

# 博士論文

周期的一軸圧力下パルス通電焼結法による  
材料の組織制御および緻密化に関する研究

A study on microstructure control and densification  
of sintered materials by pulse-current sintering under  
cyclic uniaxial pressure

令和3年3月

鈴木 絢子

島根大学大学院 総合理工学研究科

数理・物質創成科学コース

# 目次

|  |           |
|--|-----------|
| <b>第 1 章 緒論</b> .....  | <b>1</b>  |
| 1.1 粉末冶金の工程.....   | 1         |
| 1.2 焼結法.....   | 4         |
| 1.3 パルス通電焼結法.....  | 7         |
| 1.4 周期的一軸圧力下パルス通電焼結.....   | 10        |
| 1.5 研究目的と本論文の構成.....   | 12        |
| 参考文献.....  | 13        |
| <b>第 2 章 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系熱電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</b> .....  | <b>16</b> |
| 2.1 緒言.....  | 16        |
| 2.1.1 熱電材料.....  | 16        |
| 2.1.2 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 系熱電材料.....                                   | 19        |
| 2.1.3 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 系熱電材料の作製手法と結晶配向制御.....                       | 20        |
| 2.1.4 研究目的.....  | 23        |
| 2.2 試料作製方法.....  | 24        |
| 2.2.1 焼結前粉末の作製.....  | 24        |
| 2.2.2 様々な圧力パターンでの焼結体作製の条件.....   | 24        |
| 2.2.3 様々な保持時間での焼結体作製の条件.....   | 26        |
| 2.3 組織の評価.....   | 28        |
| 2.4 結果と考察 Bi <sub>0.4</sub> Sb <sub>1.6</sub> Te <sub>3</sub> の組織へ及ぼす周期的圧力の効果..... | 30        |
| 2.4.1 圧力パターンの効果.....   | 30        |
| 2.4.2 保持時間の影響.....   | 36        |
| 2.5 結言.....  | 43        |
| 参考文献.....  | 44        |

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>第 3 章</b> | <b>Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電材料の結晶配向および結晶粒径の制御と熱電物性の関係</b> | <b>47</b> |
| 3.1          | 緒言  | 47        |
| 3.2          | 試料の作製方法と評価  | 49        |
| 3.2.1        | 試料作製  | 49        |
| 3.2.2        | 構造解析 (密度、X 線回折、電子線後方散乱回折)                                       | 50        |
| 3.2.3        | 熱電特性の評価   | 50        |
| 3.4          | 実験結果  | 53        |
| 3.4.1        | 結晶配向と結晶粒径   | 53        |
| 3.4.2        | キャリア濃度とホール移動度   | 59        |
| 3.4.3        | 熱電特性  | 60        |
| 3.4.4        | 組織と熱電特性の関係  | 63        |
| 3.5          | 結言  | 67        |
|              | 参考文献  | 68        |
| <b>第 4 章</b> | <b>周期的一軸圧力下パルス通電焼結法による低温での緻密な焼結体の作製</b>                         | <b>70</b> |
| 4.1          | 緒言  | 70        |
| 4.2          | 実験方法  | 72        |
| 4.3          | 結果と考察   | 73        |
| 4.4          | 結言  | 76        |
|              | 参考文献  | 77        |
| <b>第 5 章</b> | <b>結論</b>   | <b>78</b> |
|              | 研究業績  | 80        |
|              | 謝辞  | 84        |

# 第 1 章 緒論

## 1.1 粉末冶金の工程

粉末冶金は、原料に金属やセラミックスなどの粉末を用いて、これを加圧し固化させて寸法精度が良い形状に変化させる材料加工技術の1つである。粉末冶金の手法では、粉末の流動性を利用して最終製品に近い形状に成形する。このため、切削加工などの工程を省略することができる。また、溶解を必要としないことから、高融点金属の製造が可能であることに加え、材料組成や微細組織を変化させること、さらには気孔や相の割合を制御することが可能である。

粉末冶金のプロセスは一般に、① 粉末を製造する工程、② 粉末を固化成形する工程、③ 成形体を焼結し緻密化する工程により構成されている。粉末を製造する過程では、組成や粒度、形状などを決定し、これを実現できる製造方法を選択する。代表的な粉末の製造方法としては、機械的製造法、化学的製造法、アトマイズ法などが挙げられる。この中で、機械的製造法は、摩滅、せん断、衝撃、圧縮により材料の粉碎や合成をする技術である。混合・粉碎を主目的とする場合は、ボールミル (Ball Mill; BM) 法、粉碎と合金化を同時に行う場合はメカニカルアロイング (Mechanical Alloying; MA) 法を選択する。BM 法は、Fig. 1.1 に示すように硬

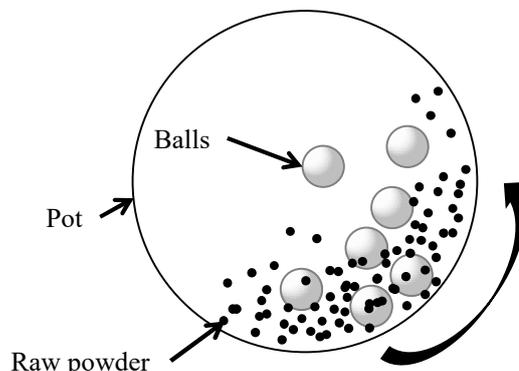


Fig. 1.1 Schematic of the ball mill grinding process.

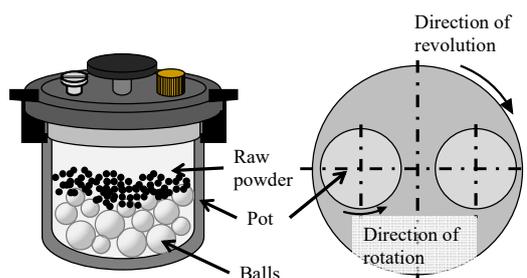


Fig. 1.2 Schematic of the planetary ball mill.

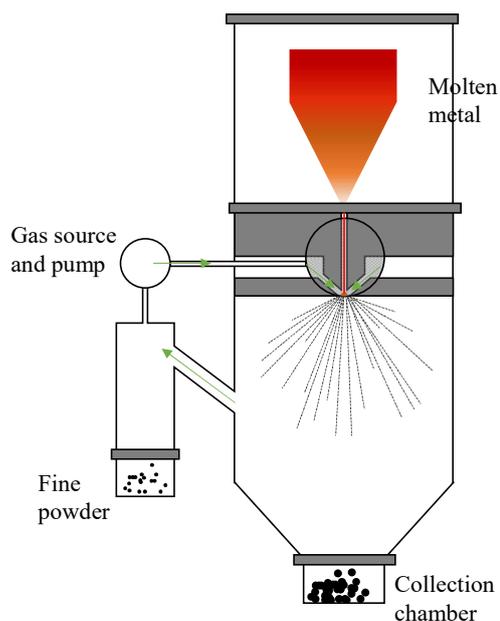


Fig. 1.3 Schematic of the gas atomization process.

質のボールと粉末を円筒型の容器に入れ一軸回転させることにより、粗粉末を擦りつぶして微細な粉末を作製する方法である。一方でMA法は、攪拌ミル中にボールと粗粉末を入れ機械的エネルギーを繰り返し加えることにより、冷間接合および破断により、合金粉末や複合粉末を作製する技術である。MA法は一般に Fig. 1.2 に描かれたような遊星ボールミルに代表される高エネルギーBMにより行われる。これらにより作製された粉末は主に脆性破壊により粉碎されるため、不規則で角ばった形状をしている。アトマイズ法は、小滴の溶湯を噴霧することにより溶融金属から粉末を作製する方法であり、代表的な方法は溶湯に高圧なガスを吹き付けるガスアトマイズ(Gas Atomization; GA)法である (Fig. 1.3)。GA法は、真空排気後不活性ガスをチャンバー内に置換し、高周波誘導溶解により金属を溶解し、底面に設けられた穴から流れ出た溶融金属に高圧ガスを吹き付け急冷凝固し粉末を作製する。作製された粉末は一般に球状である。

作製された粉末は、次の工程で固化成形される。粉末冶金により作製される製品の大半は緻密であることが求められる。製品を緻密にする方法は、ある程度の密度の成形体を作製し焼結する方法、加圧しながら焼結する方法が挙げられる。Fig. 1.4 に代表的な粉末の成形法を示す。成形法としては、射出成形 (Fig. 1.4(a))、静水圧成形 (Fig. 1.4(b)) および単軸成形 (Fig. 1.4(c)) が挙げられ、成形体の形状により選択される。射出成形は、選定された粉末とバインダの混合粉末を原料とし、複雑な形状の型に混合粉末を射出する方法である。バインダは成型後に加熱や溶媒により脱脂処理される。一方、静水圧成形は、柔軟な形に粉末を充填し、油や水などの液体を用いることで等方的に粉末を圧縮する。この方法は、液体による圧縮のため均一な密度の材料を実現できる。単軸成形は、Fig. 1.4(c)に示すような硬質のパンチとダイスを用いて一軸方向の加圧により行う。下パンチが挿入されているダイスに粉末を充填し、上パンチを介して荷重をかける。その後、片方のパンチを抜き、残っているパンチを押し込むことにより成形体を取り出すことができる。この時、成形体の多くは円柱状である。これらにより作製された成形体は、次の工程で焼結される。

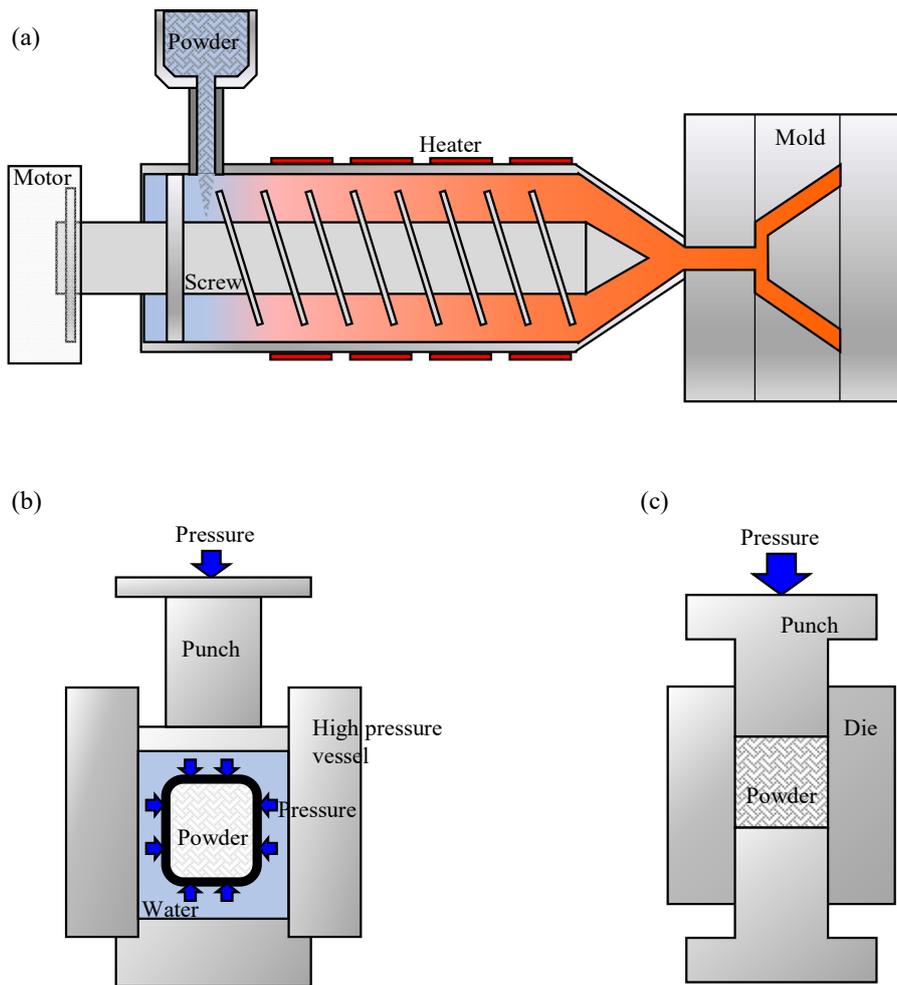


Fig. 1.4 Schematics of powder compacting. (a) Injection molding, (b) isostatic pressing, and (c) uniaxial pressing.

## 1.2 焼結法

焼結とは、圧縮された粉末をその融点の 2/3 程度の低い温度で加熱し、粒子同士の接合によりバルク体にするプロセスのことである。物質は粉末状態においては、同一量のバルク状態よりも比表面積が大きく、多くの表面エネルギーを有している。また、粉末の表面および内部には種々の格子欠陥があることに加え、粉末が破碎粒子の場合は加工によるひずみも存在する。以上のような粉末がもつ大きなエネルギーが、焼結の駆動力となる。すなわち、粉末のもつ大きな表面自由エネルギーを低減させようとする駆動力により、個々の粒子の接触点を通して原子は移動し、圧縮された粉末は緻密な焼結体となる。

焼結プロセスは、大きく 3 つの段階に分けて考えることができる [1, 2]。Fig. 1.5 に焼結現象の 3 段階の模式図を示す。焼結初期では、物質移動が粒子表面で起こり、粒子の接触点に物質が移動することにより、ネックと呼ばれる隣接した粒子がつながった部分が生成される。焼結初期の物質移動の経路は Fig. 1.6 に示したように①蒸発・凝縮、②表面拡散、③体積拡散、④粒界拡散、⑤粘性・塑性流動の各機構が考えられている。蒸発・凝縮機構は、粒子表面とネック表面部における平衡蒸気圧の差が駆動力となってネック成長が起こる機構である。拡散機構による焼結は拡散経路の違いにより表面、体積、粒界拡散機構に分類される。一方、粉体に働く外力は、その大きさに比例して移動する原子の割合を増加させる。これは外力に比例する変形流動なので粘性流動機構と呼ばれ、また流動を始めるのに降伏値がある場合には塑性流動と呼ばれる。

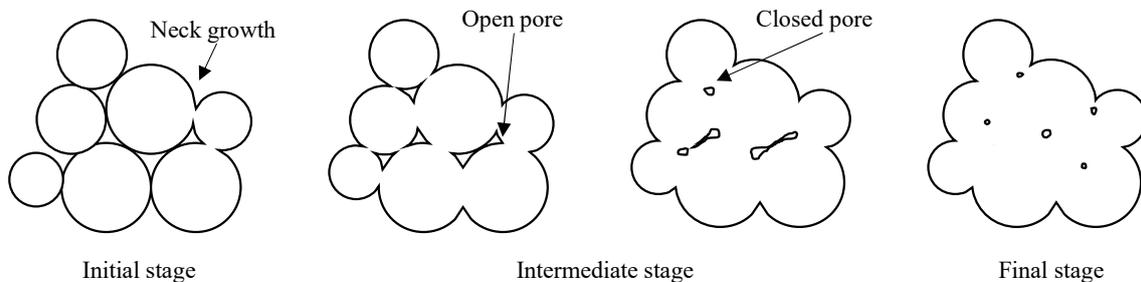


Fig. 1.5 The three stages of sintering.

焼結中期では、ネック部分で体積拡散および粒界拡散が起き、さらにネックが成長する。これにより気孔の形状がなめらかになり成形体の緻密化が進行し、結晶粒成長が始まる。焼結の最終段階では結晶粒成長が顕著になり、開気孔が閉じて閉気孔となる。その後、加熱をし続けることにより閉気孔は徐々に小さくなっていく。これにより、成形体の緻密化が進行していく。

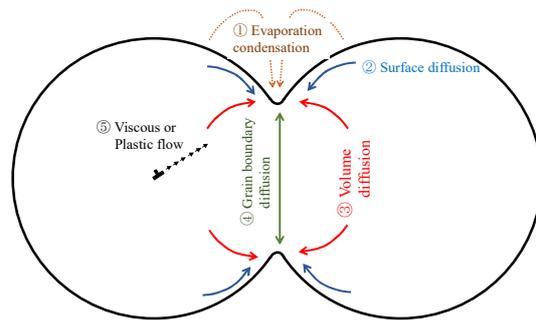


Fig. 1.6 Sintering mechanism of initial stage (neck growth).

焼結技術は大きく分けて無加圧焼結法と加圧焼結法に分けられる。無加圧焼結法は、成形体を炉内に並べ、真空中、もしくは Ar や N<sub>2</sub> などの不活性雰囲気中で焼結する方法である。緻密化という観点からは加圧焼結法に及ばないが、適当な焼結助剤を添加することにより緻密化が図れる。この方法は加圧装置および圧力容器を必要としないため、量産性および経済性に優れた製造法である。

一方で、緻密な焼結体を作製する方法として、粉末を加圧しながら加熱する加圧焼結

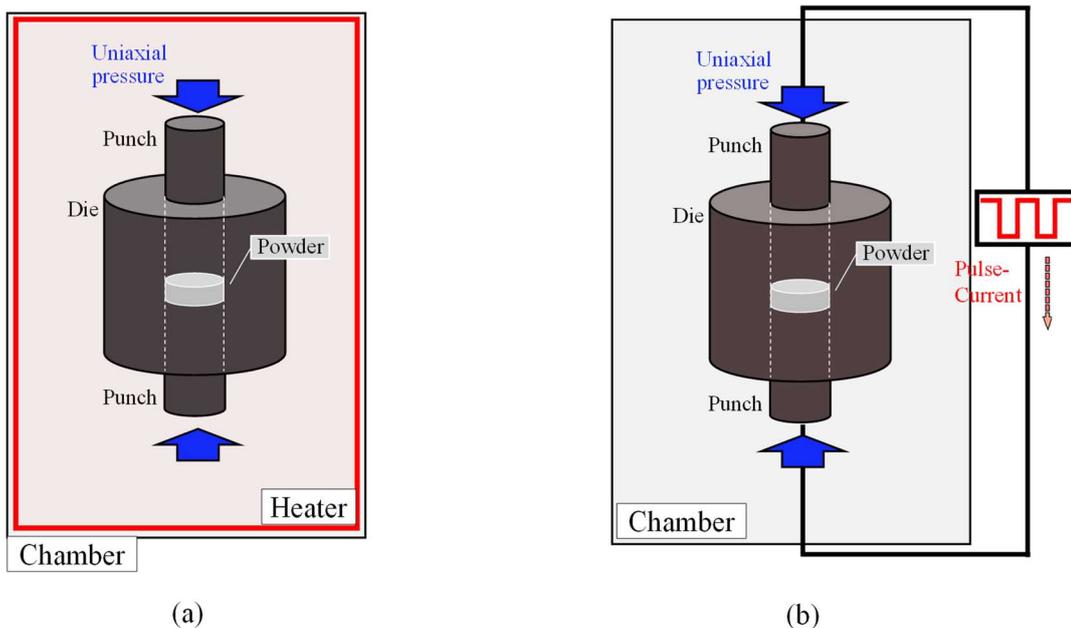


Fig. 1.7 Schematic of (a) hot pressing, and (b) pulse current sintering.

法がある。複雑形状の作製は困難であるものの、緻密焼結体を得る方法として広く利用されている。加圧が焼結に及ぼす効果としては、粒子に外圧が作用することによる粒子接触面積の増大、粘性あるいは塑性流動による物質移動の増加などが挙げられ、これらが焼結体の緻密化を促進する。加圧焼結法の代表的な手法として、ホットプレス (Hot Pressing; HP) 法やパルス通電焼結 (Pulse-Current Sintering; PCS) 法が挙げられる。Fig. 1.7 に、(a)HP 法、(b)PCS 法を示す。両者はともに、耐熱性の型に充填した粉末あるいは成形体に一軸圧力をかけながら加熱し、焼結する方法である。HP の場合、熱源はチャンバー内部に装備している外部ヒーターである。この場合、装置全体の熱容量が大きくなり、昇温や冷却に長時間を要する。一方で Fig. 1.7(b)に示される PCS 法は、一軸圧力を印加しながら上下のパンチを通じて粉末に対してパルス電流を流すことにより被焼結材とダイスに自己発熱させる方法である。発熱源がダイスとその内部の材料になることから熱容量が小さく、HP 法と比較して高速加熱、高速冷却が可能である。したがって、装置の真空引きと雰囲気置換を含めたプロセス全体の処理が 60 分程度で完了する短時間プロセスである。

### 1.3 パルス通電焼結法

パルス通電焼結 (Pulse-Current Sintering; PCS) 法は、Fig. 1.7 (b)に示すような型に粉末を充填し、一軸圧力を印加すると同時にパルス状の電流を流し、被焼結材および型の自己発熱を利用して焼結する方法であり、短時間で高品位の焼結、接合および合成などが可能な焼結法として知られる [3-9]。本焼結法は通電初期に発生するとされる放電プラズマが焼結に対して重要な役割を果たすと考えられることから、放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering; SPS) 法という呼称が最もよく用いられる。この他、パルス通電焼結 (Pulsed Electric Current Sintering; PECS または Pulse-Current Sintering; PCS)、パルス放電焼結 (Pulse Discharged Sintering; PDS)、プラズマ活性化焼結 (Plasma Activated Sintering; PAS)、電場活性化焼結 (Field Activated Sintering Technique; FAST) など、様々な呼称があるが [10]、基本的にすべて同一のカテゴリーに属する焼結プロセスと言える。本論文では、パルス通電がこの焼結法の最も大きな特徴であると解釈し、パルス通電焼結 (Pulse-Current Sintering; PCS)と呼ぶ。

パルス通電焼結においては、通電による自己発熱を利用するため、型は導電性である必要があり、通常は高温強度に優れ比較的低い電気抵抗率をもつ黒鉛型が用いられる。型へ流れる電流はパルス状であり、電極および黒鉛製のパンチを通じて黒鉛型に印加される。黒鉛型の電気抵抗率は低いため、数ボルトの電圧印加で 1000 A 程度の電流が流れる。電流印加による黒鉛型および材料の自己発熱により、焼結が進行する。焼結時の温度は、黒鉛型側面にあけた穴に熱電対を挿入し測定する、もしくは放射熱温度計により測定し、電流により温度を制御する。チャンバー内の雰囲気は、真空もしくは不活性ガスである Ar、N<sub>2</sub>などにすることが可能である。印加する一軸圧力は、電流パスの確保および黒鉛型の耐久性を考慮し 30 ~ 100 MPa 程度とすることが一般的である。

PCS 法は、粉末に対してパルス電流を流すことによる粒子間での表面拡散が生じることにより、緻密化が促進され、結晶粒成長を抑制しながら焼結が可能であるとされている。緻密化のメカニズムには、通電により粒子間で発生するプラズマがネック形成に大きく寄与すると考えられている [11]。

通電による焼結性あるいは接合性の向上については、これまでに多くの論文で指摘されている。長柄らは水アトマイズにより作製されたアルミニウム粉末の焼結において、PCS は、HP と比較して短時間で緻密化が起こること、通電による電気エネルギーがアルミニウム粉末の焼結に大きな役割を果たしていることを示した [12]。西本らによる報告では、Fe 基および Ni 基酸化物分散強化型合金の焼結接合において、接合層の平均温度が等しくても HP と比較して PCS の方がネック部の局部温度上昇が大きいいため顕著な緻密化促進効果が生じたとしている [13]。井藤らは絶縁体の型と導電性のパンチを用いた粉末への直接通電焼結により熱電材料である  $Mg_2Si$  焼結体を作製し、従来法と比較して低温・短時間で緻密化が起こることを報告している [14]。一方で、パルス状の通電を行う際のパルス波形の効果については、現在のところ必ずしも明確ではない。Xie らは純 Al を被焼結材料とし様々なパルス周期で焼結した結果、密度、電気抵抗率、引張特性に有意な変化が認められないことを報告した [15]。Chen らは様々なパルス波形の電流を印加し Si と Mo の接合面との関係を調査した結果、1070~1270 °C の範囲では  $MoSi_2$  の成長速度はパルス波形と関係しないと結論している [16]。Shen らはアルミナの PCS において、様々なプロセスパラメータが焼結性に与える影響を調査した。その結果、パルス波形は焼結密度にほとんど影響せず、結晶粒径にわずかな違いが観測されるのみであることを報告している [17]。通電初期の放電現象については、尾崎らによる絶縁性 (BN) の型と導電性 (黒鉛) の型を用いたアルミニウム焼結の研究がある [18]。この研究によれば、絶縁性の型を用いた場合は通電初期に放電現象が確認されるものの、黒鉛型を用いた場合、通電初期の電流は、そのほとんどが型に流れ、加熱はジュール熱によって行われる。このように、パルス通電が粉末の緻密化に効果的であることは多くの実験事実から明らかであるものの、放電プラズマの存在や、パルス通電の本質的な役割については現在も完全に解決しておらず、議論が続いている [9]。

また、PCS においては、粉末に印加する一軸圧力も焼結体の緻密化に関して重要なパラメータである。例えば、数百 MPa の一軸圧力を印加する高圧力 PCS が、助剤を用いない高密度セラミックスの製造法として試みられてきた [19-21]。これらは低温緻密化

に有効であり、小さな結晶粒径を維持したまま、緻密な焼結体を得る手段として有効である。

このように、PCS は HP と比較して、低温・短時間での焼結が可能であるため、粒成長や化学的反応を抑制しながら焼結ができ、再現良く高密度焼結体を得られるという特長を有している。この特長を活かして、現在も、例えば Ni 基超合金 [22]、ステンレス鋼 [23]、Ti-Al 金属間化合物 [24] などの構造用金属材料、難焼結性セラミックス [25, 26]、形状記憶合金 [27, 28]、磁性材料 [29, 30]、超伝導材料 [31, 32]、熱電材料 [33, 34] など、様々な材料への適用が、数多くなされている。

以上、述べてきたように、PCS は、材料科学分野において急速に発展してきた。一方で、検討すべきパラメータが多く、さらなる改良あるいは新規手法の提案により新規材料創製の可能性を秘めていることから、現在でも興味深い研究対象である。次節では、PCS における組織制御および従来と比較して低温での緻密化を目的とした、周期的一軸圧力下パルス通電焼結法について説明する。

## 1.4 周期的一軸圧力下パルス通電焼結

一般に PCS により作製された焼結体は、粉末を低温処理できるため微細結晶粒を有する多結晶体となる。この特徴は、PCS の大きな利点であるが、焼結体の結晶配向や結晶粒径などの組織の制御が可能になれば、材料の機能を最大限に引き出す有効な焼結法となりうる。さらに、焼結温度のさらなる低温化は、緻密化温度と分解温度が近い材料や、微細結晶粒からなる材料の焼結体作製につながり、通電焼結法の研究分野や産業分野へのさらなる普及につながる事が期待される。

このような、組織制御や低温緻密化を行うためには、新しい焼結法の開発が必要である。本論文では、パルス通電焼結時に周期的な一軸圧力を印加するパルス通電焼結法 (Pulse-current sintering under cyclic uniaxial pressure; PCS-cyclic) により、焼結体の組織制御および低温緻密化を試みる。本焼結法に用いる実験装置 (PLASMAN-CSP-III-1012DP) は中国経済産業平成 22 ~ 24 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業「高機能難焼結性粉末を低温・短時間でニアネット成形する動的技術の実用開発」において、エス・エス・アロイ株式会社を中心とする研究グループにより開発された。Fig. 1.8 に装置の外観を示す。本装置は、ニアネット成形を実現するために、パルス通電焼結技術の加圧メカニズムに動的加圧機構を採用している。搭載されている動的加圧機構により繰り返し目的荷重を印加することが可能であり、最大 10 tf まで、かつ 100 kgf 単位での制御が可能である。これにより生産性に優れた短時間での加熱・冷却が実現できると考えられている。印加する荷重の大きさ・時間・周期な

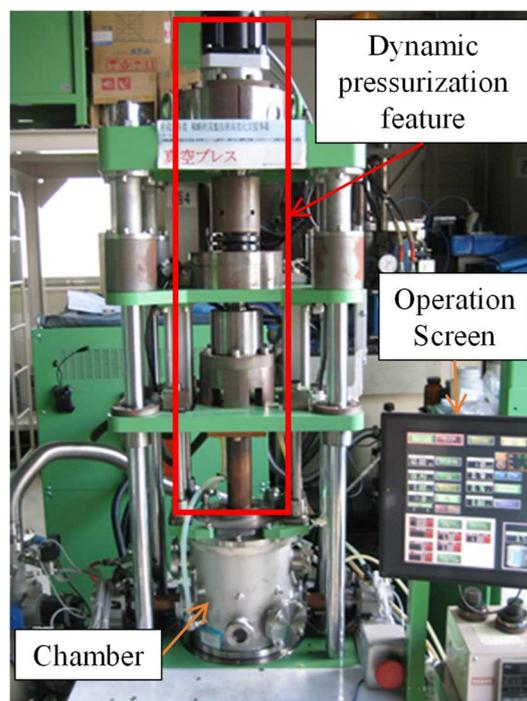


Fig. 1.8 Pulse-current sintering apparatus equipped with dynamic pressurization system.

