

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630330

研究課題名(和文) 結晶粒の超微細化と超配向化の同時制御による高性能熱電材料の開発

研究課題名(英文) Development of High-Performance Thermoelectric Materials through Grain Refinement and Texture Enhancement

研究代表者

堀田 善治 (Horita, Zenji)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20173643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、結晶粒超微細化と結晶配向化に最近本研究グループで開発した高圧スライド加工(HPS: High-Pressure Sliding)法を用いた。熱電材料の特性を評価するパラメーターである電気的出力因子(Power Factor: PF)は、n型とp型ともにHPS加工施すことで増加した。特に、n型で得られた本研究結果は、従来の研究結果と比較して最も高い値となり、HPS加工はBi₂Te₃系熱電材料の熱電性能向上に効果的であることを示した。本研究では、新たにSiをナノ結晶化すると熱伝導率は単結晶のSiに比べて1/20に小さくなることを示した。

研究成果の概要(英文)：High-pressure sliding (HPS) was successfully applied to Bi₂Te₃ thermoelectric materials so that the grain size was significantly reduced and the crystal orientation was continuously developed. Maximum power factor increased with sliding distance for both n-type and p-type materials, especially the value achieved in the n-type was the highest ever reported. It was shown that HPS was a potential process for producing high-performance Bi₂Te₃ thermoelectric materials.

研究分野：材料組織学

キーワード：熱電材料 Bi-Te系 超微細結晶粒 電気伝導率 熱伝導率 巨大ひずみ加工

1. 研究開始当初の背景

本研究で対象とする Bi_2Te_3 系の熱電材料は室温付近で高い変換能を発揮することから特に注目された材料である。熱電変換能を定量的に評価する指標として次式で表される性能指数 (Z) が用いられる。

$$Z = \alpha^2 / \rho \kappa$$

ここで、 α :ゼーベック係数、 ρ :電気抵抗率、 κ :熱伝導率。 Z が高いほど熱電変換効率が高く、 Bi_2Te_3 のような α の大きな材料で、 ρ や κ を小さくすることが重要となる。 ρ と κ の値は組織状態に大きく依存するもので、それぞれ、結晶配向性を高め結晶粒を超微細化することで達成される。

これまでに、 Bi_2Te_3 系熱電材料の組織制御には、一方向凝固法、ホットプレス法が試みられている。前者では結晶配向が高く得られて ρ を低くできるが、結晶粒が大きくて κ が高くなる。後者では、粉末をホットプレスすることで結晶粒を小さく (κ を低く) できるが、配向性が小さくなる (ρ は高くなる)。さらに熱間押し出し法を併用して両者の組織制御ができるようになったが、十分な性能とは言えない。

2. 研究の目的

本研究では Bi_2Te_3 系熱電材料の結晶粒を超微細化し、結晶配向性を高くすることで、熱電性能の向上を図ることを目的とする。結晶粒超微細化と超配向化には最近本研究グループで開発した高圧すべり加工 (HPS: High-Pressure Sliding) 法を用いる。高圧の拘束条件下で加工することから、延性の小さい材料でも適用可能となる。

3. 研究の方法

試料には n 型 ($\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$) と p 型 ($\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$) の板状試料を準備した。結晶粒微細化と高い結晶配向性を得るために、付与圧力、押し出し速度、すべり量、押し出し温度を変えて最適な条件を確立する。さら

に、結晶粒度測定、結晶配向性が電気伝導度や、熱伝導度に及ぼす影響について調べ、高い熱電特性を得るための条件を確立する。

4. 研究成果

(1) HPS加工を1 GPaのもと、723 Kの温度で施したところ、スライド距離が5, 10, 15 mmの中で5 mmの時に最も結晶粒が小さくなり、n型試料では5.3 μm 、p型試料では5.7 μm となった。スライド距離が大きくと付与ひずみ量が大きくなると結晶粒の粗大化が促進された。(Fig.1)

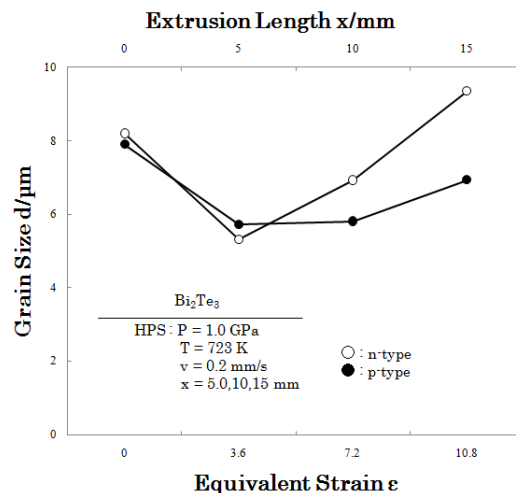


Fig.1 Plot of grain size against equivalent strain (extrusion length).

