

学位申請論文

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

2020 年 9 月

岩崎悠真

目次

第1章 序論	5
1-1 スピン伝導型熱電材料	5
1-1-1 スピンゼーベック材料	6
1-1-2 異常ネルンスト材料	8
1-1-3 スピン伝導型熱電材料の熱電性能と材料開発の必要性	9
1-2 マテリアルズ・インフォマティクス	10
1-2-1 理論科学・計算科学・実験科学とデータ科学の違い	11
1-2-2 演繹的と帰納的	12
1-2-3 マテリアルズ・インフォマティクスの歴史	13
1-3 本論文の目的	15
1-4 本論文の構成と各章の概要	16
第2章 機械学習の基礎的な説明	22
2-1 教師あり学習	22
2-1-1 回帰	23
2-1-2 分類	24
2-1-3 過学習と汎化性能	25
2-1-4 クロスバリデーション	27
2-1-5 内挿と外挿	29
2-2 教師なし学習	30
2-2-1 クラスタリング	31
2-2-2 類似度と非類似度	32
2-3 データの前処理	33
2-4 本論文内で使用する機械学習アルゴリズム	37
2-4-1 エラスティックネット (LASSO と Ridge)	37
2-4-2 決定木	39

2-4-3	ニューラルネットワーク	40
2-4-4	非負値行列分解	43
第3章	材料ビッグデータ取得システムの構築	46
3-1	コンビナトリアル実験システムの構築	47
3-2	ハイスループット第一原理計算システムの構築	50
第4章	一般的な機械学習手法を用いたスピン伝導型熱電材料の開発	54
4-1	実験による学習データの取得	54
4-1-1	スピンゼーベック素子の作製	54
4-1-2	スピンゼーベック素子の熱電特性評価	56
4-2	機械学習モデルの構築	59
4-2-1	エラスティックネット	59
4-2-2	決定木	60
4-2-3	多項式 LASSO モデル	61
4-2-4	ニューラルネットワーク	62
4-3	機械学習モデルの解釈と考察	63
4-4	新規材料の合成と評価	68
4-4-1	FePtSm の作製	68
4-4-2	FePtSm の評価	70
4-5	本章のまとめ	72
第5章	機械学習を用いたスピン伝導型熱電材料のさらなる熱電性能の向上	75
5-1	実験による学習データの取得	75
5-2	シミュレーションによる学習データの取得	78
5-3	データの前処理	79
5-3-1	XRD パターンのクラスター分析	79
5-3-2	データの補正	83

5-4	機械学習モデルの構築	88
5-4-1	予測性能とモデル解釈性	88
5-4-2	FAB/HMEs によるモデル構築	90
5-5	機械学習モデルの解釈	93
5-6	FAB/HMEs と単純な機械学習モデルとの比較	94
5-7	新規材料の合成と評価	96
5-8	本章のまとめ	98
第 6 章	総括	101
6-1	本研究の結論	101
6-2	今後の課題	102
6-2-1	スピン伝導型熱電材料の今後の課題	102
6-2-2	マテリアルズ・インフォマティクスの今後の課題	103
謝辞		104

第 1 章 序論

1-1 スピン伝導型熱電材料

持続可能エネルギー社会の実現に向けて、熱エネルギーから電気エネルギーを生み出す熱電材料の開発が盛んに行われている。この材料は、両端に印加した温度差から電位差を発生する現象（ゼーベック効果[1,2,3]）を利用して、熱から電気を生み出す。現在では、図 1-1(a)に示される BiTe 系などの p 型、n 型半導体ブロックを直列に接続した形状のモジュールが使用されている。

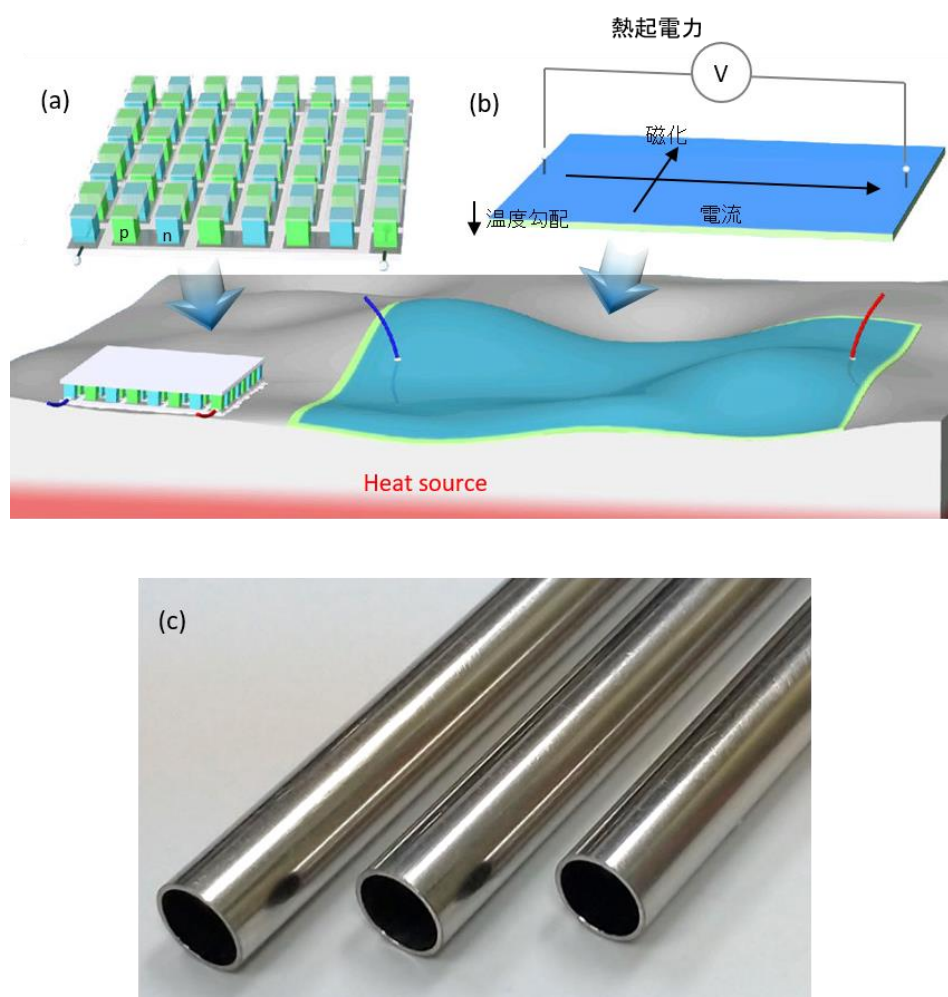


図 1-1 スピン伝導型熱電材料

近年、この従来のゼーベック効果とは異なった新しい原理で熱発電を行うスピン伝導型熱電材料に注目が集まっている。スピン伝導型熱電材料は、後述するスピンゼーベック効果 (SSE) [4,5,6,7,8,9]や、異常ネルンスト効果 (ANE) [10,11,12,13]等を活用し、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する。従来の熱電材料とスピン伝導型熱電材料の大きな違いは、熱流に対する電流の発生方向である。従来の熱電材料の場合、印加された熱流に並行して電流が発生する一方、スピン伝導型熱電材料の場合は、図 1-1(b)に示されるように熱流に対して垂直方向に電流を生じる。そのため、シンプルな薄膜構造で素子を作製することが容易であり、製造プロセスの低コスト化が見込め、曲面などにも適応可能であるため汎用性も高い。さらに、スピン伝導型熱電材料は金属のみで構成することが可能であるため、例えば図 1-1(c)のようにパイプ状に加工し、その中に熱源 (e.g. 温水や冷水) を流すことで、パイプ全体で発電することも可能である。

現状のスピン伝導型熱電材料は、通常のゼーベック効果を用いた熱電材料と比較すると熱電性能が低く (詳細は 1-1-3 に記載のベンチマーク)、また熱伝導率が高いため、 ZT の値は低い。そのため、エネルギーハーベスティング等の熱発電 (廃熱回収) 応用ではなく、熱流センサーへの応用に向けた開発が進行している。熱伝導率が高くかつ薄膜 (数 nm) で動作可能なスピン伝導型熱電材料を用いることで、熱抵抗が極めて低く設計することができ、熱を阻害せずに熱の流れの情報を検知することが可能となる。そのため、熱の情報に関して現実世界とバーチャル世界 (AI 等による情報処理を行う空間) を結ぶインターフェースとなる新しいセンシングデバイスとして注目されている。

1-1-1 スピンゼーベック材料

スピンゼーベック効果を発現する材料を用いた熱電素子の一般的な形状を図 1-2 に示す。スピンゼーベック効果を発現する磁性体材料と逆スピンホール効果[14,15,16,17]を発現する常磁性体材料で構成される層形状である。この素子の Z 方向と X 方向に、温度勾配 ΔT と磁場 H をそれぞれ印加することで、スピンゼーベック効果によって磁性体材料内で熱流からスピン流 (マグノン) j_s が発生する。このスピン流が常磁性体内に

突入すると、逆スピンホール効果により Y 方向の電流 j_e に変換される。そのため結果的に、Z 方向の熱流を、スピン系を介して Y 方向の電流に変換する。

先行研究から、スピンゼーベック効果によるスピン流は、磁性体と非磁性体の界面におけるマグノン温度とフォノン温度の差によって駆動することが知られている[5]。また、スピンゼーベック効果の大きさは、磁性体の磁化の大きさと正の相関関係があることも明らかとなっている。そのため、磁性体材料としては、磁化が大きくかつスピン-フォノン相互作用の小さい（スピン流の緩和が小さく、スピン流拡散長が長い）ガーネットフェライト（YIG など）を中心に探索が進められている[18,19]。例えば、スピン拡散長および磁化の向上を期待し、高品質な YIG 結晶および Bi 添加の YIG（Bi:YIG）結晶の作製が進められている。

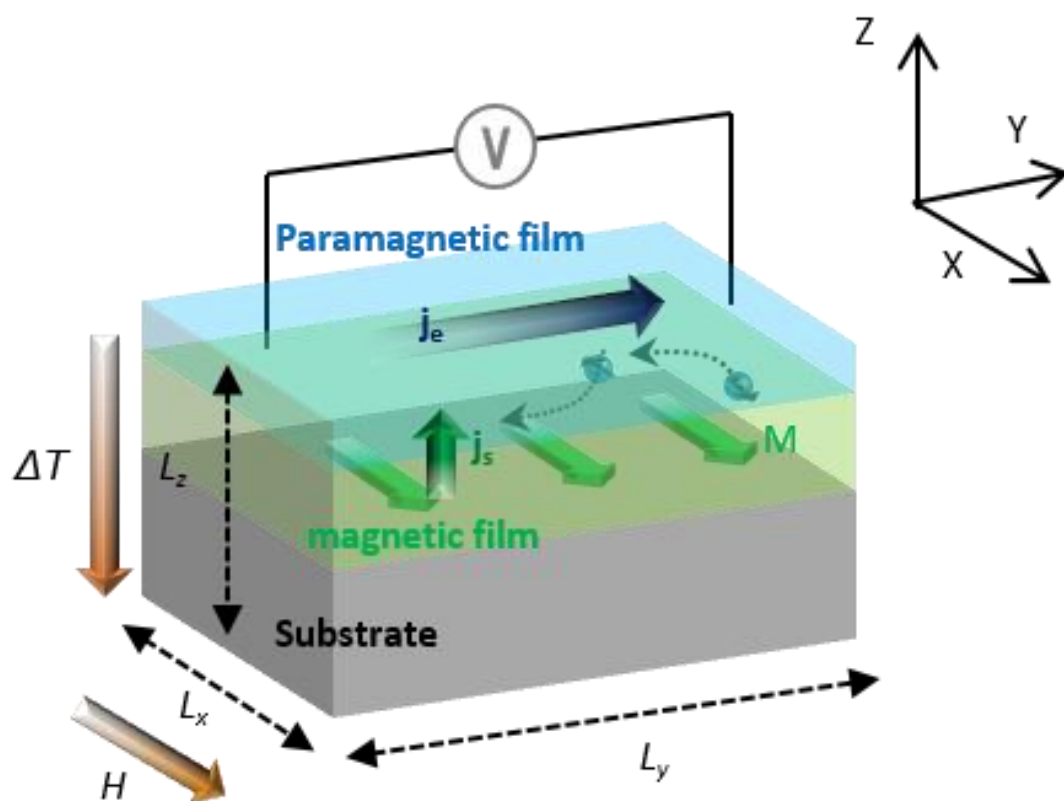


図 1-2 スピンゼーベック効果を用いた熱電素子

1-1-2 異常ネルンスト材料

異常ネルンスト効果を発現する材料を用いた熱電素子の一般的な形状を図 1-3 に示す。ここでは、基板の上に磁性体材料の薄膜で構成されている素子を示した。この素子の Z 方向と X 方向に、温度勾配 ΔT と磁場 H をそれぞれ印加することで、異常ネルンスト効果によって磁性体材料内で熱流からスピン系を介して Y 方向の電流 j_e が生じる。異常ネルンスト効果は、スピン軌道相互作用や電子構造のトポロジー（ワイル点）と関係することが知られており、例えば軌道相互作用が大きい元素を含む磁性合金（ $L1_0$ -FePt、 $L1_0$ -FePd 等）や、ワイル点が存在するホイスラー合金（ Co_2MnGa 等）などが探索されている[20]。

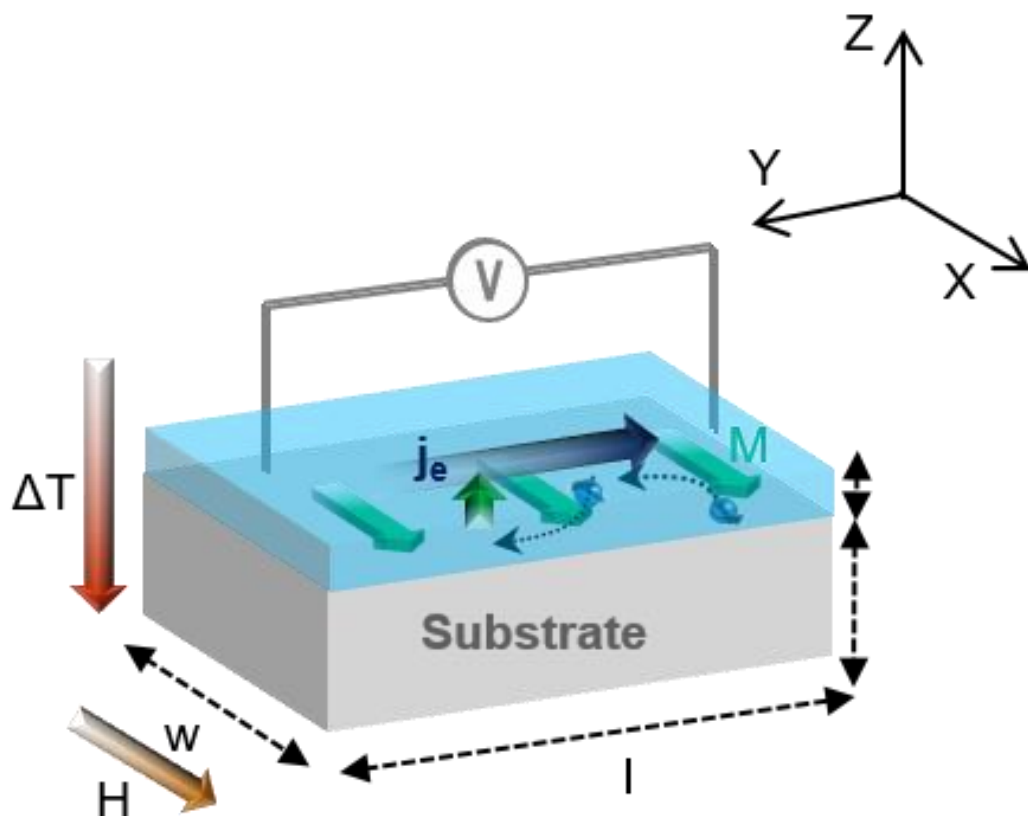


図 1-3 異常ネルンスト効果を用いた熱電素子

1-1-3 スピン伝導型熱電材料の熱電性能と材料開発の必要性

上述したように、スピン伝導型熱電材料は薄膜で作製することができるため、比較的安価でフレキシブルなデバイスを作製することができる。特に、金属薄膜で作製したスピン熱電デバイスは、熱抵抗を極めて小さく設計することが可能であるため、熱を阻害せずに熱流を検知する新しい熱流センサーとしての応用が期待されている。

しかし、ゼーベック効果を用いた通常の熱電材料と比較すると、熱電性能 ($\mu\text{V/K}$) が大きく劣るため、この熱電性能 (thermopower, $\mu\text{V/K}$) が大きなスピン伝導型熱電材料の開発が求められる。2019 年に Guin 氏らがまとめたスピン伝導型熱電材料の熱電性能のベンチマークを図 1-4 に示す[21]。現状、スピン伝導型熱電材料の熱電性能は、～数 $\mu\text{V/K}$ 以下である。

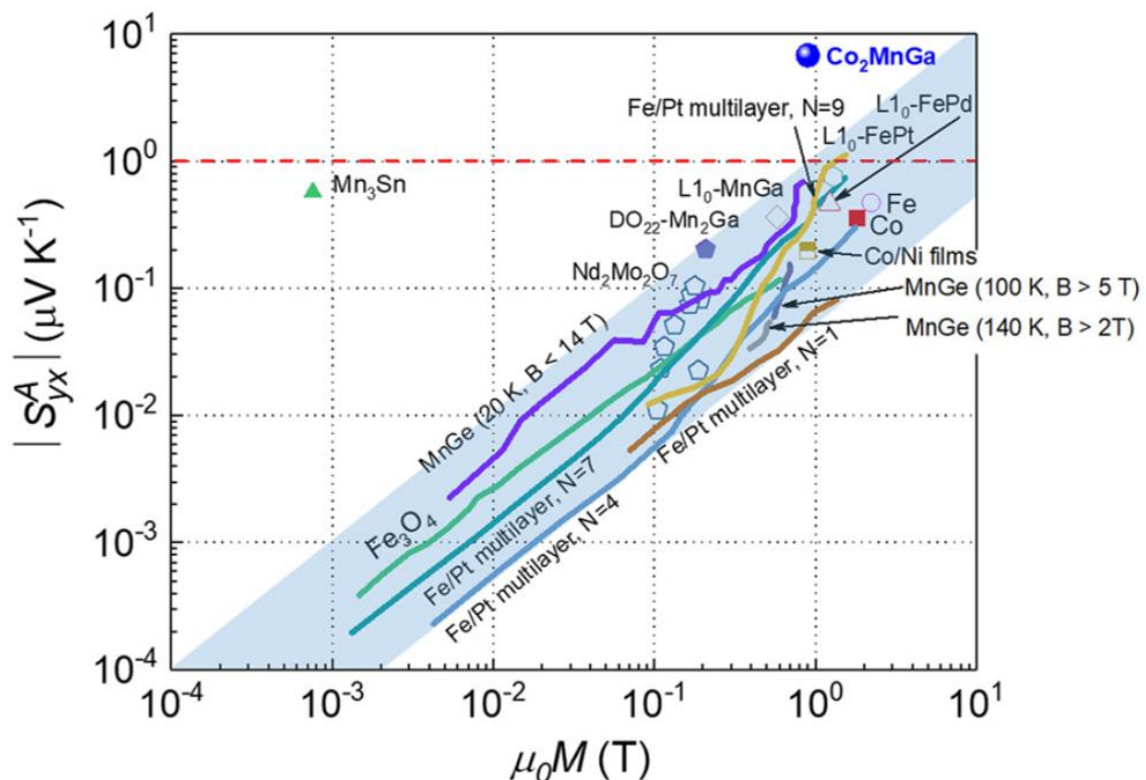


図 1-4 Guin 氏らによるスピン伝導型熱電材料の熱電性能のベンチマーク [21]

そのため、より熱電性能の大きな材料の開発が求められている。しかしこの分野の材料開発は容易ではない。その原因は、スピン伝導型熱電現象（スピンゼーベック効果や異常ネルンスト効果）は、熱-スピン-電荷の 3 つの相互作用の記述を必要とすることにある。この技術領域はスピнкаロリトロニクスと呼ばれており[5]、物性理論が発展途上（技術フロンティア領域）である。例えば、線形応答理論（久保理論）[22]を仮定して、グリーン関数からスピンゼーベック効果による起電力を導く取り組みがなされている[23]。しかし、材料の依存性を正確に評価するには至っておらず、今後の理論構築およびシミュレーション技術の進展が待たれる状況である。そのため、現状は理論科学や計算科学を駆使した演繹的なアプローチのみでは、材料開発が困難となっている。

そこで私は、データ主導で帰納的に材料開発指針（材料開発において『注目すべき材料パラメータ』の相関関係）を導出することができるマテリアルズ・インフォマティクスがスピン伝導型熱電材料の開発において威力を発揮すると考えた。

1-2 マテリアルズ・インフォマティクス

近年、様々な分野で人工知能（AI : Artificial Intelligence）の技術に期待が寄せられている。近年最も大きなインパクトを与えた出来事は、AI によるボードゲームが挙げられる。例えば、2016 年に囲碁の AI（AlphaGo）が世界最強のプロ棋士（イ・セドル氏）に勝利し、その翌年、将棋の AI（Ponanza）は叡王戦覇者の佐藤天彦名人を破った。AI が、その領域のトップに君臨する方々を打ち負かしたことは、世界中に衝撃を与えた。

その AI の中核をなすものが、機械学習と呼ばれる統計数理に基づいた技術であり、この機械学習を含む情報処理技術を活用し材料開発を進めていく分野を、マテリアルズ・インフォマティクス (MI : Materials Informatics) と呼ぶ[24,25,26,27,28,29,30,31,32]。すでに、マテリアルズ・インフォマティクスは、磁性材料[33,34]、蓄電池材料[35,36]、超電導材料[37,38]、誘電体材料[39,40]、熱電材料[41,42]、太陽電池材料[43,44]など様々な材料開発に導入されている。

1-2-1 理論科学・計算科学・実験科学とデータ科学の違い

マテリアルズ・インフォマティクスによって、データ科学（機械学習）が材料開発の分野に導入された。しかし、これにより従来の材料開発の技術（理論科学・計算科学・実験科学）が不要になったわけではない。データ科学、理論科学、計算科学、実験科学の4技術は、それぞれ役割が全く異なる。図1-5にそれらの関係性をまとめた。これらの技術は、実行する対象（人間 or コンピュータ）と、アプローチの種類（演繹的 or 帰納的）で分けられる。演繹的とは、論理的形式に頼って事実(ファクト)を一つずつ積み重ねていくアプローチである。材料開発の分野において、演繹的アプローチを人間が実空間で実行することが理論科学に相当する。そして、この演繹的アプローチをコンピュータによってサイバー空間で行う事が計算（シミュレーション）科学である。一方、実験科学は帰納的なアプローチと考えることができる。実験により材料を作製し測定（評価）すると、その材料に関する答えとなる情報（物性値など）を得たことになる。そして、我々はその原因を帰納的に考察する。そのため実験科学は、人間が実空間で帰納的に材料開発を行うことに相当する。データ科学（機械学習）は、この帰納的アプローチをコンピュータ内（サイバー空間）で行っている領域に分類される。

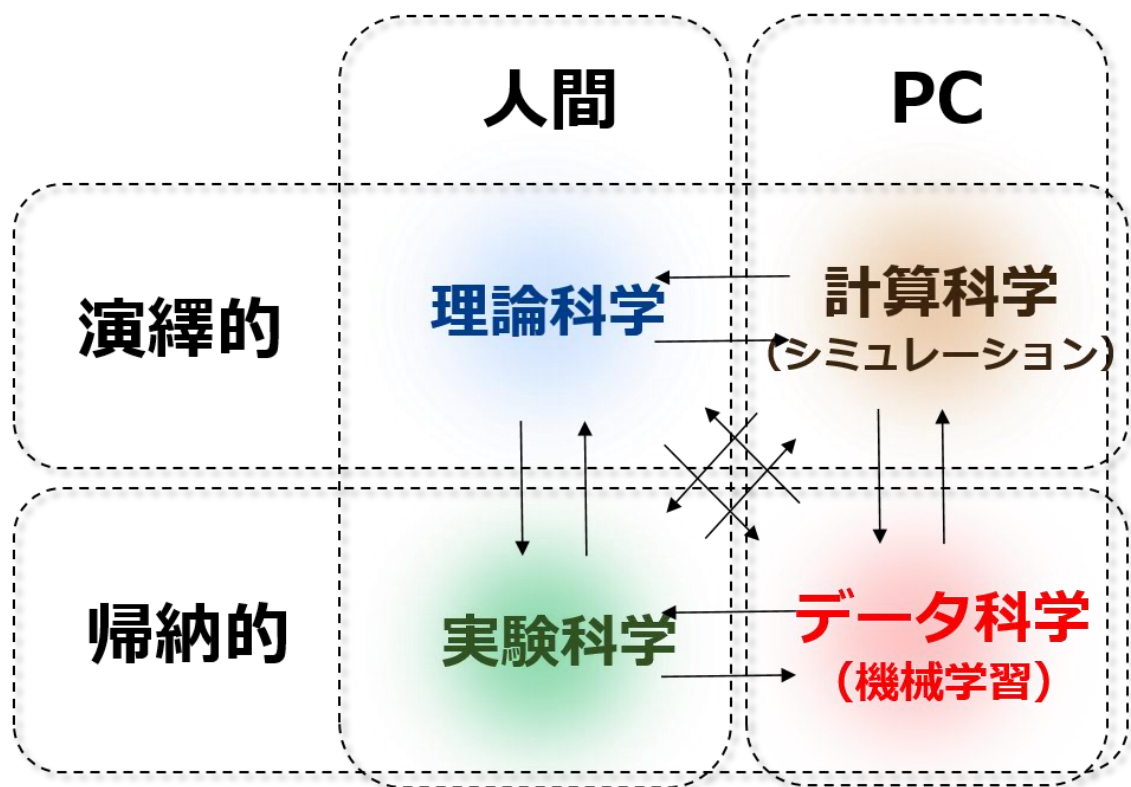


図 1-5 データ科学と理論科学と計算科学と実験科学の役割の違い[32]

1-2-2 演繹的と帰納的

この演繹的と帰納的に関してさらに言及する。図 1-6 には、左下に材料の構造 (Structure) および組成 (Composition) の情報があり、右上に材料の機能 (Function) および特性 (Property) の情報がある。この図において、構造・組成の情報から機能・特性の情報を導き出すアプローチを、MI 分野では演繹的 (準問題を解く) と表現する。これは材料(物性)の基礎研究に従事する研究者が頻繁に採用するアプローチである。例えば、カーボンナノチューブ (CNT) が突然見つかった時を考える。研究者は、このカーボンナノチューブに関する材料特性や応用先を考え材料開発を進める。つまり、カーボンナノチューブという与えられた構造・組成の情報から、この物質にある機能・特性の情報を明らかにするために研究を進める。一方、応用研究寄りの材料研究者 (特に企

業の材料開発者) は、一般的に全く逆方向のアプローチをとる。例えば、熱電材料を開発する状況を考える。この場合、高熱電効率化および低コスト化等の明確な目的が存在する。そして、材料開発者はその目的に向かって、構造・組成の最適化を進める。MI の領域ではこういったアプローチを帰納的（逆問題を解く）と表現する。データ科学（機械学習）が材料開発に導入されたことで、この材料の逆問題をデータ主導で解くことが可能となった。

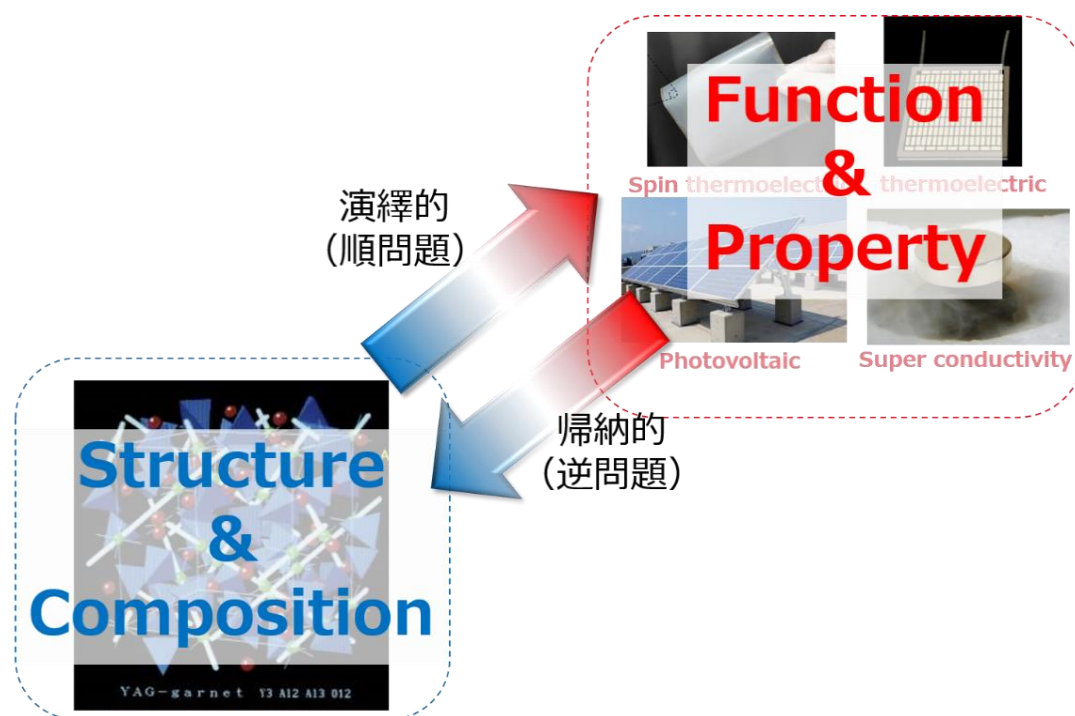


図 1-6 材料開発における演繹的と帰納的アプローチの違い[32]

1-2-3 マテリアルズ・インフォマティクスの歴史

マテリアルズ・インフォマティクスの始まりは、2011 年に米国でオバマ元大統領によって開始された Materials Genome Initiative (MGI) である。最新の情報科学を用いて優れた新材料の発見から実用化までのスピードを 2 倍に早めることを目標とし、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) を司令塔として進められてきた。

その後、同じようなプロジェクトが世界中で開始された。例えば欧州では、2014 年にスイスが **Materials Revolution Computational Design and Discovery of Novel Materials (MARVEL)**を開始し、2015 年には EU の枠組みで **European Center of Excellence** の一環として **Novel Materials Discovery (NOMAD)**が始まった。アジアにおいても、例えば韓国では 2015 年から **Creative Materials Discovery Project** が開始され、中国でも、マテリアルズゲノム計画（通称 **China MGI**）に着手している。

