

■ 技術報告 ■

# プラズマ・イオンプロセスによる FeSi<sub>2</sub>アモルファス熱電材料の開発

Amorphous FeSi<sub>2</sub> Alloys as a New Thermoelectric Material developed  
by Plasma Ion Processing

松原 覚 衛\*  
Kakuei Matsubara

## 1. はじめに

年間約2億klにもなるわが国の膨大な廃熱エネルギーの有効利用の問題は、化石燃料の資源対策やCO<sub>2</sub>による環境汚染の問題とも絡んで、対策を要する緊急の課題である。筆者らは、その一端を担うエネルギー変換技術として熱→電気直接変換をとりあげ、プラズマ・イオンによる新素材開発を行っている。

熱電発電 (TEC) の研究は、1960年以来、Pu<sup>238</sup>を熱源とする電気出力3~0.5kW級の小型の人工衛星用電源や<sup>1)</sup>、太陽熱エネルギー、原子炉、工場廃熱ガスの有効利用を目的とした熱電発電器の開発が進められている<sup>2)~4)</sup>。1986年には、30kW級のプロトタイプ熱電発電システム<sup>4)</sup>が米国エネルギー研究所で高温廃熱エネルギーの回収用として開発されており、研究が大電力化の方向に向かっている。

熱電発電器の変換効率は、熱電材料の性能指数 (figure of merit) と呼ばれる物質パラメータによって決まる。これは、 $z=S^2\sigma/\kappa$  (Sはゼーベック係数、 $\sigma$ は電気伝導度、 $\kappa$ は熱伝導率) で表わされる。

一例として、代表的な熱電材料のzの値を温度の関数として図-1に示す。この中では、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系カルコゲン化合物が最も大きな値をもち、 $z\sim 10^{-3}$  (1/deg) である。この値が実用化の一つの目安になっており、これを越える材料開発が急務の課題である。

ここでは、筆者らが現在研究を行っているアモルファスFeSi<sub>2</sub>系合金薄膜について、その原子構造、伝導機構、熱電材料としての特性について述べる。また、O<sub>2</sub>-ガス雰囲気中でプラズマ処理したFeSi<sub>2</sub>微結晶粒子 (粒径0.5~3  $\mu$ m) のセラミック熱電材料の結果について述べる。

## 2. FeSi<sub>2</sub>系アモルファス薄膜の熱電特性

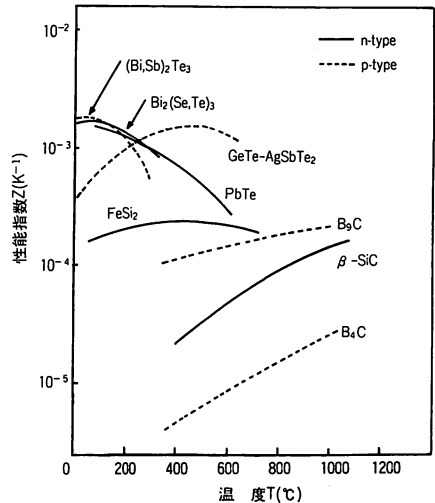


図-1 主な熱電材料の性能指数Z (=S<sup>2</sup>σ/κ)の温度特性

FeSi<sub>2</sub>, MnSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>などの3d-遷移金属化合物は、カルノー効率が高い高温領域で比較的電気出力が高く、熱的に安定な物質である<sup>5),6)</sup>。これらの物質は、O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (またはCH<sub>4</sub>) などの反応性ガス中でクラスターイオンビーム (ICB) 蒸着すると、アモルファス構造になる<sup>7)~11)</sup>。また、イオンアシスト (ion assisted) 法で、例えばFeと一酸化ケイ素 (SiO) を反応させると、島状 (granular) 構造の薄膜が堆積する<sup>12)~14)</sup>。

イオンアシスト蒸着法 (以下、これをIAD法と略す) の系統図を図-2に示す。この装置には、電気出力5kWの電子ビーム (EB) 主蒸着源の他に、ICB型のサブ・イオン源が付加してある。

