

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 11 月 16 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410238

研究課題名(和文) ZTメータを用いた酸化物熱電材料の動的・スモールポーラロン生成メカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation of small polaronic transport and generation mechanism in oxide thermoelectric material measured by using ZT meter

研究代表者

掛本 博文 (KAKEMOTO, Hirofumi)

山梨大学・総合研究部・助教

研究者番号：10334509

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：還元したタングステンブロンズ型酸化物・Ba₂NaNb₅O₁₅ (BNN) 配向セラミックスは、熱電 (TE)特性を調査するために作製された。僅かに増大した有効質量を議論するため、BNNの移動度、散乱因子(r)、キャリア密度は、温度可変・ホール測定により定められた。TE特性は、電子構造、輸送特性から説明された。TE特性において、BNNは、絶対値 250 μ V/Kの高いゼーベック係数と17.1 S/cmの導電率、そして約0.12 mW/mK²の出力因子が示された。ハーマン法を用いて、200 Kで、無次元性能指数(ZT)と熱伝導率(k)は、それぞれ0.1、0.5 W/mKと得られた。

研究成果の概要(英文)：Reduced tungsten bronze-type oxide Ba₂NaNb₅O₁₅ (BNN) oriented ceramics was prepared to investigate thermoelectric (TE) properties. In order to discuss enlarged effective mass, mobility, scattering parameter (r), and carrier density of BNN were estimated by using transport and Hall measurements. In TE properties, BNN showed high absolute Seebeck coefficient ($|S|$) up to 250 μ V/K and electrical conductivity (σ) of 17.1 S/cm, and power factor above 0.12 mW/mK². Dimensionless figure of merit (ZT) and thermal conductivity (k) were evaluated to be 0.1 and 0.5 W/mK, respectively, by using Harman method from room temperature to 200 K.

研究分野：熱電材料

キーワード：熱電酸化物材料 Ba₂NaNb₅O₁₅- 熱電特性 無次元性能指数 ハーマン法 熱伝導率

1. 研究開始当初の背景

近年、高い熱電性能を示す *P* 型 Na_xCoO_2 の発見が契機となり、酸化物熱電材料の開発が盛んになり、*P* 型と対となる *N* 型酸化物熱電材料の特性開発が重要となっている。熱電特性の向上には、項目 1. ゼーベック係数 (S) の高い絶対値の獲得や、安定した温度依存性、同時に 項目 2. 導電率 ($\sigma = Ne\mu$, N : キャリア密度、 μ : 移動度) の制御を成す必要がある。しかし、 S と σ はヨッフエ (Ioffe) の現象論で知られるように、共に N を関数としており、互いに反比例する関係にあり、単純なドーピングでは制御出来ないことが明らかであった。

2. 研究の目的

本研究では、キャリア密度は十分に高め、かつキャリアの散乱を制御して、スモールポーラロン (S.P.) を生成し、 S と σ を共に両立出来ることを示すことを目的の一つとする。また、上記の目的を達成し、高い無次元性能指数 ($ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, κ : 熱伝導率) を実現するために、低い κ を有する材料を見出し、実際にハーマン法 (ZT メータ) を、新規に開発を行い、測定結果を示すことを目的とした。

そのための材料選定を行い、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) を見出し、S.P. を生成かつ、低い κ を維持し、高い ZT が見出されるように、還元処理を精密に行った。

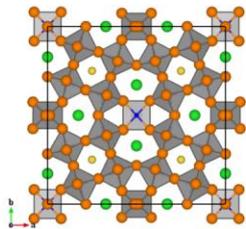


図 1 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ の結晶構造 (Ba: 緑, Na: 黄, Nb: 青, O: 橙で表示).

3. 研究の方法

3.1 試料作製

BaCO_3 , NaCl , Nb_2O_5 粉末より、セラミックス精製法、粒子配向化技術を用いて、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) 配向試料の作製を行った。試料の還元処理を行い、*N* 型酸化物熱電材料とした。

3.2 試料の評価方法

構造的特性の評価、電子構造、輸送特性、熱電特性の評価を行った。輸送特性は温度依存ホール測定を行い、van der Pauw 法による電極を用いて測定を行った。熱電特性では、ゼーベック係数 (S)、導電率 (σ) は二端子法、四端子法を用いて行った。以上の評価を経て、S.P. の生成・制御を確認し、新規に開発したハーマン法により無次元性能指数 (ZT) および κ を直接明らかにした。

