

# CoSi熱電材料におけるCuおよびNiの添加が熱電特性に及ぼす影響 Effects of Copper and Nickel Addition on Thermoelectric Properties of CoSi

学籍番号 06605 氏名 鶴飼 寿弘

指導教員 加藤 雅彦

## 概要

CoSiの比抵抗を減少させる添加物としてCuとNiに着目し、それらを添加したCoSi焼結体の熱電特性を測定した。Niを0.1at%添加したCoSi焼結体は、無添加と比べて熱電能はほとんど変わらずに比抵抗が約25%減少し、出力因子は約20%向上した。そこで、Ni0.1at%添加CoSi焼結体のホール係数を測定し、キャリア濃度を算出したところ、キャリア濃度は無添加に比べて増加しており、比抵抗の減少はキャリア濃度の増加によるものであることがわかった。

## 1. はじめに

熱電発電に用いられる材料は熱電能が高く、熱伝導率が絶縁体のように低く、しかも金属のように電気伝導度が高いことが望ましい。これらの条件を満たす材料を熱電材料と呼び、一般的に半導体を用いられ、熱電半導体とも呼ばれる。熱電半導体はゼーバック効果を利用して、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換するため、発電時において、振動や騒音ならびにCO<sub>2</sub>などの排出物もない。また、熱を直接電気エネルギーに変換するため効率の低下も小さく、様々な未利用熱エネルギーの有効利用として期待できる。

熱電材料は一般に、室温付近で使用する低温用材料、600K付近で使用する中温用材料、800K以上で使用する高温用材料および耐熱・耐酸化性の高い材料に分けられている。室温付近で使用するBi-Te系は毒性があり資源的に豊富ではないという欠点を有する。高温領域で使用するSi-Ge系は高温で使用中にGeが昇華によって失われ、組成がずれるため、材料表面に保護被覆を施さなければならない。耐熱・耐酸化性熱電材料にはCrSi<sub>2</sub>、MnSi<sub>1.73</sub>、β-FeSi<sub>2</sub>およびCoSiがよく知られている<sup>(2)</sup>。その中でもCrSi<sub>2</sub>、CoSiは融点がそれぞれ1550°Cおよび1460°CとMnSi<sub>1.73</sub>、FeSi<sub>2</sub>と比べ格段に高く、高温の熱源に対して表面保護なしに大気中で使用でき、有害な物質を含まないという特徴をもつ。また、CrSi<sub>2</sub>およびCoSiは比較的熱電能も高いため、高温用熱電材料として期待できる。CrSi<sub>2</sub>およびCoSiの伝導型はそれぞれp型とn型を示し、それらを接合させた素子の作製も試みられている。Nishidaら<sup>(1)</sup>によれば、CrSi<sub>2</sub>およびCoSiの室温における熱電能はそれぞれ140μVおよび-60μV程度であり、比抵抗は10.0μΩmおよび3.8μΩm程度である。

CoSi焼結体の熱電特性の向上を目的とし、Coの原子番号に近い元素であるMn、Fe、NiおよびCuを5at%および10at%添加した焼結体の熱電能を室温で測定したところ、Coより小さい原子番号のMnおよびFeを添加した場合はp型を、Coより大きい原子番号のCuおよびNiを添加した場合はn型を示した。また、CuおよびNiを添加した試料では文献値<sup>(1)</sup>よりも比抵抗は小さい値を示した。このことより、これら不純物の添加はキャリアに影響を及ぼしていると考えられる。そこで本研究では、n型の熱電能を示し、比抵抗が減少したCuおよびNiに着目し、それらを添加したCoSi焼結体を作製し、添加量と熱電特性の関係を詳細に調べることを目的とした。

## 2. 実験方法

原料として純度3N(99.9%)の電解Co、純度6Nのn型Si、純度3NのモンドNi、純度4Nの無酸素Cuを用いた。CuまたはNiを5at%および10at%添加した焼結体はCo<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Si<sub>1.1</sub>(MはCuまたはNi、x=0.05,0.1)のSi過剰の組成で原料を秤量し、焼結体を作製した。Si過剰の組成で作製した焼結体のX線回折を行ったところ、CoSi<sub>2</sub>のピークがわずかに観察されたことから、無添加CoSiおよびCuまたはNiを5at%以下で添加した試料はCoSiおよびCo<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Si(MはCuまたはNi、x=0.001~0.05)の組成で原料を秤量し、Ar雰囲気中でアーク溶解してボタン状インゴットを作製した。インゴットは短冊状に切断・研磨し、熱電能α、比抵抗ρを測定した。熱電特性が良好であった組成のインゴットは焼結体を作製した。インゴットを粒径数μmに微粉碎し、結合剤としてPVAを粉末重量に対して1wt%加えた。ふるいを用いて粒径を180~355μmの団粒に揃え、8mm×32.5mmのダイスに充填し、プレス圧370MPaで圧粉体を作製した。電気炉内に圧粉体を置き、真空中1300°Cで3hの焼結を行った。ただし、PVAを酸化除去するために空気送風しながら400°Cまで昇温し、その後真空排気した。

