p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 熱電材料の熱電特性と塑性加工度との相関関係^{*1}

森崎 義則^{1,*2} 荒木 洋志^{1,*2} 田辺 栄司²
北川 裕之¹ 長谷崎和洋¹

¹島根大学総合理工学部

²広島県立西部工業技術センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 5 (2006), pp. 447-451

© 2006 The Japan Institute of Metals

Correlation between Thermoelectric Properties and Plastic Deformation of p-Type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ Thermoelectric Materials

Yoshinori Morisaki^{1,*2}, Hiroshi Araki^{1,*2}, Eishi Tanabe²,
Hiroyuki Kitagawa¹ and Kazuhiro Hasezaki¹

¹Department of Materials Science, Shimane University, Matsue 690-8504

²Western Hiroshima Prefecture Industrial Research Institute Manufacturing Technology Academy, Hiroshima 739-0046

A plastic deformation process and ratio study of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ was performed. The ingots were grown by the Bridgman method. Disks were cut from the ingots and deformed by either cold-pressing or hot-pressing under pulse current heating. The plastic deformation ratio was controlled in the range from 55 to 90%. The crystal structures of the deformed samples were identified by X-ray diffraction and pole figure analyses. The diffraction patterns indicate that the surfaces and bottoms of the samples were highly oriented in the hexagonal (00-*l*) plane. Thermoelectric properties change depending on not the plastic deformation ratio but the kind of plastic deformation process. The power factor for hot-press deformed samples exceeded those for the original ingots and cold-press deformed samples. The results suggest that the process of hot-press deformation enhances the thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

(Received February 22, 2006; Accepted March 20, 2006)

Keywords: bismuth telluride, thermoelectric effects, plastic deformation, hot pressing

1. 緒 言

Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 の固溶体は、常温付近で熱電冷却用または熱電発電用として優れた性能を持つ p 型熱電変換材料として知られている¹⁾。これらの固溶体の結晶構造は、菱面体晶系 $R\bar{3}m$ に属する層状化合物である²⁾。これを六方晶系表示にした場合、 Bi_2Te_3 は c 軸方向に $-\text{Te}(1)-\text{Bi}-\text{Te}(2)-\text{Bi}-\text{Te}(1)-$ が層状に積層した構造を持つ。Bi と Te 間の結合力がイオン結合または共有結合による強い結合であるのに対して、Te-Te 間の結合は、ファン・デア・ワールス力により結合されている³⁾。そのため、Te-Te 間の結合力が弱いとされている。ファン・デア・ワールス結合の存在により、 Bi_2Te_3 の多くの物理特性に異方性があることが知られている。a 軸方向すなわちファン・デア・ワールス結合を横切らない方向で Bi_2Te_3 の熱電特性は良好である^{1,4)}。その一方で、結晶成長した場合、へき開を生じやすく、積層し電子冷却用または熱電発電用電気部品として Bi_2Te_3 熱電材料をモジュ-

ル化する際に、微細な加工を行うことが困難である欠点を持つ。これらの観点から、 Bi_2Te_3 において高性能な方向に配向し、モジュール化に必要な機械的強度を有する作製方法が強く求められている。これまでの研究で、キャリア濃度を制御した p および n 型 Bi_2Te_3 系熱電材料の塑性加工について報告した⁵⁾。しかしながら、塑性加工に関しての、最適な作製条件については明らかにされていなかった。

本研究では典型的な p 型熱電材料である $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ を対象に、塑性加工比に対する熱電特性の相関関係について調査した。素材としては、ブリッジマン法により作製したインゴットを使用した。このインゴットに冷間加工(Cold Pressing; CP)あるいは通電加圧加工(Pulse Current Hot Pressing; PCHP)という塑性加工プロセスを導入する。ここで通電加圧加工とは、放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering; SPS)あるいはプラズマ活性化焼結(Plasma Activated Sintering; PAS)と呼ばれる装置内で、インゴットに機械的圧力と直流パルス電流を印加して昇温し、融点直下の温度で熱間塑性変形させる工程のことである。このようにインゴットを一方方向にプレスすることで、優先方位をもつ変形集合組織が得られることが期待される。本報告では、結晶構造および結晶

^{*1} Mater. Trans. **47** (2006) 383-387 に掲載

^{*2} 島根大学大学院生(Graduate Student, Shimane University)

方位には X 線回折および極点図解析を行い、熱電特性については、ホール係数、比抵抗、ゼーベック係数を測定することで評価し、常温付近での熱電特性に対する塑性変形の効果について述べる。