3.3 計算方法

測定データの解析では、電子構造、輸送特性、熱電特性については、バンド計算 (DFT)

を行い、ハーマン法については、有限要素法による解析を行い、比較を行った。さらに、フェルミ積分法を用いて、動的な S.P. による熱電特性の向上についての調査を行った。

4. 研究成果

4.1 試料の構造的特性

試料の粒子配向化として、項目 1. 針状粉末を閉じた坩堝内で合成し、針状粉末と通常の仮焼粉と混合した後、直方体成型用金型に投入した。項目 2. 薄い成型体を数枚作製し、針状粉末が試料面内に配列するようにした。その後、成型体を再度、仮焼粉と共に一軸プレスし、焼結した。焼結後、X 線回折 (XRD) を行い、試料の配向度 (F) をロッドゲーリング法で明らかにした。

4.2 試料還元処理による熱電特性発現

還元炉を用いて、精密な還元を実施し、試料の熱電特性の発現を試みた。還元条件を 3 から 5 通り設定し、還元条件に対して、熱電特性としてゼーベック係数 (S)、導電率 (σ) の温度依存性を調査した。また再現性の確認を行い、その結果、還元方法を確立させ、その他、構造的評価・電子構造評価により、試料表面のみならず、内部まで還元されており、均一な特性となっていることを確認し、目標とした還元が行われたことを確認した。

4.3 試料の電子構造

試料の還元条件を変化させ、紫外光電子分光法 (UPS) による測定を行った。還元により、バンド端において電子構造が緩やかに変化し、キャリア密度 (N) が変化していることが分かった。また、UPS により得られた電子構造と、バンド計算 (DFT 法) と比較を行った。さらに、バンド計算で得られた電子構造をボルツマン方程式を用いて輸送特性の計算を行った (Boltz Trap)。

4.4 試料の輸送特性

Boltz Trap を用いて、ゼーベック係数 (S)、導電率 (σ)、熱伝導率 (κ) の計算を行った。バンド計算では、還元処理による酸素欠損構造を再現することは困難であったが、 S および κ_{ph} の把握は可能であった。

試料の温度可変・ホール効果の測定を行い σ 、キャリア密度 (N)、移動度 (μ) の測定を行った。 N の測定結果により、還元処理の制御が有効であることや、 μ の測定結果により、スモールポーラロン (S.P.) が生成され、また還元処理により制御されていることを確認した。

4.5 試料の熱電特性

室温から 250°C に亘って、還元条件を変えた試料の熱電特性、ゼーベック係数 (S)、および導電率 (σ) の取得を行い、出力因子 ($S^2 \sigma$) を計算した。安定した S および σ の温度依存性が再現性よく得られていることを確認した。

4.6 ハーマン法による ZT および κ 決定

ハーマン法は、試料に温度差を与えずに加熱し、バイアスおよびパルス電圧を印加する測定方法である。試料へのバイアス印加時に主にペルチェ熱による SdT を、パルス印加時にはジュール熱のみを発生させ、出力電圧、出力電流を測定し、それぞれを抵抗値： R_{dc} 、 R_{ac} に代表させる。その結果、無次元性能指数 (ZT) は、 $ZT=(R_{dc}-R_{ac})/R_{ac}$ と直接計算出来る。また $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ との比較により、 κ も同時に得られる。

本研究では、事前にハーマン法の有限要素法による解析を行い、試料加熱機構から輻射による効果がない、 250°C までの測定が可能であることを確認した。それを受けて、精度の高い測定が出来るように測定系を整備し、無次元性能指数 (ZT) および熱伝導率 (κ) の取得を行った。

4.7 フェルミ積分法による計算

以上、4.1 から 4.5 で得られた結果をまとめるために、フェルミ積分による計算を実施した。ここで、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 ($\sigma = (4e^2 N_B \tau_0 / 3\pi^2 m^*) (s+3/2)F_{s+1/2}(\zeta_F)$ 、 N_B : 有効状態密度) と統一的に表現可能である。