(2) HPS加工により(001)面は押し出し方向に対して平行に配向し、加工温度、スライド長さ、押し出し圧力の増加に伴い配向性は向上した。

(3) ゼーベック係数の値はn型とp型ともにスライド長さによる変化は見られなかった。また、電気抵抗率はスライド長さが $x=5.0$ mmで最も低い値を示し、スライド長さの上昇に伴い電気抵抗率は増加した。これはひずみ量が増加したことによる、格子欠陥の増加に起因したキャリア移動度の低下が大きいことによる。(Fig.2)

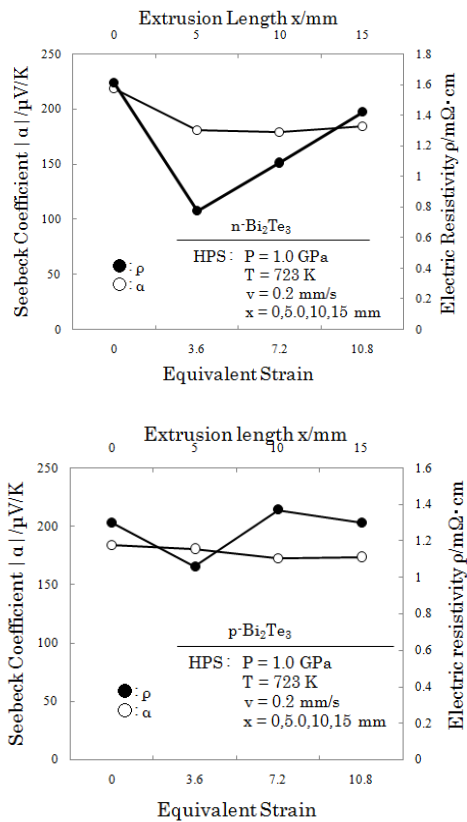


Fig.2 Plots of α and ρ against equivalent strain (extrusion length) for n and p types.

(5) ゼーベック係数および電気抵抗率ともに加工温度依存性は同じで、n型では723 Kが最も小さく、p型では加工温度の増加とともに減少した。電気抵抗率はすべての温度条件で加工前より低い値を示した。

(6) 熱電材料の特性を評価するための重要なパラメーターとして使用される電氣的出力因子(Power Factor: PF)はn型とp型ともにHPS加工前より増加した。p型では加工温度とともに増加し、773 Kで最も大きくなり、 $\text{PF}=3.1 \times 10^{-3} \text{W/mK}^2$ が得られた。n型においては723 KでHPS加工した時に $\text{PF}=4.2 \times 10^{-3} \text{W/mK}^2$ の高い値が得られた。

(Fig.3)

(7) n型で得られた本研究結果($\text{PF}=4.2 \times 10^{-3} \text{W/mK}^2$)は、これまで報告された研究結果と比較して最も高い値となった。HPS加工はBi₂Te₃系熱電材料の熱電性能向上に効果的であることが示された。

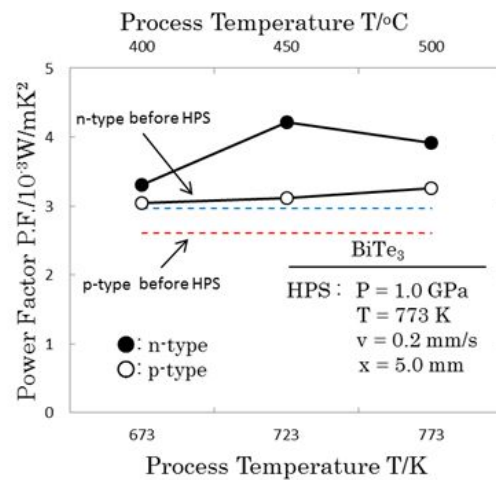


Fig.3 Plot of power factor against processing temperature.

(8) 本研究では新たにパルス光を利用したサーモリフレクタンス法で熱伝導率の測定を行った。高圧ねじり加工でナノ結晶化したSiの熱伝導率は単結晶のSiに比べて1/20に小さくなることを示した。これより、性能指数の決定に必要な熱伝導率が小さい試料でも精度良く効果的に測定できることが示された。

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 1件)

S. Harish, M. Tabara, Y. Ikoma, Z. Horita, Y. Takata, D. G. Cahill, M. Kohno, Nanoscale Research Letters, 9, 326, (2014). 査読有
“Thermal conductivity reduction of crystalline silicon by high-pressure torsion”

〔学会発表〕(計 5件)

2nd International Conference on Materials for Energy - EnMat II. May 13-16, 2013, Convention Center Karlsruhe, Germany
“Severe plastic deformation for production of high electrical conductivity with enhanced mechanical strength”

Zenji Horita 【Invited】

The 8th Pacific Rim International
Conference on Advanced Materials and
Processing (PRICM-8), August 4-9, 2013,
Hilton Waikoloa Village , Waikoloa, Hawaii,
USA

“Bulk Nanostructured Materials with Multifun-
ctionalities Produced by High-Pressure Torsion”

Zenji Horita 【Invited】

Department Seminar: Department of
Materials Science and Engineering, Norwegian
University of Science and Technology (NTNU),
November 15, 2013, Trondheim, Norway
“Improving functionality of materials by
high-pressure torsion”

Zenji Horita 【Invited】

XII International Conference on
Nanostructured Materials (NANO 2014)
Section 04 – Bulk Metallic Nanomaterials
July 13-18, 2014, Lomonosov Moscow State
University, Moscow, Russia
“Production of Bulk Nanostructured Materials
with Enhanced Functionality Using
High-Pressure Torsion”

○Zenji Horita 【Invited】

40th Celebración de la Microscopía
Electrónica en Costa Rica, November 10, 2014,
Electron Microscopy Center at University of
Costa Rica, CIEMIC, San Jose, Costa Rica
“Advanced electron microscopy: character-
ization of bulk nanostructured materials
produced by severe plastic deformation”

○Zenji Horita 【Invited】

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)
発明の名称：ひずみ印加方法およびひずみ
印加装置

発明者：堀田善治

権利者：堀田善治

登録番号：特許 5288437

出願年月日：平成 19 年 11 月 17 日

取得年月日：平成 25 年 6 月 14 日

国内外の別：国内

6 . 研究組織

(1)研究代表者

堀田善治 (HORITA, Zenji)

研究者番号：20153643

(2)連携研究者

宗藤伸治 (MUNETO, Shinji)

研究者番号： 20380587