

文書の種類として、以下の四つから一つを選択してください。 学術論文 (原著論文)	
酸化を抑制した高性能 Si-Ge 系ナノバルク熱電材料の開発 Development of high-performance Si-Ge nano-bulk thermoelectric materials by co-sintering with titanium.	
石原 峻伍 <sup>a),*</sup> , 平田 圭佑 <sup>a)</sup> , 松波 雅治 <sup>a)</sup> , 竹内 恒博 <sup>a)</sup> Ryogo Ishihara <sup>a),*</sup> , Keisuke Hirata <sup>a)</sup> , Masaharu Matsunami <sup>a)</sup> , Tsunehiro Takeuchi <sup>a)</sup>	
Corresponding Author: sd24407@toyota-ti.ac.jp	
a) 豊田工業大学 大学院工学研究科, 〒468-8511, 愛知県名古屋市長久方 2 丁目 12 番地 1 a) 2-12-1 Hisakata, Tempaku-ku, Nagoya, Aichi 468-8511, Japan, Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute	
Abstract In this study, we developed a method for reproducibly fabricating high-performance nano-grained bulk Si-Ge thermoelectric materials free from severe oxidization. In our previous work, the oxidization of Si-Ge during mechanical alloying and sintering processes had led to poor reproducibility of the value of electrical resistivity. We found that co-sintering with Ti, which is more easily oxidized than Si and Ge near the sintering temperature, effectively reduces the oxygen concentration in the nano-grained bulk Si-Ge samples. The oxygen concentration in the sample co-sintered with Ti was found to be less than 2.4 at.%, and electrical resistivity was found to be less than 3.9 mΩcm at 922 K with good reproducibility. High Seebeck coefficient (more than 400 μV K <sup>-1</sup> ) and low thermal conductivity (less than 1 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) were simultaneously achieved by constructive electronic structure modification via iron doping and nano-crystallization, respectively. As a consequence, we succeeded in obtaining a surprisingly large value of dimensionless figure of merit, ZT = 4 at 922 K, and the temperature range of ZT exceeding 1 extended at high temperatures above 700 K.	
Keywords Si-Ge; low oxygen concentration; co-sintering; electronic structure modification; titanium;	
Received: 7/10/2024; Accepted: 3/2/2025; Published online: 5/2/2025	

## 1. 背景

Si-Ge 系熱電材料は比較的安価かつ無毒な元素から構成されており、高温において  $ZT \sim 1$  程度の高い  $ZT$  を示す。1970 年代に NASA は、宇宙探査機に搭載するラジオアイソトープ熱電発電機中の発電材料として Si-Ge 系熱電材料を使用した。当時用いられた Si-Ge 系熱電材料における最大の  $ZT$  は、熱伝導率が高いために、p 型で 0.5 未満、n 型で 0.9 未満であり<sup>1)</sup>、高性能とは言い難かった。最近では、ナノ結晶化<sup>2)</sup>や複合効果<sup>3-5)</sup>を用いて性能を向上させる試みが行われ、p 型および n 型材料の  $ZT$  はそれぞれ 0.95<sup>6)</sup>および 1.30<sup>7)</sup>まで向上した。しかしながら、それでも十分に高いとはいえず、既存の熱電発電素子に置き換わる材料となるためにはさらなる高性能化が鍵となる。

我々のグループでは、高温で性能が高くなる Si-Ge 系ナノバルク熱電材料の開発を目的として、“electron glass & phonon glass with a sharp peak in electronic density of states near the band edge (バンド端に鋭いピークを有する不規則構造半導体)”のコンセプト<sup>8)</sup>に基づいて材料を作製した。構造的・化学的に著しい不規則性が存在する縮退半導体において、フェルミ準位近傍の狭い範囲に状態密度の鋭いピークを形成することで、電子物性を制御し、

