メカニカルアロイング/熱間押出し加工による Bi₂Te₃系バルク熱電材料の創製

鳥取大学大学院 工学研究科 機械宇宙工学専攻 陳 中春

Fabrication of Bi₂Te₃-Based Bulk Thermoe Lectric Materials by Mechanical Alloying and Hot Extrusion Technique

Zhongchun Chen Graduate School of Engineering, Tottori University

Bi₂Te₃系化合物の結晶粒微細化と配向化の同時制御に着目し、メカニカルアロイング (MA)と熱間押出し加工を融合するプロセスを提案した.340~450℃の押出し温度範囲で は緻密かつ健全なp型とn型のBi₂Te₃系バルク材を作製することに成功した.押出し試 料が微細な結晶粒を有すると同時に、(00*l*)基底面は押出し方向に平行に配向する集合組 織を示した.作製したp型のBi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃バルク材の熱電性質と機械的性質が著しく改 善された.例えば、400℃で押出し成形した試料は熱電性能指数*ZT*=1.2を示し、また、従 来の一方向凝固材より硬さが著しく上昇した.n型のBi₂Te_{2.85}Se_{0.15}材料にCuをドープ することによってキャリア濃度は低下した.その結果、ゼーベック係数や電気抵抗率の増 加、熱伝導率の低下に寄与し、無次元性能指数*ZT* は最大で 0.86 に上昇した.

From the viewpoints of grain refinement and preferred orientation, a mechanical alloying and hot-extrusion technique has been proposed to fabricate Bi₂Te₃-based bulk materials. Sound and dense *p*- and *n*-type bulk materials were successfully fabricated in an extrusion temperature range of $340 \sim 450$ °C. All the extruded samples exhibited fine-grained microstructures, and their (00*l*) basal planes were predominantly oriented parallel to the extrusion direction. The *p*-type Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ bulk materials showed significant enhancements in both thermoelectric and mechanical properties. For example, the samples extruded at 400°C had a maximum value of *ZT* = 1.2 at room temperature and a much higher hardness than unidirectionally solidified samples. The Cu-doping in *n*-type Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} resulted in a reduction in carrier concentration, and thus increases in the related Seebeck coefficient and electrical resistivity and a decrease in the carrier thermal conductivity. The resulting *ZT* value of 0.86 for Cu_{0.05}Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} sample was obtained.

1. 緒言

ビスマステルライド(Bi₂Te₃)系熱電変換素子は,主にペルチェ効果を利用して電子機器 の冷却や温度制御に使われており,温調機器,冷蔵庫,ワインセラー,光通信用レーザー ダイオード,コンピュータの CPU の冷却等に応用されている.一方,ゼーベック効果を 利用した廃熱発電は省エネルギーと CO₂ 排出量を削減する技術としても近年注目を集め ており,産業・民生分野から捨てられている小規模・分散型未利用低温廃熱(200℃以下) を電気エネルギーとして回収することも可能になる.省エネルギーセンターの排熱実態調 査報告¹⁾によると,鉄鋼・化学・電力等業種を中心に1年間に約101万TJの熱量が排出 され,日本国内の様々な工場からの200℃以下の排熱は全体の約70%に相当する.このよ うな未利用の低温廃熱からエネルギー回収できれば,効率6%で換算すると約1000MW の発電が可能であり,省エネによるCO₂排出削減効果は年間230万トンになる.

熱電冷却や熱電発電を効果的に実現するためには、高性能の熱電変換材料が必要不可欠 である.熱電素子の変換効率は熱電性能指数(*Z*)に依存する.熱電性能指数は $Z=a^2/(\rho\kappa)$ で定義され、ゼーベック係数(*a*)が大きく、電気抵抗率(ρ)が小さく、熱伝導率(κ)が低 いほど、熱電素子としての性能が優れている.現在、Bi₂Te₃系バルク材料の無次元性能 指数*ZT* は依然低く(T:絶対温度)、例えば、 ρ 型の場合、室温で*ZT* = 1.0 である.

Bi₂Te₃系化合物は、六方晶の層状構造を有し、*c*軸方向に比べ、基底面に平行な方向で 良好な熱電性能を示す、いわゆる強い異方性が存在することが知られている.素子材料の 製造方法として、従来、一方向凝固法^{2),3)}と粉末冶金法(例えば、ホットプレス⁴⁾)に大別 される.一方向凝固法では、凝固方向の熱電性能が優れているが、結晶粒が非常に大きい ため、モジュールを作製するにあたり、へき開割れや歩留まりの低下が問題となる.一方、 ホットプレスの場合、結晶粒が小さく機械的性質が改善されるが、結晶配向が乱れ、熱電 性能は一方向凝固材に比べ劣る.即ち、一方向凝固法とホットプレス法では、熱電性質と 機械的性質の両立が困難である.したがって、Bi₂Te₃系素子材料の性能向上およびそれ に伴う熱電変換効率の改善が産業界から強く求められている.

