

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04748

研究課題名（和文）電子およびフォノン構造同時制御による革新的熱電変換材料の創成とデバイス実証

研究課題名（英文）Development and device demonstration of innovative thermoelectric conversion materials by simultaneous control of electronic and phonon structures

研究代表者

宮崎 秀俊（Hidetoshi, Miyazaki）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：10548960

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：熱電変換材料は、熱エネルギーを直接、電気エネルギーに変換できるため、これからの持続可能な社会の構築に有用な技術である。熱電変換材料の効率化のためには、電子とフォノンの両方を最適に制御する必要がある。そこで、本研究では、熱電変換材料における電子とフォノンの制御法を確立し、高い性能を有する熱電変換材料の開発を行った。その結果、特にハーフヘイスラー化合物において、空孔サイトへの元素置換という新たな熱電変換材料の開発を実現するとともに、機械学習によるフォノンの制御による熱伝導率の最適化を可能にするアルゴリズムの開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電変換材料は、熱エネルギーを直接、電気エネルギーに変換できるため、これからの持続可能な社会の構築に有用な技術である。熱電変換材料の効率化のためには、電子とフォノンの両方を最適に制御する必要がある。そこで、本研究では、精密な構造解析および理論計算を駆使することにより、熱電変換材料における電子構造とフォノン構造を同時に制御する方法を探索した結果、ハーフヘイスラー化合物において、電子構造とフォノン構造を同時に制御する方法を見出した。今後は、本研究手法を適用することにより、より性能の高い熱電変換材料を開発する。

研究成果の概要（英文）：Thermoelectric conversion materials can directly convert thermal energy into electrical energy, making them a useful technology for building a sustainable society in the future. In order to improve the efficiency of thermoelectric conversion materials, it is necessary to control both electrons and phonons optimally. In this study, we established a method to control electrons and phonons in thermoelectric conversion materials and developed thermoelectric conversion materials with high performance. As a result, we have achieved the development of new thermoelectric conversion materials by elemental substitution into vacancy sites, especially in half-Heusler compounds, and have succeeded in developing an algorithm that enables optimization of thermal conductivity by controlling phonons through machine learning.

研究分野：金属物性

キーワード：熱電変換材料 フルヘイスラー化合物 ハーフヘイスラー化合物 精密構造解析 第一原理計算 機械学習

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、省エネルギー化を進めるために今まで無駄にしていた工場や車から排出される未利用熱を利用することが可能な“熱電効果”を利用した熱電発電に関する研究が注目を浴びている。熱電変換材料の開発研究では、ゼーベック係数を高めるための電子構造の制御だけでなく、電気抵抗率をできるだけ抑えながら熱伝導率も下げる工夫が必要である。

申請者(宮崎)らが開発した擬ギャップ系  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  系ホイスラー合金は、4 元素置換や構成元素の入れ替えによる非化学量論組成を利用して擬ギャップ内のフェルミ準位を制御することにより、中温度域(300 ~ 500 K)における出力因子で既存の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系を上回る性能を示す [1]。さらに機械的強度も高いという特徴を有するため自動車排熱発電への応用が期待できるものの、 $ZT \sim 0.3$  が低いという問題があり、更なる高性能化およびそのピーク温度を中高温領域(500 ~ 700 K)まで向上させる必要がある。

熱電性能の飛躍的な向上を実現するためには、電子とフォノンを協奏的に同時制御することが要求されるが、その結果、従来の固体物理では予想することができない劇的な高性能熱電変換材料を設計することが期待できる。しかしながら、「電子構造およびフォノン構造を同時に、かつ協奏的に制御することが可能か」という学術的な「問い」がある。申請者が発見した非化学量論組成  $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Al}_{1-x}$  化合物では、電子構造および局所結晶構造の詳細な直接観測の結果、従来の固体物理では説明できない強い電子相関効果および原子のサイト選択制が存在することを発見し、ホイスラー合金やハーフホイスラー合金では他の材料系では困難であった電子構造およびフォノン構造の制御を活用した新たな材料設計を提案できるのではないかという結論に至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、電子構造とフォノン構造を同時に制御する方法を確立するために、特に高温で高い熱電特性が報告されているハーフホイスラー化合物に注目し、放射光を用いた精密構造解析および第一原理計算を組み合わせることにより、この合金系の高い熱電特性のメカニズムを解明することを目的として研究を行った。また、フォノン構造の最適化による熱伝導率の低減を目指して、機械学習による熱伝導率の予測アルゴリズムの開発も併せて行った。

### 3. 研究の方法

ハーフホイスラー化合物はアーク溶解法により作製し、作製後の熱処理条件の調整により高い出力因子および低い熱伝導率を両立する試料を作製した。熱電変換特性は、電気抵抗率、ゼーベック係数および熱伝導率の温度依存性により評価した。

