

熱電変換材料に関する過去の実験データのオープンデータベース化

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻・助教 桂 ゆかり

1. 調査研究の目的

熱電材料は、廃熱から電気を作り出す熱電発電や、電流から温度差を作り出すペルチェ素子として応用されており、高い性能指数 ZT とコストを両立できる新規熱電材料が待望されている。新規熱電材料探索では、候補物質が非常に多い上に、同じ物質でも僅かな組成や製法の違いで驚くほど特性が変化するため、先行研究調査が重要な鍵となる。

だが近年、論文の出版数が爆発的に増えたことにより、研究者個人では対応できないほどに、先行研究調査が難しくなってしまった。現在、論文中の実験データの多くは、グラフ画像の形で眠ったまま、数値として全く参照できない環境にあるため、相互比較も難しい環境にある。グラフ中の各試料の情報も、長い英文を読解しなければ手に入らず、研究の障壁となっている。

そこで、本研究グループで開発した Web システム *Starrydata* を用いて、グラフ画像から元の実験データを数値として抽出することで、1万試料以上の熱電特性の実験データを収集して、論文横断的に研究動向を比較できるデータベースを公開した。これにより世界中の研究者が、未探索の材料組成や、有望な材料組成を簡単に調査できる環境を提供し、新規熱電変換材料の探索研究を加速することを目指した。

2. 調査研究の方法

文献データ検索システム *Scopus* を用いて、2017 年までに出版された論文のうち、キーワード”thermoelectric”を含む論文のリストを入手し、タイトルに物質名に類似する単語を含む論文を抽出することで、熱電材料特性に関する論文を抽出した。続いて、タイトルから関連単語を検索することにより、目的の材料系に関する論文をリストアップした。PbTe 系の論文は、PbTe, SnTe, GeTe, PbSe, PbS を主成分とするバルク試料を含む論文 123 本を選定した。フルテキスト PDF から、 S , σ (または電気抵抗率 $\rho=1/\sigma$), 全熱伝導率 $\kappa=\kappa_{el}+\kappa_{ph}$ の温度依存性のプロット画像を *WebPlotDigitizer* に読み込ませることで、半自動的に元の数値データを読みだした。得られた実験データを T の 4 次多項式でフィッティングすることにより、各試料における $T = 300, 400, \dots, 800$ K の S, σ, κ の実験値 $S_{exp}, \sigma_{exp}, \kappa_{exp}$ を評価した。取得可能であれば、室温におけるホールキャリア濃度の実験値 $n_{H,exp}$ も取得した。各データに対応する試料の化学組成を、論文のテキストを読むことによって推理して記録した。

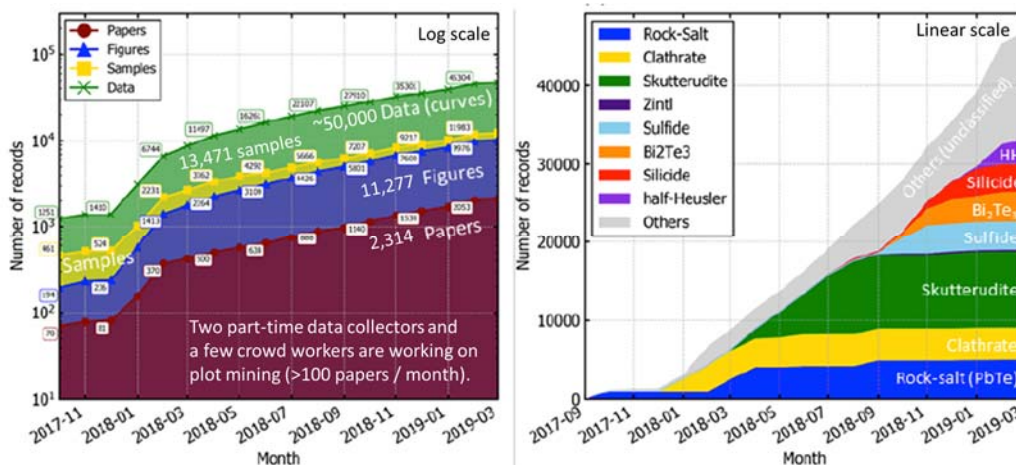


図 1. *Starrydata* における収録データ数の増加の歴史。論文数、グラフ数、試料数、カーブ数を対数スケールで示している。

このような高速データ収集を可能としたのが、本研究者らが開発した *Starrydata* web システムの独自のユーザーインターフェイスである。文献管理ソフトウェアに似せた画面にデータ収集画面や元論文へのリンクを搭載することにより、多数の文献を用いたデータ収集作業が効率的に進められるようになっている。また、MI を目的とした研究者らにとっても、大規模なデータを一括ダウンロードしやすいように設計しており、今後の世界的な普及が期待できる。

