

平成 21 年 5 月 8 日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2005～2008
 課題番号：17064014
 研究課題名（和文） 計算機ナノマテリアルデザインエンジンの開発・応用
 研究課題名（英文） Development and application of computational nano-material design engine
 研究代表者 佐藤 和則 (SATO KAZUNORI)
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・特任准教授（常勤）
 研究者番号：60379097

研究成果の概要：

第一原理量子シミュレーションに基づいて新機能材料を探索する計算機ナノマテリアルデザイン手法を開発した。開発した方法を用いて幅広い物質系について有限温度での磁性を定量的に予測し、応用上重要かつ急務の希薄磁性半導体(DMSと略記)の正確なマテリアルデザインを行った。とくに、希薄磁性半導体の相分離現象について第一原理から予測し、その現象を積極的に用いた半導体スピントロニクス材料設計を行い、デザインの実証実験を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	13,300,000	0	13,300,000
2006年度	10,400,000	0	10,400,000
2007年度	10,500,000	0	10,500,000
2008年度	10,800,000	0	10,800,000
年度			
総計	45,000,000	0	45,000,000

研究分野：計算機マテリアルデザイン、固体電子論

科研費の分科・細目：応用物理学工学基礎・応用物性結晶工学

キーワード：第一原理計算、材料設計、半導体スピントロニクス、不規則系、希薄磁性半導体、スピノダル分解、同時ドーピング法、自己相互作用補正

1. 研究開始当初の背景

第一原理計算法はさまざまな系の物性を精度良く再現する方法として認識され、物性物理の一方法として確立していた。しかしこの方法を系統的に材料設計に応用した例は少なく、実証実験と組み合わせ「第一原理マテリアルデザイン」の確立が求められていた。一方、半導体スピントロニクスの分野では、スピントロニクスが次世代エレクトロニクスとして期待されているにもかかわらず、基礎材料となる希薄磁性半導体のキュリー温度が十分高くなく適当な材料開発が強く求められていた。このような状況で、第一原理マテリアルデザインを半導体スピントロニクスに応用し実証実験を系統的に行う本研究のアイデアが生まれた。

2. 研究の目的

第一原理量子シミュレーションに基づいて新機能材料を探索する計算機ナノマテリアルデザインでは、より幅広い物質系について有限温度での磁性や輸送現象等を定量的に予測することが不可欠である。本研究計画は物性予測精度の極めて高いマテリアルデザインエンジンの開発を目標としており、特に応用上重要でかつ急務の磁性半導体の正確なデザインに力を入れ、(1) Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and local density approximation (KKR-CPA-LDA) 法に自己相互作用補正 (Self-interaction correction; SIC) 法を施した SIC-LDA 法、さらに Beyond LDA 法の中のいくつかを取り入れ、有限温度

での磁気励起スペクトルや強磁性転移温度を正確に予測する「有限温度物性シミュレータ」の開発を行い、それを(2)現実物質のスピントロニクス材料のデザインへ適用し、(3)デザインの実証実験を行う。以上3点を大きな目標とした。

3. 研究の方法

第一原理電子状態にはKKR-CPA-LDA法に自己相互作用補正(Self-interaction correction; SIC)法を組み合わせた方法を開発し、それを用いて対象とする系の電子状態を精度良く計算する。さらに、対象とする系をモデルハミルトニアン(主に古典ハイゼンベルグモデル)に射影し第一原理から相互作用定数を決定する。その後モンテカルロシミュレーションを行うことで、有限温度での系の磁性を精度良く予測し、現実物質のスピントロニクス材料のデザインを行う。得られたデザインに基づき実証を行い、開発した計算機ナノ材料デザインエンジンの性能評価を行う。

4. 研究成果

(1) **ハーフホイスラーDMSの材料設計**
本研究ではハーフホイスラー合金のうち全磁気モーメントが0の半導体となる系に注目し、その系にさらに磁性不純物を添加することでDMSとしての可能性を調べた。その結果、室温以上で強磁性を得るためには30%以上の高濃度添加が必要であることがわかった。

(2) **SIC-LDAのMACHIKANEYAMA2002への実装とDMSの材料設計**

Filippettiらによって提案された自己相互作用補正法(Pseudo-SIC)をKKR-CPA電子状態プログラム(MACHIKANEYAMA)に実装し使用可能とした。典型的なII-VI族、III-V族希薄磁性半導体の電子状態、有効交換相互作用およびキュリー温度の計算を行った。

(3) **DMSの相分離とプロッキング現象のシミュレーション**

DMSは相分離を起こす系であることを第一原理計算により明らかにし、相分離が起きた系の磁化特性をDimitrovらの提案した局所アルゴリズムによる非平衡状態のシミュレーション法を用いて調べた。その結果、系が相分離を起こし超常磁性状態となっても、プロッキング現象のために磁化曲線にヒステリシス現象が現れることがわかった。

