

## 1. はじめに

CrSi<sub>2</sub>、MnSi<sub>1.73</sub>、β-FeSi<sub>2</sub>、CoSi といったケイ化物熱電材料の中で、p 型の CrSi<sub>2</sub>、n 型の CoSi は融点がそれぞれ 1550°C および 1460°C であるため FeSi<sub>2</sub> や MnSi<sub>1.73</sub> の使用可能な温度 (800°C) より高温大気中で使用できるという特徴をもつ。文献<sup>(1)</sup>によると CrSi<sub>2</sub> および CoSi 熱電能はそれぞれ 140μV/K および -60μV/K 程度であり、比抵抗は 10μΩm および 3.8μΩm である。CoSi の熱電能は CrSi<sub>2</sub> の半分程度の値しか示していない。

そこで昨年度までの研究では 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% または 10at% 添加した焼結体の熱電特性を測定したところ、Co より原子番号の小さい Mn および Fe を添加した場合、熱電能は p 型を示し、比抵抗は大きい値を示した。Co より原子番号の大きい Ni および Cu を添加した場合、無添加と比べて、熱電能は小さくなったが比抵抗は減少した。そこで、熱電特性と不純物の添加量の関係を調べるために CoSi に Ni および Cu をそれぞれ 0.1at%、1at% 添加した焼結体を作製した結果、熱電能は文献<sup>(1)</sup>とほぼ同等の値を示したが、添加量が増えるにつれて、比抵抗は、1at% までは増加し、1at% を越えて 5at% までは減少した。そこで本研究では、比抵抗の挙動を詳細に調べるために Ni および Cu を 0.1at%、1at%、5at% の間の添加量である 0.3at%、3at% 添加した CoSi 焼結体を作製し、熱電特性の変化を評価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 の多結晶 Si、純度 3N のモンド Ni、純度 4N の無酸素 Cu を用いた。原料を Co<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Si (M=Ni または Cu、x=0.003, 0.03) の組成で秤量し、アルゴン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。インゴットはアルミナ製自動乳鉢で 3μm 以下に微粉碎し、結合剤として 5wt% ポリビニールアルコール (PVA) 水溶液を粉末の重量に対して 1wt% になるように入れ、170MPa で仮プレスを行い固めた。これを軽く粉碎し、ふるいを用いて粒径 180~355μm の団粒に揃えた。8×32.5mm の長方形ダイスに充鎮し、プレス圧 400MPa で圧粉体を作製した。圧粉体を電気炉内に置き、PVA を酸化除去するための焙焼として、空気送風をしながら昇温速度 80°C/h で 400°C ま

で昇温させた。400°C に達したところで空気送風を止め、ロータリーポンプを用いて電気炉内を真空にし、焼結温度 1300°C で 3h 焼結を行った。作製した焼結体を回転研磨機を用いて耐水研磨紙 #120、#320、#600 の順で表面を研磨した。ディフラクトメーターによる X 線回折、密度、熱電能および比抵抗 ρ を測定した。熱電能 α および比抵抗 ρ の値より出力因子 α<sup>2</sup>/ρ を算出した。

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求めた。比抵抗は、4 端子法を用いて室温で試料に ±50 および 100mA の電流を流し、試料中心付近の 2mm の電圧降下を測定し求めた。

## 3. 結果および考察

焼結体の熱電特性の測定結果を表 1 に示す。熱電能は Ni、Cu ともに添加量の増加にともない減少し、文献値<sup>(1)</sup>の -60~-80[μV/K] より小さい値であった。昨年度までの研究の Ni 添加 CoSi の比抵抗は、0.1at% 添加は 2.84μΩm、1at% 添加は 4.39μΩm、5at% 添加は 2.2μΩm であった。これを参考にすると比抵抗は 0.1at% から 5at% 添加の間では、0.1at% から 3at% までは増加し、3at% から 5at% にかけて急激に減少すると考えられる。また Cu 添加の比抵抗も Ni 添加と同様な挙動を示した。熱電材料の性能を示す出力因子は、Ni 0.3at% 添加は昨年度の無添加の 0.917mW/(m·K<sup>2</sup>) とほぼ同じ値を示した。

表 1 CoSi 焼結体の熱電特性

添加量	熱電能 α	比抵抗 ρ	出力因子 α <sup>2</sup> /ρ
Ni 0.3	-55	3.4	0.89
Ni 3	-52	7.7	0.35
Cu 0.3	-46	5.9	0.37
Cu 3	-10	6.9	0.01

## 4. おわりに

CoSi に Ni と Cu を 0.3at%、3at% 添加した焼結体を作製した結果、比抵抗は昨年度までの結果とあわせると Ni および Cu は、3at% 添加までは添加量が増えるにつれて増加し、3at% から 5at% 添加にかけて急激に減少することがわかった。

## 参考文献

- (1) 坂田亮: 熱電変換工学~基礎と応用~, リアライズ社(2001), 230-233.