

金属相分散による鉄シリサイド系半導体の マイクロ構造と熱電特性の改善に関する研究

Study on Microstructure and Thermoelectric Properties of Iron Silicide Based Semiconductors
with Dispersion of Metallic Phases

2006年7月

長崎大学大学院生産科学研究科

渡辺 哲也

目次

第1章 緒言	1
1.1 はじめに	1
1.1.1 本研究の背景	1
1.1.2 熱電変換材料	1
1.1.3 熱電変換の原理(熱電三大効果)と熱電材料の評価	2
1.2 熱電半導体の従来の研究	3
1.3 鉄シリサイド	4
1.3.1 鉄シリサイドの基本的性質	5
1.3.2 鉄シリサイドの従来の研究	5
1.3.3 鉄シリサイドにおける第2相の分散効果	6
1.4 本研究の目的	8
1.4.1 金属相の分散による熱電特性の向上	8
1.4.2 ミクロ構造の熱電特性への関与機構の解明	9
1.5 本研究の有用性と意義	9
1.6 本論文の全体構成	10
1.7 この章のまとめ	11
第2章 銀相の分散	15
2.1 銀分散相による出力因子の改善	15
2.1.1 はじめに	15
2.1.2 実験方法	15
2.1.2.1 試料作製	16
2.1.2.2 解析および熱電特性測定	17
2.1.3 結果と考察	18
2.1.3.1 バルク,リボンおよびディスクの熱起電力	18
2.1.3.2 XRD 測定結果と熱起電力との関係	18
2.1.3.3 銀粉末添加処理効果	19
2.1.3.4 硝酸銀溶液処理効果	20
2.1.3.5 電気抵抗に対する銀の影響	21
2.1.3.6 ゼーベック係数に対する銀の影響	22
2.1.4 この節のまとめ	23
2.2 硝酸銀溶液処理による銀添加最適条件の検討	32
2.2.1 はじめに	32
2.2.2 実験方法	32
2.2.2.1 試料作製	32
2.2.2.2 銀付着量の測定	33
2.2.2.3 解析および熱電特性測定	33
2.2.3 結果と考察	34

2. 2. 3. 1	粉末への銀の付着	35
2. 2. 3. 2	XRD 測定および EDX 分析結果	35
2. 2. 3. 3	銀の熱起電力およびゼーベック係数への影響	36
2. 2. 3. 4	銀の電気抵抗への影響	37
2. 2. 3. 5	銀の出力因子への影響	37
2. 2. 3. 6	モデルによる検討	38
2. 2. 4	この節のまとめ	40
2. 3	製法による銀分散相の効果	48
2. 3. 1	はじめに	48
2. 3. 2	実験方法	49
2. 3. 2. 1	試料作製	49
2. 3. 2. 2	解析および熱電特性測定	51
2. 3. 3	結果と考察	51
2. 3. 3. 1	TEM-EDX 分析結果	52
2. 3. 3. 2	熱電特性	52
2. 3. 3. 3	Jonker プロット	53
2. 3. 4	この節のまとめ	54
2. 4	銀分散相のとマイクロ構造	60
2. 4. 1	はじめに	60
2. 4. 2	実験方法	60
2. 4. 2. 1	試料作製	61
2. 4. 2. 2	解析および熱電特性測定	61
2. 4. 3	結果と考察	62
2. 4. 3. 1	XRD 分析結果	62
2. 4. 3. 2	熱電特性	62
2. 4. 3. 3	TEM-EDX 分析	63
2. 4. 4	この節のまとめ	64
2. 5	銀分散相の形成過程	69
2. 5. 1	はじめに	69
2. 5. 2	実験方法	70
2. 5. 2. 1	IMA 分析用試料の作製	70
2. 5. 2. 2	TEM-EDX 分析用試料の作製	70
2. 5. 2. 3	熱電特性測定用試料の作製	70
2. 5. 2. 4	解析および熱電特性測定	70
2. 5. 3	結果と考察	71
2. 5. 3. 1	自己拡散の IMA 分析	71
2. 5. 3. 2	相互拡散の TEM-EDX 分析	71
2. 5. 3. 3	熱電特性	72
2. 5. 4	この節のまとめ	73
2. 6	この章のまとめ	78

第 3 章 銅相の分散 ～銅分散相の熱電特性と相転移に及ぼす効果～	79
3.1 はじめに	79
3.2 実験方法	80
3.2.1 試料作製	80
3.2.2 解析および熱電特性測定	81
3.3 結果と考察	81
3.3.1 XRD および TEM-EDX 分析	81
3.3.2 ゼーベック係数	82
3.3.3 電気伝導度	82
3.3.4 出力因子	83
3.3.5 無次元性能指数	83
3.3.6 熱伝導度	83
3.4 この章のまとめ	84
第 4 章 アンチモン相の分散 ～アンチモン分散相の熱電特性と液相効果～	88
4.1 はじめに	88
4.2 実験方法	89
4.2.1 試料作製	89
4.2.2 解析および熱電特性測定	89
4.3 結果と考察	90
4.3.1 TEM-EDX 分析	90
4.3.2 XRD 測定	92
4.3.3 熱電特性	92
4.4 この章のまとめ	93
第 5 章 総括	101
5.1 本論文の目的	101
5.2 本論文の結果のまとめ	102
5.3 本論文の意義と展望	105
5.4 本論文の総括	105
謝辞	107
参考文献	108

第1章 緒言

1.1 はじめに

1.1.1 本研究の背景

地球温暖化や酸性雨，オゾン・ホール等の環境問題や，化石燃料の枯渇やそれに替わるエネルギーの問題等，地球規模の問題として環境・エネルギー問題が大きく取りざたされており，その議論は近年益々活発化している。

現在，主要なエネルギー源は化石燃料であるが，この使用は CO_2 や NO_x ， SO_x の発生を伴う。 CO_2 は地球温暖化につながる温室効果ガスの代表であり， NO_x や SO_x は酸性雨の元となる。また，化石燃料は，数十年後に底をつくと言われ続けており，新たなエネルギーの発見・開発が必要である。風力や太陽光等の自然エネルギーの利用はクリーンであるが安定供給に不安が残る。原子力エネルギーはわずかの燃料で大きなエネルギーが得られるが，安全面の問題が十分に解決されてないうえに，我が国には「核」に対し特別な思いもあり，受け入れがたい状況にある。

このように，環境・エネルギー問題は密接な関係を持って非常に大きな問題となっており，これらの問題解決のため，環境に優しく，安全で安定供給が約束される代替エネルギーの開発が急務となっている。

1.1.2 熱電変換材料

熱電変換材料は，環境・エネルギー問題解決の一翼を担うものとして期待されるもののひとつである。熱電変換は熱エネルギーと電気エネルギーを直接的に相互変換でき，加熱・冷却により温度差を与えると起電力が発生し(熱電発電)，逆に電位差を与えると発熱あるいは吸熱が生じ加熱あるいは冷却が可能となる(熱電加熱・熱電冷却)。熱電変換は，そのエネルギー変換の際に機械的稼働要素がな

いため、騒音や振動がなく信頼性の高い変換ができるという利点がある¹⁾。この性質を利用することによりクリーン・エネルギーとして電力が供給でき、また副生成物のないクリーンな加熱や冷却ができる。また、熱電発電はその熱源に依らないので、廃熱利用も可能である²⁾⁻⁵⁾。一方、熱電加熱・冷却は局所的な冷却も可能ならうえに、電流方向を逆転することにより加熱・冷却部を容易に変えることができる。

このように、熱電変換材料は幅広い分野への応用・利用が期待される^{6),7)}。

1.1.3 熱電変換の原理(熱電三大効果)と熱電材料の評価

熱電現象には、(1)物質に温度差を与えると熱起電力が発生するという「ゼーベック効果」、(2)異種物質による接合回路に直流電流を流すと接合部で発熱または吸熱が起こるという「ペルチェ効果」および(3)均質な物質内部に温度勾配を与え、それに沿って直流電流を流すと、物質内部で発熱あるいは吸熱が起こるという「トムソン効果」があり、これらを併せて熱電三大効果と呼ぶ。

なお、ゼーベック効果に関しては、温度変化 ΔT に対する熱起電力の変化 ΔE 、すなわち

$$\alpha = \Delta E / \Delta T \quad (1.1)$$

をゼーベック係数と呼ぶ。

熱電材料の評価は次に示す性能指数 Z (Figure of Merit; K^{-1}) によってなされる。

$$Z = \alpha^2 / (\kappa \cdot \rho) = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa \quad (1.2)$$

ここで、 α はゼーベック係数 (V/K)、 κ は熱伝導率 (W/Km)、 ρ は電気抵抗率 ($\Omega \cdot m$) および σ は電気伝導度 (S/m) で $\sigma = 1/\rho$ である。この Z が大きいほど優れた性能を示す。すなわち α が大きく、 κ および ρ は小さい (σ は大きい) 方が良く、 $Z > 10^{-3} K^{-1}$ あるいは Z に絶対温度 T を掛けた無次元性能指数 (Dimensionless Figure of Merit) $ZT > 1$ が実用化の目安とされている。しかし α 、 ρ および κ は互いに独立ではなく、

各々キャリア濃度に依存しており，最適なキャリア濃度の設定により Z の最大値を得ることができる。

また，評価法の簡便法として出力因子 P (Power Factor, $\text{W/K}^2\text{m}$) がある。

$$P = \alpha^2 / \rho = \alpha^2 \cdot \sigma \quad (1.3)$$

Z と P の最大値を示すキャリア濃度の差は比較的小さく⁸⁾， κ の測定が比較的困難なために近似的に性能を評価するために用いられる。なお，本論文での評価は，主に P により行った。

1.2 熱電半導体の従来の研究

熱電変換の応用は広い分野に及ぶ。しかし実際には，変換効率が低いため，多くは限られた分野での開発・研究に留まってきた。^{1), 9), 10)}。しかし，近年の環境・エネルギー問題により，熱電変換材料への期待は高まっている。実用化には，まず性能向上が不可欠である。以下に，そのいくつかの指針を示す。

(1) 組成・組織(ミクロ構造)制御による高性能化

前述の通り，熱電材料の性能向上のためにはゼーベック係数 α を大きく，熱伝導度 κ および電気抵抗率 ρ を小さく(電気伝導度 σ を大きく)すればよいが， α ， ρ および κ はキャリアの関数であるので，各々を独立に制御することは困難である。しかし，適正な不純物(分散相)による組成の制御により，最適なキャリア濃度となるよう制御し，性能指数 Z の最適値を得ることが可能である。

また， κ はキャリア成分 κ_{el} とフォノン成分 κ_{ph} により

$$\kappa = \kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{ph}} \quad (1.4)$$

で表され，ここで κ_{el} はキャリア濃度に依存するが， κ_{ph} は第 1 近似では依存せず¹¹⁾，フォノン散乱効果を利用した減少が可能で，出力因子 ($P = \alpha^2 / \rho = \alpha^2 \cdot \sigma$ ，式(1.3)) をあまり変えることなく Z を高めることができる^{12), 13)}。この効果は微細結晶粒の多結晶体や焼結体¹⁴⁾，また，不純物による格子の不規則性(分散相の影響)によっても期待さ

れ¹⁵⁾，組織(ミクロ構造)制御により性能改善がなされる。

(2)傾斜構造形成による高性能化

熱電材料の変換効率を高めるには，広い動作温度範囲に渡って Z の大きな材料が望ましい¹⁴⁾。例えば，均一な棒状材料の両端に温度差を与えた場合，その材料は内部に温度勾配を生じる。 Z は種類によりその最大値を示す温度が異なっている¹³⁾ので，棒状材料の各部位に，その部位での温度で Z_{\max} を示す材料を用いれば，全体に渡って Z の大きなものが得られる。これが傾斜構造形成による高性能化の考え方で，各種報告もなされている¹⁶⁾⁻²¹⁾。

(3)新規材料による高性能化

高性能を示す新規材料の開発研究で注目されるものに，スクツテルダイト系熱電材料や層状酸化コバルト系熱電材料などがある。前者は，キャリア濃度と κ_{ph} を最適にした n 型 CoSb_3 系固溶体において，900K で $ZT = 1.75$ にも達する試算がなされている²²⁾。

後者は，酸化物は κ は小さいが ρ が大きい(σ が小さい)という一般的常識を破り，層状コバルト酸化物 NaCo_2O_4 単結晶は電氣的移動度 μ が他の酸化物同様小さいにもかかわらず，キャリア濃度が高いため，低熱伝導度と高電気伝導度を併せ持つという，熱電材料として極めて有利な特性を持つ²³⁾。 ZT は 1 以上に達しており²⁴⁾，更なる研究が進められている^{25), 26)}。

これらの他にも，MA(Mechanical alloying)法(あるいは MG(Mechanical grinding)法)²⁷⁾⁻²⁹⁾ や SPS(Spark Plasma Sintering)法^{30), 31)} を利用した合成により，性能向上を試みる研究や，コンピュータ・シミュレーションによる材料設計³²⁾⁻³⁵⁾ 等も行われている。

1.3 鉄シリサイド

1.3.1 鉄シリサイドの基本的性質

化学量論組成における鉄シリサイド $\beta\text{-FeSi}_2$ は真性半導体であるが適正不純物の添加により p 型³⁶⁾⁻⁴⁰⁾あるいは n 型半導体³⁶⁾⁻³⁸⁾を示し、注目される熱電材料のひとつである。

Fig.1.1 に示す Piton と Fay の状態図⁴¹⁾によると $\text{Fe} : \text{Si} = 1 : 2$ の化学量論組成において、1259K の包析反応温度以上では金属である立方晶の $\varepsilon\text{-FeSi}$ と正方晶の $\alpha\text{-FeSi}_2$ の 2 相が存在し、それ以下では半導体である斜方晶の $\beta\text{-FeSi}_2$ の単相となる。この β 相領域は非常に狭く、Fe-rich 領域では $\varepsilon + \beta$ の、また Si-rich 領域では $\beta + \text{Si}$ の 2 相となる。なお、 α 相は非化学量論不定組成比化合物で $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_2$ であるが、 $\alpha\text{-FeSi}_2$ と記されることが多い。

$\beta\text{-FeSi}_2$ は単位格子中に 16 個の Fe 原子と 32 個の Si 原子を持ち、Fig.1.2 に示すような非常に複雑な形をしている。空間群は $C_{\text{mac}}\text{-}D_{2h}^{18}$ に属し^{42), 43)}、格子定数は $a = 0.9863\text{nm}$ 、 $b = 0.7797\text{nm}$ および $c = 0.7833\text{nm}$ である⁴⁴⁾。この複雑な構造が $\beta\text{-FeSi}_2$ の大きな熱起電力の一因と考えられる。

鉄シリサイドは原材料が豊富で安全であるため安価で手に入れることができる⁴⁵⁾。また、その純度も比較的高純度でなくても熱電特性を示す⁴⁶⁾。鉄シリサイドの性能指数 Z は実用化されている他の熱電材料と比べて小さく $0.2 \sim 0.3 \times 10^3\text{K}^{-1}$ で、変換効率は 2.7 ~ 3.9% である⁴⁷⁾。しかし密度比が 92% 以上のものは 1130K の大気中やガス炎中で 5000h 以上加熱しても熱電特性が変化しない⁴⁸⁾。すなわち、耐熱・耐酸化性に優れるので、高温大気中で無処理で使用できるという特徴を持ち、幅広い用途への利用が期待される⁴⁸⁾⁻⁵⁰⁾。

更に近年鉄シリサイドは、環境に優しい光半導体としての展開が期待されており⁵¹⁾、熱電材料としてではなく、多くの可能性を秘めた物質であるということが言える。なお、光半導体としての鉄シリサイドについての詳細は、本論文の主題から逸れるので省略する。

1.3.2 鉄シリサイドの従来の研究

鉄シリサイドは，他の熱電材料と比べて Z が小さく^{13), 52)}，変換効率も良くないので，更なる改善が必要である。そこで，種々の元素のドーピングや金属相複合化等，第 2 相の分散による性能改善が試みられている⁵³⁾⁻⁵⁷⁾。また，イオン・プラズマ工学的手法により飛躍的にその性能が向上することを松原らのグループが明らかにし⁵⁸⁾，性能向上への新たな方向性が見出され，古くから知られる鉄シリサイドが改めて注目される一因となった。一方，MA 法による合成を鉄シリサイドにも導入する研究もされている^{59), 60)}。

1.3.3 鉄シリサイドにおける第 2 相の分散効果

ここで，鉄シリサイドにおける第 2 相の分散による性能改善の研究例を，以下にいくつかあげる。

Komabayashi ら⁵³⁾は，V, Cr, Mn, Co, Ni, Pd, Pt を分散させた FeSi₂ 薄膜の熱電特性について報告しており，V, Cr または Mn を分散させた場合は p 型，Co, Ni, Pd または Pt を分散させた場合は n 型半導体を示し，V あるいは Cr を分散させたものは，Mn を分散させたものより p 型の熱電特性が優れており，また，n 型では Pt を分散させると他のものより熱電特性が優れていることを示した。

永井ら⁶¹⁾は，MA 法により SiC を分散させた FeSi₂ について報告しており，MA 法による微細化と SiC による熱伝導度 κ の減少により，性能指数 Z が向上することを示した。

Hasaka ら⁶²⁾は，FeSi₂ に B を添加した液体急冷リボンについて，B のリボン中での分散効果について報告しており，3at%B のリボンは同組成のバルクに比べ極めて大きな熱起電力を示し，第 2 相の分散のみならず，リボン化による熱電特性の向上を示した。

Ito ら⁶³⁾は，通常より低圧下で得た圧粉体を焼結したときの，Co あるいは Mn ドープ FeSi₂ における Cu の分散効果について報告している。その際，熱処(焼結)理温度は通常は $\epsilon + \alpha$ の 2 相領域温度にあたる 1423K で行っており，n 型 (Co ドープ) では，2mass%Cu 以上で $\epsilon + \alpha \rightarrow \beta$ の包析反応温度以下での熱処理を行わないでもほとんど β

化され、Cu の β 化促進効果を示した。また、ゼーベック効果 α はホット・プレス(HP)により得たものより劣るが、電気抵抗率 ρ および κ は優れ(κ は(1.4)式の κ_{ph} が減少)、 Z は HP より得たものと同等であった。p 型(Mn ドープ)では、同じく β 化はすすむものの ε 相がかなり残り、 Z も HP のものより劣った。

同じく Ito ら⁶⁴⁾は、SiC を分散させた $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ に、更に Cu を分散させ、そのときの熱電特性について報告している。それによると、Cu の分散により熱電特性は減少するが、過剰の Si 下では $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ と同等の性能を得ている。

更に Ito ら⁶⁵⁾は、Si と置換させることにより分散させた P の熱電特性について報告しており、これが n 型で、800K 以下では通常の HP 法で作成された $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ より大きな α を示し、 Z は P の分散されないものより著しく大きくなることを示した。

また Ito ら⁶⁶⁾は、 ZrO_2 や希土類酸化物を分散させた $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ の熱電特性について報告している。それによると、 ZrO_2 の分散では分離した Zr が β 相の Fe と置換して金属である ZrSi と $\varepsilon\text{-FeSi}$ を形成し、 α および ρ を著しく減少させるが、 κ はあまり変化せず、結局 Z は減少した。一方、希土類酸化物を分散させても他の相は形成されず、比較的低温域で Z の向上がみられ、その効果は 2mass% Y_2O_3 で大きかった。

Cai ら⁶⁷⁾は、 TiB_2 を分散させた $\beta\text{-FeSi}_2$ の熱電特性について報告しており、 TiB_2 を 5vol% 分散させたとき 650K 以上で分散させなかった場合より Z が向上することを示した。

一方、Ito ら⁶⁸⁾は、 Y_2O_3 分散させた $\beta\text{-Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Si}_2$ の熱電特性について報告している。それによると、微細な Y_2O_3 粒が β 相に分散され、 κ は著しく減少した。一方 ρ は Y_2O_3 の量にともない増加し、 α は 800K 以下で増加した。その結果、 Z は 2mass% Y_2O_3 で最も効果的に改善された。 Y_2O_3 は合成過程で分解され、Y が β 相で p 型ドーパントとして作用するものと考えられ、Y 粉末添加の場合と一致する。

これらのように、 FeSi_2 に種々の元素や酸化物を分散させることに

より、熱電特性の改善がなされている。金属元素の分散ではキャリア濃度への作用が大きいものと考えられ、また、ミクロ的な半導体-金属接触のバンドの歪みの影響も考えられる。酸化物や非金属化合物の分散は特に κ の減少が期待され、希土類酸化物では合成中の O の分離により p 型あるいは n 型ドーパントとしての作用がみられる。

このように分散させる物質は金属から酸化物、単体から化合物まで多種多様で、分散相の形成による熱電特性の改善法は多岐にわたり、今後も性能向上が大いに期待される。

1.4 本研究の目的

これまで述べたように、鉄シリサイドは環境面からみても、重要な役割を持った熱電材料であるといえるが、幅広い普及のためには性能向上が不可欠である。そしてその改善は第 2 相の分散により、キャリアの制御やミクロ構造改質による電氣的性能への効果、フォノン散乱による格子熱伝導への効果などが期待される⁶⁹⁾。

これらをふまえて、本研究は、環境・エネルギー問題解決の一翼を担う熱電変換材料について、特に、環境への配慮の重要性を考え、資源が豊富にあり、有害物質を含まない、鉄シリサイド系熱電半導体に着目して、金属相の分散効果により、そのミクロ構造を改善し、熱電特性の向上を目指すことを目的とした。

1.4.1 金属相の分散による熱電特性の向上

第 1 の目的は、鉄シリサイドの熱電特性の向上である。しかし、いきなり鉄シリサイドの $Z > 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (あるいは $ZT > 1$) を目指すのではなく、基礎研究として、その性能向上へ向けての指針と、鉄シリサイド以外の熱電材料への応用の可能性に重点を置いた。

分散させる金属相は Ag を中心に検討した。Ag は電気良導体なので ρ の減少し、性能が向上することが期待される。分散は、

①焼結前粉末と同時に金属粉末を混合

② 金属溶解液に焼結前粉末を混入し，焼結前粉末粒に分散金属を付着

③ 片ロール法による液体急冷により分散

等の方法により行った。液体急冷法は非平衡状態が見込まれ，平衡状態では得られない組成や組織あるいは化合物の合成が期待される。

分散金属は Ag の他に，Cu および Sb を採用した。Cu は Ag と類似した性質が期待され，また， β 化促進作用が見込まれる⁶³⁾。Sb はその溶液中でエピタキシャル成長により β -FeSi₂ 単結晶の合成が可能で^{70), 71)}，合成過程での Sb 分散効果も期待される。

1.4.2 ミクロ構造の熱電特性への関与機構の解明

第 2 の目的は，熱電特性改善機構の解明である。金属相の分散によりミクロ構造の改質が期待される。それらが，どのような機構で熱電特性に関与し影響を及ぼすかを解明することは，鉄シリサイドのみならず他の熱電材料の改善を目指すにあたり，大変重要である。これらは主に組織観察や組成分析により行った。

1.5 本研究の有用性と意義

熱電材料の開発・実用化の研究は，現在地球的規模での問題となっている環境・エネルギー問題の解決へ向けて，大変重要なものである。

そうした中，本研究は，原材料が豊富で安全で，容易に手に入る身近な材料である鉄シリサイドを，特別な装置によるものではなく，金属相を分散させるという比較的簡便な方法でその改善を試みたところに有用性がある。特に民生分野への実用化のためには，コスト・パフォーマンスが大切で，大がかりな装置を用いることなく，できるだけ簡便な方がよい。そうした意味で本研究による手法は，機能性・経済性に優れたものであるといえる。

また本研究で用いた手法並びに解明された改善機構は，鉄シリサ

イドに限らず他の熱電材料への適用も期待され、幅広い応用へつながるものと考えられる等、大変意義のある研究であると考ええる。

1.6 本論文の全体構成

本論文の構成について、以下に記す。

本章(第1章)においては、研究の背景や熱電変換に関する概要と鉄シリサイドについて述べ、これらをふまえて本研究の目的、有用性や意義を示した。

第2章では、Ag相の分散効果についてまとめた。その中で2.1節では、種々の方法で分散させたAgの出力因子への効果について述べる。

2.2節では、2.1節の結果をふまえ、分散相として効果のみられたAgの最適量の検討を行った結果について述べる。

2.3節では、2.1並びに2.2節の結果をふまえ、Ag分散相の試料の状態や製法による熱電特性への影響を検討し、また、ミクロ構造との関与について一部検討した結果を述べる。

2.4節では、2.3節の結果をふまえ、Ag分散相のミクロ構造と熱電特性との関係を、更に検討した結果について述べる。

2.5節では、2.4節の結果をふまえ、Ag分散相の組成と形成過程について調べ、またそれが熱電特性へどのように影響するかを検討した結果について述べる。

第3章では、第2章で分散相としてAgに着目してきたが、Agと同様な作用と β 化促進作用⁽⁶⁾が期待されるCuを分散相として、熱電特性への影響と相転移速度に及ぼす効果を検討した結果について述べる。

第4章では、新たな分散相として β -FeSi₂単結晶の新規合成法に用いられるSbに着目し、この物質が通常の熱処理温度より低融点(903.6K)であることを考慮して、固相同士ではなく液相が関与した場合のミクロ構造と熱電特性に及ぼす効果を検討した結果について述べる。

第 5 章では，本論文のまとめと展望について述べ，総括した。

なお，本論文の全体の構成についてまとめたものを，Fig.1.3 に示す。また，各章・節での試料作製法の比較図を Fig.1.4 に，試料の組成や形態，熱処理法等をまとめたものを Table 1.1 に示す。

1.7 この章のまとめ

この章では本研究の背景や熱電変換の原理と熱電材料の評価法について述べた後，従来の熱電変換材料の研究および熱電材料の中でも特に注目される鉄シリサイドの基本的な性質やその従来の研究について述べた。そしてこれらをふまえて，本研究の目的，有用性と意義を述べ，本論文の構成について説明した。

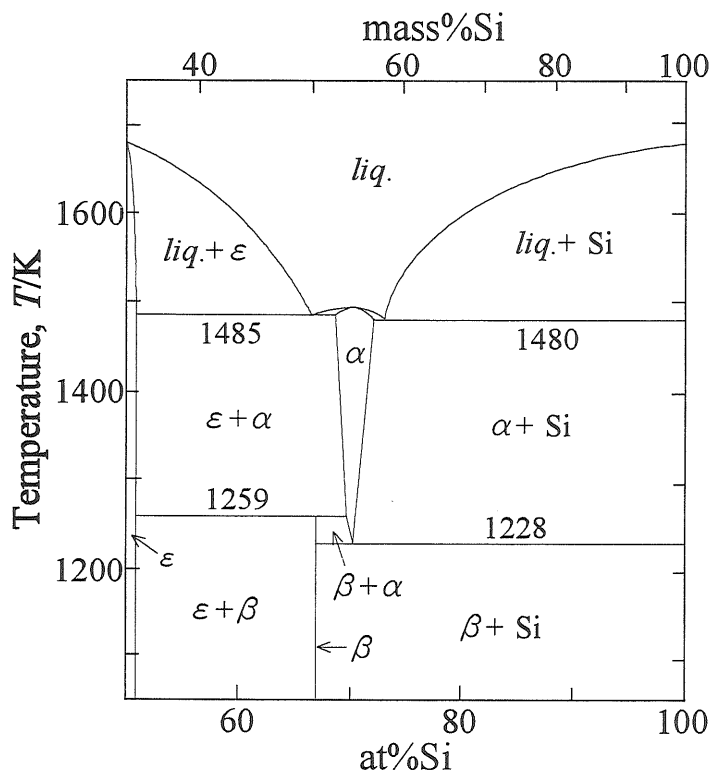


Fig.1.1 A partial equilibrium phasediagram of Fe-Si system.⁴¹⁾

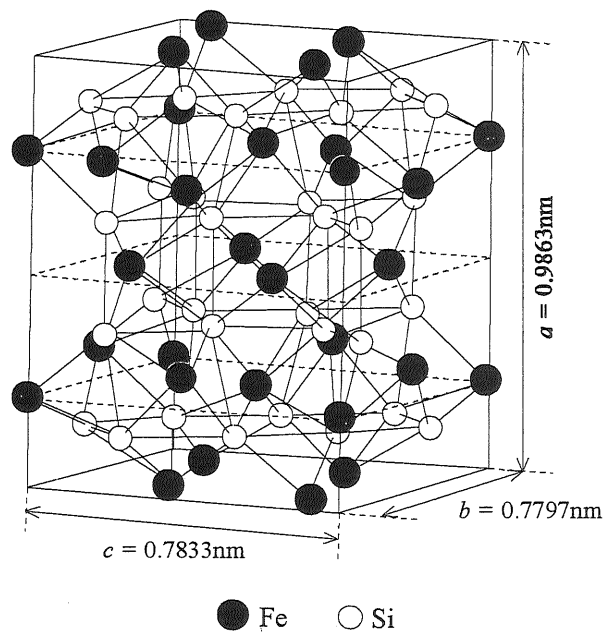


Fig.1.2 Schematic of the unit cell of the β -FeSi₂.

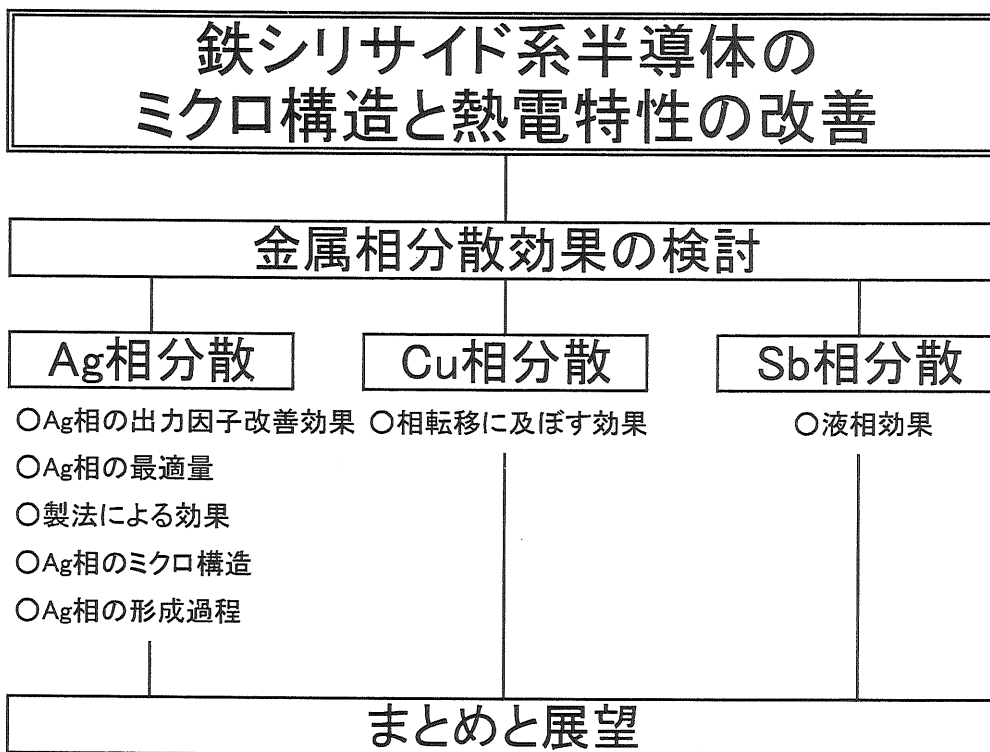


Fig.1.3 The constitution of this thesis.

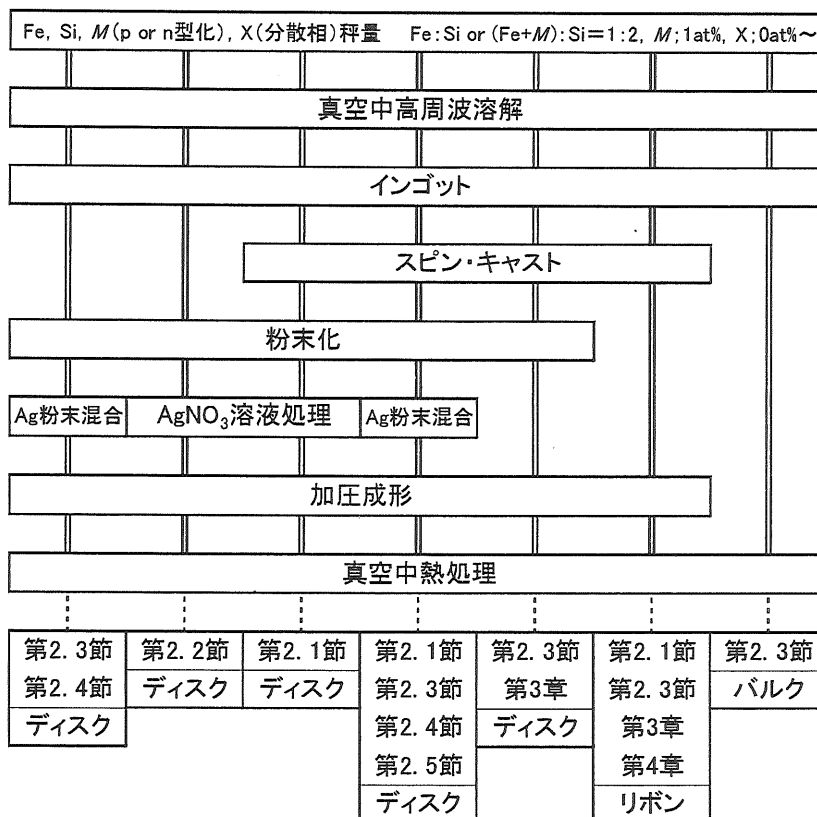


Fig.1.4 Sample fabrication process.

