

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14107

研究課題名(和文) 金属/半導体界面における電子フィルタリング効果を利用した新規熱電材料の開発

研究課題名(英文) Development of thermoelectric material utilizing electron filtering effect at metal/semiconductor interface

研究代表者

武田 雅敏 (Takeda, Masatoshi)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：30293252

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：粉体ゼーベック係数測定装置を開発し、銀被覆したSi粉末のゼーベック係数の測定に成功した。半導体/金属界面がゼーベック係数に及ぼす影響は今回の系では観測されなかったが、それを調べるための装置と方法を確立することができた。銀被覆したSi粉末を用いてペーストを調整して塗布膜を作製し、600℃で導電性のある膜を得た。無機熱電材料を用いた成膜方法への発展が期待される。CoSi過飽和固溶体を用いて金属相であるCo₂Si相を析出させたCoSi焼結体を作製した。Co₂Si相が粒状に析出した試料に比べ、CoSi相を囲むようにCo₂Si相が析出した試料のゼーベック係数が大きいことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Silver coated Si powder was synthesized and the Seebeck coefficient of the powder was successfully measured with the equipment developed in the present study. Although the result indicated that influence of semiconductor/metal interface on the Seebeck coefficient wasn't observed in the Si/Ag system, the equipment and methods for detecting the influence were successfully established. Paste for printing method was prepared using the silver coated Si powder. Conducting thick film was successfully obtained by printing technology after heating at 600 degrees C. This method is applicable for obtaining thick film of inorganic thermoelectric material. Metallic Co₂Si phase precipitated CoSi sintered body was synthesized using CoSi supersaturated solid solution. The sample in which CoSi is surrounded by precipitated Co₂Si thin layer had larger Seebeck coefficient than the one containing granular Co₂Si.

研究分野：材料物性

キーワード：熱電変換材料 界面制御 半導体物性 金属物性 複合材料 ナノ材料 廃熱利用

1. 研究開始当初の背景

排熱利用発電への応用の期待から、熱電材料が注目されている。熱電特性は材料のバンド構造に依存するため、材料選択の自由度は決して高くはない。

既存の熱電材料をベースに熱電特性を向上させるコンセプトとして、電子のエネルギーフィルタリング効果が理論的に提唱されており、その効果により性能が向上したと考えられる実験結果も報告されている。これは異種材料の界面に生じるエネルギー障壁が低エネルギー電子を散乱することで、熱電特性（特にゼーベック係数）を向上させるというものである。

本研究では、熱電材料粉末の表面に金属層を設けることで、エネルギーフィルタリング効果を発現させることを着想した。熱電材料の多くは半導体であり、半導体/金属界面に形成されるショットキー障壁などが電子のフィルターとして機能することを期待した。

一方、熱電材料は高温・加圧下での焼結法により焼結体にして一般に用いられる。低温で融着する金属層を設けることは、作製プロセスの低温・無加圧化にも有効と考えられる。

2. 研究の目的

エネルギーフィルタリング効果の発現による熱電特性の向上と、焼結プロセスの低温・無加圧化を同時に実現する新たなコンセプトを提唱し、それを検証することが本研究の目的である。より具体的には、無機熱電材料粒子の表面に金属層を形成することにより、その界面状態が熱電特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、焼結の低温・無加圧化の可能性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

無機熱電材料粒子表面への金属層の形成には、Si 粒子へ銀鏡反応により銀被膜を形成する方法と、CoSi の粒界に金属相である Co₂Si を析出させる方法を用いた。銀被覆し

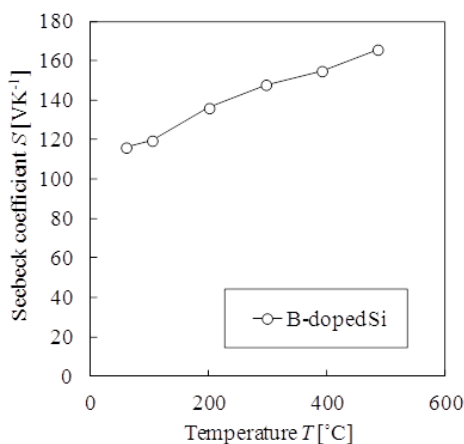


図1 ホウ素ドーピング Si のゼーベック係数

た Si 粒子に関しては、熱電特性の評価としてゼーベック係数の測定、焼結の低温・無加圧下の研究として塗布膜の作製と評価を行った。CoSi に関しては、焼結体の作製と熱電特性評価を行った。以下に研究方法の詳細を示す。

