

解説

ネットワーク状のホウ素化合物の熱電特性と磁性

森 孝雄*

物質・材料研究機構 WPI 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点, 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

Thermoelectric and Magnetic Properties of Borides

Takao MORI*

WPI-MANA, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 350-0044

Received May 1, 2018; E-mail: MORI.Takao@nims.go.jp

This article reviews several prominent physical properties of borides with network-like (*i.e.*, cluster and planar) features in the crystal structure; namely, thermoelectric and magnetic properties. There are impactful thermoelectric power generation applications envisaged which need high temperature materials. Borides possess generally large Seebeck coefficients and relatively small thermal conductivities despite their strong covalent bonding and thermal stability. Several recently discovered promising thermoelectric boride systems will in particular be reviewed. The magnetism of boron-containing compounds has been a long researched topic, and I will review some magnetic phenomena in especially boron-rich compounds. The B_{12} icosahedra cluster has been indicated to be a novel mediator of magnetic interaction in dilute magnetic systems.

Key Words: *Borides, Thermoelectric, Magnetism*

1. はじめに

新規な機能性材料の探索と研究開発は常に盛んに行われており、その中の興味深い物質群としてネットワーク状の構造を取る物質がある。ネットワーク状の構造とは、原子クラスターや 2 次元的な原子ネット構造を指し、そうしたネットワーク状の構造が物性に密接に関わる、すなわち構造物性相関の強さが、一つの特徴である。これまで、炭素系物質においては、例えば前者のクラスター系の物質は C_{60} フラーレンなど、また、2 次元的なネット状の物は、グラファイト層間化合物(GIC)やグラフェン関連物質が顕著な例として挙げられる。

これとは対照的に、周期律表で炭素の隣に位置するホウ素を含む化合物は同様に、クラスター状構造や 2 次元原子ネット状の構造を形成するが[1-3]、研究人口がまだ大きくなく、機能性が十分に開拓されたとはまだ言えない現状である。その表れとして、比較的最近の単純な組成、構造における MgB_2 の高温超伝導の発見[4]、やごく最近の、高温熱電材料としての進展など[5-7]、魅力的でインパクトの高い物性の発見があり、今後も期待されている。

ホウ化物は一般的に、ホウ素の強い共有結合性により、材料として高温安定性、化学的安定性、低圧縮率などの優れた機械的性質を有している。また、ホウ素正二十面体を含む化合物は、ボンディングが強く一般的に音速の高い化合物でありながら、低熱伝導率を有し、ホッピング伝導により、温度の上昇とともに増大する大きなゼーベック係数を有し、高温熱電材料として有望な系である。本解説は、熱電だけでなく、低熱伝導率メカニズムの起源についてもレビューするが、そのようなメカニズムを有していないホウ化物は、強いボンディングのために一般的に高い熱伝導率の系として認識されている。ホウ素同士のボンディングの強さに関しては、例えば、ホウ素正二十面体の凝集エネルギーは 50.3 eV と計算されて

おり高い値である[8]。ホウ素正二十面体クラスターにおけるボンディングは共有結合性であるが、元素添加により、金属結合的な側面も報告されている[8]。一方で、ホウ素クラスター化合物において、興味深い磁性的な振る舞いや、磁気相互作用を増強するメカニズムも見出されている。

本解説論文では、ホウ素化合物の熱電と磁性に関して、最近の動向、興味深い物性の発現機構や応用可能性に関して解説する。

2. 熱電的性質

熱電材料は、ゼーベック効果により、廃熱などを電気に変換する固体素子を形成することができる。ゼーベック効果により、固体の両端に温度差 ΔT をかけた時、 ΔT に比例した電圧 $\Delta V = \alpha \Delta T$ が発生し、その比例係数 α がゼーベック係数である。熱電材料の性能を表す指数として

$$ZT = \alpha^2 * \sigma * \kappa^{-1} T \quad (1)$$

が挙げられ、熱電変換効率は ZT の関数であるが、 ZT が大きいほど理想的なカルノー効率に近づく。優れた熱電材料の条件としては、電気伝導度 (σ) は高いのに熱伝導度 (κ) は低いこと、そしてゼーベック係数 (α) が大きいと電気伝導度も高いこと(いわゆるトレードオフに反すること)が必要であり、性能を上げるには工夫が必要である[9-12]。例えば、結晶構造由来の“組み込まれた”ような低熱伝導率メカニズムなどの有利性を内在した材料系は有望である。ホウ素化合物もそうした機構を含んでおり、本論文で解説する。

2.1 熱電的性質

熱電材料の応用に関しては、IoT 用の室温近傍のエネルギーハーベスティングが最近とみに検討されている[13]が、高

温域には、工場、焼却炉、火力発電所などの廃熱や太陽光集光熱などの大きな利用可能な熱エネルギーがあり、それを利用するために、高温の熱電応用例も検討されてきた[14]。それほど温度の高くない 900 K 程度の焼却炉の応用例には、スクテルダイトも検討されてきたが、それより高い温度域は、酸化物、ホウ化物、SiGe 系など、高温でとくに安定性を有する材料系に限られる。また、SiGe の高性能材料は Ge を多量に含み、非常に効果であり、持続性に問題はあらず。中高温での温度安定性も一つの重要な要素である。

鉄鋼の溶鉱炉におけるスラブの輻射熱を活用した 10 kW 級の熱電発電は以前報告されている[15]。しかしこの時使用されたのは使用温度域が 500 K 未満である、 Bi_2Te_3 系の市販のモジュールであり、スラブの輻射熱が 1170 K であることを考えると、遠くに配置する必要があり、高温材料のモジュールが開発されれば、さらに発電量が期待できる。こうした例以外にも、ガラス製造など、高温で未利用の熱エネルギーが多く存在する工場が幾多もあり、高性能な高温熱電材料の開発の意義は高い。

特に興味深い応用として、火力発電所のトッピングサイクルが挙げられる[14,16]。燃焼温度とタービン発電の温度の温度差を利用して、高温材料の熱電トッピングサイクルの導入により、例えば $ZT \sim 0.7$ によって、520 MW の中型の火力発電所において、6 % の出力増が予測されている[16]。こうした火力発電所は例えば、米国で使用される莫大な電力の約 3 割を担っており、インパクトの高い応用である。

太陽集光による熱電発電装置が試作されており、性能の低い酸化物熱電材料が使われていたが、実験のデータからの外挿により、仮にもっと性能の高い高温熱電材料が開発されれば、 $ZT \sim 1.7$ で、太陽エネルギーを 20 % 電気に変換できる効率が得られることが期待される[14,17]。他にもさまざまな高温の熱電応用が検討されており、性能の高い材料の開発が求められている。次節からいくつかの、ホウ素化合物高温熱電材料[5-7]の最新的话题を紹介する。

