α 正方晶ボロンナノベルトの電気伝導および熱電変換特性

桐 原 和 大^a

^a(独)産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門
 [現所属：(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構]
 (〒 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 事業所)

Electrical and Thermoelectric Properties of α -tetragonal Boron Nanobelts

Kazuhiro KIRIHARA^a

^aNanosystem Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)(Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565)

Keywords : Boron Icosahedral Cluster, Nanobelt, Thermoelectric Measurement, Hopping Conduction, Localized Electronic States

1. はじめに

熱電変換材料は、自動車、発電所、温泉、人間の体温など、身の回りのさまざまな熱源から電力を取り出す材料として、低炭素化社会の実現に貢献すると期待されている。特に今年の震災を受けて、再生エネルギーや分散型電源といった技術において、切り札の1つとして注目が高まっている。小型ワインセラーなどで知られるペルチエ冷却素子は、熱電変換材料を組込んだ素子に電流を供給して冷却効果を得る素子である。一方、発電用途においては、一部の温泉などで発電性能の実証実験が進められているものの、製品化の事例は未だ少ない。熱電変換素子が広く普及していない主な原因は、素子のエネルギー変換効率が数%に留まるためであり、その最大のボトルネックは材料の性能である。熱電変換材料の性能は、性能指数 $Z (= S^2\sigma/\kappa)$ の高さで評価される。ここで S は熱起電力(Seebeck 係数)、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率である。例えば、熱電発電の場合、素子の両端に十分大きな温度差を与えることができ(κ が低く)、より多くの電力を得ることができる(S , σ ともに高い)材料が Z を高める。ただし、これら3つの物性値は互いに強く相関し、 Z を高めることは容易ではない。このため長い間、Bi-Te 化合物以外に本格的な実用化がなされなかった。しかしながら近年、有望な新材料が続々と生み出され、我が国は材料開発において世界のトップレベルの成果を出してきている¹⁾。クラスターを積み重ねた構造を持つ固体は、そうした新材料の候補の1つである。例えば、Ba-Ga-Ge 合金を初めとするクラスレート化合物は、Ga と Ge で構成する12面体や14面体のクラスターの骨格内に挿入されたBa原子が、フォノンを散乱し κ を下げる一方、Ga や Ge のクラスター骨格での電荷の輸送(σ および S)には影響を及ぼさないため、 Z を大きくできる²⁾。著者は、クラスターを構造単位とした熱電変換材料の候補物質として、ボロン原子12個からなる正20面体(B_{12})クラスター

を積み重ねた固体(B_{12} クラスター固体)に着目している(図1および図2(d))。 B_{12} クラスター固体では、クラスレートと同様にクラスターの間に挿入した原子がフォノンを散乱し κ を下げる。さらに、温度上昇にともなう電荷の移動度の増加が電荷輸送を支配するホッピング伝導を示すため、 σ および S ともに温度が上がるほど大きくなり、 Z を高めるのに有利となる。1000 K 以上の高温域で高い熱電変換性能を示すボロンカーバイド(B_4C)は、 B_{12} クラスター固体の一例である³⁾。ボロンを多く含む化合物には、 B_{12} クラスター固体以

図1 B_{12} クラスター固体である、(a) α 菱面体晶ボロン、(b) β 菱面体晶ボロンの結晶構造。クラスター間隙には、 α 菱面体晶ボロンではB原子は占有しないが、 β 菱面体晶ボロンでは部分的に占有する。

外にも、有望な候補物質として知られる CaB_6 、 SrB_6 などがあるが⁴⁾、本稿では B_{12} クラスタ固体の熱電性能の本質に迫るべく、ボロンと(炭素やアルカリ土類金属など)他元素との化合物形成による性能向上のアプローチではなく、純ボロン固体のみに焦点を当てる。そして、 B_{12} クラスタの配列が異なるだけで熱電変換性能(具体的には、 Z の分子である電気的出力因子 $S^2\sigma$)が大きく変化する点に着目し、著者らが合成した新しい純ボロン結晶である α 正方晶ボロンナノベルトにおける熱電性能向上のポイントを探っていく。

