高温熱電半導体 $FeSi_2$ の熱電特性と耐熱衝撃性向上に関する研究

磯　田　幸　宏

新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程

材料生産開発科学専攻

目次

第１章　序論

１．１　研究の背景　1

１．２　研究の目的　8

１．３　論文の構成　9

第２章　$FeSi_2$の半導体的性質に及ぼす添加元素およびSi組成比の影響

２．１　緒言　１１

２．２　実験方法

２．２．１　BまたはAl添加$FeSi_2$の作製法　１２

２．２．２　MnおよびCo添加$FeSi_2$の作製法　１５

２．２．３　比抵抗とホール係数の測定法　１７

２．３　B添加$FeSi_2$の半導体的性質

２．３．１　$FeSi_2$のB固溶限界　２０

２．３．２　B添加$FeSi_2$の固有伝導領域における比抵抗の温度依存性　２５

２．３．３　B添加$FeSi_2$の不純物伝導領域における比抵抗の温度依存性　２９

２．４　Al添加$FeSi_2$の半導体的性質

２．４．１　$FeSi_2$のAl固溶限界　３５

２．４．２　Al添加$FeSi_2$における比抵抗の温度依存性　３６

２．４．３　Al添加$FeSi_2$におけるホール移動度の温度依存性　３９

２．５　Mn および Co 添加 $FeSi_2$ の半導体的性質に及ぼす Si 組成比の影響

２．５．１　Mn および Co 添加による Si 固溶限界　４２

２．５．２　Si 組成比の異なる Mn および Co 添加 $FeSi_2$ の半導体的性質　４４

２．７　小括　５１

第３章　$FeSi_2$ の熱電特性に及ぼす添加元素および Si 組成比の影響

３．１　緒言　５３

３．２　熱電特性の測定法　５４

３．３　B 添加 $FeSi_2$ の熱電特性

３．３．１　室温における熱電特性　５８

３．３．２　ゼーベック係数の温度依存性　６３

３．３．３　温度差 800K における熱起電力と有効な最大出力　６６

３．４　Al 添加 $FeSi_2$ の熱電特性　６８

３．５　Mn および Co 添加 $FeSi_2$ の熱電特性に及ぼす Si 組成比の影響

３．５．１　室温における熱電特性　７６

３．５．２　温度差 800K における熱起電力と有効な最大出力　８３

３．５．３　熱電特性の温度依存性　８５

３．６　B と Mn または B と Co を二重添加した $FeSi_2$ の熱起電力と有効な最大出力　９４

３．６　小括　９９

第4章　$FeSi_2$ の B 添加による耐熱衝撃性の向上

4．1　緒言　１０１

4．2　実験方法　１０２

4．3　B 添加による $FeSi_2$ の耐熱衝撃性と機械的性質　１０２

4．4　小括　１０９

第5章　総括　１１０

今後の課題　１１３

参考文献　１１４

発表論文　１１８

謝辞　１１９

第１章　序論

１．１　本研究の背景

二十一世紀を目前とした今日、人口の増大と経済の発展は大量生産・消費・廃棄の結果として、地球規模の環境異変が顕在化し始め、エネルギーと地球環境が重要な国際問題となってきた。1997年の気象変動枠組み条約第三回締約会議（温暖化防止京都会議）での合意によって各国は温暖化ガスの削減を行うことになった。この合意によりエネルギー資源の有効活用、燃料の適切な選択、技術開発を迫られ、効率・経済性至上の原則に基づく従来の枠組みの中では成立し得なかった環境共生型の新エネルギーシステムへの移行が急務とされている。これまで大量の熱源を化石燃料の燃焼とウランの核分裂のみに依存してきたが CO_2 排出量の削減と核廃棄物処理の問題を軽減するためには、貴重なエネルギーをより効率よく使うことで、エネルギー利用機器の単体の高効率化だけではなく、エネルギーを高温から低温まで多段階的に使い、廃熱の発生をできる限り抑え、多種多様の分散未利用熱を電力に変換するシステムの必要性が高まった。

さらに地球環境破壊の危機にともなって環境負荷の小さいエネルギー利用、宇宙時代に即した安全かつ高い信頼性をもつエネルギー利用技術の確立が強く要望されている。しかし、自然界に存在する希薄な熱や腐食成分を含む廃棄物燃焼熱などの未利用熱の多くはタービン発電に利用することが難しい。

そこで熱源を選ばず半導体に温度勾配を与えるだけで、直接電力を得る熱電発電が注目され、その研究に大きな社会的要請と期待が望まれている。

また、オゾン層を破壊するフロンの使用制限問題から電流を流すだけで冷却や加熱ができる単純さと、その温度制御性の良さを生かして電子デバイスの冷却や精密恒温制御として利用されてきたフロンフリーの電子冷却技術が見直されている。

これまで、熱電変換はエネルギー量とパワーの大きさから言えば、比較的小規模な装置への応用に限られていた。しかし、環境共生型のエネルギーシステ

ムが望まれる時代にこの技術を生かしていくためには、その大きさの規模を増す必要がある。その応用例への一例として、今まで見過ごされていたゴミ焼却炉や製鉄所などの工業廃熱を有効に利用するために、熱電発電による廃熱発電の試験プラントが最近試験運転されている[1][2]。

これら大規模施設への利用には熱電材料の熱電変換効率の向上と同時にその材料が安価で豊かな資源から生産性の高い方法で大量に製造できる技術を開発しなければならない。

また、地球環境問題のクローズアップにともない、環境負荷の少ない生産システム、リサイクルを念頭に置いたエコマテリアル的な素材が要求されている。このために環境を汚染する原料の使用は極力避けることが大切で、安全かつ信頼性の高い熱電発電の開発が期待されている。

これらの要求に応えられる熱電半導体としては、資源的に豊かで無公害な鉄とシリコンを主成分とする $FeSi_2$ 半導体が有望視されている。

鉄けい化物は耐熱材料として開発されてきた一連の金属間化合物で[3]-[6]、**Table1-1** に示すように５つの化合物が存在する[7]-[33]。この表にはそれぞれの結晶構造と室温における比抵抗およびゼーベック係数を示した。

Table 1-1 Crystal structures and thermoelectric properties for iron silicides.

Compound	Crystal symmetry and space group		Resistivity ($10^{-5}\,\Omega\,m$)	Seebeck coefficient (μVK^{-1})
Fe_3Si	Cubic	O_h^5	0.03~0.05	-2
Fe_5Si_3	Cubic	D_{6h}^3	0.17~0.20	-14.4
ε-FeSi	Cubic	T_4	0.22~0.25	1.6~3.6
α-$FeSi_2$	Tetragonal	D_{4h}^1	0.50~0.72	5~10
β-$FeSi_2$	Orthorhombic	D_{2h}^{18}	5.00~10.0	±200~±300

Table1-1 に示した鉄けい化物の中で特別ゼーベック係数が大きいのは、半導体のβ相 $FeSi_2$ である。しかし、金属である他の鉄けい化物はゼーベック係数が非常に小さく、熱電材料には適さない。

Fig.1-1 に示す Piton と Fay の部分状態図によれば[31]、Fe-66.7at%Si 組成($FeSi_2$ 組成)において共晶点と包析点が存在する。この組成では、共晶温度 1485K と包析温度 1259K の間で、Table1-1 に示したε相の FeSi [22]-[24]とα相の $FeSi_2$ (7.1at%の Fe 空格子点をもつので Fe_2Si_5 と以後記述する)[43][44]の共晶合金である。1259K 以下では化学量論組成のβ相 $FeSi_2$ である。ε相の Si 固溶範囲は 1at% 以下であるが[23]、α相は共晶温度において 7.1～12at%の Fe 空格子点をもつ[43][44]。この共晶合金は金属相であり、包析温度以下で熱処理すると二つの反応によって、半導体相のβ-$FeSi_2$ が生成される[25][31][39]-[47]。この反応は、α相の分解反応によるβ相と Si の生成と、この生成した Si とε相の包析反応によるβ相の生成である。このために半導体相のβ-$FeSi_2$ が生成するのには非常に長い時間を必要とする。以後、半導体相のβ-$FeSi_2$ を単に $FeSi_2$ と記述する。

この $FeSi_2$ の熱電特性を 1964 年に初めて Ware と McNeill が測定し、Al を添加すると p 型半導体に、Co を添加すると n 型半導体になり、最大性能指数 Z_{max} は $2\times10^{-4}(K^{-1})$ であることを報告している[30]。Hesse はそれらの密度と熱電特性の関係を報告し[45]、それらの伝導機構を Birkholz と Schelm がゼーベック係数と比抵抗の測定から解析し、Al 添加 $FeSi_2$ はバンド伝導で、Co 添加 $FeSi_2$ は小ポーラロンによって生じることを仮定している[25]。西田は Mn 添加した p 型 $FeSi_2$ の熱電特性を測定して、半導体－金属遷移近傍の固有伝導領域における伝導機構を明らかにした[40]。製造条件に関して、小島や海部らは Mn または Co 添加 $FeSi_2$ における金属相から半導体相を生成する熱処理条件について明らかにしている[34][36][40][41][47]。松原らは非晶質 $FeSi_2$ を作製し、その熱電特性を報告している[48]-[50]。また、梅本らはメカニカルアロイングによる合成と熱電特性について報告している[51]。しかし、B 添加 $FeSi_2$ についてはまったく調べられておらず、Al 添加 $FeSi_2$ の低添加量領域や Co 添加 $FeSi_2$ の高温における伝導機構も充分に調べられていない。

熱電材料の性能は、性能指数(Z)で評価される。Z はゼーベック係数(α)、比抵抗(ρ)および熱伝導率(κ)によって決定され、次式で表される。

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} \tag{1-1}$$

式(1-1)から熱電材料として適しているのはαが大きく、ρおよびκの小さい材料がよいことがわかる。しかし、これらの物理定数α、ρおよびκは独立でなく、すべてキャリア濃度(正孔または電子濃度)の関数である。

キャリアの移動度が温度の-1.72 乗に比例するとし、格子成分の熱伝導率κ_{ph}を 1.3WK^{-1}m^{-1}一定として計算したα、ρおよびκとキャリア濃度nの関係を示したのが **Fig. 1-2** である。

Fig. 1-2 に見られるように電気伝導率$\sigma(=1/\rho)$はnの増加にともなって大きくなるが、αはnの増加とともに減少して零に近づく。κは一般にキャリア成分の熱伝導率κ_{el}と格子成分の熱伝導率κ_{ph}の和からなり、キャリア成分の熱伝導率κ_{el}はヴィーデマン・フランツの法則によって

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} = LT\sigma + \kappa_{ph} \tag{1-2}$$

で表される。ここでLはローレンツ数である。式(1-2)のκ_{el}はキャリア濃度nに比例するが、κ_{ph}は第 1 近似ではnに依存しない。

これらの関係から Fig. 1-2 に示すようにZが極大値を示すキャリア濃度nは約 10^{25}m^{-3}の領域にある。したがって、Zの大きい材料は適当な不純物の添加によって、キャリア濃度を適正値に制御できる半導体であることがわかる。

この熱電材料として適した主な半導体(熱電半導体)の伝導型や最適使用温度(T_{opt})における電気的性能指数(出力因子：$\alpha^2\sigma$)、熱伝導率(κ)、性能指数(Z)、最大使用温度および最大変換効率を **Table 1-2** に示す[35]。この表から $FeSi_2$ の Z は 670K において 0.2～0.5×10^{-3}K^{-1} である。この値は現在実用化されている Bi-Te 系熱電半導体の 2.0～3.3×10^{-3}K^{-1} と比較して一桁ほど小さく。また最大変換効率も $FeSi_2$ では 2.7～3.9%と小さい。

しかし、$FeSi_2$ は真性半導体であるので、適正不純物によって同一結晶構造をもつ p 型と n 型半導体にすることができる。このため、セラミックス技術を適

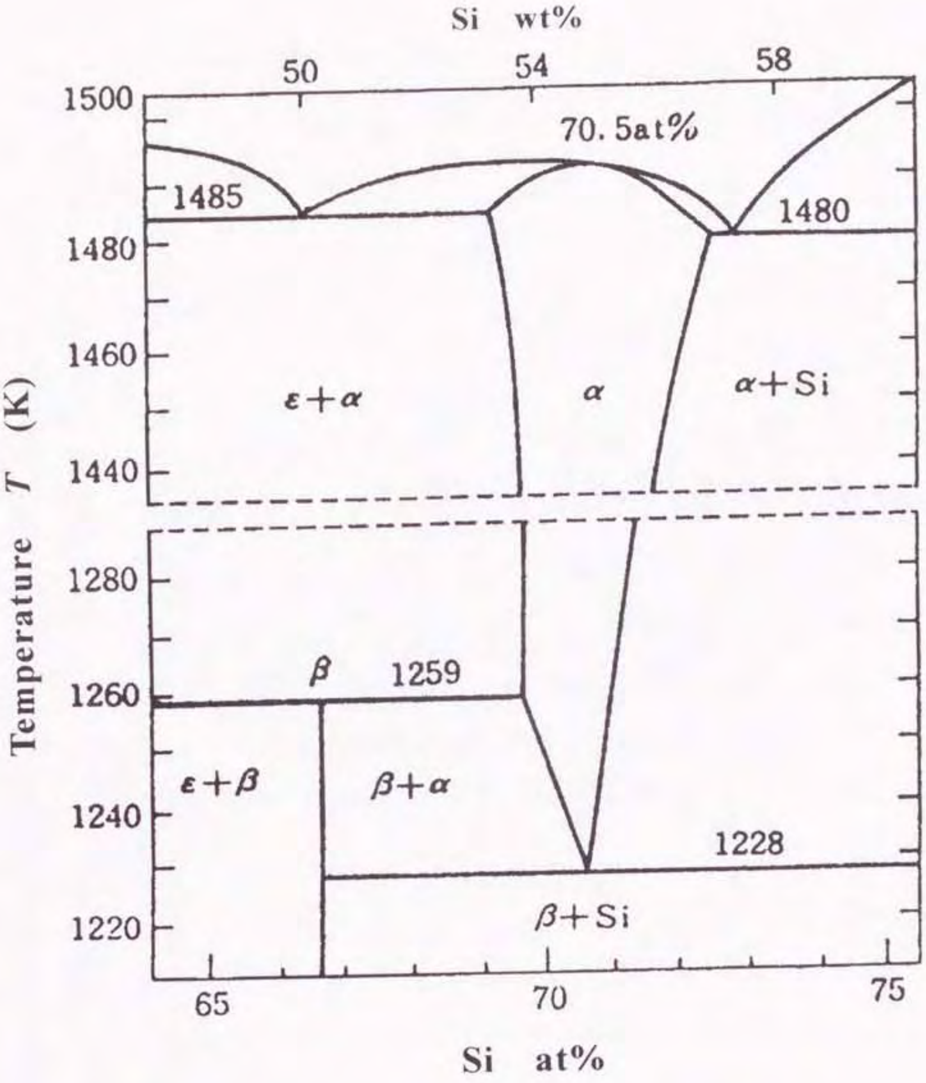


Fig. 1-1 A partial equilibrium phase diagram of Fe-Si system.

α :Fe_2Si_5 β :$FeSi_2$ ε :FeSi

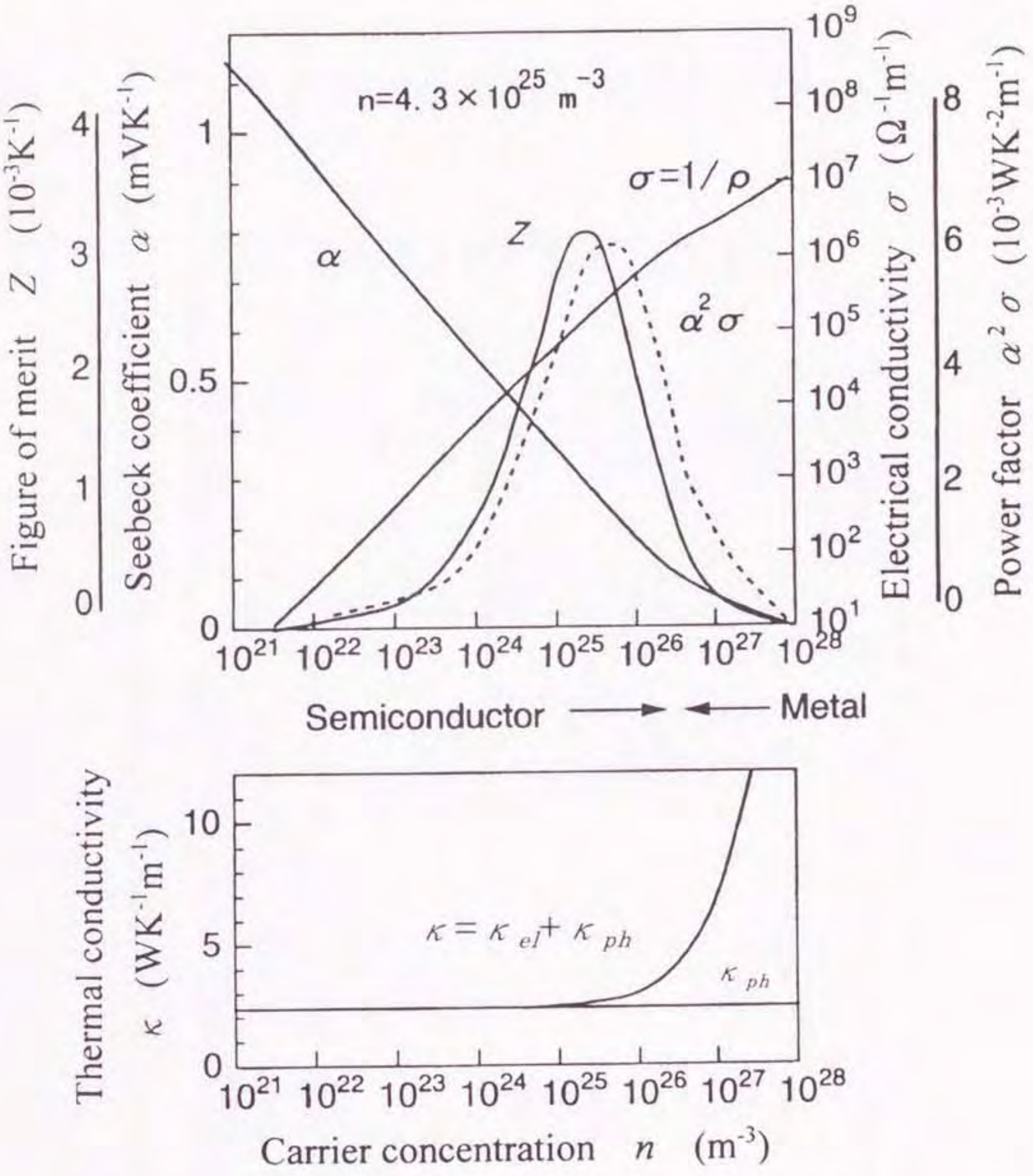


Fig. 1-2 Relationship between carrier concentration and thermoelectric properties for thermoelectric material.

Table 1-2 Thermoelectric parameters and the maximum efficiency of various thermoelectric materials.

Materials	Eg (eV)	Melting point (K)	Conduction type	$\alpha^2\sigma \times 10^3$ ($WK^{-2}m^{-1}$)	κ ($WK^{-1}m^{-1}$)	$Z \times 10^3$ (K^{-1})	T_{opt} (K)	Maximum operating temp. (K)	Maximum efficiency (%)
Bi_2Te_3	0.15	848	p or n	4.0	2.0	2.0	300	450	4.0
$Bi_2Sb_8Te_{15}$	-	-	p	4.6	1.4	3.3	300	450	5.8
Bi_2Te_3(Se)	0.3	-	n	3.6	1.6	2.3	300	600	8.3
PbTe	0.3	1177	p or n	2.7-3.5	2.3	1.2-1.5	450	900	9.3-11.0
GeTe(Bi)	0.1	998	p	3.2	2.2	1.6	800	900	11.6
$AgSbTe_2$	0.6	849	p	1.4	0.9	1.8	700	750	9.9
InAs(P)	0.45	1213	n	4.0	7.0	0.6	900	1100	6.8
$CuTe_3S$	-	1203	-	1.8	1.2	1.5	1100	-	-
Si-Ge	0.8	-	p or n	2.0-3.0	3.6	0.6-0.9	900	1200	7.6-10.5
Si-Ge(GaP)	0.8	-	p or n	2.5-3.0	2.7	0.9-1.2	900	1300	11.5-14.3
$CrSi_2$	0.32	1823	p	3.2	6.3	0.51	600	1700	9.7
$MnSi_{1.73}$	0.40	1423	p	1.0	3.0	0.33	800	1300	4.9
$FeSi_2$	1.00	1233*	p or n	0.7-1.0	3.5	0.2-0.3	670	1200	2.7-3.9
CoSi	-0.02*	1733	n	1.3	13	0.1	500	1600	2.1

T_{opt} is the optimum temperature which shows values of $\alpha^2\sigma$ and Z. A melting point of $FeSi_2$ is the semiconductor-to-metal transition temperature, and an energy gap of CoSi is the overlapping energy.

応して、p-n接合部を直接接合した複雑な形状の熱発電素子を容易に製造できるという特徴を持つ[35]。このp型とn型を直接接合した$FeSi_2$熱発電素子はp-n接合部を大気中1100Kで5000時間以上加熱したのちでも、出力電圧、内部抵抗ともに変化が認められない。また、ガスの口火立消え防止用の試験法に対応するガス炎で3分加熱、3分放冷のサイクルにも10万回以上耐える優れた耐熱・耐酸化性を示す[35]。

このような数々の長所があるので環境半導体として注目され、民生用ガス・石油燃焼機器の温度センサー、自動温度制御や照明兼用情報受信機および電子デバイスの小電源などへの応用が試みられている[52]。

1．2　研究目的

$FeSi_2$は優れた耐熱・耐酸化性を示すが、ガス炎などで加熱された状態で水滴、露結水および外部挿入水などが直接触れると破損するといった、耐熱衝撃性の劣ることが熱電材料として$FeSi_2$の実用化を妨げている。

また、$FeSi_2$熱発電素子を民生用ガス・石油燃焼機器やゴミ焼却炉および製鉄所の廃熱発電などに応用するためには、前記の耐熱衝撃性の改善とともに生産性の高い製造法の確立が重要課題となっている。この生産性向上には酸化物電子材料などの製造に用いられる冷間プレス・焼結法が必至である。しかし、$FeSi_2$のSi固溶限界が非常に狭いために、冷間プレス・焼結法では粉末化工程で使用する鉄ばちと鉄製ボールミルから混入するFeによって、Si組成比の変動が生じる。

$FeSi_2$の基礎的な実験を進める過程で、微量のB元素が耐熱衝撃性の改善に有効である知見を得た。このB元素は熱的機械的性質の向上に有効であることがいくつか報告されている。例えば、中低炭素鋼の焼き入れ性の改善、Ni基耐熱合金の高温クリープ特性や金属間化合物Ni_3Alの常温延性を向上させることが報告されている[53]-[55]。

そこで本研究では、$FeSi_2$についての上記の欠点を改善するために、次の2点つまり、①B添加によって$FeSi_2$の耐熱衝撃性の改善、②冷間プレス・焼結法で

の Si 組成比の変動に着目し、これらの半導体的性質、熱電特性および耐熱衝撃性について検討し、民生用ガス・石油燃焼機器やゴミ焼却炉および製鉄所の廃熱発電などに応用できる $FeSi_2$ の開発を目的とした。

1．3　論文の構成

本論文は第1章から第5章までの構成となっている。以下、本論文の構成について述べる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べ、本論文の構成と内容について簡潔にまとめた。

第2章では、添加元素(B とその同族元素の Al)および Si 組成比の変動が $FeSi_2$ の半導体的性質に及ぼす影響を明らかにし、その伝導機構を解明することを目的とした。

B または Al 添加 $FeSi_2$ は元素の添加効果を検討するためにホットプレス法で作製した。また、製造工程における Si 組成比の変動による影響を調べるために、冷間プレス・焼結法で作製した Mn または Co 添加 $FeSi_2$ を用いた。なお、Mn および Co の添加量は、熱起電力と有効な最大出力が大きい 3.0at%Mn および 1.0at%Co とした。

ここでは、比抵抗(ρ)とホール係数の温度依存性の測定を行い、これらの測定結果について考察し、その伝導機構を明らかにした。

その結果、比抵抗の温度依存性は半導体的性質を示し、その伝導機構は固有伝導領域ではキャリア濃度と John-Teller 効果の関係によって、また不純物伝導領域では小ポーラロンモデルにより解明した伝導機構について記述する。

第3章では、添加元素(B とその同族元素の Al)および Si 組成比の変動が $FeSi_2$ の熱電特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

その結果、ゼーベック係数(α)、比抵抗(ρ)および熱伝導率(κ)を測定し、添加元素(B と Al)および Si 組成比の変動が熱電特性に及ぼす影響を熱電性能指数($Z=\alpha^2\rho^{-1}\kappa^{-1}$)と、温度差を与えたときに得られる単位体積あたりの有効な最大出力(P)から検討し、高い熱電性能を持つ p 型と n 型 $FeSi_2$ 組成について記述す

る。また、新たに見出した耐熱衝撃性向上の可能性を持つBとMnあるいはCoを二重添加したp型とn型$FeSi_2$についても記述する。

第4章では、前章までに半導体的性質、熱電特性を検討したB単独添加および二重添加したp型とn型$FeSi_2$における耐熱衝撃性、機械的性質を検討し、B元素の添加効果を明らかにすることを目的とした。

その結果、耐熱衝撃性は試料を加熱した状態から水中に投入し、目視で亀裂の生じるまでの回数とB添加量の関係で、機械的性質は曲げ強さとB添加量の関係から検討した。B添加による破壊様式への影響について走査電子顕微鏡を用いて破断面を調べた。これらB添加による耐熱衝撃性と機械的性質および破断面観察による破壊様式に及ぼす影響について記述する。

第5章では2章から4章までをまとめて、添加元素(BとAl)およびSi組成比の変動による$FeSi_2$の半導体的性質、熱電特性と耐熱衝撃性向上についての結論を総括する。また、本研究における今後の課題についても記述する。

第2章　$FeSi_2$の半導体的性質に及ぼす添加元素およびSi組成比の影響

2．1　緒言

$FeSi_2$熱電半導体はMn[34]-[38][40]-[41][47]あるいはAl[15][45][46]を添加するとp型半導体に、Co[25][30][34]-[38][41][42][46][47]を添加するとn型半導体にすることができる。これらp型とn型$FeSi_2$は耐熱・耐酸化性に優れ、大気中で直接加熱して使用できる熱電半導体として注目されている。しかし、直接加熱による使用中に水滴などが付着すると破損するといった、耐熱衝撃性の劣ることが実用化の妨げになっている。

本材料の基礎的な実験を進める過程で、微量なB元素が耐熱衝撃性の改善に有効であるとの知見を得た。

また、$FeSi_2$の生産性向上には冷間プレス・焼結法の確立が必至であるが、製造工程におけるSi組成比の変動によって熱電性能にバラツキが生じる。

$FeSi_2$は熱電特性だけでなく、その物性面でも興味がもたれ、これまでに半導体的性質と伝導機構について、いくつか報告がなされている[25][36][39][40][42]。

たとえば，Al添加$FeSi_2$はバンド伝導、Co添加$FeSi_2$はホッピング伝導であることが報告されている[25]。また、Mn添加$FeSi_2$は小ポーラロンによるホッピング伝導が支配的で[36]、半導体－金属遷移近傍の固有伝導領域における伝導機構についても報告されている[40]。しかしながら、Al添加$FeSi_2$の低添加領域やCo添加$FeSi_2$の固有伝導領域における伝導機構についての報告はない。

これら上記の報告のように、$FeSi_2$は一般のバンド理論では説明できない伝導機構を示している。そこで$FeSi_2$の実用化を行うにあたって、重要な添加元素(Bと同族元素のAl)やSi組成比の変動による半導体的性質への影響を明らかにしておくことは重要である。

本章の研究ではBおよび同族元素のAlの添加と、Si組成比の変動に着目し、これらが半導体的性質に及ぼす影響を比抵抗、ホール係数の温度依存性から検討し、その伝導機構を解明することを目的として行った。

まず、B または Al 添加 $FeSi_2$ は各添加元素による半導体的性質に及ぼす影響を調べるために、高純度で高密度試料が得られるホットプレス法で作製した。

一方、製造工程における Si 組成比の変動による半導体的性質に及ぼす影響を調べるために、冷間プレス・焼結法で作製した Mn または Co 添加 $FeSi_2$ を用いた。なお、Mn および Co の添加量は熱起電力と有効な最大出力が大きい 3.0at%Mn および 1.0at%Co とした。

ここでは比抵抗とホール係数の温度依存性の測定を行い、これらの測定結果について考察し、その伝導機構を明らかにした。

2．2　実験方法

2．2．1　B または Al 添加 $FeSi_2$ の作製法

B または Al 添加 $FeSi_2$ は添加元素による半導体的性質や熱電特性への影響を調べるために高純度原料を用いてホットプレス法で作製した。

原料として B 添加 $FeSi_2$ では、帯域精製をした鉄(純度 99.997%)、n 型単結晶シリコン(純度 99.99998%以上)および金属ボロン(純度 99.9%)を使用した。一方、Al 添加 $FeSi_2$ の場合は p 型半導体であることから帯域精製した鉄(純度 99.997%)、p 型シリコン単結晶(純度 99.99998%以上)およびアルミニュウム(純度 99.99%以上)を使用した。

ホットプレス法は母合金作製工程、粉末化工程、焼結工程、熱処理工程の工程からなる $FeSi_2$ 焼結体の作製法である。その代表例として、**Fig. 2-1** に B 添加 $FeSi_2$ の作製方法を示す。

まず母合金作製工程では、$FeSi_2$ 中への B 添加量の制御を容易に行うために母合金として B と Si の比が 1:2 組成となる B_3Si と Si の共晶合金(この合金を以下では BSi_2 と表示する)と $FeSi_2$ 合金を作製した。これら母合金は原料を各母合金の希望組成になるように秤量し、アルゴン雰囲気中でアーク溶解することによって得た。

一方、Al 添加 $FeSi_2$ では $FeAl_2$ と $FeSi_2$ 組成をもつ母合金をアルゴン雰囲気中でアーク溶解によって作製した。

次に粉末化工程は、それぞれの母合金を B 添加 $FeSi_2$ では$(1\text{-}x)FeSi_2+xBSi_2$

$(0 \leqq x \leqq 0.08)$、Al 添加 $FeSi_2$ では$(2-y)FeSi_2+yFeAl_2(0 \leqq y \leqq 0.20)$の希望組成となるように秤量し、再びアーク溶解によってアルゴン雰囲気中で再溶解してインゴットを得た。引き続いて、各再溶解インゴットはアルミナ乳鉢で約 2μm の微粉末に粉砕した。

焼結工程は、得られた粉末をカーボンダイスに入れ、カーボンダイスの周りに設置したカーボンヒータによって、1423K に加熱し、25MPa の圧力下で 600s(10min)、アルゴン雰囲気中で焼結することで $6.0 \times 10.0 \times 25.0 mm^3$ の焼結体を得た。得られた焼結体は金属相の FeSi(ε相)と Fe_2Si_5(α相)の共晶合金である。

この金属相(ε相とα相)を半導体相の $FeSi_2$(β相)にするために行う工程が熱処理工程である。熱処理工程での熱処理時間が不十分であると、β相のほかに金属相(ε相とα相)から半導体相(β相)への反応途中の FeSi(ε相)と Si が試料中に残ってしまう。このために熱処理工程は製造工程中で最も重要な欠かせない工程である。

得られた焼結体は長時間の熱処理による酸化などの影響を少なくするため、透明石英管に真空封入した。

熱処理工程は、真空封入した焼結体を 1443K で 3.6×10^4s(10h)の溶体化処理を施したのち、1073K で 7.2×10^5s(200h)の熱処理を行った。この熱処理時間は、金属相(ε相とα相)から半導体相(β相)への反応が完全に完了するまで行った。

各熱処理後の試料は焼結状態を調べるために、浮力法(JIS,Z-2505)で密度を測定した。その結果、全試料の相対密度(見かけと理論密度との比)は 96%以上であった。

添加元素の $FeSi_2$ 中への固溶限界を明らかにするために、相の同定および格子定数と添加量の関係を調べた。なお、粉末X線回折法で出来るだけ正確な格子定数を求めるために、回折線の測定には波長の長い Cr-K_α 線を使用し、格子定数の計算には $2\theta = 90^\circ$ から 140° の範囲の回折線を使用した。また、これら回折線の $K_{\alpha1}$ と $K_{\alpha2}$ を分離するために、鴇田らが開発したX線回折のピーク分離法を用いて各回折角を求めた[56]。格子定数は求めた各回折角から BASIC 格子定数計算プログラム (Universal Program LC-3) を用いて決定した[57]。

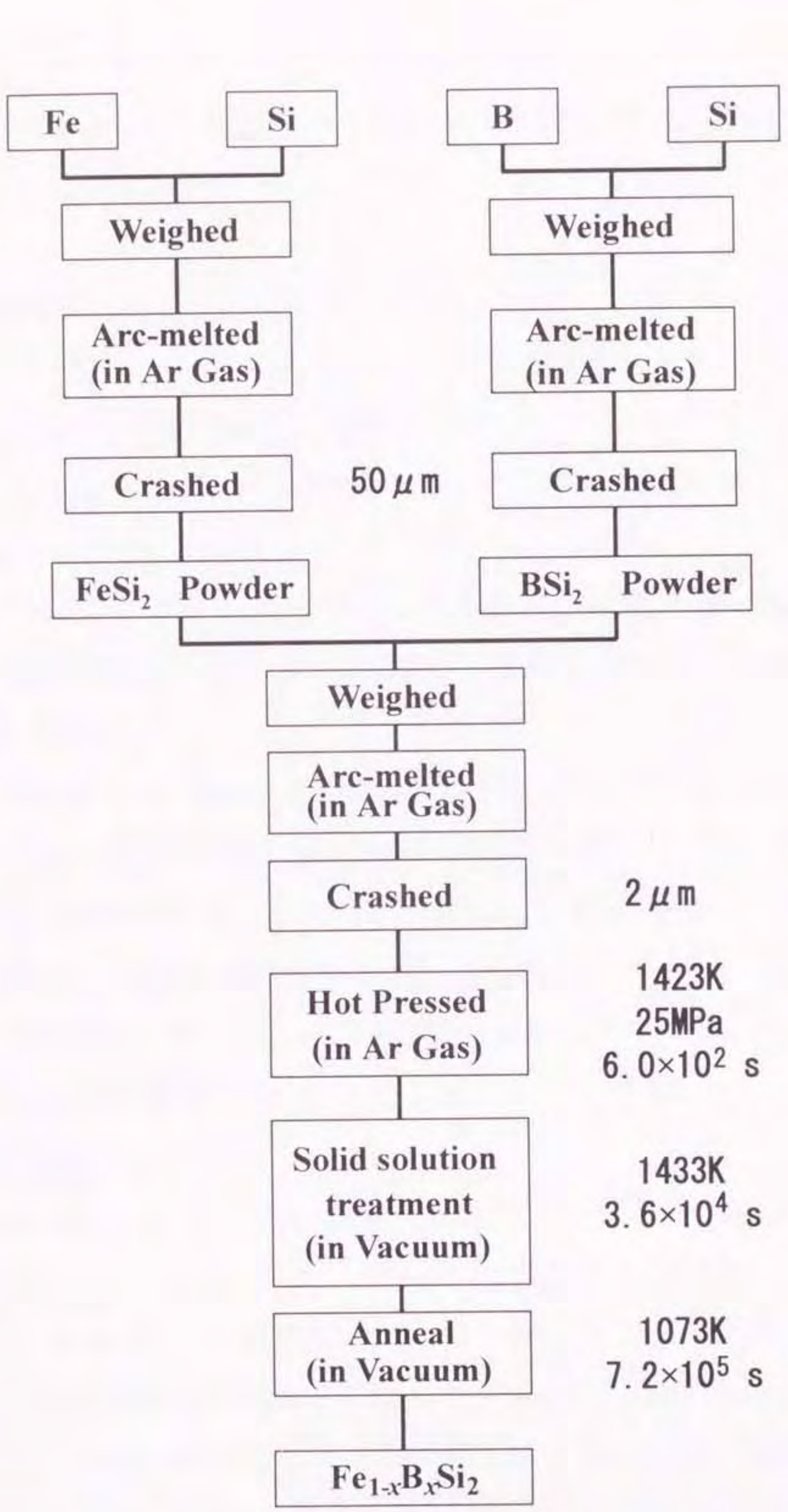


Fig. 2-1 Fabrication Process of $Fe_{1-x}B_xSi_2$ Solid Solutions by Hot-pressing.

