

1. 緒言

FeSi₂ は経済的で利用しやすい熱電半導体として注目されているが、実用化にはさらなる熱電特性の向上と製造コストの削減が必要となる。本研究では、強酸化性をもつ希土類元素を FeSi₂ に添加し焼結を行うことで、焼結体内部の酸素や不純物と希土類元素が結合し、希土類元素の周りに不純物が集中すれば試料全体の比抵抗が減少し、熱電特性が向上するのではないかと考えた。

そこで本研究では、強酸化性をもつ希土類元素を p 形 FeSi₂ および n 形 FeSi₂ に添加し、添加量や作製条件によってどのような熱電特性が得られるのか実験を行うことを目的とした。昨年度の研究では希土類元素の酸化物である Dy₂O₃ を 5[wt%]添加したが、特性の変化がごく僅かだったため、今年度は Dy₂O₃ 添加の影響をはっきり観察するため、10[wt%]添加することとした。

2. 実験方法

原料は、FeCrSi(p 型)粉末および FeCoSi(n 型)粉末を使用した。これを電子天秤を用い秤量した。さらに秤量した FeCrSi 粉末および FeCoSi 粉末に対しそれぞれ 10[wt%]の Dy₂O₃ を添加した。秤量した試料は全ての粒の大きさを均一にするために自動乳鉢を用いて攪拌し、3[μm]程度の大きさにした。また、作製工程削減のため自動乳鉢を使用せず手混合する場合の試料も用意した。これらから圧粉体を作製し、焼結した。焼結は管状電気炉を用い昇温速度 200[°C/h]で 1180[°C]まで昇温させ、3[h]保持した。その後、電気炉内の温度が 100[°C]以下になるまで炉冷した。さらに、半導体化熱処理を 12 または 100[h]行った。

作製した試料は、焼結密度、熱電能および比抵抗の測定を行った。焼結密度は、試料の密度を測定し FeSi₂ 焼結体の理論密度に対する相対密度を算出した。熱電能は、試料の両端に 0~数[K]の温度差を与えたときの熱起電力を測定し求めた。比抵抗は、2 端子 2 探針法を用い試料に ±50[mA]、±100[mA]の電流を流し試料の中心付近 2[mm]の電圧降下を測定し求めた。また、SEM 観察および X 線回折を行った。

3. 結果

作製した、希土類元素 Dy₂O₃ 添加 FeSi₂ 焼結体の熱電特性の測定結果を表 1 に示す。また、Dy₂O₃ 無添加のものとは Dy₂O₃ 添加量 5[wt%]のもの

のに関しては、昨年度に作製されたものである。組成のかっこ内に作製条件を示す。左から、Dy₂O₃ 添加量[wt%]、混合法(自動乳鉢・手混合)、半導体化熱処理時間[h]となる。

表 1 Dy₂O₃ 添加 FeSi₂ 焼結体の熱電特性

組成	相対密度 Dr [%]	熱電能 α [μV/K]	比抵抗 ⁻⁴ ρ×10 ⁴ [Ω・m]
FeCrSi (0_自_12)	92.3	137	1.58
FeCrSi+Dy ₂ O ₃ (5_自_12)	95.0	155	2.24
FeCrSi+Dy ₂ O ₃ (10_手_0)	75.6	45	1.56
FeCrSi+Dy ₂ O ₃ (10_手_12)	79.2	189	2.82
FeCrSi+Dy ₂ O ₃ (10_自_12)	95.9	93	1.24
FeCrSi+Dy ₂ O ₃ (10_自_100)	95.6	176	1.37
FeCoSi (0_自_12)	82.8	-164	1.01
FeCoSi+Dy ₂ O ₃ (5_自_12)	96.0	-142	1.81
FeCoSi+Dy ₂ O ₃ (10_手_0)	84.5	-111	0.76
FeCoSi+Dy ₂ O ₃ (10_手_12)	93.6	-98	0.91
FeCoSi+Dy ₂ O ₃ (10_自_12)	99.3	-85	0.77
FeCoSi+Dy ₂ O ₃ (10_自_100)	99.4	-101	0.89

4. 結言

Dy₂O₃ を添加した FeSi₂ 焼結体は、相対密度が 95[%]以上となり比抵抗を減少させることができた。このことは、FeSi₂ 熱電半導体作製の上で熱電特性の改善に繋がると考えられる。また、作製工程の削減を目的に実験を行ったが、自動乳鉢を用いない場合、相対密度が大幅に低くなってしまった。いずれの実験結果からも、密度は比抵抗に影響を及ぼすことがわかったが、SEM 観察や X 線回折の結果からは、Dy₂O₃ 添加の影響を明らかにすることはできなかった。

文献

- [1] 坂田亮, “熱電変換工学-基礎と応用-”, リアライズ社, pp.199-207, (2001)