

メカニカルアロイング (MA) 法と放電プラズマ焼結 (SPS) 法の併用法により作製した層状 FeSi₂/Cu 材料の熱電特性*

渡辺哲也** 松尾陽平*** 青木里奈****

Thermoelectric Properties of Layered FeSi₂/Cu Materials Prepared by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering

Tetsuya WATANABE** Youhei MATSUO*** Rina AOKI****

1. 緒言

環境・エネルギー問題が大きく取り上げられている今日、熱電変換材料はその解決の糸口として期待されるひとつである。

その中で鉄シリサイド (β -FeSi₂) 系熱電半導体は耐熱・耐酸化性に優れ、原材料が環境への負荷が小さい上に豊富で安価であるといった利点がある。また、原材料がそれほど高純度でなくとも特性は現れる。更に通常、熱電半導体は p 型-n 型の対で用いられるが、適正不純物により容易に p 型化あるいは n 型化が可能⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾で、その基本構造が同じなので直接接合できるといった利点を有する。

Fe-Si 化合物は Fig. 1 の状態図⁽⁶⁾に示すように、Fe:Si=1:2 の組成において、包晶温度である 1259K 以上では金属である α -FeSi₂ と ϵ -FeSi の 2 相混合状態にあるが、それ以下の温度では半導体である β -FeSi₂ となる (以下、「FeSi₂」と表記する場合、「 β -FeSi₂」を意味するものとする)。一般に FeSi₂ の合成は、化学量論組成の原材料を溶融混合後、冷却して得たインゴットを微粉碎・加圧成型し、それを 1259K 以上で焼結させ、更に 1259K 以下で半導体化処理して得られる。その際、鉄やシリコンは高融点のため、通常の電気炉での溶解は困難で高周波溶解が用いられる。更に半導体化処理に 100h を要する等、合成に手間と時間を要する⁽⁷⁾とともに、それに伴いエネルギー

ーコストの問題が生じる。また、FeSi₂ は実用化されている他の熱電材料に比べ、その特性は劣っている。しかし多くの熱電材料は有害物質を含むものが多く、環境面や原料コスト面、更に耐熱・耐酸化特性を考えると、排除するには非常に惜しい材料である。

ところで、新規材料合成法にメカニカルアロイング (MA) 法や放電プラズマ焼結 (SPS) 法が多く取り入れられており、Yamanoto らは、MA 処理した原料粉末より SPS 法を用いて FeSi₂ の合成し、原材料の溶解プロセスや焼結時間の短縮を実現した⁽⁸⁾。また筆者らは Ag を添加した FeSi₂ を合成し、電導性の改善により出力因子の向上を得た。更に筆者らはこれまで金属層をマトリックスに組み込むことにより出力因子の向上を示唆する結果を得ている⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。

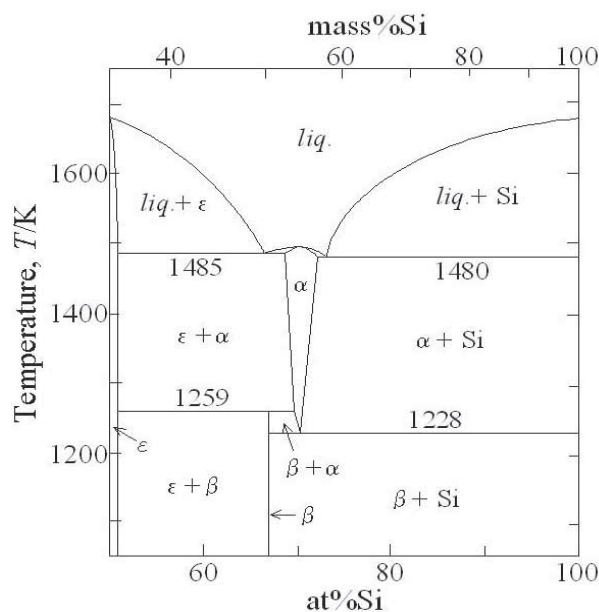


Fig. 1 A partial phase diagram of Fe-Si system.