ゼーベック係数の増大と電気抵抗率の低減を試みた。また、粒径が 10 nm 程度のナノバルクを作製することで、界面でフォノンに散乱させ、格子熱伝導率  $\kappa_{lat}$  の低減を図った。Si-Ge 系熱電材料は高温域で優れた性能を示すが、この温度領域では電子の平均自由行程が短いため、粒径を 10 nm 程度にしても電気抵抗率への影響は限定的であると考えられる。これらの条件を踏まえ、「(a)高エネルギー遊星型ボールミルによるナノ結晶化」と「(b)低温・高圧焼結技術の併用による粒成長の抑制」により、格子熱伝導率  $\kappa_{lat}$  の著しい低減を実現した。さらに、微量の Fe を用いて、フェルミ準位近傍の狭い範囲に状態密度のピークを形成することによって電子物性を制御し、焼結温度である 873K で  $ZT = 1.88$  を示す n 型材料の開発に成功した。<sup>8)</sup>

当初は焼結温度までの物性評価にとどめていたが、その後、焼結温度近傍にまで加熱した際に、 $ZT$  が継続して増大する傾向を見出した。焼結温度(873 K)以上の高温域での評価を行なった結果、1073 K において、 $ZT = 3.6$  を観測した。<sup>9)</sup>

1073 K 以上では、Fe と P を含む結晶相が析出するとともに、結晶粒が成長し始め、結果として、ゼーベック係数の絶対値の減少と格子熱伝導率の増大が生じ、 $ZT$  は

不可逆的に減少した。試料を 1173 K まで加熱した場合には、1273 K で通常のパルス通電焼結した試料と、ほぼ同じ物性を示すことを確認した。これらの実験事実から、我々が低温高压焼結で作製したナノバルク Si-Ge 系熱電材料は準安定相であるが、その安定性は高く、少なくとも 1000 K までの利用には堪えることができると判断した。

Si-Ge 系熱電材料において実現した極めて大きな  $ZT$  からは、高温排熱からの電力回収が期待される。しかし、ナノ結晶化プロセスあるいは焼結プロセス中の Si-Ge 粒子の酸化により引き起こされる性能低下（抵抗増大）という問題が、実用化の妨げとなっていた。酸化の度合いの僅かな変化で、電気抵抗率が大きく変化してしまうために、我々は、実験値（大きな  $ZT$  値）の再現性に問題を抱えていた。<sup>10)</sup>

この問題を解決する方法として、焼結温度付近で、Si よりも酸化されやすい元素を酸素吸収剤として使い、試料と共焼結することが有効であると考えた。焼結時に酸素吸収剤により Si-Ge ナノ粒子表面に結合している酸素が吸収され、酸素濃度を低減させることができるはずである。本研究では、酸素吸収剤として Ti を選定し、試料と共焼結することで、酸化を抑制したナノバルク Si-Ge 系熱電材料を再現性よく作製するプロセスを確立した。PCS 過程において、Ti を酸素吸収剤として試料と共に焼結する酸化の抑制は、著者の知る限りではこれまでに Rowe<sup>11)</sup> によって行われておらず、酸化しやすいナノ粒子を焼結する際に有効と成り得る新しい方法である。この手法を用いた結果、電気抵抗率を 922 K において 3.9 m $\Omega$  cm まで低下させることに成功し、単相バルク材料として過去最大の  $ZT = 4$  を達成した。その結果を本論文にて詳細に報告する。

## 2. 実験方法

$ZT = 1.88$  (900 K)<sup>8)</sup>, 3.6 (1073 K)<sup>9)</sup> を実現した先行研究と同じ (Si<sub>55</sub>Ge<sub>35</sub>P<sub>10</sub>)<sub>99</sub>Fe<sub>1</sub> の組成で試料を作製した。高純度化学社製の Si (純度 99.99%), Ge (純度 99.99%), および、P (純度 99.99%) をグローブボックス内で乳鉢と乳棒で混合した後、遊星型ボールミル (FRITSCH 社製 PULVERISETTE 7 classic line) にて 70 vol.% Ar + 30 vol.% H<sub>2</sub> の雰囲気下でミリングした。後述するミリング条件では、試料とステンレス製のボール、ボールミルポットが擦れ合うことで試料内に Fe が約 1 at.% 混入することがわかっていたため<sup>9)</sup>、原料粉に Fe は入れていない。ミリングは、メカニカルアロイングとナノ結晶化のために 2 段階に分けて行った。1 段階目は 600 rpm., 60 min., pause

time 1 min. の条件を 10 回繰り返す、2 段階目は、300 rpm., 30 min., pause time 15 min. の条件を 20 回繰り返した。

