低温排熱を直接電気エネルギーに変換する高性能熱電変換材料の開発

研究代表者 鳥取大学工学部機械物理系学科 教授 陳 中春

1. 緒言

近年,エネルギー問題や地球温暖化問題の深刻化につれて,産業・民生分野から捨てら れている廃熱を電気エネルギーに変換する熱電発電が,省エネルギーと CO₂排出量を削減 する技術として注目されている.産業分野の排熱実態調査報告書 □によると,鉄鋼・化学・ 電力等 15 業種から排出された未利用熱のうち,200℃未満の未利用熱量(排ガス熱量)が 未利用熱量合計の 76%を占めている.この莫大な未利用低温排熱を電気エネルギーとして 回収し有効利用することは,逼迫したエネルギー需要の緩和になるのみならず,CO₂排出 削減に対する貢献の面からも極めて重要である.

熱電発電を効果的に実現するためには、高性能の熱電変換材料が必要不可欠である.熱 電素子の変換効率は熱電性能指数(Z)あるいは無次元性能指数(ZT)に依存し、式(1)より定 義される.

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa} \tag{1}$$

ここで、 α はゼーベック係数、 ρ は電気抵抗率、 κ は熱伝導率、Tは絶対温度である、ゼーベック係数が大きく、電気抵抗率と熱伝導率が低いほど、熱電素子としての性能が優れている.

ビスマステルライド(Bi₂Te₃)化合物は室温近傍でゼーベック係数が大きく,また,Bi₂Te₃ と Sb₂Te₃ あるいは Bi₂Se₃ との固溶体,つまり Bi₂Te₃の一部を Sb や Se に置換することに よって, *p*型半導体にも *n*型半導体にもすることができる. Bi₂Te₃系熱電変換素子は,室 温近傍で最も優れた熱電材料として知られており,現在,主にペルチェ効果を利用して室 温近傍における電子機器の精密温度制御や冷却に応用されている²⁾. 一方,ゼーベック効 果を利用した排熱発電も注目を集めているが,Bi₂Te₃系化合物の熱電性能はまだ低く,熱 電変換効率が小さいため,低温排熱発電はほとんど実用化されていないのが現状であり, 材料特性の向上およびそれに伴う熱電変換効率の改善が産業界から強く求められている.

Bi₂Te₃ 系熱電変換素子の製造方法として,一方向凝固法(例えば,ゾーンメルティング 法³⁾や Bridgman 法⁴)と粉末冶金法(主にホットプレス法⁵)に大別される.一方向凝固 法では,凝固方向に基底面がそろう多結晶となることから凝固方向の熱電特性が優れてい る.しかしながら,結晶粒が極めて大きいため,素子の断面サイズが小さくなるに従い, へき開破壊が生じやすくなり,モジュール化することが困難あるいは歩留まりの低下等の 問題がある.そのため,微小モジュールを構成する素子断面サイズが1mm²以下となる素 子の作製では,鋳造されたインゴットを粉砕,ホットプレスにより焼結することで機械的 性質は著しく向上するが,結晶配向が乱れ,熱電性能は一方向凝固材に比べ劣る.このように,一方向凝固法とホットプレス法では,熱電性質と機械的性質の両立が困難である.

2001年、 Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 の薄膜人工超格子素子がZT = 2.4 (室温)を示す画期的な成果が 発表された⁶. しかしながら、実用の観点からは、薄膜であるがゆえの低い製造効率や大 きな接触抵抗等の欠点がある. 一方、 Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 超格子材料が優れた熱電性質を有する 原因は、超格子構造の周期性ではなく、高密度の界面の存在による熱伝導率の低下に起因 するものである. したがって、 Bi_2Te_3 系バルク材の結晶粒を微細化させ、ナノ構造制御や 高密度の粒界が導入できれば、熱電性質・機械的性質の高性能化、かつ高い製造効率が期 待でき熱電変換効率の向上への道は近いと思われる.