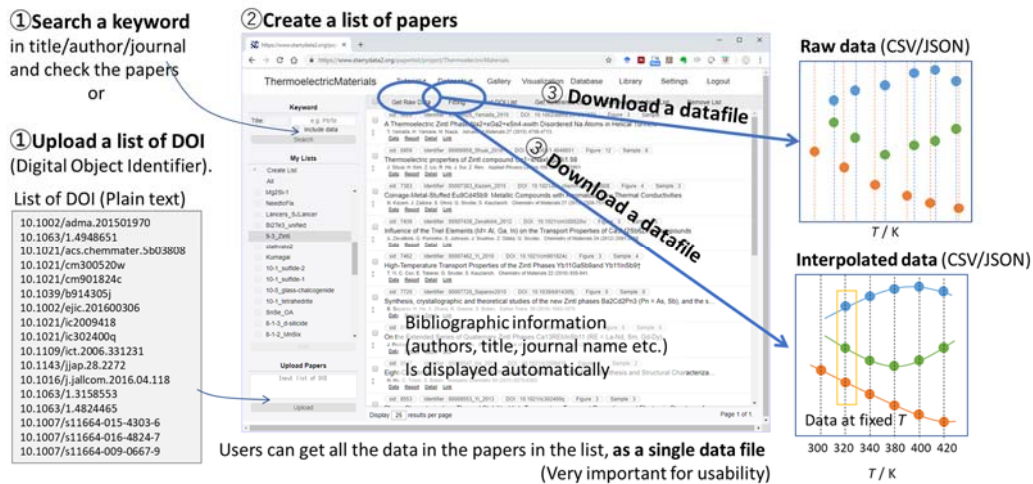


図 2. Starrydata2 のユーザーインターフェイスとデータファイル出力の種類。

3. 調査研究の実施内容

こうして収集した熱電特性の実験データをすべて 1 枚のグラフにプロットしたのが、図3の All-data プロットである。これまで材料系同士の比較は図3の左のようにいくつかの代表試料を選ぶ形で行われていたが、同じ材料でも熱電特性の試料依存性は非常に大きいことが経験的に知られている。そこで、本研究ではすべてのデータを 1 つのグラフにプロットしてみた。このような比較は世界初の試みであり、Starrydata の単位変換機能と巨大なデータ量によって初めて実現したものである。すると、試料の製法や測定方法の違いにより、多少のデータのばらつきはあるものの、同じ母物質のデータは同じ領域に出やすいという俯瞰的な傾向が確認できた。熱電変換効率の指標である ZT を比較すると、室温(300 K)付近では Bi_2Te_3 系の ZT が圧倒的に高いが、500 K 以上の高温では耐熱性の問題かデータが途切れており、代わって岩塩型構造(Rock-salt)熱電材料(PbTe , SnTe , PnSe , PbS など)が高い ZT を示していることが観察できた。

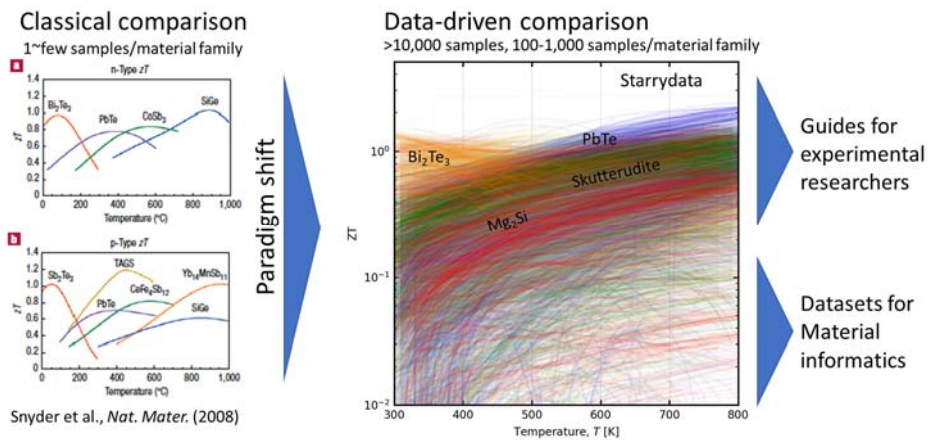


図 3. Starrydata のデータによって作成した、熱電材料の ZT の温度依存性。従来のレビュー論文における ZT の材料比較を参考として左に示すが、試料数を大幅に増やしたことで材料ごとの違いが明確になった。

図 4 の左に、本研究で集めた岩塩型構造熱電材料のデータ分布を、UCSB データと比較したものを示す。本研究では試料選定なしにデータを集めたため、最も ZT が高い (P が高く κ が低い) 右下の領域以外にも、幅広い熱電特性を示す試料が含まれている。このばらつきは、図 4 の右に示す Jonker plot を、幅広い電気伝導率の値に対して描くことに寄与している。Jonker plot では、右上に曲線が現れる化合物ほど熱電材料として有望だと知られている。p 型試料 ($S > 0$ の試料) では、 PbTe 系の試料は PbSe 系、 PbS 系に対して右上に現れることがわかった。これらの材料のバンド計算からは、陰イオン ($\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$) の種類によって価電子帯の電子構造が異なり、 PbTe 系でのみ価電子帯で 2 つのバンドが縮重するため熱電特性が高いことがわかっており、実験データを大量に集めることで母物質の電子構造の違いを可視化することに成功した。一方 n 型材料