近年,著者ら⁵⁻¹¹は結晶粒微細化と結晶配向化の観点から,メカニカルアロイング(MA) と熱間押出し加工を組み合わせるプロセスを提案している.本研究では,Bi,Te,Sb,Se等 金属粉末を出発原料として用い,MA処理により合金化させると同時に,巨大ひずみによ る高密度格子欠陥を導入する.さらに熱間押出し加工で強せん断ひずみの導入および動的 再結晶の同時作用によって,サブミクロンレベルの微細組織を形成すると同時に,熱電性 質の優れた基底面(六方晶のc軸に垂直な面)が押出し方向に平行するような集合組織(結 晶配向)を導入し,Bi₂Te₃系バルク材料の熱電性質と機械的性質の向上を目指す.本研究 では, p型(Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃)とn型(Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15})バルク材料の押出し挙動,微視組織・集 合組織および熱電性質・機械的性質について調べるとともに,緻密・健全かつ優れた熱電 性質・良好な機械的性質を有するBi₂Te₃系バルク材料の安定・安価な作製プロセスを確 立することを目的とした.

2. 実験方法および条件

出発原料として, 高純度の Bi (99.99%, 粒径 63~106µm), Sb (99.7%, 平均粒径 45µm), Te (99.99%, 45µm), Se (99.9%, 10µm)の粉末を用いた. これらの粉末を Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ およ び Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}の組成になるように秤量後, 遊星型ボールミルを用いて回転速度 200rpm, Ar 雰囲気中で 0~24 時間 MA 処理を行い, Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ および Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 化合物粉末を 作製した. 得られた粉末を金型で圧粉後, 押出し比 25, 押出し温度 340~450℃の条件で熱 間押出し加工を行った. なお, n型 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 試料のキャリア濃度や移動度を制御する ために, 微量の Cu (99.9%, 45µm)を添加した Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} (x=0~0.1) 試料も 400℃で 熱間押出しにより成形した.

作製した試料に対して、アルキメデス法による密度測定, XRD による相同定, SEM や

EBSD による組織観察・解析を行った.結晶の配向性については,Lotgering法¹²によっ て定量評価した.また,ホール効果測定によりキャリア濃度と移動度,熱電性能測定装置 によりゼーベック係数と電気抵抗率,レーザーフラッシュ法を用いて熱伝導率を測定し, 無次元性能指数*ZT*を算出した.なお,ビッカース硬さをJIS R1610 に準じ求めた.

3. 実験結果および考察

3.1 p型Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃バルク試料の押出し成形

Bi, Sb, Te の 3 種類粉末を 24 時間 MA 処理することによって, Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ の単相粉末 が得られた. それを用いて 360~450℃の温度範囲で熱間押出し加工により 97% 以上の高 密度を有する健全なバルク試料を得ることができた.

Fig.1に一例として、400℃で押出し成形 した Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 試料の押出し方向に垂直 (横断面)および平行な断面(縦断面)の XRD パターンを示す.比較のために MA した粉 末の XRD 結果も示している.粉末や横断 面のパターンと比べ,押出し方向に平行な 縦断面の XRD パターンにおいて、(001)基 底面である(006)、(0015)および(0018)の 強度が高くなっていることが分かる.即ち, 熱間押出しの段階で Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃粉末が緻 密化されると同時に,塑性変形により基底 面が段々押出し方向(長手方向)に平行に配



Fig. 1 XRD patterns on longitudinal and transverse sections of the $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ sample extruded at $400^\circ\!C$.

向するような集合組織が発達している.これは押出し材の長手方向での熱電性質の向上に 寄与すると思われる.



Fig. 2 IPF maps on longitudinal sections of the Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ samples extruded at (a) 360°C, (b) 380°C, (c) 400°C, (d) 420°C, and (e) 450°C.

