

# 不純物による無機材料の磁気冷凍特性制御

物質・材料研究機構 田村 亮

Control of Magnetic Refrigeration Properties by Impurities Effect

Ryo Tamura

National Institute for Materials Science

不純物による磁気冷凍特性制御を行う上で有用な情報になる、不純物によるスピン間相互作用の変化を推定できる機械学習手法を開発した。開発手法では、実験で測定された物理量を入力すると、それを最もよく説明できる有効モデルを自動で選択することができる。これにより、不純物濃度の異なる実験データを入力すればスピン間相互作用がどのように変化するか理解可能となる。さらに、磁気冷凍性能を見積もるのに必要な実験データが揃っていない場合でも、開発手法を用いることで、他の物理量から有効モデルを推定し、磁気冷凍性能を予測することができる。つまり、高性能磁気冷凍材料探索におけるスクリーニングツールとして利用することができる。また、開発手法をベイズ最適化により高速化する手法も開発した。

We developed a machine learning method that can estimate changes in spin-spin interactions caused by impurities, which is useful information for controlling magnetic refrigeration properties by impurities. In this method, when physical quantities measured by experiments are inputted, it is possible to automatically select an effective model which can explain experimental results. As a result, we can understand how interaction between spins changes by the impurity effect when experimental results with different impurity concentrations are inputted. Furthermore, even when the experimental data for evaluating the magnetic refrigeration properties is lacked, the magnetic refrigeration performance can be predicted by using the effective model estimated by our method. It can be used as a screening tool of high performance magnetic refrigeration materials. We also developed a machine learning technique to speed up this method by Bayesian optimization.

## 1. はじめに

次世代冷凍技術として、磁気冷凍が注目を集めている<sup>1-4)</sup>。例えば、室温磁気冷凍は、フロンや代替フロンガスを使用しない、環境調和型冷凍技術として期待されている。また、極低温磁気冷凍機の実用化は、超伝導エレクトロニクス(MRIや量子コンピュータ)の発展や、水素社会実現に向けた水素液化基礎技術の開発に重要な役割を果たす。しかし現在、磁気冷凍技術が実用に至っていない原因の一つとして、実用的な磁気冷凍材料に限られていることが挙げられる。そのため、適用範囲の広い新規磁気冷凍材料の開発が急務となっている。磁気冷凍では、磁性材料に印加した磁場を変化させた際に生じる磁気エントロピー変化を活用している。このとき、巨大な磁気エントロピー変化を得るためには、強磁場

を使用する必要がある。しかし、強磁場を作り出すことは難しく、レアアースを使った高価な永久磁石や、超伝導磁石が必要となってしまう。そのため、実用的な磁気冷凍材料としては、1テスラ以下の磁場で使用できることが望ましい。また、巨大な磁気エントロピー変化を示す温度範囲も磁気冷凍材料として重要である。したがって、磁気冷凍機の実用化には、様々な温度範囲で、弱磁場による巨大磁気エントロピー変化を引き起こす実用的な磁性材料の開発が必要である。しかし、各磁性材料では、高い磁気冷凍性能を示す温度（強磁性体の場合はキュリー温度）が決まっているため、限られた温度範囲でしか使用できない。この特徴的な温度は、不純物ドーピングによって変化させられることが知られている。

一般的に、不純物をドーピングすることにより、磁性イオン間の距離が変化し、スピン間相互作用が変化する。これにより、磁性特性が変化し、磁気エントロピー変化や高い磁気冷凍性能を示す温度が変化する。そのため、不純物がドーピングされた際にどのようにスピン間相互作用が変化するかを見積もれば、磁気冷凍特性制御を行う上で有用な情報となる。また、スピン間相互作用が得られると、様々な条件下での磁性特性を計算できるため、磁気冷凍性能を得るために必要な実験回数を減らすことも可能である。結果として、実験結果を入力することで、スピン間相互作用が推定できれば、磁気冷凍特性の理解だけでなく、磁気冷凍研究のスピード向上が期待できる。本稿では、これを成し遂げるための第一歩として、スピン間相互作用を機械学習で推定する手法について紹介する。

## 2. 機械学習によるスピン間相互作用の推定手法

### 2.1 スピン間相互作用を推定するためのベイズ統計による事後分布の構築<sup>5)</sup>

スピン間相互作用を推定するためには、入力する実験結果を最もよく説明できるスピン間相互作用を求めるという逆問題を解くことになる。このとき、ベイズ統計は逆問題の解法として有用である。ベイズ統計を用いてスピン間相互作用を推定するためには、実験結果が与えられた際のスピン間相互作用の条件付き事後確率分布を求める必要がある。これは、ベイズの定理により、スピン間相互作用が与えられた際、ノイズを含めて観測される磁化過程の条件付き確率分布及び、スピン間相互作用の事前分布を用いて表すことができる。この事後確率分布は以下のように定義される。

