

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05681

研究課題名（和文）第一原理計算と機械学習の融合による不純物ドーブMg₂Si系熱電材料の理論設計研究課題名（英文）Theoretical study of impurity-doped Mg₂Si thermoelectric materials using first-principles calculations and machine learning technique

研究代表者

平山 尚美（Hirayama, Naomi）

島根大学・学術研究院理工学系・准教授

研究者番号：70581750

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：結晶の不純物や格子欠陥に着目した研究では、Mg₂SiのMgサイトへの等電子不純物（Ca）ドーブにより、熱電性能向上に有利な電子状態が得られることが分かった。また、SrSi₂の計算では狭バンドギャップを再現し、伝導性に対する格子欠陥の影響を明らかにした。

さらに、KKR-CPA法に基づく有限温度における計算を実行し、Sbドーブ系の電気伝導率に対するフォノンの効果を明らかにしたほか、実験で得られたAgドーブ系の挙動を再現した。

そして、機械学習ポテンシャルを用いた分子動力学計算では、第一原理計算による安定構造を再現した。しかし、多結晶体の再現には計算コストの課題が残る。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、エネルギー資源の枯渇と環境汚染の問題が加速するなか、熱電変換技術の本格的な普及が望まれている。しかし、既存の主要な熱電材料はBiやTe、Pb等の重金属を含むものが多く、毒性や資源希少性の問題があった。近年厳しさを増す環境規制と資源問題に対応し、かつ高出力な新規熱電材料の開発が喫緊の課題である。

本研究で作成した高精度な機械学習ポテンシャルや、熱電半導体Mg₂Siの有限温度における物性値をよく再現することが示されたKKR-CPA法に基づく計算手法は、材料の微視的構造や熱電輸送特性を調査する上で強力なツールになると期待される。

研究成果の概要（英文）：Our first-principles calculations for Mg₂Si systems doped with impurities have revealed that substituting Mg atoms with iso-electronic impurities (such as Ca) results in favorable electronic states for improving thermoelectric performance. Calculations for impurity-doped SrSi₂ systems reproduced the narrow band gap and revealed the influence of point defects on their carrier conduction.

Furthermore, the effects of phonons on the electrical conductivity of Sb-doped Mg₂Si systems were elucidated through electronic state calculations using the KKR-CPA method and thermoelectric calculations based on the Kubo-Greenwood formula. Moreover, the observed behavior in Ag-doped systems in experiments was successfully reproduced.

Moreover, molecular dynamics calculations using a machine learning potential successfully reproduced stable structures obtained from first-principles calculations. However, there remain challenges in terms of computational cost for replicating polycrystalline structures.

研究分野：物性物理学

キーワード：熱電材料 第一原理計算 機械学習ポテンシャル

1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー資源の枯渇と環境汚染の問題が世界規模で加速するなか、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電変換技術の本格的な普及が望まれている。工場や車両からの廃熱を再資源化できれば、化石燃料使用量と CO₂ 排出量を低減できるほか、昨今では IoT 社会の実現に向けて、環境および生体熱エネルギーを利用した発電により、各種センサーや無線通信機器の自立発電、電池レス化への貢献も期待される。しかし、既存の主要な熱電材料は Bi や Te, Pb 等の重金属を含むものが多く、毒性や資源希少性の問題があるため実用化に限界があった。近年厳しさを増す環境規制と資源問題に対応し、かつ高出力な新規熱電材料の開発が喫緊の課題である。

熱電材料性能は、無次元性能指数 ZT の式、 $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ (電気伝導率 σ , Seebeck 係数 S , 熱伝導率 κ , 絶対温度 T) で表される。この式が示すように、優れた熱電材料を得るには、結晶のように電気を通す一方で、ガラスのように熱を通さない “Phonon Glass Electron Crystal” な性質が求められ、複雑な物性の制御が必要である。多くの熱電材料で ZT の低さが実用化の壁となっているのは、試行錯誤的に複数の物性を最適化することが困難なためである。そのため、次世代熱電材料の創成に向けて、理論と計算科学による材料設計指針に基づくボトムアップ型の材料開発が求められる。