2. 実験方法

2.1 試料作製

本報告で研究の対象にした試料組成は、p 型にキャリア濃度を制御するために 0.07 mass%Te を添加した $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ である。出発原料である Bi(6N), Sb(6N), Te(6N) を目的組成になるように秤量し、カーボンコーティングした石英管中で真空封入し、650°C で 4 時間成分元素の直接熔融を行った。その後、温度勾配のある電気炉内で垂直ブリッジマン法 (Vertical Bridgman method; VBM) により結晶成長を行った。凝固点における温度勾配：約 0.4 mm/K, 降下速度：9 mm/h と成長条件を設定した。VBM により得られた試料は、粗大な結晶粒の集まりであり、結晶成長方向と a 軸とが一定程度揃っていることがへき開により確認された。続いて、得られたインゴットを結晶成長方向と平行方向に板状に切り出し、塑性加工を行った。

冷間加工 (Cold Pressing; CP) は結晶成長方向の垂直面に 5 分間、250 MPa の圧力を室温で加えることで行った。

通電加圧加工 (PCHP) は、パルス通電焼結装置 (SSAL-LOY Co., LTD.) を用いて行った。黒鉛ダイス中で、黒鉛パンチにより結晶成長方向に対して垂直面に 50 MPa の圧力を加えた。パルス電流は 400 A で、温度は 400°C まで上昇させ、5 分間維持した。CP の場合、塑性変形した試料の大きさは約 10 mm ϕ × 1.5 mm, PCHP の場合、塑性変形した試料の大きさは約 11 mm × 11 mm × 1.5 mm であった。

塑性加工比を示す変形率 D_R は以下の式で定義される⁶⁾。

$$D_R \equiv \frac{t_0 - t}{t_0} \quad (1)$$

ここで t_0 は初期の厚み、 t は塑性変形後の厚みを示す。インゴットの初期厚みを約 55~90% 変化させる事で所定の変形率を得た。

2.2 結晶の配向性の評価 (X 線回折と極点図)

本研究では、配向性の評価に X 線回折を用いた。使用した X 線は $\text{CuK}\alpha$ 線であり、測定は回折角 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ の範囲で行った。X 線のビームは、VBM 試料の場合には結晶成長方向に平行面に沿って照射し、CP および PCHP 試料には、加圧方向の垂直面に照射した。 Bi_2Te_3 系熱電材料は、熱電性能が高い方向の結晶方位面は (00 $\cdot$ l) である。そこで配向因子 F を次のように定義した。

$$F \equiv \frac{(D - D_0)}{1 - D_0} \quad (2)$$

$$D = \frac{\sum I_{00l}}{\sum I_{hkl}} \quad (3)$$

ここで $\sum_{00l}$ は 00 $\cdot$ l 面の X 線回折強度の合計を示し、 $\sum_{hkl}$ は測定範囲内の X 線回折強度の合計を示す。 D_0 は、完全無配向を仮定した粉末パターンでの $\sum_{00l}$ と $\sum_{hkl}$ を示す。本研究で

Fig. 1 Schematics of XPFA measurements (a) Sample setting (b) Polar net.

は、測定角が $20 \sim 80^\circ$ の範囲であるために、 D_0 は 0.03274 となる。式 (2) に従えば、 F が 1 の場合完全配向、0 の場合は無配向となる。

配向性に関しては、通常の X 線回折に加え、極点図による解析も行った。Fig. 1 に極点図測定の概要図を示す。(006) と (001) 極点図の測定は、Schulz の反射法を用いて行った⁷⁾。X 線は、PCHP 試料のプレス方向の垂直面に対して角度 α と β に回転させた。 $2\theta = 17.45^\circ$ と 45.15° に (006) と (001) 極点は、それぞれ対応する。回転角はそれぞれ $15^\circ < \alpha < 90^\circ$, $0^\circ < \beta < 360^\circ$ で制御し、測定幅は両者とも 1° とした。

2.3 熱電性能の評価

熱電特性の評価として、ホール係数 R_H 、比抵抗 ρ 、ゼーベック係数 α を室温で測定した。磁束密度 0.5 T の磁場中で 50 mA の電流を流し、ホール係数 R_H を測定した。比抵抗 ρ は van der Pauw 法により 50 mA の電流を流して測定した。温度差 $\Delta T = 5$ K を与えた場合の熱起電力を測定し、 $\alpha = E/\Delta T$ によりゼーベック係数を求めた。

3. 結果と考察

3.1 配向性の評価

Fig. 2 に、式 (1) から推定される変形率に対する VBM, CP, PCHP により得られた試料表面の配向因子を示す。CP および PCHP 法による塑性加工には、結晶中の配向が確認された。配向因子は、変形率に対して明らかな相関関係を示さなかった。しかしながら、変形加工により a 軸に対する配向因子が全体に向上することが確認された。