$$P(\mathbf{x}|\mathbf{y}^{\text{ex}}) \propto \exp[-E(\mathbf{x})]. \quad (1)$$

ただし、 $E(\mathbf{x})$ はスピン間相互作用の組み $\mathbf{x}$ の関数として表されるエネルギー関数であり、以下で定義される。

$$E(\mathbf{x}) = \frac{1}{2\sigma^2} (\mathbf{y}^{\text{ex}} - \mathbf{y}^{\text{cal}}(\mathbf{x}))^2 - \log P(\mathbf{x}). \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{y}^{\text{ex}}$  および  $\mathbf{y}^{\text{cal}}(\mathbf{x})$  は入力する実験結果と、スピン間相互作用が $\mathbf{x}$ のときに計算で得られる物理量をそれぞれ表す。また、 $P(\mathbf{x})$ は事前分布と呼ばれ、スピン間相互作用に関する事前知識に関連する。このように導かれる事後確率分布の最大条件を探索することで、実験結果を最もよく説明できるスピン間相互作用が推定される (Fig. 1)。

この提案手法の有用性を検証する目的で、理論磁性モデルが示す磁化過程を入力とした推定問題を検討する。ここでは、理論磁性モデルのスピン間相互作用(この値が推定問題の答えである)を決め、磁化過程を計算し、ガウスノイズを乗せたデータを入力として用

いた。また、重要なスピン間相互作用の数はあまり多くないと仮定し、L1正則化を基準とした事前分布を導入し、事後確率分布を最大とするスピン間相互作用を探索した。その結果、提案手法を用いて推定されたスピン間相互作用は、入力磁化過程を用意した際に使用したスピン間相互作用の値とほぼ一致することがわかった。特に、過剰に用意したスピン間相互作用の中から、適切なスピン間相互作用が選択できることがわかった。そのため、機械学習を用いることで、実験結果を入力としてスピン間相互作用を自動で推定できるツールが完成したと言える。

このように、限られた実験結果から磁性材料を説明できる有効モデルが推定できれば、そのモデルが示す磁化過程の温度依存性が計算できる。これにより磁気エントロピー変化を見積もることが可能となる。つまり、磁気冷凍性能を見積もるのに必要な実験データが揃っていない場合でも、有効モデルを一度経由することにより、少ない実験データから磁気冷凍性能が予測できる。この手法を用いることで、高性能磁気冷凍材料のスクリーニングが実行できる。

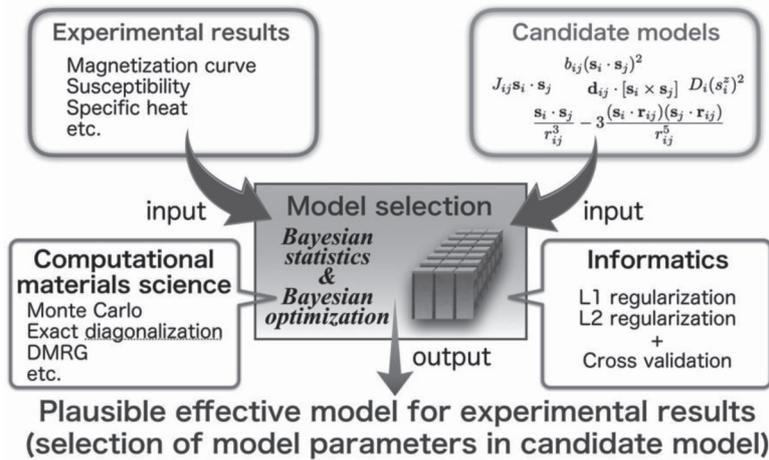


Fig. 1 Strategy to estimate spin-spin interactions from the experimental results by machine learning based on Bayesian statistics.

## 2.2 スピン間相互作用推定を高速化するためのベイズ最適化手法<sup>6)</sup>

有効モデル推定を加速するためには、事後確率分布の最大条件探索を高速化する必要がある。確率分布の最大条件を求める手法として、モンテカルロ法があり、局所最大が多数ある確率分布の真の最大値を効率良く見つけることが可能である。しかしながら、この方法では多数のサンプルが必要となる。相互作用推定における1サンプルは、スピン間相互作用の組を1つ与え、有効モデルが示す物理量を計算することによって得られる。したがって、絶対零度における物理量を入力とする場合といった、物理量の計算に時間がかからない問題に対しては、モンテカルロ法は強力である。一方で、有限温度の物理量を入力として使用する場合や、複雑な有効モデルを推定したい場合など、物理量を得るために長時間計算が必要な場合には、計算量が多くなる困難点がある。

近年情報科学分野で、ブラックボックス関数の最大または最小値をサンプル数が少ない場合に効率良く得る手法として、ベイズ最適化が注目を集めている。このベイズ最適化を有効モデル推定における事後確率分布の最大値探索へ適用することを検討した。ここでは、(1)式で定義される確率分布の最大条件を求める代わりに(2)式で定義されるエネルギー関