作製した棒状焼結体の表面を研磨したのち、密度、熱電能および比抵抗を測定した。密度は浮力法により測定した。熱電能は、室温で棒状試料の長手方向に0~数Kまでの温度差ΔTを与え、各々のΔTにおける熱起電力を測定して求めた。比抵抗は、室温で試料の長手方向に±50および±100mA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。熱電能および比抵抗の値より出力因子α<sup>2</sup>/ρを算出した。また、X線回折を行った。

比抵抗が最も小さかったNi0.1at%添加試料のホール係数を測定した。また、比較対象として添加量の違う、無添加、Ni1at%および10at%添加試料についてもホール係数の測定を行った。ホール係数は、棒状試料に-0.5~0.5Tの磁界を与え、磁界と直角に電流を加えて誘起されるホール電圧を測定した。測定したホール電圧からホール係数を算出し、キャリア濃度を求めた。ホール係数の測定温度は無添加およびNi0.1at%添加試料は80~1000Kで行い、1at%および10at%添加試料は室温で測定を行った。

## 3. 実験結果および考察

CuおよびNi添加CoSi焼結体のX線回折結果をそれぞれ図1および図2に示す。CuまたはNiを添加した試料は1at%までは全てCoSiのピークが観察され、CoSi単相の焼結体が得られた。このことから、精密な格子定数を求める必要があるがCuおよびNiを添加した場合、1at%まではCoSiに固溶していると考えられる。CuおよびNiを10at%添加した場合、Si過剰の組成で作製したため、CoSi<sub>2</sub>のピークがわずかに確認されたが、CuまたはCu系化合物およびNiまたはNi系化合物のピークは確認されなかった。

CuまたはNiを添加したCoSi焼結体の熱電特性の測定結果を表1に示す。本研究で作製した無添加CoSi焼結体の熱電

能および比抵抗はNishidaら<sup>(1)</sup>により報告された値と同等であった。CuおよびNiを0.1at%添加した焼結体における熱電能は $-50\mu\text{V/K}$ 程度であり、無添加と変わらない値であった。比抵抗は、Cu0.1at%添加と無添加でほとんど変わらない値であったが、Niを0.1at%添加した場合 $2.8\mu\Omega\text{m}$ と、無添加の場合よりも約25%減少した。また、出力因子は、Niを0.1at%添加した場合 $1.1\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ を示し、無添加に比べ約20%の向上が見られた。

表1 CoSi焼結体の室温における熱電特性

添加量	熱電能 $\alpha$ [ $\mu\text{V/K}$ ]	比抵抗 $\rho$ [ $\mu\Omega\text{m}$ ]	出力因子 $\alpha^2/\rho$ [ $\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ ]
無添加	-58	3.7	0.91
Cu0.1at%	-50	3.9	0.64
Ni0.1at%	-57	2.8	1.1

表2 Ni添加CoSi焼結体の室温におけるキャリア濃度

添加量	比抵抗 $\rho$ [ $\mu\Omega\text{m}$ ]	キャリア濃度 $n$ $\times 10^{27}[\text{1}/\text{m}^3]$
無添加	3.7	0.433
Ni0.1at%	2.8	1.00
Ni1at%	4.4	0.507
Ni10at%	1.7	4.39

Niを添加したCoSi焼結体の室温でのキャリア濃度の結果を表2に示す。Niを0.1at%添加した場合、無添加に比べてキャリア濃度が約2.3倍増加しているため、比抵抗が小さい値を示したと考えられる。同様に、Niを10at%添加した場合もキャリア濃度が無添加に比べて増加しているため、比抵抗は無添加に比べて小さくなっている。しかし、Niを1at%添加すると無添加に比べて、比抵抗は大きい値となっている。比抵抗はキャリア濃度と移動度の積に反比例するが、一般にキャリア濃度が大きくなると移動度は小さくなる。Ni1.0at%添加で比抵抗が大きくなっているのは、キャリア濃度の増加分よりも移動度の減少分が大きいためであると考えられるが、この原因については、Ni1.0at%前後の添加量を詳細に検討する必要がある。

