

氏名（本籍）	いわさき ゆうま（千葉県） 岩崎悠真
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	乙第1073号
学位授与の日付	2020年9月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	マテリアルズ・インフォマティクスに根差したスピン伝導型熱電材料の創製

論文審査委員	（主査）教授 飯田 努
	教授 曾我 公平 教授 田村 隆治
	教授 遠山 貴巳 准教授 小嗣 真人
	准教授 藤本憲次郎

論文内容の要旨

本論文では、マテリアルズ・インフォマティクス（MI）を駆使してスピン伝導型熱電材料の材料探索を行い、既存のスピン伝導型熱電材料の熱電性能を上回る新しいスピン伝導型熱電材料を発見した研究について報告する。

スピン伝導型熱電材料は、スピンゼーベック効果や異常ネルンスト効果を用いた熱電材料であり、柔軟性・低コスト・低熱抵抗という材料特性がある。そのため、熱を阻害せずに熱流を測定する熱流センサーとしての応用が期待されており、開発が進められている。既存のスピン伝導型熱電材料（FePt 系、Fe₃O₄/Pt 系など）の熱電性能は、 $\sim 10 \mu\text{V/K}$ と非常に小さく、より熱電性能の大きいスピン伝導型熱電材料の発見が求められている。しかし、スピンゼーベック効果や異常ネルンスト効果は、スピンとフォノンと電荷の複雑な相互作用によるもので、非線形性・非平衡性が顕著に現れるため、演繹的な解析では材料開発が困難となっていた。

そこで私は、データ駆動で帰納的に材料開発を行える MI が、スピン伝導型熱電材料の開発において強力な武器となると着想した。本研究では機械学習のみに頼らず、材料工学者が所有する知識を MI に取り込むアプローチをとった。具体的には、解釈可能な機械学習モデルの内部で、熱電性能と材料パラメータの相関関係を解析し、その後材料工学の知見を利用して因果関係を考察する手法である。本手法をスピン伝導型熱電材料開発に展開し、材料実験（素子作製と特性評価）、材料シミュレーション（第一原理計算）、機械学習モデルの構築、物性理論に基づいた解析、および新規スピン伝導型熱電材料の予測と実証まで

の全プロセスを一貫して行った。

本論文は5章で構成される。第1章では、本研究の対象であるスピン伝導型熱電材料にMIを適用するため、スピンゼーベック効果および異常ネルンスト効果など、スピン伝導型熱電材料の現状と課題を概観し、現状の熱電性能のベンチマークおよび材料開発の必要性、そしてMIを用いる理由を議論した。

第2章では、本論文で用いた教師あり学習手法（LASSO、決定木、ニューラルネットワーク）および教師なし学習手法（非負値行列分解）それぞれについて説明し、個々の特徴（メリット、デメリットなど）を議論した。

第3章は、実際に私が構築した材料ビッグデータ取得システムについて述べた。MIにおける大きなボトルネックとして、ビッグデータの取得方法が課題となっている。そこで、実験データを高速で取得するために、コンビナトリアルスパッタ装置を用いた実験システムを構築した。本システムでは、一つの基板上に多種類の材料を一度に作製することができ、それら材料について自動的に測定を行うことができるため、高速に実験材料データを蓄積することができる。さらに、材料のシミュレーションデータを高速に蓄積することができる計算システムも構築した。Green関数法で電子状態を計算する第一原理計算手法を想定し、様々な条件に対して網羅的に自動でインプットファイルを生成するスクリプトを作成し、それらを用いて第一原理計算を継続実行するシステムを構築した。これら2つの材料ビッグデータ取得システムによって、実験およびシミュレーションによる材料データ蓄積の飛躍的を向上させ、機械学習による材料ビッグデータの解析基盤を構築した。

