

プレスシンター法により作成した Fe-Si系素子の不純物添加 (Bi, Mn, Co) による熱電特性の変化

小 林 弘 典**・橋 本 博 貴**・村 瀬 正 義*

The Change of Thermoelectric Property by Impurity (Bi, Mn, Co) Addition of Fe-Si Alloy System Made by Press Sinter Method.

Hironori Kobayasi, Hirotaka Hasimoto and Masayosi Murase

We added impurity (Bi, Mn, Co) to the Fe-Si alloy. Then, the research was carried out with the aim of improvement of the thermoelectric property and increase in the hardness of the element. Study result impurity thermoelectric property and increase in the hardness of the element .

1. はじめに

我々はなるべく安価な材料を使い、低温度差による高効率の熱電発電素子の試作を目指した。前回までに、鉄ケイ化物にBi, Mn, Coなど混ぜた素子の特性を調べた結果、Biを混ぜたものが最も良い特性を得る事が出来た。しかし、これらの素子は全体的に強度が弱く、衝撃に弱いものが多かったので、今回は、不純物の添加により、特性の向上を図るとともに、できるだけ強度の強い素子の試作研究をしたので報告する。

2. 実験方法

本研究で試作した、プレスシンター法によるFe-Si系素子の試作行程と熱電特性の測定方法を図-1に示す。Fe-Si系素子の試作行程として、各素子の組成条件に基づき、Fe, Si, Bi, Co, Mn, Ge, の粉末または粒を計量し混合粉碎する。この粉碎方法に、ポットミル (PIES 法) を用い混合粉碎を行う。この時の混合粉碎時間は、24時間とする。そして、混合粉碎を行なった後、粉碎するために用いたエタノールを、エバポレーターを使用し蒸発させ混合物を取り出す。次に、混合物を坩堝に入れ真空熱処理炉にて、 2×10^{-4} [Torr] という真空条件で400℃, 5時間という一定条件で焼結を行なう。ここでできた焼結物を1度粉碎し、その粉末を金型に入れ油圧プレス機で、2.7ton, 30秒という条件で2回一軸冷間加圧成型し、バルク状の素子を試作した。このような試作行程にて試作したバルク素子のゼーベック係数 α , 熱伝導率 κ , 電気抵抗率 ρ を測定する。ここで、ゼーベック係数 α は、熱起電力測定装置を用いて算出している。熱起電力測定装置を用い、試作したバルク素子の高温側と低温側の温度差10 [K] 一定とし常温~400 [K] の範囲で

