

# X線吸収端微細構造法による ハーフホイスラー型熱電変換材料の 局所結晶構造解析

宮崎 秀俊\*

## 1. はじめに

工場や自動車から排出される熱を電気に直接変換させることができる熱電変換発電は、電気を発電する際に二酸化炭素を排出しないことから、脱炭素社会への移行および持続可能な社会を実現するためのカギとなるクリーンな発電技術として注目を集めている。熱電変換材料の性能は熱電変換性能  $zT$  を用いて以下の無次元性能指数で評価される<sup>(1)</sup>。

$$zT = \sigma S^2 T / \kappa$$

ここで、 $\sigma$  は電気伝導率、 $S$  はゼーベック係数、 $T$  は絶対温度、 $\kappa$  は熱伝導率である。バンドギャップが約 0.3~0.4 eV の C1b 型ハーフホイスラー合金は、熱電変換材料として最適なキャリア量 ( $n \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ ) を持ち、高いゼーベック係数と高い電気伝導率を示すため、600~1000 K 程度の高温での熱電変換材料としてこれまで多くの研究がなされてきた<sup>(2)-(11)</sup>。近年では、ナノ構造の析出、相分離、局所的な結晶構造の乱れを制御することにより熱伝導率を効率的に低減させる試みが行われており、n 型、p 型ともに高い熱電特性 ( $zT > 1.2$ ) が報告されている<sup>(7)(9)</sup>。このように、ハーフホイスラー合金は、高温領域で使用される次世代熱電変換材料の有望な候補物質の 1 つである。

ハーフホイスラー型 NiZrSn (NZS) 合金は、優れた熱電特性、機械的強度<sup>(12)</sup>、耐酸化性<sup>(13)(14)</sup> を有していることから、高温環境下で動作する熱電発電デバイスの開発に向けて実用化研究が活発に行われている。NZS 合金では、高い結晶対称性にも関わらず、熱伝導率が 1 桁 W/mK 程度であり、この低い熱伝導率が高い  $zT$  に寄与している。NZS 合金における低い熱伝導率は既存の理論と比較して約半分程度で

ある<sup>(15)-(18)</sup>。この不一致は、放射光粉末回折 (SR-XRD) 測定により、ハーフホイスラー化合物中の空孔部位に格子間 Ni が原子欠陥として存在することに起因すると考えられているものの<sup>(19)-(21)</sup>、原子欠陥の存在のみでは NZS 合金における低い熱伝導率を説明することはできない。原子欠陥周辺の原子配位が歪み、熱伝導率の大幅な低下に寄与していると考えられるが、本材料では格子の歪みは観察されていない。SR-XRD 法は、結晶構造中の原子の周期的な配置を調べるための最良の方法ではあるが、この方法では、上述したような結晶中の局所的な格子歪みを確認することができない。原子欠陥周辺の格子歪みの詳細な変化を調べることができれば、歪み量の制御による熱伝導率のさらなる低減が可能になり、より高性能な熱電変換材料の実現が期待できる。

原子欠陥などの特定の原子の周りの原子配位に関する情報を得るための最も強力な実験手法は、放射光のような波長可変の光子源を用いた X 線吸収微細構造分光 (XAFS) 法である。元素選択的な XAFS データは、2 つの部分に分けて扱われる。(i) XANES (Near Edge XAFS) スペクトルは最近接原子の種類に強く影響されるため電子的特徴を反映するのに対し、(ii) EXAFS (Extended XAFS) スペクトルは広範囲の最近接原子の局所的な周期性を反映する。そのため、NZS 合金における EXAFS スペクトルを詳細に調べる事で、原子欠陥周辺の局所的な結晶構造に関する詳細な情報を得ることができる。

最近、筆者らは、XAFS 測定の実験結果とスーパーコンピュータによる空孔サイトへの格子間 Ni 原子の侵入に伴う局所結晶構造の変化の大規模バンド計算を組み合わせることにより、高い熱電変換性能を持つハーフホイスラー型 NZS 合金中に存在する局所歪みの観測に成功し、高い熱電変換性能のしくみを説明することに成功した。本稿では、これ

\* 名古屋工業大学工学部物理工学科；准教授 (〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)  
Local Crystal Structure Analysis of Half-Heusler-Type Thermoelectric Materials by X-ray Absorption Fine Structure Method; Hidetoshi Miyazaki (Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)  
Keywords: thermoelectric materials, half-Heusler alloys, NiZrSn, local crystal structure, X-ray absorption fine structure  
2021年6月25日受理 [doi:10.2320/materia.60.546]