どは任意に設定でき、チャンバー内で焼結を行うため PCS 装置と同様、雰囲気制御も可能である。

動的加圧機構による周期的な圧力印加は、通常の PCS 法と比較してダイスとパンチに瞬間的に大きな圧力がかかる。このため、本手法においては WC-FeAl 超合金製のダイスを用いる。WC-FeAl は結合剤に Fe-Al を用いる点に大きな特徴があり、周期的に繰り返される圧力の衝撃に耐えうる強度に加え、高温での耐酸化性を有する [35, 36]。また、Fe-Al 化合物の電気抵抗率は WC よりも大きく、結果 WC-FeAl の電気抵抗率は、純 WC よりも大きな値を示す [37]。

PCS-cyclic 装置へのパンチ・ダイスの配置を Fig. 1.9 に示す。通常の PCS と異なる点は、ダイスを支えるためのバネおよびダイスを押し上げるためのダイストップパーである。バネは周期的圧力が印加された際ダイスの落下を防ぎ、ダイストップパーは除圧の際に上パンチにダイスが引っ張られて浮くことを防ぐ役割がある。

Fig. 1.10 に本装置における周期的一軸圧力印加の模式図を示す。まず、パンチを通じて一軸圧力を粉末に印加した後、パンチを粉末表面から 3 mm 上昇させ、その位置で所定時間待機させる。その後、再度一軸圧力を印加する。これを繰り返すことで周期的圧力を発生させる。

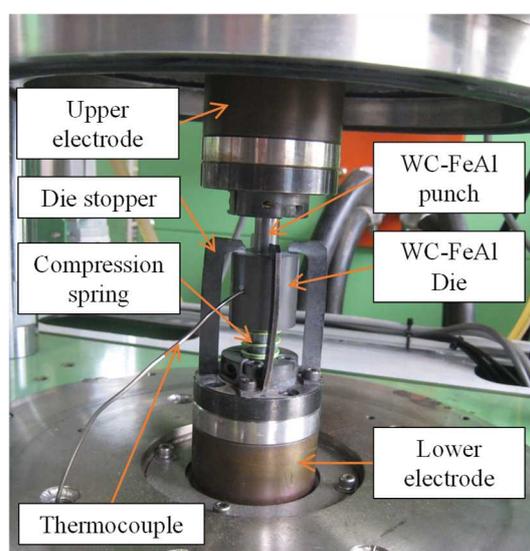


Fig. 1.9 Punches and die setting for PCS-cyclic.

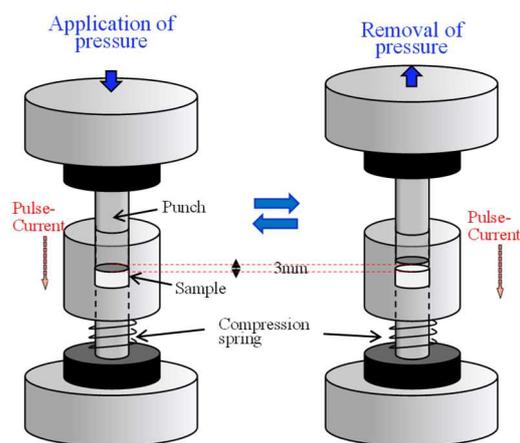


Fig. 1.10 Schematic of pulse-current sintering process under cyclic uniaxial pressure.

## 1.5 研究目的と本論文の構成

本論文では、周期的一軸圧力を印加する新しい通電焼結法を用いた材料作製を行い、焼結材料の組織制御および低温緻密化に関する基礎的知見を得ることを目的とした。組織制御としては、物性に異方性を有する  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料を、低温緻密化に対してはチタンを対象試料として研究を行った。

本論文は5つの章から構成され、各章の内容は以下のとおりである。

第1章は、研究の背景として、粉末冶金プロセスおよびパルス通電焼結法について概説した。さらに周期的一軸圧力下パルス通電焼結法の装置および動作機構について説明し、本研究の目的を示した。

第2章では、PCS-cyclic 法の最も大きな特徴である周期的圧力印加が、熱電材料  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の組織へ及ぼす影響を調査する。PCS-cyclic において、周期的圧力パターンおよび保持時間を変化させて作製した焼結体の組織を X 線回折および電子線後方散乱回折により調べ、一定圧力を印加した焼結体と比較し考察する。

第3章では、第2章で得られた知見を基に、PCS-cyclic 法による  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  作製において、焼結温度・保持時間を様々に変化させることにより、結晶配向および結晶粒径を幅広く変化させた焼結体を作製する。得られた焼結体の組織を評価するとともに熱電特性を測定し、両者の関係を議論する。

第4章では、PCS-cyclic 法によるチタン粉末の焼結において、周期的圧力印加が緻密化温度に及ぼす効果について述べる。

最後に第5章に本論文の総括を行うとともに今後の展望について述べる。

## 参考文献

- [1] R. M. German 著, 三浦 秀士ほか共訳, 粉末冶金の科学, 内田老鶴圃 (1996).
- [2] 石田 恒雄, 焼結材料工学, 森北出版 (1997).
- [3] M. Tokita, *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **30** (1993) 790-804.
- [4] M. Tokita, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, **49** (2014) 91-96.
- [5] Y. Makino, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **58** (2009) 262-269.
- [6] V. Mamedov, *Powder Metall.*, **45** (2002) 322-328.
- [7] Z. A. Munir, D. V. Quach, M. Ohyanagi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** (2011) 1-19.
- [8] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, *Adv. Eng. Mater.*, **16** (2014) 830-849.
- [9] Z. Y. Hu, Z. H. Zhang, X. W. Cheng, F. C. Wang, Y. F. Zhang, S. L. Li, *Mater. Des.*, **191** (2020) 108662.
- [10] R. Orrú, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, *Mater. Sci. Eng. R*, **63** (2009) 127-287.
- [11] 巻野 勇喜雄, 水内 潔, 玉利 信幸, 井藤 幹夫 (粉体粉末冶金協会電磁プロセス委員会 関西パルス通電懇話会) 編, パルス通電場プロセッシング総説集, ティー・アイ・シー出版 (2010).
- [12] T. Nagae, M. Yokota, M. Nose, S. Tomida, T. Kamiya, S. Saji, *J. Jpn. Inst. Metals*, **65** (2001) 726-733.
- [13] K. Nishimoto, K. Saida, R. Tsuzuki, *J. Jpn. Inst. Metals*, **65** (2001) 747-755.
- [14] M. Ito, K. Kawahara, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **62** (2015) 221-227.
- [15] G. Xie, O. Ohashi, K. Chiba, N. Yamaguchi, M. Song, K. Furuya, T. Noda, *Mater. Sci. Eng. A*, **359** (2003) 384-390.
- [16] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, J. R. Groza, Z. A. Munir, *Mater. Sci. Eng. A*, **394** (2005) 132-138.
- [17] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (2002) 1921-1927.
- [18] K. Ozaki, K. Kobayashi, T. Nishino, A. Matsumoto, A. Sugiyama, *J. Jpn. Soc. Powder*

- Powder Metallurgy.*, **47** (2000) 293-297.
- [19] B. Ratzker, A. Wagner, S. Kalabukhov, Nachum Frage, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40** (2020) 4700-4703.
- [20] L. Liu, K. Morita, T. S. Suzuki, B. N. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40** (2020) 4547-4555.
- [21] M. Eriksson, Y. Liu, J. Hu, L. Gao, M. Nygren, Z. Shen, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31** (2011) 1533-1540.
- [22] O. F. Ogunbiyi, T. Jamiru, E. R. Sadiku, L. Beneke, O. T Adesina, T. A. Adegbola, *Procedia Manuf.*, **35** (2019) 1152-1157.
- [23] S. R. Oke, M. R. Mphahlele, O. O. Ige, O. E. Falodun., A. M. Okoro, P. A. Olubambi, *J. Alloys Compd.*, **840** (2020) 155648.
- [24] Y. Sun, S. K. Vajpai, K. Ameyama, C. Ma, *J. Alloys Compd.*, **585** (2014) 734-740.
- [25] Y. Li, H. Katsui, T. Goto, *Ceram. Int.*, **43** (2017) 16965-16971.
- [26] T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera, T. Ishii, M. Ohyanagi, Z. A. Munir, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (2004) 1436-1441.
- [27] B. L. Bayode, M. L. Teffo, R. Machaka, P. A. Olubambi, *Mater. Today Proc.*, **28** (2020) 515-520.
- [28] C. Velmurugan, V. Senthilkumar, K. Biswas, S. Yadav, *Adv. Powder Technol.*, **29** (2018) 2456-2462.
- [29] T. Larimian, V. Chaudhary, J. Christudasjustus, R. V. Ramanujan, R. Gupta, T. Borkar, *Intermetallics*, **124** (2020) 106869.
- [30] M. Korent, M. Komelj, S. Šturma, K. Žužek Rožman, S. Kobe, K. Žagar Soderžnika, M. Soderžnika, *J. Magn. Magn. Mater.*, **515** (2020) 167279.
- [31] D. Batalua, G. Aldica, M. Burdusel, M. Grigoroscuta, I. Pasuk, A. Kuncser, A. M. Ionescu, P. Badica, *J. Mater. Res. Technol.*, **9** (2020) 3724-3733.
- [32] J. G. Noudema, L. Dupont, L. Gozzelino, P. Bernstein, *Mater. Today Proc.*, **3** (2016) 545-549.

- [33] J. Wei, L. Yang, Z. Ma, P. Song, M. Zhang, J. Ma, F. Yang, X. Wang, *J. Mater. Sci.*, **55** (2020) 12642-12704.
- [34] J. F. Li, Y. Pan, C. F. Wu, F. H. Sun, T. R. Wei, *Sci. China Technol. Sci.*, **60** (2017) 1347-1364.
- [35] K. Kobayashi, K. Miwa, M. Fukunaga, M. Machida, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **41** (1994) 14-17.
- [36] K. Kobayashi, K. Ozaki, S. Tada, T. Nishio, S. Yasui, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **55** (2008) 593-598.
- [37] H. Nakayama, K. Kobayashi, K. Ozaki, K. Kikuchi, *Mater. Trans.*, **55** (2014) 947-951.

## 第 2 章 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系熱電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

### 2.1 緒言

#### 2.1.1 熱電材料

熱電変換は、熱を電気に変換するゼーベック効果を利用した発電、および電気を熱に変換するペルチェ効果を利用した冷却技術として知られている。ゼーベック効果は、種類の異なる 2 つの導体物質を接合し、接合部両端に温度差を与えると電位差が生じる現象であり、ペルチェ効果はその逆に、電流を流すと異種材料との接合部で発熱または吸熱が起こる現象である。熱電効果を用いた熱電発電および熱電冷却は、廃熱発電や冷蔵庫へ一部実用化されている。熱電発電技術は、火力発電のように大規模な設備や機械的な駆動部分、高い温度を必要としないため、振動・騒音・安全面への問題が少ない。さらに熱電発電は、排ガスや廃液等を出さないクリーンエネルギーとして、環境問題解決に資する技術としても注目が集まっている。熱電冷却技術は、小型化、精密な温度制御、静音動作が可能な技術として発展している。しかしながら、現在の熱電変換の効率は民生応用に対して十分とは言えず、高い変換技術を有する材料の探索・開発は現在も継続的に行われている。

熱電変換に用いられる材料は、熱電材料あるいは熱電変換材料と呼ばれる。熱電変換技術は材料に直接現れる物理現象を利用して発電あるいは冷却するため、材料開発が技術の成否の要となる。熱電材料の性能は、(2.1) 式で示される熱電性能指数  $Z$  および (2.2) 式で示される出力因子  $PF$  により評価される。ここで、 $S$  はゼーベック係数 (V/K)、 $\rho$  は電気抵抗率 ( $\Omega\text{m}$ )、 $\kappa$  は熱伝導率 (W/Km) である。熱電性能指数  $Z$  が大きいことは熱電変換効率が大きいことに対応する。また、出力因子は、熱電発電における最大出力の指標である。すなわち、効率的な熱電変換が可能な材料には大きな出力因子と小さな熱伝導率が必要である。

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} \quad (2.1)$$

$$PF = \frac{S^2}{\rho} \quad (2.2)$$

熱電材料の実用化の目安は、(2.1) 式の性能指数  $Z$  に絶対温度  $T$  をかけた無次元性能指数  $ZT$  が 1 を超えるものとされている。

$S$ 、 $\rho$ 、 $\kappa$  はすべてキャリア濃度の関数であるため、それぞれを独立に制御することはできない。ゼーベック係数  $S$ 、電気抵抗率  $\rho$  は、それぞれ (2.3)~(2.4) 式で表される [1, 2]。

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left[ (r + 2) + \ln \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n} \right] \quad (2.3)$$

$$\rho = \frac{1}{en\mu} \quad (2.4)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数 (J/K)、 $e$  は電気素量 (C)、 $r$  は散乱因子、 $m^*$  はキャリアの有効質量 (kg)、 $T$  は絶対温度 (K)、 $h$  はプランク定数 (Js)、 $n$  はキャリア濃度 ( $\text{m}^{-3}$ )、 $\mu$  は移動度 ( $\text{m}^2/\text{Vs}$ ) である。

Fig. 2.1 にゼーベック係数、電気伝導率および出力因子のキャリア濃度依存性を示す [1]。Fig. 2.1 において、ゼーベック係数はキャリア濃度の増加とともに減少し、電気伝導率  $\sigma (= \rho^{-1})$  は増加する。その結果、出力因子はキャリア濃度が  $10^{25} \sim 10^{26} \text{ m}^{-3}$  において最大値をとる。したがって、キャリア濃度の最適化により、出力因子を最大とすることができる。さらに、(2.4) 式より、電気抵抗率はキャリア濃度が一定の場合、移動度に依存して変化することがわかる。移動度が大きいことは等価なゼーベック係数において電気抵抗率が小さいことを意味し、出力因子の増加をも

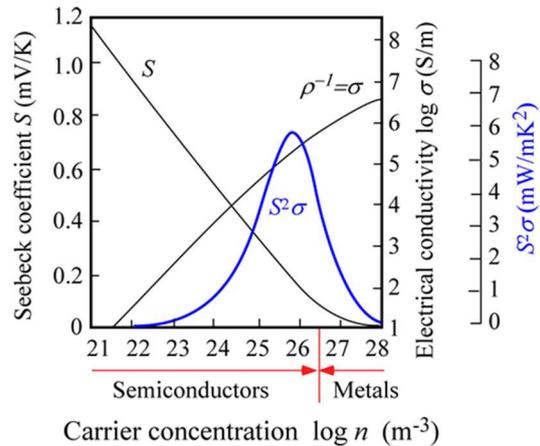


Fig. 2.1 General carrier concentration dependence of Seebeck coefficient, electrical conductivity, and power factor.

たらず。

また、一般に、真性伝導領域にない半導体物質の熱伝導率  $\kappa$  は、キャリア成分  $\kappa_{\text{carrier}}$  と格子成分  $\kappa_{\text{lattice}}$  の和として (2.5) 式のように表される [1, 2]。

$$\kappa = \kappa_{\text{carrier}} + \kappa_{\text{lattice}} \quad (2.5)$$

(2.5) 式における熱伝導率のキャリア成分  $\kappa_{\text{carrier}}$  は、ビーデマン-フランツ則により電気抵抗率と結びつく。ここで  $L$  はローレンツ数である。

$$\kappa_{\text{carrier}} = \frac{LT}{\rho} \quad (2.6)$$

(2.5)式と(2.6)式より、 $\kappa_{\text{lattice}}$  は (2.7) 式のように表される。

$$\kappa_{\text{lattice}} = \kappa - \frac{LT}{\rho} \quad (2.7)$$

以上より、無次元性能指数  $ZT$  は (2.8) 式のように書き変えることができる。

$$ZT = \frac{S^2}{L} \frac{1}{1 + \frac{\kappa_{\text{lattice}}}{\kappa_{\text{carrier}}}} \quad (2.8)$$

ローレンツ数は自由電子近似で  $2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$  であり、一般に金属材料はこの値に近い値を示す。半導体物質については、その縮退度に依存して  $L$  が変化する。したがって

$ZT$  を大きくするには、大きなゼーベック

係数と  $\kappa_{\text{lattice}}/\kappa_{\text{carrier}}$  が小さいことが求め

られる。Fig. 2.2 に熱伝導率のキャリア濃

度依存性を示す [1]。図からわかるよう

に、キャリア濃度が  $10^{25} \text{ m}^{-3}$  程度までは

格子成分が支配的であるのに対し、 $10^{25}$

$\text{m}^{-3}$  を超えたあたりからキャリア成分が

無視できないレベルで大きくなる。格子

熱伝導率はキャリア濃度に依存しないた

め、格子熱伝導率を下げることで電気特

性に影響を与えることなく熱伝導率低減

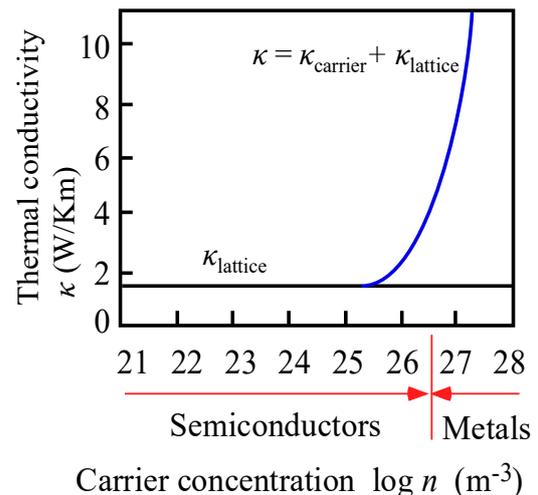


Fig. 2.2 General relationship between carrier concentration and thermal conductivity.

につなげることができる。したがって、格子熱伝導率の減少は、性能指数の向上に有効な手段である。以上より、キャリア濃度が一定の場合、出力因子は移動度を向上させること、熱伝導率は格子熱伝導率を低減させることが性能向上に有効であることがわかる。すなわち、熱電性能向上のための材料作製のアプローチは、組成の制御により最適なキャリア濃度を実現すること、次にキャリアの散乱要因を減少させ移動度を向上させること、そして格子熱伝導率の低減を図ることにより行われる。

### 2.1.2 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電材料

Fig. 2.3 に主な p 型熱電材料の無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性を示す [3]。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電材料は室温で大きな  $ZT$  を有する材料であり、熱電冷却用の実用材料として知られている。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電材料はバンドギャップ 0.15 eV 程度 [4] の化合物半導体である。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> は同じ結晶構造を持ち、熱電材料としては格子熱伝導率低減を目的としてこれらの固溶体がいられる。p 型熱電材料としては Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 固溶体が、n 型材料としては Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 固溶体がいられ、室温付近で  $ZT=1$  あるいはそれ以上の値が報告されている [1, 2, 5-7]。

Fig. 2.4 に Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の結晶構造を示す。

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の結晶構造は菱面体晶形 ( $R\bar{3}m$ , No.166) に属する層状化合物であり、通常は解析に便利なように六方晶表示される。六方晶表示した場合、 $c$  軸方向に Bi と Te が交互に積層した構造をもつ。Te には結

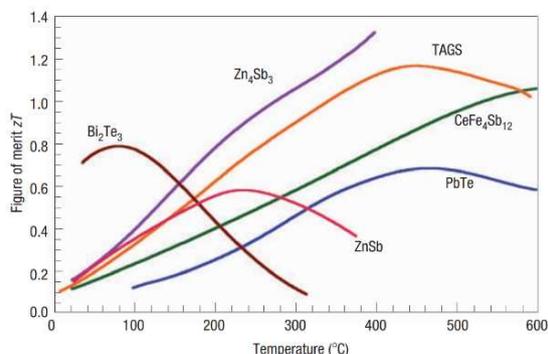


Fig. 2.3 Temperature dependence of figure of merit of typical p-type thermoelectric materials [3].

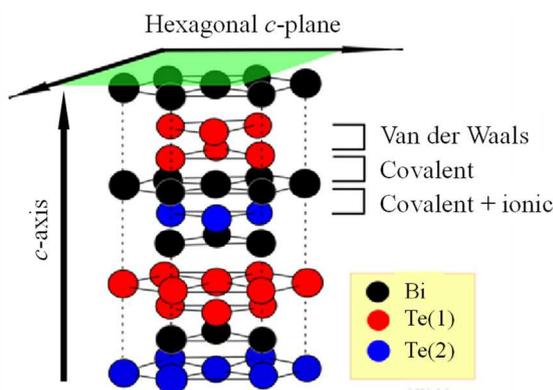


Fig. 2.4 Crystal structure of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> in the hexagonal system.

