

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：34303

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06772

研究課題名（和文）第一原理シミュレーションによるハイエントロピー合金熱電変換デバイス設計

研究課題名（英文）Design of high-entropy alloy-based thermoelectric devices by first-principles simulation

研究代表者

中村 康一（Nakamura, Koichi）

京都先端科学大学・ナガモリアクチュエータ研究所・教授

研究者番号：20314239

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：材料のフォノン拡散関連物性値や熱電性能指数を原子レベルの単位格子を与えるだけで非経験的に評価する第一原理シミュレーション手法を確立し、いくつかのハイエントロピー合金系におけるシミュレーションを実行してこれらの熱電変換関連物性を予測した。得られた予測物性値をパラメータとして、有限要素法に基づいてナノワイヤを用いた熱電変換デバイスの設計・最適化を行った。シミュレーションで取り扱った系について、検証のための関連実験も国際共同研究として行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

任意の材料系に対して、任意の温度・ドーパ濃度のほか、ひずみ等の条件も加味した熱電性能指数を予測することが可能になったとともに、ハイエントロピー合金系に対する熱電変換特性シミュレーション結果によると、元素の選択や組成の最適化によって優れた性能が引き出され、ハイエントロピー合金が重要な熱電変換材料候補であることが示された。開発されたシミュレーションは高性能超小型熱電変換素子やこれを利用した熱電アクチュエータ等を開発する際における材料選択に活用できる。

研究成果の概要（英文）：First-principles simulation methods to evaluate properties in phonon diffusion and thermoelectric figure of merit for materials have been established simply by providing an atomistic unit cell, and thermoelectric properties in some high-entropy alloy systems have been evaluated by carrying out the simulation developed in this project. Design and optimization of a nanowire-based device for thermoelectric conversion have been performed by finite-element method with calculated properties by the first-principles simulation as parameters for finite-element method. In addition, some related experiments for verifying simulation were running as international joint researches.

研究分野：量子材料科学

キーワード：熱電変換 ハイエントロピー合金 第一原理計算 デバイス設計 フォノン物性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気エネルギーと熱エネルギーの可逆変換作用である熱電効果は世界的に研究開発が加速され、今日では高性能熱電変換材料の開発が進められている。固体内電子による熱電効果は電子系の乱雑さ(エントロピー)が大きいほど顕著になることが知られており、構成元素が多数であるハイエントロピー合金材料は新規高性能熱電変換材料の有望な候補として挙げられる。とりわけハイエントロピー合金は力学的強度や耐食性に優れるため、熱電発電モジュールや熱電アクチュエータなどさまざまな熱電変換デバイスへの幅広い応用が期待される。

研究代表者は平成 26~28 年度に科研費・基盤研究(C)「第一原理電子状態計算に基づく熱電特性評価シミュレーションの創出と新規材料の探査」を実施し、ボルツマン輸送方程式と第一原理電子状態計算を結び付け、原子レベルの単位格子を与えるだけで非経験的にゼーベック係数を導出する独創的なシミュレーション手法を創出した。当初の科研費課題研究計画を超えて、熱電無次元性能指数 ZT の評価に不可欠な熱伝導率の非経験的シミュレーション手法の開発に着手したところ、熱伝導率の電子拡散寄与項の取り扱いに成功したが、熱伝導率のフォノン拡散寄与項の扱いは非常に困難であり、材料系の単位格子を基にしたシミュレーション手法は確立していなかった。

原子レベルのモデルを用いた熱伝導率のフォノン拡散寄与のシミュレーションとしては、グリーン-久保の公式を利用して熱流束の自己相関関数の時間平均を求める手法がしばしば用いられるが、熱揺らぎの影響も含めた熱流束の自己相関関数を精度良く表現するには大規模なスーパーセルを導入することが必要で、1 個の単位格子によるシミュレーションでは不十分であった。一般的な周期境界条件を用いてハイエントロピー合金材料の原子レベルでのモデルを創出する場合、多数の構成元素を取り込むために大きな単位格子を設定するために大規模なスーパーセルを導入することは困難であり、ハイエントロピー合金のような複雑な原子レベル構造をもつ材料の性能指数を評価するには、単位格子のみを用いて熱伝導率のフォノン拡散寄与項を導出する新たなシミュレーション手法の開発が求められていた。

