

機械学習によるビスマステルライド系熱電変換材料の性能向上

【概要】

鳥取大学工学部の Z.L. Wang 博士(現北京科技大学准教授)、陳中春教授らは、少量の離散的な実験データを用いて、機械学習により Bi-Te-Se 系バルク熱電材料の化学組成や加工条件の最適化に成功しました。より高い押し出し温度、高 Cu 含有量、および Te の欠損による加工条件や組成設計は、点欠陥と第二相の形成を効果的に抑制し、熱電性能を向上できることを見出しました。このデータ駆動型材料設計戦略は、従来の実験研究の経験則を破り、高性能な Bi_2Te_3 系バルク熱電材料の設計を導くための新しい知見を抽出するものです。本成果により、 Bi_2Te_3 系熱電材料の加工プロセス—組織—特性の相関の解明や、材料特性の向上による変換効率の改善に寄与し、高効率の廃熱発電および冷却・温度制御の実現が期待されます。また、エネルギーの有効利用と CO_2 排出削減に貢献でき、環境改善の観点から波及効果が大きいと思われれます。

本研究成果は、エルゼビア社発行の「Materials Today Physics」誌 2023 年 2 月第 31 巻(オンライン版は 2023 年 1 月 15 日付け)に掲載されました。

【研究背景】

現在、日本で消費される一次供給エネルギーのうち、使用できるのは約三分の一のみで、残りの三分の二は最終的に廃熱として棄てられています。未利用熱エネルギーを有効利用する技術として、熱を逃さない(断熱)、熱を貯める(蓄熱)、熱を電気エネルギーに変換する(熱電変換等)ことが挙げられますが、特に熱から直接発電ができる熱電変換技術は、産業や民生分野への応用が期待されています。

ビスマステルライド(Bi_2Te_3)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^{注1}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使われています。一方、ゼーベック効果^{注2}を利用した廃熱発電も近年注目を集めており、産業・民生分野から棄てられている小規模・分散型未利用低温廃熱(200°C未満)を電気エネルギーとして回収することも可能になります。しかしながら、 Bi_2Te_3 系材料の熱電性能はまだ低く、熱電変換効率が小さいため、低温廃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ます。

陳教授ら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^{注3}と熱間押し出し加工を組み合わせるプロセスを提案しており[1,2]、このプロセスにより成形した p 型材料($\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$)の熱電性能は著しく改善されました。その一方で n 型材料($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$)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ものの、熱電性能は依然として低いままでした。その主な原因として、n 型試料が高いキャリア濃度^{注4}を有することが挙げられます。そこで、n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 試料に

対してドーピングを行いました[3-5]。その結果、Cu ドープはキャリア濃度を効果的に減少させ、結果として出力因子^{注5}を著しく増加しました。一方、過剰な Te の添加はキャリア濃度をわずかに減少させましたが、格子熱伝導率が大きく上昇しました。

熱電材料の性能を向上するためには、出力因子の向上と熱伝導率の低下が重要です。しかし、出力因子と熱伝導率は密接に関係し、高性能な Bi_2Te_3 系熱電材料を開発するためには、これらの相反する性能のバランスをとるためのスマートな戦略が不可欠です。従来の実験研究は試行錯誤で行われることが一般的であり、材料の化学組成や加工条件を最適化する必要があります。

【研究内容】

本研究では、n 型 Bi-Te-Se 系材料の熱電性能を向上させるために、少量の実験データに基づき、機械学習を用いて熱間押し材の化学組成や加工条件の設計に関する知見を見出しました。本研究のワークフローは、データセットの構築、特徴の評価と選択、モデルの学習と評価、物性予測と加工条件・化学組成の最適化、実験検証などから構成されています。

図 1(a)の実験データに示すように、無次元性能指数(ZT)^{注6}は加工条件(特に押し温度)や化学組成に依存し、 400°C で押し成形した $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 試料(Cu 粒径 $45\ \mu\text{m}$)で最大値 0.86 が得られています。離散的な実験データに基づき、機械学習を用いて最大 ZT とそれに対応する化学組成や加工条件を探索しました。予測モデルをフィッティングするための変数はピアソン相関分析(図 1(b))によって評価され、加工条件や化学組成変数(押し温度(TE)、Te の含有量(Te)、Cu の添加量(Cu)、Cu 粒子のサイズ(CuSize))、および特性変数(ZT)がそれぞれ入力と出力変数として選択されました。