* 原稿受付 平成 23 年 9 月 30 日

** 佐世保工業高等専門学校 物質工学科

*** 佐世保工業高等専門学校専攻科 物質工学専攻

**** 東京農工大学工学部

そこで本研究は、まず MA 法と SPS 法を併用して FeSi₂ 合成の簡略化を試み、その方法を用いて Cu を層状に組み込んだ FeSi₂ を合成し、その熱電特性を評価した。

2. 試料合成および実験方法

2.1 試料の合成

アトマイズ鉄粉およびシリコン粉末(共に和光純薬)を 1:2 のモル比で秤量したものを、内容量 45 cm³ のジルコニア製容器に約 5 mm φ のジルコニア製ボールとともに入れ(ボールと混合試料粉体との質量比は 25 : 5)、遊星型ボールミル(フリッチュ製 P-7)を用いて、回転速度 500 rpm(リバース回転なし)で 3.6(1), 18.0(5), 86.4(24), 129.6(36)および 172.8(48)ks(h)の MA 処理した。

得られた MA 粉(約 0.8 g)を黒鉛型(内径約 10 mm φ)に入れ SPS 装置(エス・エス・アロイ製プラズマン)にセット後、80 Pa 以下まで排気し、型を 29.4 MPa に加圧し、通電を開始した。通電は 50 A から始め、2 分毎に 50 A ずつ 200 A まであげた。その後、型温度が 1073 K に達したら、その温度で 0.9(15), 1.8(30), 2.7(45)および 3.6(60)ks(min)保持した。その後、通電・加熱をやめ、冷却後、試料を取り出して、MA/SPS 併用試料を得た。なお、得られた試料のサイズは約 10 mm φ × 1 mm であった。

また、MA 処理および SPS 条件を検討後、その最適条件を用いて MA 粉末/Cu 粉末(和光純薬)/MA 粉末のサンドイッチ状となる試料を合成した。Cu 粉末の割合は 16, 20, 25 および 37 vol % で、試料サイズは約 10 mm φ × 1~2 mm であった。これらは後述する熱起電力および電気抵抗測定用に、更に直方体状に削り取った。

2.2 性能評価

2.1 で得た各試料について、相の同定を CuKα 線による XRD 測定(理学 X 線回折装置 RINT2100VSK)により、焼結および層状態の観察を SEM(日立走査型電子顕微鏡 S-3000)により行った。熱起電力は、ヒーターを取り付けた銅電極に試料をはさみ、真空排気中で 373 および 473 K 付近で試料に温度差(< 10

K)を与え、電極間の電圧を測定した。電気抵抗は、真空排気中で昇温しながら試料をはさんだ銅製電極に直流電流をながし、その際の電圧を測定してオームの法則より算出した。層状試料については、熱起電力、電気抵抗ともに電流方向に対し層が平行な場合と、垂直な場合について測定した。また、熱起電力および電気抵抗測定結果よりゼーベック係数 α 、電気抵抗率 ρ を算出し、更にこれらより出力因子 $P = \alpha^2 \rho$ を得て、性能評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 試料の合成条件の検討

Fig. 2 に MA 処理のみ(SPS 処理なし)の原料混合粉末の XRD 測定の回折パターンを示す。はじめは原料である Fe と Si のピークのみであるが、MA 時間が 86.4 ks(24 h)(以下「MA=86.4 ks」の要領で表記)を超えると金属である ϵ 相が確認され始めた。しかし 172.8 ks(48 h)までの MA 処理のみでは目的とする β 相は確認されなかった。

