

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 3 日現在

機関番号：14401
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2010～2011
 課題番号：22740256
 研究課題名（和文）多体相互作用を取り入れたナノ構造の自己組織化シミュレーション

研究課題名（英文）First-principles simulation of self-organized nano-structures with many-body interactions

研究代表者
 佐藤 和則 (SATO KAZUNORI)
 大阪大学・基礎工学研究科・特任准教授（常勤）
 研究者番号：60379097

研究成果の概要（和文）：

多体相互作用を取り入れた自己組織化シミュレーションを第一原理電子状態計算に基づき実行する多階層連結シミュレーターを開発した。50 個程度のスーパーセルの全エネルギーを計算し 10 個程度のクラスター相互作用を決定する。シミュレーションには不純物原子周りの格子緩和を取り入れることができ AlCu 合金で典型的な GP ゾーンの形成をシミュレートできる。本方法は金属系に限らず混晶半導体にも用いることができ、太陽電池材料等エネルギー変換材料のデザインに応用することができる。

研究成果の概要（英文）：

Ab initio multi-scale simulator has been developed to simulate self-organization in alloys. From ~50 total energies of super-cells, ~10 cluster interactions are estimated. These interactions are used in the Monte Carlo simulation of self-organization. The formation of GP-zone in AlCu alloy was successfully reproduced by the simulator. This method can be used not only for the metallic systems but also for alloy semiconductors, thus we can apply it to the design of energy transfer materials such as solar cell materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・計算物理学

キーワード：第一原理計算、自己組織化、半導体スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

希薄磁性半導体 (Dilute Magnetic Semiconductor: DMS) はキャリア密度を調整することで、その磁性をコントロールできることから、電子のスピン自由度を利用する半導体スピントロニクスに有用であると信

じられている。しかし、第一原理電子状態計算に基づくシミュレーションによると DMS のキュリー温度を室温以上にするためには 20% 以上磁性不純物を添加する必要があり、そのような高濃度ドーピングにより DMS は半導体としての性質を失ってしまう。このように

DMS 材料の研究はおおきなジレンマに陥っている (K. Sato, et al, Phys. Rev. B 70 (2004) 201202, Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) L1416)。本研究代表者は、この状況を打開するために DMS が熱力学的に不安定な物質であり相分離を起こすことに目をつけ、相分離を利用してナノ磁性体を DMS 中に生成し (右図パネル下) 半導体スピントロニクス材料として用いることを提案しており (Jpn. J. Appl. Phys.44 (2005) L948, 45 (2006) L416)、実験により部分的に実証されてきている。

しかし、このシミュレーションには重大な不都合が指摘されている。例えば、シミュレーションに用いる不純物原子間に働く相互作用は、ペア (不純物対) のみを考慮し、その他の不純物分布はコヒーレントポテンシャル近似を用いて平均化している。得られたペア相互作用には多体相互作用が繰り込まれ不純物濃度に依存した対相互作用となるが、シミュレーションでは濃度を平均濃度に固定しているため、多体の効果は取り入れられない。規則相が形成されるような場合も含めて、精度の高い自己組織化シミュレーション法を確立する必要がある。本研究提案は、多体相互作用まで含めた信頼性の高いシミュレーション法を開発し、DMS で現れうる様々な相を第一原理からシミュレートすることを目標としている

2. 研究の目的

本研究提案は、第一原理電子状態計算に基づき熱統計力学的手法を用いて、DMS 中での自己組織化現象の起源を明らかにすることを目的とする。さらに得られた知見を総合して、生成したナノ磁性体のサイズ、密度や形状を制御する方法を提案し、自己組織化を利用した半導体スピントロニクスデバイスのデザインへの布石を与える。本研究提案で開発するシミュレーターでは DMS をイジング模型で表し、半導体中の磁性原子間の相互作用を、対 (ペア) だけでなく三角形、四面体、…と多体の相互作用まで計算し、計算した相互作用を用いて自己組織化のシミュレーションを行う。多体相互作用まで考慮することにより、強い濃度不均一を作る場合や規則相を作る場合等、DMS で実現されうる様々な相を統一的にシミュレートする。