次に、焼結時の酸化を低減するため、酸素原子 1 モル当りの、酸化物の標準生成ギブズエネルギーの絶対値が Si よりも大きい Ti<sup>11)</sup> の粉末を Si-Ge 系ナノ粉末の上下に配置し、10<sup>-3</sup> Pa 程度の低真空中でパルス通電焼結法により共焼結した。また、焼結真空槽は焼結前に窒素ガスで 5 回程度フラッシングした。Ti は高純度化学社製の純度 99.99%、粒径 45  $\mu$ m 以下の粉末を使用した。今回共焼結に使用した Ti は、電極材料として使用することができるため、デバイス化の観点からも Ti は最適な材料の一つであると言える。作製した試料粉末を挟み込み、848 K, 350 MPa, 180 min. の条件でパルス通電焼結を施すことでバルク化した。

粉末 X 線回折法 (X-ray diffraction: XRD) によって、作製した試料粉末がダイヤモンド構造を有する単相試料であることを確認した。測定には Bruker 社製 NEW D8 ADVANCE を用い、線源は Cu-K $\alpha$  で、加速電圧 40 kV、管電流 40 mA を用いた。シェラーの式を用いてバルク試料の XRD ピークの半値幅から平均結晶粒径を概算した。試料の密度  $d$  はアルキメデス法により測定した。

試料の組成は、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy) に取り付けられたエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectrometry) を用いて測定した。測定には日立社製 SU6600 型走査型電子顕微鏡を用い、加速電圧は 15 kV に設定した。

レーザーフラッシュ法 (NETZSCH 社製 LFA457) を用いて、試料の定圧比熱  $C_p(T)$ 、および熱拡散率  $\alpha(T)$  の温度依存性 (300-1000 K) を測定した。得られた値から、熱伝導率  $\kappa(T)$  を以下の式から計算した。

$$\kappa(T) = \alpha(T) \times C_p(T) \times d \quad (1)$$

電気抵抗率  $\rho(T)$ 、および、ゼーベック係数  $S(T)$  の温度依存性 (300-1000 K) は、自作の装置を用いて、それぞれ、直流四端子法、および、定常法にて 10<sup>-2</sup> Pa 程度の低真空中で測定した。

## 3. 実験結果

ミリング後の (Si<sub>55</sub>Ge<sub>35</sub>P<sub>10</sub>)<sub>99</sub>Fe<sub>1</sub> 粉末試料、および、酸素吸収剤 (Ti) と共焼結したバルク試料 (a) と、試料のみで焼結したバルク試料 (b) の XRD パターンをそれぞれ、Fig.

1(a)および(b)に示す。ボールミル後の粉末試料では Si と Ge の単体のピークは見られず、十分に合金化されていることがわかる。また、 $2\theta = 50^\circ$  付近のバックグラウンド強度の増大から、ミリング後の試料内にアモルファス相が共存していることが示唆される。

焼結後の XRD パターンでは、ピーク幅の減少とアモルファス相に由来するバックグラウンドの消失が観測できる。シェラーの式から計算した平均粒径は、Ti を共焼結した試料と Ti を用いなかった試料で、それぞれ 9.0 nm と 17.2 nm となった。平均粒径の違いは、焼結時における温度をモニタリングする熱電対の位置のズレにより、実際の試料温度に違いが生じたことに起因すると考えている。粒径の増大は、電気抵抗率の低下と熱伝導率の増大をもたらすことから、粒径違いの影響については、測定した物性値の違いとともに議論する。粒径は異なるものの、試料の密度はどちらも  $3.26 \text{ g cm}^{-3}$  (理論密度の 93%) であった。この結果から、低温・高圧焼結により緻密なナノバルク Si-Ge 系試料が作製できたことを確認した。

なお、Ti と共焼結した試料における  $2\theta = 40^\circ$  付近のピークは Ti に由来するもので、SEM-EDX による酸素吸着量評価のためにあえて残してある。

oxygen getter (Ti) (#11 in Table 2) and (b) without oxygen getter (#10 in Table 2)