無添加およびNi0.1at%添加CoSi試料の温度を80~1000Kまで上昇させた時の比抵抗を測定した結果を図3に示す。無添加およびNi0.1at%添加ともに温度の上昇とともに、抵抗の値は大きくなっていることから、無添加およびNi0.1at%添加CoSiは金属的な挙動を示すことがわかった。無添加CoSiにおいて比抵抗は室温付近( $1000/T=3.5\text{K}^{-1}$ )まで抵抗が大きくなったのち $500\text{K}$ ( $1000/T=2\text{K}^{-1}$ )までは抵抗が減少し、その後再び増加するという特異な挙動を示した。この原因は、室温付近まではキャリア濃度の増加とともに移動度は減少するが、室温付近から $500\text{K}$ の間では移動度の減少分よりもキャリア濃度の増加分の方が大きくなり、比抵抗の値は減少し、 $500\text{K}$ より高い温度では再びキャリア濃度の増加分が移動度の減少分よりも小さくなったためであると考えられる。

#### 4. おわりに

CuまたはNiを添加したCoSi焼結体を作製し、熱電特性の評価を行った。Cuを添加した場合、無添加の場合と比較して出力因子は低下してしまっ。一方、Niを0.1at%添加し

た場合、無添加の場合と比較して、熱電能はほとんど変わらない値であったが、比抵抗は約25%減少し、出力因子では約20%の向上が見られた。Ni添加による出力因子の向上は、キャリア濃度の増加によって比抵抗が減少することによるものであることがわかった。このことから、CoSiにNiを0.1at%添加することは熱電特性向上に有効であることがわかった。

#### 参考文献

- (1) I. Nishida, T. Tokushima and T. Sakata: Trans. NRIM, 8(1966), 102-109.
- (2) 坂田 亮 熱電変換-基礎と応用-, (2005), 181.

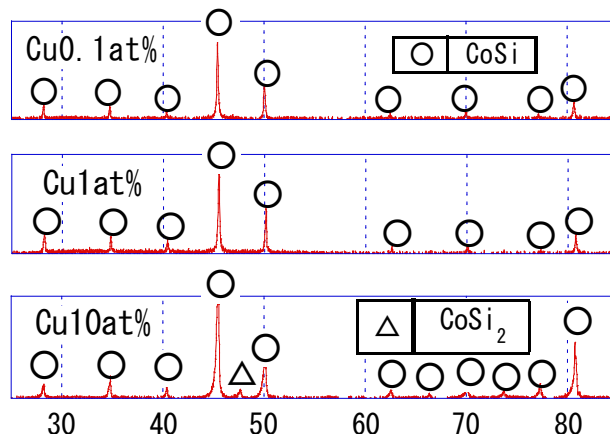


図1 Cu添加CoSi焼結体のX線回折プロファイル

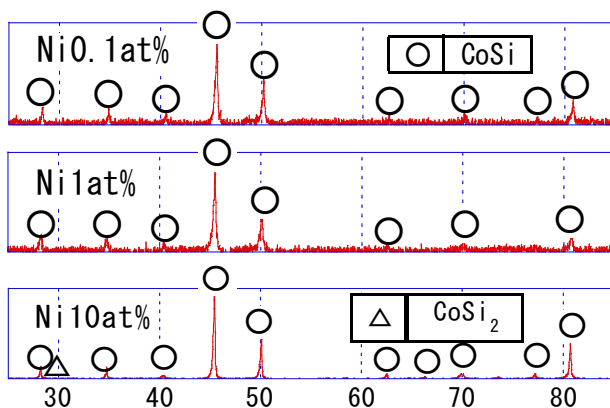


図2 Ni添加CoSi焼結体のX線回折プロファイル

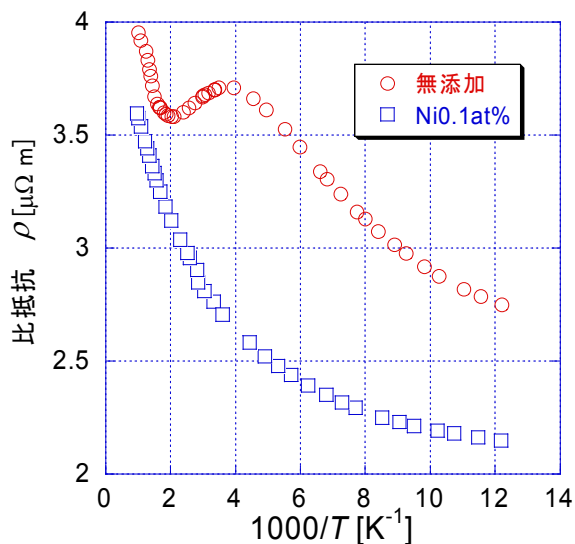


図3 CoSi焼結体の比抵抗の温度依存性