

計算機マテリアルデザインをめざした試み

株式会社アカデメシア

物性部門主任研究員 赤井 久純

<https://doi.org/10.69290/j.001166-vol32>

1. はじめに

計算機マテリアルデザイン

(Computational Materials Design-CMD) は計算機による仮想実験により新たな材料やデバイスをデザインすることである。そのような可能性は90年代後半に材料科学がナノサイエンスの時代に突入するとともに追求され始め、シミュレーションによる材料探索への先鞭をつけてきたものである。ここではCMDの典型的な一例をあげて、今後の発展をうらなってみよう。

2. 計算機マテリアルデザイン

様々な材料の性質は複合的なものであり、マルチスケールな観点からの議論が無いと材料としての性質を全く記述できないのではあるが、構成物質の固有の物性が最終的な性質にも反映されることも事実である。計算機マテリアルデザインでは、望ましい材料を実現する可能性のある物質を固体電子論の観点からデザインしていく。

これは一種の逆問題を解くことに帰着する。量子シミュレーションが順問題であるが、逆問題に相当する部分を量子デザインと呼んでいる。このような問題を解く時の常套手段の一つは解に近づくと予想される反復ループによって解に到達することである。今の場合、反復ループは密度汎関数法にもとづく電子に対する量子シミュレーションで構成される。すなわち、構造や組成が仮定された物質の物性を量子シミュレーションによって計算し、その結果が望みの方向に向かうよう、構造なり組成なりを少しずつ修正するという操作を反復する。修正の方法としては例えば準ニュートン法などが考えられる。

しかし、このような方法ではよほど単純な問題でパラメータ空間が十分制限されているような場合以外成功はおぼつかない。成功の可能性のあ

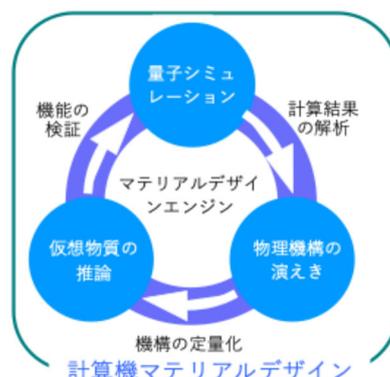


図1. 計算機マテリアルデザインにおける量子デザインと量子シミュレーション。量子シミュレーションによる反復ループによって量子シミュレーション逆問題に相当する量子デザインを行う。

る正攻法は、図1に示すように量子シミュレーションによって様々な（かならずしも現実的ではない）仮想物質の物性を計算することによってまずターゲットとする物性の発現機構を明らかにすることである。このような展望が得られたとき初めて望む物性を示す物質の予測のための反復ループを回すことが可能になる。このことを理解しないでただひたすらデータを生成して機械学習しても好ましい結果を得ることは大変難しいであろう。

3. 計算機マテリアルデザイン(CMD)の例-反強磁性ハーフメタル

最近、交替磁性 (alternagnetism) と呼ばれる磁性状態が話題になっている。すべての温度領域で磁化が全体として消失するのであるが、なお強磁性と同じ磁気的対称性を保持している。このような磁性は特に新しいものではなく、ユニットセル中に並進対称性だけでは結びつかないが結晶学的に同等な複数の位置を磁性イオンが占めているときにはいつも生じる可能性であり、磁気構造を第一原理的に計算する場合にはそのような可能性の有無が常にチェックされている。

このような磁気構造が注目を集めるのは、むしろ

るデバイス応用への可能性があるからであろう。すなわち、複数の磁性イオンが区別でき、それらの磁気モーメントの向きによって情報を保持し、スピン流で高速に情報を書き込むことができる。異常ホール効果を用いた情報の読み出しも可能である。また、磁化がないことから漏れ磁場を出さず、デバイスのコンパクト化に有利である。

このような特徴を持つ交替磁性であるが、これは完全補償型フェリ磁性と呼ばれる磁性形態の一種である。完全補償型フェリ磁性では複数の磁性イオンが一般的には異なった元素種であるが交替磁性ではそれらが同一の元素種から構成される場合である。ここで興味の対象を一般的な完全補償型フェリ磁性体にまで広げると、デバイス応用に向けてさらに有用な材料の候補が見えてくる。それがここで取り上げる反強磁性ハーフメタルである。この名前は歴史的なものであるが誤解を招く可能性がある。反強磁性ハーフメタルは磁気的対称性から言って反強磁性体ではあり得ず、完全補償型フェリ磁性ハーフメタルと呼ぶべきものである。しかし、ここでは慣習にしたがって反強磁性ハーフメタルと呼んでおく。