この研究では、EB蒸着源に原料としてFeを、サブ・イオン源のるつぽに一酸化ケイ素 (SiO) を入れて加熱し同時蒸着した。SiO薄膜の堆積速度はイオン化電子電流 I<sub>e</sub>, 加速電圧 V<sub>a</sub>によって異なるが、I<sub>e</sub>~300 mAでの堆積速度は~20  $\mu$ m/hrである。

薄膜形成は、チャンバーの真空度~5×10<sup>-6</sup>Torr,

\* 山口大学工学部電気電子工学科教授  
〒755 山口県宇部市常盤台2557

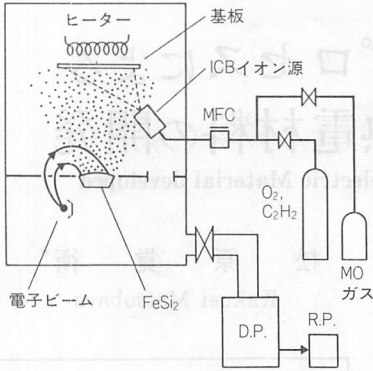


図-2 イオンアシスト (IAD) 蒸着法の系統図

基板温度 $T_s \sim 500^\circ\text{C}$ で行い、基板にはガラス（または溶融石英）を用いて行った。また、薄膜の組成分析はEPMMAにより行った。FeとSiO<sub>2</sub>とを同時蒸着した薄膜 (Fe/Si $\sim 0.5$ ) の透過電子顕微鏡写真 (TEM) 像を、一例として図-3に示す。また、この膜の電子線回折像 (HEED) を図の左上に示す。

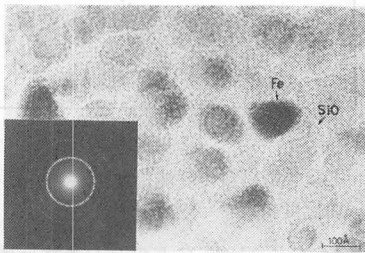


図-3 IAD法で蒸着したFe-SiO<sub>2</sub>薄膜の透過電子顕微鏡 (TEM) 像と電子回折 (HEED) パターン

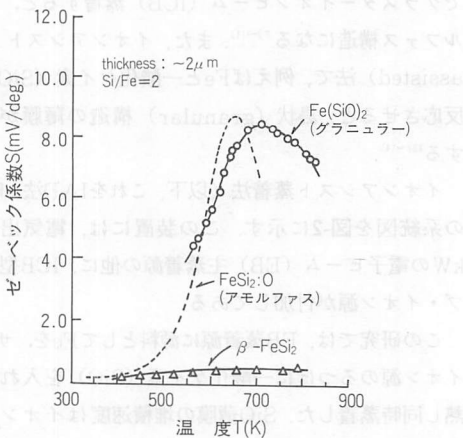


図-4  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (結晶), FeSi<sub>2</sub>:O (アモルファス), Fe(SiO)<sub>2</sub> (グラニューラー) 薄膜の熱起電力Sの温度特性

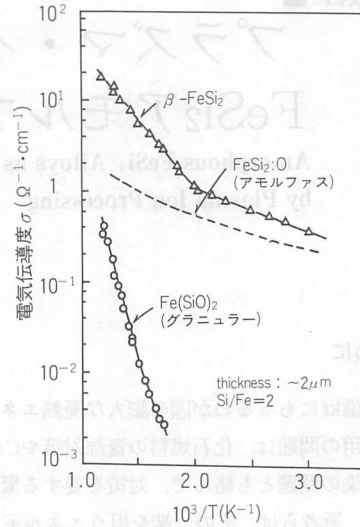


図-5 これらの薄膜の電気伝導度 $\sigma$ の温度特性

この結果に見るように、基板に凝集した粒径 $\sim 100\text{\AA}$ のFeの超微粒子が非晶質のSiO (または、SiO<sub>2</sub>) 中に均一に分布しており、明らかな島状構造を呈している。この膜のHEEDパターンより求めた格子間隔は $d \sim 20\text{\AA}$ で、これはFeの(110)面間隔に対応している。