晶学的に非等価な 2 つのサイトが存在し、この中で、Bi-Te(1)間の結合はイオン結合と共有結合が関与した結合、Bi-Te(2)間の結合は共有結合、Te(1)-Te(1)間の結合は、ファンデアワールス結合と考えられている [8]。この結晶構造に由来して、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料は多くの物理的性質に顕著な異方性が存在することが知られている。熱電特性に関しては  $a$  軸方向と  $c$  軸方向で物性が大きく異なる。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の単結晶においては、特に電気抵抗率について  $c$  軸方向の値は  $a$  軸方向の値より 4~6 倍大きく、結果、 $a$  軸方向の性能指数が大きくなる [9]。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  固溶体 [10] および  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  固溶体 [11, 12] についても、熱電特性は大きな異方性を示す。

以上のことから  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料における熱電性能の向上には一般的な熱電材料の設計指針に加え、結晶配向性を含めた組織制御が重要な要素となる。次節において、これまでに提案されている  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料の作製手法について述べる。

### 2.1.3 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系熱電材料の作製手法と結晶配向制御

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料の作製には、主に一方向性凝固法と粉末冶金法が用いられてきた。一方向性凝固法は結晶配向制御を目的としており、ブリッジマン法が用いられている [5, 13]。本系材料は  $a$  軸が結晶容易軸であるため、一方向性凝固法により作製した場合、凝固方向に平行に  $c$  面が揃った材料が得られる。得られた材料は粗大結晶粒からなる多結晶体であり、 $c$  面配向により凝固方向に低い電気抵抗率が得られる。一方、粗大結晶粒に由来して、熱伝導率は大きくなる傾向にあること、 $c$  面での劈開性により機械的強度に劣ること、凝固偏析により歩留まりが悪いこと [14] が欠点として指摘される。

一方向性凝固による材料の欠点は、粉末を焼結する手法により改善することができる。粉末冶金法により作製された材料は、微細結晶粒を有する多結晶体であり、多くの結晶粒界を含む。このため、焼結材料を用いることで格子熱伝導率の低減、機械的性質の改善が達成される。焼結法としてはホットプレス (HP) 法、パルス通電焼結 (PCS) 法などの加圧焼結法が採用されることが多い。HP 法は試料周囲に設置されたヒーターにより試料を加熱し焼結することから焼結時間が長く、条件によっては結晶粒成長が起き、最適な組織が得られない場合がある。一方で PCS 法は、HP 法と比較して、短時間での

処理が可能であるために結晶粒成長を抑制でき、微細結晶粒を維持したまま材料作製が可能である。PCS法による  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料の作製に関しては、機械的強度の改善や性能向上に成功した報告が多数ある [15-21]。

しかしながら、PCS法によって作製された試料の結晶粒は一般的にランダムな方位をもつことから一方向性凝固法で得られた材料と比較して高い電気抵抗率となり、特に出力因子が低いといった欠点がある。したがって、PCS法で作製した材料の特徴である微細結晶粒を維持しつつ、高い配向を有する組織を実現できれば、低い電気抵抗率による高い出力因子と低い熱伝導率による大きな性能指数が実現できると考えられる。

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系材料に対して粉末冶金学的プロセスを用いて高配向の多結晶体を作製する研究は、これまでに数多くの報告がなされている。例えば、Fig. 2.5 に示したような (a) 後

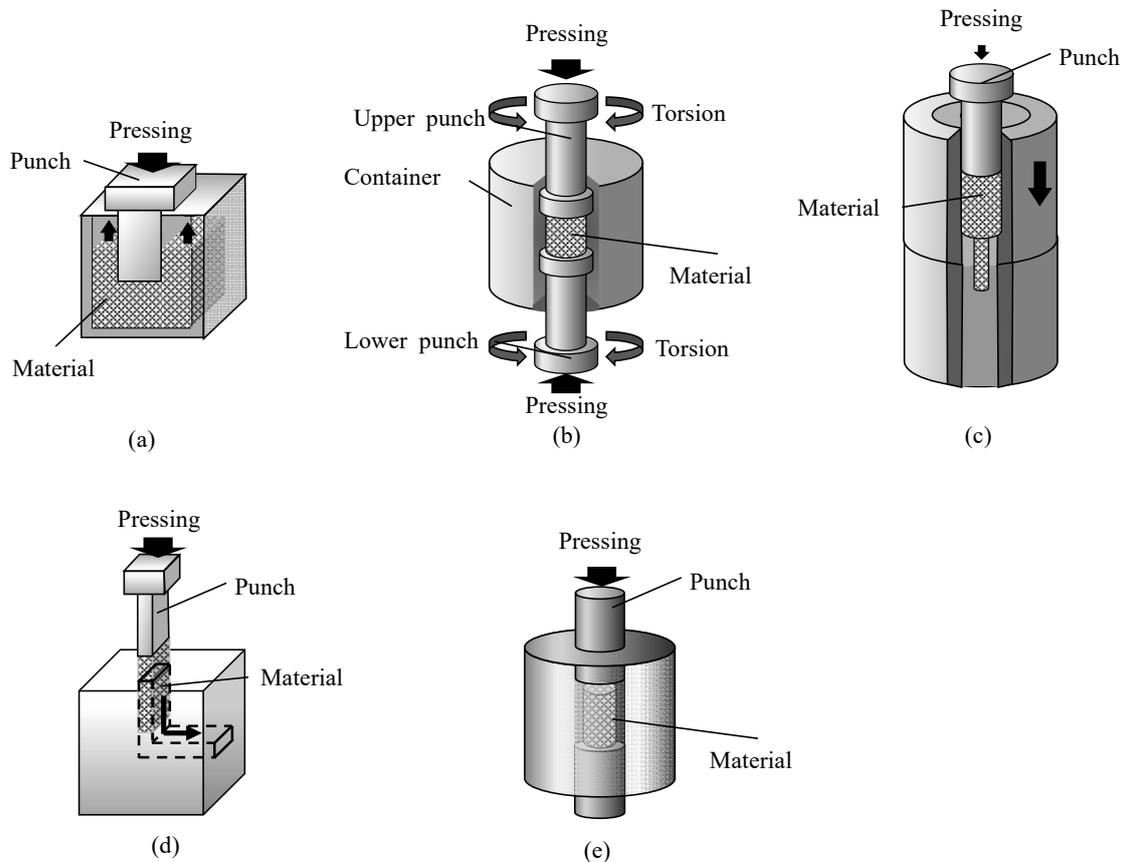


Fig. 2.5 Various preparation methods of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based materials having preferred orientation. (a) Backward extrusion, (b) torsion, (c) hot extrusion, (d) angular extrusion, and (e) 2step spark plasma sintering.

方押し出し法 [22, 23]、(b) 圧縮ねじり成形法 [24, 25]、(c) 熱間押し出し法 [26, 27]、(d) Angular Extrusion 法 [28, 29]、(e) 1 回目と 2 回目の焼結でダイスの径を変化させる 2 ステップ焼結法 [30, 31]などがあげられる。これらは粉末材料あるいは焼結体に強加工を加え、変形時の優先すべりを利用して配向を高める手法である。この他、Melt-spinning 法とパルス通電焼結を組み合わせた手法 [32] や磁場を印加する泥漿鑄込み成形 [33] などのユニークな手法も提案されている。これらの作製手法は、*c* 面配向した多結晶体の作製に有効であり、熱電性能向上を示唆する興味深い結果が得られている。

我々の研究室では、*c* 面配向した微細結晶粒の組織をもつ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料の新規作製手法として周期的一軸圧力下パルス通電焼結 (PCS-cyclic) 法を開発している。PCS-cyclic 法は、1.3 節に示したように

PCS 法の特徴である低温・短時間プロセスを維持したまま圧力を周期的に印加することにより結晶粒の *c* 面配向を促す手法である。これまでに、本手法により p 型 Bi-Sb-Te [34, 35]、n 型 Bi-Te-Se [36] において、*c* 面配向した多結晶体の作製に成功している。Fig. 2.6 に p 型  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  に PCS-cyclic と PCS を適用した試料断面の電子線後方散乱回折により得られた逆極点図を示す。図より、PCS 中の圧力を周期的とすることにより、結晶配向、結晶粒径ともに、全く異なる組織が得られることがわかる。このような組織変化は再現良く起こっており、周期的圧力印加による組織制御が可能であることを示している。

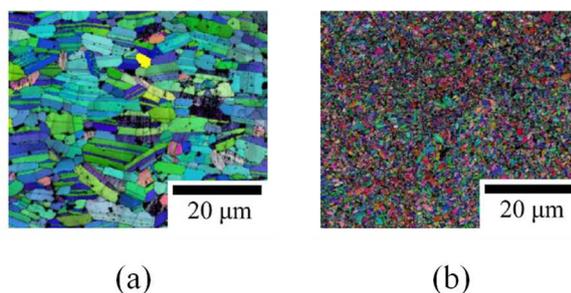


Fig. 2.6 Inverse pole figure maps of cross section of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  prepared by (a) PCS-cyclic, and (b) PCS [34].

#### 2.1.4 研究目的

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系熱電材料は、粉末冶金法において微細結晶粒を維持しつつ  $c$  面配向の制御を行うことにより性能向上が見込める。我々が開発中の、周期的一軸圧力を印加する機構を搭載した PCS-cyclic 法は、 $c$  面配向した  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料の製造方法として有望である。一方で、PCS 中に周期的圧力を印加することにより組織が大きく変化することは示されているが、その効果の詳細は明らかになっていない。

本章では、PCS 中の圧力の印加パターンおよび焼結保持時間に着目して研究を行う。対象試料としては室温付近で良好な熱電性能を有する  $p$  型  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  を選択した。

PCS-cyclic による  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の作製は、様々な圧力パターンを印加し、焼結温度  $400^\circ\text{C}$ 、保持時間 10 min とした。このとき、印加する一軸圧力パターンは、従来の一定圧力を印加するパターンから周期的圧力のパターンを経由して無加圧のパターンまで、圧力パターンを系統的に変化させた。次に、焼結保持時間に着目した焼結体を作製した。ここでは、周期的圧力パターンを固定し、焼結温度を  $400^\circ\text{C}$ 、保持時間を 0 min から 60 min まで変化させた。

これら様々な条件で作製した焼結体に対して X 線回折および電子後方散乱解析により、 $c$  面配向度および結晶粒径などの組織を評価した。

## 2.2 試料作製方法

### 2.2.1 焼結前粉末の作製

本章では典型的な p 型熱電材料である  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  を対象として焼結実験を行った。この組成は、室温におけるキャリア濃度が  $2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  程度であり、300 K 付近で良好な熱電特性を示す。

原料粉末として Bi、Sb、Te の粉末（公称純度：5 N、粒径：-100 mesh, レアメタリック）を用いた。これらを目的組成となるよう秤量後、遊星ボールミル（Premium line P7, FRITSCH）を用いたメカニカルアロイング（MA）法により合金化・製粉を行った。粉碎容器・媒体としてジルコニア製のポット（80 ml）、ボールをそれぞれ使用し、ボールと粉末の重量比は 10:1 とした。なお、粉末の酸化や水分の吸着を防ぐため、秤量からポットへの導入はアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行った。その後、アルゴン雰囲気下のポット内にて回転数 300 rpm で 30 h、MA 処理を行った。この際、回転は連続ではなく、10 min 運転後 3 min 停止、逆回転で 10 min 運転後 3 min 停止を繰り返し、組成の不均一さの改善および粉末試料の温度上昇を防いだ。

得られた粉末が、XRD 測定により  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系結晶構造の単相であり、MA による合金化が十分に進行していることを確認した。Fig. 2.7 に MA 後の粉末の SEM 写真を示す。図より MA 後の粉末の粒径は、約  $1 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$  程度であり、粒子はやや角ばった形状のものが多くみられ、典型的な粉碎粒子と言える。

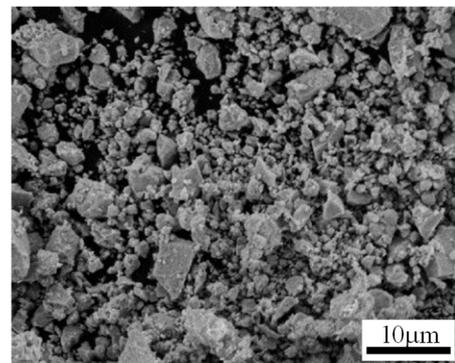


Fig. 2.7 SEM image of MAed powder.

### 2.2.2 様々な圧力パターンでの焼結体作製の条件

初めに、WC-FeAl のダイス（外径 28 mm、内径 10mm）、パンチ（直径 10mm）に離型剤である BN を塗布し、ダイスに粉末を充填した。1.3 節で述べたようにダイス・パン

チを治具で固定した後、PCS-cyclic 装置にセットした。焼結は、温度 400 °C、昇温時間 20 min、保持時間 10 min とした。周期的な圧力は、焼結開始から終了まで印加した。この時、チャンバー内は 10 Pa 以下の真空雰囲気とし、焼結終了後、真空雰囲気で 100 °C 以下まで自然冷却した。

Fig. 2.8 に PCS 中の粉末に対する圧力の時間変化を示す。圧力パターン (a) は一定加圧であり、これは通常の PCS 法と同様である。また圧力パターン (h) は無加圧での焼結に対応している。圧力パターン (e) は、過去の研究で適用した周期的圧力と同様である [34]。圧力パターン

(b)~(g) は、様々な圧力印加時間と周期をもつ周期的圧力である。図からわかるように、圧力の一周期における加圧時間は、(a) から (d) に対して徐々に短くし、(d) から (g) で

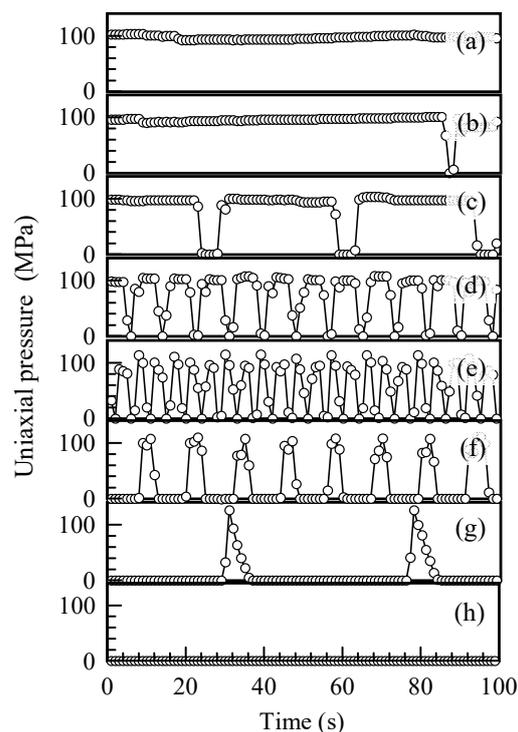


Fig. 2.8 Pressure patterns for the PCS process. Pattern (a) is constant pressure (i.e., conventional PCS), (b)-(g) are various cyclic pressures and (h) is pressureless sintering.

Table 2.1 Approximate numerical values of the pressure patterns for PCS.

| Pressure pattern | Approximate one-cycle pressure parameters<br>(Pressure time $t_1$ , Pressureless time $t_2$ and pressure time ratio $t_1/t_2$ ) |           |           | Number of pressure cycles |
|------------------|---|-----------|-----------|---------------------------|
|                  | $t_1$ [s]   | $t_2$ [s] | $t_1/t_2$ |                           |
| (a)              | 1800  | 0         | -         | 1                         |
| (b)              | 125   | 1         | 125       | 14                        |
| (c)              | 33  | 3         | 11        | 50                        |
| (d)              | 7   | 1         | 7         | 212                       |
| (e)              | 4   | 1         | 4         | 420                       |
| (f)              | 5   | 12        | 0.42      | 108                       |
| (g)              | 8   | 40        | 0.2       | 37                        |
| (h)              | 0   | 1800      | 0         | 0                         |

はほぼ一定とした。これに対して、圧力の周期は (b) から (e) となるにつれて減少し、(e) から (g) に向かっては逆に増加させた。これは圧力パターンが (a) から (e) に近づくと、一定加圧から周期的加圧に変化していくこと、(e) から (h) に近づくと、周期的加圧から無加圧に近い印加圧力に変化することに対応する。Table 2.1 に周期的圧力のパラメータを示す。表のように、圧力パラメータは加圧時間比と圧力印加回数とした。ここで加圧時間比とは、1 周期における加圧時間  $t_1$  と無加圧時間  $t_2$  の比  $t_1/t_2$  であり、この値が大きいとき、周期的圧力パターンは一定圧力パターンに近く、小さいときは無加圧に近い。圧力印加回数は、一定加圧のとき 1、無加圧のとき 0 であり、周期的加圧の場合は 1 より大きな値となる。最大の圧力印加回数は、パターン (e) のときで、プロセス中に 420 回の圧力印加が行われた。

### 2.2.3 様々な保持時間での焼結体作製の条件

2.2.2 節と同様の条件で型に粉末を充填し装置にセットした。チャンバー内を真空雰囲気にした後、焼結を行った。Fig. 2.9 に (a) 温度プログラムおよび (b) 圧力パターンを示す。図のように 20 min で温度 400 °C まで昇温し、400 °C 到達後の保持時間は、0 min、2.5 min、5 min、10 min、15 min、30 min、60 min とした。Fig. 2.9 (b) に示す圧力パターンは Fig. 2.8(e) と同様であり、4~5 秒に 1 回の周期で 100 MPa の加圧と除圧を繰り返すものである。周期的圧力は、焼結開始から終了まで印加した。焼結終了後、真空雰囲気中で 100 °C 以下まで自然冷却した。周期的圧力の効果を明らかにするため、一定加圧で同様の条件の焼結体を作製した。このとき、保持時間は、0 min、10 min、30 min とした。

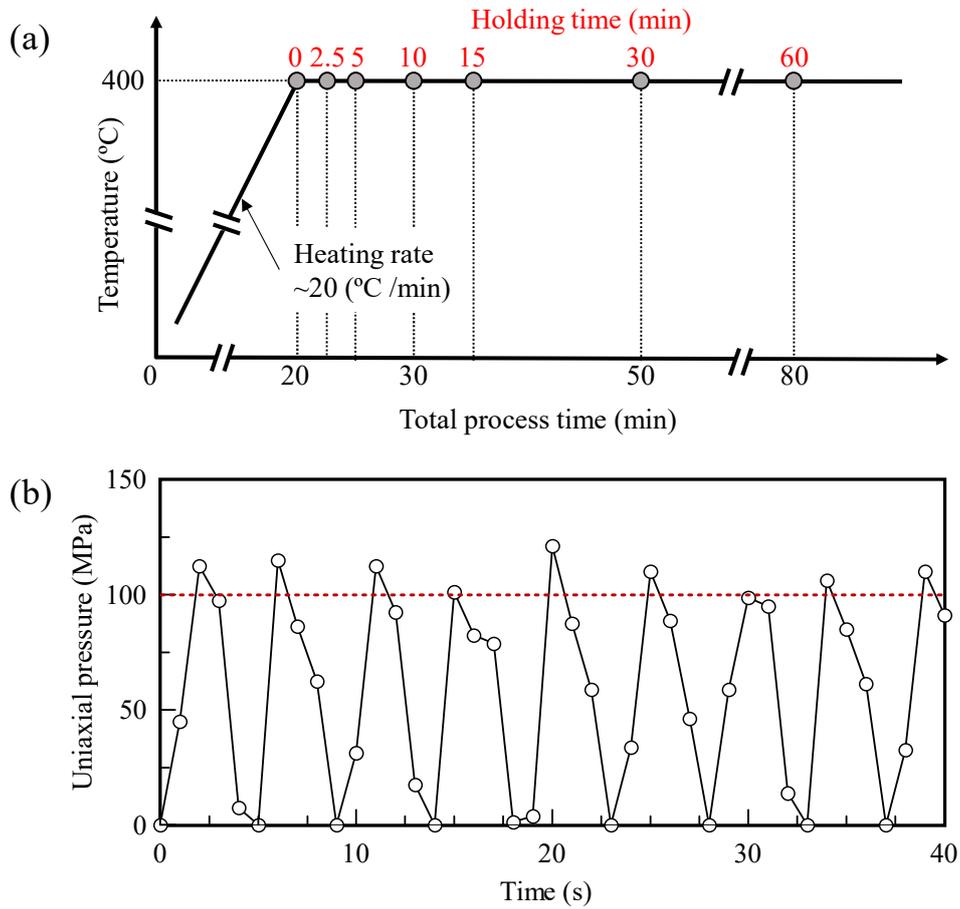


Fig. 2.9 (a) Temperature program, and (b) pressure pattern of PCS-cyclic for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ . Sintering was performed for 0–60 min under cyclic uniaxial pressure of  $0 \leftrightarrow 100$  MPa

## 2.3 組織の評価

密度は、(2.9) 式に示すアルキメデス法により室温にて測定を行った。今回の密度測定では、液体にイオン交換水を用いた。

$$d = \frac{w}{w - w'} d' \quad (2.9)$$

ここで  $d$  は試料の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $d'$  は液体の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $w$  は大気中の試料の重さ (g)、 $w'$  は液体中の試料の重さ (g) である。

相の同定と  $c$  面配向性の定性的な評価は、X 線回折 (XRD) により行った。Fig. 2.10 に XRD における試料セッティングを模式的に示す。X 線回折装置 ((RINT2100, リガク) に試料を設置し、図のように加圧方向に垂直な面に対して  $\text{CuK}\alpha$  線を照射し、回折角  $2\theta = 15\sim 70^\circ$  の範囲で測定した。

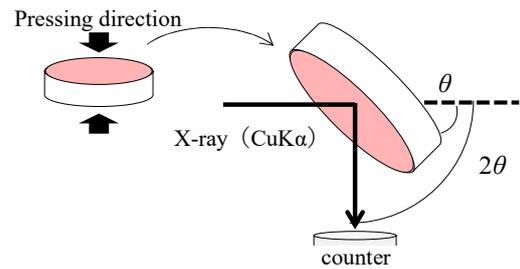


Fig. 2.10 Samples setting for XRD measurements.

次に、組織・結晶方位解析のため電子線後方散乱回折 (Electron Backscatter

Diffraction Pattern: EBSD) 測定を行った。EBSD 測定には、走査型電子顕微鏡 (JSM-7001FA, JEOL) および EBSD 装置 (OIM system, EDAX-TSL) を用いた。Fig. 2.11 に EBSD 測定における試料のセッティングを示す。図のように加圧方向と垂直な方向が ND になるように、電子線に対して  $70^\circ$  傾けて試料を設置した。測定は加速電圧 15 kV で行い、測定領域は  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$  あるいは  $60 \times 120 \mu\text{m}^2$  とし、ステップサイズは被測定試料の結晶粒径により変化させ、 $0.05\sim 0.2 \mu\text{m}/\text{step}$  とした。解析は、EBSD 解析ソフト (OIM-Analysis, EDAX-TSL) を用いて行った。解析には、信頼度係数 (CI 値) が 0.1 以上のものを用いて菊池線に指数付けを行い、各照射点の結晶方位を決定し、逆極点図方位マッ

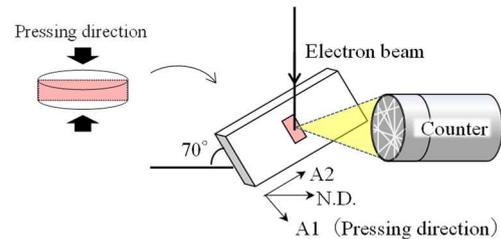


Fig. 2.11 Sample setting for EBSD measurements.

プ (Inverse Pole Figure: IPF マップ) および  $\{0001\}$  極点図形を得た。IPF マップは、試料上の指示面と平行になる各測定点の結晶面の法線方位を逆極点図カラーキーを用いて表すものであり、色合いで結晶方位の分布の状態を把握できる。ここで、同一の結晶粒は隣接ピクセル間の方位差 (Grain Tolerance Angle) が  $5^\circ$  以内である場合であると定義した。

結晶粒径は、それぞれの結晶粒の面積から、結晶粒径を円とみなした時の直径で表し、平均結晶粒径は (2.10) 式で示す面積荷重平均とした。なお、測定領域における 1 試料あたりの結晶粒は 500 個以上であった。

$$\bar{d}_{\text{area}} = \frac{1}{\sum_{i=0}^n A_i} \sum_{k=0}^n A_i d_i \quad (2.10)$$

ここで  $n$  は粒子数、 $A_i$ 、 $d_i$  はそれぞれ  $i$  番目の結晶粒の面積、直径である。

本研究の試料配置における  $\{0001\}$  極点図形では、頂と底に強度が大きく出た場合、加圧方向と垂直方向すなわち焼結体面内方向に  $c$  面がそろっていることに対応する。なお、極点図における強度は、無配向時の強度を 1 とした時の相対強度であり、 $c$  面配向度が高いと大きな値となる。本論文では、 $\{0001\}$  極点図の最大強度で結晶配向度を評価した。

## 2.4 結果と考察 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ の組織へ及ぼす周期的圧力の効果

### 2.4.1 圧力パターンの効果

Fig. 2.8 (a) ~ (g) の圧力パターンで作製した  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  焼結体の相対密度を Table 2.3 に示す。なお、理論密度は  $6.8 \text{ g/cm}^3$  とした。一定圧力のパターン(a) の試料の相対密度は 92%であったが、周期的圧力を印加したパターン (b) から (g) の試料の相対密度は、96%以上の値を示した。パターン (h) の試料は、寸法と重

Table 2.3 Relative density of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS with various pressure pattern.

| Pressure pattern | Relative density [%] |
|------------------|----------------------|
| (a)              | 92                   |
| (b)              | 98                   |
| (c)              | 96                   |
| (d)              | 99                   |
| (e)              | 98                   |
| (f)              | 98                   |
| (g)              | 98                   |
| (h)              | -                    |

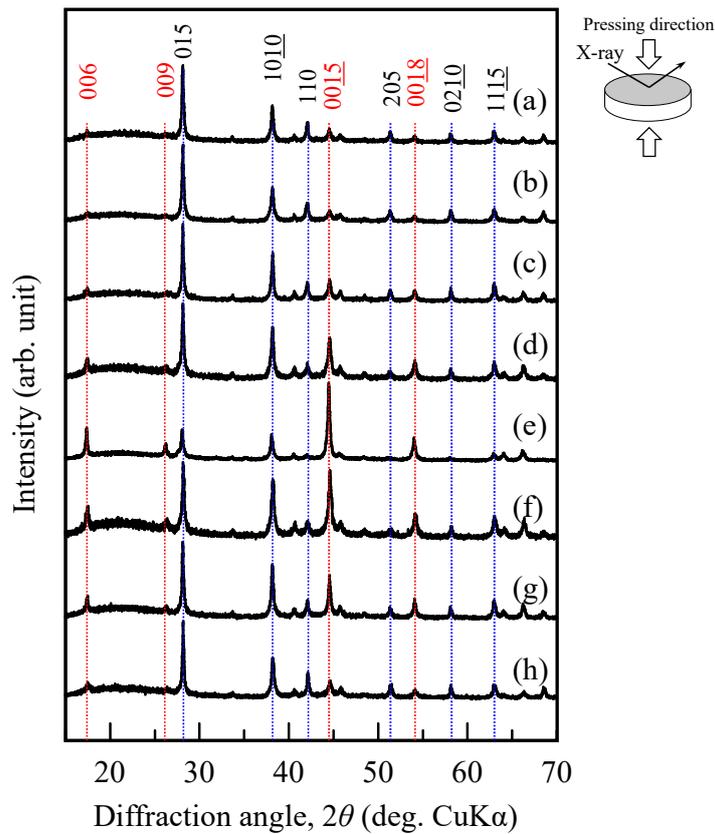


Fig. 2.12 XRD patterns of sections perpendicular to the pressing direction for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS with various pressure patterns.