2．2．2　Mn および Co 添加 $FeSi_2$ の作製法

冷間プレス･焼結法における Si 組成比の変動が半導体的性質や熱電特性に及ぼす影響を調べるために、冷間プレス・焼結法で作製した Mn および Co 添加 $FeSi_2$ を用いた。

$FeSi_2$ は構造敏感性でないため、低純度の原料を用いても十分な熱電特性が得られる[36]。したがって、実用性を考慮し、原料は安価な工業用低純度の鉄(純度98%)、シリコン(純度 98%)、マンガン(純度 99.3%)およびコバルト(純度 99.5%)を使用した。また、マンガンおよびコバルトの添加量は熱起電力と有効な最大出力の大きい、それぞれ 3.0at%Mn および 1.0at%Co とした。

冷間プレス･焼結法による Mn および Co 添加 $FeSi_2$ の作製方法を **Fig. 2-2** に示す。冷間プレス・焼結法は合成工程、粉末化工程、造粒工程、成形工程、焼結工程、熱処理工程の工程からなる。

まず合成工程では、Si 組成比の変化量が焼結後の p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ と n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ 焼結体で $-0.032 \leqq x \leqq 0.064$ の希望組成になる様に、粉末化工程で混入する鉄量(2 wt%)を考慮して原料を秤量した。これら秤量した原料をアルゴン雰囲気中 1873K で高周波溶解することによってインゴットを得た。

次に粉末化工程では、得られたインゴットは鉄製スタンプミルで約 0.5mm 以下に粉砕した。さらに鉄製のボールミルを用いて 50h 再粉砕し、平均粒径が 1.2～1.5μm の微粉末にした。

造粒工程は冷間プレスによる本成形の前処理として、これらの微粉末に結合剤として 0.5wt%ポリビニールアルコール(PVA)水溶液を 1wt%加えて、水分量を10%程度とし、約 0.5mm の団粒に造粒した。続いて 4ton プレス機を用いて78.4Mpa の圧力で予備成形を行い、脱気したのち、水分量を 8wt%になるまで自然乾燥した。この予備成形体はアルミナ乳鉢で軽く砕き、開口 0.5mm のふるいを通した。さらに開口 150μm のふるいにかけ、これに通った微粉末は取り除き、本成形に用いる造粒粉体にした。この造粒工程は冷間プレスにおける成形体の寸法を正確に決定できるばかりでなく、ダイス保護にも影響するために大事な工程である。

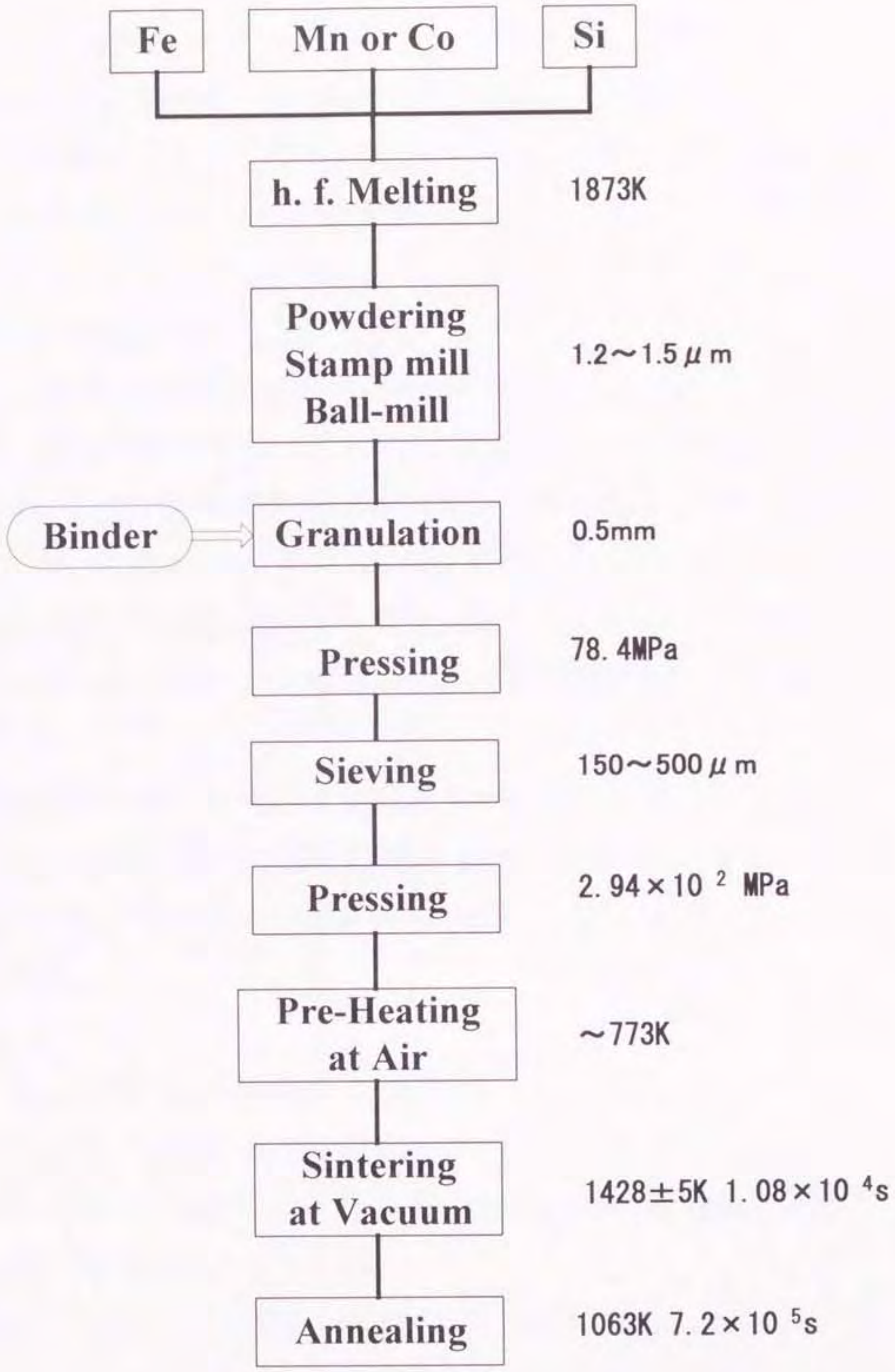


Fig. 2-2 A fabrication process of $FeSi_2$ doped with Mn or Co by cold-pressing and sintering.

成形工程は得られた造粒粉体を 60ton 油圧プレス機によって、2.94×10^2MPa の圧力で成形し、充填率 63%、大きさ $6.0\times10.0\times35.0$mm^3 の圧粉体にした。

焼結工程はこれらの圧粉体を大気中において 773K まで昇温速度 80Kh^{-1} で予備加熱し、結合剤を完全に除去したのち、1.33×10^{-1}Pa の真空中で 1428±5K、1.08×10^4s(3h)の真空焼結を行い、焼結体を得た。得られた焼結体は金属相である FeSi(ε 相)と Fe_2Si_5(α 相)の共晶合金である。このため、半導体相の $FeSi_2$(β 相)にするための熱処理工程を行った。

熱処理工程は、焼結工程に引き続いて、大気中で 1063K、7.2×10^5s(200h)の熱処理を行った。熱処理温度は Mn および Co 添加した時の最適温度で行った[41]。なお、熱処理時間は金属相(ε 相と α 相)から半導体相(β 相)への反応途中での ε 相や Si が残らず、反応が完了する時間まで行った。

焼結状態を調べるために熱処理後の各試料密度を浮力法(JIS,Z-2505)で測定した。密度は 4.598～4.710Mg/m^3 で、密度比(見かけと理論密度の比)は 94～96%であった。

また、各熱処理後の試料における Si 組成比の変動量と Si 固溶限界および Si 組成比の変動による ε 相と Si の X 線積分強度を調べるために、粉末X線回折法を行った。精度良くX線回折角を測定するために、回折線の測定には波長の長い Cr-K_α 線を使用した。

2．2．3　比抵抗とホール係数の測定法

比抵抗とホール係数の温度依存性はｄｃ法により[58]、窒素温度から 1241K までの温度領域にわたって測定した。測定雰囲気は低温側では窒素雰囲気中、高温側ではアルゴン雰囲気中で測定した。

この測定において完全断熱状態での測定は不可能なので直流電流を流すと、ペルチェ効果による影響を受けて測定試料内で熱勾配が生ずる[35]。この熱勾配は試料内で熱起電力を生じさせる。この電圧測定端子間に生ずる熱起電力は、比抵抗測定での降下電圧と同一符号を持ち、**Fig. 2-3** に示すように測定誤差を生じてしまう。

その影響を避けるため、試料を熱伝導率の高いIC用アルミナ基板でサンドウィッチ状に挟み熱勾配を低減した。また、Fig. 2-3に示すペルチェ効果による影響が少ない平滑部の時間内(約1秒以内)で測定するために、高速・高感度測定が可能なdcデジタルメータ(アドバンテスト製 TR6515D型)の低抵抗測定ユニットを用いた。さらに電圧降下測定リード位置は電流電極から十分に離して4端子法で測定した[35]。

この測定に用いた測定ステムと試料取り付け部を **Fig. 2-4** に示す。試料にスポット溶接した各測定用リード線は50μmφの白金線を使用した。試料温度は石英支持棒とアルミナ板の間に白金－13%ロジウム熱電対を挟み、試料の中心部で測定した。温度上昇および降下は、比抵抗測定用端子間に生ずる熱起電力を測定し、試料の温度が充分一様になるような速度で行った。また、ホール係数測定における磁場は0.5Tで行った。

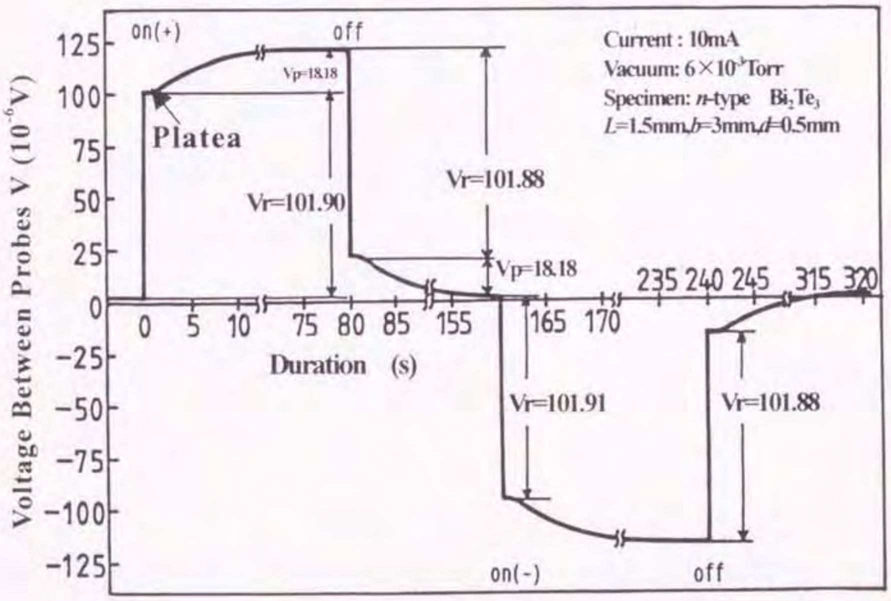


Fig. 2-3 Effects of the Peltier heat pumping on the voltage between the probes V as a function of current duration.

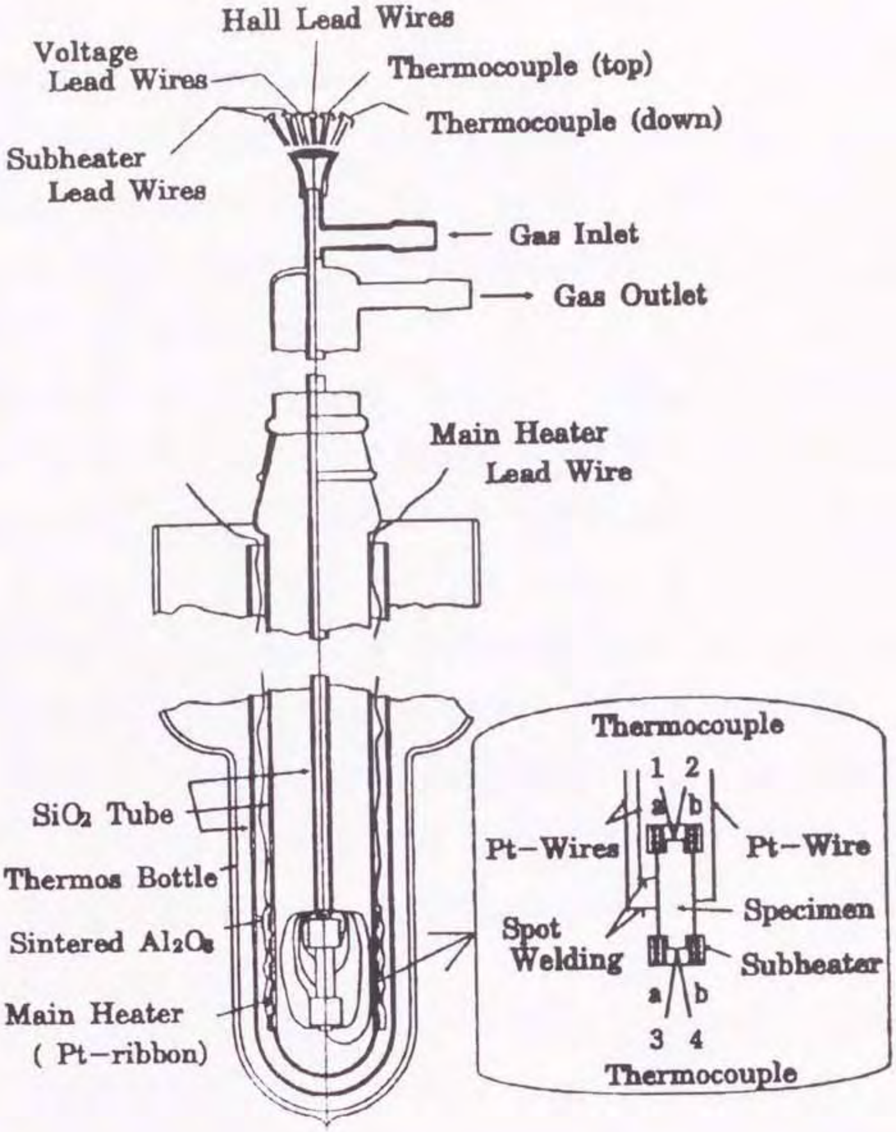


Fig. 2-4 Apparatus for measuring the temperature dependence of the thermoelectric properties.

2．3　B添加$FeSi_2$の半導体的性質

B元素を添加した$FeSi_2$のX線回折および比抵抗の温度依存性からBの固溶限界、半導体的性質を検討し、その伝導機構を明らかにした。

2．3．1　$FeSi_2$のB固溶限界

まず、B元素の$FeSi_2$中への固溶限界を調べるために、ホットプレス法で作製した$(1\text{-}x)FeSi_2+xBSi_2$系焼結体について、Cr-$K_\alpha$線を使用した粉末X線回折法による同定を行った。粉末X線回折法による同定の結果をX線回折パターンとB添加量との関係として**Fig. 2-5**に示す。

B無添加試料における全ての回折線は、Dusausoyら[33]によって報告された空間群Cmca-D_{2h}^{18}に属する斜方晶のβ-$FeSi_2$相のX線回折パターンに一致し、β-$FeSi_2$の単一相である。また、B添加量x=0.03以下の試料でもB無添加試料と同じβ-$FeSi_2$のX線回折パターンを示し、β相の単相となっている。しかし、x=0.04以上の添加量ではβ相以外にSiのX線回折線が検出され、2相となっている。このSiの回折線強度はBSi_2合金の添加量の増加にともなって大きくなっていた。また、添加量がx=0.04以上における熱処理後の透明石英封入管の内壁にはB_3Siの付着を確認した。このB_3Siの付着量はBSi_2合金の添加量にともなって増加していた。これは、x=0.04以上ではBSi_2合金添加によってSi原子が過剰になったことを示している。

次に、$FeSi_2$中でB原子の置換サイトを調べるために、$(1\text{-}y)FeSi_2+yFeB_2$焼結体を作製し、粉末X線回折を行った。その結果を$FeB_2$合金の添加量とε-FeSi相のX線強度の関係として**Fig. 2-6**に示す。$(1\text{-}y)FeSi_2+yFeB_2$焼結体は$FeB_2$合金をわずかに添加しただけでε-FeSiが検出される。検出されたε-FeSiのX線強度はFeB_2合金添加量の増加に伴って急激に増加している。これはFeB_2合金添加によって、Si原子が不足したため、ε-FeSiが増加したことを示している。

$(1\text{-}x)FeSi_2+xBSi_2$系焼結体では$x$=0.03以下でβ相の単相となり、$(1\text{-}y)FeSi_2+yFeB_2$焼結体ではSi原子が不足になることから、$FeSi_2$中でB原子はSi原子と置換するのではなく、Fe原子と置換することがわかる。

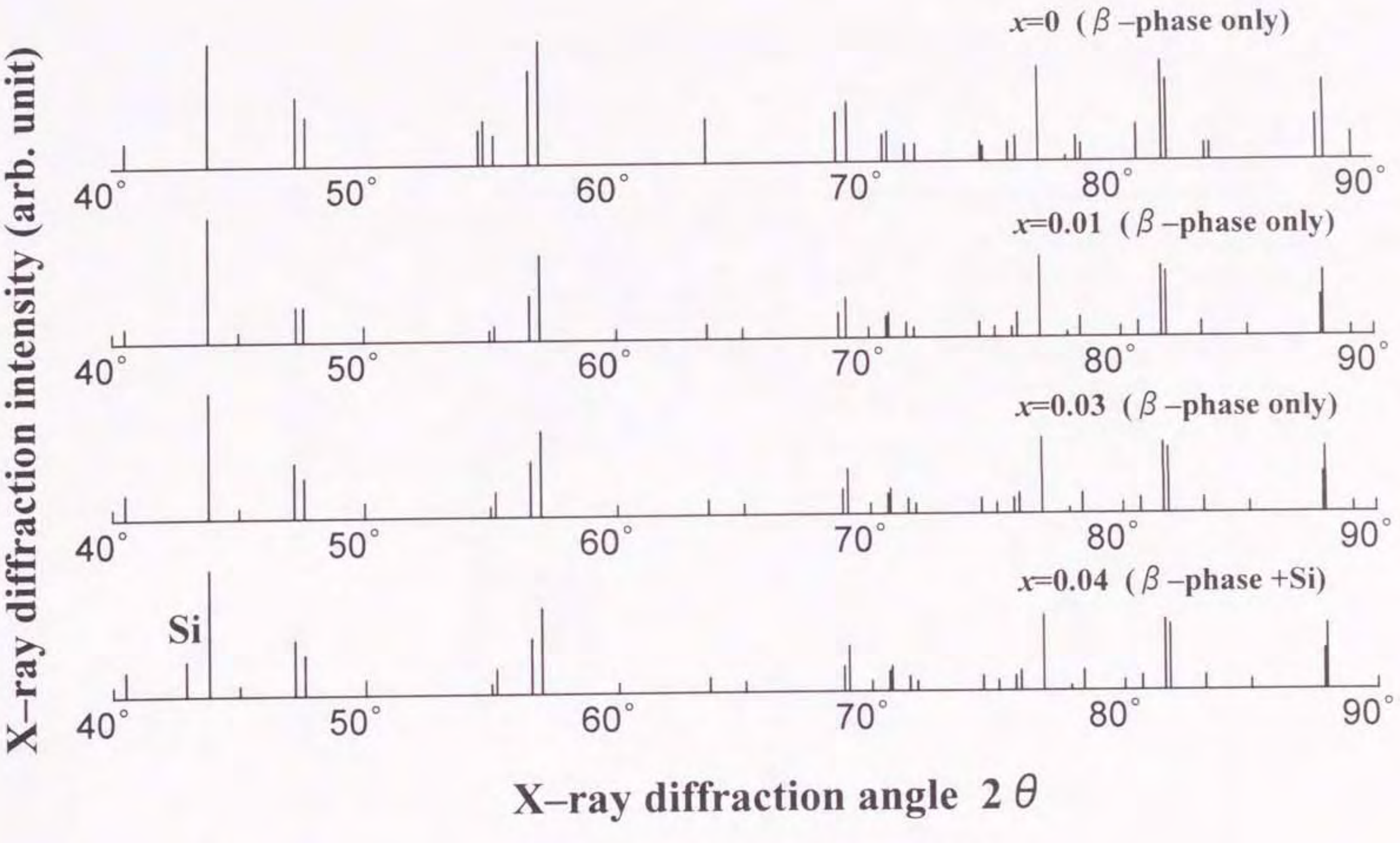


Fig. 2-5 Typical X-ray diffraction intensity of (1-x)$FeSi_2$+$x$$BSi_2$.

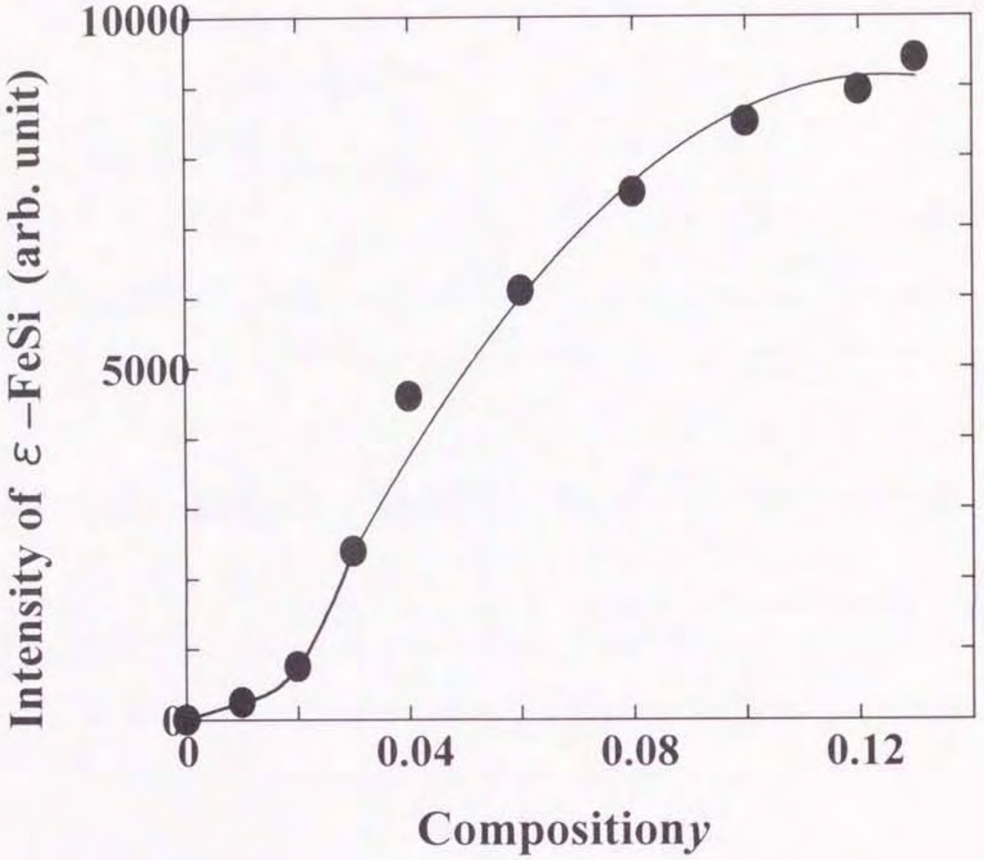


Fig. 2-6 X-ray diffraction intensity of ε -FeSi in $(1\text{-}y)FeSi_2+yFeB_2$.

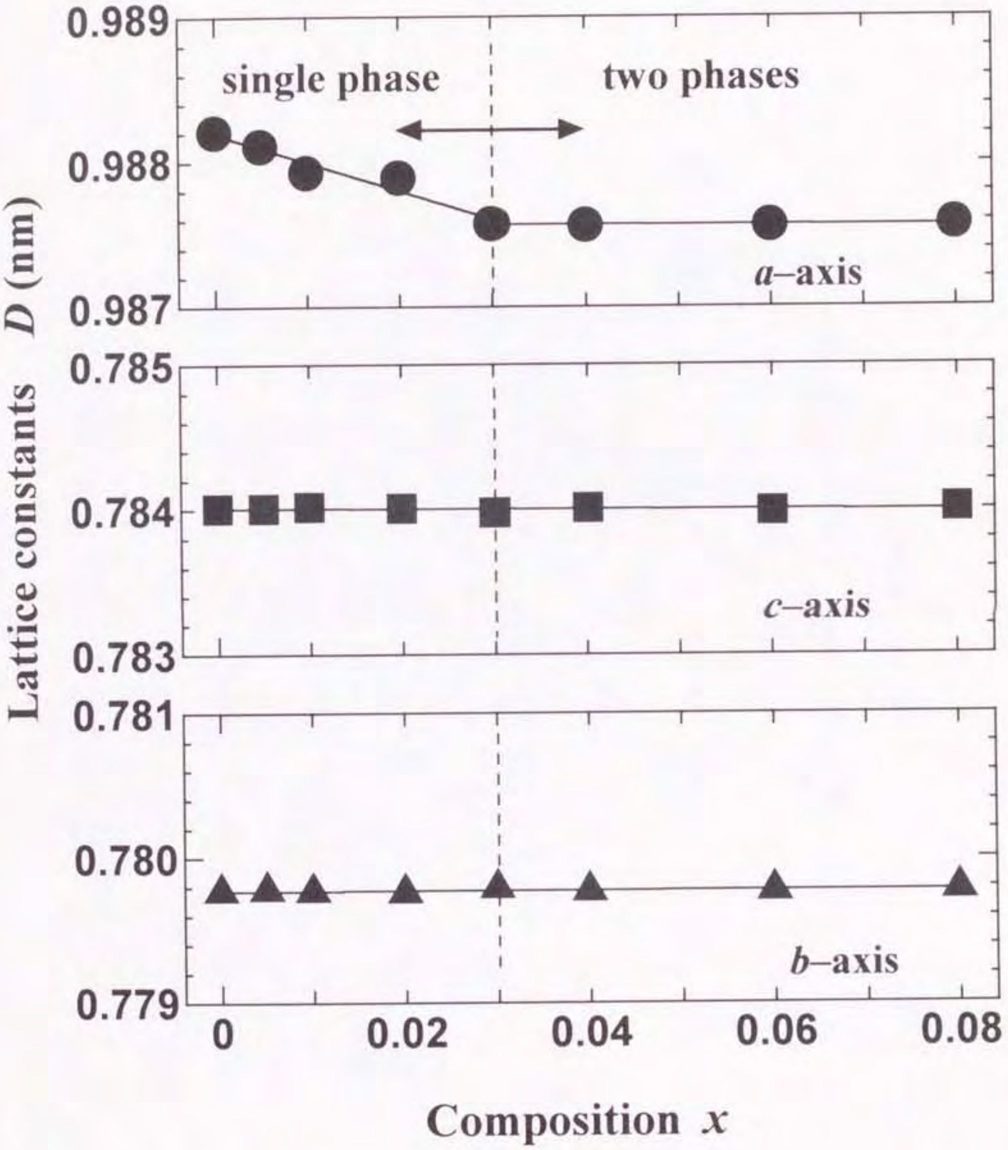


Fig. 2-7 Lattice constants of $(1-x)FeSi_2+xBSi_2$.

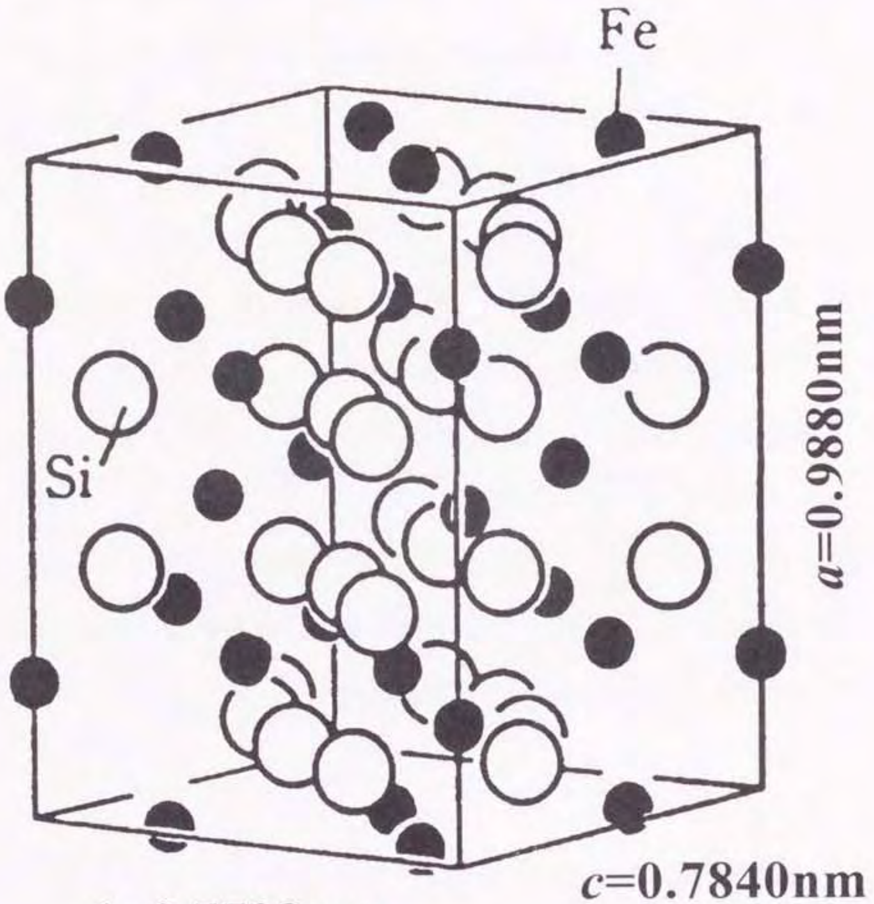


Fig. 2-8 Unit cell of the β-$FeSi_2$.

さらにB添加元素の$FeSi_2$中への固溶限界を明らかにするために、格子定数を求めた。その格子定数の変化をB添加量xとの関係として**Fig. 2-7**に示す。

無添加試料$FeSi_2$の格子定数はa軸0.98821nm、b軸0.77977nm、c軸0.78401nmである。この格子定数は鴇田ら[59]やHesseとBucksch[60]が報告している$FeSi_2$の値とよく一致している。

B添加による格子定数の変化は添加量xの増加にともなってa軸のみが無添加試料の0.98821nmからx=0.03の0.98757nmまで直線的に減少し、これ以上の添加量では約0.98757nmで一定となる。しかし、b軸およびc軸は添加量に無関係でそれぞれ約0.77977、0.78401nm一定である。

B添加$FeSi_2$と同様にa軸のみが変化しているは、n型のCo添加$FeSi_2$である[59][60]。しかし、Mn添加$FeSi_2$ではb軸およびc軸のみが変化する。$FeSi_2$の単位格子を**Fig. 2-8**に示すが、Dusausoyらはこの単位格子内に16個の$FeSi_2$分子を含み、Fe原子はSi原子により四隅を取り囲まれた2種類のサイトが存在することを報告している[33]。このことよりBが置換するFeサイトは、2種類あるFeサイトでもCo原子が置換するのと同じサイトであると考えられる。

これらの結果から、$FeSi_2$中のB原子はFe原子と置換し、その固溶限界は1.0at%以下($x \leqq 0.03$)である。この組成範囲では$Fe_{1-x}B_xSi_2$固溶体を形成している。

2．3．2　B添加$FeSi_2$の固有伝導領域における比抵抗の温度依存性

粉末X線回折を行った全試料について、比抵抗測定の前に試料の電圧測定端子の片側を暖め、発生電圧の符号で伝導型のｐｎ判定を行った。その結果、全試料の伝導型はn型伝導を示した。また、後述するゼーベック係数が負の符号を持つことからもB添加$FeSi_2$はn型半導体であることがわかった。

B添加量$x \leqq 0.03$の$Fe_{1-x}B_xSi_2$固溶体におけるB元素が半導体的性質に及ぼす影響を比抵抗の温度依存性から検討した。また、固溶限界以上におけるβ相以外の第2相が半導体的性質に及ぼす影響をx=0.04試料における比抵抗の温度依存性から検討した。

その結果を log ρ と絶対温度の逆数の関係として **Fig. 2-9** に示す。測定した全試料の ρ は温度上昇にともなって減少し、半導体的性質を示す。

Fig.2-9 の 700～1000K の温度領域では、log ρ が $1/T$ と直線関係をほぼ満たし、全ての試料が一つの直線のように重なっている。この温度領域は固有伝導領域であることがわかる。固有伝導領域の比抵抗 ρ は、

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right) \tag{2-1}$$

と表される。ここで ρ_0 は温度に依存しない比抵抗、E_g はエネルギー・ギャップおよび k_B はボルツマン定数である。また、式(2-1)は

$$\log\rho = const + \left(\frac{E_g}{2k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \tag{2-2}$$

の関係で表される。固有伝導領域における E_g は、一般に温度依存性を持たないので、絶対零度におけるエネルギー・ギャップ E_{g0} と呼ばれている。

E_{g0} は式(2-2)を用いて、固有伝導領域の低温側における log ρ -$1/T$ の傾きから求めた。無添加試料における E_{g0} は 1.00eV であった。また、E_{g0} は B 添加量にともなって、x=0.03 の 0.916eV まで減少している。

ρ は、Fig. 2-9 の固有伝導領域の高温側で一桁以上も急激に減少する変化(とび)を示し、この温度で半導体から金属への遷移が起きていることを示している[25][29][39]-[42]。この遷移温度(T_c)は添加量に関係なく、1241K 一定である。このことから、B 添加 $FeSi_2$ は添加量に関わらず 1241 以上では金属となり、1241K 以下では半導体であることがわかる。

T_c 付近の ρ の振る舞いを Fig. 2-9 中の右下に拡大して示した。この拡大図に見られるように、x=0 および x=0.03 の log ρ は T_c に近づくにともなって、E_{g0} に対応する直線(実線)からずれて緩やかになっている。T_c 近傍での傾きから得られた E_g は x=0 で 0.977eV、x=0.03 で 0.884eV と E_{g0} よりも小さくなっている。

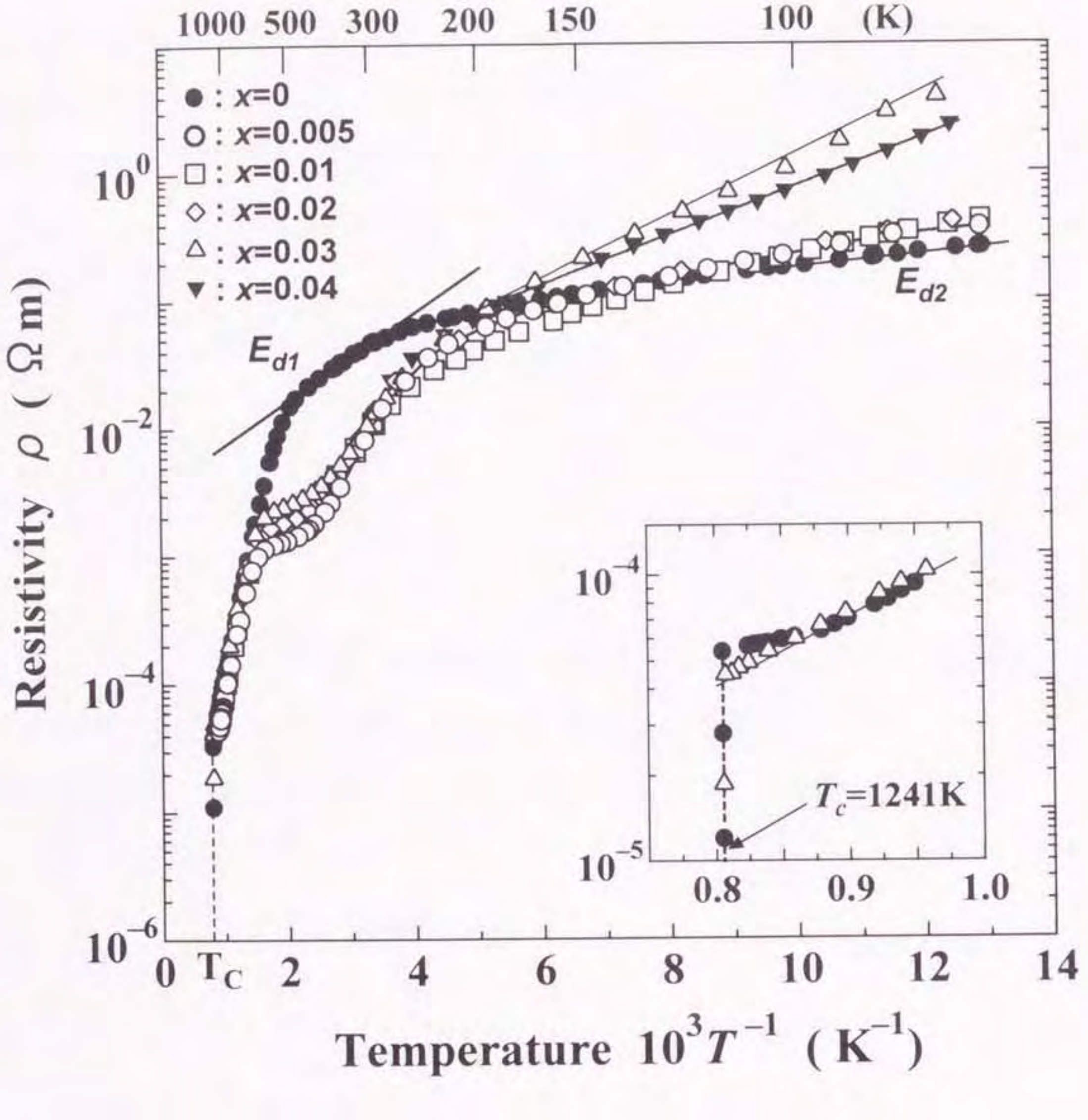


Fig. 2-9 Temperature dependence of electrical resistivities of (1-x)$FeSi_2$+$x$$BSi_2$.

一般に、半導体における固有伝導領域の E_g は温度依存性を持たないとされているが、B 添加 $FeSi_2$ の E_g は T_c 近傍で温度依存性を示している。また、E_g はキャリア濃度の増加にともなってかなり大きな減少も示している。

この T_c 近傍における E_g の減少を解明するために Adler と Brooks のモデルを適応した[39][40][61]。このモデルは金属状態での狭い伝導帯が構造歪みによる結晶の対称性の低下で、E_g だけ隔てた価電子帯と伝導帯に分裂して半導体状態ができるという Jahn-Teller 効果と、T_c におけるキャリア濃度の関係として表される。

Adler と Brooks のモデルによる E_g の変化は

$$E_g = E_{g_0}\left[1-\left(\frac{2}{1-\delta}\right)\left(\frac{n_e}{N}\right)\right] \tag{2-3}$$

と表される。ここで n_e は固有伝導領域におけるキャリア濃度、N は状態密度、δ は結晶歪によるバンドの対称性からのずれの因子である。
一方、遷移温度 T_c において

$$\frac{E_g}{kT_c} = 一定 \tag{2-4}$$

の関係を満足する必要がある。

式(2-3)は T_c 近傍で伝導帯の電子濃度または価電子帯の正孔濃度が増加すると、伝導帯または価電子帯の幅が対称的に広がることを示している。また、式(2-4)はそれにともなって E_g が減少し、T_c も低下することを示している。

例えば、p 型の Mn 添加 $FeSi_2$ は式(2-3)と(2-4)を満足し、このモデルが適用できる。p 型 Mn 添加 $FeSi_2$ は狭い価電子帯が正孔濃度の増加にともなって、対称的に広がりを生じ、E_g が減少する[40]。また、アクセプタとして働く Mn は T_c を低下させることが報告されている[40]。

B 添加試料($x \neq 0$)では、**Table 2-1** に示されるようにB添加量の増加にともなう電子濃度の増加により、T_c 近傍における E_g と E_{g0} ともに減少している。しかし、T_c は 1241K 一定で変化しない。これは式(2-4)を満足せず、式(2-3)は成立しないことになる。したがって、B 添加 $FeSi_2$ では電子濃度が増加しても伝導帯の幅はほとんど変化しないと考えられる。

そこで E_g の減少は、おもに熱励起にともなう価電子帯の正孔の生成によって正孔濃度が増加し、価電子帯の幅が対称的に広がった結果であると考えられる。

これらの結果から、n 型の B 添加 $FeSi_2$ は伝導帯でなく、正孔濃度の増加による価電子帯の幅が広がることにより添加元素と無関係に遷移温度 1241K で半導体状態から金属状態に遷移する。この 1241K 以下の温度領域では B 添加 $FeSi_2$ は半導体的性質を示す。

2．3．3　B 添加 $FeSi_2$ の不純物伝導領域における比抵抗の温度依存性

続いて、不純物伝導領域におけるB添加による半導体的性質への影響を比抵抗の温度依存性から検討した。また、不純物による半導体的性質への影響を比抵抗の温度依存性と ICP 質量分析結果から検討した。

Fig. 2-9 の液体窒素温度から 700K までの不純物伝導領域では、Fig. 2-9 に示すようにB無添加試料は $\log\rho$-$1/T$ の関係が直線的になる二つのドナー準位 E_{d1} と E_{d2} が存在する。これらの準位は原材料に含まれていた不純物によって生じていると考えられる。また、B 添加試料($Fe_{1-x}B_xSi_2$: $x \neq 0$)においても 150K 以下の温度領域でドナー準位が存在する。

150K 以下の温度領域における $\log\rho$-$1/T$ は、無添加試料と x=0.02 以下の B 添加試料でほぼ同じ傾きを示している。しかし、B 固溶限界の x=0.03 試料では、$\log\rho$-$1/T$ の傾きが大きくなっている。さらに、B 添加量が増加した固溶限界以上の x=0.04 試料における傾きは x=0.03 試料より緩やかになる。

$\log\rho$-$1/T$ の傾きはドナー準位(E_d)に対応してことから、この傾きの変化は E_d を形成するドナー不純物に原因があると考えられる。

そこでドナー不純物を明らかにするために ICP 質量分析装置(PMS2000 型横

Table 2-1 Summarization of the concentration dependence of carrier energies and T_c for n-type $Fe_{1-x}B_xSi_2$.
Here, E_{d1} is donor level, E_h hopping energy, $E_d + E_h$ activation energy in temperature range 150 to 700, E_{g0} energy gap at 0K, E_g energy gap estimated around T_c and T_c metal-to-semiconductor transition temperature.

