

1. はじめに

本研究のテーマである CrSi₂-CoSi 熱電半導体は、耐熱・耐食性半導体の中でも、熱電能が大きい高温用熱電半導体として研究・開発されている。その中で、CrSi₂ と CoSi は融点がそれぞれ 1500°C前後と高く、高温の熱源に対して大気中で使用できるという特徴をもつ。これを実用化することで、使用領域が格段に広がり、より多くの廃熱エネルギーを有効活用することができるようになる。

そこで本研究では、CoSi 焼結体の熱電能の向上を狙い CoSi に不純物を添加した焼結体を作製し、熱電特性の評価を行い、性能を向上させた CoSi を用いて CrSi₂-CoSi 接合素子を作製することを目的とした。

2. 実験方法

原料として純度 3N (99.9%) の工業用 Co、純度 6N の n 型多結晶 Si フレークを、不純物として純度 4N の無酸素 Cu、純度 3N のモンド Ni を用いた。不純物 M は Co_{1-x}M_xSi の組成で、 $x=0.001\sim 0.03$ の割合で添加し、Ar 雰囲気中アーク溶解し、インゴットを作製した。インゴットは角状に切断し表面を研磨した。熱電能・比抵抗のよいインゴットは焼結体を作製した。焼結体は、焼結中に Si が減少することを考慮した Co_{1-x}M_xSi_{1.1} 組成のものも作製した。作製したインゴットは粒径数 μm に粉碎し、冷間プレス・常圧焼結法により作製した。プレス圧は 408MPa とし、真空中 1300°C で 3h の焼結を行った。焼結体は表面を研磨し、密度を測定した。インゴットおよび焼結体は、ディフラクトメーターによる X 線回折を行った。

熱電能は室温で長手方向に数 K の温度差 ΔT を与え、各々の ΔT における熱起電力を測定し求めた。比抵抗は、室温で試料の長手方向に $\pm 50\sim 100\text{mA}$ の電流を流し、試料中心付近の 3mm の電圧降下を測定して求めた。また、熱電能 α および比抵抗 ρ の値より出力因子 α^2/ρ を計算して求めた。

3. 結果および考察

焼結体の理論密度に対する相対密度は、どの試料も 80% 台後半の値であった。

CoSi 焼結体の熱電能の測定結果を表 1 に示す。不純物 Cu を添加した場合には添加量の増加にしたがい熱電能は減少した。Ni 添加の場合、Ni 0.1% 添加、Ni 1% 添加ともに無添加とほぼ等しい値であった。

昨年度までの研究では不純物を 10% まで添加しており、焼結時の Si 減少を考慮して Si_{1.1} の仕込み組成を最適としたが、Co_{0.999}Ni_{0.001}Si_{1.1} 焼結体の熱電能は Co_{0.999}Ni_{0.001}Si_{1.0} 焼結体より低い値であった。X 線回折の結果は、Si_{1.0} および Si_{1.1} 焼結体とも CoSi 以外のピークは観察されなかったが、Ni 添加量が少量の場合、Si_{1.0} の仕込み組成の方がよいといえる。この原因については調査中である。

比抵抗は、Cu 0.1% 添加では $3.92\times 10^{-6}\ \Omega\text{m}$ と無添加の $3.73\times 10^{-6}\ \Omega\text{m}$ とほぼ等しい値であったが、Ni 0.1% 添加すると $2.84\times 10^{-6}\ \Omega\text{m}$ と無添加に比べて 23.7% 減少した。これは Cu より Ni の方が Co のイオン半径に近く、結晶格子のひずみが小さいためであると考えられる。これらより Ni 0.1% 添加 CoSi の出力因子を算出すると $1.16\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ となり無添加の $0.917\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ より 27.4% 向上した。

表 1 CoSi 焼結体の熱電能

不純物	熱電能 α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	不純物	熱電能 α ($\mu\text{V}/\text{K}$)
無添加	-58.5	Ni 0.1%	-57.5
Cu 0.1%	-50.1	Ni 1%	-59.5
Cu 1%	-16.2	Ni 0.1% (Si _{1.1})	-45.7

4. おわりに

CoSi に Ni を添加した Co_{0.999}Ni_{0.001}Si_{1.0} 焼結体では無添加 CoSi 焼結体より出力因子が 27.4% 向上することがわかった。現在、Co_{0.999}Ni_{0.001}Si_{1.0} を用いた CrSi₂-CoSi 接合素子の作製を試みている。