

Ba₂NaNb₅O₁₅ の輸送及び熱電特性

Transport and thermoelectric properties of Ba₂NaNb₅O₁₅

掛本博文¹、常盤祐汰²、渡邊拓哉³、小澤健介³、入江寛^{1,2,3}

(1.山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、2.工学部、3.大学院 医学工学総合教育部)

[○]H. Kakemoto¹, Y. Tokiwa², T. Watanabe³, K. Ozawa³ and H. Irie^{1,2,3}

(1.Clean Energy Research Center, 2.Faculty of Engineering,

3.Graduate school of Medical and Engineering Science Department of Education, Univ. of Yamanashi)

E-mail: hirie@yamanashi.ac.jp

結 言 タングステンブロンズ型酸化物 Ba₂NaNb₅O₁₅ (BNN)は還元処理により、良好な *N* 型ゼーベック係数 ($S \sim 200 \mu\text{V/K}$)、導電率 ($\sigma \sim 10 \text{ S/cm}$)、熱伝導率 ($\kappa < 1 \text{ W/mK}$)が、それぞれ得られる。^{1,2)} 還元が弱い状態では、 S の温度依存性より、ホッピング特性が見られるが、さらに還元を進めるとバンド伝導 (small polaron 伝導) が優勢となる。今回、BNN のより一層の熱電特性の理解のため、輸送特性を調査し、Fermi 積分による S 、 σ 、および無次元性能指数 (ZT) の理論計算^{3,4)} との比較を行ったので報告する。

実験と計算 Ba₂NaNb₅O₁₅ (BNN) は BaNb₂O₆ (BN) と NaNbO₃ (NN) を混合、焼結 (1300°C 3h) し、還元処理 (1100~1200°C 5h) を行い作製した (試料サイズ: 5.5mm×5.6mm×0.5mm)。²⁾ 電極を van der Pauw 配置 (Au, 1mmφ) とし、ホール測定 ((株)東陽テクニカ Resi-test 8300、印加磁場 0.45 T) により試料の輸送特性の取得を行った。^{*)} 計算は、フェルミ積分 ($F_s = \int \xi^s d\xi / [\exp(\xi - \zeta_F) + 1]$)、還元エネルギー: $\zeta_F = E_F / k_B T$ 、緩和時間: $\tau = \tau_0 \varepsilon^{s-1/2}$) を用いて、ゼーベック係数 ($S = (k_B/e)((s+5/2)F_{s+3/2}/((s+3/2)F_{s+1/2} - \zeta_F))$)、導電率 ($\sigma = (4e^2 N_B \tau_0 / 3 \pi^{1/2} m^*)((s+3/2)F_{s+1/2}(\zeta_F))$, N_B : 有効状態密度) について検討した。^{3,4)} 上記の計算では、キャリア密度 ($n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) と有効質量 (m^*) は、ホール測定で得られた値を用いた。さらに、無次元性能指数 ($ZT = S^2 \sigma T / \kappa$) を $ZT = S^2 / [L + \kappa_{ph} / \sigma(m^*) T]$ とし、ここで熱伝導率 (κ) は $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} = L \sigma T + \kappa_{ph}$ 、 κ_{el} : 電子熱伝導率、 κ_{ph} : 格子熱伝導率、 L : ローレンツ数) として計算した。

結 果 図 1 に (a) ゼーベック係数 (S)、(b) 導電率 (σ) 対 還元エネルギー (ζ_F) を示す。図 1(a) より、 S は ζ_F の増加により単調減少 (Ioffe の現象論と合致) した。図 1(b) では、実験値: $\sigma = ne\mu_{\text{diff}} = ne^2 \tau / m^*$ より、有効質量 (m^*) は、約 $3.0m$ と求まり、 σ は m^* に依存する small polaron 伝導 ($\sigma(m^*)$) であることを確認した。^{**)}

*測定を室温から 250°C の範囲で計画している。

**得られた μ_{Hall} の温度依存性より、ホッピング伝導についての調査を計画している。

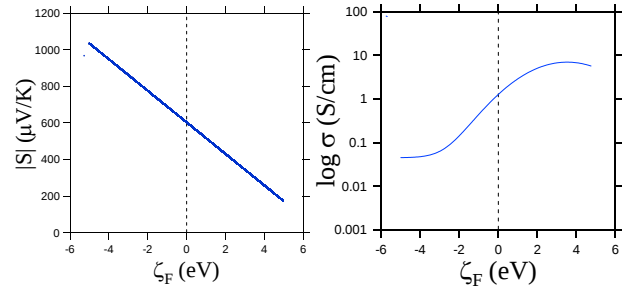


図 1 Ba₂NaNb₅O₁₅ の (a) ゼーベック係数および (b) 導電率 対 還元エネルギー 特性 ($s=3/2$).

図 2 に無次元性能指数 (ZT) を輸送および熱電測定による実験値を用いて、計算: $ZT = S^2 / [L + \kappa_{ph} / \sigma(m^*) T]$ した結果を示す。²⁾ 計算では、 ζ_F 、 m^* の関数とし、 L および κ_{ph} は定数 $L \sim 4 \times 10^{-7} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ 、 $\kappa_{ph} \sim 0.5 \text{ W/mK}$ として行った。

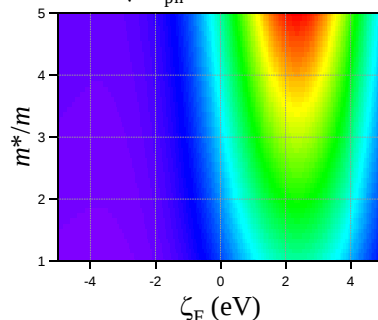


図 2 Ba₂NaNb₅O₁₅ の無次元性能指数 対 還元エネルギー、有効質量 イメージ ($s=3/2$).

以上より、BNN に還元処理を行い、small polaron 伝導: $\sigma(m^*)$ が得られた場合、図 2 より $m^*/m = 3 \sim 5$ および $\zeta_F = 0 \sim 2 \text{ eV}$ の領域で、 ZT の増強が可能であることが分かった。

謝 辞 本研究の一部は、山梨大学・地域イノベーション、科学研究費補助金・基盤(C)により実施された。ホール測定にご協力頂いた、大阪府立産業技術総合研究所・寛芳治様に感謝申し上げます。

[1] Lee et al., APL **96**, 031910 (2010).

[2] 掛本、河野、入江、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、12p-A22-5 2015 年 3 月 12 日 (東海大学).

[3] Hicks et al., PRB **47** 16631 (1993).

[4] Okuda et al., PRB **63**, 113104 (2000).