Composition x	E_{d1} (eV)	E_d+E_h (eV)	E_{g0} (eV)	E_g (eV)	T_c (K)
0.0	0.142	—	1.000	0.977	1241
0.005	—	0.204	0.975	—	—
0.01	—	0.188	0.934	—	—
0.02	—	0.168	0.923	—	—
0.03	—	0.165	0.916	0.884	1241

河製)を使用して元素の半定量分析を行った。この測定では分析精度を上げるために測定試料中の Si 元素を除去してから行った。

その結果、無添加試料および B 添加試料ともに検出された不純物元素とその検出量に変化はなかった。検出元素は多い順に Mn (40ppm)、Cr (35ppm)、Al(18ppm)、Cu (12ppm)、Ba (12ppm)、V (7.5ppm)、Ga(4.4ppm)、Rb(2.3ppm) であった。検出元素中の Mn、Cr、Al は $FeSi_2$ 中でアクセプタとして働く元素である。これら元素以外の検出元素がドナーとして働いていると思われる。

一方、B 元素は無添加試料では 8.8ppm、$x=0.01$ で 630ppm、$x=0.08$ で 5600ppm と添加量に比例して多くなっていた。

E_d が x=0.02 を境に大きく変化する原因は、検出元素に変化がないことから原料に含まれている不純物でなく、他に原因があると考えられる。

ICP 質量分析における B 検出量は固溶限界以上でも添加量に比例して多くなっていた。しかし、Fig. 2-5 に示した粉末X線回折結果では、B 固溶限界以上の試料は β 相と Si の回折線のみが検出されていた。また、熱処理工程後の石英ガラス管の内壁に B_3Si の付着が認められた。これらことから固溶限界以上での試料中には Si と B 過剰ケイ化物が析出していると考られ、B 過剰ケイ化物は微量であるために粉末X線回折では検出できなかったと推測される。

この結果、E_d が x=0.03 試料で一旦大きくなる原因は析出 Si の影響であり、x=0.04 試料で小さくなっている原因は B 過剰ケイ化物の影響である。

次に、Fig. 2-9 の 150～700K 温度領域において、B 無添加試料は $\log\rho$-$1/T$ の関係が直線的になるドナー準位 E_{d1} が存在している。しかし、B 添加試料($x\neq0$)の $\log\rho$-$1/T$ の関係は直線的にならず、S 字曲線的な変化を示す。この変化は明らかに B 添加によるもので一般のバンド理論では説明できない。

そこで、B 添加によるこの ρ の変化を明らかにするために、遷移金属化合物、特に d バンドがかなり狭い 3 d シリーズの化合物に最もよく適用されている小ポーラロンモデルを適応した[62]。

このモデルでは、局在状態にあるキャリアは格子との相互作用により単位格子場の格子歪みを引き起こし、特定な格子点に捕獲されている。この小ポーラ

ロンは熱的に活性化され、格子歪みをともなって、特定格子点間をホッピングによって移動する。この移動度は温度上昇にともなって増加する。このポーラロン移動度μ_{pol}は

$$\mu_{pol} = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_h}{k_B T}\right) = \frac{M}{T}\exp\left(-\frac{E_h}{k_B T}\right) \tag{2-5}$$

または

$$\log(\mu_{pol} T) = const - \left(\frac{E_h}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \tag{2-6}$$

で与えられる。ここでMはキャリアの局在濃度と温度に依存しない因子から決定される定数で、E_hはホッピング・エネルギーである。

小ポーラロンによるホッピング伝導のみが生じている比抵抗ρ_{pol}の温度依存性は

$$\frac{\rho_{pol}}{T} = \rho_{oh} \exp\left(\frac{E_h}{k_B T}\right) \tag{2-7}$$

または

$$\log\left(\frac{\rho_{pol}}{T}\right) = const + \left(\frac{E_h}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \tag{2-8}$$

として表すことができる[62]。ここでρ_{0h}は温度に依存しない比抵抗である。

この温度領域における比抵抗ρと式(2-8)の対応を調べるため、$\log(\rho/T)$と$1/T$の関係としてプロットしたのが **Fig. 2-10** である。

Fig. 2-10 に見られるように、無添加試料はバンド伝導が支配的であるため、$\log(\rho/T)$ と $1/T$ は直線関係を満たさない。しかし、B 添加試料($x \neq 0$)は約 260～400K の間で $\log(\rho/T)$は直線的に減少しており、式(2-8)を満足していることがわかる。また、その傾きは B 添加量xが増加すると小さくなっている。式(2-8)

を用いて、この傾きから求めたホッピング・エネルギー(E_h)は x=0.03 で 0.165eV と添加量の少ない x=0.005 の 0.204eV よりも小さくなっている。

WoodとEminによって報告されているホッピング伝導のみが生じているボロンカーバイドの E_h は 0.14eV 一定である[63]。B 添加試料の log(ρ /T)と 1/T の関係から得られた活性化エネルギーが E_h のみであるとすると、B 添加量の増加によって E_h が大きく変化するとは考えにくい。同じ n 型の Co 添加 $FeSi_2$ では、ホッピング伝導とバンド伝導をともなった伝導機構が生じている[42]。このときの Co 添加 $FeSi_2$ の E_h は Co 添加量の増加にともなって 1.58mass%の 0.040eV から、0.79mass%の 0.033eV まで減少している。

そこで $FeSi_2$ 中で B 原子は、局在状態による E_h と、ドナー準位 E_d を形成していると考えられる。ホッピング伝導のみでなく、バンド伝導も寄与している比抵抗 ρ_{pol} は

$$\frac{\rho_{pol}}{T} = \rho_{oh} \exp\left(\frac{E_d + E_h}{k_B T}\right) \qquad (2\text{-}9)$$

または

$$\log\left(\frac{\rho_{pol}}{T}\right) = const + \left(\frac{E_d + E_h}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (2\text{-}10)$$

として表すことができる[62]。

式(2-10)を適応すると、Fig. 2-10 の log(ρ /T)と 1/T の関係から得られた活性化エネルギーは(E_d+E_h)であることがわかる。この(E_d+E_h)が B 添加量の増加によって減少すると考えると、この減少は E_d と E_h のそれぞれの減少に分けて考えることができる。まず、E_d の減少は B 添加量の増加にともなってドナーを形成する不純物帯が広がった結果である。また、E_h の減少は $FeSi_2$ 中で局在状態を形成する B 原子の増加によって局在間距離の減少が原因である。

この結果、B 添加 $FeSi_2$ の中間温度領域における伝導機構はホッピング伝導とバンド伝導が共存する伝導機構であることがわかる。

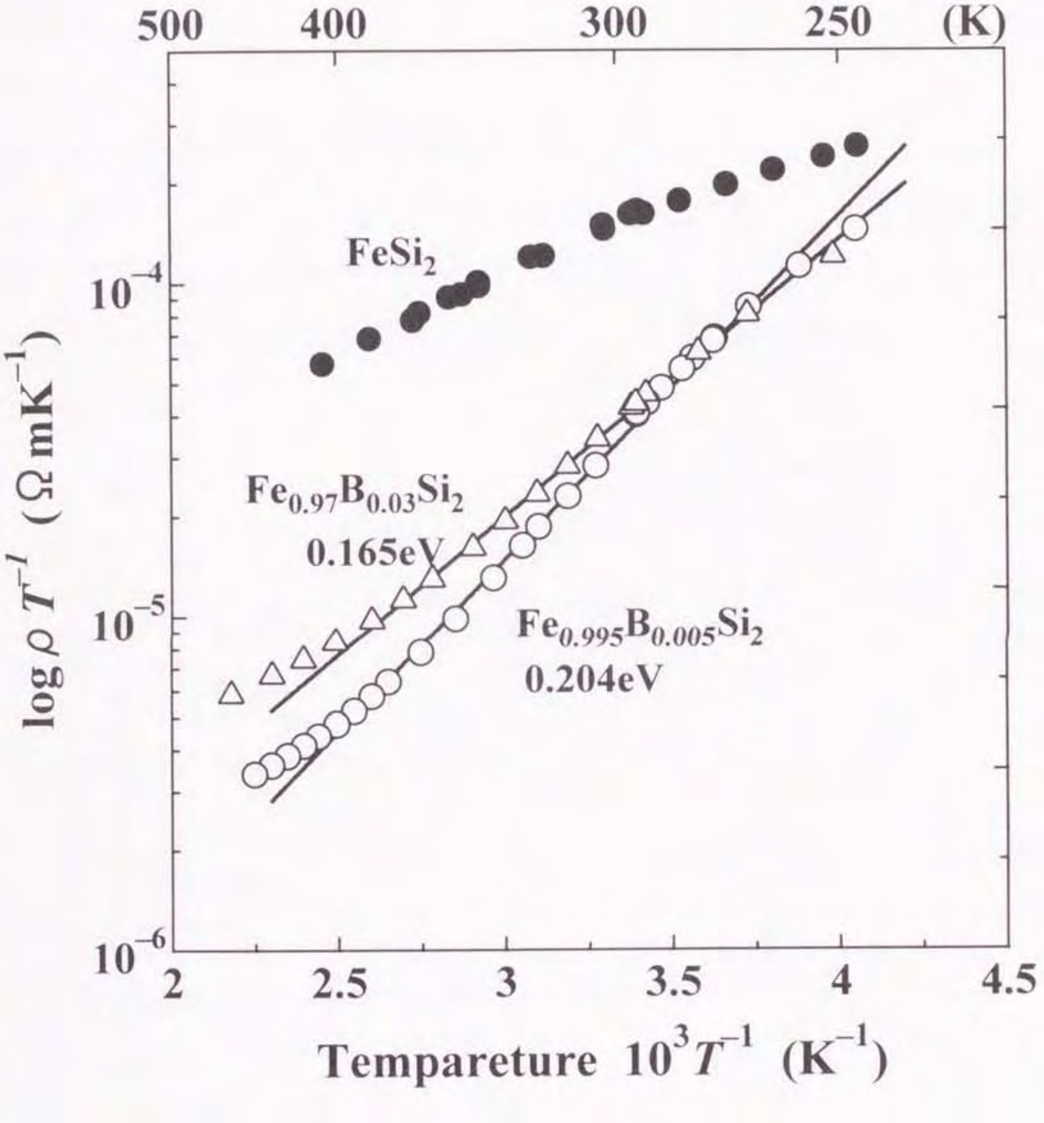


Fig. 2-10 Plot of log(ρ T^{-1}) for $Fe_{1-x}B_xSi_2$ solid solutions as a function of the reciprocal absolute temperature.

2．4　Al 添加 $FeSi_2$ の半導体的性質

B と同族元素の Al 微量添加した $FeSi_2$ の粉末X線回折および比抵抗、ホール係数の温度依存性から Al 固溶限界と半導体的性質を検討し､その伝導機構を明らかにした。

2．4．1　$FeSi_2$ の Al 固溶限界

ホットプレス法で作製した$(2\text{-}y)FeSi_2+yFeAl_2$ 系焼結体について Al 固溶限界を調べるために、Cr-K_α 線を用いて粉末X線回折法によって同定を行った。その結果を Al 添加量とX線回折パターンの関係として **Fig. 2-11** に示す。

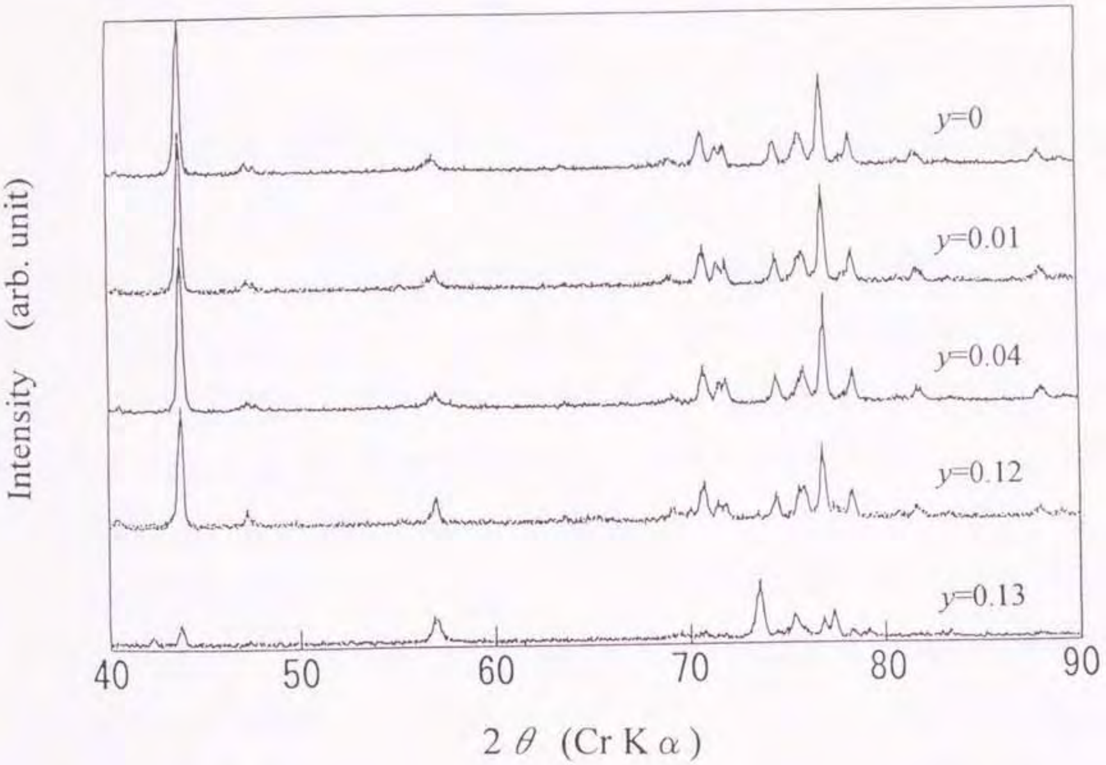


Fig. 2-11　X-ray diffraction patterns of $(2\text{-}y)FeSi_2+yFeAl_2$.

無添加試料におけるX線回折パターンは、β-$FeSi_2$ のX線回折パターンに一致し、β 相単相である。Al 添加試料は $y \leqq 0.12$ の範囲で β-$FeSi_2$ のX線回折パターンを示し、β 相の単相となっている。しかし、y=0.13 の Al 添加試料では同定できない未知の回折線が現れ始める。それ以上の添加量では、ほとんどが未知の回折線となっている。

この結果、$FeSi_2$ 中の Al 固溶限界は $0.12 < y < 0.13$ であり、y=0.12 以下で $FeSi_{2-y}Al_y$ 固溶体を形成している。

このため、本研究では添加量が y=0.12 までの範囲における $FeSi_{2-y}Al_y$ 固溶体について比抵抗とホール係数の温度依存性の測定を行った。

2．4．2　Al 添加 $FeSi_2$ における比抵抗の温度依存性

$FeSi_{2-y}Al_y$ 固溶体における Al 添加量による半導体的性質への影響を比抵抗の温度依存性から検討した。

Al 微量添加($y \leqq 0.03$)とそれ以上の添加量による半導体的性質の違いを調べるために、比抵抗の温度依存性を測定し、その結果を $\log \rho$ と絶対温度の逆数の関係として **Fig. 2-12** に示す。

$FeSi_{2-y}Al_y$ 固溶体の ρ は温度の上昇にともなって減少し、半導体的性質を示す。また、その変化率は約 150K と 850K を境にして変わり、特に約 850K以上の高温領域では ρ の減少は著しい。この高温領域で $FeSi_{2-y}Al_y$ 固溶体は Al 添加量に関係なく、$\log \rho$-$1/T$ が直線関係を満たし、全ての $FeSi_{2-y}Al_y$ 固溶体が一つの直線上に重なっている。これは固有伝導領域であることを示している。

固有伝導領域におけるエネルギー・ギャップ(E_{g0})を $\log \rho$-$1/T$ の直線関係の傾きから式(2-2)を用いて求めた。E_{g0} は Al 添加量に無関係で 1.00eV であった。

一方、Fig. 2-12 の 150K 以下においても、全ての $FeSi_{2-y}Al_y$ 固溶体は $\log \rho$-$1/T$ の直線関係を満たしている。これは原材料に含まれていたごく微量な不純物または欠陥がおもにアクセプタとして働いていることを示している。この 150K 以下の温度領域におけるアクセプタ準位の活性化エネルギー(E_a)を $\log \rho$-$1/T$ の傾きから求めた。

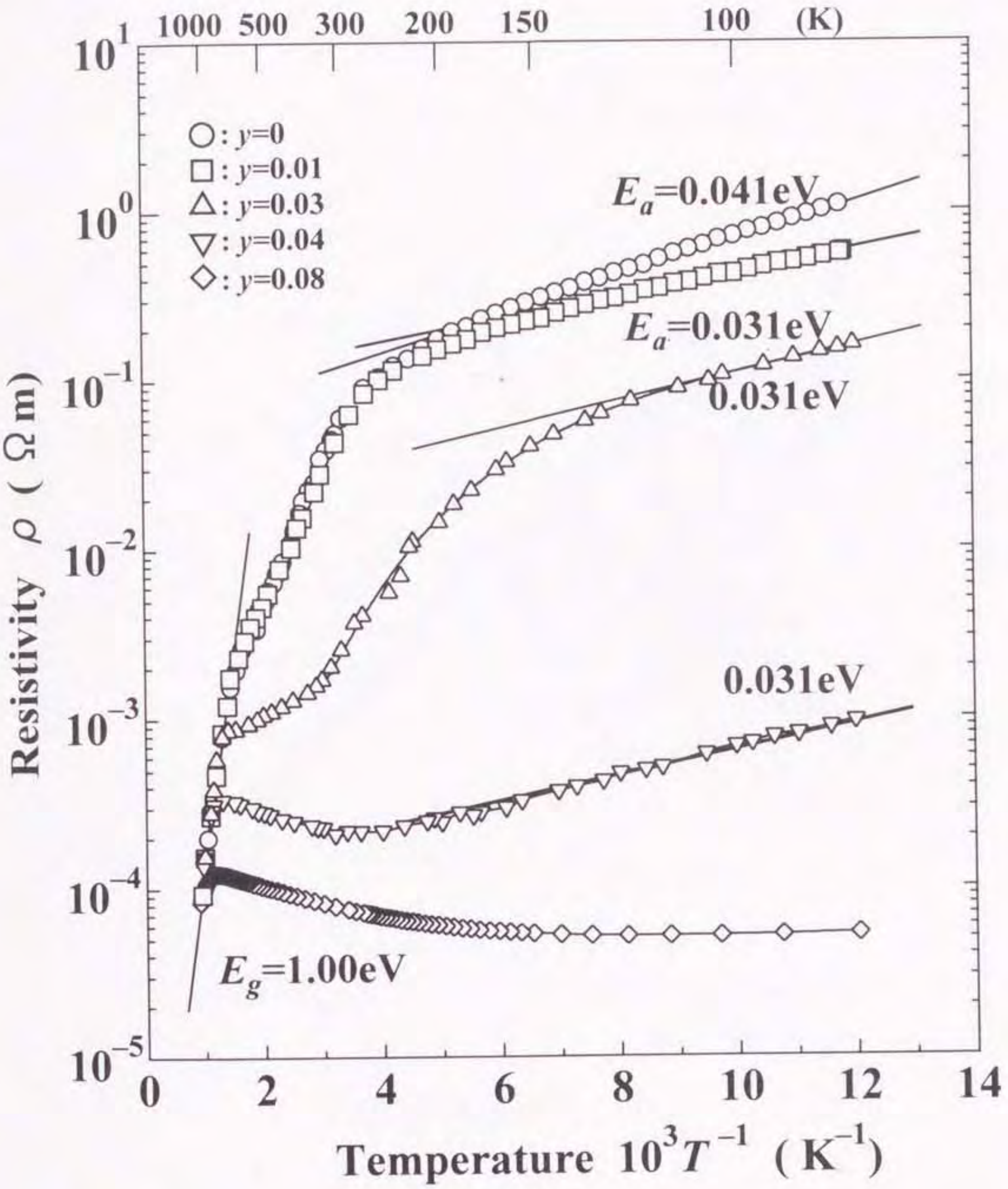


Fig. 2-12 Electrical resistivity of $FeSi_{2-y}Al_y$ solid solution as a function of the reciprocal absolute temperature.

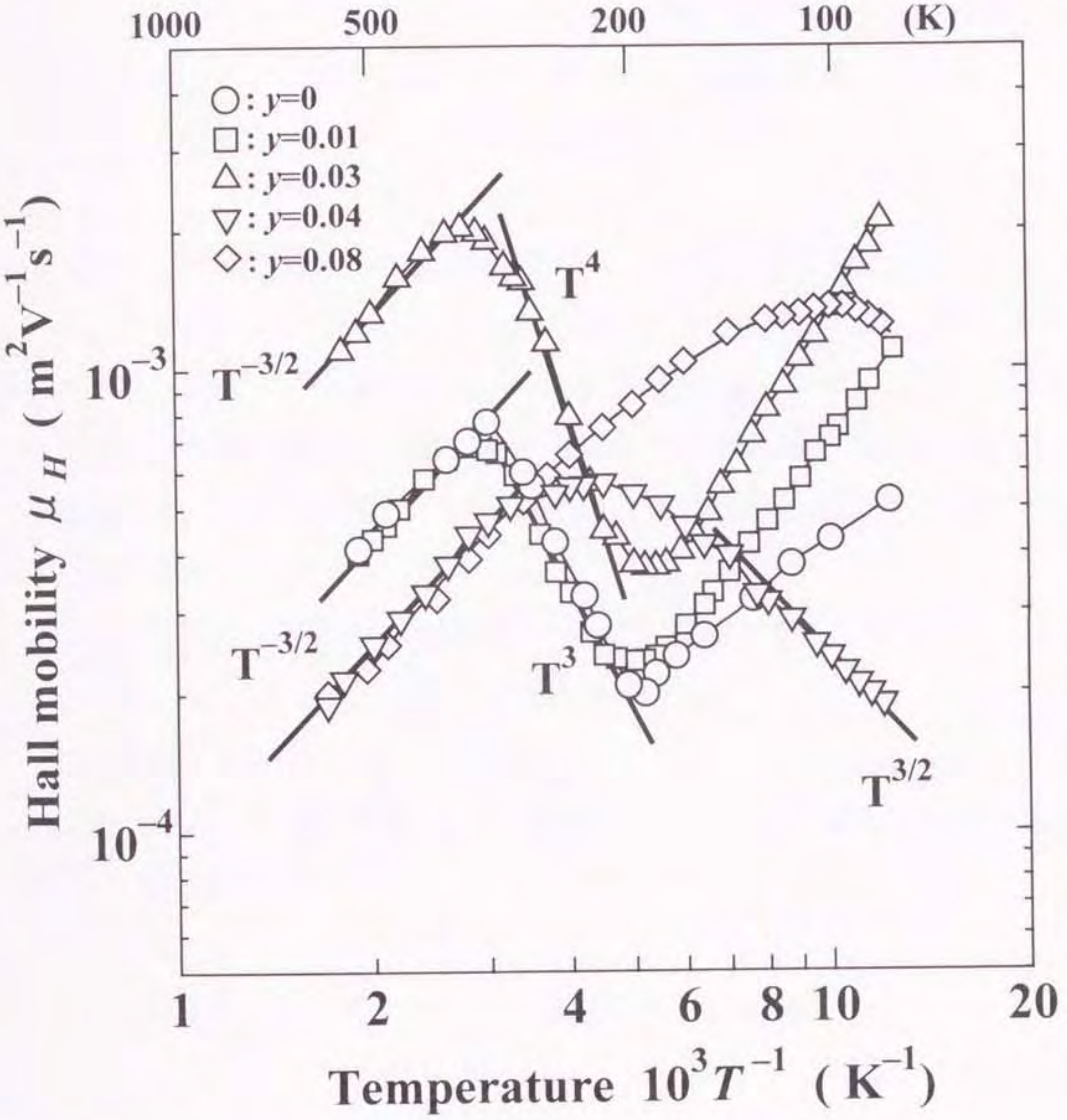


Fig. 2-13 Hall mobility of $FeSi_{2-y}Al_y$ solid solution as a function of the reciprocal absolute temperature.

Al 無添加試料の E_a は 0.041eV である。また、$0.01 \leqq y \leqq 0.04$ の Al 微量添加 $FeSi_{2-y}Al_y$ では 0.031eV 一定である。しかし、この E_a は $y \geqq 0.06$ では消滅し、Al 添加による正孔が縮退状態にあることを示している。

$y \leqq 0.03$ の微量添加 $FeSi_{2-y}Al_y$ では、150～600K の中温領域で $\log\rho$-$1/T$ はS字曲線的な変化を示す。この傾向は y=0.03 試料で特に顕著に現れている。しかし、それ以上の添加量 $y \geqq 0.04$ は、バンド伝導の振る舞いを示している。

2．4．3　Al 添加 $FeSi_2$ におけるホール移動度の温度変化

比抵抗測定で、$y \leqq 0.03$ の Al 微量添加領域とそれ以上では異なる比抵抗の温度依存性を示した。この Al 添加量による伝導機構の違いを明らかにするためにホール係数(R_H)の測定を行い、R_H と ρ から求めたホール移動度(μ_H)の温度依存性から検討した。その結果をホール移動度(μ_H)の温度依存性と絶対温度の逆数の関係として **Fig. 2-13** に示す。

一般に μ_H と T の関係式は散乱因子 r を用いて次式で表される[64]。

$$\mu_H \propto T^{-\frac{3}{2}+r} \tag{2-11}$$

ここで音響フォノンが主な散乱機構の場合には r=0.0、不純物散乱の場合には r=3.0 であることが知られていて、次式で表される[64]。

$$\mu_L = a\left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{-\frac{5}{2}} T^{-\frac{3}{2}} \qquad \text{(音響フォノン散乱)} \tag{2-12}$$

$$\mu_I = b\left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{-\frac{1}{2}} T^{+\frac{3}{2}} \qquad \text{(イオン化不純物散乱)} \tag{2-13}$$

ここで m^*/m_0 はキャリアの有効質量、a および b は物質による定数である。

Fig. 2-13 に示す $FeSi_{2-y}Al_y$ 固溶体の μ_H は約 400K 以上の温度領域で Al の添加量に関係なく温度上昇にともなって減少している。この温度領域で全測定試料は $\log\mu_H$ と $\log(1/T)$ は $T^{-3/2}$ の傾きを持つ直線関係を示し、$T^{-3/2}$ の傾きを持つこ

とから、式(2-12)で示される音響フォノン散乱が支配的な固有伝導領域であることがわかる。

前項でρの温度依存性がS字曲線的な変化を示した$y \leqq 0.03$の試料は、中温領域で温度上昇にともなってμ_Hが急激に増加する。$\log \mu_H$と$\log(1/T)$はy=0.00と0.01ではT^3、y=0.03ではT^4の傾きを示す。このμ_Hの変化は一般のバンド理論では説明できない。

そこで前項のB添加試料と同様に局在状態にあるキャリアが熱エネルギーによってホッピング伝導し、温度上昇にともなってμ_Hが急激な増加する小ポーラロンモデルを適用した[62]。

$y \leqq 0.03$の試料における式(2-6)との対応を調べるために、**Fig. 2-14**は$\log(\mu_H T)$と$(1/T)$の関係としてプロットしたものである。

200～300Kにおいて、$y \leqq 0.03$試料の$\log(\mu_H T)$と$(1/T)$は直線関係を示し、式(2-6)が成り立つことがわかる。

前項のB添加試料では式(2-10)が適応でき、ホッピング伝導とバンド伝導が共存する伝導機構で、B添加量の増加によって局在位置間の距離が減少し、E_hが減少していた。しかし、$0.01 \leqq y \leqq 0.03$のAl微量添加試料では$\log(\rho/T)$と$1/T$は直線関係を示さず式(2-10)を満足しない。したがって、Al微量添加試料では、B添加試料とは異なる伝導機構が生じていると考えられる。

$y \leqq 0.03$試料の$\log(\mu_H T)$-$\log(1/T)$の傾きからE_hを求めた。$0.01 \leqq y \leqq 0.03$試料のE_hは0.110eV一定であった。また、Al無添加試料では、0.102eVと少し小さい。純粋な$FeSi_2$はバンド伝導が支配的であることが報告されている[35]。しかし、無添加試料がホッピング伝導を示したのはAlまたはMn原子のような局在状態を形成する元素が不純物として原料に含まれていたためと考えられる。

E_hは$0.01 \leqq y \leqq 0.03$試料では添加量に関係なく一定であった。これはAl添加量の増加によって局在位置間の距離が減少しても、E_hが減少しないことを示す。

この結果、Al微量添加$FeSi_2$ ($y \leqq 0.03$)は大きいE_hを持つホッピング伝導が支配的な伝導機構であることがわかる。

Fig. 2-13に示すy=0.04試料のμ_Hは約250Kで最大値を示し、150K以下で温

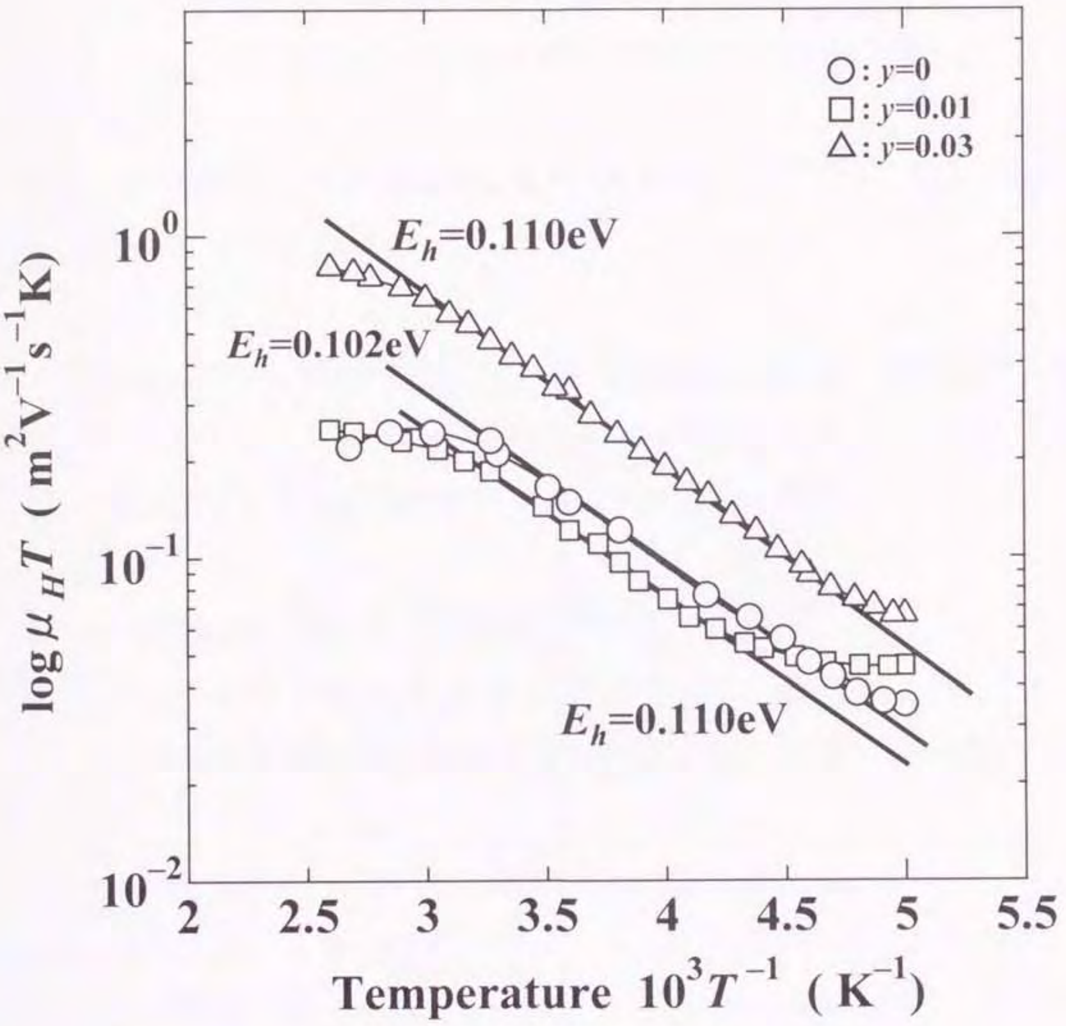


Fig. 2-14 Plot of $\log(\mu_H T)$ for $FeSi_{2-y}Al_y$ solid solution as a function of the reciprocal absolute temperature.

度上昇にともなって増加している。log μ_H と log(1/T)は、$T^{3/2}$ の傾きを持つ直線関係を満たす。$T^{3/2}$ の傾きは式(2-12)からイオン化不純物散乱によることがわかる。このことから 150K 以下で y=0.04 試料はイオン化不純物による散乱が支配的であることがわかる。また、y=0.08 の試料は最大値を示す温度が約 100K と低温側にシフトしている。これは Al 添加によってキャリア濃度が増加したためと考えられる。

この結果、y≧0.04 の Al 添加 $FeSi_2$ はすでに報告されているバンド伝導が支配的であることがわかる。

2．5　Mn および Co 添加 $FeSi_2$ の半導体的性質に及ぼす Si 組成比の影響

Si 組成比の変動が Mn および Co 添加 $FeSi_2$ の半導体的性質に及ぼす影響を化学分析、X 線回折および比抵抗の温度依存性から検討した。

2．5．1　Mn および Co 添加による Si 固溶限界

Si 組成比の変化量を決定するために p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ および n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ の化学分析および粉末 X 線回折による同定と各相の積分強度を測定した。

その測定結果を **Table 2-2** に示す。この表には各試料における Si 組成 2+x の希望組成値、JIS 規格による化学分析値および X 線回折から得られた Si の(111)と ε 相の(210)回折線の積分強度(バックグランドに対する比)を示す。

p 型および n 型試料とも化学分析値は精度が低く、n 型試料(No.6～9)においては Si 組成の変化量 x の差は明かでない。しかし、X 線回折の積分強度は試料 No.6 から 9 になるにつれて Si の強度 I_{Si} は小さくなり、試料 No.1 から 3 および試料 No.6 から 8 は希望組成値の Si 組成 2+x に依存している。

これらのことから、以後に示す Si 組成の変化量 x の値は希望組成値として表す。

X 線回折による各相の同定結果は p 型および n 型試料とも、x≧0.015 以上の試料(No.1～3,No.6～8)では、β 相($FeSi_2$)と遊離 Si の回折線が検出され、β 相と

Siの2相となっている。また、$x<0$の試料(No.5と10)はp型とn型ともにβ相とε相(FeSi)の2相となっているが、$x=0$の試料(No.4と9)ではβ相の回折線のみが検出され、β相の単相であることを確認した(Table 2-2)。このことは、MnおよびCo添加 $FeSi_{2+x}$ におけるSiの固溶限界は$-0.03<x<0.015$であることを示し、無添加$FeSi_{2+x}$の$-0.05 \leqq x \leqq 0.10$より非常に狭いことを示す。

この結果、$FeSi_2$中のMnおよびCoは、それぞれアクセプターおよびドナーとして働くのみでなく、Si固溶限界を減少させる作用もあると考えられる。

Table 2-2 Chemical analysis and X-ray diffraction results of *p*-type $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ and *n*-type $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$.

No	Cond. Type	Si content 2+*x*		X-ray identified phases	X-ray intensity	
		Nominal	Analyzed		I_S	I_ε
1	*p*	2.064	2.05±0.05	β+Si	0.333	ND
2	*p*	2.032	2.03±0.05	β+Si	0.186	ND
3	*p*	2.016	2.01±0.05	β+Si	0.140	ND
4	*p*	2.000	2.01±0.05	β	ND	ND
5	*p*	1.968	1.97±0.05	β+ε	ND	0.605
6	*n*	2.060	2.05±0.05	β+Si	0.278	ND
7	*n*	2.030	2.03±0.05	β+Si	0.192	ND
8	*n*	2.015	2.01±0.05	β+Si	0.132	ND
9	*n*	2.000	2.01±0.05	β	ND	ND
10	*n*	1.970	1.97±0.05	β+ε	ND	0.558

I_S and I_ε are integral intensity rations of background to Si and ε phases by the powdered X-ray diffraction, respectively. β and ε denote $FeSi_2$-and FeSi-type phases, respectively.

