

計算機マテリアルデザインによる高機能磁性材料の探索

課題責任者

福島 鉄也 産業技術総合研究所マテリアル DX 研究センター

著者

福島 鉄也^{*1}, 新屋 ひかり^{*1}, 奥村 晴紀^{*1}, 北 玲男^{*1}, 平松 諒也^{*1}, 赤井 久純^{*2}, 真砂 啓^{*3}

^{*1} 産業技術総合研究所マテリアル DX 研究センター, ^{*2} 大阪大学大学院工学研究科, ^{*3} 海洋研究開発機構付加価値情報創生部門地球情報科学技術センター

キーワード: 第一原理計算, KKR-CPA 法, 自動網羅計算, マテリアルデザイン, 磁性材料

1. はじめに

カーボンニュートラル社会の実現に向けては、次世代の省エネルギー・創エネルギー材料の実現が強く求められている。そのためには、従来材料の延長では到達し得ない新原理・新機能を備えた物質群の発見が不可欠である。しかし、扱うべき材料探索空間は膨大であり、多元系合金や複合材料など、対象はますます複雑化している。結果として、従来の試行錯誤に依存した探索手法では時間的・人的コストの観点から限界が顕在化している。

こうした背景のもと、経験的パラメーターを用いることなく物質の電子構造や熱力学的安定性を高精度で評価できる計算物質科学手法への期待が高まっている。本研究では、国産の第一原理電子状態計算コードである AkaiKKR[1, 2] とフルポテンシャル KKR[3] の高度化と、その特徴を活かした計算機マテリアルデザインを推進する。これらは、従来の汎用コードでは扱いが難しい不規則系材料の電子状態や磁気特性を高速に評価できる点に大きな利点があり、磁性材料をはじめ多様な材料系への適用実績を有する。

さらに本研究では、AkaiKKR とフルポテンシャル KKR を用いた自動網羅計算 (high-throughput 計算) を実施する。これにより、磁性合金や永久磁石材料の主相を対象とした系統的な計算データの創出・蓄積を進め、有限温度磁気特性を含む、材料開発に有用な高品質データを大規模に収集する。このようにして得られるデータセットは、従来のデータ駆動型材料開発において大きな障壁となっていたスモールデータ問題の克服に寄与することが期待される。

2. KKR グリーン関数法

AkaiKKR コード及びフルポテンシャル KKR は、第一原理計算手法である Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) グリーン関数法[4, 5] を基盤としている。本手法は多重散乱理論に基づき、コーン・シャム方程式に対する一電子グリーン関数を直接計算する全電子計算手法である。密度汎関数理論 (DFT) [6, 7] に基づきセルフコンシステント計算を行う点は他の手法と共通するが、平面波法などで必要となるコーン・シャム方程式の固有値問題を解く必要がないことが特徴である。

結晶のグリーン関数は、単一ポテンシャル散乱項 (G_0) と多重散乱項 (G_m) に分けられる。前者 (G_0) の計算コストは $O(N)$ と小さく、計算全体のボトルネックにはならない。一方、多重散乱項 G_m の計算では、参照系を用いたダイソン方程式を解く必要がある。周期系ではフーリエ変換により波数 k 空間で逆行列計算 ($O(N^3)$) を実行する。この逆行列演算が KKR グリーン関数法の中で最も計算負荷の高い部分である。 G_m は波数 k とエネルギー E に依存するため、AkaiKKR では k と E の組を単位としたループ構造を設け、これに対して OpenMP による並列化を施すことで、高速計算を実現している。また、コヒーレントポテンシャル近似 (CPA) [8, 9] と組み合わせることにより、スーパーセル法を用いることなく不規則系の電子状態を高精度かつ高速度に計算することが可能である。

3. 有限温度効果

CPA の下、静的近似および鞍点近似に基づいて電子-フォノン散乱と電子-マグノン散散を統合的に取り扱うことにより有限温度における電子状態計算が可能になる [10, 11, 12]。フォノンの取り扱いについては、プログラムに内蔵されているデバイ温度データベースを利用し、指定された温度に対応する各構成原子の平均二乗変位を評価する。不規則系では、存在する全ての原子種 (たとえば AB 合金では A 原子と B 原子) の平均二乗変位を計算し、これを反映した t 行列を用いることで、フォノンの効果を電子グリーン関数へ組み込むことができる。

マグノンの取り扱いでは、まずマグノン励起数を初期値として設定し、その条件下で電子系のセルフコンシステント計算を実施して収束させる。続いて、与えられた温度に対し、Liechtenstein 法と平均場近似によって得られるワイス場からマグノン励起数を推定する。具体的には、Local Moment Disorder (LMD) 状態を仮定し、正および負の磁気モーメントをもつ磁性イオンそれぞれについてワイス場を算出し、その場から誘起される磁気モーメントを評価する。その差分がマグノン励起によるモーメントの縮退量を与える。初期設定したマグノン励起数と計算から得られた励起数が一致するまでセルフコンシステントに計算を繰り返すことで、マグノン効果を反映した電子系グリーン関数が得られる。

フォノンとマグノンを同時に考慮する場合には、電子

系のセルフコンシステント計算にフォノン効果を組み込みつつ、マグノン励起数に対するセルフコンシステント計算を併行して行うことで、両者を同時に反映した有限温度における電子状態を得ることができる。

3. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系における格子歪みと磁気異方性

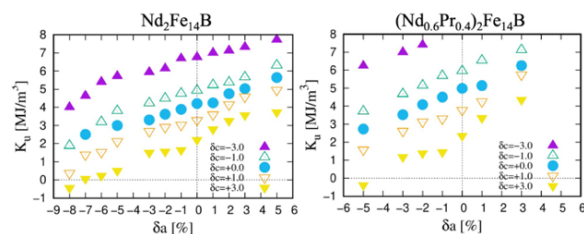


図 1. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系における K_u の格子歪み依存性の計算。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は高い飽和磁化と巨大な結晶磁気異方性を併せ持つ代表的な希土類永久磁石材料であり、その磁気異方性の理解は材料設計上極めて重要である。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ では、主相界面近傍においてバルクに比べて大きな格子歪みが生じることが知られている。また、低温では $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ より高い結晶磁気異方性定数 K_u を示す。本研究では第一原理計算を用い、格子歪みおよび Pr 添加が磁気異方性に与える影響を評価した。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ および $(\text{Nd}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に対する K_u の格子歪み δa 依存性を評価した結果、歪みのない条件における $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の $K_u = 4.2 \text{ MJ/m}^3$ は、実験値 5.0 MJ/m^3 と概ね一致した。また、歪みがない場合には Pr 添加により K_u が増大することが確認された。一方、 ab 面圧縮歪みにより K_u は減少する傾向を示した。これは Nd および Pr の $4f$ 電荷分布が oblate 型であり、 c/a の増大によって $\text{Fe}3d$ 軌道と希土類 $5d$ 軌道の混成が強まり、それを避けるように $4f$ 電子分布が変化するためである。さらに、Pr は Nd よりも c 軸方向に縮んだ非球対称な $4f$ 電子分布を有するため、 ab 面格子歪みに対してより感受性が高く、 K_u の減少が顕著となることが明らかとなった[13]。

4. 有限温度下の二元合金の磁気特性の計算

格子定数、組成、有限温度効果の磁気特性への影響は高機能磁性材料の開発に重要である。しかしながらこれらの要因による磁気特性の寄与は十分に明らかになってない。本研究では、Fe、Co、Cr、Mn からなる不規則二元合金について、有限温度効果を考慮し、格子定数比 c/a 、体積、組成を変化させた時の磁気モーメントの網羅計算を行った。

図 2 に Fe 系不規則二元合金について、格子定数比 c/a 、体積、組成を変化させた時の磁気モーメントを (a) 0K と (b) 300K の場合について網羅計算を行った。 $c/a=1$ (bcc) 付近、および体積が大きい領域で磁気モーメントの値が大きくなるという傾向が見られた。また、有限温度効果を考慮すると比較的キュリー温度が高いことで知られる Fe-Co 系においても磁気モーメントの減少が見られた。この結果は 300K 程度であっても有限温度効果を考慮すること

が重要であることを示している。

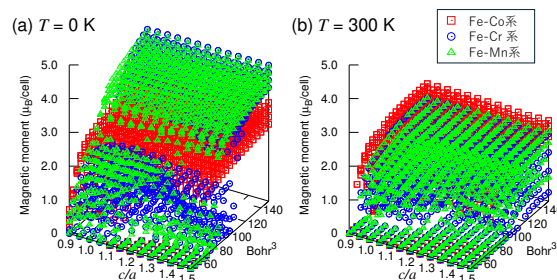


図 2. (a) 0K および (b) 300K における Fe 系合金の磁気モーメントの網羅計算。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業「データ創出・活用型磁性材料研究拠点」(JPMXP1122715503) 及び文部科学省スーパーコンピュータ「富岳」成果創出加速プログラム「物理-化学連携による持続的成長に向けた高機能・長寿命材料の探索・制御」(JPMXP1020230325) の一環として実施したものである。また、本研究の一部は、海洋研究開発機構 (JAMSTEC) が運用する地球シミュレータの計算資源の提供を受けて実施した。

文献

- [1] <http://kkri.issp.u-tokyo.ac.jp/>
- [2] H. Akai, “Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems”, J. Phys.: Condens. Matter 1, 8045 (1989).
- [3] M. Ogura and H. Akai, “The full potential Korringa-Kohn-Rostoker method and its application in electric field gradient calculations”, J. Phys. Condens. Matter. 17, 5741 (2005).
- [4] J. Korringa, “On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal”, Physica 13, 392 (1947).
- [5] W. Kohn and N. Rostoker, “Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium”, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [8] H. Shiba, “A Reformulation of the Coherent Potential Approximation and Its Applications”, Prog. Theor. Phys. 46, 77 (1971).
- [9] P. Soven, “Application of the Coherent Potential Approximation to a System of Muffin-Tin Potentials”, Phys. Rev. B 2, 4715 (1970).

- [10] S. Kou and H. Akai, “First-principles calculation of transition-metal Seebeck coefficients” Solid State Commun. 276 1 (2018).
- [11] H. Shinya, S. Kou, T. Fukushima, A. Masago, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, and H. Akai, “First-principles calculations of finite temperature electronic structures and transport properties of Heusler alloy Co_2MnSi ”, Appl. Phys. Lett. 117, 042402 (2020)
- [12] H. Shinya, T. Fukushima, K. Sato, S. Ohya, and H. Katayama-Yoshida, “Theoretical study on the origin of anomalous temperature-dependent electric resistivity of ferromagnetic semiconductor”, APL Mater. 11, 111114 (2023).
- [13] H. Okumura, T. Miyake, T. Fukazawa, N. Sakuma, Y. Suzuki, T. Shoji, H. Akai, M. Ogura, and T. Fukushima, “Impact of Lattice Distortions on Magnetocrystalline Anisotropy and Magnetization in $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Alloys”, J. Magn. Magn. Mater. (in press).