2. ボロン正 20 面体 (B_{12}) クラスタ固体

B_{12} クラスタの固体中での結合について考える。 B_{12} クラスタを構成するボロン原子同士が 2 原子で共有結合(2 中心結合)を形成する場合、クラスタ内隣接原子との共有結合形成に 5 個、さらに隣の B_{12} クラスタとの間の共有結合形成に 1 個の電子が必要となる。しかしながら、ボロン原子の価電子は 3 個のため、2 中心結合のみでクラスタを形成するには電子が不足する。そこで、 B_{12} クラスタが配列する固体においては、クラスタ内の 3 つの原子で電子を共有する 3 中心結合に価電子を 2 個使い、クラスタ同士の結合に価電子を 1 個使うことで電子を節約している。 B_{12} クラスタの分子軌道計算によれば、クラスタ内の軌道数が 13、クラスタ同士の結合に使われる軌道数が 12 であり、これらの軌道を満たすために $13 \times 2 + 12 = 38$ 個の電子が必要であるが、価電子は $12 \times 3 = 36$ 個しかなく、2 個の電子が不足する⁵⁾。この電子不足に由来する空の軌道は、ボロン結晶のバンド構造において、バンドギャップ内の高密度なアクセプター準位(内因性アクセプター準位、以下 IAL と呼

ぶ)の起源となる。実際には、 B_{12} クラスタの充填の仕方や、クラスタ間隙に入り込んだボロン原子の占有の仕方によって、3 中心および 2 中心結合の強さ、および IAL の密度は異なってくる。このことが、後述するようにボロンナノベルトの熱電特性に大きな影響を及ぼしている。いずれにしても、ボロン正 20 面体クラスタ固体はクラスタ内外で高い共有結合性を有しており、これが高い硬度や高融点、高耐熱性などの物性の起源となっている。

純ボロン結晶には、図 1 に示すように、 α 菱面体晶ボロン、 β 菱面体晶ボロンの他に、本稿で紹介する α 正方晶ボロンがある(図 2 (d))。 α 菱面体晶ボロンは、 B_{12} クラスタが単純に菱面体格子の頂点に配置した結晶であり、クラスタ間隙にボロン原子は存在しない。そのため、クラスタ内 3 中心結合を形成して電子を節約することにより、IAL は存在しないと考えられている。 α 菱面体晶ボロンにおいて、 B_{12} クラスタの 1 つのボロン原子を炭素に置換し、クラスタ間隙(菱面体格子の体対角線上)に炭素およびボロンを配置した結晶が B_4C である。 α 菱面体晶ボロンは合成が困難なため、市販で入手できる純ボロン結晶は β 菱面体晶ボロンである。 β 菱面体晶ボロンは、 B_{12} クラスタの他に、構造の複雑な B_{28} クラスタ(B_{12} クラスタ 3 つが一部の原子を共有する形で集まったクラスタ)、およびクラスタ間隙のボロン原子からなる大きな単位胞を有する。 B_{12} クラスタおよび B_{28} クラスタと、クラスタ間隙のボロン原子との間の複雑な電子のやり取りによって、IAL の形成が左右される。大きな単位胞と複雑な結晶構造に起因して κ は比較的低いものの、 σ が他の熱電材料に比べ桁違いに低いために、熱電性能は低い。このために、クラスタ間隙サイトに遷移金属など多原

図 2 BNB の構造。(a) BNB 凝集体の SEM 像、(b) は TEM 像。(c) 高分解能 TEM 像では、 α 正方晶を示す回折図形、および B_{12} クラスタの周期配列の様子が分かる(挿入図)。(d) α 正方晶の結晶構造。クラスタ間隙を部分的に B 原子が占有する。

子をドーピングすることによる性能の改善が試みられている⁶⁾。この他に、最近合成された γ 斜方晶ボロンも存在し、これも B_{12} クラスターを構造単位とする結晶とみられるが、その物性は不明である。アモルファスボロンは、ボロン原子自体がランダムに充填しているのではなく、 B_{12} クラスターを基本構造単位として、 B_{12} クラスターのランダム充填構造を有していることが明らかになっており⁷⁾、 B_{12} クラスター固体の1つと考えられる。

3. α 正方晶ボロンナノベルト (BNB)

