公開

研 究 終 了 報 告 書

「第一原理計算に基づくトポロジカル磁性材料探索」

研究期間:2020 年 10 月～2024 年 3 月
研 究 者:野本拓也

1. 研究のねらい

潜在的な応用可能性を持つトポロジカルな現象および物質は多数知られているものの、実際の工学応用の観点で有力な候補物質としては、磁気スキルミオン物質やノンコリニア反強磁性体に代表されるトポロジカル磁性材料が一頭地を抜いた状況にある。特に、近年発見された Gd/Eu 系磁性体における短周期磁気スキルミオン相は高情報密度を保持できる情報担体として注目を集めており、また反強磁性体であるにもかかわらず巨大異常ホール効果を示すことで知られるワイル反強磁性体 Mn_3Sn は、通常の強磁性体と比べて外部磁場による摂動に強い、漏れ磁場が小さい、応答速度が速いといった反強磁性体としての利点を保持しつつ、その磁気ドメインの検出や制御が可能という点で、次世代型磁気メモリとしての応用が期待されている。このような有用なトポロジカル磁性材料を効率的に探索・設計するためには、これらの現象の微視的な発現機構やその制御方法をきちんと理解すること、そして、それらの情報を含み、実用性と規模の点で信頼に足る磁性体のデータベースを構築することが極めて重要である。そこで、本研究課題では、(1)磁気スキルミオン物質およびトポロジカル反強磁性体を対象とした磁気構造計算手法を開発し、その発現機構の系統的な理解を目指す、(2)トポロジカル反強磁性体に対するドメイン制御理論の構築、および複雑磁気構造物質における内因性・外因性ホール効果の計算手法開発を行い、実際のスピントロニクス応用を念頭においた物性評価手法を確立する、(3)新規トポロジカル磁性体探索のための磁気構造予測手法を開発し、開発した手法を用いて磁性体データベースを構築、新材料探索を行う、という 3 つのテーマを軸に研究を実施する。そして、第一原理計算に基づく機能性トポロジカル磁性材料の物質提案を行うことで、トポロジカル磁性材料によるスピントロニクスの実現に向けたブレイクスルーを生み出すことを目標とする。

さきがけ PRESTO

2. 研究成果

(1)概要

本研究課題で取り組んだ 3 つのテーマそれぞれについて一定の成果が得られた。1 つ目のテーマである短周期磁気スキルミオン系とノンコリニア反強磁性体の磁気構造計算に関しては、Local force method と呼ばれる第一原理電子状態計算から古典スピン模型を導出する手法を用いて、$ThCr_2Si_2$ 構造を持つ希土類磁性体に対する網羅的な磁気構造計算を行った。この計算により、$ThCr_2Si_2$ 構造でスキルミオン相の発現に有利な弱イジング異方性が普遍的に現れることを示し、スピン間相互作用計算と組み合わせて新規スキルミオン候補物質の提案を行った。また、遷移金属を層間挿入した遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)系に対する同手法の適用により、その複雑な磁気構造の挿入金属や母物質に対する依存性を単純な模型の言葉で理解することにも成功した。2 つ目のテーマであるトポロジカル反強磁性体のドメイン制御理論構築および輸送応答特性の計算手法開発に関しては、実験グループとの共同研究により Mn_3Sn におけるスピン波モードやギルバートダンピング係数の同定、またカイラルスピン回転と呼ばれる反強磁性体に特有の磁気ダイナミクスを利用した、電流による 100%磁化反転を実現し、ノンコリニア反強磁性体の実用化に向けた先駆的成果をあげた。輸送特性計算に関しては、Kernel Polynomial method (KPM)とGPUを用いた実空間計算手法をホール効果の計算に適用することで、解析計算によるアクセスが困難な短周期から長周期の磁気スキルミオン構造下での輸送応答を系統的に計算することに成功し、そのクロスオーバーの起源やスケーリングなどを明らかにした。3 つ目のテーマである磁気構造予測手法開発に関しては、クラスター多極子理論に基づく磁気構造生成手法を磁気構造データベースである MAGNDATA に適用し、クラスター多極子基底が実際に物質中で実現する磁気構造を記述する自然な基底となっていることを示した。また、有限 Q 構造を持つ磁気構造に理論を拡張することで、より広範囲の磁気構造を取り扱うことが可能となり、本手法を用いた新規磁性体探索の土台が完成した。さらに、本手法と結晶構造データベースを組み合わせたハイスループット計算を行うことで、新規トポロジカル反強磁性体の物質提案を行った。そのほか、有限温度における構造最適化手法の開発や、反強磁性 TMR 効果の理論研究、スピン結晶群解析手法の開発と適用など、当初の想定と異なる関連分野においても一定の成果が得られた。