2.2 SmB₆₆における熱電増強

RB_{66} (R=希土類) は単位胞に約 1600 個の原子を有し [Fig.1 (a)], 1970 年代に, Slack らによって, 結晶性固体でありながらガラス的な熱伝導率を示すことを発見された興味深い系である[18]。Slack はのちの 1990 年代に, 熱電研究業界において有名な, 熱電材料の理想形として, Phonon Glass Electron Crystal (PGEC) の概念を提唱しているが, これはすなわち, フォノンに対してはガラス・アモルファスのように通りにくい物質であると同時に, 電荷キャリアに対しては結晶性的で良く通る物質の概念である[19]。そういう意味では, RB_{66} は早くに実質的に初めて見出された PGEC 系であったと言える。 RB_{66} 単結晶の熱電的特性が評価されて, 高い電気抵抗により, 熱電的な性能は低く, ドーピングをした系においても性能指数 $ZT < 3 \times 10^{-3}$ の, 熱電的性能の低い系と考えられていた[20]。

しかし, RB_{66} のサマリウム相, SmB_{62} (組成をそのまま記述する) 単結晶において, 大幅な電気抵抗率の低減があった [Fig.2 (a)] [21]。磁気的性質の測定・解析より, Sm は通常の希土類の 3 価だけでなく 2 価も一部取る混合価を取っていることが示唆され, RB_{66} は p 型材料であるので, ホール数が増大したことによると示唆される。通常は, キャリア数が増えると, ゼーベック係数は低減するところであるが, SmB_{62} において小さな劣化に留まり [Fig.2 (b)] [21], 結果的に ZT が 40 倍の $\sim 0.13@1000 \text{ K}$ に達した。 SmB_{62} の融点は約 2900 K であり, 1500 K まで試しに外挿すると, $ZT > 0.4@1500 \text{ K}$ と予想される[21]。なお, RB_{66} や SmB_{62} の組成の書き方の違いに関

しては, RB_{66} はこの化合物の通常名として使われるが, 原子の占有率によって実際の組成が変化し得て, 上記のように SmB_{62} は実際の組成を表している。ホウ素対金属の組成の比率が 62, 66, 68 などの比較的小さな変化に関しては, この相でこれまで大きな物性の変化は報告されなかったが, 下記の 2.3 節において, 大きな組成変化の結果を紹介する。

単純な組成の 2 元系で高性能が発現しており, 今後ドーピングなど, 実用化高温熱電材料としての開発が期待される。

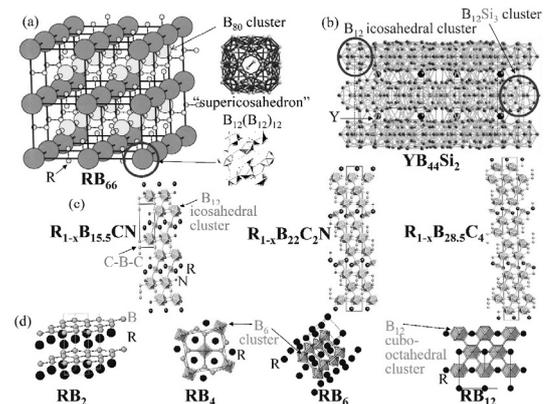


Fig.1 Views of crystal structures of (a) RB_{66} , (b) $\text{YB}_{44}\text{Si}_2$ along the growth direction [510] (i.e., the [510] direction is perpendicular to the face of this page)[26], (c) R-B-C-N homologous compounds, (d) several binary rare earth borides. For all details of crystal structures besides (b), refer to Ref. 1 and references therein.

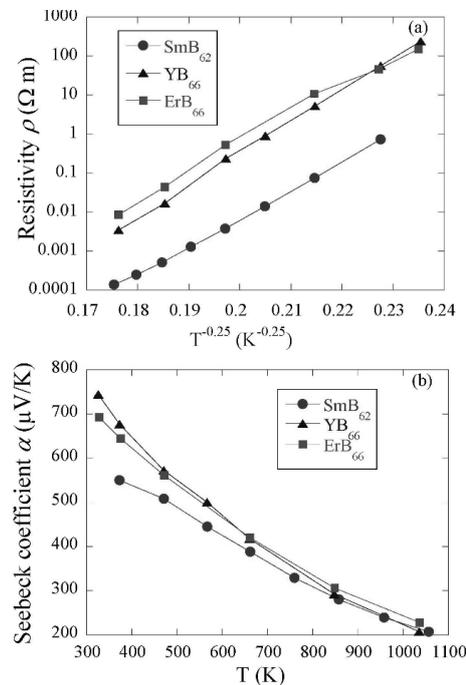


Fig.2 (a) Electrical resistivity and (b) Seebeck coefficients of YB_{66} , ErB_{66} , SmB_{62} [21].

2.3 YB₄₈の単結晶育成と熱電的性質

一方で, YB_{66} 相において, $\text{YB}_{44}\text{Si}_2$ 単結晶を育成する過程 [22]において, 偶然極めて metal-rich な YB_{47} の単結晶が育成

された。その後、わざと YB₄₈ 単結晶も育成された。それまでは、YB₆₆ の homogeneity region は YB₅₆ から YB₆₈ と考えられていたので、大幅にこの化合物の取り得る可能な組成を延伸する発見である[23]。しかも、YB₄₈ の熱電的な性質に関しては、YB₆₆ に比べて電気抵抗が大幅に減少して[Fig.3(a)], ゼーベック係数が 2.2 節の SmB₆₂ に比べては低減するものの[Fig.3(b)], 性能指数は ZT ~ 0.1@1000 K の値に達し、YB₆₆ に比べて大幅な熱電性能増強が実現した[23]。

前節の SmB₆₆ においては、Sm の混合価によりホールが増えた結果の高性能と考えられていたが、YB₄₈ は metal-rich であり、電子の増える方向であり、キャリア濃度においては、逆の方向における熱電高性能化である。こうした振る舞いの違いに関して考察するために、物性パラメータをもう少し詳しく抽出する (Table 1) [7,21,23,24]。

ホウ素クラスターのこうした多ホウ化物系は、ほとんどがモットの可変領域ホッピング伝導の振る舞いを取る [1,20,24] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{0.25}] \quad (2)$$

ここで、characteristic temperature T_0 は重要なパラメータで、大きい値は、他の物性が類似した系においては、一般的に局在がより強い、乱れの大きな系を示す。

