

1. 緒言

熱電半導体として研究が行われている鉄シリサイド(FeSi_2)は熱電発電に向けた多くの利点を有している。しかしこの半導体を製造する際の問題点として 800°C という高温での 100 時間にも及ぶ長時間の熱処理が必要ということが挙げられる。しかし最近の研究で銅の添加によりこの熱処理時間が大幅に短縮されるという報告がなされている。^[1]

一般的に鉄シリサイドの製造には Fe_2Si と FeSi の混合した金属相を用いることになる。 Fe_2Si_5 の分解反応により $2\text{FeSi}_2 + \text{Si}$ ができ、 Si と FeSi の合成反応により FeSi_2 となる反応が同時に起きることで FeSi_2 は作られる。本研究では分解反応に着目し Fe_2Si_5 単相試料を用いて、銅添加が変態に及ぼす効果および銅添加時の熱処理条件と最適な銅添加量を明らかにすることを目的とした。

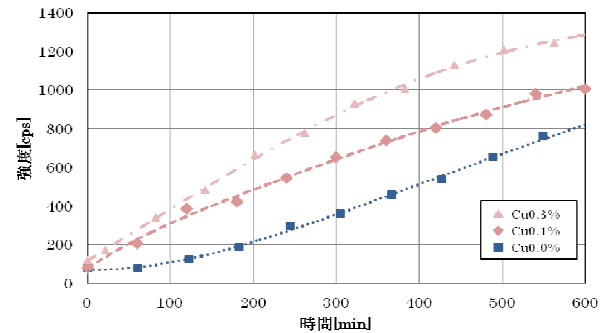
2. 研究のアプローチ

純度 99.9% 電解鉄と純度 99.999% シリコン・スクラップを Fe_2Si_5 の化学量論組成に秤量し、純度 99.99% 無酸素銅を 0.1at% 添加したものをアルゴン雰囲気中でアーク溶解してインゴットを作製し、粉碎して試料とした。銅添加量を変えて同様の方法で銅無添加及び銅添加 0.3at% の試料を作製した。これら試料で X 線回折装置を用いた温度上昇及び時間経過により引き起こされる変態の観察を行った。温度上昇は常温から 600°C まで 100°C 刻みで観察をし、また時間経過は 600°C を保持して 1 時間ごとに観察を行った。変態判別方法として ICDD-PDF の Fe_2Si_5 と FeSi_2 の回折プロファイルを利用してそれぞれの相にのみ存在するピークを参照した。 FeSi_2 のみのピークのうち $2\theta = 17.5^\circ$ にある β 相 (001) ピーク、 FeSi_2 のみのピークのうち $2\theta = 29.0^\circ$ にある α 相 (220) ピークを利用した。

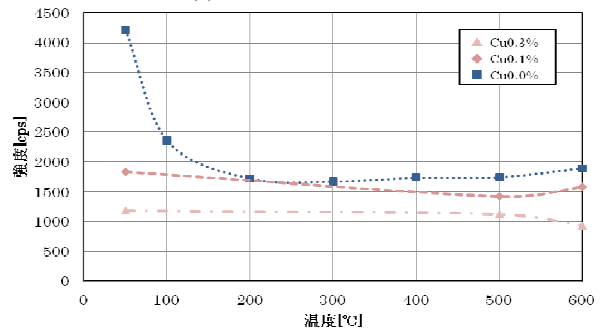
3. 結果・考察

図 1 に得られた回折プロファイルをまとめ、比較したものを示す。図(a)より β 相ピークは 600°C 保持した状態において銅添加によってピーク強度がより多くなるのがわかる。一方図(b)より銅無添加試料の α 相ピークは常温から 200°C までの間で急激な強度の低下がみられた。本研究で用いたアーク溶解炉は試料の温度をアーク放電によって 1700°C にまで上げる。溶解後冷却を行うが、 FeSi_2 への変態は 1000°C 付近から開始されるため一般的な製造

の際に使用する 800°C までの間 200°C 分の時間は変態が行われていたと考えられる。この間に行われた変態によって銅添加試料はすでに変態を始めていたため 200°C までの変化が乏しく、全体的に安定していた。しかし銅無添加試料はアーク溶解冷却時分の変態が冷却している最中では行ききれず、図 1(a) のように高いピーク強度の状態に残ってしまった。これが温度上昇によって分子が活性化されたことにより変態が開始され、銅添加試料付近までピーク強度が低下したため、 200°C までの昇温中に変態が行われていたように見えたと考えられる。



(a) β 相ピーク時間変化



(b) α 相ピーク昇温変化

図 1 変態過程の比較

4. 結論

銅添加の有無にかかわらず 600°C 付近で変態が開始されること、銅添加は Fe_2Si_5 の分解反応を促進させることがわかった。銅添加による変化としては変態が開始されるまでの時間が短くなること、そして添加量が多いと変化量が増えることがわかった。

文献

- [1] K.Kayamura et al: "Effect of Copper Family Elements on Phase Transformation of Iron Silicides" Transaction of the Materials Research Society of Japan, vol.31, No.4, pp.875-878 (2006)