

DFT 計算を活用した 新奇トポロジカルらせん磁性体の戦略的高圧合成

小野瀬雅穂

東京大学 工学系研究科 物理工学専攻 賀川研究室 博士2年
(大阪大学 石渡研究室へ研究指導委託中)

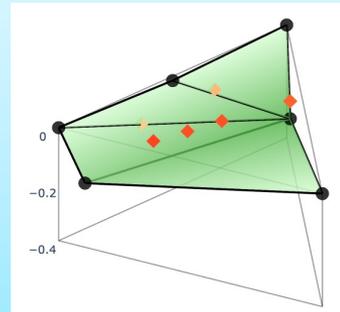
専門分野： 固体物理学（実験系）

高圧合成

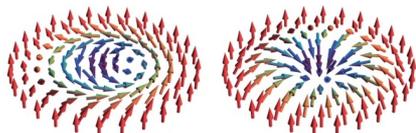


超高圧(~8万気圧)の
極限環境を利用した
遷移金属酸化物の
新物質合成

第一原理計算 (DFT計算)

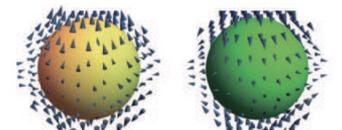


高圧下での
構造安定性評価に
基づく候補物質の
スクリーニング・
合成条件の検討



Skyrmion

トポロジカルらせん磁性体の新物質開拓



hedgehog

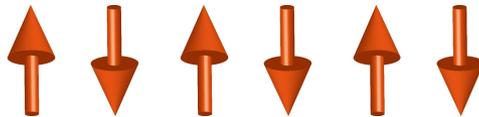
anti-hedgehog

背景(1): トポロジカルらせん磁性体とは

強磁性体



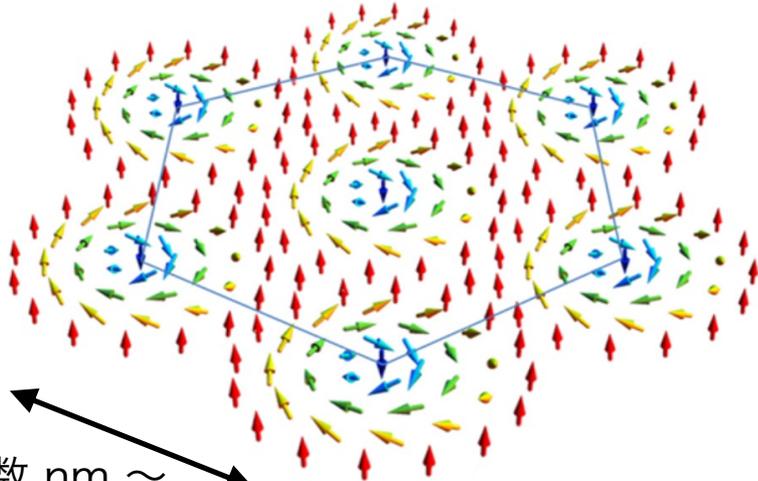
反強磁性体



らせん磁性体



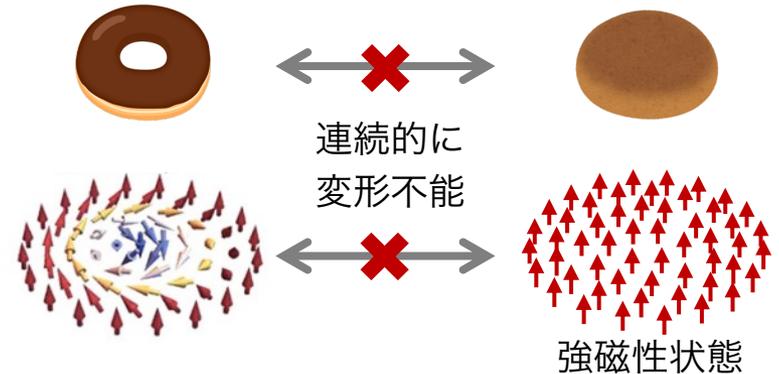
トポロジカルらせん磁性体



数 nm ~
数百 nm

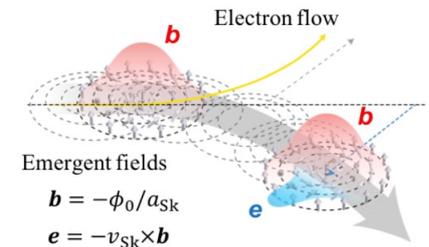
渦状の特異な
スピン構造

✓ トポロジカルに保護された安定性を持つ



✓ 低電流で駆動可能

(強磁性磁壁の場合の
10万分の1以下)