作製したナノバルク試料の二次電子像と EDX マッピングの結果を Fig.2 に示す。Ti と共焼結した試料と、試料のみで焼結した試料では、どちらも含有元素の偏析はなく、この結果から、均質な試料が作製できたと判断した。酸素濃度は、焼結時に酸素吸収剤として Ti を使用しなかった試料で 4.2 at.%, Ti を使用した試料で 2.4 at.% であった。Ti を酸素吸収剤として利用して作製した試料に含まれる酸素濃度は Ti を用いない試料における 4.2 at.% と比較して明らかに減少していることから、電気抵抗率の減少が期待できる結果となった。

Table 1. Composition of samples

	Nominal composition (at.%)	without Ti (at.%)	with Ti (at.%)
Si	55	52.4	53.7
Ge	35	33.2	32.8
P	10	9.1	8.3
Fe	–	0.9	1
O	–	4.2	2.4

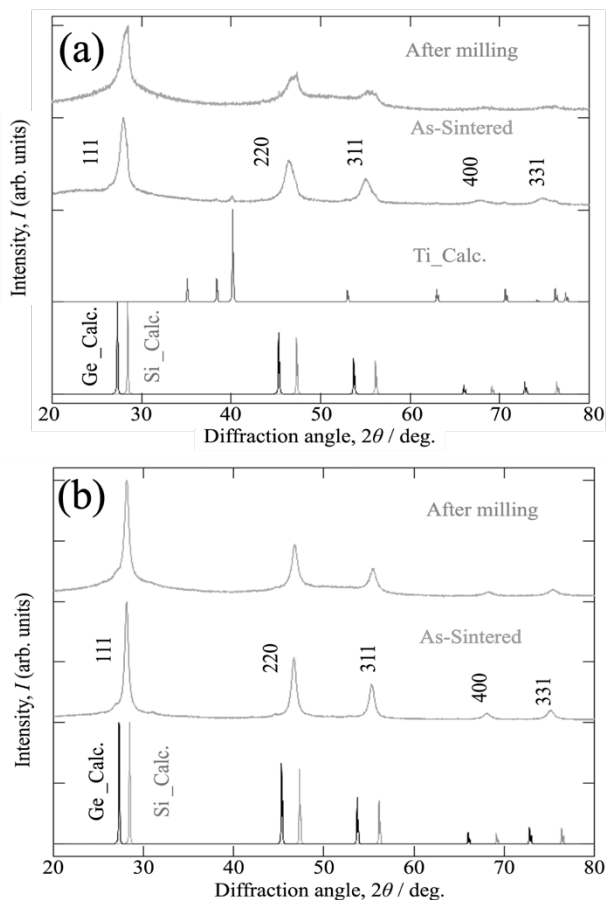


Fig1. XRD patterns of  $(\text{Si}_{55}\text{Ge}_{35}\text{P}_{10})_{99}\text{Fe}_1$  sintered (a) with

Figure 3 に試料表面の狭い領域に薄く残しておいた Ti 近傍における元素マッピングの結果を示す。表面に Ti を残した領域に酸素が多く存在しており、この結果から、Ti が酸素吸収剤として有効に作用したことを確認した。なお、Ti が酸素吸収剤として用いても試料には 2.4 at.% の酸素が残存しており、電子輸送を妨げる障壁を完全に除去するためには、今後、さらにこの方法を最適化する必要がある。