近年,研究代表者ら⁷⁻¹⁶は材料の結晶粒の微細化・結晶配向化および作製歩留り向上の 観点から,メカニカルアロイング(MA)と熱間押出し加工を組み合わせるプロセスを提案し ている.このプロセスにより,結晶粒の微細化と結晶の配向化を同時に実現することが可 能であり,熱電性質と機械的性質の両立に寄与すると期待されている.これまで,MAと 熱間押出しプロセスにより, *p*型材料(Bio.4Sb1.6Te3)の熱電性能指数が20%向上し,硬さが 2.5 倍と大きく上昇した.しかしながら,*n*型材料(Bi2Te2.85Se0.15)の場合,同様なプロセス を用いて結晶粒の微細化と結晶配向化が実現されたが,熱電性能はまだ低い.その主な原 因として,*n*型材料が高いキャリア濃度を有することおよび双晶界面の割合が少ないこと が挙げられる.*n*型材料の熱電性質を向上させるために,キャリア濃度を制御する必要が あると考えられる.

本研究では、n型化合物 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}を対象として、結晶粒微細化と結晶配向化を制御 することに加えて、キャリア濃度を制御する目的で微量の Cu をドーパントとして添加し、 また、高い電気伝導率を有する 2 次元層状化合物 MXene との複合化による電気伝導率の 向上を図る. Cu ドーピングと MXene の添加による n 型化合物の組織や熱電性質に及ぼ す影響を明らかにするとともに、機械学習により加工条件の最適化を行い、Bi₂Te₃系バル ク材料の熱電性質の向上を目指す.

2. 実験方法および条件

出発原料として,高純度のBi (99.99%,粒径 63~106µm), Te (99.99%, 平均粒径 45µm), Se (99.9%, 10µm), Cu (99.9%, 1µm と 45µm)の粉末を用いた. これらの粉末を Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} や Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} (x = 0 ~ 0.1)の組成になるように秤量し,遊星型ボール ミルを用いて回転速度 200rpm, Ar 雰囲気中で 12 時間 MA 処理を行い, Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} や Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} の化合物粉末を作製した. 得られた粉末を金型で圧粉後,押出し比 25, 押出し温度 340 ~ 450℃の条件で熱間押出し加工を行った. なお, MA により合成した Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 粉末の一部に,微量の MXene 化合物である Ti₃C₂T_x (T は O, OH, F 等の官 能基)を第二相として添加し,さらに放電プラズマ焼結(SPS)あるいは SPS 後の熱間押出し 加工によって混合粉末を緻密化させた. 作製した試料に対して、アルキメデス法による密度測定、XRD による相同定およびリー トベルト解析、SEM や EBSD による組織観察・解析を行った. 結晶の配向性については、 Lotgering 法 ¹⁷⁾によって定量評価した. また、ホール効果測定によりキャリア濃度と移動 度を、熱電性能測定装置によりゼーベック係数と電気抵抗率を、レーザーフラッシュ法に より熱伝導率を測定し、無次元性能指数 *ZT*を算出した.

3. 実験結果および考察

3.1 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}バルク材料の熱電性質に及ぼす Cu ドーピングの影響

Fig. 1(a)に、平均粒径 45µm の Cu 粉末を用いて押出し成形した Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 試料 の押出し方向に平行な縦断面の XRD パターンを示している. すべてのピークは Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 単相に帰属され、Cu をドーピングした試料ではピークのシフトは観察され なかった. また、Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 試料 ⁹と同様に、(006)や(0015)のような(001)基底面は、 押出し後に押出し方向に平行に配向することが確認された. Lotgering 法 ¹⁷⁾を用いて(001) の配向因子 *foon*と Cu 添加量の関係を Fig. 1(b)に示す. Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}に少量の Cu を添加 すると *foon*が減少する傾向から、Cu が熱間押出し中の基底面の回転を抑制したことがわ かる. しかし、Cu をさらに添加しても *foon*はほとんど変化しなかった.



Fig. 1 (a) XRD patterns of the extruded Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} samples and (b) dependence of orientation factor *f*₀₀₀ on Cu content

XRD のデータを用いて、リートベルト法 ¹⁸⁾により Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 押出し試料の格子 定数を算出した結果を Fig.2(a)に示す.格子定数の a と b (a = b)は x=0.1 を除いてほとん ど変化しなかったが、cは x=0.05 まで Cu 含有量の増加とともに上昇し、その後わずかに 減少した.これらの結果から、ドープされた Cu 原子は、Te(1)-Te(1)層間の格子間サイト に挿入されていると推定される (Fig.2(b)).その理由として、Te(1)-Te(1)は、ファンデルワ ールス力によって結合されており、共有結合やイオン結合で結合した Bi-Te に比べ、ヘテ ロな原子をより容易に固溶できると考えられる.このような格子間 Cu 原子は、ファンデ ルワールス力と比較して Te(1)原子に強いトラッピング力を与えることが可能である.



