

1. はじめに

昨年度までの研究で、厚さ 0.7mm とした一对の p-n 接合 FeSi₂ 単独素子からは、温度差 800K のとき、7.3mW の電力が得られた。この素子を直列に接合しながら積層化することで、理論上では積層枚数に応じた任意に高い熱起電力を得ることができると考えられる。これまでは積層化するにあたり、焼結した単独素子の間に絶縁と接着のためアロンセラミックボンドを用いセラミック用半田で接合を施す“半田積層”が行われていた。3 層半田積層デバイスの電力は単独素子の 2.6 倍の 18.9mW を示した。本研究では一体型積層という積層方法を用いているが、この方法は、接合部を除きアルミナ粉末を絶縁層として用い、p-n-p-n... と順次直列になるように粉末を充填し、積層させた後プレスし、電気炉で焼結する方法である。この積層により半田での接合部が無くなるため接触抵抗が小さくなると考えられ、半田積層デバイスよりも高い特性を得られるのではないかと研究が行われてきた。しかし、作製された素子には空孔と見られる黒点やヒビが見られ、焼結密度を改善することが問題として残った。昨年度、主に検討されたのは焼結条件とプレス圧であるが、大幅な改善には至らなかった。

本研究では、粉末の結合剤の添加量や分級する粒径を変えて FeSi₂ 一体型積層デバイスを作製し、焼結密度や特性を評価することを目的とした。

2. 実験方法

p 形は Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si_{2.1}、n 形は Fe_{0.96}Co_{0.04}Si_{2.1} の組成とし、それらに 0.5wt% Cu を添加し Ar 雰囲気中アーク溶解してインゴットを作製した。インゴットを 3μm 以下に微粉碎して結合剤として PVA を 0.5 ~ 2wt% 加え、ふるいを用いて粒径を 355μm 程度(大粒)、180 μm 以下(中粒)の 2 種類に揃えた。大粒と中粒で短冊状の焼結体を作製し、焼結密度を測定した。密度が最も高かった試料は PVA 添加量を 1wt% とした中粒であり、密度比は p 形で 88%、n 形で 86% が得られ、昨年度まで用いた大粒に比べて p 形の密度は 3% 高くなった。

さらにこの中粒で、p-n 一对の単独素子を作製した。比較試料として、[PVA1wt% 大粒の p-n]、[PVA1wt% の p 中粒-n 大粒]、[PVA1wt% の p 中粒-PVA2wt% の n 中粒]の素子を作製した。添加した PVA を酸化除去するための焙焼は、空気送風中 400 まで 80 /h で昇温させる条件で行い、焙焼後は真空中 1170 で 3h 焼結した。大気中 800

で 25h の熱処理を施した後、負荷特性を測定した。良好な特性を得られた素子は、短冊状試料で密度が最も高かった条件である PVA を 1wt% 添加した中粒を用いた場合であった。

単独素子において PVA1wt% の中粒が特性がよかったため、一体型積層デバイスを作製した。また、積層デバイスは一層が薄いため、粒径をより小さくすることで焼結密度や特性が向上すると考え、PVA1wt% で 32μm 程度とした小粒を用いた積層デバイスも作製し、中粒の場合と比較した。焙焼は空気送風中 80 /h で 200 まで昇温後、200 /h で 400 まで昇温する条件で行い、単独素子と同じく真空中 1170 で 3h 焼結した。一層が薄い積層デバイスでは、焼結後の冷却速度が速いと熱応力によってヒビ等が生じやすいため、800 まで 100 /h で制御降温し、その後炉冷した。

3. 結果および考察

温度差 800K における PVA1wt% 添加 p-n 中粒からなる単独素子と 3 層一体型積層、および小粒の 2 層一体型積層の負荷特性を図 1 に示す。

単独素子の最大電力は 9.4mW と昨年度より 1.2 倍向上したが、積層デバイスの最大電力は、単独素子と比べて 3 層で 2.2 倍の 20.8mW となり、小粒の 2 層で 1.2 倍の 11.7mW となった。

4. おわりに

PVA の添加量や粒径を検討した結果、焼結密度を 3% 向上させることができ、単独素子の最大電力は昨年度の 1.2 倍に増加した。積層デバイスの特性向上のためには、薄くした場合の焼結条件をさらに検討する必要がある。

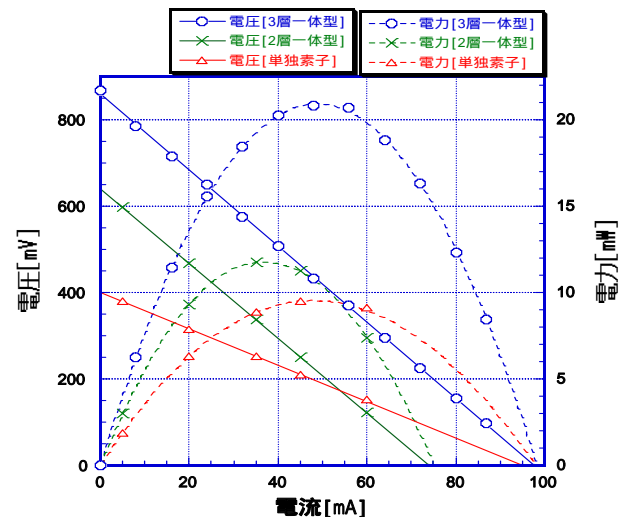


図 1 FeSi₂ 単独素子および積層デバイスの負荷特性