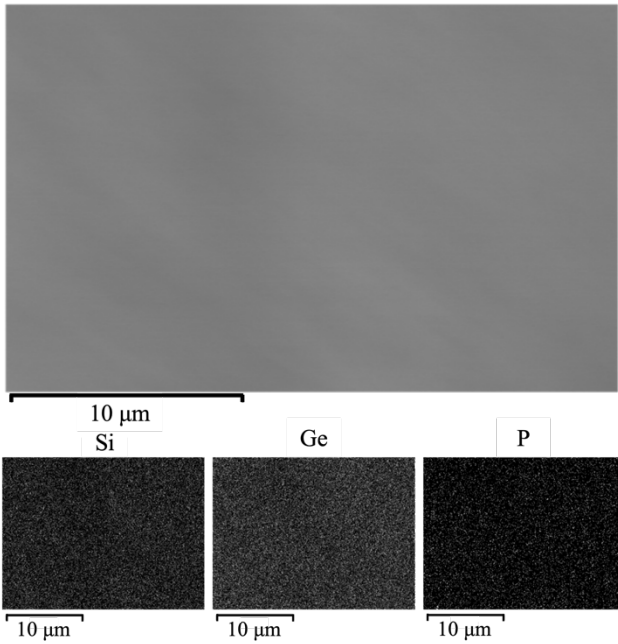


Fig2. Secondary electron image and EDX mapping images of the  $(\text{Si}_{55}\text{Ge}_{35}\text{P}_{10})_{99}\text{Fe}_1$  sintered with titanium (#11 in Table 2).

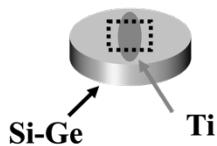
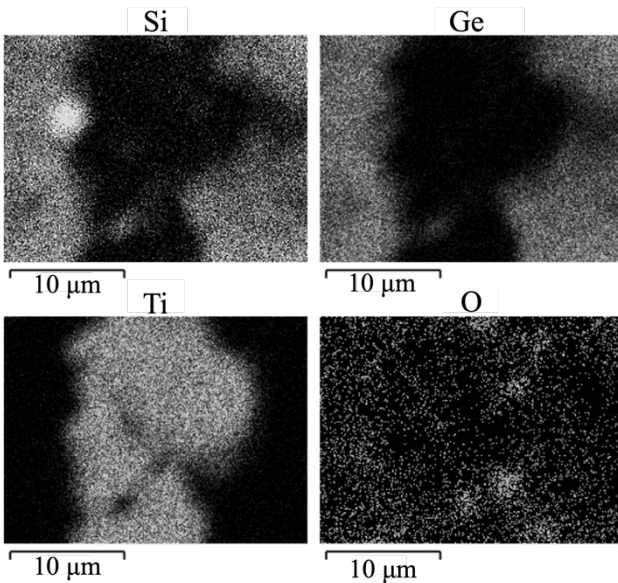


Fig3. EDX mapping near the area where the thin oxygen-getter (Ti) is kept remained on the sample #11 denoted in Table 2.

Figure 4 に Si-Ge 系ナノバルク試料の室温における電気抵抗率の酸素濃度、および、平均結晶粒径依存性を示す。試料作製条件、酸素濃度、粒径、および電気抵抗率は Table2 にまとめた。酸素濃度が低く、かつ平均結晶粒径が大きい試料ほど電気抵抗率が低い傾向を呈した。粒

径の増大は平均自由行程が長くなることを意味している。また、酸素濃度は粒の表面に形成する酸化物に由来していると考えられることから、その減少により電気伝導を阻害する障壁が減少したと判断した。

Table 2. Sample preparation conditions, particle size, oxygen concentration, and resistivity

sample number	oxygen getter	Particle size (nm)	Oxygen concentration (at.%)	Resistivity ( $\text{m}\Omega \text{ cm}$ )
1	-	17.9	1.7	32
2	-	14.0	7.6	616
3	-	8.9	7.7	1052
4	-	34.9	1.7	19.0
5	-	18.6	1.1	19.0
6	-	17.0	4.4	254
7	-	48.1	1.7	29
8	-	15.6	5.7	625
9	-	17.2	5.4	341
10	-	9.4	4.2	1214
11	Ti	8.97	2.4	121
12	Ti	10.8	4.2	356
13	Ti	26.4	1.9	47
14	Ti	13.1	3.4	75

