

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06861

研究課題名（和文）結晶粒微細化と結晶配向の両立を可能とする新規通電焼結法による高性能熱電材料の開発

研究課題名（英文）Development of thermoelectric materials by novel electric-current sintering method for achieving both fine crystal grains and crystal orientation

研究代表者

北川 裕之（Kitagawa, Hiroyuki）

島根大学・学術研究院理工学系・准教授

研究者番号：00325044

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：室温付近で高性能なBi₂Te₃系熱電材料について、周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結法により微細結晶粒が結晶配向した材料合成を試みた。典型的なp型材料であるBi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃について周期的圧力印加により結晶配向が促進されること、焼結温度、保持時間により結晶粒サイズ、結晶配向を制御できることを明らかにした。さらに、結晶配向と電気抵抗率、結晶粒サイズと熱伝導率の関係を示し、本系材料の設計指針に重要な知見を得た。さらに、n型Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}についてもp型材料と同様、本手法により組織および物性制御が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で対象としたBi₂Te₃系材料は、室温付近で動作する高性能熱電材料として知られる一方、その製造プロセスに関する研究は現在も多数行われている。本研究はユニークな材料製造プロセスを提案するとともに、組織と熱電特性の関係を示した。得られた知見が今後のBi₂Te₃系材料設計指針の一助となることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Pulse-current sintering under cyclic uniaxial pressure was applied to Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃, which is a typical p-type thermoelectric material. The crystal alignment and grain size were remarkably changed by applying the cyclic uniaxial pressure and textures were controllable by the sintering temperature, holding time and uniaxial pressure patterns. As a result of preparation of sintered materials having the various microstructures, the texture dependence of thermoelectric properties could be shown. Furthermore, it was also confirmed that the texture and thermoelectric properties of n-type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} could be controlled by this method as well as the p-type Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃.

研究分野：粉末冶金

キーワード：焼結 結晶・組織制御 熱電材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱電変換に適した材料は、大きなゼーベック係数 S (V/K) と小さな電気抵抗率 ρ (Ωm)、熱伝導率 κ (W/Km) を持つ材料であり、エネルギー変換効率は無次元性能指数 $ZT = S^2 / \rho\kappa \cdot T$ (T : 絶対温度) が大きいほど良好となる。 Bi_2Te_3 系材料は、室温付近で大きな ZT を持つ実用熱電材料として知られている。本系材料は菱面体晶系に属する層状化合物であり、熱電物性に顕著な異方性が存在する。特に単結晶 Bi_2Te_3 の電気抵抗率は、六方晶表示した場合の c 軸方向に比べて c 面内が低く、 ZT が大きくなる傾向にある。近年、 Bi_2Te_3 系熱電材料は、パルス通電焼結法 (放電プラズマ焼結法) に代表される焼結法による微細結晶粒からなる焼結体の作製に関する研究が数多く行われている。これら研究の多くは、結晶粒微細化による機械的強度の改善および熱伝導率の低減を意図したものである。焼結法による Bi_2Te_3 系熱電材料作製において、微細結晶粒を維持したまま結晶配向性を向上させることができれば、低い電気抵抗率を維持しつつ格子熱伝導率の低減が図れる可能性がある。組織・配向制御を意図した粉末冶金的製造法に関する研究についても興味深い報告例が多数あり、組織と熱電特性に関する知見はさらなる熱電性能向上のために必要である。

我々の研究グループは周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結法 (Pulse-Current Sintering under Cyclic Uniaxial Pressure: PCS-cyclic) による Bi_2Te_3 系熱電材料の作製を試みてきた。PCS-cyclic は図 1(a)(b) に示したように焼結プロセス中に周期的に一軸圧力を印加することを特徴とする焼結法である。本手法により、低温・短時間焼結という通電焼結プロセスの特長を維持したまま、周期的圧力印加が結晶配向を促すことが期待される。我々はこれまでに、主として p 型 Bi-Sb-Te に PCS-cyclic 法を適用し、圧力印加方向と垂直に c 面が配向した集合組織が得られることを確認してきた。理想的な組織の実現のためには、焼結温度・保持時間、圧力印加パターンなどによる組織の変化および熱電特性の変化を系統的に調査する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結法 (Pulse-Current Sintering under Cyclic Uniaxial Pressure: PCS-cyclic) による Bi_2Te_3 系熱電材料の作製を、様々な焼結温度・保持時間、圧力印加パターンにより行い、本手法により理想的な組織が実現するかを調べるとともに、組織と熱電特性の関係を系統的に明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