(2)詳細

<u>研究テーマ1「短周期磁気スキルミオン系とノンコリニア反強磁性体の磁気構造計算」</u>

本研究テーマにおける主要成果は $ThCr_2Si_2$ 構造を持つ希土類磁性体に対する磁気スキルミオン相の計算[代表論文 2]、および遷移金属を層間挿入した TMD 系に対する磁気構造計算である。

近年、$GdRu_2Si_2$ における短周期磁気スキルミオン相の発見に端を発し、$EuAl_4$ および $EuGe_4$ など、$ThCr_2Si_2$ 構造に属する化合物で短周期磁気スキルミオン相や多重 Q 磁気構造が次々と報告され、注目を集めている。本テーマでは、短周期磁気スキルミオン相発現機構の系統的な理解に向けた第一歩として、$ThCr_2Si_2$ 構造に対する網羅的な第一原理計算計算を行い、スキルミオン発現機構の解析と新物質提案を行った。具体的には、スキルミオン相の発現に不可欠な弱い磁気異方性を持つ Gd と Eu を Th サイト、Zn, Cd, Hg を除いた全ての 3*d*, 4*d*, 5*d* 遷

移金属を Cr サイト、Sr および Ge を Si サイトの候補元素として考慮し、計 96 物質に対して第一原理計算による磁気異方性の評価および Local force method による古典スピン模型の導出を行い、磁気スキルミオン相の安定性について議論した。その結果、DFT のレベルでは $GdRu_2Si_2$ の磁気異方性が正しく評価されないものの、DFT+U 計算により改善されること、そして 96 物質中 88 物質が弱イジング異方性を示すことから、$ThCr_2Si_2$ 構造が本質的に磁気スキルミオン相の発現に有利な構造であることを明らかにした。また、スピン間相互作用の解析と組み合わせることで、$GdRu_2X_2$, $GdOs_2X_2$ および $GdRe_2X_2$ (X = Si and Ge)が短周期磁気スキルミオン物質の有力候補であり、$GdAg_2X_2$, $GdAu_2X_2$ や $EuAg_2X_2$ などもその可能性があることを示した。最近、本さきがけの関グループによって $GdRu_2Ge_2$ においてスキルミオン相の発現が示唆される実験結果が得られているが、本成果はその結果ともコンシステントとなっている。

遷移金属を層間挿入した TMD 系は、$Cr_{1/3}NbS_2$ 系におけるカイラルソリトン格子や、最近 $Co_{1/3}NbS_2$ と $Co_{1/3}TaS_2$ で観測された時間反転対称性を破るノンコリニア反強磁性構造など、挿入元素や母物質となる TMD の種類によってさまざまな磁気構造が発現することが知られ、精力的な研究がなされている。磁気構造の発現機構は一般に複雑で、現状、個別の物質に対する各論的な研究がほとんどであるため、元素置換によって様々な磁気構造が発現するこの系は、複雑な磁気構造の発現機構を系統的に理解するために最適なプラットフォームと言える。本研究では、M_xTX_2 (x = 1/3, 1/4)の組成を持つ化合物に対して、層間挿入元素(M)や母物質となる TMD(TX_2)の種類を変えながら磁気構造計算を行い、その一般的な傾向を調べた。その結果、x = 1/3 と 1/4 のどちらの系の磁気構造も、M = Cr を出発点としたリジッドバンド的計算で多くの実験結果が再現されること、また x = 1/3 の系については、その磁気構造の M 依存性が d 電子密度に対する 2 重交換・超交換相互作用の変化という単純な物理で大まかに記述できることを明らかにした。狙った磁気構造を効率的に設計するためには磁気構造発現機構の直感的な理解が必要不可欠であり、本研究は遷移金属を層間挿入した TMD という比較的複雑な磁性体においてもそのような理解が可能であることを示した点で重要な結果と考えている。