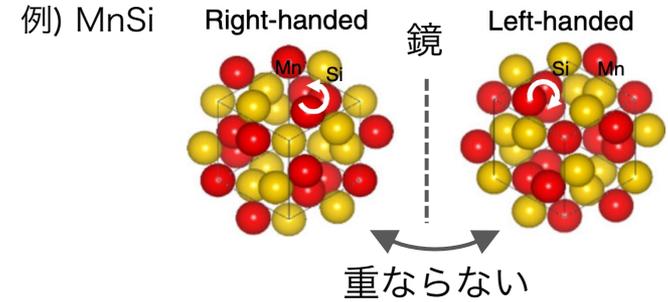
⇒ 次世代磁気メモリ素子としての応用可能性?

背景(2): トポロジカルらせん磁性体におけるこれまでの物質探索

material	content	space group	magnetic modulation (nm)	spin texture
MnSi ^{10,73}		$P2_13$	18	Bloch Sk ^b
Fe _{1-x} Co _x Si ^{12,74}	$0.05 \leq x \leq 0.7$	$P2_13$	30–230	Bloch Sk
MnGe ^{68,75}		$P2_13$	3–6 ^d	3q-HL ^e
FeGe ^{76,77}		$P2_13$	70	Bloch Sk
Mn _{1-x} Fe _x Ge ^{78,79}	$0 \leq x \leq 0.3$	$P2_13$	3–4	HL
MnSi _{1-x} Ge _x ⁸⁰	$0 \leq x \leq 0.25$	$P2_13$	9–18	Bloch Sk
	$0.3 \leq x \leq 0.6$	$P2_13$	2.0–2.5	4q-HL
	$0.7 \leq x \leq 1$	$P2_13$	2.5–3.0	4q-HL
Co _{10-x/2} Zn _{10-x/2} Mn _x ^{81–83}	$0 \leq x \leq 6$	$P4_132$	115–187	Bloch Sk ^g
	$x = 6$	$P4_132$	73–110	Bloch Sk ^h
Co ₈ Zn ₉ Mn ₃ ³¹		$P4_132$	90	Bloch Sk meron-lattice
Co _{8-x} Fe _x Zn ₈ Mn ₄ ⁸⁴	$0 \leq x \leq 4.5$	$P4_132$	100–370	Bloch Sk
FeCo _{0.5} Rh _{0.5} Mo ₃ N ⁸⁵		$P4_132$	110	Bloch Sk
EuPtSi ^{86–88}		$P2_13$	1.8	Bloch Sk
Cu ₂ OSeO ₃ ^{89–91}		$P2_13$	62	Bloch Sk
Mn _{1.4} Pt _{0.9} Pd _{0.1} Sn ^{92,93}		$I-42m$	135	anti-Sk
GaV ₄ S ₈ ⁹⁴		$R3m$	17	Néel Sk
GaV ₄ Se ₈ ^{95,96}		$R3m$	19	Néel Sk
VOSe ₂ O ₅ ⁹⁷		$P4cc$	140	Néel Sk
Fe/Ir(111) ³⁸			1	Néel Sk
PdFe/Ir(111) ⁹⁸			3	Néel Sk
(Ir/Co/Pt) ₁₀ ⁹⁹			30–90	Néel Sk
CBST/BST ¹⁰⁰				Néel Sk
SrIrO ₃ /SrRuO ₃ ¹⁰¹				Néel Sk
BaTiO ₃ /SrRuO ₃ ¹⁰²				Néel Sk
Gd ₂ PdSi ₃ ⁶⁹		$P6/mmm$	2.5	Bloch Sk
Gd ₃ Ru ₄ Al ₁₂ ⁷⁰		$P6_3/mmm$	2.8	Bloch Sk
SrFeO ₃ ^{72,103}		$Pm\bar{3}m$	1.8	4q-HL

ヘテロ接合
界面系

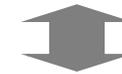
反転対称性が破れた結晶構造を持つ系



… 物質開拓や発現機構の解明が
比較的進んでいる

反転対称性を備えた結晶構造を持つ系

- 短いらせん周期 → 応用面で有利
- らせんのヘリシティ(巻き方)の自由度 → 多彩なトポロジカルらせん磁気秩序発現の可能性 (基礎研究上の興味)