しかし、第一原理計算による従来の理論研究は基本的に単結晶を対象としており、結晶粒界や電極界面の状態、格子欠陥に影響される実際の物性を十分に説明できない。このような不規則性を含む系の扱いは計算コストが大きく、現実的な微細構造を考慮した第一原理計算の実施は困難である。本研究では、このような複雑な系を対象とした電子状態および熱電物性の理論解析について考察した。

2. 研究の目的

従来の第一原理計算による理論研究の限界を超えて、実験結果を再現できる解析手法の確立を目指し、不純物原子、点欠陥などの不規則さや、粒界や界面などの微細構造がおよぼす影響を扱う理論的枠組みを検討する。

3. 研究の方法

本研究では無毒、軽量、安価といった特長をもつ環境低負荷型熱電材料である Mg₂Si や SrSi₂ に着目し、Sb や Ag 等の不純物ドーパ系や格子欠陥を含む試料について電子状態や熱電特性を計算した。

不純物、点欠陥を含む不規則な結晶系については、以下の2つの計算手法(1), (2)を用い、界面をふくむ多結晶体のシミュレーションにむけた研究では、手法(3)を用いた。

(1) 不純物原子や格子欠陥を含む系の電子状態計算

- Mg₂Si において、不純物原子の添加による格子変形が熱電性能に及ぼす影響を調査した。FLAPW 法に基づく第一原理計算を実行し、理想的な等方伸長がもたらす影響を調べたほか、Mg サイトに等電子不純物 (Ca, Sr, Ba) を置換した場合について検討した。

- 低温の熱電材料として注目される SrSi₂ について研究した。この計算では、SrSi₂ の狭いバンドギャップを再現するため、hybrid 汎関数を用いた擬ポテンシャル法に基づく第一原理計算を実行した。

(2) KKR-CPA 法に基づく電子状態計算と輸送係数計算

擬ポテンシャル法などの第一原理計算手法は、基本的に有限温度効果を考慮できず、また、計算コストの高さから低濃度ドーパや不純物の不規則分布を扱いにくいという問題があった。そこで、本研究では、KKR-CPA 法に基づく第一原理電子状態計算と線形応答理論による伝導率計算を実施した。計算ソフトは Akai KKR (Machikaneyama)^[1]を使用した。まず、不純物ドーパ系に対し、有限温度における電子状態計算を行なった。次に、Kubo-Greenwood 公式に基づき、得られた電子状態から輸送係数を計算した。この手法により、有限温度効果や不純物原子のランダム配置を考慮できる上、緩和時間近似を課す必要がないため、高精度な輸送係数計算ができると期待される。

(3) 機械学習ポテンシャルを用いた分子動力学計算

第一原理計算よりも大規模な材料シミュレーションを実行するため、分子動力学計算 (MD 計算) を用いた。ここで、原子間相互作用を精度よく再現するため、第一原理計算をもとに機械学習の手法によりポテンシャルを作成した。まず、点欠陥を含む Mg₂Si 結晶と、Mg, Si を含むランダム構造に対し第一原理 MD 計算を実行した。ここで、温度域は低温から融点付近までとった。その結果を教師データとして、Gaussian Approximation Potential (GAP)^[2]の手法により原子間ポテンシャルを構築した。その後、ポテンシャルの精度を高めるため、GAP を用いた MD 計算から得られた構造に基づき電子状態計算を実行し、その結果を教師データに追加して再学習を行なった。現在は、作成したポテンシャルを用いて、高温の溶融状態から冷却するシミュレーションを行い、多結晶構造の再現に取り組んでいる。

