

AlMgB₁₄ 基熱電変換材料の熱電特性制御と金属サイト占有率

Controlling thermoelectric property and metal site occupancy in AlMgB₁₄-based thermoelectric material.

○有松 英輝、藤間 卓也、高木 研一（東京都市大工）

°Hideki Arimatsu, Takuya Fujima, Ken-ichi Takagi (Tokyo city Univ.)

E-mail: tfujima@tcu.ac.jp

熱電変換材料は、エネルギー利用効率を向上させる方法として研究・開発が行われている。中でも、結晶内に B₁₂ 正二十面体クラスター構造を有する多ホウ化物は、高温下において高い化学安定性を有する事から、高温用熱電変換材料として期待される¹⁾。多ホウ化物の一つである AlMgB₁₄ も、高温用熱電変換材料として有望であると考えられるが、報告されている熱電特性は p 型ばかりであり^{2,3)}、対となる n 型材料の開発が求められる。我々は過去に、粉末冶金法を用いる事で、n 型の特性を示す AlMgB₁₄ 基熱電変換材料の作製に成功したが、n 型発現の要因は明らかとなっていない^{3,4)}。本研究では、AlMgB₁₄ 基熱電変換材料における n 型の特性発現メカニズム解明を目的とし、金属サイト占有率と熱電特性との関係を検討した。

各試料は粉末冶金法により、原料粉末混合比を変化させて作製した。原料粉末である Al、Mg、B 粉末は、V 型混合器を用いて、20 rpm、30 min で混合した。混合した粉末は、放電プラズマ焼結法(SPS)により、1773 K、25 min にて焼結を行った。各試料に対して、粉末 X 線回折パターンを用いたリートベルト解析と、ゼーベック係数および電気伝導率の測定を行った。また、LSDA を用いた密度汎関数法による、第一原理バンド計算を行った。

ゼーベック係数と電気伝導率の温度依存性において、p 型を示した試料では、バンド伝導とバリアブル・レンジ・ホッピング伝導が共存する傾向を、n 型を示した試料では、非縮退の不純物半導体に類似する傾向を示した。また、リートベルト解析により得られた金属サイト占有率を用い、価電子数を算出した結果、価電子数の増加に伴い、p 型から n 型へと遷移する事が明らかとなった。第一原理バンド計算により求めた状態密度および電子密度分布からは、ホウ素原子同士の強い共有結合が見られた。また、価電子数の増加に伴う、ホウ素原子間の電子密度の増加が確認された事から、金属原子からホウ素への価電子供給が示唆される。

以上より、p 型材料として知られる AlMgB₁₄ 基熱電変換材料における n 型の特性発現は、金属原子からの価電子供給量増加に起因する事が示唆された。

参考文献

- 1) T. Mori, J. Martin, G. Nolas, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 073510.
- 2) M. Takeda, T. Fukuda, F. Domingo, T. Miura, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 471-475.
- 3) S. Miura, H. Sasaki, K. Takagi, T. Fujima, *J. Phys. Chem. Solid* **75** (2014) 951-953.
- 4) T. Fujima, H. Arimatsu, S. Miura, S. Yokoyama, K. Takagi, *Solid State Sci.* **47** (2015) 51-54.