n 型 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ の熱電特性に及ぼす Al 添加の影響永井 宏^{☆1}, 田畑 貴史^{☆2}, 勝山 茂^{☆1}, 真島 一彦^{☆1}^{☆1} 大阪大学工学部材料物性工学科, 〒565 吹田市山田丘2-1. ^{☆2} 大阪大学大学院, 〒565 吹田市山田丘2-1.Effect of Al Addition on the Thermoelectric Properties of n-type $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ Hiroshi Nagai^{☆1}, Takashi Tahara^{☆2}, Shigeru Katsuyama^{☆1} and Kazuhiko Majima^{☆1}^{☆1} Department of Materials Science and Engineering, Osaka Univ., 2-1 Yamadaoka, Suita 565. ^{☆2} Graduate School, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565.

Received July 28, 1995

SYNOPSIS

The effect of Al addition on the thermoelectric properties of n-type $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ were investigated for $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$) and $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + y\text{wt}\%\text{Al}$ ($0 \leq y \leq 6$). Mixture of Fe, Si and Co powders with or without Al were arc-melted in an argon atmosphere to form a button composed of α - Fe_2Si_5 and ε - FeSi phases. The button was ground under -60mesh and Al powder was mixed for $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ powder. Then they were ground (MA) in a conventional ball mill for 360 ks. β - FeSi_2 phase was not formed during MA, but was obtained by hot pressing of MA powders at 1173 K for 1.8 ks under 25MPa. It was found that the thermoelectric properties of $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ was drastically changed by the addition of Al. The resistivity of $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ increased with increasing Al addition and reached at maximum at $x=0.04$ and $y=1$, respectively and thereafter decreased again for higher Al content. Thermoelectric power decreased with increasing Al addition and the property drastically changed from n-type ($x \leq 0.04$), ($y \leq 1$) to p-type ($x \geq 0.06$), ($y \geq 2$). As a result, the power factor (Q^2/ρ) of $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ decreased with increasing Al addition. On the other hand, the thermal conductivity of $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ slightly increased with increasing Al addition due to the increase in the heat capacity.

KEY WORDS

 β - FeSi_2 , thermoelectric material, resistivity, thermal conductivity, mechanical alloying

1 緒言

熱電変換材料としての β - FeSi_2 は耐熱性や原料コスト等の点で他の熱電材料より優れているため, その実用化が期待されているが, ¹⁾⁻⁴⁾ 実用化を広範囲に進めて行くには, その性能および製造プロセスをさらに

改善するために, 添加元素あるいは不純物の影響を把握しておく必要がある。

一方, β - FeSi_2 金属間化合物の製造には, 粉末冶金法が適しているが, 高密度の焼結体を得ることは容易ではない。前報⁵⁾で筆者らは, Cu添加によって β -

FeSi_2 の液相焼結が可能であることを報告した。また、Cu 添加は β 相中に ε 金属相粒子の分散量を増大させる効果を示し、電気抵抗を低下させることにより n 型 FeSi_2 の熱電特性の改善には有効であるが、^{5),6)} p 型 FeSi_2 の熱電特性には悪影響を及ぼすことを明らかにした。⁵⁾ このことは、金属相の存在が熱電特性に複雑な影響を及ぼすことを示しており、^{7),8)} その影響を明確にする必要がある。

本研究では、p 型添加元素であるが、液相焼結のための添加元素として有効であると予想される Al を取り上げ、n 型 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ の熱電特性に及ぼす Al 添加の効果について検討した。

2 実験方法

本研究では、 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ ($x=0\sim0.1$) [A-1] および $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ [A-2] の組成を有する試料をアーク溶解した。それらを鉄製乳鉢で -60mesh まで粉碎し、[A-1] 試料はそのまま、[A-2] 試料については、 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + y\text{wt}\%\text{Al}$ ($y=0\sim6$) の組成になるように Al 粉末を添加して、Ar 雰囲気中で回転数 120rpm で 100 時間ボールミルした。得られた粉末をカーボン・ダイスを用いて、 10^{-2}Pa 以下の真空中、 900°C 、25MPa で 30min ホットプレスした。このようにして得られた焼結体について、XRD による相同定、EPMA による組織観察と分析、熱起電力、電気抵抗およびレーザー・フラッシュ法 (真空理工社製 TC-7000) による熱伝導率の測定を行い、n 型 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ の熱電特性に及ぼす Al 添加の影響について検討した。