このことより、MA 処理のみでの FeSi₂ 合成は時間をかけることにより可能となることが予想される

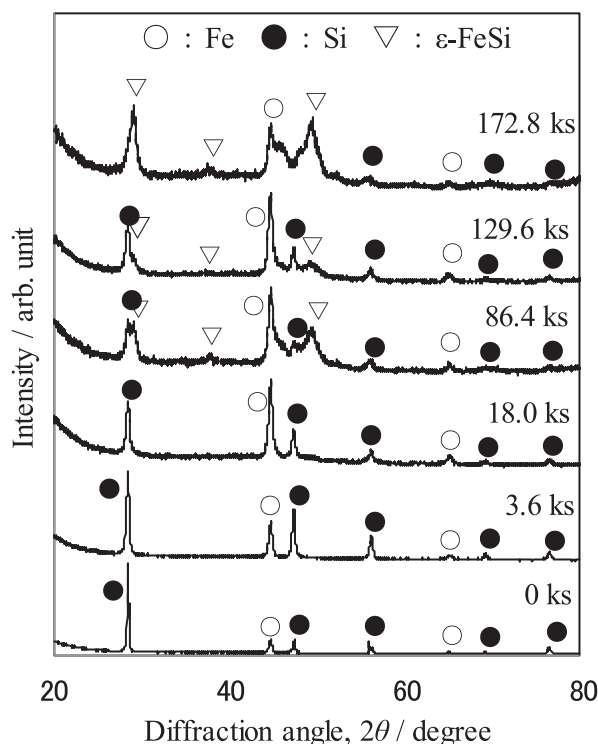


Fig. 2 XRD patterns of MA processing samples.

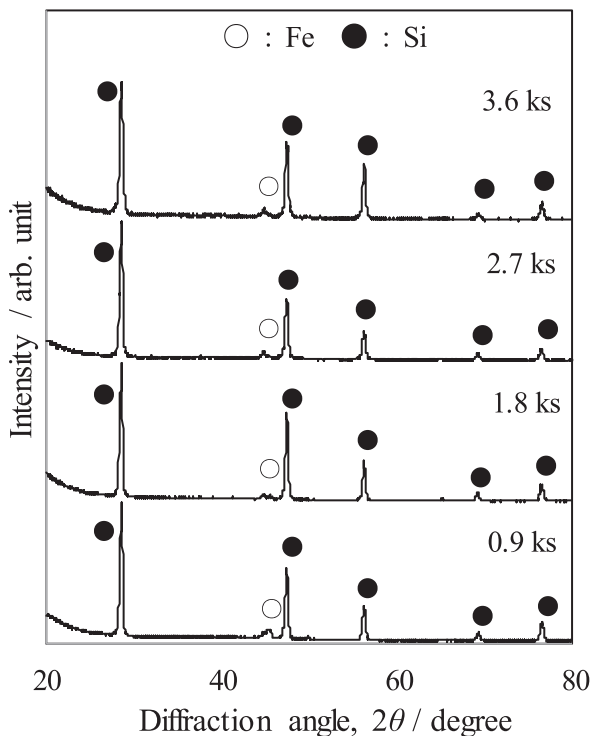


Fig. 3 XRD patterns of SPS processing samples.

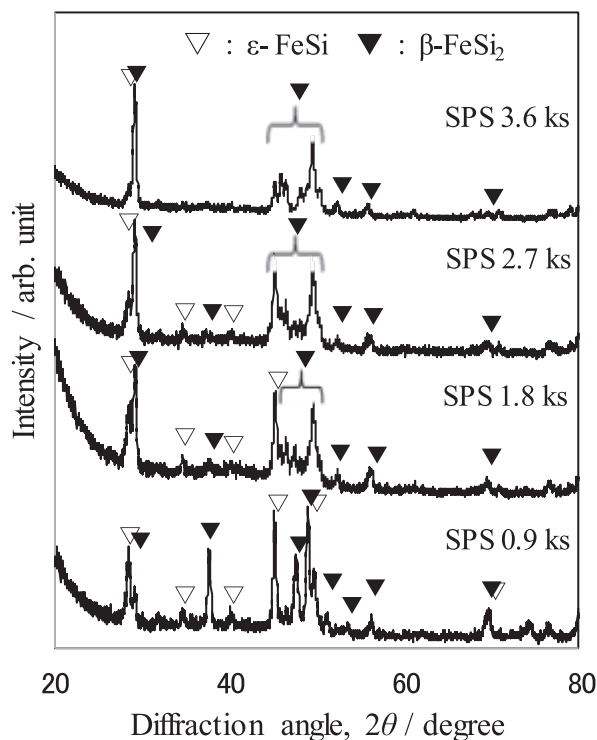


Fig. 5 XRD patterns of MA(129.6 ks) and SPS processing samples.