日本でも同じようなプロジェクトがいくつか開始された。まず、2014 年に始動した内閣府推進の戦略的イノベーション創造プログラム（**SIP**）革新的構造材料の中の一つ「マテリアルズ・インテグレーション」である。理論・実験・解析・シミュレーション・データベースなどすべての科学技術を融合して材料の研究開発を工学的な視点にたち支援することを目的としている。このマテリアルズ・インテグレーション（**Materials Integration**）も **MI** と略すため、注意が必要である。マテリアルズ・インフォマティクスと内容が被る部分もあるが、基本的にはマテリアルズ・インフォマティクスとマテリアルズ・インテグレーションは別の概念である（マテリアルズ・インフォマティクスは、“物質の探索”、マテリアルズ・インテグレーションは、“材料の実用化”を目指した技術とされている）。2015 年には、国立研究開発法人物質・材料研究機構（**NIMS**）を拠点とした「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ（**MI²I**）」が開始された。ここでは、材料開発を進めるオープンイノベーションのハブとして、データプラットフォーム（材料データベースやデータ計算科学ツール整備など）の構築を進めるとともに、具体的な 3 種類の機能性材料（蓄電池材料、磁性材料、伝熱・熱電材料）の開発を、機械学習を用いて取り組んできた。2016 年には、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（**NEDO**）において、「超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト（超超プロジェクト）」が開始された。マルチスケールシミュレーション等の計算技術と機械学習を融合させて、有機系機能性材料の開発をメインターゲットとして開始した。この他には、2015 年に国立研究開発法人科学技術振興機構（**JST**）のさきがけ領域で、「理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズ・インフォマティクス」がスタートした。物質・材料研究にデータ科学を活用するための根幹技術（基礎研究）を推し進めてきた。2017 年には、同じく **JST** の **CREST** 領域で「実験と理論・計算・デ

ータ科学を融合した材料開発の革新」が始まった。実験系を軸に、理論系、計算系、データ系研究者でチームを構成し、革新的な新規材料開発を推進してきた。この他にも、触媒開発に機械学習を応用させる「触媒インフォマティクス」、機械学習でセンシング技術を飛躍的に向上させる「計測インフォマティクス」、化学に特化した「ケモインフォマティクス」など、材料開発にかかわる様々な領域で、機械学習は使われている。

	Material Genome Initiative(MGI)を2011年に立ち上げ、NISTを中心に取り組みを開始。①材料研究文化の変革、②実験、コンピュータによる計算、理論の一体化、③デジタルデータへのアクセス、④材料関連人材育成、の4つに注力
	2014年に、スイスがMaterials Revolution Computational Design and Discovery of Novel Materials (MARVEL)を開始。 2015年には、EUの枠組みでNovel Materials Discovery (NOMAD)を開始。
	2014年に、内閣府SIP革新的構造材料プロジェクトの一つとして「マテリアルズ・インテグレーション」を開始。 2015年には、NIMS「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI ² I)」、JSTさきがけ「マテリアルズインフォ」が始動。 2016年からはNEDOで「超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト（超超プロジェクト）」が開始。
	中国版Materials Genome Initiative (China MGI) を中国科学院・中国工学院が連携して着手。
	2015年から“Creative Materials Discovery Project”を10年計画で立ち上げ

図 1-7 各国のマテリアルズ・インフォマティクスの取り組み[11]

1-3 本論文の目的

上述したように、スピン伝導型熱電現象のような学問として発展途上(フロンティア)領域では、物性理論およびシミュレーション技術が確立していないため、スピン伝導型熱電材料の材料開発指針は少ない。そこで、マテリアルズ・インフォマティクスを用い

て、帰納的に新しい材料開発指針 (i.e. 注目すべき材料パラメータ) を導出し、その指標を用いてスピン伝導型熱電材料の熱電性能を向上させることを、本研究の目的とする。

すでに、蓄電池材料や磁性体材料の開発において、マテリアルズ・インフォマティクスは積極的に活用されている。しかし、スピン伝導型熱電材料開発では、いまだマテリアルズ・インフォマティクスは導入されていない。その理由は材料データ量の不足にある。蓄電池材料や磁性材料の開発は、従来から活発に取り組まれており、材料データが多く蓄積されている。一方、スピン伝導型熱電材料等のフロンティア領域では、まだ歴史が浅く材料データの蓄積はない。一般的に公開されている材料データベースにも、スピン伝導型熱電材料のデータはほぼ存在しない。そのため、スピン伝導型熱電材料開発に限らず、フロンティア領域の材料開発において、マテリアルズ・インフォマティクスの適応は難しいとされてきた。

そこで本研究では、後述するコンビナトリアル実験およびハイスループット第一原理計算を駆使し、自ら材料データを蓄積することでマテリアルズ・インフォマティクスを展開する。本研究は、データ量の少ないフロンティア領域全体へのマテリアルズ・インフォマティクスの適応可能性を広げるチャレンジングな取り組みである。

1-4 本論文の構成と各章の概要

本論文の構成と、各章の概要を以下に示す。

第1章では、本論文の背景および目的について述べた。

第2章では、本論文を理解するための基礎的な機械学習技術について記載した。

第3章では、我々が構築した材料ビッグデータの収集技術について記載する。本論文では、実験で材料のビッグデータを収集するコンビナトリアル実験技術と、理論計算(シミュレーション)で材料のビッグデータを収集するハイスループット第一原理計算技術を用いたため、それらの技術について述べる。

第4章では、マテリアルズ・インフォマティクスによってスピン伝導型熱電材料開発を行った1つ目の研究事例を述べる。ここでは、スピンゼーベック材料のデータを一般的な機械学習手法(エラスティックネット、決定木、LASSO、ニューラルネットワーク)

で学習させモデルを構築し、そこから得られた知見を用いてコンビナトリアル実験技術によって高い熱電性能を示す材料 ($\text{Fe}_{66.5}\text{Pt}_{27.0}\text{Sm}_{6.5}$ 合金) を発見・合成した。

第 5 章では、第 4 章で行ったマテリアルズ・インフォマティクスのアプローチをさらに高度化し、スピン伝導型熱電材料開発を行った研究事例を述べる。本研究では、まずコンビナトリアル実験技術とハイスループット第一原理計算技術を駆使して材料データを収集した。その後、教師なし学習の非負値行列分解 (NMF) を用いてデータの前処理を行い、そのデータを用いて **Factorized Asymptotic Bayesian Inference Hierarchical Mixture of Experts (FAB/HMEs)** を用いてモデルを構築した。最後に、モデルから得られた知見を基に、新規スピン伝導型熱電材料の合成・評価を行うことで、さらに高い熱電性能を示す材料 ($\text{Co}_{48.9}\text{Pt}_{51.1}\text{N}_{7.2}$) を発見・合成した。

第 6 章では、本論文の総括を記載した。

(参考文献)

1. Rowe, D. M. CRC Handbook of Thermoelectrics: Macro to Nano (CRC Press, 2005).
2. Goldsmid, H. J. Introduction to Thermoelectricity (Springer, 2010).
3. Bell, L. E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science* **321**, 1457–1461 (2008).
4. Kirihaara, A. et al. Spin-current-driven thermoelectric coating. *Nature mater.* **11**, 686–689 (2012)
5. Bauer, G. E. W., Saitoh, E., & van Wees, B. J. Spin caloritronics. *Nature mater.* **11**, 391 (2012)
6. Uchida, K. et al. Observation of the spin-Seebeck effect. *Nature* **455**, 778–781 (2008)
7. Uchida, K. et al. Spin Seebeck insulator. *Nature Mater.* **9**, 894–897 (2010)
8. Uchida, K. et al. Longitudinal spin Seebeck effect: from fundamentals to applications. *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 343202 (2014)

9. Uchida, K., Nonaka, T., Ota, T. & Saitoh, E. Longitudinal spin-Seebeck effect in sintered polycrystalline (Mn, Zn)Fe₂O₄. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 262504 (2010)
10. Huang, S. Y., Wang, W. G., Lee, S. F., Kwo, J. & Chien, C. L. Intrinsic Spin-Dependent Thermal Transport. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 216604 (2011)
11. Sakuraba, Y. Potential of thermoelectric power generation using anomalous Nernst effect in magnetic materials. *Scr. Mater.* **111**, 29 (2016)
12. Taniguchi, T. Phenomenological spin transport theory driven by anomalous Nernst effect. *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 074705 (2016)
13. Ikhlas, M. et al. Large anomalous Nernst effect at room temperature in a chiral antiferromagnet. *Nat. Phys.* **13**, 1085-1090 (2017)
14. Azevedo, A., Vilela Leao, L. H., Rodriguez-Suarez, R. L., Oliveira, A. B. & Rezende, S. M. Dc effect in ferromagnetic resonance: Evidence of the spin-pumping effect. *J. Appl. Phys.* **97**, 10C715 (2005)
15. Saitoh, E., Ueda M., Miyajima H. & Tatara G. Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182509 (2006)
16. Costache, M. V., Sladkov, M., Watts, S. M., van der Wal & van Wees B. J. Electrical Detection of Spin Pumping due to the Precessing Magnetization of a Single Ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216603 (2006)
17. Valenzuela, M. V. & Tinkham, M. Direct electronic measurement of the spin Hall effect. *Nature* **442**, 176-179 (2006)
18. Kikkawa, T. et al. Separation of longitudinal spin Seebeck effect from anomalous Nernst effect: Determination of origin of transverse thermoelectric voltage in metal/insulator junctions. *Phys. Rev. B* **88**, 214403 (2013)
19. Wang, H. L., Du, C. H., Pu, Y., Adur, R. Hammel, P. C. & Yang, F. Y. Scaling of Spin Hall Angle in 3d, 4d, and 5d Metals from Y₃Fe₅O₁₂/Metal Spin Pumping. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 197201 (2014)
20. Sakai, Y. et al. Giant anomalous Nernst effect and quantum-critical scaling in a

- ferromagnetic semimetal. *Nat. Phys.* **14**, 1119-1125 (2018)
21. Guin, S. N. et al. Anomalous Nernst effect beyond the magnetization scaling relation in the ferromagnetic Heusler compound Co_2MnGa . *NPJ Asia Mater.* **11**, 16 (2019)
 22. Kubo, R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible process. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570-586 (1957)
 23. Ogata, M. & Fukuyama, H. Theory of Spin Seebeck Effects in a Quantum Wire. *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 094703 (2017).
 24. Jose, R. & Ramakrishna, S. Materials 4.0: Materials big data enabled materials discovery. *Appl. Mater. Today* **10**, 127–132 (2018).
 25. Senderowitz, H. & Tropsha, A. Materials informatics. *J. Chem. Inf. Model.* **58**, 2377–2379 (2018).
 26. Ramprasad, R., Batra, R., Pilia, G., Mannodi-Kanakkithodi, A. & Kim C. Machine learning in materials informatics: recent applications and prospects. *npj Comput. Mater.* **3**, 54 (2017).
 27. Agrawal, A. & Choudhary, A. Perspective: Materials informatics and big data: realization of the ‘fourth paradigm’ of science in materials science. *APL Mater.* **4**, 053208 (2016).
 28. Lookman, T., Alexander, F. J. & Rajan, K. *Information Science for Materials Discovery and Design* (Springer, Switzerland, 2016)
 29. Raccuglia, P. et al. Machine-learning-assisted materials discovery using failed experiments. *Nature* **553**, 73–77 (2016).
 30. Lookman, T., Eidenbenz, S., Alexander, F. & Barnes, C. (eds) *Materials Discovery and Design by Means of Data Science and Optimal Learning* (Springer International Publishing, Basel, 2018).
 31. Schmidt, J., Marques, M. R. G., Botti S. & Marques M. A. L. Recent advances and applications of machine learning in solid-state materials science. *npj Comput.*

Mater. **5**, 83 (2019)

32. 岩崎悠真, マテリアルズ・インフォマティクス ～材料開発のための機械学習超入門～, 日刊工業新聞社 (2019)
33. Kusne, A. G. et al. On-the-fly machine-learning for high-throughput experiments: search for rare-earth-free permanent magnets. *Sci. Rep.* **4**, 6367 (2014).
34. Halder, A., Ghosh, A. & Dasgupta T. S. Machine-learning-assisted prediction of magnetic double perovskites. *Phys. Rev. Materials* **3**, 084418 (2019)
35. Sodeyama, K., Igarashi, Y., Nakayama, T., Tateyama, Y. & Okara, M. Liquid electrolyte informatics using an exhaustive search with linear regression. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 22585–22591 (2018).
36. Wu, B., Han, S., Shin, K. G. & Lu W. Application of artificial neural networks in design of lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **395**, 128-136 (2018)
37. Stanev, V. et al. Machine learning modeling of superconducting critical temperature. *npj Comput. Mater.* **4**, 29 (2018).
38. Ishikawa, T., Miyake, T. & Shimizu K. Materials informatics based on evolutionary algorithms: Application to search for superconducting hydrogen compounds. *Phys. Rev. B* **100**, 174506 (2019)
39. Balachandran, P. V., Young, J., Lookman, T. & Rondinelli, J. M. Learning from data to design functional materials without inversion symmetry. *Nat. Commun.* **8**, 14282 (2017).
40. Balachandran, P. V., Kowalski, B., Sehirlioglu, A. & Lookman, T. Experimental search for high-temperature ferroelectric perovskites guided by two-step machine learning. *Nat. Commun.* **9**, 1668 (2018).
41. Iwasaki, Y. et al. Identification of advanced spin-driven thermoelectric materials via interpretable machine learning. *npj Comput. Mater.* **5**, 103 (2019).
42. Iwasaki, Y. et al. Machine-learning guided discovery of a new thermoelectric material. *Sci. Rep.* **9**, 2751 (2019)
43. Ishida, N., Wakamiya, A. & Saeki, A. Quantifying hole transfer yield from perovskite

to polymer layer: statistical correlation of solar cell outputs with kinetic and energetic properties. *ACS Photonics* **3**, 1678–1688 (2016).

44. Takahashi, K., Takahashi, L., Miyazato, I. and Tanaka, Y. Searching for Hidden Perovskite Materials for Photovoltaic Systems by Combining Data Science and First Principle Calculations. *ACS Photonics* **5**, 771-775 (2018)

第2章 機械学習の基礎的な説明

第2章では、本論文を理解するために必要な、機械学習の基礎的な知識について記載する。図2-1に示すように、機械学習は「教師あり学習」と「教師なし学習」に分類される。以下、それぞれについて記載する。



図 2-1 機械学習手法の分類[1]

2-1 教師あり学習

正解（タグ）があるデータを学習する手法を『教師あり学習』と呼ぶ。よりシンプルに表現すると、

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_M) \quad (\text{式2-1})$$

の関係式（モデル）をデータから作成する手法を指す。ここで y は目的変数と呼ばれ、 x は説明変数と呼ばれる。マテリアルズ・インフォマティクスの領域では、この x を記述子（descriptor）と呼ぶことが多い。

上記の式において目的変数 y が連続する数値である場合を回帰問題と呼ぶ。一方、目的変数 y がクラス（ラベル）である場合を分類問題と呼ぶ。回帰および分類に関して以

下にそれぞれ述べる。

2-1-1 回帰

上記で述べたように、教師あり学習において、目的変数 y が連続する数値である問題を回帰と呼ぶ。例として、図 2-2(a)のようにデータが散布している状態を示す。

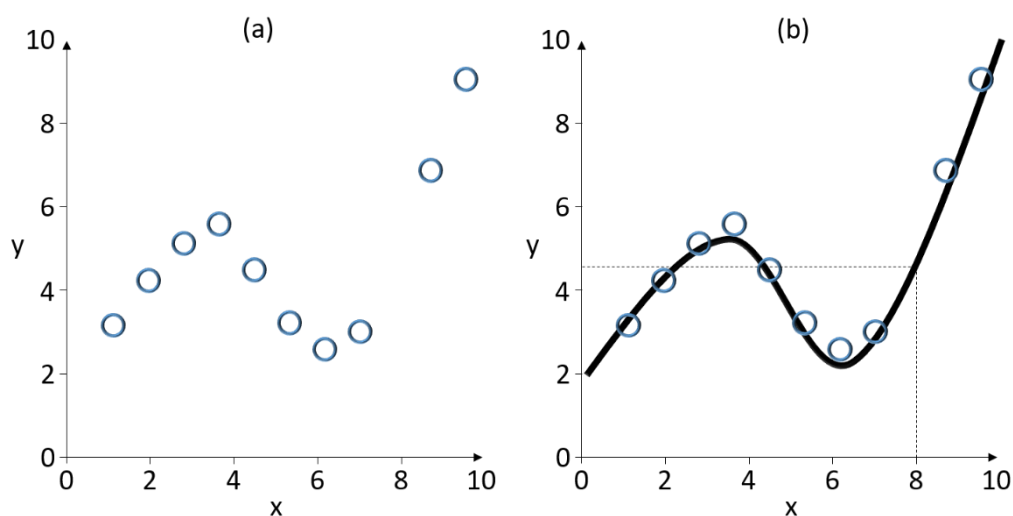


図 2-2 教師あり学習による回帰 [1]

目的変数 y と説明変数 x の間には関係性がある。機械学習で回帰問題を解く場合は、機械が最小二乗法等の数理・統計に基づいてデータの傾向を『学習』し、図 2-2(b)のように曲線を引く。ここで引かれた線のことを回帰モデルと呼ぶ。この回帰モデルを構築した後は、様々な値の予測を行うことが可能となる。例えば、 $x=8$ の時は $y=4.5$ であると予測できる。図 2-2 の例では説明変数 x が 1 種類だけ (1 次元) のため、人間でも回帰モデル (曲線) を描くことが容易であり、あまり利点を感じないが、問題が n 次元 (説明変数の種類が n 個) の場合、人間がデータの分布を把握して線 (面) を作るは困難となるため、このような機械学習による回帰の手法が必要となる。

回帰モデルの作成方法によって各機械学習の名前が付けられており、例えばニューラ

ルネットワーク (NN)、LASSO、決定木などがある。各手法の詳細は、**2-4** で述べる。

2-1-2 分類

教師あり学習の中で、目的変数 y がクラス (ラベル) になっている問題を『分類』と呼ぶ。

図 2-3(a)を用いて説明する。説明変数 x_1 と x_2 の 2 次元空間に丸 (○) と三角 (△) のデータが分布している。 y は、データが△であるか○であることを表すラベル ($y = \text{○ or } \Delta$) である。

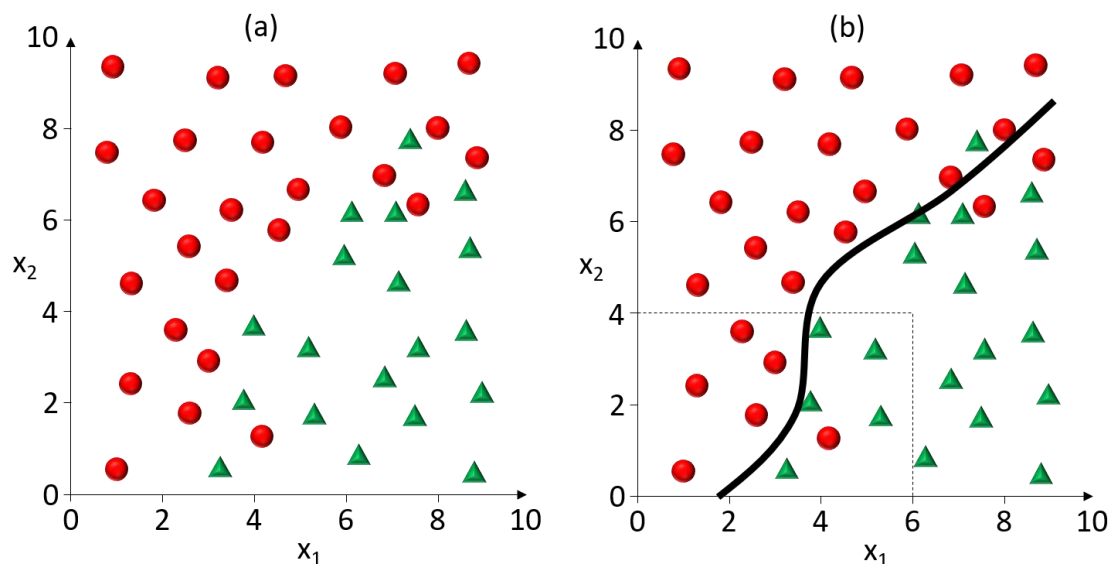


図 2-3 教師あり学習による分類 [1]

機械学習による分類では、機械が数理・統計に基づいてデータの傾向を『学習』し、図 2-3(b)の境界線を引く。ここで引かれた境界線を分類モデルと呼ぶ。この分類モデルを構築した後は、予測を行うことが可能となる。例えば、 $x_1=6$ 、 $x_2=4$ の時は $y=\Delta$ にラベリングされると予測できる。図 2-3 の例でも次元が低い (x_1 、 x_2 の二次元である) ため、人間が自分で境界線を引くことが容易だが、問題が高次元の場合は人間がデータの分布を把握して分類モデルを構築することは困難となるため、このような機械学習によ

る分類手法が必要となる。

回帰の時と同様、データ主導での分類モデルの作成方法によって機械学習の名前が付けられており、例えばニューラルネットワーク (NN)、決定木、などの名前が付けられている。各手法の詳細は、2-4 で述べる。

2-1-3 過学習と汎化性能

図 2-2(b)では、回帰曲線がすべてのデータ点の上を通過していない。また、図 2-3(b)では、△の領域に○が含まれており、誤分類のデータが存在する。これには『機械学習モデルの複雑さ』が関係する。

機械学習モデルの複雑さを説明するために、まずは、図 2-2(a)のデータに対して、最も単純なモデル（線形回帰モデル）をベースにした回帰モデルを考える。

$$f(x) = \beta_0 + \beta_1 x \quad (\text{式 2-2})$$

上記が線形回帰モデルである。一般的には、最小二乗法に基づいてパラメータ β_0 と β_1 の値を決める。最小二乗法とは、データ (x_i, y_i) の組が n 個与えられた場合、回帰モデルとデータの間の距離（誤差）の二乗が最小になるようにパラメータ β_0 と β_1 の値を決めることである。数式では

$$E = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2 \quad (\text{式 2-3})$$

が最小となるパラメータ β_0 と β_1 を決める。この E は、二乗和誤差や残差平方和などと呼ばれる。この最小二乗法で作られた図 2-4(a)の回帰モデルを見ると、データへの当てはまりがよくない（二乗和誤差が大きい）ことが分かる。これは仮定したモデル（線形回帰モデル）が単純すぎるからである。

図 2-4(b)は、以下の 3 次多項式をベースとして作成したモデルである。先ほどの線形回帰モデルよりは複雑なモデル（パラメータが多く）になっている。

$$f(x) = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 \quad (\text{式 2-4})$$

その結果を図 2-4(b)に示す。図 2-4(a)よりは図 2-4(b)の方が、二乗和誤差が小さくなっている。基本的に複雑なモデルほど（パラメータが多いほど）二乗和誤差は小さくなる。

次は、さらに複雑なモデルをベースにし、二乗和誤差を小さくする。

$$f(x) = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4 + \beta_5 x^5 + \beta_6 x^6 + \beta_7 x^7 + \beta_8 x^8 + \beta_9 x^9 \quad (\text{式 2-5})$$

今回は 9 次多項式をベースとする。パラメータを $\beta_0 \sim \beta_9$ の 10 個使用する複雑なモデルである。この時の結果を図 2-4(c)に示す。回帰モデルがすべてのデータ点を通っており、二乗和誤差はほぼゼロである。しかし、これは悪い回帰モデルである。例えば、**2-1-1** で考えた予測問題をこの複雑な回帰モデルで考えると、 $x=8$ の時は $y=0.5$ だと予測される。しかし、この値は正解値からは離れた値である。このように、複雑すぎるモデルを作成すると、新しいデータが来た時の予測性能が低下する。

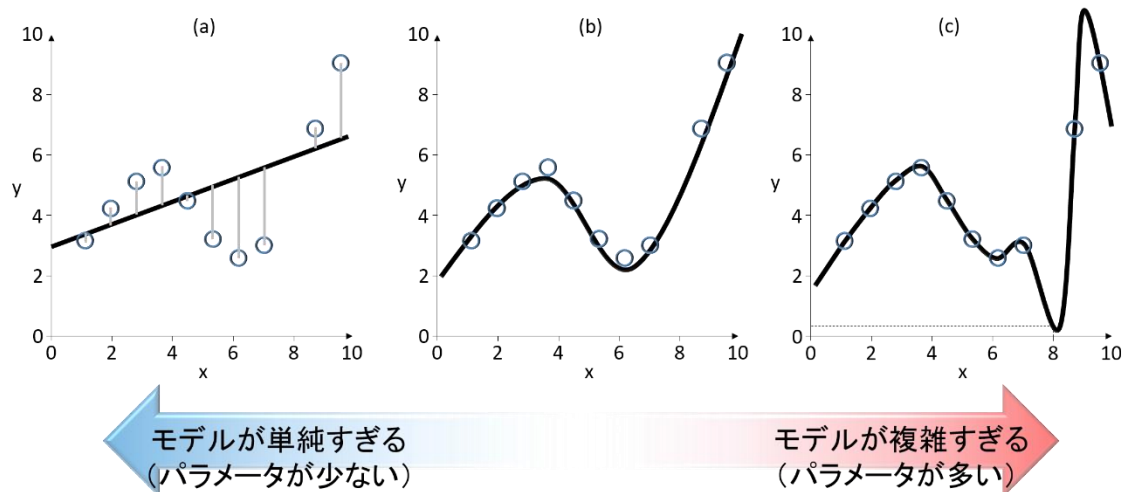


図 2-4 回帰の際の過学習[1]

このように、モデルが複雑すぎて未知のデータに対する予測性能が低下することを『過学習』と呼ぶ。また、新しい未知のデータに対する予測性能のことを『汎化性能』と呼び、この新しい未知のデータに対するモデルの誤差を『汎化誤差』と言う。我々が機械学習でモデルを作成する際には、過学習を避けて適切な複雑さのモデルを構築することにより、汎化性能を向上させる(汎化誤差を小さくする)ことが非常に重要となる。

分類モデルにおいても、過学習は発生する。図 2-5(a)は、単純なモデル(直線)で分類した時の状態であり、図 2-5(b)は、少しモデルを複雑にして、境界線を曲線にした時

を示している。図 2-5(b)の方が、分類正答率が高いことがわかる。この正答率を 100%にするために作成した非常に複雑な分類モデルを図 2-5(c)に示す。すべてのデータの分類に成功しているが、これでは過学習である。再び 2-1-2 で考えた分類問題の予測を考えた場合、 $x_1=6$ でありかつ $x_2=4$ のラベルは○と予想される。しかし、正解ラベルは△であるため間違えている。やはり過学習したモデルは、新しい未知のデータに対する分類予測の精度が悪いことが分かる。

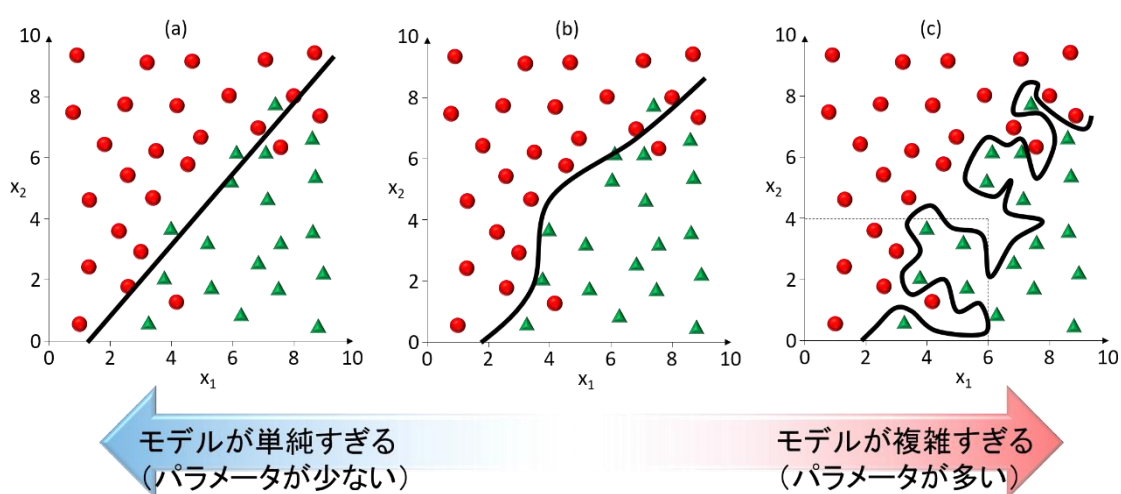


図 2-5 分類の際の過学習[1]

2-1-4 クロスバリデーション

適切な複雑さの機械学習モデルを作成する手法は様々あるが、その中でも本論文内で頻繁に使用した『クロスバリデーション』について記載する。端的に表現すると、既存データの一部分が未知であるという仮定をして評価を進めていく手法である。

図 2-6 を用いて説明する。目的変数 y と説明変数 x がそれぞれ 1 種類ずつであり、そのデータが $(x_1, y_1) \sim (x_{12}, y_{12})$ の $n=12$ あった場合、これらのデータから (2-2) 式のような単回帰のモデルを作る場合を考える。

まず、データを『訓練用』と『テスト用』に分割する。図 2-6 の場合は、3/4 を訓練用、1/4 をテスト用に分けており、この分割したデータを 4 パターン用意する。これらのデータセットに対し、訓練用データのみを用いて機械学習に学習させモデル 1～モデ

ル 4 を作成する。例えば、モデル 1 を作る際は、 $(x_1, y_1) \sim (x_3, y_3)$ のデータは使わずにテストデータとして残しておき、 $(x_4, y_4) \sim (x_{12}, y_{12})$ のデータのみを訓練データとして使用し、 β_0 と β_1 を最小二乗法などで決める。図 2-6 中の β の添え字の意味は、例えば β_0^1 は、モデル 1 におけるパラメータ β_0 を示している。各モデル 1~4 を作成する際に使用するデータが微妙に異なるため、パラメータ β_0 や β_1 もモデルごとに微妙に異なる。

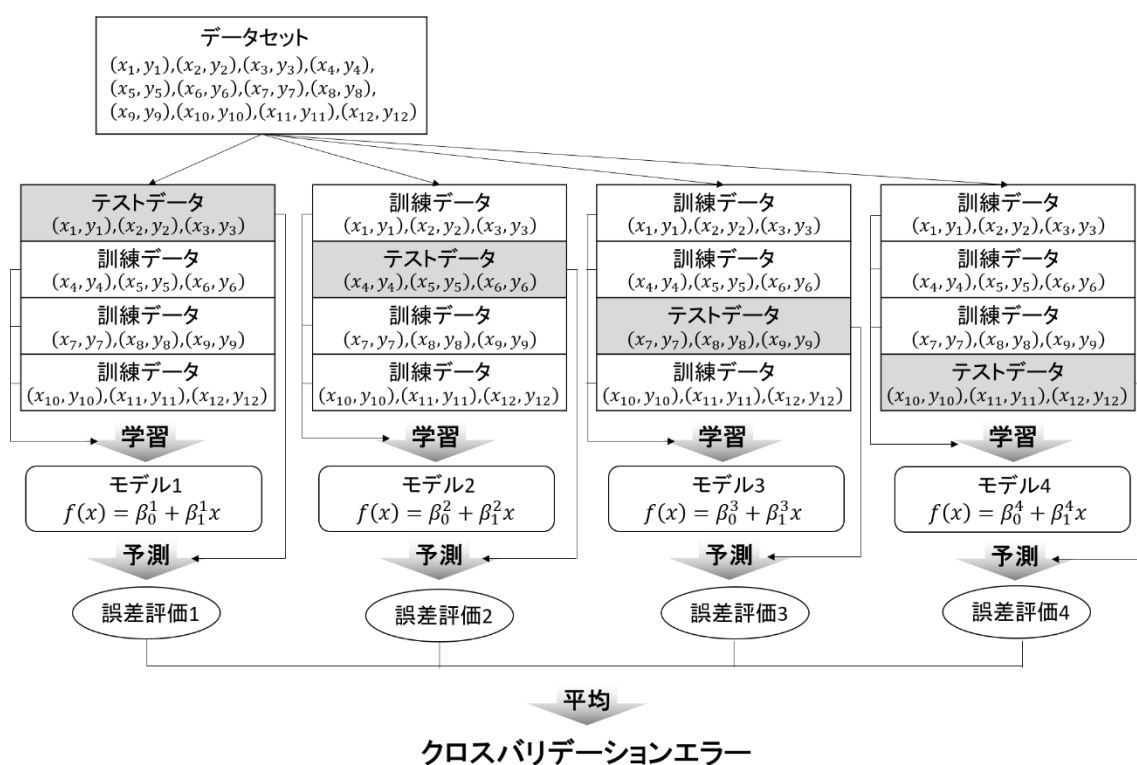


図 2-6 クロスバリデーション[1]

