ナノ混晶・超構造 量子シミュレーション

大阪大学工学研究科 株式会社アカデメイア 赤井 久純 Ludwig-Maximilians-Univ. Munich

小倉 昌子

Introduction









$(\cdot \cdot)$) (



(\cdot)



格子欠陥

格子欠陥



0.25%

(••)



1%

•• (••) $(\bullet \bullet)$



10%

$(\cdot \cdot)$ $(\cdot \cdot)$ $(\bullet \bullet)$ $(\bullet \bullet)$ $(\bullet \bullet)$ \bigcirc •• •• •• •• • • •• (•• . •• •• •• \bigcirc •• • • • • • • • • •• •• •• •• •• •• \bigcirc \bigcirc (\cdot) (\cdot)



20%

$(\cdot \cdot)$ (\cdot) $(\bullet \bullet)$ $(\cdot \cdot)(\cdot \cdot)$ •• •• •• •• \bigcirc •• •• •• •• •• (\cdot) •• •• • • •• (•• •• • • • • •• • • \bigcirc •• •• •• • • •• •• •• •• •• • • •• (•• •• . • • \bigcirc •• \bigcirc \bigcirc (\cdot) (\cdot) (\cdot) $(\cdot \cdot)$ (\cdot)



 $A_{0.8}B_{0.2}$



 \bullet \bullet \bullet \bullet \bullet \bullet

Α

 $(C_{0.8}B_{0.2})$





 $A(C_{0.8}B_{0.2})$



混晶・合金のいろいろ

組成による分類

◆単純金属合金 Sn-Pb, Sn-Zn, Cu-Zn, …
◆遷移金属合金 Fe-Ni, Pt-Ni, Fe-Co, …
◆遷移金属メタロイド合金 FeB, FeN, …
◆金属間化合物 Ni₃Al, LaMnO₃, …

◆半導体混晶 (Ga,Al)As, (In,Mn)As, …

混晶・合金のいろいろ

構造による分類 ◆規則型 Fe₃Al,... ◆不規則型 Fe_{0.75}Al_{0.25},... ◆部分不規則型 (Ga_{0 95}Mn_{0 05})As,.. ◆置換型 Fe_{1-x}Ni_x ◆侵入型 FeH, PdH ◆希薄型 Si:P

Outline



合金・混晶系の シミュレーションの方法



◆スーパーセル法



Coherent Potential Approximation (CPA)

などなど

スーパーセル法

◆不純物を含んだ大きな格子を単位格子として計算する。

○◆格子緩和を容易に取り入れることができる。

★●低濃度の計算が困難。
▲●不純物が規則的に並ぶ。



\bigcirc •• (••) . ÷ (•) •• •• (: :) $(\bullet \bullet)$ \bigcirc

スーパーセル法での不純物

•• •• •• •• •• ••

スーパーセル法

((:)(••) $(\cdot \cdot)$ $(\bullet \bullet)$ (••) (••) (••) $(\bullet \bullet)$ •• (••)

C				inpu	ut data			
С	go	file						
	go	data/	fe					
С	brvtyp	а	c/	a b/a	alpha	beta gan	nma	
	bcc	5.43	,	,	, ,	,	,	
С	edelt	ewi	dth	reltyp	sdfty	p magtyp	o record	
	0.001	1.	2	nrl	mjw	mag	2nd	
С	outtyp	bzq	lty	maxitr	pmix			
	update	4		100	0.024			
С	ntyp							
	1							
С	type	ncmp	rmt	field	l_max	anclr	conc	
	Fe	1	0	0	2	26	100	
С	natm							
	1							
С	atmicx					atmtyp)	
	0		0		0	Fe		
С -								🔨 🔪



C				inpu	ut data				
С	go	file							
	go	data/	fe_li						
С	brvtyp	а	c/0	a b/a	b/a alpha beta gamma				
	bcc	10.85,		,	, ,	,	,		
С	edelt	ewidth		reltyp	sdftyp	magtyp	red	cord	
	0.001	1.2		nrl	mjw	mag	2r	nd	
С	outtyp) bzqlty		maxitr	pmix				
	update 4			100	0.024				
С	ntyp								
	3								
С	type	ncmp	rmt	field	l_max	anclr	conc		
	Fe1	1	0	0	2	26	100		
	Fe2	1	0	0	2	26	100		
	Li	1	0	0	1	3	100		
С	natm								
	8								
С	atmicx					atmtyp			
	0		0		0	Li			
	0.5		0		0	Fe1			
	0		0.5		0	Fe1			
	0		0		0.5	Fe1			
	0.25		0.25		0.25	Fe2			
	0.25		0.25		0.75	Fe2			
	0.25		0.75		0.25	Fe2			
	0.75		0.25		0.25	Fe2			
с –									