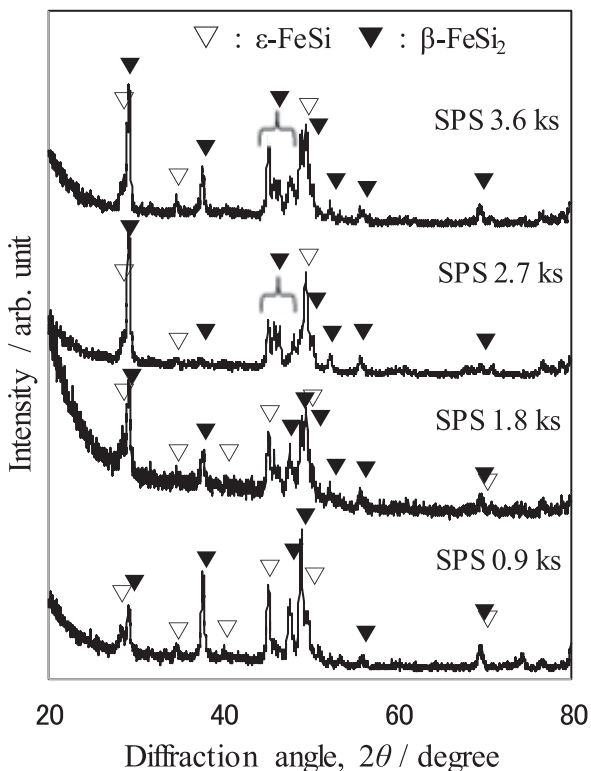


Fig. 4 XRD patterns of MA(86.4 ks) and SPS processing samples.

が、MA=172.8 ks(48 h)でも化合物は ϵ 相のみで β 相は確認されず、原材料であるFeおよびSiが多く存在し、全てFeSi₂を得るには相当の時間を要することが予想され、現実的ではないと判断される。

Fig. 3にMA処理をしていない原料混合粉よりSPS処理により作製した試料のXRD測定の回折パターンを示す。3.6 ks(60 min)までのSPS処理では ϵ 相も含め化合物の生成はみられず、原材料のFeとSiが混在した焼結体しか得られなかった。

Fig. 4にMA処理のみで ϵ 相が確認された、MA=86.4 ks(24 h)の混合粉末よりSPS処理した試料のXRD測定の回折パターンを示す。SPS処理が0.9 ks(15 min)(以下「SPS=0.9 ks(15 min)」の要領で表記)でもFeおよびSi単体はほぼみられず、 ϵ 相と目的とする β 相が確認された。更にSPS処理時間を延ばすと ϵ 相のピークは目立たなくなってきた。

Fig. 5にMA=129.6 ks(36 h)の混合粉末よりSPS処理した試料のXRD測定の回折パターンを示す。SPS時間変化に伴う傾向がFig. 4の場合より顕著となり、SPS=3.6 ks(60 min)では ϵ 相のピークはほと

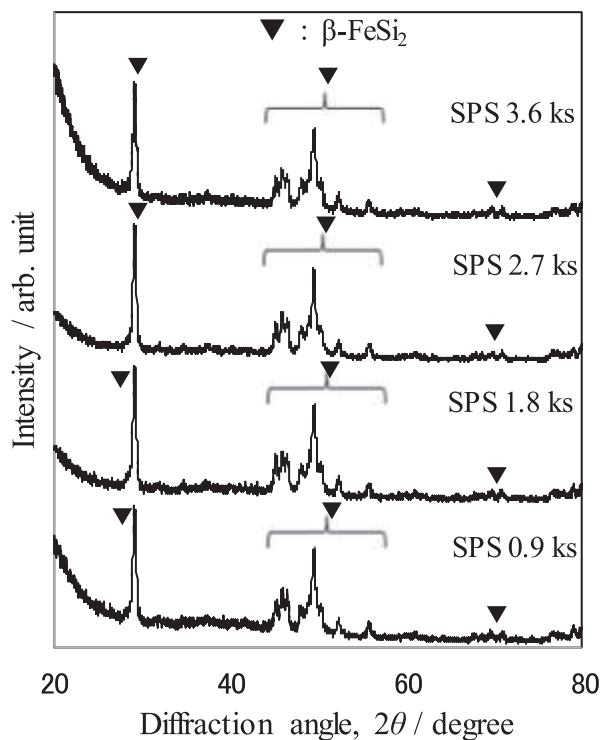


Fig. 6 XRD patterns of MA(172.8 ks) and SPS processing samples.