3. 研究の方法

相互作用の計算については2つの相補的な方法によりアプローチする。一つめは、コヒーレントポテンシャル近似を用い CPA 媒質中での不純物間の原子対相互作用を計算する Ducastelle, Gautier の方法の拡張であ

る。クラスター埋め込み法 (A. Gonis, PRB 16 (1977) 2424) により、単一サイト近似を超える局所環境効果 (相互作用への磁性原子の配置の効果) を取り入れた計算が可能となり、様々な形状のクラスターを考え、多体相互作用を系統的に計算していくことが可能である。これと相補的で多体相互作用を計算する伝統的な方法としてクラスター展開法

(Connolly-Williams 法、PRB27(1983)5169) があるが、この方法を用いて規則相の全エネルギーの計算値から多体相互作用を導出することも試み、計算の効率と精度を考慮して最良の方法を探索する。

自己組織化シミュレーションについては、モンテカルロ法による有限温度での磁性原子の配置のシミュレーションを主な手法として採用する。モンテカルロ法では具体的な磁性原子の配置を知ることができるほか、熱平衡状態へ緩和していく様子も観測できるため、分子線エピタキシー等の非平衡結晶成長の実験結果との比較が可能である。また、実証実験に有用な熱平衡状態での相図の予測も行う。

4. 研究成果

H22 年度は、Cu-Ni 合金で観測されている巨大ペルチェ効果の起源を解明するためにこの系でのナノ構造の自己組織化を KKR-CPA 法およびモンテカルロ法を用いてシミュレートした。その結果 Cu-Ni は相分離を起こす系であり、結晶成長条件を調整することで擬一次元的なナノ構造が自己組織化により形成されることがわかった。この特殊な形状により状態密度に鋭いピークが現れ巨大ペルチェ効果の起源となっている可能性がある。クラスター展開法を用いた自己組織化シミュレーターの開発のためにクラスター相関関数の計算サブルーチンを作成し、またカルコパイライト半導体系についての予備計算として KKR-CPA 法による電子状態計算を行った。この計算については高効率太陽電池材料のマテリアルデザイン関連の研究として一連の論文発表を行った。

H23 年度は、自己組織化の第一原理シミュレーションの精密化に向けてクラスター展開法の計算機コード開発を行った。多数 (~50 個) のスーパーセルについて全エネルギーを計算しそれらをもとにクラスター相互作用 (~10 個程度) が可能である。得られた相互作用をもとにモンテカルロ法により自己組織化をシミュレートすることができる。最適なクラスターは遺伝的アルゴリズムにより決定する。独立なスーパーセルはクラスター相関関数の違いから検出できるが、このサブルーチンについては現在、群論を用いた方法を検討している。

クラスター展開の方法では不純物周りの格子緩和の影響を自然に取り入れることができるため、前年度のKKR-CPA法ベースの計算に比べてより精密な計算が可能となった。開発したコードでAlCu合金でのGPゾーンの形成を再現することができた。またカルコパイライト半導体系についての計算を行った結果、格子緩和の影響によりスピノダル温度がKKR-CPA法ベースの計算では2倍程度過大評価していることがわかった。開発したコードは汎用化のために後少し整備が必要であるが、計算機マテリアルデザイン実行に非常に有用なものである。本研究で開発したコードをもちいて、磁性半導体などの省エネルギースピントロニクス材料や高効率エネルギー変換材料（例えば高効率太陽電池材料）に適用しエネルギー関連材料の開発にデザインの立場からの寄与が可能となった。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計9件）