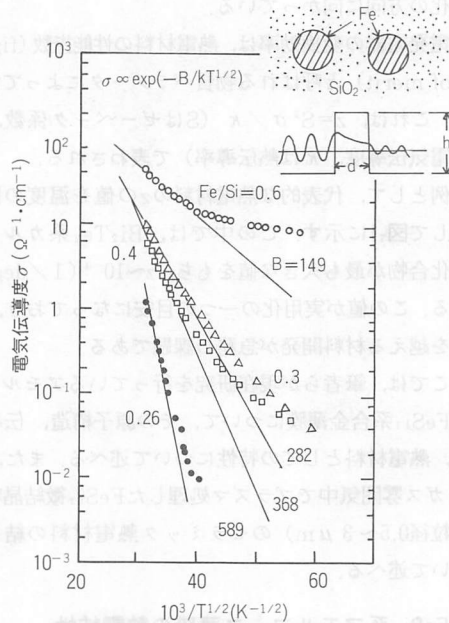


図-6 FeとSiO<sub>2</sub>との組成比の異なるグラニューラー薄膜の電気伝導度 $\sigma$ の温度特性： $\ln \sigma - 10^3/T^{1/2}$ 特性

図-4, 5は, Fe/Si~0.5の薄膜をAr中で500°C, 4 hr熱処理した試料の熱起電力(ゼーベック係数) Sと電気伝導度σの温度特性(○印)を示す. 図には, ICBによって堆積したFeSi<sub>2</sub>アモルファス薄膜(点線)とβ-FeSi<sub>2</sub>結晶膜の結果(△印)も比較して示してある. この結果から, グラニューラ構造膜は~数mV/degの高い熱起電力が比較的広い温度範囲にわたって生じている. しかし, 低温度領域での電気伝導度σの値はICBの場合と比較して~2ケタ低い.

グラニューラ構造膜の電気伝導は, 図-6に示すトンネル型伝導モデルで説明できる. このときの電気伝導度σは,

$$\sigma \propto \exp(-B/kT^{1/2}) \dots\dots (1)$$

で与えられる. ここで, Bはトンネル確率とポテンシャル障壁幅に関する比例係数は, kはボルツマン定数である.

Fe/Si比の異なるグラニューラ薄膜について, 電気伝導σをT<sup>1/2</sup>に対してプロットすると, 図-6の結果が得られる. 横軸が10<sup>3</sup>/T<sup>1/2</sup>=20~40の範囲で(1)式を満している.

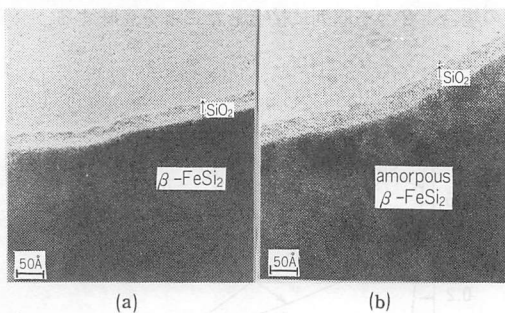


図-7 FeSi<sub>2</sub>微結晶(0.5~2 μm)のTEM像:  
(a)未処理, (b)O<sub>2</sub>-プラズマ処理後

### 3. プラズマ処理したFeSi<sub>2</sub>微粒子のセラミックス熱電素子の研究

粒径0.5~2 μmのFeSi<sub>2</sub>微結晶粒子をO<sub>2</sub>-ガス・プラズマ中で処理したセラミックス焼結体について, 熱電材料としての評価を行った<sup>13), 14)</sup>.

原料として用いたFeSi<sub>2</sub>粉体は, 不活性ガス(Ar)雰囲気中で直流アーク放電によって熔融した後, ボール・ミルで平均粒径0.5~2 μmまで粉砕したものである. プラズマ処理は, O<sub>2</sub>-ガス圧~0.1, 1 Torr, 高周波パワー(13.56MHz)~500Wで行い, 処理時間は2~3 hrである.