では陰イオンの種類による特性の違いは観察されなかった。これらの化合物の伝導帯は Pb の s バンドで形成されているため、陰イオンの種類の影響を受けないためであると考えられる。

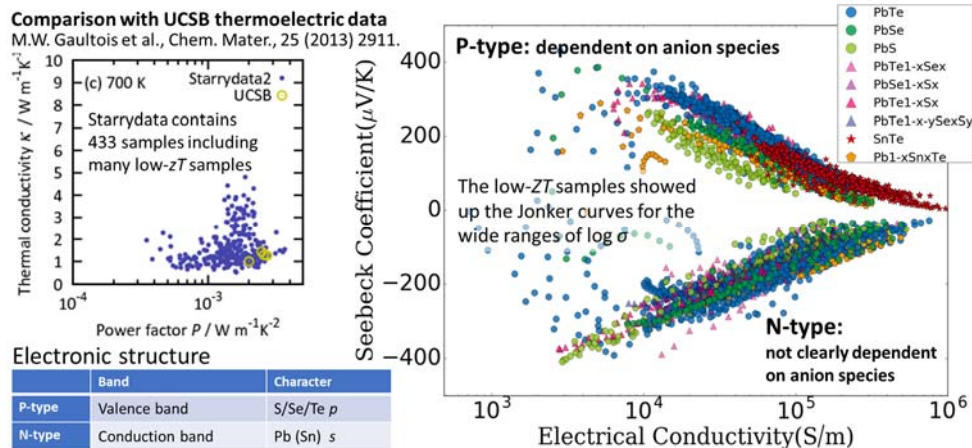


図 4. Starrydata 上の岩塩型熱電材料の(左)出力因子 P と熱伝導率 κ の分布。(右)電気伝導率とゼーベック係数の関係(Jonker plot).

PbTe の S のキャリア濃度依存性の実験データを、第一原理計算によって予測した S のキャリアドープ量(n)依存性と比較したところ、 n 型試料では特性がよく一致したのに対し、 p 型試料では大きな不一致が見られたことから、 p 型試料では電子構造の変化が起こりやすいことが示唆された。また、電気伝導率の実験値と計算値の比から電子の散乱時間(緩和時間) τ_{el} を計算すると、いずれの温度でも τ_{el} が大きいほど ZT が高くなることがわかり、長い τ_{el} が高い ZT の発現に必要なであることを世界で初めて示した結果である。

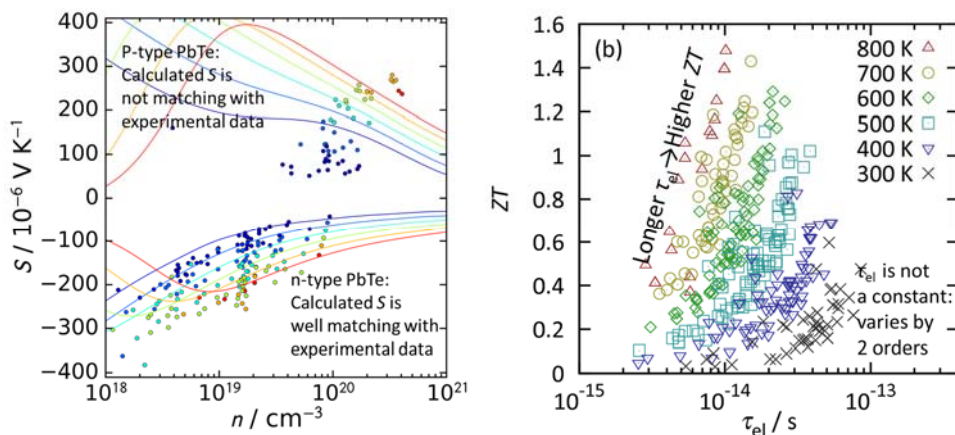


図 5. Starrydata 上の n 型 PbTe 系試料の(左) S のホールキャリア濃度依存性と、第一原理計算とボルツマン輸送方程式によって計算した PbTe の S の n 依存性の比較。(右) ZT の電子緩和時間 τ_{el} 依存性。

4. まとめ

本研究では、独自開発した Starrydata web システムを用いて、研究業務員による熱電特性の温度依存性のデータ収集を行い、世界最大の実験的熱電特性データベースを構築した。岩塩型熱電材料を例にデータ解析を行ったところ、 p 型試料では陰イオンは Te が良いことや、 n 型 PbTe では τ_{el} が長い試料ほど ZT が高い傾向があることを見出した。Starrydata では 1 年間で 1 万試料以上の多数の熱電特性データを収集できたので、同様の手法で様々な熱電材料の ZT 改善指針が導かれると期待できる。

以上の研究内容は以下の論文(添付)にて発表したものである。

Yukari Katsura, et al., "Data-driven analysis of electron relaxation times in PbTe-type thermoelectric materials", *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **20**, 1 (2019) 511-520. DOI: 10.1080/14686996.2019.1603885