対象組成は p 型材料については $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 、n 型材料については $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ とし、焼結前粉末は遊星ボールミルを用いたメカニカルアロイング法により調整した。調整した化合物粉末を様々な焼結条件で PCS-cyclic 法を用いて焼結し、相対密度 95% 以上の単相試料を得た。焼結体について X 線回折、電子線後方散乱回折 (EBSD) により組織解析を行うとともに、室温 (300K) における熱電特性を評価した。熱電特性は圧力印加方向に対して垂直方向で行った。

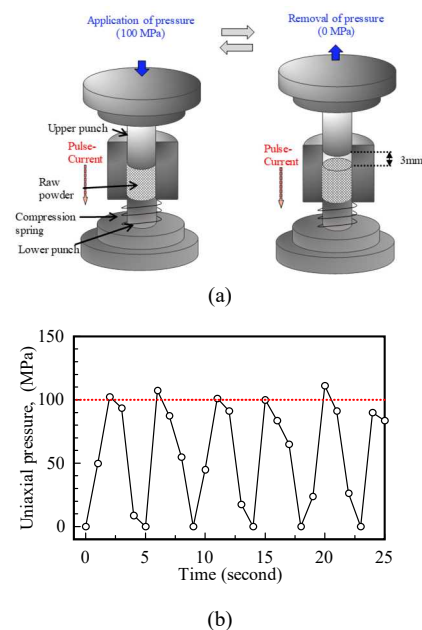


図 1 (a) 周期的圧力下でのパルス通電焼結の模式図 (b) 周期的一軸圧力の一例

4. 研究成果

① 焼結保持時間の効果

p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ を PCS-cyclic 法により焼結温度 400°C 、保持時間 0~60 min の条件で焼結体を作製した。印加圧力は図 1(b)に示したような $0\leftrightarrow 100\text{MPa}$ とした。図 2 に保持時間 0~15 min で作製した $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 焼結体断面の結晶方位マップと $\{001\}$ 極点図を示す。比較のため、一定加圧の PCS (400°C , 0~10 min) で作製した試料も比較のため示す。一定加圧 PCS 試料の組織はランダム方位を持つ等方的な微細結晶粒からなっており、保持時間を変化させても組織に大きな変化は認められない。一方で、PCS-cyclic 試料においては、保持時間によって組織に大きな変化が確認される。保持時間が 0 min のときは、微細結晶粒が観察されるが、保持時間増加につれて結晶粒サイズの増加とともに結晶配向が進行することが確認できた。