O<sub>2</sub>-プラズマ中で処理したFeSi<sub>2</sub>微粒子の断面の透

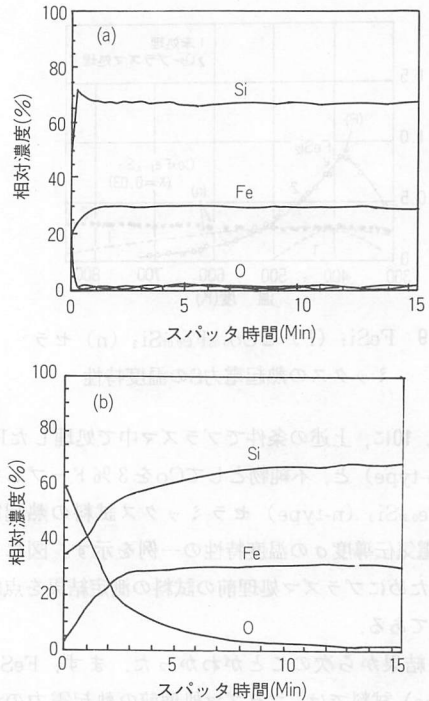


図-8 FeSi<sub>2</sub>微結晶のFe, Si, O原子の表面からのプロファイル:(a)未処理, (b)O<sub>2</sub>-プラズマ処理後

過電子顕微鏡写真(TEM)構造を, 未処理の場合と比較して図-8(a), (b)に示す. 図の(a)は未処理, (b)はO<sub>2</sub>-プラズマ処理後の結果である. 未処理の場合は結晶格子の周期構造が見られ, プラズマ処理を行った場合では周期構造に明らかな乱れがある.

図-8(a), (b)は結晶表面から深さ方向のFe, Si, O元素のプロファイルを示したものである. 図の(a)は未処理, (b)はO<sub>2</sub>-プラズマ処理後の結果である. (b)の場合, ArのイオンビームによるFeSi<sub>2</sub>のスputターレートがSiO<sub>2</sub>換算で~150 Å/minであるので, O<sub>2</sub>-プラズマ処理をしたFeSi<sub>2</sub>では結晶表面から~0.2 μmの深さまで酸素が侵入して格子中のSi-原子と結合していることがわかる. これに対して, 未処理の場合はFeSi<sub>2</sub>の結晶表面に薄い自然酸化層(~30 ÅのSiO<sub>2</sub>膜)が形成しており, それより深い位置では酸素の侵入はないことがわかる.

FeSi<sub>2</sub>の微結晶粒子をO<sub>2</sub>-プラズマ中で処理した後, この粉体にバインダーとしてポリビニール・アルコール(PVA)1%を加え, ~3 ton/cm<sup>2</sup>で加圧成型し, これをAr雰囲気中~1,170°Cで焼結した試料について熱電材料としての特性評価を行った.

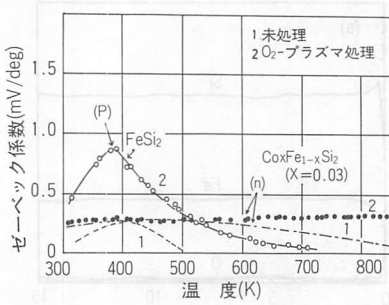


図-9 FeSi<sub>2</sub> (P) と Co<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.97</sub>Si<sub>2</sub> (n) セラミックスの熱起電力Sの温度特性

図-9, 10に、上述の条件でプラズマ中で処理したFeSi<sub>2</sub> (p-type) と、不純物としてCoを3%ドープしたCo<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.97</sub>Si<sub>2</sub> (n-type) セラミックス試料の熱起電力Sと電気伝導度σの温度特性の一例を示す。図には比較のためにプラズマ処理前の試料の測定結果を点線で示してある。

この結果から次のことがわかった。まず、FeSi<sub>2</sub> (P-type) 試料では、プラズマ処理前の熱起電力の最大値は~400Kの温度領域でS<sub>peak</sub>~0.25mV/degである。次に、これをO<sub>2</sub>-プラズマ処理すると約3倍の~0.9mV/degまで増加している。一方、電気伝導度σはO<sub>2</sub>-プラズマ処理したものは10<sup>3</sup>/T~2 (~500K)以下で増加しており、未処理の場合と比べると構造欠陥が明らかに消滅していることがわかる。