量を測定した結果、相対密度が 90 %より小さかったためアルキメデス法による密度測定を行っていない。以上より、無加圧焼結体である (h) 以外の (b) から (g) の試料では、高密度焼結体を得られることがわかる。

Fig. 2.12 に様々な圧力パターンで作製した焼結体の XRD 測定結果を示す。測定面は、圧力印加方向に垂直な面とした。 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の粉末回折図形では、 $28^\circ$  付近の  $015$  回折線および  $10\bar{1}0$  回折線の強度が大きい。図より、一定圧力のパターン (a) およびほぼ一定加圧のパターン (b)、無加圧パターン (h) の試料のピークは、粉末回折図形の傾向とほぼ一致しており、ランダム配向であることがわかる。一方、圧力パターン (c) から (g)、特に (d) から (g) の試料では、 $006$ 、 $009$ 、 $00\bar{1}5$ 、 $00\bar{1}8$  といった  $00l$  のピーク強度が大きいことが確認できる。これより、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料の  $c$  面が圧力印加方向に対して垂直方向に配向していることがわかる。これらの結果は、 $c$  面配向度の強さは圧力印加方法に強く関係していることを示している。

Fig. 2.13 に圧力パターン (a) から (h) で作製された  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の断面の IPF マップを示す。図より結晶粒径や結晶方位が圧力パターンによって大きく変化していることが確認

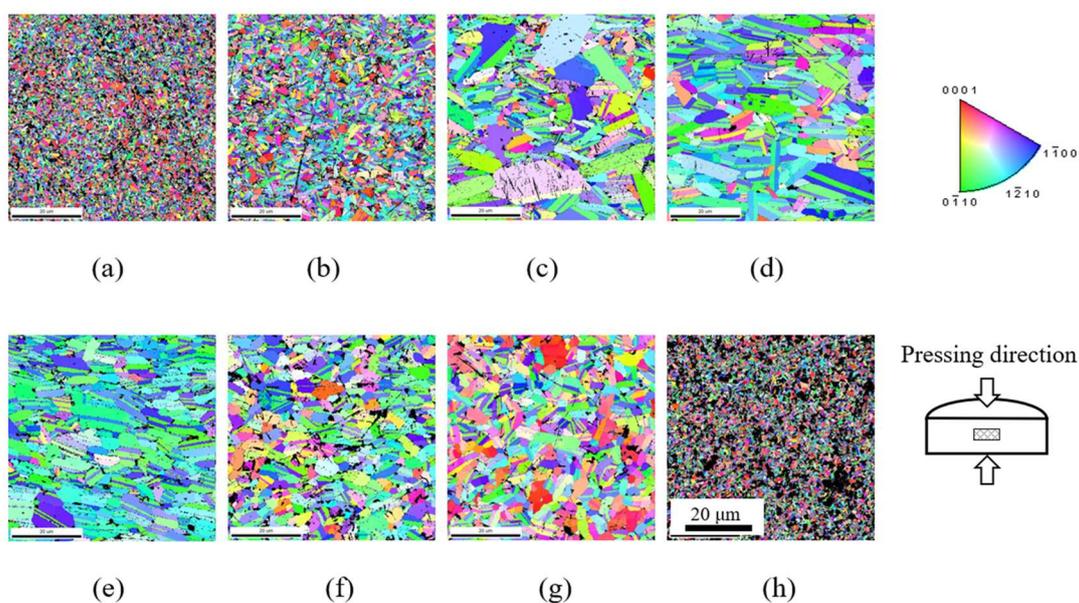


Fig. 2.13 Inverse pole figure maps of sections parallel to the pressing direction for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS with various pressure patterns (a)-(h) shown in Fig. 2.8.

できる。一定圧力のパターン (a) および無加圧の (h) で作製した試料の結晶粒径は周期的圧力を印加したパターン (b) から (g) の試料のそれより小さい。(b) から (g) の圧力印加パターンにおいても、一定加圧、無加圧に近い (b)、(g) と (c)-(f) では粒径および形状に明確な違いが認められる。

次に、得られた EBSD 測定結果から組織を定量化し、圧力パラメータと関連付けた考察を行う。まず、IPF マップから平均結晶粒径を算出し評価した。Fig. 2.14 に結晶粒径の分布を示す。Fig. 2.14 より、結晶粒径の分布は (c) を除く試料で平均値を最大値をとるモノモーダルであることがわかる。したがって、平均粒径は試料の粒径を表す量として適切と判断される。圧力パターン (c) の試料の結晶粒径については、バイモーダルに近い分布であることから、平均結晶粒径はやや大きめの標準偏差をとると考えられる。

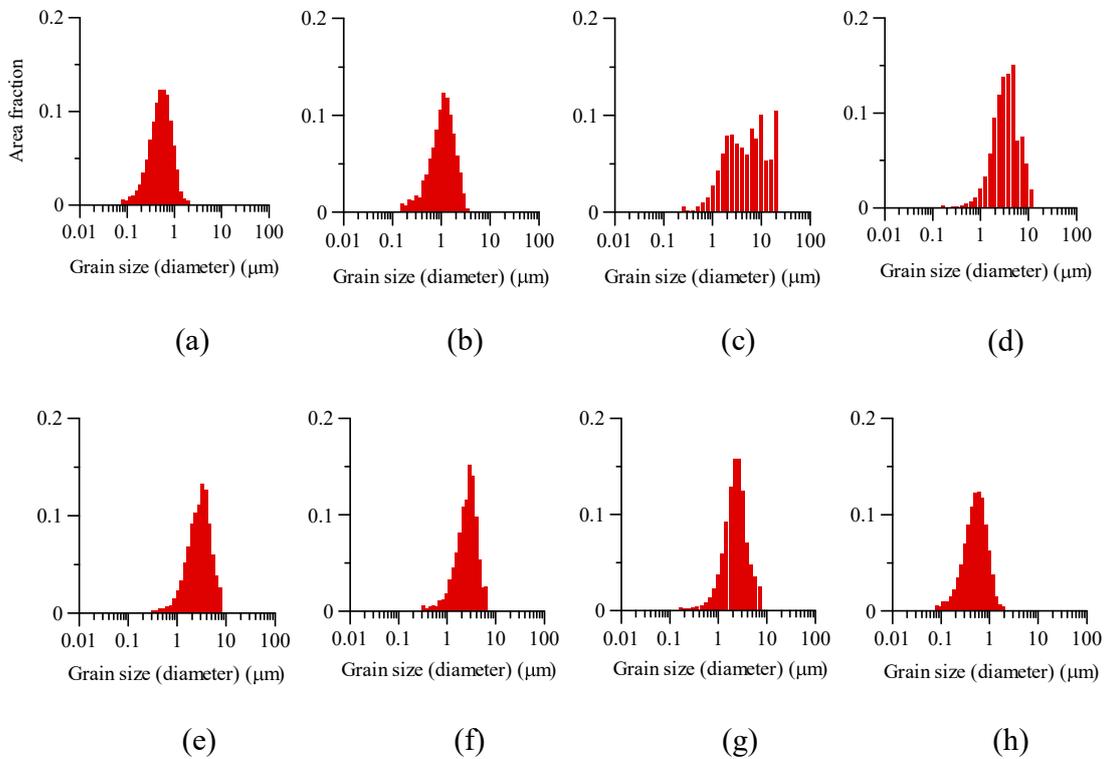


Fig. 2.14 Grain size distribution of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS with various pressure patterns (a)-(h) shown in Fig. 2.8.

Fig. 2.15 に平均結晶粒径と (a) 圧力印加回数および (b) 加圧時間比の関係を示す。図中、(a) においては圧力印加回数 50、(b) においては加圧時間比 11 の試料において平均結晶粒径が大きな値を示すが、両者とも圧力パターン(c)の試料の値である。この試料の結晶粒径は、バイモーダルな分布をしていることから平均値には大きな誤差が含まれると考えられる。Fig. 2.15(a) より平均結晶粒径は、圧力印加回数の増加とともに大きくなるのがわかる。この結果は、周期的圧力印加が粒成長を引き起こしていることを示唆する。すなわち、周期的圧力を加えることによる繰り返しの衝撃が粒界移動を促進し、粒成長を引き起こしている可能性がある。一方、圧力印加回数が 100 を超えると平均結晶粒径は 4  $\mu\text{m}$  程度で飽和し、それ以上大きくならない。これは周期的圧力が一定回数以上印加されると、粒成長が起こるものの、同時に結晶粒の変形が起きていることに対応すると考えられる。実際に、圧力パターン(c)~(f)においては、粒子形状が大きく異なることが Fig. 2.13 より確認できる。一方、Fig. 2.15(b) より平均結晶粒径は加圧時間比が 4~11 の間で最大値をとることがわかる。この結果は、結晶粒成長は一定加圧でも無加圧でも起こらず、周期的な圧力印加により顕著となることを示しており、周期的圧力印加が粒成長を促しているという上記推論を支持している。

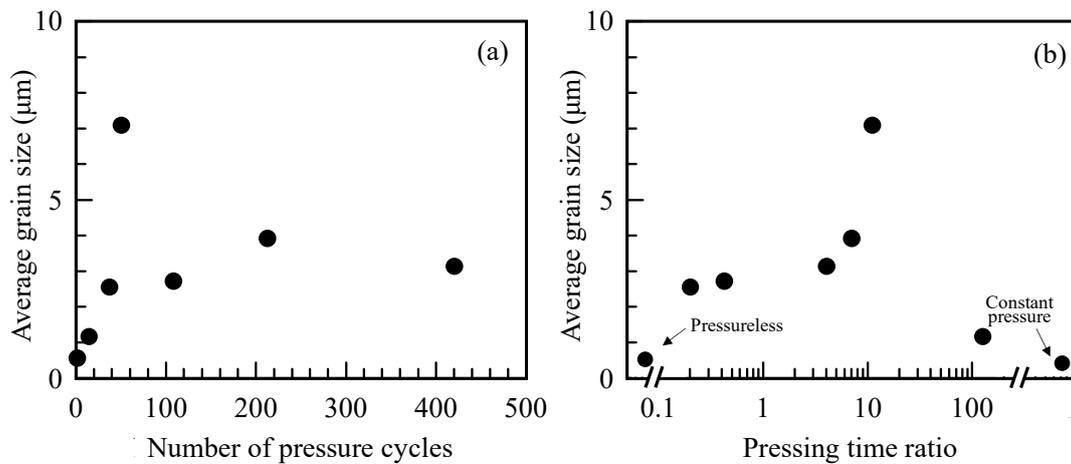


Fig. 2.15 Relationship between the average grain size and (a) the number of pressure cycles and (b) the pressing time ratio of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS with various pressure patterns.

続いて結晶配向性について議論する。Fig. 2.16 に圧力パターン (a) から (h) で作製された  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の断面の  $\{0001\}$  極点図を示す。図より、圧力を印加した(a)~(g) の試料で $\{0001\}$  極点図の強度は、頂と底において強く、加圧により圧力印加方向と垂直方向に  $c$  面が配向する傾向にあることがわかる。ここで前述したとおり、焼結体の  $c$  面配向度を、 $\{0001\}$ 極点図の最大強度とすると、 $c$  面配向度は圧力のパターンによって変化していることがわかる。 $c$  面配向度は、圧力パターンを (a) から (e) まで変化させると増加し、圧力パターンを (e) から (h) に変化させると減少することが確認できる。したがって、周期的圧力を印加することにより結晶粒が  $c$  面配向することがわかる。さらに、圧力印加パターンにおいて加圧時間比や周期を変化させることにより様々な  $c$  面配向度をもつ試料作製が可能であるといえる。結晶配向に対するこの EBSD の結果は、XRD の結果とよく一致していることから、作製された試料は局所的にも平均的にも均一な組織であることが確認できる。

Fig. 2.17 に  $\{0001\}$  極点図の最大強度と (a) 圧力印加回数および (b) 加圧時間比との関係を示す。Fig. 2.17(a) より  $c$  面配向度は、圧力印加回数の増加とともに増加していることが確認できる。これは、結晶構造中に存在する結合力が弱い Te-Te 間のファンデルワールス結合によるものと考えられる。すなわち、パンチが粉末と接触する瞬間に大きな力が発生し、これによりファンデルワールス結合を含む  $c$  面ですべりが発生すること、結晶粒の回転が促されることから、 $c$  面配向が強化されると考えられる。Fig. 2.16(b) では、 $c$  面配向度は加圧時間比が 1~10 の範囲で極大値を示した。これは一定加圧や無加圧、あるいはこれに近い圧力パターンでは、結晶配向に対しての効果がほとんどないこと、すなわち周期的圧力が結晶配向に対して本質的な役割を果たしていることを意味している。

以上のことより、PCS 法中の周期的な圧力印加は、結晶配向性の向上に有効であることがわかった。PCS-cyclic 法で高い  $c$  面配向度の焼結体を得るには 30 min の焼結中に 1~10 の加圧時間比で 100 回以上の圧力印加回数が必要であると言える。結晶粒径は結晶配向性の向上とともに増加するが、圧力印加回数と加圧時間比を適切に選択すること

により、焼結体の組織を制御できると結論できる。

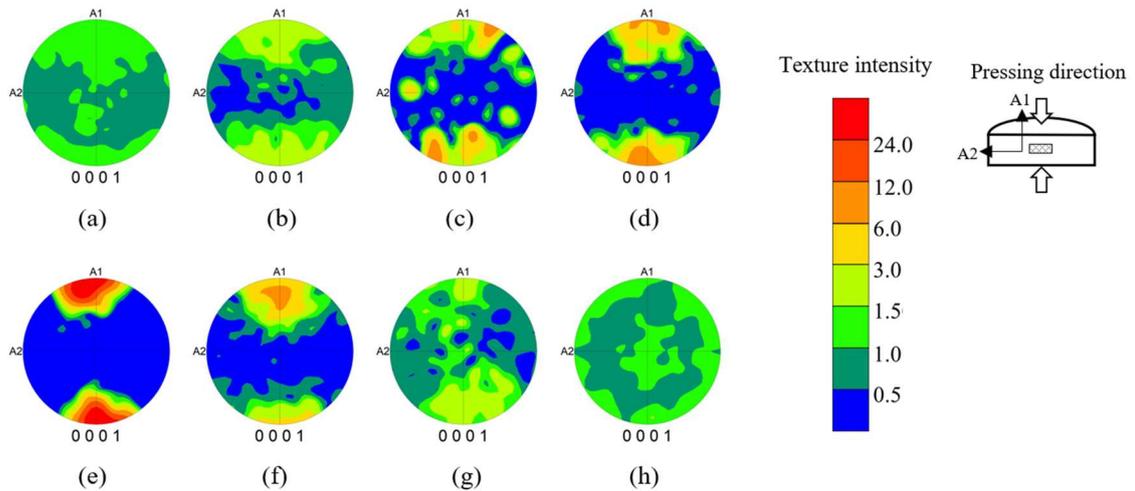


Fig. 2.16 {0001} pole figures of sections parallel to the pressing direction for Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> prepared by PCS with various pressure patterns (a)-(h) shown in Fig. 2.8.

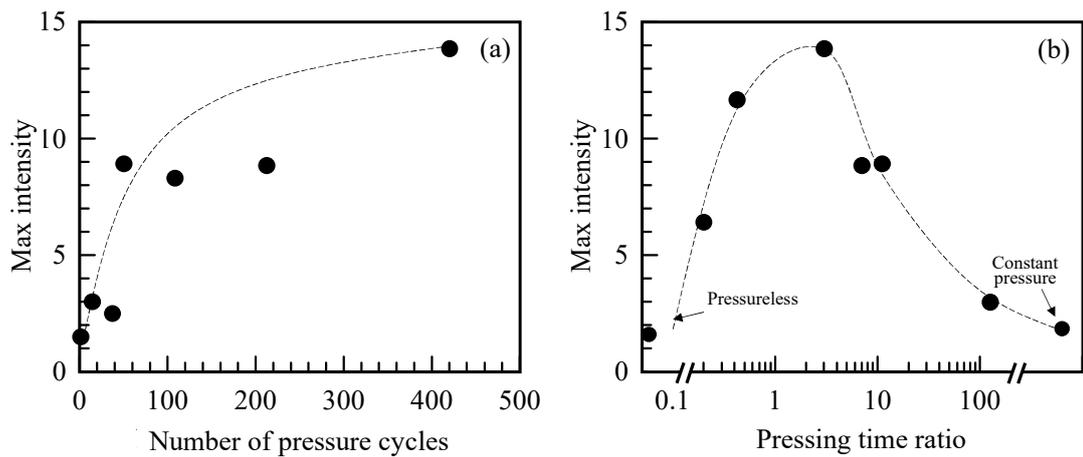


Fig. 2.17 Relationship between the maximum intensity in the {0001} pole figure and (a) the number of pressure cycles and (b) the pressing time ratio of Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> prepared by PCS with various pressure patterns.

## 2.4.2 保持時間の影響

Table 2.4 に焼結温度 400 °C, 保持時間 0~60 min で PCS-cyclic 法により焼結した試料の密度を示す。この時、圧力は一定加圧と周期的圧力を印加しており、周期的圧力のパターンは Fig. 2.8 における (e) とほぼ同様である。図には同時に圧力印加回数、相対密度を示す。得られた焼結体の相対密度は、周期的圧力印加の場合は、保持時間に依存せず高く、95%以上が得られた。一方、一定加圧の場合は、周期的加圧と比較して低く、93%以上であった。

Table 2.4 Density of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  samples prepared by PCS-cyclic and PCS with various holding time.

| Uniaxial pressure | Holding time [min] | Number of pressure cycles | Density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] | Relative density [%] |
|-------------------|--------------------|---------------------------|------------------------------------|----------------------|
| Constant          | 0                  | -                         | 6.58                               | 97                   |
|                   | 10                 | -                         | 6.30                               | 93                   |
|                   | 30                 | -                         | 6.37                               | 94                   |
| Cyclic            | 0                  | 287                       | 6.64                               | 98                   |
|                   | 2.5                | 326                       | 6.71                               | 99                   |
|                   | 5                  | 360                       | 6.64                               | 98                   |
|                   | 10                 | 435                       | 6.64                               | 98                   |
|                   | 15                 | 504                       | 6.51                               | 96                   |
|                   | 30                 | 721                       | 6.71                               | 99                   |
|                   | 60                 | 1151                      | 6.62                               | 97                   |

Fig. 2.18 に様々な保持時間で作製した  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  焼結体の XRD 測定結果を示す。測定面は、圧力印加方向に垂直な面とした。一定加圧の場合、回折図形は、015 と 1010 回折線の強度が大きいことから、結晶粒の方位はランダムであり、保持時間に依存しないことがわかる。これより、一定加圧の通常の PCS においては、 $c$  面配向に対して保持時間はほとんど効果がないと言える。一方で、周期的圧力を印加した試料は、001 回折線の強度が保持時間の増加とともに大きくなっており、特に保持時間が 10 min 以上の時 001 ピークが支配的になっていることが確認できる。これらの結果より、 $c$  面配向に対する保持時間の効果は、一定加圧ではほとんどみられないが、周期的加圧では顕著に確認される。すなわち、PCS-cyclic 法においては、保持時間は組織制御に対して重要なパラメータになるといえる。

Fig. 2.19 に一定加圧および周期的加圧で保持時間 0~60 min で作製された  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  焼結体断面の IPF マップを示す。図より、一定加圧の試料では、保持時間に依存せず微細な結晶粒からなる組織が観察できる。結晶粒径は保持時間に依存してわずかに増加し

ているものの顕著な組織の変化は認められない。一方、周期的圧力を印加した試料では、圧力印加方向に扁平な結晶粒が積層しており、結晶粒径は一定加圧と比較して大きい。さらに保持時間の増加とともに結晶粒径の増加が確認できる。

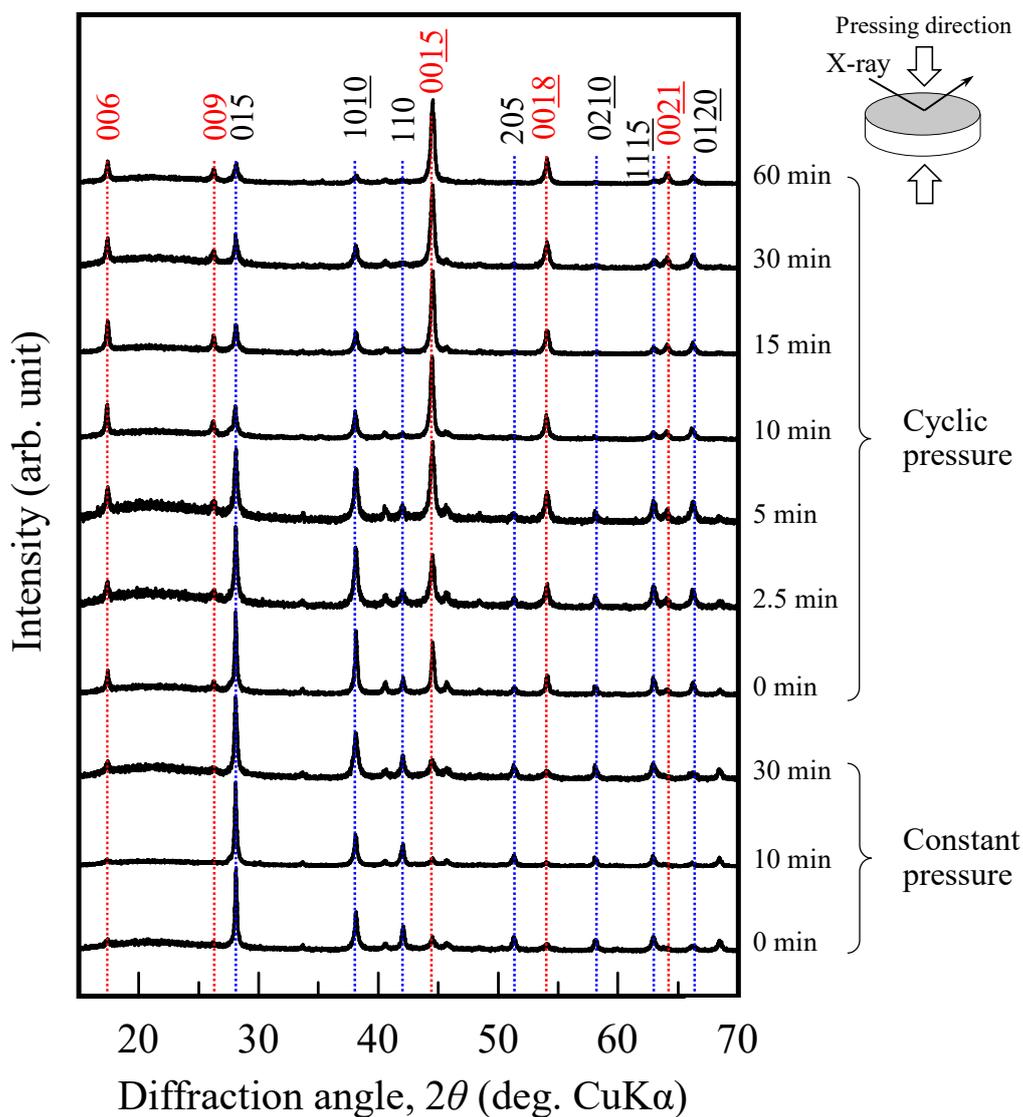


Fig. 2.18 XRD patterns of sections perpendicular to the pressing direction for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS-cyclic and PCS for various holding times.

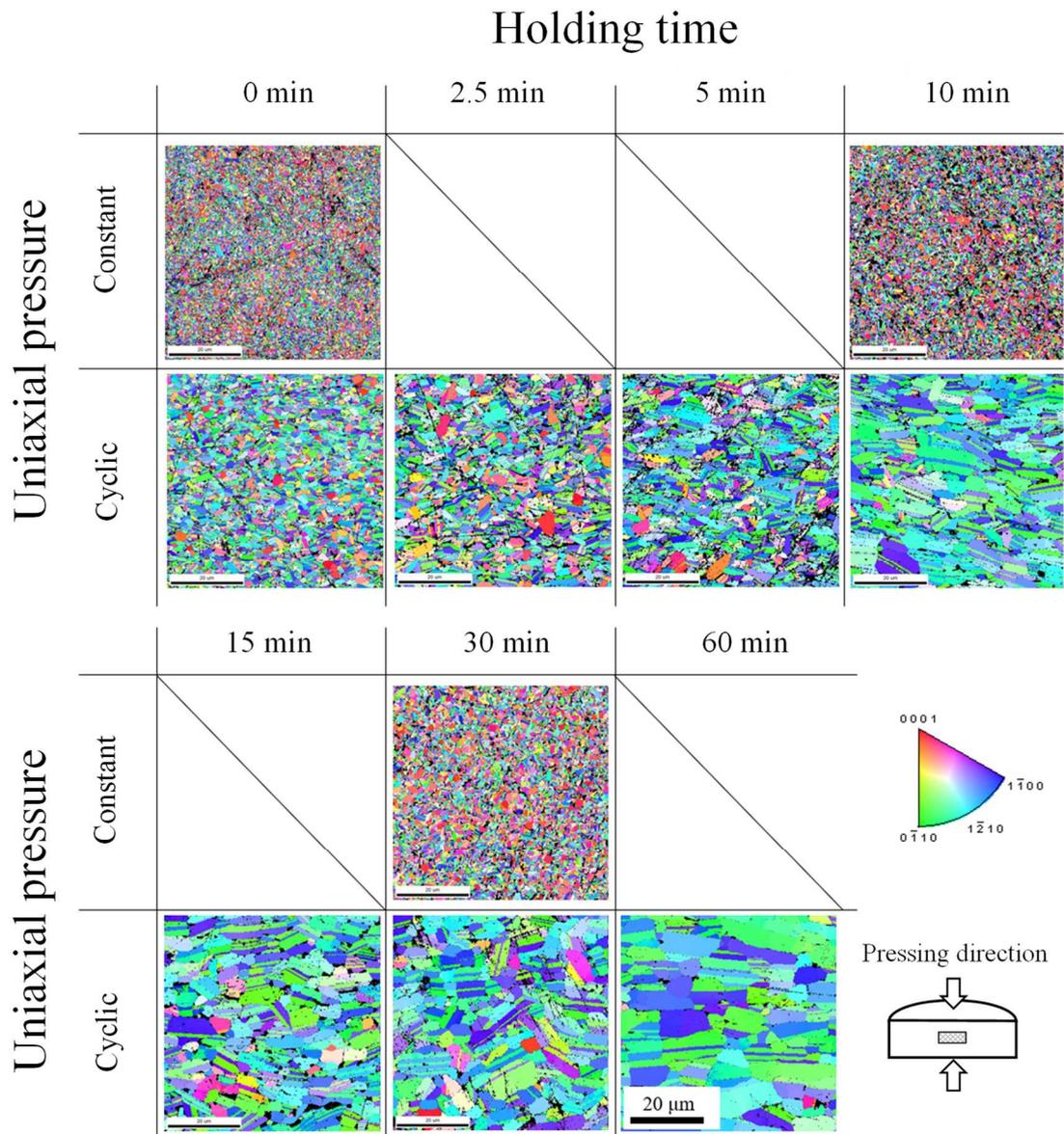


Fig. 2.19 IPF maps of sections parallel to the pressing direction for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS-cyclic and -constant for holding times of 0 ~ 60 min.