ちょうど10年ほど前から、ナノカーボンと同様の新奇機能発現に期待が集まり、世界中でボロンナノ構造体の合成が相次いで報告された^{8),9)}。しかしながら、当時報告されたボロンナノワイヤは、Auや遷移金属などのナノ触媒を起点として成長するため不純物を多く含む、あるいは結晶性が良くない、などの問題点があった。著者らは、レーザーアブレーションによって、厚さ20～25 nm、幅100～200 nm、長さ数～数十 μ mのベルト状の形態をしたボロンナノ構造体を合成した¹⁰⁾。純ボロンをターゲットとして、金属ナノ粒子触媒を用いずに合成できるため、不純物を含まない。このBNBは、図2(d)のように単位胞内に B_{12} クラスターを4つ配置した α 正方晶ボロンの単結晶であり^{11),12)}、 B_{12} クラスター固体である。4つの B_{12} クラスターをつなぐボロン原子が2個、さらにクラスター間隙に約2個のボロン原子が配置する。クラスター間隙サイトの原子占有率によって、IALの形成が大きく変化する点が、 β 菱面体晶ボロンと同様である。これが熱電変換特性に重要な影響を及ぼすことを、後ほど説明する。

α 正方晶ボロンは古くから、4つの B_{12} クラスターをつなぐサイトに炭素または窒素が配置した $B_{50}C_2$ 、 $B_{50}N_2$ として存在することが知られていた。しかしながら、著者らの α 正方晶BNBでは、電子エネルギー損失分光による分析において炭素や窒素を検出しなかった。炭素や窒素を含まずに α 正方晶ボロンが安定化する原因として、 α 正方晶の表面エネルギーが、ナノレベルの微小結晶では、他の純ボロン結晶(α 菱面体晶ボロンおよび β 菱面体晶ボロン)より小さくなるためとの解釈がある¹³⁾。したがって、純ボロンからなる α 正方晶は、BNBのようなナノ構造体でしか合成できないと考えられる。

4. BNBの電気物性

BNB合成に成功後、直ちにナノベルト1本の電気伝導計測を開始した¹⁴⁾。BNBに電気計測のための微細電極を加工する手順を示す。まず、熱酸化Si基板(酸化膜厚500 nm)上にBNBをのせて、電子顕微鏡でその位置を観察する。このBNBの両端に伝導測定用電極を電子線リソグラフィーによってパターンニングし、Ni/Au 2層の金属薄膜を製膜後、リフトオフしてできあがる(図3(a))。その結果、図3(b)のように、オーミックな電流電圧特性が得られた。BNBのコンダクタンス G の温度依存性と図3(c)に示す。温度を T とすると、コンダクタンス $\ln(G)$ は $T^{-1/4}$ に比例している。これは、BNBにおける電気伝導が可変領域ホッピング(Variable Range Hopping, VRH)伝導にしたがうことを意味する。測定温度範

囲でのキャリアの平均ホッピング距離は1.5 nm以下でBNBの厚さより短く、3次元のVRHである。VRH伝導は、バンドギャップ内Fermiレベル近傍の電子局在準位間をホッピングする伝導であり(図7)、この局在準位の主な起源がIALであると考えられる。BNBのナノ構造体特有の機能として、その光伝導性がBNB周囲の雰囲気大きく依存することも見出した¹⁵⁾。不活性ガス雰囲気中では、光応答が非常に弱い一方、大気中や酸素雰囲気中では、光照射中3日かけて元の暗電流値の数倍で飽和し、光照射を止めて1週間経っても元の暗電流値には戻らない、永続的光伝導を示す。このような遅い光応答の原因は、BNBのバンドギャップ内にIAL以外にも幅広いエネルギー範囲で電子局在準位が存在し、それらの一部が長寿命のトラップとして働くためであると考えられる。

5. BNBの熱電変換特性

5.1 ナノベルト1本のSeebeck係数測定

1本のBNBの S を、 2ω 法と呼ばれる交流加熱法によって測定した。この方法は近年、さまざまなナノワイヤの S の測定法として用いられている¹⁶⁾。ここにその測定原理を簡潔に述べる。予め、前節で示した電子線リソグラフィーで、BNB両端に2本の熱起電力の測定用電極、およびその近傍にマイクロヒータを、Ptを用いて作製した(図4(a))。マイクロヒータに周波数 ω の交流電流を供給すると、そこから周波数 2ω で変調するジュール熱が熱酸化膜を通じて、Si基板やBNBおよびその両端の微細4端子電極に向かって伝搬する。まず、この周波数 2ω の温度波が到達した時のBNB両端の温度差を測る必要がある。BNB両端の2組の4端子電極細線(図4(a)のSEM写真中、白い点線で囲んだ2つの領