一方、Co<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.97</sub>Si<sub>2</sub> (n-type) の未処理の場合~500k以下でS~0.3mV/deg、また~500Kより高い温度領域で急激に減少している。これに対して、O<sub>2</sub>-プラ

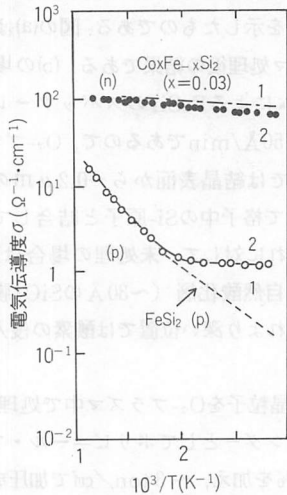


図-10 これらのセラミックスの電気伝導度σの温度特性：1は未処理，2はO<sub>2</sub>-プラズマ処理

ズマ処理したものは、高温ほど熱起電力Sは増加する傾向を示し、~800Kでピーク値S<sub>peak</sub>~0.36mV/degである。電気伝導度はO<sub>2</sub>-プラズマ処理によってわずかに減少しているが、σ~10<sup>2</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>である。この温度特性からほぼ縮退濃度(~10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>)に近いキャリアー濃度になっている。

この結果、O<sub>2</sub>-プラズマ処理したFeSi<sub>2</sub>セラミックスの熱電材料としての性能指数Z(=S<sup>2</sup>σ/κ)は、未処理のものより少なくとも10倍以上は性能アップしている。

このセラミック試料を用いてU-形の熱電素子をつくり、これについて発電実験を行った。発電素子のサイズは、p-type, n-typeとも素子長さl~1.3cm, 断面積A~0.04cm<sup>2</sup> (0.2cm×0.2cm)である。

図-11は、このU-形の熱電素子での発電実験の結果を示したものである。このU-形素子の加熱温度と放熱端の温度は、それぞれT<sub>h</sub>~800℃, T<sub>c</sub>~200℃であり(温度差:ΔT~600℃)である。この動作条件で、出力端開放電圧V<sub>o</sub>~0.48volt, 短絡電流I<sub>s</sub>~18.5amp/cm<sup>2</sup>が得られている。図中のU-1, 2の記号は、素子1対の場合と2つを直列に接合したことを意味する。

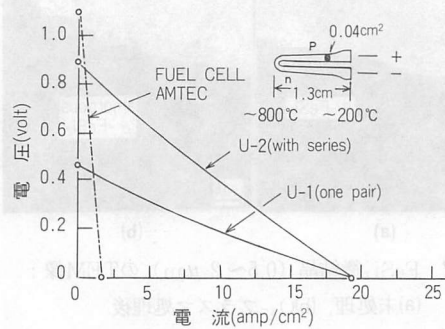


図-11 FeSi<sub>2</sub>系U-字型熱電素子の電圧-電流特性

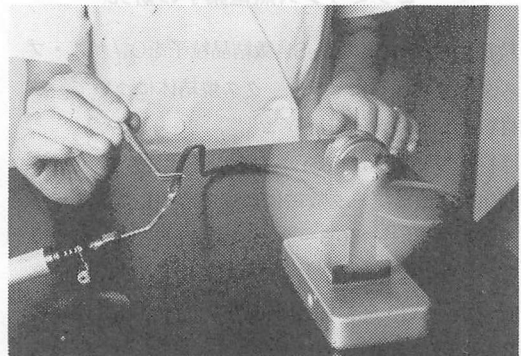


図-12 FeSi<sub>2</sub>熱電素子(新素材)の発電実験

図には、比較のために燃料電池 (fuel cell) とアルカリ金属熱電発電 (AMTEC) で知られている出力特性を併せて示してある (点線). 図-12の写真は、このU-形の熱電素子の発電実験の様子を示している.