2．5．2　Si 組成比の異なる Mn および Co 添加 $FeSi_2$ の半導体的性質

前項で Si 組成比の変化量を測定した p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ および n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ を用いて、Si 組成比の変化量が半導体的性質に及ぼす影響を温度依存性から検討した。その結果を log ρ と絶対温度の逆数の関係として、p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ を **Fig. 2-15** に、n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ を **Fig. 2-16** に示す。

この Fig. 2-15 に見られるように、Si 組成比の異なる p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ における ρ は温度上昇に伴って減少し、約 150K および 850K を境にして変化率が変わる。特に 850K 以上では、log ρ は $1/T$ と直線関係を満たしている。この領域は固有伝導領域で式(2-2)を用いて、log ρ − $1/T$ プロットの傾斜から得られた絶対零度におけエネルギー・ギャップ E_{g0} は、0.664eV である。また、Fig. 2-15 中の右下に示した拡大図に見られるように、ρ は 1190K で一桁以上も急激に減少するとびを示す。1190K は遷移温度 T_c であり、この温度で半導体から金属に遷移していることを示している。

Si 組成比の異なる p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ における ρ は全測定温度領域で一つの直線上にあり、Si 組成比による違いは見られない。最も Si 過剰な $x=0.064$ の ρ(▲)は測定温度領域において化学量論組成($x=0$)の ρ(●)より数%大きく。また、Si 不足($x=-0.032$)の ρ(◆)は逆に化学量論組成($x=0$)より数%小さくなっている。複雑化を避けるため、Fig.2-15 中には示さなかった他の p 型試料($x=$ 0.016 と 0.032)も化学量論組成($x=0$)と同様な温度依存性を示ていた。

一方、Fig. 2-16 に示した n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ の化学量論組成の ρ(○)は、温度上昇に伴って減少し、p 型の場合と同じように 1000K 以上では、log ρ は $1/T$ と直線関係を満たしている固有伝導領域である。log ρ − $1/T$ の傾斜は n 型試料の方が大きく、この傾斜から得られた E_{g0} は、0.753eV で、p 型の E_{g0} より 0.089eV 大きい。n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_2$ の T_c は、Fig. 2-16 の拡大図で示されるように、p 型より高い 1241K である。前項の n 型 B 添加 $FeSi_2$ でも添加量に関係なく、T_c は 1241K であった。このことから、n 型 $FeSi_2$ では添加量に関係なく、1241K で半導体から金属に遷移することがわかる。

Fig. 2-16 中に示した Si 過剰な $x=0.064$ の ρ(△)および Si 不足の $x=-0.032$ の ρ(◇)は化学量論組成の ρ(○)と重なり、一つの直線となっている。また、他の n 型試料についても化学量論組成の ρ(○)と一つの直線上に重なってしまうため複雑化を避けるため Fig. 2-16 中には示さなかった。

この結果、p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ および n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ において Si 組成比の変動は半導体的性質に影響を与えないことがわかる。

Si 組成比の異なる p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ および n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ ともに、130 から 850K の温度領域における $\log\rho$ と $1/T$ の関係は前項で述べた B 添加や Al 微量添加した $FeSi_2$ と同様に S 字曲線的な変化を示している。この傾向は n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ において顕著に表れている。

この温度領域における伝導機構を解明するために、前項までと同様に小ポーラロンモデルを適応した[62]。

この温度領域では、Mn および Co 添加 $FeSi_2$ のホール係数は温度依存性をもっているので、これらの原子の一部分は p 型においては Mn 原子がおもにアクセプタとして働き、n 型では Co 原子がドナーとして働いている[39][40][46]。このことから、ホッピング伝導とバンド伝導が共存する比抵抗の式(2-10)が成り立つものと考えられる。ただし、p 型の Mn 添加 $FeSi_2$ では式(2-10)中の E_d はアクセプターの活性化エネルギー E_a と置き換える。

p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$ および n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_2$ における式(2-10)との対応を調べるために、$\log(\rho/T)$ と $1/T$ の関係としてプロットしたのが **Fig. 2-17** である。

p 型は 180～590K、n 型では 250～700K の温度領域で $\log(\rho/T)$ と $1/T$ は直線関係を示し、式(2-10)を満たすことがわかる。これらの直線の傾斜から得られる活性化エネルギー (E_d+E_h) は p 型では 0.127eV、n 型は 0.071eV ある。

一般にドナーまたはアクセプターの活性化エネルギー E_d(または E_a)とホール係数 R の関係は、

$$R = AT^{-\frac{3}{2}}\exp\left(\frac{E_d}{2k_BT}\right) \tag{2-14}$$

または

$$\log\left(RT^{3/2}\right) = const + \left(\frac{E_d}{2k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (2\text{-}15)$$

で表される[64]。ここでAは温度に無関係な定数である。

この式(2-15)を用いてp型$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$およびn型$Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_2$におけるE_aまたはE_dを求めるために、$\log(RT^{3/2})$と$1/T$の関係をプロットしたものが**Fig. 2-18**である。

350から700Kの温度領域でp型$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$およびn型$Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_2$ともに$\log(RT^{3/2})$と$1/T$は直線関係を満足し、式(2-15)が成立することがわかる。したがって、この直線の傾斜から式(2-15)を用いてE_aおよびE_dの活性化エネルギーを求めた。求められた活性化エネルギーはp型$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$でE_a=0.103 eVおよびn型$Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_2$ではE_d=0.038eVである。

Fig. 2-17の$\log(\rho/T)$と$1/T$の傾斜から求められる活性化エネルギーは式(2-10)からE_dとE_hの和であるから、Fig. 2-18の$\log(RT^{3/2})$と$1/T$の関係から求めたE_aおよびE_dを引くと、ホッピング・エネルギーE_hが求められる。p型$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$およびn型$Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_2$のE_hはそれぞれ0.024eVおよび0.033eVである。

この結果、130Kから850Kの不純物伝導領域では、p型$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$およびn型$Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_2$ともにホッピング伝導とバンド伝導が共存する伝導機構が生じている。また、Si組成比が変動しても比抵抗の温度依存性に変化がなく、Si組成比が変動してもホッピング伝導とバンド伝導が共存する伝導機構が生じていると考えられる。Si組成比の変動はMn添加またはCo添加$FeSi_2$の半導体的性質および伝導機構に影響を及ぼさないことがわかる。

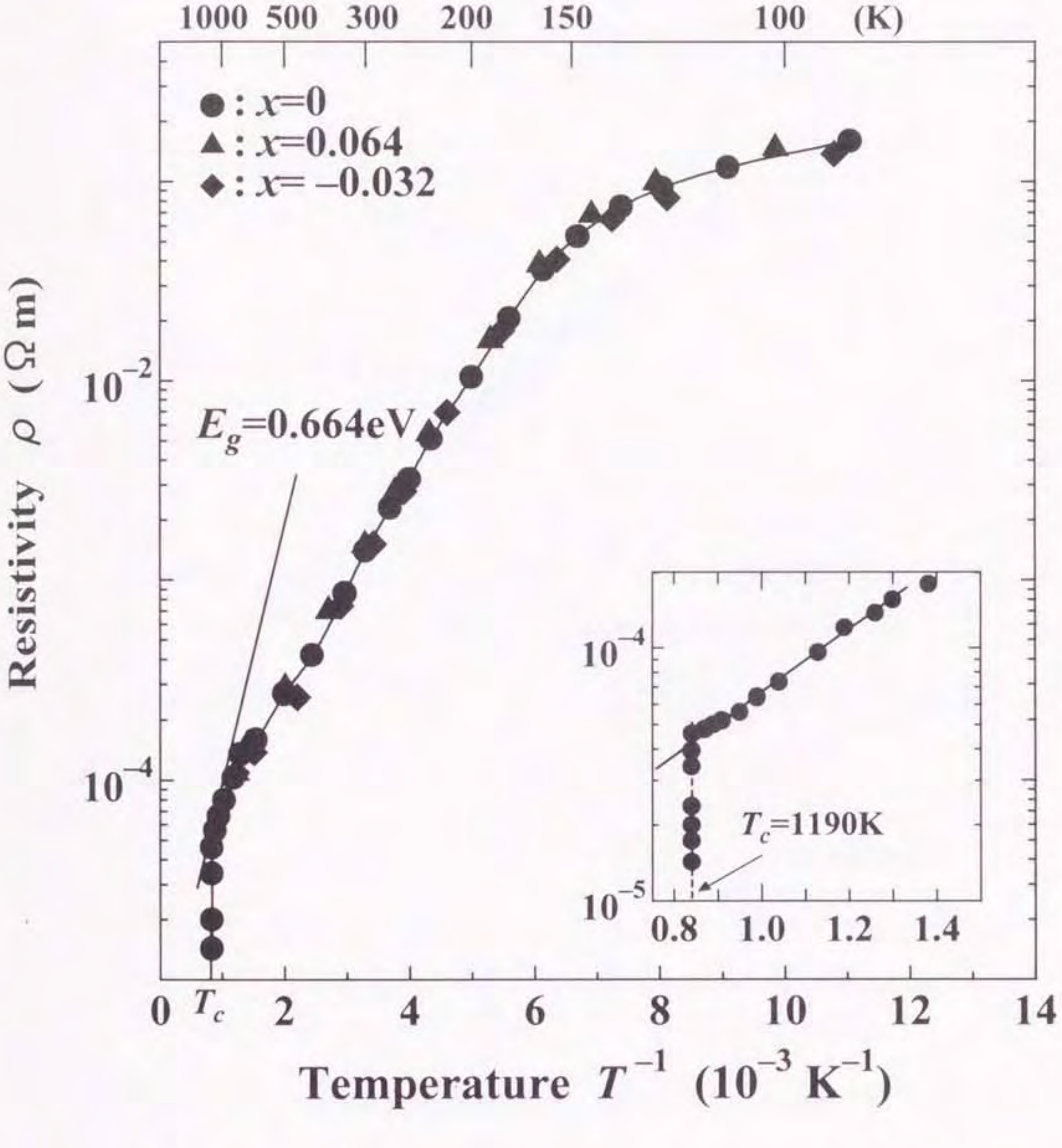


Fig. 2-15 Electrical resistivities of p-type $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ as a function of the reciprocal absolute temperature.

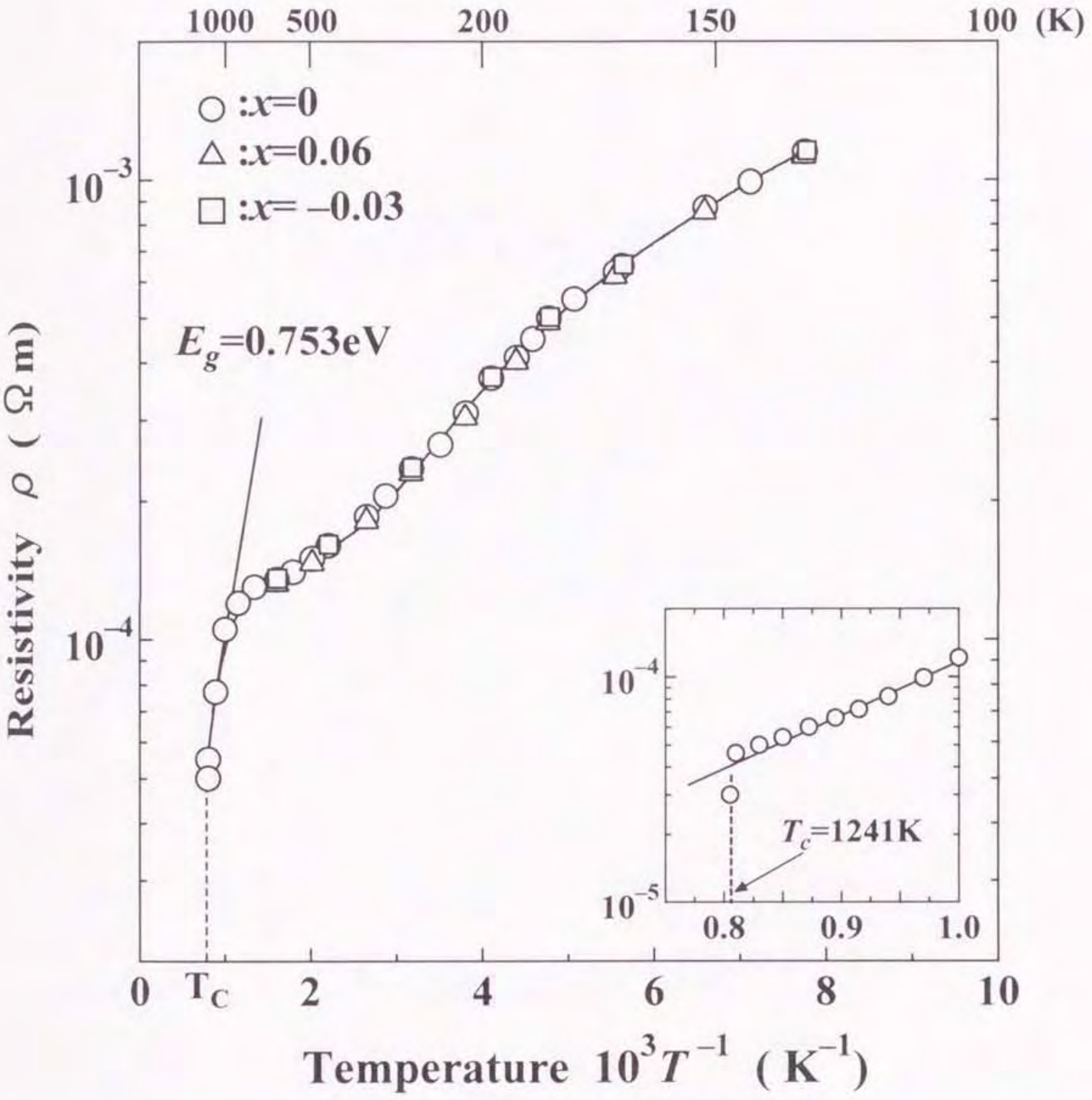


Fig. 2-16 Electrical resistivities of n-type $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ as a function of the reciprocal absolute temperature.

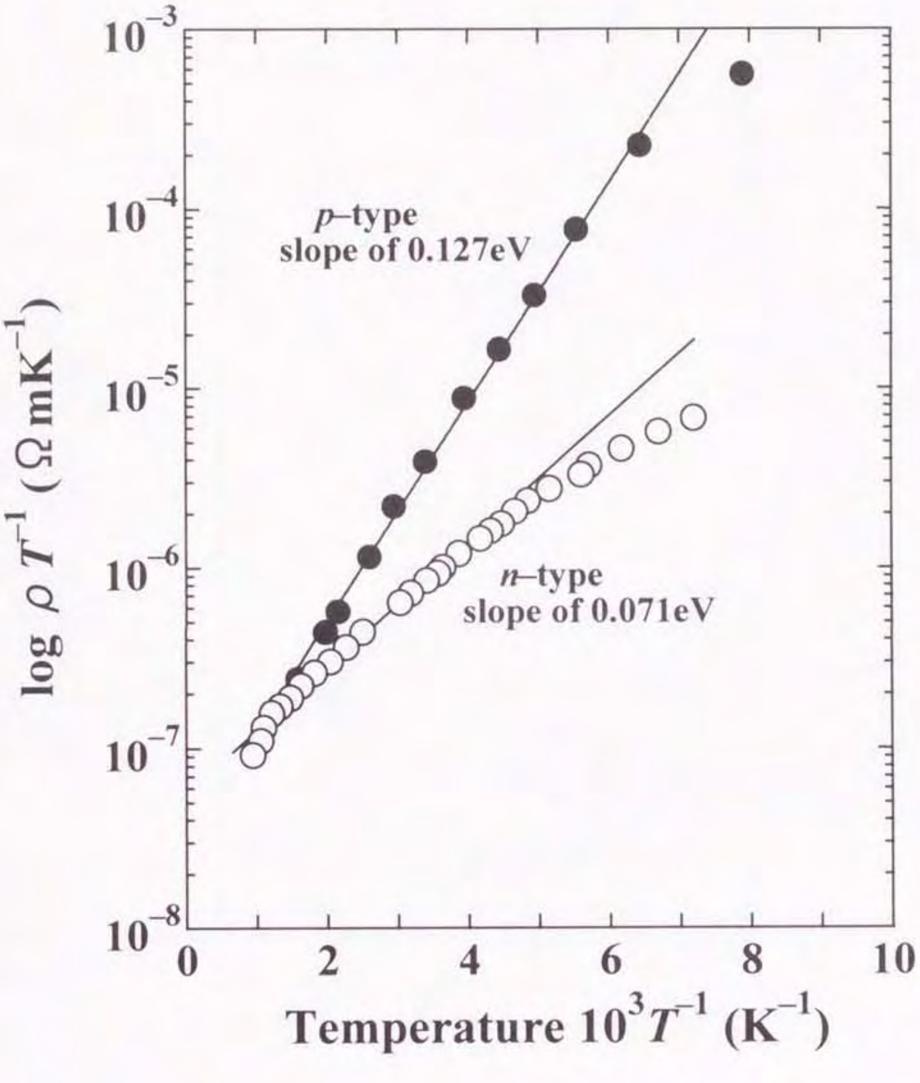


Fig. 2-17 Plot of log(ρT^{-1}) for p-type $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ and n-type $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ as a function of the reciprocal absolute temperature.

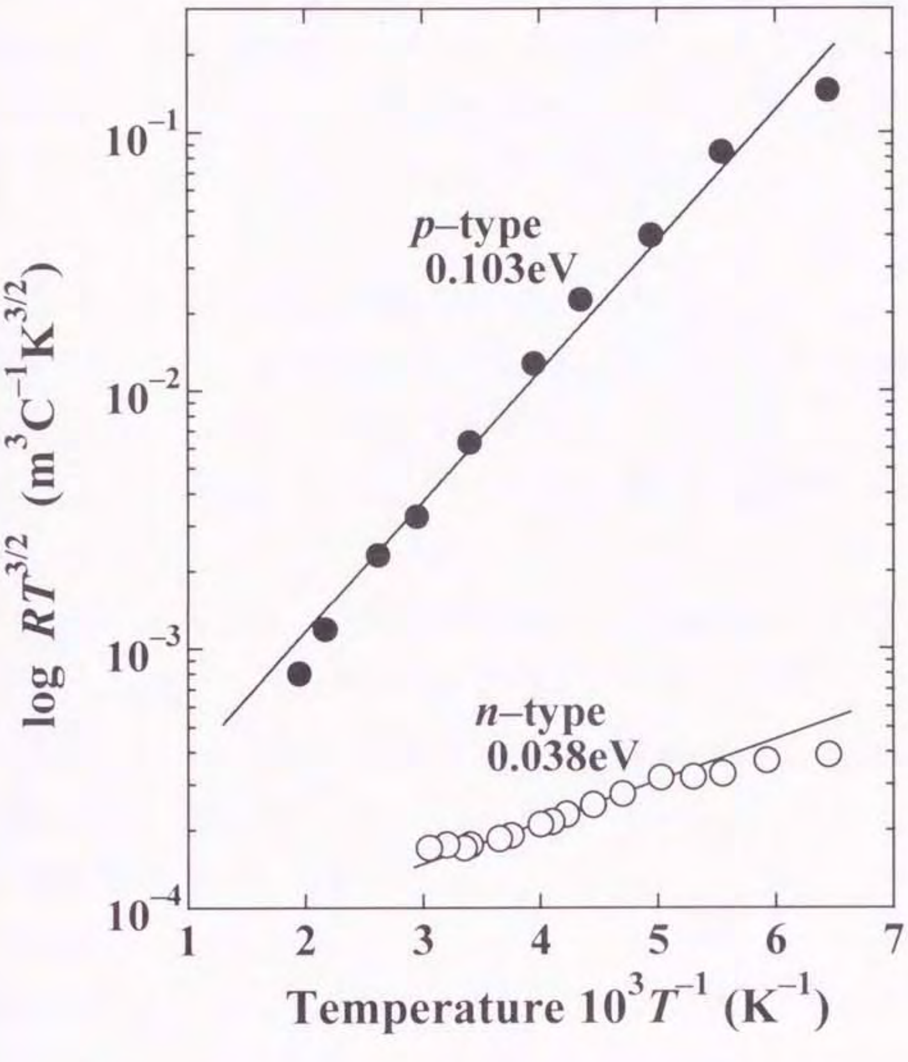


Fig. 2-18 Plot of log($RT^{3/2}$) for *p*-type $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ and *n*-type $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ as a function of the reciprocal absolute temperature.

2．4　小括

添加元素(B とその同族元素の Al)および Si 組成比の変動が半導体的性質に及ぼす影響を検討した。添加元素が半導体的性質に及ぼす影響については、ホットプレス法で作製した B または Al 添加 $FeSi_2$ を用いた。また、Si 組成比の変動が半導体的性質に及ぼす影響については、冷間プレス・焼結法で作製した Mn または Co 添加 $FeSi_2$ を用いた。これらの比抵抗(ρ)とホール係数の温度依存性から検討した。その結果、次のような結論を得た。

Ⅰ．B 元素が $FeSi_2$ の半導体的性質に及ぼす影響の結論

(1)耐熱衝撃性を向上の可能性を持つ B 原子は $FeSi_2$ 中の Fe 原子と置換し、その固溶限界は 1.0at%以下($x \leqq 0.03$)である。

(2)比抵抗の温度依存性は、温度上昇にともなって減少する半導体的性質を示し、B 元素は n 型形成元素となる。

(3)固有伝導領域における金属－半導体遷移近傍のエネルギー・ギャップの発現機構をキャリア濃度と John-Teller 効果の関係から解明した。

エネルギー・ギャップの発現機構は、電子濃度の増加による伝導帯の幅が広がるのではなく、熱励起にともなう価電子帯の正孔濃度が増加し、価電子帯の幅が対称的に広がった結果である。また、添加量と無関係に 1241 K で半導体から金属に遷移する。

(4)不純物伝導領域における伝導機構を小ポーラロンモデルで解明した。

B 元素は $FeSi_2$ 中で局在状態によるホッピング・エネルギーとドナー準位を形成しており、小ポーラロンによるホッピング伝導とバンド伝導が共存した伝導機構である。

Ⅱ．Al 元素が $FeSi_2$ の半導体的性質に及ぼす影響の結論

(1)Al 添加量 x=0.04(1.33at%)以上は従来報告されているバンド伝導である。

(2)Al 添加量 x=0.03(1.0at%)以下ではホッピング伝導が支配的な伝導機構である。

(3)移動度の温度依存性はホッピング伝導が支配的な温度領域で大きくなる。

Ⅲ. Si 組成比の変動が半導体的性質に及ぼす影響の結論

(1) Mn または Co 元素は $FeSi_2$ 中でアクセプターおよびドナーとして働くのみでなく、Si 固溶限界を減少させる。

(2) 半導体的性質は Si 組成比の変動による影響を受けない。

(3) Si 組成比の変動に関係なく、Mn または Co 添加 $FeSi_2$ はホッピング伝導とバンド伝導が共存する伝導機構を示す。

第3章　$FeSi_2$の熱電特性に及ぼす添加元素と Si 組成比の影響

3．1　緒言

熱電性能の評価は熱電発電や熱電冷却・加熱の効率に使用される熱電材料の良否を特徴づける性能指数(Z)によって決定される。Zはゼーベック係数(α)、比抵抗(ρ)および熱伝導率(κ)の三つの物理定数によって$Z=\alpha^2/(\rho\kappa)$で与えられる。これらの物理定数は独立でなく、すべてキャリア濃度の関数である。このため、Zはキャリア濃度に対して極大値を示し、熱電材料の性能向上は主に適正不純物の添加によって、キャリア濃度を最適値に制御することで図られている[35][58]。

キャリア濃度は添加元素やその添加量に依存しているので、Zは添加元素やその添加量によって大きく変動する。また、組成による影響も受けやすい。

このため、$FeSi_2$を熱電材料として実用化する上で、添加元素や添加量が熱電特性に及ぼす影響、および Si 組成比の変動が熱電特性に及ぼす影響を検討し、熱電性能を評価することは最も重要なことである。

熱電性能の評価はこれら三つの物理定数(α、ρおよびκ)を測定して評価できるのが最善である。しかし、κの測定は精度良い測定が非常に難しいため、一般に精度良く測定できるαとρによる電気的性能指数(出力因子α^2/ρ)で評価されることが多い。また、電気的性能指数だけでなく、実際に応用する場合を考慮して温度差を与えたときの熱起電力(開放電圧)Eや単位体積あたりの有効な最大出力$P=E^2/(4r)$ (rは平均比抵抗)で評価されている。

$FeSi_2$の Z はこれまでにあまり報告されていないが、$FeSi_2$の最大性能指数(Z_{max})は 670K において $5\times10^{-4}K^{-1}$である[25][30][36][39][47]。このZ_{max}は実用材料の中で最も大きなテルル化合物($3\times10^{-3}K^{-1}$)よりも1桁近く小さく、熱電変換効率は 2.7～3.9%である[35][45][46]。これは $FeSi_2$のκがテルル化合物よりも1桁近く大きいためである。しかし、$FeSi_2$のαは添加元素の制御によって、テルル化合物の倍にも大きくすることができ、大きなEやPを示す。また、耐熱・

耐酸化性に優れるために大気中で直接加熱して使用できる特徴を持つ。この特徴を生かして自動温度制御、廃熱を利用した熱電発電システムや民生用ガス・石油燃焼機器の温度センサーなどへの応用が考えられている。

前章では添加元素(B とその同族元素 Al)および Si 組成比の変動が $FeSi_2$ の半導体的性質に及ぼす影響を検討した。

本章の研究では、$FeSi_2$ を熱電材料として実用化する上で最も重要な添加元素(B とその同族元素 Al)および Si 組成比の変動が $FeSi_2$ の熱電特性に及ぼす影響を調べるために熱電パラメータの α、ρ および κ を測定し、熱電性能指数 Z および実用的評価である温度差を与えたときの E と P から検討した。

3．2　熱電特性の測定法

室温の α は試料寸法が $5\times5\times15mm^3$ 直方体の両端を $8\times8\times20mm^3$ の銅ブロックで挟み、片側の銅ブロック内に組み込んだ白金製の小型ヒータで試料の両端子間に 2K 以内の温度差を与えて測定した。この温度差範囲内で、試料の両端にスポット溶接した２対の熱電対(銅・コンスタン)で両端の温度差を測定し、熱電対の銅側を熱起電力測定のリード線として数点の熱起電力を測定した。これら数点の測定はヒータに電流を通じて十分に熱流が安定した定常状態になってから行った。

α は熱起電力－温度差特性の傾斜から求め、絶対ゼーベック係数として表した。また、低温の α の温度依存性は κ の静的比較法測定装置で κ とともに同時測定した。

κ は、1×10^{-3} Pa 以下の真空中で試料寸法が $5\times5\times5mm^3$ 立方体を用いて静的比較法で行った[35][58]。標準試料は測定試料と同一寸法のクロメル(κ =$18.3WK^{-1}m^{-1}$)を用いた。これら測定試料と標準試料の両端を $5\times5\times1.8mm^3$ の銅ブロックで挟み、クライオスタット内に **Fig. 3-1** と **3-2** に示す測定部の拡大図のようにセットした。なお、銅板には $50\mu m\phi$ の熱電対(銅・コンスタン)が埋め込まれている。また、Fig. 3-1 と 3-2 に示すように試料への熱供給は、測定試料と同一寸法の銅ブロック内に発熱体を埋め込んだヒータを用いた。試料に

流れる熱量は、このヒータに流す電流値を五段階で変化させ、各電流値でヒータに電流を通じて熱流が安定した定常状態になってから各試料間に挟まっている銅板の熱電対で各試料に生じる温度差を測定した。

静的比較法で重要なのは、測定経路の途中で逃げる熱への対策である。対流による熱移動は高真空中で測定することで少なくしている。また、測定試料の周りは、金メッキの円筒管で囲って熱放射の影響を少なくしている。さらに、試料セッティングにおける熱電対および熱電対を接続している銅板による熱の損失を考慮するため、Fig. 3-2 に示すように各試料について一度測定した後にその配置を逆にしてもう一度測定を行い、その平均を測定値とした。

単位体積あたりの有効な最大出力 P(Wm·m^{-2})は温度差ΔT を与えたときの熱起電力 E(V)と平均の比抵抗 r(Ωm)を測定し、$E^2/(4r)$から求めた。ここで平均の比抵抗 r は試料の長さ L(m)、断面積 S(m^2)で、温度差が与えられているときの試料の内部抵抗を r_i(Ω)とすると、$r = r_i(S/L)$で表される。

αの温度依存性および温度差ΔT を与えたときの熱起電力 E と有効な最大出力 P の測定装置図を **Fig. 3-3** に示す。この測定における試料の温度差は一端を小型ヒータによって加熱し、他端を銅ブロックにハンダ付して銅ブロック内の配管を水冷することによって与えた。低温端の温度は高温端の温度上昇に伴って高くなるので、冷却水の流量を変化させて 300±5K になるように調節した。試料の高温端に直径 0.5mm の白金線を巻き付け、低温端は銅ブロックに白金線をハンダ付けして電流リード線とした。高温端と低温端の温度は各々の部分に直径 50μm の白金－13%ロジウム熱電対をスポット溶接して測定した。これら 2 対の白金線側を利用して熱起電力および電流リード線に通電したときの電圧降下を測定した。これらの測定はデジタル電圧計、安定化電源、低熱起電力スキャナー(端子間熱起電力 60nV 以下)を GP-IB で CPU に接続した自動測定装置によって行った[35]。

この装置で測定した熱起電力-温度差特性の曲線を微分することでαの温度依存性を求めた。

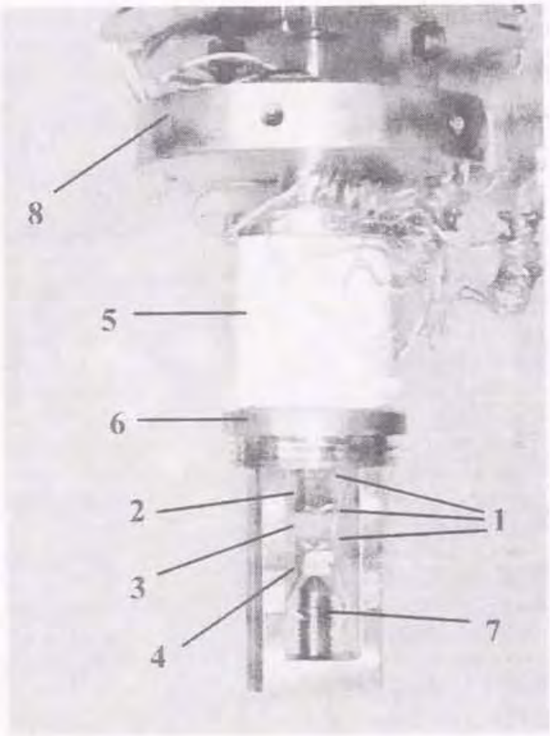


Fig. 3-1 Magnified photograph of a sample holder in the cryostat : 1 copper spacer ; 2 specimen ; 3 reference ; 4 sub-heater ; 5 main heater ; 6 heat sink ; 7 screw ; 8 heat stabilized block

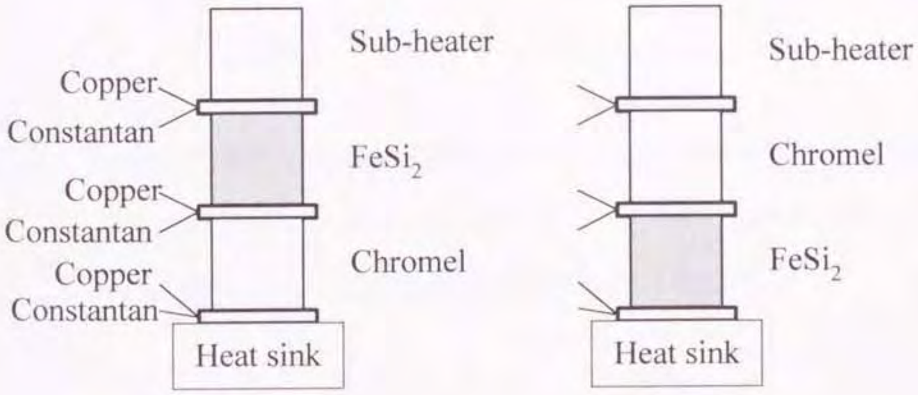


Fig. 3-2 Arrangements of the measured specimen, standard one (Chromel) and miniature in the cryostat.

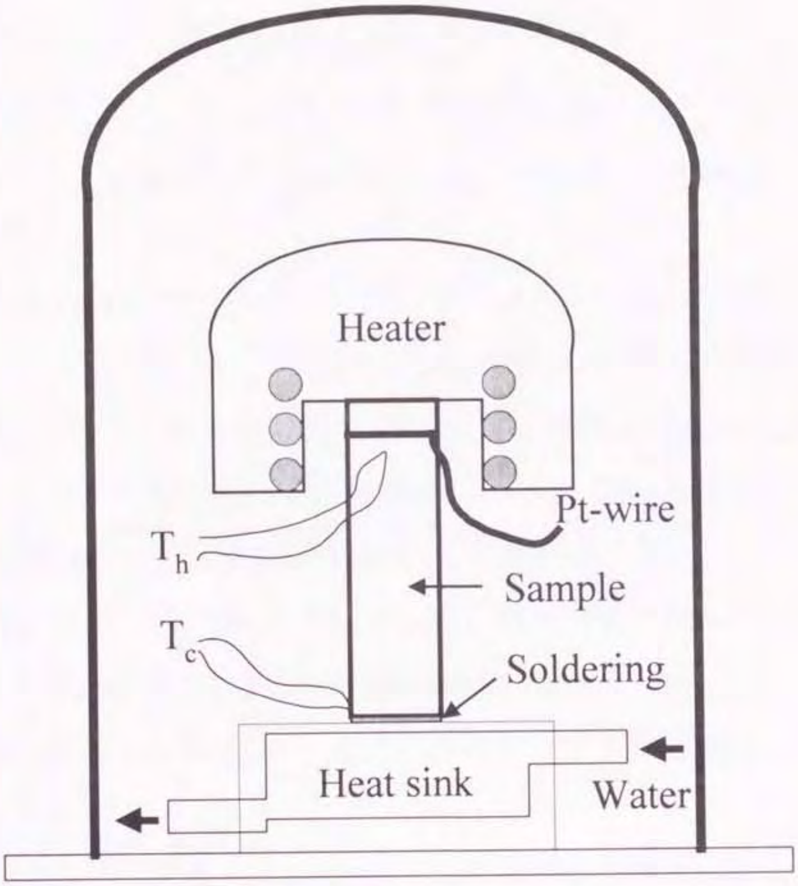


Fig. 3-3 Schematic view of effective maximum electric power measuring system. T_h and T_c are Pt-thermocouples of high and low temperature, respectively.

3．3　B 添加 $FeSi_2$ の熱電特性

第2章で半導体的性質を検討した B 添加 $FeSi_2$ について、B 元素が熱電特性に及ぼす影響を α と ρ および κ を測定し、Z および実用的評価法の E と P から検討した。

3．3．1　室温における熱電特性

まず B 元素が室温における熱電特性に及ぼす影響を明らかにするために、B 添加 $FeSi_2$ の α と ρ および κ を検討した。その結果を B 添加量との関係として **Fig. 3-4** に示す。

α は B 添加量の全領域にわたってその符号は負で、B 原子がドナーとして働いていることを示している。無添加 $FeSi_2$(x=0) における α の絶対値は 103.5 μVK^{-1} である。しかし、わずかに B を添加しただけで α の絶対値は 558.7 μVK^{-1} と著しく大きくなり、B 固溶限界の x=0.03 で 681 μVK^{-1} の極大値を示す。

B 無添加 $FeSi_2$ (x=0) は第2章の半導体的性質で述べたバンド伝導が支配的であることから、α が小さいのはバンド伝導と固有伝導領域の成分が寄与しているためと考えられる。また、B 添加 $FeSi_2$ はホッピング伝導とバンド伝導が共存する伝導機構であることから、α は明らかにホッピング伝導によって大きくなっていることがわかる。

B 固溶限界以上の添加量で α はわずかに減少する。これは B の固溶限界以上では、β 相以外の第2相(Si と B 過剰ケイ化物)の影響によると考えられる。

同じ n 型の Co 添加 $FeSi_2$ では添加量にともなって急激に減少しているのに対して[30][39][45]、B 添加 $FeSi_2$ では添加量の全領域で 500 μVK^{-1} 以上と大きな α を示している。

無添加試料の ρ は 48mΩm と大きな値を示すが、x=0.005 で 11mΩm と急激に減少したのち、x=0.02 で 13mΩm までわずかに増加し、これ以上では添加量にともなって減少している。

B 添加量が固溶限界の x=0.03 以上で α および ρ ともに減少していることから、B 過剰ケイ化物相が金属的性質をもっていると考えられる。

無添加試料の κ は 16.5WK^{-1}m^{-1} と大きいが、B 添加量にともなって x=0.04 の 14.1WK^{-1}m^{-1} まで減少している。x=0.05 でわずかに増加し、これ以上では一定値を示す。

B 添加によって κ が減少する原因を解明するために、κ をキャリア成分(κ_{el})とフォノン成分(κ_{ph})に分離して検討した。

半導体の κ は、一般にキャリア成分(κ_{el})とフォノン成分(κ_{ph})の和で表される[64]。さらに、κ_{el} はよく知られているヴィーデマン-フランツ則から $\kappa_{el}=LT/\rho$ で与えられ、L はローレンツ数である[64]。$FeSi_2$ はキャリア濃度が金属に近い縮退半導体であるので金属の $L=2.45\times10^{-8}V^2K^{-2}$ を用いて[35][64]、ヴィーデマン-フランツ則から κ_{el} を計算し、κ_{ph} を求めた。その結果を B 添加量との関係として **Fig. 3-5** に示す。

Fig. 3-5 に示す κ_{ph} は κ_{el} に比べて約 3 桁も大きく、B 添加 $FeSi_2$ の κ は κ_{ph} による格子伝導が支配的であることがわかる。κ_{ph} は B 添加量にともなって固溶限界の x=0.03 まで 12%減少している。この減少は B 添加による結晶歪み場によって、短波長フォノンが散乱され、κ_{ph} の減少が生じたことを示している。

一方、κ_{el} は x=0.04 以上で直線的に増加しており、また κ_{ph} は x=0.05 以上では一定となっている。このことから、固溶限界以上では β 相以外の第 2 相(Si と B 過剰ケイ化物)の κ 成分が寄与していると考えられる。

次にこれら α、ρ および κ から Z を求め、B 元素が室温における Z に及ぼす影響を検討した。その結果を Z と B 添加量の関係として **Fig. 3-6** に示す。

Z は B を添加すると急激に大きくなり、固溶限界の x=0.03 で $2.58\times10^{-6}K^{-1}$ を示す。それ以上の添加量では x=0.06 までは一定となり、x=0.08 でわずかに増加している。この B 添加 $FeSi_2$ の Z は、同じ n 型の Co 添加 $FeSi_2$ に比べて約一桁も小さく、また p 型の Mn 添加 $FeSi_2$ の 1/5 程度である。

この結果、B 添加によって α の絶対値が著しく大きくなることがわかる。これはホッピング伝導による寄与と考えられる。また、B 添加によって κ_{ph} は結晶歪み場が生じて短波長フォノンが散乱され、減少する。Z は B を添加すると急激に大きくなるが、同じ n 型の Co 添加 $FeSi_2$ に比べて約一桁も小さい。

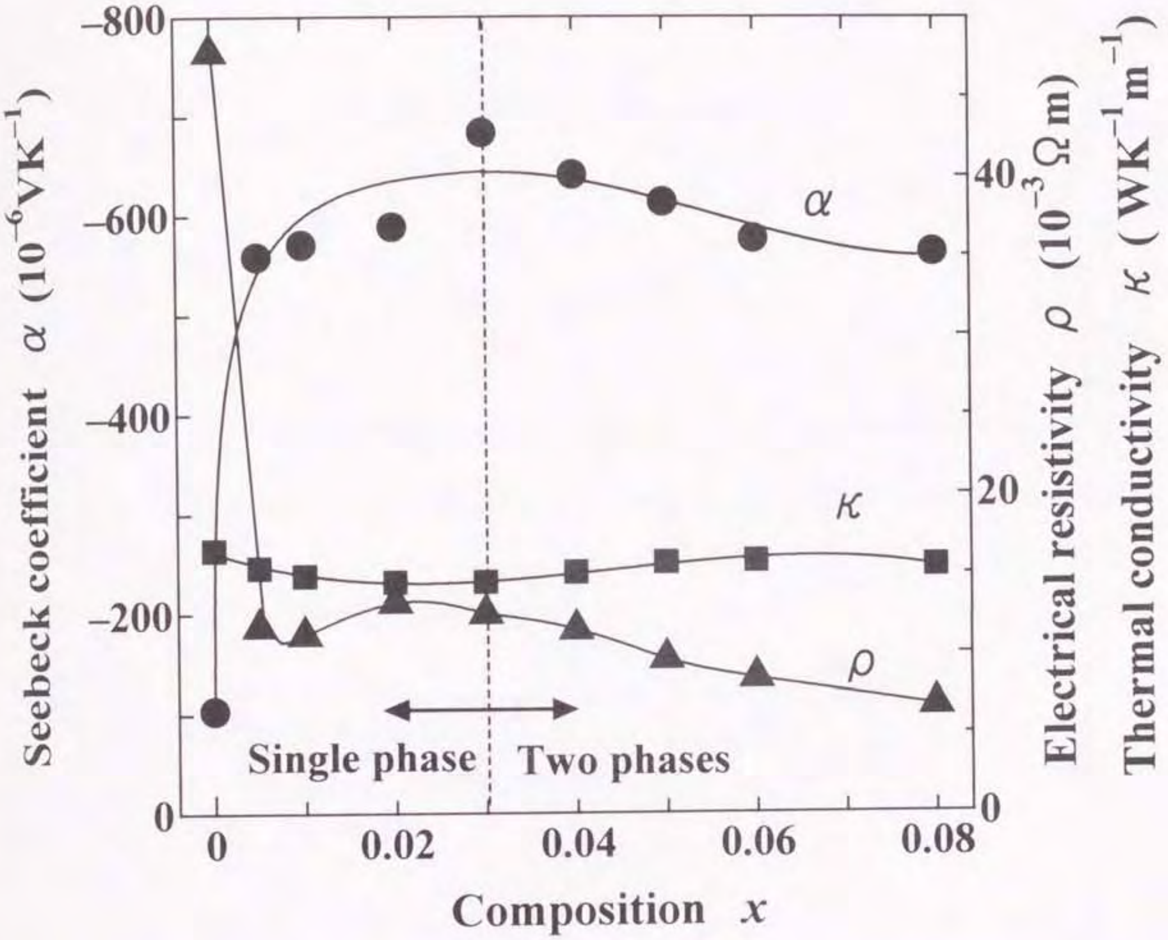


Fig. 3-4 Thermoelectric properties for $Fe_{1-x}B_xSi_2$ at room temperature.