4. 研究成果

(1) 不純物原子や格子欠陥を含む系の電子状態計算

Mg₂Si の研究からは、等方的な格子変形により、ゼーベック係数と電気伝導度を同時に向上させるバンドエンジニアリングが可能であることを示した。さらに、このような構造変化の実現にむけて、Mg サイトに等電子不純物 (Ca, Sr, Ba) を置換する方法を検討した。その結果、Ca ドープ系では、伝導帯の bottom とその直上のバンドが接近し、熱電性能向上に有利な電子状態が得られることが分かった。また、Ca 原子の分布も、熱電特性に影響を与えることが示された。しかし、キャリアドーパ時の熱電係数計算からは、*n* 型熱電性能の向上は見られなかった。一方、*p* 型では、ゼーベック係数の大幅な増加に伴う出力因子の向上が得られ、本手法は *p* 型の性能向上に有効であることが示唆された。

他のシリサイド材料では、低温の熱電材料として注目される SrSi₂ について研究を行った。Hybrid 汎関数を用い、mixing parameter を調整した結果、実験で観測された狭バンドギャップを再現できた。さらに、不純物ドーパ系の調査から、この物質で安定な *n* 型伝導性が実現できないのは、Sr 空孔などの格子欠陥に起因することが示唆された。

以上の計算結果から、熱電特性において格子欠陥が重要な寄与をもたらすほか、不純物原子の分布や、それに起因する結晶格子の歪みも物性を左右する可能性が示された。

(2) KKR-CPA 法に基づく電子状態計算と輸送係数計算

上述した通り、格子の不規則性は熱電性能に大きく寄与することがあるが、supercell 法に基づく計算では、実験で用いられるような低濃度ドーパ系を扱うことが難しい。そこで、低濃度ドーパ系に適した手法として KKR-CPA 法を導入し、さらに有限温度におけるフォノン散乱の効果を取り入れた計算を実行した。

まず、Sb (n 型), Ag (p 型) をドーパした Mg_2Si に対し、有限温度における電子状態計算を行なった。低濃度ドーパの極限をとり計算を実行したところ、バンドギャップ内に不純物準位は形成されず、フェルミ準位が伝導帯内に位置することで n 型伝導性を示すことが分かった。電気伝導率の計算からは、Sb ドーパにより伝導率が単調に増加することが示された。さらに、温度上昇に伴いフェルミ準位付近の状態が増加した結果、伝導率が増加することが分かった。Ag ドーパ系では、実験で得られた非自明な挙動 (Ag 濃度の増加に伴い、最初は伝導率が低下した後、増加に転じる^[3]) を定性的に再現した。

以上のように、KKR-CPA 法および久保グリーンウツの式による計算結果は、 Mg_2Si のキャリア輸送特性を精度よく再現した。この手法は計算コストの面でも優れていることから、たとえば複数不純物の同時ドーパや、不純物と格子欠陥の両方を含む系の計算にも適している。したがって、本手法は新規材料の理論設計において有益であると考えられる。

(3) 機械学習ポテンシャルを用いた分子動力学計算

本研究により作成した機械学習ポテンシャルは、第一原理計算から得られた Mg_2Si 結晶の安定構造を、従来の古典的ポテンシャル (Embedded Atom Method など) よりも精度良く再現した。また、1000 原子程度の系における、熔融後に冷却するシミュレーションでは、冷却スピードを遅くするほど局所的な秩序構造が発生しやすいことが示された。しかし、結晶相を発生させるには長い計算時間を要するが、機械学習ポテンシャルを用いた MD 計算は古典的なポテンシャルを用いた場合よりも計算時間がかかるため、このことが新たな課題となっている。

そこで、現在、熔融した系のなかに微結晶を埋め込み、融点以下で保持することで結晶化を促すシミュレーションを実施している。本研究で得られた高精度な機械学習ポテンシャルを用いて多結晶体を作成できれば、界面構造と熱電特性の関係を理解する上で強力なツールになると期待される。さらに、項目(2)で述べた手法を教師データ取得に用いることで、より効率的かつ高精度なポテンシャル作成の実現を目指している。