第4章では、実際にMIによってスピン伝導型熱電材料を開発した結果について述べた。まず、対照実験として、放射性元素Pmを除く全ての希土類元素 $R(=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)$ を用いて、それぞれスピンゼーベック素子 $Pt/R:YIG$ を作製し、その熱電性能を評価した。ここで $R:YIG$ は、Yサイト(cサイト)を希土類 R で一部置換したイットリウム鉄ガーネットである。その後、この対照実験から得られたデータから、熱電性能と材料パラメータ（希土類元素の原子量、スピン角運動量量子数、軌道角運動量量子数、および基板と $R:YIG$ の格子ミスマッチ）との相関関係を明らかにするために、熱電性能を目的変数、材料パラメータを説明変数として機械学習モデルを構築した。ここでは、エラスティックネット、決定木、多項式LASSOおよびニューラルネットワークの4種類の機械学習手法を用いてモデルを構築した。この機械学習モデル内部を考察した結果、①熱電性能と希土類元素の原子量の間には正の相関、②熱電性能とスピン角運動量量子数との間には負の相関、③熱電性能と格子ミスマッチの間には負の相関、④熱電性能と軌道角運動量量子数との間には正の相関があることが明らかとなった。これらの相関関係を、スピンゼーベック現象の理論の観点から考察した結果、①の相関関係については、 $R:YIG$ 薄膜内でのフォノン散乱の観点から解釈することができ、②の相関関係に関しては、 $R:YIG$ 膜内での希土類元素の配置および飽和磁化の観点から解釈することができた。また、③相関関係は、 $R:YIG$ の結晶性とマグノン拡散長の観点から解釈することができた。一方で、④の相関関係は、スピンゼーベックの理論で説明困難な結果であった。現状最も広く受け入れられているマグノンド

リブンの理論の観点では、軌道角運動量量子数の増加に伴う R:YIG 内でのスピンとフォノンの相互作用の増大により、熱電性能は減少するはずである。そのため、機械学習による解析から得られた④の相関関係は、我々が予期しなかった新しい知見である。このことから、フォノン由来の効果を考慮するなど、より統一的な理論構築の新しい手掛かりが得られた。

さらに、機械学習から得られた新しい知見を活用して新規スピン伝導型熱電材料の開発を進めた。軌道角運動量量子数が大きな Sm 元素を、現状比較的大きな熱電性能を誇る異常ネルンスト材料である FePt 合金にドーピングすることで、熱電性能が向上するという仮説を立てた。そこで実際に FePtSm の 3 元合金をコンビナトリアルスパッタ法で合成し、その熱電性能を評価した結果、大きな熱電性能 ($11.12 \mu \text{V/K}$) が観測された。このように、MI によって、今までに知られていなかった新しい知見 (相関関係) を導出できただけでなく、その知見を活用して高い熱電性能を持つスピン伝導型熱電材料の開発に成功した。

第 5 章では、第 4 章で行った MI のアプローチを高度化し、スピン伝導型熱電材料の開発を行った。まず、コンビナトリアル手法により、二元合金 PtM (M=Fe,Co,Ni) 薄膜を用いた異常ネルンスト材料の熱電性能を網羅的に評価し、そのデータを得た。その後、実際に作製した 2 元合金薄膜の組成情報を用いて網羅的に第一原理計算手法によって計算を行い、種々の物性パラメータ (スピン磁気モーメント、スピン軌道相互作用・・・など) を取得した。また機械学習でモデルを構築する前に、データの前処理として実験データと計算データの乖離の縮小を行った。具体的にはコンビナトリアル実験で得られた大量の XRD データに対して教師なし学習の一つである非負値行列分解を用いて XRD カーブの要素分解を行い、そこから得られた結晶構造の比率情報を用いて第一原理計算から得られたデータを補正した。これら補正したデータを用いて、Factorized Asymptotic Bayesian Inference Hierarchical Mixture of Experts (FAB/HMEs) と呼ばれる手法により機械学習モデルを構築した。本手法は解釈性の高いモデルを作成しつつ高い予測性能を誇りさらに特徴量の選択を自動的に実行できるため、材料開発において非常に強力な機械学習手法である。構築した FAB/HMEs のモデル内部を考察した結果、①データ全体はスピンモーメントの大小で分類される、②スピンモーメントが大きな材料データに関しては、基板の種類によって熱電性能が分類される、③スピンモーメントが大きな材料データに関しては、熱電性能と Pt 原子の局所スピン分極率との間に正の相関関係がある、ことが明らかとなった。次に、これらの結果を異常ネルンスト現象の観点から考察した。その結果、①の分類に関しては、異常ネルンスト現象と飽和磁化の関係から解釈することができ、②の分類に関しては、基板の熱伝導率および素子全体の寄生熱抵抗の観点から解釈することができた。しかし、③の相関関係に関しては、既存の異常ネルンスト現象の観点から正確に説明することができないため、機械学習から導出された新しい知見であるといえる。その後、この新しい知見を用いて新規スピン伝導型熱電材料の開発を進めた。比較的大きな熱電性能を誇る CoPt 合金内部に N 原子を挿入させて原子間距離を広げることで Pt の局所スピン分極率は向上するという

