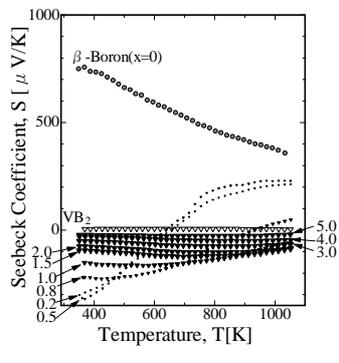


図 7

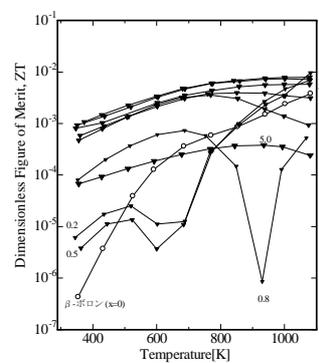


図 8

V ドープβ-ボロンの電気伝導率 σ (図 6)、ゼーベック係数 S (図 7) 及び無次元性能指数 ZT の温度依存性 (図 8)

さらに、単相限界と考えられる V_{1.3}B₁₀₅で、フローティングゾーン法により、単結晶の作製に成功した。β-ボロンの構造は、クラスターの 2 種類の層状構造 (A 層、B 層) が、c 軸方向に交互に積層していると見ることもでき

る。したがって、 A_1 サイトへの V ドーピングにより A 層内では金属結合的な部分が繋がるが、B 層内では繋がらず、c 軸に垂直な方向で σ が大きくなり熱電性能が向上する可能性が示唆された。しかし実際には、ZT は c 軸に平行の場合 7.46×10^{-3} (999K) と、c 軸垂直の場合 6.85×10^{-3} (994K) で、ほぼ同程度で同じ組成の多結晶 ($ZT_{V_{1.0B_{105}}}=3.57 \times 10^{-3}$ (769K)) より ZT が大きくなった。

【結論】

β 菱面体晶ボロンには、数種類のドーピングサイトがあり、数原子%までのドーピングが可能であるが、原子量と密度が低く、融点がボロンより低い元素が良くドーピングされた。特に、目的の温度範囲で熱電性能が良かったのは A_1 サイトの占有率が最も高い V であった。

アーク溶解法とホットプレス法の比較から組織の制御が熱電性能に有効だったことから SPS 法で V ドーピング β -ボロンを作製し、V 濃度の組成依存性を調べた。 σ の増大、 κ の効率的な減少とともに金属相の僅かな混在により $V_{2.0B_{105}}$ の SPS 試料において、p 型で最高性能を持つ B_4C に匹敵する ZT (7.91×10^{-3} (1079K)) を持った n 型の材料が得られた。単結晶の熱電性能の評価においては単結晶の作製には成功したもの、結晶方位の違いによる熱電性能の向上は認められなかった。また、その伝導機構は、ホールのバンド伝導と電子の可変領域ホッピング伝導を仮定したモデルで大まかに再現することに成功した。

本研究で得られた結果は、他のボロン系正 20 面体クラスター固体の熱電性能の解明と向上指針にもヒントを与えるものであり、さらに、同じ基本構造を持つアルミ系との比較により、正 20 面体クラスター固体の統一的な理解にも繋がると期待する。