T_0 は、フェルミ面での状態密度 $D(E_F)$ と、フェルミ面での局在長 ξ を用いて、

$$k_B T_0 = 18.1 / (D(E_F) \xi^3) \quad (3)$$

と書ける [20,24]。

$D(E_F)$ は低温電子比熱から次のように見積もることができるので :

$$\gamma = (1/3) \pi^2 k_B^2 D(E_F) \quad (4)$$

局在長 ξ を定量的に求めることができる [20,24]。

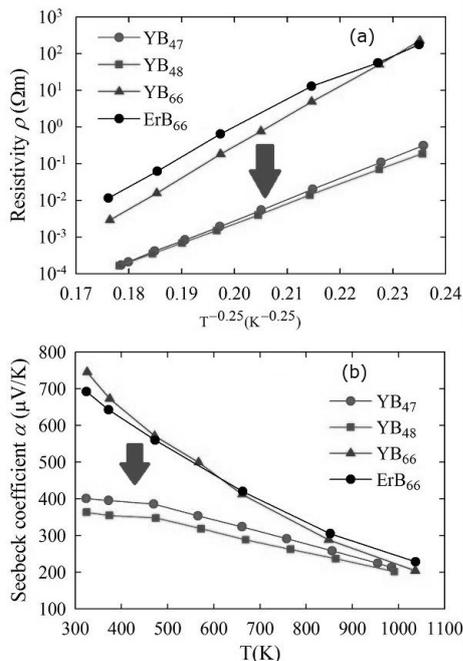


Fig.3 (a) Electrical resistivity and (b) Seebeck coefficients of YB₄₇ and YB₄₈ in comparison with YB₆₆, and ErB₆₆ [23].

Table 1 Some extracted physical parameters of YB₆₆, YB₄₈, SmB₆₂ [7,21,23,24].

化合物	T_0 (K)	γ (mJ/mol/K ²)	ξ (Å)	ZT_{\max}	参考文献
YB ₄₈	8.1×10^6	3.2	2.14	0.1@990 K	7,23
YB ₆₆	13×10^6	1.9	0.56	0.0035@1035 K	7,24
SmB ₆₂	7.4×10^6	24.7	0.33	0.13@1050 K (extrapolated value ~0.4@1500 K)	7,21

抽出した物性値を眺めると、RB₆₆ 系において、最近発見された SmB₆₂ と YB₄₈ という異なる系における格段の熱電高性能化の原因が異なるように見える。YB₄₈ においては、局在長が伸び、電子の注入により非局在が起き、それによる電気伝導率の大きな上昇が得られたと示唆される。SmB₆₂ 系においては、前述のように、Sm の混合価による電荷キャリア (この場合はホール) の大幅増大により電気伝導率の大きな上昇が普通に得られ、興味深い点として、ゼーベックがトレードオフに反してあまり低減しないが、比熱の γ 項が大きくなっており、状態密度の増大によるゼーベック係数が通常より増強された可能性がある [7,21,23,24]。

昔から研究されて来た、RB₆₆ における、有望な高温熱電材料としての新しい“顔”が発見されたばかりであり、今後の研究による発展が期待される。

2.4 YB₄₄Si₂ の結晶構造および熱電的性質の異方性

RB₄₄Si₂ 化合物は、2.2 節、2.3 節の SmB₆₆ や YB₄₈ 以外の通常の RB₆₆ などに比べて高い熱電性能が以前観測された系である [25]。RB₄₄Si₂ 化合物の結晶育成に関しては、本特集号の解説論文を参照されたい [22]。解説されているように、RB₅₀ 化合物と類型の結晶構造で、RB₅₀ では分解してしまうために Si を添加して結晶育成が可能になった [22]。

熱電的性質の異方性に関してはこれまで情報がなかったが、最近 YB₄₄Si₂ 単結晶において興味深い異方性が観測された [26]。FZ 結晶育成方向が、[510] であることが初めて明らかになった。また、切り出した結晶に対して、電気測定を 2 つの方向で測定した結果、その結晶育成方向である [510] 方向が、[052] 方向に比べて、電気伝導率が 8 倍高いことが観測された [Fig.4(a)]。また、結晶構造に関しても、これまで知られていなかった特徴が明らかになった。Fig.1(b) のように、[510] 方向にホウ素クラスターと Y 金属原子の層の層状構造が確認された。この層状性の [510] 方向に沿って、電気が良く流れ、ゼーベック係数が少し減少する [Fig.4(b)] もの、総合的に熱電パワーファクター $\alpha^2 \sigma$ が [052] 方向に比べて 3.6 倍高いこと [Fig.4(c)] が観測された [26]。多ホウ化物のこうした電気的および熱電的性質における異方性の知る限りで初めての解明であり、異方性の活用も、高性能化の一つの道筋である。

2.5 炭化ホウ素化合物および単体ホウ素における pn 制御

熱電応用に関しては、以前、ボロンカーバイド (炭化ホウ素) は中高温で良好な p 型の熱電特性を示し、数少なく一時期米国で実用化された熱電材料であった。熱電応用においては、通常的设计のモジュールであると、性能の温度依存性や熱膨張係数などマッチングの良い p 型と n 型の材料対が必要である。世界的にかなりの研究が行われたが、ボロンカーバイドに対して、良好な n 型のカウンターパート材料が見出されず、熱電応用は結局伸びなかった。以前、希土類多ホウ化物において、炭素や窒素を導入すると、それが架橋サイトとなり、ネットワーク構造を変化させて、一連のホモログス相の R_{1-x}B_{15.5}CN と R_{1-x}B₂₂C₂N などの R-B-C-N 化合物が発見された [Fig.1(c)]。これらが、多ホウ化物として極めて珍しい、金属化と異なり大きなゼーベック係数を取り、ホッピング伝

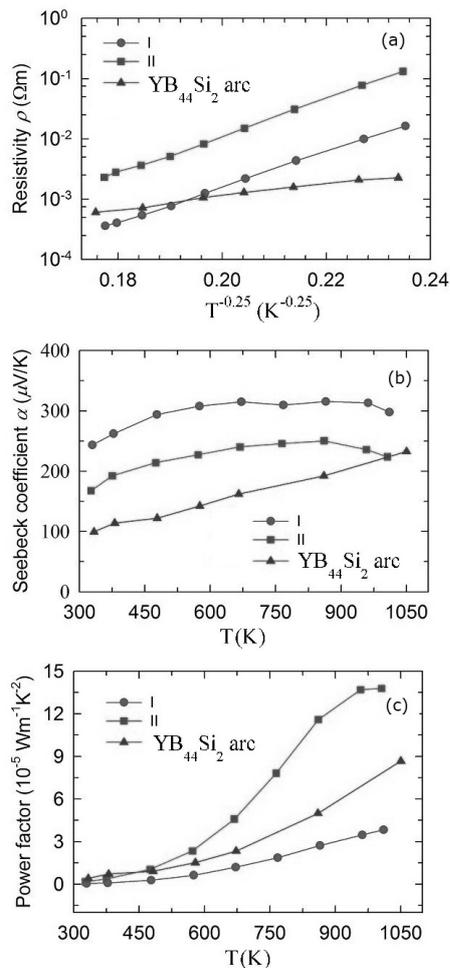


Fig.4 (a) Electrical resistivity, (b) Seebeck coefficient, (c) power factor of $YB_{44}Si_2$ along (I) and perpendicular (II) to the growth direction [510], in comparison with an arc melted polycrystal ($YB_{44}Si_2$ arc)[26].