モデルを作成した後、残りのテストデータを用いて誤差を評価する。例えば、モデル 1 の場合、テストデータ x_1, x_2, x_3 をモデル 1 に代入し、得られた予測値 $y = f(x_1), f(x_2), f(x_3)$ の値と、テストデータ y_1, y_2, y_3 との間に生じている誤差を見積もる。テストデータは学習に使用していないため、モデル 1 から見た場合テストデータ $(x_1, y_1) \sim (x_3, y_3)$ は、

未知のデータであり、汎化誤差を計算していることに相当する。この際の誤差計算には様々あるが、一般的な指標としては、平均平方二乗誤差 (RMSE: root mean square error) や平均絶対値誤差 (MAE: mean absolute error) などがある。

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (f(x_i) - y_i)^2} \quad (\text{式 2-6})$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |f(x_i) - y_i| \quad (\text{式 2-7})$$

最後に、それぞれのモデルの誤差評価 1～誤差評価 4 を平均したものが『クロスバリデーションエラー』となる。この値が最も低いモデルを選択することで、汎化性能の高いモデルを選ぶことが可能となり、より高い確度での材料予測および適切な材料パラメータの選定が可能となる。

2-1-5 内挿と外挿

機械学習は、今あるデータの傾向を学習してモデルを作成する。そのため、この学習データとは別のデータ領域を予測しても、予測精度は低くなる。図を使って説明する。図 2-7(a)は、データから回帰モデルを作成した図である。この時 $x=4$ に新しいデータが来た場合の y の値を予測すると、およそ $y=6$ である。この予測値は正解値に近いと考えることができる。その理由は、 $x=4$ の周囲には似たデータが多数存在するためである。このように、データが多数ある領域内の予測をすることを『内挿』と呼ぶ。次に、 $x=9$ に新しいデータが来た際の y の値を予測する場合を考える。今の回帰モデルからは、 $y=10$ と予測される。しかし、この予測値の信頼度は低い。その理由は、実際のデータ分布が図 2-7(b)のようになっている可能性があるためである。このようにデータが存在する領域の外の予測を行うことを『外挿』と言う。内挿の予測精度は良いが、外層の予測精度は基本的に高くない。機械学習を使って予測を行った場合は、予測が内挿なのか

外挿なのかを常に意識する必要がある。また、より広い材料空間での高精度な予測が可能となるように、学習データとなる材料データが多様性を持つように取得・収集し、内挿空間を広げることが望ましい。

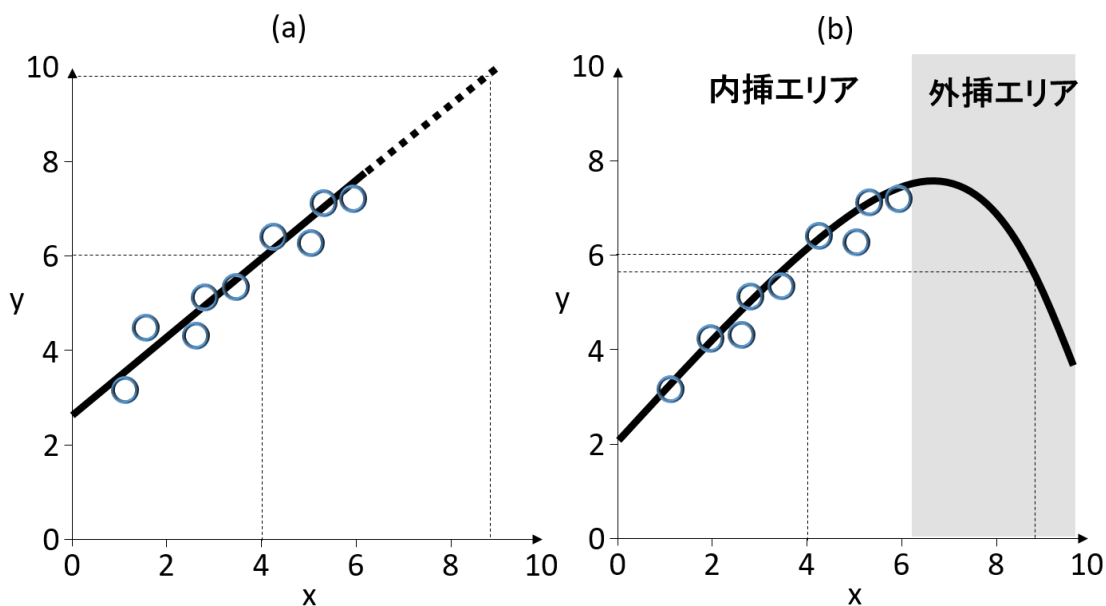


図 2-7 内挿と外挿[1]

2-2 教師なし学習

教師あり学習では、正解データ（教師データ）が与えられていた。回帰でいえば目的変数 y の値、分類ではラベルである。一方、教師なし学習とは、正解データ（教師データ）が与えられていない状態で分析する機械学習手法を指す。図 2-1 に描かれているように、教師なし学習はクラスタリングと次元圧縮に分類される。材料開発分野では、データの次元に対してデータの量が少ないことが多いため、クラスタリングおよび次元圧縮によるデータの可視化および低次元化は非常に有用である。ここでは、本論文で使用するクラスタリングについて記載する。

2-2-1 クラスタリング

クラスタリングは、端的に表現すると「似ているデータを集めてグループを作成する手法」である。

図を用いて説明する。図 2-8(a)には、変数 x_1 と x_2 が与えられたデータが分布している。教師あり学習の分類と似ているが、今回は、ラベル (○や△) がついていない。クラスタリングでは、数理・統計の力を使って、似ているデータを集めて分類し、図 2-8(b) のようなグループを作成する。3つのグループ (クラスターA、クラスターB、クラスターC) に分けることができています。これがクラスタリングである。今回の例では、次元が少ない (2次元である) ため、人間が見てデータをグルーピングすることも容易だが、高次元になると人間が高次元空間を把握してグループを作成することは難しくなるため、このような手法が必要となる。

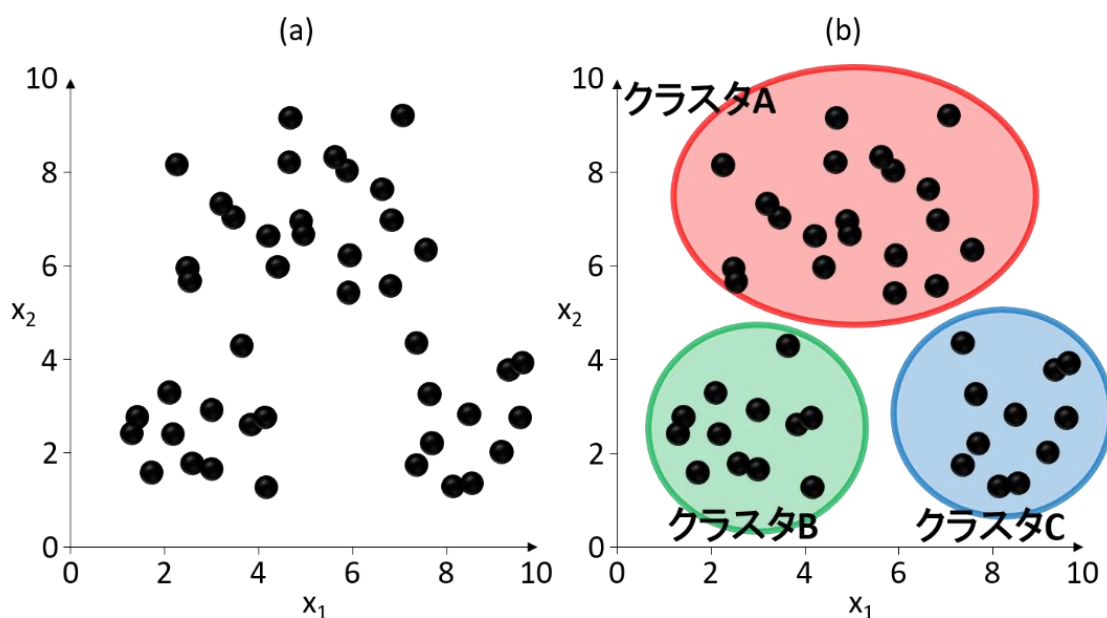


図 2-8 クラスタリング[1]

また、クラスタリングは大きく分けて、ハードクラスタリングとソフトクラスタリン

グの2種類に分類される。ハードクラスタリングは、図 2-9(a)のように、すべてのデータがいずれか1つのグループ（クラスター）に所属する。一方、ソフトクラスタリングは、図 2-9(b)のように、1つのデータが、複数のクラスターに所属しても良いという条件下のクラスタリングである。

クラスタリング手法も回帰や分類の時と同様、クラスタリングの手法に応じて、『階層的クラスタリング』や『非負値行列分解』といった名前が付けられている。階層的クラスタリングは、ハードクラスタリング手法の一種であり、非負値行列分解は、ソフトクラスタリングの一種である。手法の詳細は2-4で述べる。

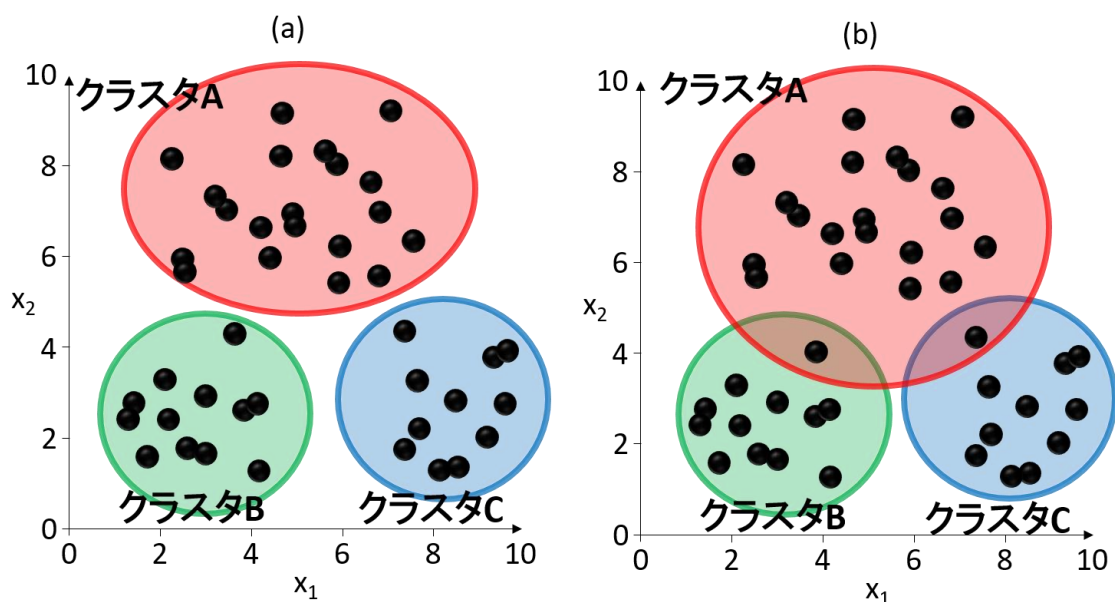


図 2-9 ハードクラスタリングとソフトクラスタリング[1]

2-2-2 類似度と非類似度

クラスタリングとは「似ているデータを集めてグループを作成する手法」だと説明した。しかし、『似ている』とは主観的であり、定義によって異なる。

似ている/似ていないを判断する基準は、クラスタリング（や機械学習全般）において非常に重要である。この「似ている/似ていない」を表現するために、『類似度』や『非

類似度』がある。例えば

$$\text{マンハッタン距離 } D_M = \sum_i^n |q_i - p_i| \quad (\text{式 2-8})$$

$$\text{ユークリッド距離 } D_E = \sqrt{\sum_i^n (q_i - p_i)^2} \quad (\text{式 2-9})$$

$$\text{コサイン距離 } D_C = 1 - \frac{\sum_i^n q_i p_i}{\sqrt{\sum_i^n q_i^2} \cdot \sqrt{\sum_i^n p_i^2}} \quad (\text{式 2-10})$$

などが存在する。データ p とデータ q の間のマンハッタン距離 (Manhattan distance)、ユークリッド距離 (Euclidean distance) およびコサイン距離 (Cosine distance) は、上記のように表される。どちらも、この値が小さいほうが『似ている』ことを意味しており、逆に大きいと『違っている』ことを表す指標である。

どのような類似度/非類似度を使用するかによって、クラスタリングの結果は大きく変わる。

2-3 データの前処理

用意した材料データをそのまま機械学習で解析すると、多くの場合は適切な解析結果を得ることができない。その理由は、データ欠損やエラー値にある。そのため、機械学習でデータを解析する前には、様々なデータの『前処理 (Pre-processing)』を施す必要がある。

前処理の一つとして、まずは欠損値 (Missing data) 対応がある。図 2-10 を用いて説明する。図 2-10(a)には、フェライト材料の構造化されたデータを示す。この表では、 CoFe_2O_4 の格子定数のデータが欠損している。欠損値があるデータを機械学習の解析をすることはできないため、事前にデータ処理を施す必要がある。一つは、欠損値がある材料 (行) を消してしまうという手法がある。(リストワイズ法)。別の手法としては、欠損値を補完するというアプローチも存在する。図 2-10(b)のように、適当な値を入れておく。この仮の値の決め方としては、平均値を用いる手法 (平均値代入法) や、周り

のデータから教師あり学習（回帰）で予測した値を用いる手法（回帰代入法）がある。

別の前処理として、外れ値の対応（**Outlier detection**）も必要である。図 2-10(c)で説明する。データが分布しているが、右上（ $x=9, y=8$ ）に外れ値が存在する。このデータは高い確率でエラーデータである。このようなデータは除去する必要がある。外れ値の検出方法としては様々あり、一番単純な方法としては、人間がデータの分布を見て外れ値を除去していく手法である。例えば図 2-10(c)のグラフを人間が見た場合、外れ値は一瞬で検知できるため、これをマニュアルで一つ一つ取り除く。しかし、データが多い場合は、人間が一つ一つ取り除くのは困難であるため、統計的なアプローチに頼る。例えば、クラスタリングを用いる手法である。図 2-10(d)のようにクラスタリングを施した際、他のクラスターに比べて極端にデータ数の少ないクラスターが存在した場合、そのクラスターに所属するデータは外れ値である可能性がある。図 2-10(d)では、クラスターDに所属するデータが1つしかいないため、このデータは外れ値であると検出して取り除く。その他にも、正規分布を仮定したモデルを構築し、検定から外れ値を検出する手法（統計的検定アプローチ）や、外れ値の可能性のあるデータを排除した際に分散がどのように変化するかという観点から外れ値を検出する手法（偏差アプローチ）などが存在する。

さらにデータの正規化（**Normalization**）や標準化（**Standardization**）も必要となる。データ間でスケールが大きく異なるデータを使用してそのまま機械学習で解析すると、適切な解析結果を得ることができない場合がある。例えば、図 2-10(a)のデータの場合、磁化データは 0.34～0.60 の比較的小さいスケールデータである一方、電気伝導率は 0.004～10,000,000 の値を取り、範囲が大きい。このようにスケールが大きく異なるデータをそのまま機械学習で解析すると、大きいスケールのデータ（この場合、電気伝導率）の影響を過度に受けて、適切なモデルを作成することはできない。また、各機械学習アルゴリズムの内部パラメータは、基本的に正規化および標準化されたデータスケールに合わせて決められているため、正規化・標準化していないデータをそのまま使用すると、計算を収束させるまでに莫大な時間がかかる。

正規化はデータの値を一定の範囲に収める変換である。通常、0～1 か、-1～1 の範囲内に収めることが多い。例えば、説明変数 x の i 番目のデータ x_i を 0～1 の範囲に収め

る正規化の式は以下である。

$$x_i^{norm} = \frac{x_i - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad (\text{式 2-11})$$

x^{norm} が正規化された x 、 x_{max} および x_{min} は x の最大値と最小値である。実際に図 2-10(a) のデータを正規化したものを、図 2-10(e)に示す。列ごとに、最小値が 0、最大値が 1 になるようにデータ変換がなされているのがわかる。

一方、標準化はデータの平均を 0、分散を 1 にする変換である。変換式は以下である。

$$x_i^{std} = \frac{x_i - x_{ave}}{s_x} \quad (\text{式 2-12})$$

x^{std} が標準化された x 、 s_x が x の標準偏差、 x_{ave} が x の平均値である。

一般的にデータの前処理として、正規化と標準化のどちらかを用いる。マテリアルズ・インフォマティクス領域では、標準化を使う方が多い。その理由は、材料データにおいては、外れ値（エラーデータ）を比較的多く含んでいることが多く、正規化はこの外れ値の影響を大きく受けるためである。

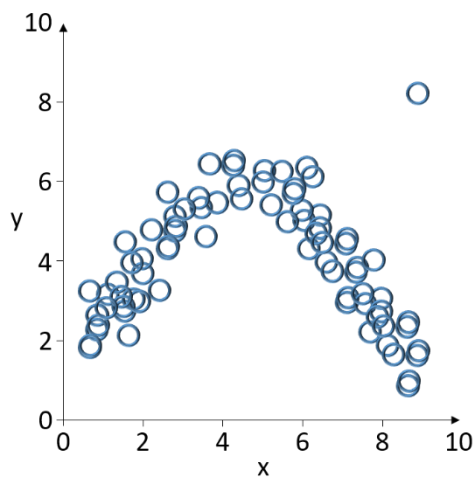
(a)

材料名	分子量	格子定数	電気抵抗率	磁化	比重	...
MgFe ₂ O ₄	200.0	8.37	10 ⁷	0.39	4.75	...
MnFe ₂ O ₄	229.6	8.51	10 ⁴	0.50	5.00	...
Fe ₃ O ₄	231.6	8.39	4 x 10 ⁻³	0.60	5.24	...
CoFe ₂ O ₄	234.6	8.38	10 ⁷	0.53	5.29	...
NiFe ₂ O ₄	234.4	8.34	5 x 10 ³	0.34	5.38	...

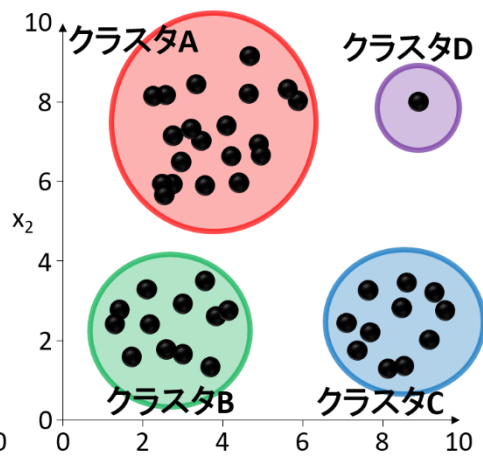
(b)

材料名	分子量	格子定数	電気抵抗率	磁化	比重	...
MgFe ₂ O ₄	200.0	8.37	10 ⁷	0.39	4.75	...
MnFe ₂ O ₄	229.6	8.51	10 ⁴	0.50	5.00	...
Fe ₃ O ₄	231.6	8.39	4 x 10 ⁻³	0.60	5.24	...
CoFe ₂ O ₄	234.6	8.38 (仮)	10 ⁷	0.53	5.29	...
NiFe ₂ O ₄	234.4	8.34	5 x 10 ³	0.34	5.38	...

(c)



(b)



(e)

材料名	分子量	格子定数	電気抵抗率	磁化	比重	...
MgFe ₂ O ₄	0	0.176471	1	0.1923	0	...
MnFe ₂ O ₄	0.001274	1	0.001	0.6153	0.3968	...
Fe ₃ O ₄	0.00136	0.294118	0	1	0.7777	...
CoFe ₂ O ₄	0.001489	0.235294	1	0.7307	0.8571	...
NiFe ₂ O ₄	1	0	0.0005	0	1	...

図 2-10 データの前処理[1]

2-4 本論文内で使用する機械学習アルゴリズム

ここでは、本論文内で使用する機械学習アルゴリズムについて記載する。

2-4-1 エラスティックネット (LASSO と Ridge)

エラスティックネットとは、2種の正則化を用いた線形回帰モデルである。

まず、正則化について説明する。正則化とは、式 (2-3) のように、単純に二乗和誤差を最小化して回帰モデルを作成するのではなく、モデルを複雑にすることに対する罰則項（ペナルティ）も含めて最小化してモデルを作成することである。モデルの複雑さを増やすほど二乗和誤差は小さくなるが、過学習の危険が増えるため、そのトレードオフを調節しつつモデルを作成する。つまり、式 (2-3) の代わりに、

$$E = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2 + R(\beta) \quad (\text{式 2-13})$$

のように、二乗和誤差（第一項）に正則化項（第二項）を加えたものを最小化するようにパラメータ β を決める。

具体的な正則化項 $R(\beta)$ としては、

$$L_2 \text{ 正則化 } R(\beta) = \lambda \sum_{j=1}^M \beta_j^2 \quad (\text{式 2-14})$$

$$L_1 \text{ 正則化 } R(\beta) = \lambda \sum_{j=1}^M |\beta_j| \quad (\text{式 2-15})$$

などがある。係数 λ は、正則化の大きさを決めるパラメータである。しばしばハイパーパラメータと呼ばれ、この λ の値は、すでに述べたクロスバリデーションなどで決定する。

L_2 正則化はパラメータ β の二乗の大きさに応じて、 L_1 正則化はパラメータ β の絶対値の大きさに応じて、ペナルティの大きさを決定する。 L_1 正則化と L_2 正則化の違いを、図 2-11 を用いて説明する。説明のためにここでは 2 次元（パラメータが β_1 と β_2 の 2 つ

だけ) の場合を考える。二乗和誤差と正則化項をまとめて最小化する β_1 と β_2 を見つける問題 (式 2-13 を最小化する問題) は、 β_1 と β_2 で表現される 2 次元空間において、灰色で表される領域 (正則化項に由来) と、点線であらわされる領域 (二乗和誤差に由来) の接点を探す問題に置き換えて考えることができる。この時、 L_2 正則化の場合は、図 2-11(a) のように灰色の領域が円で表され、 L_1 正則化の場合は図 2-11(b) のようにひし形で表される。この接点が求める β_1 と β_2 の値となる。 L_2 正則化の場合は有限の値をとるが、 L_1 正則化の場合はゼロになる。つまり L_1 正則化で作られたモデルの場合は、「 β_1 は必要ない」ことを意味している。このように L_1 正則化を用いると、いくつかのパラメータを減らす (ゼロにする) 効果がある。 L_2 正則化を用いた回帰を『Ridge 回帰』、 L_1 正則化を用いた回帰を『LASSO 回帰』と呼ぶ。

エラスティックネットとは、上記の L_1 正則化および L_2 正則化の両方を用いて線形回帰を行う手法である。つまり、評価関数として、

$$E = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2 + \lambda \sum_{j=1}^M \{(1 - \alpha)\beta_j^2 + \alpha|\beta_j|\} \quad (\text{式 2-16})$$

を用いる。ここでは二種類のハイパーパラメータ (λ , α) を用いており、それぞれ交差検定で決定する。

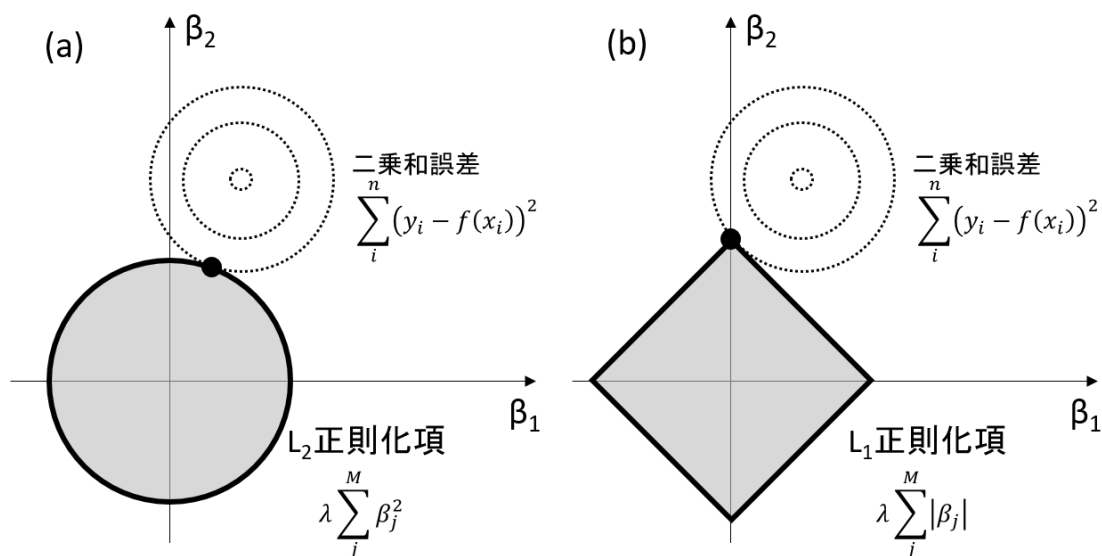


図 2-11 L_1 正則化と L_2 正則化[1]

2-4-2 決定木

決定木は、回帰問題および分類問題のどちらにも使用可能なアルゴリズムである。今回は回帰問題に使用するため、ここでは回帰問題の決定木（回帰木とも呼ばれる）について説明する。

ここでは簡単のため説明変数が1つである以下の回帰モデルを考える

$$y = f(x_1) \quad (\text{式2-17})$$

上式において、 y は連続値である。図2-12(a)のようにデータが分布していた場合、決定木は点線のような折れ曲がったモデルを作成する。その決定木を可視化すると図2-12(b)のようになる。このように、データ分類のルールが木のような構造で可視化されるため、決定木という名前が付けられている。この木構造の解釈は、長方形（ノード）の中の条件の**Yes/No**に従って、データが分類される。例えば、 $x_1=7$ のデータについて考える。一番上のノードでは右側（**No**の方）、次のノードでは左側（**Yes**の方）、次のノードでも左側（**Yes**の方）にデータが分類される。結果として、 $x=7$ のデータは、 $y=3.5$ と予測されることになる。

この場合分けを決める指標として、例えば尤離度（deviance）がある。

$$deviance = \sum_i (y_i - \mu_i)^2 \quad (\text{式2-18})$$

μ_i はデータが所属するノードの平均値である。この値が小さくなるように領域を区切り回帰モデルを作成する。

決定木の場合にも、モデルの複雑さを調節するハイパーパラメータが存在する。具体的には、木構造の最大の深さを調整するハイパーパラメータ、各ノードに所属するデータ数の最小値を調整するハイパーパラメータがあり、クロスバリデーションなどで決定する。

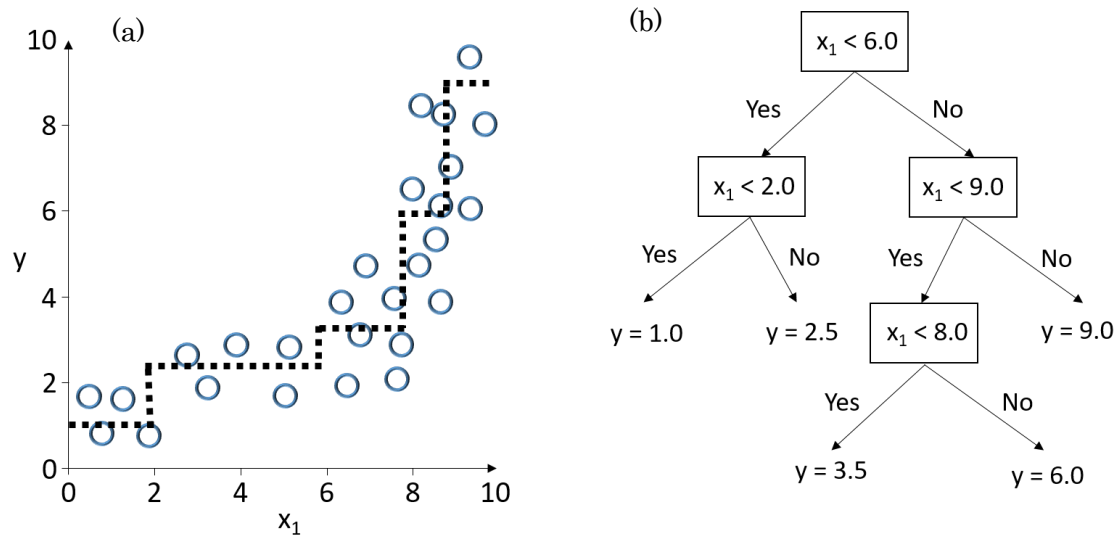


図 2-12 決定木[1]

2-4-3 ニューラルネットワーク

ニューラルネットワークは、人間の脳神経系のニューロンを数理モデル化したものである。図 2-13(a)に、数理モデル化したニューロンを示す。データ x_1, x_2, \dots, x_M が、数理モデル化されたニューロンに入力されると、まず加算部にてそれぞれのデータ入力口に付随した重み w_1, w_2, \dots, w_M を使用して、重みづけ和 u を計算する。

$$u = \sum_{i=1}^M w_i x_i \quad (\text{式 2-19})$$

その後、この u を使った出力

$$y = A(u) \quad (\text{式 2-20})$$

が計算される。 $A(u)$ は活性化関数とよばれ、図 2-13(b,c) にその一部を示す。このようなユニットがつながりネットワークを構築したものがニューラルネットワークである。この活性化関数は、解くべき問題（2 クラス分類 or 多クラス分類 or 回帰 or ...etc.）や、ネットワークにおけるユニットの場所（入力層 or 中間層 or 出力層 or ...etc.）やネットワークの形状（単一 or 階層型 or 非階層型 or ...etc.）に応じて使い分ける。

