

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「計測技術と高度情報処理の融合による
インテリジェント計測・解析手法の開発と応用」
研究課題「データ駆動科学による高次元X線吸収
計測の革新」

研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者: 赤井 一郎
(熊本大学 産業ナノマテリアル研究所
教授)

§ 1 研究実施の概要

(1)実施概要

本研究課題では、デバイス開発研究で共通した課題である、材料のマイクロ物性研究と性能を支配するデバイスのメゾ構造の狭間を、機械学習を駆使して接続したシームレス解析を実現する。またデバイスのオペランド計測や顕微計測では長時間の積算計測が難しく、用いる機械学習法は高いノイズ耐性を担保して、デバイス機能に寄与するマイクロ物性の抽出が求められる。そこで、以下に示した【Project-1】～【Project-4】を下記のように取り組んだ。

【Project-1】 赤井グループ(G)と岡島 G、水牧 G で協力して、XAFS(X 線吸収微細構造)データにおいて従来法の解析限界を突破するため、スペクトル分解にベイズ推定を適用したベイズ分光法と、スパースモデリングにベイズ推定を融合させたベイズ的スパースモデリング法を開発し、以下を実現した。

- XAS(X 線吸収スペクトル)のベイズ分光法解析法を開発して、データを説明するモデル関数をデータ駆動科学的に推定するモデル選択を実現した。
- EXAFS(広域 X 線吸収微細構造)のベイズ的スパースモデリング解析法を開発し、高いノイズ耐性で、元素種を識別した動径分布関数の推定を実現し、薄膜試料の基本格子内の酸素の格子間構造の推定に成功した。

【Project-2】 材料物性では多種計測を行い、それを統合して物性の本質的理解を試みる。そこで、岡島 G と水牧 G は、それらを統合する解析法を開発し、以下を実現した。

- 異種計測のベイズ統合では、物性を支配するモデルハミルトニアンを基盤として、異なる計測データの統合解析を実現し、パラメータ推定の高精度化を実現した。
- XAFS には EXAFS と XANES(X 線吸収端近傍構造)が共存するが、従来はそれぞれを個別に解析せざるを得なかった。そこで、それらを統合解析する理論的枠組を構築し、温度因子の推定も実現した。

【Project-3】 材料デバイスでは、画像や高次元データが解析対象となる。そこで青西 G と水牧 G、赤井 G は協力して、それらから物性や材料特性を抽出する機械学習法を開発し、以下を実現した。

- マルコフ確率場(MRF)法を拡張し、デバイス内で同一物性を示すメゾ構造を高いノイズ耐性で識別する方法を開発し、二次電池デバイス内の粒塊構造の識別に成功した。
- 磁石材料で現れる磁区構造は材料の磁性パラメータ等によって変化する。そこで人間の視覚認知特徴量を用いて磁区構造を尺度化する方法を開発し、磁性パラメータの推定も成功した。
- デバイスで計測される 2D-XAS データのスペクトルにはマイクロ物性情報が、2D 像にはデバイスのメゾ構造情報が含まれる。そこで 2D-XAS データの僅かな変化を高感度に捕捉できる行列因子分解法を開発して二次電池デバイス計測データに適用し、デバイス機能を担うマイクロ電子状態変化の空間構造を解析し、マイクロ・マクロのシームレス解析を実現した。

【Project-4】 すべてのグループが協力して、【Project-1】～【Project-3】での実績を新規磁性体材料や二次電池デバイスに展開し、以下の成果を創出した。

- 二次電池デバイスでは過充電等による不安定動作等が課題である。そこで活物質が Li_xCoO_2 の二次電池モデル電極デバイスの充電過程を捉えた 2D-XAS の統計解析を行い、デバイス充電容量が低下する高充電電流密度の場合、粒塊構造で Li の含有量が $x < 0.5$ となり隣接サイトで Li が抜けた過充電現象が起こっていることを見出した。この過剰な Li の欠損が不可逆な構造変化と劣化を誘起していると考えられる。
- 最近、反強磁性体で磁気カー効果やホール効果等の現象が見出された。そこでトポロジカル磁性体を対象に XMCD 計測を進め、ある特殊な電子軌道配列と磁気構造のもとでそのようなエキゾチックな現象が発現することを明らかにした。

(2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. X線吸収スペクトルのベイズ分光法解析

概要:

ベイズ分光法はベイズ推定を組み込んだスペクトル分解法で、説明関数のモデル選択とそれに含まれる全ての物性特徴量の推定誤差評価が可能である。このベイズ分光法を、従来分解が困難で解析の統計的検証が得られなかったX線吸収端近傍構造やX線磁気円二色性スペクトル分解に適用し、任意性の無いスペクトル分解法を確立した。この方法はノイズ耐性が高く、従来では困難であったデータ駆動型のスペクトル分解法である。

[Sci. Rept. **13**, 13221 (2023); J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 074009 (2022); STAM: Method **1**, 75 (2021); phys. stat. solidi (b) **257**, 2000107 (2020); J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 034004 (2019).]