冬にひとつの不純物が入った場合の電子 状態を計算する。 希薄不純物の計算が可能。 大きな格子緩和は今のところ難しい。 グリーン関数法でのみ可能。

C				inpu	t data			
с	go	file		·				
	go	data/	fe_li					
с	brvtyp	а	c/	′a b∕a	alpha b	eta gam	na	
	bcc	5.43						
C	edelt	ewi	, dth	, reltvp	sdftvn	, maatvp	, record	
C	0.001	1	2	nrl	miw	maa	2nd	
c	outtyn	bza	- 1+v	maxitr	nmi x	initig	2110	
C	undate	4	209	100	0 024			
c	ntyn	т		100	0.02-			
C	1							
c	T typo	ncmn	rm+	fiold	1 may	ancln	conc	
C	суре	ncmp 2			2 L_IIIUX		100	
	ге	Ζ	Ø	Ø	2	20	TOO	
						3	0	
С	natm							
	1							
С	atmicx					atmtyp		
	0		0		0	Fe		
с -								

KKR法のおさらい





 $g = g_0 + g_0 V g_0 + g_0 V g_0 V g_0 + g_0 V g_0 V g_0 V g_0 + \dots$ $= g_0 + g_0 t g_0$







 $G = g_0 + g_0 t g_0 + g_0 t g_0 t g_0 + g_0 t g_0 t g_0 t g_0 t g_0 + \dots$ = $g_0 + g_0 T g_0$ = $g_0 [1 - t g_0]^{-1}$



$$\tilde{G} = g_0 \left[1 - t_{\text{host}} g_0 \right]^{-1}$$

◆不純物に置き換えたらどんな散乱が起こるかを考える。

$$G = \tilde{G} \left[1 - (t_{\text{impurity}} - t_{\text{host}}) \tilde{G} \right]^{-1}$$







$$g_0 t_i g_0 t g_0 t g_0$$

$$\begin{split} & G = \tilde{G} + \tilde{G}(t_i - t)\tilde{G} + \tilde{G}(t_i - t)\tilde{G}(t_i - t)\tilde{G} + \dots \\ & = \tilde{G}\Big[1 - (t_i - t)\tilde{G}\Big]^{-1} \end{split}$$

CPA

(coherent potential approximation) コヒーレント・ポテンシャル近似



◆濃度を自由に選ぶことができる。




CPA

 不規則に並んだ原子の平均的性質を表す有効 媒質のt行列 (coherent t-matrix)を求める。
Coherent t-matrixは下の関係を満たす。



C				inpu	ıt data			
с	go	file						
	go	data/	′fe_li					
С	brvtyp	a c/		′a b⁄a alpha beta gamma				
	bcc	5.43	,	,	, ,	,	,	
С	edelt	ewidth		reltyp	sdftyp	magtyp	record	
	0.001	1.	2	nrl	mjw	mag	2nd	
С	outtyp	bzq	lty	maxitr	pmix			
	update	4	-	100	0.024			
С	ntyp							
	1							
С	type	ncmp	rmt	field	l_max	anclr	conc	
	FeLi	2	0	0	2	26	50	
						3	50	
С	natm							
	1							
С	atmicx				atmtyp			
	0	0		0		FeLi		
с -								· — —



さらに・・・

◆スーパーセル法とCPAを組み合わせれば 部分不規則型の計算が可能。









◆CPAを用いて2種類の元素を混ぜる







・ター・ポーリング曲線



♦ Fe, Co, Ni等の磁性原子と遷 移金属原子の合金

◆ 原子あたりの磁気モーメントは だいたい同じような振る舞い



◆ 枝分かれも含めて実験をよく 再現する。

> H. Akai, Hyperfine Interactions 68 (1991) 3 H.P.J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals* (1991)