仮定を立てた。実際に CoPtN の Pt の局所スピン分極率を第一原理計算で計算したところ、確かに N の挿入によって Pt のスピン分極率が向上することが明らかとなった。機械学習から得られた新しい知見 (③) と、この第一原理計算で得られた結果を合わせて考察すると、CoPtN において大きな熱電性能が観測できると予想することができる。そこで、実際に CoPtN をスパッタで作製しその熱電性能を評価したところ、非常に大きな熱電性能 ($13.01 \mu\text{V/K}$) を観測した。この値は、既存の他のスピン伝導型熱電材料と比較して非常に大きな値である。このように、第 5 章の MI のアプローチでも、従来知られていなかった新しい知見 (相関関係) を導出できただけでなく、得られた知見を活用して高い熱電性能を持つスピン伝導型熱電材料の開発に成功することができた。

第 6 章は総括である。本論文では、MI 手法を用いて、高い熱電性能を持つスピン伝導型熱電材料を発見した。その過程で、スピンゼーベック現象における熱電性能と軌道角運動量子数の間に正の相関関係があることや、異常ネルンスト現象における熱電性能と Pt 原子の局所スピン分極率の間に正の相関関係があることなど、今まで知られていなかった新しい知見を機械学習モデルから発見することができた。

論文審査の結果の要旨

スピン伝導型熱電材料は、スピンゼーベック効果や異常ネルンスト効果を活用した熱電材料である。柔軟性・低コスト・低熱抵抗な材料特性を有することから、熱を阻害せずに熱流を測定する熱流センサーとしての応用が期待されており、学術・産業の両面で活発に開発が進められている。現状のスピン伝導型熱電材料 (FePt 系、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}$ 系) では熱電性能が数 $\mu\text{V/K}$ に留まっており、より熱電性能の高いスピン伝導型熱電材料の創出が求められている。その一方で、スピンゼーベック効果や異常ネルンスト効果は、スピンとフォノンと電荷の複雑な相互作用が寄与する系であり、非線形性・非平衡性が顕著となることから、従来の演繹的な材料開発では、熱電性能の向上が困難となっていた。

そこで本研究ではデータ駆動で帰納的に材料開発を行える「マテリアルズ・インフォマティクス (MI)」をスピン伝導型熱電材料開発に導入し、新たに注目すべき材料パラメータを帰納的に導出している。さらに導出された材料パラメータを活用することで、新規スピン伝導型熱電材料を作製し、既存の熱電性能を上回る新しいスピン伝導型熱電材料を発見している。

本論文は全 5 章で構成されている。第 1 章ではスピンゼーベック効果および異常ネルンスト効果など、スピン伝導型熱電材料の現状と課題を概観すると共に、熱電性能のベンチマークおよび材料開発の必要性が議論され、さらには MI による材料開発上の利点について述べられている。

第 2 章では、本論文で用いる教師あり学習手法 (LASSO、決定木、ニューラルネットワーク) および教師なし学習手法 (非負値行列分解) について整理し、個々の手法を材料開発に利用した際の利点と問題点について議論がなされている。

第 3 章は、本研究で構築した材料ビッグデータ取得システムについて述べられている。実験データの高速取得を目的に、コンビナトリアルスパッタ装置を用いた実験システムを構築し、一つの基板上に多元系の組成依存薄膜試料を一度に作成し、また自動的に解析可能とすることで、高

速に実験材料データを蓄積するシステムを構築している。さらには計算データを高速に蓄積するシステムを開発し、Green 関数法による第一原理計算を継続的に実行することで、電子状態の計算データを蓄積するシステムを構築している。