Fig. 2.20 に一定加圧および周期的加圧で保持時間 0~60 min で作製された  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  焼結体断面の  $\{0001\}$  極点図を示す。図より、一定加圧の試料では、圧力印加方向と垂直方向にわずかに  $c$  面配向を示すものの、保持時間に依存した変化は確認できない。一方、周期的圧力を印加した全ての試料では、一定加圧と比較して高い  $c$  面配向を示しており、保持時間の増加とともに  $c$  面配向が強くなっていることがわかる。周期的加圧の試料では保持時間 0 min の試料においても一定加圧より強い  $c$  面配向を示し、保持時間 10 min までの  $c$  面配向度は急激に増加する。保持時間 10min 以降の試料では高い  $c$  面配向度を維持していることが確認できる。したがって、PCS-cyclic 法における保持時間は、 $c$  面配向度に対して非常に効果的であるといえる。これらの結果は Fig. 2.16 に示される XRD 測定の結果とよく一致している。

以上、述べてきたように、保持時間による組織の変化は、通常の PCS では認められず、PCS-cyclic 特有のものである。この違いを明確にするため、平均結晶粒径と  $c$  面配向度を、保持時間に対してプロットし、議論する。

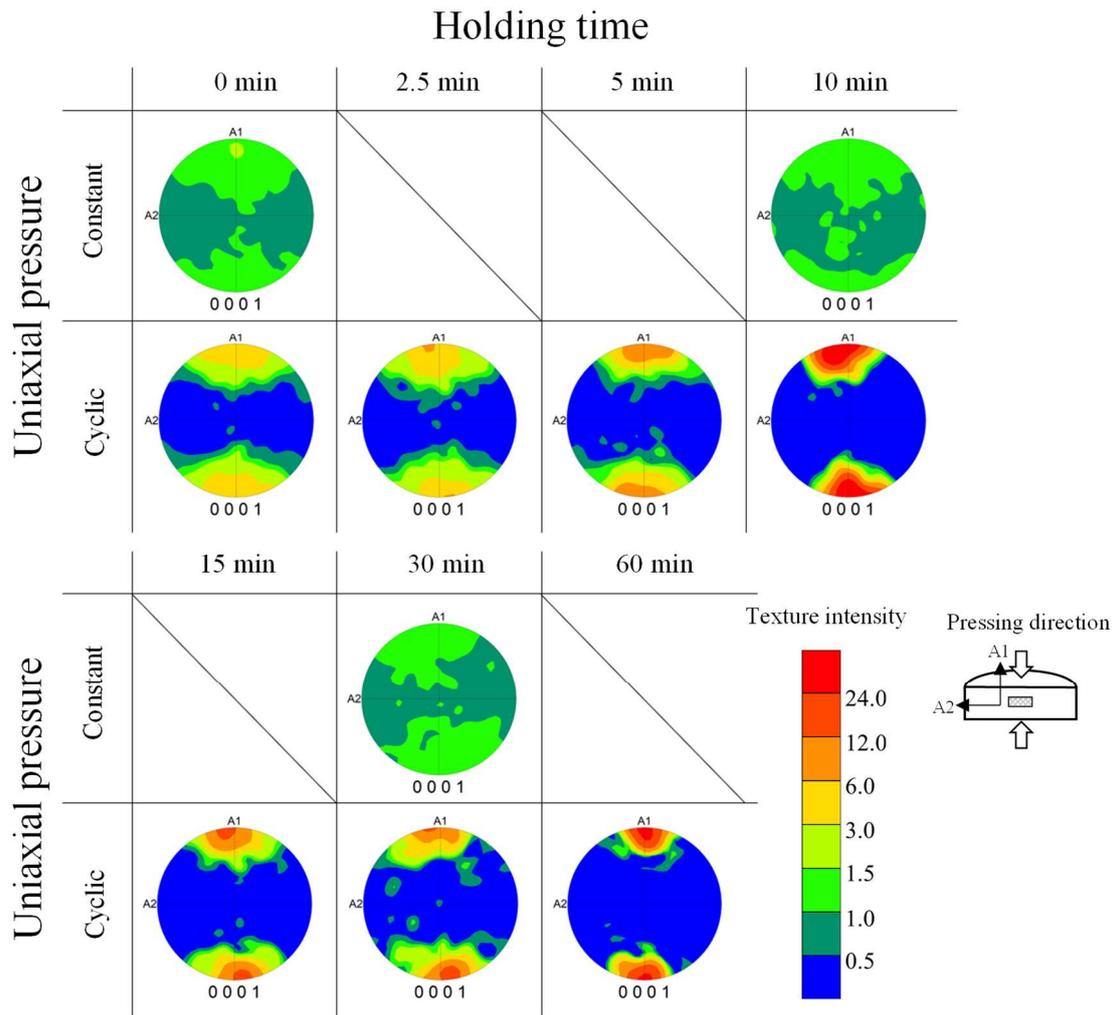


Fig. 2.20  $\{0\ 0\ 0\ 1\}$  pole figures of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS-cyclic and -constant for holding times of 0 ~ 60 min.

Fig. 2.21 に Fig. 2.19 の IPF マップより算出した保持時間 0, 10, 30 min で作製した焼結体の結晶粒径の分布を示す。Fig. 2.21 に示された結晶粒径の分布は、すべての試料でモノモーダルであり、平均結晶粒径を代表値として用いることが妥当なことを示している。

Fig. 2.22 に、(a) 結晶粒径、(b)  $c$  面配向度と保持時間の関係を示す。結晶粒径は一定加圧の場合、保持時間を 0 min から 30 min まで増加させたとき、0.5  $\mu\text{m}$  から 0.8  $\mu\text{m}$  までわずかに増加する。一方、周期的圧力を印加した場合は、結晶粒径は、保持時間の増加とともに 1.2  $\mu\text{m}$  から 6.3  $\mu\text{m}$  まで著しく増加した。結晶配向についても顕著な相違が認められた。Fig. 2.22(b) より一定加圧の試料の  $c$  面配向度は、一軸加圧にもかかわらず低く、保持時間に依存せず約 1.5 の値を示した。一方で、周期的圧力を印加した試料の  $c$  面配向度は、保持時間が 0 min においても 5 と大きな値であり、保持時間 60 min としたときは約 30 に達した。

以上の結果は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料に PCS-cyclic 法を適用する場合、保持時間を長くすることで、結晶粒径や  $c$  面配向度を顕著に増加させ得ることを示した。保持時間が増加すると圧力印加回数も増加する。すなわち、圧力印加回数が結晶粒のすべりや回転を促進させると結論した前節の結果と矛盾ない結果が得られたといえる。

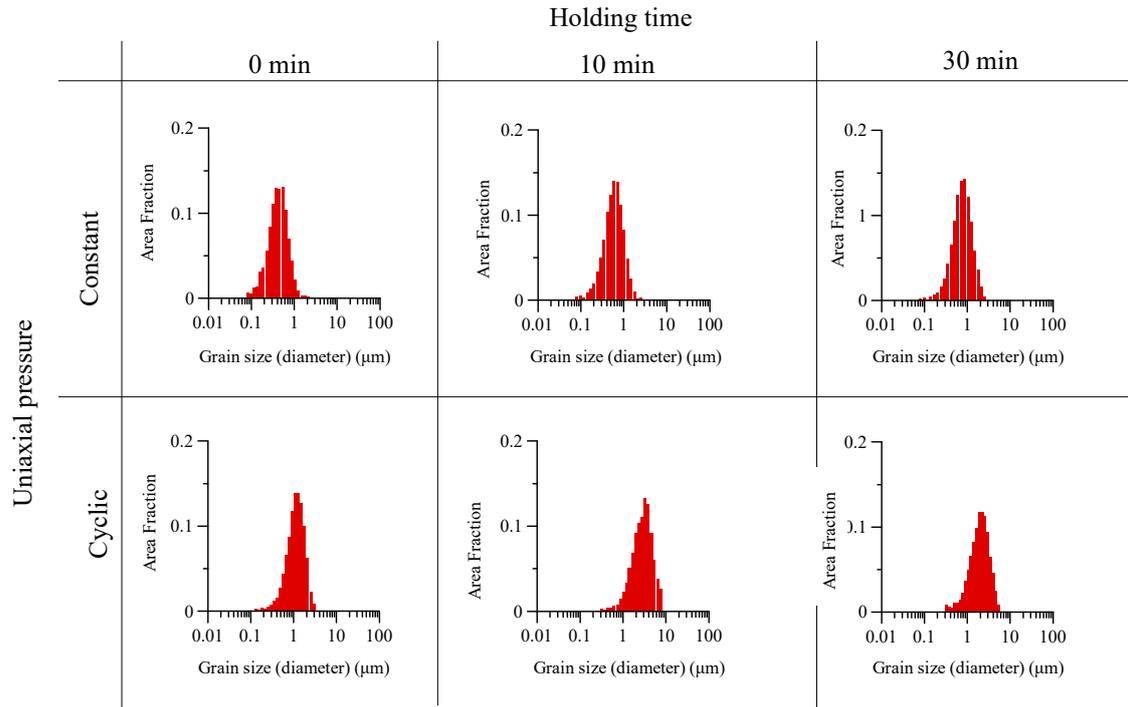


Fig. 2.21 Grain size distribution plotted against the holding time for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS-cyclic and constant.

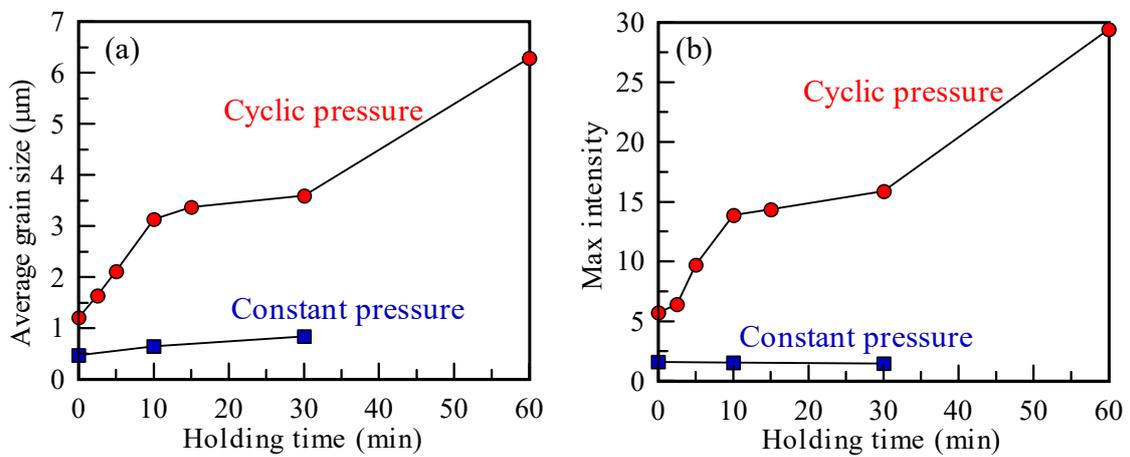


Fig. 2.22 (a) Average grain size, and (b) max intensity of  $\{0\ 0\ 0\ 1\}$  pole figure of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS-cyclic and constant for holding time 0 ~ 60 min.

## 2.5 結言

本章では、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  熱電材料に PCS-cyclic 法を適用し、圧力パターンおよび保持時間を変化させ、結晶粒径および  $c$  面配向度への影響を明らかにした。

圧力のパターンは、一定圧から周期的圧力、さらに無加圧のものまで、加圧時間および周期を変化させ系統的な調査を行った。その結果、 $c$  面配向度は圧力印加回数に依存して増加し、加圧時間比に対してはその比が 1~10 程度で極大値をもつ傾向にあった。また、結晶粒径は圧力印加回数とともに増加し、印加回数を 100 より大きくするとほぼ一定の値をとった。これらの結果より、周期的圧力印加により繰り返される衝撃が、結晶粒のすべりや回転を促進し、一定加圧や無加圧で作製した試料と比較して  $c$  面配向度は高くなり、結晶粒径は大きくなったと考えられる。

また、PCS-cyclic において保持時間を 0~60 min で変化させた場合、一定加圧の焼結では組織はほとんど変化しなかったものの、周期的に圧力を印加することにより  $c$  面配向度および結晶粒径は顕著に増加した。このことは、一定圧力を印加する場合は、保持時間は焼結パラメータとして組織制御に用いることが難しいが、周期的圧力を印加する場合は、結晶粒径や結晶配向度を大きく変化させることのできる重要なパラメータとなることを示している。

以上、PCS-cyclic 法は通常の PCS と異なる焼結メカニズムで緻密化が進行していると結論できる。パラメータの中で最も影響の大きいものは、圧力印加回数と考えられ、プロセス中の圧力印加回数を 100 以上とすることで、様々な組織を得ることができると考えられる。

## 参考文献

- [1] 上村欣一, 西田勲夫, 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社 (1988).
- [2] 坂田 亮, 熱電変換～基礎と応用～, 裳華房 (2005).
- [3] G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, B. B. Iversen, *Nat. Mater.*, **3** (2004) 458-463.
- [4] D. L. Greenaway, G. Harbeke, *J. Phys. Chem. Solids*, **26** (1965) 1585-1604.
- [5] W. M. Yim, F. D. Rosi, *Solid-State Electron.*, **15** (1972) 1121-1140.
- [6] H. J. Goldsmid, *Materials*, **7** (2014) 2577-2592.
- [7] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaev, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science*, **320** (2008) 634-638.
- [8] J. R. Wiese, L. Muldrew, *J. Phys. Chem. Solids*, **15** (1960) 13-16.
- [9] H. Scherrer, S. Scherrer, CRC Handbook of Thermoelectrics, Ed. D. M. Rowe, CRC Press Inc., (1995) 211.
- [10] T. Caillat, L. Gailliard, H. Scherrer, S. Scherrer, *J. Phys. Chem. Solids*, **54** (1993) 575-581.
- [11] M. Carle, P. Pierrat, C. Lahalle-Graver, S. Scherrer and H. Scherrer, *J. Phys. Chem. Solids.*, **56** (1995) 201-209.
- [12] H. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata, I. Nishida, *J. Phys. Chem. Solids*, **50** (1989) 945-950.
- [13] F. D. Rosi, B. Abeles, V. Jensen, *J. Phys. Chem. Solids*, **10** (1959) 191-200.
- [14] R. B. Horst, L. R. Williams, *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. Thermoelectric Energy Conversion*, (1982) 119-124.
- [15] M. Yaprincev, A. Vasil'ev, O. Ivanov, *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** (2020) 742-750.
- [16] T. Lv, Z. Li, Y. Liu, J. He, D. Zhou, Q. Yang, H. Zheng, Z. Sun, G. Xu, *J. Alloys Compd.* **787** (2019) 909-917.
- [17] L. Han, S. H. Spangsdorf, N.V. Nong, L. T. Hung, Y. B. Zhang, H. N. Pham, Y. Z. Chen, A. Roch, L. Stepien, N. Pryds, *RSC Adv.* **6** (2016) 59565-59573.
- [18] S. S. Lim, J. H. Kim, B. Kwon, S. K. Kim, H. H. Park, K. S. Lee, J. M. Baik, W. J. Choi, D.

- I. Kim, D. B. Hyun, J. S. Kim, S. H. Baek, *J. Alloys Compd.* **678** (2016) 396-402.
- [19] Y. Pan, T. R. Wei, Q. Cao, J. F. Li, *Mater. Sci. Eng., B* (2015) 75-81.
- [20] V. B. Osvenskiy, V. P. Panchenko, Y. N. Parkhomenko, A. I. Sorokin, D. I. Bogomolov, V. T. Bublik, N.Y. Tabachkova, *J. Alloys Compd.*, **586** (2014) S413-S418.
- [21] L. D. Zhao, B. P. Zhang, J. F. Li, H. L. Zhang, W. S. Liu, *Solid State Sci.*, **10** (2008) 651-658.
- [22] A. M. Dehkordi, D. Vashae, *Phys. Status Solidi, A* **209** (2012) 2131-2134.
- [23] H. Kitagawa, A. Kurata, H. Araki, S. Morito, E. Tanabe, *Phys. Status Solidi A* **207** (2010) 401-406.
- [24] J. A. Santamaría, J. Alkorta, J. G. Sevillano, *J. Mater. Res.* **30** (2015) 2593-2604.
- [25] T. Itoh, T. Kadoi, N. Kanetake, *Mater. Trans.* **48** (2007) 2056-2061.
- [26] Z. L. Wang, T. Araki, T. Onda, Z.C. Chen, *J. Mater. Sci.* **53** (2018) 9117-9130.
- [27] B. Min, S. S. Lim, S. J. Jung, G. Kim, B.H. Lee, S.O. Won, S. K. Kim, J. S. Rhyee, J. S. Kim, S. H. Baek, *J. Alloys Compd.*, **764** (2018) 261-266.
- [28] X. A. Fan, J. Y. Yang, W. Zhu, S. Q. Bao, X. K. Duan, C. J. Xiao, K. Li, *J. Alloys Compd.*, **461** (2008) 9-13.
- [29] T. Hayashi, M. Sekine, J. Suzuki, Y. Horio, H. Takizawa, *Mater. Trans.*, **48** (2007) 2724-2728.
- [30] L. D. Zhao, B. P. Zhang, J. F. Li, H. L. Zhang, W. S. Liu, *Solid State Sci.*, **10** (2008) 651-658.
- [31] Q. Lognoné, F. Gascoin, O. I. Lebedev, L. Lutterotti, S. Gascoin, D. Chateigner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97** (2014) 2038-2045.
- [32] D. H. Kim, C. Kim, K. C. Je, G. H. Ha, H. Kim, *Acta Mater.*, **59** (2011) 4957-4963.
- [33] V. Ohorodniichuk, S. El-Oualid, A. Dauscher, C. Candolfi, P. Masschelein, S. Migot, P. Dalicieux, P. Baranek, B. Lenoir, *J. Mater. Sci.*, **55** (2020) 1092-1106.
- [34] H. Kitagawa, K. Nagao, N. Mimura, S. Morito, K. Kikuchi, *J. Electron. Mater.*, **43** (2014) 1574-1579.
- [35] H. Kitagawa, K. Takimura, S. Ido, S. Morito, K. Kikuchi, *J. Alloys Compd.*, **692** (2017) 388-394.

[36] H. Kitagawa, N. Mimura, K. Takimura, S. Morito, Kotaro Kikuchi, *J. Electron. Mater.*, **45** (2016) 1523-1528.

## 第 3 章 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系熱電材料の結晶配向および結晶粒径の制御と熱電物性の関係

### 3.1 緒言

第 2 章で述べたように、高い性能を示す Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系材料を得るには、微細結晶粒であると同時に *c* 面配向している組織であることが望ましい。このため、各種押し出し法、圧縮ねじり成型法は、材料に強加工を加え、塑性変形により一定方向に *c* 面が配向している組織を得ている。これらの材料の配向方向の電気抵抗率は、配向していない方向と比較して低い値を示し、結果として配向方向に高い *ZT* が得られることを報告している。本研究で対象とする Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> についても、組織制御を意図した製造プロセスの研究報告例がいくつかある。Min らは熱間押し出し法により Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> を作製し、室温で 8.9 μΩm の電気抵抗率を得ている。この値は通常の焼結材の約 60 % の値であり、これが大きく影響して、性能指数は熱間押し出し材で大きくなることを報告している [1]。Hayashi らは Angular Extrusion 法による Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> においては、処理温度によらず 8 μΩm 前後の電気抵抗率が得られ、3×10<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup> 以上の性能指数を得ている [2]。

このように、*c* 面を配向させるための材料作製プロセスの研究は多く報告されているが、組織と熱電特性の関係について系統的な研究の報告はそれほど多くない。Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> 多結晶体については、結晶配向と熱電特性についての興味深い報告がいくつかある。Shen らは、PCS で得られた焼結体において、XRD から求めた結晶配向度と熱電特性との関係を調査した。電気抵抗率と熱伝導率は異方的であるが、これらから得られる無次元性能指数 *ZT* は等方的であることを報告している [3]。一方で、Ben-Yehuda らは、結晶配向させた焼結体の熱電物性が *c* 軸に垂直な方向で良好であり、単結晶と同等の性能が得られると報告している [4]。さらに、Liu らは液相焼結により高い *c* 面配向を示す材料を作製し、*c* 軸方向に *ZT* が大きくなることを示した [5]。これらの報告からわかるように、結晶配向度や結晶粒径などの組織と熱電特性の関係はいまだ完全には解明されていない。PCS-cyclic 法は、プロセスパラメータにより組織を大きく変化させることができるため、結晶配向と電気抵抗率および結晶粒径と熱伝導率の系統的な関係

を導き出せる可能性がある。

本章では、p 型  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  熱電材料に対して PCS-cyclic 法を適用し、焼結温度・保持時間を変化させ、様々な  $c$  面配向度および結晶粒径をもつ試料作製を行った。焼結温度は、第 2 章で示した  $400\text{ }^\circ\text{C}$  に加えて  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $375\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $425\text{ }^\circ\text{C}$  とし、焼結温度における保持時間は  $0\text{ min}$ 、 $10\text{ min}$ 、 $30\text{ min}$ 、 $60\text{ min}$  とした。作製した試料の組織の評価は、第 2 章と同様、XRD 測定と EBSD 測定により行った。熱電特性は、 $c$  面が配向する方向である圧力印加方向に垂直な方向で測定した。得られた結果から組織と熱電特性の関係を明らかにした。

## 3.2 試料の作製方法と評価

### 3.2.1 試料作製

$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  粉末の作製は、第 2 章と同様の方法で作製した。作製した粉末を WC-FeAl 超合金の型に充填し、PCS-cyclic 法を用いて  $10\text{ mm}\phi \times 7\text{ mm}$  の試料作製を行った。Fig. 3.1(a) に印加した圧力パターンを示す。このパターンは第 2 章 Fig. 2.8(e)と同様であり、4 ~ 5 秒に 1 回の周期で 100 MPa の印加と除圧を繰り返すものである。Fig. 3.1(b) に焼結温度  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $375\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $425\text{ }^\circ\text{C}$ 、保持時間 0 min、10 min、30 min、60 min と変化させて実行した PCS-cyclic の焼結プログラムを示す。目標焼結温度まで第 2 章と同様、約  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温した。保持時間は、目標温度到達後の時間とした。焼結終了後、自然冷却により  $100\text{ }^\circ\text{C}$  以下までダイス温度が下がることを確認したのちに試料取り出しを行った。

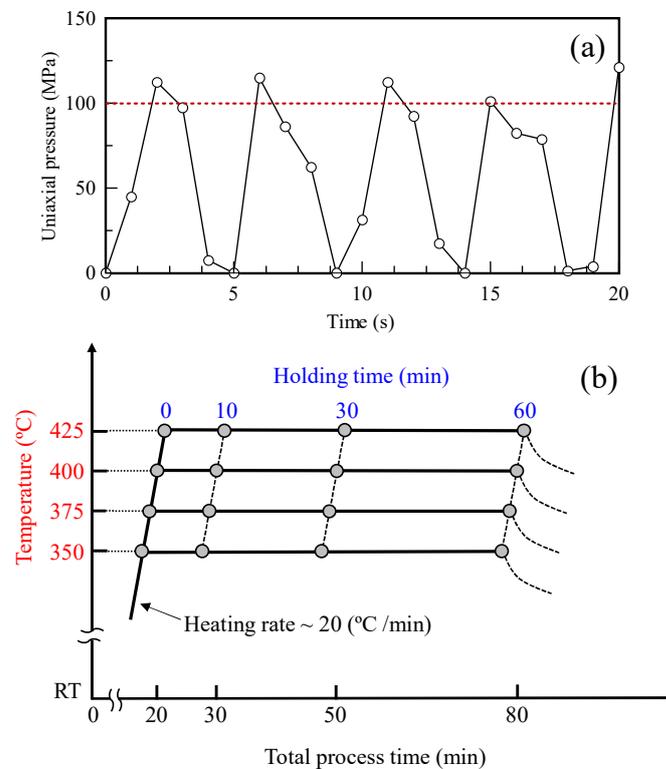


Fig. 3.1 (a) Pressure pattern, and (b) temperature program of PCS-cyclic for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ . Sintering was performed at  $350 \sim 425\text{ }^\circ\text{C}$  for 0 ~ 60 min under cyclic uniaxial pressure of  $0 \Leftrightarrow 100\text{ MPa}$ .

### 3.2.2 構造解析 (密度、X線回折、電子線後方散乱回折)

構造解析における実験方法の詳細は、第2章と同様である。

### 3.2.3 熱電特性の評価

電気抵抗率、ホール係数およびゼーベック係数測定で用いた試料の形状を Fig. 3.2 に示す。5 mm×5 mm×1 mm の形状に試料を切り出し加圧方向と垂直な方向に電流を印加することにより、試料面内の電気特性を測定した。なお、PCS-cyclic において結晶の  $c$  面は、加圧方向に垂直な方向にそろった傾向にあるため、本測定は低抵抗方向の測定に対応する。電気抵抗率  $\rho$ 、ホール係数  $R_H$  およびゼーベック係数  $S$  の測定は、ホール係数、ゼーベック係数評価システム(ResiTest8300, 東陽テクニカ)を用いて約 300 K で行った。電気抵抗率  $\rho$ 、ホール係数  $R_H$  は van der Pauw 法を用いて測定した。 $\rho$ 、 $R_H$  を用いてキャリア濃度  $p_H$  および移動度  $\mu_H$  を (3.1) 式および (3.2) 式により算出した。

$$p_H = \frac{1}{eR_H} \quad (3.1)$$

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (3.2)$$

ここで  $e$  は電気素量 (C) である。ゼーベック係数  $S$  は、試料の両端に温度差  $\Delta T \neq 0$  K

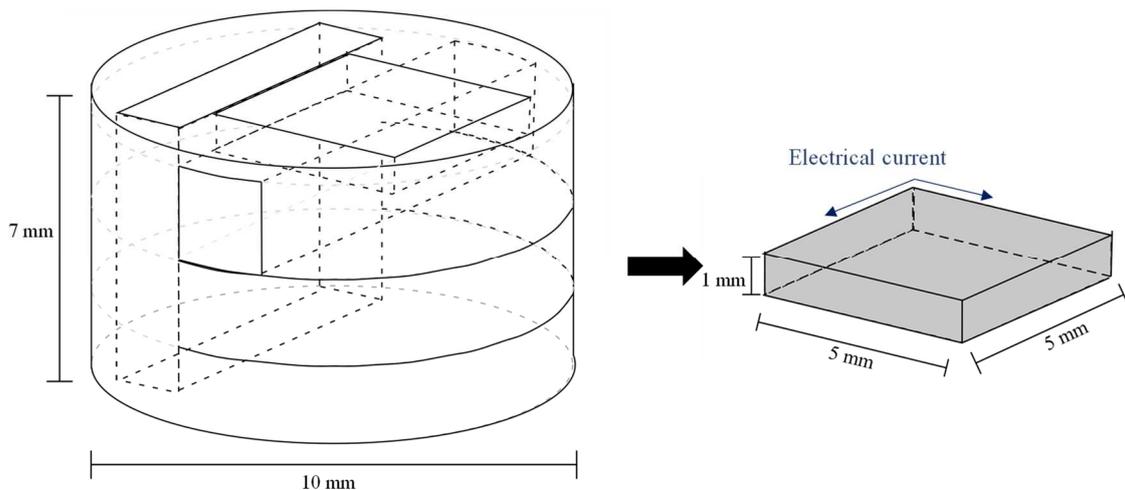


Fig. 3.2 Approximate sample shape and measuring direction for electrical resistivity, Hall and Seebeck coefficients.

