

MnSi_{1.73}-FeSi₂ 熱電素子の接合条件の検討

Examination of Joining Methods of MnSi_{1.73}-FeSi₂ Thermoelements

EE23 佐藤 典弘
指導教員 加藤 雅彦

1. はじめに

現在地球温暖化や資源の枯渇などが問題となっている。熱電半導体は工場などから出る排熱を直接電気に変換でき、エネルギーの有効利用に繋がるため注目されている。FeSi₂ は原料が資源的に豊富で、低純度でも特性を示すため p-n 接合素子として使われている。p 形の FeSi₂ は n 形よりも内部抵抗が 10 倍大きいので、FeSi₂ と使用温度が近く、内部抵抗が小さい p 形の MnSi_{1.73} を n 形の FeSi₂ と接合させることが出来れば、負荷特性が向上した p-n 接合素子の作製が可能だと考えられる。しかし、この 2 つは異種材料であるため直接接合させることが困難である。昨年度までの研究で、直接接合ではなく、FeSi₂ と MnSi_{1.73} の間に 1mm の銅板を挟んで加熱することによって接合に成功し、熱電特性を得ている。しかし、銅板での接合では接合温度が銅板の融点に近いので、銅板が溶融し、接合面がずれてしまうことがある。また、銅板で接合に成功している厚さは 1mm であるが、1mm の厚さでは接合時に化合物が多く出来てしまい熱電特性の妨げになっている可能性がある。そこで、接合に用いる金属を銅板よりも融点が高く、反応しやすいチタン板に変えることによって薄い厚さで接合することができ熱電特性が向上するのではないかと考えた。本研究では、MnSi_{1.73}-FeSi₂ 素子の接合で銅板とチタン板を用いて接合させ、昨年素子と熱電特性を比較することを目的とした。

2. 実験方法

[1] 焼結体の作製

n 形 FeSi₂ は Fe_{0.96}Co_{0.04}Si_{2.1}+1wt%Cu、p 形 MnSi_{1.73} は MnSi_{1.83} の仕込み組成で秤量し、原料をアルゴン雰囲気中でアーク溶解しインゴットを作製した。インゴットは鉄製乳鉢と自動乳鉢を用いて、粒径を 3 μ m 以下にし、3wt%PVA 水溶液を粉末の重量に対して PVA 濃度が 1wt% になるように加えた。ホットプレートで粉末の水分を蒸発させた後、50MPa で粉末を仮成型し、それを軽く砕きながら、ふるいを用いて粒径を 180~355 μ m の団粒にそろえた。団粒を 8mm \times 32.5mm のダイスに充填し、380MPa でプレスして圧粉体に成型した。FeSi₂ と MnSi_{1.73} を接合実験に使用するため、8mm \times 8mm \times 3mm のサイズに分けた。圧粉体を電気炉に入れ、焼結温度を FeSi₂ は 1140、MnSi_{1.73} は 1125 とし、真空中で 3 時間焼結を行った。

[2] 接合実験

焼結体の表面を回転研磨機で光沢が出るまで研磨した。銅板は厚さ 1mm のものを使用し Ti 板は厚さ 20 μ m の Ti 箔を 5 枚重ねて使用した。

試料を固定するためにイソライトボートに試料形状に合わせた穴を空け、下から FeSi₂、銅板またはチタン板、MnSi_{1.73} の順に重ね、約 1g のイソライトを荷重として置いた。電気炉に投入し、真空中で加熱処理を行った。

3. 実験結果および考察

銅板の接合実験では、真空中で 200 /h で昇温し炉内温度が 1011 に到達してから 3 分保持する条件で接合に成功した。昨年度の研究で、昇温速度によって接合温度や保持時間を変える必要があることが分かっているが、昨年度と同じ条件で接合実験を行っても接合されず、保持時間を延ばさないと接合することができなかった。このことから、僅かな昇温時間の違いが接合温度や保持時間に影響すると考えられる。

チタン板の接合実験は、真空中で 200 /h で昇温し炉内温度が 900~1000 に到達してから 1~12 時間保持する条件で行った。イソライトボートの中で試料は固定されていたが、チタン板が酸化して接合させることができなかった。そこで、チタン板の酸化を防ぐために、チタン箔で試料を 3 重にぐるみ再度実験を行った。このとき、ぐるみチタン箔と試料が反応しないように試料の周りをアルミナの板で挟んだ。チタン板の酸化を大きく防ぐことはできたが、接合はできなかった。

接合面には化合物ができていて、反応していることが分かったが FeSi₂ と MnSi_{1.73} のチタン板に反応する温度に若干の差があるためか 900~1000 で接合面の反応に違いがあった。

900 では MnSi_{1.73} の反応が少なく、FeSi₂ の反応が多くみられ、1000 では FeSi₂ の反応が少なくなり、MnSi_{1.73} の反応が多くみられた。

4. おわりに

チタンを用いて接合させることはできなかった。原因としては FeSi₂ と MnSi_{1.73} のチタン板と反応する温度の差があるためだと考えられる。今後の発展としてはチタン板のほかにチタンと反応する金属を更に挟むことでチタンの反応を促進させることができるのではないかと考えられる。