第4章では、MIによるスピン伝導型熱電材料の開発結果について述べられている。放射性元素Pmを除く全ての希土類元素R(=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)を対象に、スピンゼーベック素子Pt/R:YIGの作成と熱電性能を評価している。得られたデータから、熱電性能と材料パラメータ(希土類元素の原子量、スピン角運動量量子数、軌道角運動量量子数、および基板とR:YIGの格子ミスマッチ)との相関関係を明らかにすることを目的とし、熱電性能を目的変数に、また材料パラメータを説明変数として機械学習モデルを構築している。なお機械学習モデルはエラスティックネット、決定木、多項式LASSOおよびニューラルネットワークの4種類の機械学習手法を比較検討し、エラスティックネットによるモデル構築を行っている。その結果、①熱電性能と希土類元素の原子量の間には正の相関、②熱電性能とスピン角運動量量子数との間には負の相関、③熱電性能と格子ミスマッチの間には負の相関、④熱電性能と軌道角運動量量子数との間には正の相関があることを明らかにしている。これらの相関関係を、スピンゼーベック現象の理論の観点で考察した結果、①は、R:YIG薄膜内でのフォノン散乱の寄与で説明付けられ、②は、R:YIG膜内での希土類元素の配置および飽和磁化の寄与で説明付けられる。また、③はR:YIGの結晶性とマグノン拡散長の寄与として説明づけられる。その一方で、④は従来のスピンゼーベック現象の理論では知られていなかった相関関係であり、MIによって初めて明らかとなった知見として認められる。そこで、④で導出された軌道角運動量量子数に注目し、新規スピン伝導型熱電材料の開発を進めた。軌道角運動量量子数が必要なSm元素を、現状比較的大きな熱電性能を示す異常ネルンスト材料であるFePt合金にドーブし、材料合成と熱電性能評価を行っている。第3章で述べたコンビナトリアルスパッタ装置を用いてFePtSmの3元合金を合成し、熱電性能を評価した結果、高い熱電性能($11.12\mu\text{V/K}$)を観測するに至った。すなわちMIによって、従来着目されていなかった材料パラメータを新たに導出することができ、さらにその知見を活用して高い熱電性能を持つスピン伝導型熱電材料を実現したものと認められる。

第5章では、第4章で構築したMI手法を高度化し、スピン伝導型熱電材料の開発を行った結果について述べられている。異常ネルンスト材料である二元合金PtM(M=Fe,Co,Ni)薄膜を対象に、コンビナトリアル手法を用いて熱電性能を網羅的に解析し実験データ蓄積している。また実材料に対応する理論計算データについて第一原理計算を導入して網羅的に計算し、種々の物性パラメータ(スピン磁気モーメント、スピン軌道相互作用など)のデータを蓄積している。そして実験データと計算データの乖離を縮小させることを目的に、データの前処理を実施している。教師なし学習の一つである非負値行列分解を用い、コンビナトリアル実験で得られたXRDデータにおけるXRDカーブの要素分解を行い、これより得られた結晶構造の比率情報を用いて第一原理計算から得られたデータの補正を実施している。獲得したデータを用いて、Factorized Asymptotic Bayesian Inference Hierarchical Mixture of Experts(FAB/HMEs)を用い、機械学習モデルを構築した。構築したFAB/HMEsのモデル内部を考察した結果、①データ全体はスピンモーメントの大小で分類される、②スピンモーメントが必要な材料データは、基板の種類によって熱電性能が分類される、③スピンモーメントが必要な材料データは、熱電性能とPtの局所的なスピン分極率が正の相関関係を示すことを明らかにしている。得られた結果を異常ネルンスト現象の観点から考察したところ、①は、異常ネルンスト現象と飽和磁化の関係から説明することができ、②は、基板の熱伝導率および素子全体の寄生熱抵抗の観点から説明することができた。その一方で、③

は、既存の異常ネルンスト現象の観点から正確に説明することが困難であり、機械学習から導出された新しい知見と示唆された。さらに実験では③の知見を活用し、Pt 原子の局所的なスピン分極率が大きな材料として CoPtN に着目し、新規スピン伝導型熱電材料の開発を進めている。第一原理計算で FeCoN のスピン分極率を計算し、N 導入によって Pt の局所スピン分極率が向上することを予測している。その後 N+Ar 雰囲気下でスパッタを行って CoPtN 薄膜を作成し、熱電性能を評価したところ、高い熱電性能 ($13.01 \mu\text{V/K}$) を観測するに至った。この値は、既存の他のスピン伝導型熱電材料よりも高い値であり、MI によって高い熱電性能を持つスピン伝導型熱電材料の開発を実現したものと判断できる。

第 6 章では、本研究で達成した結果を総括し、当該分野における将来展望について論じている。

以上で述べたように、本論文では、MI 手法を用いて、高い熱電性能を持つスピン伝導型熱電材料の発見を実現している。研究の過程で、スピンゼーベック現象における熱電性能と軌道角運動量量子数の間に正の相関関係があることや、異常ネルンスト現象における熱電性能と Pt 原子の局所スピン分極率の間に正の相関関係があることなど、従来知られていなかった新しい知見を機械学習モデルから発見している。本研究は、MI を用いたスピン伝導型熱電材料の創製として、材料開発手法の新たな道を開くものである。これらの点で、本論文は高い工学的、学術的意義がある。よって博士（工学）の博士論文として十分に価値あるものと認める。