Table 1.1 Experimental contents in each chapter and paragraph.

章・節	第2章 2.1節	第2章 2.2節	第2章 2.3節	第2章 2.4節
母試料組成	(FeSi ₂) _{0.99} Co _{0.01} (FeSi ₂) _{0.99} Mn _{0.01}	(FeSi ₂) _{0.99} Co _{0.01} (FeSi ₂) _{0.99} Mn _{0.01}	Fe _{0.97} Co _{0.03} Si ₂	Fe _{0.97} Co _{0.03} Si ₂
分散金属	Ag	Ag	Ag	Ag
分散金属組成	0.04, 3, 8at%	1, 2, 3, 5at%	1, 3, 5, 6, 7, 9, 12at%	1, 3, 5, 7, 9, 12at%
試料形態	バルク リボン(スピン・キャスト) ディスク(リボン→焼結体)	ディスク(インゴット→焼結体)	バルク リボン(スピン・キャスト) ディスク(インゴット→焼結体) ディスク(リボン→焼結体)	ディスク(インゴット→焼結体) ディスク(リボン→焼結体)
熱処理方法	1063K×100h(インゴット) 1063K×1h(リボン) 1373K×4h+1063K×100h(ディスク)	1373K×5h+1063K×100h	1073K×20h(インゴット) 1073K×1h(リボン) 1373K×4h+1073K×20h(ディスク) 1073K×15h(ディスク)	1073K×15h
実験 (分析・測定)	XRD 熱起電力 電気抵抗	XRD SEM-EDX 熱起電力 電気抵抗	TEM-EDX 熱起電力 電気抵抗	XRD TEM-EDX 熱起電力 電気抵抗
実験目的	Ag分散による出力因子の改善	Ag分散相の最適量の検討	状態(インゴット・リボン・ディスク)や製法の違いによるAg分散相の効果の検討	Ag分散相のマイクロ構造と熱電特性との関係の検討
章・節	第2章 2.5節	第3章	第4章	
母試料組成	FeSi ₂ Fe _{0.97} Co _{0.03} Si ₂ Fe _{0.97} Mn _{0.03} Si ₂	Fe _{0.97} Co _{0.03} Si ₂ Fe _{0.97} Co _{0.03} Si _{2.5}	Fe _{0.97} Co _{0.03} Si ₂ Fe _{0.97} Mn _{0.03} Si ₂	
分散金属	Ag	Cu	Sb	
分散金属組成	0.8, 1.7, 1, 3, 5, 7, 9, 12at%	1, 3at%	0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 5, 10, 30, 90at%	
試料形態	バルク+蒸着膜(自己拡散) バルク+バルク(相互拡散) リボン(スピン・キャスト) ディスク(リボン→焼結体)	リボン(スピン・キャスト) ディスク(リボン→焼結体)	リボン(スピン・キャスト)	
熱処理方法	973~1173K×2~72h(自己拡散) 1053 or 1073K×3~10h(相互拡散) 1073K×1h(リボン) 1073K×10h(ディスク)	1073K×2h(リボン) 1423K×2h+1073K×4h(ディスク)	1073K×2h 873K×2h	
実験 (分析・測定)	IMA TEM-EDX 熱起電力 電気抵抗(電気伝導度)	XRD TEM-EDX 熱起電力 電気抵抗(電気伝導度) 熱伝導度	XRD TEM 熱起電力 電気抵抗	
実験目的	Ag分散相の形成過程と熱電特性への影響の検討	Cu分散相の熱電特性と相転移速度への影響の検討	Sb分散相の熱電特性に及ぼす影響と液相効果の検討	

第 2 章 銀相の分散

2.1 銀分散相による出力因子の改善

2.1.1 はじめに

金属相の分散による鉄シリサイドの研究はこれまでも行われているが、その多くは p 型あるいは n 型化に伴う熱電特性の評価であった⁵³⁾⁻⁵⁷⁾。本節では、p 型あるいは n 型化された鉄シリサイドに、更に熱電特性の改善を目的とした金属相を分散させた。すなわち、p 型化のために Mn を、また、n 型化のために Co または B をそれぞれ鉄シリサイドに 1at% 添加したものをベースとなる試料とした。Mn³⁹⁾あるいは Co³⁶⁾⁻³⁸⁾は p 型あるいは n 型化のドーパントとしてよく知られるもので、B は Hasaka ら⁶²⁾によって興味深い特性が示されたものである。これらのベースとなる鉄シリサイドに、更に金属分散相として、電気抵抗を下げるのが期待される Ag に着目し、Ag を種々の方法で分散させることにより出力因子の改善を試みた。

すなわち本節では、Mn、Co または B 添加 FeSi₂ に、更に Ag を分散させ、Ag の出力因子への影響を調べた。Ag の分散は① Ag 粉末混合と② AgNO₃ 溶液処理による Ag の鉄シリサイド粉末粒子への付着による方法で行った。測定は XRD、熱起電力および電気抵抗を調べた。それによって、XRD による β 相と ε 相の存在割合と熱起電力との関係を示し、熱起電力測定結果よりゼーベック係数を、電気抵抗測定結果より電気抵抗率を得、これらより出力因子を算出した。

その結果、Co 添加 FeSi₂ において Ag 分散効果により P が向上し、573K において Ag 無添加の場合と比べ約 3.7 倍となった。また、分散状態のモデル化により、理論計算による材料設計の可能性が示唆された。⁷²⁾

2.1.2 実験方法

2.1.2.1 試料作製

電解鉄，高純度シリコンおよび適正不純物として B，Mn あるいは Co を $(\text{FeSi}_2)_{0.99}M_{0.01}$ ($M = \text{B}, \text{Mn}, \text{Co}$) となるように秤量し，真空中高周波溶解後，冷却して母材インゴットとした。

次にこの一部を切り取り，Ar 雰囲気中の 9mm ϕ の石英管中で高周波溶解後，周速度 10m/s で回転している 200mm ϕ の銅製のロールに噴射し，片ロール法による液体急冷により幅約 2mm，厚さ約 50 μm のリボン状試料(スピン・キャスト・リボン)を得た(原理図 Fig.2.1.1 参照)。

次に，次の 2 種類の方法により Ag を添加した。

(1) Ag 粉末添加

スピン・キャスト・リボンをメノウ乳鉢を用いて粉末化し，その添加量が 3 および 8at% となるように Ag 粉末(和光純薬，純度 99%以上)を加え，メノウ乳鉢を用いて十分に混合した。

(2) AgNO₃ 溶液処理

スピン・キャスト・リボンをメノウ乳鉢を用いて粉末化し，0.01mol/dm³-AgNO₃ 水溶液中に，溶液 1cm³ に対して粉末 1g の割合で入れて十分に攪拌した後，暗所で自然乾燥させた。このとき，溶液中の Ag が全て粉末に付着したとすると，その割合は 0.04at% となる。乾燥後は粉末が固まった状態にあるので，振盪機によりほぐした。

次に，(1)あるいは(2)の方法で Ag を添加した粉末を，内径約 3mm ϕ の石英管に詰め，単軸方向の加圧(2.03MPa)により圧粉体を作製した。得られた圧粉体のサイズは約 3mm ϕ \times 5mm であった。これを電気炉に入れ，真空中 1373K で 4h の焼結処理に続けて，1063K で 100h の β 化処理を行って焼結体試料を得，これを主たる測定用試料とした。なお，一部測定用に，母材インゴット 1063K で 100h 熱処理したバルクおよび 1063K で 1h 熱処理したスピン・キャスト・リボンを用意した(熱処理は両者とも真空排気中)。

2.1.2.2 解析および熱電特性測定

(1) XRD 測定

試料の解析・同定のため，理学電機(株)製 X線回折装置 RINT2200V を用いて，粉末 XRD 測定を行った。ここで粉末は目の大きさ 106 μm のふるいにかけてのものを用いた。なお，測定条件を Table 2.1.1 に示した。

(2) 熱起電力測定およびゼーベック係数の決定

スピン・キャスト・リボンにおける熱起電力測定については，Fig.2.1.2 に示すような方法で測定した。すなわち，冷却水を流している Cu 製電極とヒーターを設置した Cu 製電極の間に，Ag ペースト(株)徳力化学研究所製シルベスト P-255)によりスピンキャストリボン片を取り付け，各電極の温度と電極間に生じる起電力を測定した。

バルクおよびディスク試料の熱起電力測定は Cu 製電極塊に試料を挟み込み，一方の電極をヒーターで加熱し，他方の電極を冷却することにより生じる，各電極の温度と電極間の起電力をデジタルマルチ・メータにて測定した。

ゼーベック係数 α は，熱起電力 E -温度差 ΔT 曲線の傾き，すなわち

$$\alpha = dE/d(\Delta T) \quad (2.1.1)$$

より得た。その際，低温側の温度が厳密には一定ではなく数 $^{\circ}\text{C}$ ～十数 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で変動したが，実験結果は氷水温度(0°C)で一定の場合における E - ΔT 曲線と近似できるものとし，ある温度差 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ のときの傾きが，その温度($^{\circ}\text{C}$)における α であるとした(例えば $\Delta T = 100^{\circ}\text{C}$ の時の傾きが 100°C すなわち 373K における α であるとした)。

(3) 電気抵抗測定および電気抵抗率の決定

スピン・キャスト・リボンにおける電気抵抗測定については、Fig.2.1.3 に示すような方法で測定した。すなわち、2つの Cu 電極の間にリボン状のスピンキャスト試料を Ag ペースト(株)徳力化学研究所製シルベスト P-255)を用いて取り付け、各電極に取り付けた電流端子に直流電流 I を流し、同じく各電極に取り付けた電圧端子よりそのときの電圧 V を測定し、オームの法則より電気抵抗を求めた後、あらかじめ測定しておいたリボンの厚さ d 、幅 w および電極間の距離 L より、次の(2.1.2)式を用いて電気抵抗率 ρ に換算した。

$$\rho = (V/I)(w \cdot d / L) \quad (2.1.2)$$

バルクおよびディスク試料の電気抵抗測定は、試料を Cu 製電極塊に挟み込んで直流電流 I を流し、そのときの電極間の電圧 V を測定し、オームの法則より電気抵抗を求めた後、あらかじめ測定していた試料の電極接着面 S と試料の長さ l (すわなち電極間距離)より、次の(2.1.3)式を用いて電気抵抗率 ρ に換算した。

$$\rho = (V/I)(S/l) \quad (2.1.3)$$

2.1.3 結果と考察

2.1.3.1 バルク、リボンおよびディスクの熱起電力

Fig.2.1.4 は Ag を添加していない $(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{B}_{0.01}$ のバルク、スピン・キャスト・リボンおよびディスクの熱起電力 E の温度依存性を示したものである。この図よりバルクのままよりリボン化した方が絶対値の大きな E が得られることがわかる。更にこの大きな E はリボンから焼結体を作製しても保持されることが確認された。

2.1.3.2 XRD 測定結果と熱起電力との関係

Fig.2.1.5 は Ag 添加処理した各試料の温度差 300K における熱起電力 E の絶対値および XRD による半導体相である β 相の 202, 220 線と金属相である ε 相の 210 線の回折強度の割合を示したものである。また、不純物が B および Co の場合、n 型半導体を示すので E は負の

値を示す。不純物が B および Mn の場合は，Ag 処理のない場合 β 相の割合が多く $|E|$ は大きな値を示すのに対し，Ag 添加処理を施すと金属相である ε 相が現れ，それに伴い $|E|$ の減少傾向がみられる。一方不純物が Co の場合は，Ag 添加処理のない場合でも ε 相が確認された。このため Ag 処理のない場合でも，不純物が B や Mn の場合と比べ， $|E|$ は小さな値となった。しかし，不純物が Co の場合は，Ag 添加処理を施しても β 相と ε 相の割合に大きな変化はみられなかった。

2.1.3.3 銀粉末添加処理効果

Fig.2.1.6 は 373K，473K および 573K におけるゼーベック係数 α の絶対値および電気抵抗率 ρ の Ag 粉末添加処理による変化を示したものである。なお，不純物が B および Co の場合の α は負である。

$|\alpha|$ については全体的に大きな影響を受けることはないが，不純物が B および Mn の場合，Ag 粉末の添加量の増加に伴いやや減少傾向にある。これに対し不純物が Co の場合はほとんど変わらない。

ρ については不純物が B および Co の場合，Ag 粉末の添加量の増加に伴い減少する傾向がみられる。一方不純物が Mn の場合は，B および Co の場合ほどの大きな変化はみられなかった。

Fig.2.1.7 は出力因子 $P(= \alpha^2/\rho)$ と Ag 処理のない場合に対する相対出力因子 P/P_0 を示したものである。すなわち P/P_0 が 1 より大きければ，処理が有効に作用していることを示す。

不純物が B の場合は，Ag 粉末添加処理により ρ は減少傾向にあるものの $|\alpha|$ も減少しており， α は P に二乗で効いてくるので，結果的に P としてはあまり変化しない。すなわち， P/P_0 もほぼ 1 となっており，Ag 粉末添加処理の効果はみられなかった。

不純物が Mn の場合は，Ag 粉末添加処理により ρ はあまり変化しないが， $|\alpha|$ は減少傾向にあるために結果的に P は減少し， P/P_0 も 1 を下回っており，熱電特性を下げる結果となった。

これらに対し不純物が Co の場合は，Ag 粉末添加量の増加に伴い ρ

は減少傾向にあるが、 $|\alpha|$ は Ag 粉末添加量による変化はほとんどないので、結果的に P は増大している。特に Ag 粉末量が 8at% の場合は、各温度とも $P/P_0 = 2.0 \sim 2.3$ の値となっており、Ag 粉末添加処理は熱電特性の向上に有効であると思われる。

各不純物において違いが現れた理由は、粉末の混合あるいは熱処理時に粉末表面の状態に何らかの違いが生じたためではないかと考える。本実験では不純物が Co の場合のみ α をほとんど変化させずに ρ を減少させることができたが、他の様々な元素について同様な傾向を示すものがないかを調べることは興味深いことである。

2. 1. 3. 4 硝酸銀溶液処理効果

Fig.2.1.8 は 373K, 473K および 573K におけるゼーベック係数 α の絶対値および電気抵抗率 ρ の AgNO_3 溶液処理による変化を示したものである。なお、不純物が B および Co の場合の α は負である。

$|\alpha|$ については、不純物が B および Mn の場合は、無処理時と比べて小さくなっており、一方 Co の場合はあまり変化はみられない。前者の場合の $|\alpha|$ は前述(2. 1. 3. 2)のように ε 相の析出によるものと考えられる。一方後者の場合は、XRD 測定の結果(Fig.2.1.5)からわかるように β 相の割合はほとんど変化せず、 AgNO_3 の影響をほとんど受けないことによるものと思われる。 ρ については 2. 1. 3. 3 では Ag を機械的に加えただけであるので、変化量に差があるものの、全体的に減少する傾向がみられたが、 AgNO_3 溶液処理では不純物が B および Mn の場合は大きくなり、Co の場合のみ小さくなった。これは試料作製時、各粉末を AgNO_3 溶液に混入させた際、両者で何らかの違いが起これ、不純物が B および Mn の場合で、粉末表面に電気抵抗の高い物質が形成されたためによるものと考えられる。

Fig.2.1.9 は出力因子 P および相対出力因子 P/P_0 の AgNO_3 溶液処理による変化を示したものである。Fig.2.1.8 の結果からも推測できるように、不純物が B あるいは Mn の場合、 P は大幅に減少し、これに伴い P/P_0 も 1 よりかなり小さくなった。これに対して不純物が Co

の場合は P は大幅に上昇し、 AgNO_3 溶液処理しない場合に比べて 2.7 ~ 3.7 倍程度に上昇しており、Fig.2.1.7 の Ag 粉末添加処理の場合よりも、良い結果が得られた。これは、溶液処理により分散性が向上したためと考える。すなわち、 $(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{Co}_{0.01}$ に対する AgNO_3 溶液処理は熱電特性を向上させるのに有効であるといえる。

2.1.3.5 電気抵抗に対する銀の影響

いま、Fig.2.1.10 の (a) および (b) のようなモデルを考える。(a) は β 相と分散相が並列に、(b) は直列に配置している。 β 相および分散相の電気抵抗率を各々 ρ_β および ρ_d とし、分散相の体積分率を f_d とすると、全体の電気抵抗率は

$$(a) : \rho_p = \rho_d \rho_\beta / \{ \rho_d (1 - f_d) + \rho_\beta f_d \} \quad (2.1.4)$$

$$(b) : \rho_s = \rho_\beta (1 - f_d) + \rho_d f_d \quad (2.1.5)$$

となる。ここで $(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{Co}_{0.01}$ の実験値および Ag の文献値を用いて、これらの式を計算すると Fig.2.1.11 の (a) または (b) のようになる。図中の \circ は 8at% Ag 粉末添加処理、 \bullet は AgNO_3 溶液処理したものの実験値であり、両者ともモデル (a) と (b) の計算値の間にある。これは $(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{Co}_{0.01}$ および Ag は実際には Fig.2.1.10 の (a) あるいは (b) のようにはなっておらず、混在して分布しているものと考えられ、そのために (2.1.4), (2.1.5) の両式からは外れてくることを意味する。そこで Ag は全体に対して微量であることを考慮して、Fig.2.1.10 の (c) のようなモデルを考える。

k 個に分けた層のうち、 k_d 個の層中に Ag が存在とすると、全体の電気抵抗率は

$$(c) : \rho_{\text{mix}} = k_d \rho_d \rho_\beta / k \{ \rho_d (1 - f_d k / k_d) + \rho_\beta f_d k / k_d \} + (1 - k_d / k) \rho_\beta \quad (2.1.6)$$

と表される。ここで Ag が存在する各層中の Ag の存在割合は等しいものとする。この式の右辺の第 1 項は (1) 式と類似しており、この部分で電気抵抗を急激に減少させることが予想される。しかし実際には Ag が存在する層は少ないために第 2 項が効いてくることになるが、いずれにせよ少量の Ag でもかなりの効果が期待される。(2.1.6)

式において $k_d/k = 1/2$, $2/3$ および $3/4$ とした場合の計算結果は Fig.2.1.11 の(c)のようになる。8at%Ag 粉末添加処理した場合の○は $k_d/k = 1/2$ に、また AgNO₃ 溶液処理した場合の●は $k_d/k = 3/4$ にほぼ対応していることがわかる。 k_d/k は Ag を含む層の割合であるから、これが大きければより全体的に Ag が存在することになる。すなわち AgNO₃ 溶液処理は溶液中に原料粉体をつけ込む処理であるので Ag 粉末処理よりも全体的に均一に Ag を分布させることができ、その量はごく微量であっても電気抵抗に及ぼす効果は大きいことが説明される。

ところで、Ag が Fe や Si と固溶しないことを考えると、Ag は焼結体作製時の粉末粒の表面に存在することになるので、結局、焼結体の粒界に存在し、このような粒界に存在する Ag が電気抵抗の現象に効果的に作用するものと思われる。すなわち Ag 粉末添加あるいは AgNO₃ 溶液処理は、焼結体の粒界制御の手段として電気抵抗の減少に有効である。

2.1.3.6 ゼーベック係数に対する銀の影響

Fig.2.1.10 の(a)および(b)のモデルに対するゼーベック係数は各々次のようになる。

$$(a) : \alpha_p = \{\alpha_\beta \rho_d (1-f_d) + \alpha_d \rho_\beta f_d\} / \{\rho_d (1-f_d) + \rho_\beta f_d\} \quad (2.1.7)$$

$$(b) : \alpha_s = \alpha_\beta (1-f_d) + \alpha_d f_d \quad (2.1.8)$$

ここで α_β および α_d は各々 β 相および分散相のゼーベック係数である。これらの式について、(FeSi₂)_{0.99}M_{0.01} (M = B, Mn, Co) の実験値および Ag の文献値を用いて計算すると、Fig.2.1.12 のようになる。また、図中には 8at%Ag 粉末添加処理および AgNO₃ 溶液処理の実験値もあわせて示した。(a)の各曲線は $f_d \neq 0$ のところではほとんど重なっている。すなわち、Fig.2.1.10 の(a)のように分散相が両端(熱起電力検出部)に届いている場合は、ゼーベック係数は分散相に依存することになる。しかし本実験では分散相は(a)のようにはなっておらず、実験値と照らし合わせると、むしろ(b)のモデルに近いものと考えられる。特に不純物が Co の場合は、8at%Ag 粉末添加処理、

AgNO₃ 溶液処理の実験値ともモデル(b)による計算結果とよく一致している。このことは、Agが微量であればゼーベック係数に及ぼす影響は電気抵抗の場合ほど大きくないために、ゼーベック係数はAgの存在割合により近似的に予測可能であることを示唆している。

2.1.4 この節のまとめ

本節では、金属相分散による鉄シリサイドの出力因子向上を目的とし、p型化のためにMnを、また、n型化のためにCoまたはBをそれぞれ1at%添加したFeSi₂に、電気抵抗を下げることを期待されるAgを①Ag粉末混合と②AgNO₃溶液処理によるAgの鉄シリサイド粉末粒子への付着による方法で分散させ、XRD、熱起電力および電気抵抗測定を行った。その結果、以下のような結論を得た。

(1) Ag粉末添加処理については、

- ① ゼーベック係数は、 $M = B$ およびMnの場合は減少したが、 $M = Co$ の場合はほとんど変化しなかった。
- ② 電気抵抗は、 $M = B$ およびCoの場合は減少したが、 $M = Mn$ の場合はあまり変化しなかった。
- ③ ①、②の結果、出力因子は $M = B$ の場合はあまり変わらず、 $M = Mn$ の場合は減少したが、 $M = Co$ の場合は大きくなった。

(2) AgNO₃溶液処理については、

- ① ゼーベック係数は、 $M = B$ およびMnの場合は減少したが、 $M = Co$ の場合はほとんど変化しなかった。
- ② 電気抵抗は、 $M = B$ およびMnの場合は増加したが、 $M = Co$ の場合は減少した。
- ③ ①、②の結果、出力因子は $M = B$ およびMnの場合は減少したが、 $M = Co$ の場合は大きくなった。

(3) $M = Co$ については、Ag粉末添加処理、AgNO₃溶液処理ともに、熱電特性を向上させるのに有効で、処理しない場合に比べて8at%Ag粉末添加処理では2.0～2.3倍程度、AgNO₃溶液処

理では 2.7 ~ 3.7 倍程度，出力因子が向上した。特に AgNO_3 溶液処理が有効であった。

- (4) 分散相のモデル化により，理論計算による材料設計の可能性が示唆された。

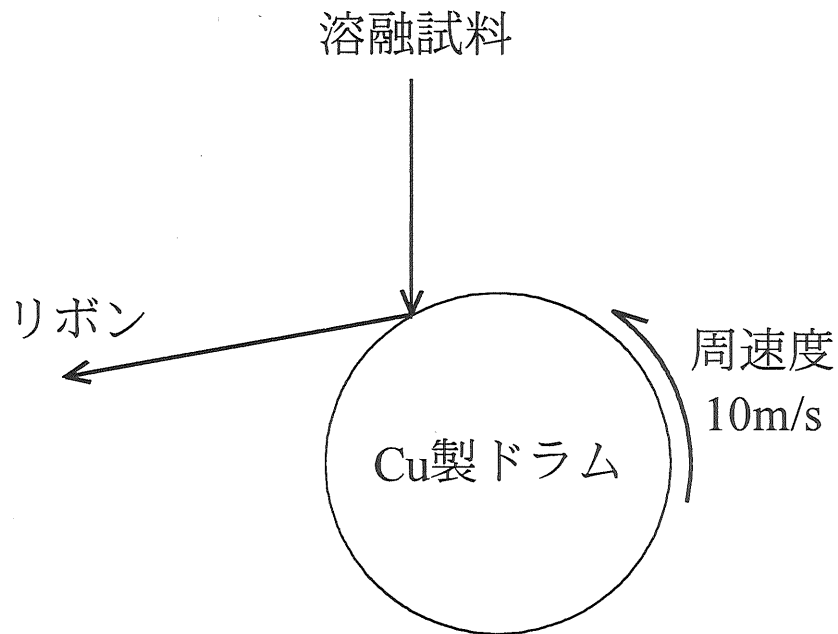


Fig.2.1.1 Fabrication of rapid-cooled ribbon by the single-roll method.

Table 2.1.1 Condition of XRD measurement.

X線	CuK α	受光スリット	0.15mm
電圧	40kV	走査モード	FT
電流	40mA	サンプリング時間	1.50sec
発散スリット	1°	ステップ幅	0.025°
散乱スリット	1°	走査範囲(2 θ)	10 ~ 80°

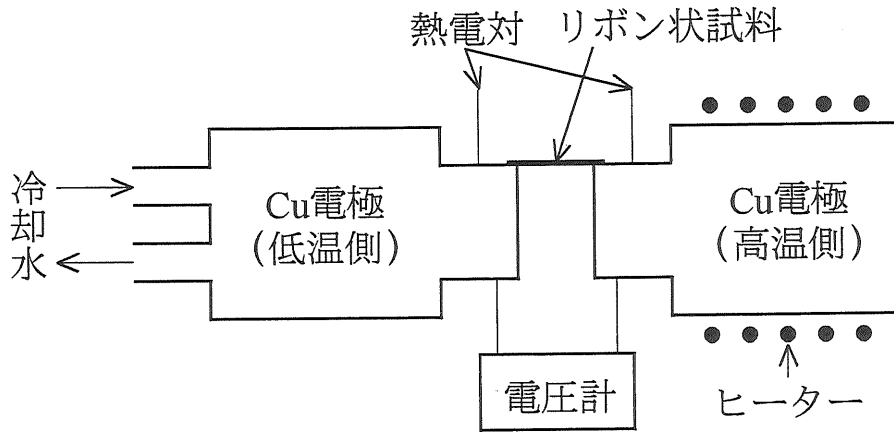


Fig.2.1.2 Determination of thermoelectromotive force for ribbon type sample.

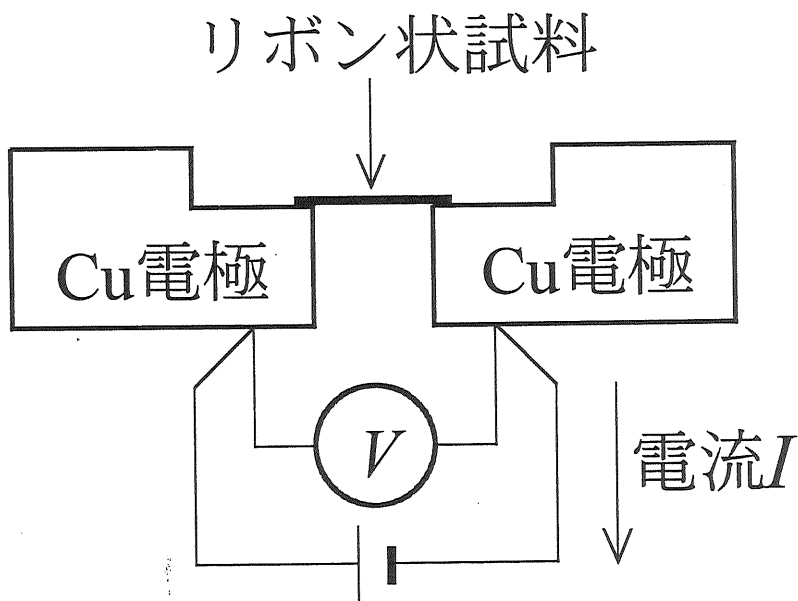


Fig.2.1.3 Determination of electric resistance force for ribbon type sample.

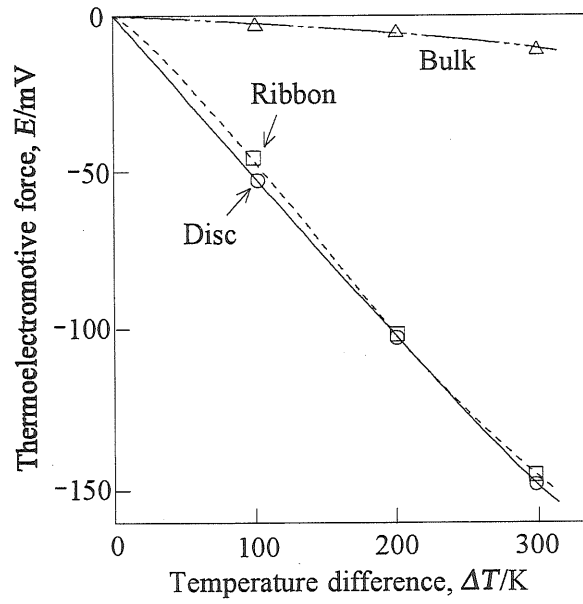


Fig.2.1.4 Thermoelectromotive forces with changing temperature difference in $(FeSi_2)_{0.99}B_{0.01}$

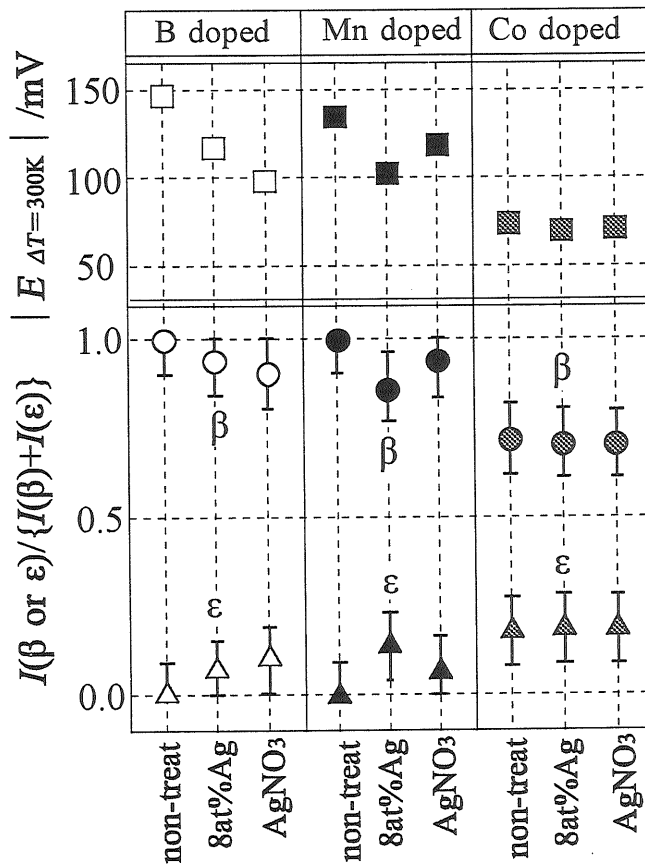


Fig.2.1.5 Absolution of thermoelectromotive forces when temperature difference is 300K and diffraction intensity ratio of $\beta_{202,220}$ and ϵ_{210} in XRD.

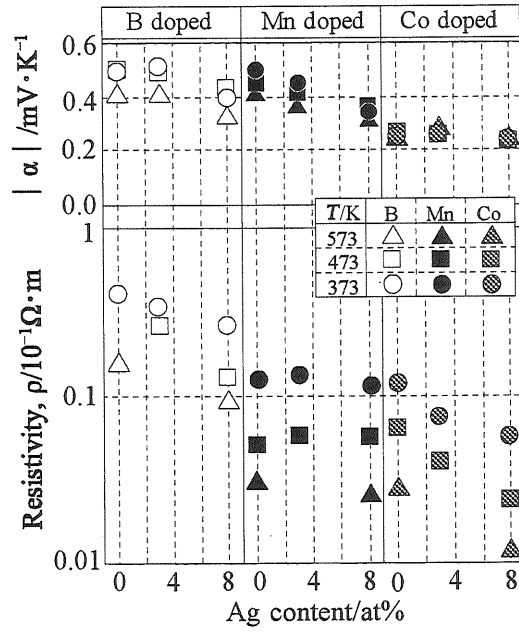


Fig.2.1.6 Absolution of Seebeck coefficients and erectrical resistivities with changing Ag content by mixing Ag powder.

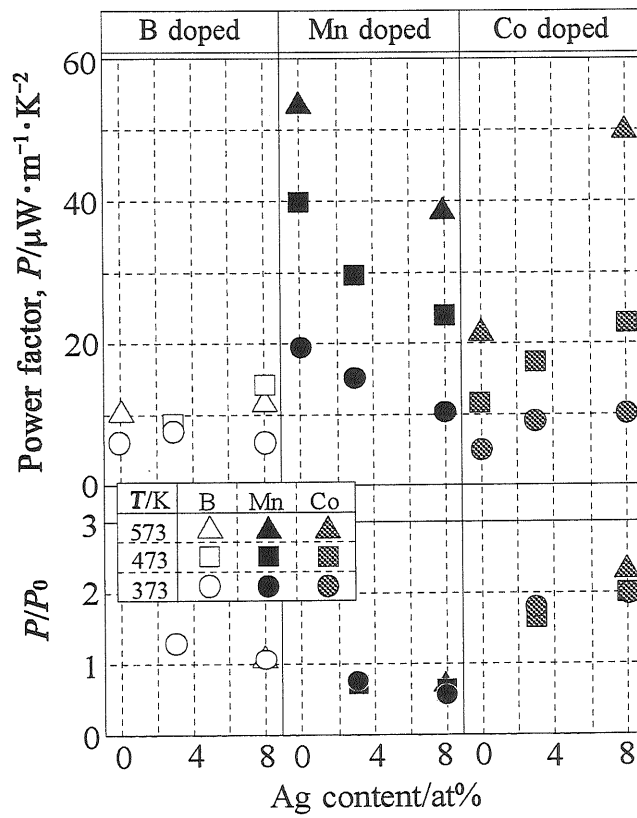


Fig.2.1.7 Power factors and relative power factors with changing Ag content by mixing Ag powder.