ー・ポーリング曲線(キュリー温度)





◆ モーメントの縦揺らぎが小さい 範囲では実験をよく再現する。



C. Takahashi et al, J. Phys.: Condens. Matter,19 (2007) 365226 H.P.J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals* (1991)

半導体GaAs中の不純物

∨族 Ⅲ族 ◆ ◆As位置にBを混ぜてゆく。 → アクセプター





Ga(As,B)



半導体GaAs中の不純物

Ⅲ族 V族 ◆Ga位置にAsを混ぜてゆく。 → ドナー





(Ga,As)As



Pyrite type MX₂

FeS₂, CoS₂, NiS₂, CuS₂, CoSe₂, NiSe₂, ... など

◆様々な電気的・磁気的性質を示す。

◆構造はやや複雑で隙間が多い。



Pyrite type MX₂



K. Adachi, Mangetism of Compounds, Shokabo, Tokyo, 1996.



 $Fe_{1-x}Co_xS_2$



$Co_{1-x}Ni_xS_2$



LaMnO₃





$La_{1-x}(Ca,Sr)_{x}MnO_{3}$

$$ca^{2+}/Sr^{2+} \longrightarrow La^{3+}$$

Mn³⁺ \longrightarrow Mn⁴⁺

◆強磁性→反強磁性

 Colossal magnetoresistance (CMR)



Figure 5. (a) Magnetic and electronic phase diagrams of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ and $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. The various states are: paramagnetic insulating (PI), paramagnetic metal (PM), canted insulating (CI), ferromagnetic insulating (FI), ferromagnetic metal (FM), canted antiferromagnetic insulating (CAFI), and charge-ordered insulating (COI). T_C , T_N , and T_{CO} , are Curie, Néel, and charge-ordering temperatures, respectively. (b) Phases diagram for $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Labelling of phases is the same as in (a). (Reproduced from [49] (a) and [42] (b).)

A.P. Ramirez, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 8171.

 $La_{1-x}Ca_{x}MnO_{3}$



 $La_{1-x}Ca_{x}MnO_{3}$



 $La_{1-x}Ca_{x}MnO_{3}$







安達健五,化合物磁性局在スピン系 (裳華房 1996).







SmFe 2-17系

(Sm_{1-x}Ce_x)₂(Fe_{1-y}Co_y)₁₇N₃の生成熱(左)およびキュリー温度(右)





SmFe 1-12系

 $Sm(Fe_{1-x}Co_x)_{12}(N_{1-y}S_y) の磁化 (左) およびキュリー温度 (右)$



































-60

-80

-1.2

-1

-0.8

-0.6

-0.4

energy (Ryd)

-0.2

0

0.2

0.4

0.6

-30

-40

-50

-1.2

-1

-0.8

-0.6

-0.4

enerav (Rvd)

-0.2

0

0.2

0.4

0.6



Fe中不純物の超微細場



周期的ふるまい

◆Fe中不純物の超微細場は周期的に変化する。



H. Akai, et al., Prog. Theor. Phys. Suppl. 101 (2000) 11

周期的ふるまい

◆ 超微細場の周期的ふるまいはs電子状態 密度の変化から説明される。

- ◆s-d混成により結合状態と反結合状態に 分かれる。
- ◆ 多数スピン↓はより深いポテンシャルを持つ。
- ◆↑スピンのd電子の方が広がっているため sd混成が強い。
- ◆結合状態に対して↑の方がs電子の成分が多い。





◆反結合状態のフェルミレベルからの相対的な位置に対して超微細場が変化する。












格子緩和

◆緩和に対して全エネルギーを計算し、最小になるところを求める。



◆周りの原子に働く力を計算する。

Fe中不純物の超微細場

◆ 実験的な不純物濃度は低いが、格子緩和の効果が大 きい。

- △ スーパーセル法
- □ 不純物問題
- ◆ 実験



M. Sasaki, Doctor Thesis, Osaka Univ. (2000)



◆スーパーセル法を用いることで複雑な系の 計算が可能になるが、計算の規模も大きく なる。





まとめ

◆混晶や不純物、超構造などをシミュレート するにはスーパーセル法、不純物問題、 CPAなどがあり、求めたい系の性質や物 理量に応じて使い分ける必要がある。

◆いくつかの計算例を挙げた。