図 1(c)に、人工ニューラルネットワーク(ANN)^{注7}、サポートベクター回帰(SVR)^{注8}、ランダムフォレスト(RF)^{注9}のアルゴリズムによりフィッティングされた予測モデルの精度を示しており、RF モデルは相関係数(CC)と二乗平均平方根誤差(RMSE)から最適なモデルと判断されます。次に、RF モデルの変数が遺伝的アルゴリズム(GA)^{注10}を用いた最大 ZT 探索によりさらに最適化されました。その結果は図 1(d)に示しており、計算から得られた ZT(1.07)は実験の最大値(0.86)よりも 23%高い値となっています。

機械学習による予測結果(化学組成: $\text{Cu}_{0.085}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.74}\text{Se}_{0.15}$ 、押し温度:TE= 430°C 、Cu 粒子サイズ:Size= $1\ \mu\text{m}$)を用いて実験的に検証しました。その結果(表 1)、熱間押し成形した試料で ZT=0.97 を達成しました。この値は予測値である 1.07 には届かなかったものの、実験の最大値である 0.86 と比較して 11.4%向上しました。

本研究では、n 型 Bi_2Te_3 系熱電材料の加工条件、微視組織、熱電特性の関係への理解をさらに深めるために、機械学習を用いて少量の離散実験データを解析しました。驚くべきことに、より高い押し温度、高 Cu 含有量、および Te の欠損を伴う加工条件・化学組成設計戦略の組み合わせが、効果的に材料性能を向上させることができるのです。このデータ駆動型材料設計戦略は、従来の実験研究の経験則を破り、高性能な Bi_2Te_3 系バルク熱電材料の設計を導くための新しい知見を抽出するものです。

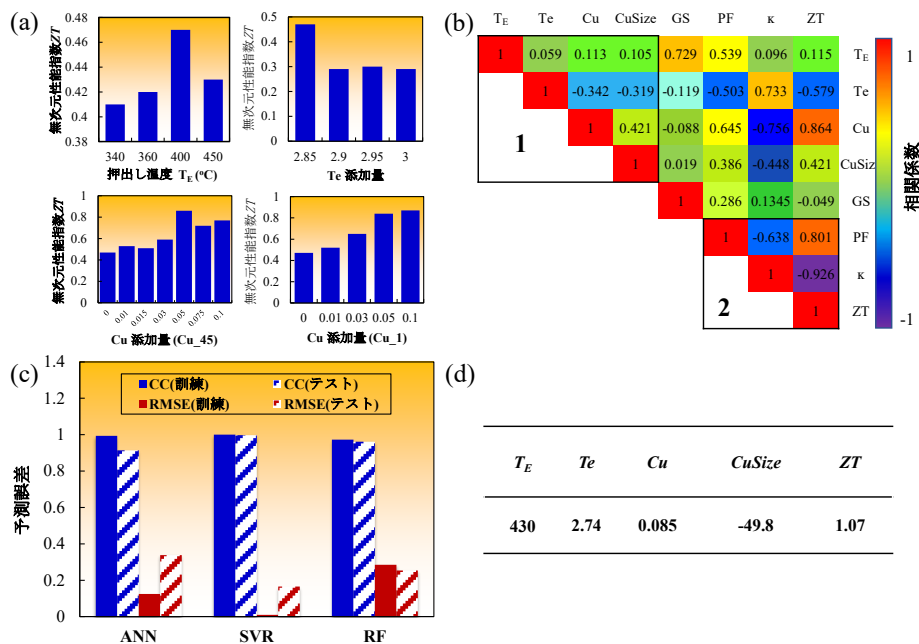


図 1 (a) ZT の実験値と加工条件や化学組成の関係、(b)ピアソン相関係数マップ、(c) ANN、SVR、RF モデルの精度、(d) GA を用いて探索した最大 ZT とそれに対応する加工条件や化学組成の変数

表 1 機械学習による予測結果を用いて作製した試料の熱電特性

| キャリア濃度 (10 ¹⁹ cm ³) | キャリア移動度 (cm ² /Vs) | ゼーベック係数 (μV/K) | 電気抵抗率 (μΩm) | 出力因子 (w/mK ²) | 熱電導率 (W/mK) | キャリア熱電導率 (W/mK) | フォノン熱電導率 (W/mK) | ZT |
|--|-------------------------------|----------------|-------------|---------------------------|-------------|-----------------|-----------------|------|
| 1.62 | 282 | -220 | 13.67 | 3.55 | 1.09 | 0.36 | 0.73 | 0.97 |