までに著者らが行ってきたハーフホイスラー NZS 合金における局所結晶構造解析の最近の研究成果を紹介する<sup>(22)</sup>。

## 2. ハーフホイスラー型 NZS 合金における空孔サイトへの原子欠陥による局所歪

図 1(a) と (b) は、バンド計算に用いた NZS 結晶構造のモデルである。空孔サイトにおける格子間 Ni の存在が局所的な結晶構造に与える影響を評価するために、格子間 Ni を含まない NZS 合金 ( $\text{Ni}_{32}\text{Zr}_{32}\text{Sn}_{32}$ ) を Model 1, 格子間 Ni 原子を含むハーフホイスラー型 NZS 合金 ( $\text{Ni}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Sn}_{32}$ ) として周辺原子の構造緩和を含まない場合を Model 2, 構造緩和を含む場合を Model 3 として、構造最適化のためのバンド構造計算を行った。バンド計算には VASP-code を用いた<sup>(23)-(25)</sup>。希薄な格子間 Ni が及ぼす局所結晶構造への影響を取り扱うために、ハーフホイスラー合金のユニットセル

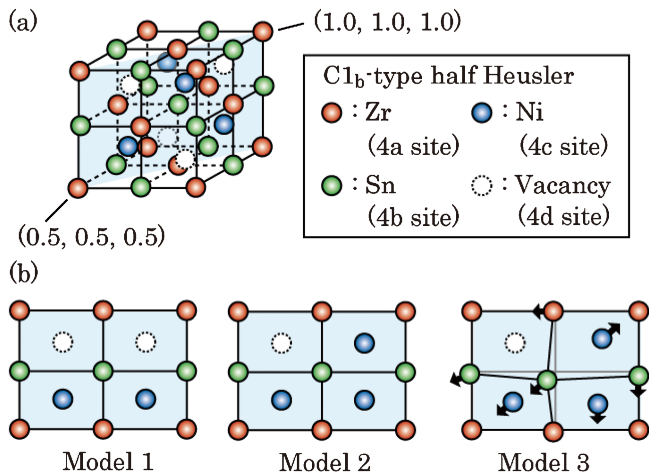


図 1 (a) C1b 型ハーフホイスラー NiZrSn 合金の結晶構造。図中の面は (110) 面を示す。図中の座標は、スーパーセル内の  $\text{Ni}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Sn}_{32}$  の相対座標である。(b) さまざまなハーフホイスラー構造とその欠陥モデルの原子座標：ハーフホイスラー合金の完全な結晶構造を Model 1, 空孔サイトに格子間 Ni を含むが周辺原子の構造緩和を行わない場合を Model 2, 格子間 Ni 周辺の原子を最適な原子位置まで構造的に緩和した場合を Model 3 とした。矢印は、平衡位置から緩和位置への方向を示す。(オンラインカラー)

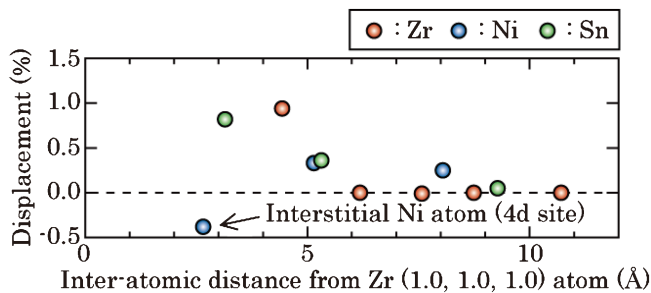


図 2 Model 3 における Zr(1.0, 1.0, 1.0) 原子を基準とした、(110) 面の周囲の各原子の平衡位置からのずれ。(オンラインカラー)

( $\text{Ni}_4\text{Zr}_4\text{Sn}_4$ ) に対して  $2 \times 2 \times 2$  のスーパーセルを用いた。計算に用いた格子間 Ni を含む NZS 合金の組成 ( $\text{Ni}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Sn}_{32}$ ) は、XAFS 測定に用いた NZS 合金の組成 ( $\text{Ni}_{34}\text{Zr}_{33}\text{Sn}_{33}$ ) と比較的一致している。