【引用文献】

- [1] S. Kou, H. Akai, Solid Stat. Commun. **276**, 1 (2018).
- [2] Albert P. Bartók et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 136403 (2010).
- [3] M. Akasaka et al., J. Appl. Phys. **104**, 013703 (2008).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu, Kakio Hiroki, Yamaguchi Masato, Hirayama Naomi, Imai Yoji	4. 巻 891
2. 論文標題 Enhancement of thermoelectric performance of Mg ₂ Si via co-doping Sb and C by simultaneous tuning of electronic and thermal transport properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 161968 ~ 161968
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2021.161968	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 Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu, Yamaguchi Masato, Hirayama Naomi, Imai Yoji	4. 巻 130
2. 論文標題 Electronic structure tuning of δ -SrSi ₂ by isotropic strain and isoelectronic impurity incorporation: A first-principles study for enhancement of low-temperature thermoelectric performance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 215103 ~ 215103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0063506	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 Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu, Yamaguchi Masato, Hirayama Naomi, Imai Yoji	4. 巻 30
2. 論文標題 Performance comparison of hybrid functionals for describing narrow-gap semiconductors: A study on low-temperature thermoelectric material δ -SrSi ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Computational Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 e00620 ~ e00620
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cocom.2021.e00620	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 Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu, Yamaguchi Masato, Hirayama Naomi, Imai Yoji	4. 巻 634
2. 論文標題 First-principles study of the effects of native defects on the thermoelectric properties of narrow-gap semiconducting δ -SrSi ₂ using the hybrid functional method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physica B: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 413795 ~ 413795
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physb.2022.413795	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 Yamaguchi Masato, Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu, Hirayama Naomi, Imai Yoji	4. 巻 61
2. 論文標題 First-principles study of the structural and thermoelectric properties of Y-doped -SrS_2	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 031002 ~ 031002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac48d7	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 Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu, Hamba Hiroto, Kodama Takuya, Yamaguchi Masato, Hirayama Naomi, Imai Yoji	4. 巻 51
2. 論文標題 Enhanced Thermoelectric Performance of Vertical Bridgman-Grown Mg_2Si by Codoping with Sb and Zn	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 1311 ~ 1321
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11664-021-09404-7	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 Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu, Kadono Tomoyuki, Yamaguchi Masato, Kodama Takuya, Yamaguchi Seiya, Takahashi Shinta, Kayama Yuki, Hiratsuka Kota, Imai Motoharu, Hirayama Naomi, Imai Yoji	4. 巻 129
2. 論文標題 Re-evaluation of the electronic structure and thermoelectric properties of narrow-gap semiconducting -SrSi_2 : A complementary experimental and first-principles hybrid-functional approach	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 115101 ~ 115101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0041670	査読の有無 無
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 Kadono Tomoyuki, Hirayama Naomi, Nishio Tadashi, Yamazawa Shingo, Oki Naoto, Takahashi Yoshinobu, Takikawa Natsumi, Yasui Akira, Nitta Kiyofumi, Sekizawa Oki, Tokumura Mako, Takemoto Shoji, Iida Tsutomu, Kotsugi Masato	4. 巻 117
2. 論文標題 Investigation of local structures and electronic states of Sb-doped Mg_2Si by fluorescence XAFS and HAXPES	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 143901 ~ 143901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0018323	査読の有無 無
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 Hirayama Naomi, Imai Yoji, Hamada Noriaki	4. 巻 127
2. 論文標題 Conduction band engineering of Mg2Si by isotropic strain for enhancement of thermoelectric performance: A first-principles study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 205107 ~ 205107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0001857	査読の有無 無
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 Imai Yoji, Hirayama Naomi, Yamamoto Atsushi, Takarabe Ken-ichi	4. 巻 59
2. 論文標題 Changes of the band structure of Mg2Si induced by interstitial doping with nonmetallic elements	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFC04 ~ SFFC04
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab6567	査読の有無 無
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0件

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Ryoji Funahashi (editor)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 730
3. 書名 Thermoelectric Energy Conversion 1st Edition	

〔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
---------	---------