#### 4. むすび

熱電発電の実用化を目的として、イオン・アシスト (IAD) 法によるFeSi<sub>2</sub>アモルファス薄膜生成と、FeSi<sub>2</sub>微結晶粉体のプラズマ処理によるセラミックス熱電素子についての研究結果について報告した.

本研究で得られた主な結果は次の通りである.

(1) FeのEB蒸着とSiO<sub>2</sub>のイオン照射を併用して堆積したFeSi<sub>2</sub>薄膜は、熱処理すると島状 (granular) 構造になる. この膜の熱起電力は比較的広い温度領域にわたって $\sim 8 \text{ mV/deg}$ が得られるが、電気伝導度 $\sigma$ は $10^{-3} \sim 1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と低いので、材料プロセス面での改良が心要である. この薄膜の電気伝導はトンネル伝導機構で説明できる.

(2) FeSi<sub>2</sub>微結晶粉体をO<sub>2</sub>-プラズマ (13.56MHz) 中で処理した後、焼結したセラミックスは、未処理の場合に比較して熱起電力が $\sim 3$ 倍以上高くなり、熱電材料としての性能指数は $\sim 10$ 倍増加する.

以上、プラズマ・イオンプロセスによる新材料開発で、熱電発電のブレークスルーの可能性を示した. まだ、いくつかのハードルを越す必要はあるが、この研究が実用化に向って大きく前進したことは確かである. このシード研究が、国際的な規模で大きく発展することを願っている.

#### 謝 辞

本研究は、文部省科学研究費 (エネルギー重点領域研究) の交付を受けて行ったものである. この新素材開発にあたって、プラズマ・イオンプロセス装置開発、材料の特性評価、TEM構造の観察など、宇部興産(株)UBE研究所の多大の協力を得た. ここに、誌面を借りて感謝の意を表する次第である.

#### 文 献

- 1) K. F. Gantz : Nuclear Flight, (1960) 138.
- 2) R. Ramakumae : "Review of Solar Pounds", 14th Front Power Conf., (1981) 11.
- 3) R. C. Schling : Adv. Energy Conv., 2 (1962) 229.
- 4) J. Beaden et al. : Proc. 6th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion, (1968) 138.
- 5) U. Birkholz and J. Schelm : Phys. Stat. Sol., 34 (1969), K177.
- 6) I. Nishida : J. Mater. Sci., 7 (1972) 435.
- 7) K. Matsubara, H. Takaoka and T. Takagi : Proc. Int. Conf. on Ion Engin. Congress, ISIAAT '83 & IPAT '83 (1983) 1221.
- 8) K. Matsubara, T. Koyanagi and T. Takagi : Proc. 6th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion, Texas USA, (1986) 1.
- 9) K. Matsubara, T. Koyanagi and T. Takagi, Proc. 11th Symp. on Ion Sources and Ion Assisted Technology, (1987) 443.
- 10) K. Matsubara, T. Koyanagi and T. Takagi : The 1st European Conference on Thermoelectrics, IEE Materials & Devices Series 7 (edited by D. M. Rowe), (1988) 198.
- 11) 松原覚衛 : 材料科学, Vol. 27, No. 5 (1990) 270.
- 12) K. Nagao, M. Suehiro, K. Kawamura, K. Ishida, T. Koyanagi, and K. Matsubara : Proc. 13th Symp. on Ion Sources and Ion Assisted Technol., (ISIAAT'90), (1990) 245.
- 13) 松原覚衛, 嶺村則道, 三木俊克, 長尾圭吾, 小柳 剛 : 文部省エネルギー重点領域研究, 平成2年度研究報告書 p. 279.
- 14) T. Miki, K. Nagao, Y. Kadonaga and K. Matsubara : Characterization of Granular Fe-SiO Films by means of Electron Paramagnetic Resonance. (submitted to J. Appl. Phys.)
- 15) K. Matsubara : Science and Technology for Energy Conversion, (Subarea C), (1990) 323.
- 16) K. Matsubara, N. Minemura, K. Nagao and T. Koyanagi : Science and Technology for Energy Conversion, (Subarea C), (1990) 327.