精密構造解析には、SPring-8 BL02B2 における粉末 X 線回折測定および Aichi SR BL5N1 における X 線吸収端微細構造測定を行った。また、構造最適化および電子構造、フォノン構造の計算には、VASP-code を用いて行った。大規模計算には自然科学研究機構・計算科学研究センターのスーパーコンピューターを活用した。

DFT 計算には、擬ポテンシャル法および PBE-sol の電子相関ポテンシャルを使用した VASP パッケージを用いた。カットオフエネルギーおよび収束エネルギーは 200 Ry および 0.001 eV に設定した。格子熱伝導率の計算には、フォノンの非調和性を計算可能な Phon3py を使用した。フォノンの非調和性の最大成分となる 3 次の力定数を求めるために、C1b 構造の primitive cell を  $2 \times 2 \times 2$  に拡張したスーパーセルに対して、様々な原子の位置を変化させた際の DFT 計算を行う。この計算結果よりフォノン寿命を計算し、ボルツマン方程式を使用することで格子熱伝導率を算出した。

### 4. 研究成果

#### (1) 高温用熱電変換材料ハーフホイスラー化合物における空孔サイトへの元素置換が生み出す局所歪の観測

ハーフホイスラー化合物は、単位格子中には原子を 12 個しか含まない小さい結晶系ではあるが、空孔サイトに異種元素が侵入した際の正確な欠陥原子周辺の原子位置を調べるためには約 100 原子という多くの原子を含んだ合金を計算する必要がある。そこで、自然科学研究機構・計算科学研究センターのスーパーコンピューターを用いた大規模なシミュレーションを行った結果、欠陥原子周辺の原子は、1 %程度、歪んでいる構造になっていることが明らかになった(図 1)。

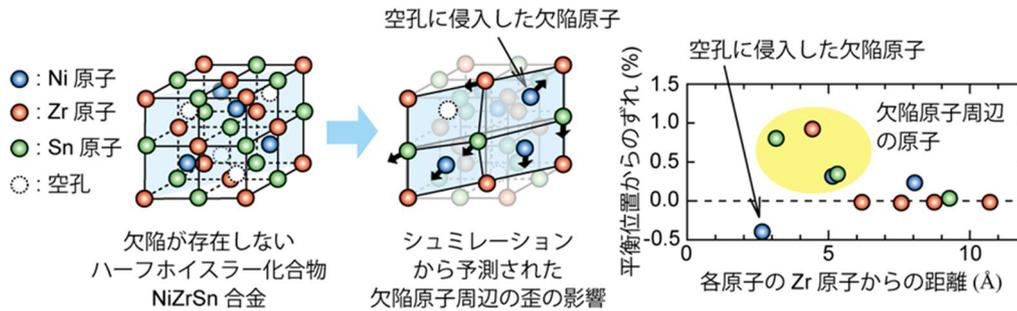


図 1 欠陥が存在しない理想的なハーフヘイスラー化合物 NiZrSn 合金 (左)、コンピューターシミュレーションにより予測された空孔に Ni 原子が侵入することにより結晶構造の一部が歪んだハーフヘイスラー化合物 NiZrSn 合金 (中央) と原子位置のずれ (右)。

また、合金中に含まれている任意の元素の周辺原子の結晶学的な情報を調べることができる放射光 X 線を利用した X 線吸収微細構造 (XAFS) を測定した結果、図 2 に示すように先のシミュレーションにより予測された欠陥原子周辺の歪を考慮したハーフヘイスラー化合物 NiZrSn 合金の理論的な XAFS 測定の結果とほぼ一致しており、この合金では欠陥原子周辺の結晶構造に歪が生じていることが明らかになった。ハーフヘイスラー化合物において欠陥原子周辺の歪を実験的に直接観測したのは世界初であり、この歪の存在が高い熱電変換性能つまり「材料中に温度差を加えた際に大きな電圧を生み出すが熱は伝えにくくする」というしくみに関与していると結論した。

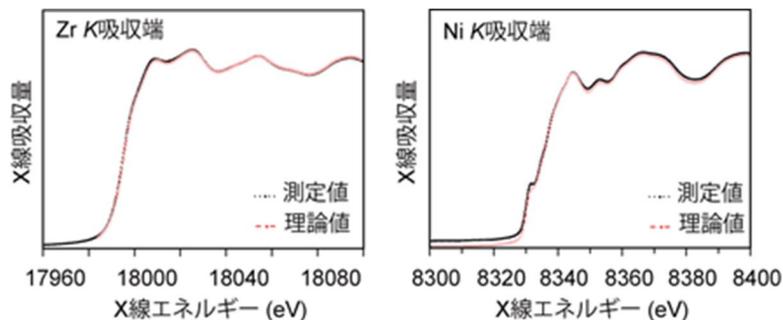


図 2 ハーフヘイスラー化合物 NiZrSn 合金の Zr および Ni K 吸収端における XAFS 測定の実験値と欠陥原子により周辺の結晶構造が歪を考慮した際の XAFS 測定の理論値。