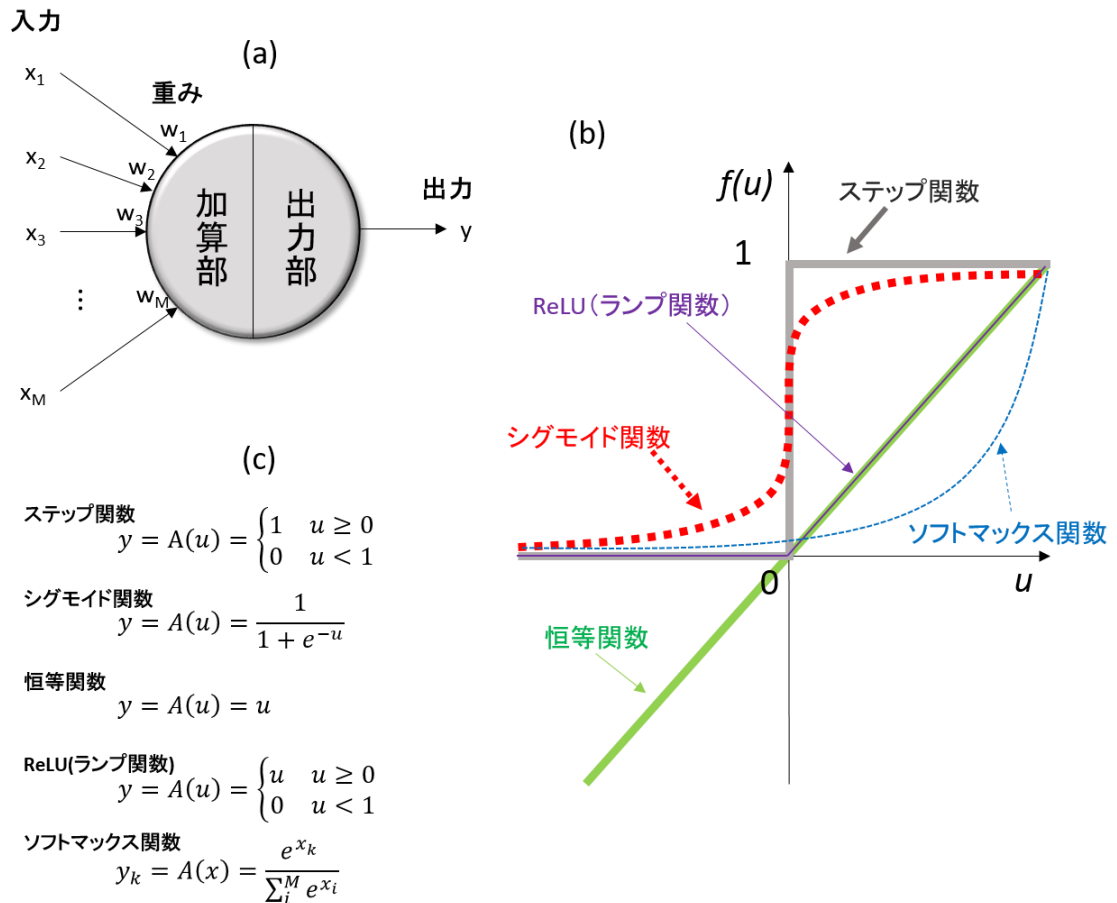


図 2-13 ニューラルネットワークについて[1]

ニューラルネットワークの種類としては、各ユニットが層のように結合されている多層パーセプトロン (Multi-Layer Perceptron, MLP)、畳み込み層とプーリング層を持ち、画像処理分野や自然言語処理分野などでよく使われる畳み込みニューラルネットワーク (Convolutional Neural Network, CNN)、中間層での自己フィードバックができ、音声解析分野などでよく使われている回帰型ニューラルネットワーク (Recurrent Neural Network, RNN)、入力データと出力データを同じにし、教師なし学習として中間層に次元圧縮させるオートエンコーダ (Auto encoder) など様々な存在する。

ここでは、本論文で使用する多層パーセプトロンを説明する。図 2-14 に、この多層パーセプトロンを示す。このネットワークでは、左から説明変数 x_1, x_2, \dots, x_M が入力され、その情報が途中のユニットにある重み w と活性化関数 $A(u)$ を経て右側の目的変数 y_1, \dots, y_P に伝わる。図 2-14 では、入力層と隠れ層と出力層の 3 層で構成されているが、中間層の数は増やしてもかまわない。中間層の数が多いものを特に、『深層学習 (Deep learning)』と呼ぶ。

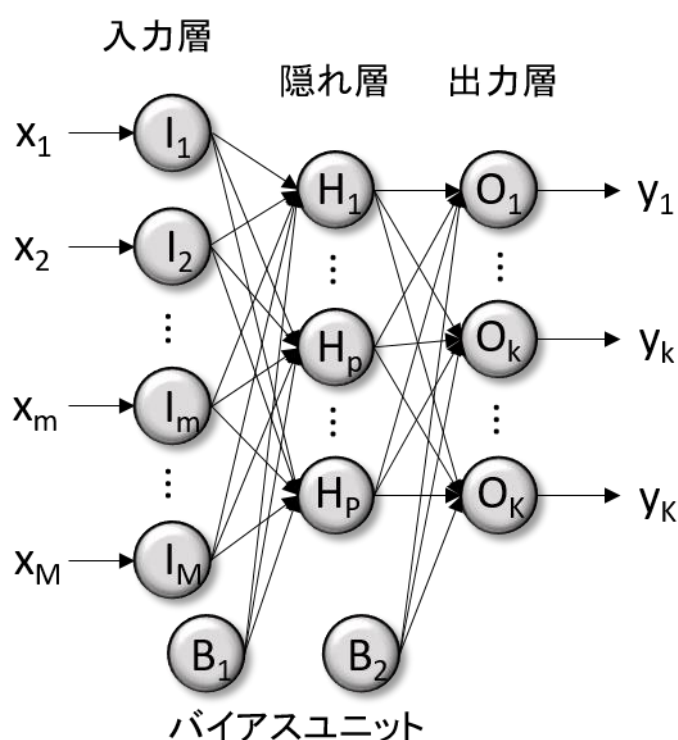


図 2-14 多層パーセプトロン[1]

図 2-14 のネットワークモデルを数式で書くと以下になる。

$$y_k = A \left(\sum_{p=1}^P w_{kp} A \left(\sum_{m=1}^M w_{pm} x_m + w_{pB} \right) + w_{kB} \right) \quad (\text{式 2-21})$$

y_k は k 番目の目的変数、 A は活性化関数、 w_{kp} は出力層の k 番目のユニット O_k と隠れ層

p 番目のユニット H_p の間の重み、 w_{pm} は隠れ層の p 番目のユニット H_p と入力層 m 番目のユニット I_m の間の重み、 w_{mB} はバイアスユニット B_1 と隠れ層の p 番目のユニット H_p の間の重み、 w_{kB} はバイアスユニット B_2 と出力層の k 番目のユニット O_k の間の重みである。このモデルの学習は、与えられたデータをもとに、一般的には以下の誤差関数（損失関数）が小さくなるように重み w を調整する。誤差関数としては様々あり

$$\text{平均二乗誤差} \quad E(w) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2 \quad (\text{式 2-22})$$

$$\text{二値交差エントロピー} \quad E(w) = - \sum_{i=1}^N (y_i \log f(x_i) + (1 - y_i) \log(1 - f(x_i))) \quad (\text{式 2-23})$$

$$\text{交差エントロピー} \quad E(w) = - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K y_{ik} \log f_k(x_i) \quad (\text{式 2-24})$$

等がある。解きたい問題によって使用する誤差関数が違っており、平均二乗誤差は回帰問題、二値交差エントロピーは二クラス分類問題、交差エントロピーは多クラス分類問題で主に使用する。 $f(x_i)$ が、ニューラルネットワークにデータ x_i を入力したときに出力される予測値である。上記の誤差関数とデータを使って、誤差逆伝搬法（Backpropagation）[2]などにより重み w を決定する。

重要なハイパーパラメータは、モデルの複雑さ（重みパラメータ w の数）に関する隠れ層の“層数”や“ユニットの数”、学習のスピードを決める“学習率”などがあり、これらもクロスバリデーションなどで決定する。

2-4-4 非負値行列分解

非負値行列分解とは、端的に表現すると、1つの行列を2つの行列に分解する手法である。行列 Y (Ω 行 $\times T$ 列) を以下のように行列 H (Ω 行 $\times K$ 列) と行列 U (K 行 $\times T$ 列) に分解する。式で書くと、

$$Y = HU \quad (\text{式 2-25})$$

となるような H と U を作る。ここでは、簡単のために、 $\Omega=4$, $T=5$, $K=2$ の場合を考えて説明する。図示すると図 2-15 のようになる。行列 Y は、紫、黄色、緑、灰色の行ベクトルから構成されているとし、この行列 Y を行列 H と行列 U とに分解する。この時、各行列要素は正の値であると制約をかけて、 Y と HU の差分がなるべく小さくなるよう

にする。つまり、

$$\mathbf{H}, \mathbf{U} = \arg \min_{\mathbf{H}, \mathbf{U}} D(\mathbf{Y} | \mathbf{H}\mathbf{U}), \quad \text{subject to } H_{w,k}, U_{k,t} > 0 \quad (\text{式 2-26})$$

である。距離関数 D は、例えばすでに述べたユークリッド距離などが用いられる。この時、行列 \mathbf{U} は赤の行ベクトルと青の行ベクトルで構成されていると考え、行列 \mathbf{Y} にある 4 つの行ベクトル（紫、黄色、緑、青）は全て、行列 \mathbf{U} にある 2 つの行ベクトル（赤と青）の重みづけ和で表現されているのが分かる。 \mathbf{H} はその重みの数値が並べられている。つまり、行列 \mathbf{U} にある 2 つの行ベクトル（赤と青）は、行列 \mathbf{Y} にある 4 つの行ベクトル（紫、黄色、緑、青）に共通する”要素”であることが分かる。そのため行列 \mathbf{U} の赤の行ベクトルと青の行ベクトルは、基底ベクトルと呼ばれる。このように、非負値行列分解は、基底ベクトルへの分解（Decompose）をデータドリブンで行う手法である。

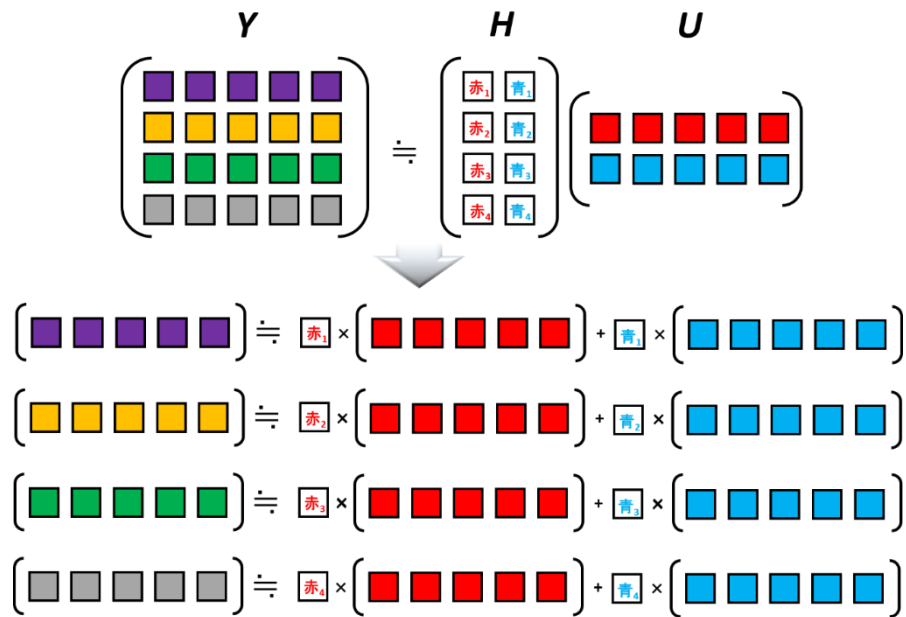


図 2-15 非負値行列分解 (NMF) [1]

(参考文献)

1. 岩崎悠真, マテリアルズ・インフォマティクス ～材料開発のための機械学習超入門～, 日刊工業新聞社 (2019)
2. Bishop, C. M. Pattern Recognition and Machine Learning (Springer, 2006).

第3章 材料ビッグデータ取得システムの構築

マテリアルズ・インフォマティクスを行う上で、最も労力を必要とするのが、材料のビッグデータの収集である。材料ビッグデータの収集方法としては、大きく分けて、①実験で収集、②計算（シミュレーション）で収集、③公共のデータベースから収集、の3パターンに分けられる。

	ビッグデータ収集 の難易度(時間)	他者との 差別化
実験データ	×	○
計算データ (シミュレーション)	△	△
オープンデータベース のデータ	○	×

図 3-1 材料ビッグデータの収集について

図 3-1 にそれらをまとめた。実験で材料のビッグデータを作成するのは、最も難易度が高く時間がかかる。しかしその反面、他者にはないデータを使ったマテリアルズ・インフォマティクスを展開できるため、他者との強力な差別化要因となる。材料のビッグデータは計算（第一原理計算などのシミュレーション）でも収集することができる。実験よりは比較的手軽にかつ高速に材料ビッグデータを収集することができるが、他者でもそのシミュレーションが容易にできてしまう場合は、他者との差別化にはなりにくい。最も容易に材料のビッグデータを収集する手法は、公共データベース（オープンデータ

ベース)の活用である。しかし、だれでも簡単に取得できてしまうため、他者との差別化にはならない。

上記で述べたように、実験および計算での材料ビッグデータの作成は、時間を要するものの、他者との強力な差別化要因になる。そこでまず、比較的短時間に実験および計算による材料ビッグデータを構築することができるシステムを構築した。以下にそれぞれ述べる。

3-1 コンビナトリアル実験システムの構築

実験で取得された材料ビッグデータは、最も価値があるものの、非常に難易度が高く莫大な時間がかかる。その理由は、通常材料実験では、材料を1つずつ作り、その材料特性を1つずつ評価するためである。1つの材料作製および材料特性評価に数日かかることもある。そのため、効率的に大量の実験データを取得する工夫が必要になる。

その工夫の一つに、コンビナトリアル実験技術[1,2,3,4,5,6,7]が存在する。この技術は、端的に表現すると、「一度に大量の材料を作製し、自動で評価する」という技術である。今回は、後に述べるスピン伝導型熱電材料の開発に有用な薄膜材料のコンビナトリアル実験システムを構築した。

図 3-2(a)は、構築したコンビナトリアルスパッタ装置の写真である。この装置には、3つのスパッタガンが付いており、図 3-2(b)のようにスパッタガンを成膜する基板に対して斜めに配置しコスパッタ（同時に成膜）することで、基板上には組成のグラデーションが付いた薄膜を作製することができる。各スパッタガンに近い場所での成膜レートが大きく、逆に遠い場所での成膜レートが小さくなるため、このような組成勾配を作製することが可能となる。この基板上において、少しずつ位置を変えながら物性測定することで、たくさんの材料に対して一気に材料物性データを得ることができる。図 3-2(c)は、実際にコンビナトリアルスパッタで作製した薄膜サンプルの写真である。この後、様々な物性測定をしやすいように、ステンシルマスクやフォトリソを用いてグリッド状にパターニングしている。この四角に区切られた領域ごとに、所望の物性測定を施すことができる。

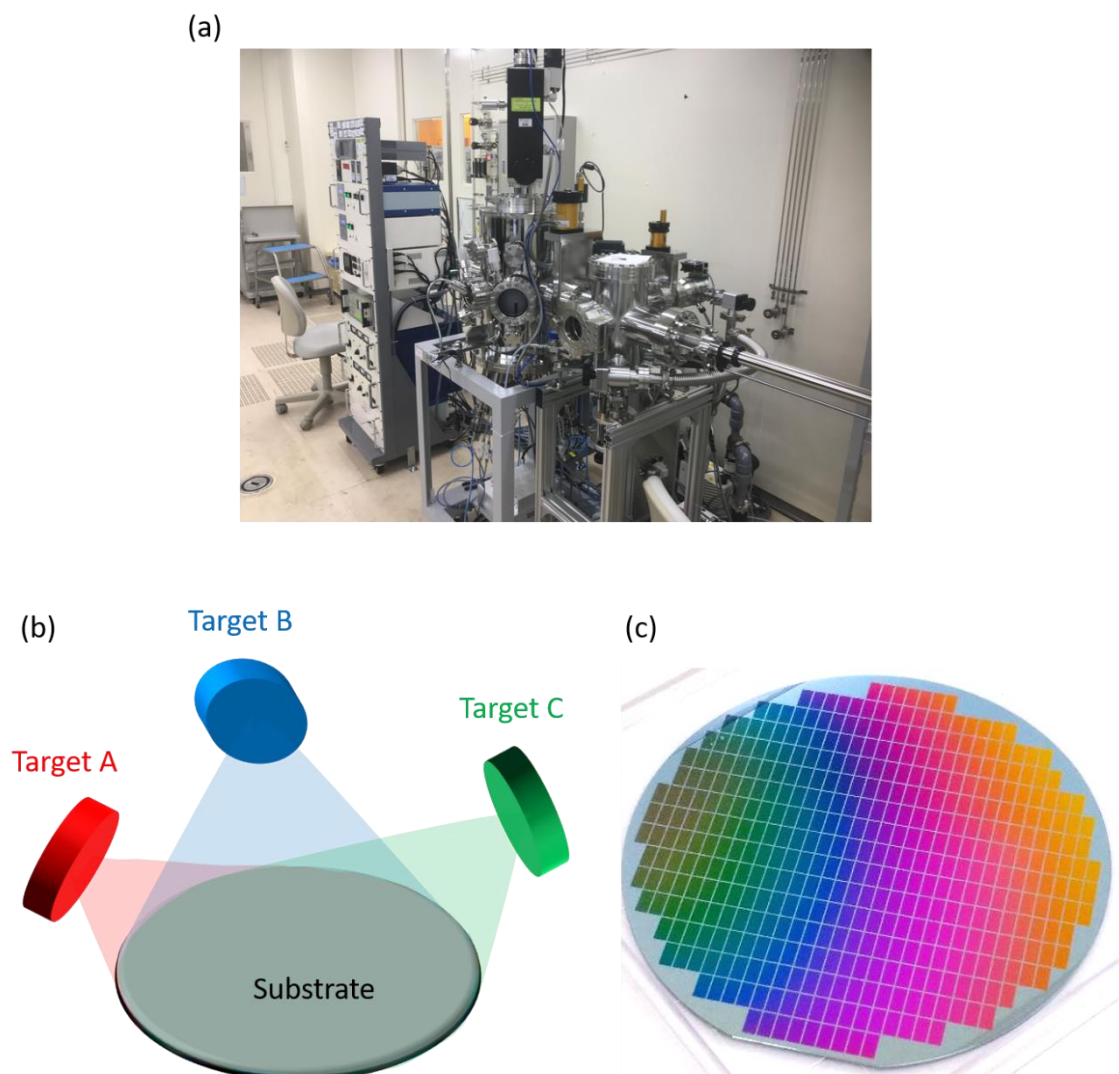


図 3-2 コンビナトリアルスパッタ [11]

例として、図 3-3 には実際に作製した薄膜サンプル上にて、網羅的に測定（評価）した結果を示した。組成は **Fe-Pt-Sm** の 3 元合金であり、右側が **Sm-rich**、左下が **Fe-rich**、左上が **Pt-rich** となっている。(a) は XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 測定、(b) は XRD (X-ray Diffraction) 測定、(c) は段差計を用いた膜厚測定、(d) は

オートプローバによる電気抵抗測定の結果である。当然、一つ一つ地道に測定しては非常に大変で時間がかかるため、あらかじめプログラムを組んで自動で測定できるようにした。測定自体の時間はかかるが、自動で測定し続けるため、我々の労力はほぼ必要ない。この他にも、磁化測定（MOKE）、熱電測定など、工夫次第で様々な測定がコンビナトリアルで可能となる。

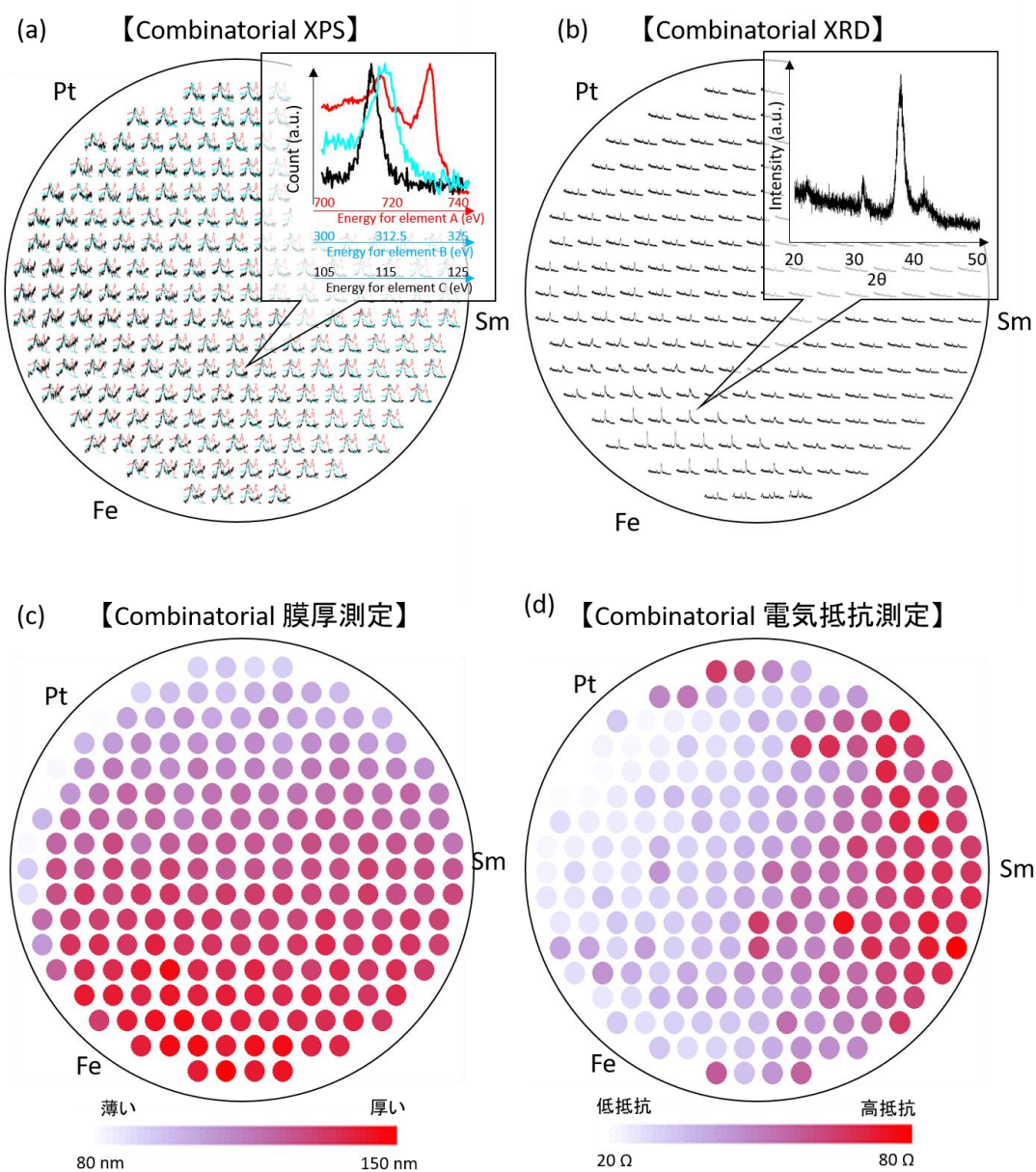


図 3-3 組成勾配薄膜サンプルのコンビナトリアル実験結果 [11]

3-2 ハイスループット第一原理計算システムの構築

昔に比べて、コンピュータの能力が大幅に向上したため、様々な材料シミュレーションが高速で行えるようになった。そのため、たくさんの材料に対する材料シミュレーションを網羅的に行うことが可能となっている。それが、ハイスループット計算[8,9]である。シミュレーションをベースに材料ビッグデータの収集を行うと、実験よりもはるかに高速でたくさんの材料データを取得することができる。

ここでは、例として我々が構築したハイスループット第一原理計算システムで計算した材料ビッグデータの一部について述べる。第一原理計算として **Green** 関数法の **KKR-CPA**[10]を使用して、磁性合金の磁気モーメントを網羅的に計算した。周期表の第1周期から第三周期に位置する第6族から第11族元素の2元合金について、網羅的に第一原理計算を回す。図3-4(a)には、それらの元素が示されており、データの可視化のためにそれぞれの元素には x, y のアドレスを付けた。これらの元素を使った2元系合金において、組成を10%ずつ変化させた材料に対して、全ての磁気モーメントを計算した。元素の組み合わせは $_{18}C_2=153$ 通り、組成のグラディエントは10通り、結晶構造は **fcc** と **bcc** の2通りを計算したため、全部で3366通りである。大量の計算をする必要があるが、ハイスループット計算としてプログラムを作成したため、自動で計算が実行し続ける。今回の計算は合計で約4週間かかったが、自動であるため我々の労力は必要ない。

その結果を図3-4(b)に記す。各元素が持つアドレスと組成比率に応じてプロット位置を決めた。例えば、 Cr_8Ir_2 は $(x, y)=(1.6, 1.4)$ の位置に、 Ag_6Os_4 は $(x, y)=(4.8, 2.4)$ の位置にデータがプロットされる(磁気モーメントが完全にゼロの材料はプロットから除外した)。このグラフを y 軸に沿って見たグラフが図3-4(c)である。細かいことを無視すれば、スレーターポーリング曲線(三角形)を確認することができる。

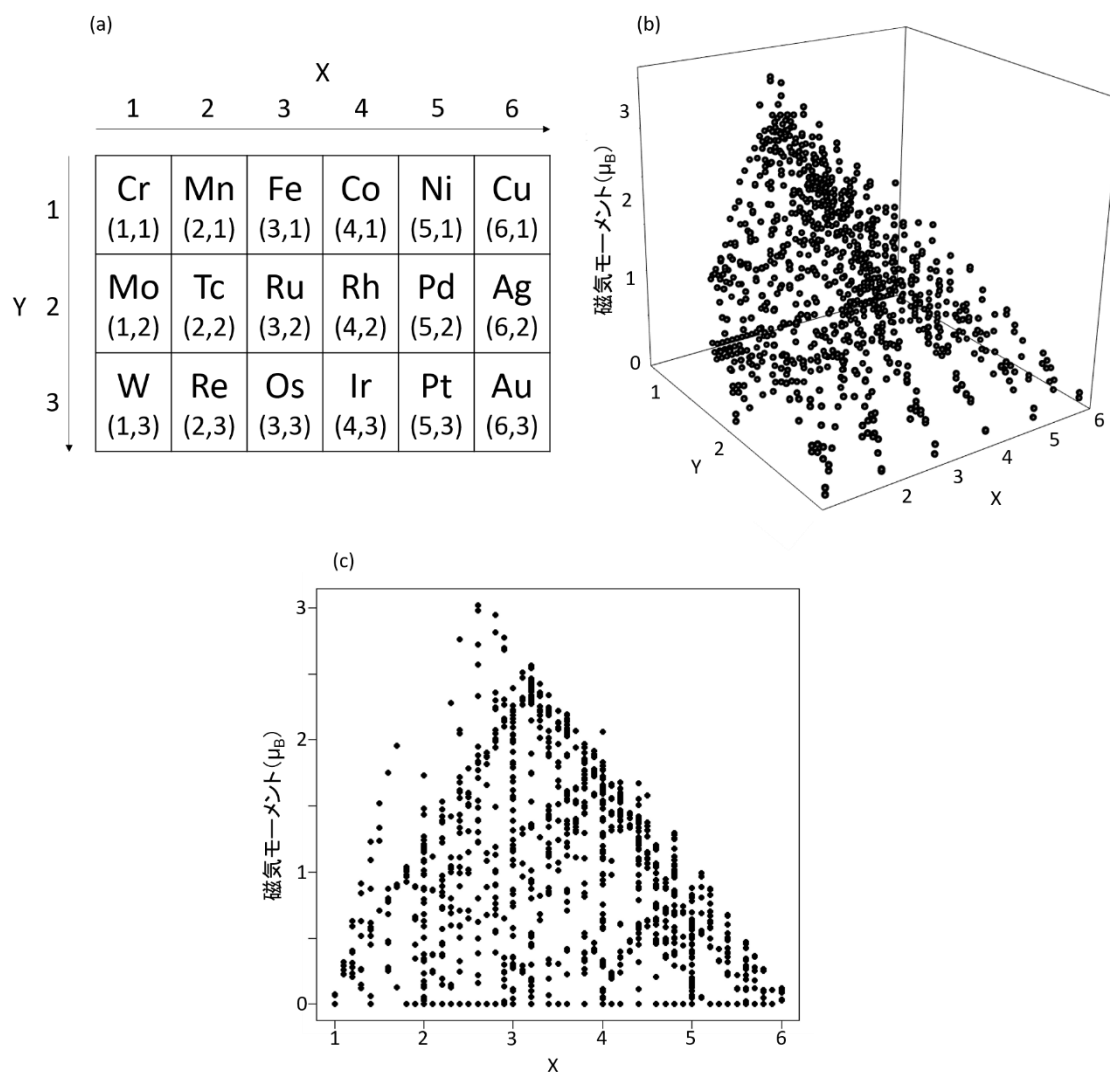


図 3-4 ハイスループット第一原理計算 [11]

ハイスループット計算から出てきたデータを解析する際は、シミュレーション結果の信頼性に注意しなくてはならない。一般的な材料シミュレーションにおいては、人間が対象材料について詳細に考察し、適切にパラメータの設定を行うが、ハイスループット計算においては、それらを機械的に行うため、シミュレーション結果の信頼性が低い。例えば今回の場合、図 3-4(b,c)のグラフには、bcc 構造における NiAu 合金のデータも

プロットしている。しかし、実際のところ **NiAu** 合金は、エピタキシャル成長させない限りは **bcc** 構造にはならず、**fcc** 構造になる。つまり、**bcc** 構造の **NiAu** 合金のデータは、あまり意味を成さない。ハイスループット計算では、それらを考慮せず全部を機械的に計算するため、やはり各シミュレーション結果を物理・化学・材料の知見を持った人によって詳細に考察することが重要となる。

本研究では、不規則合金を取り扱うため、合金系を精度良く計算することが可能な **KKR-CPA** を採用したハイスループット計算システムを構築した。しかし、現状は **KKR-CPA** から直接スピンゼーベック材料および異常ネルンスト材料の熱起電力の材料依存性を正確に計算することは困難である。そこで本研究では、スピン伝導型熱電現象に係る可能性のある材料パラメータ（記述子）を大量に作製するために、本ハイスループット計算システムを用いる。

ここまで、機械学習の基礎的な説明、および構築した材料ビッグデータ構築システム（コンビナトリアル実験システムとハイスループット第一原理計算システム）について述べた。以降では、説明した機械学習および材料ビッグデータ作製システムを用いて、実際にスピン伝導型熱電材料の新しい材料を発見した2つの研究について述べる。

（参考文献）

1. H. Koinuma & I. Takeuchi, Combinatorial solid-state chemistry of inorganic materials. *Nat. Mater.* 3, 429 (2004)
2. Takeuchi I. et al. Identification of novel compositions of ferromagnetic shape-memory alloys using composition spreads. *Nat. Mater.* 2, 180 (2003)
3. Takeuchi, I. et al. Combinatorial experiment and materials informatics. *MRS Bull.* **31**, 999-1003 (2006).
4. Takeuchi, I. et al. Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ composition spreads. *J. Appl. Phys.* **94**, 7336 (2003)
5. Kusne, A. G. et al. On-the-fly machine-learning for high-throughput experiments: search for rare-earth-free permanent magnets. *Sci. Rep.* 4, 6367 (2014)

6. Iwasaki, Y., Kusne, A. G. & Takeuchi, I. Comparison of dissimilarity measures for cluster analysis of X-ray diffraction data from combinatorial libraries. npj Comput. Mater. 3, 4 (2017)
7. Y. Iwasaki, M. Ishida, & M. Shirane. Predicting material properties by integrating high-throughput experiments, high-throughput ab-initio calculations, and machine learning. Sci. Technol. Adv. Mater. 21, 1 (2020)
8. S. Curtarolo et al. The high-throughput highway to computational materials design. Nat. Mater. 12, 191-201 (2013)
9. M. Nishijima et al. Accelerated discovery of cathode materials with prolonged cycle life for lithium-ion battery. Nat. Commun. 5, 4553 (2014)
10. H. Akai. Electronic Structure Ni-Pd Alloys Calculated by the Self-Consistent KKR-CPA Method. J. Phys. Soc. Jpn. 51, 468-474 (1982)
11. 岩崎悠真, マテリアルズ・インフォマティクス ～材料開発のための機械学習超入門～, 日刊工業新聞社 (2019)