Fig. 2 (a) Lattice constants a, b, and c as a function of Cu content and (b) a schematic drawing of Cu intercalated Bi₂Te₃ lattice structure

Fig. 3 は、異なる Cu 含有量の Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 押出し試料の縦断面の IPF マップであ り、双晶境界 (TB) を黒線で表した. Cu 無添加の試料 (Fig. 3(a)) は、ほぼ等軸の微細結 晶粒を示し、TB はわずかであった.また、EBSD のデータより求めた極点図から 0001 優 先方位を有することが確認された.しかし、Cu をドープした Cu_{0.05}Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 試料の 結晶粒は、概ね押出し方向に沿って伸びており、双晶界面の割合は著しく増加した(Fig. 4(b)).さらに、基底面である{0001}の集合組織は弱くなり、これは Fig.1 に示した Cu ド ーピングによる配向因子 *foot*の減少と一致している.Cu の添加は結晶粒の形態に大きな 変化をもたらすが、Fig. 4(a)に示すように、測定した平均結晶粒径は Cu 添加量にほとん ど影響を受けないことが分かる.Cu ドーピングによる配向因子 *foot*,双晶界面および結晶 粒形態の変化は、上述した格子間 Cu 原子による Te(1)原子のトラッピング状態に起因する と思われる.なお、Bi₂Te₃は最大~3mg Cu/g まで固溶できる ¹⁹ことから、Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} の場合、x≥0.05 では飽和状態になると推定される.そのため、Cu の添加量が x≥0.05 にな ると、平均粒径や配向因子、双晶界面の割合など組織的特徴がほとんど変化しなかった.

Cu をドープした試料における伸長した結晶粒形態と双晶界面の増加は,熱間押出し中の変形メカニズムの変化によるものと思われる. 菱面体晶系の Bi₂Te₃系層状化合物の塑性変形は,主に基底面上の転位すべりによって起こることがよく知られているが,双晶対が {0001}基底面を双晶面として共有する Te(1)-Te(1)層では,双晶が容易に発生することが確認されている¹²⁾. したがって,Cu ドープ試料で双晶の活性化も,前述のように Te(1)原子のトラップ状態に起因し,これにより,熱間押出し中の基底面転位すべりが抑制されると考えられる.



Fig. 3 Inverse pole figure (IPF) maps of the $Cu_xBi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ samples with twin boundaries drawn by dark lines, (a) x = 0, (b) x = 0.01, (c) x = 0.015, (d) x = 0.03, (e) x = 0.05, and (f) x = 0.1



Fig. 4 Dependences of (a) average grain size and (b) twin-boundary fraction on Cu content

Fig. 5(a)に Cu をドープした Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 押出し試料のキャリア濃度と移動度を示 す. Cu 含有量の増加に伴い,キャリア濃度は x=0.05 まで著しく減少し,その後緩やかに 変化する. x≤0.05 でキャリア濃度の減少は,Bi₂Te₃から各 Te 原子の昇華が 2 つの自由電 子を供給できる ²⁰⁻²²ため,格子間 Cu 原子による Te(1)原子のトラッピング状態に起因す るが, x>0.05 の緩やかな変化は Cu の飽和によるものと思われる.また,キャリア移動度 は Cu 添加量の増加に伴う変化はほとんど見られず,Cu 添加によるキャリア移動度への 影響は小さいことを示している.その結果,Cu 添加量の増加に伴って,キャリアに依存す るゼーベック係数(絶対値)および電気抵抗率ともに増加した(Fig. 5(b)).

Fig. 5(c)は Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 押出し試料の全熱伝導率(κ)およびその格子成分(κ_{r} pho)と キャリア成分(κ_{r} car)の Cu 添加量の依存性を示したものである. 全熱伝導率は Cu 添加量 の増加とともに減少し, Cu の添加量が $x \ge 0.05$ では全熱伝導率はほとんど変わらず,約 1W/mK になっている. また,熱伝導率の格子成分はほとんど変化せず,Cu 添加による熱 伝導率の低下はキャリア濃度の減少に起因することが明らかになった. Cu の添加による ゼーベック係数の増加およびキャリア熱伝導率の低下の結果,Fig.5(d)に示すように,ZT が向上し,x=0.05の時に最大値(ZT=0.86)が得られた. このことから Cu の添加は MA ー熱間押出しプロセスにより成形された n型 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} バルク試料の熱電性質の改善 に有効であることが示された.