## (2) 低熱伝導率を有するハーフヘイスラー化合物を探索するための機械学習アルゴリズムの開発

第一原理計算から計算された様々なハーフヘイスラー化合物の熱伝導率の機械学習の結果を図 1 に示す。6 種類の機械学習のモデルの結果では、Boosted decision tree regression のモデルのみが決定係数 0.8 を超えており、ハーフヘイスラー化合物の熱伝導率をよく再現できている (図 1(a))。単純な線形回帰のような機械学習のモデルでは熱伝導率の機械学習を行うことはできず、特徴量の条件分岐により最適な予測値探索を行う decision tree regression が高い回帰精度を示した。この結果は、熱伝導率は様々な特徴量が複雑に作用することにより、機械学習を行い高い回帰精度を示していることが示唆される。各特徴量の Permutation feature importance を計算結果は、上位 9 個の特徴量でハーフヘイスラー化合物の熱伝導率を学習できている (図 1(b))。より回帰精度を向上させるために、各特徴量のうち上位の組み合わせを複数個組み合わせた際の決定係数の計算を行った。上位 4 つの特徴量を用いて熱伝導率の機械学習を行った際の決定係数は、全ての特徴量を考慮した際よりも決定係数が向上し、0.84 と最も高くなっている (図 1(c))。その際の熱伝導率の予測には特徴量 x55 の格子定数が最も大きく寄与しており、続いて構成元素の原子半径の平均値と 4c サイトの原子半径の差を表す x42 と構成元素の原子量の平均値と 4c サイトの原子量の差を表す x33 が寄与している。様々な物理的な要因が複雑に絡んで発現する熱伝導率は図 1(d) に示すように、全体的に機械学習の予測値とよく一致しており、ハーフヘイスラー化合物の各サイトにおける原子量および原子半径のみの情報のみでほぼ再現できている。