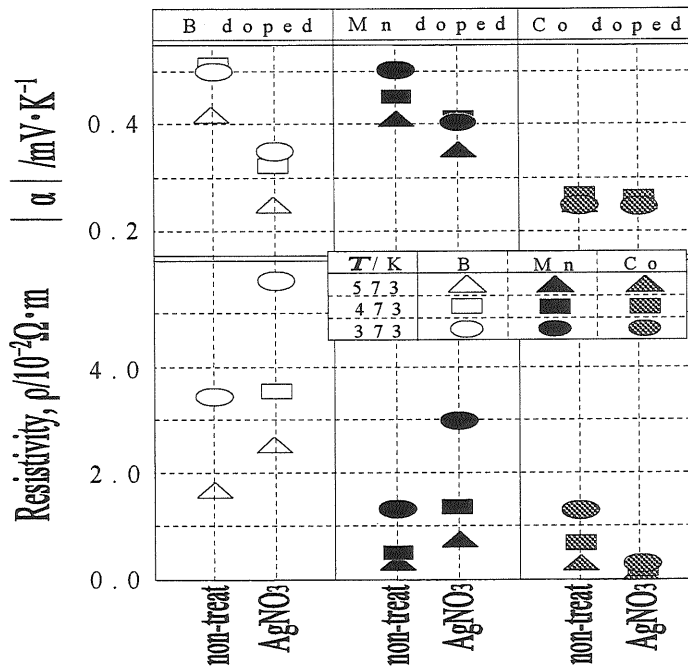


Fig.2.1.8 Absolution of Seebeck coefficients and electrical resistivities with changing Ag content by treatment of AgNO₃ solution.

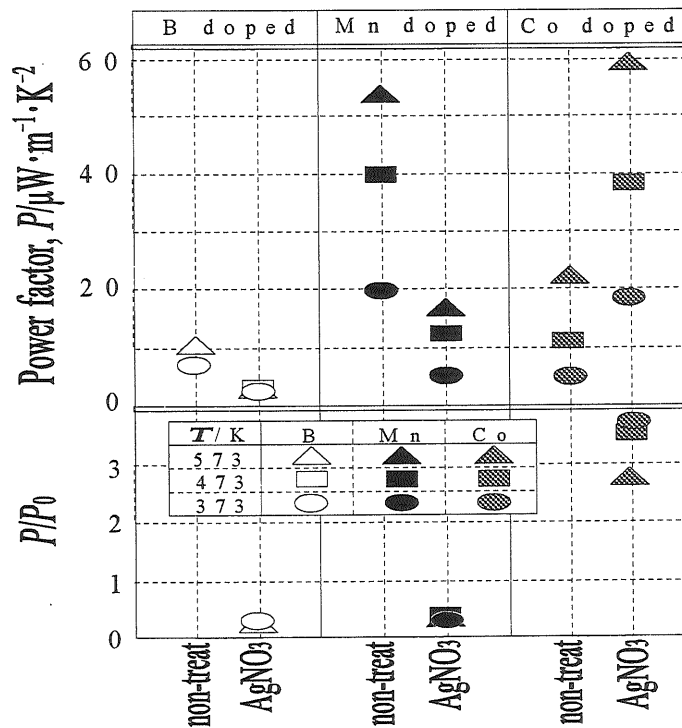


Fig.2.1.9 Power factors and relative power factors with changing Ag content by treatment of AgNO₃ solution.

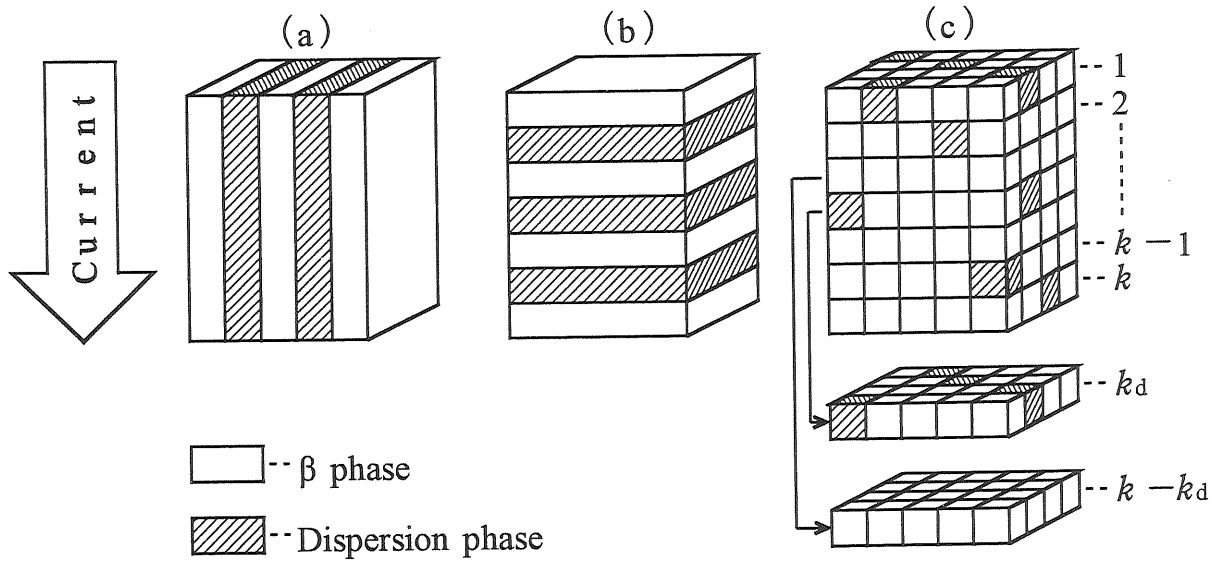


Fig.2.1.10 Model of β phase and dispersion phase.

(a) β phase are parallel dispersion phase.

$$\rho_p = \rho_\beta \rho_d / \{ \rho_\beta (1 - f_d) + \rho_d f_d \}$$

$$\alpha_p = \{ \alpha_\beta \rho_\beta (1 - f_d) + \alpha_d \rho_d f_d \} / \{ \rho_\beta (1 - f_d) + \rho_d f_d \}$$

(b) β phase are series dispersion phase.

$$\rho_s = \rho_\beta (1 - f_d) + \rho_d f_d$$

$$\alpha_s = \alpha_\beta (1 - f_d) + \alpha_d f_d$$

(c) β phase are mixed dispersion phase.

$$\rho_m = k_d \rho_\beta \rho_d / k \{ \rho_\beta (1 - f_d k / k_d) + \rho_d f_d k / k_d \} + (1 - k_d / k) \rho_\beta$$

$$\alpha_m = k_d \{ \alpha_\beta \rho_\beta (1 - f_d k / k_d) + \alpha_d \rho_d f_d k / k_d \} / k \{ \rho_\beta (1 - f_d k / k_d) + \rho_d f_d k / k_d \} + \alpha_\beta (1 - k_d / k)$$

ρ_β and ρ_d is electrical resistivity of β phase and dispersion phase.

α_β and α_d is Seebeck coefficient of β phase and dispersion phase.

f_d is volume fraction of dispersion phase.

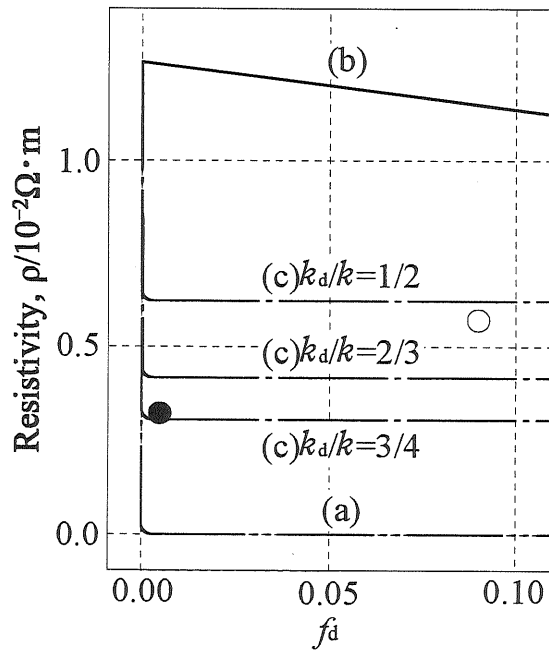


Fig.2.1.11 The value of theoretical calculation of electrical resistivities in $(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{Co}_{0.01}$ by model of Fig.2.1.10.

Open circle is experimental value of 8at%Ag mixing sample.

Closed circle is experimental value of treatment of AgNO_3 solution sample.

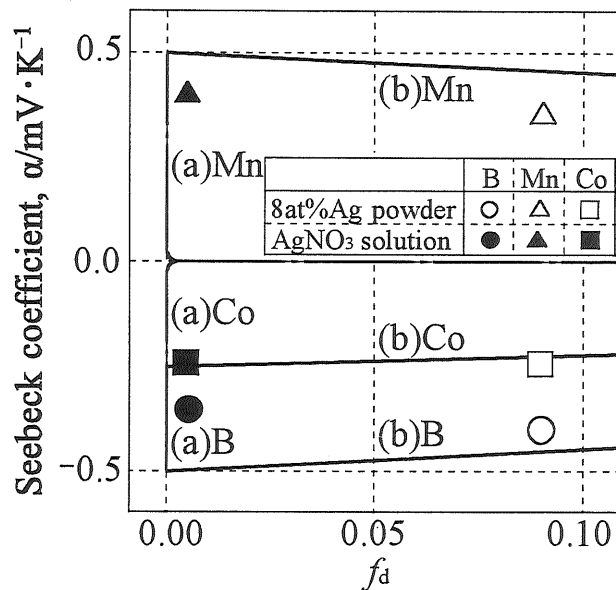


Fig.2.1.12 The value of theoretical calculation of Seebeck coefficients by model of Fig.2.1.10.

Each mark is experimental value.

2.2 硝酸銀溶液処理による銀添加最適条件の検討

2.2.1 はじめに

前節で Ag 分散相による出力因子の改善を目的として検討を行ったところ，Co 添加 FeSi_2 (n 型)でその改善効果が認められ，同じ n 型である B 添加 FeSi_2 や，あるいはタイプの違う p 型の Mn 添加 FeSi_2 では改善効果はみられなかった。また，分散法を① Ag 粉末混合と② AgNO_3 溶液処理による Ag の鉄シリサイド粉末粒子への付着による方法の 2 種類で検討したところ，後者が特に有効であった。しかしここでは，Ag の組成による検討は行われなかった。

そこで本節では，Ag 組成の最適値の検討を行った。すなわち，濃度を変えた AgNO_3 溶液を用いて，鉄シリサイド粉末粒子への付着処理を行い，Ag の付着量(組成)を変えた試料を用意した。なお，ベースとなる鉄シリサイドには，前節で Ag による改善効果が特にみられた Co 添加 FeSi_2 (n 型)と，前節で特に優れた影響は認められなかったが，n 型との比較のため Mn 添加 FeSi_2 の 2 種類を用いた。そして，各々について XRD や SEM-EDX による分析を行い，一部の試料については TEM-EDX 分析も行った。また，熱起電力および電気抵抗の温度変化について測定し，ゼーベック係数および電気抵抗率を得，出力因子を算出した。

その結果，Co 添加 FeSi_2 において 3at%Ag で出力因子の最大値を示し，そのときの値は，573K で Ag 無添加の場合と比べて約 6 倍となった。⁷³⁾

2.2.2 実験方法

2.2.2.1 試料作製

電解鉄，高純度シリコンおよび適正不純物として Mn あるいは Co を $(\text{FeSi}_2)_{0.99}M_{0.01}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$)となるように秤量し，真空中高周波溶解後，冷却して母材インゴットとした。

次にこれをメノウ乳鉢を用いて十分に粉末(径約 90 μm)化し、この粉末をビーカーに入れた種々の濃度の AgNO_3 水溶液中に入れて十分に攪拌した後、暗所で自然乾燥させた。このとき全体に対する Ag の割合は 1, 2, 3 および 5at% ($\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{M}_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$, $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) となるように調整した。

次にこの粉末を金型を用いて 29.4MPa で加圧して約 10mm ϕ \times 1mm の圧粉体を作製した。これを電気炉に入れ、真空中 1373K で 5h の焼結処理に続けて、1063K で 100h の β 化処理を行って、ディスク状の焼結体試料を得、これを主たる測定量試料とした。なお、得られた焼結体のかさ密度は約 3.38g/cm³ であった。

2.2.2.2 銀付着量の測定

粉末への Ag の付着状態の確認は、 AgNO_3 溶液と母材粉末との混合物を取り出した後の容器への Ag の残存量を調べることにより、Ag の付着量を求めた。すなわち、元の AgNO_3 溶液と同濃度・同量の NaCl 水溶液を容器に入れ、残存する Ag を AgCl として沈殿させた。これを K_2CrO_4 を指示薬として AgNO_3 溶液で滴定することにより、溶液中に残存する Cl イオンの量を調べ、この量が母材粉末付着した Ag 量とした。すなわち、

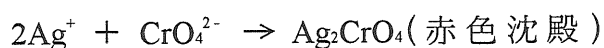
$$\text{Ag 付着量} = \text{初期 Ag 量} - \text{Ag 残量}$$

$$\text{Ag 残量} = \text{初期 Cl 量} - \text{Cl 残量}$$

$$(\text{初期 Cl} = \text{初期 Ag ; 量, 濃度})$$

$$\therefore \text{Ag 付着量} = \text{Cl 残量}$$

とした。なお、滴定の反応式は次の通りである。



\dots 溶液中の Cl^- がなくなった場合

2.2.2.3 解析および熱電特性測定

(1) XRD 測定

2.1.2.2 の(1)と同様にして、粉末 XRD 測定を行った。

(2) SEM-EDX 分析

焼結前の粉末および焼結体の表面組織観察のため、また成分分析のため日立(株)製走査型電子顕微鏡 S-225N ならびに堀場(株)製エネルギー分散型 X 線分析装置 EMAX-5770 を用いて SEM-EDX 分析を行った。

(3) 熱起電力測定およびゼーベック係数の決定

2.1.2.2 の(2)と同様にして、ディスク状試料の熱起電力測定を行い、また、ゼーベック係数を決定した。

(4) 電気抵抗測定および電気抵抗率の決定

直流四探針法により電気抵抗測定を行った。その際、ディスク状試料に対する電気抵抗率 ρ は補正因子 $F_1(w/s)$ および $F_2(d/s, a/d)$ を用いて次のように表される⁷⁴⁾。

$$\rho = (V/I) (\pi/\ln 2) \cdot w \cdot F_1(w/s) \cdot F_2(d/s, a/d) \quad (2.2.1)$$

ここで、4本の探針は一直線上に並び、円盤状試料の直径上にあるものとする。4本の探針の間隔は等間隔 s で、 a は円盤状試料の中心と配列した探針の間隔との距離、 d は円盤状試料の直径で、 w は同じく厚さである。また、 I は外側の探針間に流す電流で、 V は内側の探針間の電圧である。なお、これらの関係を Fig.2.2.1 に示す。また補正因子 $F_1(w/s)$ ⁷⁵⁾ については Table 2.2.1 に、補正因子 $F_2(d/s, a/d)$ ⁷⁴⁾ については Table 2.2.2 および次式に示す。

$$F_2\left(\frac{d}{s}, \frac{a}{d}\right) = \frac{1}{\ln \frac{\left\{1 - \left(\frac{2a}{d} + \frac{s}{d}\right)\left(\frac{2a}{d} - \frac{3s}{d}\right)\right\} \left\{1 - \left(\frac{2a}{d} - \frac{s}{d}\right)\left(\frac{2a}{d} + \frac{3s}{d}\right)\right\}}{\left\{1 - \left(\frac{2a}{d} - \frac{s}{d}\right)\left(\frac{2a}{d} - \frac{3s}{d}\right)\right\} \left\{1 - \left(\frac{2a}{d} + \frac{s}{d}\right)\left(\frac{2a}{d} + \frac{3s}{d}\right)\right\}}} + \frac{1}{2\ln 2}} \quad (2.2.2)^{75)}$$

2.2.3 結果と考察

2.2.3.1 粉末への銀の付着

乾燥された母材粉末は、容器の底に固まったようになっており、それを薬匙でそぎ落としたが、わずかに容器に残った。その状態で既定の NaCl 溶液を入れて容器に残存する Ag の量を調べた。その結果、容器内に Ag はほとんど残っておらず、確認された Ag の量は容器内に残った粉末に付着していた分に対応する程度のものであった。これより AgNO₃ 溶液中の Ag 成分はほとんど母材粉末に付着しており、試料組成は仕込み組成と同様であると考えて差し障りないことがわかった。

2.2.3.2 XRD 測定および EDX 分析結果

Fig.2.2.2 は焼結前の Ag 付着粉末および焼結・β 化処理後の仕込み組成 $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{Co}_{0.01}\}_{0.97}\text{Ag}_{0.03}$ の XRD パターンである。焼結前の試料(図中(a))は α および ε の 2 相が主成分で、粉末に付着したと考えられる Ag 成分が Ag 単体、AgNO₃ および Ag₂O の状態で確認された。また、一部不明なピークも確認された。焼結後の試料(図中(b))については、一部 ε 相が存在するがほとんどが β 相であることが確認された。また Ag およびその化合物ならびに窒素およびその化合物も確認されなかった。

Fig.2.2.3 は Fig.2.2.2 と同様の試料についての SEM 像(一番上)と、EDX による面分析の結果(二段目以降、白い部分が各元素の存在を示す)である。両試料とも Fe, Si, Co および Ag が確認された。特に Ag に関しては焼結後の試料において XRD では観測されなかったが、EDX 分析によりその存在が確認された。また、各成分の分布状態はほぼ均一で、割合は仕込み組成にほぼ等しかった。このことから、窒素成分は焼結・β 化処理の過程で試料より分離するものと思われる。なお、焼結後の SEM 像の結晶粒内に縦方向に線がみられるが、これは焼結体試料表面と内部で元素分布状況、特に Ag の分布状況に違いがあるかどうかを調べるために、焼結体試料を研磨したため

に現れた線である。ここには示していないが、研磨していない試料とで、各元素の分布状況に大きな違いは見られなかった。

以上より、作製した試料は $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{M}_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) で表すことができることが確認された。

2.2.3.3 銀の熱起電力およびゼーベック係数への影響

Fig.2.2.4 は $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{M}_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) の熱起電力 E の温度差依存性を示したものである。温度差が増すにつれて $M = \text{Mn}$ の場合は正の方向へ、 $M = \text{Co}$ の場合は負の方向へ大きくなっており、各々 p 型、n 型半導体であることがわかる。電気良導体である Ag を加えることにより E の絶対値は小さくなるものと予想したが、両者ともこの予想に反し、 $M = \text{Mn}$ の場合は変化はほとんどみられず、 $M = \text{Co}$ の場合は E の絶対値は若干増加する傾向がみられた。この変化の傾向を Ag 組成と対応させながらみるために、Fig.2.2.4 をもとにゼーベック係数 α を計算して 373K、473K および 573K における値と Ag 組成との関係を示したものが Fig.2.2.5 である。ここで α は絶対値で表してある。すなわち $M = \text{Co}$ の場合は n 型半導体なので、 $|\alpha| = -\alpha$ である。Fig.2.2.4 の場合と同様に、 $M = \text{Mn}$ の場合は Ag に対する変化は小さく、 $M = \text{Co}$ の場合は若干の増加傾向がみられた。Ag は β 格子中には入らないので、 β 相自身の E には影響せず、本実験での Ag は全体に対して微量であるために、 E (あるいは α) への影響はほとんどみられないものと思われる。しかし $M = \text{Co}$ でみられる増加傾向については次のように考える。n 型半導体の場合、試料の一端が高温になると試料内に温度勾配が生じ、高温側のキャリア(電子)が多くなる。これが拡散により他端へ移動することによって電位が生じる。すなわち拡散するキャリアが多ければ電位差すなわち E も大きくなると考えられる。ここで Ag は FeSi_2 を n 型化する元素なので、 $M = \text{Co}$ の場合、もともと n 型半導体だったものが Ag の添加により更に n 型化が促進されてキャリアが増加し、 E (あるいは α) が大きくなったものと思われる。

2.2.3.4 銀の電気抵抗への影響

Fig.2.2.6 は $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}M_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示したものである。温度上昇に伴い電気抵抗が減少するという、半導体的特性が確認された。Ag の影響は、 α の場合と同様に $M = \text{Mn}$ ではあまりみられず、わずかに減少傾向がある程度であった。これは本実験の範囲では、Ag の添加量が少ないために、あまり歴然とした違いがみられないものと思われる。一方 $M = \text{Co}$ については、Ag の増加に伴いやや大きい減少傾向がみられた。ここで Ag 組成に対する ρ の変化をみるために 373K, 473K および 573K における ρ と Ag との関係を Fig.2.2.7 に示した。全体的に Ag の増加に伴い ρ は減少傾向にあるが、 $M = \text{Mn}$ の場合よりも $M = \text{Co}$ の場合の方が、減少率が大きかった。全体的に Ag の増加に伴い減少傾向にある理由は、Ag が電気良導体であることによると考えられる。その傾向が $M = \text{Co}$ で特にみられる理由は、前述のように、Ag 添加により n 型化が促進され、キャリアが増加したことが考えられる。しかし $M = \text{Co}$ の場合、5at%Ag で再び ρ は増加した。Ag 濃度が増すことにより、分散されていた Ag の凝集が起こり分散性が減少し、 ρ の増加につながったものと考えられる。

2.2.3.5 銀の出力因子への影響

Fig.2.2.8 は $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}M_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) の出力因子 P の温度依存性を示したものである。これより高温になるにつれて高出力が得られることがわかる。 $(\text{FeSi}_2)_{0.99}M_{0.01}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) の場合、900K あるいは 750K 付近で極大値が期待される⁷⁶⁾。また高温になるにつれて Ag を添加した方が大きな出力が得られている。特に $M = \text{Co}$ でその傾向が顕著である。ここで Ag の添加による P の変化をみるために 373K, 473K および 573K における P と Ag 添加量との関係を Fig.2.2.9 に示した。 $M = \text{Mn}$ の場合は、Ag 添加による目立った影響はみられない。これは先に述べたとおり、Ag 添加量が少ないために α , ρ とともにそ

の影響は小さく、従ってこれらより得られる P も変化は小さいものとなっている。一方 $M = \text{Co}$ の場合は、3at%Ag までは Ag 組成に伴い増加傾向がみられる。これは Ag 添加による n 型化促進のためキャリアが増え、 α についてはやや増加傾向にあるのに加え、 ρ については比較的大きな割合で減少するので、Ag の増加に伴い P も増加した。しかし 5at%Ag では ρ が増加するため、 P は減少した。

Ag を添加することにより、添加しない場合に比べて P がどの程度変化するかをみるために、無添加時の値で規格化した相対出力因子 P/P_0 を Fig.2.2.10 に示す。これは 1 より大きければ Ag 添加により P が大きくなったことを示す。 $M = \text{Mn}$ の場合は Fig.2.2.9 の結果からもわかるように、Ag 添加による顕著な影響はみられないために全体的に P/P_0 は 1 前後の値を示しており、熱電特性を向上させる効果はみられない。これに対し $M = \text{Co}$ の場合は Ag 添加による効果ははっきりと現れており、特に 3at%Ag における 473K および 573K の P は、無添加時に比べて約 6 倍の値を示した。5at%Ag になると減少しているが、それでも 473K の値は無添加時に比べて約 4 倍となっており、AgNO₃ 溶液による処理は $M = \text{Co}$ においては P の増加、すなわち熱電特性を向上させることに有効であることを示している。

なお Fig.2.2.10 中には 2. 1 節の AgNO₃ 溶液処理した $M = \text{Co}$ の P/P_0 をあわせて示しているが、これは Ag 添加量が微量であるにもかかわらず、1at%Ag の P/P_0 よりも大きな値となっており、本節における実験結果を直接反映していない。両者には試料作製条件のプレス圧に違いがある。すなわち前者はプレス圧を約 2.03MPa とした。またこれにより得られた試料のかさ密度は約 2.96g/cm³ であった。これらは本節の実験におけるプレス圧(約 29.4Pa)の約 7%で、かさ密度(約 3.38g/cm³)の約 88%である。このことから P/P_0 には試料作製時のプレス圧依存性あるいは試料の密度依存性があることが考えられ、興味深い結果となった。

2. 2. 3. 6 モデルによる検討

前述のように Ag は格子に組み込まれるのではなく，結晶中に点在しており，その分散の仕方は AgNO₃ 溶液処理により，試料全体にほぼ均一に拡がっていると考えられる。ここで 2.1 節のときと同様に， β -(FeSi₂)_{0.99}M_{0.01} (M = Mn, Co) と Ag 分散相の配置状態をモデル化したもの (Fig.2.1.10) について考える。Fig.2.1.10 の (a) あるいは (b) は β 相と分散相が並列あるいは直列に配列したものであるが，本実験の場合は (c) が対応すると考えられる。これは，電流に対して垂直方向に k 個の層に分割し，そのうち電導体が存在する層が k_a 個あると考えたものである (β 相のみの層は $(k-k_a)$ 個)。すなわち斜線部が点在する Ag の位置である。このモデル (c) における α および ρ は各々次のように表される。

$$\alpha_{\text{mix}} = k_a \{ \alpha_d \rho_d (1 - f_d k/k_a) + \alpha_d \rho_d f_d k/k_a \} / k \{ \rho_d (1 - f_d k/k_a) + \rho_d f_d k/k_a \} + \alpha_d (1 - k_a/k) \quad (2.2.3)$$

$$\rho_{\text{mix}} = k_a \rho_d \rho_d / k \{ \rho_d (1 - f_d k/k_a) + \rho_d f_d k/k_a \} + \rho_d (1 - k_a/k) \quad (2.2.4)$$

ここで，添え字の β および d は各々 β 相および分散相を表しており， f_d は分散相の体積分率である。ただし， k_a 個の各層中の分散相の存在割合は等しいものとする。各式の右辺の第 1 項は (2.1.7) あるいは (2.1.4) 式，すなわちモデル (a) の場合の式と類似しており，この部分が Ag の添加効果として現れるものと考えられるが，実際には Ag は少ないので各式の第 2 項の部分が効いてくる。また本実験結果とこのモデルを対応させようと試みたところ， α を対応させるためには k_d/k を小さく， ρ を対応させるためには k_d/k を大きく，すなわち 1 に近付けなければならないという矛盾が生じた。これは Ag の状態 (単体か，化合物か等) によっては，直接このモデルで対応できないことを示唆しているものと考えられる。例えば Ag がマトリックスとの接触部に化合物を形成し，第 3 の相が存在するようになっていた場合，この相の α や ρ を考慮する必要がある。しかし現段階では Ag の状態が確認されていないため，結論付けすることはできない。また (FeSi₂)_{0.99}M_{0.01} (半導体) と Ag (金属) の接触部では，ショットキー接触によるバンドの歪等，各々の独立した α や ρ のみでは説明の付か

ない因子の関与も予想される。いずれにせよこのモデルに対する矛盾の解明は、半導体と金属の複合化による特性改善に役立つものと考えられる。

2.2.4 この節のまとめ

2.1 節において Co 添加 FeSi₂(n 型)で Ag 分散相による出力因子の改善が認められ、その分散法が AgNO₃ 溶液処理による Ag の鉄シリサイド粉末粒子への付着させる方法が有効であることを確認した。しかしその際、Ag 組成の検討は行われなかった。

それを受け本節では、Ag 分散相の最適量の検討を行った。すなわち、濃度を変えた AgNO₃ 溶液を用いて、Co あるいは Mn 添加鉄シリサイド粉末粒子への付着処理を行い、Ag の付着量(組成)を変えた試料を用意した。ここで Co 添加鉄シリサイドは前節で特に効果が認められたもので、Mn 添加鉄シリサイドは Co 添加の場合 n 型を示すので、比較の p 型物質として用いた。そして、各々について XRD や SEM-EDX 分析を行った。また、熱起電力および電気抵抗の温度変化について測定した。その結果、以下のような結論を得た。

- (1) AgNO₃ 溶液処理は熱起電力へ与える影響、すなわちゼーベック係数への影響は小さかった。
- (2) AgNO₃ 溶液処理により Ag が添加されるため、電気抵抗は小さくなったが、その影響は $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ では小さく、 $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{Co}_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ では大きかった。
- (3) Ag 添加によりゼーベック係数はあまり変化しなかったが、電気抵抗が減少したので、出力因子は大きくなった。その傾向は $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{Co}_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ で特に大きく、3at%Ag においては 473K および 573K における出力因子が無処理時の約 6 倍になった。
- (4) AgNO₃ 溶液処理は $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{Co}_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ に対して効果的で、熱電特性向上に有効であった。

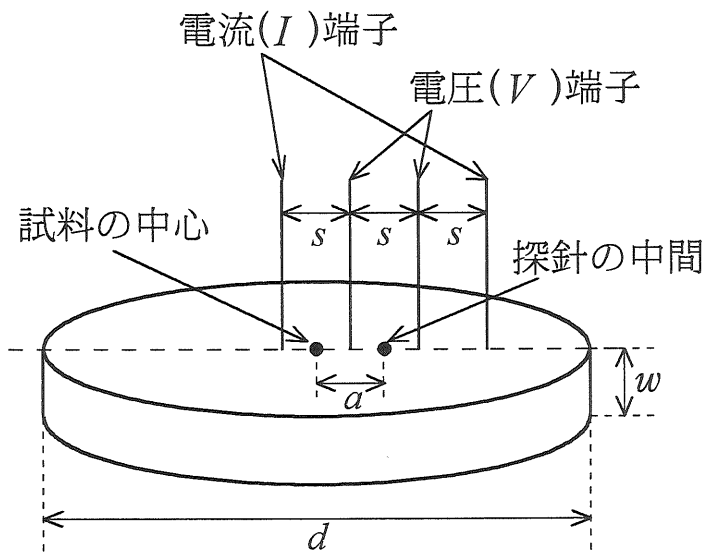


Fig.2.2.1 Determination of electrical resistivity by four-probe method for disc type sample.⁷⁴⁾

Table 2.2.1 Correction factor $F_1(w/s)$ in equation (2.2.1).⁷⁵⁾

w/s	$F_1(w/s)$	w/s	$F_1(w/s)$
0.0	1.0000	1.0	0.9214
0.4	0.9995	1.1111	0.8907
0.5	0.9974	1.25	0.8490
0.5555	0.9948	1.4286	0.7938
0.6250	0.9898	1.6666	0.7225
0.7143	0.9798	2.0	0.6336
0.8333	0.9600		

Table 2.2.2 Correction factor $F_2(d/s, a/d)$ in equation (2.2.1).⁷⁴⁾

d/s	a/d					
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.45
3	0.5000					
4	0.6462					
5	0.7418	0.72190	0.64373			
7.5	0.8775	0.85562	0.81421	0.68668		
10	0.9204	0.91376	0.88834	0.81092		
15	0.9629	0.95981	0.94778	0.91087	0.72001	
20	0.9788	0.97702	0.97007	0.94573	0.83925	
40	0.9945	0.99416	0.99236	0.98690	0.95998	0.85095
∞	1.0000	1.00001	1.00001	1.00001	1.00001	1.00001

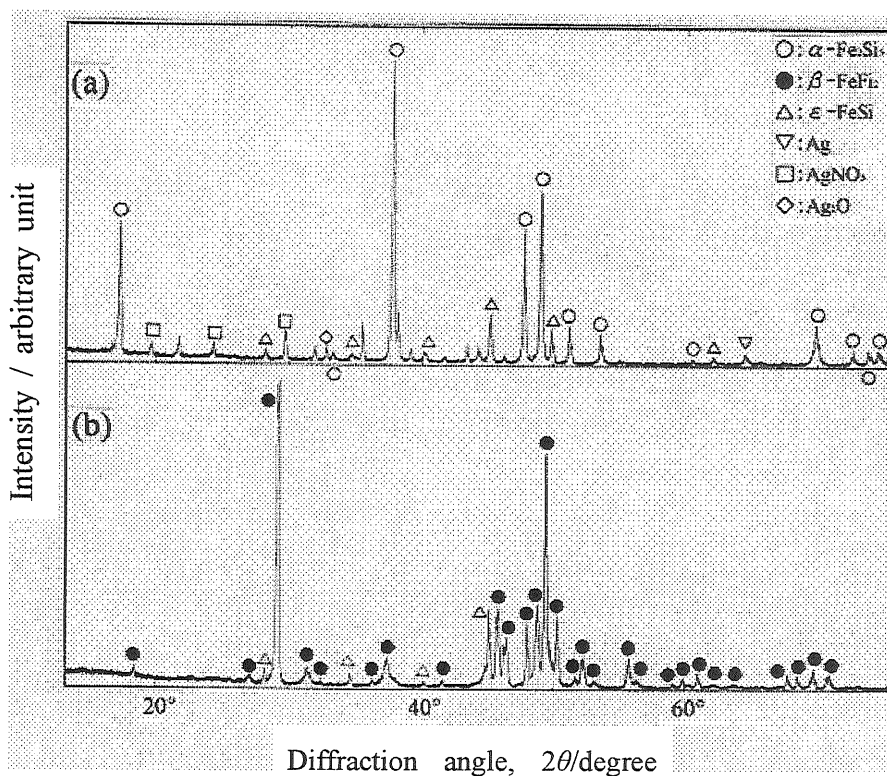


Fig.2.2.2 XRD patterns of $\{ (\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{Co}_{0.01} \}_{0.97}\text{Ag}_{0.03}$.