上記の計算では、キャリア密度 (N) 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。

4.8 動的 S.P. による熱電特性向上

フェルミ積分法によるゼーベック係数 (S)、導電率 (σ) の計算値を還元エネルギー (ζ_F) でプロットした。プロットより、 S は ζ_F の増加により単調減少 (Ioffe の現象論と合致) した。実験値: $\sigma = ne\mu_{dir} = ne^2 \tau / m^*$ より、有効質量 (m^*) は、小さく求まり、 σ は m^* に依存する動的な small polaron (S.P.) 伝導 ($\sigma(m^*)$) であることを確認し、また S.P. による無次元性能指数 (ZT) の増強をフェルミ積分対還元エネルギープロット (ζ_F) や m^* プロットで見出した。

4.9 まとめ

酸化物熱電材料として新たに $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) を見出し、(1) 還元処理を行った BNN について S.P. が発生していることの確認を行った。

(2) 特に還元処理した BNN のハーマン法による ZT および κ の決定を行った。ハーマン法による測定では、有限要素法による計算結果を利用しながら、精度の高い測定が出来るように整備し、無次元性能指数 (ZT) および熱

伝導率 (κ) の算出を行った。

具体的には

I) BNN の構造的評価について調査を行った。XRD、SEM (相、配向)

II) バンド計算を行い、電子構造について調査を行った。DFT、Boltztrap 計算

III) ハーマン法による測定を行い、無次元性能指数 (ZT)、熱伝導率 (κ) の調査を行った。 ZT 、 κ の決定

IV) Fermi 積分法による計算を行い、各物性値を、統一的に考察を行った。Fermi 積分対還元エネルギープロット

以上の詳細な評価・解析結果と考察を経て、還元処理による S.P. の制御と、動的な S.P. による熱電特性の向上についての調査を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1) H. Kakemoto, T. Watanabe, and H. Irie, "Non-dimensional figure of merit enhanced by effective mass in non-stoichiometric $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ oriented ceramics", to be submitted.

2) K. Suzuki, T. Watanabe, H. Kakemoto, H. Irie, "Photo- and gas-tuned, reversible thermoelectric properties and anomalous photo-thermoelectric effects of platinum-loaded tungsten trioxide", Journal of Applied Physics, **119**, 245109 (2016). (査読有)

3) T. Kawano, H. Kakemoto, and H. Irie, "Niobium(V) Oxide with Added Silver as a Thermoelectric Material Prepared by Spark Plasma Sintering", Materials Letters, **156**, pp.94-97 (2015). (査読有)

4) C. Azuma, T. Kawano, H. Kakemoto, and H. Irie, "Photo-controlled Thermoelectric Properties with Reversibility and Photo-Thermoelectric Effects of Tungsten Trioxide Accompanied by Its Photochromic Phenomenon", Journal of Applied Physics **116**, p.173502 (2014). (査読有)

5) H. Kakemoto, M. Ishikawa, J. Yazaki, and H. Irie, "Structural and Thermoelectric Properties of Rare-Earth Substituted $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ ", Materials Transactions **54**, p.1986 (2013). (査読有)

[学会発表] (計 20 件)

1) K. Ozawa, T. Watanabe, H. Kakemoto, S. Nishiyama, and H. Irie, "Thermoelectric properties of Silver Antimonates", The 22nd China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME 22) p.158, Suzhou, China, Sept.22-25, 2016.

2) T. Watanabe, H. Kakemoto, and H. Irie, "Thermoelectric properties of Rh oxide,

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Rh}_2\text{O}_x$ ”, 14th European Conference on Thermoelectrics (ECT 2016), PA 7.14, Lisbon, Sept.20-23 2016.

3) H. Irie, T. Kawano, and H. Kakemoto, “Silver-Added Niobium(V) Oxide as a Thermoelectric Material Prepared by Spark Plasma Sintering”, Material Research Society (MRS 2015 Fall meeting), Boston, MA, Nov.29-Dec.4, 2015.

4) H. Kakemoto, T. Watanabe and H. Irie, “Thermoelectric properties of oriented multi - stack structure with non - stoichiometric tungsten bronze - type oxides”, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics, 13th European Conference on Thermoelectrics, PA001, Dresden, Germany, June.28-July.2 2015.

5) T. Watanabe, I. Hasegawa, H. Kakemoto, and H. Irie, “Thermoelectric properties of SrTiO_3 - TiN composite”, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics, 13th European Conference on Thermoelectrics, PA002, Dresden, Germany, June.28-July.2 2015.