2. 磁区ドメインのデータ駆動型解析法

概要:

材料ではマクロ物性を特徴づける様々なドメインが形成される。本研究では磁性材料の磁区ドメインの解析に、脳の低次視覚野を模倣したスケール・方向性フィルタによる画像分解と、それらの統計量の主成分分析により、磁区ドメインパターンの定量尺度化を実現し、材料の磁性特徴量の高ロバスト推定に成功した。この方法は、ドメイン構造を特徴づける画像統計量の意味付けが可能で、材料で出現する様々なテクスチャ構造の物性的解釈に汎用化出来る。

[STAM: Method **2**, 139 (2022); J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 014705 (2021); Phys. Rev. B **103**, 094408 (2021); J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 044705 (2021).]

3. 異種計測情報のベイズ統合

概要:

異種計測を統合してパラメータの高精度推定を実現するベイズ統合法を開発した。本研究では3d遷移元素系を対象としたXASとXPS(X線光電子分光)計測を対象として、物性を表すモデルハミルトニアンに含まれる物性パラメータがベイズ統合によって高精度推定が可能で、この統合法は高いノイズ耐性があることを示した。この解析法は、異なる計測をハミルトニアンに基づいて統合的に解析するもので、基礎研究において重要な解析法である。

[J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 034703 (2021).]

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. スペクトル情報を含む高次元画像データの解析法

概要:

X線吸収微細構造の顕微計測は、材料デバイスの材料機能解明で重要である。本研究では、リチウム電池モデル電極における電子状態の変化とその空間分布の解明を目的とし、僅かなスペクトル変化を捉えられるOne-sided直交性非負値行列因子分解とベイズ分光解析を融合させて、イオン伝導に関わる電子状態混成の空間分布を見出した。この成果は充電過程で新しい知見を与えるもので、今後、科学技術イノベーションに寄与することが期待できる。

[J. Phys. Commun. **5**, 115005 (2021).]

2. 二次電池充電ダイナミクスのデータ駆動型解析

概要:

リチウム電池の充電過程ダイナミクスはデバイス全体の特性として評価されるが、デバイスのメゾ構造を最適化するためには、そのダイナミクスをメゾスケールで捉えて解析する方法が求められる。そこでマルコフ確率場モデルを拡張させ、充電過程を支配する物理法則を組み込んだ。その結果、イオン伝導に関わる電流・伝導度や、電極間の非線形抵抗電流の空間分布を評価することに成功した。

[2023年3月5日出願: 特願2024-033397]

3. 広域 X 線吸収微細構造のスパースモデリング

概要:

固体材料において近接原子は、構造の対称性等を反映して特定距離で配位する。本研究ではその離散性に基づき広域 X 線吸収微細構造のスパースモデリング (SpM) 解析法を開発した。ベイズ推定の枠組みにより過学習を避けた解析を実現し、特に 2 体多重散乱を表す基底関数を用いたベイズ的 SpM 法により、S/N 比の厳しい薄膜結晶の計測データで元素種を識別した動径分布関数を抽出し、基本格子内における酸素の格子間構造の推定に成功した。[AIP Adv. **11**, 125013 (2021); 日本結晶学会誌 **62**, 1 (2020); J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 074602 (2020).]

<代表的な論文>

1. Bayesian sparse modeling of extended x-ray absorption fine structure to determine interstitial oxygen positions in yttrium oxyhydride epitaxial thin film / H. Kumazoe, Y. Igarashi, F. Iesari, R. Shimizu, Y. Komatsu, T. Hitosugi, D. Matsumura, H. Saitoh, K. Iwamitsu, T. Okajima, Y. Seno, M. Okada, I. Akai / AIP Adv. **11**, 125013 (2021).

概要:

イットリウム酸水素化物薄膜の EXAFS 計測データに、電子波多重散乱理論に基づいた基底関数を用いたスパースモデリングとベイズ推定を組み合わせた新しい解析法を適用し、Y の面心立方格子内で O が四面体配位構造を取ることを明らかにした。この方法ではベイズ推定の枠組みで重畳ノイズをモデリングし、解析困難なノイズの大きいデータからマイクロ構造の推定が可能で、様々な物質のオペランド計測等への応用が期待できる。

2. Non-negative matrix factorization for 2D-XAS images of lithium ion batteries / H. Tanimoto, X. Hongkun, M. Mizumaki, Y. Seno, J. Uchiwada, R. Yamagami, H. Kumazoe, K. Iwamitsu, Y. Kimura, K. Amezawa, I. Akai / J. Phys. Commun. **5**, 115005 (2021).

概要:

本研究では、リチウムイオン電池モデル電極デバイスの充電過程を計測した 2D-XAS データ解析に、開発した片側直交性非負行列分解 (One-sided ONMF) とベイズ分光法を適用し、充電過程を担うミクロな電子状態の変化を見出した。本方法では、僅かなスペクトル変化を高感度に検出するため、One-sided ONMF は 2D-XAS から標準 XAS を差し引いた差分高次元データの行列因子分解を実現し、ベイズ分光法によって電子状態変化を抽出することに成功した。

3. Bayesian spectroscopy of synthesized soft X-ray absorption spectra showing magnetic circular dichroism at the Ni-L₃, -L₂ edges / T. Yamasaki, K. Iwamitsu, H. Kumazoe, M. Okada, M. Mizumaki, I. Akai / STAM: Method **1**, 75-86 (2021).