(a) before annealing (b) after annealing

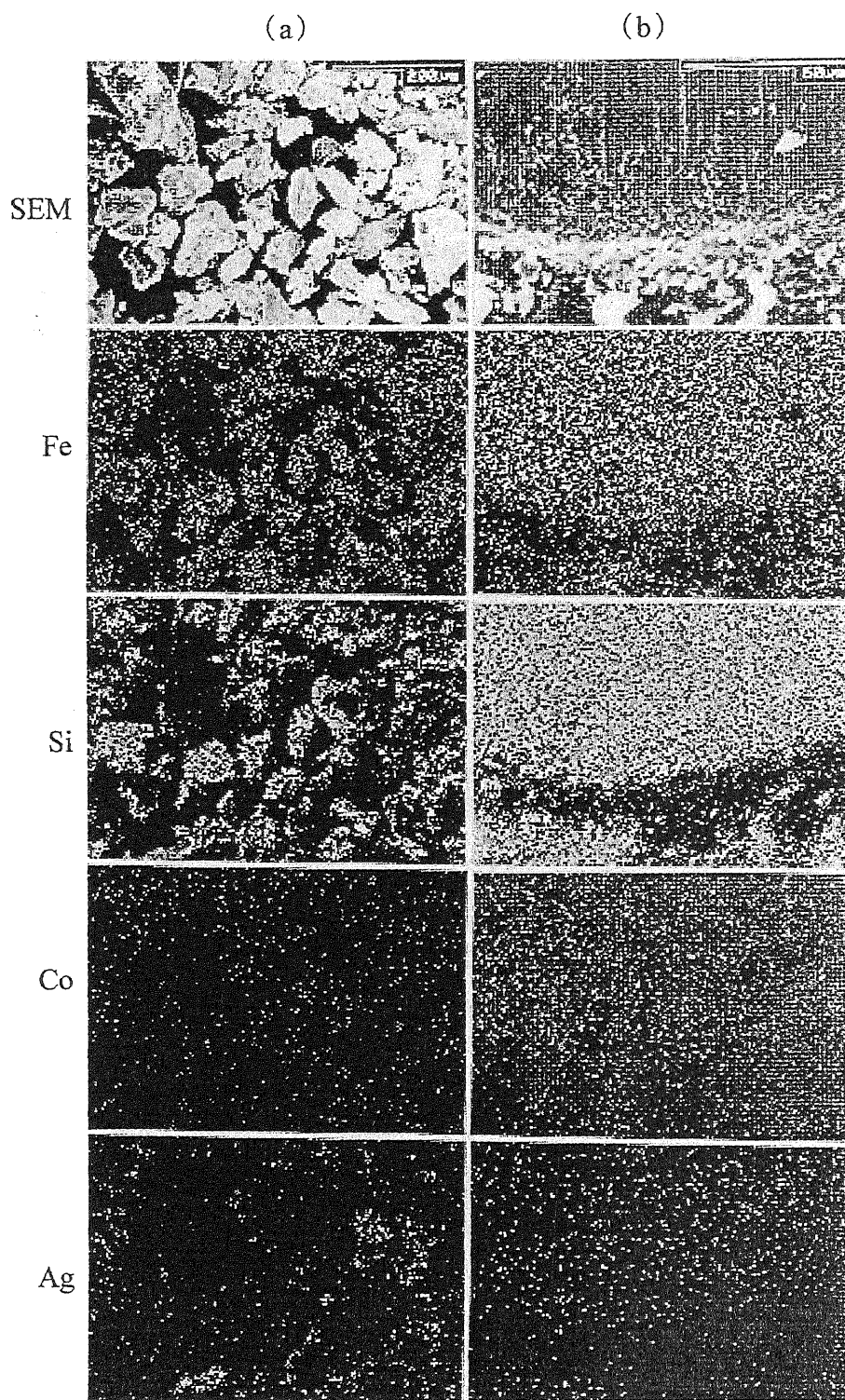


Fig.2.2.3 SEM-EDX photographs of $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{Co}_{0.01}\}_{0.97}\text{Ag}_{0.03}$.

(a) before annealing (b) after annealing

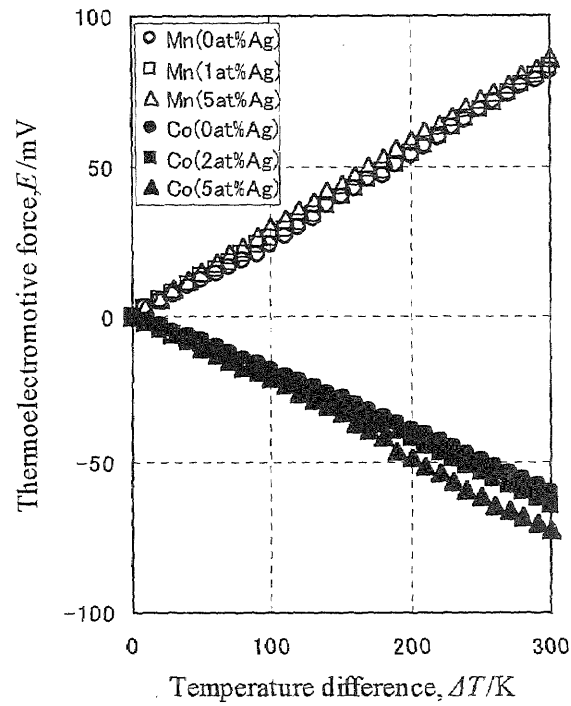


Fig.2.2.4 Thermoelectromotive forces with changing temperature difference when cooling side kept at 300K in $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}M_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$).

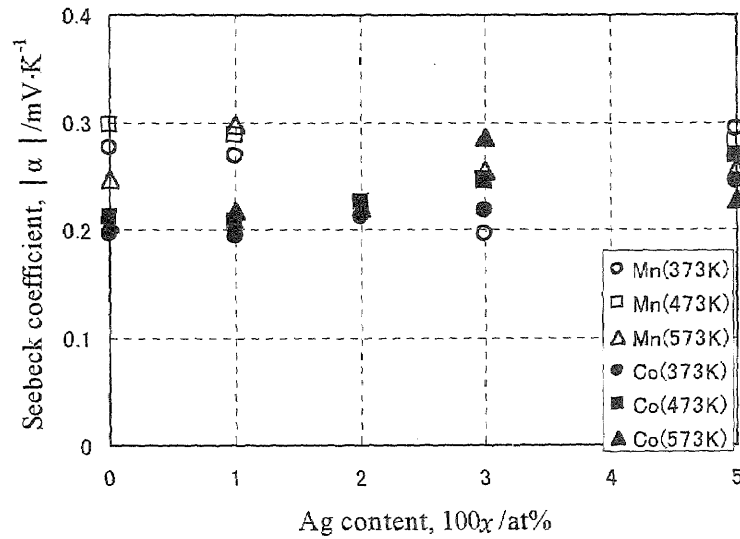


Fig.2.2.5 Absolute of Seebeck coefficients with changing Ag content in $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}M_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) at 373K, 473K and 573K.

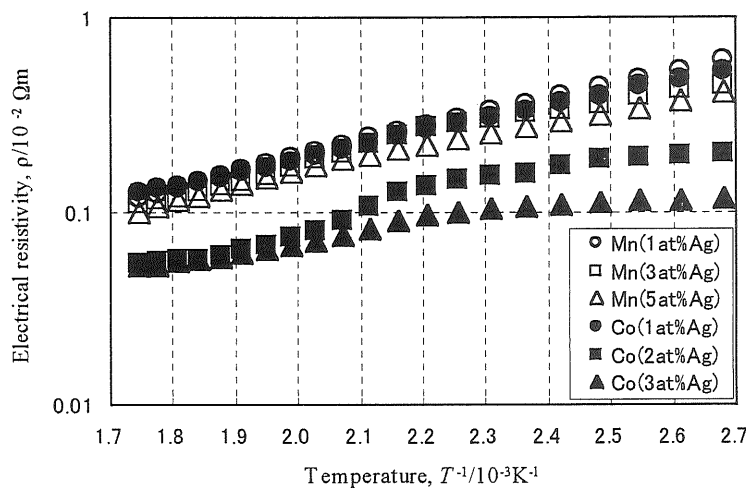


Fig.2.2.6 Electrical resistivities with changing reciprocal temperature in $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}M_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$).

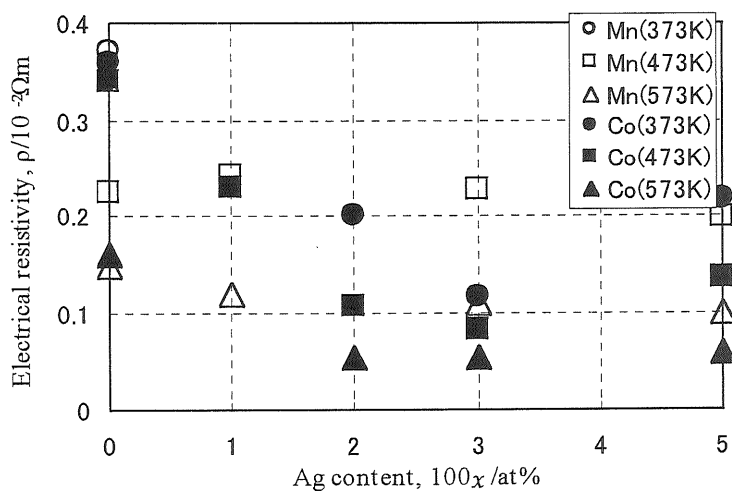


Fig.2.2.7 Electrical resistivities with changing Ag content in $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}M_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) at 373K, 473K and 573K.

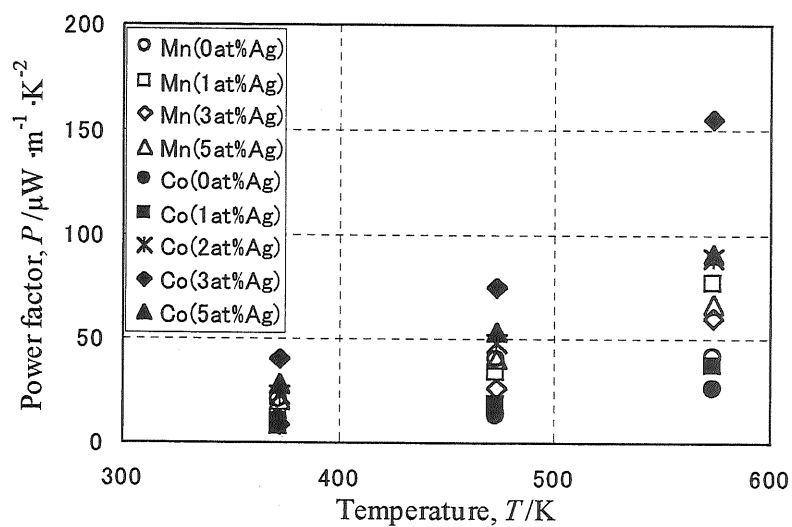


Fig.2.2.8 Power factors with changing temperature in $\{ (\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{M}_{0.01} \}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$).

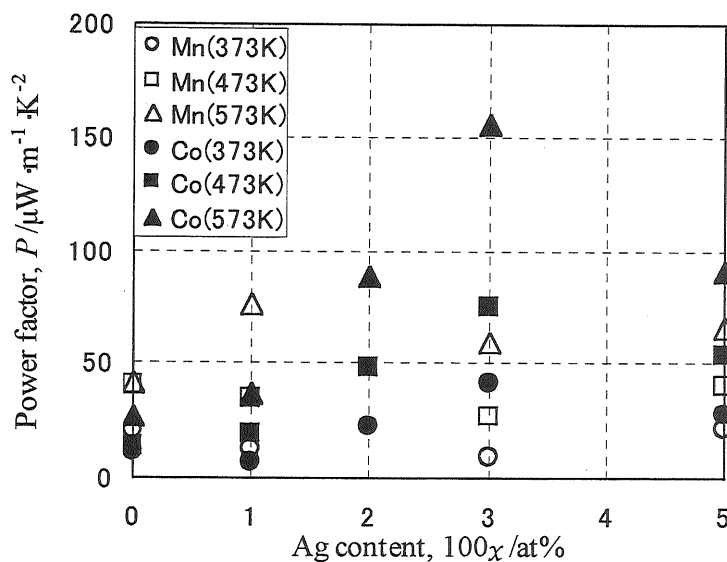


Fig.2.2.9 Power factors with changing Ag content in $\{ (\text{FeSi}_2)_{0.99}\text{M}_{0.01} \}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) at 373K, 473K and 573K.

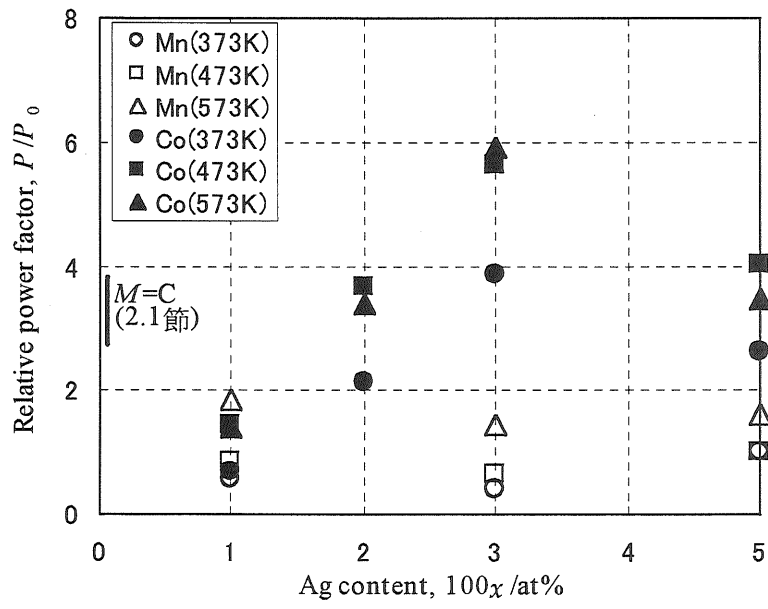


Fig.2.2.10 Relative Power factors with changing Ag content in $\{(\text{FeSi}_2)_{0.99}M_{0.01}\}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) at 373K, 473K and 573K.

2.3 製法による銀分散相の効果

2.3.1 はじめに

2.1 および 2.2 節で，Ag 相の分散は鉄シリサイドの性能改善に有効に作用することが確認され，それは特に n 型の Co 添加 FeSi₂ で有効であった。その際，Ag 相を分散させる方法としては Ag 粉末をそのまま機械的に混入させて分散させるよりも，AgNO₃ 溶液処理によって分散させるほうがより効果的であった。また，この方法による Ag 分散の最適量は 3at%Ag で，この組成における出力因子 P は 573K で Ag 無添加の場合と比べ約 6 倍の値を示した。以上のように，Co 添加 FeSi₂ に対する Ag の分散効果は非常に優れたものといえる。こうした中，Ag がミクロ構造的にどのような状態で分散されて熱電特性へ作用するのか，また，試料の合成過程の違いにより分散状態や熱電特性への作用に変化が現れるかということに，新たな興味を持たれる。

そこで本節では，これまで Ag 分散効果が確認された Co 添加 FeSi₂ をベースとした Ag 分散鉄シリサイド合成にあたり，異なった手法で Ag を分散させ，また，バルク，リボン(液体急冷)およびディスク(インゴット→粉末化→焼結，リボン→粉末→焼結)等の異なった状態(処理)の試料を得，それらの違いにより Ag 分散相がどのような違いが生じ，また，熱電特性にどのように作用するかを検討した。すなわち，種々の方法で得た Ag 分散させた Co 添加 FeSi₂ について，TEM-EDX 分析を行い，また熱起電力および電気抵抗を測定し，それよりゼーベック係数および電気伝導度を得，出力因子を算出した。更に Jonker⁷⁶⁾によるプロットを行い，バルク，リボンおよびディスクのカテゴリーについて検討した。

その結果，Ag は結晶粒界や粉末粒界および β 相マトリックス中に存在し， β 格子中へはほとんど固溶せず，出力因子は 2 ~ 3at%Ag のリボンを経て得たディスクが最も大きかった。また，ディスクの電子移動因子によるカテゴリーは，バルクやリボンのそれとは異なる

ることが示唆された。

2.3.2 実験方法

2.3.2.1 試料作製

以下に示す方法で，A～Gの7種類の試料を作製した。

(1)試料 A

$(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$)となるように，電解鉄，高純度シリコン，Co および Ag を秤量したものを，真空中高周波溶解により溶融混合した後に冷却し，インゴットを得た。これを，真空中 1073K で 20h の β 化処理を行い，バルク試料とした。

(2)試料 B

$(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$)となるように，電解鉄，高純度シリコン，Co および Ag を秤量したものを，真空中高周波溶解により溶融混合した後に冷却し，インゴットを得た。このインゴットの一部を切り出し，片ロール法によりスピン・キャスト・トリボンを作製し，真空中 1073K で 1h の β 化処理を行った。

(3)試料 C

$(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$)となるように，電解鉄，高純度シリコン，Co および Ag を秤量したものを，真空中高周波溶解により溶融混合した後に冷却し，インゴットを得た。このインゴットの一部を切り出し，片ロール法によりスピン・キャスト・トリボンを作製し，それをメノウ乳鉢を用いて十分に粉末化した。この粉末を金型を用いて 19.6MPa で加圧して約 10mm ϕ \times 1mm の圧粉体を得た。これを電気炉に入れ，真空中 1373K で 4h の熱処理後，更に 1073K で 20h の β 化処理を行った。

(4)試料 D

$\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ となるように，電解鉄，高純度シリコンおよび Co を秤量したものを，真空中高周波溶解により溶融混合した後に冷却し，

インゴットを得た。これを粉末化し，更に 0，1，3，6，9at%となるように Ag 粉末を混合したものを，金型を用いて 19.6MPa で加圧して約 10mm ϕ \times 1mm の圧粉体を得た。これを電気炉に入れ，真空中 1373K で 4h の熱処理後，更に 1073K で 20h の β 化処理を行った。

(5) 試料 E

$\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ となるように，電解鉄，高純度シリコンおよび Co を秤量したものを，真空中高周波溶解により熔融混合した後に冷却し，インゴットを得た。このインゴットの一部を切り出し，片ロール法によりスピン・キャスト・トリボンを作製し，それをメノウ乳鉢を用いて十分に粉末化し，更に 0，1，3，6，9at%となるように Ag 粉末を混合したものを，金型を用いて 19.6MPa で加圧して約 10mm ϕ \times 1mm の圧粉体を得た。これを電気炉に入れ，真空中 1373K で 4h の熱処理後，更に 1073K で 20h の β 化処理を行った。

(6) 試料 F

$\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ となるように，電解鉄，高純度シリコンおよび Co を秤量したものを，真空中高周波溶解により熔融混合した後に冷却し，インゴットを得た。このインゴットの一部を切り出し，片ロール法によりスピン・キャスト・トリボンを作製し，それをメノウ乳鉢を用いて十分に粉末化し，更に 0，1，3，5，7，12at%となるように Ag 粉末を混合したものを，金型を用いて 19.6MPa で加圧して約 10mm ϕ \times 1mm の圧粉体を得た。これを電気炉に入れ，真空中 1073K で 15h の熱処理を行った。

(7) 試料 G

$\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ となるように，電解鉄，高純度シリコンおよび Co を秤量したものを，真空中高周波溶解により熔融混合した後に冷却し，インゴットを得た。このインゴットをメノウ乳鉢を用いて十分に粉末化し，更に 0，1，3，5，7，12at%となるように Ag 粉末を混合したものを，金型を用いて 19.6MPa で加圧して約 10mm ϕ \times 1mm の圧粉体を得た。これを電気炉に入れ，真空中 1073K で 15h の熱処理を行った。

なお、試料 A ~ G の試料作製フローを Fig.2.3.1 にまとめた。

2.3.2.2 解析および熱電特性測定

(1) TEM-EDX 分析

焼結前後の試料の微細構造解析ならびに組成分析のため、エネルギー分散型 X 線分析装置 (Oxford 製 Link ISIS) を備えた日本電子(株)製透過型電子顕微鏡 JEM-2010HT により TEM-EDX 分析を行った。

TEM 用試料は、以下の方法で作製した。すなわち、試料片をエポキシ樹脂を用いて Cu パイプに充填し、精密低速切断機を用いて薄板状 (厚さ 1mm) に切断した後、耐水エメリー紙 (1500 番) を用いて 70 μ m まで研磨した。その後、ディンプルグラインダーで試料中心部を 40 μ m まで研磨した後、精密イオン研磨装置 (PIPS) を用いて試料中心部に穴を開け TEM 用試料とした。なお、試料作製法のフローを Fig.2.3.2 に示した。

(2) 熱起電力測定およびゼーベック係数の決定

2.1.2.2 の (2) と同様にして、バルク、リボンおよびディスク状試料の熱起電力測定を行った。また、ゼーベック係数は、測定温度範囲では熱起電力と温度差は比例近似できるものとし、その方向きにより決定した。

(3) 電気抵抗測定および電気伝導度の決定

2.1.2.2 の (3) と同様にして、バルク、リボンおよびディスク状試料の電気抵抗測定を行って、電気抵抗率 ρ に換算後、電気伝導度 σ ($= 1/\rho$) を決定した。

2.3.3 結果と考察

2.3.3.1 TEM-EDX 分析結果

Fig.2.3.3 は試料 C および E における $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.97}\text{Ag}_{0.03}$ の明視野像写真である。両者ともスピン・キャスト後粉末化し、焼結体としたものであるが、試料 C はスピン・キャスト前のインゴット化時に Ag を加えたもの、試料 E はスピン・キャスト後の粉末化時に Ag を加えたものである。どの試料においても全体的に β 相が主成分として確認された。また Ag は粒界や β 相中に確認された。粉末の粒界には大きな Ag の領域も確認された。数カ所の Ag 相を EDX 分析した結果、Ag が $81 \pm 3\text{at}\%$ 、Si が $14 \pm 1\text{at}\%$ 、Fe が $4 \pm 1\text{at}\%$ 、Co が $0.3 \pm 0.1\text{at}\%$ であった。試料 F 中で確認された Ag 相の格子定数は 0.40913nm で、純 Ag の格子定数 0.40862nm よりも大きかった。このことは Si、Fe および Co が β 化熱処理の際に、Ag 格子中に固溶したことを示唆している。同様に、試料 A ~ E においても Si、Fe および Co は焼結処理時に Ag 相の固溶するものと思われる。Ag 添加量の増加に伴い β 相は減少し、 ε 相が増加した。これは、Si が β 相から Ag 相に移る量が、Fe や Co よりも多いためと考えられる。一方、Ag は EDX 分析によっては β 相の格子中に確認されなかった。

2.3.3.2 熱電特性

Fig.2.3.4 は各試料の 300K におけるゼーベック係数 α の Ag 組成による変化を示したものである。なお、試料は n 型なので、 α は負であるが、ここでは絶対値で示した。 α と Ag 組成の間には直線関係は得られなかった。 α は Ag 量が少ない領域ではわずかに増加する傾向がみられた。そして、更に Ag 量が増加すると α は急激に減少した。Ag が $1\text{at}\%$ 以下の領域では、試料 B(リボン)は試料 A(バルク)と比べて、非常に大きな値を示した。このように α が大きな値を示した理由は、リボンの結晶粒界が細かいことによるものと考えられる。図中の試料 C と試料 E の α と Ag 組成の関係は、よく似ている。両者の作製時の違いは Ag 混合が試料 C はインゴット化時で、試料 E はリボン化後であるという点であるが、 α に対するこの違いによる

影響はほとんどないことがわかった。

Fig.2.3.5 は各試料の 300K における電気伝導度 σ の Ag 組成による変化を示したものである。 σ と Ag 組成の間には直線関係は得られなかった。図より試料 C ~ G(すべて焼結体試料)の σ は試料 A(バルク)および B(リボン)より大きな値を示した。このように焼結体試料で σ が大きくなった理由は、微粉末化されたものから作製されるために、粉末粒界が微細化されたためによるものと考えられる。

Fig.2.3.6 は各試料の 300K における出力因子 $P(= \alpha^2 \cdot \sigma)$ の Ag 組成による変化を示したものである。試料 C ~ F(焼結体)は Ag 量の増加に伴い大きくなり、2 ~ 3at%Ag 付近で最大値を示し、その後減少した。また特に、2 ~ 3at%Ag 付近の試料 C, E は全体でも最も大きな値を示した。同じ焼結体試料 D と比較して、試料 C, E は製造過程でスピン・キャスト処理があるが、試料 D はない。スピン・キャスト処理により結晶粒の微細化がより進んだことが、出力因子に影響したのと考えられる。試料 A(バルク)および B(リボン)は Ag 量が変わっても、あまり変わらなかった。試料 B はゼーベック係数 α は他の試料よりも大きな値を示したにもかかわらず、 P が小さかった理由は、電気伝導度 σ が小さかったことによる。

2.3.3.3 Jonker プロット

Fig.2.3.7 および Fig.2.3.8 は各試料のゼーベック係数 α と電気伝導度 σ との関係を示したもので、前者は Ag 濃度で、後者は試料作製工程により分類したものである。なお、電気伝導度は対数で表している。ここで σ は次式で与えられる。

$$\sigma = qn\mu \quad (2.3.1)$$

一方、 α は

$$\alpha = (k/q)[\ln\{2(2\pi m^*kT/h^2)^{3/2}/n\} + R] \quad (2.3.2)$$

で与えられる⁷⁸⁾ので、(5.1)式、(5.2)式より、

$$\alpha = -(k/q)\ln\sigma + (k/q)[\ln\{2(2\pi m^*kT/h^2)^{3/2}q\mu\} + R] \quad (2.3.3)$$

となる。ここで、 q は電気素量、 n は電子密度、 μ は電子の移動度、 k

はボルツマン定数， m^* は電子の有効質量， h はプランク定数， R はキャリアの散乱機構に関する因子である^{79), 80)}。(2.3.3)式より，各試料が電子移動の観点からみて，同じカテゴリーに属するならば， α vs $\ln\sigma$ は直線状にプロットされるような結果とならなければならない。**Fig.2.3.6**に示すように，Ag濃度での分類による各試料の α vs $\ln\sigma$ プロットは，直線上に乗らず，同じ濃度のものでさえ，同じカテゴリーに入らなかった。しかし，**Fig.2.3.8**に示すように，Ag組成が異なっても，製造工程による分類では各試料の α vs $\ln\sigma$ プロットは，直線状となった。また，試料 C, D および E(いずれも焼結体)の線は試料 A(バルク)および B(リボン)の線よりも上にきた。これは，焼結体の μ , m^* あるいは R 等の因子は，インゴットやリボンの因子と異なることによるものと思われる。この違いは焼結前の粉末化処理により形成した粉末粒界によるものと予想される。

2.3.4 この節のまとめ

2.1 および 2.2 節で，Ag相の分散は鉄シリサイドの性能改善に有効に作用し，それは特にn型のCo添加FeSi₂で有効であること，また，Ag相を分散させる方法としてはAg粉末をそのまま機械的に混入させて分散させるよりも，AgNO₃溶液処理によって分散させるほうがより効果的であること，更に，この方法によるAg分散の最適量は3at%Agで，この組成における出力因子 P は573KでAg無添加の場合と比べ約6倍の値を示すことが確認された。そうした中，Agがミクロ構造的にどのような状態で分散されて熱電特性へ作用するのか，また，試料の合成過程の違いにより分散状態や熱電特性への作用に変化が現れるか，等の新たな興味が生じてくる。

そこで本節では，これまでAg分散効果が確認されたCo添加FeSi₂をベースとして，異なった手法でAgを分散させ，また，バルク，リボン(液体急冷)およびディスク(インゴット→粉末化→焼結，リボン→粉末→焼結)等の異なった状態(処理)の試料を得，それらの違いによりAg分散相がどのような違いが生じ，また，熱電特性に

どのように作用するかを，TEM-EDX 分析，熱起電力および電気抵抗測定を行い検討した。また，Jonker プロットによる電子移動因子によるカテゴリーの検討を行った。その結果，以下のような結論を得た。

- (1) Ag 相は結晶粒界，粉末粒界および β 相マトリックス中で観察され， β 格子中では観察されなかった。
- (2) ゼーベック係数は Ag 量の増加に伴い，非線形で減少した。また，リボンのゼーベック係数が最も大きかった。
- (3) 電気伝導度は Ag 量の増加に伴い，非線形で増加し，焼結体の電気伝導度が最も大きかった。
- (4) 出力因子は Ag 組成が 2 ~ 3at% の焼結体が最も大きく，特に製造過程でスピン・キャスト処理を経たものが大きかった。
- (5) ディスクにおけるキャリア移動度，電子の有効質量および散乱因子等の電子移動因子は，焼結体中の微細な粉末粒界のために，バルクやリボンのそれとは異なることが示唆された。

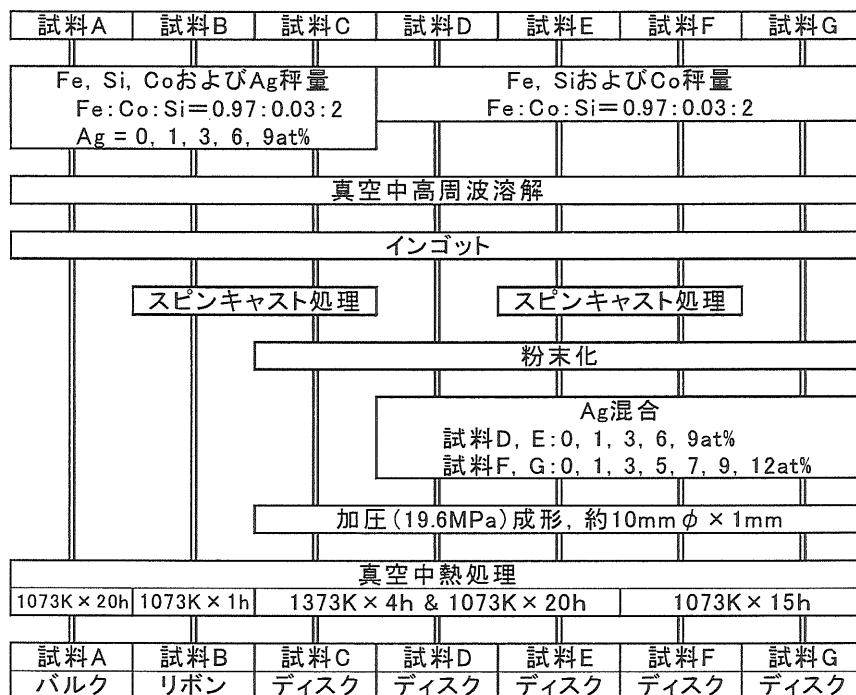


Fig.2.3.1 Sample fabrication process.

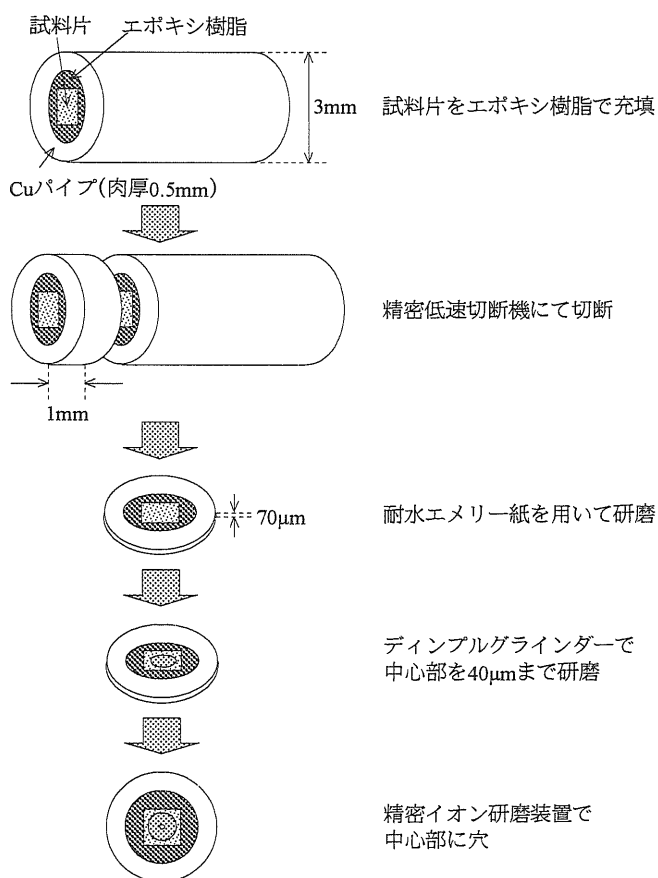


Fig2.3.2 Fabrication process of TEM sample.

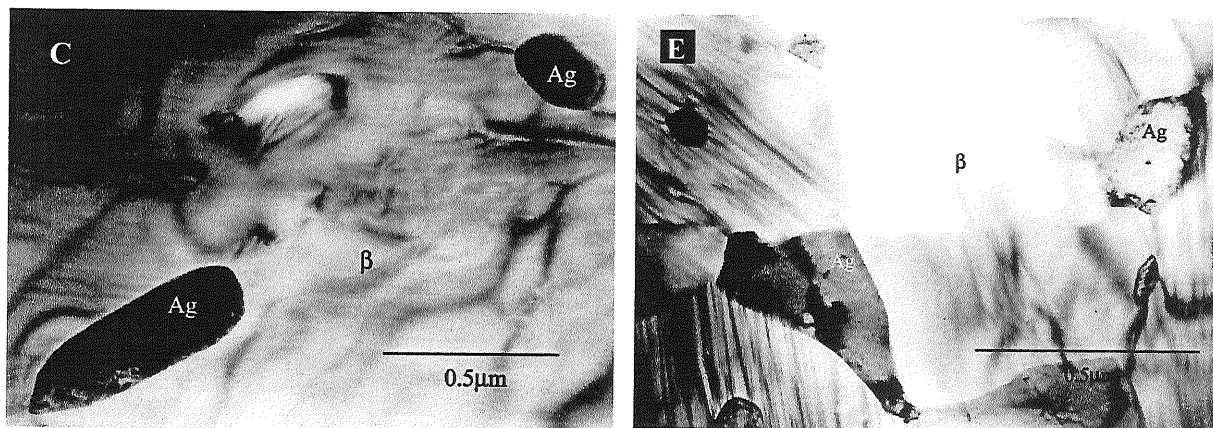


Fig.2.3.3 Bright field TEM images of $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.97}\text{Ag}_{0.03}$ in sample A and D.