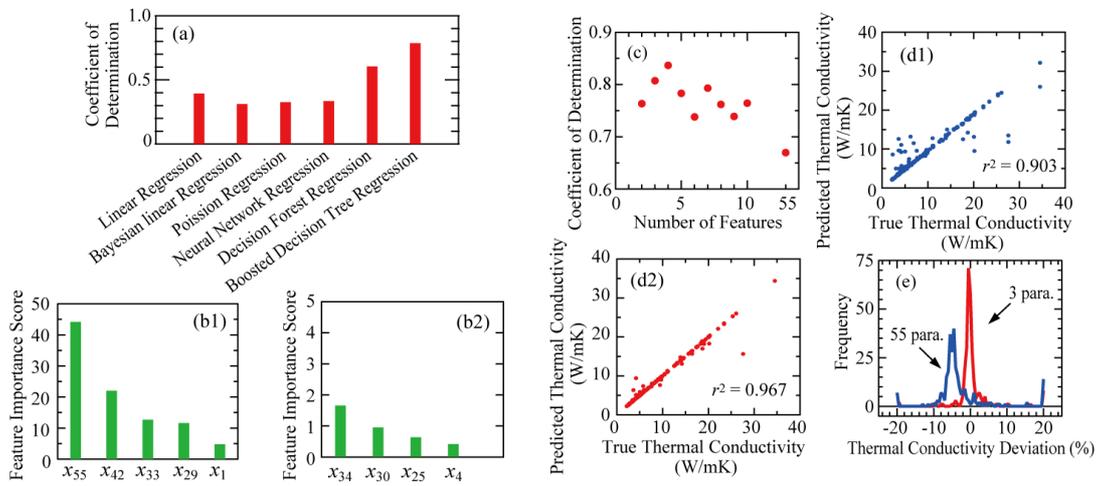


図 1 6つの機械学習モデルを用いて学習した結果から計算された熱伝導率の予測値の決定係数(a)。Boosted decision tree regressionの機械学習モデルにより学習した際の各特徴量の Permutation feature importance(b1, b2)。寄与度が0.1以上の特徴量のみを示している。各特徴量のうち上位の組み合わせを複数個組み合わせた際に得られた機械学習モデルから得られた熱伝導率の予測値から算出された決定係数の特徴量の数の依存性(c)。上位4つの特徴量を用いて Boosted decision tree regressionの機械学習モデルによって予測された熱伝導率と入力値の熱伝導率の比較(d1, d2)。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 M. Matsunami, T. Iizuka, S. Ghodke, A. Yamamoto, H. Miyazaki, and T. Takeuchi	4. 巻 127
2. 論文標題 Hard x-ray photoemission spectroscopy of rhenium substituted higher manganese silicides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 35103
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5128185	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 -
1. 著者名 K. Kimura, K. Yamamoto, K. Hayashi, S. Tsutsui, N. Happo, S. Yamazoe, H. Miyazaki, S. Nakagami, J. R. Stelling, S. Hosokawa, T. Matsushita, H. Tajiri, A. K. R. Ang, and Y. Nishino	4. 巻 101
2. 論文標題 Local Structure and Atomic Dynamics in Fe <sub>2</sub> VAl Heusler-type Thermoelectric Material: The Effect of Heavy Element Doping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 24302
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.024302	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 Y. Nishino, S. Kamizono, H. Miyazaki, K. Kimura	4. 巻 9
2. 論文標題 Effects of Off-stoichiometry and Ti Doping on Thermoelectric Performance of Fe <sub>2</sub> VAl Heusler Compound	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 125003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5123783	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 -
1. 著者名 Masashi Mikami, Yoshiaki Kinemuchi, Kazuya Kubo, Naoki Uchiyama, Hidetoshi Miyazaki and Yoichi Nishino	4. 巻 1
2. 論文標題 Near-Net-Shape Fabrication of Thermoelectric Legs by Flash Sintering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of ELECTRONIC MATERIALS	6. 最初と最後の頁 4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11664-019-07743-0	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 -

1. 著者名 Hidetoshi Miyazaki, Shogo Tateishi, Masaharu Matsunami, Kazuo Soda, Shinya Yamada, Kohei Hamaya, Yoichi Nishino	4. 巻 232
2. 論文標題 Direct observation of pseudo-gap electronic structure in the Heusler-type Fe <sub>2</sub> VAl	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.eispec.2018.12.003	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 -

1. 著者名 Hidetoshi Miyazaki, Osman Murat Ozkendir, Selen Gunaydin, Kosuke Watanabe, Kazuo Soda, Yoichi Nishino	4. 巻 10
2. 論文標題 Probing Local Distortion around Structural Defects in half-Heusler thermoelectric NiZrSn Alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 19820
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-76554-9	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

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 宮崎 秀俊
2. 発表標題 計算科学を活用した低熱伝導率ホイスラー型熱電変換材料の設計と探索
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮崎 秀俊, 増田 真也, 土谷 浩一, 西野 洋一
2. 発表標題 放射光 X 線回折を用いた高圧 ねじり加工を施したホイスラー 型 Fe <sub>2</sub> VAl 化合物の精密構造 解析
3. 学会等名 第16回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮崎秀俊
2. 発表標題 量子ビームによる材料評価を活用した環境調和型熱電変換材料の開発
3. 学会等名 2019年度中部原子力懇談会放射線専門部会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮崎秀俊、田村友幸、三上 祐史、西野洋一
2. 発表標題 第一原理に基づいたホイスラー型Fe <sub>2</sub> VAl化合物のフォノン熱伝導解析
3. 学会等名 日本金属学会 2018年秋期（第163回）講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮崎秀俊、田村友幸、三上 祐史、西野洋一
2. 発表標題 第一原理計算を用いたホイスラー型Fe <sub>2</sub> VAl化合物の格子熱伝導率解析
3. 学会等名 第15回 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮崎秀俊、田村友幸、三上 祐史、西野洋一
2. 発表標題 第一原理計算を用いたホイスラー型 Fe <sub>2</sub> VAl熱電変換材料の格子熱伝導率解析
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤直人、渡邊厚介、宮崎秀俊、井手直樹、玉岡悟司、西野洋一
2. 発表標題 Fe <sub>2</sub> VAl 系熱電材料への窒化物界面導入プロセス条件の探索
3. 学会等名 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅井 萌苗実、宮崎 秀俊、渡邊 厚介、西野 洋一
2. 発表標題 ホイスラー型Fe <sub>2</sub> V <sub>1+x</sub> Al <sub>1-x</sub> 系合金のp型熱電特性に及ぼすTi-Re共置換効果
3. 学会等名 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松波 雅治、飯塚 拓也、S. Ghodke、山本 晃生、宮崎 秀俊、竹内 恒博
2. 発表標題 光電子分光による高マンガンケイ化物の電子構造の研究
3. 学会等名 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎 秀俊、関田 好希、渡邊 厚介、桜庭 裕弥、西野 洋一
2. 発表標題 ホイスラー型Co <sub>2</sub> MnSi <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> 化合物の熱電特性と電子構造
3. 学会等名 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎 秀俊、浅井 萌苗実、渡邊 厚介、保井 晃、高木 康多、西野 洋一
2. 発表標題 ホイスラー型Fe <sub>2</sub> -xRexVAI化合物の熱電特性と電子構造
3. 学会等名 日本金属学会秋季講演大会
4. 発表年 2020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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
トルコ	Tarsus University			