2. 研究の目的

任意の半導体系・半金属系材料の熱電性能指数を原子レベルの単位格子を与えるだけで非経験的に評価するシミュレーション手法を確立し、開発したシミュレーション手法をハイエントロピー合金モデルに適用して、ゼーベック係数や熱電性能指数における組成依存・温度依存を導出するとともに、高性能熱電変換素子やこれを応用した熱電変換デバイスを設計し、新規デバイス開発のための指針を与えることを目的とした。具体的な項目を以下に示す。

(1) フォノン伝播に関するボルツマン輸送方程式と第一原理計算を結び付け、熱伝導率のフォノン拡散寄与項を演算する新しいシミュレーション手法を創出し、原子レベルの構造を単位格子の形で与えるだけで熱電性能指数のドーピング濃度依存・温度依存を解析するプログラムコードを開発する。

(2) ハイエントロピー合金の周期系単位格子モデルを導入し、経験的な原子間ポテンシャルを利用して構造を最適化するとともに、応力やひずみに対する応答を解析してハイエントロピー合金の力学特性を明らかにする。構造最適化したハイエントロピー合金モデルの第一原理電子状態計算を行い、(1)で開発したプログラムコードを適用してハイエントロピー合金のゼーベック係数や熱電性能指数における組成依存・温度依存を導出する。

(3) ハイエントロピー合金を構成材料として設計したナノ構造熱電変換デバイスについて、(2)で得られたゼーベック係数や熱電性能指数のシミュレーション結果を材料パラメータとして設定し、有限要素法を用いて発生する電流や温度分布、変位・振動などのデバイス挙動を解析する。ハイエントロピー合金のいくつかの組成に対して有限要素法解析を実行して、新規熱電変換材料を探索するとともに、ナノ構造熱電変換デバイス設計を最適化する。

3. 研究の方法

(1) 熱伝導率のフォノン拡散寄与項を、フォノン伝播に関するボルツマン方程式からスタートして、原子レベルの構造を単位格子の形で与えるだけで第一原理電子状態計算をベースに関連物理量を導出する新たな理論とシミュレーション手法を創出した。シミュレーション手法創出のために用いる主たる系として、簡便な単位格子であると同時に最近非常に注目を集めている材料である遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)を採択し、平成 26~28 年度の科研費・基盤研究(C)で開発したゼーベック係数および熱伝導率電子拡散寄与項シミュレーションのプログラムコードに上記の熱伝導率フォノン拡散寄与項の計算部分を付加して、熱電性能指数プログラムコードを完成させた。

(2) 上記で開発したプログラムコードを用いた熱電性能指数シミュレーションは、代表的な熱電変換材料として知られるビスマス-アンチモン合金やビスマス-テルル系材料についても適用し、置換 Bi-Te 系や銅を混入した系などハイエントロピー状態のモデルについて熱電特性を予測・評価した。さらに FCC 構造の AlCrFeMnNi 系や BCC 構造の TiZrNbHfTa 系のハイエントロ

ピー合金について、原子挿入法に基づく経験的な原子間ポテンシャルを用いた分子動力学法により構造緩和計算を行ってハイエントロピー合金の単位格子構造を最適化するとともに、応力やひずみに対する応答を解析してモデル材料の力学特性を明らかにした。上記で開発した熱電性能指数プログラムコードを実行して、ハイエントロピー合金の熱電特性における組成依存・温度依存を導出した。

(3) MEMS デバイスの設計・解析用ソフトウェア (IntelliSuite) を導入し、平成 26 ~ 28 年度の科研費・基盤研究(C)で設計した p 型ナノワイヤ材料と n 型ナノワイヤ材料で構成されるナノ構造熱電変換素子に対し、上記のシミュレーションで得られたハイエントロピー合金の熱電特性値をパラメータとして設定し、有限要素法を用いて発生する電流や温度分布を解析した。構造を変えた場合の変位・振動等のデバイス挙動も検討し、デバイス構造の最適化を行った。