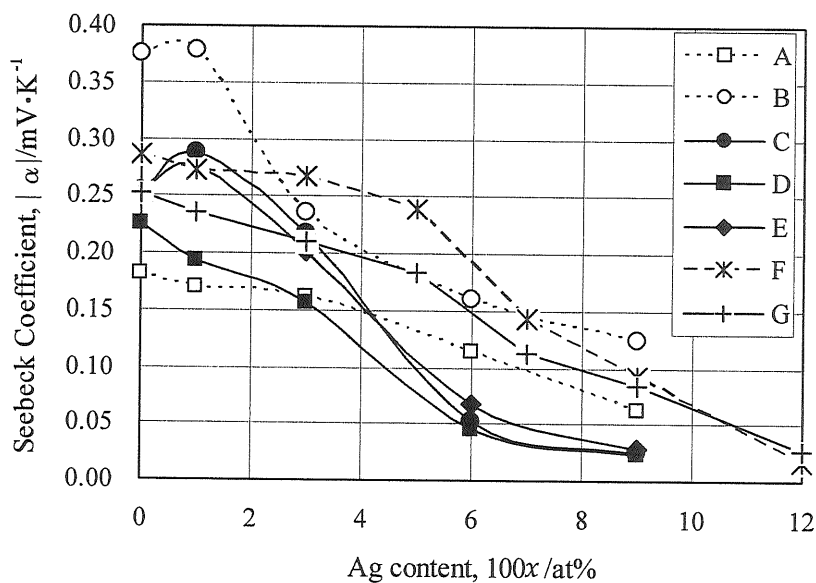


Fig.2.3.4 Absolute of Seebeck coefficients with changing Ag content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ at 300K.

- A : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 + Ag → Ingot → 1073K×20h ... Bulk
- B : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 + Ag → Ingot → S.C. → 1073K×1h ... Ribbon
- C : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 + Ag → Ingot → S. C. Ribbon → Disc → 1373K×4h + 1073K×20h ... Disc
- D : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 → Ingot → + Ag → Disc → 1373K×4h + 1073K×20h ... Disc
- E : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 → Ingot → S. C. Ribbon → + Ag → Disc → 1373K×4h + 1073K×20h ... Disc
- F : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 → Ingot → S. C. Ribbon → + Ag → Disc → 1073K×15h ... Disc
- G : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 → Ingot → + Ag → Disc → 1073K×15h ... Disc

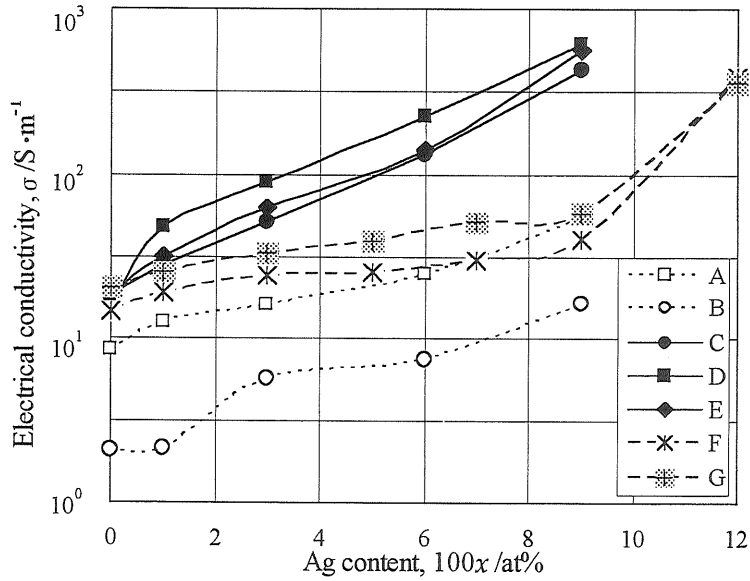


Fig.2.3.5 Electrical conductivities with changing Ag content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ at 300K.

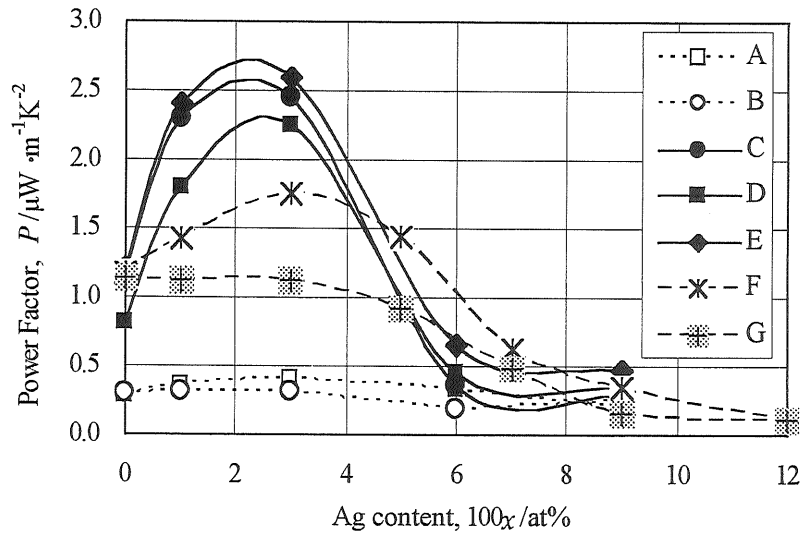


Fig.2.3.6 Power factors with changing Ag content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ at 300K.

-
- A : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 + Ag → Ingot → 1073K×20h ... Bulk
 - B : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 + Ag → Ingot → S.C. → 1073K×1h ... Ribbon
 - C : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 + Ag → Ingot → S. C. Ribbon → Disc → 1373K×4h + 1073K×20h ... Disk
 - D : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 → Ingot → + Ag → Disc → 1373K×4h + 1073K×20h ... Disc
 - E : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 → Ingot → S. C. Ribbon → + Ag → Disc → 1373K×4h + 1073K×20h ... Disc
 - F : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 → Ingot → S. C. Ribbon → + Ag → Disc → 1073K×15h ... Disc
 - G : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 → Ingot → + Ag → Disc → 1073K×15h ... Disc

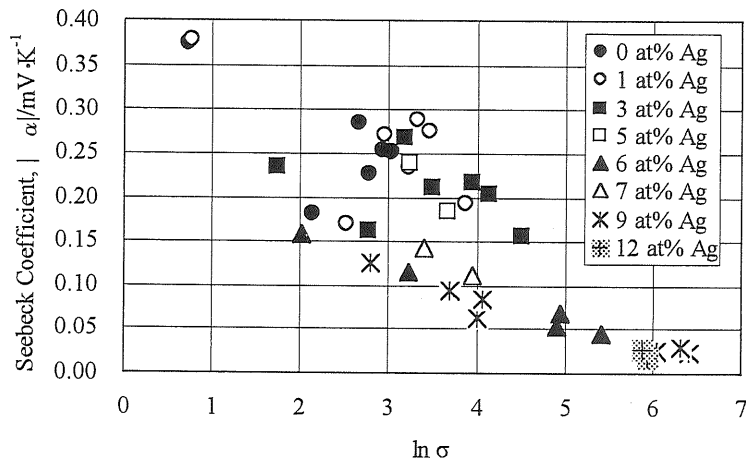


Fig.2.3.7 Absolute of Seebeck coefficients of the sample A-G with $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ as a function of electrical conductivity.

The plots are classified by Ag content.

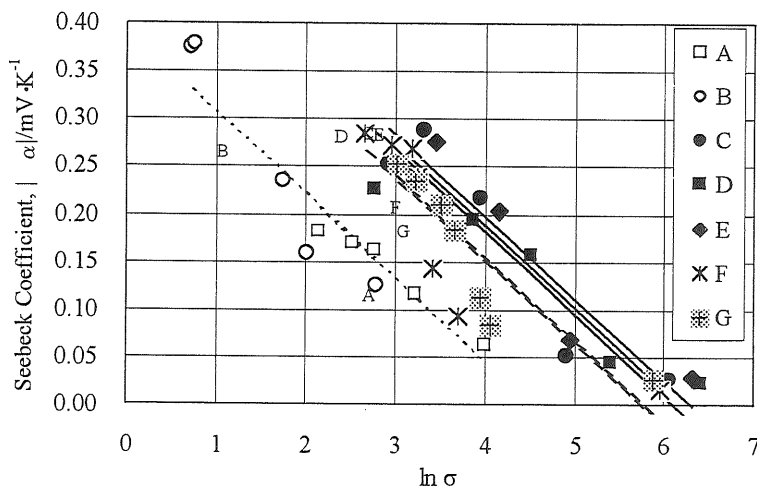


Fig.2.3.8 Absolute of Seebeck coefficients of the sample A-G with $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ as a function of electrical conductivity.

The plots are classified by fabrication process.

-
- A : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 + Ag → Ingot → 1073K×20h ... Bulk
 - B : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 + Ag → Ingot → S.C. → 1073K×1h ... Ribbon
 - C : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 + Ag → Ingot → S. C. Ribbon → Disc → 1373K×4h + 1073K×20h ... Disk
 - D : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 → Ingot → + Ag → Disc → 1373K×4h + 1073K×20h ... Disc
 - E : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 → Ingot → S. C. Ribbon → + Ag → Disc → 1373K×4h + 1073K×20h ... Disc
 - F : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 → Ingot → S. C. Ribbon → + Ag → Disc → 1073K×15h ... Disc
 - G : Fe:Co:Si = 0.97:0.03:2 → Ingot → + Ag → Disc → 1073K×15h ... Disc

2.4 銀分散相のマイクロ構造

2.4.1 はじめに

前節までで、Ag 分散相は Co 添加 FeSi_2 (n 型) の出力因子の向上に効果があり、その量は約 3at%Ag が最適で、スピン・キャスト・リボンを経て作製したディスク(焼結体)が最も有効であることを確認した。また、電子移動因子におけるカテゴリーがディスクでは、バルクあるいはリボンと異なることが示唆された。このような、Ag 相による出力因子への効果や、電子移動因子におけるカテゴリーのディスクとバルクあるいはボンとの違いは、試料合成において微細化過程を経るところにあり、マイクロ構造に密接な関係があるものと推察される。

そこで本節では、Ag 分散 FeSi_2 のマイクロ構造と熱電特性との関係に更に視点を置き、前節同様 Co 添加 FeSi_2 をベースに、製造過程において特に微細化状態での違いが予想される、インゴットを経て作製したディスクとリボンを経て作製したディスクを得、両者のマイクロ構造や熱電特性の相違より、マイクロ構造と熱電特性との関係について検討した。すなわち、得られた試料について XRD, TEM-EDX 分析を行い、熱起電力および電気抵抗測定よりゼーベック係数および電気抵抗率を得、出力因子を算出した。

その結果、Ag 分散量の増加に伴い ϵ 相が増加して β 化が抑制されるが、リボン化すなわちスピン・キャスト処理により β 相転移前の α 相および ϵ 相が微細化され、 β 化が起こりやすくなることや、Ag 分散状態がインゴットからのディスクとリボンからのディスクではマイクロ構造的に異なっており、両者の違いにより出力因子に違いが生じることが確認された。すなわち、後者は Ag 分散量に伴い減少したが、前者は 3at%Ag 付近で最大値が得られ、熱電特性の制御が結晶粒(マイクロ構造)の制御により可能であることが示唆された。⁸¹⁾

2.4.2 実験方法

2.4.2.1 試料作製

Fe : Si : Co = 0.97 : 0.03 : 2 となるように、電解鉄、高純度シリコンおよび Co を秤量し、Ar 雰囲気下で高周波溶解後、300K まで冷却し、母合金(インゴット)を作製した。得られたインゴットの一部を切り出し、片ロール法による液体急冷により、約 20 μ m のリボン状試料を作製した。これらのインゴットおよびリボンを粒径約 70 μ m に粉末化し、Ag 粉末(粒径約 70 μ m)と混合した。このとき組成は $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) となるようにした。この混合粉末を金型を用いて真空に引きながら 19.6MPa で加圧し、10mm ϕ \times 2 ~ 3mm の円盤状に成形後、1073K で 15h の熱処理を行い、焼結体試料とした。なお、本節においては、リボンから作製した試料を「試料 A」、インゴットから作製した試料を「試料 B」と呼ぶことにする。

2.4.3.2 解析および熱電特性測定

(1) XRD 測定

2.1.2.2 の(1)と同様にして、粉末 XRD 測定を行った。

(2) TEM-EDX 分析

2.3.2.2 の(1)と同様にして、TEM-EDX 分析を行った。

(3) 熱起電力測定およびゼーベック係数の決定

2.3.2.2 の(2)と同様にして、ディスク状試料の熱起電力測定を行い、また、ゼーベック係数を決定した。

(4) 電気抵抗測定および電気抵抗率の決定

2.1.2.2 の(3)と同様にして、ディスク状試料の電気抵抗測定を行って、電気抵抗率 ρ を決定した。

2.4.3 結果と考察

2.4.3.1 XRD 測定結果

X線回折結果より，インゴット(母合金)およびスピン・キャスト後のリボンの両者とも α -FeSi₂ と ϵ -FeSi の共存が確認された。これらに対し，Fig.2.4.1 に示す XRD パターンでは，試料 A(リボンから作製)では，主に β -FeSi₂ のピークが確認され，Ag 濃度の高いものでは ϵ -FeSi もわずかに存在した。Ag のピーク強度は Ag 濃度に伴い強くなった。また，試料 B(インゴットから作製)でも試料 A の場合と同様に，主なピークは β -FeSi₂ のものであったが， ϵ -FeSi のピークは試料 A と比べると多く存在した。Ag のピーク強度も試料 A の場合と同様，Ag 濃度に伴い強くなった。試料 B よりも試料 A の方が，より β 相が支配的となった理由は，スピン・キャスト処理により α および ϵ 相が微細化され， $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ の転移が生じやすいためによるものと思われる^{82), 83)}。また，試料 B についても，15h 熱処理することによって $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ の転移が起こり，結晶粒は大きくなった。転移できずに残った ϵ 相は試料 A, B のともに Ag 添加量に伴い増加した。すなわち， $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ の転移が進まなかったということと，これより Ag が増加することによって β 相への転移が抑制されるものと思われる。

2.4.3.2 熱電特性

Fig.2.4.2 は試料 A および B の 300K におけるゼーベック係数の Ag 組成による変化を示したものである。ここで試料は n 型半導体なので，ゼーベック係数は負の値を示すが，ここでは絶対値で表した。ゼーベック係数は Ag が金属的であるため Ag 添加に伴い減少した。Ag が少ないときは，試料 A のゼーベック係数が試料 B のものより大きかった。これは Fig.2.4.1 で確認したとおり，試料 B では金属である ϵ 相が試料 A の場合より，より増加するためにゼーベック係数が小さくなったものと思われる。また，試料 B における Ag 添加量

のゼーベック係数への影響はほぼ直線的であるのに対し，試料 A では 3at%Ag 付近までは減少量が小さく，特異的な曲線となった。これは Fig.2.4.1 で確認したとおり，Ag 量が少ない場合は，試料 B に比べ転移されずに残る ϵ 相が少ないため，その影響を受けず，あまり減少しないものと思われる。

Fig.2.4.3 は試料 A および B の 300K における電気抵抗率の Ag 組成による変化を示したものである。Ag の添加量に従い，電気抵抗率は減少している。インゴットから作製された試料 B の電気抵抗率はリボンから作製された試料 A よりも小さくなった。これは金属である ϵ 相が試料 B の方が多く存在しており，それによるものと思われる。また，Ag 添加量に伴う変化は，両者とも S 字型となった。このことより， ϵ あるいは Ag の金属相が少ない領域では，それがない場合に比べて電気抵抗に及ぼす影響が大きいために急激に減少するが，金属相がある程度の割合になると安定的になり，更に増加すると再びその影響を強めるものと思われる。

Fig.2.4.4 は試料 A および B のゼーベック係数および電気抵抗率から得られる出力因子の Ag 組成による変化を示したものである。リボンから作製した試料 A の出力因子は 3at%Ag までは増加し，それ以降では減少した。これは 3at%Ag までの増加は，ゼーベック係数はあまり減少しなかった (Fig.2.4.2) のに対し，電気抵抗は急激に減少した (Fig.2.4.3) ことによるものである。また，インゴットから作製した試料 B についても，3at%Ag まではあまり変化せず，それ以降では試料 A の場合と同様な振る舞いを示した。5at%Ag 付近まで試料 A の出力因子が試料 B の場合よりも大きくなったのは，Fig.2.4.2 の特異的な変化によるものである。すなわち，スピン・キャストによるリボン化のため，微細化された α および ϵ 相が $\alpha + \epsilon \rightarrow \beta$ の転移を促進し (すなわち転移できずに残る ϵ 相の量を抑え)，試料 B の場合より大きなゼーベック係数を示すことによるものと思われる。

2.4.3.3 TEM-EDX 分析

Fig.2.4.5(a)および(b)は $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ の試料 A(リボンから作製)および B(インゴットから作製)の TEM による明視野像写真である。 β 結晶粒に線が見られる。これは双晶で⁸⁴⁾、Fig.1.2 に示す $\beta\text{-FeSi}_2$ 単位胞の a 軸について 90° の(100)面の回転により生じるものである。試料 A の結晶粒の大きさは約 $100\mu\text{m}$ で、試料 B のものより小さかった。これはスピン・キャストによる液体急冷のため α および ε 相の粒成長が抑えられ、そのために β 相の結晶粒も小さくなったものと思われる。試料 B の β 相の結晶粒は Fig.2.4.5(b)の観察領域よりも大きかった。また、写真中に所々に見られる明るい部分は Si 相であったが、これは XRD では確認されなかった。

Fig.2.4.6 はリボンより作製した $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2\text{-3at\%Ag}$ (試料 A)の Ag-rich 領域の TEM による明視野像写真である。暗い灰色の領域は Ag で、明るい灰色の領域は $\beta\text{-FeSi}_2$ である。Ag は大きなものや小さなものが分布しており、試料 B とは異なっていた。この Ag の分布の仕方(分散状態)はインゴットとリボンとの違いから生じる結晶粒の大きさの違いによるものと思われる。すなわち、リボンの結晶粒がインゴットの場合に比べ微細なため、粒界で Ag が成長しやすいものと思われ、この分布(分散)状態の違いが、Fig.2.4.2 や Fig.2.4.3 の違いとなって現れたものと考えられる。すなわち、Ag の分散状態は熱電特性の改善に重要な因子であり、熱電特性の制御は結晶粒の制御により期待される。

2.4.4 この節のまとめ

前節までで、Ag 分散による Co 添加 FeSi_2 (n 型)の出力因子改善への有用性とその最適量(3at%Ag)やスピン・キャスト・リボンを経たディスク(焼結体)が優れており、電子移動因子におけるカテゴリーがディスクはバルクあるいはリボンと異なることを示した。これらは、Ag 分散状態のミクロ構造と密接な関係にあるものと推察される。

これらをふまえ本節では、種々の組成の Ag を分散させた Co 添加 FeSi_2 のディスク(焼結体)をリボンを経たものあるいはインゴットを

経たものの2種類作製し、両者について XRD, TEM-EDX 分析を行い、熱起電力および電気抵抗測定よりゼーベック係数 α および電気抵抗率 ρ を得、出力因子 P を算出し、ミクロ構造と熱電特性の関係について検討した。その結果、以下のような結論を得た。

- (1) インゴット(母合金)および As-スピン・キャスト・リボン状態では、両者とも α -FeSi₂ と ϵ -FeSi の二相だが、焼結・熱処理により β -FeSi₂ 相が得られた。
- (2) Ag 分散量の増加に伴い ϵ 相が増加して β 化が抑制されるが、リボン化すなわちスピン・キャスト処理により β 相転移前の α 相および ϵ 相が微細化され、 β 化が起こりやすくなる。
- (3) Ag は β -FeSi₂ の結晶粒と微粒子の間に存在し、 β 格子中にはほとんど固溶しなかった。
- (4) Ag 組成が少ない場合は、ゼーベック係数はあまり変化しないのに対し、電気抵抗率は急激に減少し、それにより出力因子は向上した。その傾向はスピン・キャスト・リボンより作製したものに顕著にみられ、3at%Ag で極大値を示した。
- (5) リボンより作製されたものとインゴットから作製されたものでは、Ag の分布の仕方(分散状態)が異なっており、この相違が出力因子へ影響することが示唆され、すなわち熱電特性の制御は結晶粒(ミクロ構造)の制御により可能であることが示唆された。

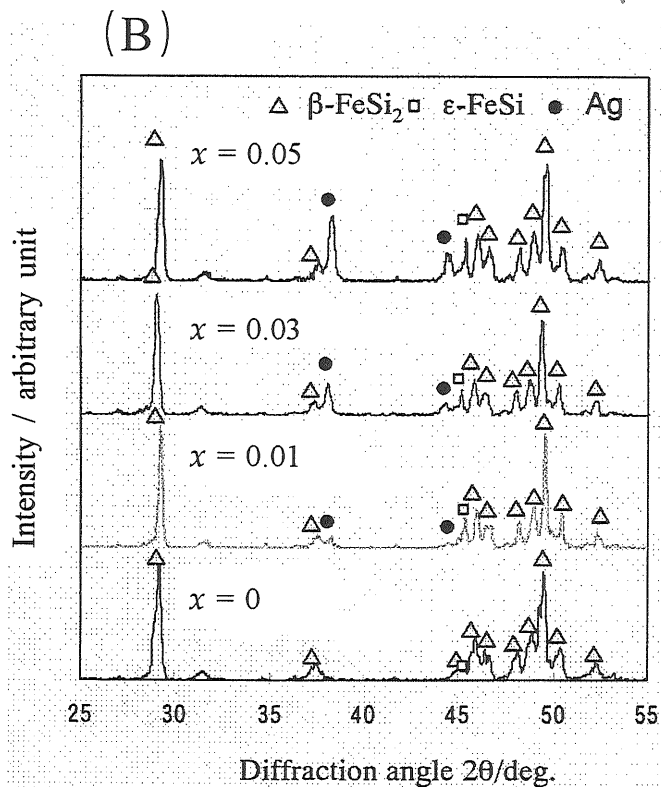
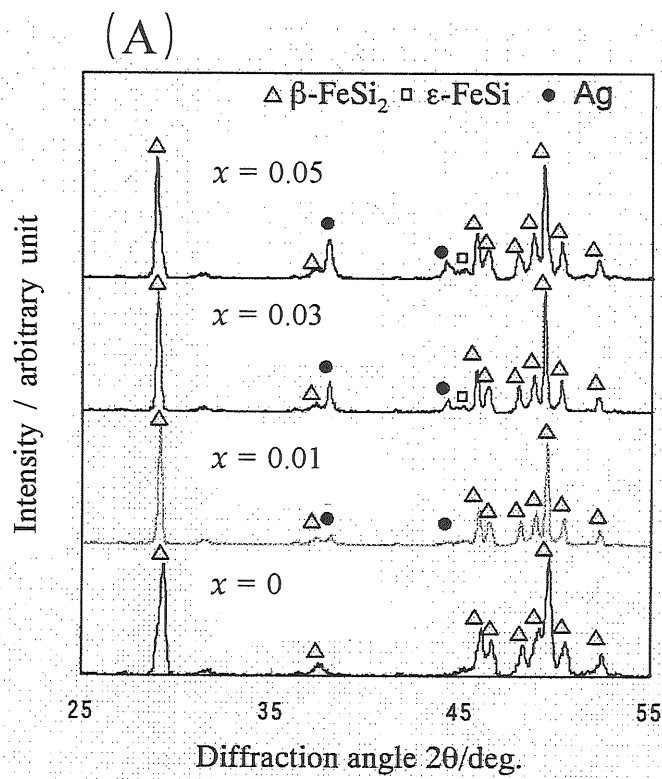


Fig2.4.1 XRD patterns of $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ discs sintered at 1073K for 15h.

(A) Ribbon \rightarrow Disc (B) Ingot \rightarrow Disc

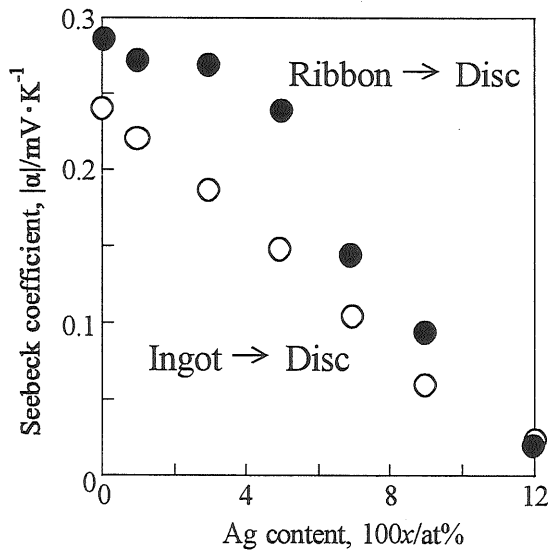


Fig.2.4.2 Absolute of Seebeck coefficients with changing Ag content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ discs at 300K.

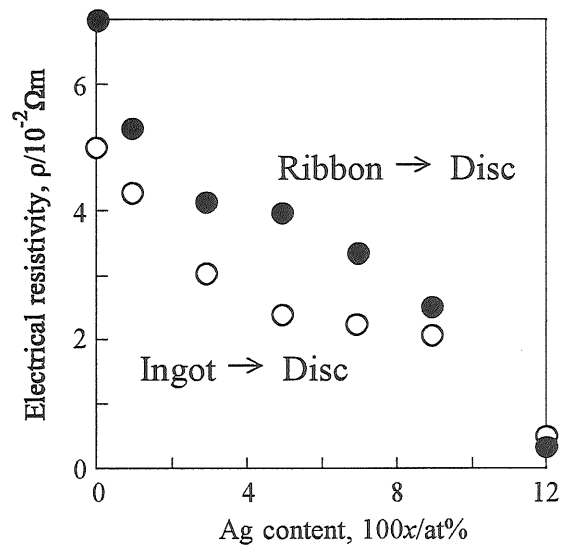


Fig.2.4.3 Electrical resistivities with changing Ag content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ discs at 300K.

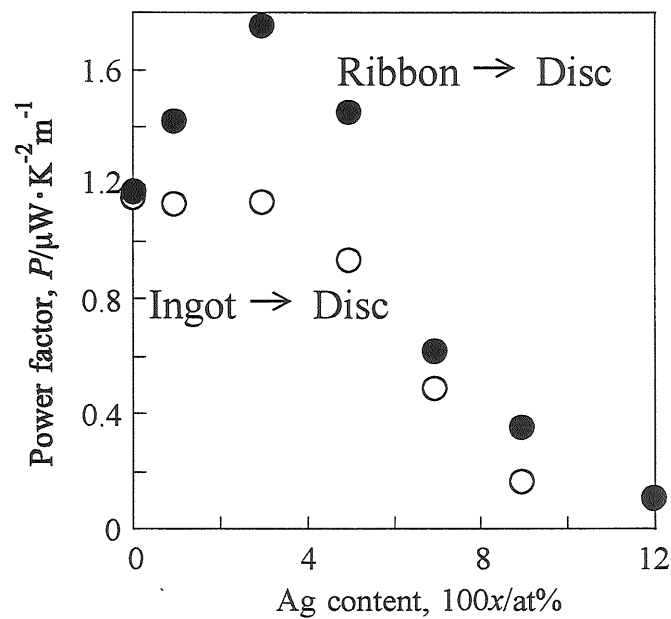


Fig.2.4.4 Power factors with changing Ag content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ discs at 300K.

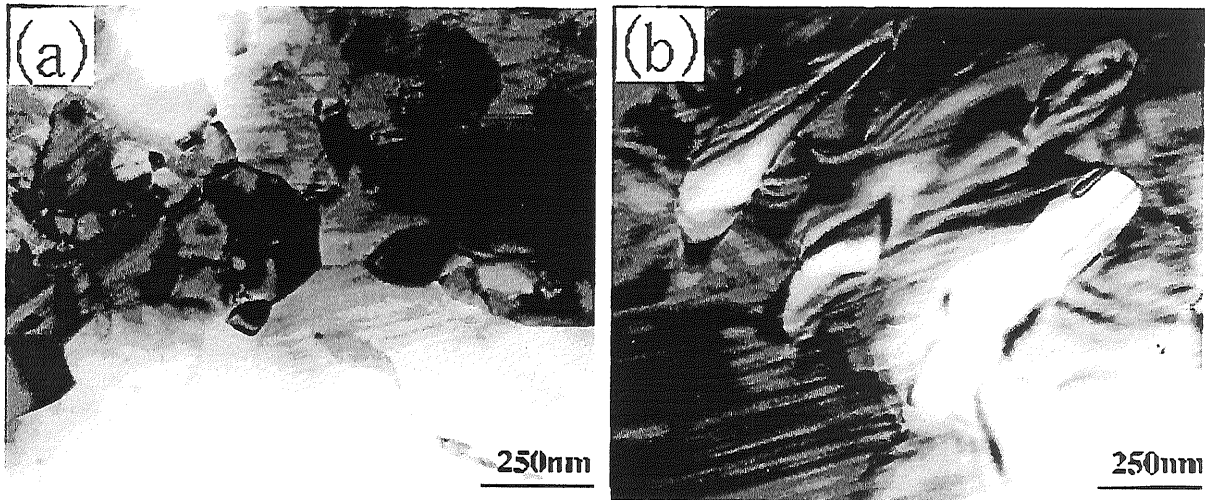


Fig.2.4.5 Bright field TEM images of $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ discs.

(A) Ribbon \rightarrow Disc (B) Ingot \rightarrow Disc

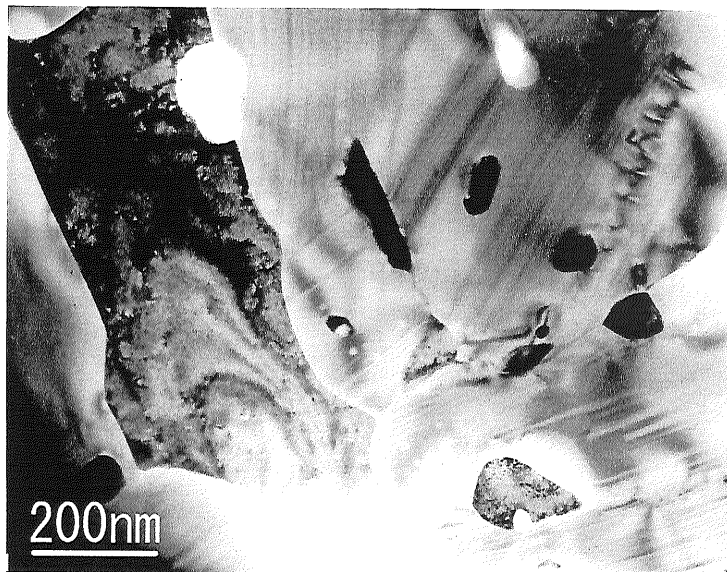


Fig.2.4.6 Bright field TEM image of $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.97}\text{Ag}_{0.03}$ disc from ribbon.