(4) **DMSのスピノダル分解によるナノ磁性体の生成と制御**

DMSの成長前にシーディング(種付け)を行うことで望みの位置にナノマグネットを自己組織化できることを第一原理シミュレーションにより示した。また成長中に磁性イオン濃度や成長速度を制御することでナノマグネットの形状を操作できることを示し、DMS中にスピントロニクス素子を超高密度に自己組織化で生成する方法を提案した。

(5) **酸化物を母体とする強磁性DMSの材料デザイン**

デラフォサイト構造を持つ透明伝導体CuAlO₂のCuまたはAlサイトに3d遷移金属を添加した系、典型元素を添加したアルカリ土類金属酸化物、ZnOベースDMSの材料デザインを行った。

(6) **同時ドーピングを用いた磁性不純物の高濃度添加法**

希薄磁性半導体は一般に溶解度ギャップを持つ系で熱平衡状態では相分離をおこす。本年度は、同時ドーピング法により相分離を抑制し母体半導体に遷移金属を高濃度に添加する方法を提案した。例えばGaMnNの場合、Mnのみ添加の時は混合エネルギーは正の大きな値となり相分離をおこすことがわかるが、Mnと同時に0を添加することで、混合エネルギーが大きく減少し、Mn濃度の低い領域では負の値となる。これは同時ドーピングがMnの高濃度添加に有効であることを示している。

(7) **高いキュリー温度を持つ新しいハーフホイスラー合金の材料設計**

半導体スピントロニクスデバイスのためのスピノドル源として、ハーフホイスラー合金NiMnZ(Z=Si, P, Ge, As)の材料設計を、第一原理計算とモンテカルロシミュレーションにより行った。NiMnP, NiMnAs, NiMnGe, NiMnSiはハーフメタルであることが示され、T_c=715, 840, 875, 1050 Kが計算された。これらの物質が、半導体スピントロニクススピノドル材料として有望な材料設計であることが示された。

(8) **3d-4d遷移金属不純物の同時添加による希薄磁性半導体の材料設計**

3d遷移金属のほかに4d遷移金属を同時添加した希薄磁性半導体の磁性を議論し材料設計を行った。4d遷移金属を半導体に有限濃度添加すると、母体半導体のギャップ中に磁氣的に偏極していない不純物バンドが形成される。そこに磁気モーメントをもった3d遷移金属を同時添加すると、4d不純物バンドが磁氣的に偏極し強磁性的な相互作用を3d遷移金属不純物間に誘起することを、GaFeNやZnMnOにおいて示した。

(9) **4族半導体ベース磁性半導体の材料デザイン**

環境調和性の良い半導体スピントロニクス材料の設計として、SiやGeにFeやMnを添加した系について第一原理電子状態計算を行い物質設計を提案した。

(10) **ZnO半導体材料におけるスピノダル分解の実証実験**

ZnOベースの(磁性)半導体材料について材料デザインに基づき材料合成を行い、スピノダル分解の予言を検証した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計46件)

① Z.Y. Xiao, H. Matsui, N. Hasuike, H. Harima and H. Tabata, 'Systematic examination of excitonic-related transitions in Zn_{1-x}Co_xO: An evidence for II-VI wide-gap semiconductors', J. Appl. Phys. 103 (2008) 043504 (5 pages) 査読あり

② H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki and V. A. Dinh, 'Computational nano-materials design for the wide band gap and high T_c semiconductor spintronics', Semiconductors and Semimetals 82 (2008) 433-454 査読あり

③ K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, 'First-principles study on the ferromagnetism and Curie temperature of Mn-doped AlX and InX (X = N, P, As and Sb)', J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 24717 (12 pages) 査読あり

あり

④ 田畑 仁 「ガーネットフェライト薄膜における室温マルチフェロイック物性」セラミックス 42-3(2007) 157-161 査読あり

⑤ V. A. Dinh, M. Toyoda, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, 'Exchange interaction and Tc in alkaline earth metal oxide based DMS without magnetic impurities: First principles pseudo-SIC and Monte Carlo calculation' J. Phys. Soc. Jpn.75 (2006) 93705 (4 pages) 査読あり

⑥ H. Matsui, H. Tabata, 'Correlation of self-organized surface nanostructure and anisotropic electron transport in nonpolar ZnO(10-10) homoepitaxy' J. Appl. Phys. 99 (2006) 124307 (8 pages) 査読あり

⑦ K. Sato H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, 'High Curie Temperature and Nano-Scale Spinodal Decomposition Phase in Dilute Magnetic Semiconductors', Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L948-L951 査読あり