* 電気電子工学科 ** 電気工学専攻 大学院生

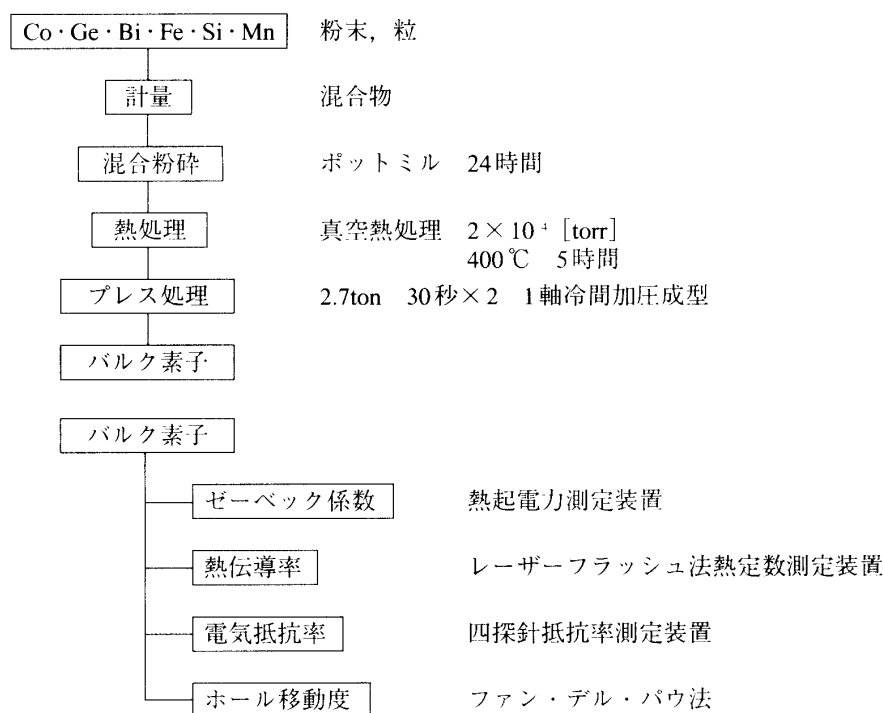


図-1 素子の試作行程と熱電特性の測定方法

熱起電力の測定を行なう。熱伝導率 κ はレーザーフラッシュ法熱定数測定装置を、電気抵抗率 ρ は四探針抵抗率測定装置を用いて測定した。ホール移動度の測定にはファン・デル・パウ法により求めている。なお、ゼーベック係数、及び、性能指数は次式より求めた。

ゼーベック係数 $\alpha = V / (T_h - T_L)$

ただし、 T_h = 高温側温度 T_L = 低温側温度 V = 熱起電力

性能指数 $Z = \alpha^2 / (\rho \kappa)$

ただし, α : ゼーベック係数 ρ : 素子の抵抗率 κ : 熱伝導率

3. 実験結果と考察

はじめに、ゼーベック係数の測定結果について報告する。

3-1 FeSi系にBiを混ぜた素子のゼーベック係数の温度変化

図-2にFeSi系に、Biを混ぜた素子のゼーベック係数の温度変化を示す。この図から $\text{Fe}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Si}_2$ が最もゼーベック係数が良い事が分かる。この素子のSiの一部をCoとMnに置換したこれらの素子においては、置換する前の素子に比べ、ゼーベック係数の大幅な減少が見られる。しかし、この二つの素子には、ほとんど差が見られないことが分かる。一方Si

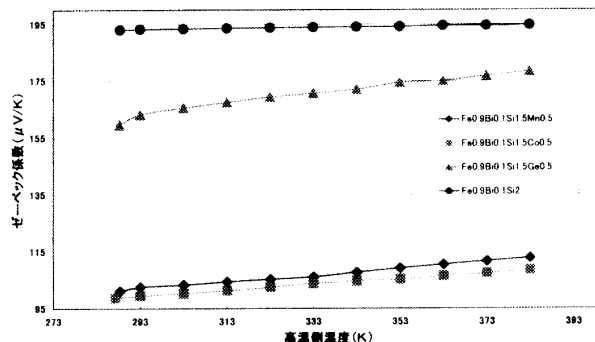


図-2 FeBiSi系のゼーベック係数の温度変化

の一部をGeで置換した素子においては、これらの素子ほど、大幅な減少は見られない。

3-2 FeSi系にMnを混ぜた素子のゼーベック係数の温度変化

図-3にFeSi系に、Mnを混ぜた素子のゼーベック係数の温度変化を示す。この図から $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_2$ が最もゼーベック係数が良い事が分かる。この素子のSiの一部をCoとBiに置換したこれらの素子では、置換する前の素子に比べ、ゼーベック係数は大幅な減少が見られる。この二つの素子のゼーベック係数には約 $10 \mu\text{V/K}$ の差が見られる。一方、Siの一部をGeで置換した素子では、置換する前の素子から平均約 $25 \mu\text{V/K}$ の減少が見られる。

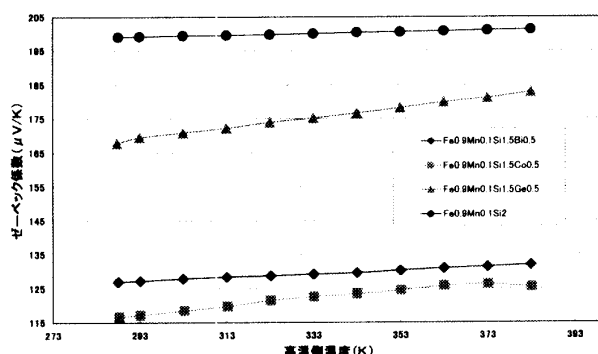


図-3 FeMnSi系のゼーベック係数の温度変化

3-3 FeSi系にBiを混ぜた素子のゼーベック係数の温度変化

図-4にFeSi系に、Biを混ぜた素子のゼーベック係数の温度変化を示す。この図から $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_2$ が最もゼーベック係数が良い事が見られる。この素子のSiの一部をBiとMnに置換したこれらの素子においては、置換する前の素子に比べ、ゼーベック係数の大幅な減少が見られる。一方、Si一部をGeで置換した素子においても、やはり、減少しているがしかし温度の上昇に伴いゼーベック係数が $20 \mu\text{V/K}$ 上昇している。

