

金属相分散による鉄シリサイド系半導体の

ミクロ構造と熱電特性の改善に関する研究

生産科学研究科 渡辺哲也

鉄シリサイド系半導体(β -FeSi₂)は、原材料が安価・安全で環境への負荷が小さく、耐熱・耐酸化性に優れる熱電変換材料で、様々な応用が期待されるが、実用化されている他の熱電材料と比べその性能は劣っており、改善が要求される。本研究は鉄シリサイド系半導体の熱電特性の改善を目的とし、ミクロ構造や熱電特性への金属相分散効果を調べるとともに、改善機構の検討を行った。

まず、分散金属として、電気抵抗減少により出力向上が期待される Ag に着目し、(FeSi₂)_{0.99}M_{0.01} ($M = B, Mn, Co$)なるスピン・キャスト(液体急冷)リボン粉末を粉末化後、Ag を添加して焼結体を作製し、熱電特性を調べた。Ag の添加はリボンからの粉末に Ag 粉末を混合する方法と、リボンからの粉末を AgNO₃ 溶液中に混入させることにより粉末粒子に Ag を付着させる方法の 2 種類により行った。その結果、 $M = Co$ ではゼーベック係数はほとんど変化せず、電気抵抗が減少したために、出力因子は大きくなった。この傾向は AgNO₃ 溶液を用いた場合の方が大きく、そのときの出力因子は Ag 無添加に比べて 3 倍程度向上した。

次に、AgNO₃ 溶液処理効果を受け、(FeSi₂)_{0.99}M_{0.01} ($M = Mn, Co$)なるインゴットを粉末化したものに種々の組成の Ag をこの処理法により添加した焼結体の熱電特性における Ag 添加量の最適値を調べた。その結果、 $M = Co$ の場合で、3at%Ag 付近で出力因子が最大値を示した。

次に、 β -FeSi₂ 中で Ag の振る舞いを更に検討するために、特に効果のみられた Fe_{0.97}Co_{0.03}Si₂ について、種々の方法および割合で Ag を添加し、バルク、リボンおよび焼結体の各状態でのミクロ構造や熱電特性を調べた。その結果、Ag は β 相結晶粒界や粉末粒界および β 相マトリックス中で確認され、 β 相格子中ではみられなかった。ゼーベック係数はリボンが最も大きく、電気伝導度は焼結体が最も大きかった。そして出力因子は 2~3at%Ag の焼結体が最も大きく、特にリボンを経て得た焼結体が最も大きかった。また、焼結体におけるキャリアの移動度、電子の有効質量および散乱因子等の電子移動因子は、焼結体中の微細な粉末粒界のためにバルクやリボンのそれとは異なることが示唆された。

次に、特に効果のみられた焼結体において、インゴットあるいはリボンから作製したものの熱電特性の相違とミクロ構造について Fe_{0.97}Co_{0.03}Si₂ を用いて調べた。その結果、Ag が少ない場合はゼーベック係数はあまり変化しないのに対し、電気抵抗は急激に減少するため、出力因子は向上し、その傾向はリボンより作製したものに顕著にみられた。これは α および ϵ 相がリボン作製時に微細化されることにより、 $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ の相転移が起こり易くなり、熱電特性に差が生じるものと考えられる。また、Ag の分布状態が各焼結体で異なっており、これもインゴットとリボンの結晶粒の違いによるものと考えられる。

次に、Ag 分散相と β 相との界面の状態を検討するため、拡散実験により界面機構を調べ、熱電特性との関係を検討した。その結果、界面は β 相と Fe, Si 等を固溶する Ag 相の傾斜構造になって

おり、これが熱電特性が Ag 組成により(単純な増加・減少ではなく)特異な振る舞いをすることに
与するものと考えられる。

次に、Ag と類似した効果が期待される Cu を用い、また $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ による β 相の合成も視野に入
れ、 $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x$ ($x = 2, 2.5$) リボンおよびこれを粉末化したものより作製した焼結体のマイクロ構造
と熱電特性について調べた。その結果、Ag の場合と同様、Cu は β 相の結晶粒界やマトリックス中
にみられた。また、Cu が $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ を促進することが確認された。更に、熱伝導度は Cu 添加に伴
い減少した。このように、Cu は β 相の形成を促すとともに、格子熱伝導を抑える傾向があるため、
熱電特性が改善されることが示唆された。

次に、比較的低融点で焼結温度では液相を示す Sb を分散相として、 $(\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Sb}_x$ ($M = \text{Mn},$
 $\text{Co}; x = 0 \sim 0.9$) リボンの熱電特性およびマイクロ構造について調べ、Sb の液相効果について検討した。
その結果、Sb は β 相の結晶粒界やマトリックス中にみられ、Fe や Si を含む相(Sb-rich 相)として確
認された。また、ゼーベック係数および電気抵抗率はともに Sb の増加に伴い減少したが、理論計
算結果により Sb-rich 相は高い出力因子を示すことが示唆された。

以上より、金属相の分散によって $\beta\text{-FeSi}_2$ のマイクロ構造を制御することにより、熱電特性の改善
が期待されることが確認された。