Ni の格子間欠陥の歪みが周囲の原子に与える影響を調べるため、バンド計算によって最適な原子位置を決定した。図 2 は、Model 3 における Zr(1.0, 1.0, 1.0) 原子を基準にして、(110) 面における各原子が平衡位置からどの程度、ずれているのかを示した結果である。格子間 Ni 周辺の原子は平衡位置から大きくずれており、格子間 Ni に隣接する Zr 原子は平衡位置よりも約 0.9% 程度と最も大きくずれている。格子間 Ni 原子周辺の原子の平衡位置からのずれは、格子間 Ni から距離が離れるほど小さくなる傾向があり、5.5 Å (0.55 nm) 離れた Sn 原子では約 0.4% のずれが観測された。この局所的な結晶の歪の存在が NZS 合金における熱伝導率が理論計算と比較して低いことに関与している可能性が考えられる。

## 3. X 線吸収端微細構造法によるハーフホイスラー型 NZS 合金における原子欠陥への侵入元素が及ぼす局所歪の評価

2 章において、NZS 合金においては、空孔サイトへの格子間 Ni 原子の侵入により、周辺原子の局所的な歪の存在が示唆された。そこで、実験的にこの局所歪の観測を試みるために、NZS 合金に対してあいちシンクロトロン光センター BL5N1 において XAFS 測定を行った。図 3 にハーフホイスラー型 NZS 合金における Zr K 吸収端の XANES スペクトルおよびハーフホイスラー構造中の空孔サイトに格子間 Ni が存在し局所的な歪が生じている際 (Model 3) の XANES ス

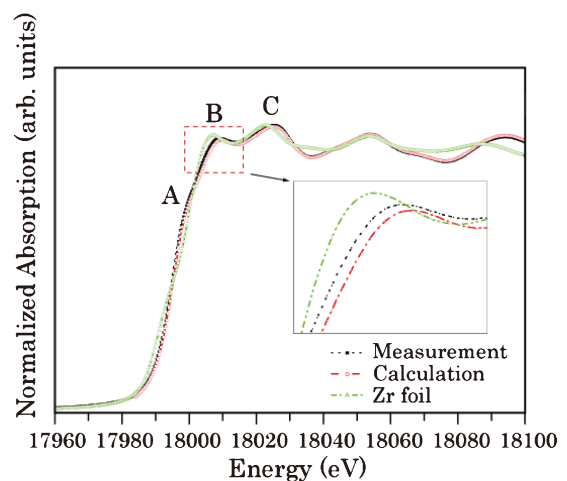


図 3 ハーフホイスラー型 NiZrSn 合金における Zr K 吸収端における XANES スペクトル (点線) およびハーフホイスラー構造中の空孔サイトに格子間 Ni が存在し局所的な歪が生じている際の XANES スペクトルの計算値 (図 1 中の Model 3: 鎖線)。同じビームタイムで測定した Zr 箔 (参照試料) の Zr K 吸収端 XANES スペクトルも示している。(オンラインカラー)

ベクトルの計算値を示す。NZS合金の17998 eVにあるピーク“A”は、 $d-p$ 混成状態に起因するものである<sup>(26)</sup>。1s→5p遷移に対応するメインピークである“B”(Zr金属：18006.6 eV, NZS合金：18008.6 eV)と“C”(Zr金属：18022 eV, NZS合金：18024 eV)に典型的なスプリットピークが観測されている。ピーク“B”は四面体サイト対称からなるZr原子の1s→5p遷移に対応し、ピーク“C”は立方体NZS合金の八面体サイト対称からなるZr原子1s→5p遷移に対応する。Zr  $K$ 吸収端のXANESスペクトルの実験結果は、計算値とよい一致を示している。そこで、FEFF 8.2コード<sup>(27)(28)</sup>を用いてNZS合金のバンドギャップを算出したところ、0.395 eVと計算された。この結果は、欠陥のないNZS合金のバンド構造計算で得られるバンドギャップ0.525 eVよりも小さい<sup>(29)-(32)</sup>。このような挙動は、構造の歪みによってバンドギャップが減少することで説明でき<sup>(33)(34)</sup>、バンドギャップの観点からも局所歪の存在が示唆される。