(1) 銀被覆した Si 粒子のゼーベック係数

市販されている Si ではキャリア濃度が低いため、ホウ素をドーピングした Si を溶融合成した。そのゼーベック係数を図 1 に示す。

この試料を 25 μm 以下に粉碎した粉末に次に示す手順で銀鏡反応により銀を被覆した。まず、アンモニア性硝酸銀溶液（硝酸銀水溶液：33.6g, 3%アンモニア水：65mL, イオン交換水：120mL）に Si 粉末を投入し、スターラーで攪拌する。そこに還元剤溶液（グルコース：4.5g, 酒石酸：0.4g, エタノール：10mL, イオン交換水：100mL）を 1mL/min で滴下して Si 表面に銀を成膜していく。反応終了後、メンブレンフィルターで粉末を回収し、洗浄・乾燥を行った。銀の析出量は、反応前後の粉末重量の変化より見積もった。

粉末状態での熱電特性を評価するために、粉末のゼーベック係数を測定する装置を開発した。その概略図を図 2 に示す。加熱/冷却機構を取り付けたパンチにより絶縁ダイに充填した粉末に温度差と圧力を付与し、発生する電圧を測定する。付与した温度差と電圧の関係からゼーベック係数を算出することができる。前述のホウ素ドーピング Si 粉末の測定結果を図 3 に示す。このグラフの傾きがゼーベック係数であり、115 μV/K と見積もられる。バルク状試料を市販装置で測定した図 1 の室温の結果は 118 μV/K であり、非常に良好に測定できることがわかった。この装置を用いて銀被覆した Si 粉末のゼーベック係数を測定した。

(2) 銀被覆した Si を用いた塗布膜の作製

低温・無加圧での固化を検討するために、銀被覆した Si を用いてペーストを作製した。この実験では、約 100nm の Si 微粉末を用いた。銀被覆の方法は前述のとおりである。

銀被覆した Si に分散剤と希釈剤を所定の

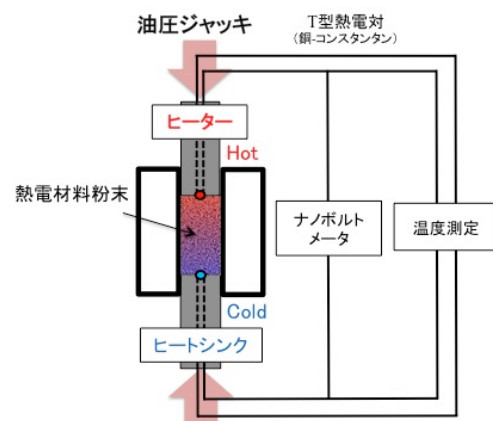


図2 粉体ゼーベック係数測定装置の概略図

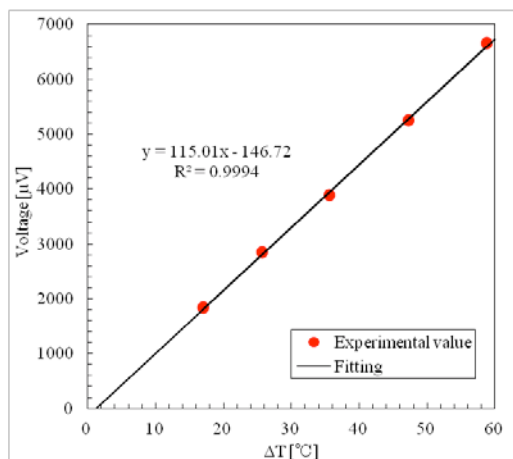


図3 ホウ素ドーパ Si 粉末のゼーベック係数

体積率で加えて混合し、ペーストを調製した。電極を設置したガラス基板にペーストを塗布し、乾燥後に加熱処理を施した。膜の評価は電気伝導測定により行った。

(3) 界面に金属相を析出させた CoSi 焼結体の作製と評価

状態図によれば、CoSi 相の過飽和固溶体を低温で熱処理することで粒界に金属相を析出させることができる。図4に示す状態図に従い、Co:Si=51.1:48.9の組成で熔融凝固した合金を1286°Cで100時間加熱後に急冷して過飽和固溶体を作製した。その合金を粉砕して1150°Cで焼結した後に800°Cで30分の熱処理を施すことで金属相であるCo₂Si相が析出した試料を作製した。