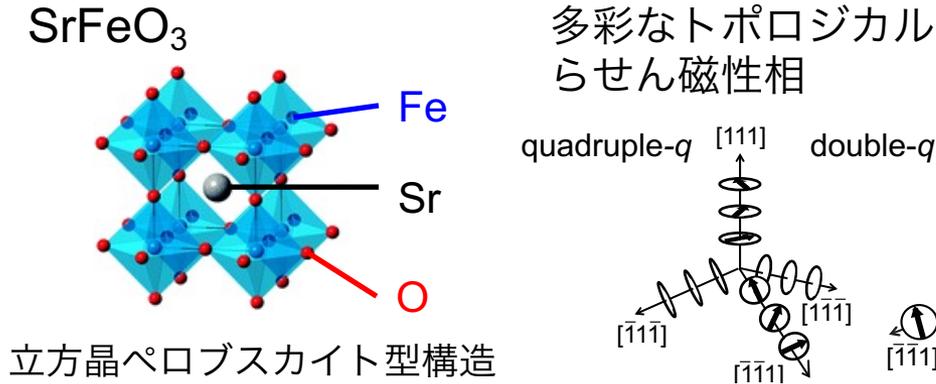


物質の報告例が極めて限られており、
発現機構の統一的理解も進んでいない

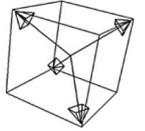


さらなる新物質開拓の必要性

研究内容: SrFeO₃の周辺における新奇トポロジカルらせん磁性体の開拓

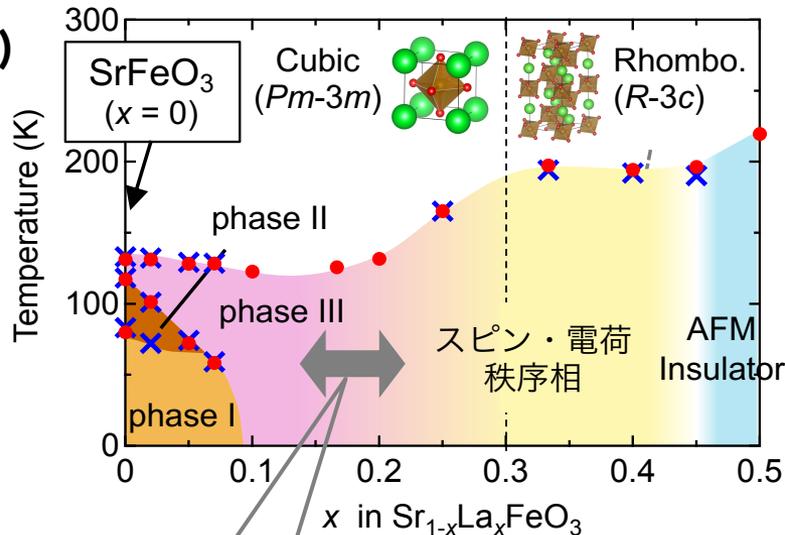


- (1) 異常高原子価状態の Fe⁴⁺ の存在による強い dp 混成
→ らせん磁気秩序の安定化
- (2) 立方晶構造の高い対称性
→ 複数のらせんの重ね合わせ



S. Ishiwata et al., Phys. Rev. B **101**, 134406 (2020).

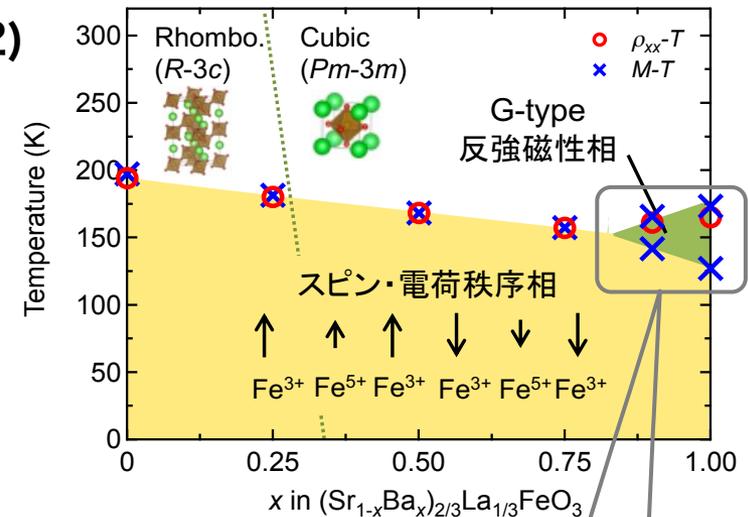
成果(1)