XANES領域よりも高エネルギー側のEXAFSスペクトルには、測定原子の周辺の局所的な結晶構造に関する情報が含まれている。励起された測定原子の内殻電子は、その余剰エネルギーを運動エネルギーとして近隣の原子間を移動する。この光電子の散乱により、EXAFSスペクトルのテール部分には振動構造が生じる。この振動構造は、干渉の位相が揃っているときは正、位相がずれているときは負となる。スペクトルの振動領域の情報は、XAFS解析ソフトであるATHENAやARTEMISプログラムを使ってEXAFS領域の振動部分を抽出することで解析した。EXAFS領域は、主吸収端の約80 eV高エネルギー側に位置し、400~800 eVのエネルギー範囲内の振動構造を解析した。Zr  $K$ -edge EXAFSスペクトルから抽出したハーフホイスラーNZS合金のEXAFS散乱強度( $\chi$ )をModel 3から計算されるEXAFS散乱強度とともに図4に示す。全体的に測定データと計算データは一致しており、Zr周辺の局所結晶構造は図1中のModel 3となっていることが明らかになった。

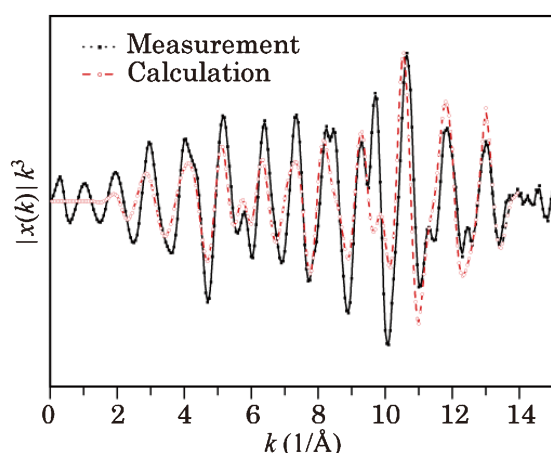


図4 ハーフホイスラーNiZrSn合金のZr  $K$ 吸収端EXAFSスペクトルから計算された散乱強度の実験値と図1中のModel 3から計算された理論値の比較。(オンラインカラー)

ハーフホイスラーNZS合金中のNi原子の $K$ 吸収端XANESスペクトルの実験結果と理論計算結果を図5に示す。図5の“B”で示されるNiの主要な $K$ 吸収端は、1s→4pの遷移によるものである。Ni  $K$ 吸収端XANESスペクトルは8319 eVから立ち上がり始め、8331.3 eVに弱い肩のようなエッジを示す(図5の“A”で示す)。理論計算と実測のスペクトルはよく一致している。測定データと計算データの一致により、Ni周辺の局所結晶構造はZrと同様に図1中のModel 3となっていることが明らかとなった。

Ni  $K$ 吸収端EXAFSスペクトルから抽出したハーフホイスラーNZS合金のEXAFS散乱強度( $\chi$ )を、Model 3から計算される結果とともに図6に示す。Ni  $K$ 吸収端から観測された散乱強度は、Zrにおいて観測された散乱強度ほどは一致していない。一般的に、観測原子周辺の原子配置の乱れが生じた際に散乱強度の減衰が観測される。つまり、Ni原子で観測された散乱強度の不一致は、Ni原子周辺の格子間

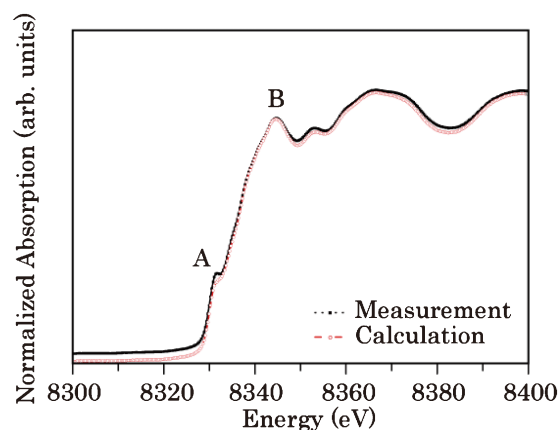


図5 ハーフホイスラー型NiZrSn合金におけるNi  $K$ 吸収端におけるXANESスペクトル(黒点線)および図1中のModel 3から計算されたスペクトルの理論値(赤点線)の比較。(オンラインカラー)