第 4 章 一般的な機械学習手法を用いたスピン伝導型熱電材料の開発

第 4 章からは、実際にマテリアルズ・インフォマティクスを用いて行ったスピン伝導型熱電材料の研究・開発について述べる。この材料開発は、図 4-1 に示すように、①材料ビッグデータの作製/収集、②機械学習モデルの構築、③機械学習モデルの解釈と考察、④新規材料の合成と評価、のステップで行われた。以下、順に説明する。

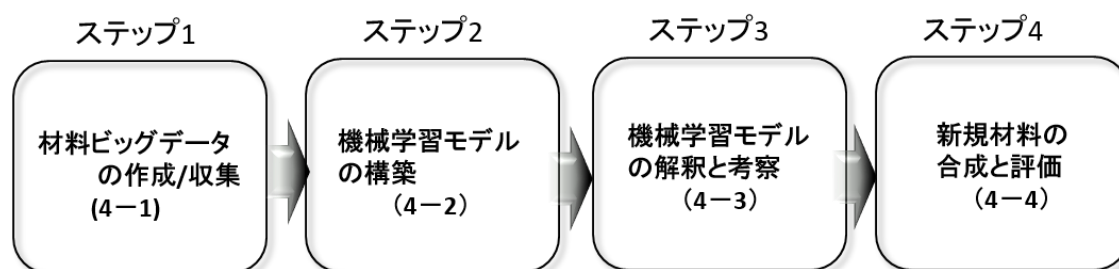


図 4-1 マテリアルズ・インフォマティクスによるスピン伝導型熱電材料開発のフロー

4-1 実験による学習データの取得

ここでは、スピンゼーベック材料のデータを実験で蓄積する。

4-1-1 スピンゼーベック素子の作製

図 4-2 に作製したスピンゼーベック素子の図を示す。まずは、ガドリニウム・ガリウム・ガーネット基板 ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$; GGG 基板) もしくは、不純物元素をドーブした GGG 基板 ($\text{Gd}_{2.675}\text{Ca}_{0.325}\text{Ga}_{4.025}\text{Mg}_{0.325}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_{12}$; SGGG 基板) の上に、希土類 R 置換 イットリウム・鉄・ガーネット ($\text{R}_1\text{Y}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; R:YIG) の薄膜を、有機金属化合物分解法 (Metal Organic Deposition; MOD 法[1]) で作製する。R:Y:Fe = 1:2:5 の割合で混合された MOD 溶液を、スピコートで 1000 r.p.m で 30 秒塗布し、大気中にて 150°C の

ホットプレートで乾燥させた後、450℃で5分間仮焼結を行う。その後、700℃で14時間本焼結を行い、結晶化させる。

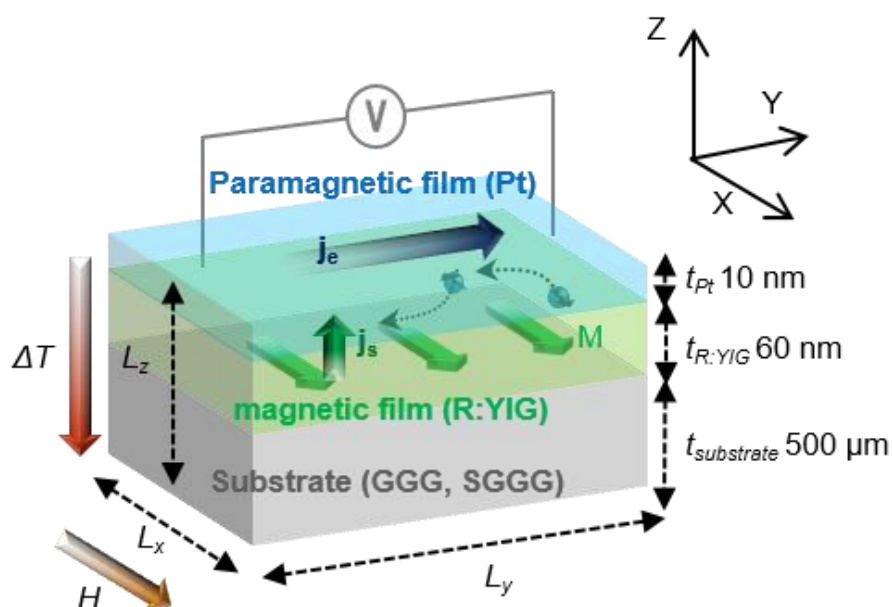


図 4-2 スピンゼーベック素子

その後、作製された R:YIG 膜上にスパッタ法により Pt を堆積させることによって、図 4-2 に記載のスピンゼーベック素子を作製した。スパッタチャンバーの到達真空度は $2.5 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 、プロセスガスは Ar (0.3Pa) である。Pt 膜、R:YIG 膜の厚さはそれぞれ 10 nm および 60 nm である。GGG 基板および SGGG 基板の厚さは共に 500 μm である。熱電性能の評価のために、 L_x および L_y の長さが 2 mm および 8 mm となるようにダイシングをした。

図 4-3 には、作製したスピンゼーベック素子の一つ (Pt/YIG/SGGG) の断面 TEM 像を示す。図 4-3 左下の小窓は、YIG/SGGG 界面部分を拡大した像である。エピタキシャル成長している様子が見て取れる。

上記の条件で、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を作製した。

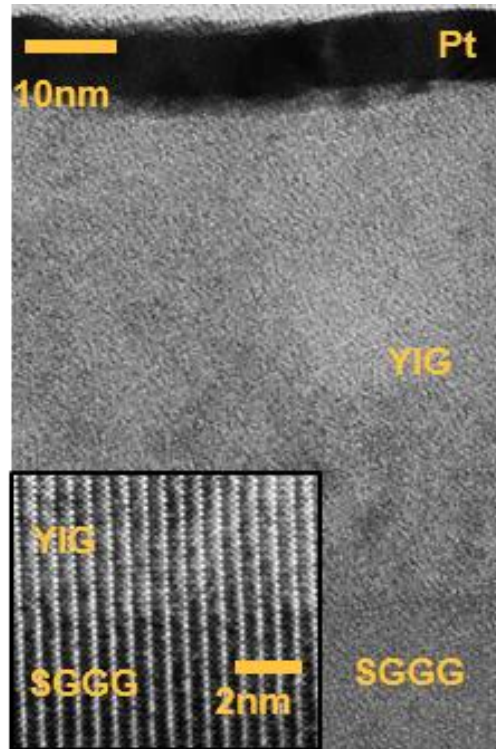


図 4-3 スピンゼーベック素子 (Pt/TIG/SGGG) の断面 TEM

4-1-2 スピンゼーベック素子の熱電特性評価

図 4-2 のスピンゼーベック素子の Z 方向に温度勾配、X 方向に磁場を印加すると、R:YIG 内で Z 方向にスピンゼーベック効果によりスピン流 j_s が生じる。このスピン流 j_s が Pt 薄膜内に突入すると、逆スピンホール効果によってスピン流 j_s が電流 j_e に変換されるため、Y 方向に熱起電力を生じる。

図 4-3(a)に、熱電特性評価装置の写真を示す。電磁石の中に、図 4-3(b)に示す構造のサンプルフォルダを挿入することで、温度勾配と磁場を印加した際の熱起電力を測定する。熱浴となる Cu のブロックを挟み込み、素子の表面を $300\text{ K} + \Delta T\text{ K}$ 、素子の裏面を 300 K とすることによって温度勾配を作り、その状態で磁場を印加して熱起電力を測定した。この時、電圧を取り出す端子間の距離は 6 mm とした。スピンゼーベック素子の熱起電力シグナルの例として、Pt/YIG/SGGG 素子のデータを図 4-3(c)に示す。縦軸

が熱起電力 V_{SSE} であり、横軸が印加した磁場 H である。温度勾配 $\Delta T = 8 \text{ K}$ を印加し、磁場をスイープさせた際に生じた熱起電力データが、図 4-3(c 上)である。磁場の向きが反転すると、熱起電力の向きが反転していることが確認できる。また、温度勾配を印加しない ($\Delta T = 0 \text{ K}$) で磁場をスイープさせたときのシグナルが、図 4-3(c 中)であり、熱起電力シグナルは観測されていない。温度勾配の向きを逆転させた場合 ($\Delta T = -8 \text{ K}$) は、熱起電力シグナルが図 4-3(c 下)のように逆転する。

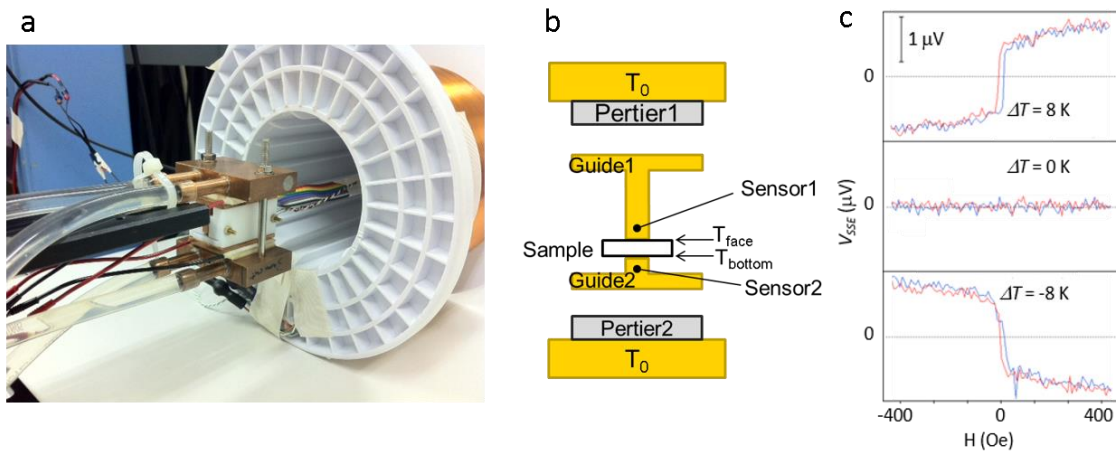


図 4-3 熱電評価装置とスピitzerバック素子の熱起電力シグナル

図 4-4 に、様々な希土類元素 R を用いて作製したスピitzerバック素子の熱電性能 S_{SSE} (サンプルサイズで規格化した熱起電力の値[2]) をまとめた。青のグラフは、GGG 基板を用いたデータであり、赤のグラフは SGGG 基板を用いたデータである。希土類 R の種類によって熱電性能は大きく変化することが分かる。例えば、Pt/Yb:YIG/GGG 素子の熱電性能は、Pt/YIG/GGG 素子のそれよりも倍以上大きい。このことは、希土類 R を変えたことによる材料の変化 (例えば、希土類 R の原子量 n_R 、スピitzer角運動量量子数 S_R 、軌道角運動量量子数 L_R 、基板と R :YIG 膜の格子ミスマッチの大きさ Δa など) が、熱電性能に寄与している可能性を示している。

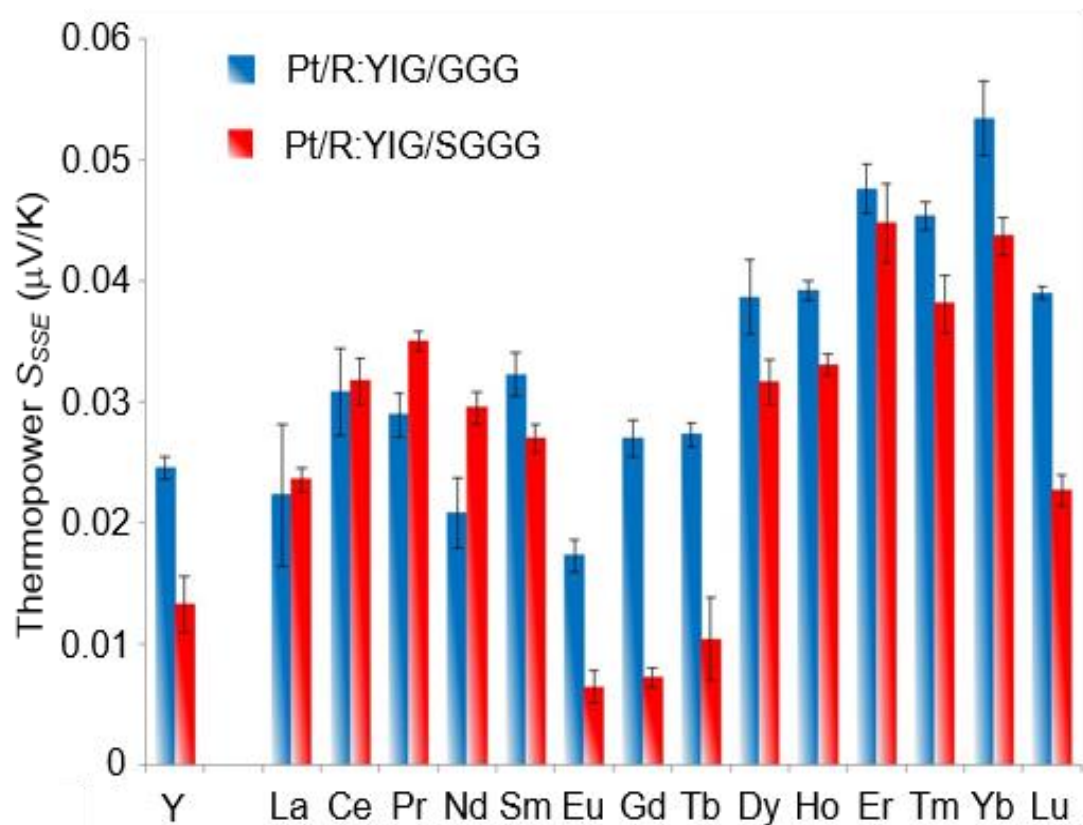


図 4-4 様々なスピナーゼバック素子の熱電性能

しかし、これらの関係性を図 4-4 のデータから可視化することは極めて難しい。例えば、 n_R と熱電性能 S_{SSE} の関係を調べる場合を考える。その際、通常は n_R に対して対照実験を行う。つまり、その他のパラメータ (S_R , L_R , Δa) の値を固定しつつ、 n_R のみを変化させて S_{SSE} のデータを取得する実験である。しかし、このような対照実験は不可能である。その理由は、 n_R を変化させると、必ずその他のパラメータ (S_R , L_R , Δa) の値も変化してしまうからである。

そこで、 S_{SSE} と材料パラメータ (n_R , S_R , L_R , Δa) の関係性を可視化するために、機械学習による解析を行った。

4-2 機械学習モデルの構築

図 4-4 のデータから、教師あり学習の回帰によって以下の機械学習モデルを作成する。

$$S_{SSE} = f(n_R, S_R, L_R, \Delta a) \quad (\text{式 4-1})$$

目的変数が S_{SSE} であり、説明変数が n_R 、 S_R 、 L_R 、 Δa である。ここで、 S_R と L_R は、希土類 R がイオン化する際の一般的な価数である 3 価を仮定してフント則から導かれる値を用いた。マテリアルズ・インフォマティクスでは、解釈性の高い簡単な機械学習モデルを用いた解析からスタートし、徐々に複雑な機械学習モデルを使用していく事が多いため、今回もそれに倣い、解析を進めていく[3]。

4-2-1 エラスティックネット

2-4-1 で述べたエラスティックネットによって、図 4-4 のデータから（式 4-1）の線形回帰モデル

$$S_{SSE}(\Delta a, n_R, S_R, L_R) = \beta_0 + \beta_1 \Delta a + \beta_2 n_R + \beta_3 S_R + \beta_4 L_R \quad (\text{式 4-2})$$

を構築した。それぞれの回帰係数 $\beta_1 \sim \beta_4$ を図 4-5 に記す。熱電性能 S_{SSE} は、 n_R および L_R とは正の相関を示し、 S_R および Δa とは負の相関を示すことが示された。ここで作製されたエラスティックネットモデルの予測性能および各記述子の解釈については、4-3 でまとめて言及する。

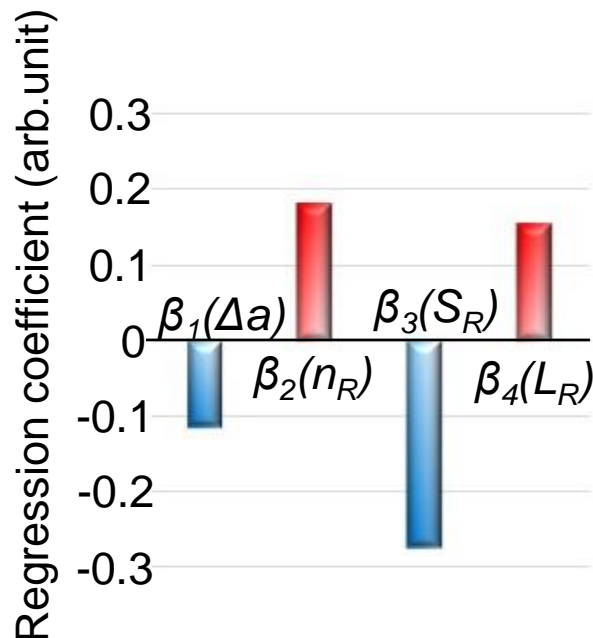


図 4-5 エラスティックネットによる $S_{SSE} = f(n_R, S_R, L_R, \Delta a)$ のモデル化

4-2-2 決定木

2-4-2 で説明した決定木を用いて、図 4-4 のデータから（式 4-1）の決定木モデルを作製した。この決定機モデルを図 4-6 に示す。各ノードの n_R 、 S_R 、 L_R 、 Δa の条件ごとにデータが分類されている。ノード内部の白字で書かれた数値は、そのノードに含まれるデータの S_{SSE} の値の平均値を表しており、パーセンテージは、そのノードに含まれるデータ量の割合を示す。この決定木モデルを分析すると、 n_R が大きいほどデータは右側、つまり S_{SSE} が大きくなる傾向があることが分かり、逆に、 S_R および Δa が大きいほど、 S_{SSE} が小さくなる傾向があることが読み取れる。ここで作成された決定木モデルの予測性能および各記述子の解釈については、4-3 でまとめて言及する。

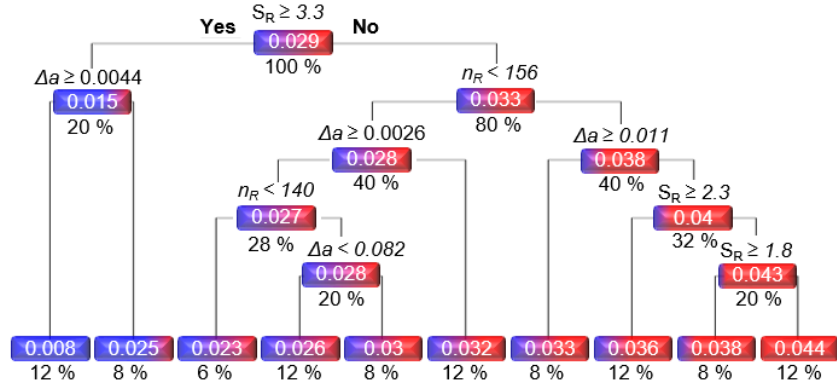


図 4-6 決定木による $S_{SSE} = f(n_R, S_R, L_R, \Delta a)$ のモデル化

4-2-3 多項式 LASSO モデル

2-4-1 で説明した LASSO を用いてモデル化を行う。ここでは、モデルを二次の多項式まで拡張し、そこから LASSO で必要な項のみを選択させた。つまり

$$S_{STE}(\Delta a, n_R, S_R, L_R) = \beta_0 + \beta_1 \Delta a + \beta_2 n_R + \beta_3 S_R + \beta_4 L_R + \beta_5 \Delta a^2 + \beta_6 n_R^2 + \beta_7 S_R^2 + \beta_8 L_R^2 + \beta_9 n_R S_R + \beta_{10} n_R L_R + \beta_{11} S_R L_R \quad (式 4-3)$$

をベースのモデルとして仮定し、そこから必要な項のみを LASSO で残す。

この多項式 LASSO から得られたモデルを図 4-7 に図示する。 β_1 、 β_6 、 β_7 、 β_9 のみ有限な値となり、その他の係数はゼロとなった。この結果から、 S_{SSE} と Δa および S_R^2 には負の相関があり、 n_R^2 と $n_R L_R$ には正の相関があることが分かる。

ここで作成された LASSO モデルの予測性能および各記述子の解釈については、4-3 でまとめて言及する。

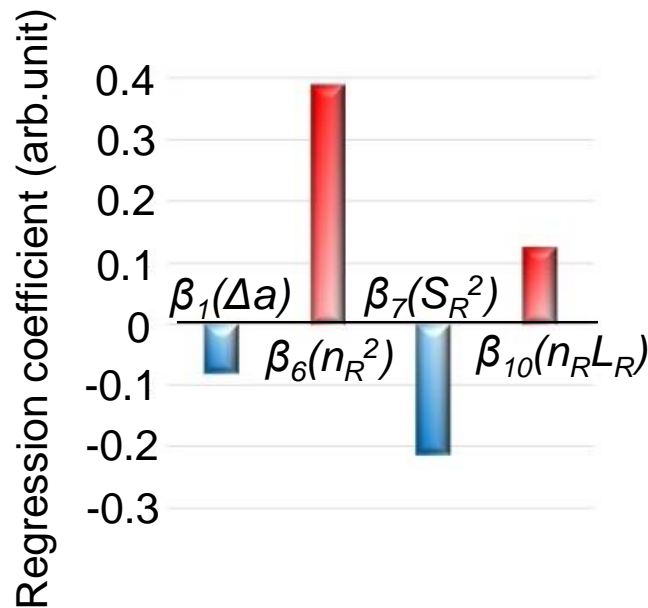


図 4-7 多項式 LASSO による $S_{SSE} = f(n_R, S_R, L_R, \Delta a)$ のモデル化

4-2-4 ニューラルネットワーク

2-4-3 で説明したニューラルネットワークによって、図 4-4 のデータから (式 4-1) のモデルを作成する。その結果を、図 4-8 に示す。ニューラルネットワークのモデルは (式 2-21) であるため、これまでのエラスティックネットや LASSO のように簡単に数式で可視化することができない。そのためここでは、重み w の符号で色付け（正が赤、負が青）し、その大きさを線の太さとして、図 4-8 に図示した。ニューラルネットワークモデルは基本的にはブラックボックスであるため、ここから何かしらの知見を導出することは難しいが、その代わり極めて高い予測性能を示す。ニューラルネットワークの予測性能については、4-3 でまとめて言及する。

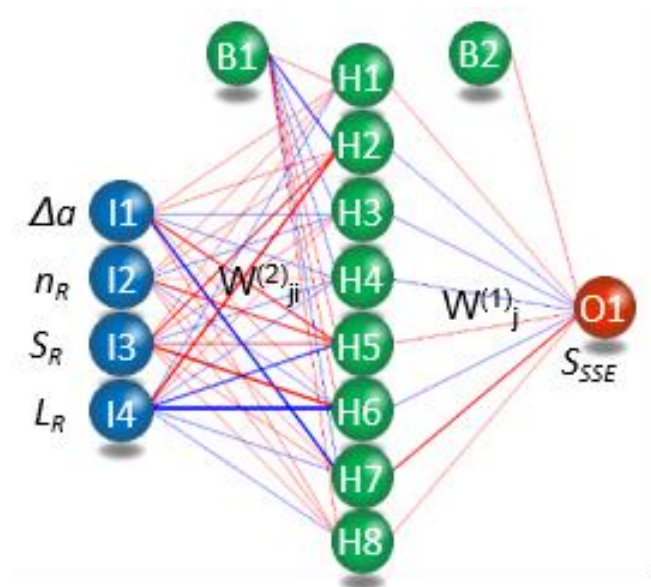


図 4-8 ニューラルネットワークによる $S_{SSE} = f(n_R, S_R, L_R, \Delta a)$ のモデル化

4-3 機械学習モデルの解釈と考察

(式 4-1) に関して、エラスティックネット (EN)、決定木 (DTR)、多項式 LASSO (QP-LASSO)、ニューラルネットワーク (NN) の 4 つの機械学習でモデルを構築した。ここではまず、それらの予測性能 (汎化誤差) について考察する。

図 4-9 にそれらの予測性能のグラフを示す。横軸が実際の S_{SSE} の値 (図 4-4) であり、縦軸が各機械学習モデルで予測した S_{SSE} の値である。縦軸・横軸の値が近いほど予測性能が良いモデルである[4]。

予測性能の定量化には、一個抜き交差検証誤差 CVE を用いた。その結果、

$$CVE_{EN} = 8.79 \times 10^{-2}$$

$$CVE_{DTR} = 8.56 \times 10^{-2}$$

$$CVE_{QP-LASSO} = 7.55 \times 10^{-2}$$

$$CVE_{NN} = 5.52 \times 10^{-2}$$

であった。予測性能が高いとされているニューラルネットワークで高い予測性能が示された。

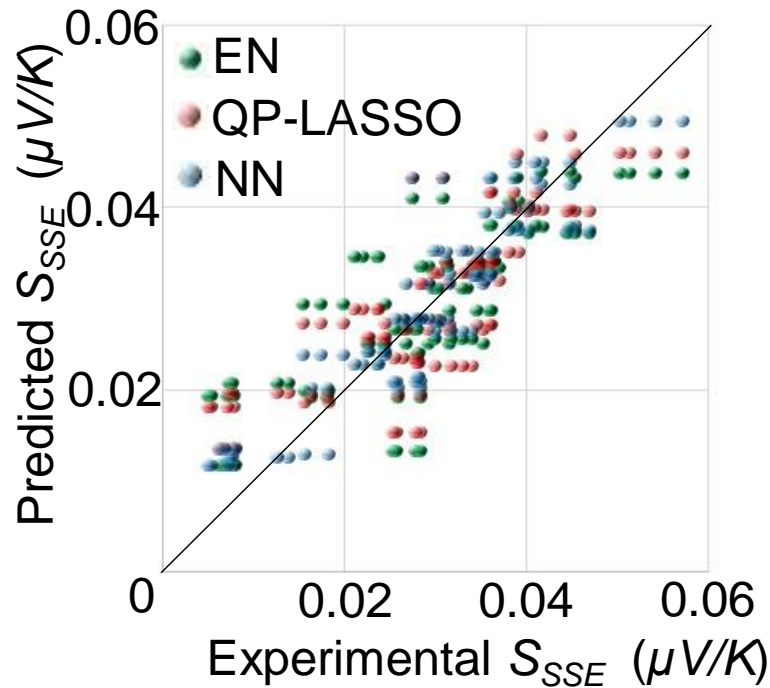


図 4-9 機械学習モデルの予測性能比較

しかし、今回の研究では S_{SSE} と材料パラメータ (n_R , S_R , L_R , Δa) の関係性を可視化することを目的としている。そこで、モデル内部の解釈性が高いエラスティックネット、決定木、多項式 LASSO に注目して解析を進める。

エラスティックネットのモデル (図 4-5)、決定木のモデル (図 4-6)、多項式 LASSO のモデル (図 4-7) を考察すると、以下の 4 つの相関関係が明らかとなった。

1. S_{SSE} と Δa に負の相関がある
2. S_{SSE} と n_R に正の相関がある
3. S_{SSE} と S_R に負の相関がある
4. S_{SSE} と L_R に正の相関がある

以下、機械学習から導出されたこれらの相関関係について考察する。

まず、 S_{SSE} と Δa の間の負の相関関係について考察する。この相関関係は、R:YIG 薄膜の結晶性の観点から簡単に説明することができる。一般的に、格子ミスマッチが大きい基板の上に薄膜を成長させると、格子欠陥やひずみが生じて、結晶性の悪い薄膜ができる。結晶性が悪いとスピンゼーベック効果で発生したスピン流の拡散長 D_L が短くなってしまうことが予想できる。また過去の研究から、スピン流の拡散長が小さくなってしまうと、 S_{SSE} は小さくなってしまうという報告がある[5]。そのため、 S_{SSE} と Δa の間の負の相関関係は、R:YIG 膜の結晶性の悪化によるスピン流拡散長 D_L の減少によるものであると解釈することができる。

次に、 S_{SSE} と n_R の間の正の相関関係について考察する、この相関関係は、熱伝導率 κ の観点から解釈することができる。YIG 結晶において、c サイト (Y のサイト) と置換する元素の原子量が大きいほどフォノン散乱が増強されることが知られている[6]。より厳密には、置換する原子と置換される原子の原子量の差が大きいほど、熱伝導率は低い傾向にある。図 4-10 には、Yb:GGG と Yb:YAG の熱伝導率の Yb 置換量の依存性が示されている。Gd と Yb の原子量の差は小さいため、フォノン散乱はあまり増強されない (置換による熱伝導率の低下は小さい) が、Yb と Y の原子量の差は大きいため、Yb 置換により熱伝導率が低下する。そのため、今回の R:YIG の場合は、R の原子量 n_R が大きいほど、フォノン散乱が増強され熱伝導率 κ が小さくなるため、R:YIG 膜に印加される温度勾配は大きくなる。 S_{SSE} の大きさは、R:YIG 薄膜の温度勾配 ΔT に比例するため[7]、結果的に S_{SSE} と n_R は正の相関になっていると考えられる。

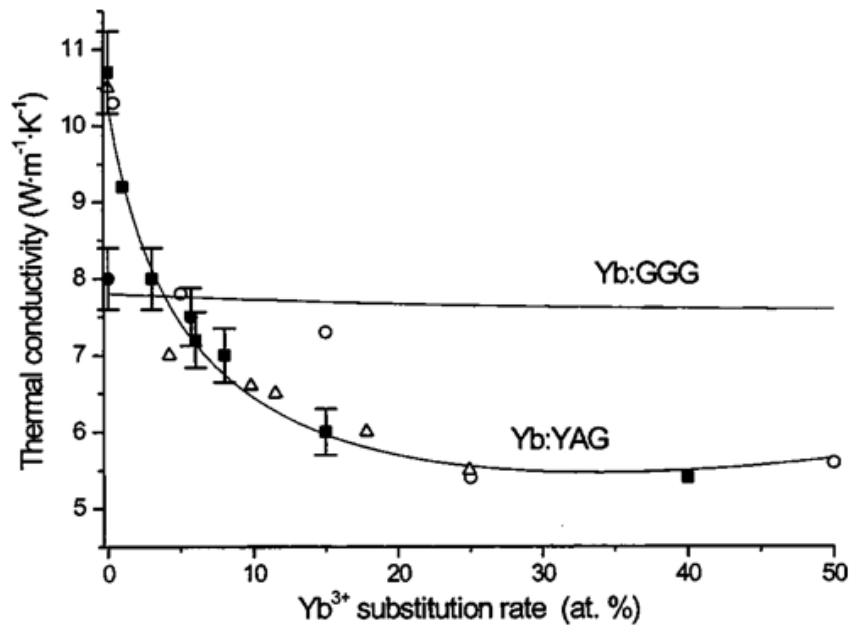


図 4-10 ガーネット結晶の熱伝導率[6]