6) K. Ozawa, H. Kakemoto, S. Nishiyama, and H. Irie, “Spark Plasma Sintering-Prepared AgSbO_3 and Its Doping Effect as Thermoelectric Oxides”, The 21th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME' 21), p.88, Xiamen, China, Sept.10-13, 2015.

7) H. Kakemoto, T. Kawano, K. Ozawa, and H. Irie, “Thermoelectric Properties of Non-Stoichiometric $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Oriented Ceramics Compared with ab-initio and Transport Calculations”, Material Research Society (MRS 2015 Spring meeting), H8.02, San Francisco, CA, April.6-10, 2015.

8) K. Suzuki, H. Kakemoto, and H. Irie, “Photo-Controlled Thermoelectric Properties of WO_3 Thin Film”, The 20th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME' 20) p.161-162, Chengdu, China, Sept.21-24, 2014.

9) H. Irie, H. Kakemoto, and C. Azuma, “Photo-Tunable and Photo-Induced Thermoelectric Properties of Tungsten Trioxide”, The 33nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2014), P081, Nashville, July 6-10, 2014.

10) H. Kakemoto, T. Kawano, K. Ozawa, and H. Irie, “Thermal conductivity of Non-stoichiometric Tungsten Bronze type Oxide Barium Sodium Niobate”, The 33nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2014), P095, Nashville, July 6-10, 2014.

11) T. Kawano, H. Kakemoto, and H. Irie, “Thermoelectric properties of LiNiO_2 - NiO multicomponents ceramics”, The 33nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2014) P099, Nashville, July 6-10, 2014.

12) K. Ozawa, H. Kakemoto, S. Nishiyama, and H. Irie, “Thermoelectric properties of Non-stoichiometric Silver Antimonate”, The 33nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2014), P178, Nashville, July 6-10, 2014.

13) H. Kakemoto, T. Kawano, and H. Irie, “Thermoelectric properties of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ orient ceramics, and its hopping enhancement”, Electronic Materials and Applications 2014 (EMA2014), EMA-S6-P024, Orlando, FL, Jan. 22-24, 2014.

14) H. Kakemoto, T. Kawano, and H. Irie, “Thermoelectric property of non-stoichiometric Barium Sodium Niobate, and heat transfer analysis by finite element method”, Material Research Society, Fall meeting, BB 8.04, Boston, MA, Nov.30-Dec.5, 2013.

15) I. Hasegawa, H. Kakemoto and H. Irie, “Thermoelectric Properties of Environmental-Friendly TiN - TiO_2 and TiN - Si_3N_4 composites”, The 19th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME' 19) P-59S, p.192-194, Beijing, China, Sept. 13-16, 2013.

16) K. Ozawa, H. Kakemoto, S. Nishiyama, and H. Irie, “Thermoelectric Properties of microstructure-controlled AgSbO_3 ceramics by adjustment of raw materials, sintering condition, and HNO_3 treatment”, The 32nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2013) P080, Kobe, June 30-July 4, 2013.

17) H. Kakemoto, T. Kawano, and H. Irie, “Thermoelectric Properties of non-stoichiometric Tungsten Bronze type oxide Barium Sodium Niobate”, The 32nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2013), P079, Kobe, June 30-July 4, 2013.

18) 掛本博文、入江寛、“タングステンブロンズ型酸化物 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ の電子構造と熱電特性”、日本物理学会 第 71 回年次大会、21aPS-83、2016 年 3 月 (東北学院大学、宮城県仙台市)。

19) 掛本博文、常盤佑汰、渡邊拓哉、小澤健介、入江寛、“ $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ の輸送及び熱電特性”、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、19p-P13-2、2016 年 3 月 (東京工業大学、東京都)。

20) 掛本博文、河野拓人、入江寛、“ハーマン法による酸化物材料の熱伝導率測定”、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、12p-A22-5 2015 年 3 月 (東海大学、神奈川県)。

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：熱電材料及びその製造方法

発明者：掛本博文、入江寛

権利者：国立大学法人 山梨大学

種類：特願

番号：2013-036025

出願年月日：平成 25 年 2 月 26 日
国内外の別： 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

掛本博文 (KAKEMOTO Hirofumi)
山梨大学・総合研究部・助教
研究者番号：10334509

(2) 研究分担者

入江 寛 (IRIE Hiroshi)
山梨大学・総合研究部・教授
研究者番号：70334349

(3) 連携研究者

なし