Fig. 5 Cu content dependences of (a) carrier concentration and mobility,
(b) Seebeck coefficient and electrical resistivity, (c) thermal conductivity, and
(d) figure of merit ZT of the extruded Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15} samples

3.2 機械学習による n型バルク材料の化学組成と加工条件の最適化

n型 Bi₂Te₃系バルク材料の化学組成や押出し条件の影響を調べるとともに、Cu 粒子の大きさ・添加量,結晶粒径等組織的特徴を数値化させ,機械学習により押出し加工条件の最適化およびプロセスー組織-特性の関係を検討した^{23,24}. Fig. 6(a)は,ZT値と押出し温度(T_E),Te 含有量(Te),およびCu 粒径(Cu_45:45µm,Cu_1:1µm)とその含有量を含む化学組成・加工条件の関係をまとめたものである.ZT は材料の化学組成や加工条件に強く依存す

ることが示され,400℃で押出した Cu_{0.05}Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} (Cu_45) 試料で最大値 0.86 が得ら れた (Fig. 5(d), Fig. 6(a)). このような離散的な実験データは,最大値をおおよそ捉えてい るが,最適な ZT 値を見落とす可能性がある.そこで,実験データを用いて機械学習によ り最適な ZT とそれに対応する化学組成および加工条件を探索した.

特徴評価と選択のために変数のピアソン相関係数を推定した結果を Fig. 6(b)に示す. Cu 含有量は ZT と高い相関係数を示し,熱電特性に大きな影響を与えていることを示唆して いる. ZT は a, ρ , κ の物理量に依存する無次元の独立変数であるため,ZT を目的変数と して選択した.本研究では,回帰モデルを確立するための入力変数として,押出し温度(T_E), Te の含有量(Te), Cu の含有量(Cu), Cu の粒径(CuSize)のような加工条件や化学組成変数 を用い,出力変数として,特性変数ZT を選択した.



Fig. 6 (a) ZT as a function of processing and composition variables. When tuning the extrusion temperature, the composition is Cu₀Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}; when tuning the Te content, the composition and extrusion temperature are Cu₀Bi₂Te_{2.85}-3.00Se_{0.15} and 400°C, respectively; and when tuning the Cu content, the composition and extrusion temperature are Cu_{0-0.10}Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} and 400°C, respectively. (b) Pearson correlation coefficient map. (c) Performance of ANN, SVR, and RF models. (d) Explored maximum ZT and its corresponding processing and composition variables.

Fig. 6(c)にフィットした人工ニューラルネットワーク(ANN), サポート・ベクトル回帰 (SVR), ランダムフォレスト(RF)モデルの精度を示している. ANN, SVR, RFの3つの モデルの中で, SVR モデルが訓練データとテストデータの二乗平均平方根誤差 (RMSE) が最も小さいことを示した. しかし, ANN と SVR モデルの訓練データとテストデータの RMSE の差は RF モデルのそれよりもはるかに大きく、これは、ANN と SVR モデルがオ ーバーフィットしている可能性を示唆し、これら3つのモデルの中で RF モデルが最適で あると考えられる.

遺伝的アルゴリズム (GA) を用いて最大 ZT とそれに対応する化学組成/加工条件を探索した結果を Fig.6(d)に示す.予想された ZT値 (1.07) は,実験の最大値 (0.86) より 23% 高かった. 機械学習により予測した ZTの最大値が出現する条件を用いて押出し実験で検証した結果, x = 0.085 で Cu をドープした押出し試料の ZTが 0.97 に達し,機械学習の有用性を確認した. なお,実験的検証値と予測値の僅かなずれは,機械学習に用いたサンプル量の不足によるものと考えられる.

3.3 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} バルク材料の熱電性質に及ぼす MXene 添加の影響

n型 Bi₂Te₃系バルク材料の熱電性質を向上するもう一つの方策として、高い電気伝導性 を持つ 2 次元層状化合物である MXene (Ti₃C₂T_x) との複合化を試みた. Fig. 7 に SPS と

SPS 後の熱間押出し加工 (SPS/HE) によって成形された Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}/0.05%MXene 試料 のSEM 観察組織を示す. 組織中の 大きな黒い領域はMXene であり, 小さな黒点は主に Te-rich 相であ ることが EDS 分析により確認され た. また, SPS 後に熱間押出し成 形された試料は, MXene が押出し 方向に平行に配向する傾向を示し た. Te-rich 相の存在は, SPS や熱 間押出し段階でTe が昇華したため と思われる.