押出し試料の結晶粒径および結晶方位を調べるために,押出し方向に平行な縦断面に対して EBSD 解析を行い,作成した逆極点図(IPF)マップを Fig.2 に示す.360℃では,一部 等軸な結晶粒が観察されたが,押出し方向に伸びた結晶粒が多く存在していることから,熱間押出しの段階で動的再結晶が部分的に進行していると思われる.押出し温度の上昇に 伴い,押出し方向に伸びた変形組織が少なくなり,420℃以上では熱間押出しにおける動 的再結晶および押出し直後の静的再結晶や結晶粒成長¹³⁾によりほぼ等軸結晶粒組織を形 成している.各押出し試料の結晶粒径は,360,380,400,420,450℃の押出し温度に対して, それぞれ 0.68, 0.82, 1.04, 1.6, 1.9µm となり,押出し温度の上昇とともに結晶粒径は大 きくなっている.これらの結果から,従来の粉末冶金技術や押出し加工のみの場合に比べ, MA と熱間押出しを組み合わせることにより作製した Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ バルク材の組織が著 しく微細化されたことが分かった.

Fig.3に異なる温度で押出し成形した Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 試料のゼーベック係数の温度 依存性を示す.全体として、360℃の押出 し試料は全温度範囲で最低値を示した.ま た,室温では、380~420℃の押出し試料の ゼーベック係数は360℃と450℃の押出し 試料のものよりも高くなった.360℃の押 出し試料のゼーベック係数が低い原因とし て、より低い温度での押出しのため、押出 し後の試料中における残留ひずみが影響し ていると考えられる.一方、450℃の押出



Fig. 3 Dependence of the Seebeck coefficient on measuring temperature.

し試料の低いゼーベック係数は,他の試料と比べて試料の配向性が弱くなったためだと考えられる.これは,高温押出しにおいて Te の昇華による Te 欠損¹⁴⁾に関係していると考えられる.

Fig.4 に電気抵抗率の温度依存性を示す. 420℃の試料を除いて, 押出し温度が低いほど, より大きな電気抵抗率を示した. これは,より低温での押出し試料は組織が微細化になり, 粒界によるキャリア散乱の増加のため電気抵抗が上がったと考えられる. したがって, 粒 界によるキャリア散乱が押出し試料の電気抵抗率に対して重要な因子になるといえる. ま た,360℃の押出し試料が一番高い値を示したのは, 結晶粒界の他, 低温押出しによる多 くの格子欠陥や残留ひずみの存在も影響したと考えられる. なお, 室温における各押出し 試料の熱伝導率を測定した結果, 360~450℃の押出し温度範囲内で, 熱伝導率が凡そ1 W/mKとなり, 押出し温度は Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 試料の熱伝導率に対して影響が小さいといえる.

Fig.5 に室温における各押出し試料の無次元性能指数*ZT*と押出し温度の関係を示す. 400℃の押出し試料で*ZT*が最大値(1.2)となり,これは従来のホットプレス材より大きく 改善した.なお,機械的性質の一つとして押出し試料のビッカース硬さも評価した.押出 し温度の上昇に伴いビッカース硬さは低下している.これは押出し温度が上がるにつれて 転位などの格子欠陥の密度が減少し,結晶粒径が大きくなるためであると考えられる.し かしながら,従来の一方向凝固材,例えば,ゾーンメルト法により作製した試料¹⁵⁾に比べ, 押出し材の硬さが著しく上昇し,特に,360℃の押出し材は一方向凝固材より約3倍高い 値を示した.



Fig. 4 Dependence of the electrical resistivity on measuring temperature.



3.2 n型Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}バルク試料の押出し成形

 p型材料と同様に、MA - 熱間押出しプロセスを用いて n型(Bi₂Te₂.s5Se₀.15)材料の成形 も試みた. その結果、実験で用いた押出し条件の下で、クラック等の欠陥がなく、相対密 度 97%以上の健全な Bi₂Te₂.s5Se₀.15 試料を得ることができた. Fig.6 に押出し前、押出し 途中、押出し後の試料の IPF マップと(0001)極点図を示す. 押出し前は基底面が押出し 方向に対して垂直に配向しているが、押出し途中と押出し後の試料では押出し方向に平行 に配向していることが分かる. これは XRD 回折の結果と一致している. また、押出し温 度を変更しても同様の傾向を示した.

Fig. 7 に室温で測定したゼーベック係数と電気抵抗率の押出し温度依存性を示す. ゼーベック係数の絶対値は押出し温度の上昇に伴いわずかに低下する傾向を示した. これはキャリア濃度の増加によるものであり, 我々のこれまでの研究結果¹⁴⁾から確認された. 電気抵抗率も押出し温度の上昇につれて低下した. その原因として, キャリア濃度と移動度が押出し温度とともに増加するのみならず, 押出し温度の上昇に伴う格子欠陥の減少や結晶粒の成長によってキャリアの散乱が減少するためと思われる.