導により温度上昇により増大する[20,27], 本質的な n 型特性を示し, 待望のボロンカーボンの n 型カウンターパート材料が見出された[28,29].

一番ホウ素の割合の多い $Y_{1-x}B_{28.5}C_4$ は当初 p 型と思われ[28], ホモロガス相においては, ボロンカーバイドに一番近い化合物として不思議ではないと考えられていた。しかし, 従来の $Y_{1-x}B_{28.5}C_4$ 試料には少量のボロンカーバイドの第 2 相が存在することが SEM 解析で明らかになった(量の少なさと X 線回折像の重なりからこれまで明らかではなかった)。ボロンカーバイドフリーの試料の合成が試みられて, 最終的に非直感的, metal poor の組成から, 成功した。その結果, ゼーベック係数の大きな変化が観測され(Fig.5), 従来試料の p 型特性が少量のボロンカーバイドの混合に由来していることが明らかになった[30]。また, ボロンカーバイドフリーは, SEM 観察による判断で, 温度依存性から判断して, 完全にフリーな試料の合成法が開発できれば, n 型のゼーベック係数は, 絶対値が更に大きく成りえることも期待できる。また, 電子状態計算より, ホウ素のネットワーク構造に由来するバンド特性が n 型特性の発現に効いていることが示唆された[30]。一番 boron-rich でありながら $Y_{1-x}B_{28.5}C_4$ の本質的な特性は他の $R_{1-x}B_{15.5}CN$ と $R_{1-x}B_{22}C_2N$ と同様に, 特異な n 型であることが明らかになった。

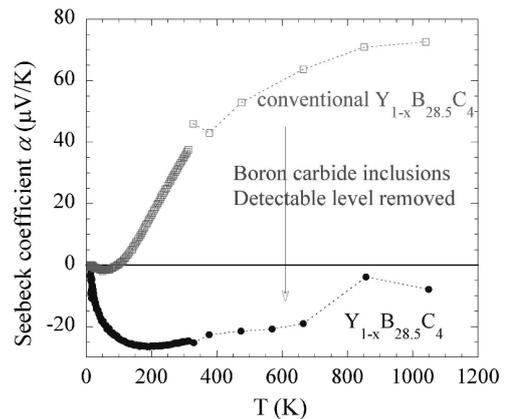


Fig.5 Seebeck coefficients of $Y_{1-x}B_{28.5}C_4$, with and without detected boron carbide inclusions[30].

その他の顕著な p, n 特性の制御の例として, 単体のホウ素(ベータボロン)におけるドーピングが挙げられる。V などのドーピングで n 型特性が得られた複数の報告がある[31-33]。しかし, 最近, 顕著な特性として, Zr の複数の結晶学的サイトへのドーピングによって, Fig.6 のように, Zr のドーピング量を変化させることで, 非常に大きなゼーベック係数を有する p 型もしくは n 型熱電材料へと自在に制御できることが見出された[34]。

この成果の意味するところとして, Zr_xB_{100-x} ($1.88 \leq x \leq 2.75$) というネットワーク構造の主成分がありふれた安全な元素の化合物において, 同じ結晶構造, 同じ構成元素で, 高温において, 非常に大きなゼーベック係数の絶対値 $400 \mu V \cdot K^{-1}$ 以上の正負(p, n)の材料を自在に制御することに成功し, 実用化に資する中温熱電材料の開発へ向けて大きく進展したと考えられる。

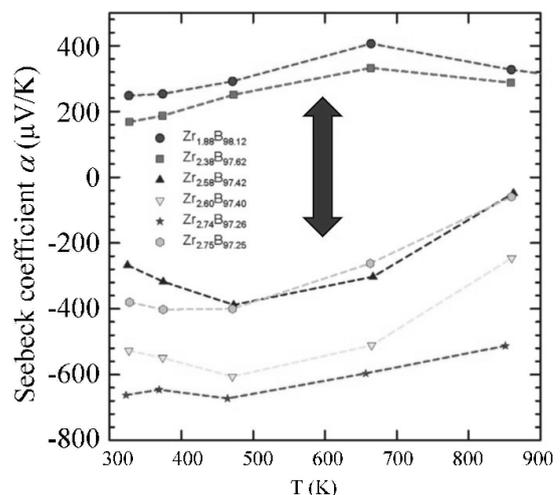


Fig.6 Tunable p-type and n-type Seebeck coefficients of Zr_xB_{100-x} ($1.88 \leq x \leq 2.75$)[34].

3. ホウ化物における低熱伝導率メカニズム

上記のように, 低熱伝導率は熱電高性能化にとり重要な性質である。ホウ化物には, 主に, 結晶構造より由来するいくつかの低熱伝導率メカニズムがあり[5,24,35], 最新の知見を加えて本節で解説する。

3.1 ホウ素クラスター化合物における効果

多ホウ化物(ホウ素：金属の比が 12 より大きい化合物)においては、筆者の知る限り、ホウ素正二十面体クラスターが構造の基本構成要素(**building block**)となっている。ホウ素正二十面体クラスターを含む多ホウ化物は硬い物質で一般的に音速の大きい物質である割には、比較的低い本質的な低熱伝導率を有するのが一つの特徴である[18]。そうした低熱伝導率の起源として、次の物が挙げられる[5,24,35]。

3.1.1 結晶構造の複雑性(Crystal complexity)

これは Slack により最初に提唱され、基本胞の原子が多ければ多いほど熱伝導率が低いというものである。光学フォノンが熱を伝播しないと仮定すると、格子の熱伝導率が

$$\kappa \approx BM\delta(\theta)^3 n^{-2/3} T^{-1} \gamma^{-2}$$

(B は定数, M は平均原子質量, δ は長さのパラメータで δ^3 が基本胞の体積に相当, θ がデバイ温度, n が基本胞の原子の数, γ が Gruneisen 定数)と近似できる[36]。