次に、 S_{SSE} と S_R の間の負の相関関係について考察する。この相関関係は、R:YIG膜の飽和磁化 M_s の観点から説明することができる。R:YIGの希土類Rの磁気モーメントの向きは、Feの磁気モーメントに対して逆方向（アンチフェロ）を向くことが知られている[8]。さらに、図 4-11 に示すようにスピitzerバック素子の熱電性能は磁性体の飽和磁化 M_s の大きさにおおよそ比例するという報告もある[9,10]。そのため、これらを合わせて考えると、 S_R が大きいほどR:YIGの磁化をメインで担うFeの磁気モーメントを打ち消し、飽和磁化 M_s が小さくなるため、 S_{SSE} が小さくなると考えられる。

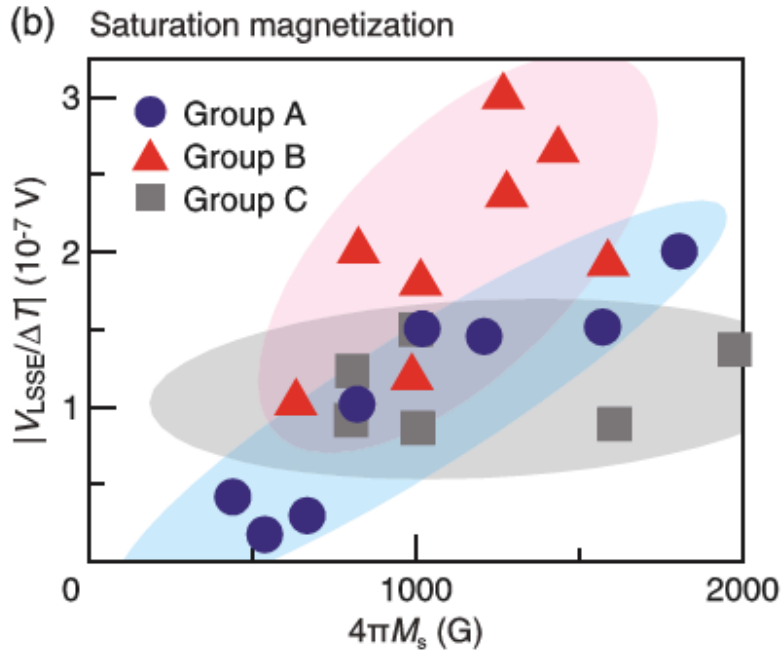


図 4-11 スピンゼーベック素子の熱電性能と飽和磁化の関係[9]

これまで、 n_R 、 S_R 、 Δa と S_{SSE} の間の相関関係について考察してきた。これらの相関関係については基礎的な物性理論で説明することができた。しかし、 S_{SSE} と L_R の間にある正の相関関係については、簡単に説明することは難しい。一般的に L_R を所持する希土類 R を用いると、スピン-フォノン相互作用が大きくなるため、スピン流の拡散長 D_L が小さくなると予想することができる[10]。そのため、 L_R が大きいほど S_{SSE} は小さくなる (L_R と熱電性能 S_{SSE} の間には負の相関がある) と予想されてしまう。

今回機械学習モデルから導出された L_R と S_{SSE} の正の相関を説明する一つの可能性として、スピンゼーベック現象におけるフォノンの関与が挙げられる。例えば、Tikhonov 氏らによるフォノンドリブンのスピンゼーベック理論[11]や、足立氏らによるスピンゼーベックのフォノンドラッグ理論[12]がそれに相当する。現段階では、この相関関係を説明する理論を完全に説明することができていないが、様々な理論が入り乱れているこの研究領域において、将来的には今回機械学習で導出されたこの新しい知見は、現象を統一的に記述する理論構築のヒントになる可能性がある。

4-4 新規材料の合成と評価

ここでは、機械学習で導出された相関関係をヒントに新たなスピン伝導型熱電材料を開発する。具体的には、スピンゼーベック効果を用いたスピン熱電素子の熱電性能向上に L_R が貢献する可能性があるため、同じスピン軌道相互作用由来の異常ネルンスト効果を用いたスピン熱電素子の熱電性能の向上にも L_R が寄与するのではないか、と想定し材料開発をすすめた。

そこで、当時もっとも大きな異常ネルンスト効果による熱電性能を示す物質であった FePt 合金に、 L_R が大きい Sm を混入させた 3 元合金 FePtSm の異常ネルンスト効果による熱電性能を調べる。

4-4-1 FePtSm の作製

異常ネルンスト効果を用いたスピン伝導型熱電素子は図 1-3 に記されている。この磁性膜の部分に FePtSm 合金を用いる。ここで重要となるのは組成の最適化である。様々な組成の FePtSm 合金を一つ一つ作製してその熱電性能を測定するのでは非常に時間がかかる。そこで 3-1 に記載のコンビナトリアル実験システムを用いる。本システムは 3 つのスパッタガンが付いており、スパッタガンを成膜する基板に対して斜めに配置し同時スパッタすることで、基板上には組成のグラディエントが付いた薄膜を作製することができる。各スパッタガンに近い場所での成膜レートが大きく、逆に遠い場所での成膜レートが小さくなるため、組成勾配のついた薄膜を作製することが可能となる。この基板上において、少しずつ位置を変えながら物性測定することで、多数の材料に対して一気に材料物性データを得ることができる。

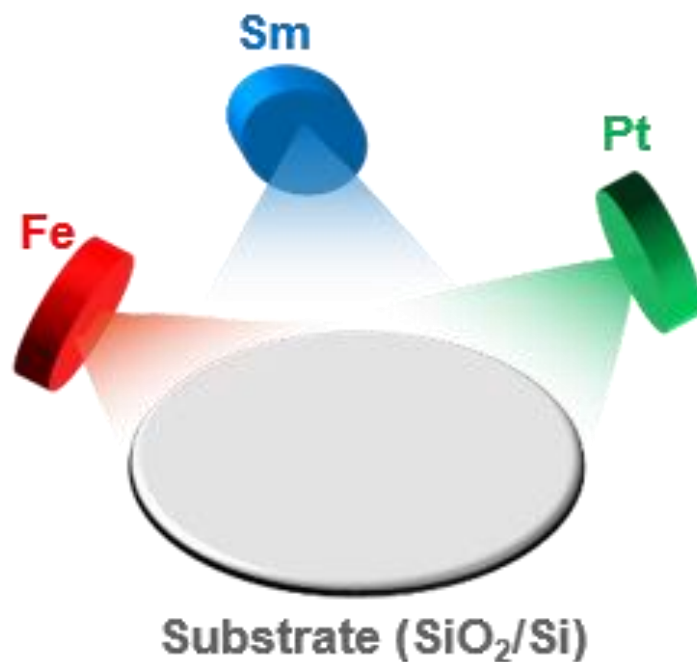


図 4-12 コンビナトリアルスパッタ

まずは図 4-12 に示すように、3 インチの SiO_2/Si 基板上に Fe と Pt と Sm ターゲットを用いたコンビナトリアルスパッタにより、組成勾配のついた FePtSm 薄膜を作製する。コンビスパッタチャンバーの到達真空度は $2.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 、プロセスガスは Ar (0.3 Pa) であり、室温で製膜した。この際、 SiO_2/Si 基板の Si 層および SiO_2 層それぞれの厚さは、 $381 \mu\text{m}$ および $0.5 \mu\text{m}$ である。FePtSm の厚さは 150 nm である。このサンプルを熱電評価用にチップ上にカットする。チップの形状は $L_x = 2.0 \text{ mm}$, $L_y = 8.0 \text{ mm}$ であり、スピンゼーベック効果によるスピン伝導型熱電素子のサイズと同じとした。

図 4-13 には、作製した組成勾配 FePtSm 薄膜の各点においてエネルギー分散型 X 線分析 (印過電圧 15 kV) によって定量化した組成の分布を示す。Fe-rich, Pt-rich, Sm-rich の領域が作製されていることが分かる。

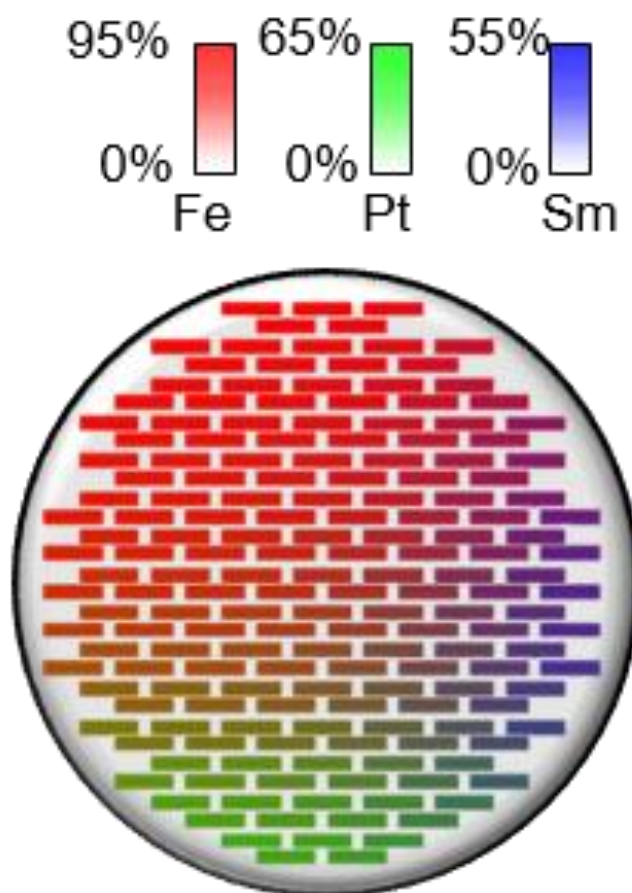


図 4-13 FePtSm コンビナトリアルサンプルの組成分布

4-4-2 FePtSm の評価

これらで作製した合計 177 サンプルの熱電評価を行った。熱電評価の方法は、スピナーゼーベック素子の熱電特性評価（4-1-2）と同じである。図 4-3(a)に示したスピナーゼーベック素子の熱電特性評価装置の電磁石の中に、FePtSm の素子をセットしたサンプルフォルダを挿入することで、温度勾配と磁場を印加した際の熱起電力を測定する。熱浴となる Cu のブロックを挟み込み、素子の表面を $300\text{ K} + \Delta T\text{ K}$ 、素子の裏面を 300 K とすることによって温度勾配を作り、その状態で磁場を印加して熱起電力を測定した。この時、電圧を取り出す端子間の距離は 6 mm とした。

その熱電性能結果の3元プロット図を図 4-14 に示す。 $\text{Fe}_{0.7}\text{Pt}_{0.3}\text{Sm}_{0.05}$ 付近（図 4-14 中の緑枠）に熱電性能の極大値があることが分かる。より詳細にこの領域を調べるために、今度は $\text{Fe}_{0.7}\text{Pt}_{0.3}$ 合金と Sm 合金を使用した組成勾配サンプル $(\text{Fe}_{0.7}\text{Pt}_{0.3})_{1-x}\text{Sm}_x$ を作製し、同様に熱電性能を測定した。その結果を、図 4-15 に示す。赤で示されたデータ点が、 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Pt}_{0.3})_{1-x}\text{Sm}_x$ の熱電性能である。Sm を少量混入させると熱電性能が向上し、 $x=0.065$ のところでピークを迎え、その熱電性能は $11.12 \mu\text{V/K}$ となる。この値は、他のスピン伝導型熱電材料の熱電性能よりも大きい値である（図 1-4）。

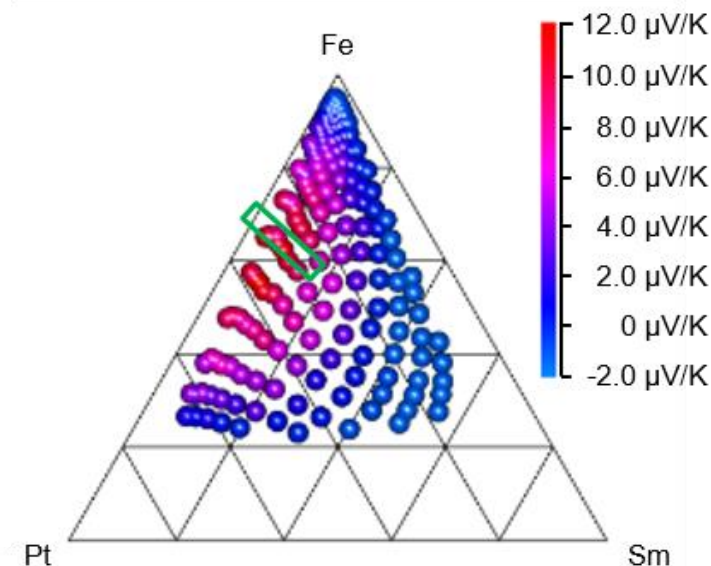


図 4-14 FePtSm 組成勾配薄膜の熱電性能

図 4-15 には、金属元素 M として Sm 以外にも、Gd, Cu, W の結果も合わせて示されている。Cu および W の軌道磁気モーメントはほぼ消滅していることが知られている。一方、4f の局在電子系であるランタノイドの軌道磁気モーメントは物質中で消滅しないが、4f⁷ の Gd では殻のちょうど半分が満たされており、軌道磁気モーメントはほとんどない。そのため、Sm 以外の Gd, Cu, W では、軌道磁気モーメントをほとんど所持していないと考えてよい。図 4-15 から、 L_R を含む元素である Sm のみ熱電性能の向上がみられ、 L_R を含まない Gd、Cu、W では熱電性能の向上がみられない。この結果は、異常

ネルンスト効果の熱電性能の向上に L_R が寄与している可能性を示すものである。

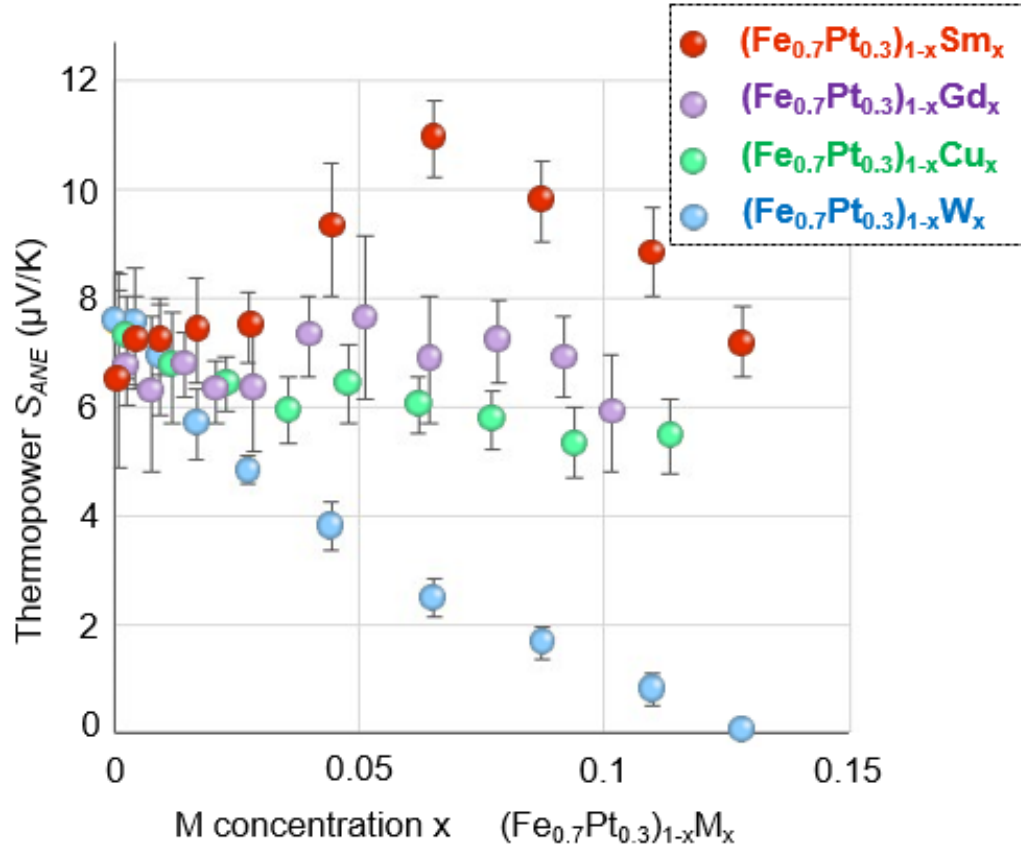


図 4-15 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Pt}_{0.3})_{1-x}\text{M}_x$ サンプルの熱電性能 $\text{M}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Cu}, \text{W}$

4-5 本章のまとめ

本章では、スピンゼーベック効果を用いたスピン伝導型熱電材料の熱電性能のデータを 4 つの機械学習（エラスティックネット、決定木、多項式 LASSO、ニューラルネットワーク）を用いて解析した。その結果、熱電性能 S_{SSE} と、 n_R および L_R の間には正の相関があり、逆に S_R および Δa との間には負の相関があることが明らかとなった。 S_{SSE}

と、 n_R 、 S_R 、 Δa と相関関係は既存の材料科学でその因果関係を説明できるものであったが、 S_{SSE} と L_R の相関関係に関しては、現状の理論では因果関係の説明が難しい新しい知見（新しい材料開発指針）である。今後、この機械学習から導出された相関関係をヒントに本領域の理論科学の発展が期待される。

また、この新しい知見である S_{SSE} と L_R の正の相関関係を用いて、異常ネルンスト効果を用いたスピン伝導型熱電材料の開発を行った。その結果、 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Pt}_{0.3})_{0.935}\text{Sm}_{0.065}$ の 3 元合金材料において、大きな熱電性能 ($11.12 \mu\text{V/K}$) が観測された。この値は、ベンチマークとして図 1-4 に記されている他のスピン伝導型熱電材料の熱電性能よりも大きな値である。

(参考文献)

1. Ishibashi, T. et al. Characterization of epitaxial $(\text{Y,Bi})_3(\text{Fe,Ga})_5\text{O}_{12}$ thin films grown by metal-organic decomposition method. J. Appl. Phys. **97**, 06516 (2005)
2. Uchida, K. et al. Thermoelectric Generation Based on Spin Seebeck Effects. Proc. IEEE **104**, 1946 (2016)
3. 岩崎悠真, マテリアルズ・インフォマティクス ～材料開発のための機械学習超入門～, 日刊工業新聞社 (2019)
4. Bishop, C. M. Pattern Recognition and Machine Learning (Springer, 2006).
5. Rezende, S. M. et al. Magnon spin-current theory for the longitudinal spin-Seebeck effect. Phys. Rev. B **89**, 014416 (2014)
6. Gaume, R., Viana, B., Vivien, D., Roger, J. P. & Fournier. D. A simple model for the prediction of thermal conductivity in pure and doped insulating crystals. Appl. Phys. Lett. **83**, 1355 (2003)
7. Kikkawa, T. et al. Separation of longitudinal spin Seebeck effect from anomalous Nernst effect: Determination of origin of transverse thermoelectric voltage in metal/insulator junctions. Phys. Rev. B **88**, 214403 (2013)
8. Sekijima, T., Kishimoto, H., Fujii, T., Wakino, K. & Okada, M. Magnetic, optical and microwave properties of rare-earth-substituted fibrous yttrium iron garnet single

- crystals grown by floating zone method. Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 5874-5878 (1999).
9. Uchida, K., Nonaka, T., Kikkawa, T., Kajiwara, T. & Saitoh, E. Longitudinal spin Seebeck effect in various garnet ferrite. Phys. Rev. B **87**, 104412 (2013)
 10. Rezende, S. M. et al. Magnon spin-current theory for the longitudinal spin-Seebeck effect. Phys. Rev. B **89**, 014416 (2014)
 11. Tikhonov, K. S., Sinova, J. & Finkel'stein A. M. Spectral non-uniform temperature and non-local heat transfer in the spin Seebeck effect. Nature Commun. **4**, 1945 (2013)
 12. Adachi, H. et al. Gigantic enhancement of spin seebeck effect by phonon drag. Appl. Phys. Lett. **97**, 252506 (2010).

第 5 章 機械学習を用いたスピン伝導型熱電材料のさらなる熱電性能の向上

第 4 章では、スピン伝導型熱電材料の熱電性能データ S_{SSE} に対して 4 種類の説明変数 (n_R , S_R , L_R , Δa) のみを用いてモデルを構築した。しかし、4 種類の説明変数のみでは、このスピン伝導型熱電現象を正確に表現するのは困難である。その結果として、図 4-9 に示すように、各機械学習の予測性能は不十分であった。また、スピンゼーベック素子の熱電性能は、 $\sim 0.1 \mu V/K$ オーダーであるのに対し、異常ネルンスト効果の熱電性能は、 $\sim 10 \mu V/K$ オーダーであることも判明した。

そこで第 5 章では、より大きな熱電性能が期待できる異常ネルンスト効果を用いたスピン伝導型熱電素子の開発に焦点を絞る。さらに機械学習モデルの構築の際により多くの説明変数を用いることで機械学習モデルの予測性能を向上させ、より高い確度で新規スピン伝導型熱電材料の予測および創製を行う[1]。

この材料開発は、図 5-1 に示すように、①材料ビッグデータの作製/収集、②データの前処理、③機械学習モデルの構築、④機械学習モデルの解釈と考察、⑤新規材料の合成と評価、のステップで行われた。以下、順に説明する。

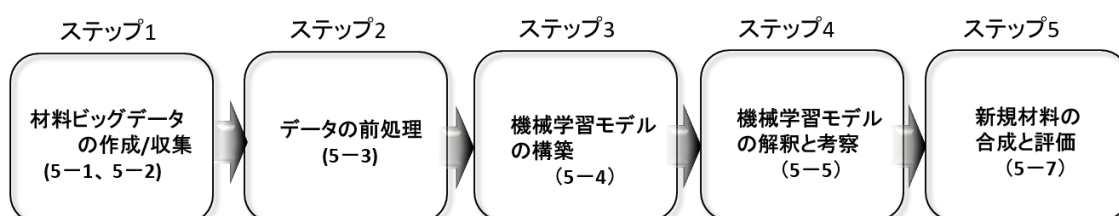


図 5-1 マテリアルズ・インフォマティクスによるスピン伝導型熱電材料開発のフロー

5-1 実験による学習データの取得

ここでは、異常ネルンスト効果によるスピン熱電素子（異常ネルンスト素子）の熱電性能を測定する。図 5-2 に作製した異常ネルンスト素子の図を示す。

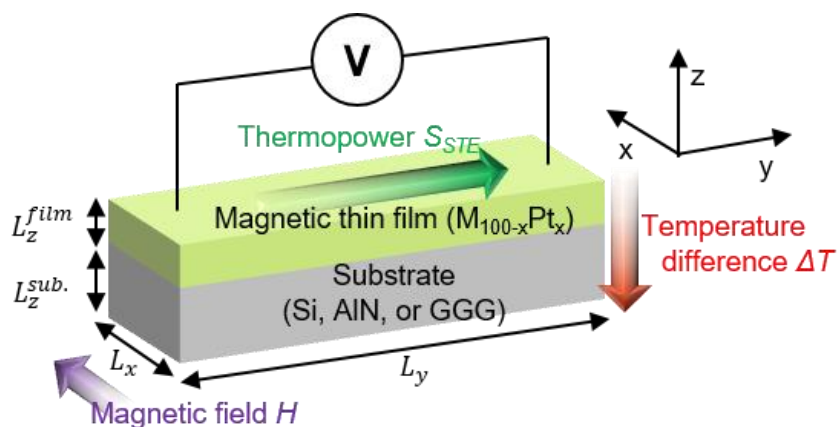


図 5-2 異常ネルンスト素子の図

まず、ガドリニウム・ガリウム・ガーネット基板 ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$; GGG 基板)、Si 基板および AlN 基板の上にスパッタによりスピンの軌道相互作用の大きい Pt 原子を含む磁性膜 $\text{M}_{100-x}\text{Pt}_x$ を作製する。M は磁性元素であり、 $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ である。様々な組成比の Pt 合金磁性膜を作製するために、コンビナトリアル実験手法 (3-1) を採用した。その概要図を図 5-3 に示す。

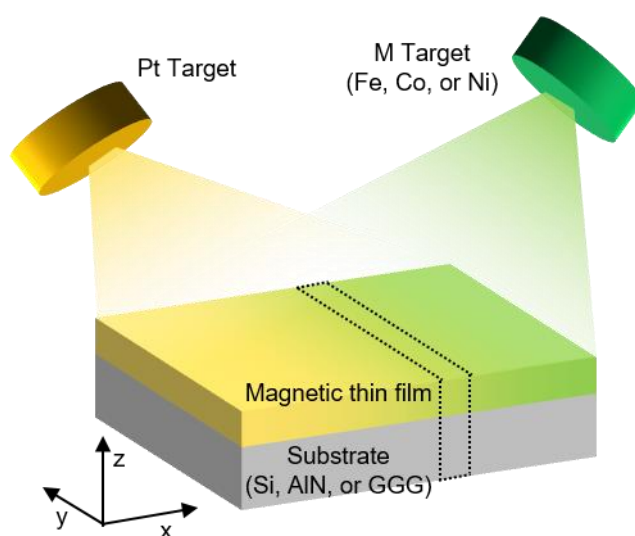


図 5-3 コンビナトリアルスパッタ

Pt ターゲットおよび磁性金属 M (Fe or Co or Ni) ターゲットを用いて同時スパッタすることで、 $M_{100-x}Pt_x$ を作製した。3-1 および 4-4-1 で行ったコンビナトリアルスパッタとの違いは、使用する基板の形状である。3-1 および 4-4-1 では 3 元系であったため 3 インチの丸いシリコンウェハを使用した。今回は磁性合金 M (Fe or Co or Ni) と Pt の二元合金であるため、8 mm×25 mm の長方形にダイシングした基板の上にコンビナトリアルスパッタで製膜した。この時、Ar 雰囲気下 0.3 Pa でスパッタを実行し、その後、真空中 ($< 2.5 \times 10^{-6}$ Pa) にて、1 時間 600°C のポストアニールを行った。その後、測定を行うために、図 5-2 のようなチップ (図 5-3 中の点線で記載) として切り出した。この時のチップの長さは、スピンゼーベック素子と同じ $L_x = 2$ mm, $L_y = 8$ mm とした。

図 5-2 の異常ネルンスト素子の Z 方向に温度勾配、X 方向に磁場を印加すると、Pt 合金磁性薄膜内での異常ネルンスト効果により Y 方向に熱起電力を生じる。スピンゼーベック素子の熱電特性評価 (4-1-2) と同様に、熱浴となる Cu のブロックを挟み込み、素子の表面を $300\text{ K} + \Delta T\text{ K}$ 、素子の裏面を 300 K とすることによって温度勾配を作り、その状態で磁場を印加して熱起電力を測定した。この時、電圧を取り出す端子間の距離は 6 mm とした。

異常ネルンストシグナルの一例として、 $Ni_{88.3}Pt_{11.7}/GGG$ サンプルのデータを図 5-4 に示す。スピンゼーベック素子の熱起電力シグナルと同様に、磁場の向きが反転すると、熱起電力の向きが反転していることが分かる。また、温度勾配を印加しない ($\Delta T = 0\text{ K}$) で磁場をスイープさせたときは、熱起電力シグナルは観測されておらず、温度勾配の向きを逆転させた場合 ($\Delta T = -5\text{ K}$) は、熱起電力シグナルが逆転する。このように組成が異なる Pt 合金磁性膜 $M_{100-x}Pt_x$ の異常ネルンストシグナルを測定した。サンプルサイズで規格化した異常ネルンスト効果による熱電性能 S_{ANE} は、スピンゼーベック素子の際と同様、参考文献[2]に従って算出された。

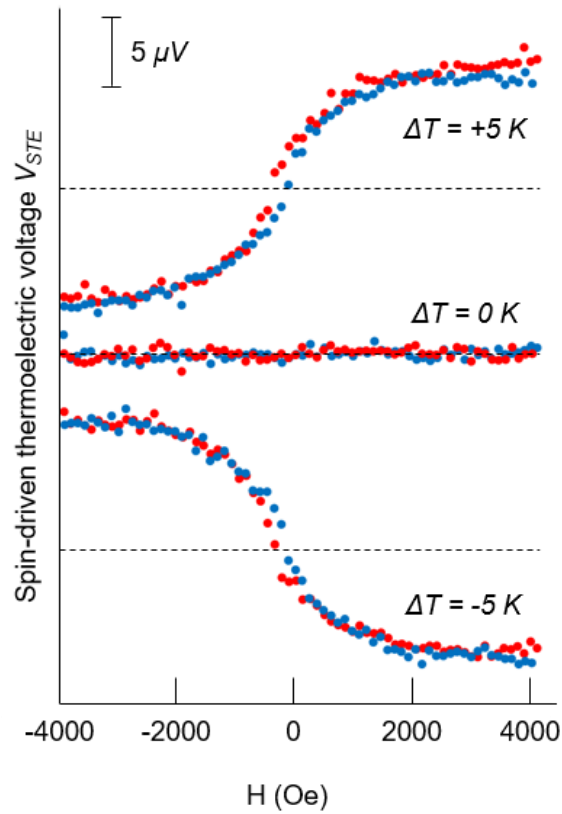


図 5-4 異常ネルンスト効果による熱起電力シグナル

5-2 シミュレーションによる学習データの取得

第 5 章では説明変数の数を増やし、良い複雑なモデルを構築する。そのために、実際に実験で作製された各 Pt 合金磁性膜 $M_{100-x}Pt_x$ に対して、その XRF 測定から得られた組成情報を用いて第一原理計算を施し、そこから得られる情報（スピン磁気モーメント、軌道磁気モーメント、スピン軌道相互作用エネルギー、etc.）を取得する。

しかし、通常の DFT 手法（例えば VASP での PAW 法）では、組成比が中途半端である材料の計算が難しい。例えば、 $Fe_{50.1}Pt_{49.9}$ の組成比に対して計算するためには、非常に大きなユニットセルを想定しなければならず、現実的ではない。そこで、組成比が中途半端な系（Disorder な系）の計算をコヒーレントポテンシャル近似（CPA）で行うこ

とができるグリーン関数法をベースとした KKR-CPA 法 (Korringa-Kohn-Rostoker Coherent Potential Approximation) [3]を採用したハイスループット第一原理計算手法(3-2)を用いる。この手法を用いて、各 Pt 合金磁性膜 $M_{100-x}Pt_x$ の各結晶構造 (fcc, bcc, hcp) の計算を行い、そこから得られる情報 (スピン磁気モーメント、軌道磁気モーメント、スピン軌道相互作用エネルギー、etc.) を収集した。格子定数は、全エネルギーを最小するように決め、Relativistic treatment は、格子定数最適化計算時は nrl (スピン軌道相互作用なし) に設定し、本計算時は srals (スピン軌道相互作用あり) に設定した。今回の計算対象は合金であるため、exchange correlation は合金系で比較的良い結果を出す LDA (mjl) を設定した。

5-3 データの前処理

しかし、ここで得た実験データ(5-1)と計算データ(5-2)を、そのまま一対一対応させることはできない。その理由は、実験データと計算データは本質的に異なったものだからである。例えば、実験で作製した $Fe_{37.4}Pt_{62.6}$ の材料について考える。この材料の XRD 測定を施す bcc のピークと fcc のピークの両方が観測される。つまり、この材料には bcc 構造と fcc 構造の両方が混在する。一方、第一原理計算は単結晶を想定して計算しなければならない。つまり、第一原理計算のみでは、混晶である $Fe_{37.4}Pt_{62.6}$ 材料について正確に計算することはできない。

そこで、機械学習でモデルを作成する前に、この実験データと計算データの間に存在する乖離を小さくする「データの前処理」が必要となる。ここでは、実験データと計算データの結晶構造に関する乖離を小さくする処理を施す。