3 実験結果及び考察

3-1 β 相形成プロセス

一例として、Fig.1 にアーク溶解後(a)、ボールミル後(b)およびホットプレス後の X 線回折結果を示す。図より明らかなように、アーク溶解試料(a)は状態図から予想される通り α 相 (Fe_2Si_5) と ε 相 (FeSi) からなっており、ボールミル(b)してもピークはブロードになるが、 β 相は形成していない。しかしながら、 900°C で 30min 間ホットプレスするだけで、Fig.1(c)に見られるように、僅かに ε 相を含むが殆ど β 相化しており、MA とホットプレスの組み合わせによって、著しく β 相化が促進される。この傾向は $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ ($0\leq x\leq 0.10$) では変わらないが、 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + y\text{wt}\%\text{Al}$ の場合には、Fig.2に見られるように $y\geq 5$ で殆

ど α 相のみとなる。 $y=5$ の Al 濃度は、ほぼ $X=0.2$ に相当するから、多量の Al が Si サイトを占めるためであると考えられる。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ ($X=0.01$)
(a) as arc-melted, (b) MA for 100 hr.
(c) as hot-pressed.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + y\text{wt}\%\text{Al}$ ($y=0\sim6$).

$\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ および $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + y\text{wt}\%\text{Al}$ ホットプレス材の組織は、いずれも β 相内に微細な ε 相粒子が分散した組織をしており、 ε 相の量は Al 添加量

の増大に伴って増加する傾向を示すが、 $x \geq 0.04$ では ϵ 相の量は減少し、Si 粒子の量が増大する。

3-2 電気抵抗

$\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ の電気抵抗 $\log \rho$ と $1/T$ の関係を、 $x \leq 0.04$ について Fig.3 に、 $0.06 \leq x \leq 0.10$ について Fig.4 に示す。図より明らかなように、電気抵抗は温度の上昇に伴って減少する傾向にあり、半導体的な振る舞いを示すが、約 800°C で勾配の異なる 2 つの直線

Fig.3 Temperature dependence of electrical resistivity for $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$).

Fig.4 Temperature dependence of electrical resistivity for $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ ($0.06 \leq x \leq 0.1$).

からなっており、それぞれの伝導機構が異なっていることを示している。 800°C 以下では不純物伝導機構、 800°C 以上では固有伝導機構であると考えられる。⁹⁾ また、低温領域での直線の勾配は、Al 添加量によって明確に異なっており、伝導機構が Al 添加量によっても大きく異なることがわかる。さらに、電気抵抗の値は Al 添加量の増大にともなって一旦減少した後増大し、 $X=0.04$ で最大値をとった後、再び減少する。この傾向は、 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + y\text{wt}\%\text{Al}$ の場合も同様であり、 $y=1$ で最大値を取り、その前後で勾配が著しく異なっている。

3-3 熱起電力および出力因子

Fig.5 に $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ ($x=0 \sim 0.1$) の熱起電力の温度依存性を示す。図より明らかなように、 $0 \leq x \leq 0.04$ では n 型を保持しているが、 $x \geq 0.06$ で急遽 p 型に変化する。Fig.3 で見られた電気抵抗の大きくなる Al 添加量は、n 型から p 型に変化する Al 添加量に相当しており、Al の添加によって生ずる正孔によって電子が相殺されて、キャリア濃度が急激に減少するため、電気抵抗が著しく大きくなったものと考えられる。Al 濃度がさらに増大すると、正孔濃度が増大し、再び電気抵抗が小さくなるが、それに伴って熱起電力は低下する。

Fig.5 Temperature dependence of thermoelectrical power for $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ ($x=0 \sim 0.1$).