3.1.2 ホウ素クラスター間隙における金属原子のラトリング

ラトリングはカゴ状の結晶構造を有する、スクッテルダイトやクラスレートで見出され、カゴ内への重金属などの内包原子の運動を指す[10,11,19]。内包原子はこの場合、まわりのカゴ状原子格子とのボンディングが弱く、それらと相関がない局在した原子振動をし、そのインコヒーレント性によりカゴ状原子格子の通常のフォノンを強く散乱するため、熱伝導が低く抑えられる[10,11,19]。それにより、電気はカゴ状構造が形成するバンドのおかげで伝導性は高いが、熱伝導率が抑制され、熱電高性能化が得られている[10]。ホウ素クラスター化合物も、カゴ状構造に金属が内包しているような結晶構造を有し、金属原子の構造熱因子も大きいものがあり、こうしたラトリング機構が存在することも考えられるが[24]、明確にはまだ証明されていない。

3.1.3 対称性不一致効果(Symmetry mismatch effect)

ネットワークの構成要素の対称性(ホウ素正二十面体の 5 回対称性)は通常の結晶の対称性と不一致しており、間接的に 3.1.1 の大きな基本胞につながるが、それ以外の対称性由来の効果の存在が検討されているが[24]、これも明確にはまだ証明されていない。

3.1.4 乱れ

可変領域ホッピングの系は、乱れの強い系であり、以前定量的な検討が行われ、乱れが強く熱伝導率低減に寄与していることが示唆された[24]。

3.1.5 特徴的な結晶構造要素

RB_{66} の構造の中の B_{80} クラスターの中心の空隙に B-B dumbbell が存在するが、例えば重金属の Nb で置換ドーピングすると、フォノンを散乱する重い原子と部分占有ドーピングによる乱れの両方を導入するにも関わらず熱伝導率が上がり、B-B dumbbell が何らか熱伝導率を低減する作用・運動を持つことが示唆される[5,35]。

3.2 層状ホウ化物における効果

3.2.1 building defect による熱伝導率低減

ホウ化物の原子ネット状構造として、 AlB_2 型構造は有名である。ホウ素の 2 次元的なグラフェン的な 6 角形の[B]層が金属原子の層を挟み込んだ構造をしているが、一連の類似化合物で興味深い振る舞いが観測されている。例えば $REMB_4$

(M は遷移金属や Al)や RE_2MB_6 は、金属：ホウ素の比率は AlB_2 と同じで 1:2 で、RE と M の金属原子のサイズの違いによって、同様のネット状構造を取るが、ホウ素のリングが 6 角形から 5 角形、7 角形になる (Fig.7)。

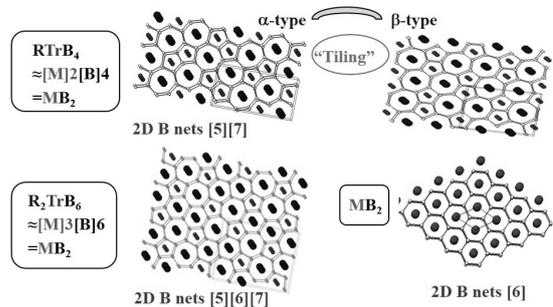


Fig.7 View of the crystal structure along the c-axis of AlB_2 -type analog compounds.

$YCrB_4$ 型構造[37] (α -type) の $TmAlB_4$ においては、反強磁性転移点以下で更に複数の転移が観測された[38]。その起源については、2 次元面内に必然的に $ThMoB_4$ 型構造[39] (β -type) の building defect が発生して物性に作用を及ぼしていることが示唆された[40]。

これらの化合物はフラックス成長法によって結晶が得られるが[41]、当初不可避と考えられた building defect の発生も結晶育成条件によって、制御できるようになった[42]。building defect の無い単結晶の物性において、ネール点 T_N 以下の複雑な磁気的振る舞いがなくなって、そうした、たった 1, 2% の building defect によって、比熱の大きなラムダ型のピークが破壊されてしまうことも分かり、以前問題になった “lost entropy” の謎も解明した[42]。

ピコ秒レーザーを活用したサーモリフレクタンス法 (TDTR) により、building defect を有すると有しない α - $TmAlB_4$ ミクロ結晶の熱伝導率を測定した。 α - $TmAlB_4$ において、ナノスケール building defect が熱伝導率を 30% 低減する作用をしていることが明らかになった (Fig.8) [43]。今回の層状化合物における知見は、欠陥の制御性による熱電的パラメータの制御を示しており興味深い。

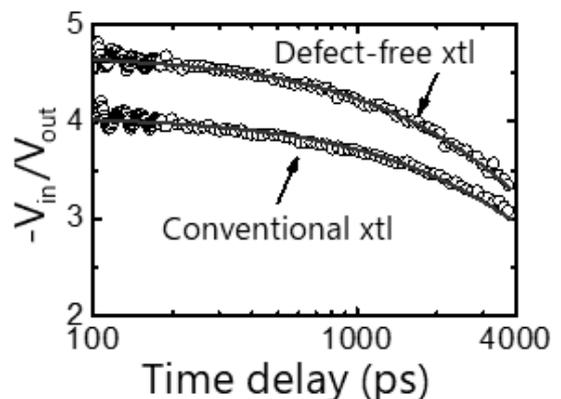


Fig.8 Thermoreflectance signal of $TmAlB_4$, where the defect-free sample shows a faster decay, i.e., higher thermal conductivity[43].

3.2.2 挿入層によるフォノン遮蔽

$PrRh_{4.8}B_2$ は、 $PrRh_3B_2$ 層のブロックに Rh 層が挿入されたよ

うな特異な層状構造を有した化合物である。以前宍戸らが、フラックス法で単結晶育成を行っている[44]。透過電子顕微鏡像から、Rh層においてランダムに位置した原子欠損が存在することが示唆されている。単結晶の熱伝導率のピコ秒サーモリフレクタンス測定により、 $\text{PrRh}_{4.8}\text{B}_2$ の熱伝導率は $1.39 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ と求められた。この値は、過去に報告された類似の層状構造を持つボライド化合物 AlB_2 や $\alpha\text{-TmAlB}_4$ [43]と比較して極めて小さい(Fig.9)。こうした挿入された Rh 原子の欠陥層が極めて強いフォノン散乱体として作用していることが示唆された[45]。

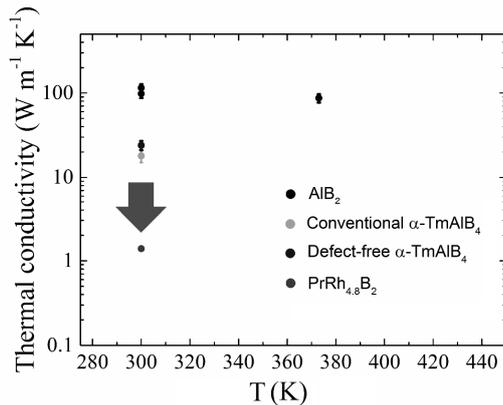


Fig.9 Thermal conductivity of several layered borides[45].