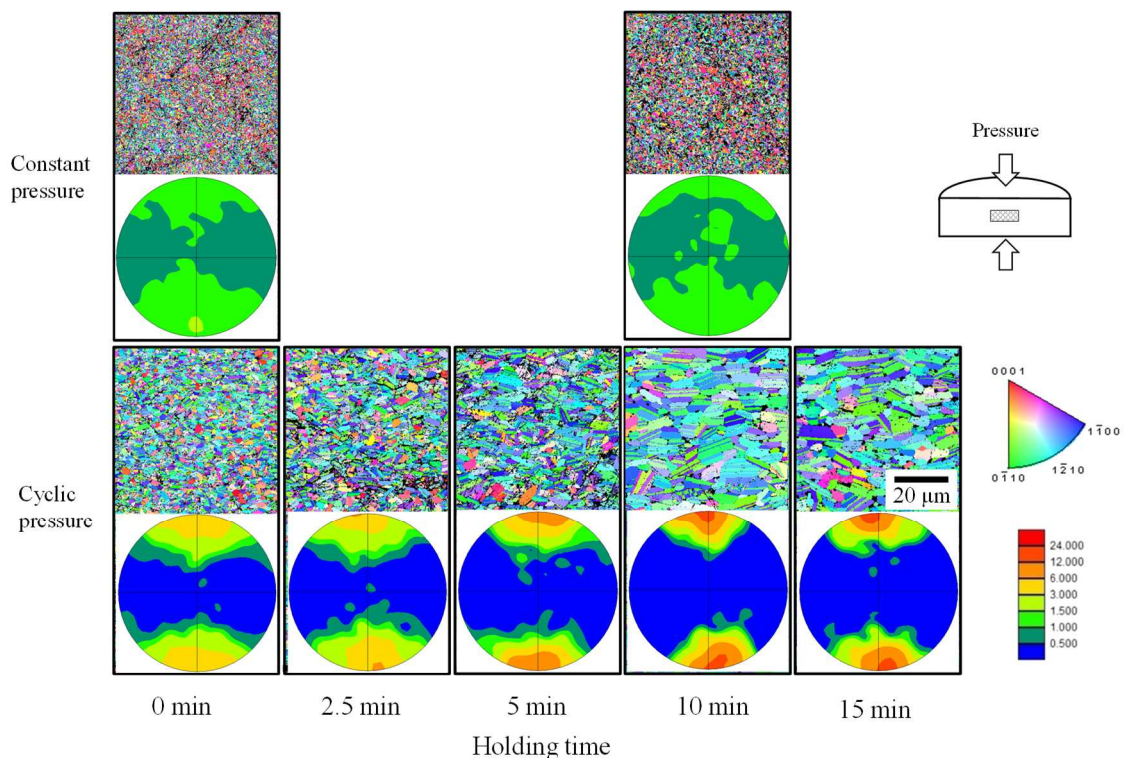


図 2 焼結温度 400°C 、保持時間 0~60min で焼結した $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 焼結体断面の結晶方位マップと $\{001\}$ 極点図

② 焼結温度の効果

p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ を PCS-cyclic 法により焼結温度 $350, 375, 400, 425^\circ\text{C}$ 、保持時間 0~60 min の条件で焼結体を作製した。印加圧力は図 1(b)に示したような $0\leftrightarrow 100\text{MPa}$ とした。図 3 に代表的な組織として PCS-cyclic により作製された焼結温度 $350, 425^\circ\text{C}$ 、保持時間 0, 60 min の焼結体断面の結晶方位マップと $\{001\}$ 極点図を示す。焼結温度 350°C の試料では保持時間 0min では、一定加圧 PCS と同様の組織を示すものの、保持時間を増加させることにより結晶粒成長と配向性の増加を確認した。一方、焼結温度 425°C の試料は保持時間 0min でも強い結晶配向を示し、保持時間の増加とともに結晶粒成長が認められた。このように、PCS-cyclic により、焼結温度・保持時間に依存した結晶サイズ、c 面配向性の大きな変化を確認し、PCS-cyclic 法によって、様々な組織を有する材料作製が可能なが示された。

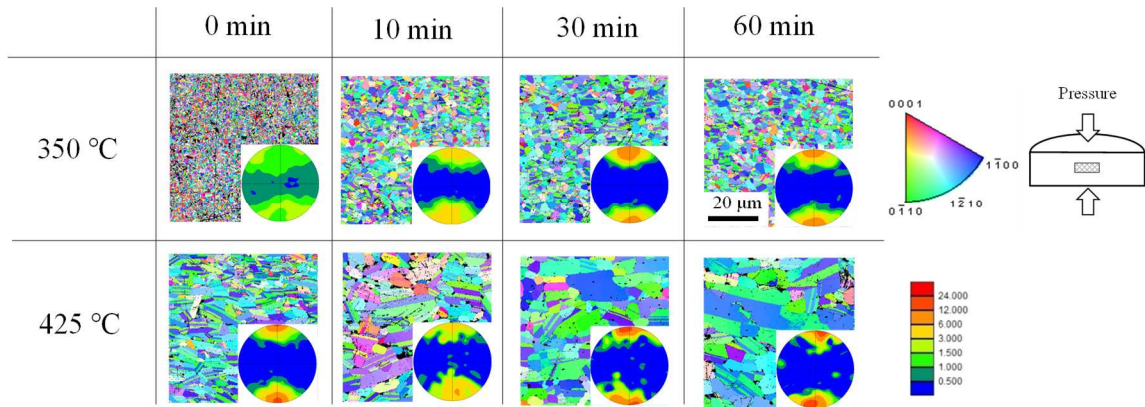


図3 焼結温度 350°C, 425°C, 保持時間 0~60min で PCS-cyclic 法により焼結した $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 焼結体断面の結晶方位マップと $\{001\}$ 極点図