Fig. 8(a-c)は, SPS により成形し た試料の IPF マップを示したもの である. MXene 無添加試料の平均 結晶粒径は約 0.7µm であったが,



Fig. 7 SEM images of (a) SPSed and (b) SPSed/ HEed Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}/0.05% MXene samples,
(c) and (d) correspond to enlarged images of the yellow rectangular regions in (a) and (b), respectively

MXene の添加によって結晶粒径がわずかに大きくなる傾向が見られた. これは MXene の 構成元素が焼結中に原子拡散を通じて結晶粒の成長が促進されたことを示唆している. Fig. 8(b)と(d)を比較すると, SPS で焼結した試料をさらに熱間押出し加工を施すことによ って,結晶粒がさらに成長することを示した. これは, SPS 後の熱間押出しにより高温で 晒される時間が長くなることによるものと考えられる. 一方, Fig. 8(e)と(f)に示す極点図 から, SPS 試料の弱い集合組織に対して,押出し試料の{0001}基底面が押出し方向に平行 に配向していることがわかる.これらの結果は Bi₂Te₃ 化合物の押出し挙動と良く一致して いる ^{25,26)}.



Fig. 8 (a-c) IPF maps on horizontal sections (perpendicular to the loading direction) of SPSed Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} samples with (a) 0%, (b) 0.05%, and (c) 0.1% MXene, (d) IPF map on longitudinal section (parallel to the extrusion direction) of SPSed/HEed Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}/0.05% MXene sample. {0001} pole figures of
(e) SPSed and (f) SPSed/ HEed Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}/0.05% MXene samples

MXene と複合化した Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}試料の 熱電性質については, MXene の添加によりゼ ーベック係数と熱伝導率がやや増加したが, Fig. 9 に示すように, 0.05%MXene を添加し た SPS 試料の電気抵抗率が大幅に低下した. これは, 電気伝導性が高い (即ち, 電気抵抗 率が低い) MXene との複合化,および MXene の添加に伴う結晶粒の成長に起因すると思 われる. その結果, SPS で成形した Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}/0.05%MXene 試料のパワーフ ァクター (*a*²/*p*) と *ZT* 値は, 無添加試料に



Fig. 9 Electrical resistivity of SPSed and SPSed/HEed Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}/MXene samples as a function of MXene content

比べてそれぞれ 2.5 倍と 2.2 倍上昇した.また,SPS と熱間押出し加工を組み合わせた場合,作製された試料の電気抵抗率がより低いレベルを示し,パワーファクターと ZT 値の両方がさらに向上した.

- 4. 結論
 - (1) n型 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 化合物に Cu を導入することによって,双晶変形が活性化され, 双晶界面の割合は著しく増加した.また,0001 方位は弱くなり,その配向因子が低 下した.これは格子間 Cu 原子による Te(1)原子のトラッピング状態に起因すると思 われる.
 - (2) Cu をドープした Cu_xBi₂Te_{2.85}Se_{0.15}押出し試料のキャリア移動度はほとんど変わらな いが,キャリア濃度は Cu 添加量の増加に伴って低下した.その結果,Cu 添加量の 増加に伴ってゼーベック係数(絶対値)と電気抵抗率は増加し,熱伝導率は減少した. 無次元性能指数 ZT は x=0.05 の時に最大で 0.86 に達し,無添加材より ZT が大きく 向上した.このことから Cu の添加は MA-熱間押出しプロセスにより成形された n 型バルク材料の熱電性質の改善に有効であることが示された.
 - (3) 遺伝的アルゴリズムを用いて最大 ZT とそれに対応する化学組成/加工条件を探索 した結果,最大 ZT=1.07 が予測された.この機械学習により予測した ZT の最大値 が出現する条件を用いて押出し実験で検証したところ,x=0.085 で Cu をドープした 押出し試料の ZT が 0.97 に達し,機械学習の有用性を確認した.
 - (4) Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} 化合物と 2 次元層状化合物 MXene との複合化によりゼーベック係数 と熱伝導率がやや増加したが, 0.05%MXene の添加で電気抵抗率が大幅に低下した. その結果, SPS で成形した Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}/0.05%MXene 試料のパワーファクターと *ZT*値は, 無添加試料に比べてそれぞれ 2.5 倍と 2.2 倍に上昇した. また, SPS/押出 しにより作製された試料のパワーファクターと *ZT*値は, 電気抵抗率の低下によりさ らに向上した.