<u>研究テーマ 2「トポロジカル反強磁性体のドメイン制御理論および複雑磁気構造物質のホール効果の計算」</u>

本研究テーマにおける主要成果はノンコリニア反強磁性体 Mn_3Sn の磁気ドメイン制御に関する研究[代表論文 1]と、KPM+GPU を用いた実空間計算による複雑磁気構造系に対する異常ホール効果の計算である。

Mn_3Sn は室温においてマクロな磁化をほぼ示さない反強磁性体であるが、その秩序変数は磁気モーメントと同じ規約表現に属する八極子自由度で記述され、反強磁性体でありながら強磁性体と同様向きづけられた秩序変数を持つ。これは、従来の強磁性スピントロニクス素子を Mn_3Sn によってそのまま互換できる可能性を示唆しているが、そもそも反強磁性体の磁気ダイナミクスや輸送特性は強磁性体と大きく異なり、実際の Mn_3Sn において実応用に耐えうる検出および制御手法を確立できるかどうかが重要な課題であった。そこで、本テーマでは、CREST トポロジーの中辻グループとの共同研究により Mn_3Sn の磁気構造の検出と制御に関する理論提案および実験での実証を行った。Mn_3Sn はカゴメ面直にスピン蓄積を注入することで全ての

スピンが一斉回転するような磁気ダイナミクスが生じることが知られている。本研究では、カイラルスピン回転と呼ばれるこの現象を微小なバイアス磁場で制御することで、電流による 100%磁化反転ができることを Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式に基づく数値シミュレーションで示し、実験的にも実証した。この現象の観測のためには、Mn_3Sn に面内 2 回対象の磁気異方性が存在することが重要であるが、Mn_3Sn 特有の磁気異方性発現機構により、弱い一軸歪みが比較的大きな 2 回対称異方性を生むことも理論計算によって示された。これは、Mn_3Sn の磁気構造が一軸歪みで簡単に制御できることを示しており、この系特有の応用の可能性が広がる成果となった。また、磁気ドメインの検出方法として重要な TMR 効果に関しても成果をあげており、反強磁性である Mn_3Sn が有限の TMR 効果を示すことを理論計算と実験で示している。これらの成果は本さきがけと共同でプレスリリースを行なっており[その他の成果:プラスリリース 1]、トポロジカル反強磁性体の実応用に向けた先駆的な成果であると考えている。

トポロジカルホール効果(THE)や異常ホール効果はトポロジカル磁性体が示す代表的な輸送応答現象である。特に、スピン軌道相互作用(SOC)に依存しない THE は、磁気構造の幾何学的なトポロジーによって特徴づけられる現象であり、磁気スキルミオン相の検出機構としても注目を集める。従来、THE は 2 つの極限で直感的に理解されており、スキルミオン密度が希薄な極限では、THE の大きさは実空間でのスキルミオン密度に比例する。一方、スキルミオン密度が密な極限では、量子ホール効果とのアナロジーが成り立つ領域になり、THE の大きさはスキルミオン形成によるバンドの折りたたみ数に比例、すなわちスキルミオン密度に逆比例する。従来の解析的なアプローチでは、この両極限の間の領域を取り扱うことが困難であったが、本テーマでは KPM と GPU を活用した実空間計算手法を適用することで、そのクロスオーバー現象を系統的に調べることに成功した。特に、そのクロスオーバー点が、従来考えられてきたスキルミオン格子長と平均自由行程との比ではなく、平均自由行程の平方根との比によって決まることを示し、また、解析計算が困難な非断熱効果による THE の抑制効果などを記述することにも成功した。また、THE のような磁気構造の幾何学的性質に起因する応答現象は、通常の磁気空間群に基づく解析で判断することはできない。このためには、SOC の影響を無視したスピン結晶群解析の手法を適用する必要があるが、本研究課題ではスピン空間群同定コードを開発・公開し、磁気構造データベースを用いた解析により、応答現象に対するスピンと軌道の影響を系統的に調べることにも成功した。本課題で開発したスピン空間群同定コードは現状公開されている世界で唯一のものであり、近年の SOC フリー現象に対する注目度からも、当該分野の発展において重要な成果であると考えている。