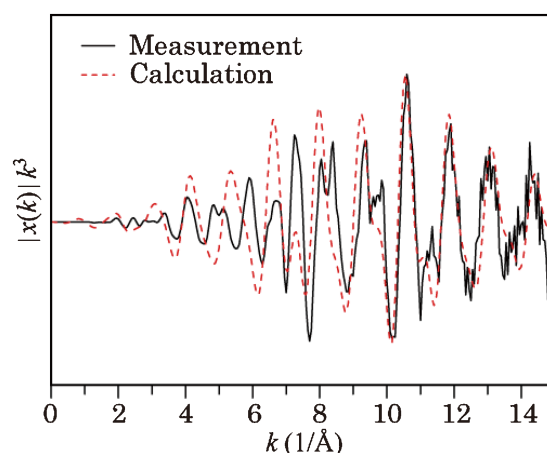


図6 ハーフホイスラーNiZrSn合金のNi  $K$ 吸収端EXAFSスペクトルから計算された散乱強度の実験値と図1中のModel 3から計算された理論値の比較。(オンラインカラー)

ポテンシャルの不安定さを強調しており、Ni 原子周辺の局所結晶構造が乱れていることを示唆している。NZS 合金中における Ni 原子は、ハーフホイスラー構造中の  $4c$  サイトおよび空孔サイト  $4d$  サイトを占める格子間 Ni の 2 種類が存在している。ハーフホイスラー構造の構成元素である  $4c$  サイト周辺の原子が不安定になる可能性は考えにくいいため、空孔サイトへの格子間 Ni 原子の侵入により  $4d$  サイト周辺の原子が不安定になっている可能性が考えられる。その結果、この局所的な結晶の歪の存在が NZS 合金において、理論計算と比較して低い熱伝導率に参与している可能性が示唆される。

#### 4. おわりに

光電子分光法やホール係数の詳細な測定により、NZS 化合物の移動度および電子質量を検証した結果、構造欠陥がメインキャリアの移動度の低下を引き起こし、その結果、ゼーベック係数が増加することが報告されている<sup>(21)</sup>。本研究により観測されたハーフホイスラー構造中の空孔サイトへの格子間 Ni の侵入による欠陥構造が作り出す局所歪は、フォノンが関与する熱伝導率の低減のみならず、電子が関与するゼーベック係数の増大にも寄与している可能性が示唆される。今後、この欠陥構造を積極的に制御する方法が見いだされれば、電子とフォノンの同時制御による更なる熱電変換性能の向上に寄与できると期待される。

本研究は、Osman Murat Ozkendir 教授 (トルコ・Mersin 大学)、Selen Gunaydin 氏 (トルコ・Mersin 大学)、渡邊厚介 (現在、九州工業大学)、曾田一雄名誉教授 (名古屋大学)、西野洋一教授 (名古屋工業大学) との共同研究成果によるものである。また、本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究 (C) (17K06771, 18K04748, 20K05100, 20K05060) の助成を受けて行われた。ここに感謝申し上げます。