⑧ V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, 'Dilute magnetic semiconductors based on wide bandgap SiO₂ with and without transition metal elements', Solid State Communications 136 (2005) 1-5 査読あり

[学会発表] (計 79 件)

① K. Sato, 'Control of spinodal decomposition in dilute magnetic semiconductors and computational materials design for semiconductor spintronics (invited)', Computational Magnetism and Spintronics International Workshop, Nov 7, 2008, Dresden, Germany

② H. Katayama-Yoshida, 'Computational Nano-materials Design for Semiconductor Nano-Spintronics (invited)' Joint European Magnetic Symposia, Sep 19, 2008, Trinity College Dublin, Ireland

③ K. Sato, 'Design of dilute magnetic semiconductors with room temperature ferromagnetism by controlling spinodal decomposition (invited)', American Physical Society March Meeting, 2008年3月13日, New Orleans, LA, USA

④ 佐藤和則, 希薄磁性半導体の第一原理電子状態計算と高温強磁性半導体のマテリアルデザイン (招待講演), 日本磁気学会「半導体のスピン機能とデバイス応用」研究会,

2008年3月3日, 化学会館, 東京

⑤ H. Katayama-Yoshida, 'Computational nano-materials design for spin-currents control in semiconductor nano-spintronics (invited)', SPIN CURRENTS 2008, 2008年2月19日, IMR, Tohoku University

⑥ H. Katayama-Yoshida, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V. A. Dinh and K. Sato, 'Computational Nano-materials Design for Spin-Currents Control in Semiconductor Nano-spintronics (invited)', 3rd Indo-Japan Conference on Ferroids and Multiferroids, 2008年2月4日, Kolkata, India

⑦ H. Katayama-Yoshida, 'Computational Nano-materials Design for Semiconductor Nano-Spintronics (Invited)', Polish-Japanese Joint Seminar "Ferromagnetism and Magnetic Nanostructures in Semiconductors", 2007年9月28日, Warsaw, Poland

⑧ K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda and H. Katayama-Yoshida, 'Computational nano-materials design for semiconductor spintronics (invited)', The 4th conference of the Asian consortium on computational materials science, 2007年9月13日, Seoul, Korea

⑨ H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, H. Kizaki, M. Toyoda, V. A. Dinh and P. H. Dederichs, 'Computational Nano-materials Design for II-VI Compound Semiconductor-based Spintronics: Top-down and Bottom-up Nanotechnology (invited)', The 13th International Conference on II-VI Compounds, 2007年9月12日, Jeju, Korea

⑩ H. Katayama-Yoshida, 'Computational nano-materials design for semiconductor spintronics (invited)', International Conference on Nanospintronics Design and Realization (ICNDR2007), 2007年5月21日, Dresden, Germany

⑪ H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, 'Ab initio materials design for room temperature ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors (invited)', MRS Spring meeting, 2007年4月10日, San Francisco, CA, USA

⑫ H. Matsui and H. Tabata, 'Advances in Nonpolar ZnO Homoepitaxy: 1D Surface Nanostructure and Electron Transport (Invited)', Photonics West-2007, 2007.1.20-25, San Jose,

USA

〔図書〕(計5件)

① 佐藤和則、豊田雅之、吉田博(シーエムシー出版)「ZnO系の最新技術と応用 (八百隆文監修)」第9.1章酸化亜鉛ベース希薄磁性半導体のマテリアルデザイン(2007)193-213ページ

② K. Sato, M. Toyoda, T. Fukushima, V. A. Dinh, H. Kizaki and H. Katayama-Yoshida (Transworld research network, Kerala, India) 'Computational materials design of ZnO-based semiconductor spintronics' in Magnetism in semiconducting oxides (Ed. N. G. Hong.) (2007) 140 ページ (そのうち 21 ページ)

③ 田畑 仁 (NGT) 「テラヘルツ技術総覧」、田畑 仁 (テラヘルツテクノロジーフォーラム編、分担執筆) (2007) 700 ページ

④ 田畑仁 (日刊工業新聞社) 「科学立国日本を築く (榊裕之監修)」(2006) 325 ページ

⑤ 笠井秀明、赤井久純、吉田博編(大阪大学出版会)「計算機マテリアルデザイン」(2005) 397 ページ

〔その他〕

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

http://www.cmp.sanken.osaka-u.ac.jp/index_jp.html

<http://www.bioxide.t.u-tokyo.ac.jp/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 和則 (SATO KAZUNORI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・

特任准教授 (常勤)

研究者番号 : 60379097

(2) 研究分担者

吉田 博 (YOSHIDA HIROSHI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号 : 30133929

Dinh Van An (DINH VAN AN)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・

特任研究員

研究者番号 : 20403008

田畑 仁 (TABATA HITOSHI)

東京大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 00263319