4. ホウ化物の磁性

4.1 CaB_6 系などにおける高温強磁性の正体

CaB_6 に3価のLaを2価のCaサイトに置換ドーピングして、電子ドーピングすることで、全て非磁性元素であるにもかかわらず高温での強磁性が発現することがNatureに以前報告され、スピントロニクスなどの観点でも世界中で大変注目を集めた[46]。この現象は、フラックス結晶成長の仕組みに注目することで正体が以前明らかになった[47,48]。

検証のために、良質な $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ 結晶が育成され、磁化が調べられた結果、確かにLaを0.51%や1.5%ドーピングした CaB_6 において以前の報告と同様な強磁性が観測された(Fig.10)。しかし、驚くべきことに、これらの結晶を軽く塩酸洗いすることで、Laのドーピングの状態は変わらず、Fig.10のように強磁性が全く消えてしまうことが見出された。そして、当初の一連の報告では欠落していたけれども、不純物の厳密な評価が行なわれた結果、Laドーピングした試料だけに関して、塩酸洗い以前はFeを~0.010 wt%程度含有し、洗浄後にFe不純物量は強磁性と共に0.001 wt%未満に消えていることが明らかになった[47,48]。

すなわち、報告されていた現象が磁性不純物に起因していると示唆されることが見出された。Fe不純物が含有されてしまうメカニズムとしては、フラックス除去時に電気分解的な反応によってFe不純物が凝集して結晶表面に‘メッキ’される描像が提案された[47,48]。この説明により、何故ドーピングされている試料においてのみ、強磁性を観測する傾向があるのか、非本質的な不純物効果として説明できる。つまり、ドーピングされて抵抗が低くなっている試料でより不純物メッキ反応が進み、非本質的な強磁性が観測されてしまうことに説明が与えられた[47,48]。表面の直接観測実験により、鉄が表面付近に偏析していることも確認された[49]。

また、バンド構造が $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ に類似している CaB_2C_2 においても、高温強磁性が報告されたが、これに関しても、高品

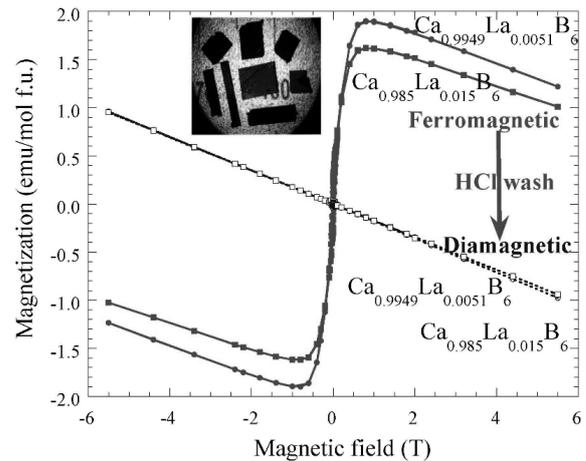


Fig.10 Magnetism of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ before and after HCl washing [47,48].

質の試料合成の結果、強磁性は観測されず、通常の反強磁性であることも示された[50]。

4.2 ホウ素正二十面体クラスターによる磁性増強効果

希土類ホウ化物の磁性に関しては、 RB_2 , RB_4 , RB_6 , RB_{12} をはじめとして、 RB_2C_2 , $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 系, 3.2.1節の RAiB_4 など、多彩に報告されてきた[3,51,52]。これらのホウ化物は本題ではないが、一応図1(d)に代表的なものの結晶構造を図示する。

本解説では特に、多ホウ化物における現象にフォーカスする。ホウ素正二十面体クラスター(B_{12})を含む RB_{50} ($\text{RB}_{44}\text{Si}_2$) や $\text{R}_{1-x}\text{B}_{22}\text{C}_2\text{N}$ などの多ホウ化物において、比較的強い磁気的相互作用を示す系が観測されてきた[1,3,51-55]。こうした多ホウ化物は絶縁体であり、通常の局在f電子系において、磁気相互作用を媒介する伝導電子によるRKKY相互作用は有効ではないと考えられ、また、希土類原子の希薄な系であり、dipole-dipole相互作用も弱く、発現している一桁強い磁気相互作用は顕著な現象である。

磁気相互作用の機構に関して知見を解説する[1,52-56]。 RB_{50} ($\text{RB}_{44}\text{Si}_2$)系において、 $\text{Tb}_{44}\text{Si}_2$ のテルビウムサイトに非磁性のルテシウムを置換した結果、 $\text{Tb}_{44}\text{Si}_2$ は14.5 K近傍で反強磁性的な転移を起こし、磁化曲線において対応するメタ磁性的な転移が観測されるけれども、Fig.11のように

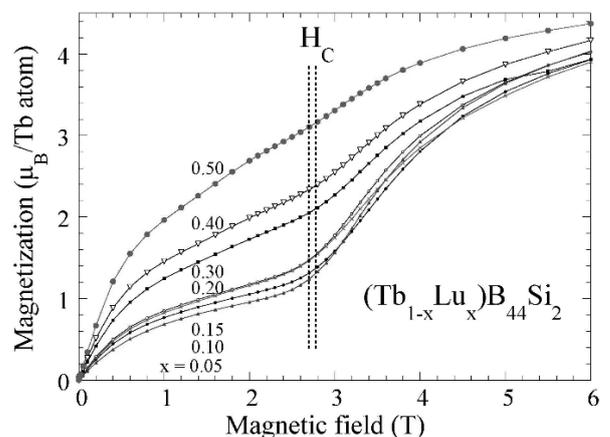


Fig.11 Magnetization curves of $(\text{Tb}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{B}_{44}\text{Si}_2$ with the dashed lines indicating the critical field H_C [57].