Figure 5 に 922 K における電気抵抗率とゼーベック係数の酸素濃度依存性を示す。Ti との共焼結により、再現性よく低酸素濃度の試料を作製することができ、低い電気抵抗率が得られていることがわかる。ゼーベック係数の温度依存性については、酸素濃度によらず、同程度の値を示すことが分かった。母相と酸化物の熱伝導率がほぼ同じであることを考慮すると、電気抵抗率が大きく変化しているにも関わらず熱伝導率に変化がないことは容易に理解される。さらに、ナノ粒子表面に形成される酸化膜は極めて薄いことが容易に予想されるが、その場合、母相内の温度勾配への酸化膜の影響もほとんど生じない。結果としてゼーベック係数においては酸素濃度依存性が観測されなかったと考えられる。

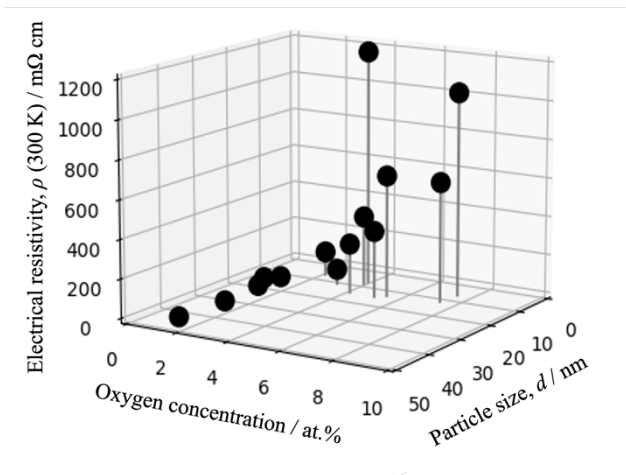


Fig4. Room temperature electrical resistivity of sintered samples plotted as a function of grain size and oxygen concentration.

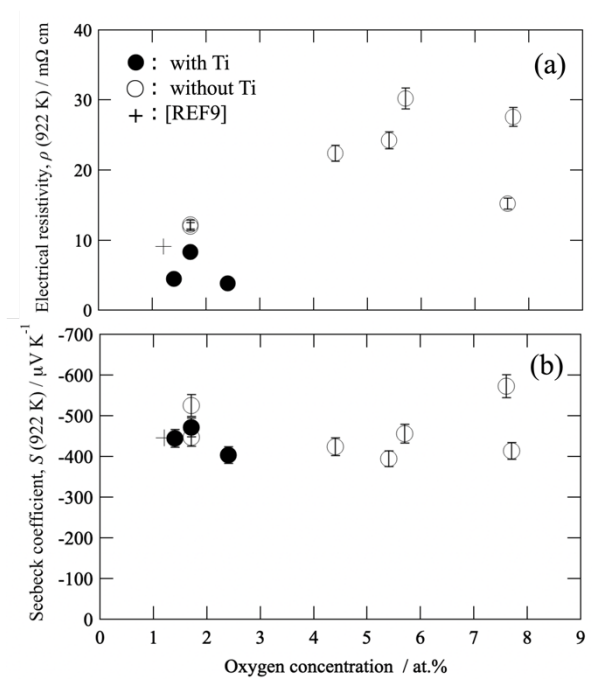


Fig.5 The dependence of (a) electrical resistivity and (b) Seebeck coefficient on oxygen concentration at 922 K.

Figure 6 に焼結時に Ti を用いずに作製した酸素濃度が高い試料と Ti を用いて作製した酸素濃度の低い試料の電気抵抗率, ゼーベック係数, 熱伝導率,  $PF(=S^2\rho^{-1})$ , および,  $ZT$  の温度依存性を示す. 電気抵抗率は温度が上昇するにつれて低下し, 922 K で  $3.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  まで下がった. ゼーベック係数の絶対値が増大しながら電気抵抗率が負の温度依存性を持つことから, 電気抵抗率の温度依存性はキャリア励起によるものではなく, 昇温に伴う非局在化により生み出されていると考えられる. Si, Ge, P の共存による化学的不規則性と高エネルギーボールミル

によって導入される構造的な不規則性に加え, 比較的小さなキャリア濃度に起因する小さなフェルミ面に関して, 低温では局在状態あるいは弱局在状態になっており, 昇温によりこの局在状態が消失することで, 電気抵抗率が低下すると説明できる.