図3 (a) BNB両端に金属微細電極を加工した後のSEM像。BNBの(b) I-V特性, (c)コンダクタンス G の温度依存性。

域)に対し、予め電気抵抗およびその温度依存性を4端子法で測定しておく、BNB 両端の温度測定に用いることができる。つまり、BNB 両端の温度 T_H および T_L はそれぞれ、電気抵抗 R_H および R_L の関数となる。そこで、周波数 2ω の温度波が伝搬した時の、BNB 両端の温度差 $\Delta T(2\omega) = T_H(2\omega) - T_L(2\omega)$ は、 $R_H(2\omega)$ および $R_L(2\omega)$ をロックインアンプで計測することにより、求めることができる。さらに、BNB 両端に生じる熱起電力 $\Delta V(2\omega)$ を同じくロックインアンプで計測する。このような手順で BNB の熱起電力を測定した結果、図 4 (b) に示すように、 $\Delta T(2\omega)$ 、および $\Delta V(2\omega)$ の関係においては、切片のない明瞭な比例関係が得られた¹⁷⁾。 2ω 法では、温度波で変調した熱起電力成分のみ測定するために、定常温度差法で注意すべき、電極やその配線部品との接触部分などで発生する未知の熱起電力成分を除去した測定ができることが1つの利点である。また、ロックインアンプを用いることで1本のBNB から生じる微小な熱起電力も精度良く測定できる。BNB の S は、 $-\Delta V(2\omega) / \Delta T(2\omega)$ から微細電極(Pt)の Seebeck 係数を差し引くことによって求めることができる。図 4 に示す BNB 試料 A の場合、300 K にて $S = +174 \mu\text{V/K}$ であった¹⁷⁾。

5. 2 BNB の熱電変換特性(電気的出力因子)

同じ条件で合成した2つの BNB 試料 A, B の S の温度依存性を図 5 (a) に示す¹⁷⁾。BNB の S は、測定した温度範囲では温度上昇に対して単調に増加しており、Si などの通常の非縮退半導体の温度依存性と異なる。ナノベルトの S および σ の値は、VRH 伝導の機構によれば、Fermi レベル近傍の電子

図 4 2ω 法による BNB (試料 A) の熱起電力測定結果¹⁷⁾。(a) BNB 両端に熱起電力測定用の微細電極、および BNB 左側近傍にマイクロヒータを加工した後の SEM 像。図中の点線部分で囲まれた領域の温度で BNB 両端の温度を測る。(b) BNB 両端の温度差 ΔT と生じた熱起電力 ΔV の関係。マイクロヒータの加熱周波数は、5 Hz である。

局在準位の分布にしたがって大きく左右されることを説明する。

図 5 (a) では、図 1 で紹介した純ボロン結晶の α 菱面体晶¹⁸⁾、 β 菱面体晶^{19), 20)}、さらにアモルファスボロン²¹⁾の S のデータもプロットし比較している。 β 菱面体晶ボロンおよびアモルファスボロンのいずれも低温では温度上昇に対して S は増加し、ホッピング伝導や縮退半導体に見られる温度依存性^{22), 23)}を示す。しかしながら、これらのボロン固体の S は 300 ~ 400 K 付近でピークを示した後、400 K 以上では温度上昇に対して減少に転じ、非縮退半導体と同様の温度依存性を示している。したがって、図 5 (a) に示した温度領域における β 菱面体晶ボロンおよびアモルファスボロンの電気伝導は、ホッピング伝導および非縮退半導体の伝導の2つの伝導機構が共存した伝導である。 α 菱面体晶ボロンの電気伝導機構は解明されておらず、文献値を見る限りホッピング伝導か非縮退半導体の伝導かは、はっきりとしない。BNB においては、これらのボロン固体と異なり、測定した温度域ではピークを示さず、単調な温度依存性を維持していることから、ホッピング伝導がこの温度域では主たる伝導機構と考えられる。実際、BNB 試料 A, B の σ の温度依存性は、図 5 (b) に示すとおり、 $\log(\sigma)$ が $T^{-1/4}$ に比例しており、VRH 伝導に従う¹⁷⁾。

BNB の S および σ の温度依存性から、VRH 伝導機構にしたがってバンドギャップ内局在準位の分布について考えてみる。VRH 伝導機構 S および σ の温度依存性は次のように記述される^{22), 23)}。