Fig.6, 7 および 8 に、 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ ($x=0 \sim 0.04$)

および $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + y\text{wt}\%\text{Al}$ ($y=0\sim1$), ($y=2\sim6$) の場合について, 上記の電気抵抗および熱起電力の値より計算した出力因子 (Q^2/ρ) の温度依存性をそれぞれ示す。いずれの場合も, Al 添加量が少ない範囲では, Al 無添加とほぼ同じ大きな値をとるが, Al 添加量が増大すると急激に低下し, n 型から p 型に変化する Al 添加量で, 著しく小さな値をとる。さらに, Al 添加量が増大すると, 性能指数は再び増大するが, $y=2$ 以外は Al 無添加の場合より著しく小さな値となる。

Fig.6 Temperature dependence of power factor for $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ ($x=0\sim0.04$).

Fig.7 Temperature dependence of power factor for $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + y\text{wt}\%\text{Al}$ ($y=0\sim1$).

3-4 熱伝導率および性能指数

一例として, Fig.9 に $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + 0.5\text{wt}\%\text{Al}$ の熱伝導率を, Al 無添加の値と比較して示す。熱伝導率は, Al 添加によって僅かに増大する。これは Al 添加による比熱の増大に起因するものである。

Fig.7 の出力因子と, Fig.9 の熱伝導率より求めた $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + 0.5\text{wt}\%\text{Al}$ の性能指数 ($Q^2/\rho\kappa$) の温度依存性を Fig.10 に示す。

Fig.8 Temperature dependence of power factor for $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + y\text{wt}\%\text{Al}$ ($y=2\sim6$).

Fig.9 Temperature dependence of thermal conductivity for $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + 0.5\text{wt}\%\text{Al}$.

Al 添加量が少量である場合は, 図より明らかなように, Al 添加によって性能指数は殆ど低下しないが, n 型 β -FeSi₂ に多量の Al が入った場合には, 著しく性能が低下することが, 出力因子の結果より予想される. したがって, Co を添加した n 型 β -FeSi₂ と Al を添加した p 型 β -FeSi₂ とを p-n 接合して熱電素子を作製した場合には, Al の拡散による性能の劣化などには配慮が必要となるものと予想される.

Fig.10 Temperature dependence of the figure of merit for $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + 0.5\text{wt}\%\text{Al}$.

4 結 言

n 型 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ の熱電特性に及ぼす Al 添加の影響について検討し, 以下の結果を得た.

1) Al 添加量の変化に対応して伝導機構が著しく変化し, $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x$ ($x=0.04$) 及び $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2 + y\text{wt}\%\text{Al}$ ($y=1$) の Al 濃度で電気抵抗値が著しく増大した. これは, n 型 $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ に p 型添加元素である Al を添加することによって, 電子がホールによって相

殺されることにより, キャリア濃度が著しく減少するためであると考えられる.

2) Al 添加量が $0 \leq x \leq 0.04$ および $0 \leq y \leq 1$ では n 型を保持するが, $0.06 \leq x$ および $2 \leq y$ では p 型に変化する. 出力因子は, Al 添加量が僅かである場合は, Al 無添加と比較して余り減少しないが, Al 添加量が増大すると急激に低下する.

3) 熱伝導率は, Al 添加によって僅かに増大するが, Al 添加量が僅かである場合には, 性能指数に及ぼす影響は小さい.

謝 辞

本研究の一部は, 文部省科学研究費試験研究(B)により研究助成を受けたことを記し, 感謝の意を表します.

文 献

- 1) I. Nishida : Phys. Rev., B7(1973)2710.
- 2) R.W.Ware and D.J.McNeil : Proc. IEE., 111 (1964)178.
- 3) U.Birkholz and J.Schelm : Phys. Stat. Sol., 27 (1968)413.
- 4) T.Kojima, M.Okamoto and I.Nishida : Proc. 5th. Int. Conf. Thermoelectric Energy Conversion, Arlington, (1984)56.
- 5) 永井 宏, 中山祥吾, 勝山 茂, 真島一彦 : 粉体および粉末冶金, 42(1995), 1323.
- 6) 永井 宏, 中山祥吾, 勝山 茂, 真島一彦 : 粉体および粉末冶金, 42(1995), 151.
- 7) 渡辺哲也, 羽坂雅之, 宮瀬崇徳 : 日本金属学会誌, 58(1994)353.
- 8) 志賀信哉, 梅本 実, 岡根 功 : 粉体および粉末冶金, 42(1995)141.
- 9) 坂田民雄, 西田勲男 : 日本金属学会誌 15(1976) 11.