Ti と共焼結した試料について, 得られた熱電物性値から計算した出力因子は, 922 K において  $PF = 4.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  を示した. 同じ温度において, 無次元性能指数についても最大値  $ZT = 4$  となった. この値は, バルク熱電材料として報告されている最大の値である. また,  $ZT = 1$  を超える温度が約 670 K から 900 K 以上と幅広い温度領域にわたることも確認した. 過去の我々の研究において  $ZT = 3.7^9$  を観測した温度は 922 K よりも高い温度であるため, 測定温度範囲を広げれば  $ZT$  がさらに向上する可能性がある. より大きな  $ZT$  が得られる条件を特定するためには, 第 2 相が析出し, 粒成長が生じる温度を精密に決定する必要がある. また, 応用に向けた今後の課題として, 繰り返し加熱による物性変化や, 酸素が存在する雰囲気下での安定性を確認する必要があると考えている.

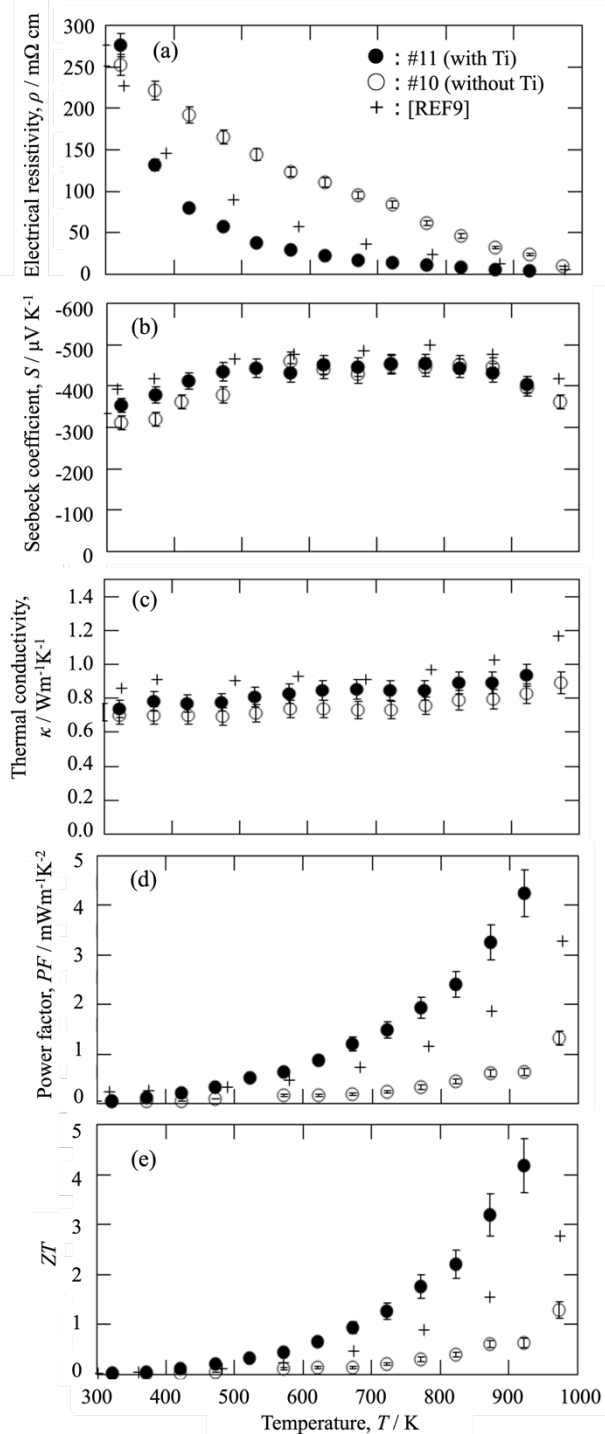


Fig.6 Thermoelectric properties of samples with and without titanium (a) electrical resistivity, (b) Seebeck coefficient, (c) thermal conductivity, (d) power factor, (e)  $ZT$

#### 4. 考察

カーボン製のダイとパンチを用いて、高温・低圧条件下で行う従来焼結法では、ダイ内部が還元雰囲気となり、試料内の酸素は、試料の周りのカーボンと反応して、 $CO_2$ として試料外に排出されるため、試料の酸化はほとんど問題にならない。<sup>12)</sup>一方、試料の粒成長を抑えるために