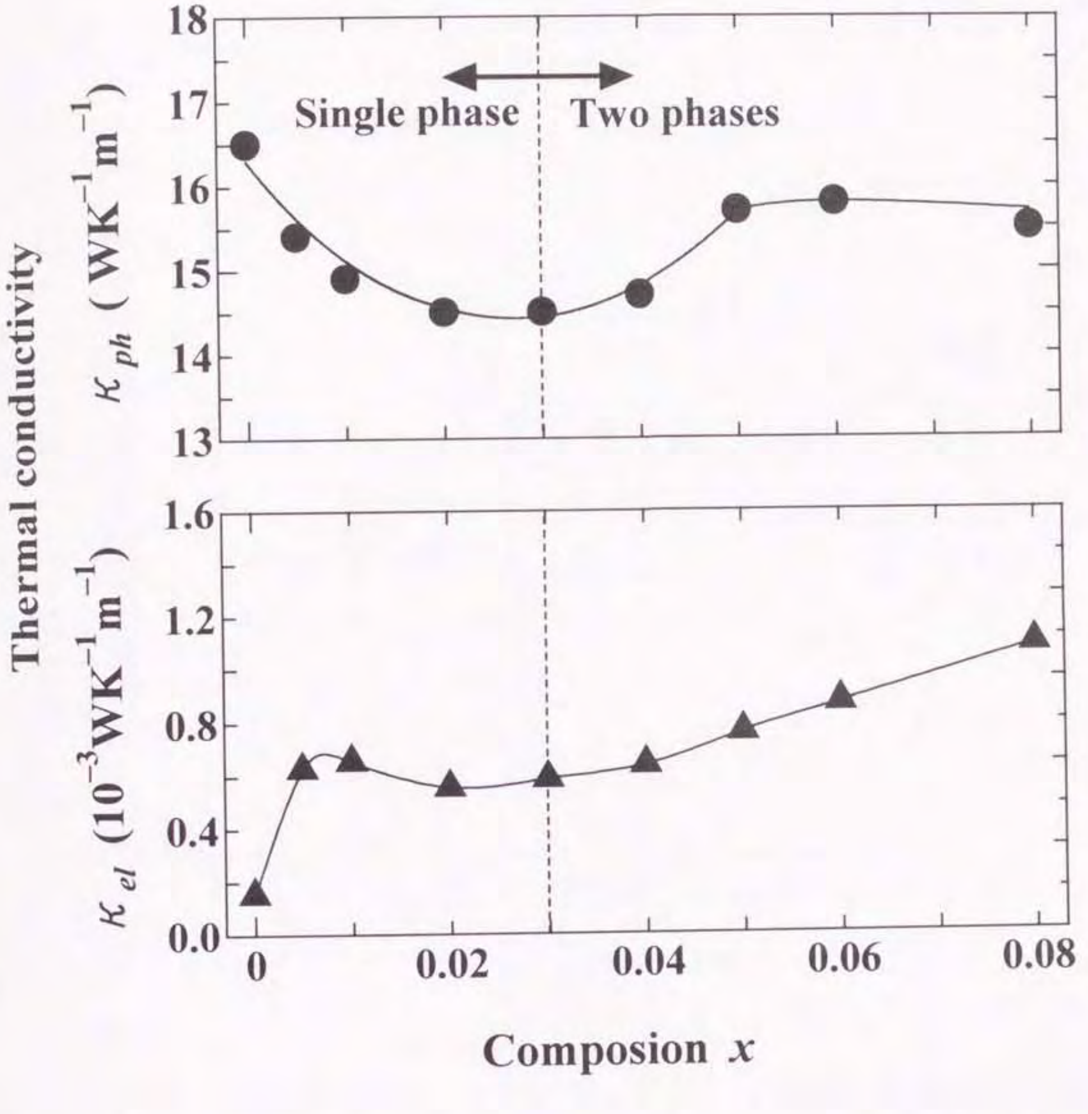


Fig. 3-5 Phonon(κ_{ph}) and carrier(κ_{el}) component of thermal conductivity for $Fe_{1-x}B_xSi_2$ at room temperature.

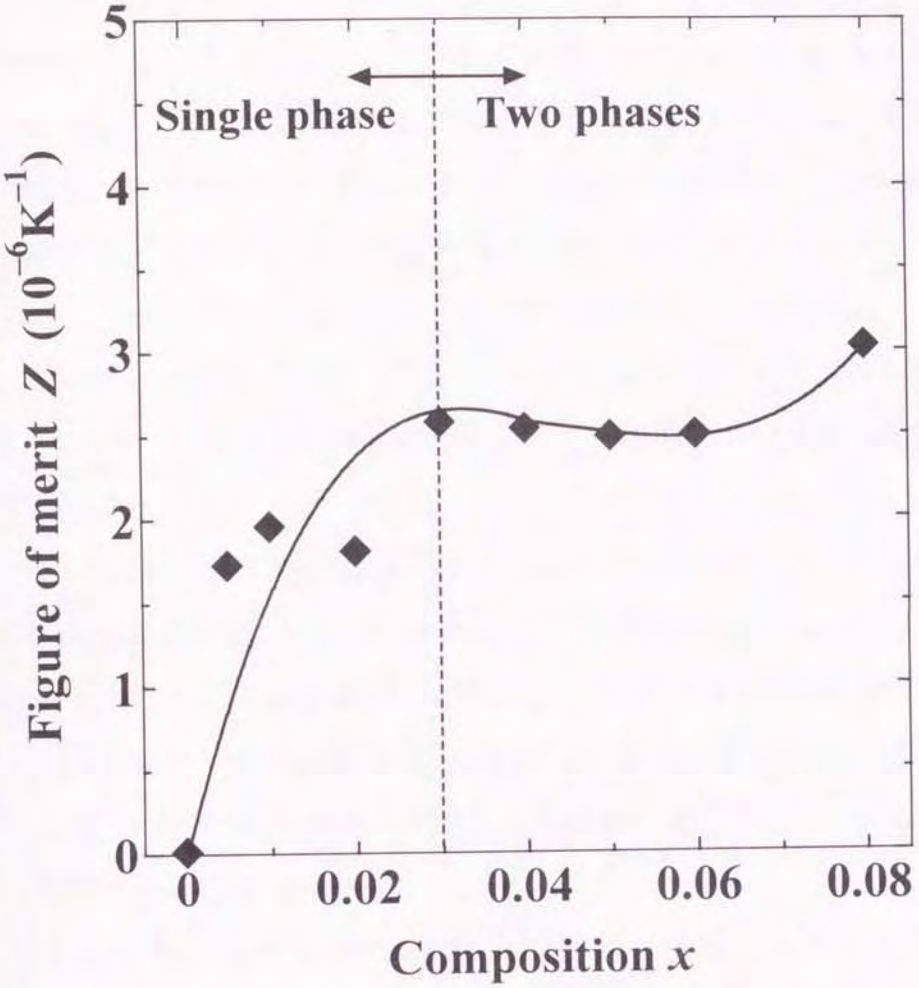


Fig. 3-6 Figure of merit for $Fe_{1-x}B_xSi_2$ at room temperature.

3．3．2　ゼーベック係数の温度依存性

室温における α は B 添加によって著しく大きくなることから、この α の温度依存性を B 添加量が固溶限界以下の $FeSi_2$ について検討した。77K から 1150K の温度領域における α の温度依存性を B 添加量ごとに **Fig. 3-7** に示す。

無添加試料の α の絶対値($|\alpha|$)は、温度上昇にともなって約 400K で極大値 ($\alpha=-360\mu VK^{-1}$)を示した後に急激に減少する。700K 以上では、α の符号は負から正に反転し、ほぼ一定の $17\mu VK^{-1}$ を示す。この α の符号が変わる 700K 以上の温度領域は第２章で示した固有伝導領域とよく一致している。

B 添加量 $x\leqq 0.02$ の試料における$|\alpha|$も極大値を示し、無添加試料よりも著しく大きい約 $600\mu VK^{-1}$ を示す。また、この極大値を示す温度がわずかに低温側に移動し、$|\alpha|$のピーク幅も広がっている。この B 添加による$|\alpha|$の変化はホッピング伝導によるものと考えられる。

B 添加量 x=0.03 試料は極大値を示さず、温度の上昇にともなって減少する。

測定した全 B 添加試料の$|\alpha|$は 400K 以上で S 字曲線的に減少し、1000K 以上の温度領域ではすでに固有伝導領域となっているために符号が正に変わり、無添加試料と同じ値を示す。$|\alpha|$が急激に減少する温度は第２章の ρ 測定における固有伝導領域にはいる温度とよく対応し、高温側における$|\alpha|$の急激な減少は固有伝導の影響であることがわかる。

350K 以下の低温における α の温度依存性は B 添加量によって異なっている。そこで 350K 以下の低温における α の温度依存性を拡大したのが **Fig. 3-8** である。

$0.005\leqq x\leqq 0.02$ 試料において、$|\alpha|$は 180～340K の温度領域で温度上昇にともなって直線的に増加している。また、この $\alpha-T$ 直線の傾きは添加量の増加にともなって緩やかになっている。

Wood と Emin によって報告されたホッピング伝導のみが生じているボロンカーバイドにおける $\alpha-T$ 特性の傾きは添加量にともなって増加している[63]。

第２章で述べた ρ の温度依存性から 180～340K の温度領域における B 添加試料はホッピング伝導とバンド伝導が生じている。この伝導機構から B 添加量の増加による傾きの減少は、バンド伝導による$|\alpha|$が添加量の増加よる電子濃度の

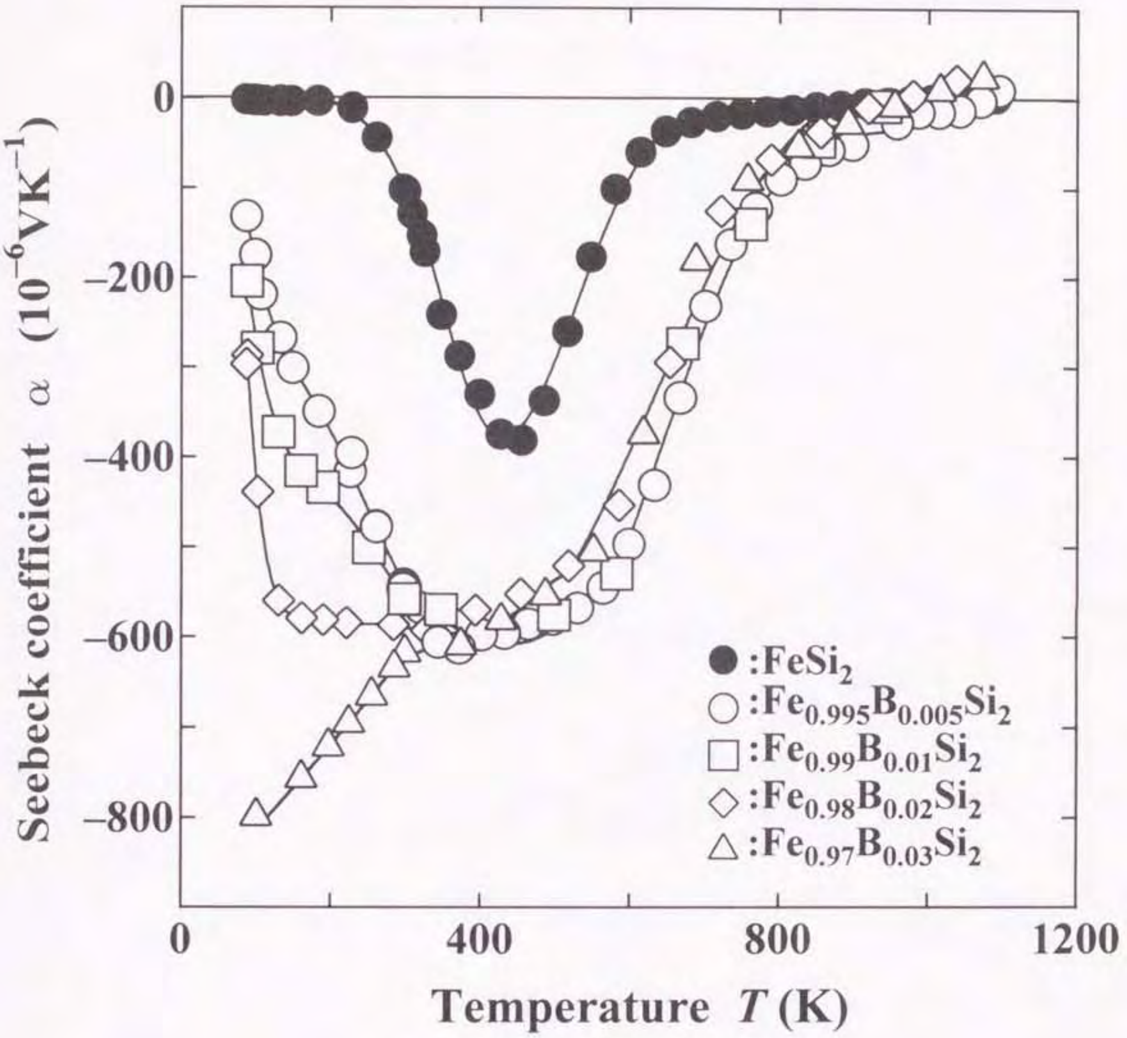


Fig. 3-7 Temperature dependence of Seebeck coefficient for $Fe_{1-x}B_xSi_2$.

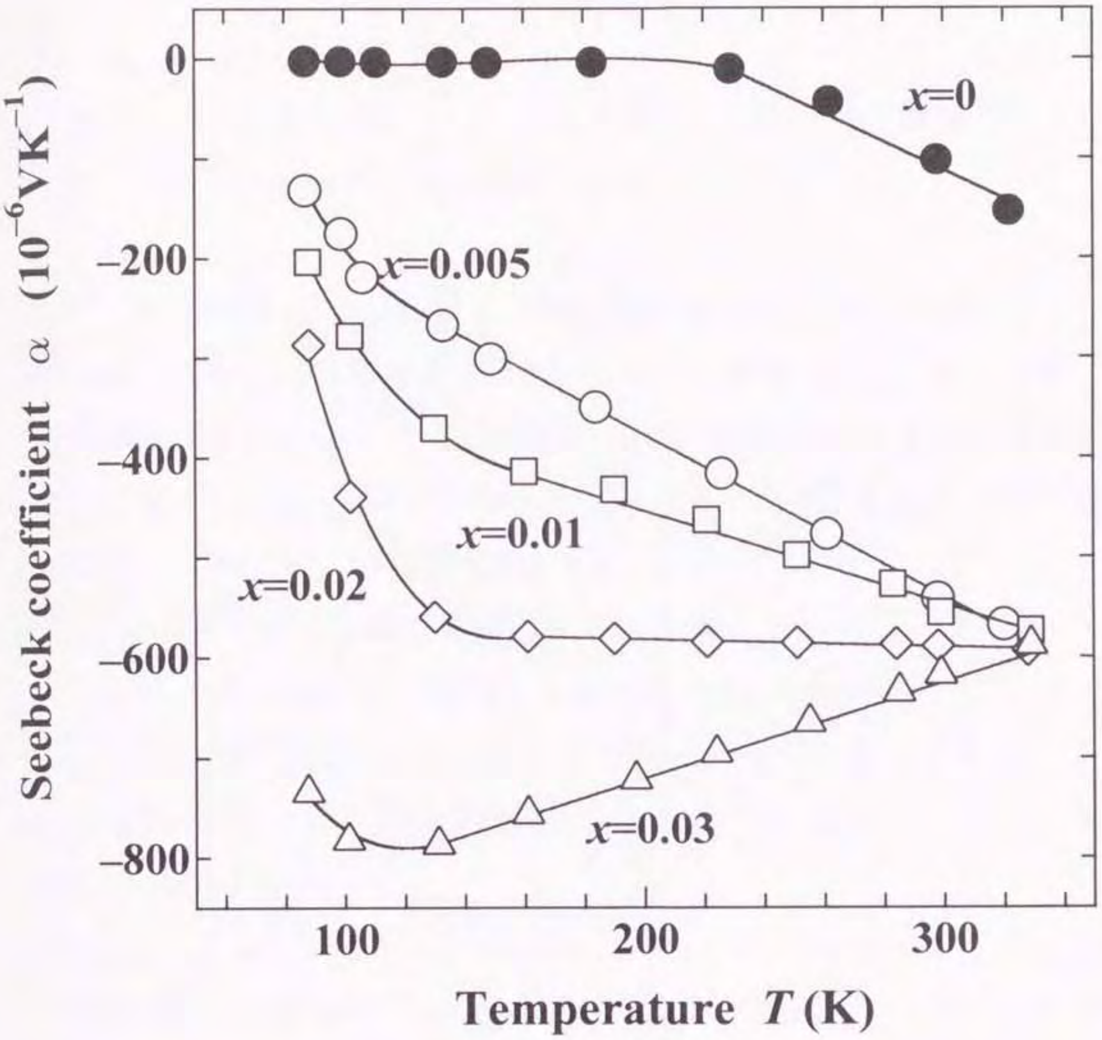


Fig. 3-8 Temperature dependence of Seebeck coefficient for $Fe_{1-x}B_xSi_2$.

増加によって減少し、傾きが緩やかになったと考えられる。事実、x=0.03の試料ではホッピング伝導による|α|の増加よりバンド伝導による減少が大きくなり、$\alpha-T$直線の傾きは負となっている。

また、150K以下での|α|の急激な減少は不純物領域におけるバンド伝導が支配的になることに対応している。

この結果、αの温度依存性はホッピング伝導の生じている温度領域で大きくなり、バンド伝導の支配的な温度領域では減少する。

3．3．3　温度差800Kにおける熱起電力と有効な最大出力

αの温度依存性は伝導機構の影響を受けるが、400K以上でB添加量による大きな差異が認められない。そこでB添加量が温度差800Kを与えたときの熱起電力E、平均比抵抗rおよび有効な最大出力Pに及ぼす影響を検討した。

その結果をB添加量との関係で**Fig. 3-9**に示す。

温度差800Kにおける無添加試料のEの絶対値は55.5mVと小さいが、B添加によって急激に大きくなり、x=0.005で最大値222.5mVを示す。この最大値は後述する同じn型の1at% Co添加$FeSi_2$と同程度の値である。Co添加$FeSi_2$のEはCo添加量の増加によって急激に減少するが、B添加試料ではB添加量が増加してもEの減少は小さい。

rはx=0.005において0.88 mΩmを示し、x=0.03の1.18mΩmまでB添加量とともに増加する。固溶限界以上の金属的な第2相が存在する領域ではB添加量にともなって減少している。rが室温におけるρよりも一桁小さいのは、第2章で述べた$FeSi_2$のρが温度上昇にともなって急激に小さくなる半導体的性質をもつためである。

PはEの最大値とrの最小値を示すx=0.005において最大値14.1Wm$\cdot$m^{-2}を示し、それ以上のB添加量では減少している。

実用的な評価法であるPと室温におけるZは単純に比較できないが異なる結果を示した。これは測定温度領域でのαとρの温度依存性と温度差を与えたときの試料内での温度分布に原因があると考えられる。しかし、x=0.03における

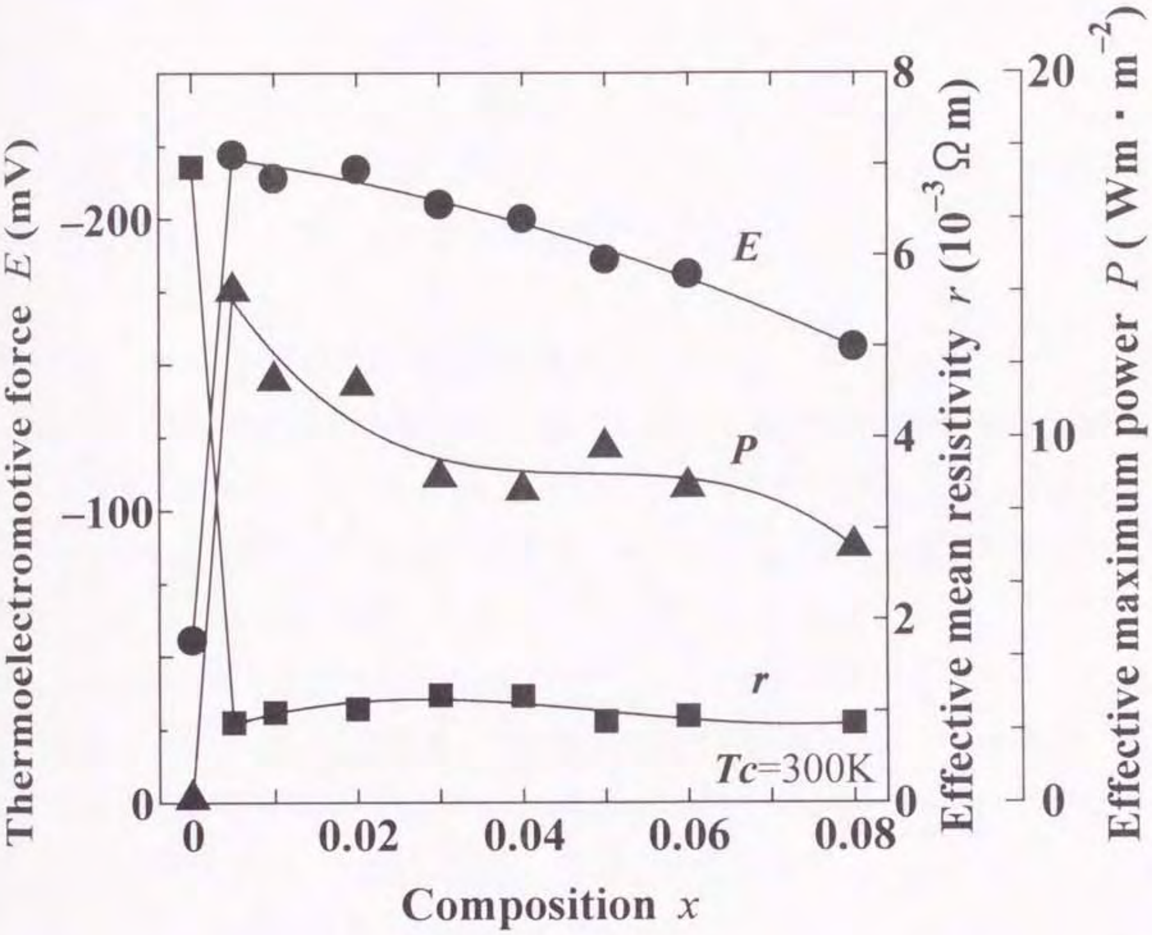


Fig. 3-9 Thermoelectric properties for $Fe_{1-x}B_xSi_2$ at the temperature difference $\triangle T$=800K.

Pは8.96Wm・m^{-2}と同じ添加量のCo添加$FeSi_2$より一桁小さく、室温におけるZと同じ結果を示す。

室温におけるZと実用的な評価法であるPの結果から、熱電発電として応用するためにはB元素単独添加では難しいことがわかる。ZとPを大きくするためには、αを下げずにρのみを減少させなければならない。

その例として、MnとAlを二重添加した$FeSi_2$ではαをあまり変えず、ρのみを下げることができ、性能が向上している[65]。このことからBと他の元素を二重添加することで性能向上の可能性があると考えられる。

3．4 Al添加$FeSi_2$の熱電特性

第2章で半導体的性質を検討した$FeSi_{2-y}Al_y$固溶体でAl元素が熱電特性に及ぼす影響を室温におけるα、ρとκおよびこれらから求めたZから検討した。

まず$FeSi_{2-y}Al_y$固溶体の室温におけるαおよびρをAl添加量yの関係から検討し、その結果を**Fig. 3-10**に示す。

αはAl添加量の全領域で正の符号を示し、Al元素がアクセプタとして働いていることがわかる。Al添加量$y \leqq 0.03$の領域ではαがAl添加量の増加にともなって直線的に大きくなり、y=0.03で最大値427μVK^{-1}を示す。この添加量以上ではAl添加によって正孔が増加し、Hesseの報告[45]と同様に減少している。

ρはAl添加量がy=0.02まで約5.7×10^{-2}Ωmでほぼ一定であるが、y=0.04の1.7×10^{-4} Ωmまで$0.02 \leqq y \leqq 0.04$の範囲で急激な減少を示した。y=0.04以上では、αと同様に緩やかに減少している。$y \leqq 0.02$では、ρの変化からAl添加による正孔濃度の増加が認められないが、これ以上の添加量ではρが急激な減少を示し、Al添加によって正孔が著しく増加していることを示している。

一般に熱電半導体のαとρはキャリア濃度の関数であるから、Al添加量の増加にともなって正孔濃度が増加すると、αとρは減少する。しかし、$y \leqq 0.03$において、αが増加している現象は一般の熱電半導体と異なっている。

この現象が生じている添加量では、第2章で述べたホッピング伝導が支配的な温度領域である。また、バンド伝導の生じている添加量領域よりもホッピン

グ伝導が支配的な添加量領域ではαが大きくなっている。

現在、ホッピング伝導によるαを表現できる式は導出されていない。そこでホッピング伝導でαが大きくなる現象をαの一般式から考察する。

αの一般式は

$$\alpha = \frac{k_B}{q}\left(\frac{r+2}{r+1}\frac{F_{r+1}(\eta)}{F_r(\eta)} - \eta\right) \tag{3-1}$$

で表される[35]。ここで k_B はボルツマン定数、q は素電荷、rは散乱因子、ηは誘導フェルミエネルギーである。また、$F_r(\eta)$はフェルミ積分で$k_B T$単位としたキャリアのエネルギーをε*とすると、

$$F_r(\eta) = \int \frac{\varepsilon^*}{\exp(\varepsilon^* - \eta)+1} d\varepsilon^* \tag{3-2}$$

で表される[35]。

また、式(3-1)は以下の式から導かれる。

$$J_x \propto \langle\tau\rangle\left[qE_x - k_B T\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{E_F}{k_B T}\right)\right] - \left\langle\frac{E}{k_B T}\tau\right\rangle k_B\frac{\partial T}{\partial x} \tag{3-3}$$

キャリアの移動方向にX軸をとり、X軸方向の電流をJx，X軸方向の電場をEx とし、E_F はフェルミエネルギー(電気化学ポテンシャル)、T は絶対温度、qはキャリアの電荷、k_Bはボルツマン定数である。また、τは緩和時間(散乱確率の逆数)であり、< >は統計分布についての平均を表す。

式(3-3)の[ ] 内第1項は(キャリアの熱拡散によって生じた)内部電場によるキャリア移動、第2項はキャリアの濃度差によって生じる拡散、最後の項は温度勾配による熱拡散を表す。

ゼーベック係数は「電流を流さない(J=0)状態において測定される(電位勾配)/(温度勾配)」であるから、以下の式が導かれる。

$$\alpha = \frac{k_{\mathrm{B}}}{q}\left(\frac{\left\langle \frac{E}{k_{\mathrm{B}}T}\tau \right\rangle}{\langle \tau \rangle} - \frac{E_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{3-4}$$

ただし、

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int \tau E^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f_0}{\partial E} dE}{\int E^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f_0}{\partial E} dE} \tag{3-5}$$

であり、f_0は

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \tag{3-6}$$

で定義されるフェルミ・ディラック分布である。

ここで、緩和時間について

$$\tau = A(T)E^{r-\frac{1}{2}} \tag{3-7}$$

のエネルギー依存性を仮定すると、最初に示したフェルミ積分を用いた式(3-1)

が導かれる。

式(3-1)のフェルミ積分の項について考察すると、分子の$(r+2)\ F_{r+1}(\eta)$は熱拡散からの寄与$<E\tau/(k_BT)>$に対応し、分母の$(r+1)\ F_r(\eta)$は電場や濃度勾配によってキャリアが移動する効果を表す$<\tau/(k_BT)>$に対応しています。

小ポーラロンのホッピング伝導では、ホッピング・サイトへ飛び移るためにバンド伝導よりも大きなエネルギーを必要とし、このエネルギーは格子振動を介して得ている。そのためホッピング伝導の移動度はバンド伝導の場合よりも小さくなる。これは$<\tau/(k_BT)>$が小さいことを意味している。そのためフェルミ積分項が大きくなり、αが大きくなります。このことから、ホッピング伝導におけるαが大きくなることがわかる。

また、式(3-1)でηが一定と仮定すると、αはrに比例して大きくなることがわかります[35]。第2章の Fig. 2-13 から室温付近における Al 添加量 y=0.04 の移動度は温度上昇にともなって単調に減少し、バンド伝導の音響フォノン散乱が支配的である。このときの散乱因子はr=0 となる。一方、y=0.03 はホッピング伝導が支配的で、移動度は温度上昇にともなって増加している。このときの散乱因子は r=5.5 である。バンド伝導とホッピング伝導におけるηが変わらないと仮定すると、rが大きいホッピング伝導でαが大きくなることがわかる。

この結果、ホッピング伝導によるαの増大は電場や濃度勾配による移動度が小さくなることおよび散乱因子が大きくなることから推測される。

次に、Al 元素がκに及ぼす影響を検討した。その結果を室温におけるκと Al 添加量の関係として **Fig. 3-11** に示す。この図に見られるようにy=0.08 まで Al 添加量にともなって、無添加の 12.7 から 6.6WK^{-1}m^{-1}まで減少し、それ以上ではなだらかに増加している。

この Al 添加量によってκが減少する原因を解明するために、フォノン成分κ_{ph}とキャリア成分κ_{el}に分離し Al 添加量との関係として **Fig. 3-12** に示す。

κ_{ph}は $y\leqq0.08$ で大きく減少しており、Al 添加量によるκの減少は主にκ_{ph}の減少であることがわかる。このκ_{ph}の減少は Al 添加による結晶歪み場によって短波長フォノンが散乱されたためである。また、$y\geqq0.08$ におけるκの増加は

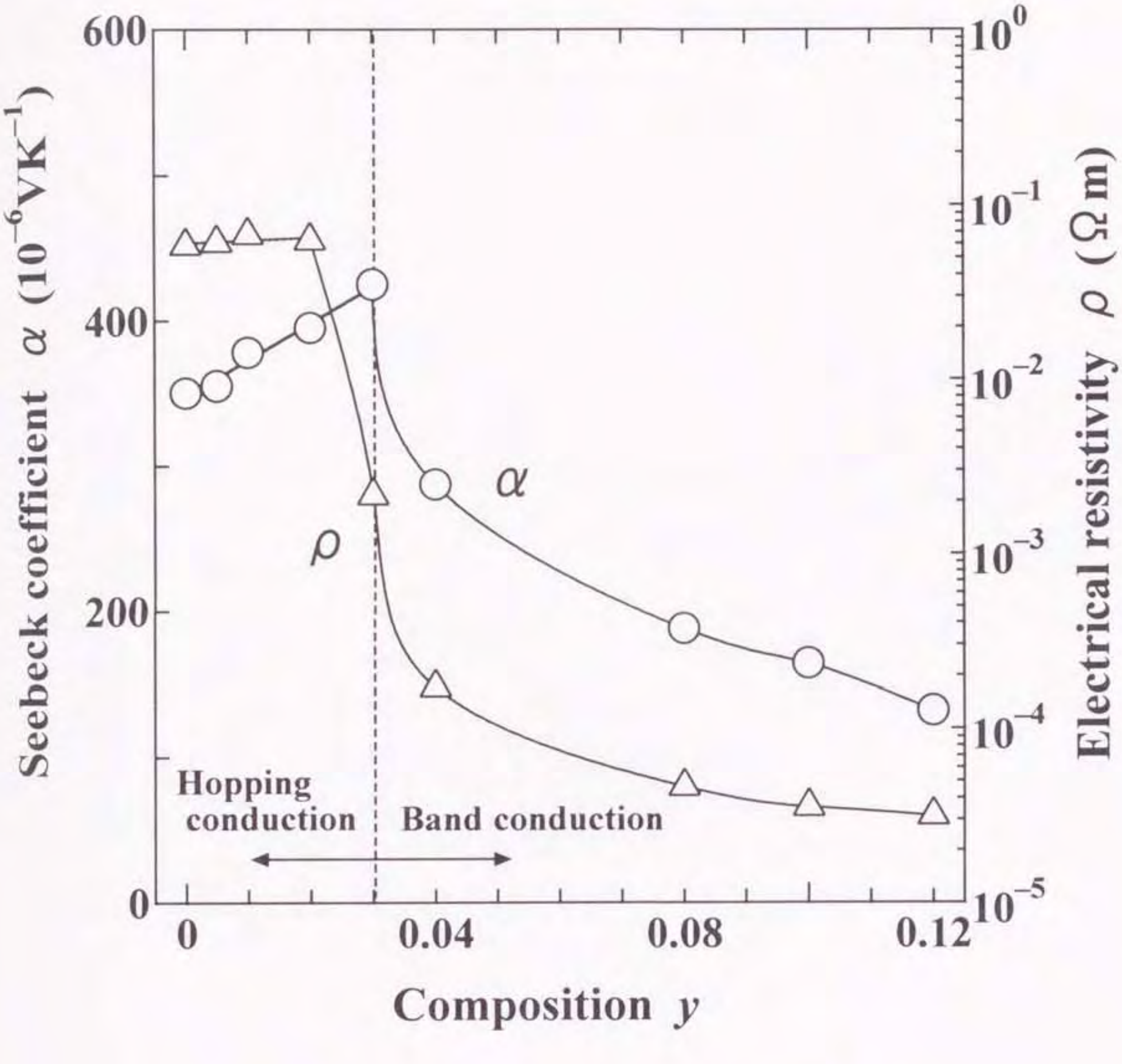


Fig. 3-10 Seebeck coefficient and electrical resistivity for $FeSi_{2-y}Al_y$ solid solutions at room temperature as a function of Al-composition.

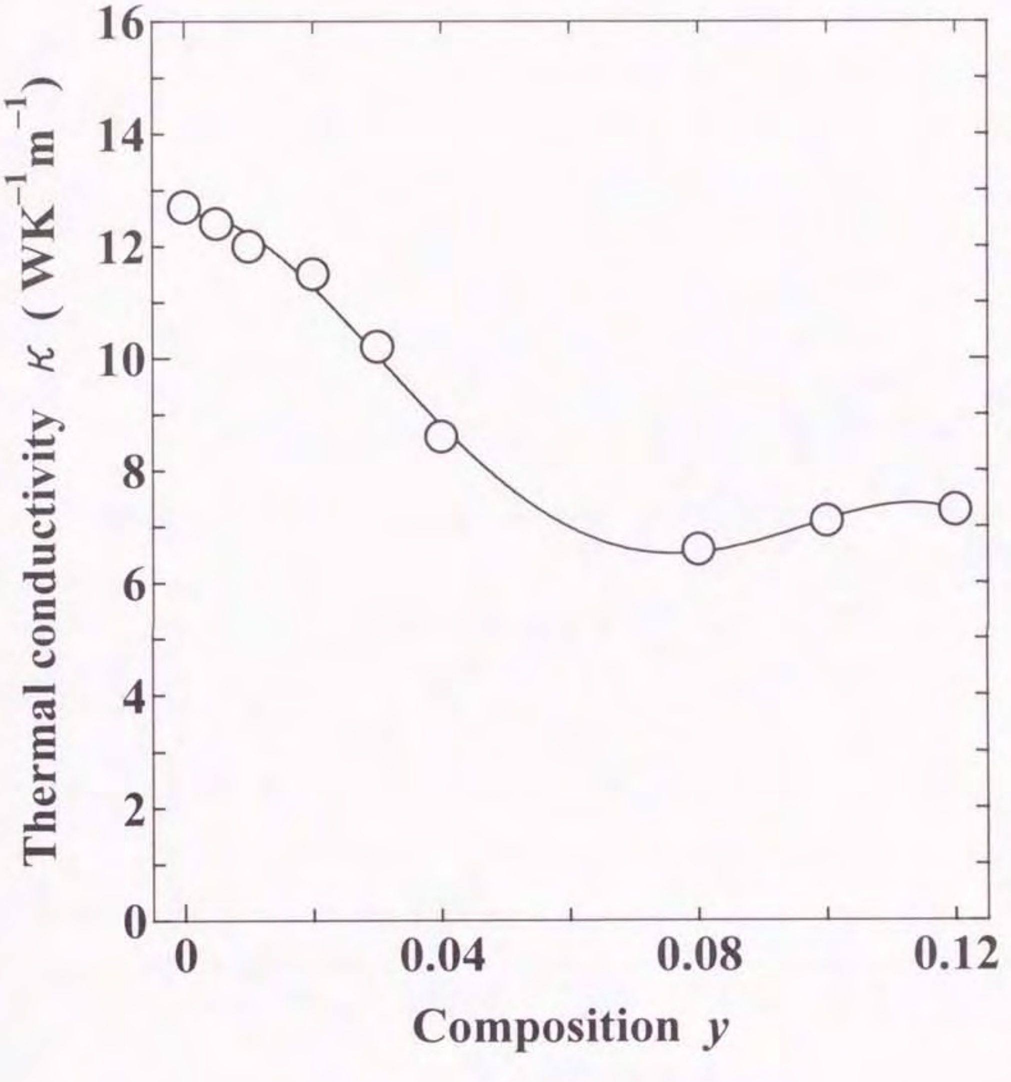


Fig. 3-11 Thermal conductivity for $FeSi_{2-y}Al_y$ solid solutions at room temperature as a function of Al-composition.

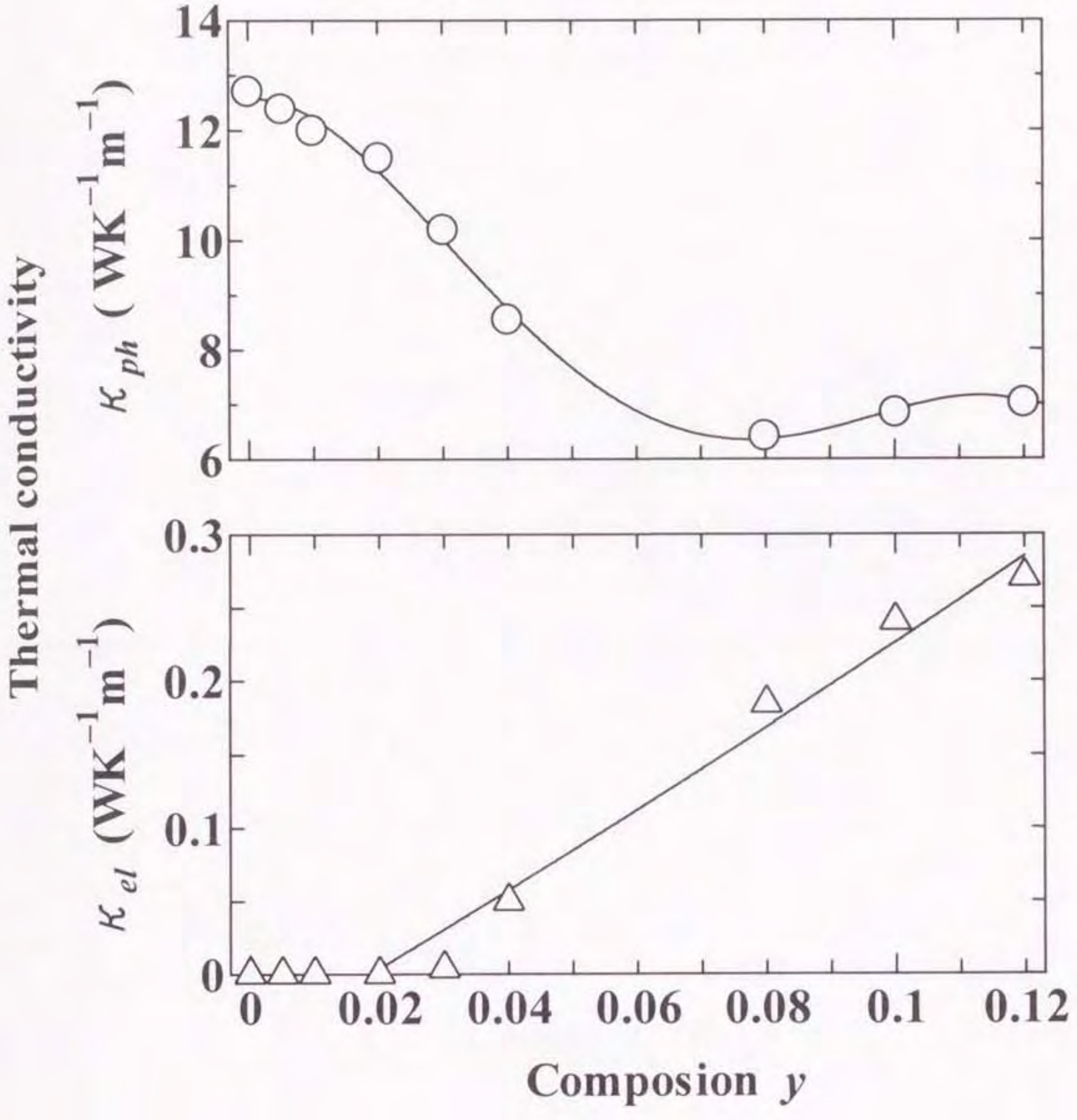


Fig. 3-12 Phonon(κ_{ph}) and carrier(κ_{el}) component of thermal conductivity for $FeSi_{2-y}Al_y$ solid solutions at room temperature as a function of Al-composition.