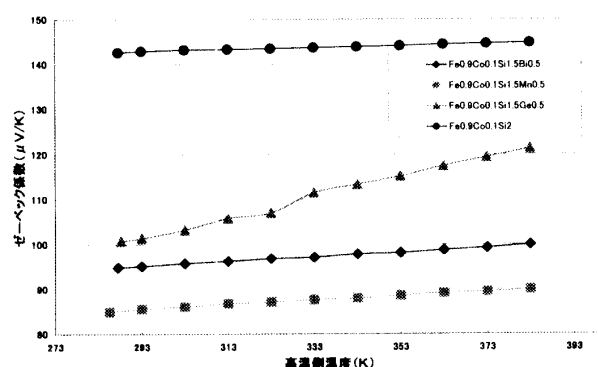


図-4 FeCoSi系のゼーベック係数の温度変化

以上の結果から、ゼーベック係数については、Siの一部を不純物 (Bi, Mn, Co, Ge) で置換した場合、Geでは比較的減少は少なかったが、その他の不純物で置換した場合には、ゼーベック係数に大幅な減少が見られる。強度については、熱起電力を測定するときに鉄ケイ化物に不純物 (Bi, Mn, Co) を加えただけの素子では、測定後に砕けていたが、Siの一部をさらにBi, Mn, Coの不純物で置換した素子の場合では、測定後も砕けることは無かった。この事から強度は大幅に上昇した事が見られる。

次に、性能指数を求めた結果について報告する。

3-4 FeBiSi系の性能指数の比較

図-5にFeSi系に、Biを混ぜた素子の性能指数の比較を示す。この図から $\text{Fe}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Si}_2$ が最も性

能指数が良い事が見られる。Siの一部をCoとMnで置換した素子では、置換する前の素子に比べると、性能指数は、4分の1程度しかでない。一方、Geで置換したものは、置換する前の素子に比べ、4分の3程度となっている。

3-5 FeMnSi系の性能指数の比較

図-6にFeSi系に、Mnを混ぜた素子の性能指数の比較を示す。この図から $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_2$ が最も性能指数が良い事が見られる。Siの一部をCoとBiに置換したこれらの素子の性能指数は、置換する前の素子に比べ、3分の1程度となっている。一方、Geで置換した素子では、5分の4程度となっている。

3-6 FeCoSi系の性能指数の比較

図-7にFeSi系に、Coを混ぜた素子の性能指数の比較を示す。この図からSiの一部をGeで置換した素子が最もゼーベック係数が良い事が見られる。Siの一部をBiとMnに置換したこれらの素子の性能指数は、置換する前の素子に比べ、小さくなっている。この事からFeCoSi系においてはSiの一部をBi, Mn, Geで置換したものの方が性能指数の上昇が見られたが、しかし、前記の素子と比べると全体的に悪くなっている。

以上の事から、FeMnSi系およびFeBiSi系については不純物(Bi, Mn, Co)を添加した場合における特性の向上は見られないが、FeCoSi系に不純物を添加した場合において

は、不純物(Bi, Mn, Ge)を添加した場合の方が添加しなかったものより、特性の向上が見られたが、全体的には、他の方法のものより、悪くなっている。強度に関してもBi, Mn, Co等の不純物を添加した場合の方が格段に大きくなっている。