図 5 BNB (試料 A および B) の (a) Seebeck 係数 S 、(b) 電気伝導率 σ の温度依存性¹⁷⁾。比較のため、他の純ボロンの結晶 (α 菱面体晶ボロン¹⁸⁾ および β 菱面体晶ボロン^{19), 20)} およびアモルファスボロン²¹⁾ のデータもプロットした。

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

$$S = \frac{1}{2e} \frac{W^2}{T} \left\{ \frac{\partial \ln N(E)}{\partial E} \right\}_{E=E_F} = \frac{k_B^2}{2e} T_0^{\frac{1}{2}} \frac{N'(E_F)}{N(E_F)} T^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (2)$$

$$T_0 = \frac{60}{\pi k_B l^3 N(E_F)} \dots \dots \dots (3)$$

$$W \cong k_B (T_0 T^3)^{\frac{1}{4}} \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 l はキャリアの波動関数の局在長、 $N(E_F)$ は Fermi レベル E_F における電子局在準位の密度、 $N'(E)$ は $\partial N(E)/\partial E$ を示す。また、 W はキャリアのホッピングエネルギーを意味する量である。 k_B は Boltzmann 定数であり、 σ_0 も定数である。解析では、BNB 中のキャリアは十分に局在しており、その波動関数はボロン原子半径の程度以上には広がっていない(つまり、 $l \sim 0.1$ nm である)と仮定した。まず、 σ を(1)および(3)式に基づいて解析し、 T_0 および $N(E_F)$ を求め、次にこれらの値を用いながら、(2)式に基づいて S を解析し、 $N'(E_F)$ を求めた。試料 A、B の実験データの解析結果を表 1 に示す。解析では、バンドギャップ内の E_F における電子局在準位の分布(図 6)を示す 2 つの量、 $N(E_F)$ および $N'(E_F)$ が、試料 A と B の間で互いに大きく異なることが、 S および σ の値の違いを与えている。また、本稿にはプロットしないが、同じ合成条件で作製した別の BNB 試料 C の σ の解析結果から求めた $N(E_F)$ は、試料 A、B とは約 10 倍異なる(表 1)。同じ合成条件で作製された試料 A、B、C の間には、試料 A が B、C に比べてねじれの入った構造体となっている以外、BNB の外形上(幅約 100 nm・厚さ約 20～25 nm)の違いはない。それにも関わらず、 $N(E_F)$ および $N'(E_F)$ が大きくばらつく結果が得られており、これは BNB のサイズ効果ではな

表 1 VRH 伝導に基づく S および σ の解析から求めた、BNB 試料 A および B のギャップ内電子局在準位の分布に関するパラメータ¹⁷⁾。比較のため、BNB 試料 C への Li ドープ前後の σ の温度係数 T_0 から求めた $N(E_F)$ の値²⁴⁾も示す。

	T_0 (10^7 K)	$N(E_F)$ (states/eV unit cell)	$N'(E_F)$ (states/eV ² unit cell)
試料 A	7.2	3.1	1.1
試料 B	6.7	3.3	0.4
試料 C	38	0.23	—
試料 C (Li ドープ後)	0.14	61	—

図 6 α 正方晶ボロンの電子構造の模式図。

く結晶構造、主に B_{12} クラスタ間隙サイトの B 原子の入り方(占有率)のわずかな違いに起因すると考えている。このように、BNB の S および σ に対して、敏感に大きな変化を与えている、 E_F における電子局在準位の分布の変化の起源を考える。 α 正方晶ボロンの単位胞中に 4 つある B_{12} クラスタは、1 個あたり 2 個の電子が不足する。この電子不足に由来する空の軌道の多くは、バンドギャップ内で IAL を形成し、VRH 伝導においてキャリアのホップする電子局在準位の主な起源となることはすでに述べた。 B_{12} クラスタ間隙サイトに入り込んだ B 原子は IAL を自己補償し、IAL の密度を低下させる。一方で、間隙サイトの B 原子の占有率がわずかでも異なると、自己補償の度合いが変わり IAL の密度は敏感に大きく変化する。これと相関して $N(E_F)$ も敏感に変化する。このことを、我々は BNB へのキャリアドーピングによって確かめた。BNB に対して蒸気拡散法により Li ドーピングを行うと、Li は B_{12} クラスタ間隙サイトを占有することが、放射光を用いた粉末 X 線回折パターンの解析により明らかになっている¹¹⁾。 B_{12} クラスタ間隙サイトに Li が入り込むためには、元々占有していた B 原子を排除する必要がある。Li 原子は B 原子ほどには IAL を補償することができないため、IAL の密度(つまり $N(E_F)$)は Li ドーピングしない BNB に比べて高くなる。実際に、BNB 試料 C への Li ドーピングによって $N(E_F)$ は 2 桁程度高く、これに起因して σ の温度係数は未ドープの試料 C より数倍も小さくなっていることが示された(表 1)²⁴⁾。この結果から推測すると、Li ドーピングほどの大きな変化ではないものの、クラスタ間隙サイトの B 原子の占有率のわずかな違いが $N(E_F)$ の値の変化に影響を与えと考えられる。さらに今回、 S を解析することにより、 $N(E_F)$ に加えて $N'(E_F)$ も同様に、大きなサンプル依存性を示すことが明らかになった。