【今後の展開】

本研究では、n 型 Bi₂Te₃ 系熱電材料に Cu をドーピングし、少量の離散的な実験データに基づく機械学習により化学組成や加工条件の最適化および熱電性能の向上に成功しました。今後、p 型材料に適用するとともに、他の添加剤の導入による電気伝導率(電気抵抗率の逆数)の改善と熱伝導率の低減、無次元性能指数の更なる向上に取り組みたいと考えています。また、産業利用へ向けた応用研究も展開していきます。

【用語解説】

*1 ペルチェ効果

異なる金属や半導体を接合した閉回路に電流を流すと、接合部で放熱(加熱)または吸熱(冷却)が起こる。この現象をペルチェ効果という。

*2 ゼーベック効果

金属や半導体の両端に温度差を与えると、温度差に比例した熱起電力(電圧)が発生する。この現象をゼーベック効果という。その温度差と電圧の比例係数をゼーベック係数という。

*3 メカニカルアロイング

金属やセラミックス等の容器に複数の粉末や硬質ボールを入れ、これを高速で回転することで大きな運動エネルギーを原料粉末に加えることにより微細化・合金化するという材料合成プロセス。

*4 キャリア濃度

物質中で電気伝導に寄与する電子または正孔の濃度の総称。

*5 出力因子

材料のゼーベック係数 S の 2 乗と、電気伝導率 σ の積($S^2\sigma$)で表される。単位温度差あたりでどれだけの電力が得られるかの目安となる。

*6 無次元性能指数(ZT)

ゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ 、熱伝導率 κ 、絶対温度 T を用いた指標 $ZT = S^2\sigma T \kappa^{-1}$ は無次元性能指数と呼ばれ、熱電材料の変換効率を示す指標。

*7 人工ニューラルネットワーク(ANN)

人間の脳の神経細胞(ニューロン)の構造に類似した情報処理のための数理モデル。入力層、中間層(隠れ層という場合もある)、出力層から構成され、中間層により複雑な関係の表現が可能となる。

*8 サポートベクター回帰(SVR)

回帰問題を解くための学習モデルの一つで、比較的単純な教師あり学習アルゴリズム。説明変数と目標変数の間の非線形関係を考慮し、高い予測精度で回帰モデルを構築することが可能となる。

*9 ランダムフォレスト(RF)

分類と回帰に用いる教師あり機械学習アルゴリズム。個別に学習をさせた複数の学習結果の多数決で回帰を行う。予測モデルの構築と同時に、変数の重要度を評価することが可能となる。

*10 遺伝的アルゴリズム(GA)

生物の進化における自然淘汰や遺伝現象を工学的に模倣した学習アルゴリズム。

【参考文献】

- [1] Y. Nagami, K. Matsuoka, T. Akao, T. Onda, T. Hayashi, Z.C. Chen, Preparation and characterization of $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ bulk thermoelectric materials, *Journal of Electronic Materials*, 43 (2014) 2262–2268.
- [2] Z.L. Wang, T. Akao, T. Onda, Z.C. Chen, Microstructure and thermoelectric properties of hot-extruded Bi-Te-Se bulk materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 663 (2016), 134–139.
- [3] Z.L. Wang, T. Akao, T. Onda, Z.C. Chen, Formation of Te-rich phase and its effect on microstructure and thermoelectric properties of hot-extruded Bi-Te-Se bulk materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 684 (2016), 516–523.
- [4] Z.L. Wang, T. Onda, Z.C. Chen, Effect of Cu doping on microstructure and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ bulk materials, *Scripta Materialia*, 146 (2018), 119–122.
- [5] Z.L. Wang, Y. Yokoyama, T. Onda, Y. Adachi, Z.C. Chen, Improved thermoelectric properties of hot-extruded Bi-Te-Se bulk materials with Cu doping and property predictions via machine learning, *Advanced Electronic Materials*, 5 (2019), 1900079.

【研究支援】

本研究は公益財団法人 日本板硝子材料工学助成会および中国電力技術研究財団の支援を受けて行いました。

【論文情報】

タイトル: Knowledge extraction and performance improvement of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials by machine learning

著者名: Zhi-Lei Wang, Toshiyuki Funada, Tetsuhiko Onda, Zhong-Chun Chen*

掲載誌: *Materials Today Physics*

DOI: 10.1016/j.mtphys.2023.100971

URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S254252932300007X>