4. 研究成果

(1) 第一原理電子状態計算に基づく熱伝導率フォノン拡散寄与項シミュレーション手法の創出に関連する主な研究成果は下記の ~ である。

熱伝導率のフォノン拡散寄与項を、フォノン伝播に関するボルツマン方程式から導かれるフォノンエネルギー積分式により表現し、第一原理電子状態計算をベースに積分に必要なフォノン状態密度・フォノンのボーズ分布関数の温度微分・フォノン拡散速度等の物性を導出する新たな理論とシミュレーション手法を創出した。さらに単一モード緩和時間近似のルーチンを組み入れて、熱伝導率フォノン拡散寄与項および関連物性のプログラムコードを作成し、これまで開発したゼーベック係数および熱伝導率電子拡散寄与項シミュレーションのプログラムコードに付加させて、任意の材料系に適用可能な熱電性能指数プログラムコードを作成した(図 1)。

シリコンについて、1 次元ナノワイヤ状態、2 次元ナノシート状態、および、3 次元バルク状態の第一原理電子状態計算に基づいてフォノン拡散の詳細を解析し、格子熱容量や、熱伝導率フォノン拡散寄与項とフォノン緩和時間の比として新たに定義したフォノン拡散積分に関するシミュレーションを行った。3 次元状態において得られたシミュレーション値より平均自由行程のオーダーを求めると数十 nm となり、10nm オーダーのスケールでの低次元化により平均自由行程の長さを抑える効果が期待でき、熱伝導率の減少に寄与することを予想した。

6 族および 4 族の遷移金属をそれぞれ含む TMDC について、スピン軌道相互作用を考慮した精密な第一原理電子状態計算を行い、伝導体の多谷構造や価電子帯の多峰構造を再現した。具体的な p-n 接合状態として MoX_2/WX_2 単層ヘテロ構造を想定して電子状態を解析すると、 MoX_2 領域にキャリア電子、 WX_2 領域にホールがそれぞれ存在し、 $X = Te$ の場合はドーブなしでも実用的なキャリア濃度が得られた。各カルコゲン原子 X において、ヘテロ構造で大きなゼーベック係数が予測され、有力な熱電デバイス素子候補であることが示された。また、フォノン拡散解析により得られた格子熱容量は実測値と完全に一致し、フォノン拡散積分は TMDC の種類に応じて固有の値を取り、温度には依存しないことが明らかになった(図 2)。

6 族遷移金属の TMDC におけるフォノン分散曲線を用いて、巨視的・熱力学的なグリュナイゼン定数と微視的なモードグリュナイゼンパラメータの関係を解析し、微視的パラメータを利用した熱膨張率の低コスト計算等、従来の物性量計算における異なるアプローチや新規指標の導入によって、フォノンの非調和性解析をベースとした物性シミュレーションの新しい展開を行った。