#### 文 献

- D. M. Rowe, D. M. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano (ed. Rowe, D. M.), CRC Press, (2006), 1-14.
- R. Kuentzler, R. Clad, G. Schmerber and Y. Dossmann: J. Magn. Mater., **1976** (1992), 104-107.
- Y. Kawaharada, H. Uneda, H. Muta, K. Kurosaki and S. Yamanaka: J. Alloys Compd., **59** (2004), 364.
- S. Sakurada and N. Shutoh: Appl. Phys. Lett., **86** (2005), 082105.
- L. L. Wang, L. Miao, Z. Y. Wang, W. Wei, R. Xiong, H. J. Liu, J. Shi and X. F. Tang: J. Appl. Phys., **105** (2009), 013709.
- Y. Kimura, T. Tanoguchi and T. Kita: Acta Mater., **58** (2010), 4354.
- M. Schwall and B. Balke: Phys. Chem. Chem. Phys., **15** (2013), 1868-1872.
- K. Hattori, H. Miyazaki, K. Yoshida, M. Inukai and Y. Nishino: J. Appl. Phys., **117** (2015), 205102.
- E. Rausch, B. Balke, J. M. Stahlhofen, S. Ouardi, U. Burkhardt and C. Felser: J. Mater. Chem. C, **3** (2015), 10409-10414.
- Y. Chai, T. Oniki, T. Kenjo and Y. Kimura: J. Alloys Compd., **662** (2016), 566.
- Y. Tang, X. Li and L. H. J. Martin, E. C. Reyes, T. Ivas, C. Leinenbach, S. Anand, M. Peters, G. J. Snyder and C. Battaglia: Energy Environ. Sci., **11** (2018), 311.
- G. Rogl, A. Grytsiv, M. G urth, A. Tavassoli, C. Ebner, A. W unschek, S. Puchegger, V. Soprunyuk, W. Schranz, E. Bauer, H. M uller, M. Zehetbauer and P. Rogl: Acta Mater., **107** (2016), 178.
- O. Appel, G. Breuer, S. Cohen, O. Beerli, T. Kyratsi, Y. Gelbstein and S. Zalkind: Materials, **12** (2019), 1509.
- H. B. Kang, U. Saparamadu, A. Nozariasbmarz, W. Li, H. Zhu and B. Poudel: ACS Appl. Mater. Interfaces, **12** (2020), 36706-36714.
- J. Carrete, W. Li, N. Mingo, S. Wang and S. Curtarolo: Phys. Rev. X, **4** (2014), 011019.
- L. Andrea, G. Hug and L. Chaput: J. Phys.: Condens. Matter., **27** (2015), 425401.
- S. N. H. Eliassen, A. Katre, G. K. H. Madsen, C. Persson, O. M. L ovvik, K. and Berland: Phys. Rev. B, **95** (2017), 045202.
- M. Schrade, K. Berland, S. N. H. Eliassen, M. N. Guzik, C. Echevarria-Bonet, M. H. S orby, P. Jenu , B. C. Hauback, R. Tofan, A. E. Gunnas, C. Persson, O. M. Lovvik and T. G. Finstad: Sci. Rep., **7** (2017), 13760.
- H. Xie, J. Mi, L. Hu, N. Lock, M. Chirstensen, C. Fu, B. B. Iversen, X. Zhao and T. Zhu: CrystEngComm, **14** (2012), 4467.
- H. Miyazaki, T. Nakano, M. Inukai, K. Soda, Y. Izumi, T. Muro, J. Kim, M. Takata, M. Matsunami, S. I. Kimura and Y. Nishino: Mater. Trans., **55** (2014), 1209-1214.
- C. Fu, M. Yao, X. Chen, L. Z. Maulana, X. Li, J. Yang, K. Imasato, F. Zhu, G. Li, G. Auffermann, U. Burkhardt, W. Schnelle, J. Zhou, T. Zhu, X. Zhao, M. Shi, M. Dressel, A. V. Pronin, G. J. Snyder and C. Felser: Adv. Sci., **7** (2020), 1902409.
- H. Miyazaki, O. M. Ozkendir, S. Gunaydin, K. Watanabe, K. Soda and Y. Nishino: Sci. Rep., **10** (2020), 19820.
- J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett., **77** (1996), 3865.
- P. E. Blochl: Phys. Rev. B, **50** (1994), 17953.
- G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B, **59** (1999), 1758.
- M. T. Colomer, S. D iaz-Moreno, R. Boada, M. Maczka and J. Chaboy: Phys. Rev. B, **89** (2014), 094101.
- A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson: Phys. Rev. B, **56** (1997), R1712.
- M. Newville: J. Synchrotron Radiat., **8** (2001), 322.
- J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen and J. Yang: Adv. Funct. Mater., **18** (2008), 2880.
- D. F. Zou, S. H. Xie, Y. Y. Liu, J. G. Lin and J. Y. Li: J. Appl. Phys., **113** (2015), 193705.
- G. Fiedler and P. Kratzer: Phys. Rev. B, **94** (2016), 075203.
- T. Fang, X. Zhao and T. Zhu: Materials, **11** (2018), 847.
- L. F. Mattheiss: Phys. Rev. B, **43** (1991), 1863.
- J. W. Simonson and S. J. Poon: J. Phys.: Condens. Matter, **20** (2008), 255220.



宮崎秀俊

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 2009年3月 名古屋大学大学院工学研究科博士課程  
 後期課程修了  
 2009年4月 自然科学研究機構分子科学研究所 極  
 端紫外光研究施設 研究員  
 2011年4月 名古屋工業大学若手研究イノベーション養  
 成センター テニュアトラック助教  
 2014年1月一現職  
 専門分野：高機能性材料の開発、量子ビームおよび理  
 論計算を用いた結晶・電子状態解析  
 ◎ホイスラー化合物を中心に新規熱電変換材料の性能  
 向上および量子ビームを用いた機能性メカニズムの  
 解明に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★