

## p 型 $\text{Na}_{(2+x)y}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ 焼結体の合成と熱電特性

### Preparation of p-type $\text{Na}_{(2+x)y}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ sintered samples and their thermoelectric properties

東北大多元研<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>, 産総研<sup>3</sup> 山田 高広<sup>1,2</sup>, 池田 卓史<sup>3</sup>, 永井 秀明<sup>3</sup>, 山根 久典<sup>1</sup>  
IMRAM, Tohoku Univ.<sup>1</sup>, JST-PRESTO<sup>2</sup>, AIST<sup>3</sup> Takahiro Yamada<sup>1,2</sup>, Takuji Ikeda<sup>3</sup>, Hideaki Nagai<sup>3</sup>,  
Hisanori Yamane<sup>1</sup>

E-mail: yamataka@tagen.tohoku.ac.jp

講演者らはトンネル状の空隙の中にディスオーダーを伴った Na 原子が配置した結晶構造を有するジントル化合物に着目し、それらの熱電特性を明らかにする研究を行っている<sup>1)</sup>。これまでに  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ , Fig. 1) の緻密焼結体 (相対密度 97–99%) を作製し、一部の試料が n 型の比較的高い熱電特性 ( $x = 0.19$ ,  $ZT = 0.60$ – $0.82$ , 295 K) を示すこと、また、格子の熱伝導率 ( $\kappa_{\text{lattice}}$ ) が約  $0.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であることを報告している<sup>2)</sup>。本研究では、これまでに得ることができなかった p 型の特性を示す  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  を合成することを目的として、原料の金属組成比を変えて  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  緻密焼結体を作製し、それらの熱電特性を評価した。

Na 片, Ga 粒, Sn 粒を, Ar ガス雰囲気下のグローブボックス内で所定量秤量した。試料の加熱は, ステンレススチール製の容器内に Ar 雰囲気中で密封した焼結 BN 製の坩堝内で行った。Na と Sn のみを 873 K で 2 h 加熱した後, 坩堝内に Ga を加えて 973 K で 2 h 加熱した。この試料を粉碎し, 圧粉成型した後, 698–713 K で 36–60 h 加熱した。この粉碎・混合・成型・焼成の過程を 2 回繰り返して得られた試料の粉碎粉を, 加圧焼結装置を用いて 673–693 K, 50 MPa で 20 min 加熱して焼結体 ( $\phi 12 \times 3\text{--}4 \text{ mm}^3$ ) を作製した。焼結体のゼーベック係数 ( $S$ ) と電気抵抗率 ( $\rho$ ), 熱伝導率 ( $\kappa$ ) を, それぞれ温度差起電力法と直流四端子法, ホットディスク法を用いて Ar 雰囲気中で測定した。

原料組成 ( $\text{Na}_{(2+x)y}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ ,  $x = 0.19$ ) の Na と Ga の原子比 ( $y = \text{Na}/\text{Ga}$ ) を変えて緻密焼結体を作製し, それらの 295 K における熱電特性を評価した (Table 1)。  $y = 1.0$  の組成で作製された試料は n 型で,  $S$  は  $-215 \mu\text{V K}^{-1}$ ,  $\rho$  は  $1.58 \text{ m}\Omega\text{cm}$  の値を示し,  $y = 1.03$  で  $S = -99 \mu\text{V K}^{-1}$ ,  $\rho = 0.33 \text{ m}\Omega\text{cm}$  まで変化した。これに対し,  $y < 1$  では p 型の試料が得られ,  $y = 0.99$  では  $S = +345 \mu\text{V K}^{-1}$ ,  $\rho = 59.8 \text{ m}\Omega\text{cm}$  で, これらの値は  $y = 0.94$  まで  $y$  の減少とともに減少した。  $y = 0.96$  や  $0.94$  の試料が最も高い p 型の特性を示し, いずれも  $ZT$  は 0.16 であった。これらのことから,  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  は電荷的中性が保持されるジントル則 ( $[\text{Na}]_{2+x}^+ [\text{Ga}]_{2+x}^- [\text{Sn}]_{4-x}^0$ ) から外れる不定比性を有し, それによってキャリアのタイプや濃度が大きく変化することが示唆された。これまでに同じ原料組成や加熱条件で作製された試料において, その特性が大きくばらつくことが観察されており<sup>1)</sup>, このことも化合物のわずかな不定比性が主要な要因であることが考えられた。

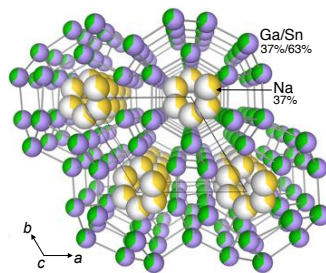


Fig. 1 Schematic drawing of the crystal structure of  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  ( $x = 0.19$ ).

Table 1 Thermoelectric properties of the sintered samples prepared from the constituent elements with compositions of  $\text{Na}_{2.19y}\text{Ga}_{2.19}\text{Sn}_{3.81}$  (295 K).

| $y$                                         | 1.03 | 1.01 | 1.00 | 0.99 | 0.97 | 0.96 | 0.94 |
|---------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Relative density, %                         | 98   | 96   | 99   | 97   | 100  | 97   | 98   |
| $\rho$ , $\text{m}\Omega\text{cm}$          | 0.33 | 0.58 | 1.58 | 59.8 | 40.6 | 14.1 | 10.2 |
| $\sigma$ , $\times 10^5 \text{ S m}^{-1}$   | 3.03 | 1.72 | 0.63 | 0.02 | 0.02 | 0.07 | 0.10 |
| $S$ , $\mu\text{V K}^{-1}$                  | -99  | -118 | -215 | 345  | 313  | 226  | 193  |
| $\kappa$ , $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ | 2.65 | 1.73 | 1.06 | 0.58 | 0.60 | 0.67 | 0.67 |
| $ZT$                                        | 0.33 | 0.41 | 0.82 | 0.10 | 0.12 | 0.16 | 0.16 |

参考文献: 1) T. Yamada *et al.* *Adv. Mater.* **2015**, 27, 4708, 2) 山田高広ら 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 講演番号 5a-A503-1.  
謝辞: 本研究は日本学術振興機構さきがけ(JPMJPR151C), 物質・デバイス領域共同研究拠点等の助成を受けて行われた。