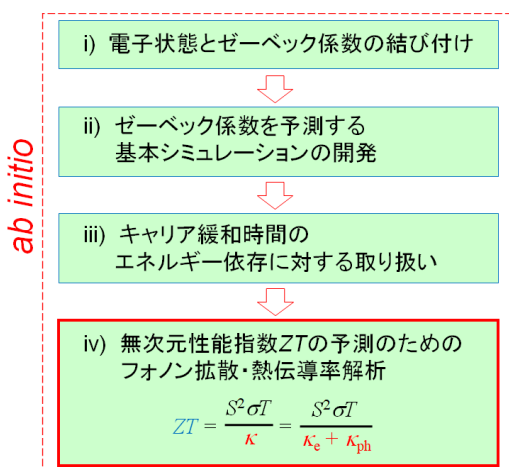


図 1 無次元性能指数 ZT の第一原理シミュレーション手法

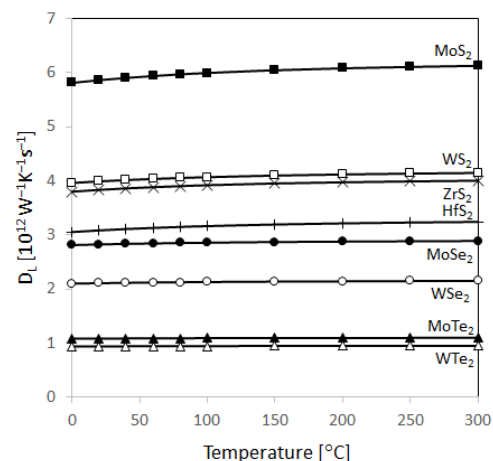


図 2 各種 TMDC におけるフォノン拡散積分の温度依存

(2) ハイエントロピー合金のモデル創出・電子状態計算と熱電性能指数シミュレーションに関連する主な研究成果は下記の ~ である。

AlCrFeMnMi 系ハイエントロピー合金について原子数が 18288 個の周期系単位格子モデルを導入し、原子挿入法やレナード・ジョーンズなどの経験的な原子間ポテンシャルを利用して分子動力学シミュレーションを行った。構造を最適化するとともに、応力やひずみに対する応答を解析してハイエントロピー合金の力学特性を明らかにした (図 3)。この手法を BiSbSeTe 系や AlBiCuTe 系ハイエントロピー材料にも適用し、その一部を切り取った周期系モデルの第一原理計算を行った。開発したプログラムコードを用いてこれらのハイエントロピー材料の熱電変換特性における組成依存・温度依存を導出した。

BiSbSeTeCu 系ハイエントロピー熱電材料モデルについて原子数が 22680 個の大規模周期系単位格子を導入し、原子挿入法による原子間ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションを実行して力学特性値の解析を行うとともに、その一部を切り取った周期系モデルの第一原理計算を行った。開発したプログラムコードを用いてこれらのハイエントロピー材料の熱電変換特性における組成依存・温度依存を導出し、とりわけ内部の乱雑さや銅の組成に対する影響について詳細に検討した。電子状態やゼーベック係数は銅混入による組成変化に敏感であるが、単純な混合エントロピーとの相関はそれほど大きくないことが示された。

大規模単位格子による置換 Bi-Te 系ハイエントロピー熱電材料モデルの第一原理計算を行い、開発したプログラムコードを用いてこれらのハイエントロピー材料の熱電性能指数における組成依存・温度依存を導出し、とりわけ置換原子によって大きく影響を受けるフォノン挙動が熱物性にどのように反映されるかについて詳細に検討した。ゼーベック係数や熱伝導率電子拡散寄与項のようなキャリア関連物性においては置換原子による効果が非常に小さいのに対し、フォノン構造や熱伝導率フォノン拡散寄与項のようなフォノン関連物性においては、置換による原子径の差に起因するラットリングによりフォノンの乱れが加速され、熱伝導率の抑制に効果的であることが示された (図 4)。熱電性能指数のシミュレーション最大値は 0.5 近くまで上昇したが、フォノン緩和時間の取り扱いに応じて値は大きく変化した。

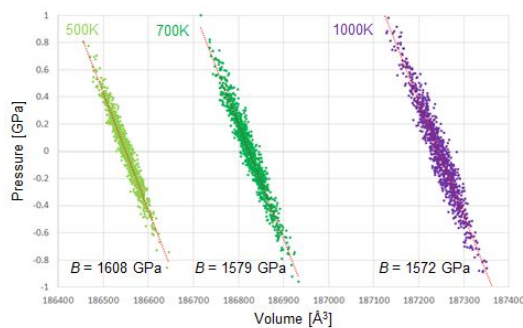


図 3 Al₅Cr₁₂Fe₃₅Mn₂₈Ni₂₀ 合金の分子動力学シミュレーションによる各温度での p-V 線図および体積弾性率

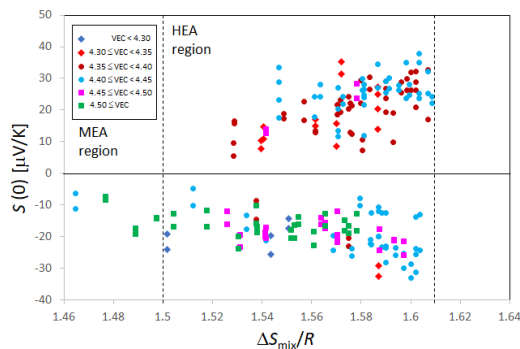


図 5 等モル TiZrNbHfTa 合金モデルにおけるゼーベック係数とモル混合エントロピーの相関関係 (300K)