③ 組織と熱電特性の関係

組織と熱電特性の関係を明らかにするために、EBSD 測定データから c 面配向度と平均結晶粒径を評価した。なお、 c 面配向度は $\{001\}$ 極点図における最大強度で評価した。

ゼーバック係数は、異方性が小さいため組織の影響を受けず、焼結温度によるキャリア濃度の変化に対応して、 $180\sim 220 \mu\text{V/K}$ の値を示した。図 4 に焼結温度 $350^\circ\text{C}\sim 425^\circ\text{C}$ 、保持時間 0~60 min の PCS-cyclic 法で作製した $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ の (a) 結晶配向度と電気抵抗率、および (b) 平均結晶粒径と格子熱伝導率の関係を示す。電気抵抗率は、 $\{001\}$ 極点図における最大強度が 10 程度までは単調に減少した。しかしながら、それ以上最大強度が増加しても、電気抵抗率の低減は認められなかった。電気抵抗率が飽和した値は単結晶の値とほぼ同等であり、低い電気抵抗率を得るためには必ずしも完全配向した材料が必要でないことが示された。一方、格子熱伝導率は、観測した平均結晶粒径の範囲でほぼ一定の値を示した。格子熱伝導率低減にはより小さな結晶粒径が必要であり、微細粉末調整や異種材料との複合化などを今後検討する必要がある。

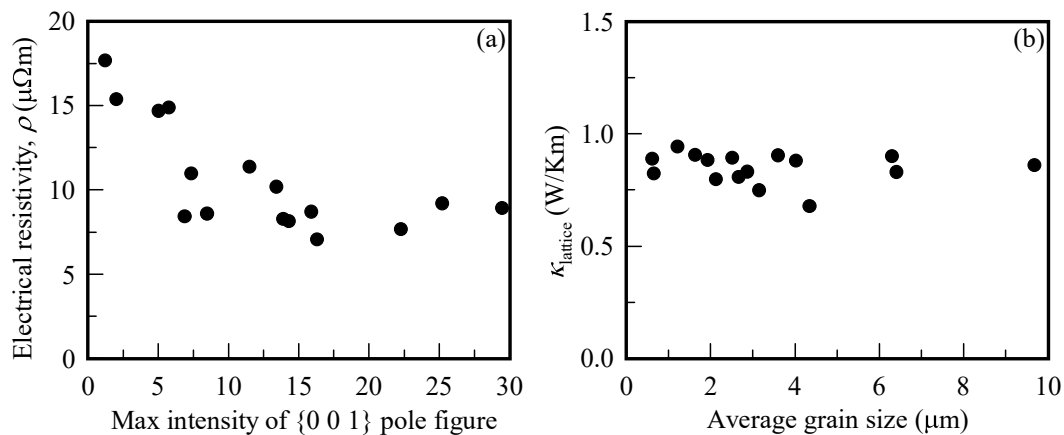


図4 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ の(a) $\{001\}$ 極点図における最大強度と電気抵抗率の関係 (b) 平均結晶粒径と格子熱伝導率の関係

④ 焼結圧力パターンの効果

①②では図 1(b)に示したような周期的圧力を印加した焼結を行ったが、圧力パターンを変化させた焼結を行い、周期的圧力印加が組織に与える影響を調べた。p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ を様々な圧力パターンにおいて焼結温度 400°C 、保持時間 10min で焼結した。その結果、結晶配向は、圧力印加回数と強い相関があり、印加回数が最も多い圧力パターンで最大となった。このように、圧力印加時に繰り返される衝撃が、結晶面のすべりと回転を促すことを強く示唆する結果を得た。