および 2 K を与えたときの熱起電力  $E$  (V) を測定し、熱起電力測定端子である銀のゼーベック係数  $S_{Ag}$  を使用して (3.3) 式から試料の絶対ゼーベック係数を求めた。

$$S = \frac{E}{\Delta T} + S_{Ag} \quad (3.3)$$

試料面内の性能指数算出には、電気抵抗率と同一方向での熱伝導率測定が必要となる。そこで、熱伝導率の測定試料は、焼結体から Fig.3.3 に示したような 6 mm×6 mm×1.5 mm 程度の形状に切り出した。これを用いて、加圧方向と垂直な方向の熱拡散率を測定した。熱拡散率は、島根県産業技術センターのレーザーフラッシュ型熱伝導率測定装置 (LFA457 Microflash, NETZSCH) を用いて室温 (約 300 K) でレーザーフラッシュ法により測定した。

熱拡散率は、ハーフタイム法では次式のように表される。

$$\beta = 0.1388 \frac{t^2}{\tau_{1/2}} \quad (3.4)$$

この時、 $t$  は試料厚さ (m)、 $\tau_{1/2}$  は最大温度の半分になるときの時間 (s) である。熱拡散率の解析には Cowan モデルを用いた [6]。

熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により得られた熱拡散率  $\beta$  と試料の密度  $d$  および比熱  $C_p$  より (3.5) 式のように算出した。

$$\kappa = \beta C_p d \quad (3.5)$$

なお、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  固溶体の室温付近での比熱はデュロン・プティの法則による近似  $3nR$  に近い値となる [7, 8]。この時、 $n$  は分子あたりの原子数、 $R$  は気体定数である。本研究ではデュロン・プティの法則より算出した比熱を、プロセスによらない値として全試料に対して用いた。

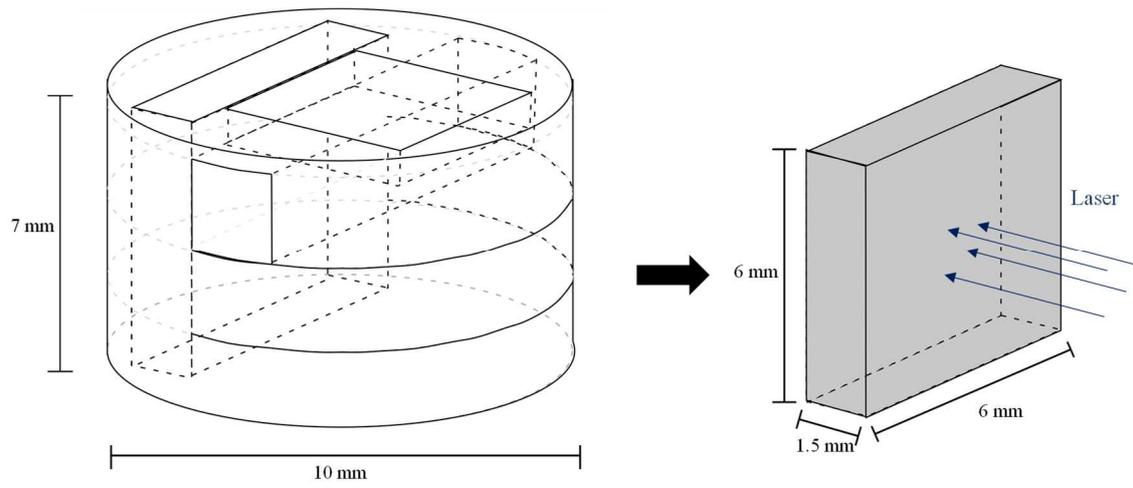


Fig. 3.3 Approximate sample shape and measuring direction for thermal diffusivity.

## 3.4 実験結果

### 3.4.1 結晶配向と結晶粒径

PCS-cyclic 法で作製した焼結温度・保持時間を変化させた  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  焼結体の圧力印加回数、密度および相対密度をそれぞれ Table 3.1 に示す。なお、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の理論密度は、 $6.8 \text{ g/cm}^3$  とした。焼結温度・保持時間の異なるすべての試料の相対密度は、焼結温度、保持時間、圧力印加回数に依存せず 95% を示した。したがって、すべての焼結条件において、高密度試料が得られたといえる。

Table 3.1 Relative density, density, and number of pressure cycles of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  samples prepared by PCS-cyclic with various sintering temperature and holding time.

| Sintering temperature<br>[°C] | Holding time<br>[min] | Number of pressure cycles | Density<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | Relative density<br>[%] |
|-------------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 350                           | 0                     | 264                       | 6.68                            | 98                      |
|                               | 10                    | 391                       | 6.73                            | 99                      |
|                               | 30                    | 679                       | 6.66                            | 98                      |
|                               | 60                    | 1102                      | 6.71                            | 99                      |
| 375                           | 0                     | 274                       | 6.69                            | 98                      |
|                               | 10                    | 420                       | 6.69                            | 98                      |
|                               | 30                    | 691                       | 6.69                            | 98                      |
|                               | 60                    | 1064                      | 6.49                            | 95                      |
| 400                           | 0                     | 287                       | 6.64                            | 98                      |
|                               | 10                    | 435                       | 6.64                            | 98                      |
|                               | 30                    | 721                       | 6.71                            | 99                      |
|                               | 60                    | 1151                      | 6.62                            | 97                      |
| 425                           | 0                     | 286                       | 6.74                            | 99                      |
|                               | 10                    | 446                       | 6.77                            | 100                     |
|                               | 30                    | 732                       | 6.73                            | 99                      |
|                               | 60                    | 1169                      | 6.66                            | 98                      |

Fig. 3.4 に焼結温度 350~425 °C、保持時間 0~60 min により作製した  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  焼結体の XRD 測定結果を示す。測定面は圧力印加方向に垂直な面とした。すべて試料の回折線は  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の結晶構造に一致し、作製した焼結体は焼結条件によらず単相であることを確認した。焼結温度 350 °C、375 °C の保持時間 0 min の試料では、粉末の回折図形に近いことから、ランダム配向であることがわかる。すべての試料において、保持時間および焼結温度が増加するにつれて 001 ピークが強くなっていく。特に、焼結温度 350 °C で作製された試料は、低い焼結温度であるにもかかわらず 001 ピークが保持時間に依存して顕著に増加していることがわかる。また、焼結温度 400 °C、425 °C の試料の 001 ピークは保持時間 0 min から 10 min にかけて顕著に増加していることが確認できる。

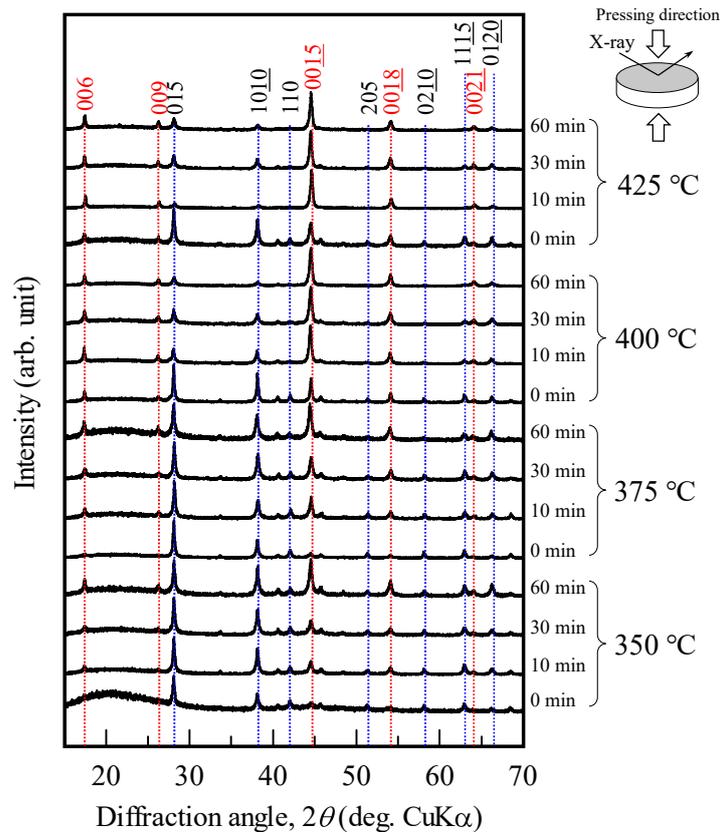


Fig. 3.4 XRD patterns of sections perpendicular to the pressing direction for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS-cyclic at sintering temperatures of 350 ~ 425 °C for holding times of 0 ~ 60 min.

Fig. 3.5 に焼結温度 350 ~ 425 °C、保持時間 0 ~ 60 min により作製した  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  焼結体断面の IPF マップを示す。焼結温度および保持時間により、結晶粒径は広い範囲で変化することが確認できる。すべての試料において結晶粒径は、焼結温度の上昇および保持時間の増加とともに増加した。特に、焼結温度の影響は、保持時間 0 min の試料で顕著である。焼結温度 350 °C の試料は微細結晶粒からなっているものの、焼結温度 425 °C の試料では、保持時間 0 min であっても結晶粒径が大きいことが確認できる。

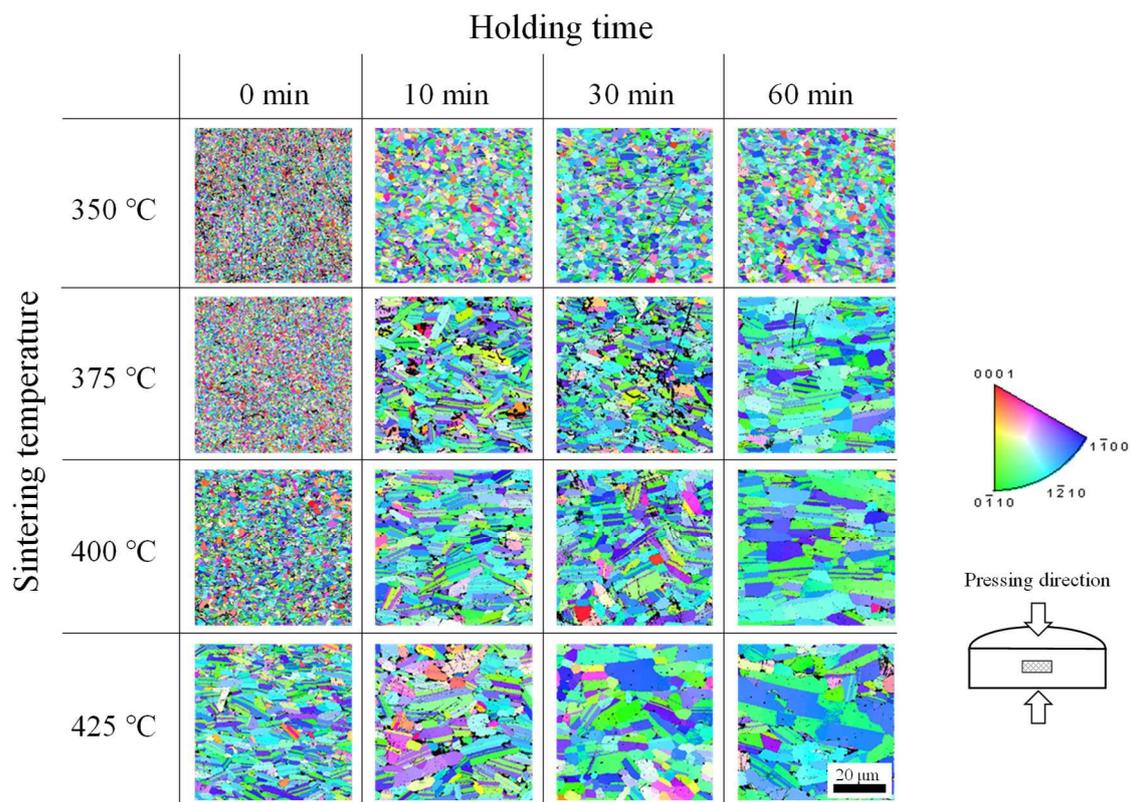


Fig. 3.5 IPF maps of sections parallel to the pressing direction for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS-cyclic at sintering temperatures of 350 ~ 425 °C for holding times of 0 ~ 60 min.

次に、IPF マップより結晶粒径を定量評価し議論する。Fig. 3.6(a) に結晶粒径の分布、(b)に平均結晶粒径を保持時間の関係を示す。Fig. 3.6(a) より焼結条件に依存せず、結晶粒径の分布はモノモーダルであることが確認できる。したがって、この章で使用する平均粒径は、焼結材料の組織を表すパラメータとして適切であると言える。平均結晶粒径は、焼結温度 350 °C という低温であっても保持時間の増加とともに大きくなっていることがわかる。結晶粒径は、焼結温度を高くすることにより、さらに広い範囲で変化していることが確認された。焼結温度 350 °C 保持時間 0 min の試料で 0.6  $\mu\text{m}$  であった平均結晶粒径は、焼結温度 425 °C 保持時間 60 min 試料で 9.7  $\mu\text{m}$  に達した。このように、高温で焼結した試料では結晶粒成長が顕著であった。

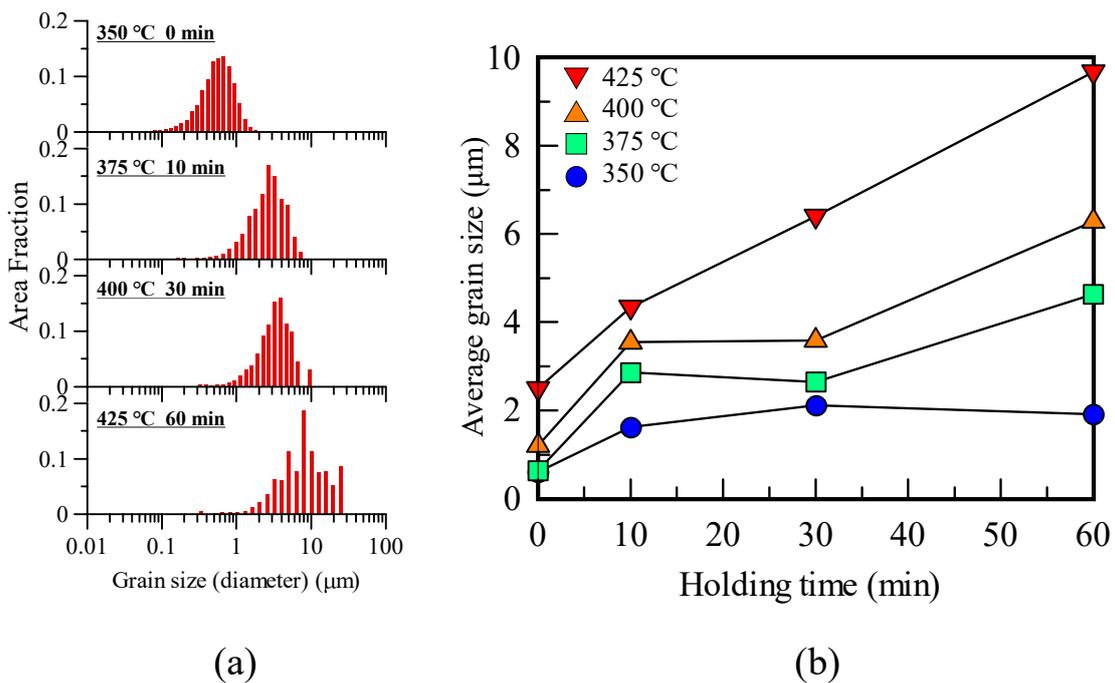


Fig. 3.6 (a) Grain size distribution, and (b) average grain size plotted against the holding time for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS-cyclic at sintering temperatures of 350 ~ 425 °C.

Fig. 3.7 に焼結温度 350~425 °C、保持時間 0~60 min により作製した  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  焼結体の  $\{0001\}$  極点図を示す。すべての試料において  $c$  面配向度は、低い焼結温度・短い保持時間の試料で低い値であり、焼結温度および保持時間とともに増加傾向にあった。

次に、 $c$  面配向度を  $\{0001\}$  極点図の最大強度として議論する。Fig. 3.8 に、最大強度と保持時間の関係を示す。低い焼結温度である 350 °C の試料でも保持時間とともに増加傾向にあり、高い焼結温度では著しく高い最大強度を示す傾向にあった。この結果は、XRD の結果とよく一致している。以上より  $c$  面配向度は、PCS-cyclic を用いて焼結温度 350~425 °C、保持時間 0~60 min と変化させることにより 1~30 までの広い範囲で制御可能であることが分かった。

Fig. 3.9 に  $\{0001\}$  極点図の最大強度と平均結晶粒径の関係を示す。図より平均結晶粒径が大きくなると  $c$  面配向度が高くなる傾向にあることがわかる。特に、平均結晶粒径が 2  $\mu\text{m}$  より小さいときに、平均結晶粒径と最大強度は直線的な関係であることが確認される。

以上より、結晶配向と結晶粒径は完全に独立ではなく、結晶配向と微細結晶粒を両立させることは困難であるものの、PCS-cyclic により焼結温度と保持時間を様々に変化させることにより広い範囲で組織を変化させた材料を作製可能であることがわかった。

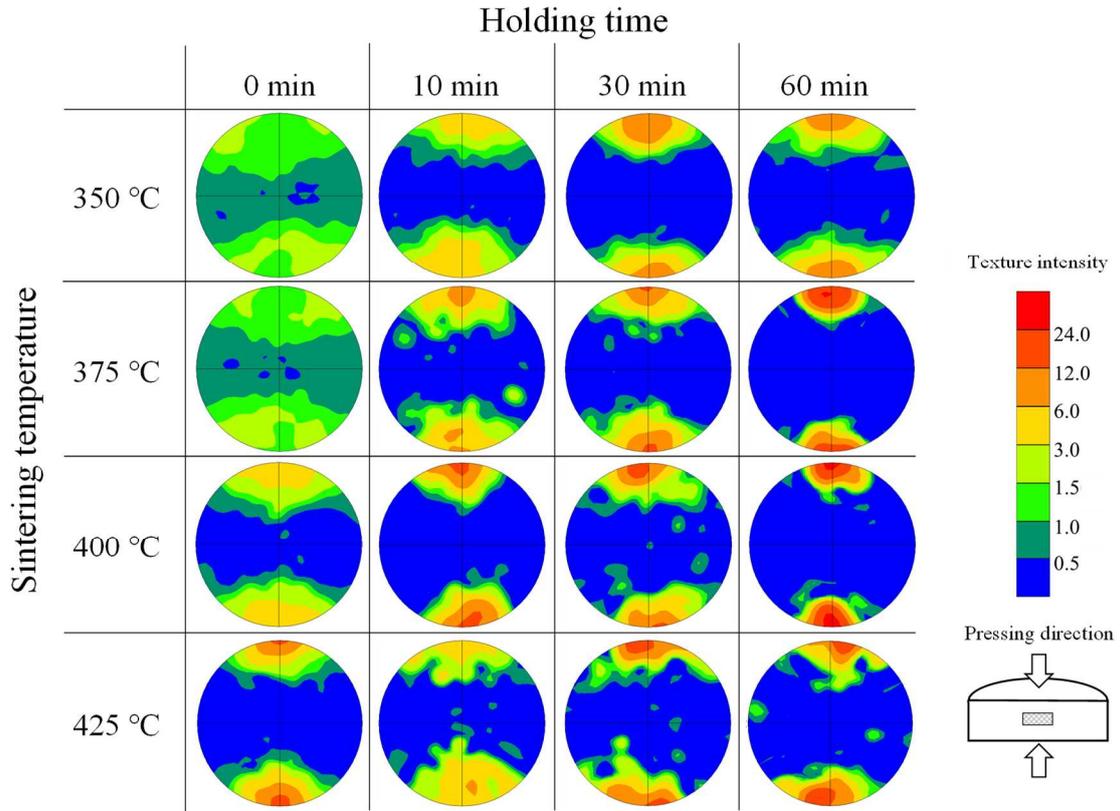


Fig. 3.7  $\{0\ 0\ 0\ 1\}$  pole figures of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS-cyclic at sintering temperatures of 350 ~ 425 °C for holding times of 0 ~ 60 min.

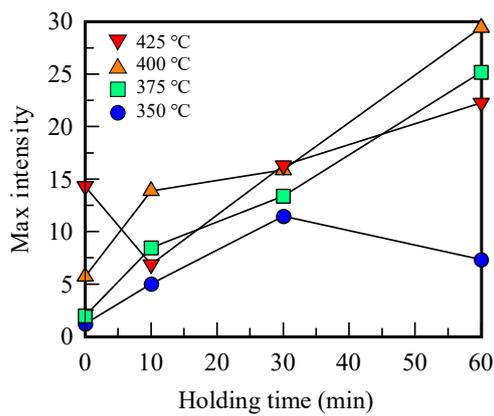


Fig. 3.8 Maximum intensity of the  $\{0\ 0\ 0\ 1\}$  pole figure plotted against the holding time for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS-cyclic at sintering temperatures of 350 ~ 425 °C.

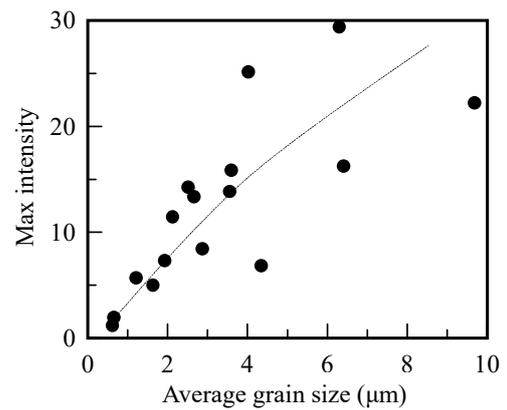


Fig. 3.9 Relationship between the maximum intensity of the  $\{0\ 0\ 0\ 1\}$  pole figure and the average grain size.

### 3.4.2 キャリア濃度とホール移動度

Fig. 3.10(a) に焼結温度 350 ~ 425 °C で作製した試料のキャリア濃度と保持時間の関係を示す。全ての試料のホール係数  $R_H$  の符号は正であり、多数キャリアは正孔であることを確認した。キャリア濃度は  $1.8 \sim 3.0 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$  の範囲で変化し、焼結温度の増加とともにわずかに増加する傾向にあった。これは、高温焼結においては Te がわずかに揮発しアンチサイト欠陥が形成されることに対応していると考えられる。形成されるアンチサイト欠陥は Te サイトの Bi あるいは Sb と考えられる。この欠陥はアクセプターとして働き、正孔濃度を増加させる [9, 10]。実際に、焼結温度 350 °C の試料のキャリア濃度は  $1.9 \sim 2.3 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$  と比較的低く、焼結温度 425 °C の試料のキャリア濃度は約  $3.0 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$  と高い値を示した。

Fig. 3.10(b) に焼結温度 350 ~ 425 °C で作製した試料の移動度と保持時間の関係を示す。作製したすべての試料の移動度は、保持時間の増加とともに増加した。この結果は、組織の変化に強く関係していると考えられる。つまり *c* 面配向度の増加に加え結晶粒成長による粒界散乱の減少により、移動度が増加したと考えられる。

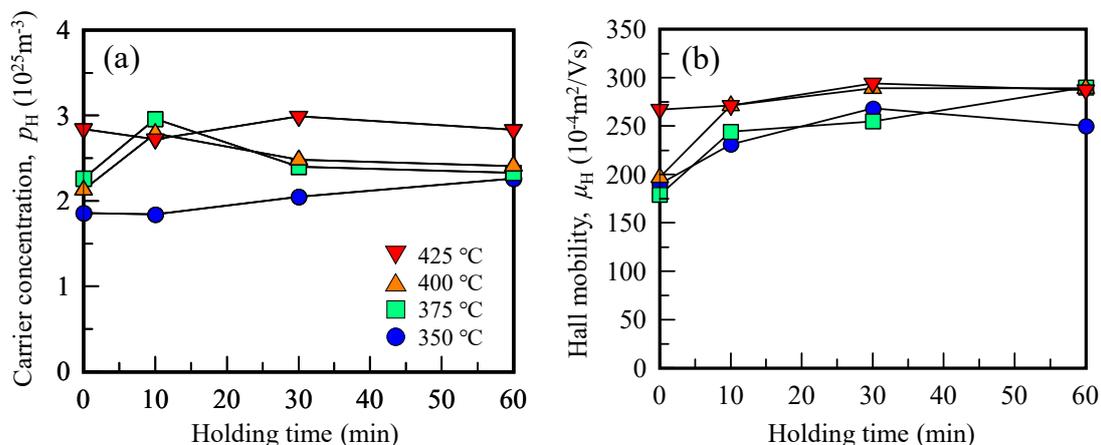


Fig. 3.10 (a) Carrier concentration and (b) Hall mobility plotted against the holding time for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS- cyclic at sintering temperatures of 350–425 °C.