2.5 銀分散相の形成過程

2.5.1 はじめに

前節までで、Ag 分散による鉄シリサイドの性能指数の改善やその適正な組成(3at%Ag)や状態(リボンを経て得たディスク)等を得、Ag の分散状態は結晶粒や微細粒子の間に存在し、 β 格子中へはほとんど固溶しないことが確認された。また、特に 2.4 節では一旦リボン化過程を経ることにより、微細化が進み Ag 分散状態にも影響し、これが熱電特性へも関与し、すなわちマイクロ構造制御による熱電特性制御の可能性が示唆された。

ところで、Ag が結晶粒界や粉末粒界に存在することから、Ag と各々の粒子あるいは β 相マトリックスとの界面はミクロ的に金属-半導体接触となっており、特異な状態にあることが予想される。

そこで本節では Ag と他相との界面の状態を原子の分布状態(すなわち界面組成)から検討し、Ag 分散相の形成過程と、その熱電特性との関係について調べた。すなわち、 FeSi_2 中への Ag の自己拡散について IMA を用いてその濃度プロファイルを調べて拡散係数を得た。また、 FeSi_2 と Ag の相互拡散について TEM-EDX を用いて界面組成を調べて拡散経路を検討した。一方、Ag を分散させたリボンの熱起電力を測定し、ゼーベック係数を得た。更に、リボンを経たディスクの熱起電力と電気抵抗測定よりゼーベック係数と電気伝導度を得、出力因子を算出した。そして、拡散実験と熱電特性の関係より Ag 分散相の、特に界面に着目した熱電特性への影響について検討した。

その結果、一般に Ag は β 格子にほとんど固溶しないが、ごく一部拡散が進行すること、Co 添加 FeSi_2 (n 型)と Mn 添加 FeSi_2 (p 型)では FeSi_2 側の界面組成が異なること等がわかった。また、分散された Ag は純粋な Ag ではなく Fe や Si を固溶しており、そのために Ag が少ない組成(3at%)ではゼーベック係数があまり減少しないことが示唆された。⁸⁵⁾

2.5.2 実験方法

2.5.2.1 IMA 分析用試料の作製

電解鉄と高純度シリコンを高周波溶解し、1053Kで100 h真空中熱処理した FeSi_2 インゴットを鏡面仕上げした後、その上に Ag を、更にその上に Fe(分析時の Ag 飛散防止)を真空蒸着した。これを、真空中 973 ~ 1173K で 2 ~ 72h 拡散処理を行い、IMA 分析用試料とした。

2.5.2.2 TEM-EDX 分析用試料の作製

次に、電解鉄と高純度シリコンおよび Co あるいは Mn を高周波溶解して得た $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ あるいは $\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2$ インゴットを、1053K あるいは 1073K で 100h 真空中熱処理し、それを鏡面仕上げした後、同じく鏡面仕上げした Ag と密着させて 1053K あるいは 1073K で 3 ~ 10h 拡散処理を行った。

2.5.2.3 熱電特性測定用試料の作製

更に、電解鉄と高純度シリコン、 $M(= \text{Co or Mn})$ および Ag を高周波溶解して、種々の濃度の Ag を含む $(\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ インゴットを得、片ロール法による液体急冷により厚さ 50 μm のスピン・キャスト・リボンに加工した後、1073K で 1h 熱処理を行った。

また、 $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ については、スピン・キャスト・リボンに加工後、粉末にし、種々の割合で Ag 粉末と混合した後、10mm ϕ ×2mm のディスク状の圧粉体とした。これを真空中 1073K で 10h 焼結してディスク状試料を得た。

2.5.2.4 解析および熱電特性測定

(1) IMA 分析

2.5.2.1 で作製した IMA 分析用試料を、真空中 973 ~ 1173K で 2 ~

72h 拡散処理し，日立製イオンマイクロアナライザ IMA2A により，FeSi₂ 中への Ag の拡散濃度プロファイルを調べた。

(2) TEM-EDX 分析

2.5.2.2 で作製した TEM-EDX 分析用試料の拡散界面付近について，2.3.2.2 の(1)と同様にして，TEM-EDX 分析を行った。

(3) 熱起電力測定およびゼーベック係数の決定

2.3.2.2 の(2)と同様にして，リボンおよびディスク状試料の熱起電力測定を行い，また，ゼーベック係数を決定した。

(4) 電気抵抗測定および電気伝導度の決定

2.1.2.2 の(3)と同様にして，ディスク状試料の電気抵抗測定を行って，電気抵抗率 ρ に換算後，電気伝導度 $\sigma (= 1/\rho)$ を決定した。

2.5.3 結果と考察

2.5.3.1 自己拡散の IMA 分析

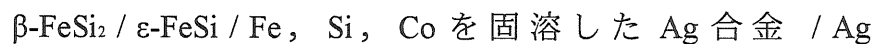
Fig.2.5.1 に IMA 分析により得た Ag の β -FeSi₂ に対する拡散係数 D_{Ag} と温度の逆数 $1/T$ の関係を示す。Ag の蒸着膜厚は 0.01 μ m 程度と薄いので，Ag の自己拡散が想定される。Ag は一般的には β -FeSi₂ 中にほとんど固溶せず， β 相の結晶粒界に析出するが⁷¹⁾，この結果より極一部の Ag が β -FeSi₂ 中に拡散することがわかる。拡散係数は $D_{Ag} = 0.011 \exp \{ -(235 \pm 13)/RT \}$ cm²s⁻¹ によって与えられる。ただし， $R = 8.31 \times 10^{-3}$ kJ mol⁻¹ K⁻¹。従って，例えば 1073K で 10h 熱処理した場合，拡散距離 $(2Dt)^{1/2}$ は約 0.5 μ m と見積もられる。

2.5.3.2 相互拡散の TEM-EDX 分析

Ag と β -FeSi₂ の厚さを厚くした場合，拡散後も表面に Ag が残存するので，相互拡散が起こることになる。Fig.2.5.2 に 1073K で 10h 拡散

処理した $\beta\text{-Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2/\text{Ag}$ 拡散対の界面付近の各元素の濃度分布について TEM-EDX により分析した結果を示す。これより、Fe および Si は Ag 側へ拡散するが、Ag は β 相側へほとんど拡散しておらず、先の IMA 分析により見積もられた $1073\text{K} \times 10\text{h}$ における拡散距離 $0.5\mu\text{m}$ とほぼ対応している。

Fig.2.5.3 に TEM-EDX 分析より得た $\beta\text{-Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{Si}_2$ ($M = \text{Co}$ or Mn)/Ag の相互拡散対における拡散経路を示す。 $\beta\text{-Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2/\text{Ag}$ 界面では $\epsilon\text{-FeSi}$ 相が、 $\beta\text{-Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2/\text{Ag}$ 界面では Si 相が生じる傾向があり、Ag には Fe および Si が固溶することがわかる。すなわち傾斜構造は、Co をドーピングした場合には



となり、Mn をドーピングした場合には



となる。なお、TEM 観察の結果、Fe、Si、Co または Mn を固溶した Ag 合金の領域は 1073K で 10h 拡散処理で、 $100\mu\text{m}$ 以上に拡がることが確認された。

Fig.2.5.3 に示す拡散経路は拡散の途中に現れる相を示し、最終的に平衡状態になると $\beta\text{-Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{Si}_2$ ($M = \text{Co}$ or Mn) と Ag 合金になることを予想している。 $(\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Co}$ or Mn) リボンにおいては溶解 \rightarrow 凝固を経るため状態図の平衡状態に近いと考えられる。

2.5.3.3 熱電特性

Fig.2.5.4 に $(\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Co}$ or Mn) リボンの 300K におけるゼーベック係数の Ag 濃度依存性を示す。Co をドーピングした場合ゼーベック係数に及ぼす Ag の影響は殆どない。これに対して Mn をドーピングした場合ゼーベック係数は Ag 濃度の増加と共に急激に減少する。この原因は、Ag が n 型のドーピング元素の様な働きをすることを示し、Mn をドーピングした場合には Ag を添加すると性能が悪化することを示す。

300K における $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ ディスクのゼーベック係数を

Fig.2.5.5 に、電気伝導度を Fig.2.5.6 に示す。Co をドーピングしている
ので n 型でありゼーベック係数は負になるので、絶対値で示してい
る。焼結体ディスクにおいては、基本的に Fig.2.5.3 に示した様な相
互拡散による傾斜構造をとることが想定される。ゼーベック係数は
Ag 濃度の増加に伴い 3at%Ag までゆっくり減少し、それ以上の Ag 濃
度になると急激に減少する。電気伝導度は 3 at%Ag までやや急に増
加し、それ以上の Ag 濃度になると約 10at%Ag までほぼ一定になる。
このような複雑な挙動は $\beta\text{-Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ と Ag のゼーベック係数や電気
伝導度の組成平均では説明がつかず、傾斜構造の影響によるものと思
われる。

Fig.2.5.7 に $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ ディスクの 300K における出力因子の Ag
濃度依存性を示す。出力因子は 3at%Ag まで増加し、その後減少し
ている。出力因子はゼーベック係数の二乗に電気伝導度を乗じた値
であるので、出力因子の最大値の出現は、3at%Ag まで電気伝導度が
増加し、ゼーベック係数は 3at%Ag までほとんど減少しなかったこ
とによる。

2.5.4 この節のまとめ

前節までで、Ag 分散効果の鉄シリサイド(特に Co 添加)への有用
性について示した。その際、Ag は結晶粒界や粉末粒界に存在し、 β
格子中へはほとんど固溶しないことや、特に 2.4 節では一旦リボン
化過程を経ることにより、微細化が進み Ag 分散状態にも影響し、
これが熱電特性へも関与し、すなわちミクロ構造制御による熱電特
性制御の可能性を示唆した。このときの Ag の状態は接触している β
相の影響を受け、特異な状態にあることが予想される。

そこで本節では Ag と他相との界面の状態を原子の分布状態(すな
わち界面組成)から検討し、Ag 分散相の形成過程と、その熱電特性
との関係について調べるため、IMA を用いた FeSi_2 中への Ag の自己
拡散の濃度プロフィールを調べて拡散係数を得、また、TEM-EDX を
用いて FeSi_2 と Ag の相互拡散における界面組成を調べて拡散経路を

検討した。更に、熱起電力および電気抵抗測定によりゼーベック係数 α と電気伝導度 σ を得、出力因子 P を算出した。その結果、以下のような結論を得た。

- (1) 一般に Ag は β 格子にほとんど固溶しないが、ごく一部拡散が進行し、拡散係数 $D_{Ag} [\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$ は $0.011\exp\{-(235\pm 12)/RT\}$ により得られる ($R = 8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)。
- (2) 相互拡散対の傾斜構造は、Co をドーピングした場合には $\beta\text{-FeSi}_2 / \epsilon\text{-FeSi} / \text{Fe, Si, Co}$ を固溶した Ag 合金 / Ag となり、Mn をドーピングした場合には $\beta\text{-FeSi}_2 / \text{Si} / \text{Fe, Si, Mn}$ を固溶した Ag 合金 / Ag となる。
- (3) リボンの傾斜構造は拡散の最終段階に相当する $\beta\text{-FeSi}_2 / \text{Fe, Si, Co}$ または Mn を固溶した Ag 合金であった。また、ディスク(焼結体)の傾斜構造は相互拡散対のそれに近いと推察される。
- (4) Ag が n 型のドーパントとして作用することにより、Ag 濃度の増加に伴い $(\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ リボンのゼーベック係数は減少し、 $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ リボンではあまり変化しなかった。
- (5) $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ ディスクの電気伝導度は 3at%Ag まで Ag 濃度の増加に伴い増加したのに対し、ゼーベック係数は 3at%Ag 付近まであまり変せず、その結果、出力因子は 3at%Ag で最大になった。これは分散された Ag は純粋な Ag ではなく Fe や Si を固溶したものであるためであることが示唆された。

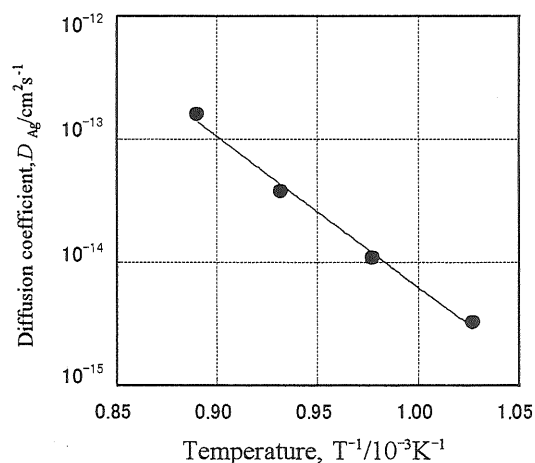


Fig.2.5.1 Diffusion coefficients of Ag in β -FeSi₂ with changing reciprocal temperature.

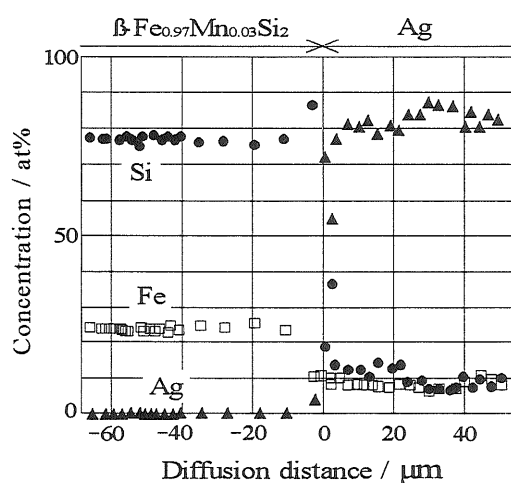


Fig.2.5.2 Concentration profiles at interface between β -Fe_{0.97}Mn_{0.03}Si₂ and Ag after annealing for 10h at 1073K.

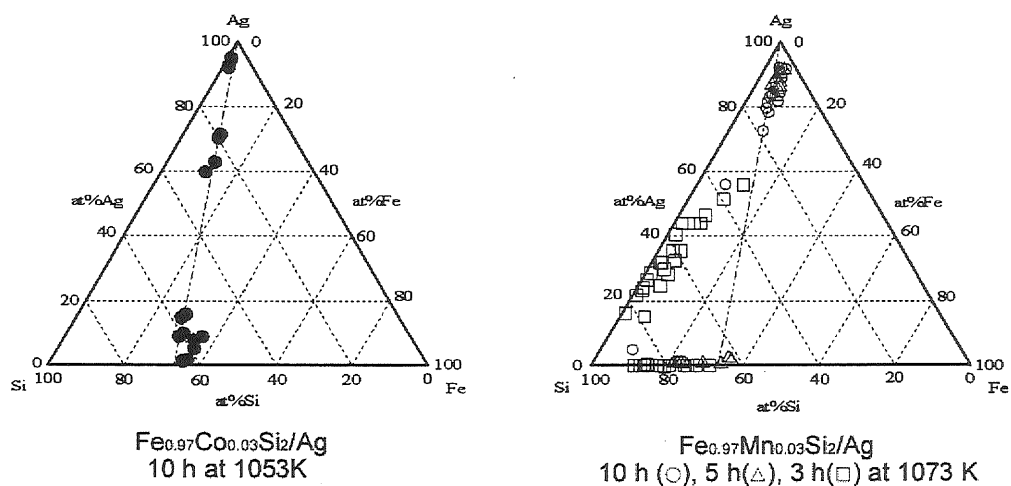


Fig.2.5.3 Diffusion paths between β -FeSi₂ and Ag.

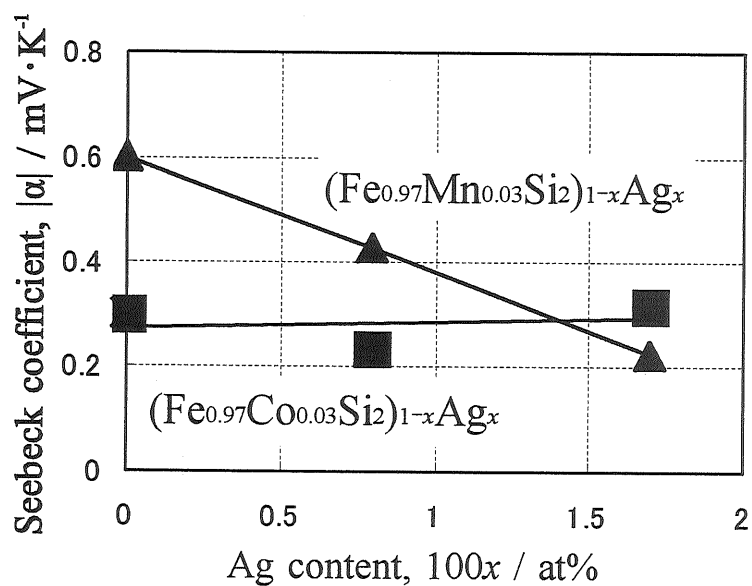


Fig.2.5.4 Absolute of Seebeck coefficients with changing Ag content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ ($M = \text{Co}$ or Mn) ribbons at 300K.

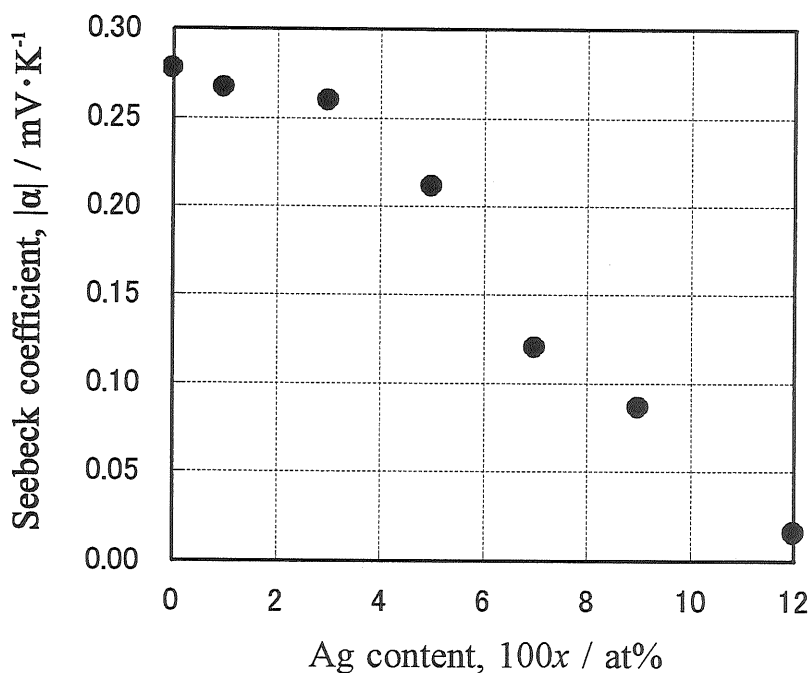


Fig.2.5.5 Absolute of Seebeck coefficients with changing Ag content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ discs at 300K.

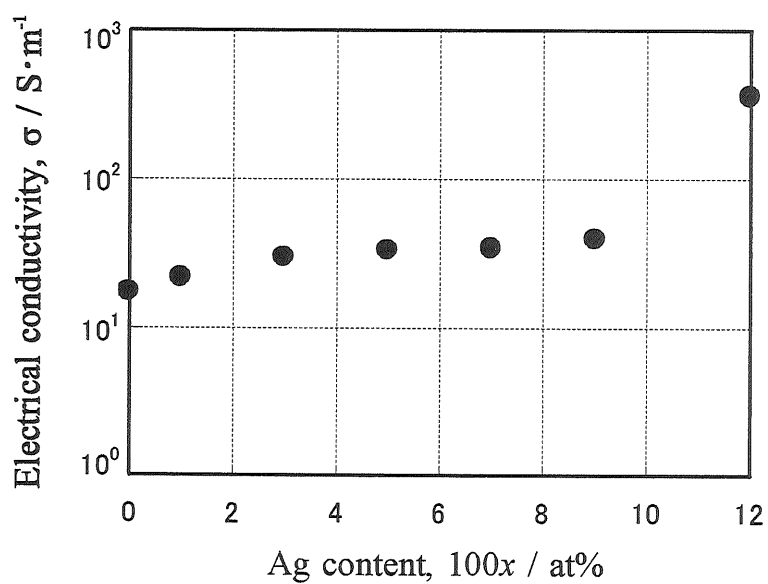


Fig.2.5.6 Electrical conductivities with changing Ag content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ discs at 300K.

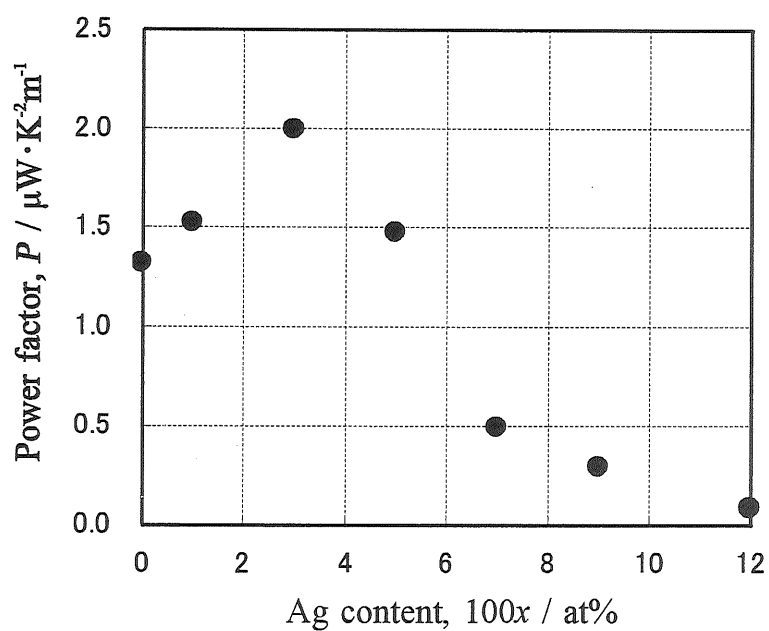


Fig.2.5.7 Power factors with changing Ag content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ discs at 300K.

2.6 この章のまとめ

本章では、分散相として Ag に着目し、鉄シリサイドの熱電特性へやマイクロ構造への影響を、分散法や試料作製法もからめて検討した。その結果、以下のような結論を得た。

- (1) Ag は n 型の Co 添加 FeSi_2 の出力因子向上に有効であった。
- (2) Ag 分散法は、Ag 粉末添加よりも AgNO_3 溶液処理が効果的であった。
- (3) 分散相のモデル化により、理論計算による熱電特性試算の可能性が示唆された。
- (4) 2 ~ 3at%Ag で出力因子の最大値が得られた。
- (5) 鉄シリサイドの状態は、スピン・キャスト・リボンを粉末化したものより得た焼結体の出力因子が最も大きかった。
- (6) スピン・キャスト・リボンを経て得た焼結体中の Ag の分散状態は、経なかった焼結体中のそれとはことになっており、この制御により熱電特性の制御の可能性が示唆された。
- (7) Ag は結晶粒界、粉末粒界および β 相マトリックス中に存在し、 β 相にほとんど固溶しないが、極わずかに拡散することが確認された。
- (8) Ag は Fe, Si, Mn あるいは Co を固溶し、これが出力因子を大きくすることが示唆された。
- (9) β 相と Ag 相の界面は、純粋な β 相あるいは純粋な Ag 相ではなく、Ag 相への Fe, Si, Mn あるいは Co の固溶と、その拡散速度の違いにより、傾斜構造にあった。出力因子向上の一因は、この傾斜構造にあることが示唆された。
- (10) 焼結体における電子移動因子は、バルクおよびリボンのそれとは異なることが示唆された。
- (11) Ag 量の増加に伴い、 ε 相が増加して β 相の生成が抑えられるか、スピン・キャスト処理により β 相転移前の α および ε 相が微細化され、 β 化が促進された。

第 3 章 銅相の分散

～銅分散相の熱電特性と相転移に及ぼす効果～

3.1 はじめに

第 2 章で、分散相として Ag に着目し、その組成やマイクロ構造が熱電特性に及ぼす影響等について検討してきた。そこで、

- ① 出力因子を向上させることに有効である。
- ② Ag 粉末を混合させるよりも AgNO₃ 溶液処理により鉄シリサイド粉末表面に Ag を付着させて分散させる方が出力因子に有効に作用する。
- ③ Mn 添加 FeSi₂(p 型)よりも Co 添加 FeSi₂(n 型)へ効果的に作用する。
- ④ Co 添加 FeSi₂において 3at%Ag で最大の出力因子を示す。
- ⑤ バルク、リボン(液体急冷)およびディスク(焼結体)ではディスクの出力因子が最も大きくなる。その際、リボンを経てディスク化したものが、特に効果がある。
- ⑥ ディスクの電子移動因子は、バルクあるいはリボンのそれとはカテゴリーが異なる。
- ⑦ Ag は β 化を抑制するが、リボン化による結晶の微細化によって、それを補うことができる。
- ⑧ Ag 分散状態(結晶粒)の制御により、熱電特性制御の可能性が示唆された。
- ⑨ Ag は結晶粒界や粉末粒界に存在し、 β 格子にほとんど固溶しない。しかし、ごく一部は拡散が進行する。
- ⑩ β 化処理後の分散された Ag は純粋な Ag ではなく、Fe や Si あるいは n 型化や p 型化のための不純物元素を固溶している。これにより Ag 組成が少ない領域では、Ag を単純に混合した場合に予想されるものと異なる振る舞いをする(3at%Ag で最大値)。

等が示された。このように Ag は鉄シリサイドの熱電特性改善に有効な物質であるということが言える。そこで、他にも同様なあるい

はより効果的に作用する物質への興味が生じる。

Ag と類似性が期待されるもののひとつに Cu がある。両者はともに周期律表の 11 族の所属し、Cu: $(4s)^1(3d)^{10}$ 、Ag: $(5s)^1(4d)^{10}$ の電子配置をとる。また、Cu は β 化を促進する物質で、 $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ の相転移に有効であるとの報告もなされている^{86), 87)}。

そこで本章では、Ag に変わって Cu を分散相とし、Co 添加 FeSi_2 の熱電特性とミクロ構造について調べるとともに、Si 過剰の Co 添加 $\text{FeSi}_{2.5}$ (α 相) についても同様に調べ、 β 化相転移について検討した。すなわち、種々の組成 Cu を分散させた $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ あるいは $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2.5}$ の組成のリボンあるいはディスク(焼結体)について、TEM-EDX および XRD 分析を行い、熱起電力および電気抵抗測定によりゼーベック係数と電気伝導度を得、またハーマン法により無次元性能指数を得、これらより熱伝導度を算出した。

その結果、Cu は Ag と同様に結晶粒界や粉末粒界およびマトリックス中に分散され、 α 相であった $\text{FeSi}_{2.5}$ が 1at%Cu 分散で主成分が β 相となる相へと転移した。また、格子熱伝導を抑える効果により、熱電特性改善効果が示唆された。⁸⁸⁾

3.2 実験方法

3.2.1 試料作製

$(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x)_{1-y}\text{Cu}_y$ ($x = 2, 2.5$; $y = 0, 0.01, 0.03$) となるように電解鉄、高純度シリコン、Co および Cu を精秤した。これらを真空中で高周波溶解し、室温にまで冷却してインゴットを得た。このインゴットの一部を切り取り、片ロール法による液体急冷により、厚さ約 50 μm のリボン状試料を得た。このリボンをメノウ乳鉢を用いて粉碎し粉末化した。この粉末を真空中に引きながら 19.6MPa での単軸プレスにより厚さ 2 ~ 3mm、径 10mm のディスク状試料を得、リボンは 1073K \times 2h の、ディスク状試料は 1423K で 2h に続けて 1073K で 4h の熱処理を行いディスク状の焼結体を得た。

3.2.2 解析および熱電特性測定

(1) XRD 測定

2.1.2.2 の(1)と同様にして，粉末 XRD 測定を行った。

(2) TEM-EDX 分析

2.3.2.2 の(1)と同様にして，TEM-EDX 分析を行った。

(3) 熱起電力測定およびゼーベック係数の決定

2.3.2.2 の(2)と同様にして，リボンおよびディスク状試料の熱起電力測定を行い，また，ゼーベック係数を決定した。

(4) 電気抵抗測定および電気伝導度の決定

2.1.2.2 の(3)と同様にして，リボンおよびディスク状試料の電気抵抗測定を行って，電気抵抗率 ρ に換算後，電気伝導度 $\sigma (= 1/\rho)$ を決定した。

(5) 無次元性能指数および熱伝導度の決定

ハーマン法により無次元性能指数 ZT を得，熱伝導度 $\kappa = \alpha^2 \sigma / Z$ を算出した。ここでは，ハーマン法の詳細については省略するが，試料の両端に電極でつなぎ，直流および交流電流を流すことにより得られる各値より

$$ZT = (R_{dc} - R_{ac}) / R_{ac} \quad (3.1)$$

が得られる⁸⁹⁾。ここで R_{dc} あるいは R_{ac} は直流あるいは交流電流のときの電気抵抗で， T は試料の平均温度である。

3.3 結果と考察

3.3.1 XRD および TEM-EDX 分析

XRD より, $x = 2$ におけるリボンおよびディスクでは β 相と Cu が確認され, これらの相は TEM でも確認された。

一方, $x = 2.5$ におけるリボンでは, XRD により 0at%Cu の場合, 主成分として α 相が確認されたが, これ以外 (Cu が存在する場合) では, β 相, Si 相および Cu 相が確認された。これは, Cu が無い場合, 熱処理による $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ が十分に進まなかったものと考えられる。これに対し, Cu 存在下では $\beta + \text{Si}$ がみられることから, Cu は β 化を促すものと思われ, これは Ito らの報告^{86), 87)}を裏付けるものである。**Fig.3.1** は $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2.5})_{0.97}\text{Cu}_{0.03}$ リボンの明視野像写真である。写真の領域では β 相が支配的で, Si 相および Cu 相が粒界と β 相のマトリックス中にみられた。

3.3.2 ゼーベック係数

Fig.3.2 は $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x)_{1-y}\text{Cu}_y$ ($x = 2, 2.5$; $y = 0, 0.01, 0.03$) リボンおよびディスクの 300K におけるゼーベック係数の Cu 組成の影響を示したものである。 $x = 2$ におけるリボンのゼーベック係数は Cu の増加に伴い減少した。これは β 相中に分散する Cu 相の電子状態の違いによるものと考えられる。一方, $x = 2.5$ におけるリボンのゼーベック係数は 1at%Cu 以下では増加し, それ以上では Cu の増加に伴い減少した。この増減は Cu 相が原因となる β 相の形成に関与するものと思われる。 $x = 2$ におけるディスクのゼーベック係数はリボンの場合よりも大きかった。ディスクにおいては粉末粒子による粒界がゼーベック係数を大きくするものと思われる。

3.3.3 電気伝導度

Fig.3.3 は $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x)_{1-y}\text{Cu}_y$ ($x = 2, 2.5$; $y = 0, 0.01, 0.03$) リボンおよびディスクの 300K における電気伝導度の Cu 組成の影響を示したものである。 $x = 2$ における Cu 添加里ボンの電気伝導度は Cu の増加に伴い減少した。この減少は Cu 相と β 相との粒界によるものと思われる。 $x = 2.5$ におけるリボンの電気伝導度は 1at%Cu 以下では急に減

少し、それ以上ではあまり変化しなかった。急激に減少した理由は、 β 相の形成によるものだと考える。ディスクの電気伝導度はリボンのものより小さかった。ディスクにおいては粉末粒子による粒界が電気伝導度を小さくするものと考えられる。

3.3.4 出力因子

Fig.3.4 は $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x)_{1-y}\text{Cu}_y$ ($x = 2, 2.5$; $y = 0, 0.01, 0.03$) リボンおよびディスクの 300K における出力因子の Cu 組成の影響を示したものである。 $x = 2$ におけるリボンの出力因子は Cu の増加に伴い減少した。これは、ゼーベック係数、電気伝導度ともに減少することによる。 $x = 2.5$ におけるリボンの出力因子は 1at%Cu 以下では急に増加し、それ以上では減少した。ディスクの出力因子はゼーベック係数は大きい、電気伝導度が小さいことのために、リボンとあまり変わらなかった。

3.3.5 無次元性能指数

Fig.3.5 は $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x)_{1-y}\text{Cu}_y$ ($x = 2, 2.5$; $y = 0, 0.01, 0.03$) リボンの 300K における無次元性能指数の Cu 組成の影響を示したものである。 $x = 2$ における無次元性能指数は Cu の増加に伴い減少した。 $x = 2.5$ における無次元性能指数は 1at%Cu 以下では急に増加し、それ以上では Cu の増加に伴いゆっくり減少した。この増加は β 相の配列によるものである。

3.3.6 熱伝導度

Fig.3.6 は $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x)_{1-y}\text{Cu}_y$ ($x = 2, 2.5$; $y = 0, 0.01, 0.03$) リボンの 300K における熱伝導度の Cu 組成の影響を示したものである。熱伝導度 κ は格子熱伝導度と電子熱伝導度の和で表され、前者は格子振動に伴うもの、後者は電子伝導に伴うものである。電子熱伝導度は $L\sigma T$ により見積もられる。ここで、 L はローレンツ因子である。しかし電子熱伝導度の寄与は小さく、測定される熱伝導度はほとんど格子熱

伝導度に等しい¹¹⁾。 $x = 2$ における熱伝導度は Cu の増加に伴い減少した。この減少は β 相中に分散された Cu 相が熱伝導を抑えることを示唆する。 $x = 2.5$ における熱伝導度は 1at%Cu 以下では Cu の増加に伴い急に減少した。これは β 相の形成によるものである。 $x = 2$ における熱伝導度は $x = 2.5$ におけるものより小さい。これは 300K において Si の熱伝導度が β 相のものより大きいことによる。

3.4 この章のまとめ

第 2 章で得た, Ag 分散相の鉄シリサイドの熱電特性改善効果をふまえ, Ag と同様の作用が期待され, また, β 化促進作用が報告される Cu^{86), 87)}を新たな分散相として, Fe_{0.97}Co_{0.03}Si₂ リボンあるいはディスク(焼結体)および Si 過剰の Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2.5} リボンあるいはディスクについて, そのミクロ構造と熱電特性の関係および相転移に及ぼす効果を調べるため, TEM-EDX および XRD 分析を行い, 熱起電力および電気抵抗測定によりゼーベック係数 α と電気伝導度 σ を得, またハーマン法により無次元性能指数 ZT を得, これらより熱伝導度 κ を算出した。その結果, 以下のような結論を得た。

- (1) (Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_x)_{1-y}Cu_y ($x = 2, 2.5$; $y = 0, 0.01, 0.03$) リボンにおいて, $x = 2.5$ で $y = 0$ の場合のみ主に α 相からなり, その他の組成では β 相が主成分で, Cu が β 相の形成を促進した。その際 Cu はマトリックス中や粒界に分散されていた。
- (2) $x = 2$ におけるリボンのゼーベック係数と出力因子は, Cu 量の増加に伴い減少したが, $x = 2.5$ では増加した。
- (3) $x = 2$ におけるリボンの電気伝導度と熱伝導度は, Cu 量の増加に伴い緩やかに減少したが, $x = 2.5$ では大きく減少した。
- (4) $x = 2$ における無次元性能指数は, Cu の増加に伴い減少した。
 $x = 2.5$ における無次元性能指数は増加したが, その値は $x = 2$ とほぼ同じであった。
- (5) Cu は格子熱伝導を抑える傾向があることにより, 熱電特性を改善する効果があることが示唆された。

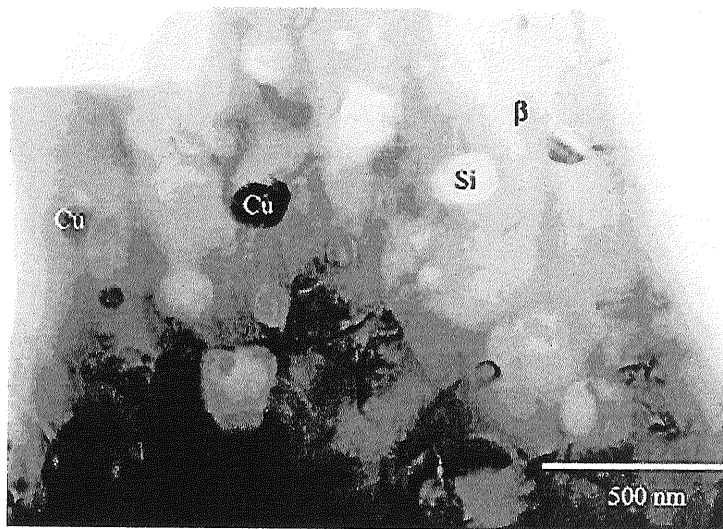


Fig.3.1 Bright field TEM image of $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{2.5})_{0.97}\text{Cu}_{0.03}$ ribbon.

