

ホウ素系熱電変換材料の結晶構造解析

利用者 野中 敏¹、菅野 明宏¹、武田 雅敏²、高波 翼²
 所属 1新潟県工業技術総合研究所、²長岡技術科学大学

1. はじめに

二価の金属六ホウ化物である SrB_6 について、熱電特性と結晶構造、特に格子欠陥の関係について調査した。ゼーベック係数の小さい試料は格子定数が小さく、また、構造解析の結果によると、その試料のSr/Bの比は格子定数の大きい試料に比べて大きいことが明らかになった。

2. 実験目的

二価の金属六ホウ化物 (CaB_6 , SrB_6 , BaB_6 , EuB_6 , YbB_6) は実用化されている熱電材料に匹敵する電気的パフォーマンスを持っているが[1]、作製条件等の違いによりその特性が変化するため、その制御が特性向上にとって重要である。結晶の格子欠陥がその原因の一つと考えられるが、ホウ素が軽元素であるため通常のX線回折では精密な構造解析が困難である。中性子回折では、質量数11のホウ素(^{11}B)は適度な核散乱長を持つためホウ素の原子配列に関してX線回折よりも詳細な情報が得られると期待される、そこで本研究では、 SrB_6 を対象に熱電特性（主にゼーベック係数）と結晶構造パラメータの関係性を明らかにすることを目的に、中性子回折による SrB_6 の結晶構造解析を行った。

3. 実験方法

SrB_6 は SrO と B 粉末を混合し、真空中、1700Kの加熱により $\text{SrO}+7\text{B} \rightarrow \text{SrB}_6+\text{BO}$ の反応を行わせることで作製した。こうして得られた試料をSample#1とする。次に、この粉末試料を1850K、50MPaで焼結しバルク状試料を得た後、粉碎して再び粉末状とした。この試料をSample#2とする。なお、天然ホウ素には中性子吸収断面積の大きい ^{10}B が含まれるため、いずれの試料も濃縮同位体ホウ素 ^{11}B を用いて作製した。粉末回折パターンは、高分解能粉末中性子回折装置（HRPD）を用いて室温にて測定した。波長は1.82438 Åである。得られた回折パターンはRietveld法にて解析した。使用したソフトウェアはRIETAN-FP[2]である。

4. 研究成果

SrB_6 は立方晶（ $\text{Pm}-3\text{m}$ ）であり、Srは(0,0,0)、Bは(x,1/2,1/2)に位置する。現時点での構造解析結果を表1に示す。表中のocc.はサイトの占有率、 R_{wp} は信頼性因子、 S は R_{wp} を統計的に予想される最小の信頼性因子 R_g で除した値でフィットの良さを表す指標である。なお、表には掲載していないが、原子変位パラメータとしてB原子には異方性、Sr原子には等方性のパラメータを設定して解析を行った。焼結したSample#2では格子定数がSample#1に比べて小さくなっている。しかしながら、格子定数が小さくなっているにもかかわらずSrのサイト占有率は大きくなっており、 S 値の点からは良好なフィッティング結果であるものの、構造モデル、解析パラメータについて更なる検討が必要と思われる。

表1 中性子回折データのRietveld解析の結果

		x	y	z	occ.	$R_{\text{wp}}(\%)$	$S(=R_{\text{wp}}/R_g)$
Sample#1 a=4.20022	B	0.20318	0.5	0.5	1	7.16	1.31
	Sr	0	0	0	0.9754		
Sample#2 a=4.19624	B	0.20293	0.5	0.5	1	6.86	1.29
	Sr	0	0	0	0.9813		

5. 結論・考察

これまでの研究で、格子定数の小さい試料ほどゼーベック係数（の絶対値）が小さいことが明らかになっている。Sample#1の格子定数に相当する試料では約-150 $\mu\text{V}/\text{K}$ 、Sample#2に相当するものでは約-60 $\mu\text{V}/\text{K}$ である。前述のように、現時点の解析結果ではサイト占有率の値そのものを使って議論することは難しいが、作製プロセスによってBとSrの比が変化していることは今回の結果からも十分に考えられる。電子状態計算等の結果から、単純にはBとSrの比によってキャリア濃度が変化することが考えられる。つまり、Srから電子がBのネットワークに供給されるため、Srが相対的に多くなるとキャリア濃度が増加する。一方、ゼーベック係数はキャリア濃度が増えると一般にその絶対値は減少する。今回の結果でSr/Bの比を見ると、Sample#2の方が大きくなっており、Sr割合の増加によりキャリア濃度の上昇、それによるゼーベック係数（の絶対値）の減少が起こっているものと考えられる。

6. 引用（参照）文献等

- [1] M.Takeda, M.Terui, N.Takahashi and N.Ueda: J. Solid State Chem., **179** (2006) 2823.
 [2] F.Izumi and K.Momma: Solid State Phenom., **130** (2007) 15.