概要:

本研究では、磁石材料のニッケルフェライトを想定した X 線磁気円二色性 (XMCD) スペクトル解析にベイズ分光法を適用し、左右円偏光 X 線で計測される XAS の差分である XMCD スペクトルだけから、元の XAS を再現することに成功した。さらに分解された各スペクトル成分の強度の事後確率分布に基づき、磁気モーメントとその誤差の推定に成功した。今後本手法は、新規材料の磁気特性の解明に応用され、磁石材料研究に貢献することが期待できる。

§2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「データ駆動科学」グループ

研究代表者: 赤井一郎 (熊本大学 産業ナノマテリアル研究所 教授)

研究項目: データ駆動科学による高次元 X 線吸収計測の革新

材料のマイクロ物性情報 (電子状態、近距離構造、スピン状態) を含む X 線吸収微細構造

(XAFS)計測にデータ駆動科学を融合した新しい解析法を構築し、マイクロ物性の深堀研究を行う。

②「X線吸収計測・統合解析」グループ

主たる共同研究者：岡島敏浩(科学技術交流財団 あいちシンクロtron光センター 副所長)

研究項目：多角的X線吸収スペクトル計測と統合的解析

中規模な放射光施設のあいち SR と SAGA-LS を使い、材料やデバイスの軟 X 線から硬 X 線までの幅広いエネルギー領域にわたり種々の XAFS 計測を行う。また、得られるデータにデータ駆動科学を適用し、材料の局所構造解析とデバイスとしての材料特性を評価する。

③「メゾスケール計測・機能解析」グループ

主たる共同研究者：水牧仁一朗(熊本大学大学院 先端科学研究部 教授)

研究項目：顕微X線吸収計測によるメゾスケール機能解析

SPRING-8 において、材料やデバイスの μ -XAFS 計測を行う。また、得られる高次元データにデータ駆動科学を適用し、材料のメゾ構造解析とデバイスとしての材料特性を評価する。

④「特徴量画像解析」グループ

主たる共同研究者：青西 亨(東京大学大学院 新領域創成科学研究科 教授)

研究項目：特徴量画像のデータ駆動科学解析

放射光施設において材料デバイスで計測される画像や、スペクトルを含む高次元データから、物性や材料機能の情報抽出と、デバイスのメゾ構造に関する空間マップ情報を抽出するデータ駆動科学的方法論を開発し、実材料デバイスに適用する。

⑤「時間分解顕微可視化」グループ

主たる共同研究者：山崎裕一(物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 主幹研究員)

研究項目：コヒーレント軟 X 線回折イメージングによるダイナミクス解明

高輝度軟X線を用いたコヒーレント回折イメージングにより、磁性体や磁石材料におけるスピンドYNAMICSの解明を目的とする。時分割実験で得られた低精度な回折図形や実空間データから、スパースモデリングを活用した位相回復アルゴリズムや物性特徴量を抽出する解析手法を開発し、動的物性や創発物性との相関を解明する方法論を開拓することを目指す。

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

連携によるネットワーク形成の概要は以下の通りである。

- ▶ イタリア・カメリーノ大学・Andrea Di Cicco 教授、Angela Trapananti 教授のグループと、総括裁量経費に基づき EXAFS 解析の高度化研究で国際共同研究強化に取り組んだ。
- ▶ 東京大学大学院・新領域創成科学研究科・岡田真人教授や、物質・材料研究機構・マテリアル基盤研究センター・永田賢二・主任研究員、筑波大学・システム情報系・五十嵐康彦准教授、一橋大学・ソーシャル・データサイエンス研究科・本武陽一准教授、東京大学・地震研究所・長尾大道准教授とは、ベイズ推定や、スパースモデリング、深層学習等の様々な機械学習法について共同研究を行った。
- ▶ 東北大学・多元物質科学研究所・雨澤浩史教授、木村勇太助教とは、リチウムイオン電池モデル電極の解析研究について共同研究を行った。
- ▶ 東京都立大学大学院理学研究科・山添誠司教授とは、金属酸化物クラスターの吸着構造について共同研究を行った。

これらのネットワークでの共同研究は今後も継続し、さらなる発展を目指す。

さらに学会・研究会等におけるネットワーク形成として、以下のものに取り組んだ。また、赤井、水牧氏が情報計測オンラインセミナーシリーズの運営委員を務め、赤井が人工知能学会第2

種研究会・計測インフォマティクス研究会の研究会幹事を務めている。

- 水牧氏が代表で SPRUC 研究会 (SPring-8 のユーザー共同体)において「データ駆動科学研究会」を主宰している。
- 岡島氏が代表で、科学技術交流財団の研究交流事業である「構造材料の時空間階層構造の解明と社会還元」研究会を立ち上げた。