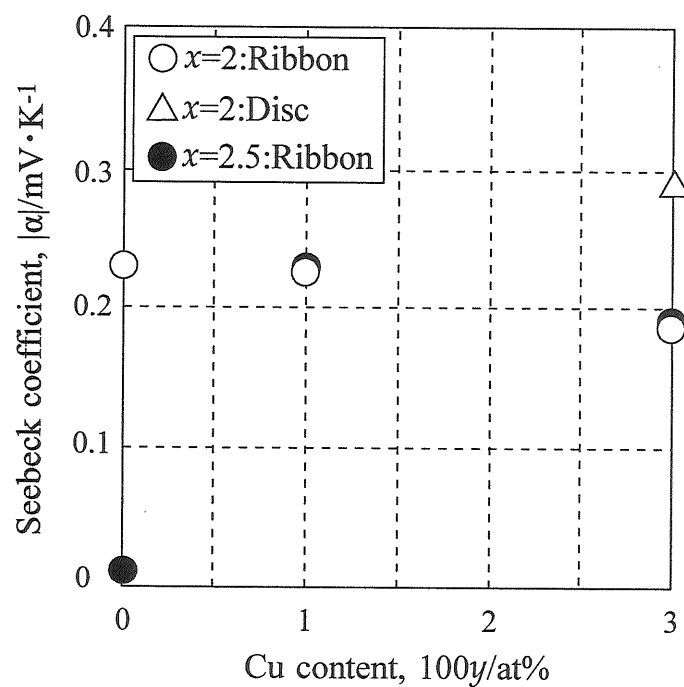


Fig.3.2 Absolute of Seebeck coefficients with changing Cu content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x)_{1-y}\text{Cu}_y$ ribbons and disc at 300K.

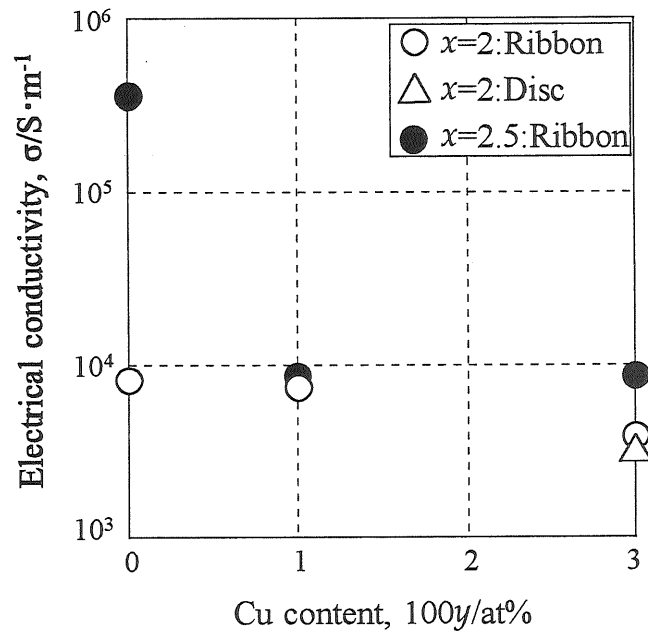


Fig.3.3 Electrical conductivities with changing Cu content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x)_{1-y}\text{Cu}_y$ ribbons and disc at 300K.

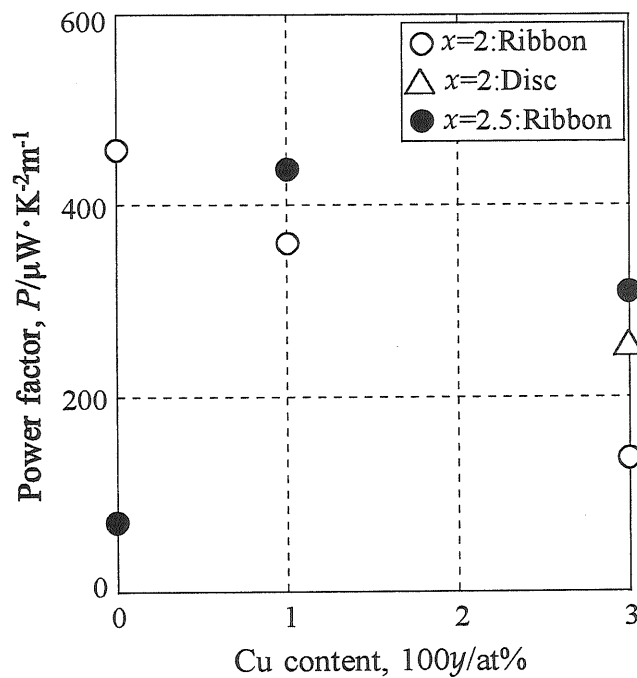


Fig.3.4 Power factors with changing Cu content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x)_{1-y}\text{Cu}_y$ ribbons and disc at 300K.

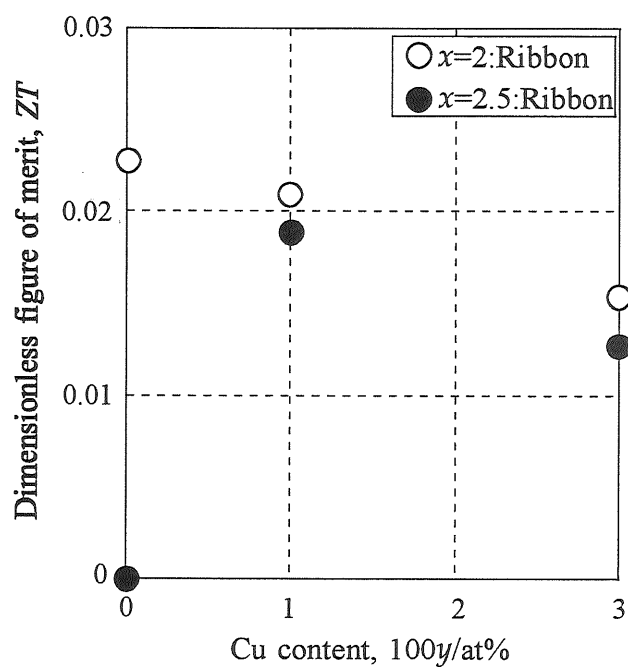


Fig.3.5 Dimensionless figure of merits with changing Cu content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x)_{1-y}\text{Cu}_y$ ribbons at 300K.

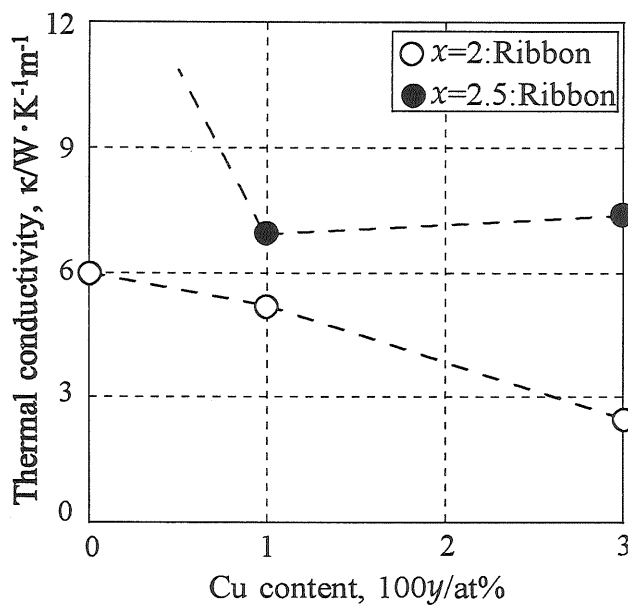


Fig.3.6 Thermal conductivities with changing Cu content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x)_{1-y}\text{Cu}_y$ ribbons at 300K.

第 4 章 アンチモン相の分散

～アンチモン分散相の熱電特性と液相効果～

4.1 はじめに

前章(第 3 章)で, Ag に変わる分散相として Ag と同様な効果と β 化促進作用が期待される Cu を採用して, 熱電特性の改善を試み, ミクロ構造と β 化転移について検討を行った。それにより, Cu も Ag の場合と同様, 結晶粒界や粉末粒界およびマトリックス中に存在して, ほとんど固溶はみられず, Cu の β 化促進作用が確認された。また, FeSi_2 への Cu 添加は性能を減少させたが, Si 過剰である $\text{FeSi}_{2.5}$ では 1at%Cu で向上することが確認され, 更に, Cu が格子熱伝導を抑えることにより熱電特性改善効果が示唆された。ここで 1at%Cu でも α 組成である $\text{FeSi}_{2.5}$ を, 主成分が β 相となる相へと転移させる点に興味を持たれる。 β 相は通常, L(液相) \rightarrow α 相 + ϵ 相の転移を経て, 1255K で α 相 + ϵ 相 \rightarrow β 相の包析反応あるいは 1210K で α 相 \rightarrow β 相 + Si の包晶反応による相転移によって得られる⁴⁶⁾。Cu はこの包晶反応を促進するものと考えられる。しかし, 包析反応で β 相を得る場合も, 包晶反応で β 相を得る場合も, 両者とも β 相以外の相が形成される(前者は, 反応式上では β 相の单相であるが, β 相領域組成は非常に狭いため, ϵ 相あるいは Si 相の形成が予想される)。これは一般に熱電特性にとっては有害で, β 相のみ单相として存在し, これに適正な分散相が作用することが望ましい。これに関して, Sb フラックス中で溶融した Fe を Si 上にエピタキシャル成長させることにより, β - FeSi_2 が直接生成するという報告がなされており^{87), 88)}, 併せて分散相としての Sb の効果も非常に興味を持たれるところである。Sb は比較的低融点(906.3K)のため, 通常の β 相生成温度では液相状態にあるので, Sb 分散により新たな効果が期待される。

そこで本章では, Sb を分散相とした $\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{Si}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) スピン・キャスト・リボンを用いて TEM-EDX および XRD による分析し, 熱起電力および電気抵抗測定によりゼーベック係数と電気抵抗率を得, 出力因

子を算出して、ミクロ構造と熱電特性における Sb 液相効果について検討した。

その結果、Sb は固溶されず β 相の粒界に Sb-rich 相として存在した。また、Sb の増加により ε 相が増加し、ゼーベック係数、電気抵抗率ともに減少するが、結局、出力因子はあまり変化しなかった。更に、ゼーベック係数と Sb 組成の関係がリニアでないことから仮定される計算結果により、Sb-rich 相では高い出力因子を示すことが示唆された。⁹⁰⁾

4.2 実験方法

4.2.1 試料作製

$(\text{Fe}_{0.92}\text{M}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Sb}_x$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$; $x = 0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.9$) となるように電解鉄、高純度シリコン、Mn または Co および Sb を精秤した。これらを Ar 雰囲気中で高周波溶解し、室温にまで冷却してインゴットを得た。このインゴットの一部を切り取り、単ロール法による液体急冷により厚さ約 30 ~ 40 μm のリボン状試料を得た。このリボンを 1073K あるいは 873K で 2h の熱処理を行い、解析・測定試料とした。

4.2.2 解析および熱電特性測定

(1) XRD 測定

2.1.2.2 の(1)と同様にして、粉末 XRD 測定を行った。

(2) TEM-EDX 分析

2.3.2.2 の(1)と同様にして、TEM-EDX 分析を行った。

(3) 熱起電力測定およびゼーベック係数の決定

2.3.2.2 の(2)と同様にして、リボンおよびディスク状試料の熱起

電力測定を行い，また，ゼーベック係数を決定した。

(4)電気抵抗測定および電気伝導度の決定

電気抵抗は，任意の形状を持つ薄片状試料の測定に広く用いられる Van der Pauw 法により得た。ここで，この方法の詳細については両略するが，試料状の任意の 4 点 A, B, C, D(周回路)において，A → B に電流 I_{AB} を流したときの D-C 間の電位差を V_{DC} とすると，

$$R_{AB-DC} = V_{DC}/I_{AB} \quad (4.1)$$

が得られる。同様に，B → C に電流 I_{BC} 流したときの A-D 間の電位差を V_{AD} とすると，

$$R_{BC-AD} = V_{AD}/I_{BC} \quad (4.2)$$

が得られる。このとき試料は等法的な導体で，また，試料の厚さが d であるとき，電気抵抗率 ρ は

$$\rho = (\pi d f / 2 \ln 2) (R_{AB-DC} + R_{BC-AD}) \quad (4.3)$$

で求められる⁹¹⁾。ここで f は R_{AB-DC}/R_{BC-AD} の関数で表される補正值である (Fig.4.1 参照)。

4.3 結果と考察

4.3.1 TEM-EDX 分析

Fig.4.2 は 1073K で 2h 熱処理された $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.996}\text{Sb}_{0.004}$ リボンの明視野像写真および濃度分析結果である。写真中の A ではほぼ全体的に $\beta\text{-FeSi}_2$ 相がみられ，Sb 相は得られなかった。 β 相はスピン・キャスト処理による $L(\text{液相}) \rightarrow \alpha\text{-FeSi}_2 + \varepsilon\text{-FeSi}$ の共晶反応を経て，その後の熱処理により生じるが，リボンの結晶粒が微細なために， $\alpha\text{-FeSi}_2 + \varepsilon\text{-FeSi} \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2$ の転移が素早く成され，Sb は固溶されなかったものとする。写真中の B は，サイズは 100nm 程で，Sb が最も多く，Fe および Si 組成を調べたところ， β 相とほぼ一致した。Sb-Si 状態図から考えると，液状 Sb に対する Si の固溶限が小さく，そのため Si は Sb と化合物等をつくらず， β 相のまま存在するものと思われる。ま

た Sb-rich 相はスピン・キャストされる間に，液状 Sb 中で形成され，その後，残っている Fe や Co とともに固溶し，熱処理の間に β 相の結晶粒界に沿って生じるものと思われる。

Fig.4.3 はスピン・キャスト後 1073K で 2h 熱処理された $(\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.996}\text{Sb}_{0.004}$ リボンの明視野像写真および濃度分析結果である。写真のほとんどの領域が β 相で，A における組成は β 相の組成とほぼ同じであった。**Fig.4.2** でみられたような Sb-rich 相もみられた。また写真中 B は，Fe を多く含んだ Sb-rich 相であった。

Fig.4.4 はスピン・キャスト後 1073K で 2h 熱処理された $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$ リボンの明視野像写真および濃度分析結果である。写真中 A は β 相で，写真中 B は ε 相であった。写真中 C は Fe や Si を多く含んだ Sb-rich 相だった。このような Sb-rich 相が ε 相のまわりに存在するため， ε 相が β 相に転移することが困難であるということが予想される。

Fig.4.5 はスピン・キャスト後 1073K で 2h 熱処理された $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ リボンの明視野像写真である。Sb の融点は 903.6K なので，熱処理中に Sb が再溶融したため，リボンの形状は保たれなかった。また β 相の結晶粒の大きさは 200nm 以上で， β 相はスピン・キャストによる α ， ε および Sb-rich 相から熱処理により形成される。

Fig.4.6 はスピン・キャスト処理のみの $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ リボンの明視野像写真および濃度分析結果である。100nm 程度の球状のものがみられる。回折パターン分析により，これらは α あるいは ε 相であることが確認された。Si 濃度は写真中 A > B > C の順番で大きかった。これより，スピン・キャスト中で Si-rich 相の核生成が早いことが考えられる。最終的に，Fe や Co は核の表面に拡散し，溶融した Sb 中で球状に成長する。写真中 C における Sb-rich 相も Fe を含んでいる。これは溶融した Sb が，固体化する前に，余分の Fe を取り込む傾向があるということを示している。その結果，溶融 Sb 存在下での β 相の形成過程は溶融した Sb のない場合と異なるものと

思われる。

Fig.4.7 はスピン・キャスト後 873K で 2h 熱処理された $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ リボンの明視野像写真である。β相が球状に形成されており、その大きさはほぼ同じであった。これら{111}面に成長している。

Fig.4.8 は Fig.4.7 の A 点付近の高分解能写真(上)と β-FeSi₂ 相の電子線回折パターン(下)である。球状粒中に a 軸を 90° に回転させた多くの積層欠陥が観察された。この多くの積層欠陥により、回折スポットは a 軸に沿って分割するように並んだ。

4.3.2 XRD 測定

Fig.4.9 はスピン・キャスト後 873K で 2h 熱処理された $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Sb}_x$ リボンの XRD パターンである。全ての試料において、主なピークは β相によるものであった。また、TEM 観察結果同様、Sb 組成の増加に伴い、ε相が確認された。この傾向は、 $(\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Sb}_x$ リボンにおいて、より鮮明に現れた。

4.3.3 熱電特性

Fig.4.10 はスピン・キャスト後 873K で 2h 熱処理された $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Sb}_x$ リボンのゼーベック係数の Sb 組成による変化を示したものである。ここで試料は n 型を示すが、ゼーベック係数の値は絶対値で示した。Sb の増加に伴い、ゼーベック係数は減少した。Sb が増加しても、試料は負の値を示し、n 型に変化はなかった。出力因子は Sb が増加しても大きく変化せず、0at%Sb のとき $282 \pm 22 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ 、0.6at%Sb のとき $269 \pm 8 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ であった。ゼーベック係数減少にもかかわらず、出力因子があまり減少しなかった理由は、Sb 増加に伴い電気抵抗率も減少したためである。なお電気抵抗率は 0at%Sb のとき $2.06 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ 、0.6at%Sb のとき $2.02 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ であった。

ところで、ゼーベック係数と Sb 組成の関係は Fig.4.10 に示すように下に凸の曲線となった。これは β相が Sb-rich 相と直列状に繋がっ

ていないことを示唆している。今、 β 相 $(1-f)\text{vol}\%$ と Sb-rich 相 $f\text{vol}\%$ が並列にあるとすると、ゼーベック係数 α および電気抵抗率 ρ は各々、

$$\alpha = \{\alpha_2\rho_1f + \alpha_1\rho_2(1-f)\}/\{\rho_1f + \rho_2(1-f)\} \quad (4.4)$$

$$\rho = \rho_1\rho_2/\{\rho_1f + \rho_2(1-f)\} \quad (4.5)$$

で表される。添え字の 1 は β 相を、添え字の 2 は Sb-rich 相を意味する。ここで $f = x$ とおけるものとして、実験により得た α_1 および ρ_1 と、種々の値の α_2 および ρ_2 を用いて計算したものを Fig.4.10 中に実線および波線で示す。 $\alpha_2 = 0.13\text{mV/K}$ および $\rho_2 = 5 \times 10^{-6}\Omega\text{m}$ を用いて計算された線は、実験結果をよく表している。この結果より、Sb-rich 相の出力因子は $3380\mu\text{W/K}^2\text{m}$ 、 $0\text{at}\%\text{Sb}$ では $282\mu\text{W/K}^2\text{m}$ 、 $0.6\text{at}\%\text{Sb}$ では $289\mu\text{W/K}^2\text{m}$ であった。Sb-rich 相は Fe を含むものなので、 $f > x$ である。Sb-rich 相の高い出力因子は $f = 1.1x$ として計算されたものと類似した。

Fig.4.11 はスピン・キャスト後 1073K で 2h 熱処理された $(\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Sb}_x$ リボンのゼーベック係数の Sb 組成による変化を示したものである。Sb の増加に伴い、ゼーベック係数は減少した。また、ゼーベック係数は正の値を示し、p 型は変化しなかった。出力因子は $0\text{at}\%\text{Sb}$ のとき $68 \pm 5\mu\text{W/K}^2\text{m}$ 、 $0.6\text{at}\%\text{Sb}$ のとき $60 \pm 4\mu\text{W/K}^2\text{m}$ であった。なお、電気抵抗率は $0\text{at}\%\text{Sb}$ のとき $3.61 \times 10^{-3}\Omega\text{m}$ 、 $0.6\text{at}\%\text{Sb}$ のとき $3.39 \times 10^{-3}\Omega\text{m}$ であった。

β 相と Sb-rich 相が並列にあり、 $f = x$ とおけるものとして、実験により得た α_1 および ρ_1 と、種々の値の α_2 および ρ_2 を用いて計算したものを Fig.4.11 中に実線で示す。 $\alpha_2 = 0.342\text{mV/K}$ および $\rho_2 = 5 \times 10^{-5}\Omega\text{m}$ を用いて計算された線(中段)は、実験結果をよく一致した。これによると Sb-rich 相の出力因子は $2340\mu\text{W/K}^2\text{m}$ と大きな値を示し、 $0\text{at}\%\text{Sb}$ では $68\mu\text{W/K}^2\text{m}$ 、 $0.6\text{at}\%\text{Sb}$ では $79\mu\text{W/K}^2\text{m}$ であった。

4.4 この章のまとめ

前章(第 3 章)で、Ag に変わる分散相として Ag と同様な効果と β 化促進作用が期待される Cu について、熱電特性およびミクロ構造

と β 化転移について検討を行った。それにより，Cu は結晶粒界や粉末粒界およびマトリックス中に存在してほとんど固溶せず，また， β 化を促進する効果が確認された。この効果は特に α 相 \rightarrow β 相 + Si の包晶反応による相転移に有効であるが，鉄シリサイド熱電材料としては β 相単相として存在し，これに適正な分散相が作用することが望ましい。これに関して，Sb フラックス中で溶融した Fe を Si 上にエピタキシャル成長させることにより， β -FeSi₂ が直接生成するという報告がなされており^{70), 71)}，併せて分散相としての Sb の効果も非常に興味を持たれるところである。

そこで本章では，Sb を分散相とした Fe_{0.97}M_{0.03}Si₂ ($M = \text{Co, Mn}$) スピン・キャスト・リボンについて TEM-EDX および XRD を用いて分析し，熱起電力および電気抵抗測定によりゼーベック係数 α と電気抵抗率 ρ を得，出力因子 P を算出して，ミクロ構造と相転移および熱電特性への効果について検討した。その結果，以下のような結論を得た。

- (1) 熱処理前のスピン・キャストのままのリボンは α -FeSi₂， ϵ -FeSi および Sb を主成分とする相から成っており，リボンを熱処理することにより β -FeSi₂ が生じた。
- (2) β 相の粒界には Sb-rich 相が確認された。
- (3) ϵ -FeSi 相は Sb の増加に伴い増加した。
- (4) Sb の添加によっても，n 型あるいは p 型に変化はなかった。
- (5) ゼーベック係数および電気抵抗率は Sb 増加に伴い，ともに減少した。
- (6) β 相と Sb-rich 相が並列に配置すると仮定した計算結果より，Sb-rich 相では高い出力因子を示すことが示唆された。

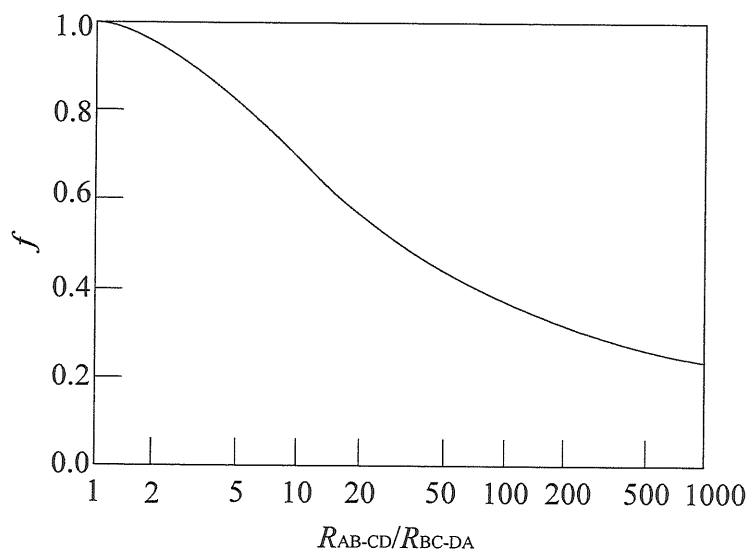


Fig.4.1 Correction value f in equation (4.3).⁹¹⁾

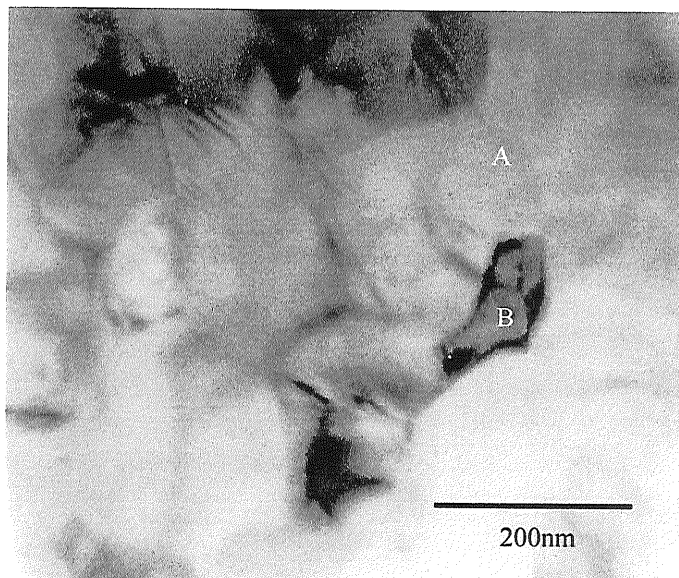


Fig.4.2 Bright field TEM image of $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.99}\text{Sb}_{0.004}$ ribbon annealed for 2h at 1073K after spin-casting.

Point A : 33.5at%Fe, 1.5at%Co, 65.0at%Si, 0.0at%Sb

Point B : 21.9at%Fe, 1.2at%Co, 34.6at%Si, 42.3at%Sb

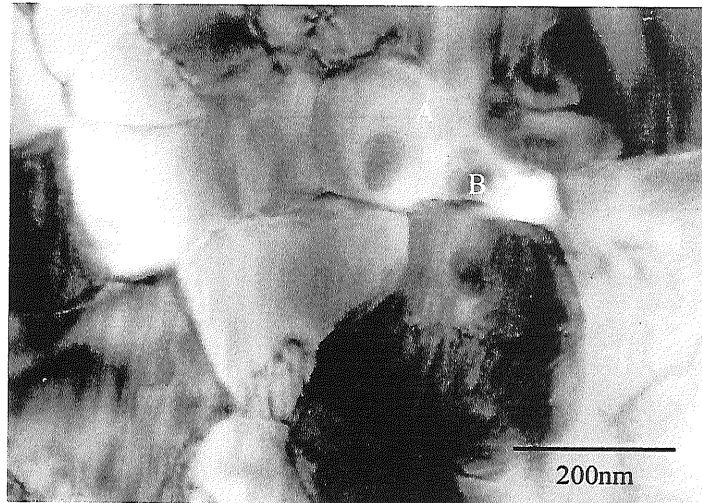


Fig.4.3 Bright field TEM image of $(\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.996}\text{Sb}_{0.004}$ ribbon annealed for 2h at 1073K after spin-casting.

Point A : 31.9at%Fe, 0.9at%Mn, 67.2at%Si, 0.0at%Sb

Point B 点の組成 : 50.3at%Fe, 0.8at%Mn, 24.4at%Si, 24.5at%Sb

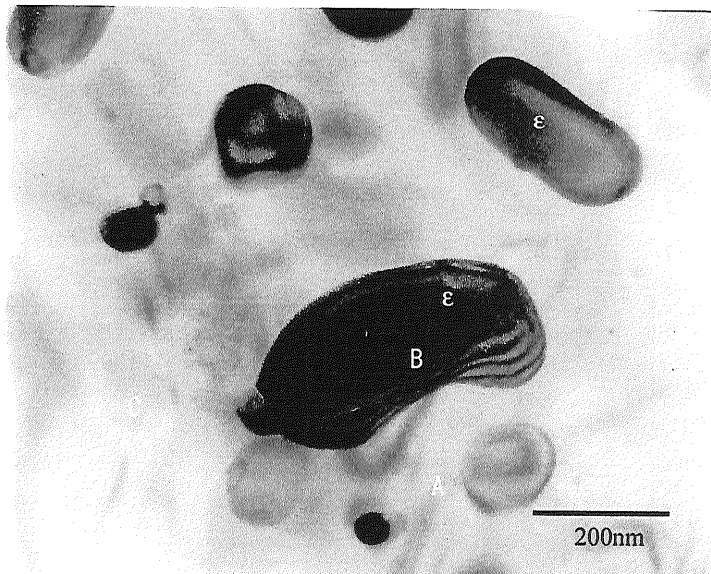


Fig.4.4 Bright field TEM image of $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$ ribbon annealed for 2h at 1073K after spin-casting.

Point A : 33.1at%Fe, 0.9at%Co, 65.9at%Si, 0.1at%Sb

Point B : 45.5at%Fe, 2.4at%Co, 52.1at%Si, 0.0at%Sb

Point C : 26.2at%Fe, 1.3at%Co, 41.4at%Si, 31.1at%Sb

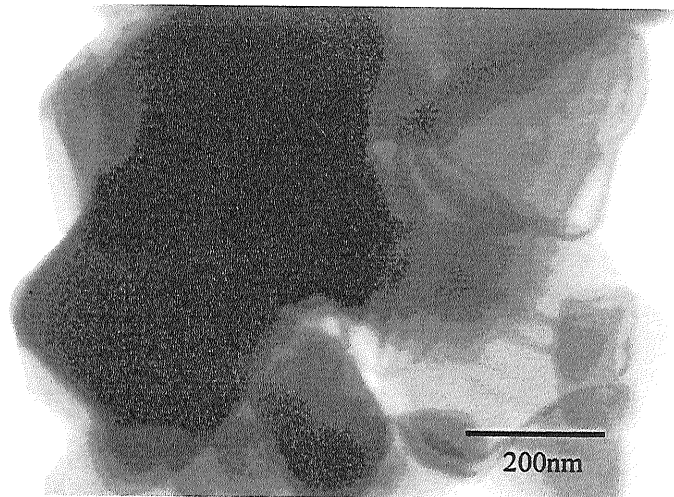


Fig.4.5 Bright field TEM image of $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.9}\text{Sb}_{0.9}$ ribbon annealed for 2h at 1073K after spin-casting.

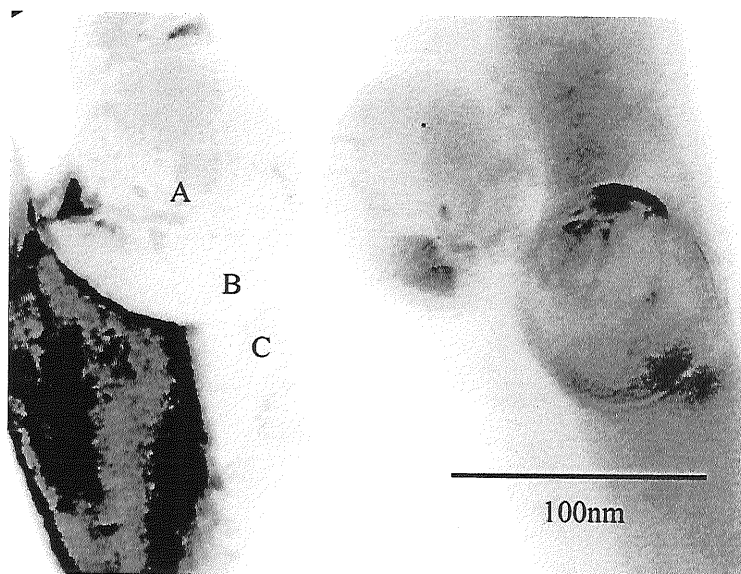


Fig.4.6 Bright field TEM image of $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.9}\text{Sb}_{0.9}$ ribbon after spin-casting.

Point A : 39.8at%Fe, 1.5at%Co, 57.7at%Si, 1.0at%Sb

Point B : 45.8at%Fe, 0.8at%Co, 49.9at%Si, 3.5at%Sb

Point C : 4.5at%Fe, 0.0at%Co, 3.7at%Si, 91.8at%Sb

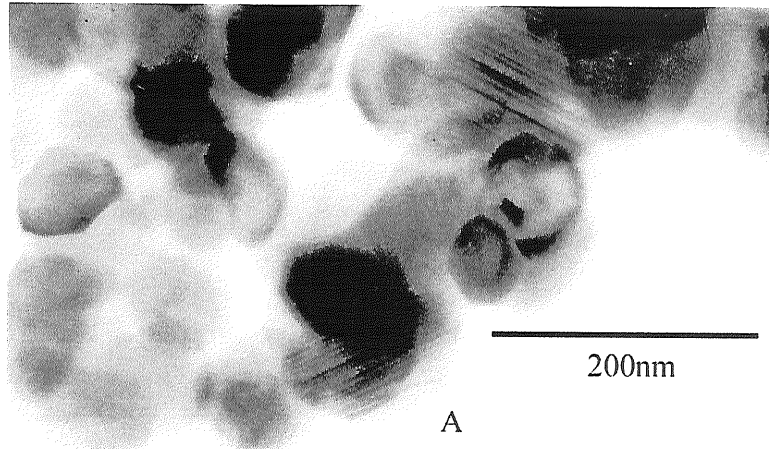


Fig.4.7 Bright field TEM image of $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{0.9}\text{Sb}_{0.9}$ ribbon annealed for 2h at 873K after spin-casting.