3.1. 反強磁性ハーフメタルの電子状態

ユニットセル中に 2 個の異なった 3d 遷移金属磁性イオンがあったとする、2 個の磁性イオンのうち一つは d 電子数が Cr のように 5 より少なく、他方は Fe のように 5 より大きく、両方の電子数をあわせるとちょうど 10 になるものとしよう。

このような系が図 2 に示すような電子状態を示せばそれは反強磁性ハーフメタルである。

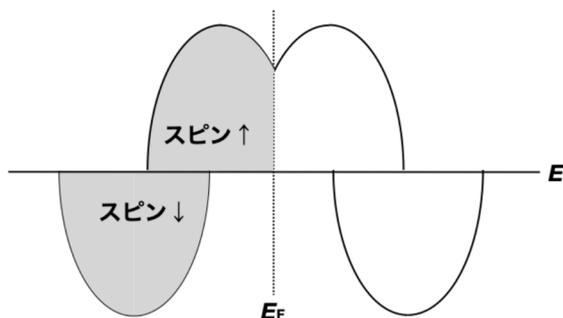


図2. 反強磁性ハーフメタル（完全補償型フェリ磁性ハーフメタル）の電子状態

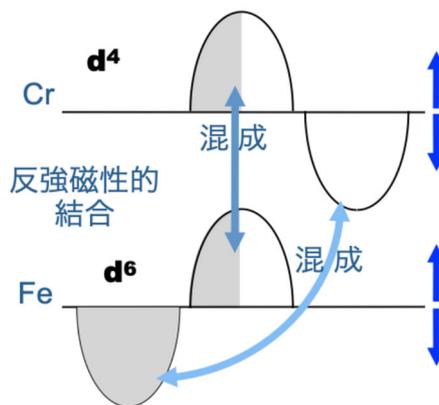


図3. Fe と Cr の d 軌道間の混成で反強磁性ハーフメタルが実現する機構。

この系の電子状態の特徴は d 電子の総数がユニットセルあたり 10 個になるということと、下向きスピン電子のバンドがギャップを持ちフェルミレベルがギャップ中にあるということである。ギャップより下に含まれる状態数はユニットセルあたり必ず整数であり、したがって下向きスピン電子数は整数値をとり、その結果ギャップを持たない上向きスピンの電子数も整数値となり。それらの差である磁気モーメントも整数ということになる。原子あたりの d 電子数が 5 個 (half-filled) という状況では 磁気モーメントは 0 となる。

この状況はもちろん反強磁性とは違うが、交替磁性とも違っている。異なった原子種の磁性イオンが磁性を担っているからであるが、その結果ハーフメタルとなる可能性が出てくる。このような電子状態が実現する機構を図 3 に示す。

図 3 に示されたのは Cr と Fe が反強磁性的に結合する場合であるが、もちろん強磁性的に結合する場合も考えなければならない。エネルギーを比較して安定性を調べるわけだが、例外なく反強磁性的な結合の方がより安定である。理由は反強磁性的な結合が上向きスピンバンドでのほぼ縮退した Cr 由来と Fe 由来のバンド間の二重交換相互作用によるもので、Cr と Fe の強磁性的結合を安定化する（離れたバンド間に生じる）超交換相互作用より圧倒的に安定だからである。

このような機構が実際に働くことはいろいろな組成と構造を持った磁性金属間化合物の電子状態計算（量子シミュレーション）を実行しその

結果を解析することによって明らかにされた。

3.2. 反強磁性ハーフメタルの量子シミュレーション

前章の考察から明らかなように反強磁性ハーフメタルを実現するためには原子当たり有効d電子数が5で複数個の異なった磁性イオンを含む系を考えればよいと推察される。その予測の基に様々な原子種を含む閃亜鉛鉱型, NiAs型, ウルツ鉱型, 岩塩型などの結晶構造に対して量子シミュレーションを実施したところ, 数多くの反強磁性ハーフメタルの候補が見つかった。それらの磁気転移温度も数10度Kから1000度K程度と広い温度領域をカバーするものであり, それらは特殊でも病的でもないごく普通の系である。