5-3-1 XRD パターンのクラスター分析

実験データと計算データの結晶構造に関する乖離を小さくするためには、XRD の情報を有効に取り入れる必要がある。しかし、今回のようにコンビナトリアル実験で作製した材料の場合、多数の XRD パターンが得られるため、そのデータ処理の労力が大きい。

そこで、これら XRD パターンに教師なし学習のクラスタリング(2-2-1)を施すことによって、高速に結晶構造を判別する手法を開発した[4]。ここでは、類似度/非類似度(2-2-2)の部分で XRD パターン用に設計する。その手法は、以下に説明する動的時間伸縮法 (DTW) [5]と Sakoe-Chiba バンドを用いる手法である。

図 5-5 を用いて説明する。XRD 曲線のデータ Q と XRD 曲線のデータ C があつたとする。その際、XRD 曲線 Q の j 番目の Intensity を Q_j と考える。そしてまず、Q と C の各点から各点へのユークリッド距離を網羅的に計算し、図 5-5 に示すような Cost Matrix を作製する。例えば、図 5-5 の Cost matrix 内の黒い点線で示された交点に格納される値は Q_j と C_i のユークリッド距離である。この Cost Matrix 内で左下 (A) から右上 (B) に向かって、そのアドレス内の値を積算しながら進んでいき、その値がなるべく小さくなるような経路を見つける。ただしこの時、ワーピング可能な幅 (図 5-5 の緑線で記載。これを Sakoe-Chiba バンドと呼ぶ) を制限する。そして計算された積算値を XRD 曲線データ Q と XRD パターンの間の非類似度とする。後は、計算された非類似度を元に、2-2-1 や 2-2-2 に記載されている通り、似ているデータ (今回の場合は XRD 曲線) を集めることによって、同じ結晶構造の XRD パターンごとのグループを作成することができる。

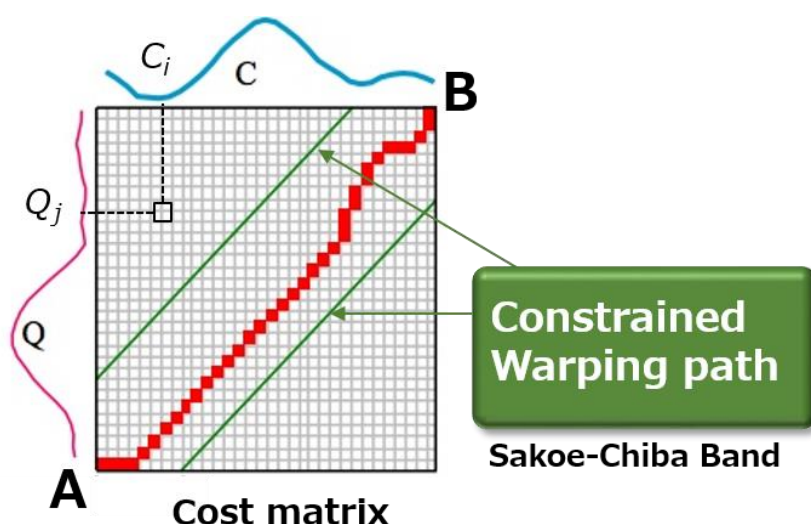


図 5-5 動的時間伸縮法 (DTW) と Sakoe-Chiba バンド[5]

実際に、本手法でクラスタリングを施した結果の例を図 5-6(a)に示す。FeCoNi の 3 元合金に対してコンビナトリアル手法 (3-1) で全組成網羅的に XRD パターンが得られている際[6]、そのデータに対して本手法を実行した結果である。同じ色のプロットが、似ている XRD パターンとして判定されている (つまり、同じ結晶構造であると判定されている)。図 5-6(b)には、この材料の正解の結晶構造ダイアグラムが示されている。ほぼ一致している (bcc が水色、fcc が緑、hcp が赤、bcc+fcc が青になっている) ことがわかる。一方、単純にユークリッド距離のみを使用してクラスタリングを施した結果を図 5-6(c)に示す。正解の結晶構造ダイアグラム図 5-6(b)と比較すると、うまく分類できていないことが分かる。

このように、DTW と Sakoe-Chiba バンドを XRD パターンに適応すれば、多数の XRD パターンがあってもその結晶系を瞬時に分類することができる。

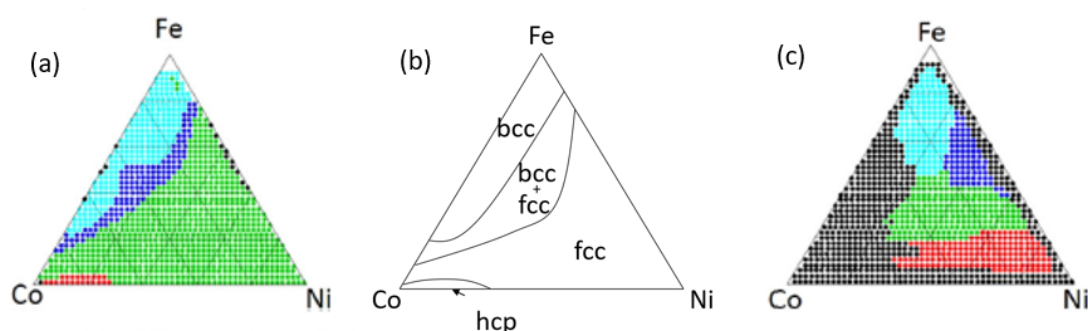


図 5-6 XRD パターンのクラスター分析

さらに、上記を拡張してソフトクラスタリング (2-2-1) にすることで、各結晶構造の比率を瞬時に算出することができる。ここでは、2-4-4 で説明した非負値行列分解を多数の XRD パターンに適応する場合について述べる。fcc, bcc, hcp 構造が混ざった大量の XRD パターンを非負値行列分解で基底ベクトルへ分解したイメージを図 5-7 に記載する。各 XRD のデータを Y の行ベクトルとして行列を作製し、非負値行列分解

によって基底ベクトルへ分解すると、各基底ベクトルが、おおよそ **bcc**, **fcc**, **hcp** それぞれの単結晶の **XRD** 曲線となることが知られている[7]。それと同時に、各結晶構造の比率（図 5-7 の W_{bcc} , W_{fcc} , W_{hcp} ）も算出される。このように、大量の **XRD** パターンがあった場合は、非負値行列分解を用いて簡単に各結晶構造の比率を算出することができる。

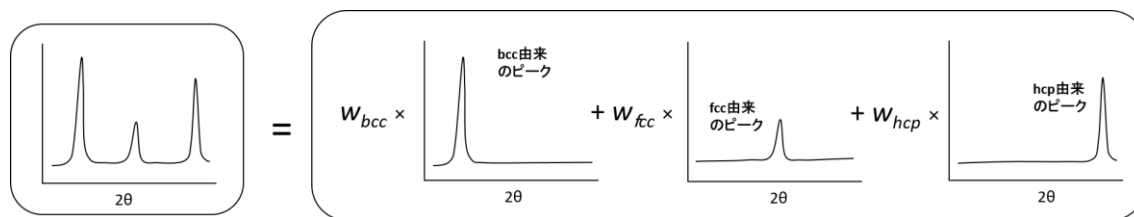


図 5-7 **XRD** パターンの非負値行列分解

図 5-8 には、コンビナトリアル実験（3-1）で作製された **FePtDy** 三元合金の **XRD** パターンに対して非負値行列分解で解析した結果を示す。図 5-8(a)には、コンビナトリアルスパッタで作製した **FePtDy** サンプルが示されており、図 5-8(b)には、それら各点において **XRD** 測定を行った結果を示している。これら **XRD** パターンに非負値行列分解を用いると、前述したように結晶構造の比率（ W_{bcc} , W_{fcc} , W_{hcp} ）を算出することができる。これらを円グラフにして図 5-8(c)にまとめた、**Fe-rich** な領域で **bcc** 構造、**Pt-rich** な領域で **fcc** 構造、**Dy-rich** な領域で **hcp** 構造が多くなっており、リーズナブルな結果となっている。このように、大量の **XRD** パターンが得られている場合は、クラスタリングを応用することで簡単に各結晶構造の比率を算出することができる。

以下では、本手法を応用して、データの補正（実験データと計算データの乖離の縮小）を行う。

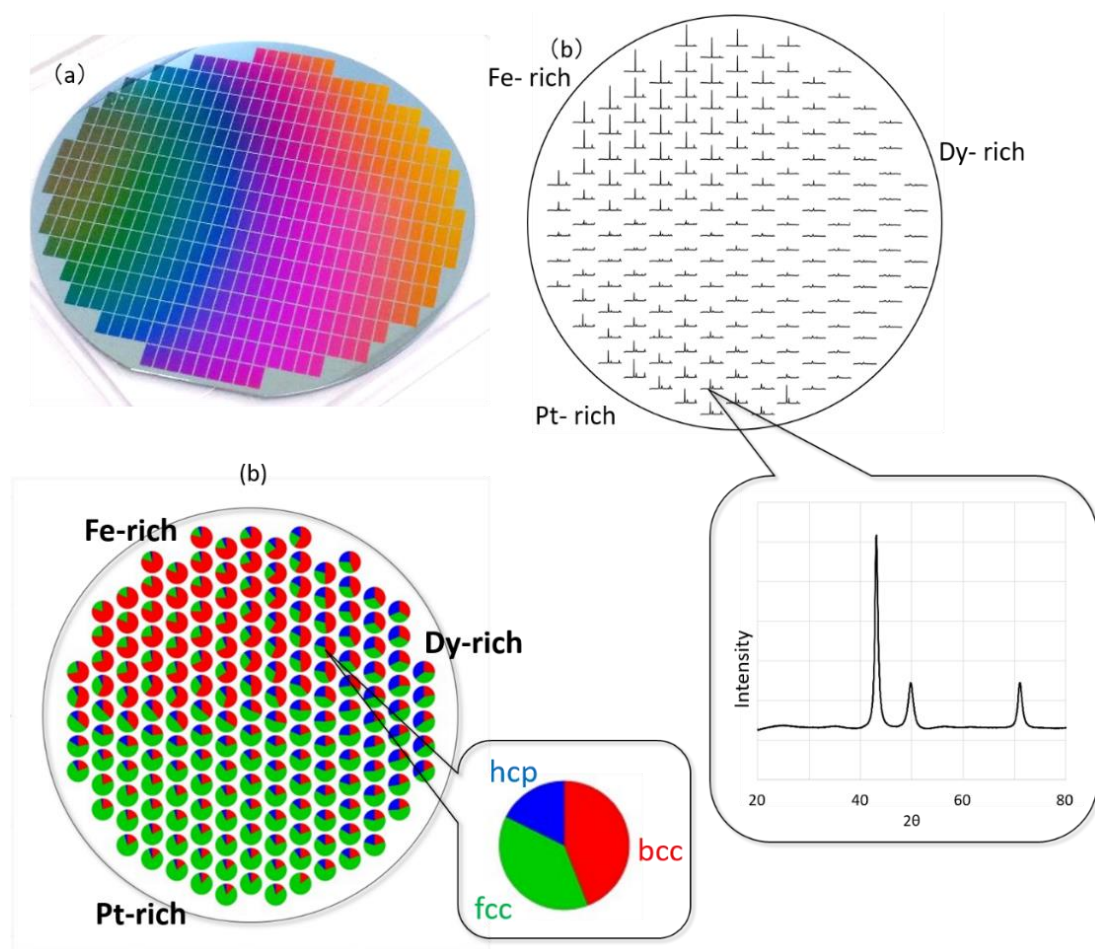


図 5-8 FePtDy 合金の XRD パターンにおける非負値行列分解の結果

5-3-2 データの補正

先に述べたクラスタリング手法 (5-3-1) を応用して、データの補正 (実験データと計算データの乖離を少なくする) 手法について説明する[8]。簡単のために、ここでは $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ の系を例に説明を進めるが、他の $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$ や $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ においても同様に適応する。

まずは、5-1-1 で作製した Pt 合金組成薄膜サンプル ($\text{M}_{1-x}\text{Pt}_x$) に対して、コンビナトリアル手法 (3-1) にて網羅的に XRD 測定を行う。そのデータを図 5-9 に示す。

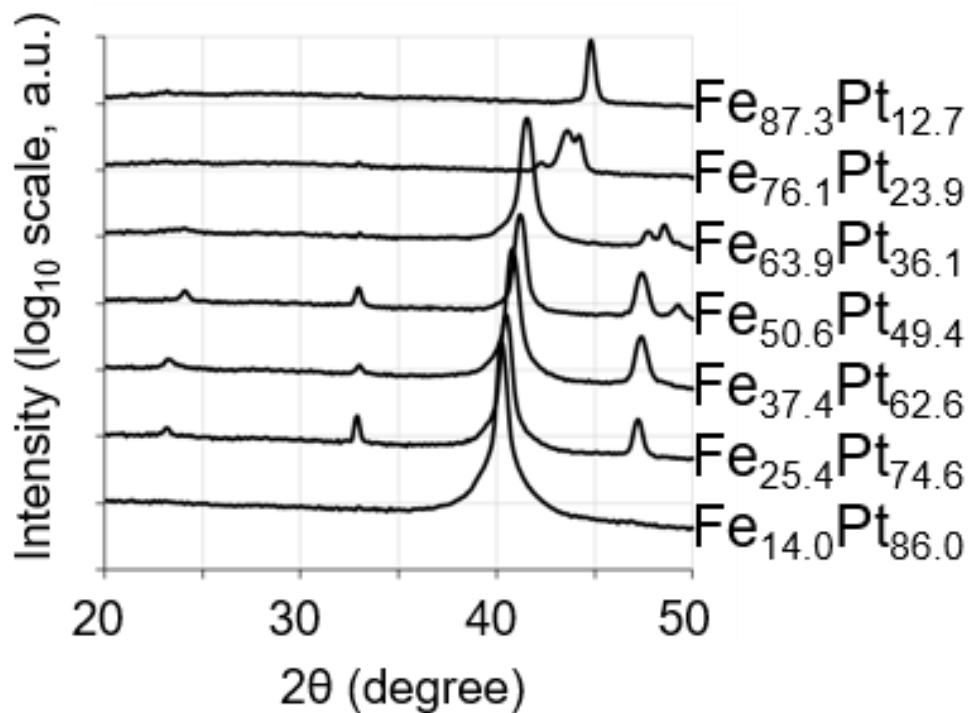


図 5-9 $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ の XRD パターン

図 5-3 のサンプルに対して少しずつ位置を変えて XRD 測定を施したものである。

次に、5-3-1 で記載したクラスタリングをこれら XRD パターンに施す。その結果を図 5-10 に示す。非負値行列分解で得られた各基底ベクトルの重みをプロットした。この結果から、Fe-rich 領域で数値が高い青プロットは bcc 構造の比率であり、Pt-rich 領域で数値が高い赤プロットは fcc 構造の比率であり、 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 付近で大きな値をとる緑プロットは、 L1_0 構造であると予想することができる。

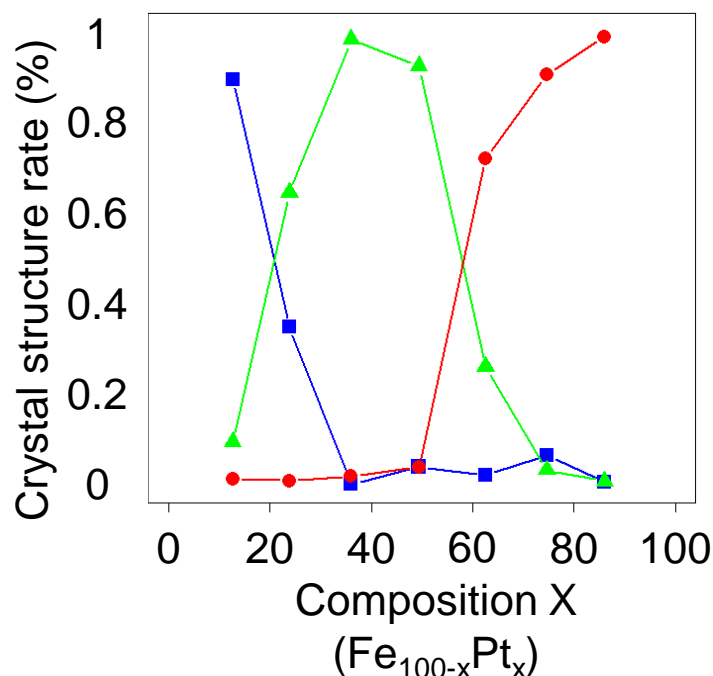


図 5-10 非負値行列分解を用いて $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ の XRD パターンを解析した結果

次に、**3-2** および **5-2** で記載したハイスループット第一原理計算手法により、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ の各組成に対して第一原理計算を行う。第一原理計算からは様々なデータを取得することができるが、ここではデータ処理の説明の簡単のために、軌道磁気モーメントに関するデータ処理を説明する（他のデータに対しても同様の処理を行う）。図 5-11 には、DFT 計算から得られた軌道磁気モーメントのデータを示している。当然、各結晶構造（bcc, fcc, L10）で軌道磁気モーメントの値は変わる。これらデータと、図 5-10 に示されている結晶構造の比率を用いて重みづけ和を計算した値が、図 5-11 の紫で示されているプロットである。この値は、実験で作製した実際の材料により近い第一原理計算の値（図 5-11 中の compensated データ）のはずである。Fe-rich の領域では、bcc 構造がメインであるため、bcc の軌道磁気モーメント（青）に近い値となっており、逆に Pt-rich の領域では fcc 構造がメインであるため、fcc の軌道磁気モーメント（赤）に近い値となっ

ていることが分かる。

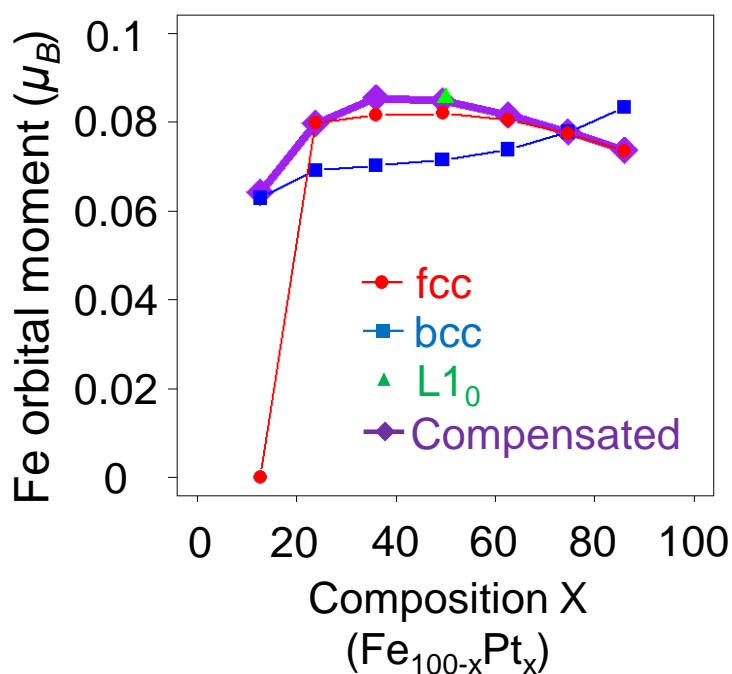


図 5-11 $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ の軌道磁気モーメント

このようなデータ処理を、軌道磁気モーメントだけでなく、第一原理計算から得られたすべてのデータに対して施す。そのデータを、5-1-2 で取得した熱電性能データとあわせて図 5-12 にまとめた。図 5-12(a,b,c)は、それぞれ、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$, $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ のデータである。図 5-12(d)は、それぞれのデータの簡単な説明を記載した。以下では、これらデータを用いて機械学習モデルを作成する。

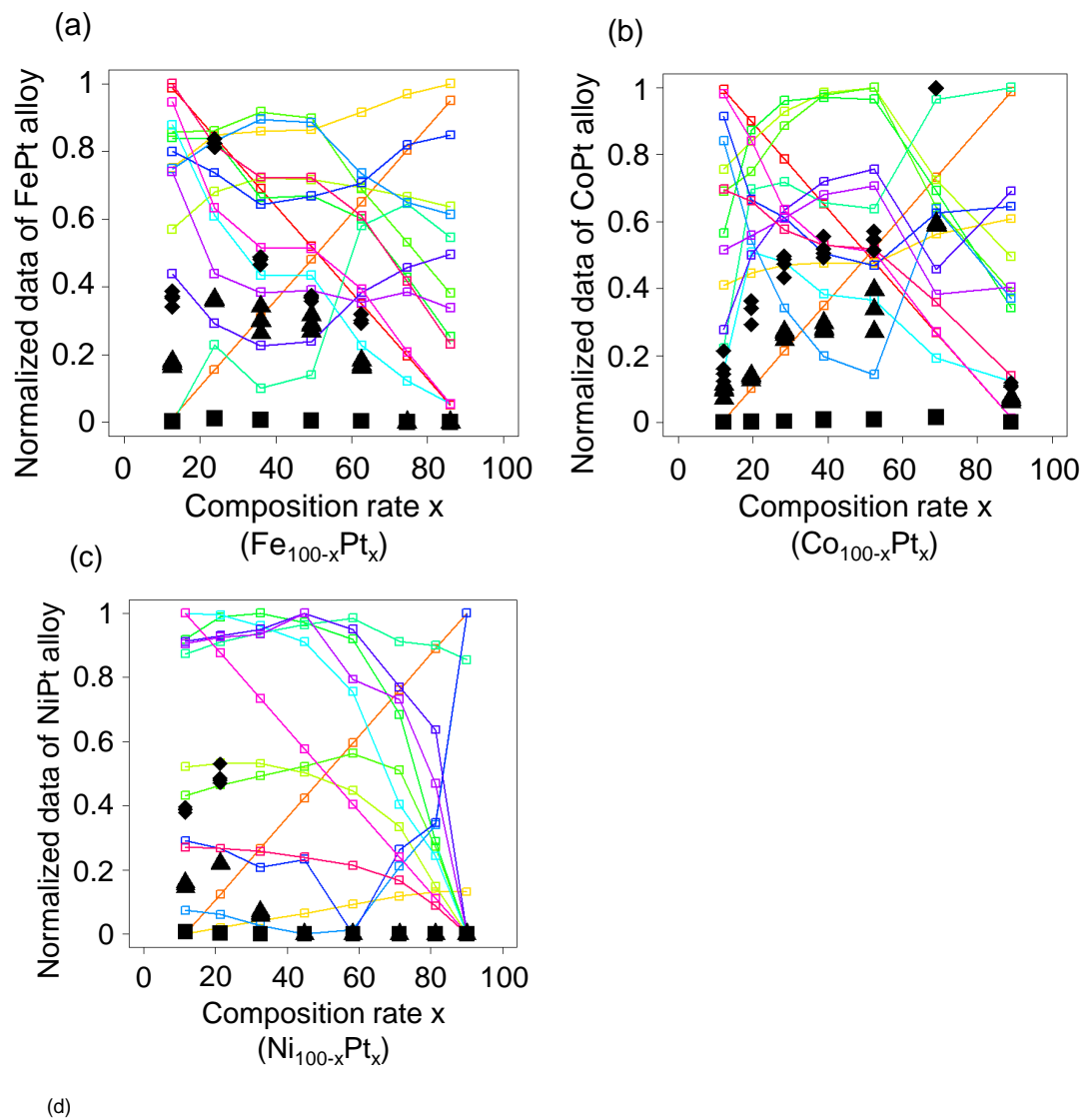


図 5-12 $M_{1-x}Pt_x$ のデータまとめ

5-4 機械学習モデルの構築

ここでは、図 5-12 で作成したデータを用いて機械学習による以下の回帰モデルを構築する。

$$S_{ANE} = f(\mathbf{X}, \mathbf{I}, \mathbf{S}, \mathbf{C}) \quad (\text{式 5-1})$$

ここで、 \mathbf{S}_{STE} は、5-1-2 で取得した異常ネルンスト素子の熱電性能である。 $\mathbf{X}, \mathbf{I}, \mathbf{S}, \mathbf{C}$ はそれぞれ、

$$\mathbf{X} \equiv \{X_1, X_2, X_3, \dots, X_{14}\} \quad (\text{式 5-2})$$

$$\mathbf{I} \equiv \{X_1X_2, X_1X_3, X_1X_4, \dots, X_{13}X_{14}\} \quad (\text{式 5-3})$$

$$\mathbf{S} \equiv \{X_1^2, X_2^2, X_3^2, \dots, X_{14}^2\} \quad (\text{式 5-4})$$

$$\mathbf{C} \equiv \{C_{AIN}, C_{Si}, C_{GGG}\} \quad (\text{式 5-5})$$

である。 \mathbf{I} は相互作用の項 (Interaction terms) であり、 \mathbf{S} は二乗の項 (Square terms) である。 \mathbf{C} は実験に用いた基板を表すバイナリのパラメータであり、例えば、AIN を基板に用いた場合は

$$\{C_{AIN}, C_{Si}, C_{GGG}\} = \{1, 0, 0\} \quad (\text{式 5-6})$$

となる。

第 4 章では、単純な機械学習モデル (エラスティックネット、決定木、LASSO、ニューラルネットワーク) を用いたが、第 5 章では高度な“モデル解釈性の高い”機械学習手法を用いる。

5-4-1 予測性能とモデル解釈性

まず、機械学習のモデル解釈性について説明する。モデル解釈性とは、構築されたモ

デルの中身の見やすさである。例えば、第4章で用いた4つの機械手法では、エラスティックネット、決定木、LASSOの3つがモデル解釈性の高い手法であると言える。エラスティックネットおよびLASSOの場合は、そのモデルが(式4-2)や(式4-3)のように数式で表されているため、どの説明変数がどのように効いているのかという情報が容易に得られる。決定木の場合は、モデルが木の構造で可視化されるため、この木構造を見ることにより各説明変数の傾向が把握できる。一方、ニューラルネットワークは、一般的にはモデル解釈性があまり高くない。例えば可視化されたニューラルネットワークモデルを見ても、どの説明変数がどのように効いているかを把握することが難しい。

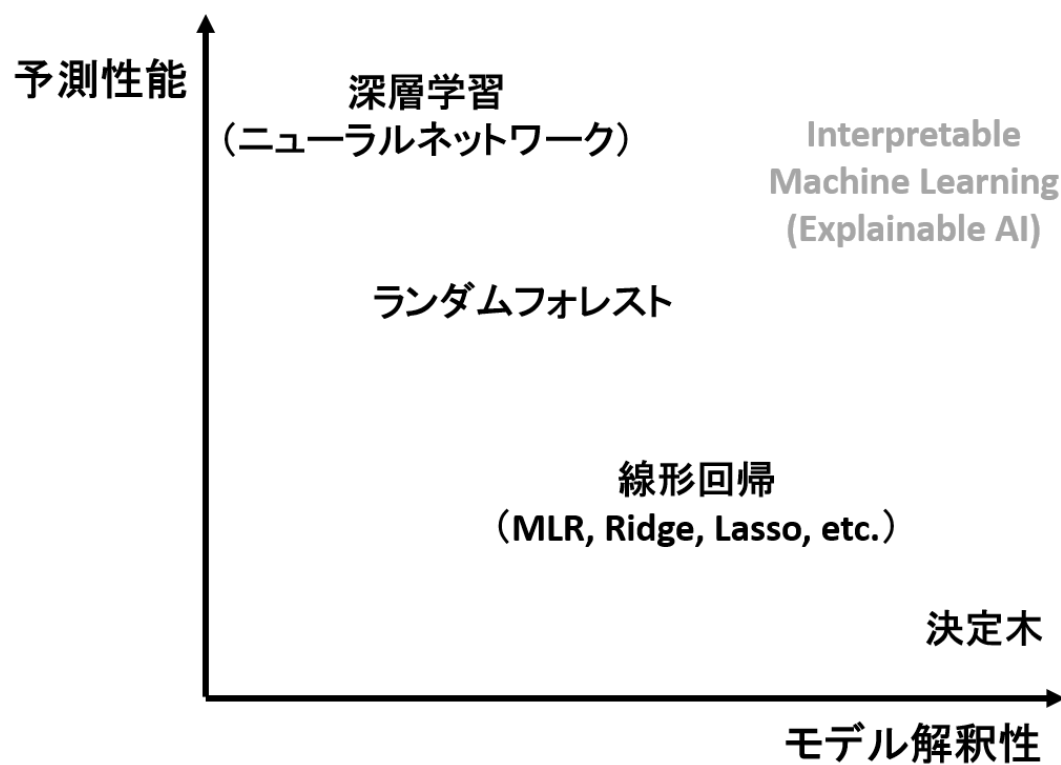


図 5-13 モデル解釈性と予測性能のトレードオフ

現在、図 5-13 に示すように、この『モデル解釈性』は『予測性能』とトレードオフの傾向にある。いくつかのメジャーな機械学習手法をこの軸にプロットすると、右肩下

がりになる。深層学習（ニューラルネットワーク）などは、非常にフレキシブルなモデルを作成することができるため高い予測性能を持っているが、モデル解釈性が低い。一方、線形回帰や決定木は、予測性能は高くないものの、モデルの中身を解釈するのは比較的容易である。

最近では、予測性能とモデル解釈性が両立している機械学習アルゴリズムの研究が盛んである。こういった領域は、『解釈可能な機械学習（Interpretable Machine Learning）』や、『Explainable AI (XAI)』などと呼ばれる[9]。今回はこの解釈可能な機械学習の一つである FAB/HMEs（Factorized Asymptotic Bayesian Inference Hierarchical Mixture of Experts）[10]を用いる。

5-4-2 FAB/HMEs によるモデル構築

まずは、今回使用する FAB/HMEs を選んだ理由を説明する。今回、機械学習に 3 つの要素を求めた。1 つ目と 2 つ目は、すでに述べた『予測性能』と『モデル解釈性』である。今回は、ここにもう 1 つの要求『スパースモデリング』の性能を追加する。

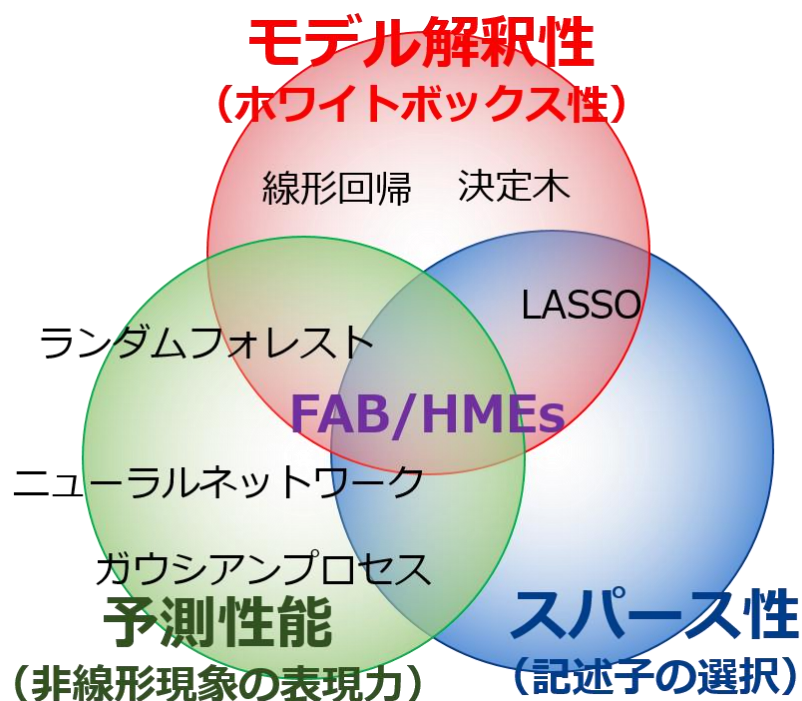


図 5-14 FAB/HMEs を選んだ理由

図 5-14 に、これら 3 要素に関して、メジャーな機械学習アルゴリズムをマッピングした。『予測性能』と『モデル解釈性』と『スパースモデリング』を兼ね備えた機械学習は、多くはない。例えば 2-4-1 で述べた LASSO の場合、データから自動で必要な説明変数を選択し、スパースなデータに対してもリーズナブルなモデルを構築することができる（スパースモデリングができる）が、基本的に線形モデルであるため、材料の非線形な現象（e.g. 飽和傾向や相転移など）に対応することが難しく、予測性能が低くなる。2-4-3 で述べたニューラルネットワークなどのフレキシブルなモデルは、すでに 5-4-1 で述べた通り、予測性能が高いものの、そのモデルを人間が解釈する際に苦勞する。今回使用する FAB/HMEs は、図 5-14 のベン図において中央に位置する機械学習である。