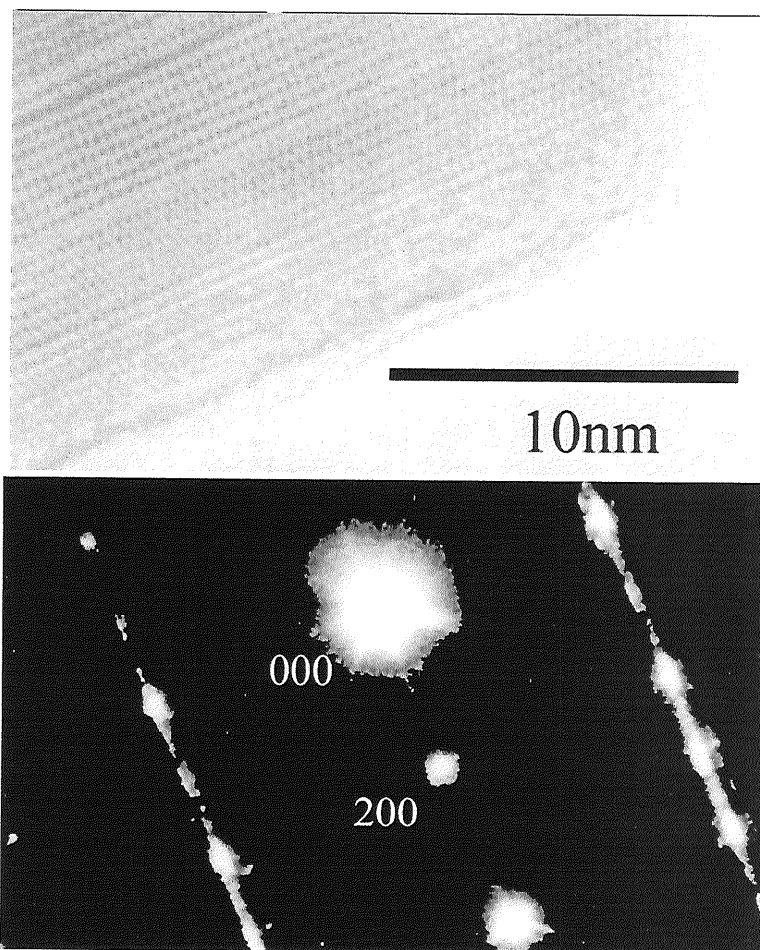


Fig.4.8 High resolution image near the point A in Fig.4.7, and SAD pattern from $\beta\text{-FeSi}_2$ phase.

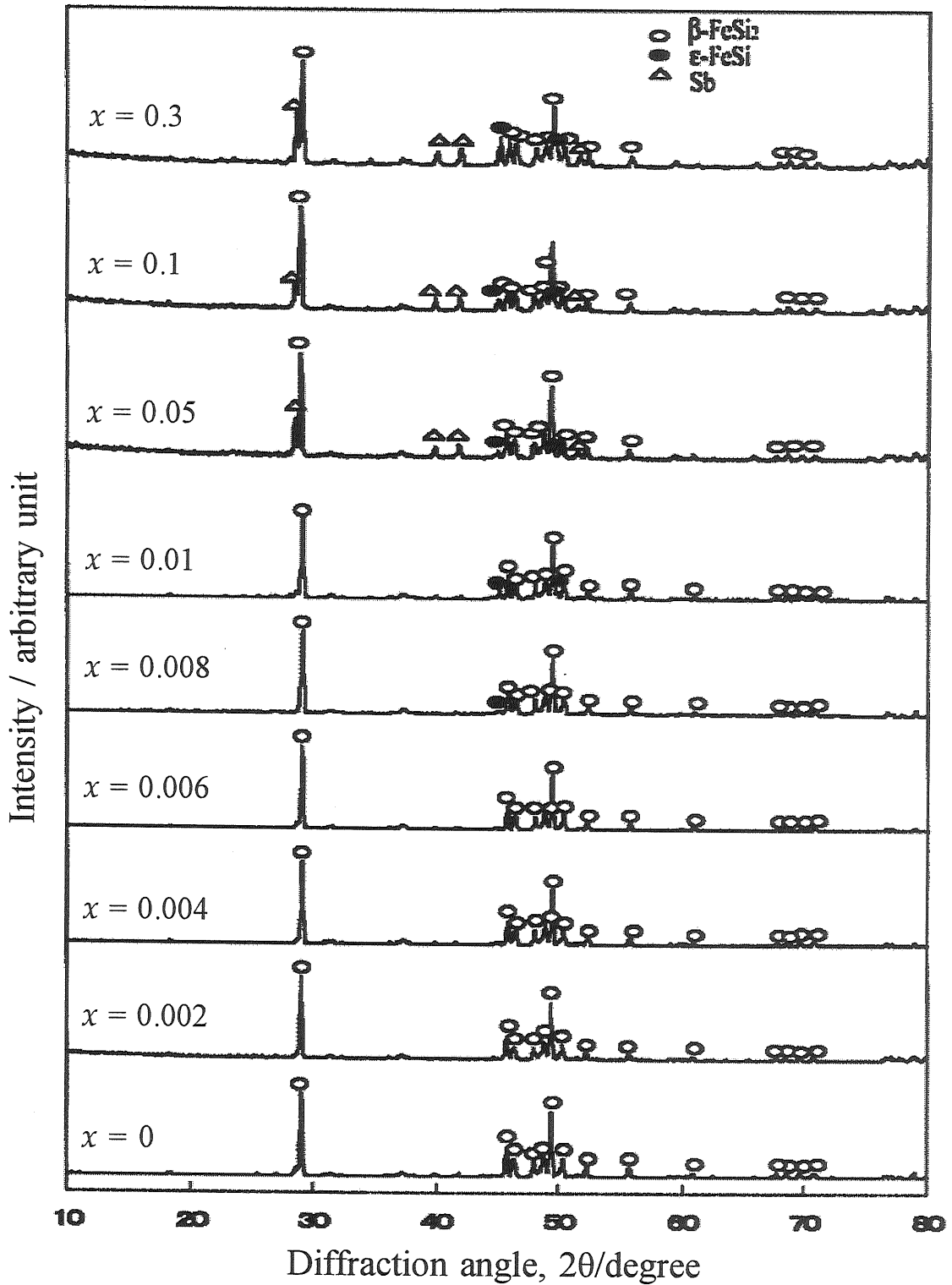


Fig.4.9 XRD patterns of $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Sb}_x$ ribbons annealed for 2h at 873K after spin-casting.

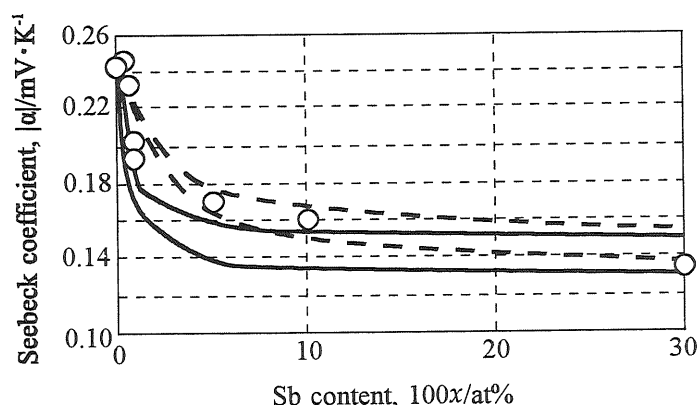


Fig.4.10 Absolute of Seebeck coefficients with changing Sb content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Sb}_x$ ribbons annealed for 2h at 873K after spin-casting.

Each line is value of theoretical calculation.

$$\alpha = \{\alpha_2\rho_1f + \alpha_1\rho_2(1-f)\}/\{\rho_1f + \rho_2(1-f)\}$$

α_1 and α_2 is Seebeck coefficient of β phase and Sb-rich phase.

ρ_1 and ρ_2 is electrical resistivity of β phase and Sb-rich phase.

f is volume fraction of Sb-rich phase.

Upper solid line : $\alpha_1 = 0.241\text{mV/K}$, $\rho_1 = 2.06 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$, $\alpha_2 = 0.15\text{mV/K}$, $\rho_2 = 10^{-5} \Omega\text{m}$

Bottom solid line : $\alpha_1 = 0.241\text{mV/K}$, $\rho_1 = 2.06 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$, $\alpha_2 = 0.13\text{mV/K}$, $\rho_2 = 10^{-6} \Omega\text{m}$

Upper dotted-line : $\alpha_1 = 0.241\text{mV/K}$, $\rho_1 = 2.06 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$, $\alpha_2 = 0.15\text{mV/K}$, $\rho_2 = 5 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$

Bottom dotted-line : $\alpha_1 = 0.241\text{mV/K}$, $\rho_1 = 2.06 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$, $\alpha_2 = 0.13\text{mV/K}$, $\rho_2 = 5 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$

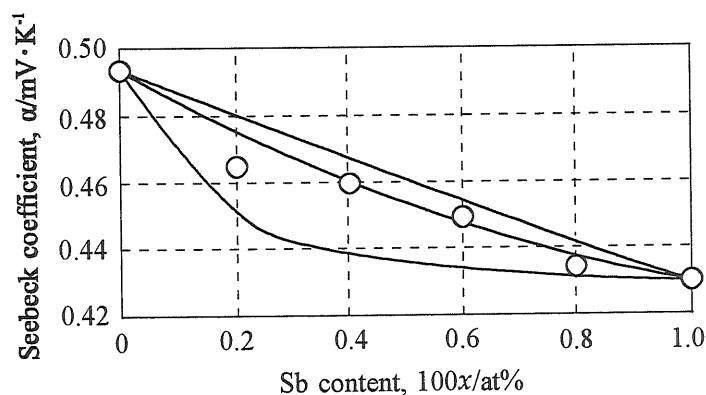


Fig.4.11 Absolute of Seebeck coefficients with changing Sb content in $(\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Sb}_x$ ribbons annealed for 2h at 1073K after spin-casting.

Upper line : $\alpha_1 = 0.494\text{mV/K}$, $\rho_1 = 3.61 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$, $\alpha_2 = 0.440\text{mV/K}$, $\rho_2 = 5 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$

Middle line : $\alpha_1 = 0.494\text{mV/K}$, $\rho_1 = 3.61 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$, $\alpha_2 = 0.342\text{mV/K}$, $\rho_2 = 5 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$

Bottom line : $\alpha_1 = 0.494\text{mV/K}$, $\rho_1 = 3.61 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$, $\alpha_2 = 0.421\text{mV/K}$, $\rho_2 = 5 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$

第 5 章 まとめ

5.1 本論文の目的

現在，環境・エネルギー問題は地球規模の大きな問題となっており，環境に優しく，安全，安価で安定共有が約束されるエネルギーの開発が急務である。そうした中，熱電変換材料はこれらの問題を解決する代替エネルギーとして期待が大きい。熱電変換は熱エネルギーと電気エネルギーを直接相互変換できるもので，エネルギー変換の際，稼働部等がなく，また生成物や排出物等もないので，信頼性が高く，環境への負荷も小さい。応用分野は多岐にわたる^{6), 7)}。

種々の熱電変換材料の中で，鉄シリサイド系半導体は，原材料が豊富にあるために安価で，また安全である上に，耐熱・耐酸化性に優れるために，高温大気中でそのまま使用できるという特徴があり，幅広い分野への応用が期待される。しかしながら鉄シリサイド系半導体は，実用化されている他の熱電材料に比べ，その性能は劣っており^{13), 52)}，改善されなければならない。

鉄シリサイドの改善は適正物の分散により期待される。分散させる物質は金属から酸化物，単体から化合物等多岐にわたり，多くの研究がなされている^{53), 61)-68)}が，まだまだ充分とは言えない。第 2 相の分散による効果は，キャリア濃度の制御，ミクロ構造改質による電氣的性能への効果やフォノン散乱による格子熱伝導の減少等が期待される⁶⁹⁾。

そこで本研究は，環境・エネルギー問題解決の一翼を担う熱電変換材料について，特に，環境への配慮の重要性を考え，資源が豊富にあり，有害物質を含まない，鉄シリサイド系熱電半導体に着目して，金属相の分散効果により，そのミクロ構造を改善し，熱電特性の向上を目指すことを目的とした。その際，いきなり鉄シリサイドの $Z > 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (あるいは $ZT > 1$) を目指すのではなく，基礎研究として，その性能向上へ向けての指針と，鉄シリサイド以外の熱電材料への応用の可能性に重点を置いた。また，特に第 2 章の 2. 3 節以降

はミクロ構造による性能改善機構の解明についての検討を，主に組織観察や成分分析により行った。

分散相は主に Ag を用いて実験を行った。これは，電気良導体なので，電気抵抗が減少し，これにより性能向上が期待される。この他に，Cu および Sb を分散相として実験を行った。前者は Ag と同様な効果が期待され，また， β 化促進作用が見込まれる⁶³⁾。後者はその溶液中で β -FeSi₂ を直接生成させることができ^{70), 71)}，合成過程での分散相としての効果も期待される。

5.2 本論文の結果のまとめ

第 1 章では，研究の背景や熱電変換および鉄シリサイドに関する概要を述べ，これらをふまえて本研究の目的，有用性や意義を述べた。

第 2 章では，Ag 相の分散効果についてまとめた。その中で 2.1 節では，Mn, Co または B 添加 FeSi₂ に，更に Ag を分散させ，Ag の出力因子への影響を調べた。Ag の分散は① Ag 粉末混合と② AgNO₃ 溶液処理による Ag の鉄シリサイド粉末粒子への付着による方法で行い，XRD，熱起電力および電気抵抗を調べた。その結果，Co 添加 FeSi₂ において Ag 分散効果により出力因子が向上し，373K において Ag 無添加の場合と比べ約 3.7 倍となった。また，分散状態のモデル化により，理論計算による材料設計の可能性が示唆された。

2.2 節では，Ag の分散法として 2.1 節で特に効果のみられた AgNO₃ 溶液処理に着目し，種々の濃度の AgNO₃ 溶液で処理することにより，Ag 付着量すなわち Ag 組成の異なる Mn または Co 添加 FeSi₂ を得，それらについて XRD や SEM-EDX による分析を行い，一部の試料については TEM-EDX 分析も行った。また，熱起電力および電気抵抗の温度変化について測定した。その結果，Co 添加 FeSi₂ において 3at%Ag で出力因子の最大値を示した。そのときの値は，573K で Ag 無添加の場合と比べて約 6 倍となった。

2.3 節では，2.1 および 2.2 節で AgNO₃ 溶液処理により 3at%Ag とし

た Co 添加 FeSi₂ で出力因子の最大値を得たことにより，更に Ag がミクロ構造的にどのような状態で分散されて熱電特性へ作用するのか，また，試料の合成過程の違いにより分散状態や熱電特性への作用に変化が現れるかということに，新たな興味を持たれ，それをふまえて，異なった手法で Ag を分散させた Co 添加 FeSi₂ バルク，リボン(液体急冷)およびディスク(インゴット→粉末化→焼結，リボン→粉末→焼結)について，TEM-EDX 分析や熱起電力および電気抵抗を測定を行った。また，Jonker プロット⁷⁶⁾により，バルク，リボンおよびディスクのカテゴリーについて検討した。その結果，Ag は結晶粒界や粉末粒界および β 相マトリックス中に存在し， β 格子中へはほとんど固溶せず，出力因子は 2 ~ 3at%Ag のリボンを経て得たディスクが最も大きかった。また，ディスクの電子移動因子によるカテゴリーは，バルクやリボンのそれとは異なることが示唆された。

2. 4 節では，2. 3 節におけるリボンを経て得たディスクの出力因子がバルクやリボンおよびインゴットより得たディスクの出力因子よりも大きかったという結果や，電子移動因子におけるカテゴリーのディスクとバルクあるいはボンとの違いは，試料合成において微細化過程を経るところにあると推察されるという点をふまえ，ミクロ構造と熱電特性との関係に更に視点を置き，インゴットあるいはリボンを経て作製した Ag を分散させた Co 添加 FeSi₂ ディスクについて XRD，TEM-EDX 分析と熱起電力および電気抵抗測定を行った。その結果，Ag 分散量の増加に伴い ϵ 相が増加して β 化が抑制されるが，リボン化すなわちスピン・キャスト処理により β 相転移前の α 相および ϵ 相が微細化され， β 化が起こりやすくなることや，Ag 分散状態がインゴットからのディスクとリボンからのディスクではミクロ構造的に異なっており，両者の違いにより出力因子に違いが確認された。すなわち，後者は Ag 分散量に伴い減少したが，前者は 3at%Ag 付近で最大値が得られ，熱電特性の制御が結晶粒(ミクロ構造)の制御により可能であることが示唆された。

2. 5 節では，2. 4 節で一旦リボン化過程を経ることにより微細化

が進み，これが Ag 分散状態および熱電特性へ影響することから，ミクロ構造制御による熱電特性制御の可能性が示唆されたことをふまえ， β 相と Ag 分散相との界面構造に着目し，Ag 分散相の形成過程と，その熱電特性との関係について，IMA による FeSi_2 中への Ag の自己拡散係数や TEM-EDX による FeSi_2 と Ag の相互拡散経路の分析，熱起電力や電気抵抗測定により調べた。その結果，一般に Ag は β 格子にほとんど固溶しないが，ごく一部拡散が進行すること，Co 添加 FeSi_2 (n 型)と Mn 添加 FeSi_2 (p 型)では FeSi_2 側の界面組成が異なること等がわかった。また，分散された Ag は純粋な Ag ではなく Fe や Si を固溶しており，そのために Ag が少ない組成(3at%)ではゼーベック係数があまり減少しないことが示唆された。

第 3 章では，新たな分散相の効果について検討するため，これまで Ag に着目してきた分散相を，類似特性や β 化促進作用が期待される Cu に換え， $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ による β 相合成の検討も視野に入れ， $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_{x-y}\text{at}\%\text{Cu}$ ($x = 2, 2.5$; $y = 0, 1, 3$)リボンおよびディスク(焼結体)について，TEM-EDX および XRD 分析を行い，熱起電力や電気抵抗，無次元性能指数を調べ，熱電特性とミクロ構造の関係ともに， β 化相転移について検討した。その結果，Cu は Ag と同様に結晶粒界や粉末粒界およびマトリックス中に分散され， α 相であった $\text{FeSi}_{2.5}$ が，1at%Cu で主成分が β 相となる相へと転移した。また，格子熱伝導を抑える効果により，熱電特性改善効果が示唆された。

第 4 章では，第 3 章で α 相であった $\text{FeSi}_{2.5}$ が，1at%Cu で主成分が β 相となる相へと転移した点に着目し，この他に β 化促進作用が期待される分散相を検討した。そこで，フラックス中で溶融した Fe を Si 上にエピタキシャル成長させることにより， β - FeSi_2 が直接生成するという報告がなされている $\text{Sb}^{70), 71)}$ に着目し，Sb を分散相とした $\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{Si}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) スピン・キャスト・リボンを TEM-EDX および XRD によって分析し，熱起電力および電気抵抗測定を行い，Sb が比較的低融点(903.6K)で試料作製過程で液相状態となることを考慮して，ミクロ構造と相転移および熱電特性への Sb の液相効果について検

討した。その結果，Sbは固溶されず β 相の粒界にFeやSi等を固溶したSb-rich相として存在した。また，Sbの増加により ε 相が増加し，ゼーベック係数，電気抵抗率ともに減少するが，結局，出力因子はあまり変化しなかった。更に，ゼーベック係数とSb組成の関係がリニアでないことから仮定される計算結果により，Sb-rich相では高い出力因子を示すことが示唆された。

5.3 本論文の意義と展望

既に述べたとおり，熱電変換材料の開発・実用化は環境・エネルギー問題解決の一翼を担うものとして，非常に重要な位置づけがなされる。特に鉄シリサイド系半導体はその環境への負荷が小さいことや，耐熱・耐酸化性における特徴から様々な応用が期待され，その性能改善の指針を示すことは，非常に有益で意義のあることである。

本論文により，Ag分散による性能向上と適正組成を示し，Co添加FeSi₂(n型)で微細化された液体急冷リボンを経て得た3at%Agのディスク(焼結体)が性能が優れることを確認し，ミクロ構造との関係を示し，Ag分散相制御による熱電特性制御の可能性を示唆した。また，Cu分散により β 化促進作用と格子熱伝導制御による熱電特性改善の可能性およびSb分散による高出力のSb-rich相の存在を示唆した。本研究において飛躍的な性能向上へは直接はつながらなかったが，その可能性は十分に示された。また，比較的簡便な手法により成果と更なる向上の可能性を得ており，本論文による手法は，鉄シリサイド以外の系においても，応用できる可能性を十分に含んでいる。すなわち，本論文により熱電半導体の性能改善の指針が示すことができた。更に研究を進めることにより，実用・応用範囲はより広がるものと期待される。

5.4 本論文の総括

鉄シリサイド系半導体のミクロ構造と熱電特性の改善を目的とし，種々の組成および方法で金属相を分散させて合成した β -FeSi₂に

ついて、様々な解析・分析や熱電特性の測定を行った結果、以下のようなことが確認された。

- (1) Ag の分散は Co 添加 FeSi_2 (n 型) に効果的に作用し、 AgNO_3 溶液処理によって 3at% の Ag を分散させ、スピン・キャスト・リボンを経て得られた Co 添加 FeSi_2 ディスク(焼結体)が出力因子の最大値を示した。
- (2) Ag 分散相(粒径)の制御により熱電特性制御の可能性が示唆された。
- (3) スピン・キャスト処理を経ることにより、 β 化が促進された。
- (4) Ag 分散相は結晶粒界や粉末粒界および β 相マトリックス中に存在し、 β 格子中へはほとんど固溶しなかった。ただし、ごく一部拡散進行が認められた。
- (5) $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ と $\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2$ では、その中を拡散する Ag の経路が異なり、分散された Ag と β 相との界面では傾斜構造をとった。すなわち、分散された Ag は純粋な Ag ではなく、Fe, Si および Co あるいは Mn を固溶していた。
- (6) Cu は Ag 同様に結晶粒界や粉末粒界および β 相マトリックス中に分散し、 β 格子中へはほとんど固溶しなかった。
- (7) Cu 分散により β 相の形成が促進され、格子熱伝導を抑えられる傾向があるため、熱電特性の改善が示唆された。
- (8) Sb 分散相は、結晶粒界や粉末粒界および β 相マトリックス中に分散し、 β 格子中へはほとんど固溶しなかった。
- (9) β 相の結晶粒界に Sb を主成分とする相(Sb-rich 相)が存在し、この相は高い出力因子の値を示すことが示唆された。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり，終始熱心な御指導と御鞭撻を賜りました長崎大学工学部 羽坂雅之教授に深く感謝の意を表します。

さらに，実験に際し御指導・御助言ならびに御協力を頂きました長崎大学工学部 近藤慎一郎助教授，森村隆夫助手，安藝隆房技官ならびに中島弘道技官に厚く御礼申し上げます。

また，本研究の契機をお与え下さり，格別な御支援・御鞭撻を賜りました，佐世保工業高等専門学校 徳永洋一元校長ならびに井上雅弘校長に深く感謝申し上げます。

そして，本研究の遂行にあたり日頃より御支援頂き，御理解ある研究環境を与えて頂きました佐世保工業高等専門学校物質工学科学科長 山邊國昭教授をはじめ同学科関係各位に心より御礼申し上げます。

最後に，本研究に対し最後まで温かく見守ってくれた妻 真子そして家族に心より感謝します。

参考文献

- 1) 西田勲夫: まてりあ, **36**(1997), 958.
- 2) 多田保夫: 日本金属学会誌, **38**(1999), 764.
- 3) 篠原一彦: 日本金属学会誌, **38**(1999), 768.
- 4) 谷村利伸, 今泉久朗, 佐々木喜代治, 門谷皖一: 日本金属学会誌, **38**(1999), 772.
- 5) 西田勲夫: 化学技術誌, **4**(1989), 57.
- 6) 太田敏隆: まてりあ, **35**(1996), 956.
- 7) 西池氏裕, 酒井基弘, 木谷文一: 日本金属学会誌, **38**(1999), 776.
- 8) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社(1988), 149.
- 9) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社(1988), 8.
- 10) 後藤孝: まてりあ, **38**(1999), 749.
- 11) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社(1988), 149.
- 12) D. M. Rowe and C. M. Bhandari: Modern Thermoelectrics, Holt, Rinehart & Winston Ltd., London, (1983), 15, 113.
- 13) 西田勲夫: まてりあ, **35**(1996), 944.
- 14) 西田勲夫: まてりあ, **35**(1996), 945.
- 15) C. Wood: Materials for Thermoelectric Energy Conversion, Rep. Prog. Phys., **51**(1988), 459.
- 16) E. A. Skrabek: 11th IECE, (1976), 1567.
- 17) 平成4年度科学技術振興調整費“傾斜構造形成による機能変換材料の開発に関する調査報告書”, 科学技術庁研究開発, (1992), 137.
- 18) 新野正之, 小泉光恵: 傾斜機能材料論文集(FGM '93), 傾斜機能研究会, (1993), 233.
- 19) E. A. Skrabek: Proc. 9th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf. (IECEC), (1974), 169.

- 20) 今井義雄, 西田勲夫, 海部宏昌, 佐藤浩三: 傾斜機能材料論文集 (FGM '95), 傾斜機能研究会, (1995).
- 21) 西田勲夫: 第44回応用物理学関連連合講演会, 予稿集, No 0, 3月, (1997), 1382.
- 22) A. Borshchevsky, T. Caillat and J. -P. Fleurial: Proc. 15 ITC, Pasadena, (1996), 112.
- 23) (社)セラミックス協会・日本熱電学会編: 熱電変換材料, 日刊工業新聞社, (2005), 149.
- 24) I. Terasaki, “Fronyiersnin Magnryic Msyrtisls” ediyed by A. V. Nstliksr, Sprinhrt, Berlin Heidelberg, (2005), 327.
- 25) M. Mikami and R. Funahashi: Proc. 22nd ITC, (2003), 200.
- 26) R. Funahashi, S. Urata and M. Kitawaki: Applied Surface Science, **223**(2004), 44.
- 27) D. M. Rowe edit., CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press Inc. (1995), 83.
- 28) 李鎔勲, 磯部竜一, 余村眞一, 中村郁雄, 小柳剛: 熱電変換シンポジウム '97 論文集, 熱電変換研究会, (1997), 43.
- 29) 勝山茂, 井藤幹夫, 真島一彦, 永井宏: 熱電変換シンポジウム '98 論文集, 熱電変換研究会, (1998), 36.
- 30) W. Noguchi: Proceeding of 15th ICT, Dresden, Germany, (1997).
- 31) 杉山智彦, 白石健太郎, 梶川武信, 杉原淳: 熱電変換シンポジウム '99 論文集, 熱電変換研究会, (1999), 84.
- 32) P. Pechew and G. Tounssaint: J. Phys. Chem. Solids, **5**(1985), 142.
- 33) S. Sugihara, S. Yonekura and K. Asakawa: K. Advanced Sci., **8**(1996), 162.
- 34) L. NirdstrOm and D. J. Singh: Phys. Rev. **B53**(1996), 1103.
- 35) S. Sugihara, S. Kawashita, T. Yonekura and R. Sekine: Bulletin of Society for Discrete Variational X α , **10**(1997), 132.
- 36) R. M. Ware and D. J. McNeill: Proc. IEE., **111**(1964), 178.
- 37) U. Birkholtz and J. Schelm: Phys. Status. Solidi., **27**(1968), 413.
- 38) H. Hesse and R. Bucksch: J. Mater. Sci., **5**(1970), 272.
- 39) I. Nishida: Phys. Rev., **B7**(1970), 2710.
- 40) T. Kojima, M. A. Okamoto and I. Nishida: Proc. 5th Int'l Conf. Thermoelectric Energy Conversion, Arlinton, March (1984), 56.

- 41) J. P. Piton and M. F. Fay: C. R. Acad. Sci., **C266** (1968), 514.
- 42) R. Wandji: C. R. Acad. Sci., **C267** (1968), 1587.
- 43) R. Wandji: C. R. Acad. Sci., **C269** (1969), 907.
- 44) Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji and B. Roques, Acta Cryst., **B27** (1971), 1209.
- 45) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社 (1988), 108.
- 46) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社 (1988), 177.
- 47) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社 (1988), 178.
- 48) 西田勲夫: 材料化学, **15** (1978), 72.
- 49) 小島勉, 西田勲夫: 物理教育, **30** (1982), 138.
- 50) T. Kojima, M. Okamoto and I. Nishida: Proc. 5th Int. Conf. Thermoelectric Energy Conversion (1984), 56.
- 51) 前田佳均, 寺井慶和: まてりあ, **44**, 日本金属学会 (2005), 471.
- 52) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社 (1988), 36.
- 53) M. Komabayashi, K. Hijikata and S. Ido: Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991), 331.
- 54) Y. Isoda, M. A. Okamoto, T. Ohkoshi and I. A. Nishida: Proc. 12th ICT, (1993), 192.
- 55) M. Hyashibara and M. Oda: Proc. 12th ITC, (1993), 188.
- 56) 永井宏, 前田純志, 勝山茂, 真島一彦: 粉体および粉末冶金, **41** (1994), 560.
- 57) 永井宏, 中山祥吾, 勝山茂, 真島一彦: 粉体および粉末冶金, **42** (1995), 151.
- 58) K. Matsubara, T. Koyanagi and T. Takagi: Proc. 6th Int. Conf. Thermoelectric Energy Conversion (1986), 1.
- 59) 永井宏, 飯田純夫, 前田純志, 勝山茂, 真島一彦: 粉末および粉末冶金, **40** (1993), 332.
- 60) 志賀信哉, 銭本陽一, 藤本京太, 梅本実, 岡根功: 粉末および粉末冶金, **40** (1993), 770.

- 61) 永井宏, 飯田純夫, 勝山茂, 真島一彦: 粉末および粉末冶金, **41** (1994), 565.
- 62) M. Hasaka, T. Morimura, T. Harano, K. Mikutsu, S. Kondo and H. Nakashima: American Institute of Physics, (1995), 7.
- 63) M. Ito, H. Nagai, T. Tanaka, S. Katsuyama and K. Majima: Journal of Alloys and Compounds, **319** (2001), 303 .
- 64) M. Ito, H. Nagai, D. Harimoto, S. Katsuyama and K. Majima: Journal of Alloys and Compounds, **322** (2001), 226 .
- 65) M. Ito, H. Nagai, E. Oda, S. Katsuyama and K. Majima: J. Appl. Phys., **91** (2002), 2138 .
- 66) M. Ito, T. Tada and S. Katsuyama: Journal of Alloys and Compounds, **350** (2003), 296.
- 67) K. F. Cai, E. Mueller, C. Drasar and C. Stiewe: Solid State Communications, **131** (2004), 325 .
- 68) M. Ito, T. Tada and S. Hara: Journal of Alloys and Compounds, **408-412** (2006), 363 .
- 69) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社 (1988), 161.
- 70) T. Koga, A. Bright, T. Suzuki, K. Shimada, H. Tatsuoka, H. Kuwabara: Thin Solid Films, **369** (2000), 248-252.
- 71) T. Arakawa, G. Shao, S. Makiuchi, T. Ono, H. Tatsuoka and H. Kuwabara: Journal of Crystal Growth, Vol.237-239, Part 1, (2002), 249-253.
- 72) 渡辺哲也, 羽坂雅之, 宮瀬崇徳: 日本金属学会誌, **58** (1994), 353-358.
- 73) 渡辺哲也, 羽坂雅之: 日本金属学会誌, **63** (1999), 508-514.
- 74) 菅義夫: 熱電半導体, 槇書店, (1966), 144.
- 75) 菅義夫: 熱電半導体, 槇書店, (1966), 141.
- 76) 磯田幸宏, 大越恒雄, 西田勲夫, 海部宏昌: 材料科学, **25** (1989), 331.
- 77) T. Watanabe, M. Hasaka, T. Morimura: Journal of Alloys and Compounds, **417** (2006), 241-244.
- 78) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社

- (1988), 150.
- 79) G. H. Jonker, Philips Res, Rep. 23 (1993), 131.
- 80) S. I. Suck, D. S. Park, S. J. Park, Proceedings of 12th International Conference on Thermoelectrics (1993), 15-19.
- 81) T. Morimura, M. Hasaka and T. Watanabe: Proc. 22nd Int. Conf. on Thermoelectrics, La Grande-Motte, France, (2003), 153-156.
- 82) T. Morimura, N. Frangis, G. Tendeloo, J. Landuyt, M. Hasaka, K. Hisatsune: Journal of Electron Microscopy, 46(1997), 221-225.
- 83) I. Yamauchi, T. Nagase, I. Ohnaka: Journal of Alloys and Compounds, 292(1999), 181-190.
- 84) T. Morimura, N. Frangis, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, M. Hasaka and K. Hasetsune: J. Electr. Microsc., 46 (1997), 221-225.
- 85) 渡辺哲也, 中島弘道, 羽坂雅之, 森村隆夫: 傾斜機能材料論文集.
(投稿中)
- 86) M. Ito, H. Nagai, T. Tanaka, S. Katsuyama, K. Majima: Mater. Trans., JIM, 41 (2000), 287.
- 87) M. Ito, H. Nagai, T. Tanaka, S. Katsuyama, K. Majima: J. of Alloys and Compounds, 319(2001), 303-311.
- 88) M. Hasaka, T. Morimura, T. Watanabe, Y. Etoh and H. Nakashima: Proc. 24th Int. Conf. on Thermoelectrics, (2005), 419-422.
- 89) 菅義夫: 熱電半導体, 槇書店, (1966), 254.
- 90) M. Hasaka, T. Morimura and T. Watanabe: Proc. 23rd Int. Conf. on Thermoelectrics, (2004), #127, 1-4.
- 91) 松原覚衛: セラミックス, 24(1989), 656.