### 3.4.3 熱電特性

Fig. 3.11(a) に焼結温度 350 ~ 425 °C で作製した試料のゼーベック係数と保持時間の関係を示す。ゼーベック係数は、保持時間に依存せず 200  $\mu\text{V/K}$  程度を示しており、焼結温度にわずかに依存して減少傾向にあった。これは、キャリア濃度の変化によるものと考えられる。Fig. 3.11(b) にキャリア濃度とゼーベック係数の関係を示す。金属あるいは縮退半導体のゼーベック係数のキャリア濃度依存性は、単一の放物線バンドを仮定したモデルでは次式のように与えられる [11]。

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} \left(\frac{\pi}{3p}\right)^{\frac{2}{3}} m^* T \quad (3.6)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数 (J/K)、 $h$  はプランク定数 (Js)、 $p$  は正孔濃度 ( $\text{m}^{-3}$ )、 $m^*$  はキャリアの有効質量 (kg)、 $T$  は絶対温度 (K) である。

図中の実線はキャリアの有効質量を  $m^*=0.81m_0$  [12] としたときのゼーベック係数の計算値である。ゼーベック係数はキャリア濃度の増加とともに減少し、計算値と定性的に一致することから、ゼーベック係数は結晶配向には依存せず、キャリア濃度により決定されることがわかる。

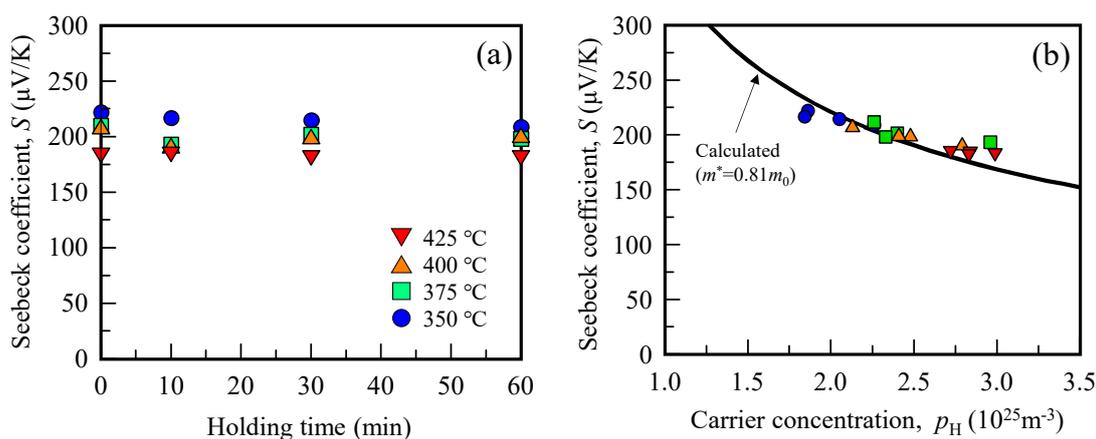


Fig. 3.11 Seebeck coefficient plotted against the (a) holding time and (b) carrier concentration for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS-cyclic at sintering temperatures of 350–425 °C. The solid line in (b) indicates the calculated values using an effective mass of carriers of  $m^* = 0.81 m_0$ .

次に焼結温度 350 ~ 425 °C で作製した試料の電気抵抗率と保持時間の関係を Fig. 3.12(a) に示す。焼結温度 350 °C から 400 °C の試料の電気抵抗率は、保持時間の増加とともに減少しており、焼結温度 425 °C の試料では、保持時間に依存せず、低い値でほぼ一定の値を示している。これらの結果より、PCS-cyclic により試料作製を行うことにより、電気抵抗率は、約 7~18  $\mu\Omega\text{m}$  の広い範囲で制御できることが分かる。この挙動は、結晶配向の増加による移動度の増加に対応している。電気抵抗率  $\rho$  とゼーベック係数  $S$  の結果より出力因子  $PF=S^2/\rho$  を算出した結果を Fig. 3.12(b) に示す。出力因子は保持時間とともに増加する傾向にあり、焼結温度 400 °C 以上、保持時間 10 min 以上で  $4 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{m}$  以上の高い  $PF$  値を安定的に得られることがわかる。

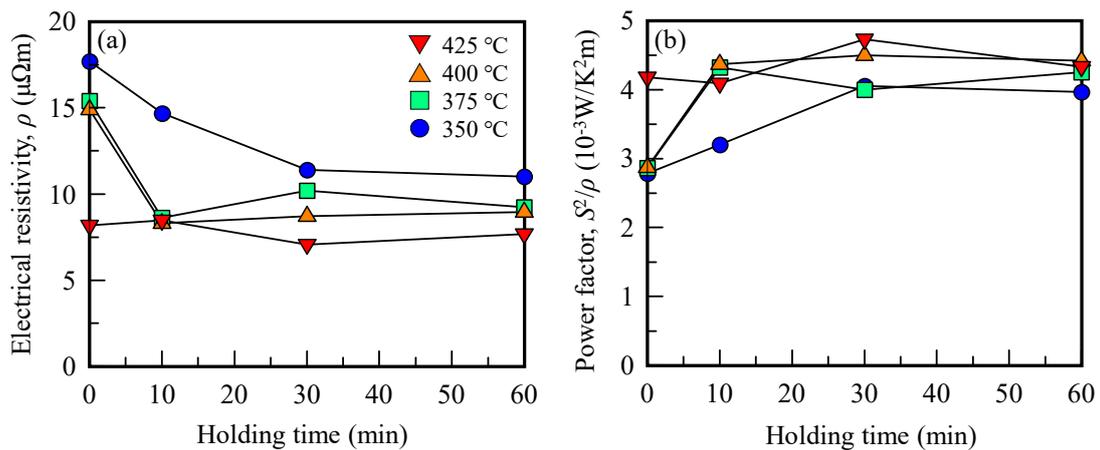


Fig. 3.12 (a) Electrical resistivity, (b) power factor, (c) thermal conductivity, and (d) dimensionless figure of merit plotted against the holding time for Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> prepared by PCS-cyclic at sintering temperatures of 350~425 °C.

Fig. 3.13(a) に焼結温度 350 ~ 425 °C で作製した試料の熱伝導率と保持時間の関係を示す。熱伝導率は、保持時間とともに増加し、1.1 ~ 1.5 W/Km の範囲で変化した。この変化は結晶配向、結晶粒径の両方が関与していると考えられる。

以上より算出した無次元性能指数  $ZT$  と保持時間の関係を Fig. 3.13(b) に示す。 $ZT$  は、電気抵抗率が保持時間の増加とともに減少したことにより、保持時間に依存して 0.7 から約 1.0 まで増加した。また、焼結温度 350~425 °C で作製された試料は保持時間 10 min 以上の場合、安定して 300 K で  $PF > 4 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{m}$  および  $ZT \approx 1$  の高い値を示した。

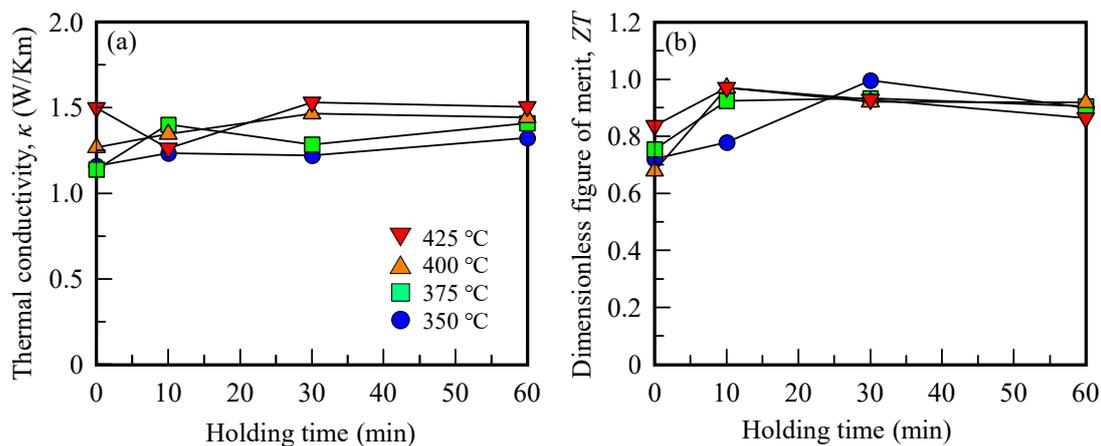


Fig. 3.13 (a) Thermal conductivity, and (b) dimensionless figure of merit plotted against the holding time for  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  prepared by PCS-cyclic at sintering temperatures of 350 ~ 425 °C.

### 3.4.4 組織と熱電特性の関係

最後に  $c$  面配向と電気抵抗率、および結晶粒径と熱伝導率の関係を議論する。比較のため、ゼーベック係数が室温で  $180\sim 220\ \mu\text{V/K}$  程度の値をもつ本研究と同一の化学組成である  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  のデータを同時に示す。参考にした値は、単結晶 [13]あるいは熱間押し出し [1]、Angular extrusion [2]によって得られた高い  $c$  面配向度を示す多結晶材料、および HP [14]、SPS [15]、PDS [16]により作製されたランダム配向の多結晶材料である。これらのデータについては、低い電気抵抗率を示す方向で測定された値を使用した。Fig. 3.14 に  $\{0001\}$  極点図の最大強度に対して電気抵抗率をプロットした図を示す。電気抵抗率は  $c$  面配向度の増加に伴って減少傾向にあった。したがって、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の電気抵抗率は  $c$  面配向度に強く依存しているといえる。参考文献と比較すると、最大強度、すなわち  $c$  面配向度が小さい場合の値は、ランダム配向の多結晶と近い値を示し、 $c$  面配向度が大きい場合の値は単結晶あるいは高い  $c$  面配向を示す材料と近い値を示している。このことは、PCS-cyclic 法を用いることでランダム配向から高い  $c$  面配向をもつ試料作製が可能であり、これにより幅広い範囲で電気抵抗率を制御可能であることを示している。注目すべき点は、 $c$  面配向度が約 10 を超えると電気抵抗率の低下が飽和していることである。このことは、特定のキャリア濃度で最も低い電気抵抗率を得るために完全もしくは高い  $c$  面配向が必要ないことを示している。

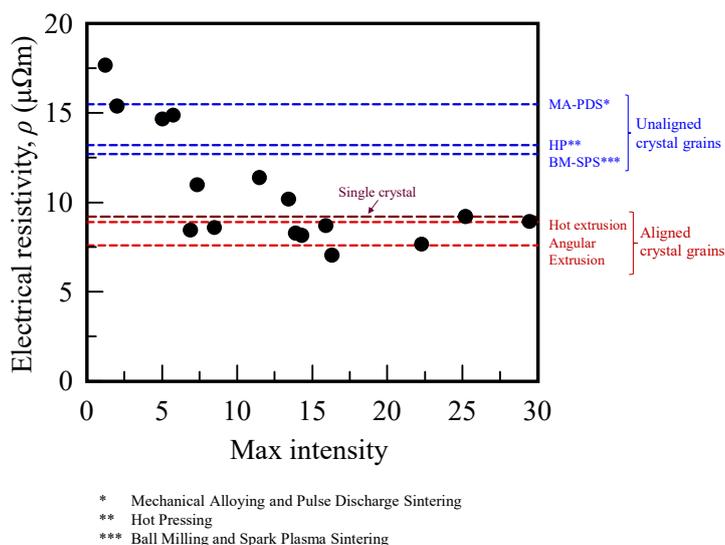


Fig. 3.14 Relationship between the electrical resistivity and the maximum intensity of the  $\{0001\}$  pole figure.

次に熱伝導率と結晶粒径の関係について議論する。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系材料の室温付近の熱伝導率  $\kappa$  は、キャリア成分  $\kappa_{\text{carrier}}$  と格子成分  $\kappa_{\text{lattice}}$  の和として (3.7) 式のように表される。

$$\kappa = \kappa_{\text{carrier}} + \kappa_{\text{lattice}} \quad (3.7)$$

したがって、熱伝導率については、格子とキャリアの寄与について別々に議論する必要がある。キャリア成分  $\kappa_{\text{carrier}}$  はビーデマン-フランツ則により電気抵抗率  $\rho$  と関連する。

$$\kappa_{\text{carrier}} = \frac{LT}{\rho} \quad (3.8)$$

ここでローレンツ数  $L$  は、フェルミーディラック統計に基づく関係式から導くと

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left[ \frac{r+3}{r+1} \frac{F_{r+2}(\xi)}{F_r(\xi)} - \left\{ \frac{r+2}{r+1} \frac{F_{r+1}(\xi)}{F_r(\xi)} \right\}^2 \right] \quad (3.9)$$

となる。ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $e$  は電子の電荷、 $r$  は散乱因子である。本研究では音響フォノン散乱が支配的であるとして  $r=0$  とした。 $\xi$  は還元フェルミエネルギー、 $F(\xi)$  はフェルミ積分であり、次式で与えられる。

$$F_r(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^r}{\exp(x-\xi)+1} dx \quad (3.10)$$

また、ゼーベック係数  $S$  は次式で表される。

$$S = \left(\frac{k_B}{e}\right) \left[ \frac{r+2}{r+1} \frac{F_{r+1}(\xi)}{F_r(\xi)} - \xi \right] \quad (3.11)$$

以上より、実測値の  $S$  から (3.10) 式を数値的に解き、還元フェルミエネルギー  $\xi$  を算出する。得られた  $\xi$  を (3.9) に代入することにより、ローレンツ数を算出した。今回の測定試料に対してローレンツ数は  $1.59 \sim 1.65 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$  の値であった。格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lattice}}$  は全熱伝導率  $\kappa$  からキャリア成分  $\kappa_{\text{carrier}}$  を引くことで得られる。

$$\kappa_{\text{lattice}} = \kappa - \kappa_{\text{carrier}} \quad (3.7)$$

Fig. 3.15 に熱伝導率と結晶粒径の関係を示す。図中、黒のプロットは全熱伝導率  $\kappa$  であり、白のプロットはキャリア熱伝導率  $\kappa_{\text{carrier}}$  である。全熱伝導率は、平均結晶粒径が大きくなるにつれて増加する傾向にあった。この挙動は、キャリア熱伝導率の挙動と極めて良く一致している。すなわち、熱伝導率の増加は、平均結晶粒径の影響ではなく  $c$  面配向の増加によるキャリア熱伝導率の増加に対応している。

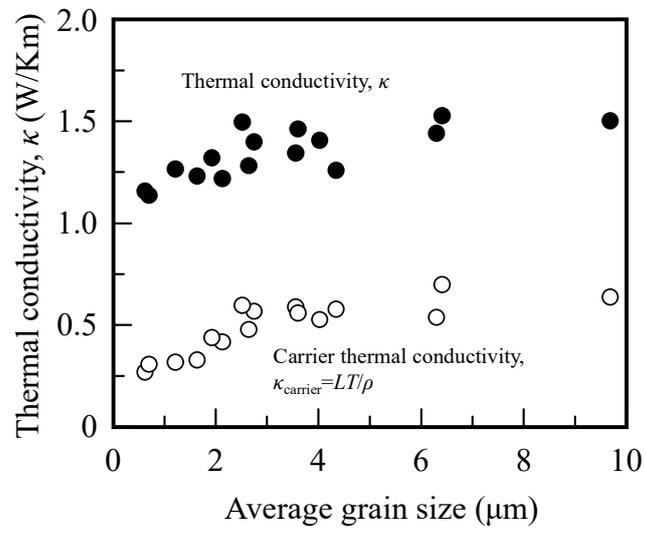


Fig. 3.15 Relationships between the thermal conductivity and the carrier thermal conductivity and the average grain size.

Fig. 3.16 に格子熱伝導率と平均結晶粒径の関係を示す。格子熱伝導率は、結晶粒径が  $0.6\ \mu\text{m} \sim 9.7\ \mu\text{m}$  の範囲では約  $0.8 \sim 0.9\ \text{W/Km}$  でほぼ一定であり、単結晶の値より低く、ランダム配向の多結晶体の値より高く、両者の間に分布している。そして、結晶配向度が高い熱間押し出し試料の値に近い値をとることが確認できる。これは、格子熱伝導率は結晶配向度に依存して変化するが、マイクロメートルの桁の結晶粒径には依存しないことを強く示唆している。結晶粒径と格子熱伝導率の関係の研究については Bulat らの報告がある。これによれば、格子熱伝導率を大きく減少させるには、 $100\ \text{nm}$  未満の結晶粒径が必要であると指摘している [17]。この予測は、本研究の実験結果とよく一致している。

以上の結果より、マイクロメートルの桁の結晶粒径をもつ  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  試料の場合、結晶配向度が約 10 程度の時、電気抵抗率は最小値に達する。一方、格子熱伝導率はほぼ一定であり、全熱伝導率はキャリア成分、すなわち  $c$  面配向度に大きく依存するといえる。

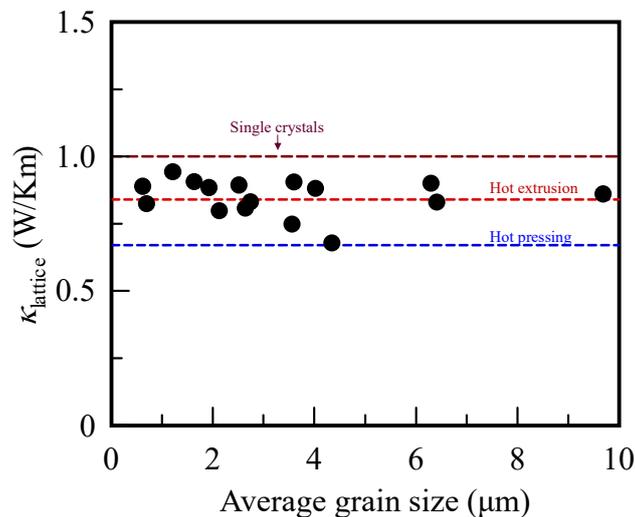


Fig. 3.16 Relationships between the lattice thermal conductivity and the average grain size.

### 3.5 結言

本章では、p型熱電材料  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  を PCS-cyclic 法により種々の焼結温度および保持時間で焼結した。ここで、焼結温度は  $350\text{ }^\circ\text{C}\sim 425\text{ }^\circ\text{C}$ 、保持時間は  $0\sim 60\text{ min}$  とした。これにより、幅広い  $c$  面配向度および結晶粒径をもつ試料作製を行い、 $c$  面配向度と電気抵抗率および結晶粒径と熱伝導率の関係を議論した。

$c$  面配向度と結晶粒径は、焼結温度・保持時間の増加とともに大きく増加した。 $c$  面配向度は、ランダム配向を示す 1 から約 30 まで大きく変化し、結晶粒径は、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$  から  $9.7\text{ }\mu\text{m}$  まで大きく増加した。

電気抵抗率は、 $c$  面配向度の増加とともにランダム配向の多結晶体の値から結晶配向している単結晶の値まで大きく減少した。しかしながら、 $c$  面配向度が 10 以上の時、電気抵抗率は配向度に依存せず一定の値を示した。これより  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  熱電材料においては、特定のキャリア濃度で低い電気抵抗率を得るには、完全もしくは著しく高い  $c$  面配向が必要ないことが示された。一方、熱伝導率は、 $1.1\sim 1.5\text{ W/Km}$  の範囲で変化したもの、格子熱伝導率は、 $0.6\text{ }\mu\text{m}\sim 9.7\text{ }\mu\text{m}$  の結晶粒径に依存せず一定であった。

以上の結果は、マイクロメートルの桁の結晶粒径をもつ  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  試料の場合、熱電性能向上には結晶粒微細化による熱伝導率低減よりも、 $c$  面配向度を 10 以上に高めて出力因子の向上を図ることが重要であることを示している。

## 参考文献

- [1] B. Min, S. S. Lim, S. J. Jung, G. Kim, B. H. Lee, S. O. Won, S. K. Kim, J. S. Rhyee, J. S. Kim, S. H. Baek, *J. Alloys Compd.*, **764** (2018) 261-266.
- [2] T. Hayashi, M. Sekine, J. Suzuki, Y. Horio, H. Takizawa, *Mater. Trans.*, **48** (2007) 2724-2728.
- [3] J. J. Shen, L. P. Hu, T. J. Zhu, X. B. Zhao, *Appl. Phys. Lett.*, **99** (2011) 124102.
- [4] O. Ben-Yehuda, R. Shuker, Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M. P. Dariel, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 113707.
- [5] Y. Liu, Y. Zhang, S. Ortega, M. Ibáñez, K.H. Lim, A. Grau-Carbonell, S. Martí-Sánchez, K. M. Ng, J. Arbiol, M. V. Kovalenko, D. Cadavid, A. Cabot, *Nano Lett.*, **18** (2018) 2557-2563.
- [6] R. D. Cowan, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963) 926-927.
- [7] Yu. I. Shtern, A. S. Malkova, A. S. Pashinkin, V. A. Fedorov, *Inorg. Mater.*, **44** (2008) 1057-1059.
- [8] S. I. Kim, K. H. Lee, H. A. Mun, H. S. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. S. Li, Y. H. Lee, G.J. Snyder, S. W. Kim, *Science*, **348** (2015)109.
- [9] S. S. Lim, J. H. Kim, B. Kwon, S. K. Kim, H. H. Park, K. S. Lee, J. M. Baik, W. J. Choi, D. I. Kim, D. B. Hyun, J. S. Kim, S. H. Baek, *J. Alloys Compd.* **678** (2016) 396-402.
- [10] P. Pecheur, G. Toussaint, *J. Phys. Chem. Solids*, **55** (1994) 727-338.
- [11] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.*, **7** (2008) 105-114.
- [12] T. H. An, Y. S. Lim, M. J. Park, J. Y. Tak, S. Lee, H. K. Cho, J. Y. Cho, C. Park, W. S. Seo, *APL Mater.*, **4** (2016) 104812.
- [13] T. Caillat, L. Gailliard, H. Scherrer, S. Scherrer, *J. Phys. Chem. Solids*, **54** (1993) 575-581.
- [14] Y. S. Wang, L. L. Huang, D. Li, J. Zhang, X. Y. Qin, *J. Alloys Compd.*, **758** (2018) 72-77.
- [15] V. B. Osvenskiy, V. P. Panchenko, Y. N. Parkhomenko, A. I. Sorokin, D. I. Bogomolov, V. T. Bublik, N. Y. Tabachkova, *J. Alloys Compd.*, **586** (2014) S413-S418.
- [16] X. D. Liu, Y. H. Park, *Mater. Trans.*, **43** (2002) 681-687.

- [17] L. P. Bulat, I. A. Drabkin, V. V. Karataev, V. B. Osvenskii, D. A. Pshenai-Severin, *Phys. Solid State*, **52** (2010) 1836-1841.

## 第 4 章 周期的一軸圧力下パルス通電焼結法による低温での緻密な焼結体の作製

### 4.1 緒言

前章までの議論で、PCS-cyclic 法を  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料の作製に適用することにより、結晶粒を特定方向に配向させることが可能であること、焼結温度・保持時間を変化させることにより組織制御が可能であることを示した。周期的圧力の印加は、結晶配向に加え、粒子接触面積の増大、塑性流動による物質移動の促進など様々な効果が考えられ、一定加圧を行う PCS 法よりも低温で緻密な焼結体の作製が可能になることが期待される。

周期的圧力を用いた粉末成形あるいは緻密な焼結体作製の取り組みについては、いくつかの報告がなされている。松尾らは、冷間静水圧プレス (CIP) によるアルミナの成形において、CIP 圧を繰り返し負荷し、成形体密度、焼結体の強度、再現性を調査した結果を報告している [1]。サイクリック CIP は 50~400 MPa とこれの 40% の圧力を 1 Hz の周波数で印加するプロセスであり、成形体の密度は、周期的圧力の印加回数とともに増加していることから、CIP における周期的圧力の印加が緻密化に効果的であることを示した。松尾らは、このメカニズムについて、圧力が解放される時に粒子の移動が起これ、粒子相互の相対位置の変化および 2 次粒子の崩壊・ブリッジングの消滅と 1 次粒子の再配列が進行すると考えられ、これにより除圧時の値が小さいほど成形体密度が飛躍的に向上するとしている。結果的に、同じ成形体密度を得るために必要な最高圧力が通常の CIP 法と比較して、1/10 程度に低減できる。この結果を基に、周期的圧力による緻密化についての理論的な考察とこれに関する理論式を提案している [2]。Zhu らは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20 wt% $\text{ZrO}_2$  粉末を 1600 °C で HP する際、2 Hz で 27.5~32.5 MPa を繰り返す周期的圧力を印加した結果、相対密度 99.94% の焼結体を得られることを報告した [3]。これは 32.5 MPa の一定加圧で得られた焼結体の相対密度 99.53% よりも大きな値である。Zhu らはこの相対密度の増加を周期的な加圧による粒界すべり、塑性変形および拡散が誘起され、大幅に物質移動が促進された結果であると結論付けている。これらの研究は、焼結中の粉末への周期的圧力印加が緻密化温度の低減を可能にすることを強く示唆しており、通電焼結プロセスへの適用は極めて興味深い。緻密化温度の

低減が可能になれば、緻密化温度と分解温度に近い材料や、微細結晶粒からなる材料の焼結に有効と考えられる。

本章では、PCS-cyclic 法を用いて、低温でのチタン粉末の焼結を試みる。PCS 法を用いたチタンの焼結に関しては多くの研究報告がなされているが [4~8]、特に Eriksson ら [7] や Zadra ら [8] による研究は温度や圧力に関して系統的に調べられている。Eriksson らは-325 mesh の粉末を 10~100 MPa の一定圧力下で、室温 ~950 °C の温度 (各温度における保持時間: 0 min) で焼結し、密度を調査した結果を報告している。これによれば、印加圧力 50 MPa では約 950 °C で、印加圧力 100 MPa では 730 °C 以上の温度で相対密度が 99 % の緻密な焼結体が得られている。また、Zadra らの研究によれば、アトマイズ粉末 (<45 μm) あるいは水素化脱水素粉末 (<45 μm) の焼結において、一定圧力 60 MPa、保持時間 5 min の条件では、焼結温度 800 °C で相対密度 99 % の焼結体が、焼結温度 950 °C で相対密度約 100 % の焼結体が得られている。また、900 °C の焼結温度において良好な組織および機械的性質が得られることを報告している。これらの報告からわかるように、一定圧力を印加する通常の PCS 法によるチタンの高密度焼結体の作製には、焼結圧力 50 MPa 程度では温度 900 °C 程度、圧力を 100 MPa まで高めた場合でも温度 700 °C 以上が必要とされる。

本章では、PCS-cyclic 法を用いて、上記焼結温度よりも十分に低い 400 °C および 500 °C でチタン粉末の焼結を試みた。作製した試料について、密度測定および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行い、緻密化に対する周期的圧力の効果を調べた。

## 4.2 実験方法

出発原料は、Fig. 4.1 に示すような球状のチタン粉末 (粒径 < 45  $\mu\text{m}$ , TILOP-45, 大阪チタニウムテクノロジーズ) とした。相対密度 100% の時、直径 10 mm、厚さ 3 mm となる量の粉末を内径 10 mm の WC-FeAl 超合金型に充填し、PCS-cyclic により焼結を行った。この時、炉内を 10 Pa 以下の真空雰囲気とし、加熱開始から約 5 min で目的温度である 400  $^{\circ}\text{C}$  あるいは 500  $^{\circ}\text{C}$  まで昇温した後、5 min 保持した。その後、ダイスの温度が 100  $^{\circ}\text{C}$  以下になったことを確認して、真空引きの解除および試料の取り出しを行った。なお、温度の測定はダイスに取り付けた孔に挿入した K 熱電対にて行った。周期的圧力は、Fig. 4.2 に示したような約 100 MPa と 0 Pa あるいは約 200 MPa と 0 Pa を 4 ~ 5 秒周期で繰り返すものとし、加熱開始から終了までの間印加した。

印加した圧力のパターンを Fig. 4.2 に示す。比較のため、通常の PCS 法と同様の一定加圧 (100 および 200 MPa) の焼結も行った。作製した焼結体は、室温における密度を測定した。なお、密度は、相対密度 90% 以上の焼結体に対してはアルキメデス法により、90% 未満の焼結体に対しては、質量と寸法を測定することにより求めた。さらに焼結体表面を研磨後、SEM 観察し、焼結性を評価した。

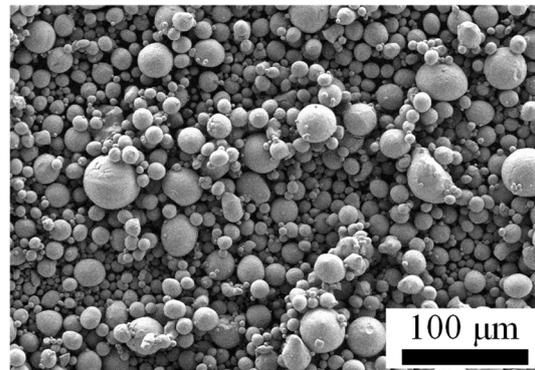


Fig. 4.1 SEM image of titanium powder.