電気的出力因子 $S^2\sigma$ の温度依存性を図 7 に示す。BNB の $S^2\sigma$ は、純ボロンからなるさまざまな結晶およびアモルファスの中で、最も高い値を示していることがわかる。 S の値が他のボロン固体に比べて低いものの、桁違いに高い σ が得られ

図 7 BNB (試料 A および B) の電気的出力因子 $S^2\sigma$ の温度依存性¹⁷⁾。比較のため、他の純ボロンの結晶(α 菱面体晶ボロン¹⁸⁾および β 菱面体晶ボロン^{19,20)}) およびアモルファスボロン²¹⁾ のデータもプロットした。

ていることが、最高の $S^2\sigma$ を与えた大きな要因である。低温域で BNB と同じ VRH 伝導を示す β 菱面体晶ボロンの $N(E_F)$ は、BNB の数分の一～数十分の一程度に小さく¹⁴⁾、これが β 菱面体晶ボロンの低い σ と関係していると考えられる。 $S^2\sigma$ を大きくするためには、まず E_F において $N'(E_F)$ を大きくすることが(2)式からわかる。一方で $N(E_F)$ は大きすぎると S が低下し、小さすぎると β 菱面体晶ボロンのように σ が低下するため、ギャップ内単位には適度な分布が必要である。現在のところ、クラスター間隙サイトの B 原子の占有率を制御して、 E_F に適切な分布をもたらすことは実現できておらず、BNB の合成条件において、このためのキーとなるパラメータを今後、精査していく必要がある。Li などのドーパ量の制御で $S^2\sigma$ の最適化を狙うアプローチも有効と思われる。BNB の内部には、 B_{12} クラスターの配列における積層欠陥や、まれにアモルファスボロンが存在していることが、高分解能透過電子顕微鏡の観察により明らかになっている¹⁰⁾。積層欠陥や B_{12} クラスターの配列のランダムネスもまた、 α 正方晶ボロン中のクラスター間隙サイトの B 原子よりも数自体は少ないものの、 $N(E_F)$ および $N'(E_F)$ を変化させる要因となっていることは十分に考えられる。前述のように試料 A が B, C に比べてねじれの入った構造体となっていることは、この積層欠陥の入り方と関係する可能性があるが、現在のところ未解明であり、サンプル数・データ数ともに増やして検証する必要がある。

本研究では、BNB の熱伝導率を測定していないため、熱電性能指数 Z は未知である。熱伝導率を測定するためには、BNB 両端を熱的に絶縁するための、より難易度の高い微細加工が必要であり、今後の課題である。しかしながら、BNB 中の積層欠陥や、クラスター間隙のボロン原子はフォノンを散乱することが期待できる。加えて、BNB の厚さ (20 nm) より長波長のフォノンは BNB 表面で散乱するため、低い熱伝導率、さらにはその結果として高い Z の値が期待できると考えている。

6. おわりに

純ボロン固体のみに焦点を当てて、 B_{12} クラスターの配列が従来と異なる新しいボロン結晶、 α 正方晶ボロンのナノ構造体において、熱電変換性能が飛躍的に大きくなることを述べた。このように、同じボロンでも、クラスターの配列様式が物性を劇的に変化させる点では、炭素原子の配列の違いによって、半導体から金属、さらに高硬度や高熱伝導率など物性が劇的に変わるカーボンナノチューブ、グラフェン、およびダイヤモンドなどと似ている。その意味では、近年発見された γ 斜方晶ボロンの熱電変換特性の解明が待たれるところである。