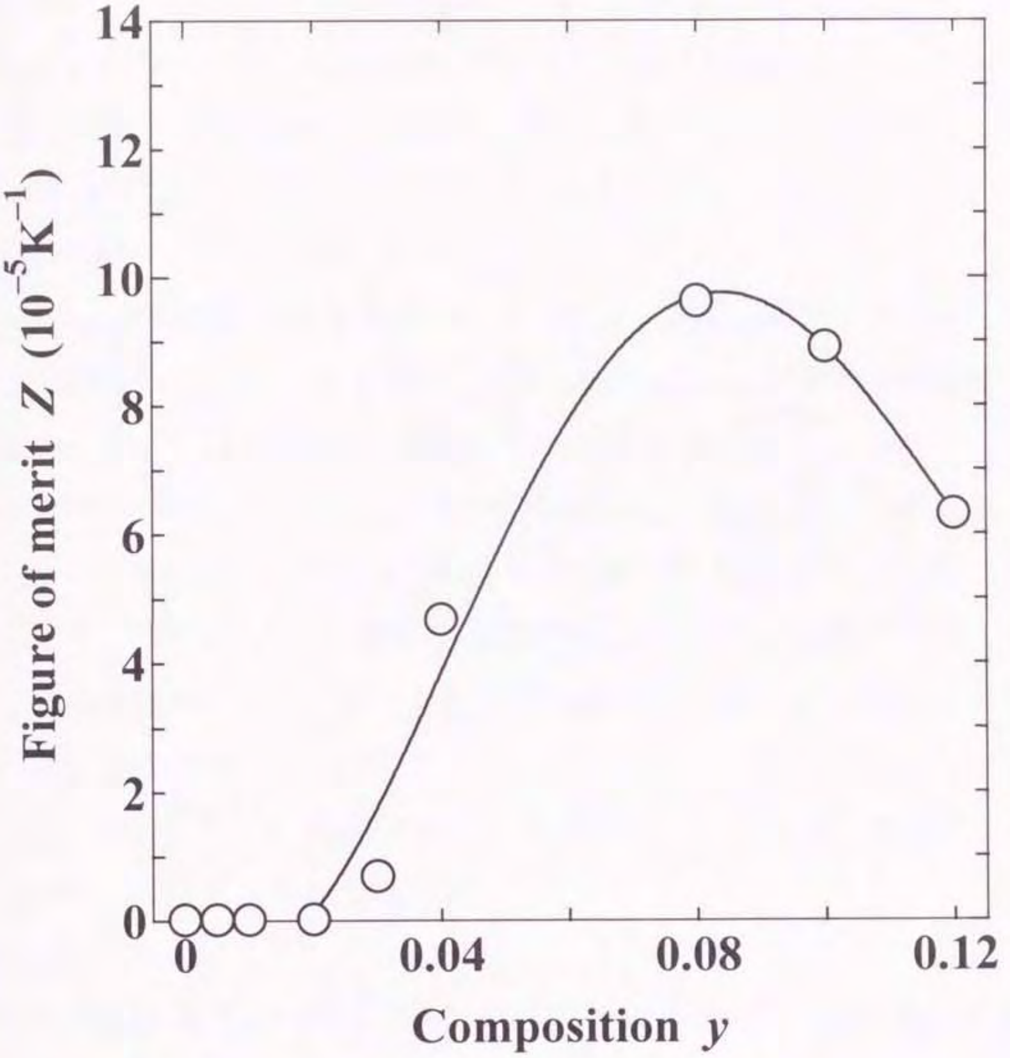


Fig. 3-13 Figure of merit for $FeSi_{2-y}Al_y$ solid solutions at room temperature as a function of Al-composition.

Al 添加によって生成された正孔濃度が多くなり、κ_{el} が著しく増加したためである。

本研究における κ は Hesse の報告[45]している値よりも約 20%も大きい。Hesse による κ の測定値は Bi_2Te_3 や $Ge_{0.3}Si_{0.7}$ を標準試料とし[45]、これら標準試料の κ は 2.0 から 3.0WK^{-1}m^{-1} と $FeSi_2$ に比べて、約 1/5 程度小さい。静的比較法では、測定試料と標準試料の κ が大きく違うと測定誤差が大きくなることが知られている[35][58]。このことから、Hesse の測定した κ が本研究の測定値と比べて約 20%小さいことが理解できる。

この結果、Al 添加による結晶歪みによって κ_{ph} が減少することがわかる。

これまで検討した α、ρ および κ から Z を求め、Al 添加量が Z に及ぼす影響を検討した。**Fig. 3-13** に Z と Al 添加量との関係を示す。

ホッピング伝導が支配的な $y \leqq 0.03$ の試料では、α は大きく κ が減少しているが、ρ がバンド伝導の場合に比べ約２桁も大きいために非常に小さく、y=0.03 で 6.9×10^{-6}K^{-1} である。バンド伝導が支配的な $y \geqq 0.04$ では急激に大きくなり、y=0.08 で最大値 9.6×10^{-5}K^{-1} を示した。この最大値は同じ p 型の Mn 添加 $FeSi_2$ に比べて約３倍も大きくなっている。

この結果、Al 添加 $FeSi_2$ における Z の最大値はバンド伝導の支配的な y=0.08 で 1.4×10^{-4}K^{-1} を示すことがわかった。

３．５　Mn および Co 添加 $FeSi_2$ の熱電特性に及ぼす Si 組成比の影響

化学量論組成からの Si 組成比の変動が熱電特性に及ぼす影響を明らかにするために、Z と Si 組成比の変化量との関係、P と Si 組成比の変化量との関係を第 2 章で用いた Mn および Co 添加 $FeSi_2$ で検討した。

３．５．１　室温における熱電特性

まず Si 組成比の変化量が p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$ における熱電特性に及ぼす影響を明らかにするために、室温における α、ρ と κ および Z から検討した。室温における α、ρ および κ と Si 組成比の変化量 x との関係を **Fig. 3-14** に示す。

室温におけるp型試料のαとρはSi組成比の変化量に対して似たような変化を示す。$x \geqq 0$の領域におけるαとρはSi組成比の変化量の増加にともなって、わずかに大きくなる傾向を示す。化学量論組成$x=0$のαとρは、それぞれ448.5μVK^{-1}、1.29mΩmである。最もSiの過剰な$x=0.064$におけるαとρは、$x=0$のそれらより、それぞれ6.2および2.5%大きくなる程度である。また、κの変化は$x=0$で最小値12.1 WK^{-1}m^{-1}を示し、xの増加にともなって13.4 WK^{-1}m^{-1}まで大きくなる。

一方、Siの不足な$x=-0.032$におけるκは$x=0$と同じであったが、αとρは小さく、それらの値は377.0μVK^{-1}と1.11mΩmで、これは前章のX線回折で検出された金属相であるε相(FeSi)が影響しているためである。

また、αとρおよびκから求めたZとSi組成比の変化量xとの関係を**Fig. 3-15**に示す。Zは$x=0$で最大値1.29×10^{-5}K^{-1}を示し、Si不足の$x=-0.032$ではαとρが小さいために減少している。また、Si過剰領域でもκの増加でわずかに減少している。

この結果、室温における熱電性能の低下を是正するためにはp型$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$のSi組成比を化学量論組成に調整しなければならない。

次にSi組成比の変化量がn型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$における熱電特性に及ぼす影響を明らかにするために、室温におけるα、ρとκおよびZから検討した。n型$Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$の室温における$\alpha$、$\rho$および$\kappa$とSi組成比の変化量$x$との関係を**Fig. 3-16**にそれぞれ示す。この図に示すようにn型試料のρとκは、全てのxの領域で一定となり、0.213±0.005mΩmおよび6.7±0.2WK^{-1}m^{-1}である。しかし、$|\alpha|$はp型試料と同じような変化を示す。Si不足の$x=-0.03$における$|\alpha|$は247.2μVK^{-1}と小さな値であるが、xの増加にともなって大きくなり、x=0.030では$|\alpha|$=265.2μVK^{-1}の最大値を示す。

Fig. 3-17にn型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$のZとSi組成比の変化量$x$との関係を示す。ZはFig. 3-16の$\alpha$と同じ変化を示す。すなわち、$x=-0.03$では2.87×10^{-5}K^{-1}と小さいが、x=0.0で4.68×10^{-5}K^{-1}、x=0.030で4.77×10^{-5}K^{-1}とSi不足に比べて約1.7倍も大きくなっている。

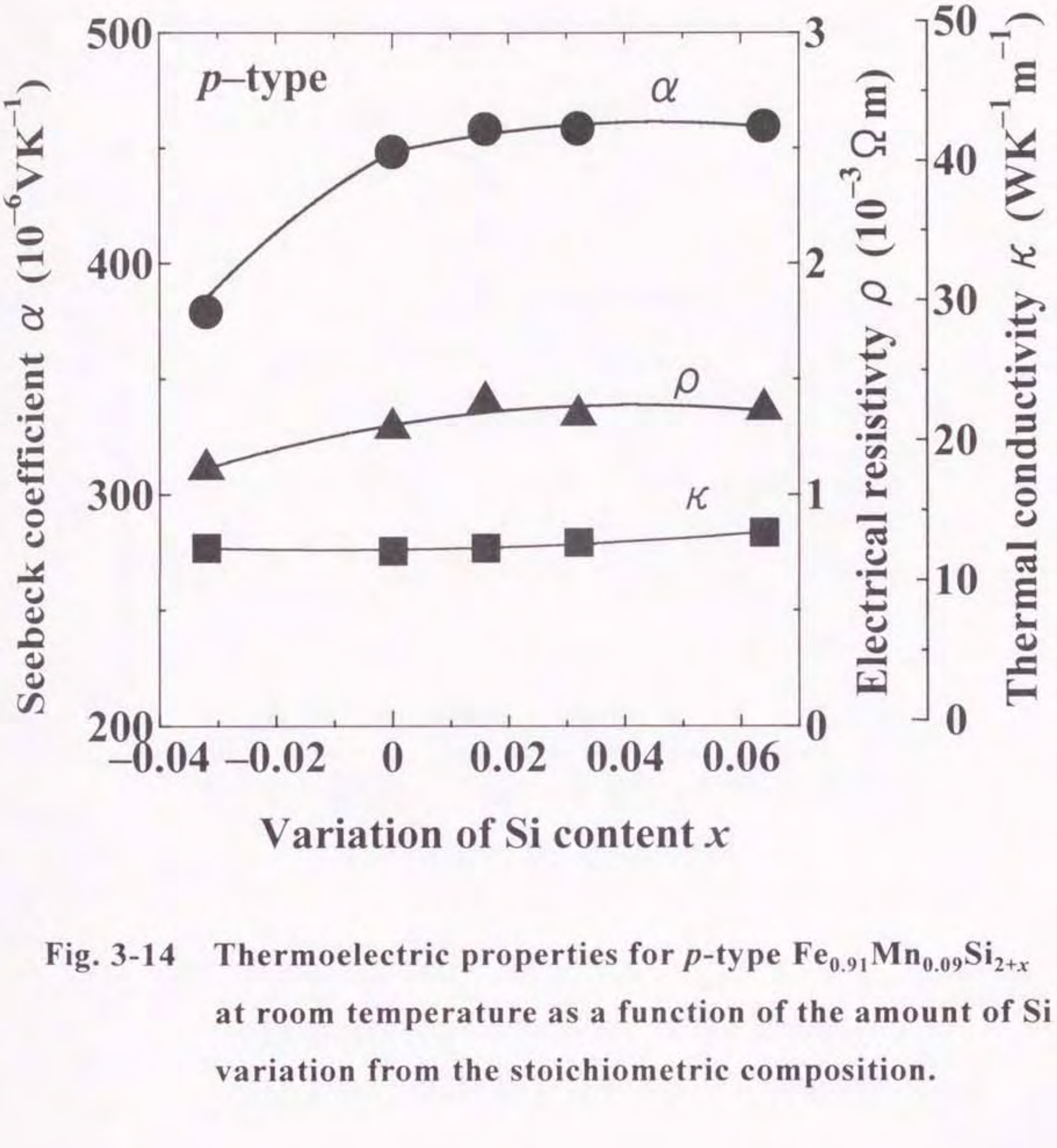


Fig. 3-14 Thermoelectric properties for *p*-type $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ at room temperature as a function of the amount of Si variation from the stoichiometric composition.

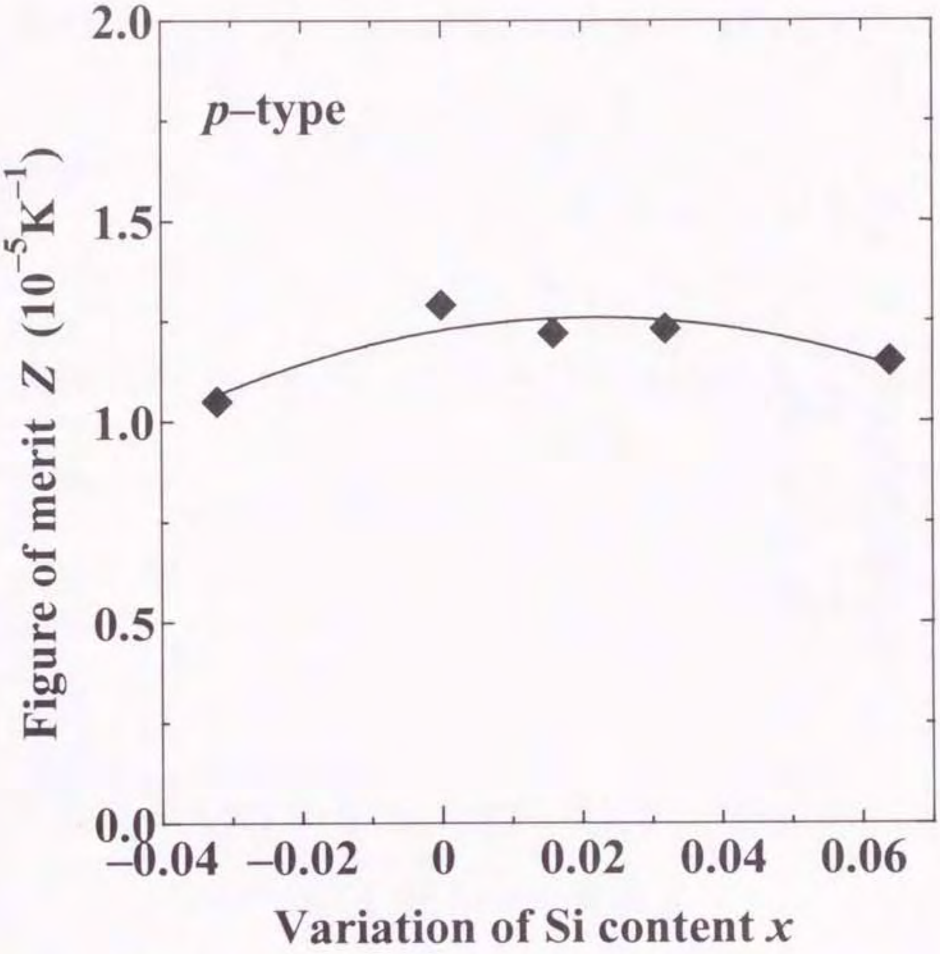


Fig. 3-15 Figure of merit for *p*-type $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ at room temperature as a function of the amount of Si variation from the stoichiometric composition.

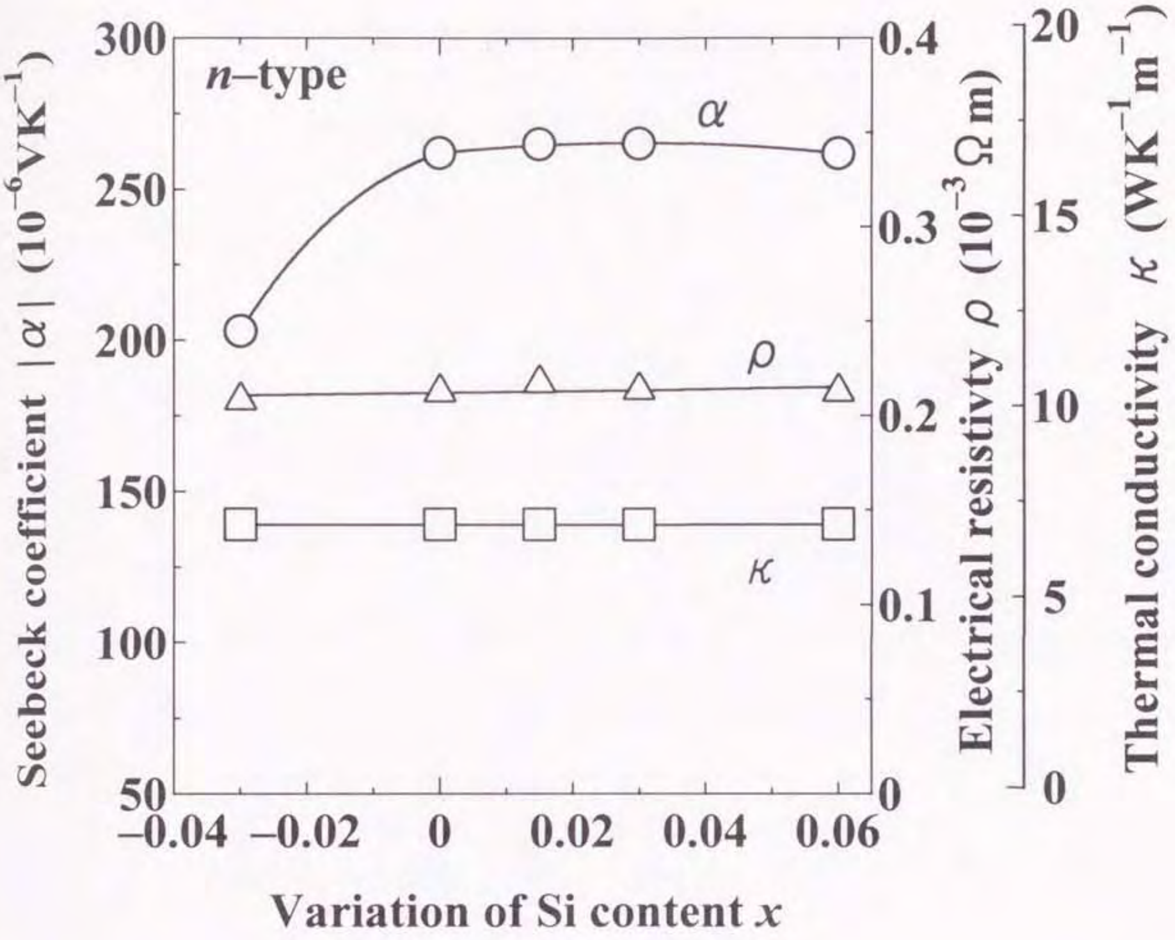


Fig. 3-16 Thermoelectric properties for *n*-type $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ at room temperature as a function of the amount of Si variation from the stoichiometric composition.

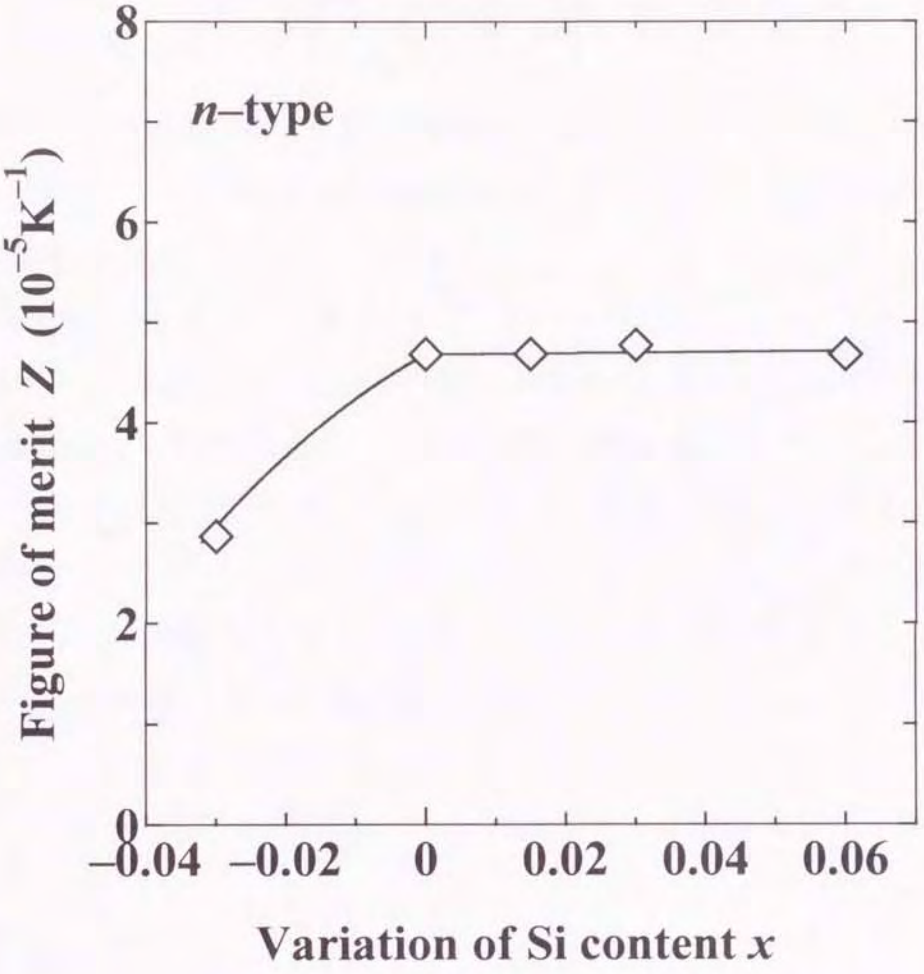


Fig. 3-17 Figure of merit for *n*-type $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ at room temperature as a function of the amount of Si variation from the stoichiometric composition.

Co 添加 $FeSi_2$ の室温における Z は、Ware と McNeil、Hess や小島によって報告されている[30][45][47]。本研究における $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_2$ は Hess の結果に比べて約 37%と小さいが、Ware と McNeil や小島の結果とは同程度であった。これは Hess による熱伝導率の測定値が本研究における $6.7\pm0.2WK^{-1}m^{-1}$ よりも約 20%も小さく測定しているためである。

この結果、室温における熱電性能の低下を是正するためには、n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ では Si 組成比を化学量論組成よりわずかに 1at%Si 過剰に制御することがわかった。

$x<0$ の領域(p 型は $x=-0.032$、n 型では $x=-0.03$)において、p 型と n 型試料ともに α と ρ が $x\geqq0$ より小さいのは、前章の Table 2-2 に示す高温の金属相である ε 相[22]-[24]が存在することで定性的に理解できる。

この ε 相が熱電特性に及ぼす影響を明らかにするために、ε 相の体積率と熱電特性の関係から検討した。

試料中の ε 相の体積比を f、ε および β 相の比抵抗をそれぞれ ρ_ε および ρ_β とすると、ε 相が存在する試料(前章の Table 2-2 における No.5 と 10)の導電率 $\sigma=1/\rho$ は

$$\frac{1}{\rho}=\frac{1-f}{\rho_\beta}+\frac{f}{\rho_\varepsilon} \qquad (3\text{-}1)$$

で与えられる。

ε 相の比抵抗は $\rho_\varepsilon=2.2\sim2.5\times10^{-6}\Omega m$ である [17]-[19][66][67]。この平均値をとり $\rho_\varepsilon=2.35\times10^{-6}\Omega m$ とする。また、p 型試料の $x=0$ における比抵抗 $\rho=\rho_\beta=1.29\times10^{-5}\Omega m$ および $x=-0.032$ の $\rho=1.11\times10^{-3}\Omega m$ を用いると、式(3-1)から試料 No.5 の f は 3.77×10^{-4} となる。この体積比と n 型試料における $x=0$ の $\rho_\beta=0.213\times10^{-3}\Omega m$ から ε 相が存在する試料 No.10 の比抵抗 ρ は $0.207\times10^{-3}\Omega m$ が得られる。このことは ε 相の存在によって ρ が 2.8%減少すると見積られる。この減少率は実験誤差範囲内にあり、n 型の ρ の測定値は ε 相がわずかに存在しても変化を示さないことが理解できる。

一方、ε 相が存在する試料(前章の Table 2-2 における No.5 と 10)の α は ε 相

とβ相のゼーベック係数α_ε、α_βが電気的並列回路であると仮定すると、

$$\alpha = \alpha_\beta + \left[\frac{\rho_\beta(\alpha_\varepsilon - \alpha_\beta)}{\rho_\beta + \left(\frac{1+f}{f}\right)\rho_\varepsilon} \right] \tag{3-2}$$

で与えられる[66][67]。ここでε相のゼーベック係数はα_ε=1.6〜3.6μVK^{-1}の平均値2.6μVK^{-1}とする [17]-[19]。また、試料No.4および9 (x=0)のα、ρを用いて、試料No.5および10のゼーベック係数の計算した。その計算値は、それぞれ382および−256μVK^{-1}となる。これらの計算値はp型(No.5)では1.3%、n型(No.10)においては 3.6%測定値より大きくなるが、これらの値は±3.7%の実験誤差範囲内で一致している。

これらことから、ε相が存在するSi不足試料のαとρは電気的並列回路によって説明できる。しかし、ε相の密度[24]を6.164Mg/m^{3}としてf=3.77×10^{-4}から評価したSi組成比の変化量はx=−1.6×10^{-4}で、Si不足試料のx (Table 2-2のNo.5と10)より著しく少ない。しかし、x=0およびx>0ではそれぞれβ相のみの単相およびβ相と遊離Siの2相であるが、α、ρおよびκは測定精度の範囲内にある。

この結果、遊離Siの存在は室温における熱電特性にあまり影響を及ぼさないと考えられる。

3．5．2　温度差800Kにおける熱起電力と有効な最大出力

前項では、Si組成比の変化量が室温のαとρに影響した。そこで実際に応用した状態でのSi組成比の変化量が及ぼす影響を明らかにするために、800Kの温度差を与えたときのEおよびPから検討した。

温度差800KにおけるEおよびPとSi組成比の変化量の関係を**Fig. 3-18**に示す。

p型$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$の熱起電力$E_p$は$x$=−0.032の225.0mVから$x$の増加にともなって大きくなり、$x$=0.032で最大値245.7mV を示す。それ以上のSi過剰

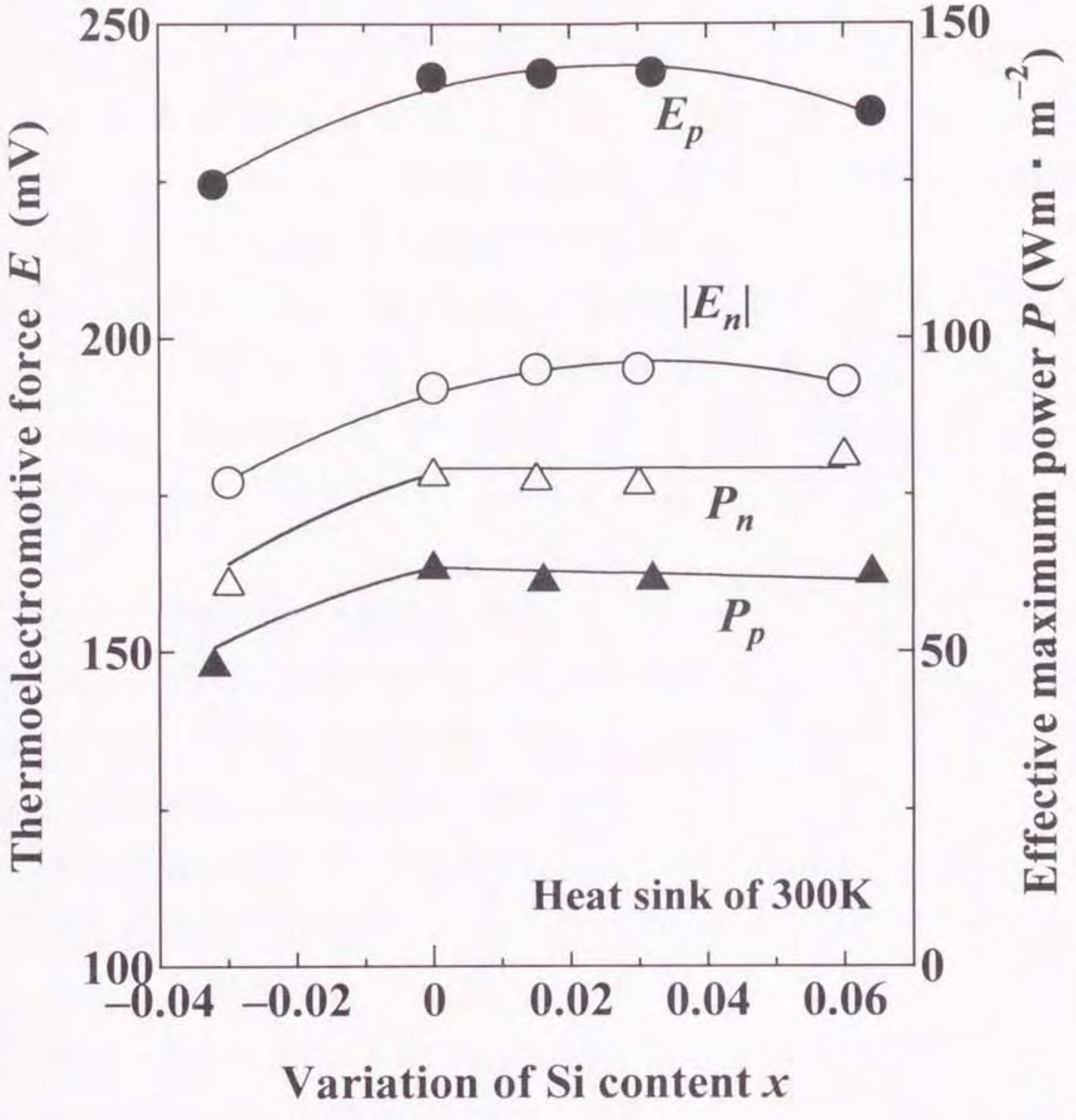


Fig. 3-18 **Thermoelectromotive forces and effective maximum powers of *p*-type $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ and *n*-type $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ at temperature difference of 800K as a function of the amount of Si variation from the stoichiometric composition.**

では、わずかに減少する。また、有効な最大出力 P_p は $x=-0.032$ でわずかに小さく、48.0Wm·m^{-2} であるが、化学量論組成以上の領域ではほぼ一定の 62.0±2Wm·m^{-2} である。

一方、n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ の熱起電力 E_n は p 型試料と同じ傾向を示している。E_n の絶対値は室温の Z が一番大きかった $x=0.03$ において最大値 195.6mV となり、p 型試料より約 20%小さい。しかし、n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ の有効な最大出力 P_n は全ての x の領域において p 型試料より約 28%大きく、$x \geqq 0$ では測定精度の範囲内(±3%)で 79.6Wm·m^{-2} と一定である。

これらの結果から、$x \leqq 0$ では金属的な ε 相の存在によって Mn および Co 添加ともに E、P ともに小さくなる。E は化学量論組成以上の領域において、E_p は $x=0.032$ 、E_n は $x=0.030$ で最大となる。また、P_p および P_n は $x \geqq 0$ において Si 組成比の変動による影響を受けない。

3．5．3　熱電特性の温度依存性

温度差 800K における有効な最大出力は化学量論組成以上で Si 組成比の変動に無関係である。そこで熱電特性の温度依存性を調べ、Si 組成比の変動が温度依存性に及ぼす影響を α^2/ρ と Z から検討した。

まず、Si 組成比の変動がゼーベック係数の温度依存性に及ぼす影響を検討した。その結果を α の温度依存性と Si 組成比との関係から、p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ を **Fig. 3-19** に、また n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ を **Fig. 3-20** に示す。

この図に見られるように、p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ の α は温度の上昇に伴って S 字曲線的に減少するが、n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ のゼーベック係数の絶対値 $|\alpha|$ は温度上昇に伴って緩やかに増加し、約 700K において極大値を示したのち急激に減少する。Fig. 3-19 および Fig. 3-20 中に、それぞれ▲印および□印で示した試料は室温において最も大きな $|\alpha|$ をもつ Si 過剰なもので、p 型では $x=0.064$、n 型においては $x=0.03$ である。他の Si 過剰な試料の $|\alpha|$ は 1000K 以下の温度領域において p 型では $x=0$ と 0.064、n 型では $x=0$ と 0.03 間の値をもつ。しかし、1000K 以上では、全試料とも±5%の測定誤差内で一致し、この温度以上

では固有伝導領域であることを示す。

Fig. 3-19 の p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ に見られるように、1000K 以下の不純物伝導領域における α の温度依存性は、600～800K の温度領域では緩やかに増加する。しかし、600K 以下では温度の減少に伴って急激に増加する傾向を示す。

この温度領域における低温側(400K 以下)では、前章の比抵抗の温度依存性で述べたホッピング伝導が支配的である。このことから、600K 以下における α の急激な増加はホッピング伝導によると考えられる。しかし、この α の温度依存性は、比抵抗より約 200K 高い温度から現れることや、ホッピングとバンド伝導が共存する温度領域における α の温度依存性についての詳細はまだ明らかでない。

次に、Si 組成比の変化量が電気的性能指数(出力因子 α^2/ρ)の温度依存性に及ぼす影響を検討した。

α および ρ の温度依存性から見積った p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ および n 型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ の α^2/ρ の温度依存性を **Fig. 3-21** と **Fig. 3-22** に示す。この図に見られるように α^2/ρ は p 型と n 型試料ともに温度上昇に伴って大きくなり、極大値を示したのち減少する。p 型と n 型試料の α^2/ρ が極大値に達する温度は、それぞれ 900K および 750K で、p 型の方が約 150K 高温側で極大値をもち、p 型試料は高温で出力特性が優れていることを示す。

Co 添加 $FeSi_2$ の α^2/ρ は、既に Birkholz らおよび Hesse らによって報告されているが[25] [46]、その温度依存性とほぼ一致している。

p 型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ の α^2/ρ は約 600K 以下の領域において各試料とも一致し、Si 組成比の変化量 x には無関係である。しかし、この温度以上では x の増加に伴って α^2/ρ は減少する。α^2/ρ の極大値を示す 900K では $x=0$ の試料が最も大きく $1.04\times10^{-5}WK^{-2}m^{-1}$ であり、$x\leqq0.032$ では $x=0$ より 2%減少し、$x=0.064$ は 11%も減少している。この傾向は高温になるほど著しく、1073K における $x=0.064$ の α^2/ρ は $x=0$ より約 20%小さくなる。Fig. 3-18 の有効な最大出力 P_p は $x\geqq0$ の領域でほぼ一定であることと矛盾する。

α^2/ρ と P_p は単位系が異なるので直接比較できないが、α^2/ρ の測定温度領

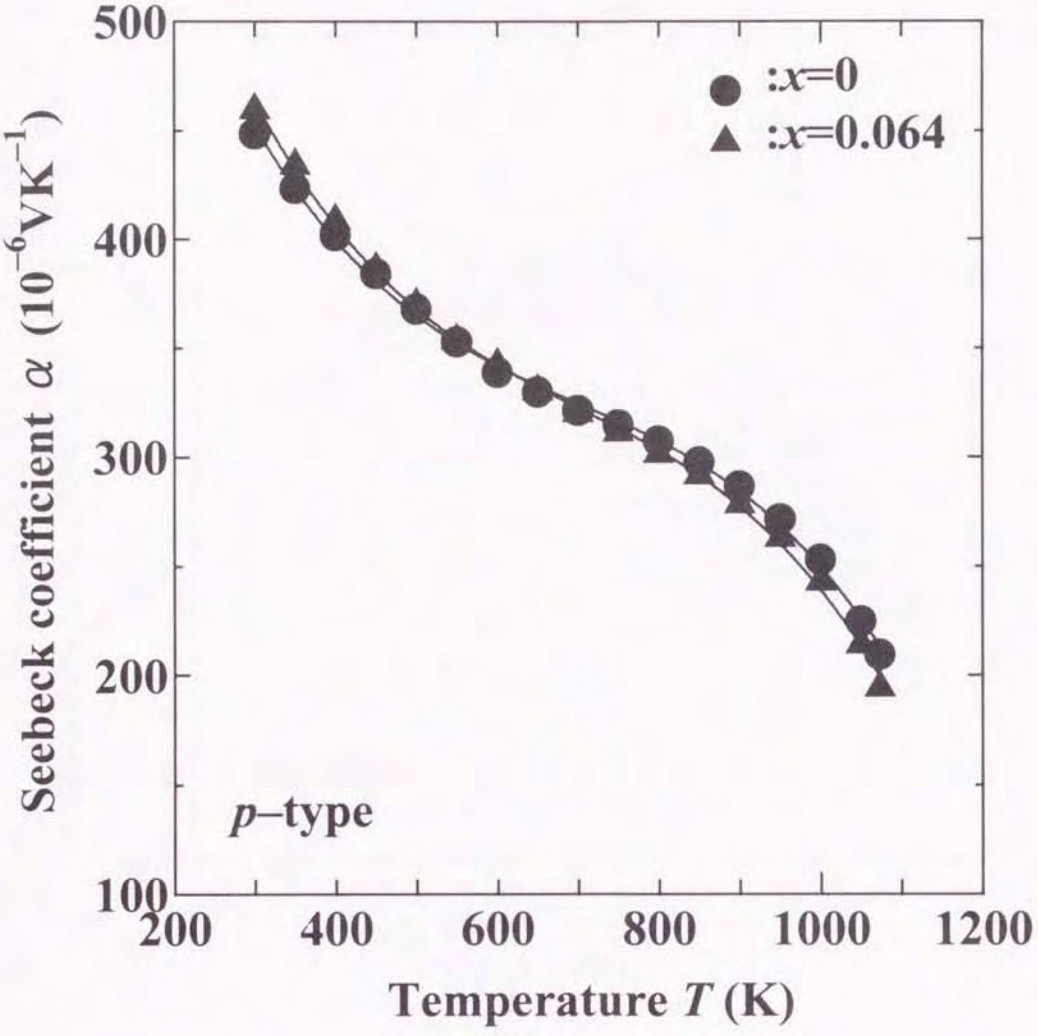


Fig. 3-19 Typical Seebeck coefficient for p-type $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ as a function of temperature.