反強磁性ハーフメタルが実現されるのは金属間化合物だけではなく, 希薄磁性半導体と呼ばれる, 化合物半導体に少量の磁性イオンを固溶した系でも実現されることも, 量子シミュレーションによって明らかにされた(こちらの方が先)。

図4-6に化合物半導体ZnSを5%のCrとFeで同時ドーピングした系の量子シミュレーションの結果を示す。CrとFeの磁気モーメントが反平行の場合, 平行の場合, 磁気モーメントがランダムに向いている場合(局所磁気モーメント不規則: local moment disorder-LMD)の結果である。これらはいずれも化学的不規則性や磁性不規則性を含む系であるがこのような不規則性をKKR-CPA法によってを扱えるAkaiKKRコードを用いて計算されたものである。

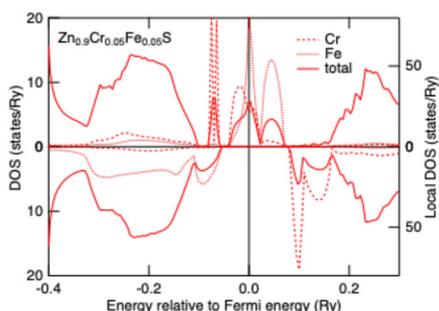


図4. $Zn_{0.9}Cr_{0.05}Fe_{0.05}S$ の DOS. Cr と Fe の磁気モーメントが反平行な場合

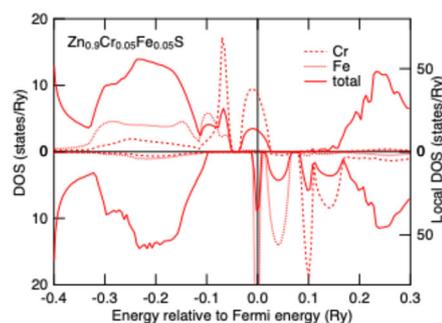


図5. $Zn_{0.9}Cr_{0.05}Fe_{0.05}S$ の DOS. Cr と Fe の磁気モーメントが平行な場合

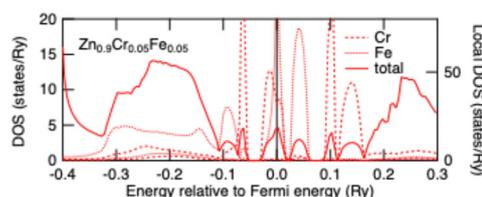


図6. $Zn_{0.9}Cr_{0.05}Fe_{0.05}S$ の DOS. 局所磁気モーメント不規則 (LMD) の場合

どのような磁気構造が最も安定であるかは全エネルギーの比較によって確認することができるが, 今の場合 Cr と Fe の磁気モーメントが反平行な場合が最も安定である。高温での常磁性状態に対応する LMD は最もエネルギーが高く, したがって有限の磁気転移温度を持つことがわかる。Cr と Fe の磁気モーメントが反平行な状態ではハーフメタルであり, しかも磁化が完全に消失する反強磁性ハーフメタルとなる。

次に, 六方晶 CdI_2 型金属間化合物 $FeCrS_2$ の量子シミュレーションの結果を図7に示す。

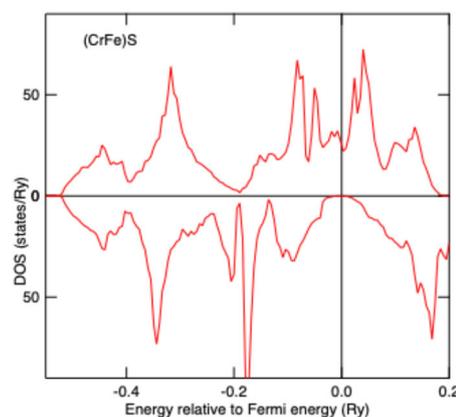


図7. CdI_2 型金属間化合物 $FeCrS_2$ の DOS

磁化は消失し、下向きスピンバンドのフェルミエネルギー位置にギャップを持つ反強磁性ハーフメタルとなる。AkaiKKRコードを用いれば、リヒテンシュタインの処方箋に従って、磁気励起を記述する低エネルギー有効ハミルトニアンを導くことができる。具体的にはハイゼンベルグ模型タイプのハミルトニアンの交換相互作用 J を計算することができる。得られた有効ハミルトニアンを用いて磁気転移温度を評価することができるのであるが、このような手法を用いて得られた磁気転移温度は1262Kとなる。