SrFeO₃ の多彩なトポロジカルらせん磁性相と、隣接するスピン・電荷秩序相との関係性を解明

M. Onose et al., Phys. Rev. Mater **4**, 114420 (2020).

成果(2)

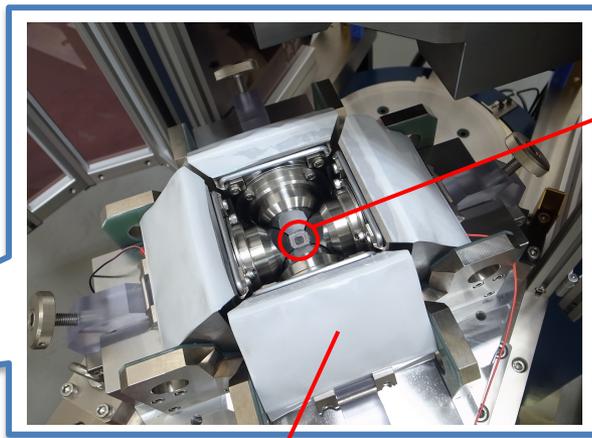


これまで合成報告が無かった組成領域でスピン・電荷秩序相と反強磁性相の非自明な相競合状態を発見

M. Onose et al., in preparation.

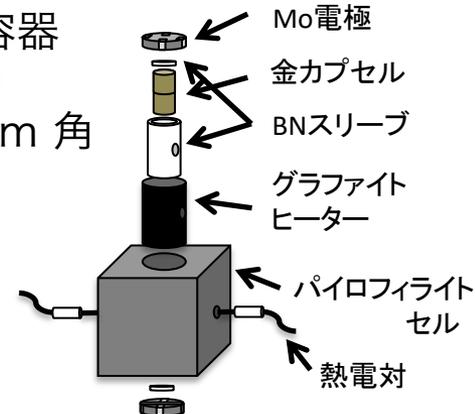
研究手法(1): 高压合成法

キュービックアンビル型
高压合成装置



アンビル (超硬合金製)

試料容器
(セル)
~ 1cm 角



~ 8万気圧, ~ 1500 °C

😊 超高压の極限環境の利用 → 新物質開拓に有効 (特に異常高原子価状態の Fe^{4+} を含む系)