FAB/HMEs のアルゴリズム[10]では、Factorized Information Criterion (FIC) と呼ばれる情報量規準を用いて、2-1-1 で述べた回帰の問題と、2-1-2 で述べた分類の問題を同時に解く。言い換えると、良いデータグループを探しながら、そのデータグループに適した複数の線形回帰モデルを構築する手法である。これにより、データの階層性を考慮した Piece-wise sparse linear model を構築する。

実際に FAB/HMEs を用いて（式 5-1）のモデルを構築した。図 5-15 にそのモデルを示す。FAB/HMEs はデータを Gate（図 5-15(a)の四角）で分類し、その先の Leaf（図 5-15(a)の丸）でモデルを作製する。この Leaf に作製されたモデルは図 5-15(b)に示されている。このような piece-wise sparse linear model を構築することで、非線形現象であってもデータの階層性を考慮して近似的に表現することができるため、予測性能は高い。さらに、このモデルを解釈するためには、木構造(図 5-15(a))と回帰式(図 5-15(b))を解読すればよい。そのため我々は、物理学/材料学に基づいてこの予測性能の高い機械学習モデルを解釈することができる。

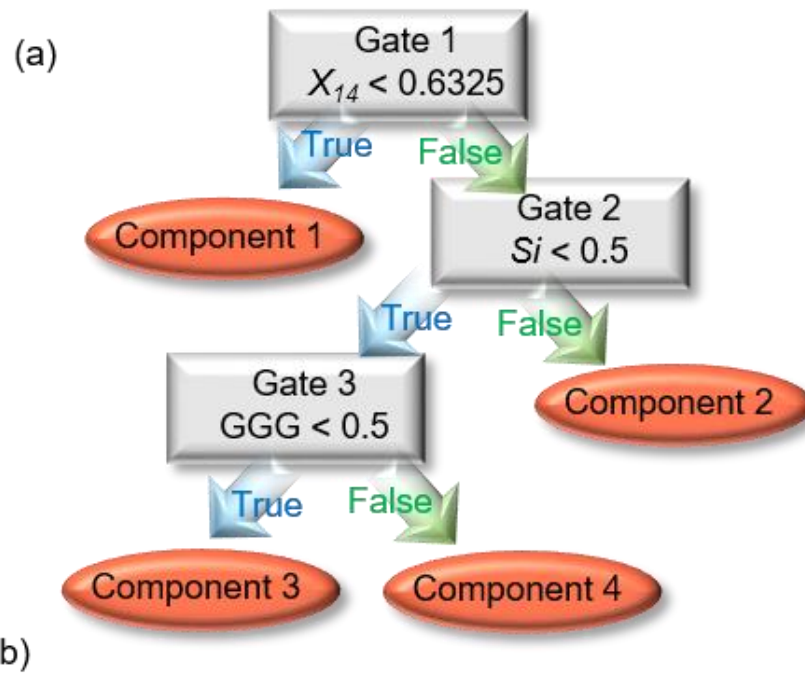


図 5-15 FAB/HMEs による機械学習モデルの構築[1]

5-5 機械学習モデルの解釈

解釈可能な機械学習で構築した材料に関するモデルを、人間が物理・化学・材料学などの専門知識をベースに解析する過程で、従来の物理・化学・材料学の法則と機械学習モデルの間に齟齬 (Inconsistency) が見つかった場合、機械学習が我々の知らない新しい物理現象の一面を映し出している可能性を示唆していることになる。それは、機械学習が物理・化学といった知識 (先入観や偏見) なしにモデルを構築するからである。そこで、ここでは作成した機械学習モデルを既存の物理・化学・材料学の法則と照らし合わせながら解釈する。

構築された機械学習モデル (図 5-15) を解析してまず気づくことは、 X_{14} (スピンモーメント) が一定以下の材料の熱電効率 (S_{ANE}) はゼロになることである。これは、一番上の Gate1 にて X_{14} がある一定数以下であるデータが Component 1 ($S_{ANE} = 0$) に分類されていることから分かる。この知見は物理学/材料学の観点から容易に説明することができる。スピン伝導型熱電材料は基本的に磁性材料である[11]。そのため、磁性を持たない (X_{14} が小さい) 材料は、一部の例外を除いて異常ネルンスト効果を発現せず、その熱電性能は当然ゼロになる。

次に気づくことは、Gate1 で磁性体と判定されたデータが、その後、基板の種類によって分類されていることである。Gate2 にて、Si 基板のデータが Component 2 に分類されており、Gate3 にて、AlN 基板が Component3 へ、GGG 基板が Component4 へ分類されている。この分類に関しても、基板の熱伝導率の観点から説明することができる。今回の実験系の場合、温度勾配はサンプルの上下を測定している。しかし、実際に熱電性能に寄与するのは、磁性薄膜の部分のみであるため、基板にかかってしまう温度勾配は寄生熱抵抗ということになる。そのため、熱伝導率の高い基板ほど、熱伝導率 S_{ANE} の値は高く観測される。

図 5-15(b)に注目すると、磁性体と判定されたすべてのデータ (Component2, Component3, Component4) において、 S_{ANE} と X_2X_8 の間に正の相関があることが分かる。 X_2 は材料に含まれる Pt 原子の量 (at %) であり、 X_8 は Pt 原子の局所的なスピン

分極率である。つまり、Pt のスピン分極率の総量値 (X_2X_8) が大きいほど、 S_{ANE} が大きくなる傾向があることが分かる。

この相関関係の解釈としては、おそらくスピン軌道相互作用が大きな元素 (Pt など) が大きく分極しているほど S_{ANE} が大きい、と考察することができる。しかし、材料全体の磁化やスピン分極と S_{ANE} の間に正の相関関係があるという報告はあるものの[11]、ある特定の原子 (今回の場合は Pt 原子) のスピン分極と S_{ANE} の間の相関関係については報告されていない。そのため、マテリアルズ・インフォマティクスを用いることで導かれた新しい知見とすることができる。

5-6 FAB/HMEs と単純な機械学習モデルとの比較

上記で得られた新しい知見 (磁性を示す材料において、 S_{ANE} と X_2X_8 の間に正の相関がある) は、FAB/HMEs を用いたからこそ得られたものであり、他の単純な機械学習手法からは導出できないものである。この点について説明する。

まず、図 5-16 に FAB/HMEs とその他の一般的な機械学習の予測性能を示す。FAB/HMEs の予測性能 (クロスバリデーションエラー) を、ニューラルネットワーク (NN)、サポートベクターマシン (SVM)、ランダムフォレスト (RF)、LASSO、線形回帰 (MLR) の予測性能と比較した。フレキシブルにモデルを表現する非線形回帰モデル (FAB/HMEs、NN、SVM、RF) は、線形回帰モデル (LASSO、MLR) よりも予測性能が高い結果となっている。この中で、モデル内部の解釈性を有する機械学習は、FAB/HMEs、RF、LASSO、MLR である。

FAB/HMEs の内部モデルは図 5-15 に可視化されているため、ここでは RF、LASSO、MLR の内部モデルを可視化する。その結果を図 5-17 に示す。図 5-17(a) は、RF で作成したモデルの各説明変数の重要度 (Importance) のうち、上位 10 番目までを並べたものである。重要度とは、その説明変数がモデルにどのくらい寄与しているかを示す値である。ここで並べられている各説明変数の中に、 X_2X_8 は見当たらない。そのため、RF で構築されたモデルから X_2X_8 が重要であるということは見抜くことができない。図 5-17(b,c) は、それぞれ LASSO および MLR で構築したモデルの回帰係数であり、その値

の絶対値が大きい上位 10 番目までを示したものである。このグラフからも、 X_2X_8 と S_{ANE} との間に正の相関があるという結果は見当たらない。

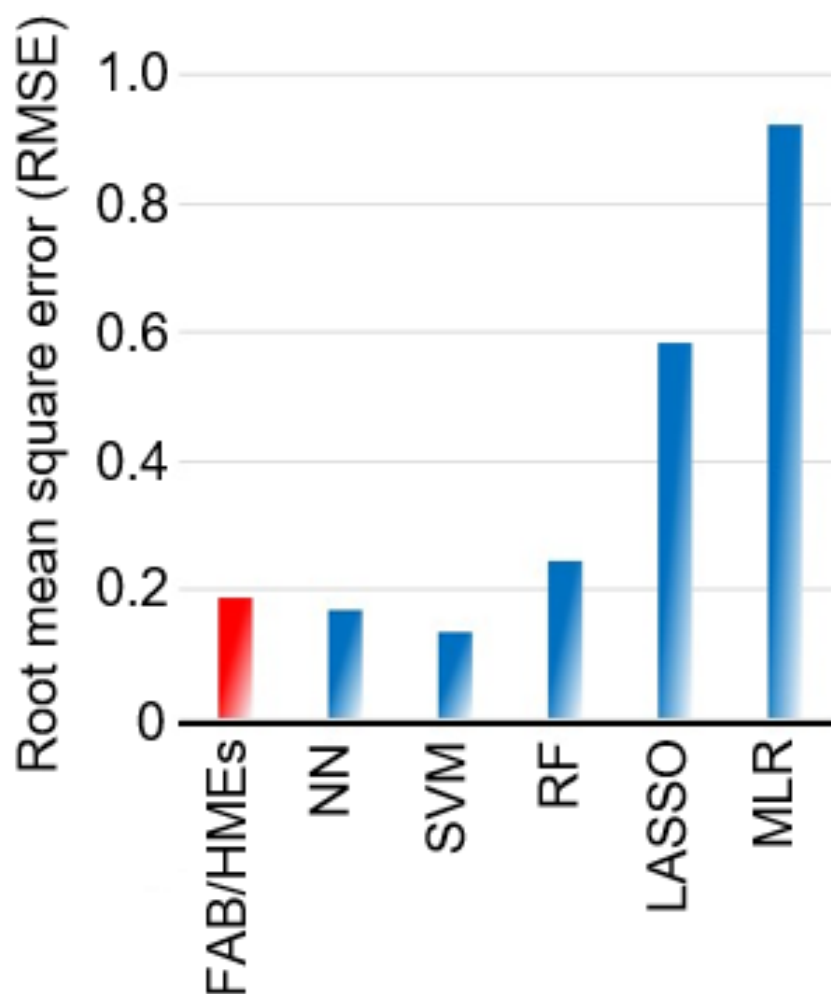


図 5-16 予測性能（クロスバリデーションエラー）の比較

この理由は、データの階層性にある。例えば今回の場合、 S_{ANE} に関しては、磁性を示す材料（磁性体）と磁性を示さない材料（非磁性体）とでは、振る舞いが完全に異なる。そのため、磁性体と非磁性体とでは、別のモデルが作られるべきである。図 5-15 で示すように、FAB/HMEs の場合は Gate1 において、磁性を「示す or 示さない」材料に関

して自動で分類を行っており、それぞれについてモデルを構築している。一方、RF、LASSO、MLR は、それらデータを分類せず、磁性体および非磁性体のデータ両方を用いて一つのモデルにて S_{ANE} を表現しようとする。そのため、磁性体モデルおよび非磁性体モデルそれぞれに関する説明変数の依存性は平均化されてしまい、詳細な依存性は埋もれてしまうため、 X_2X_8 の重要性を抽出することができない。

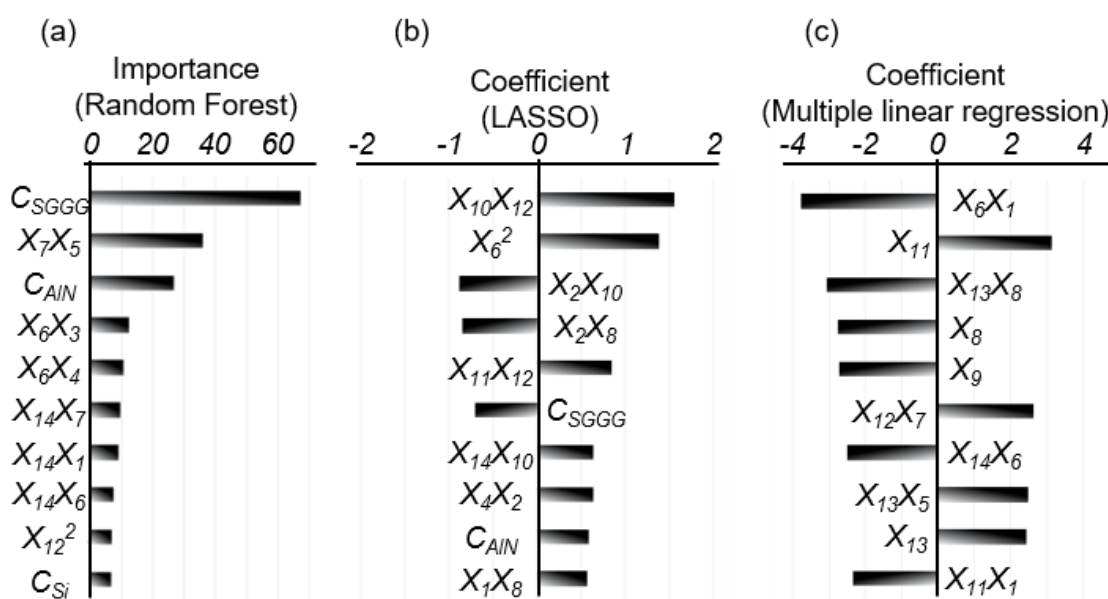


図 5-17 RF、LASSO、MRL モデル内部の可視化

5-7 新規材料の合成と評価

FAB/HMEs から見出された新しい知見 (Pt のスピン分極率の総量 (X_2X_8) が大きいほど、 S_{ANE} が大きくなる傾向がある) を元に材料開発を行うことによって、今までよりも大きな S_{ANE} を持った材料を発見する可能性がある。

そこで、高い S_{ANE} が実験で観測された CoPt 合金に、何かの元素を加えることで X_2X_8 を大きくすることを考えた。ここでは、CoPt に窒素 (N) を挿入することで、原子間距離が広がり、大きな X_2X_8 が生じるのではないかと仮定を立てた。実際に第一原理計算で $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ および $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}\text{N}_{25}$ の状態密度を計算した結果を図 5-18 に示す。ここで

は、 $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ は fcc 構造を仮定し、 $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}\text{N}_{25}$ は逆ペロブスカイト構造を仮定した。フェルミ面に注目すると、N を挿入することによって Pt の局所的なスピン分極率が向上していることがわかる。

そこで Pt の局所的なスピン分極率が大きい CoPtN の合成およびその熱電性能の評価を行った。

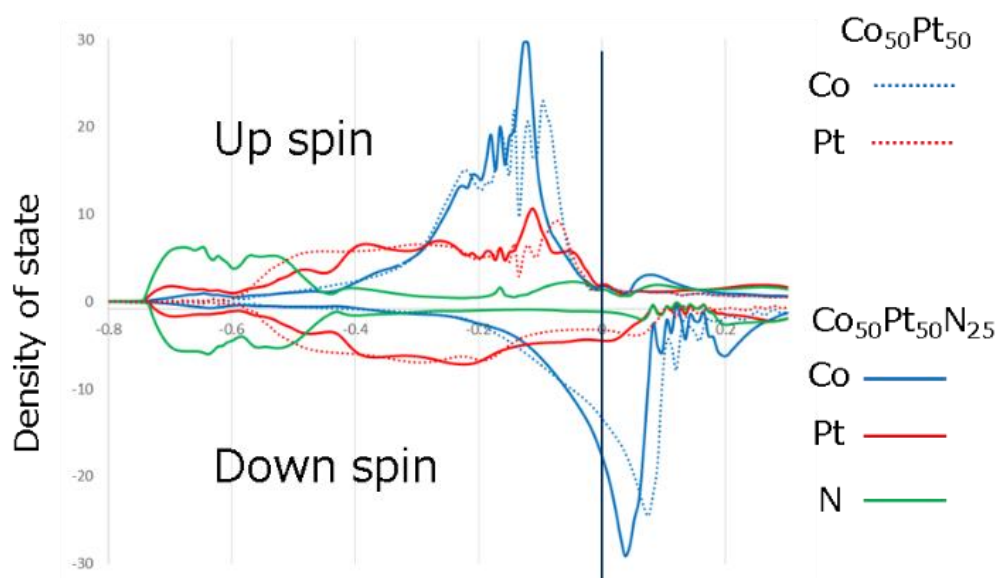


図 5-18 CoPt および CoPtN の状態密度

スパッタを用いて CoPtN の作製を行った。コンビナトリアル法による N 量の組成傾斜膜の作製は現在の技術では困難であるため、今回は通常の Co および Pt の通常の同時スパッタの際の N の流量を変化させることによって、複数の CoPtN サンプルを作成し、N の量が熱電性能に与える影響を評価した。スパッタチャンバーの到達真空度は $2.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 、プロセスガスは、 $\text{Ar} + \text{N}$ (0.3 Pa) である。Co および Pt のスパッタスピードがほぼ同じになるようにコスパッタし、N の流量を変化させ (0, 3, 10 sccm)、 CoPtN 膜の作製を行った。 CoPtN の膜厚は 150 nm である。

作製した CoPtN サンプルを、4-1-2、4-4-2 および 5-1 と同じ手法で評価を行った。その結果を図 5-19 に示す。

作製された各 CoPtN の組成は XPS 測定によって定量化され、その組成の Pt のスピ
ン分極率 X_8 は第一原理計算 (KKR-CPA) によって算出された値である。N の量が増え
ると X_2X_8 が増大し、それに伴い S_{ANE} も大きくなることが分かる。そして、 $\text{Co}_{48.9}\text{Pt}_{51.1}\text{N}_{7.2}$
において S_{ANE} の値は $13.04 \mu\text{V/K}$ となる。ベンチマークとして図 1-4 に記されている材
料および第 4 章で発見した FePtSm よりも、さらに大きな値である。

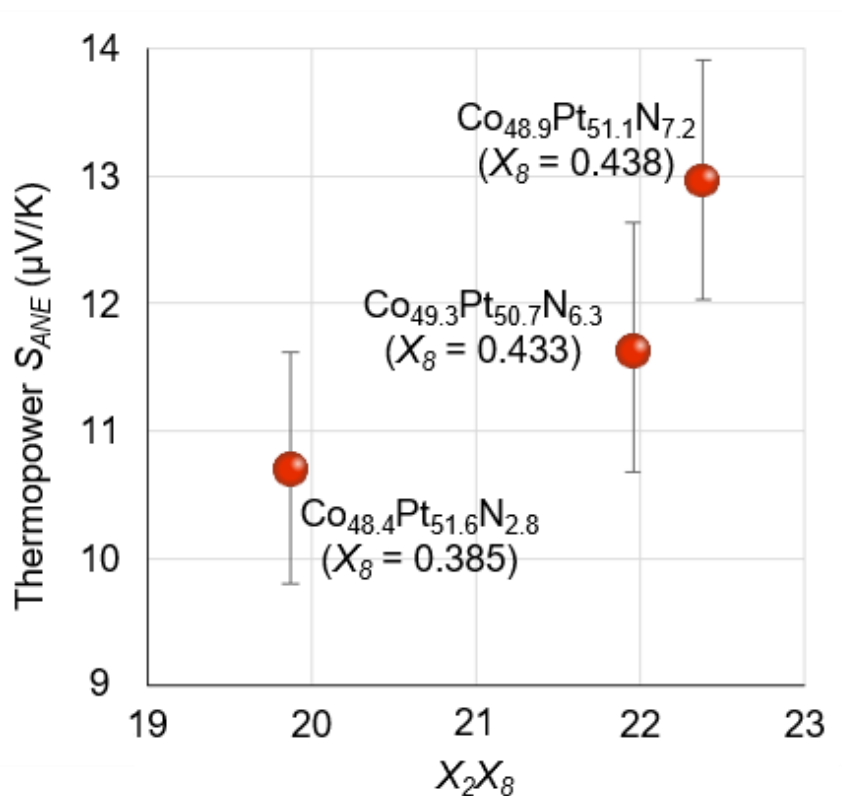


図 5-19 CoPtN の熱電性能 S_{ANE} の評価

5-8 本章のまとめ

本章では、解釈可能な機械学習 (FAB/HMEs)、コンビナトリアル実験、ハイスループ
ット第一原理計算技術を用いて、大きな熱電性能をもつ異常ネルンスト材料の探索を行
った。コンビナトリアル実験で取得した熱電性能データと、ハイスループット第一原理

計算により取得した様々なデータを用いて、FAB/HMEs で機械学習モデルを構築し、その内部を解析したところ、『磁性を示す材料において、 S_{ANE} と Pt のスピン分極率の間に正の相関がある』という新しい相関関係（材料開発指針）を得た。これを基に CoPtN に注目し、実際に合成・評価を行ったところ、 $\text{Co}_{48.9}\text{Pt}_{51.1}\text{N}_{7.2}$ において $13.04 \mu\text{V/K}$ という大きな S_{ANE} を得た。この値は、ベンチマークとして図 1-4 に記されている材料および第 4 章で発見した FePtSm よりも、さらに大きな値である。

(参考文献)

1. Iwasaki, Y. et al. Identification of advanced spin-driven thermoelectric material via interpretable machine learning. npj Comput. Mater. **5**, 103 (2019)
2. Uchida, K. et al. Thermoelectric Generation Based on Spin Seebeck Effects. Proc. IEEE **104**, 1946 (2016)
3. H. Akai. Electronic Structure Ni-Pd Alloys Calculated by the Self-Consistent KKR-CPA Method. J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 468-474 (1982)
4. Iwasaki, Y., Kusne, A. G. & Takeuchi, I. Comparison of dissimilarity measures for cluster analysis of X-ray diffraction data from combinatorial libraries. npj Comput. Mater. **3**, 4 (2017)
5. 一般財団法人 広島中小企業診断協会 ニューロビジネス研究会 IoT センサーの分析 (2018).
6. Yoo YK, Xue Q, Chu YS, et al. Identification of amorphous phases in the Fe-Ni-Co ternary alloy system using continuous phase diagram material chips. Intermetallics. 2006;14(3):241–247.
7. Kusne, A. G. et al. On-the-fly machine-learning for high-throughput experiments: search for rare-earth-free permanent magnets. Sci. Rep. **4**, 6367 (4014)
8. Iwasaki, Y. et al. Predicting material properties by integrating high-throughput experiments, high-throughput ab-initio calculations, and machine learning. Sci. Technol. Adv. Mater. **21**, 1 (2020)

9. Chen, J., Song, Le. Wainwright M. J., & Jordan, M. I. Learning to Explain: An Information-Theoretic Perspective on Model Interpretation. Proceedings of International Conference on Machine Learning (ICML), PMLR 80:883-892 (2018)
10. Eto, R., Fujimaki, R., Morinaga, S. & Tamano, H. Fully-Automatic Bayesian Piecewise Sparse Linear Models. Proceedings of Artificial Intelligence and Statistics (AISTAT), PMLR 33:238-246 (2014)
11. Ikhlas, M. et al. Large anomalous Nernst effect at room temperature in a chiral antiferromagnet. Nat. Phys. **13**, 1085-1090 (2017)

第 6 章 総括

6-1 本研究の結論

本論文では、マテリアルズ・インフォマティクス技術を用いてスピン伝導型熱電材料の開発を行った内容を記載した。

第 1 章から第 3 章では、本論文の背景と目的、および本研究で使用した手法について記載した。

第 4 章では、一般的な機械学習を用いてスピン伝導型熱電材料を開発した研究について述べた。まず、スピンゼーベック効果を用いたスピン伝導型熱電素子の熱電性能のデータを収集した。次に、それらデータを用いて、簡単な機械学習（エラスティックネット、決定木、LASSO、ニューラルネットワーク）でモデルを構築した。そのモデルの内部を考察することで、熱電性能と希土類元素 R と軌道角運動量量子数 L_R の相関関係を初めて明らかにした。さらにその相関関係をヒントに、コンビナトリアル技術を用いて異常ネルンスト効果を用いたスピン伝導型熱電材料を探索した結果、3 元合金 FePtSm において、 $11.12 \mu\text{V/K}$ の熱電性能が観測された。

第 5 章では、記述子の増大させることでマテリアルズ・インフォマティクスの手法を高度化し、スピン伝導型熱電材料を開発した研究を述べた。まず、コンビナトリアル実験技術により、異常ネルンスト効果を用いたスピン熱電素子の熱電性能のデータを収集した。その後、そこで作製したサンプルの組成・構造情報を元に第一原理計算から様々な材料データを作成した。これら実験・計算で得た材料データに対してデータの前処理を施し、その後、FAB/HMEs とよばれる機械学習によってモデルを構築した。このモデルの内部を考察することで、熱電性能と Pt の局所的なスピン分極率の間の相関関係を初めて明らかにした。この相関関係をヒントに、より大きな熱電性能を示すスピン伝導型熱電材料を探索したところ、 CoPtN において、 $13.04 \mu\text{V/K}$ の熱電性能が観測された。

本研究を通じて、データ蓄積の少ないスピン伝導型熱電材料の開発においてもマテリアルズ・インフォマティクスを適応できることを示した。今回の手法は、データ量の少ない他のフロンティア領域における材料開発に対しても展開が期待される。

6-2 今後の課題

本研究では、マテリアルズ・インフォマティクスを用いてスピン伝導型熱電材料の開発に取り組んだ。実際に機械学習から得られた知見をヒントに新たな材料開発に成功しているものの、一方で新たな課題も浮き彫りになった。

6-2-1 スピン伝導型熱電材料の今後の課題

第4章では、スピンゼーベック効果を用いたスピン熱電素子のデータに対して機械学習による解析を施し、いくつかの相関関係を得た。そのうち、希土類元素 R の軌道角運動量量子数 L_R と熱電性能 S_{SSE} の間に正の相関関係については、その因果関係（物性理論）がいまだ解明されていない状態である。今後、この機械学習から得られた相関関係をヒントに、その辺りの物性理論の構築を行う必要があると考えられる。

また、第5章では、異常ネルンスト効果を用いたスピン熱電素子のデータに対して機械学習による解析を施し、いくつかの相関関係を得た。そのうち、Pt 元素のスピン分極率と熱電性能 S_{ANE} の間にある正の相関関係については、その因果関係（物性理論）がいまだ解明されていない状態である。上記相関関係は、拡張して考えるとスピン軌道相互作用が大きな元素の局所スピン分極率と熱電性能 S_{ANE} の間に正の相関があると言うことを意味していると考えられるが、その点の理論に関してはきっちりと説明することができていない。今後、この相関関係に関しても理論的解析を進めていく必要があると考えられる。

スピン伝導型熱電材料は、 ZT が低い（熱伝導率が高い）ため、熱発電用途（例えばエネルギーハーベスティング）への応用には適さず、熱流センサーへの応用を目的として研究開発を進めてきた。本研究にて熱電性能（ \equiv センサー感度）は向上したものの、これでビジネスを展開できるレベルではない。今後の課題としては、①熱電性能のさらなる向上、②素子の安定化（高保磁力）、③低コスト化などが残されている。例えば、第5章で開発した CoPtN 材料においては、高温において N が脱離する、保磁力が低い、高価な元素（Pt）を使っているなど、特に上記の②および③の条件を満たすことができ

ていない。そのため今後は、熱電性能だけでなく、素子の安定性、コストなどを含めた統合的な観点から材料開発を進めていく必要があると考えられる。

6-2-2 マテリアルズ・インフォマティクスの今後の課題

本研究を通じて浮き彫りになった課題を以下に2つ記載する。

一つ目は因果関係の導出である。**6-2-1**でも言及したように、マテリアルズ・インフォマティクスは、物性理論が分からない領域でも相関関係を導出して良い材料を探すことができるが、『その材料がなぜ良いのか』というところまで言及することができない。より物理・化学・材料学の知見（因果関係）に根差したマテリアルズ・インフォマティクスが展開できれば、今後より良い材料の発見でなく、材料科学そのものへの貢献もできるようになるはずである。

二つ目は、材料開発プロセスへの拡張である。本論文では機械学習に良い材料（のヒント）を提示させ、その材料を実際に私が合成・評価して研究を進めた。つまり、その材料をどうやって作るか、という点については私（人間）が考えて実行をしている。材料開発プロセス自体に注目してみると、合成手法（スパッタ or PLD or LPE, ... etc.）や合成条件（温度、圧力、時間、... etc.）など、プロセス自体にもたくさんの情報が存在しており、それも統合して機械学習で解析することができれば、プロセス工程も含めより効率的なマテリアルズ・インフォマティクスが展開できるはずである。

今後私は、上記2つを追求しながらマテリアルズ・インフォマティクスの技術構築を推進していく所存である。

謝辞

本研究は、日本電気株式会社（NEC）、University of Maryland (UMD)、国立研究開発法人産業技術総合研究所（AIST）にて行った研究成果をまとめたものです。また、本研究は、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 さきがけ（研究領域：理論・実験・計算とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズ・インフォマティクスのための基盤技術の構築 領域統括：東京大学 常行真司教授 研究課題：材料開発に特化した高精度ホワイトボックス型機械学習手法の開発と、そのスピン伝導型熱電材料開発への応用 研究代表：岩崎悠真）および、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 ERATO（研究領域：齋藤スピン量子整流プロジェクト 研究統括：東京大学 齋藤英治教授）の支援を受けて進められました。

本研究に当たり多大なるご支援をいただきました日本電気株式会社の石田真彦博士、桐原明宏博士、染谷浩子さん、大森康智博士、西澤郁美さん、井原和紀博士、田中朋博士、黒島貞則さん、寺島浩一博士、河本滋博士、村上朝夫博士、白根昌之博士、辻正芳博士、株式会社 Preferred Networks (PFN) の澤田亮人博士、東京大学の齋藤英治教授、物質・材料研究機構（NIMS）の内田健一教授、理化学研究所の萬伸一博士、Univeristy of Maryland の Prof. Ichiro Takeuchi、Dr. Valentin Stanev、National Institute of Standards and Technology（NIST）の Prof. Aaron Gilad Kusne、JST-さきがけの領域統括、領域アドバイザーおよび JST さきがけ研究員のみなさまに、深く感謝申し上げます。

私を育て、大学生活を支え、社会人になってからも常に温かく見守ってくれた、父 幸二、母 真澄、弟 貴弘に心から深く感謝いたします。最後に、研究ばかりして家事・育児にあまり貢献できていない私に対し、多大な文句は言いつつも温かく支えてくれてい、妻 奈歩子、子 颯真 陽真に深く感謝いたします。