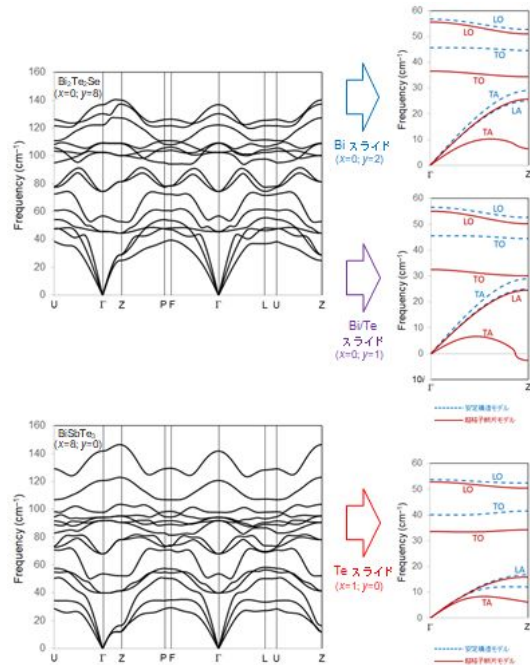


図 4 Bi₂Te₃ モデルの Se 置換 (上) および Sb 置換 (下) のフォノン分散曲線と原子スライドによるフォノン不安定性

令和元年度より採択された新学術領域研究(研究領域提案型)とも連動させて、TiZrNbHfTa系ハイエントロピー合金の固溶体局所構造として、乱数により各原子の元素種をランダムに選んだ $3 \times 3 \times 3$ の超格子構造 54 原子モデルを 216 個導入し、第一原理電子状態計算を行った。開発したプログラムコードを用いた熱電変換特性シミュレーションを行い、組成依存・温度依存に関する議論を行った。モル混合エントロピーがハイエントロピー合金領域に相当するモデルからは概して絶対値の大きなゼーベック係数が得られた。その正負の符号は、モデル内の価電子濃度が 4.30 未満あるいは 4.42 以上であればほぼ負になるのに対し、これらの中間領域は概ね正になる結果が得られ、正負の傾向は局所的な価電子濃度に対して非線形的に制御される様子が示された(図5)。

熱電変換特性シミュレーションの対象となったハイエントロピー合金系(Bi-Sb 合金系、AlCrFeMnNi 合金系、TiZrNbHfTa 合金系、および、関連するチタンベースの多元生体材料合金系)について、実験による検証のための材料作製と冷間変形に関する解析をエジプト人研究者と協力して行い、力学的視点から熱電変換材料への可能性について議論した。

(3) 熱電特性シミュレーション結果を用いたナノ構造熱電変換デバイスの最適化設計に関連する主な研究成果は下記の ・ である。

平成 26 ~ 28 年度の科研費・基盤研究(C)で設計した p 型ナノワイヤバンドルと n 型ナノワイヤバンドルによる 18 個の熱電対で構成されるナノ構造熱電変換素子に第一原理計算に基づくシミュレーションで得られたいくつかのハイエントロピー合金の熱電特性値や力学特性値をパラメータとして設定し、有限要素法を用いて発生する電流や温度分布を解析することで構造最適化を検討した。

ナノ構造熱電変換モジュールの構造パラメータとして、厚み(ワイヤ長) $300 \mu\text{m}$ 、ワイヤ径 500 nm 、バンドル径 $125 \mu\text{m}$ を設定し、素子材料候補として TiZrNbHfTa 系ハイエントロピー合金を採用して、第一原理計算に基づくシミュレーションで得られた熱電特性値や力学特性値をパラメータとした有限要素法によりナノ構造熱電変換モジュールの性能や関連物性に関するシミュレーションを行った(図6)。