用いた低温・高圧焼結では、ダイの内部が十分な還元雰囲気にならず、試料作製時の雰囲気十分にコントロールしたとしても試料が酸化される。ナノ粒子表面に生じる酸化膜の形成はゼーベック係数と熱伝導率には影響を与えないが、電気抵抗率を著しく増大させる。過去の研究においては酸化の度合いが十分にコントロールできなかったこともあり、試料により度合いの異なる電気抵抗率の増大が生じ、高い  $ZT$  の値の再現性を得ることができずにいた。

この問題を解決するために、本研究では、ナノバルク試料を酸素吸収剤 (Ti) で挟み込んだ状態でパルス通電焼結法を適用することにした。今回、全ての Ti が  $TiO_2$  に変化すると想定したときに 10 at.% の酸素を吸収できるだけの Ti を用いたが、依然として試料内への酸素の残存が確認された。より小さな電気抵抗率を得るためには、酸素吸収剤となる Ti の量の最適化が必要となる。

焼結時に酸素吸収剤により Si-Ge ナノ粒子表面に結合している酸素が吸収されるためには、酸素が粒子表面から気相へと脱離する過程を経由しなければならない。848 K という低い温度でこのプロセスが進行する機構については、今後さらに調べる必要がある。また、焼結時に焼結真空槽内に残存する酸素が混入することを Ti が防いだ可能性も示唆されるが、焼結真空槽の真空度の観点からはその可能性は低いと考えている。

その他により酸素を低減させる方法として、原料を予め還元雰囲気付近の温度で焼結し、秤量の段階で試料に付着した酸素を除去したのちにミリングを行うことや、原料の秤量や保存もすべて不活性ガス雰囲気のグローブボックス内で行うことなどが挙げられる。また、元素 1 個あたりの酸化物の生成自由エネルギーの絶対値がより大きい Zr や Mg による脱酸素化も検討している。

Ti を酸素吸収材として利用するもう一つの利点は、ナノバルク Si-Ge 材料の熱電性能を低下させることがなく Ti 電極を接合できることである。ただし、Ti が完全に  $TiO_2$  にならない条件 (絶縁体にならない条件) を得る必要があるであろう。

#### 5. まとめ

本研究では高性能ナノバルク Si-Ge 系熱電材料の開発を目的とし、Ti と試料を共焼結し可能な限り酸化を抑えた試料を作製した。粉末試料を Ti 粉末で挟み、共焼結することで Ti に試料の酸素を吸収させ、酸素濃度を 2.4 at.% まで低減させることができた。低酸素濃度試料の

実現によって電気抵抗率は 922 K で  $3.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  まで下が  
り単相バルク材料として過去最大の  $ZT = 4$  を達成し、  
約 670 K から 900 K 以上の幅広い温度領域で  $ZT > 1$  が維  
持されるという結果が得られた。

## 6. 参考文献

- 1) Rowe D. M.: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, (1995).
- 2) Schierning G. *et al.*: *J. Appl. Phys.* **110**, 113515 (2011).
- 3) Zamanipour Z. *et al.*: *J. Appl. Phys.* **114**, 023705 (2013).
- 4) Usenko A. *et al.*: *J. Electron. Mater.* **45**, 3427 (2016).
- 5) Lahwal A. *et al.*: *J. Appl. Phys.* **117**, 145101 (2015).
- 6) Joshi G. *et al.*: *Nano Lett.* **8**, 4670 (2008).
- 7) Wang X. W. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **93**, 193121 (2008).
- 8) Delime-Codrin K. *et al.*: *APEX* **12**, 045507 (2019).
- 9) Ghodke S. *et al.*: arXiv:1909.12476 (2019).
- 10) 正岡伊織ら, 第 18 回日本熱電学会学術講演会 講演要旨集 (2021).
- 11) 金属データブック改訂 3 版: 日本金属学会編, 丸善, p106 (1993).
- 12) Murugasami R. *et al.*: *J. Alloys Compd.* **773** 752 (2019).