Fig. 3 に加圧方向の垂直面の相対深さに対して、PCHP 試料の高結晶配向性を有する極点図を示す。ここで、相対深さは、表面と底面をそれぞれ 0 と 1 に規格化した場合の相対

深さを示す。 $\alpha=90^\circ$ での (006) のピークは、すべての試料に見られた。 PCHP による塑性変形は、加圧方向の垂直面内に (00- l) の配向を導入しているものと考えられる。 不規則な (110) ピークが PCHP 加圧方向の垂直面内に観察される。 これは、PCHP 試料が粗大粒を持ち、完全な結晶配向性を持たないことが原因と考えられる。 なお、通常の条件では、 $\alpha=0^\circ$ の場所に (006) のピークが (110) 極点図では観察されるはずである。 しかしながら、本測定では測定する α 角の範囲を $15^\circ < \alpha < 90^\circ$ としたために Fig. 3 の (110) 極点図には (006) のピークは観測されなかった。

Fig. 4 に加圧方向の垂直面の相対深さに対する (006) 極点図の $\alpha=90^\circ$ での最大強度を示す。 Fig. 3 と同様に、試料の内部での結晶配向因子は相対的に低いことが確認された。 こ

れは、塑性変形により完全に結晶粒は配向をしていないことを示している。

3.2 熱電特性

Fig. 5 に VBM, CP および PCHP 試料の変形率に対する室温でのキャリア濃度依存性を示す。 測定方向は、VBM 試料は結晶成長方向面、CP と PCHP 試料は加圧方向に垂直な面を測定した。 キャリア濃度は、ほぼ一定であり、塑性加工プロセスによる新しいキャリアの発生は測定することが困難であった。 さらにすべての試料のキャリア濃度が 10^{25} m^{-3} 台であることから、熱電変換に適したキャリア濃度を有していると考えられる。

Fig. 6 に VBM, CP および PCHP 試料の変形率に対する室温でのホール移動度の依存性を示す。 測定方向は、VBM 試料は結晶成長方向面、CP と PCHP 試料は加圧方向に垂直な面を測定した。 ホール移動度に関しては、変形率に対する依存性は見られなかったものの、加工方法による違いが顕著に見られた。 つまり、熱間加工である PCHP 試料の場合、VBM や CP 試料と比べ大幅にホール移動度の向上が見られ

Fig. 2 Orientation factor on the surfaces of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ prepared by VBM, CP and PCHP methods plotted in terms of deformation ratio. (The direction of measurement for the VBM method was the plane parallel to the growth direction. The CP and PCHP methods were measured in the planes vertical to the CP and PCHP directions, respectively.)

Fig. 3 Pole figure of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ in terms of relative depth (Z) of the plane vertical to the PCHP direction. ($Z=0.23$, 0.80 and 1.00), (a) 006 pole, (b) 110 pole.

Fig. 4 Maximum intensity of $\alpha=90^\circ$ deg in (006) pole figure of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ plotted in terms of the relative depth of the plane vertical to the PCHP direction.

Fig. 5 Carrier concentration of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ prepared by VBM, CP and PCHP methods plotted in terms of deformation ratio. (The direction of measurement for the VBM method was the plane parallel to the growth direction. The CP and PCHP methods were measured in the planes vertical to the CP and PCHP directions, respectively.)

た. これは, 塑性変形時に a 軸配向とホール移動度の向上が同時に見られる現象に対応している^{5,8)}. しかしながら, CP 試料のホール移動度の向上は不十分である. この理由として, PCHP 試料では, ホール移動度に悪影響を及ぼす欠陥の発生が少ないか, または発生した欠陥が結晶粒界へ拡散したため移動度が向上したのに対して, 室温で加工される CP では悪影響を及ぼす欠陥が残留したものと推定される. 今後, 透過型電子顕微鏡 (TEM) 等による結晶粒内の観察を行うことにより, 直接原因を明らかにする必要がある.

Fig. 7 に VBM, CP および PCHP 試料の変形率に対する室温での比抵抗の依存性を示す. 測定方向は, VBM 試料は結晶成長方向面, CP と PCHP 試料は加圧方向に垂直な面を測定した. 比抵抗に関しては, 変形率に対する依存性は見られなかったものの, 加工方法による違いが顕著に見られた. つまり, PCHP 試料の場合, VBM や CP 試料と比べ大幅に比抵抗の低減が見られた. これは, PCHP 試料が, VBM や CP 試料と比べ大幅にホール移動度の向上したことに対応している. この理由として, PCHP では, 塑性変形時に a 軸

配向とホール移動度の向上が同時に見られる現象と同様に, 比抵抗の場合も悪影響を及ぼす欠陥の発生が少ないかまたは, 発生した欠陥が結晶粒界に拡散したためと考えられる.