<u>研究テーマ 3「磁気構造予測手法の開発とデータベース構築による新規トポロジカル磁性体探索」</u>

本テーマでは、トポロジカル磁性材料探索のための磁気構造予測手法開発、および開発した手法を用いたハイスループット計算を行なった。研究代表者等は近年、クラスター多極子(CMP)理論を用いた磁気構造生成手法を開発しているが、本テーマでは CMP 法による磁気構造生成手法を磁気構造データベース MAGNDATA に対して適用し、網羅的なベンチマーク計算を行なった。CMP 法は、結晶中で実現しうる任意の磁気構造を再現できる基底となる磁気構造を、多極子理論に基づいて系統的に生成する手法であるが、本手法の基底磁気構造

が実験的な磁気構造をどの程度記述できるかは未知数であった。MAGNDATA に収録されている有限伝搬ベクトルを持たない(Q=0)磁気構造に対して本手法を適用した結果、96%の磁気構造がわずか 3 つ以内の CMP 基底で記述できることがわかり、本手法の有効性が示された。また、実際に第一原理計算を用いた解析により、80%程度の物質の磁気対称性を正しく再現できることも確認された。さまざまなアルゴリズムや計算コードが存在する結晶構造予測と異なり、磁気構造の系統的な予測手法は現状ほとんど存在せず、本手法は MAGNDATA のような広域な磁気構造群に対してその有効性が検証された世界で唯一の磁気構造予測手法であり、新規磁性材料を探索する上で大きな成果であると考えている。また、本手法は Q=0 の磁気構造への適用を念頭において開発されたが、本テーマでは磁気構造生成の際に用いる仮想結晶の概念を変更することで有限伝搬ベクトルの磁気構造も生成可能であることを示し、その実装も行なった。さらに、これを用いて、α-Mn や $Co_{1/3}NbS_2$ の磁気構造生成を行い、実験的に観測されているこれらの磁気構造が、やはり少数のクラスター多極子で記述されることを示した。また、本テーマでは、CMP 法を結晶構造データベースである Atomwork-Adv(NIMS)に適用し、実際にトポロジカル磁性体探索を行う研究も実施している[代表論文 3]。この研究では、実験的に反強磁性転移温度が 0°C 以上であることが知られている 230 の物質に対して本手法を適用し、34 物質が Mn_3Sn のように強磁性体と同じ磁気対称性に属する反強磁性体の候補物質であることを示した。この中でも、特に MnPtAl や Fe[NCN]は実験的に磁気構造が完全に同定されていない反強磁性体であり、本研究により新たに提案されたトポロジカル反強磁性である。本手法をより広域な物質群に対して適用することで、様々な新規トポロジカル磁性体を発見できる可能性を秘めており、反強磁性スピントロニクス分野の貢献に大きく寄与できると考えている。

3. 今後の展開

本さきがけ研究課題において、研究提案段階で想定していた内容で達成できなかった研究テーマ、具体的には磁気スキルミオン相の周期性制御やスピン移行トルクによるノンコリニア反強磁性体のドメイン制御理論の構築、複雑磁気構造物質に対する内因性・外因性ホール効果の第一原理計算などは、当該分野における重要性から今後も注力する予定である。また、トポロジカル磁性体探索に関しては、やはりデータベース構築が今後の探索の効率化において重要であると考えている。結晶構造データベースを用いた網羅計算の結果は既に蓄積されており、これらをきちんとデータベース化・公開することにより本分野の発展を促進し、トポロジカル磁性体の実応用に向けた研究を実施していく。また、研究提案時に想定していなかった発展として、反強磁性TMR 効果の理論構築とスピン結晶群解析があげられる。TMR 効果は、強磁性スピントロニクス素子との互換性を考えた際に最も重要な素子性能の一つであり、反強磁性体における TMR 効果の効果的な見積もり手法の確立と直感的な理解は反強磁性スピントロニクス分野において極めて重要な課題である。また、スピン結晶群解析は、SOC に起因する応答と SOC フリーな応答を対称性の観点から区別することで、通常小さなエネルギースケールである SOC に起因する応答を対称性の情報だけからスクリーニングするというのが基本的な戦略である。一方、SOC に起因した応答が常に小さいわけではなく、また。このようなエネルギースケールに注目する解析は SOC 以外の物理にも展開できると考えている。これらの研究分野は今後ますますの発展が予想され、本さきがけ研究期間内に得た知見をもとに、その発展に寄与していきたい。