数の最小条件を求める問題を解くこととする。複数の手法でエネルギー関数上のサンプリング数に対して得られたエネルギー関数の値をプロットしたものが Fig. 2 である。サンプリング数が少ない場合でもベイズ最適化は、ランダムサーチ法、最急降下法、またはモンテカルロ法によって得られた有効モデルよりも低いエネルギー値を持つ有効モデルが見つかっている。このデモンストレーションでは、量子ハイゼンベルクモデルを使用し、比熱の温度依存性を入力データとして使用した。さらに、ベイズ最適化と最急降下法を組み合わせることでより効率的にエネルギー関数の最小化が行えることがわかった。つまり、この手法を用いることで、高速にスピン間相互作用を推定することが可能となった。さらに、確率分布の最大条件探索は多くの科学研究で行われており、本手法は科学研究の効率を向上させる上で重要な役割を果たすと期待している。

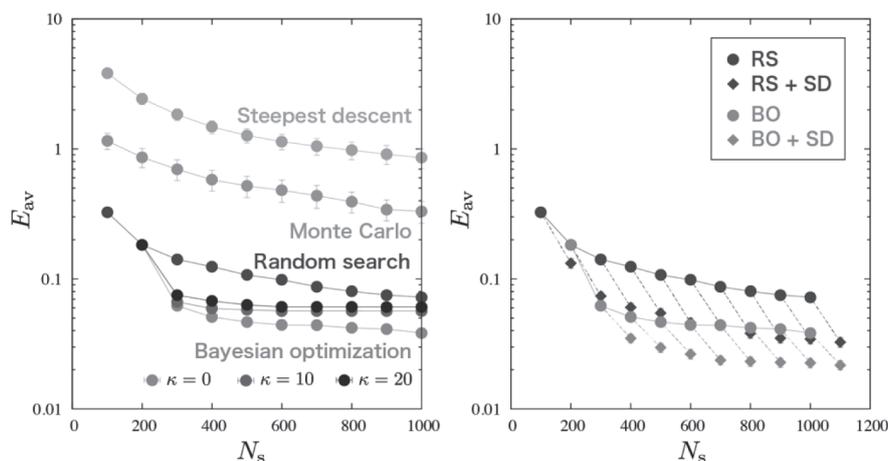


Fig. 2 Results of the average  $E_{av}$  of the minimum values of the energy function obtained from 100 independent runs in the effective model estimation. (Left)  $E_{av}$  as a function of sampling number  $N_s$  obtained from the random search method, the steepest descent method, the Monte Carlo method, and the Bayesian optimization. (Right) Results from the random search method (RS), the Bayesian optimization (BO), the random search method with the steepest descent method (RS+SD), and the Bayesian optimization with the steepest descent method (BO+SD) (Reproduced from Ref. [6]).

### 3. 結論

本稿で紹介した機械学習手法を用いることで、様々な磁性体のスピン間相互作用が推定できる。それにより、不純物をドーピングした際の相互作用の変化を得ることが可能となり、不純物による磁気冷凍特性制御を実現させるための重要なツールになると期待している。また、開発手法を用いることで、磁気冷凍性能を見積もるのに必要なデータ(磁化過程の温度依存性)が揃っていない場合においても、例えば比熱データのみから磁気冷凍性能が予測できるため、高性能磁気冷凍材料探索におけるスクリーニングツールとして利用することも可能である。本研究開発ツールを用いることで、新規磁気冷凍材料が開発できれば、環境に優しいフロン系冷媒を使用しない次世代環境調和型冷凍技術の確立、MRI等の超伝導エレクトロニクスの更なる発展や、水素社会に向けた水素液化技術の確立等、実社会の発展に直接繋がる基盤技術への貢献が期待される。また、近年、機械学習を用いた材料研究<sup>7-9)</sup>(マテリアルズ・インフォマティクス研究)が活発に行われており、本稿が機械学習を用いた磁気冷凍材料開発の足がかりになると期待している。

#### 4. 謝辞

本研究は平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けておこなったものである。同助成会に心より感謝いたします。

#### 5. 参考文献

- 1). M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications* (Taylor & Francis, London, 2003).
- 2). K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* 68, 1479 (2005).
- 3). R. Tamura, T. Ohno, and H. Kitazawa, *Appl. Phys. Lett.* 104, 052415 (2014).
- 4). R. Tamura, S. Tanaka, T. Ohno, and H. Kitazawa, *J. Appl. Phys.* 116, 053908 (2014).
- 5). R. Tamura and K. Hukushima, *Phys. Rev. B* 95, 064407 (2017).
- 6). R. Tamura and K. Hukushima, *PLoS ONE* 13, e0193785 (2018).
- 7). T. Suzuki, R. Tamura, and T. Miyazaki, *Int. J. Quant. Chem.* 117, 33 (2017).
- 8). 新井 亮祐, 田村 亮, 馬場 浩司, 福田 英史, 中込 秀樹, 沼澤 健則, *日本冷凍空調学会論文集* 34, 147 (2017).
- 9). R. Tamura, J. Lin, and T. Miyazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* accepted (2019).