近年、有機系半導体を用いた熱電変換材料の研究開発も活発に行われてきている。これは、人体を熱源としたウェアラブル発電や、有機系太陽電池を併用した光・熱複合発電素子などへの応用を目指したものである。有機系半導体の大きな魅力の1つは、軽元素で構成されるためウェアラブル素子などに向いていることであろう。ボロンはカーボンより軽元素であることから、これらの素子への適用も可能であり、著者

らも開発を進めている。熱電変換性能が向上すれば、従来の高温域での応用以外の新たな応用の道も開けてくると期待している。本稿が、ボロン系化合物を初めとした軽元素の熱電変換材料開発の一助となれば幸いである。

謝 辞

本研究の一部は、東京大学の木村 薫 教授、東京理科大学の兵藤 宏 助教、(独)産業技術総合研究所の清水 榎樹 博士、川口 建二 博士、佐々木 毅 博士、越崎 直人 グループ長との共同研究の成果によるものであり、ここに感謝いたします。また、本研究の一部は、文科省科研費(特定領域研究(No. 19051005)、若手 B (No. 21710115))、および産総研 IBEC の支援を頂いて行われました。

(Received September 4, 2011)

文 献

- 1) 日本セラミックス協会・日本熱電学会編; 熱電変換材料, p.87 (日刊工業新聞, 2005).
- 2) 阿武宏明, 古賀健治; 熱電変換技術ハンドブック, p. 107 (梶川武信監修, エヌ・ティー・エス, 2008).
- 3) C. Wood, D. Emin; *Phys. Rev. B*, **29**, 4582 (1984).
- 4) M. Takeda, M. Terui, N. Takahashi, N. Ueda; *J. Solid State Chem.*, **179**, 2823 (2006).
- 5) H. C. Lonquet-higgins, M. deV. Robert; *Proc. Royal Soc. (London)*, **A230**, 110 (1955).
- 6) T. Nakayama, J. Shimizu, K. Kimura; *J. Solid State Chem.*, **154**, 13 (2000).
- 7) M. Kobayashi; *J. Mater. Sci.*, **23**, 4392 (1988).
- 8) Y. Wu, B. Messer, P. D. Yang; *Adv. Mater.*, **13**, 1487 (2001).
- 9) Y. Q. Wang, X. F. Duan; *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 272 (2003).
- 10) Z. Wang, Y. Shimizu, T. Sasaki, K. Kawaguchi, K. Kimura, N. Koshizaki; *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 663 (2003).
- 11) 兵藤 宏; 東京大学博士論文(2009).
- 12) G. Will, K. H. Kossobutzki; *J. Less-Common Met.*, **47**, 33 (1976).
- 13) W. Hayami, S. Otani; *J. Phys. Chem. C*, **111**, 688 (2007).
- 14) K. Kirihaara, Z. Wang, K. Kawaguchi, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, K. Soga, K. Kimura; *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 212101 (2005).
- 15) K. Kirihaara, K. Kawaguchi, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, K. Soga, K. Kimura; *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243121 (2006).
- 16) N. B. Duarte, G. D. Mahan, S. Tadigadapa; *Nano Lett.*, **9**, 617 (2009).
- 17) K. Kirihaara, T. Sasaki, N. Koshizaki, K. Kimura; *Appl. Phys. Express*, **4**, 041201 (2011).
- 18) H. K. Kim, K. Kimura; 私信.
- 19) H. K. Kim, T. Nakayama, J. Shimizu, K. Kimura; *Mater. Trans.*, **49**, 593 (2008).
- 20) G. Manji, M. Prudenziati; *Phys. Status Solidi A*, **5**, K129 (1971).
- 21) A. A. Berezin, O. A. Golikova, M. M. Kazanin, T. Khomidov, D. N. Mirlin, A. V. Petrov, A. S. Umarov, V. K. Zaitsev; *J. Non-Cryst. Solids*, **16**, 237 (1974).
- 22) N. F. Mott, E. A. Davis; *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed., p. 32 (Clarendon Press, 1979).
- 23) I. P. Zvyagin; *Phys. Status Solidi B*, **58**, 443 (1973).
- 24) K. Kirihaara, Y. Shimizu, Y. Yamada, F. Esaka, T. Sasaki, N. Koshizaki, H. Yamamoto, S. Shamoto, K. Kimura; *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 212105 (2010).