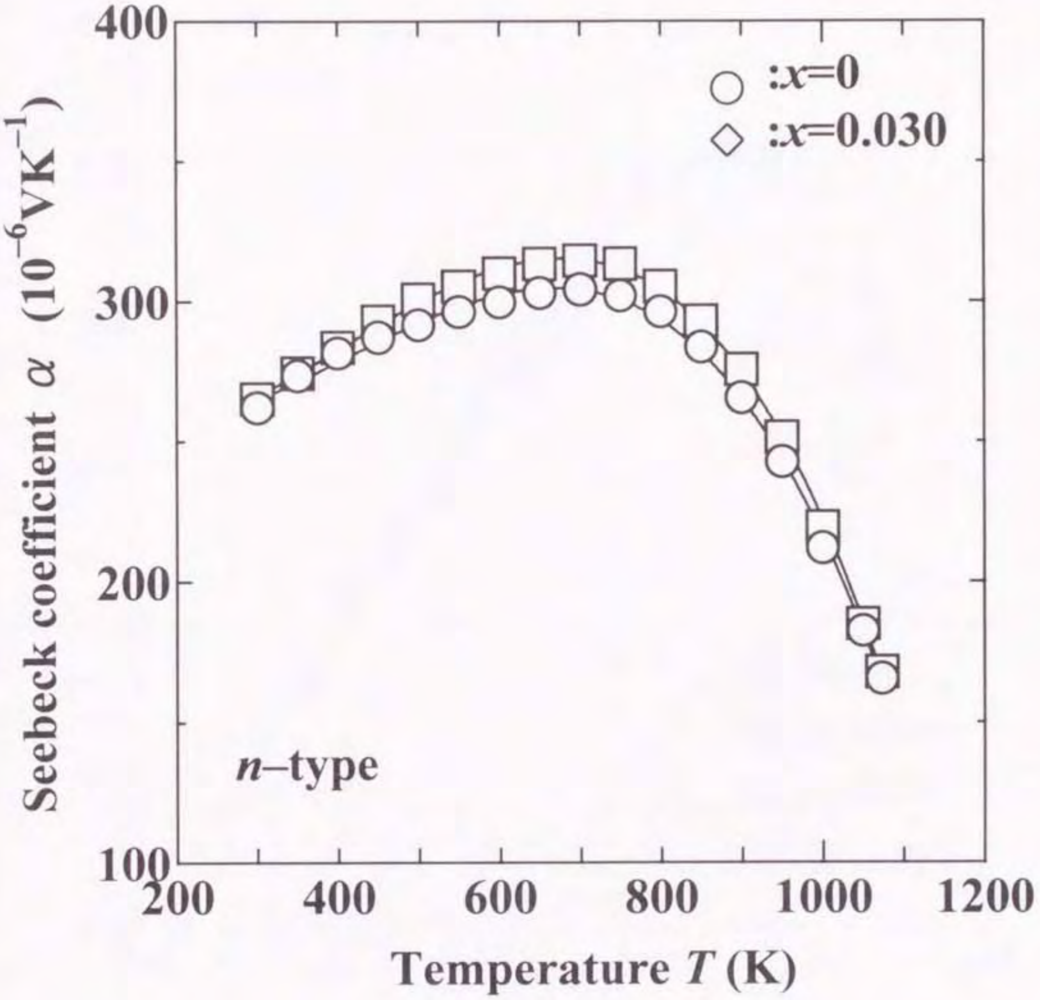


Fig. 3-20 Typical Seebeck coefficient for n-type $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ as a function of temperature.

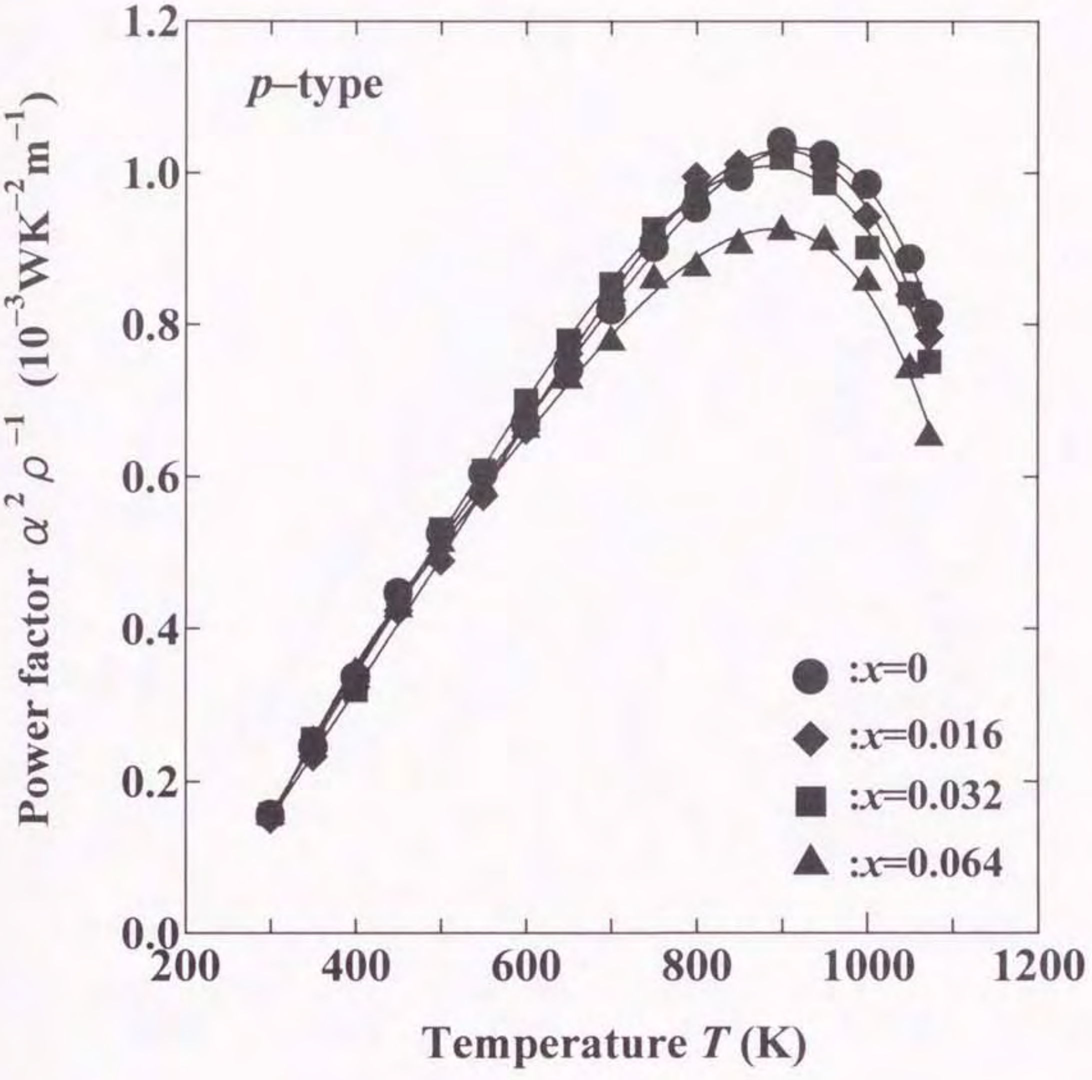


Fig. 3-21 Power factors for *p*-type $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ as a function of temperature.

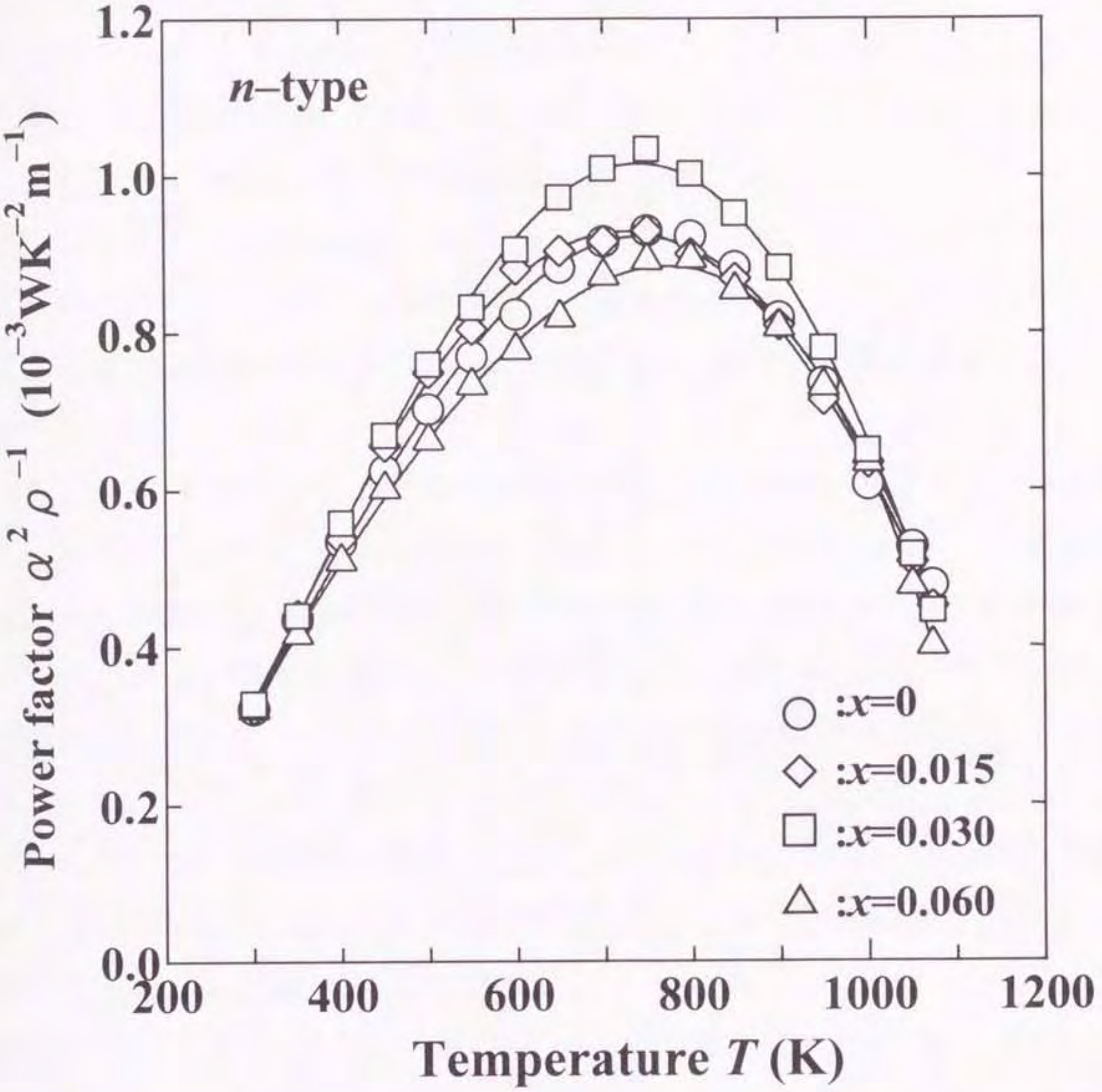


Fig. 3-22 Power factors for *n*-type $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ as a function of temperature.

域における積分値$(\alpha^2/\rho)_{int}$の大きさはP_pの大きさに対応する。

そこでSi組成比の変化量に対するα^2/ρとP_pの違いを明らかにするために、α^2/ρの測定温度領域における積分値$(\alpha^2/\rho)_{int}$から検討した。

p型$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$から得られる$x=0$と0.064の$(\alpha^2/\rho)_{int}$は、それぞれ0.536と0.495 $WK^{-1}m^{-1}$で、Si過剰による$x=0.064$の$(\alpha^2/\rho)_{int}$は7.6%小さくなる。この低下率はP_pの測定精度3.2%($P_p=62.0\pm2Wm\cdot m^{-2}$)より大きいので、$P_p$の測定においてもSi過剰による低下が認められなければならない。

しかしながら、p型$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$の1073Kにおける比抵抗$\rho$は300Kにおける値より約2桁も小さく、$P_p$を求めるに必要な平均比抵抗$r$の測定値は主に低温端近傍の抵抗値に左右され、Si組成の変化量によるP_pの差が表れなかったと考えられる。

一方、n型$Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$の$\alpha^2/\rho$の極大値は、Fig. 3-22に示されているように、Si過剰な$x=0.03$において最も大きくなり、これよりSi過剰になると減少する。またn型$Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$の$x=0$と0.03の$(\alpha^2/\rho)_{int}$は、それぞれ0.559と0.574 $WK^{-1}m^{-1}$で、後者は前者より約2.6%大きい。この$(\alpha^2/\rho)_{int}$の増加率はP_nの測定精度内にあり、Fig. 3-18のP_nは$x\geqq0$の領域でほぼ一定であることに対応する。

これらの結果、実際の出力特性に対応するα^2/ρの極大値と電気的性能指数の積分値$(\alpha^2/\rho)_{int}$が大きいSi組成比の変化量はp型$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$で$x=0$、n型$Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$では$x=0.03$である。

性能の高いSi組成比は出力特性$(\alpha^2/\rho)_{int}$と有効な最大出力Pでは異なった結果が得られた。そこで$Z(=\alpha^2/(\rho\kappa))$の温度依存性からも検討した。

Zの温度依存性を求めるために、κの温度依存性をκ_{el}とκ_{ph}のそれぞれの温度依存性から求めた。室温におけるκの測定値からκ_{el}とκ_{ph}に分離し、κ_{el}の温度依存性はヴィーデマン-フランツ則を用いて比抵抗の温度依存性から求めた[64]。また、κ_{ph}の温度依存性は絶対温度の逆数に比例するとして求めた[64]。

α、ρの測定値と求めたκから見積ったZの温度依存性をそれぞれp型$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$およびn型$Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$について**Fig. 3-23**と**Fig. 3-24**に示す。

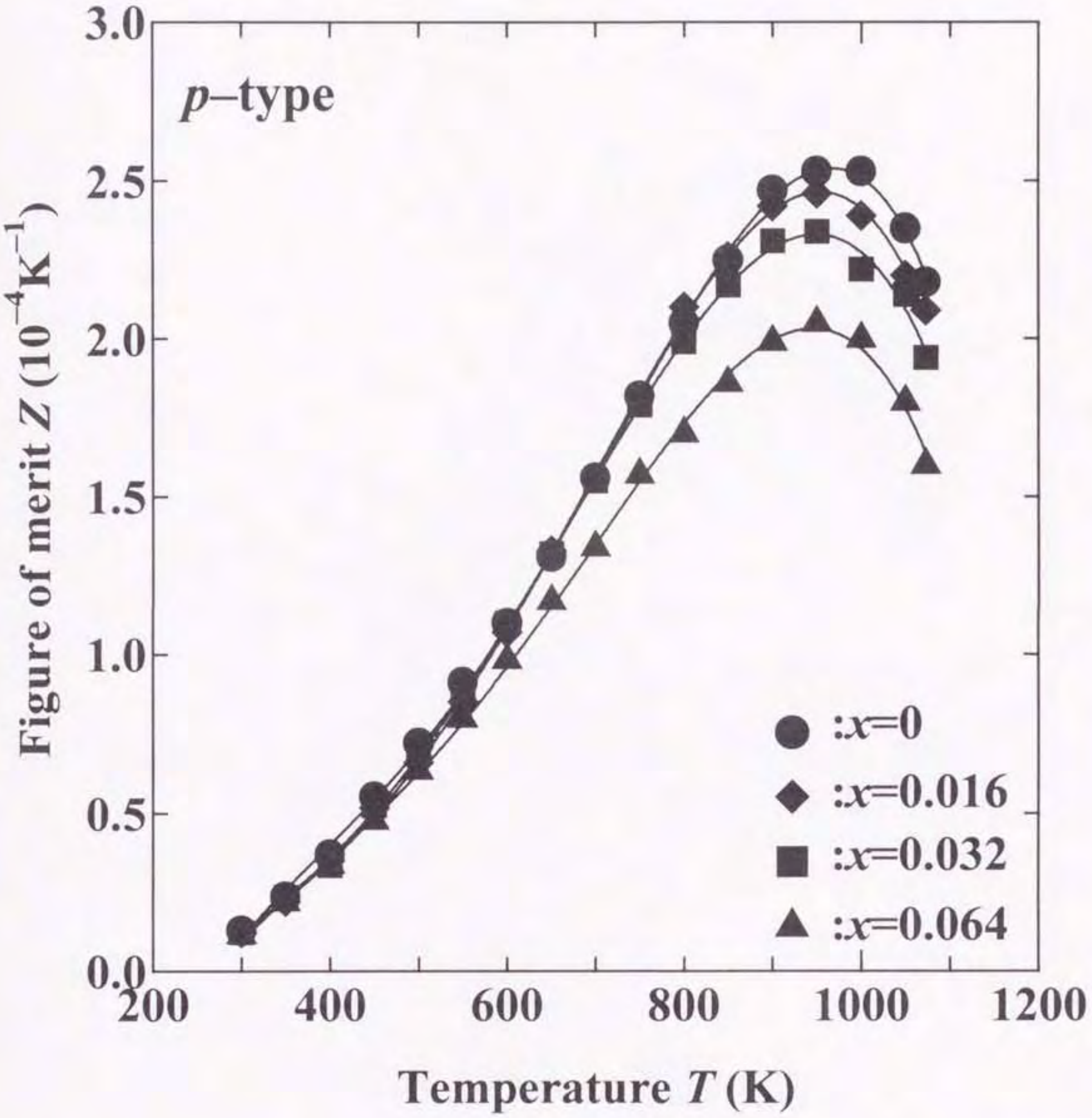


Fig. 3-23 Figure of merit for p-type $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ as a function of temperature.

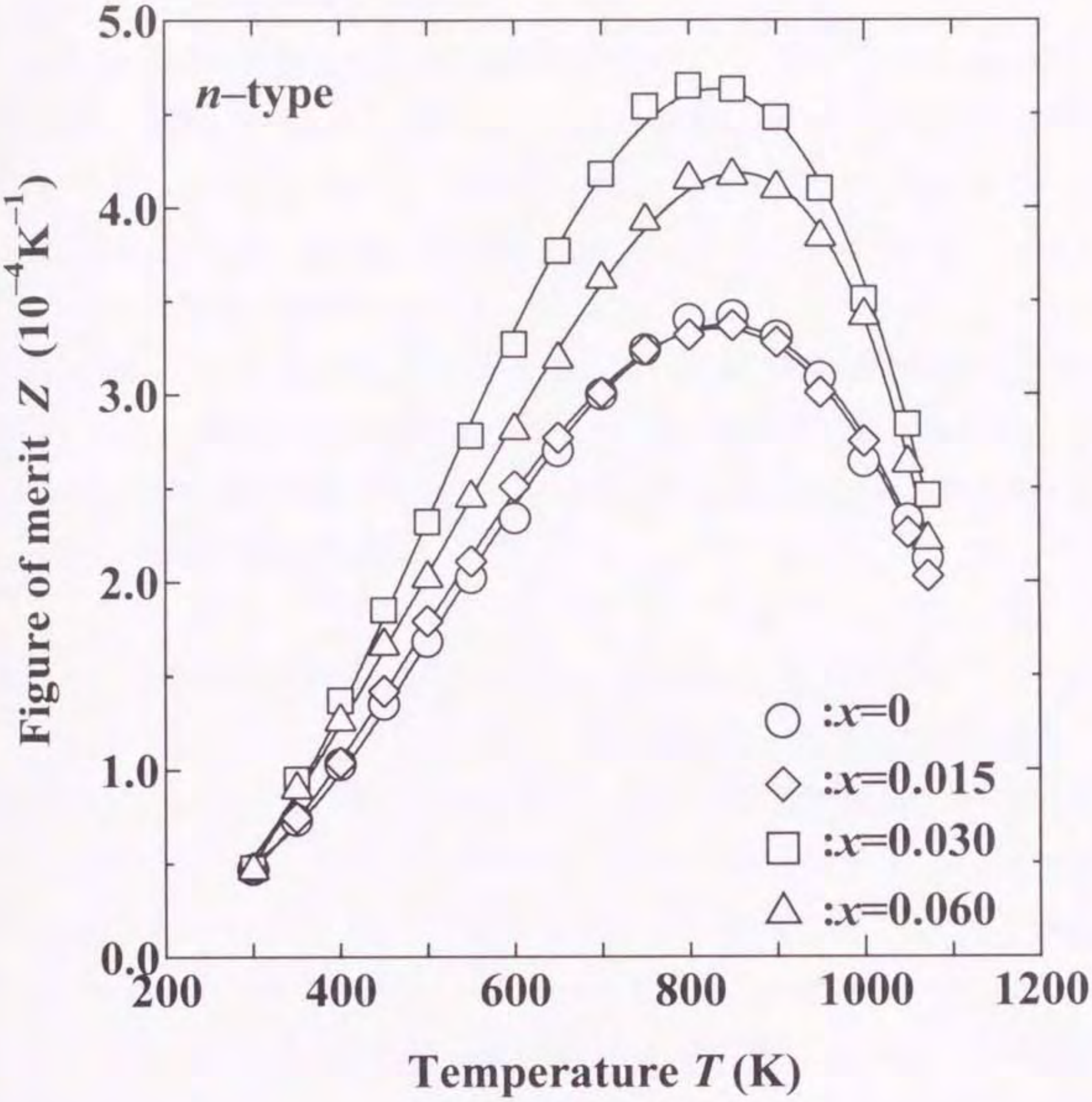


Fig. 3-24 Figure of merit for *n*-type $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ as a function of temperature.

Zの温度依存性はp型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ およびn型 $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2+x}$ ともに α^2/ρ と同じように極大値を示す。Zの極大値はp型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_{2+x}$ では、$x=0$ の試料が最も大きく $2.53\times10^{-4}K^{-1}$ である。この極大値は $x=0.032$ では8%小さくなり、$x=0.064$ では約27%小さくなる。

一方、n型試料の極大値は $x=0.03$ の試料が最も大きく $4.65\times10^{-4}K^{-1}$ で、p型試料の約2倍も大きい。この値はHesseによる高密度のホットプレス試料[45]と比較してもわずかに4%小さいだけで、Hesseの熱伝導率測定値が約20%小さいことを考慮すると、十分な熱電性能が得られている。$x=0$ の試料では、$3.42\times10^{-4}K^{-1}$ で最大値の74%である。

この結果、Zの温度依存性ではSi組成比による違いが顕著に現れており、冷間プレス・焼結法による製造に際しては、p型試料では化学量論組成の $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$ に、n型試料ではわずかにSi過剰な $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_{2.03}$ に調整することで大きな熱電性能が得られる。

3．6　BとMnまたはBとCoを二重添加した$FeSi_2$の熱起電力と有効な最大出力

前項で述べたB添加 $FeSi_2$ のZは著しく小さく、Bのみ添加では熱電発電性能の向上は望めない。また、熱電半導体を応用するときには、一般にp型半導体とn型半導体の一端を接合した熱発電素子として使用する。しかし、Bのみ添加 $FeSi_2$ はn型半導体であるので、それと対となるp型半導体が必要である。

このためにBと他の元素との二重添加したp型半導体の作製と二重添加による性能向上を試みた。まずp型 $FeSi_2$ でZの一番大きいAl元素に着目し、Bと二重添加を試みた。しかし、AlとBを二重添加した $FeSi_2$ は冷間プレス・焼結法では作製することが出来なかった。次に前項まで半導体的性質や熱電特性を検討した熱電性能の高いp型 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$ およびn型 $Fe_{0.96}Co_{0.03}Si_2$ に着目し、それぞれにBを添加した。B添加量は後述する高い耐熱衝撃性を示す固溶限界の添加量 $x=0.03$ とした。このBとMnまたはCoを二重添加した $FeSi_2$ は冷間プレス・焼結法で作製することができた。

得られた二重添加した試料の熱電性能を実用的評価の *E*、*r* および *P* から検討した。各試料における *E*、*r* および *P* と温度差との関係をそれぞれ **Fig. 3-25**、**3-26** および **3-27** に示す。

Fig. 3-25 に示すように、B と Mn を二重添加した $Fe_{0.88}Mn_{0.09}B_{0.03}Si_2$(■)の *E* は全温度領域で正の符号を示し、p 型半導体である。この *E*(■)は全温度領域で Mn のみ添加 $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$(□)に比べてかなり小さくなっている。

一方、B と Co を二重添加した $Fe_{0.94}Co_{0.03}B_{0.03}Si_2$(▲)の *E* は全温度領域で負の符号を示し、n 型半導体である。この *E*(▲)は Co のみ添加 $Fe_{0.96}Co_{0.03}Si_2$(△)よりわずかに小さくなっている。B のみ添加した $Fe_{0.97}B_{0.03}Si_2$(●)の *E* は温度差 $\Delta T \geqq 400$K で増加率が著しく低くなり、この ΔT 以上では固有伝導領域の影響が強く現れている。

次に、Fig. 3-26 に示すように $Fe_{0.97}B_{0.03}Si_2$ の *r* は、全温度領域で他の試料よりも大きく、$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$ に比べて一桁、$Fe_{0.96}Co_{0.03}Si_2$ よりも二桁も大きい。

また、$Fe_{0.88}Mn_{0.09}B_{0.03}Si_2$ の *r* は $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$ よりも大きくなっている。これは $FeSi_2$ 中の B 元素はドナーとして働き、Mn 元素はアクセプタとして働くために、p 型の B と Mn を二重添加 $FeSi_2$ 中でキャリアの補償が生じ、正孔濃度が低下して、*r* が大きくなったと考えられる。

一方、$Fe_{0.94}Co_{0.03}B_{0.03}Si_2$ の *r* は $Fe_{0.96}Co_{0.03}Si_2$ よりも小さくなっている。これは Fig. 3-25 に示した $|E|$ も $Fe_{0.96}Co_{0.03}Si_2$ より小さくなっていることと併せて考えると、$Fe_{0.96}Co_{0.03}Si_2$ より電子濃度が増加していることがわかる。

さらに、Fig. 3-27 に示す $Fe_{0.94}Co_{0.03}B_{0.03}Si_2$ の *P* は、温度差 800K において 61.5WK^{-1} を示し、$Fe_{0.96}Co_{0.03}Si_2$ の 65.5WK^{-1} と同等の出力特性を示す。また、$Fe_{0.88}Mn_{0.09}B_{0.03}Si_2$ の *P* は $Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$ の約 1/4 程度である。しかし、B と Mn を二重添加した p 型 $FeSi_2$ の出力特性は、添加量によるキャリア濃度制御によって、性能向上できるものと考えている。

この結果、B と Mn または Co を二重添加しても p 型と n 型にすることができ、B と Co 二重添加 $FeSi_2$ は Co のみ添加 $FeSi_2$ と同等の出力特性を持つ。また、これら二重添加した $FeSi_2$ はキャリア濃度制御によって性能向上が可能である。

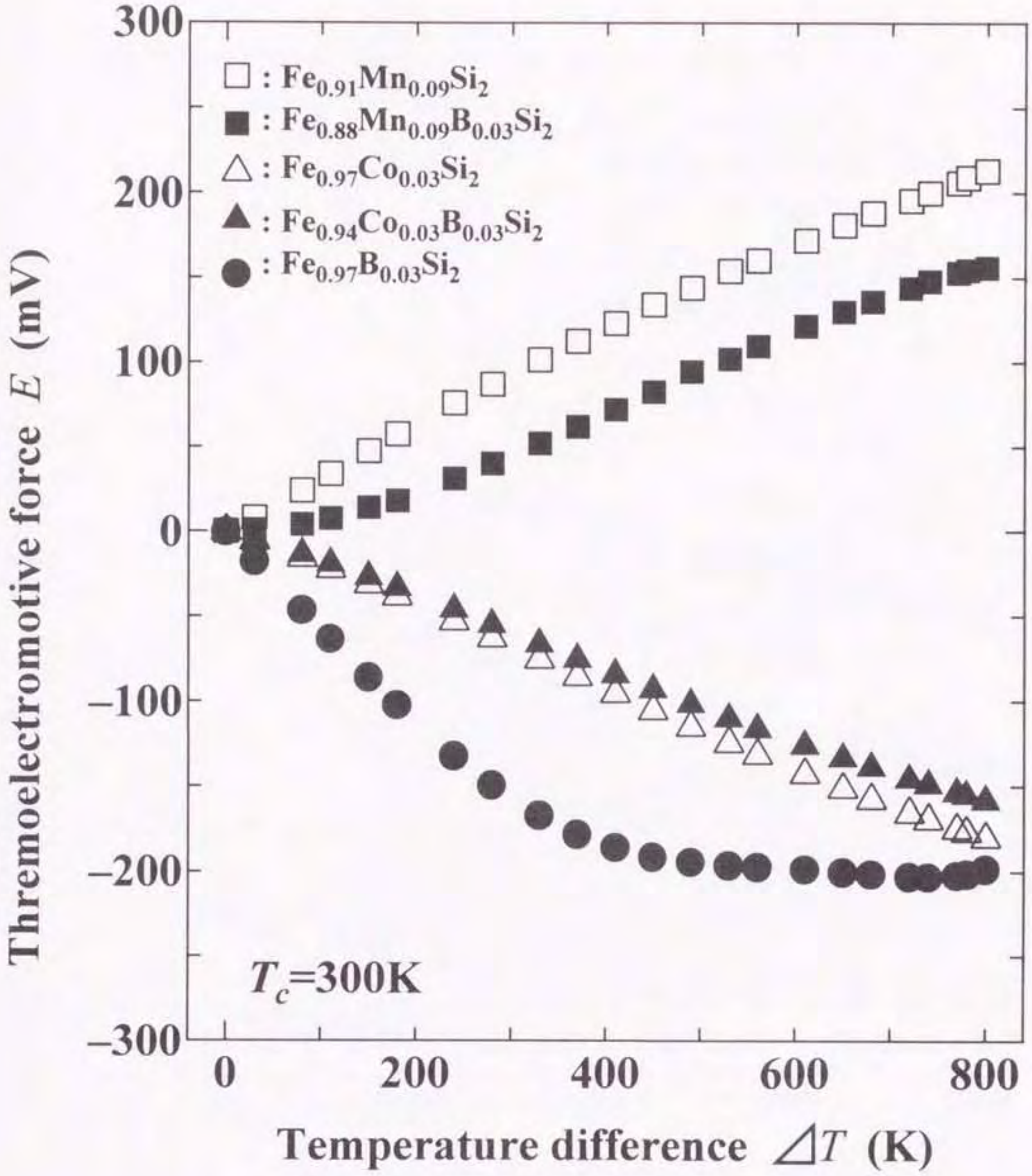


Fig. 3-25 Temperature difference dependence of thermoelectromotive force for Mn or Co doped $FeSi_2$ with B.

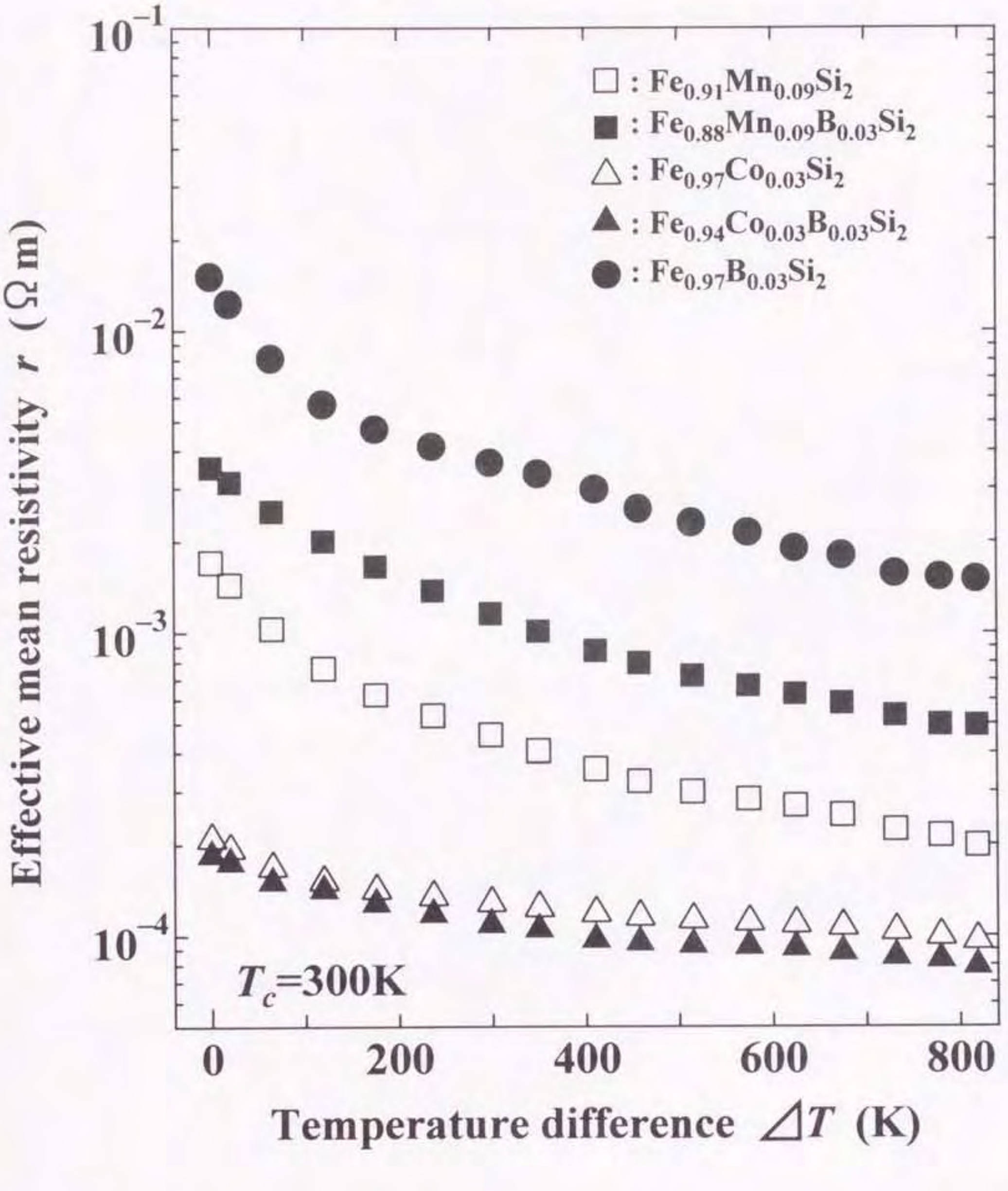


Fig. 3-26 Temperature difference dependence of effective mean resistivity for Mn or Co doped $FeSi_2$ with B.

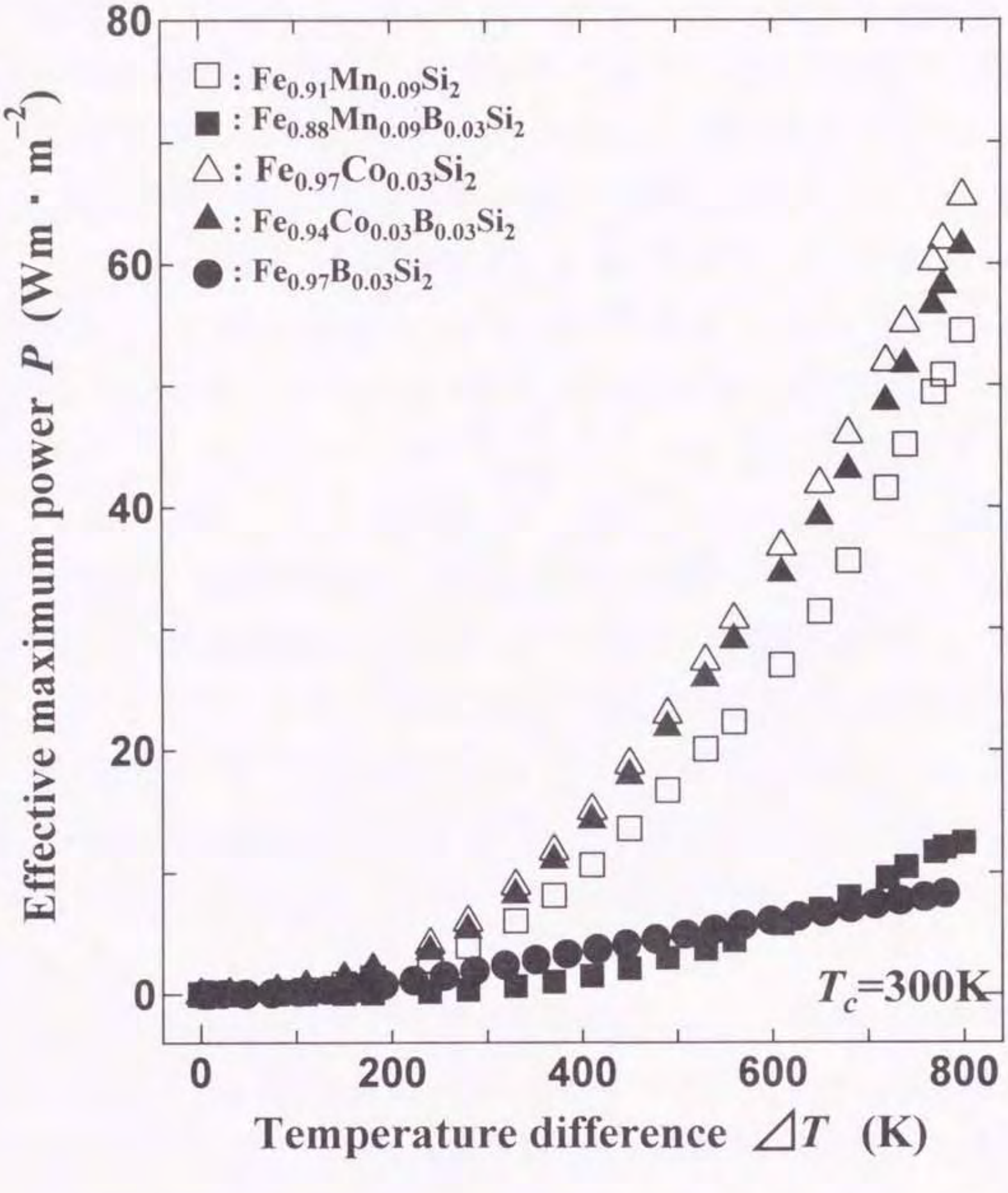


Fig. 3-27 Temperature difference dependence of effective maximum power for Mn or Co doped $FeSi_2$ with B.