(Tb,Lu)B₄₄Si₂ は非磁性のドーパ量に依存しておらず、臨界磁場 H_c の値が変化しないということが分かった。この特性は、この磁気転移が実はダイマー的な性質を持ったものであることが示唆された[57]。ESR の結果とも合わせて[58]、RB₄₄Si₂ の結晶構造において、 c 軸に 1 次元的にボンド交代鎖を形成している磁性希土類原子のスピンのペアが強固に短距離の磁氣的結合していることが示唆された[57]。これは、R-R の最短近接距離の方向ではなく、 c 軸の希土類原子鎖に沿った、B₁₂ 正二十面体クラスター鎖が、磁気相互作用を媒介していることが示唆された[53,57]。

一方で、R_{1-x}B₂₂C₂N において、ジスプロシウム原子の大きさによって、ジスプロシウム相は存在しないと考えられていたが、最近、Dy_{0.74}B₂₂C₂N の合成が成功し、磁氣的性質の測定・解析、などが行なわれ、多ホウ化物における一番強い磁気相互作用が観測されたので、メカニズムの考察とともに紹介する。R_{1-x}B₂₂C₂N の結晶構造に関しては、Fig.12 の挿入図のように、磁性希土類原子は、2 つの三角格子が AB にスタックしたような配列をしている。特徴的な磁氣的振る舞いとして、Dy 相[56]を例として (Fig.12) R_{1-x}B₂₂C₂N において、thermal remanent magnetization の時間緩和の仕方が $I_m = \sigma_{10} \exp[-C(\omega t)^{(1-m)} / (1-n)]$ や “待ち時間” 依存性の存在などが観測され、スピングラス的な系であることが示唆されている[54,56,59]。スピングラス状態が実現するためには、乱れとフラストレーションが通常必要で、部分占有している希土類原子の三角格子内の相互作用が、三角格子内が最近接には程遠いにもかかわらず、最も強く作用していることが示唆される。三角格子の上に、B₁₂ 正二十面体クラスターが位置しており、やはり、B₁₂ クラスターが磁気相互作用を媒介していることが示唆された[54,56,59]。

R_{1-x}B₂₂C₂N 系は、交流磁化率などの動的性質の詳細な解析からも、2 次元的なスピングラス系であることが示唆された[59]。

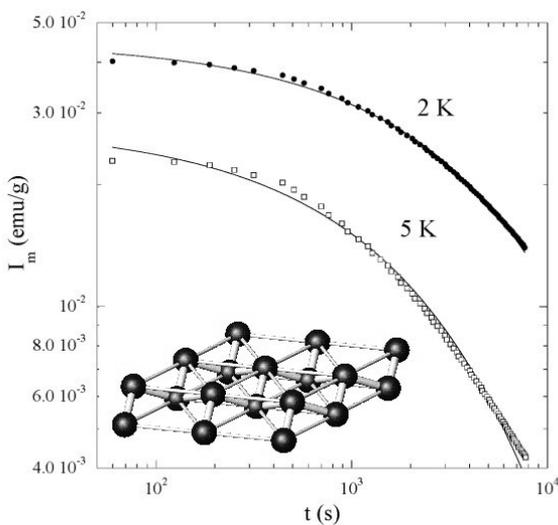


Fig.12 Relaxation curves of thermal remanent magnetization of Dy_{0.74}B₂₂C₂N[56]. The inset shows the arrangement of rare earth atoms in the crystal structure.

特筆すべき点として、Dy_{0.74}B₂₂C₂N の磁氣的相互作用が、これまで知られている絶縁体的な希土類多ホウ化物の中で一番強い(キュリーワイス温度 $\theta = -43.9$ K)。バンド構造計算により、RKKY 相互作用が有効でない非金属であることが確認

された。念のために、 f 電子系の通常の磁気相互作用の機構、すなわち RKKY 相互作用と dipole-dipole 相互作用の f 電子依存性を Fig.13 にプロットすると、一連の B₁₂ 正二十面体クラスターを含む多ホウ化物がそれらと異なることが分かる。また、相互作用の大きさも、Dy_{0.74}B₂₂C₂N における dipole-dipole 相互作用を見積もるち、実際の相互作用より 1 桁小さいことも分かった[56]。

以上より、B₁₂ 正二十面体が磁氣的相互作用を介し、増強する新規な媒介体であることが示唆されており、今後さらに他磁性材料に活用できる可能性がある。

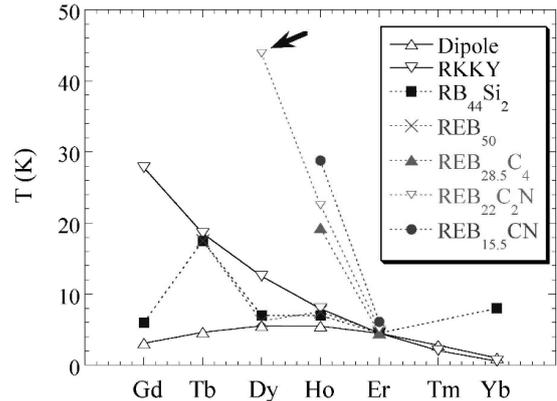


Fig.13 f-electron dependence of RKKY and dipole interaction normalized at the Er phase, in comparison to characteristic magnetic interactions for various higher borides[56].

5. 結語

ホウ素化合物においては、独特の結晶構造などに起因する、熱伝導率を含めた熱電的性質や磁氣的性質で非常に興味深い性質が見つっている。特に、熱電においては、高温でインバクトの高い熱電発電応用があり、高性能な熱電性能を有するホウ素化合物の開発は急務である。Y など他の希土類相と比べて 40 倍の熱電性能が発見された SmB₆₂ など、メカニズムの解明も興味深く、科学的に、実用的に意義深い課題である。また、磁氣的性質においても、B₁₂ 正二十面体が磁氣的相互作用を介し、増強する新規な媒介体であることが示唆されており、引き続き科学的な解明とともに、活用の試行が続くと期待される。

References

- 1) T. Mori, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-earth*s, Vol.38, K. A. Gschneidner Jr., J. -C. Bunzli, V. Pecharsky (Ed.), North-Holland, Amsterdam, **2008**, pp.105-173.
- 2) J. F. Halet, J. V. Saillard, *Molecular Clusters, A Bridge to Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- 3) T. Mori, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Application*, D. Atwood (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2012**, pp.263-279.
- 4) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature*, **2001**, *410*, 63.
- 5) T. Mori, *Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics*, D. M. Rowe (Ed.), CRC Press, Taylor and Francis, London, **2012**, 14-1, 14-18.
- 6) 森孝雄, 熱電変換技術—クリーンエネルギーをめざして—, シー・エム・シー出版, **2011**, pp.72-83.