Fig. 6 IPF maps on longitudinal sections and (0001) pole figures of the Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} samples extruded at 360°C. (a) Before extrusion, (b) during extrusion, and (c) after extrusion.



Fig. 7 Seebeck coefficient and electrical resistivity of hot-extruded $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ samples.

Fig. 8 Thermal conductivity and figure of merit (ZT) of hot-extruded Bi₂ Te_{2.85} Se_{0.15} samples.

Fig.8 に押出し成形した Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 試料の室温における熱伝導率と無次元性能指数 ZTの結果を示す. 熱伝導率は押出し温度の上昇に伴いわずかに増加した. これは, 押出 し温度の上昇に伴って結晶粒が成長することで結晶粒界によるフォノン散乱が減少するた めと考えられる. 無次元性能指数 ZT は押出し温度による影響が顕著ではなかったが, 押 出し温度 400℃で ZT が最大値(0.47)を示した. この ZT 値は p 型 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 試料より かなり低かった.

3.3 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}バルク試料の熱電性質に及ぼすCu添加の影響

以上の結果から, MA – 熱間押出しプロセスにより成形した p 型材料の熱電性質は著し く改善されたが, n 型材料の場合,同様なプロセスを用いて結晶粒の微細化と結晶配向化 が実現されたが,熱電性質はまだ低い. n 型 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 材料の熱電性質を向上させる ために,キャリア濃度を制御する必要があると考えられる.そのため,本研究では,微量 の Cu をドーパントとして n 型材料に導入した.

XRD 回折の結果から、Cu の添加によって(001) 基底面の配向因子が小さくなる¹⁶⁾ことがわかった.これは Cu の存在によって熱間押出し段階で(001) 面の回転が抑制されたことを示唆している.Fig.9 に Cu を添加した Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 押出し試料のキャリア濃度と移動度を示す.キャリア濃度は Cu 添加量の増加に伴って減少する傾向を示した.これは Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 化合物が単一のキャリアではなく、Cu の添加により供給された電子が正孔に収まることが原因である¹⁷⁾と考えられる.また、キャリア移動度は Cu 添加量の増加に伴う変化はほとんど見られず、Cu 添加によるキャリアの移動度への影響は小さいことを示している.

Fig.10 に押出し成形した Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 試料のゼーベック係数および電気抵抗率を示す. Cu 添加量の増加に伴って, ゼーベック係数(絶対値)および電気抵抗率ともに増加した. これは Cu の添加によるキャリア濃度の減少(Fig.9)が原因であると考えられる. ゼーベック係数と電気抵抗率は共にキャリア濃度に依存しており, キャリア濃度の減少に伴ってゼーベック係数と電気抵抗率が単調に増加し, Fig.9 に示した Cu 添加量とキャリア 濃度の関係からもその傾向が確認できる.

Fig.11 は Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 押出し試料の全熱伝導率(κ)およびその格子成分(κ_pho)と



 $\label{eq:Fig.9} \begin{array}{ll} Fig. \ 9 & Carrier \ concentration \ and \ carrier \ mobility \\ of \ hot-extruded \ Cu_xBi_2Te_{2.85}Se_{0.15} \ samples. \end{array}$



キャリア成分(κ_{car})の Cu 添加量の依存性を示したものである. 全熱伝導率は Cu 添加 量の増加とともに減少し, Cu の添加量が 0.05 以上では全熱伝導率はほとんど変わらず, 約 1W/mK になっている. また, 熱伝導率の格子成分はほとんど変化せず, Cu 添加によ る熱伝導率の低下はキャリア濃度の減少に起因することが明らかになった. Fig.12 に無 次元性能指数 ZT を示す. ZT は Cu の添加量が 0.05 の時に最大値 (ZT=0.86)が得られた. このことから MA – 熱間押出しプロセスにより成形された Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} バルク試料 は Cu の添加による熱電性質の改善に有効であることが示された.



 $\label{eq:Fig.11} \begin{array}{ll} Thermal \ conductivity \ of \ hot-extruded \\ Cu_x Bi_2 Te_{2.85} Se_{0.15} \ samples. \end{array}$



Fig. 12 Figure of merit (*ZT*) of hot-extruded $Cu_xBi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ samples.