4. 自己評価

研究成果概要で述べたように、本研究課題で取り組んだ 3 つのテーマそれぞれについて一定の成果が得られた点は評価できると考えている。ただし、研究提案段階で想定していた内容のうち、達成できなかった課題も多く、特に反強磁性体のデータベース化と公開の実施前に研究期間が終了してしまった点については、自身の力不足を実感している。しかしながら、トポロジカル磁性体探索のための計算ツール開発は本研究期間内で大きく前進し、やり残した課題に取り組む準備は既に整っている。本研究期間で得た知見をもとに、これらの課題に一つ一つ取り組んでいきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1)代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:24件

1. "Perpendicular full switching of chiral antiferromagnetic order by current," T. Higo, K. Kondo, T. Nomoto et al., Nature 607, 474 (2022)
トポロジカル反強磁性体である Mn_3Sn の磁気構造を、電流によって反転させることに成功した研究。カイラルスピン回転と呼ばれる反強磁性体に固有の現象を用いた反転機構を提案し、実験結果と良い一致を得た。
2. "Ab initio exploration of short-pitch skyrmion materials: Role of orbital frustration," T. Nomoto and R. Arita, Journal of Applied Physics 133, 150901 (2023)
$ThCr_2Si_2$ 構造を持つ Gd/Eu 系化合物に対して網羅的な第一原理計算計算を行い、スキルミ

オン発現機構の解析と新物質提案を行った研究。90%以上の化合物が弱イジング異方性を示し、$ThCr_2Si_2$ 構造が磁気スキルミオン相の発現に有利な構造であること、磁気相互作用の計算結果とあわせて $GdRu_2X_2$, $GdOs_2X$, $GdRe_2X_2$ (X = Si and Ge)などが短周期磁気スキルミオン物質の有力候補であことを示した。
3. "High-throughput calculations of antiferromagnets hosting anomalous transport phenomena," T. Nomoto, S. Minami, Y. Yanagi, M.-T. Suzuki, T. Koretsune, and R. Arita, Phys. Rev. B 109, 094435 (2024)
本課題で開発していたクラスター多極子展開を用いた磁気構造生成手法を結晶構造データベースである Atomwork-Adv(NIMS)に適用し、トポロジカル磁性体探索を行った研究。実験的に転移温度が 0°C 以上であることが知られている 230 の反強磁性体について計算を行い、その内 34 物質がトポロジカル反強磁性体の候補物質であることを示した。

（2）特許出願

研究期間全出願件数：0 件（特許公開前のものも含む）

（3）その他の成果（主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等）

[招待講演 1]

"Numerical study on the transport phenomena in ferromagnetic and antiferromagnetic skyrmion systems", APW-RIKEN-Tsinghua-Kavli workshop (zoom online) 2021

[招待講演 2]

"反強磁性体の磁気構造制御と探索に関する理論研究", 東北大金研研究会 ~強相関物質における創発物性研究の現状と将来展望~ (東北大学) 2023

[招待講演 3]

"High-throughput calculations of functional antiferromagnets", HIerarchical Structure and Machine Learning (Univ. Tokyo ISSP) 2023

[プレスリリース 1]

"理論計算による高効率な磁気構造予測手法の開発に成功" 2021,

https://www.t.u-tokyo.ac.jp/foe/press/setnws_202102181316587759703432.html

[プレスリリース 2]

"反強磁性体における垂直 2 値状態の電流制御に成功- 不揮発性メモリの超高速化・超低消費電力化への大きな一歩-"

https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2022/7994/

[プレスリリース 3]

"反強磁性体におけるトポロジカルホール効果の実証に成功-磁気情報の新しい読み出し手法としての活用に期待-"

https://www.t.u-tokyo.ac.jp/press/pr2023-04-21-002