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人JFE21世紀財団2022年度技術研究助成の支援によって 行われたものであることを記し、ここに深甚なる謝意を表します.また、研究の遂行にあ たり実験で多大な協力を頂いた北川裕之准教授、音田哲彦准教授、王志磊准教授、衣立夫 助教、大学院生の船田敏幸さん、渡邉衿子さん、小林亮平さんに感謝いたします.

参考文献

- 1) 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合,産業分野の排熱実態調査報告書,(2019).
- 2) J.T. Im, K.T. Hartwig, J. Sharp, Acta Mater., 52 (2004) 49-55.
- P. J. Taylor, J. R. Maddux, W. A. Jesser, F. D. Rosi, J. Appl. Phys., 85 (1999) 7807-7813.
- 4) W. M. Yim, F. D. Rosi, *Solid-State Electron.*, 15 (1972) 1121-1134.
- 5) J.Y. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta, J. Alloys Compd., 312 (2000) 326-330.
- R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature*, 413 (2001) 597-602.
- Y. Nagami, K. Matsuoka, T. Akao, T. Onda, T. Hayashi, Z.-C. Chen, *J. Elect. Mater.*, 43 (2014) 2262-2268.
- Z.L. Wang, K. Matsuoka, T. Araki, T. Akao, T. Onda, Z.-C. Chen, *Procedia Eng.*, 81 (2014) 616-621.
- 9) Z.L. Wang, T. Akao, T. Onda, Z.-C. Chen, J. Alloys Compd., 663 (2016) 134-139.
- 10) Z.L. Wang, T. Akao, T. Onda, Z.-C. Chen, J. Alloys Compd., 684 (2016) 516-523.
- Z.L. Wang, Y. Yokoyama, T. Akao, T. Onda, Z.-C. Chen, J. Jpn Soc. Powder Powder Metall., 63 (2016) 613-617.
- 12) Z.L. Wang, T. Araki, T. Onda, Z.-C. Chen, Scr. Mater., 141 (2017) 89-93.
- 13) Z.L. Wang, T. Akao, T. Onda, Z.-C. Chen, Scr. Mater., 136 (2017) 111-114.
- 14) Z.L. Wang, T. Araki, T. Onda, Z.-C. Chen, J. Mater. Sci., 53 (2018) 9117-9130.
- 15) Z.L. Wang, T. Onda, Z.-C. Chen, Scr. Mater., 146 (2018) 119-122.
- 16) Z.L. Wang, Y. Yokoyama, T. Onda, Y. Adachi, Z.-C. Chen, Adv. Electron. Mater., 5 (2019) 1900079.
- 17) F. K. Lotgering, J. Inorg. Chem., 9 (1959), 113-123.
- R. A. Young, The rietveld method, International union of crystallography, Chester, United Kingdom, (1993), p. 1.
- 19) J.B. Maclachlan, W.H. Kruesi, D.J. Fray, J. Mater. Sci., 27 (1992) 4223-4229.
- 20) W.S. Liu, Q. Zhang, Y. Lan, S. Chen, X. Yan, Q. Zhang, H. Wang, D.Z. Wang, G. Chen, Z.F. Ren, Adv. Energy Mater., 1 (2011) 577-587.
- 21) L. Hu, T. Zhu, X. Liu, X. Zhao, Adv. Funct. Mater., 24 (2014) 5211-5218.

- 22) Y. Pan, T.R. Wei, C.F. Wu, J.F. Li, J. Mater. Chem. C, 3 (2015) 10583-10589.
- 23) Z.L. Wang, Y. Adachi, Z.-C. Chen, Adv. Theor. Simul., 2 (2019) 1900197.
- 24) Z.L. Wang, T. Funada, T. Onda, Z.-C. Chen, Mater. Today Phy., 31 (2023), 100971.
- 25) S. Miura, Y. Sato, K. Fukuda, K. Nishimura, K. Ikeda, *Mater. Sci. Eng. A*, 277 (2000) 244-249.
- 26) Z.-C. Chen, K. Suzuki, S. Miura, K. Nishimura, K. Ikeda, *Mater. Sci. Eng. A*, 500 (2009) 70-78.