4. 結論

本研究では、結晶粒微細化と結晶配向化の同時実現を目指し、MAと熱間押出し加工を 組み合わせるプロセスにより p 型(Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃)と n 型(Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15})バルク熱電材料 を作製するとともに、押出し試料の微視組織・集合組織および熱電性質・機械的性質につ いて調べた結果、次のような知見を得た.

(1) MA - 熱間押出し加工プロセスを用い, 340~450℃の押出し温度範囲では外観には

欠陥がなく緻密かつ健全なp型とn型 Bi_2Te_3 系バルク材を成形することができた.

- (2) 熱間押出し加工により成形した Bi₂Te₃ 系バルク材が微細な結晶粒を有するととも に, 試料の基底面は押出し方向に平行に配向する集合組織を示した.
- (3) 熱間押出し加工により成形した *p* 型 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ バルク材の熱電性質と機械的性質 が著しく改善された. 例えば, 400℃で押出し成形した試料は熱電性能指数 *ZT*=1.2 を示し、また、360℃の押出し材では従来の一方向凝固材より硬さが約3倍上昇した.
- (4) MA 熱間押出し加工プロセスを用いて成形した n型 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} バルク材については、結晶粒の微細化と結晶配向化を実現したにもかかわらず、熱電性質は p型より相対的に低い、例えば、押出し温度 400℃で成形した試料は最大で ZT=0.47 となった。
- (5) n型 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 化合物に Cu を導入することによりキャリア移動度はほとんど 変わらないが、キャリア濃度は Cu 添加量の増加に伴って低下した.結果として、 Cu 添加量の増加に伴ってゼーベック係数と電気抵抗率は増加し、熱伝導率は減少し た.無次元性能指数 ZT は最大で 0.86 に達し、無添加材より ZT が大きく向上した.

謝辞

本研究は、平成28年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものであ り、ここに記して深謝の意を表します.また、研究の遂行にあたり実験で多大な協力を頂 いた北川裕之准教授と森戸茂一准教授(島根大学),音田哲彦准教授、王志磊博士、大学院 生の永見祐希さん、横山悠暉さんに感謝いたします.

参考文献

(1)(財省エネルギーセンター,工場群の排熱実態調査研究要約集,2000年.

- (2) P.J. Taylor, J.R. Maddux, W.A. Jesser and F.D. Rosi, J. Appl. Phys., 85 (1999), 7807-7813.
- (3) W.M. Yim and F.D. Rosi, Solid-State Electron., 15 (1972), 1121-1134.
- (4) J.Y. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto and T. Ohta, J. Alloys Compd., 312 (2000), 326-330.
- (5) Y. Nagami, K. Matsuoka, T. Akao, T. Onda, T. Hayashi and Z.-C. Chen, *J. Elect. Mater.*, 43 (2014), 2262-2268.
- (6) Z.-L. Wang, K. Matsuoka, T. Araki, T. Akao, T. Onda and Z.-C. Chen, *Procedia Eng.*, 81 (2014), 616-621.
- (7) Z.-L. Wang, T. Akao, T. Onda and Z.-C. Chen, J. Alloys Compd., 663 (2016), 134-139.
- (8) Z.-L. Wang, Y. Yokoyama, T. Akao, T. Onda and Z.-C. Chen, J. Jpn Soc. Powder & Powder Metall., 63 (2016), 613-617.
- (9) Z.-L. Wang, T. Akao, T. Onda and Z.-C. Chen, J. Alloys Compd., 684 (2016), 516-523.
- (10) Z.-L. Wang, T. Araki, T. Onda and Z. Chen, Scr. Mater., 141 (2017), 89-93.
- (11) Z.-L. Wang, T. Araki, T. Onda and Z. Chen, J. Mater. Sci., 53 (2018), 9117-9130.
- (12) F. K. Lotgering, J. Inorg. Chem., 9 (1959), 113-123.
- (13) Z.-C. Chen, K. Suzuki, S. Miura, K. Nishimura and K. Ikeda, *Mater. Sci. Eng. A*, 500 (2009), 70-78.
- (14) D.-B. Hyun, J.-S. Hwang, J.-D. Shim and T.-S. Oh, J. Mat. Sci., 36 (2001), 1285-1291.
- (15) Z.J. Xu, L.P. Hu, P.J. Ying, X.B. Zhao and T.J. Zhu, Acta Mater. 84 (2015), 385-392.

- (16) Z.-L. Wang, T. Onda and Z.-C. Chen, Scr. Mater., 146 (2018), 119-122.
- (17) Q. Lognone and F. Gascoin, J. Alloys Compd., 610 (2014), 1-5.