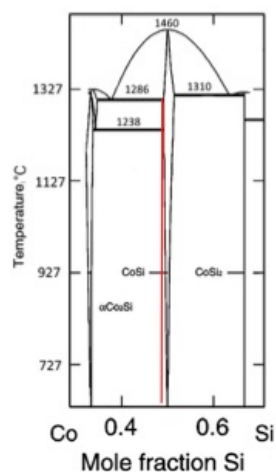


図4 Co-Si 平衡状態図

4. 研究成果

(1) 銀被覆した Si 粒子のゼーベック係数

図5に銀被覆した Si 粉末の X 線回折パターンを示す。Si と銀のみが検出されており、酸化物などの副生成物のないことを確認した。銀鏡反応の条件を制御して、銀の体積率

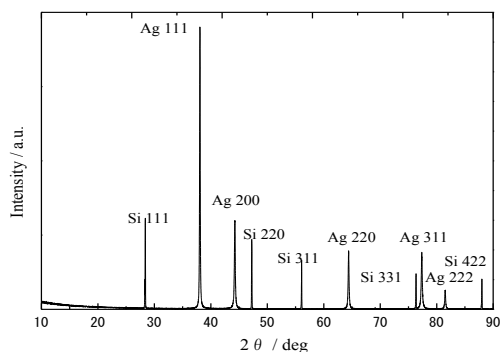


図5 銀被覆 Si 粉末の X 線回折パターン

を変えて作製した銀被覆 Si 粉末のゼーベック係数を測定した結果を図6に示す。図中の点線は、立方体の Si 表面に銀被膜があると仮定して複合則により計算したゼーベック係数の銀体積依存性である。これによると、銀が6vol%以上では実験値と計算値が非常に良く一致していることがわかる。一方、4vol%では計算値に比べて大きなゼーベック係数が測定されているが、銀被膜が薄くなり、Si 同士の接触点が多くなったためと考えられる。

複合則による計算結果と一致しているということは、今回作製した Si と銀の間ではエネルギーフィルタリング効果によるゼーベック係数の変化は見られなかった（もしくは非常に小さかった）ものと考えられる。しかしながら、本研究で開発した粉末のゼーベック係数測定方法を利用することで、焼結体にすることなく異種材料界面を持つ粉末試料のゼーベック係数を評価でき、それによりエネルギーフィルタリング効果の発現する材料開発が進展するものと期待される。

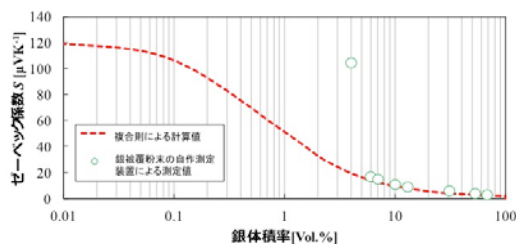


図6 銀被覆した Si 粉末のゼーベック係数の銀体積依存性

(2) 銀被覆した Si を用いた塗布膜の作製

銀被覆した Si を用いてペーストを調整し、それをガラス基板に塗布して膜を作製した。その膜を昇温速度 3.3°C/min で 600°Cまで加熱した。加熱は大気中と真空中で行った。加熱前後の試料外観および断面写真を図7に示す。

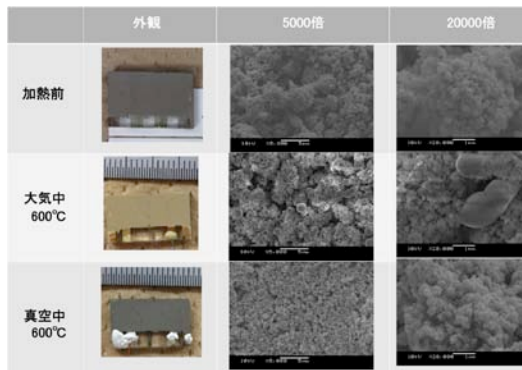


図7 銀被覆した Si 塗布膜の外観および断面

大気中で加熱した試料では、凝集して粗大化している箇所が見られるとともに、亀裂や大きな穴が見られる。また、外観も変色している。一方、真空中で加熱した試料では、完全な緻密体にはなっていないが、均一な組織になっている。