んど確認されず、ほぼ β 相のみであった。

Fig. 6 に MA=172.8 ks (48 h) の混合粉末より SPS 処理した試料の XRD 測定の回折パターンを示す。SPS=0.9 ks (15 min) で既に ϵ 相のピークはみられず、 β 相のみであった。

以上より、SPS 処理のみにより FeSi_2 を合成することは困難であるが、適切に MA 処理した原料粉末を用いることにより SPS 処理で FeSi_2 の合成が可能であることが確認された。その際 MA 処理時間が長ければ SPS 処理時間は短くても FeSi_2 は合成された。MA 処理による原料粉末 (Fe, Si) が活性化され、粉末間の固相反応が促進されるとともに、 ϵ 相 \rightarrow β 相の相変態も促されたものと考えられる。

このあと、全体の時間的効率を考慮して MA=86.4 ks (24 h)、SPS=3.6 ks (60 min) の条件で、層状試料を作製した。

3.2 層状構造の確認

Fig. 7 は n 型化のため Co を 1at% 添加した $\text{FeSi}_2(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)$ と Cu を層状に合成した試料の断

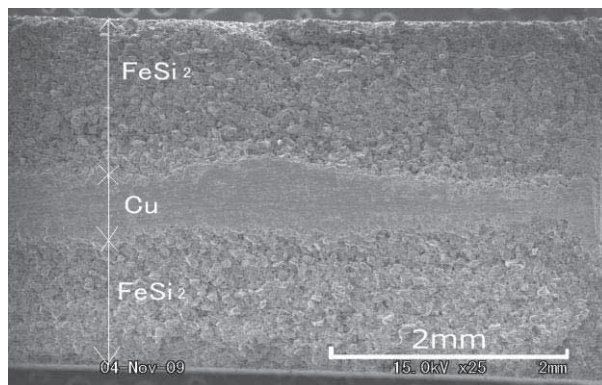


Fig. 7 SEM image of $\text{FeSi}_2/\text{Cu}/\text{FeSi}_2$ sample.

面の SEM 像である。層間の接合状態は良好であることが確認された。Cu 層の割合は SEM 像より各層の厚さを測定することにより得たが、原料を全て粉体から合成しているため、 FeSi_2 層と Cu 層との境界が不明確で、厳密な測定値が得られなかった。**Fig. 7** の場合、Cu の割合は約 16 vol % であったが、今後、Cu 層の割合はこの要領で表したものとする。

3.3 性能評価；ゼーベック係数

Fig. 8 は 473K における Cu 層の割合とゼーベック係数 α との関係を示したものである。図中の \circ は電流方向に対し層が平行の場合、 \bullet は垂直な場合の結果である。

金属である Cu が入ることにより α は減少することが予想されたが、平行・垂直両者とも 20 vol % Cu 付近まで Cu 量の増加に伴い α は増加し、20 vol % Cu 付近で最大値を示した後、減少した。図中の \times は Fe,

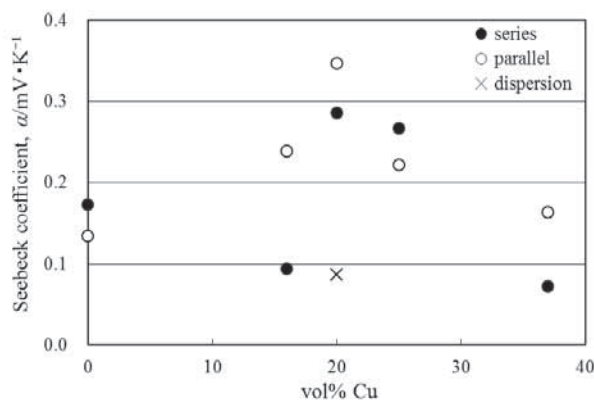


Fig. 8 Seebeck coefficients with changing Cu composition at 473K.