😞 合成準備に多くの手間がかかる
試行錯誤を繰り返して目的物質を合成するまでに多くの時間がかかる



高压合成と **DFT計算** を組み合わせた、より効率的な新物質合成の方法論の開拓

高压下での結晶構造の安定性の評価

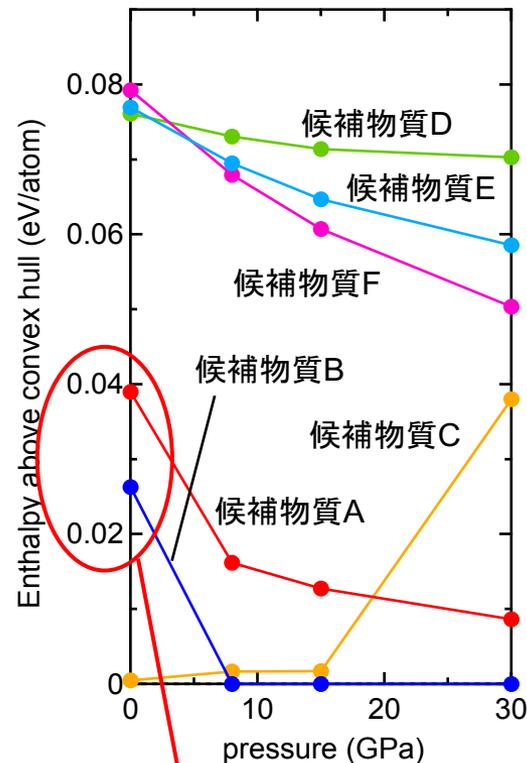
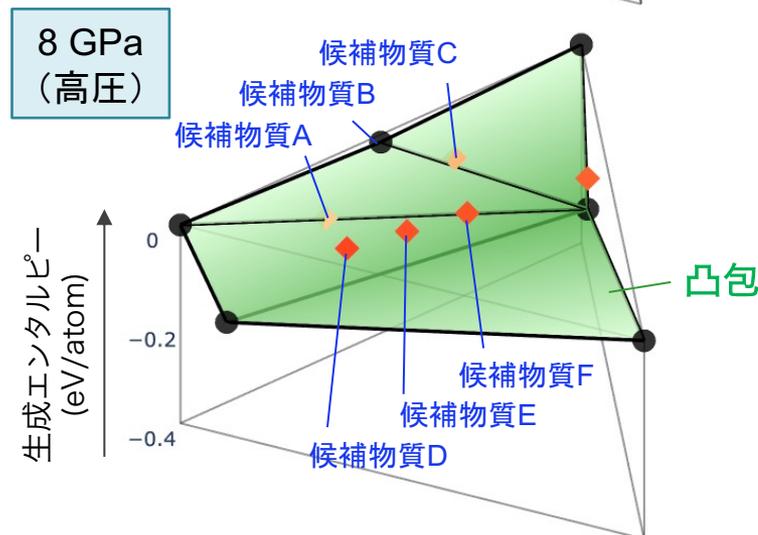
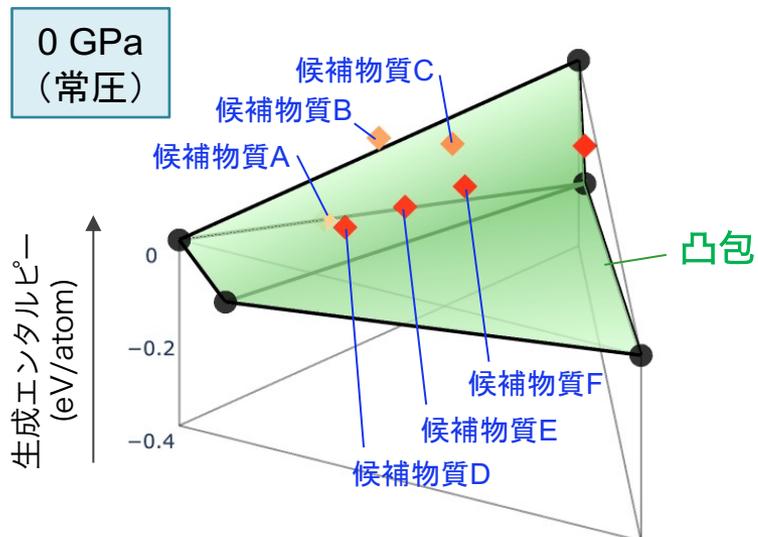
→ 候補物質のスクリーニング / 合成条件・合成経路の検討

研究手法(2): DFT計算に基づく高压下の構造安定性評価

圧力下での構造最適化計算

→ 相図作成・生成エンタルピーの計算

→ 凸包 (convex hull) の構築による熱力学的安定性の評価



6種の新物質候補のうち、
2つは高压下で
分解エネルギー低下

実際に
高压合成法により
合成成功!

自己 PR

所持スキル

DFT計算

Quantum ESPRESSO

- ・ 構造最適化計算
- ・ バンド計算



プログラミング

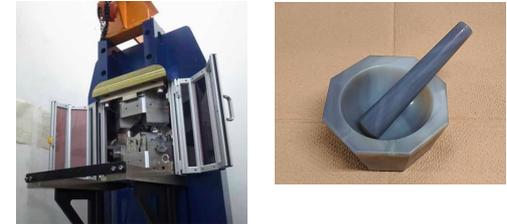
Python

- ・ DFT計算の逐次実行・結果処理・結果の可視化のためのユーティリティの作成
- ・ OSSライブラリの活用

pymatgen

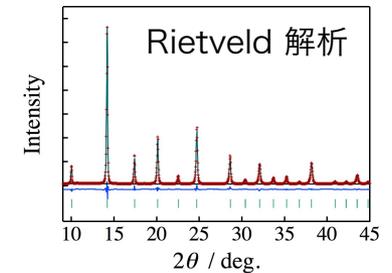
物質合成

- 高圧合成法
- 固相反応法



結晶構造解析

- 粉末X線回折
- 粉末中性子回折



物性測定

- 基礎物性測定（磁化・電気抵抗・比熱）
- メスバウアー分光
- ラマン分光
- 走査型電子顕微鏡



インターンシップに期待すること

企業での物質・材料開発において、実験と計算科学・データ科学の連携がどのようにおこなわれているのか？

また、そこでこれまでの自分の研究経験をどう活かせるか？ を知る