大気中で加熱した試料では、約 200°Cまで昇温した時点で抵抗が急激に上昇し、導通しなくなった。それに対して真空中で加熱した試料では、230°C付近で分散剤の蒸発に関係すると思われる抵抗の上昇が見られた後、抵抗が減少し安定な状態となった(図8)。一般に Si の焼結には 1000°C以上の温度と高い圧力が必要で、本実験のように 600°C、無加圧で伝導性のある膜が得られることは大きな利点である。

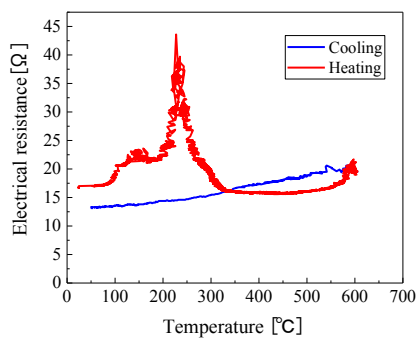


図8 銀被覆した Si 塗布膜の加熱時の抵抗変化

(3) 界面に金属相を析出させた CoSi 焼結体の作製と評価

図9に作製した試料の組織写真を示す。(a)と(b)は過飽和固溶体を粉碎、焼結した後析出処理を行った試料で、(a)は焼結圧力が 50MPa、(b)は 80MPa である。(c)は焼結前に更にボールミルにより微細化した試料で、それに加えて(d)は焼結前に析出処理を行った試料である。(a)(b)では金属相である Co_2Si 相が粒を取り囲むように析出している

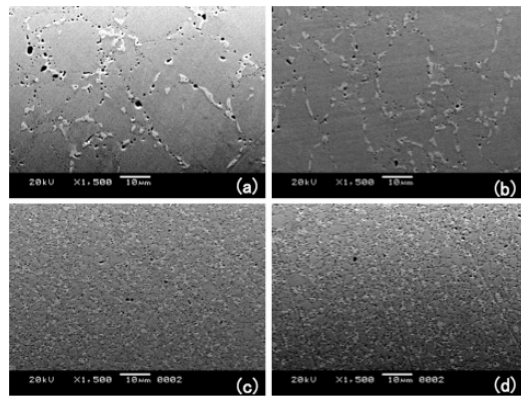


図9 Co_2Si を析出させた CoSi 焼結体の組織写真。(a)焼結圧力 50MPa、(b)焼結圧力 80MPa、(c)焼結前にボールミルした試料、(d)焼結前にボールミルし析出処理した試料

のに対して、ボールミルで微細化した試料の(c)(d)では Co_2Si 相が粒状に析出している。(a)と(b)の組織には大きな違いはないが、焼結圧力が高くなることで、粒界部分の空隙が少なくなり、 Co_2Si 相が薄くなる傾向にあるように見える。

これらのゼーベック係数の測定結果を図10に示す。CoSi 単相に比べるといずれの試料もゼーベック係数の絶対値が小さくなっている。しかし、通常は電気伝導率が高くゼーベック係数の小さい金属相が熱電材料を取り囲むように析出すると、ゼーベック係数が低下すると予想されるが、粒界を囲むように Co_2Si 相が析出している(a)(b)のゼーベック係数大きいことが明らかになった。これがエネルギーフィルタリング効果によるものかは現時点では結論づけられないが、半導体/金属界面がゼーベック係数に影響を与えている可能性が示唆される。

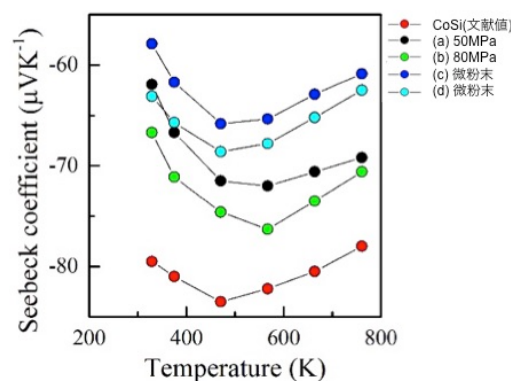


図10 Co_2Si を析出させた CoSi 焼結体のゼーベック係数

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2件)

① 大森実, 武田雅敏: “熱電材料粉末のゼーベック係数測定” 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 2015年12月5日 富山大学

② 石田隆成, 武田雅敏: “Co₂Si を析出させた CoSi 熱電材料の作製と特性評価” 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 2016年12月3日 金沢大学

[その他]

ホームページ等

<http://mcweb.nagaokaut.ac.jp/~takeda>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 雅敏 (TAKEDA MASATOSHI)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号: 30293252