SiおよびCoの原料粉体と同時にCuを粉末状態で混合したものから合成したもので(以下「分散試料」と呼ぶ)、20 vol % Cu層状試料と同量の原料を用いて得た試料のデータであるが、分散試料の α はCuにより減少しているのに対し層状試料はCu量が25 vol %でもCu無添加の時よりも大きな値を示している。分散試料はCuが全体的に分布するためにCuの金属的作用が全体で現れるために大きく減少するのに対し、層状試料ではCuが一塊(層)であるため、比較的Cuが多くなってもCu以外の部分の半導体的性質の作用が強く効いてくるものと考えられる。また、合成時Cu層とFeSi₂層の間で第三の相の形成が考えられ、この相が α に対して有効に作用されることが示唆される結果を著者は得ている⁽¹²⁾。層状にすることにより、この効果がより顕著に現れたことが考えられる。しかし層状試料でもCu量が20 vol %を超えるとCuの金属としての作用の方が大きくなり、20 vol %以上での α の減少は、このためによるものと思われる。

また平行・垂直両者を比較すると、垂直側の α がやや大きな値を示すものの、両者の違いは予想するほど大きなものではなかった。平行方向が垂直方向より小さい傾向が見られるのは、Cu層が直接電極と接触状態にあるためによるものと思われる。

3.4 性能評価；電気抵抗率

Fig. 9は473KにおけるCu層の割合と電気抵抗率 ρ との関係を示したものである。なお縦軸は対数で表した。また図中の○、●および×はFig. 8と同様

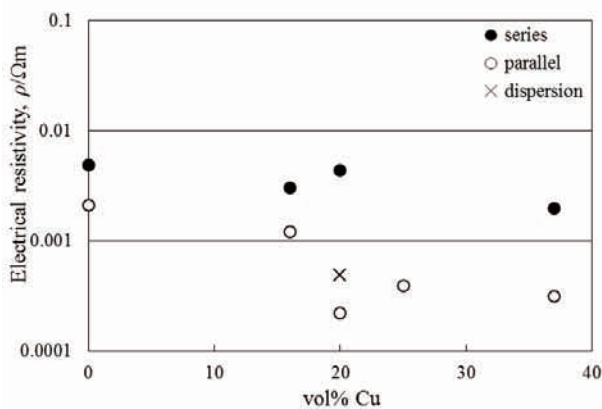


Fig. 9 Electrical resistivities with changing Cu composition at 473K.

である。

垂直方向の ρ の変化はCu量の変化に対し小さかった。これは途中にCuの層があっても、FeSi₂層が律速的に働くものと思われる。これに対し平行方向の ρ はCu量の増加に伴い減少する傾向が見られた。これはCu層が電極と直接繋がった状態にあるために伝導度が増したものと考えられ、適切な電流方向にすることにより、層状化の効果が期待される。また平行方向は図中×で表される分散試料よりも ρ の減少に有効に作用されることが期待される。熱電特性には ρ は小さい方が望ましく、電流方向に対し平行方向に層状試料を用いることにより熱電特性の向上が期待される。

3.5 性能評価；出力因子

Fig. 10は473KにおけるCu層の割合と出力因子 P との関係を示したものである。なお縦軸は対数で表した。また図中の○、●および×はFig. 8あるいはFig. 9と同様である。

電流方向に対し層が平行の場合、Cu無添加時より増加傾向が見られ、20 vol % Cu付近で最大値を示した。これはFig. 8で α が同組成付近で最大値を示したことに加え、Fig. 9でも ρ が減少したことによるものである。これ以上の組成ではやや減少傾向にあるものの、それでも37 vol % CuでCu無添加時より一桁大きな値となった。これは ρ の減少による影響が大きいものと考えられる。また図中×で示される分散試料よりも大きな値を示しており、こちらと比較しても平行の場合、層状化の効果が現れている。