- 7) T. Mori, *Materials Aspect of Thermoelectricity*, C. Uher (Ed.), CRC Press, Taylor and Francis, London, **2016**, pp.441-457.
- 8) M. Fujimori, K. Kimura, *J. Solid State Chem.*, **1997**, *133*, 310.
- 9) T. Mori, *Small*, **2017**, *13*, 1702013.
- 10) *Chemistry, Physics and Materials Science of Thermoelectric Materials: Beyond Bismuth Telluride*, M.G. Kanatzidis (Ed.), Kluwer Academic, **2003**.
- 11) *Thermoelectric Nanomaterials*, K. Koumoto, T. Mori (Ed.), Springer Series in Materials Science, Springer, Heidelberg, **2013**, pp.1-375.
- 12) T. Mori, G. Nolas, *Scripta Mater.*, **2016**, *111*, 1.
- 13) T. Mori, S. Priya, *MRS Bulletin*, **2018**, *43*, 176.
- 14) T. Mori, *JOM*, **2016**, *68*, 2673.
- 15) <http://www.jfe-steel.co.jp/release/2013/07/130710-1.html>
- 16) K. Yazawa, A. Shakouri, *Scripta Mat.*, **2016**, *111*, 58.
- 17) A. Weidenkaff, M. Trottmann, P. Tomes, C. Suter, A. Steinfeld, A. Veziridis, *Thermoelectric Nanomaterials*, K. Koumoto, T. Mori (Ed.), Springer, Heidelberg, **2013**, pp.365-382.
- 18) G. A. Slack, D. W. Oliver, F. H. Horn, *Phys. Rev. B*, **1971**, *4*, 1714.
- 19) G. A. Slack, V. G. Tsoukala, *J. Appl. Phys.*, **1994**, *76*, 1635.
- 20) T. Mori, T. Tanaka, *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179*, 2889.
- 21) A. Sussardi, T. Tanaka, A. U. Khan, L. Schlapbach, T. Mori, *J. Materiomics*, **2015**, *1*, 196.
- 22) 田中高穂, *J. Flux Growth*本特集号.
- 23) M. A. Hossain, I. Tanaka, T. Tanaka, A. U. Khan, T. Mori, *J. Phys. Chem. Solids*, **2015**, *87*, 221.
- 24) T. Mori, J. Martin, G. Nolas, *J. Appl. Phys.*, **2007**, *102*, 073510.
- 25) T. Mori, *J. Appl. Phys.*, **2005**, *97*, 093703.
- 26) M. A. Hossain, I. Tanaka, T. Tanaka, A. U. Khan, T. Mori, *J. Solid State Chem.*, **2016**, *233*, 1.
- 27) I. P. Zvyagin, *Phys. Status Solidi B*, **1973**, *58*, 443.
- 28) T. Mori, T. Nishimura, *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179*, 2908.
- 29) T. Mori, T. Nishimura, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, 093714.
- 30) T. Mori, T. Nishimura, W. Schnelle, U. Burkhardt, Y. Grin, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 15048.
- 31) U. Kuhlmann, H. Werheit, T. Dose, T. Lundstrom, *J. Alloys Compd.*, **1992**, *186*, 187.
- 32) G. A. Slack, J. H. Rosolowski, C. Hejna, M. Garbaskas, J. S. Kasper, *Proc. 9th Int. Symp. Boron, Borides and Related Compounds*, Duisberg, Germany, **1987**, p.132.
- 33) H. K. Kim, K. Kimura, *Mat. Trans.*, **2011**, *52*, 41.
- 34) O. Sologub, L. Salamakha, B. Stoger, Y. Michiue, T. Mori, *Acta Mater.*, **2017**, *122*, 378.
- 35) 森孝雄, サーマルマネジメントー余熱・排熱の制御と有効利用, エヌ・ティー・エス出版, **2013**, pp. 232-246.
- 36) G. A. Slack, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 34, F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich (Ed.), Academic Press, New York, **1979**, p.1.
- 37) Y. B. Kuzma, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **1970**, *15*, 312.
- 38) T. Mori, K. Kudou, T. Shishido, S. Okada, *J. Appl. Phys.*, **2011**, *109*, 07E111.
- 39) P. Rogl, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.*, **1974**, *105*, 1082.
- 40) T. Mori, H. Borrmann, S. Okada, K. Kudou, A. Leithe-Jasper, U. Burkhardt, Y. Grin, *Phys. Rev. B*, **2007**, *76*, 064404.
- 41) 岡田繁, 神津薫, 山崎貴, 森孝雄, 湯蓋邦夫, 野村明子, 穴戸統悦, 吉川彰, P. Rogl, *J. Flux Growth*本特集号.
- 42) T. Mori, I. Kuzmych-Ianchuk, K. Yubuta, T. Shishido, S. Okada, K. Kudou, Y. Grin, *J. Appl. Phys.*, **2012**, *111*, 07E127.
- 43) X. J. Wang, T. Mori, I. Kuzmych-Ianchuk, Y. Michiue, K. Yubuta, T. Shishido, Y. Grin, S. Okada, D. G. Cahill, *APL Mater.*, **2014**, *2*, 046113.
- 44) T. Shishido, T. Mori, K. Yubata, Y. Kawazoe, K. Nakajima, *J. Flux Growth*, **2008**, *3*, 61.
- 45) Y. Kakefuda, K. Yubuta, T. Shishido, A. Yoshikawa, S. Okada, H. Ogino, N. Kawamoto, T. Baba, T. Mori, *APL Mater.*, **2017**, *5*, 126103.
- 46) D. P. Young, D. Hall, M. E. Torelli, Z. Fisk, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, H. R. Ott, S. B. Oseroff, R. G. Goodrich, R. Zysler *Nature*, **1999**, *397*, 412.
- 47) T. Mori, S. Otani, *Solid State Commun*, **2002**, *123*, 287.
- 48) 森孝雄, パリティー 3月号, **2005**, pp.40-42.
- 49) C. Meegoda, M. Trenary, T. Mori, S. Otani, *Phys. Rev. B*, **2003**, *67*, 172410.
- 50) T. Mori, S. Otani, *J. Phys. Soc. Jpn*, **2002**, *71*, 1789.
- 51) D. Gignoux, D. Schmitt, *Handbook of Magnetic Materials*, K. H. J. Buschow (Ed.), North-Holland, Amsterdam, **1997**, Vol.10, p.239.
- 52) 森孝雄, ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用, シー・エム・シー出版, **2008**, pp.77-96.
- 53) T. Mori, T. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn*, **1999**, *68*, 2033.
- 54) T. Mori, A. Leithe-Jasper, *Phys. Rev. B*, **2002**, *66*, 214419.
- 55) T. Mori, F. Zhang, *J. Phys.: Condes. Matter*, **2002**, *14*, 11831.
- 56) T. Mori, R. Sahara, Y. Kawazoe, K. Yubuta, T. Shishido, Y. Grin, *J. Appl. Phys.*, **2013**, *113*, 17E156.
- 57) T. Mori, *J. Appl. Phys.*, **2004**, *95*, 7204.
- 58) T. Mori, *J. Appl. Phys.*, **2006**, *99*, 08J309.
- 59) T. Mori, H. Mamiya, *Phys. Rev. B*, **2003**, *68*, 214422.