Fig. 8 に VBM, CP および PCHP 試料の変形率に対する室温でのゼーベック係数の依存性を示す. 測定方向は, VBM 試料は結晶成長方向面, CP と PCHP 試料は加圧方向に垂直な面を測定した. ゼーベック係数が変形率と共に増加するならば, 配向性すなわち異方性の影響が考えられる. ゼーベック係数の異方性は, 比抵抗や熱伝導率より少ないことが知られている⁹⁾. しかしながら, ゼーベック係数は, 室温で真性伝導により異方性を示すことも知られている⁹⁾. Fig. 8 を見る限り, 変形率に対するゼーベック係数の依存性は明らかにすることは困難であった.

Fig. 9 に VBM, CP および PCHP 試料の変形率に対する室温でのパワーファクター $\alpha^2\rho^{-1}$ の依存性を示す. 高いパワーファクターを PCHP 試料は有することが明らかになった. その原因は, Fig. 6 でも述べたように PCHP プロセスにより a 軸への配向が高まり, さらに悪影響を及ぼす欠陥発

Fig. 6 Hall mobility of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ prepared by VBM, CP and PCHP methods plotted in terms of deformation ratio. (The direction of measurement for the VBM method was the plane parallel to the growth direction. The CP and PCHP methods were measured in the planes vertical to the CP and PCHP directions, respectively.)

Fig. 7 Electrical resistivity of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ prepared by VBM, CP and PCHP methods plotted in terms of deformation ratio. (The direction of measurement for the VBM method was the plane parallel to the growth direction. The CP and PCHP methods were measured in the planes vertical to the CP and PCHP directions, respectively.)

Fig. 8 Seebeck coefficient of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ prepared by VBM, CP and PCHP methods plotted in terms of deformation ratio. (The direction of measurement for the VBM method was the plane parallel to the growth direction. The CP and PCHP methods were measured in the planes vertical to the CP and PCHP directions, respectively.)

Fig. 9 Power factor of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ prepared by VBM, CP and PCHP methods plotted in terms of deformation ratio. (The direction of measurement for the VBM method was the plane parallel to the growth direction. The CP and PCHP methods were measured in the planes vertical to the CP and PCHP directions, respectively.)

生の抑制または結晶粒界への拡散が起こったことによるホール移動度の向上と考えられる。VBM, CP および PCHP 試料のそれぞれの最大パワーファクターは, $0.55 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$, $1.29 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ and $3.94 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であった。

4. 結 言

本研究では, 素材に垂直ブリッジマン法(VBM)を用いて, 冷間プレス(CP)および熱間加工プロセスの一つである通電加圧加工(PCHP)法で様々な塑性変形加工率を与えた。その結果, 以下の知見が得られた。

(1) CP および PCHP 試料に関して, 加圧方向の垂直面に a 軸配向が見られる。PCHP 試料の極点図測定では, a 軸配向は, 完全ではなかった。

(2) 塑性変形加工比を示す変形率に対する熱電性能の系統的な違いを観察することは困難であった。しかしながら, 試作方法による違いがみられた。

(3) 熱電特性として有益な強い異方性と熱電特性に悪影響を与える欠陥の抑制には, 熱間塑性変形加工プロセスである

PCHP が有効である。PCHP 試料は, 加圧方向の垂直面で高い($3.94 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$)パワーファクターを示した。

以上のことから, a 軸に配向し, 熱電性能に悪影響を与える欠陥の発生抑制または発生した欠陥が結晶粒界へ拡散した集合組織を効果的に得るには, PCHP プロセスが有効であることが明らかになった。結果として, PCHP プロセスにより熱電性能の向上が期待できる。

文 献

- 1) Ed. by D. Rowe: CRC Handbook of THERMOELECTRICS, (CRC Press, London, New York, Tokyo 1995) 239.
- 2) S. Nakajima: J. Phys. and Chem. Solids. **24**(1963) 479.
- 3) J. Drabble and C. Goodman: J. Phys. and Chem. Solids. **5**(1958) 142.
- 4) H. T. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata and I. A. Nishida: J. Phys. Chem. Solids. **50**(1989) 945.
- 5) H. Kitagawa, Y. Morisaki, H. Ishibashi, M. Orihashi and Y. Noda: J. Japan Inst. Metal **69**(2005) 164-169.
- 6) F. K. Lotgering: J. Inorg. Nucl. Chem. **9**(1959) 113.
- 7) L. G. Schulz: J. Appl. Phys. **20**(1949) 1030.
- 8) H. T. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata and I. A. Nishida: J. Phys. Chem. Solids. **50**(1989) 945-950.
- 9) H. Situmorang and H. J. Goldsmid: Phys. Stat. Sol. **b134**(1986) K83-K88.