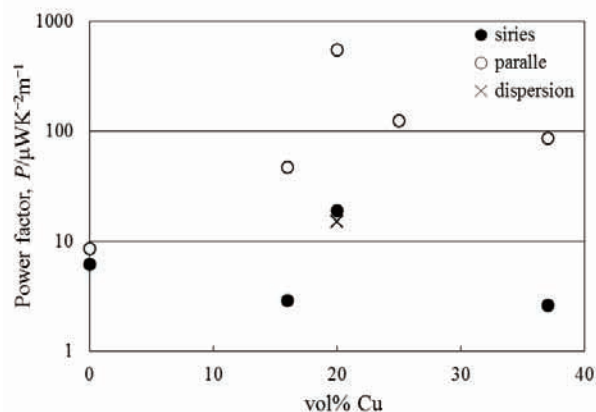


Fig. 10 Power factors with changing Cu composition at 473K.

一方、電流方向に対し層が垂直の場合は、Cu量が増えてもあまり変化せず、37 vol % CuではCu無添加時より減少した。こちらも ρ の影響(この場合は増加)が大きく効く結果となった。

以上より、出力因子に対し、層の方向が電流方向と平行な場合に効果的に作用することが確認された。

4 結言

FeSi₂/Cu/FeSi₂の層状試料をMA処理した原料粉体からSPS処理により作製し、MA/SPS条件ならびに試料の熱電特性を調べた結果、以下のような結論を得た。

- 1) FeとSiの原料粉体からMA処理とSPS処理を併用することにより β -FeSi₂を合成することができた。その際、MA処理時間86.4 ks(24 h)、SPS処理1073K \times 3.6 ks(60 min)が効率的な合成条件であった。
- 2) 層状化により、ゼーベック係数は向上した。その際、20 vol % Cu付近で最大値を示した。しかしCu量が多くなるとCuの無い状態よりも減少した。
- 3) 層状化により、電流方向と層方向が平行にある場合、電流がCu層を優先的に流れるため電気抵抗は減少した。これに対し垂直方向ではFeSi₂層の電気抵抗が律速値となるため、Cu層があってもCuの無い場合と大きな変化はなかった。ただし、Cu量が多くなると電気抵抗は減少傾向が見られた。
- 4) 出力因子は電流方向と層方向が平行にある場合、Cuの無い場合に比べ大きな値を示し、20 vol % Cu付近で最大値を示した。一方、垂直方向ではCu量の増加でもあまり変化せず、更にCu量が多くなると減少した。
- 5) FeSi₂/Cu/FeSi₂の層状化により層方向と電流方向が平行となる向きで、熱電特性の向上がみられた。

- (1) R. M. Ware and D. J. McNeill: Proc. IEE. , **111**(1964), 178
- (2) U. Brikholtz and J. Schelm: Phys. Status. Solidi. , **27**(1964), 413
- (3) H. Hesse and R. Bucksch: J. Mater. Sci. , **5**(1970), 272
- (4) I. Nishida: Phys. Rev. , **B7**(1970), 2710
- (5) T. Kojima, M. Okamoto and I. Nishida: Proc. 5th Int. Conf. Thermoelectric Energy Conversion, Arlington, March(1984), 56
- (6) J. P. Piton and M. F. Fay: C. R. Acad. Sci. , **C266**(1968), 514
- (7) 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)
- (8) J. Yamamoto, T. Shibayanagi, M. Maeda and M. Naka: Trans. JWRI. , **29**(2000), 33-38
- (9) 渡辺哲也, 羽坂雅之, 宮瀬崇徳: 日本金属学会誌, **58**(1994), 353-358
- (10) 渡辺哲也, 羽坂雅之: 日本金属学会誌, **63**(1999), 508-514
- (11) T. Watanabe, M. Hasaka, T. Morimura and H. Nakashima: J. Alloys. Compounds. , **417** (2006), 241-244
- (12) 渡辺哲也, 羽坂雅之: 佐世保工業高等専門学校研究報告, **38**(2001), 37-42