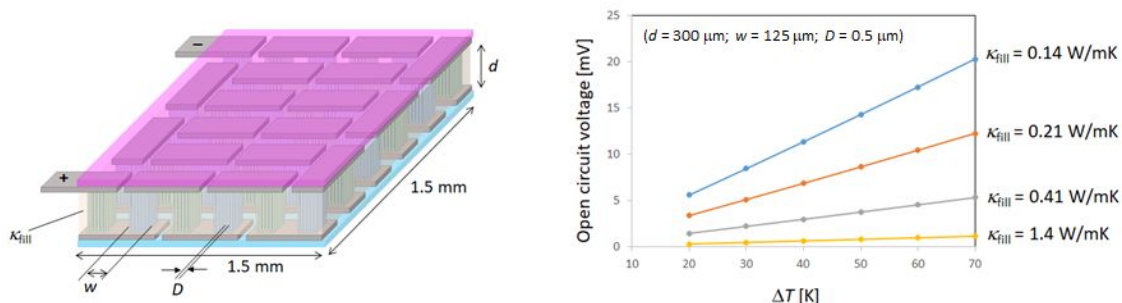


図6 ナノワイヤバンドル熱電対を用いた熱電変換モジュールおよび絶縁フィラーの性能に応じた開放電圧シミュレーション値

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kudakwashe Nyamuchiwa, Mohamed Abdel-Hady Gepreel, Atef S. Hamada, Koichi Nakamura	4. 巻 780
2. 論文標題 Microstructure and Mechanical Properties Change with Cold Deformation of the Biomedical Ti-17Nb-6Ta-3Zr Alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Key Engineering Materials	6. 最初と最後の頁 15-18
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.780.15	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Mohamed S. El-Asfoury, Mohamed N. A. Nasr, Koichi Nakamura, Ahmed Abdel-Moneim	4. 巻 47
2. 論文標題 Structural and Thermoelectric Properties of Bi85Sb15 Prepared by Non-equal Channel Angular Extrusion	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 242 ~ 250
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1007/s11664-017-5755-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Mohamed S. El-Asfoury, Mohamed N. A. Nasr, Koichi Nakamura, Ahmed Abdel-Moneim	4. 巻 745
2. 論文標題 Enhanced thermoelectric performance of Bi85Sb15 -graphene composite by modulation carrier transport and density of state effective mass	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 331 ~ 340
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Koichi Nakamura	4. 巻 57
2. 論文標題 First-principles simulation on thermoelectric properties of transition metal dichalcogenide monolayers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 06HE04-01 ~ 08
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.7567/JJAP.57.06HE04	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 中村康一
2. 発表標題 BiSbTeSeCu系ハイエントロピー熱電材料モデルにおける銅の影響
3. 学会等名 第4回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村康一
2. 発表標題 電子状態計算による置換Bi-Te系熱電変換材料のフォノンと熱物性解析
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村康一
2. 発表標題 シミュレーションによる4族・5族ハイエントロピー合金の熱電変換特性評価
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koichi Nakamura
2. 発表標題 First-principles simulation of thermoelectric properties of BCC high-entropy alloy nanostructures
3. 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村康一
2. 発表標題 第一原理計算によるTiZrNbHfTa合金の局所熱電変換特性評価
3. 学会等名 日本金属学会2020年春季第166回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村康一
2. 発表標題 第一原理計算によるポストグラフェン材料の非調和フォノン物性解析
3. 学会等名 第3回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sally Elkatatny, Mohamed Abdel-Hady Gepreel, 中村康一
2. 発表標題 AlCrFeMnNi系ハイエントロピー合金モデルの分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 第3回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村康一
2. 発表標題 シミュレーションによるハイエントロピー合金熱電材料の物性評価
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koichi Nakamura
2. 発表標題 First-Principles Simulation on Sensing Properties of Transition Metal Dichalcogenides
3. 学会等名 MicRO Alliance Meeting 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koichi Nakamura
2. 発表標題 Atomistic Simulation of Thermoelectric Properties of High-Entropy Alloy Nanostructures
3. 学会等名 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村康一
2. 発表標題 電子状態計算による低次元キャリア半導体のフォノン伝搬解析
3. 学会等名 第20回理論化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中村康一
2. 発表標題 遷移金属ダイカルコゲナイドのピエゾ抵抗・熱電変換に関する第一原理シミュレーション
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Koichi Nakamura
2. 発表標題 First-Principles Simulation on Thermoelectric Properties in Transition Metal Dichalcogenide Monolayers
3. 学会等名 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Koichi Nakamura
2. 発表標題 First-Principles Approach to Phonon Diffusion for Thermoelectric Nanomaterials
3. 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering: Recent Advances and Challenges 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sally Elkhatny, Mohamed A.-H. Gepreel, Koichi Nakamura
2. 発表標題 Molecular Dynamics Modeling of Al5Cr12Fe35Mn28Ni20 High-Entropy Alloy
3. 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering: Recent Advances and Challenges 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考