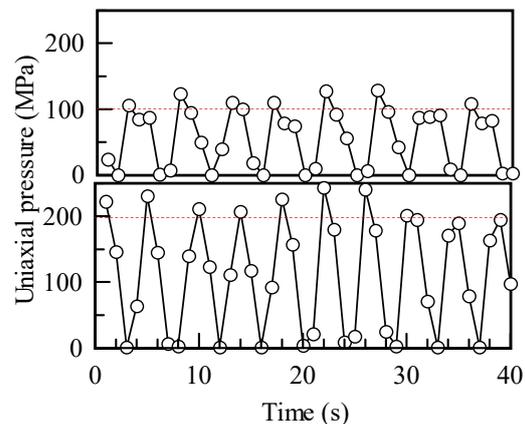


Fig. 4.2 Typical cyclic uniaxial pressures of 0  $\leftrightarrow$  100 MPa, and 0  $\leftrightarrow$  200 MPa during the pulse-current sintering.

### 4.3 結果と考察

Table 4.1 に焼結温度 400 °C、500 °C、印加圧力 100 MPa、200 MPa で一定および周期的圧力下で焼結した試料の相対密度を示す。ここで、チタンの理論密度は 4.506 g/cm<sup>3</sup> とした。さらに、作製した試料の SEM 像を Fig. 4.3 に示す。すべての圧力条件において焼結体の相対密度は、焼結温度とともに増加した。一定加圧で作製された焼結体の相対密度は、100 MPa の場合、焼結温度 400 °C で 77.3 %、焼結温度 500 °C で 83.3 % と低密度であった。この時、焼結温度 400 °C の試料の SEM 像からは、ほとんどが原料粉末の形状を保持しており、焼結が進行していないことがわかる。焼結温度 500 °C では、全体的にネックの形成が確認されるものの気孔が多数認められる。200 MPa の一定加圧の場合、相対密度は焼結温度

Table 4.1 Relative density (%) of sintered titanium. Sintering was performed at 400 °C, 500 °C under a cyclic or constant uniaxial pressure.

| Uniaxial Pressure<br>Temperature | Constant pressure |         | Cyclic pressure |         |
|----------------------------------|-------------------|---------|-----------------|---------|
|                                  | 100 MPa           | 200 MPa | 100 MPa         | 200 MPa |
| 400 °C                           | 77.3              | 91.2    | 92.2            | 95.7    |
| 500 °C                           | 83.3              | 95.2    | 94.7            | 97.7    |

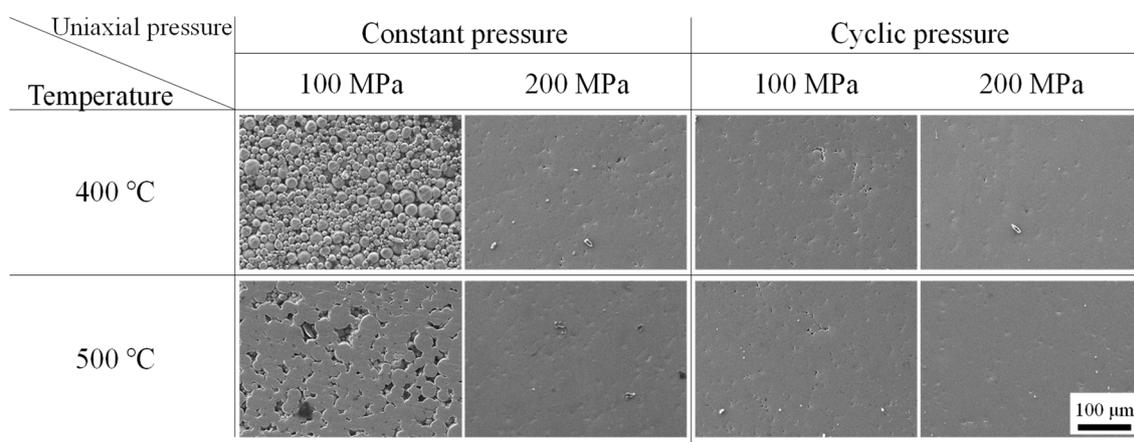


Fig. 4.3 SEM images of sintered titanium. Sintering was performed at 400 °C, 500 °C under a cyclic or constant uniaxial pressure.

400 °Cで 91.2 %、焼結温度 500 °Cで 95.7 %と、100 MPa の場合と比較して増加した。この場合は、焼結温度 400 °Cおよび 500 °Cともに気孔が多数確認できるものの、焼結温度 500 °Cで作製した試料の気孔数は焼結温度 400 °Cの気孔数より少ない。これらのことより、一定加圧の PCS においては、400 °Cおよび 500 °Cの焼結温度で 90 %以上の相対密度を得るためには 200 MPa の高い圧力が必要であると言える。

一方、100 MPa の周期的圧力印加により作製された焼結体の相対密度は、焼結温度 400 °Cで 92.2 %、焼結温度 500 °Cでは 94.7 %と、一定加圧の焼結体と比較して高い値が得られた。さらに、200 MPa の周期的圧力印加の場合、相対密度は、焼結温度 400 °Cで 95.7 %、焼結温度 500 °Cで 97.7 %に達した。SEM 像から、周期的加圧により作製された試料では、一定加圧と比較して気孔の数が少なく、特に、圧力を 200 MPa とした試料の気孔は、焼結温度によらずほとんど確認されない。これらの結果より、周期的圧力印加により緻密化が著しく促進されることがわかる。特に焼結温度 400 °Cにおいては、周期的圧力印加の密度への効果はより顕著であると言える。

これらの結果を PCS により作製されたチタン焼結体の文献値と比較を行った。Fig. 4.4 に印加圧力 100、200 MPa の周期的圧力と一定圧力で作製した焼結体の相対密度と焼結温度の関係を示す。図中、Eriksson らによる圧力 50、100 MPa で焼結した試料の相対密度 [7] および Zadra らによる圧力 60 MPa でアトマイズ粉末を焼結した試料の相対密度[8] を同時に示す。いずれの結果も、相対密度は焼結温度とともに増加し、800 °C付近およびそれ以上の焼結温度で 100 %に漸近する。本研究において 100 MPa の一定加圧で作製した試料の相対密度は Eriksson らの結果とよく一致しており、緻密化は型材質や焼結装置に依存しないと考えられる。一方、周期的圧力を印加した試料の相対密度は、同温度で作製した Eriksson らの試料よりも大きいことが確認できる。すなわち、100 MPa の周期的圧力を印加した場合、相対密度 90 %程度の焼結体は焼結温度 400 °Cで達成されるが、Eriksson らの一定加圧焼結では、相対密度 90 %を得るためには、焼結圧力 50 MPa の場合、温度 620 °C程度、100 MPa の場合、温度 550 °C程度が必要である。さらに周期的圧力を 200 MPa まで高めると、相対密度 95 %程度の焼結体は、400 ~ 500 °Cで達成される。この温度は Eriksson らおよび Zadra

らの報告より 100~300 °C程度低い。このように、周期的圧力を印加することで、焼結温度を低減させうることがわかる。

以上のことから、PCS 中に周期的圧力を印加することにより、一定加圧の焼結温度と比較して低い温度で緻密化された焼結体を得られることを確認した。周期的な加圧は、粉末のブリッジング解消や物質移動の促進に効果的であり、これにより低温での焼結進行が可能になったと考えられる。

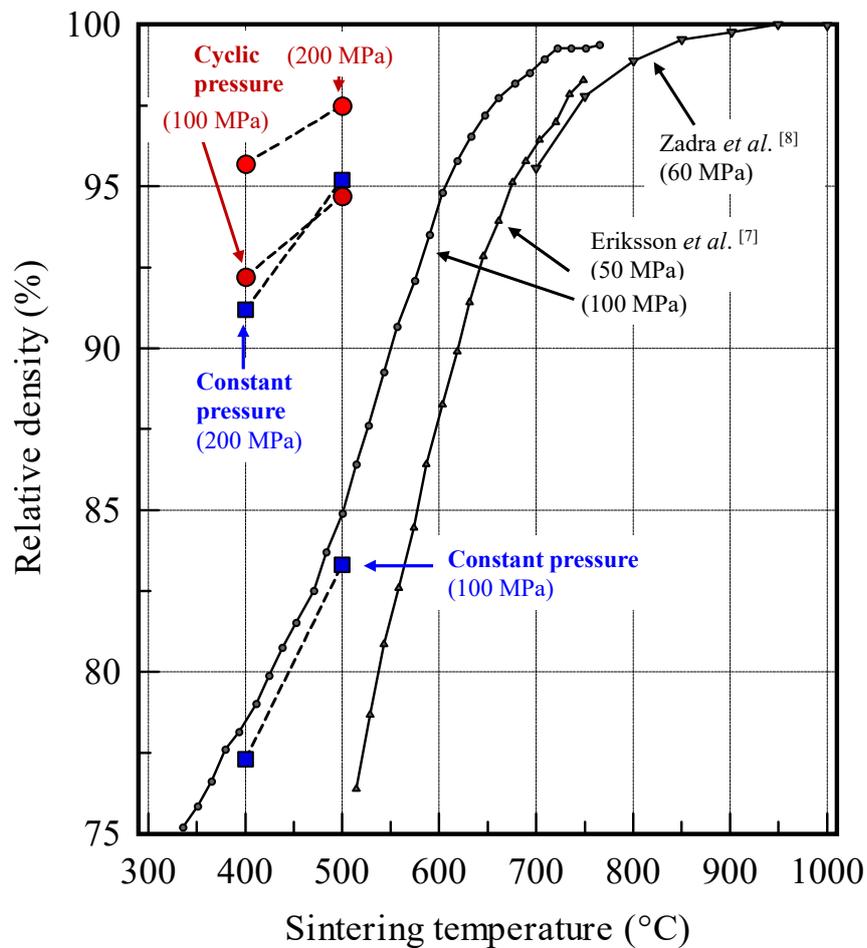


Fig. 4.4 Sintering temperature dependence of relative density for titanium. Literature data are also shown for comparison.

## 4.4 結言

本章では、パルス通電焼結中にチタン粉末に対して周期的に圧力を印加することにより、低温での高密度焼結体の作製を試みた。その結果、周期的圧力印加により既報の焼結温度よりも 100~300℃低い 400℃と 500℃で相対密度 95%以上の焼結体を得られた。すなわち、周期的圧力印加が焼結の進行を促進し、一定加圧を行う通常の PCS と比較して低温で高密度焼結体作製が図れることが示された。

今後は、詳細な焼結メカニズムを検討が必要である。さらに、金属間化合物、セラミックス材料など、他の材料で同様の効果が得られるかについての検証を行う予定である。

## 参考文献

- [1] Y. Matsuo, T. Nishimura, K. Jinbo, S. Kimura, *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **28** (1991) 36-41.
- [2] T. Nishimura, Y. Matsuo, K. Jinbo, S. Kimura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101** (1993) 985-990.
- [3] T. Zhu, Z. Xie, Y. Han, S. Li, Y. Li, D. An, X. Luo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **101** (2018) 1397-1401.
- [4] G. T.Motsi, S.Guillemet-Fritsch, G. Chevallier, M. B.Shongwe, P.A.Olubambi, C. Estournesa, *Powder Technol.*, **345** (2019) 415-424.
- [5] M. S. Asl, A. S. Namini, A. Motallebzadeh, M. Azadbeh, *Mater. Chem. Phys.*, **203** (2018) 266-273.
- [6] O. Ertprer, T. D. Topping, Y. Li, W. Moss, Enrique J. Lavernia, *Metall. Mater. Trans.A*, **42** (2011) 964-973.
- [7] M. Eriksson, Z. Shen, M. Nygren, *Powder Metall.*, **48** (2005) 231-236.
- [8] M. Zadra, F. Casari, L. Girardini, A. Molinari, *Powder Metall.*, **51** (2008) 59-65.

## 第5章 結論

パルス通電焼結 (PCS) 法は、低温かつ短時間で緻密な焼結体の作製が可能であるために、構造材料や機能材料などあらゆる材料に適用されている。これらの特徴に加えて、結晶方位や結晶粒径などの組織制御が可能になれば、PCS 法の適用分野は大きく広がると期待される。本論文では、これらを実現するために、PCS 中に周期的圧力を印加する PCS-cyclic 法に着目した。PCS-cyclic 法を適用した材料は、異方的な物性を有する p 型熱電材料  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  とチタンである。

第2章では、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  を対象試料として PCS-cyclic 法の最大の特徴である周期的圧力が組織へおよぼす影響を調査した。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料は、その異方性から高い  $c$  面配向度と微細結晶粒径をもつ試料作製が実現されれば、性能向上が期待できると考えられる。本章では、圧力パターンおよび保持時間を様々に変えることにより周期的圧力印加が組織へ及ぼす効果を調べた。圧力パターンを変化させた結果、 $c$  面配向に対しては、周期的圧力印加が効果的であることが確認され、特に圧力印加回数が顕著な影響を与えることが明らかになった。さらに、周期的圧力を印加した場合は、保持時間とともに  $c$  面配向および結晶粒径の増加が確認された。これより、組織制御には、PCS 中に周期的圧力を印加すること、さらに保持時間を変化させることが重要であることが明らかになった。

第3章では、PCS-cyclic を  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  に適用して組織の変化と熱電特性の関係を調査した。焼結温度および保持時間を様々に変化させることにより組織を大きく変化させ、 $c$  面配向度および結晶粒径を広い範囲で変化させた。電気抵抗率は、 $c$  面配向度の増加とともにランダム配向の多結晶体の値から結晶配向性の高い単結晶の値まで大きく減少した。しかしながら、 $c$  面配向度がある値以上の時、電気抵抗率は配向度に依存せず一定の値を示した。これより、低い電気抵抗率を得るには、完全な  $c$  面配向が必要ないことが示唆された。一方で、格子熱伝導率は、 $0.6 \sim 9.7 \mu\text{m}$  の範囲では結晶粒径に依存せず一定の値を示し、全熱伝導率は結晶粒径とともに増加したキャリア熱伝導率の挙動とほぼ等しい挙動を示した。これらより、マイクロメートルの桁の結晶粒径をもつ

$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の場合、格子熱伝導率は結晶粒径に依存しないため、熱電性能向上には  $c$  面配向度のある値まで高める必要があることが示された。この結果は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料の設計指針の重要な参考となりうる。しかしながら、今回の研究では  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料の性能向上のための、微細結晶粒による熱伝導率の低減は実現されていないため、今後、添加物の混合による結晶粒成長抑制や、原料粉末の微細化などを検討していく必要がある。以上、本研究の結果より、物性に大きな異方性を有する材料に対して PCS-cyclic 法を適用することにより、組織制御による物性の向上が可能となることが期待される。

第 4 章では、PCS-cyclic 法をチタン粉末に適用し、低温での緻密な焼結体作製を試みた。PCS 中に周期的圧力を印加することにより、PCS 法と比較して  $100\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  低い温度で相対密度 90%以上を達成できることを確認した。今後は、PCS-cyclic 法を実用金属間化合物やセラミックス材料、さらにはアモルファスに適用することにより同様の効果が得られるかについて検証することが必要である。さらに、焼結が困難とされる緻密化温度と分解温度が近い材料や、微細結晶粒からなる材料の焼結方法として有効であれば、粉末冶金分野の研究において、大きな発展が期待できる。

以上、本論文では周期的圧力を印加する新しい通電焼結法による材料合成に対する基礎的な知見を得た。得られた結果は、本手法により材料の特性を向上させ得ることを示しており、機能材料や構造材料の開発に資する技術となることが期待される。

## 研究業績

### 関連論文（すべて査読付）

1. Ayako Suzuki, Hiroyuki Kitagawa, Anh Hoang Pham, Shigekazu Morito, Kotaro Kikuchi, "Effect of the crystal alignment and grain size on the thermoelectric properties of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  sintered materials", *Materialia*, **14** (2020) 100914.
2. 鈴木 絢子, 菊池 光太郎, 中野 皓介, 北川 裕之, "周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結法によるチタン粉末の低温での高密度焼結", *粉体および粉末冶金*, **69** (2020) 525-528.
3. Ayako Suzuki, Hiroyuki Kitagawa, Kazuaki Hirayama, Anh Hoang Pham, Shigekazu Morito, Takao Etoh, Kotaro Kikuchi, "Effect of Cyclic Uniaxial Pressure in Pulse-Current Sintering on Microstructure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Based Thermoelectric Materials", *Journal of Electronic Materials*, **49** (2020) 2832-2837.
4. Ayako Suzuki, Hiroyuki Kitagawa, Shota Ido, Anh Hoang Pham, Shigekazu Morito, Takao Etoh, Kotaro Kikuchi, "Microstructure Control of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  Thermoelectric Material by Pulse-Current Sintering under Cyclic Uniaxial Pressure", *Journal of Alloys and Compounds*, **742** (2018) 240-247.

### 参考論文

1. 鈴木 絢子, 衛藤 孝男, 菊池 光太郎, 北川 裕之, "通電焼結法における多数個同時焼結の検討", *粉体および粉末冶金*, **65** (2018) 707-712.
2. 北川 裕之, 井戸 翔太, 鈴木 絢子, 菊池 光太郎, "周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結による n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料の組織制御", *セラミックス*, **53** (2018) 622-624.

## 国際学会・シンポジウム

1. Ayako Suzuki, Hiroyuki Kitagawa, Kazuaki Hirayama, Anh Hoang Pham, Shigekazu Morito, Takao Etoh, Kotaro Kikuchi, "Effect of Cyclic Uniaxial Pressure in Pulse-Current Sintering on the Microstructure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based Thermoelectric Materials", The 38th International Conference on Thermoelectrics, Gyeongju, Korea, Jun. 30-Jul. 4 (2019).
2. Ayako Suzuki, Hiroyuki Kitagawa, Shota Ido, Anh Hoang Pham, Shigekazu Morito, Takao Etoh, Kotaro Kikuchi, "Microstructure and Thermoelectric Properties of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  Prepared by Pulse-Current Sintering under Cyclic Uniaxial Pressure", JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy ~60th Anniversary~, Kyoto, Nov. 6-9 (2017).
3. Ayako Suzuki, Hiroyuki Kitagawa, Shota Ido, Anh Hoang Pham, Shigekazu Morito, Takao Etoh, Kotaro Kikuchi, "Texture Control of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  Thermoelectric Materials by Pulse-Current Sintering under Cyclic Uniaxial Pressure", The 4th International Conference on Powder Metallurgy in Asia, Taiwan, Apr. 9-11 (2017).

## 国内学会

1. 鈴木 絢子, 菊池 光太郎, 北川 裕之, "周期的一軸圧力印加パルス通電焼結法による低温での高密度焼結体の作製, 粉体粉末冶金協会 2019 年度秋季大会 (第 124 回講演大会), 名古屋大学 (名古屋市) 10 月 22 日-24 日 (2019).
2. 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, "p 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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", 第 16 回 日本熱電学会学術講演会, 名古屋工業大学 (名古屋市) 9 月 2 日-4 日 (2019).
3. 鈴木 絢子, 北川 裕之, Anh Hoang Pham, 森戸 茂一, 衛藤 孝男, 菊池 光太郎, "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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料の熱電特性", 粉体粉末冶金協会 平成 30 年度秋季大会 (第 122 回講演大会), 朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター (新潟市) 10 月 30-31 日 (2018).

4. 菊池 光太郎, 衛藤 孝男, 鈴木 絢子, 北川 裕之, “通電焼結法での多数個同時焼結に及ぼすホットウォールの効果”, 粉体粉末冶金協会 平成 30 年度秋季大会 (第 122 回講演大会), 朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター (新潟市) 10 月 30-31 日 (2018).
5. 鈴木 絢子, 北川 裕之, Anh Hoang Pham, 森戸 茂一, 衛藤 孝男, 菊池 光太郎, "p 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料の組織制御による熱電特性の変化", 第 15 回 日本熱電学会学術講演会, 東北大学 (仙台市) 9 月 13-15 日 (2018).
6. 菊池 光太郎, 衛藤 孝男, 鈴木 絢子, 北川 裕之, "通電焼結による焼結体量産化技術の検討", 粉体粉末冶金協会 平成 30 年度春季大会 (第 121 回講演大会), 京都大学 (京都市) 5 月 14-16 日 (2018).
7. 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, " $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の結晶配向・結晶粒径制御と熱電特性", 第 14 回 日本熱電学会学術講演会, 大阪大学 (大阪府豊中市) 9 月 11-13 日 (2017).
8. 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, "周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結による  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の微細構造制御", 日本金属学会 2017 年秋期大会 (第 161 回講演大会), 北海道大学 (札幌市) 9 月 6-8 日 (2017).

## 支部会・研究会

1. 鈴木 絢子, 北川 裕之, Anh Hoang Pham, 森戸 茂一, 衛藤 孝男, 菊池 光太郎, "p 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料の組織に及ぼす周期的圧力下でのパルス通電焼結の効果", 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 鉄鋼第 61 回・金属第 58 回 合同支部講演大会, 香川大学 (高松市) 8 月 20-21 日 (2018).
2. 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, "周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結による  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の組織・熱電特

性に及ぼす焼結時間の影響", 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 鉄鋼第 60 回・金属第 57 回 合同支部講演大会, 高知工科大学 (高知市) 8 月 21-22 日 (2017).

## 受賞等

1. 粉体粉末冶金協会 2019 年度秋季大会 優秀講演発表賞 (2019 年 11 月)  
「周期的一軸圧力印加パルス通電焼結法による低温での高密度焼結体の作製」
2. International Thermoelectric Society, ICT2019 Poster Award (2019 年 7 月)  
「Effect of Cyclic Uniaxial Pressure in Pulse-Current Sintering on the Microstructure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based Thermoelectric Materials」
3. 平成 30 年度 島根大学 学生表彰 (2019 年 3 月)  
(学術研究において, 特に顕著な業績を挙げたと認められる者)
4. 日本熱電学会 第 15 回学術講演会 優秀ポスター賞 (2018 年 9 月)  
「p 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料の組織制御による熱電特性の変化」
5. 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 優秀講演賞 (2017 年 12 月)  
「周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結による  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  の組織・熱電特性に及ぼす焼結時間の影響」

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導とご教授を頂きました指導教員の 島根大学 北川 裕之 准教授に、心から感謝申し上げます。また、島根大学 藤原 賢二 教授、田中 宏志 教授、笹井 亮 教授、森戸 茂一 教授には、本論文の審査過程において、審査員として数々のご助言とご指導をいただきました。島根大学 Anh Hoang Pham 助教には、EBSD 測定における構造解析において、測定の基礎から実験まで丁寧なご指導を頂きました。深く感謝申し上げます。

博士課程への進学および本研究を遂行する環境を整えて頂いた エス・エス・アロイ株式会社 菊池 光太郎 代表取締役 に感謝申し上げます。また、通電焼結機使用に際して、ご助言・ご指導を賜りました 衛藤 孝男 氏をはじめ、エス・エス・アロイ株式会社スタッフの皆様方に厚く感謝の意を表します。

なお、本博士論文における活動は、広島県商工労働局 イノベーション人材等育成事業補助金の支援を受けて行われたものです。ここに記して謝意を表します。

最後に、ともに研究に励んだ 井戸 翔太さん、平山 一章さん、中野 皓介さん、市川 皓基さん、蜷川 芽衣さんをはじめとする北川研究室の学生の皆さん、これまで様々な面でサポートして頂きました家族、友人をはじめ全ての方々に感謝申し上げます。