このような物質は先に述べたが反強磁性ハーフメタルが実現する機構を考察した上で計算機マテリアルデザインの結果としてデザインされたものであるが、「合成可能か」というのが次の問題である。

3.3. 反強磁性ハーフメタル(FeCr)Sの合成

CMDによって提案された候補の中からNiAs型もしくはCdI₂型の(FeCr)Sにターゲットを絞り合成が試みられ、2022年に千星らによってその合成が成功した。磁気測定の結果、この物質が完全補償型フェリ磁性を示すことが確認された。得られた結晶はFeとCrが不規則に配置したNiAs型である可能性が高いが、量子シミュレーションによればその場合でも反強磁性ハーフメタルの性質は保たれると結論されている。この結果はNiAs型で反強磁性ハーフメタルが実現することが確認された初めての例である。それ以外にはホイスラー合金で2例が報告されているのみである。

3.4. 反強磁性ハーフメタルのデバイス応用

重要なスピントロニクスデバイスとしてGMRセンサーや磁気メモリーがある。これらは2層からなる磁気層の磁化の方向がお互いに平行であるか反平行であるかを情報の単位とし、電気抵抗変化から情報の読み出しを行う。GMRセンサーにおいては外部磁界による磁化反転が書き込みに相当し、磁気メモリーの場合は電流誘起磁場やスピン流によって書き込みが行われる。その大まかな構造は図8の左の示すようになっている。

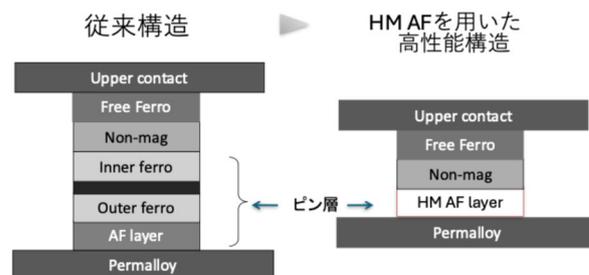


図8. 従来のGMRデバイス（左）と反強磁性ハーフメタルを用いた新構造（右）

従来構造ではピン層とよばれる外部磁場の影響を受けず磁化の方向が固定される構造を形成するために4層からなる複雑な積層構造が用いられている。この部分を反強磁性ハーフメタル(HM AF)からなる1層で置き換えることができ、しかもハーフメタルであることから、GMR比を飛躍的に高めることができる。

これらの構造について線形応答理論に基づき久保グリーンウッド公式を用いて電気伝導率(抵抗率)をAkaiKKRコードにより直接計算することができる。そのような計算を従来型のGMRデバイスでMn/FeCo/Ru/FeCo/Cu/FeCoがそのような積層順で下から積層しているとして実際サイズに相当する積層数で計算すると、ピン層とフリー層の磁化が平行の時と反平行の時の抵抗率がそれぞれ $63.33\mu\Omega\text{cm}$ 、 $78.60\mu\Omega\text{cm}$ ととも取り、理論GMR比は19%ということになる。これは実際に得られているGMR比と同程度である。

一方、反強磁性ハーフメタルをピン層に用いた3層構造GMR素子ZB-(FeCr)Se₂/Cu₂Se₂/Fe₂Se₂の場合、理論GMR比は264%と飛躍的に向上する。また、3層構造NiAs-(FeCr)S/Ca₂S₂/Cr₂S₂を用いたTMR(トンネル磁気抵抗)デバイスでは理論TMR比は3300%となり、反強磁性ハーフメタルをピン層に用いることによって構造の単純化のみならず特性の著しい改善にもつながることが示唆される。

4. まとめ

量子シミュレーションとそれを用いた計算マテリアルデザインの現状を概観した。