- ① K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Computational materials design of filled tetrahedral compound magnetic semiconductors, Physica B: Condensed Matter, 査読有, 印刷中.
- ② K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Electronic structure and magnetism of IV-VI compound based magnetic semiconductors, Journal of Non-Crystalline Solids, 査読有, 印刷中
- ③ L. Bergqvist, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, Computational Materials Design for high-Tc (Ga, Mn)As with Li codoping, Phys. Rev. B, 査読有, 83, (2011), 165201(6 pages).
- ④ M. Oshitani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Design of self-organized spinodal nano-decomposition for high-efficiency photovoltaic solar cells in II-VI compound semiconductor alloys, Appl. Phys. Express, 査読有, 4, (2011), 022302 (3 pages).
- ⑤ Y. Tani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, First principles materials design of negative activation energy and transparent conducting sulfides in n-type CASS and p-type CVAS, Appl. Phys. Express, 査読有, 4, (2011), 021201 (3 pages).
- ⑥ H. Fujii, K. Sato, L. Bergqvist, P. H.

Dederichs and H. Katayama-Yoshida, Interstitial donor codoping method in (Ga, Mn)As to increase solubility limit of Mn and Curie temperature, Appl. Phys. Express, 査読有, 4, (2011), 043003 (3 pages).

- ⑦ N. D. Vu, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Giant Peltier effect in self-organized quasi-one-dimensional Nanostructure in CuNi-Alloy, Appl. Phys. Express, 査読有, 4, (2011), 015203 (3 pages).
- ⑧ K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovsky, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki and R. Jellard, First-Principles Theory of Dilute Magnetic Semiconductors, Rev. Mod. Phys., 査読有, 82 (2010), 1633-1690.
- ⑨ Y. Tani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Materials design of spinodal nanodecomposition in CIGS for high efficiency solar energy conversion, Appl. Phys. Express, 査読有, 3, (2010), 101201 (3 pages).

〔学会発表〕（計10件）

- ① K. Sato, Quasi-one-dimensional nanostructure in Cu-Ni and Fe-Cu alloys: Giant Peltier effect and strong ferromagnet, International Focus Workshop on Quantum Simulations and Design, 2011.9.29, Dresden Germany
- ② K. Sato, First-principles calculation of filled tetrahedral compound magnetic semiconductors, International Focus Workshop on Quantum Simulations and Design, 2011.9.27, Dresden Germany
- ③ 藤本悟智人, 佐藤和則, 吉田博, LiZnAsベース磁性半導体の材料設計, 日本物理学会 2011年度 秋季大会, 2011.9.21, 富山大学五福キャンパス (富山, 日本)
- ④ K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Electronic Structure and Magnetism of IV-VI Compound based Magnetic Semiconductors, 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24), 2011.8.24, Nara, Japan
- ⑤ K. Sato, Electronic structure and magnetism of filled tetrahedral compound based magnetic semiconductors, 6th International School and Conference on Spintronics

- and Quantum Information Technology (SPINTECH 6), 2011.8.5, Matsue, Japan
- ⑥ K. Sato, Computational Materials Design of Filled Tetrahedral Compound Magnetic Semiconductors, 26th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-26), 2011.7.22, Nelson, New Zealand
 - ⑦ K. Sato et al., Spinodal decomposition and magnetic properties of dilute magnetic semiconductors, European Materials Research Society, 2010.9.13, ポーランド、ワルシャワ
 - ⑧ K. Sato, Computational Materials Design of Spinodal Nanotechnology, International Conference on Electronic Materials, 2010.8.23, 韓国、ソウル
 - ⑨ K. Sato, H. Fujii, L. Bergqvist, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, International Conference on Core research and Engineering Science of Advanced Materials, 2010.6.1, 大阪大学
 - ⑩ K. Sato, First-principles theory of dilute magnetic semiconductors, International Conference on Core research and Engineering Science of Advanced Materials, 2010.5.30, 大阪大学

[図書] (計 2 件)

- ① 佐藤和則 (分担執筆)、コロナ社、シミュレーション辞典、(2012)、452 ページ (うち 1 ページ担当)
- ② 白井正文、佐藤和則 (分担執筆)、シュプリンガー・ジャパン、(2011)、371 ページ (うち 231-251 ページ)

[その他]

<http://www.yoshidalab.mp.es.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 和則 (SATO KAZUNORI)

研究者番号 : 60379097