3-7 ホール移動度

表-1からホール移動度は $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ が最も良い事が分かる。

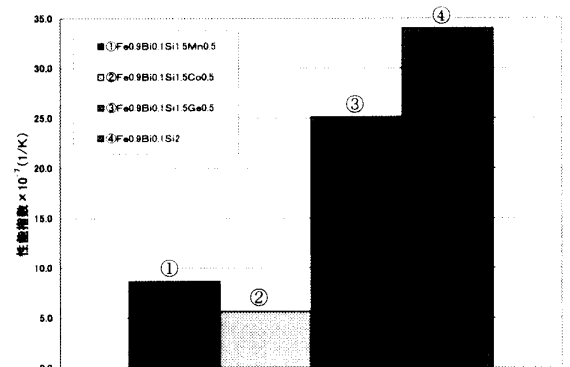


図-5 FeBiSi系の性能指数の比較

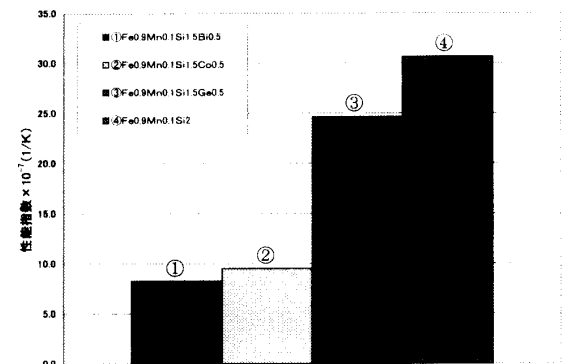


図-6 FeMnSi系の性能指数の比較

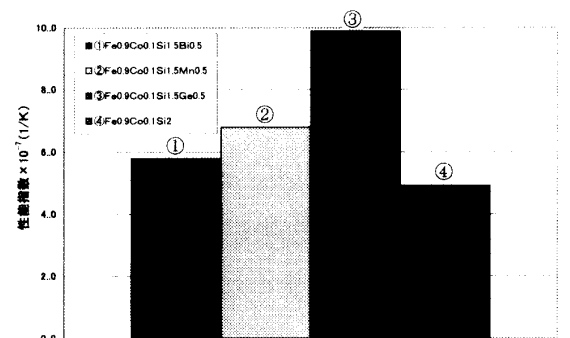


図-7 FeCoSi系の性能指数の比較

表-1 ホール移動度の比較

	抵抗率 ρ ($\Omega \cdot \text{m}$)	ホール濃度 n (cm^{-3})	ホール係数 R_H (cm^3/c)	ホール移動度 μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
$\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}$	0.089756	2.046921×10^{20}	30.534×10^{-3}	0.340185
$\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$	0.065044	6.97775×10^{20}	8.957×10^{-3}	0.137707
$\text{Fe}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Si}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}$	0.127744	70.6937×10^{20}	88.841×10^{-3}	0.692084
$\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$	0.497547	11.03782×10^{20}	568.358×10^{-3}	1.138053

3-8 FeSi系のホール移動度の比較

この図-8からホール移動度が大きいほどゼーベック係数も大きいことがわかる。

4. まとめ

今回の研究においてゼーベック係数や性能指数においてはSiの一部を不純物で置換した素子ではゼーベック係数においては不純物で置換する前の2分の1程度、性能指数では3分の1の値しか得られなかった。

素子強度については不純物 (Bi, Mn, Co) で置換した素子場合大幅な上昇がみられた。しかし、Siの一部をGeで置換したものでは、強度の上昇が見られなかった。

しかし、ホール移動度においては $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ が最も優れていた。

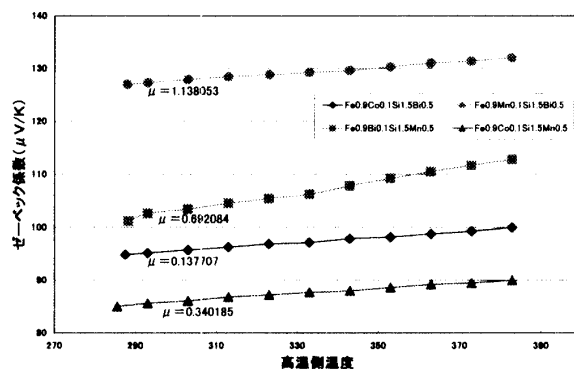


図-8 FeSi系のホール移動度の比較

参 考 文 献

- (1) 第44回 応用物理学関係連合 講演会 講演会予稿集 P82
- (2) 村瀬正義, 橋本博貴, 石川真人: 不純物 (In, Te, Cd) 添加による CoSb_3 の熱電特性, 平成10年度電気関係学会北陸支部連合大会 講演論文集 P242
- (3) 村瀬正義, 橋本博貴: 不純物添加による CoSb_3 の熱電特性の変化に関する研究, 平成11年度電気関係学会北陸支部連合大会 講演論文集 P211

(平成13年10月23日受理)