⑤ n 型材料への適用

n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ に Cl, Br, Cu などのドーピングを施し、キャリア濃度を $10^{25}\text{-}10^{26}\text{ m}^{-3}$ 程度に制御した系について PCS-cyclic 法により焼結体を作製した。その結果、p 型材料と同様に結晶配向した材料作製が可能であり、高移動度化による電気抵抗率低減を確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ayako Suzuki, Hiroyuki Kitagawa, Kazuaki Hirayama, Anh Hoang Pham, Shigekazu Morito, Takao Etoh, Kotaro Kikuchi	4. 巻 49
2. 論文標題 Effect of Cyclic Uniaxial Pressure in Pulse-Current Sintering on Microstructure of Bi ₂ Te ₃ -Based Thermoelectric Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2832-2837
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11664-019-07867-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 北川 裕之, 井戸 翔太, 鈴木 絢子, 菊池 光太郎	4. 巻 53
2. 論文標題 周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結によるn型Bi ₂ Te ₃ 系熱電材料の組織制御	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 622-624
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ayako Suzuki, Hiroyuki Kitagawa, Shota Ido, Anh Hoang Pham, Shigekazu Morito, Takao Etoh, Kotaro Kikuchi	4. 巻 742
2. 論文標題 Microstructure Control of Bi _{0.4} Sb _{1.6} Te ₃ Thermoelectric Material by Pulse-Current Sintering under Cyclic Uniaxial Pressure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 240-247
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jallcom.2018.01.269	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Ayako Suzuki, Hiroyuki Kitagawa, Kazuaki Hirayama, Anh Hoang Pham, Shigekazu Morito, Takao Etoh, Kotaro Kikuchi
2. 発表標題 Effect of Cyclic Uniaxial Pressure in Pulse-Current Sintering on the Microstructure of Bi ₂ Te ₃ -based Thermoelectric Materials
3. 学会等名 The 38th International Conference on Thermoelectrics（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 絢子, 北川 裕之, 平山 一章, Anh Hoang Pham, 森戸 茂一, 衛藤 孝男, 菊池 光太郎
2. 発表標題 p型Bi ₂ Te ₃ 系材料の微細組織へ及ぼすパルス通電焼結における周期的圧力の効果
3. 学会等名 第16回 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 絢子, 北川 裕之, Anh Hoang Pham, 森戸 茂一, 衛藤 孝男, 菊池 光太郎
2. 発表標題 周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結により作製したClドープn型Bi ₂ Te ₃ 系材料の熱電特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 平成30年度秋季大会 (第122回講演大会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木 絢子, 北川 裕之, Anh Hoang Pham, 森戸 茂一, 衛藤 孝男, 菊池 光太郎
2. 発表標題 p型Bi ₂ Te ₃ 系材料の組織制御による熱電特性の変化
3. 学会等名 第15回 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北川 裕之
2. 発表標題 周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結によるBi ₂ Te ₃ 系熱電材料の組織に及ぼす焼結保持時間の影響
3. 学会等名 第22回通電焼結研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ayako Suzuki, Hiroyuki Kitagawa, Shota Ido, Anh Hoang Pham, Shigekazu Morito, Takao Etoh, Kotaro Kikuchi
2. 発表標題 Microstructure and Thermoelectric Properties of Bi _{0.4} Sb _{1.6} Te ₃ prepared by Pulse-Current Sintering under Cyclic Uniaxial Pressure
3. 学会等名 JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy ~60th Anniversary~ (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木 絢子, 北川 裕之, 井戸 翔太, Anh Hoang Pham, 森戸 茂一, 衛藤 孝男, 菊池 光太郎
2. 発表標題 Bi _{0.4} Sb _{1.6} Te ₃ の結晶配向・結晶粒径制御と熱電特性
3. 学会等名 第14回 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木 絢子, 北川 裕之, 井戸 翔太, Anh Hoang Pham, 森戸 茂一, 衛藤 孝男, 菊池 光太郎
2. 発表標題 周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結によるBi _{0.4} Sb _{1.6} Te ₃ の微細構造制御
3. 学会等名 日本金属学会 2017年秋期大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----