3．4　小括

本章では添加元素(B とその同族元素の Al)および Si 組成比の変動が熱電特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

前章で半導体的性質を検討した材料を用いて、ゼーベック係数(α)、比抵抗(ρ)および熱伝導率(κ)を測定し、添加元素(B とその同族元素の Al)および Si 組成比の変動が熱電特性に及ぼす影響を熱電性能指数($Z=\alpha^2\rho^{-1}\kappa^{-1}$)と、温度差を与えたときに得られる単位体積あたりの有効な最大出力(P)から検討した。また、新たに見出した耐熱衝撃性向上の可能性を持つ B と Mn あるいは Co を二重添加した p 型と n 型 $FeSi_2$ についても P から検討した。その結果、次のような結論を得た。

I．添加元素(B と Al)が熱電特性に及ぼす影響の結論

(1) B 添加および Al 微量添加によるゼーベック係数の絶対値はホッピング伝導により著しく大きくなる。また、熱伝導率は添加元素による格子歪みによって短波長フォノンが散乱され、フォノン成分が減少する。

(2) B 添加 $FeSi_2$ の熱電性能指数は同じ n 型の Co 添加に比べて一桁も小さい。

(3) Al 添加 $FeSi_2$ の熱電性能指数はバンド伝導が支配的な 2.67at% Al で最大値 $9.6\times10^{-5}K^{-1}$ を示す。

(4) B と Mn または B と Co を二重添加した p 型および n 型熱電半導体 $FeSi_2$ を新たに見出し、二重添加した n 型 $FeSi_2$ は Co のみ添加 $FeSi_2$ と同程度の熱電性能が得られる。また、添加量によるキャリア濃度制御によって高性能化できる可能性を示唆した。

II．Si 組成比の変動が熱電特性に及ぼす影響の結論

(1)化学量論組成より Si 不足になる Si 組成比の変動は熱電性能指数や有効な最大出力を減少させる。

(2)化学量論組成以上の Si 過剰となる Si 組成比の変動は熱電性能指数や有効な最大出力に影響を及ぼさない。

(3)Si 組成比の変動よる影響は熱電性能指数の温度依存性で顕著に現れる。熱電性能指数の最大値を示す Si 組成比は p 型では化学量論組成、n 型では化学量論組成よりわずかに 1at%Si 過剰である。

(4)Si 組成比を化学量論組成より Si 不足にならないように制御することで熱電性能の低下を防ぐことができる。

第4章　$FeSi_2$のB添加による耐熱衝撃性の向上

4．1　緒言

熱電半導体は、一般にp型とn型の一端を直接接合した熱発電素子を櫛状、板状あるいは円筒状に複数対設置して、熱起電力(電圧)や出力電力を稼ぐために直列接続されたサーモモジュールとして応用される。

$FeSi_2$熱発電素子は大気中1100Kで5000時間以上直接加熱したのちでも、出力電圧、内部抵抗ともに変化が認められず優れた耐酸化性を示す。また、ガスの口火立消え防止用の試験法に対応するガス炎で3分加熱、3分放冷のサイクルにも10万回以上耐える[35]。しかし、使用中に水滴、結露水および外部挿入水などが直接素子に付着すると、素子が破損し、設置した複数の熱発電素子からなるサーモモジュールが使用できなくなるという欠点がある。この耐熱衝撃性に劣ることが$FeSi_2$の実用化を妨げている。

このために民生用のガス・石油燃焼機器だけでなく、ゴミ焼却炉や溶鉱炉などの未利用熱を有効利用した廃熱発電として応用するためには$FeSi_2$熱発電素子の耐熱衝撃性向上が望まれている。

前章までは、耐熱衝撃性の改善に有効なB元素と製造法によるSi組成比の変動に着目し、半導体的性質や熱電特性の面から実用化への指針を示してきた。

本研究で着目したB元素は、従来から中低炭素鋼の焼き入れ性を著しく向上させることでよく知られている。この原因としてB元素がオーステナイト粒界などの欠陥部に偏析し、フェライト核の生成を妨げるため、フェライトの析出を遅らせて、焼き入れ性を向上させる[53]。また、Ni基超耐熱合金においても高温特性、特にクリープ破断寿命や高温延性を増大させることが報告されている[54]。しかし、高温特性を改善させる機構については現在明らかではない[54]。

B添加効果は本研究対象である$FeSi_2$と同じ金属間化合物のNi_3AlにおいてもB添加により粒界破壊から粒内破壊になり、常温延性が改善されることが報告されている[55]。

本章の研究では、このB元素に着目し、前章まで検討してきたB単独添加

$FeSi_2$、B と Mn を二重添加した p 型 $FeSi_2$ および B と Co を二重添加した n 型 $FeSi_2$ における B 添加効果を耐熱衝撃性と機械的性質から検討した。さらに、B 添加効果が破壊様式に及ぼす影響を走査電子顕微鏡の破断面観察から調べた。

4．2　実験方法

B 添加による耐熱衝撃性、機械的性質への影響を検討するために用いた試料は、実用化を考慮して冷間プレス・焼結法で作製した。

B 元素が耐熱衝撃性に及ぼす影響を明らかにするための熱衝撃試験は次の二種類の試験方法で行った。その試験方法は①試料の両端間に 750K の温度差(低温端 450K)をつけた状態から水中に投入する試験(不均一加熱試験)、②1073K に試料全体を均一加熱した状態から水中投入する(均一加熱試験)である。

熱衝撃試験の試料寸法は 5×10×30 mm^3 で、直方体の長手方向に沿う四面はエミリー研磨後にバフ研磨を行い鏡面に仕上げた。熱衝撃試験は目視で試料表面に亀裂が入るまでの繰り返しの投入回数を勘定し、各々の試験は各試料とも 10 個単位で行った。

また、B 元素が機械的性質に及ぼす影響は JIS(R1601)に規定されている三点曲げ強さ試験で行った。この三点曲げ強さ試験はファインセラミックスなどの機械的性質を調べるために用いられている試験方法である。試験は各試料とも 10 個単位で行った。測定試料は連続加熱試験で亀裂が生じやすく、曲げ強さが低い Co 添加 $FeSi_2$ に B を二重添加した n 型試料を用いた。

さらに、B 添加による破壊様式への影響は走査電子顕微鏡で行った。破壊の起点となる焼結孔や遊離 Si の状態を反射電子組成像で観察し、二次電子像で三点曲げによる破断面を観察した。

4．3　B 添加による $FeSi_2$ の耐熱衝撃性と機械的性質

まず、B 添加による耐熱衝撃性への影響を検討するために、$Fe_{1-x}B_xSi_2$ および Mn または Co 添加した $Fe_{1-x}B_xSi_2$ の熱衝撃試験を行った。

その結果、両端に 750K の温度差をつけた状態で水中に投入した不均一加熱

試験および1073Kに均一加熱した状態で水中投入した均一加熱試験における亀裂が生じるまでの繰り返しの回数とB添加量との関係で **Table 4-1** に示す。

B無添加 $FeSi_2$ は不均一加熱試験では1回で、均一加熱試験でも約5回以下で亀裂が生じる。しかし、Bをわずか x=0.005 添加しただけで不均一加熱試験で平均5回、均一加熱試験では平均14回と、耐熱衝撃性が改善される。この効果はB添加量の増加にともなって大きくなっており、x≧0.03 のB固溶限以上でそれぞれ20回、40回以上と耐熱衝撃性が著しく高くなる。

一方、Mnを二重添加した $Fe_{1-x}B_xSi_2$ でも亀裂が生ずるまでの回数は x=0.01 添加によって、不均一加熱試験で20回以上、均一加熱試験で40回以上と大きくなる。また、Coを二重添加した $Fe_{1-x}B_xSi_2$ は x=0.01 添加では不均一加熱試験で13回以上と、Mnを二重添加した $Fe_{1-x}B_xSi_2$ を下回っている。しかし、x=0.02 以上では、MnまたはCo を二重添加した $Fe_{1-x}B_xSi_2$ は不均一加熱試験で20回以上、均一加熱試験で40回以上と耐熱衝撃性が著しく向上する。

この結果、耐熱衝撃性の向上にB元素は非常に有効であることがわかる。また、B固溶限界 x=0.03 以上ではその効果が著しい。

次にB添加による機械的性質に及ぼす影響を三点曲げ強さ試験の曲げ強さから検討した。三点曲げ強さ試験は連続加熱試験でMn添加 $FeSi_2$ より亀裂が生じやすく、熱衝撃試験でもMn添加よりわずかに劣っていたBとCoを二重添加した $FeSi_2$ で行った。その結果をB添加量との関係で **Table 4-2** に示す。

試験試料はすべて焼結体であるため、ほとんど曲がらずに破壊した。

Table 4-2 に示したようにCoのみ添加 $FeSi_2$ の曲げ強さはMn添加 $FeSi_2$ の301MPaに比べて128MPaと半分以下である。この曲げ強さの低いことが連続加熱試験でMn添加 $FeSi_2$ よりも亀裂が生じやすい原因であると考えられる。

しかし、このCoのみ添加 $FeSi_2$ にBをわずかに x=0.01 添加するだけで、曲げ強さは195MPaと46%も大きくなる。それ以上のB添加量では添加量による曲げ強さにおける差異は認められない。

この結果、B添加により曲げ強さが大きく向上し、添加量による差異はないことがわかる。

Table 4-1 Effect of Boron on thermal shock resistance of $Fe_{1-x}B_xSi_2$ doped with Mn or Co.

Composition	Dopant (at%)		Thermal shock resistance*	
x	Co	Mn	case 1	case 2
0.000	0	0	1±1	5±3
0.005	0	0	5±2	14±5
0.010	0	0	13±3	40 or more
0.020	0	0	20 or more	40 or more
0.030	0	0	20 or more	40 or more
0.040	0	0	20 or more	40 or more
0.010	1.0	0	13±3	40 or more
0.010	0	2.8	20 or more	40 or more
0.020	2.0	0	20 or more	40 or more
0.020	0	3.3	20 or more	40 or more

Case 1 and 2 are quenching cycles when a crack initiated on the specimen surface for the partial heating and for the homogeneous heating at 1073K, respectively.

*indicates the mean quenching cycles determined with every 10 specimens.

B 添加により耐熱衝撃性と曲げ強さが向上する原因は破壊様式の違いにあると考え、B 添加量と破壊様式との関係を走査電子顕微鏡観察から検討した。

ここでは、B 添加効果による影響を調べるために、B 単独添加 $FeSi_2$ を用いた。

まず、B 添加よる焼結状態及び結晶粒径への影響を調べるために、走査電子顕微鏡の反射電子組成像で鏡面研磨した試料表面を観察した。その表面写真が **Photo. 4-1** である。Photo. 4-1 における写真(a)と(a')は B 無添加 $FeSi_2$ で、写真(b)と(b')および(c)と(c')は B 添加 $FeSi_2$ である。B 添加量は写真(b)と(b')が x=0.01 で、(c)と(c')が B 固溶限界の x=0.03 である。写真(a) (b) (c)の中央部分を 4 倍に拡大したのが写真(a') (b') (c')である。

B 無添加 $FeSi_2$ の写真(a)と(a')では、平均粒径が約 30 μ m の大きい結晶粒とその周りに平均粒径が約 5 μ m の小さな結晶粒が認められる。結晶粒の周りには焼結孔があり、写真中の黒い部分は全て焼結孔である。

B 添加 $FeSi_2$ の写真(b)と(b')および(c)と(c')では、結晶粒径は B 無添加 $FeSi_2$ と同じ程度で大きな変化は認められない。しかし、B 添加量の増加にともなって焼結孔がわずかに大きくなっている。

また、B 固溶限界の写真(c')では 0.5 μ m 以下の微細な結晶粒が粒界近傍に析出している。X線マイクロアナライザー(XMA)の点分析からこの微細結晶は析出 Si であることが確認された。写真(c')中で灰色の微細な粒が析出 Si、黒色は焼結孔である。

Table 4-2　The transverse test of B doped $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_2$.

Specimen	Bending strength (MPa)＊
$Fe_{0.91}Mn_{0.09}Si_2$	301
$Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_2$	128±30
$Fe_{0.96}Co_{0.03}B_{0.01}Si_2$	195±36
$Fe_{0.95}Co_{0.03}B_{0.02}Si_2$	197±54
$Fe_{0.94}Co_{0.03}B_{0.03}Si_2$	187±25

＊indicates the mean bending strength determined with every 10 specimens.

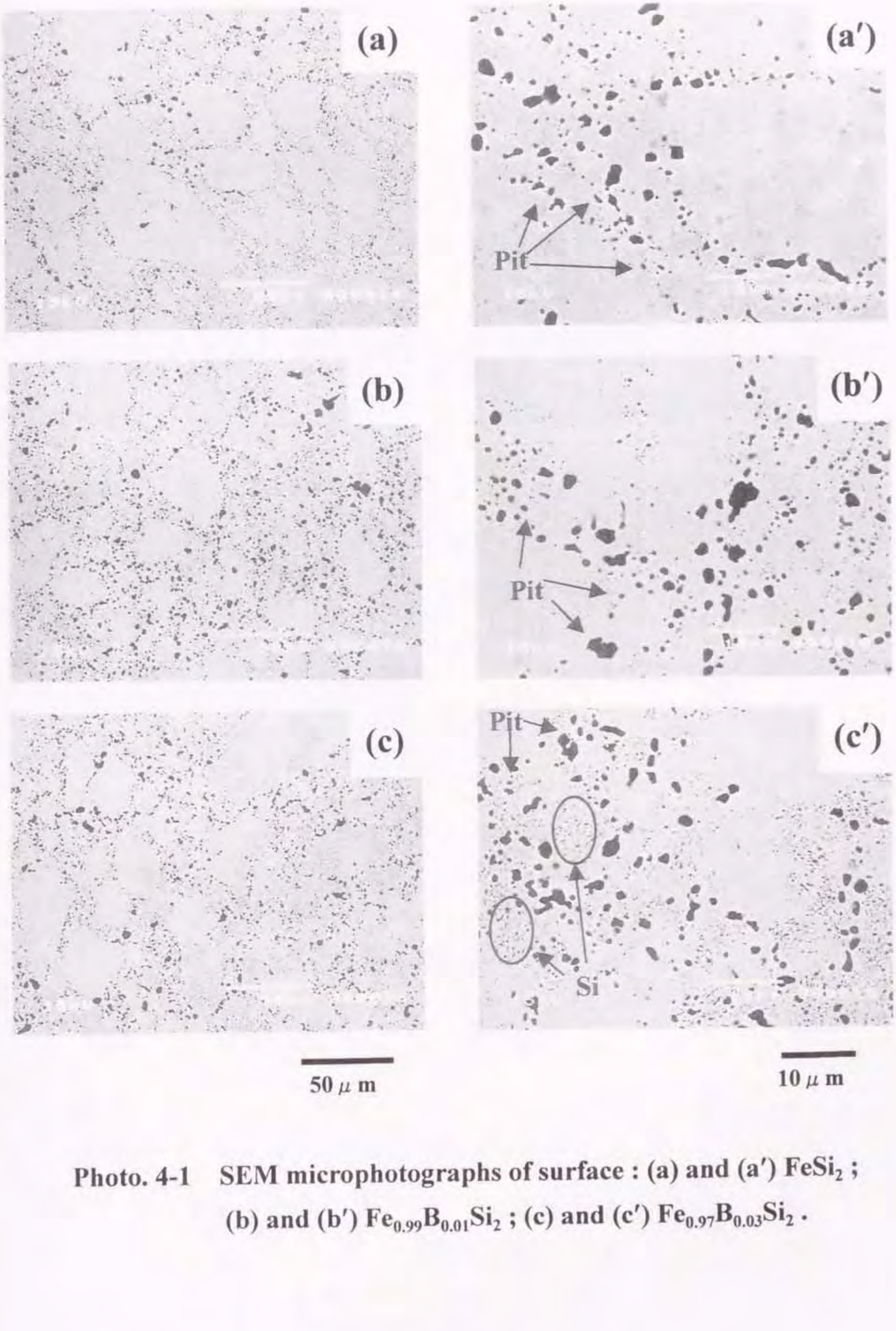
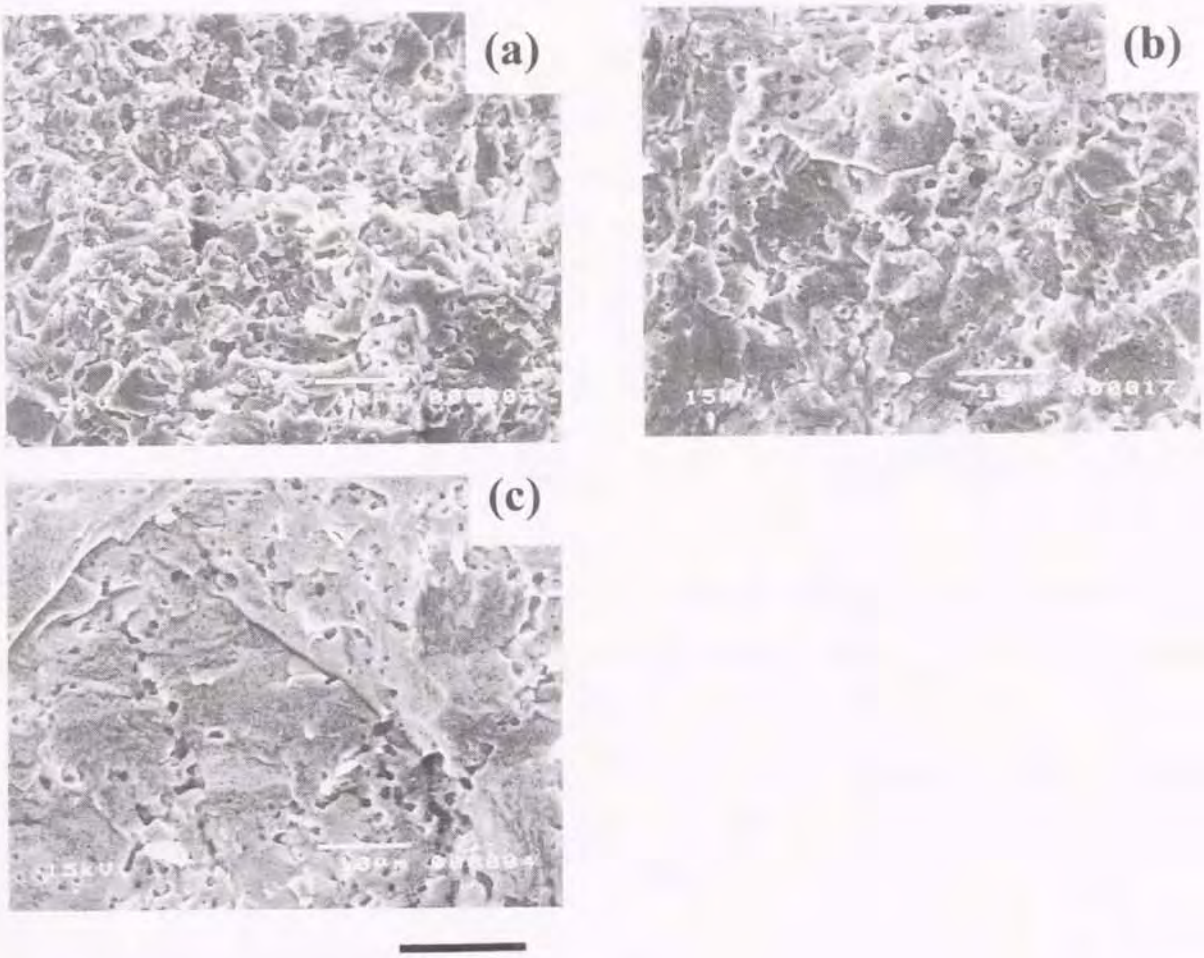


Photo. 4-1 SEM microphotographs of surface : (a) and (a′) $FeSi_2$; (b) and (b′) $Fe_{0.99}B_{0.01}Si_2$; (c) and (c′) $Fe_{0.97}B_{0.03}Si_2$.



10 μ m

Photo. 4-2 SEM microphotographs of the fracture surface :
(a) $FeSi_2$; (b) $Fe_{0.99}B_{0.01}Si_2$; (c) $Fe_{0.97}B_{0.03}Si_2$.

この析出 Si は第 2 章の X 線回折では検出されなかった。しかし、150K 以下における比抵抗の温度依存性でドナーの活性化エネルギーが大きくなる原因として推測されていた。

B 添加量と破壊様式の関係を調べるために、表面観察した試料の破断面を観察した。その破断面写真を **Photo. 4-2** に示す。Photo. 4-2 における写真(a)は B 無添加 $FeSi_2$ で、写真(b)および(c)は B 添加 $FeSi_2$ である。B 添加量は写真(b)が x=0.01 で、(c)が B 固溶限界の x=0.03 である。

無添加 $FeSi_2$ の破断面(a)は粒界破壊しており、Photo. 4-1 で見られた結晶粒よりも細かい結晶粒で破壊されているのが観察される。これは出発粉末粒径に比べてやや大きいが焼結過程での粒成長を考慮すると、よく対応していると考えられる。B 無添加 $FeSi_2$ では粒界強度が小さいために結晶粒界よりも小さい亜粒界で破壊されたと思われる。

B 添加試料(b)(c)は無添加 $FeSi_2$ とは全く異なり、粒内破壊しており粒界破壊は観察されなかった。また、破壊の基点となると考えられる焼結孔や析出 Si から破壊が進行した様子は見られない。

この結果、B 元素は $FeSi_2$ の粒界を強化し、粒界強度の増大によって破壊様式が粒界破壊から粒内破壊になる。この粒界強化により、耐熱衝撃性や曲げ強さが向上したと結論される。

この B 添加による破壊様式の変化は、$FeSi_2$ と同じ金属間化合物 Ni_3Al で報告されている[55]。Ni_3Al は B を添加すると粒界破壊から粒内破壊になり、常温延性が改善される。そこで B 添加による粒界の強化の原因を詳しく調べているが、粒界破壊が微量不純物の粒界偏析によるものか、あるいは結晶粒界の構造などの変化に起因するものかは明らかにされていない。また、B 添加により Ni 基超耐熱合金の高温特性、特にクリープ破断寿命や高温延性が増大されるが、その機構についても現在明らかではない。

本研究においても B 添加による耐熱衝撃性および曲げ強さが向上する原因は、粒界強化によって破壊様式の変化にあるがそれ以上の原因は明らかにすることはできなかった。この B 添加による粒界強化の機構を解明することは材料開発における今後の課題であると考える。

4．4　小括

本章では、B元素に着目し、前章まで検討してきたB単独添加$FeSi_2$およびBとMnまたはBとCoを二重添加したp型とn型$FeSi_2$におけるB添加効果を耐熱衝撃性と機械的性質の曲げ強さから検討した。さらに、B添加効果が破壊様式に及ぼす影響を走査電子顕微鏡により調べた。その結果、次のような結論を得た。

(1) 耐熱衝撃性はB元素を添加することで著しく向上する。

(2) 曲げ強さはB元素を添加することで無添加試料に比べて46%も大きくなり、B添加量による差異は認められない。

(3) この耐熱衝撃性および曲げ強さの向上はB添加によって、粒界が強化され、粒界破壊から粒内破壊になったためである。

(4) 耐熱衝撃性を有する新しいp型およびn型の高温熱電半導体$FeSi_2$を開発することができ、これらの対より構成した熱発電素子は露結水や外部挿入水などが素子に直接触れても亀裂が生ずることがないので、設置の簡便化や信頼性を高めることができる。今後、この素子の利用分野の拡大が期待される。

第５章　総括

本研究は民生用ガス・石油燃焼機器やゴミ焼却炉および製鉄所の廃熱発電などに応用できるｐ型とｎ型 $FeSi_2$ 熱電半導体の開発を目的として行った。

$FeSi_2$ は使用中に水滴が付着すると破損するといった、耐熱衝撃性に劣ることが熱電材料としての実用化を妨げていた。本材料の基礎的実験を進める過程で、微量の B 元素が耐熱衝撃性の改善に有効であるとの知見を得た。また、$FeSi_2$ 熱発電素子の生産性向上には冷間プレス・焼結法の確立が必至である。

そこで、本研究では $FeSi_2$ の欠点を改善するために次の２点つまり、①B を添加して $FeSi_2$ 熱電半導体の耐熱衝撃性の改善と、②冷間プレス・焼結法の製造工程における Si 組成比の変動による影響に着目し、これらの半導体的性質、熱電特性、耐熱衝撃性について検討した。

本研究で得られた主要な結果を、以下に総括して示す。

第１章は序論であり、本研究の背景と目的について述べた。

第２章では、添加元素(B とその同族元素 Al)および Si 組成比の変動が $FeSi_2$ 熱電半導体の基本的かつ重要な半導体的性質に及ぼす影響を比抵抗およびホール係数の温度依存性から検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 耐熱衝撃性を向上の可能性を持つ B 元素はｎ型形成元素となり、比抵抗の温度依存性は温度上昇にともなって減少する半導体的性質を示す。

固有伝導領域における金属－半導体遷移近傍のエネルギー・ギャップの発現機構は、キャリア濃度と John-Teller 効果の関係から解明し、熱励起にともなう価電子帯の正孔濃度が増加し価電子帯の幅が対称的に広がった結果である。また、添加量と無関係に 1241K で半導体から金属に遷移する。

不純物伝導領域における伝導機構は小ポーラロンモデルで解明し、小ポーラロンによるホッピング伝導とバンド伝導が共存した伝導機構である。

(2) Al 添加 $FeSi_2$ は従来バンド伝導であるとされてきたが、Al 微量添加ではホッピング伝導が支配的である。

(3) Si 組成比の変動に関係なく、Mn または Co 添加 $FeSi_2$ はホッピング伝導とバンド伝導が共存する伝導機構を示す。半導体的性質は、Si 組成比の変動に影響されないことを示した。

第 3 章では、添加元素(B とその同族元素の Al)および Si 組成比の変動が $FeSi_2$ の熱電特性に及ぼす影響をゼーベック係数(α)、比抵抗(ρ)および熱伝導率(κ)を測定し、熱電性能指数($Z=\alpha^2\rho^{-1}\kappa^{-1}$)と、温度差を与えたときに得られる単位体積あたりの有効な最大出力(P)から検討した。また、新たに見出した耐熱衝撃性向上の可能性を持つ B と Mn あるいは Co を二重添加した p 型と n 型 $FeSi_2$ についても P から検討した。得られた結果を要約すると、以下の通りである。

(1) B 添加および Al 微量添加によるホッピング伝導により、α の絶対値は著しく大きくなる。また、κ は添加元素による結晶歪みによって短波長フォノンが散乱され、κ のフォノン成分が減少する。

(2) B 添加 $FeSi_2$ の熱電性能指数は同じ n 型の Co 添加に比べて一桁も小さい。

(3) Al 添加 $FeSi_2$ の熱電性能指数はバンド伝導が支配的な 2.67at% Al で最大値を示す。

(4) B と Mn または Co を二重添加した p 型および n 型熱電半導体 $FeSi_2$ を新たに見出し、二重添加した n 型 $FeSi_2$ は Co のみ添加 $FeSi_2$ と同程度の熱電性能が得られる。また、添加量によるキャリア濃度制御によってさらに高性能化できる可能性を示唆した。

(5) Si 組成比の変動によって化学量論組成より Si 不足になると熱電性能指数や有効な最大出力を減少させる。また、化学量論組成以上の Si 過剰では室温における熱電性能指数や温度差を与えたときの有効な最大出力に影響を及ぼさない。

(6) Si 組成比の変動よる影響は熱電性能指数の温度依存性で顕著に現れ、最大値を示す Si 組成比は p 型では化学量論組成、n 型では化学量論組成よりわずかに 1.0at%Si 過剰である。

(7) Si 組成比を化学量論組成より Si 不足にならないように制御することで熱電性能の低下を防ぐことができる。

第 4 章では、前章まで検討してきた B 単独添加 $FeSi_2$ および B と Mn または B と Co を二重添加した p 型と n 型 $FeSi_2$ における耐熱衝撃性と機械的性質の曲げ強さについて検討した。さらに、走査電子顕微鏡により破断面を調べた。得られた結果を要約すると、以下の通りである。

(1) 耐熱衝撃性は B 元素を添加することで著しく向上する。

(2) 曲げ強さは無添加試料に比べて B 元素を添加することで 46%も大きくなり、B 添加量による差異は認められない。

(3) この耐熱衝撃性および曲げ強さの向上は B 添加によって、粒界が強化され、粒界破壊から粒内破壊になったためである。

(4) 耐熱衝撃性を有する新しい p 型および n 型の高温熱電半導体 $FeSi_2$ を開発することができ、これらの対より構成した熱発電素子は水滴、露結水や外部挿入水などが素子に直接触れても亀裂が生ずることがないので、設置の簡便化や信頼性を高めることができる。

本論文の成果により高温熱電半導体 $FeSi_2$ の利用分野が拡大され、特に民生用ガス・石油燃焼機器の廃熱有効利用発電として、その機能を十分に発揮することが期待できる。

今後の課題

高温熱電半導体 $FeSi_2$ は本論文の成果により利用分野が拡大され、特に廃熱有効利用発電として期待されるが、今後の研究課題として以下のような事項があげられる。

(1) $FeSi_2$ はドナー形成元素のB、Co 添加によって a 軸のみが変化し、アクセプタ形成元素の Mn では b 軸と c 軸が変化する。これら添加元素が $FeSi_2$ 中で Fe 原子と置換するとき、どの位置の Fe 原子と置換するかは未だ解明されていない。今後、添加元素による置換位置を解明する必要があり、この置換位置の決定はホッピックエネルギー形成機構にも重要な指針を与える。

(2) 本研究で B 添加試料のホール係数測定は測定誤差が大きく真値の分離が不可能であった。熱電半導体のホール係数測定で電流方向に垂直に磁界を加えると、エッチングハウゼン効果、ネルストン効果、リーギ・ルデュック効果などによる誘起電圧が定常状態のホール電圧に重なってしまう。このため精度の高い測定ができない。今後、この測定誤差を小さくし、より精度の高い測定法を開発することが必要である。

(3) 本研究で B と Mn または B と Co を二重添加した p 型および n 型熱電半導体 $FeSi_2$ を新たに見出した。しかし、二重添加した p 型 $FeSi_2$ の熱電性能が小さく、この熱電性能を添加量によるキャリア濃度制御によって高性能化することが実用化への課題である。

(4)本研究で B 添加によって、粒界が強化され、粒界破壊から粒内破壊になり、機械的性質が向上している。この B 添加による粒界強化の機構を解明することは材料開発における今後の課題である。

(5)本研究では取り上げなかったが、今後 $FeSi_2$ 熱電半導体をさらに応用する上で重要な課題は電極材料および電極材料と素子との接合法である。

参考文献

[1] 江浦隆,高田揚大,香月太,加藤昌宏,尾崎永一,内海克彦: 熱電変換シンポジウム'99 論文集,(1999),p.10.

[2] M. Niino, T. Ohshima and K. Matsubara: *Proc. 16th Int. Conf. On Thermoelectrics(ICT'97)*, IEEE, Dresden, (1997), p.539.

[3] R. Kieffer, F. Benesovesky and H. schroth : Z. Metallk., **44**(1953), p.437.

[4] R. Kieffer, F. Benesovesky and C. Konopiky : Ber. Deut. Keram. Ges., **31**(1954), p.223.

[5] A. W. Searcy : J. Amer. Ceram. Soc., **40**(1957), p.413.

[6] G. V. Samsonov : *Refractry Transition Metal Compound*, Academic Press, New York, (1964).

[7] M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company Inc, (1958), p.711.

[8] F. W. Glaser and W. Ivanick : Trans. AIME, **206**(1956), p.1290.

[9] G. Phragmen : J. Iron Steel Inst., **114**(1926), p.397.

[10] P. Oberhoffer and C. Kreutzer : Stahl Eisen, **44**(1924), p.979 ; **46**(1926), p.1291 ; **49**(1929), p.189.

[11] F. W. Glaser : J. Metals Technology, **1**(1949), p.475.

[12] F. W. Glaser : Trans. AIME, **185**(1949), p.475.

[13] V. N. Igishev and P. V. Gel'd : Izv. Vuzov. Chernaya Metallurgiya, **2**(1960), p.90.

[14] 大沢興美, 田村孝 : 日本金属学会誌, **4**(1940), p.228.

[15] A. R. Weill : Nature, **152**(1943), p.413.

[16] P. Lecocq and A. Michell : Bull. Soc. Chim. France, **2**(1965), p. 304.

[17] V. S. Neshpor and G. V. Samsonov : Dokl. Akad. Nauk SSSR, **133**(1960), p.817.

[18] V. S. Neshpor and G. V. Samsonov : Dokl. Akad. Nauk SSSR, **134**(1960), p.1337.

[19] V. S. Neshpor and G. V. Samsonov : Fiz. Tverdogo Tela, **2**(1960), p.2202.

[20] R. P. Krentsis : Fiz. Tekhnologiya Poluprovodnikov, **1**(1970), p.45.

[21] M. Farquhar : J. Iron Steel Inst., **4**(1940), p.229.

[22] F. Wever and H. Moller : Z. Kristallogr., **75**(1930), p.362.

[23] L. Pauling and A. M. Soldate : Acta Cryst., **1**(1948), p.212.

[24] F. A. Sidorenko and P. V. Gel'd : Izv. Chernaya Metallurgiya, **7**(19639, p. 140.

[25] U. Birkholz and J. Schelm : Phys. Status Soldi, **27**(1968), p.413.

[26] P. Y. Dusansoy, J. Protas, R. Wandji and B. Roques : Acta Cryst., **B27**(1971), p.1209.

[27] B. Aronsson : Acta. Chem. Scand., **14**(1960), p.1414.

[28] F. A. Sidorenko and L. B. Dubrovskaya : Tr. Ural. Politekhn. Metallurgizdat, **114**(1961), p.107.

[29] L. D. Ivanova, N. Kh. Abrikosova, E. I. Elagina and V. D. Khvostikova : Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorg. Materily, **5**(1969), p.1933.

[30] R. M. Ware and D. J. Mcneill : Proc. Inst. Electr. Eng., **111**(1964), p.178.

[31] J. P. Piton and M. F. Fay : C. R. Acad. Sci., **C266**(1968), p.514.

[32] R. Buchsh : Z. Naturforsch., **22a**(1967), p.2124.

[33] P. Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji and B. Roques : Acta Cryst., **B27**(1971), p.1209.

[34] T. Kojima, M. Okamoto and I. A. Nishida : *Proc. 5th Int. Conf. On Thermoelectrics Energy Conv.* (*ICTEC*), Arlignton, (1984), p.56.

[35] 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] T. Kojima : Phys. Stat. Sol., **(a)111**(1989), p.233.

[37] T. Kojima, M. Sakata and I. Nishida : J.Less-Common Metals, **162**(1990), p.39.

[38] K. Uemura, Y. Mori, T. Imai, I. A. Nishida, S. Hori and M. Kawaguchi : *Proc. 8th Int. Conf. On Thermoelectrics Energy Conv.* (*ICTEC*), Nancy, (1989), p.151.

[39] U. Birkholz and J. Schelm : Phys. Status Solidi, **34**(1969), p.K177.

[40] I. Nishida : Phys. Rev., **B7**(1973), p.2710.

[41] 海部宏昌, 太田英二, 坂田亮, 磯田幸宏, 西田勲夫 : 材料科学, **25**(1988), p.149.

[42] 木村重夫, 海部宏昌, 磯田幸宏, 西田勲夫 : 材料科学, **27**(1990), p.226.

[43] F. A. Sidrenko, P. V. Gel'd and L. B. Dubrovskaya : Fiz. Metal. Metalloved., **8**(1959), p.134.

[44] T. Sakata, Y. Sakai, H. Yoshino and I. Nishida : J. Less-Common Metals, **6**(1978), p.301.

[45] J. Hesse : Z. Metallk., **60**(1969), p.652.

[46] J. Hesse and J. Shelm : J. Mater. Soc., **5**(1970), p.272.

[47] 小島勉, 広山信朗, 坂田亮 : 材料科学, **28**(1991), p.252.

[48] K. Matsubara, H. Kuno, Y. Okuno, H. Takaoka, and T. Takagi : *Proc. Int. Ion Engin. Congress*, ISIAT '83 & IPAT '83, Kyoto, (1983), P.1221.

[49] K. Matsubara, N. Minemura, J. Miyata, M. Kishimoto, O. Nakanishi, O. Ueda and K. Fujii : *Proc. 10th Int. Conf. On Thermoelectrics* (*ICT*), IEEE, Cardiff, August (1991), p.40.

[50] K. Matsubara, K. Kawamura, K. Nagao and T. Miki : Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991), p.2569.

[51] 梅本実 : 粉体および粉末冶金 , **42**(1995), p.135.

[52] 梶川武信, 太田敏隆, 西田勲夫, 松浦虔士, 松原覚衛 : 熱電変換システム技術総覧, リアライズ社, (1997).

[53] 田村今男, 泉久司, 伊佐重輝 : 鉄鋼材料学, 浅倉書店, (1981).

[54] R. F. Decker and J. W. Freeman : Trans. Met. Soc. AIME, **218**(1960), p.277.

[55] 青木清，和泉修：日本金属学会誌，**43**(1979), p.1190.

[56] S. Tokita, T. Kojima and I. Nishida : Acta Cryst., **A43**(1987), p.212.

[57] T. Sakurai : *Crystal Structure Analysis II*, Crystallographic Soc., Japan, (1967), p.99.

[58] 菅義夫 ：熱電半導体, 槇書店 , (1966).

[59] 鵜田滋樹，小島勉，西田勲夫 ：日本金属学会秋期大会講演概要，10 月 (1988), p.377.

[60] J. Hesse and R.Buckasch : J. Mater. Sci., **5**(1970), p.272.

[61] D. Adler and H. Brooks : Phys. Rev., **155**(1967), p.826.

[62] D. Adler and F. Appel : *Solid State Physics*, Academic press, New York and London, **21**(1968), p.318.

[63] C. Wood and D. Emin : Phys. Rev., **B29**(1984), p.4582.

[64] A. J. Dekker : *Solid State Physics*, Prentice-Hall Inc., New York, (1957).

[65] S. Tokita, T. Amano, M. Okabayashi and I. A. Nishida : *Proc. 12th Int. Conf. On Thermoelectrics* (*ICT*), IEEE, Yokohama, Novermber, (1993), p.197.

[66] L. M. Levinson : G. E. Report No.72 CRD 11, March (1972), p.1.

[67] I. Kawasumi, M. Sakata, I. Nishida and K. Masumoto : J. Mater. Sci., **16**(1981), p.355.

本論文に関連した発表論文

1. 磯田幸宏, 大越恒雄, 西田勲夫, 海部宏昌
   “Mn および Co 添加 $FeSi_2$ の Si 組成と熱電特性”
   材料科学, **25**(1989) 311-319.
2. 磯田幸宏, 篠原嘉一, 今井義雄, 西田勲夫
   “Al 添加 $FeSi_2$ の半導体的性質と 熱電特性”
   電気学会論文誌 A, **116-A**(1996) 212-217.
3. 磯田幸宏, 篠原嘉一, 今井義雄, 西田勲夫, 大橋修
   “ホウ素添加鉄ケイ化物の熱衝撃性と熱電特性”
   日本金属学会誌, **63**(1999) 391-396.
4. 磯田幸宏, 西田勲夫, 大橋修
   “ホウ素添加 $FeSi_2$ 熱電半導体の電子伝導機構”
   日本金属学会誌, **63**(1999) 1372-1376.

謝　辞

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり、終始懇切丁寧なご指導をいただきました新潟大学大学院自然科学研究科教授　大橋修博士に厚く御礼申し上げます。

本論文の執筆にあたり、ご討論、ご指導を賜りました、新潟大学大学院自然科学研究科教授　山口貢博士、新潟大学工学部電気電子工学科教授　金子双男博士ならびに新潟大学工学部機械システム工学科教授　渡辺健彦博士に厚く御礼申し上げます。

本研究は科学技術庁金属材料技術研究所で行われたもので、本論文の発表を許可された同研究所所長　岡田雅年博士ならびに同研究所研究総務官　齋藤鐵哉博士に深く感謝いたします。

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、多大なるご指導、ご討論を賜りました同研究所機能材料特性研究部第５研究室室長　西田勲夫博士に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたりまして、ご指導、ご協力をいただきました同研究所第４研究グループ総合研究官　井上廉博士、同所機能材料特性研究部主任研究官　今井義雄氏、同所機能材料特性研究部主任研究官　篠原嘉一博士に心から御礼申し上げます。

また、本研究を行うにあたって、数々の貴重なご討議、ご協力をいただきました育英工業高等専門学校助教授　大杉功博士ならびに東京都立大学大学院工学研究科電気工学専攻電子物性工学講座助手　海部宏昌博士に厚く御礼申し上げます。

さらに本研究を遂行するに際し、数多くの方々のご指導、ご協力をいただきました。ここに改めて関係各位の皆様に御礼申し上げます。

最後に著者の私事に言及することをお許し願い、私を日夜支援してくれた妻　礼子、長男　祥一、次男　浩一、三男　裕一に感謝します。

２０００年　３月