

第2分野「計算物質科学イニシアティブ（CMSI）」の社会への情報発信

検討に関する平成23年度活動状況報告・中間報告

2012年3月14日

文責 今田正俊、押山淳、杉野修、常行真司

1. はじめに

戦略分野2と社会とのかかわりは、基礎研究の成果が応用・産業利用に結びつく可能性を通じてという側面と、基礎研究の成果によって他の学問領域への波及効果や物質に関する「知」の増大、すなわち自然認識における新たな概念の形成・知見や発見を、一般国民を含む非専門家に還元していくという文化的側面とに分けられる。

ここでは後者については別の機会に譲り、前者についての平成23年度の活動をまとめる。ここ数十年で計算科学が実験科学と理論科学にならぶ、第3の自然認識の手法としての地位を固めた物理学を例にとっても、新しい原理や現象、機能の発見や確立という基礎研究は、実験結果からのフィードバックはもとより、実験による検証を経ずして、先に進むことはない。産業応用にも結びつきうる計算科学分野での進展のためには、まず実験科学との密接な連携や実験への情報発信が求められている。

実験研究との共同作業を前提としたうえで、社会への情報発信の課題の最大のもは、新たな原理や現象の発見（シーズ）をどのように産業応用の芽へと転化させ、あるいは産業応用が直面している困難や課題（ニーズ）をどう基礎研究のテーマに取り込んでいくかという問題である。このためには研究開発を進めている関連する産業界の現場や研究者とのさまざまなチャンネルでの不断の交流、刺激、コミュニケーションや、時宜を得た共同研究を進めていく必要がある。現状の問題としては、物質・材料分野での産業界の基礎研究離れや、デバイス産業などに顕著に見られるような他のアジア諸国、ヨーロッパ、アメリカなどと比べた日本の地盤沈下がある。しかしながら、その対策となる基礎研究と製品開発に直結する応用研究との間を埋めるような、さまざまな段階の橋渡しを、基礎研究の側から追求する努力は日本においてまだ決して十分ではない。計算科学の側から意識して進めることにより、基礎物質科学における日本の高い質を産業界の活性化に役立てる道と潜在的な可能性は多くの余地があると言える。

エネルギー・環境問題は物質科学の貢献しうるテーマの一つであるが、燃料電池、太陽電池、二次電池などのエネルギー変換の問題と、高機能、新機能、代替機能などを持つ新物質・新材料開発・発見や、次世代デバイスの開発は焦眉の課題と言える。CMSIとしてもこのような方向を追究していくために、別添の記録のような検討と試みが始められている。

計算物質科学としての使命の中で、対応する産業応用がすぐには明らかでないとしても、長期的な視点から人類の直面する課題に対して、有効なアプローチの開拓、計算手法開発、実験の困難な段階での予測などは重要なものである。長期的将来に応用につながる可能性のある、基礎計算科学の成果は、重要な人類の財産であり、また基礎となる機構解明から今後進みうる応用に至るまでの、指針、ロードマップや解決すべき課題の整理も、産業利害を超えた普遍的な価値を持ち、社会への情報発信の価値は高い。これらは「知」の開拓と真理の探究にも連続してつながっており、絶えず社会、他学問分野との間でフィードバックを図らねばならない。

一方、基礎的な発見や解明から製品応用までのタイムスパンが急速に縮まってきているとはいえ、少なくとも数年のスケールを要するのは確かであり、危機進行時の情報発信という、緊急時対応と情報公開については、第 2 分野での比重は高くはないが、危機に対応しうる対策整備においては貢献しうるものもあり、継続的情報発信は不可欠である。

以下に CMSI が平成 23 年度に推進した検討の中で、次世代デバイス、太陽電池・燃料電池、元素戦略の 3 つのテーマについての検討の状況を報告する。

2. 次世代デバイス開発への貢献の可能性

CMSI 企画室物性グループ（浅井義博、今田正俊、押山淳、川島直輝、白石賢二、杉野修、常行真司、藤堂真治）においては、外部講師を招いての勉強会 [2011 年 9 月 3 日、2012 年 3 月 10 日（予定）] などを通じ、計算科学がどのように次世代デバイス開発に関与できるかを検討してきた。今後もこうした検討を進める必要があるが、以下は現時点でのそのとりまとめである。

2.1. 背景

1) テクノロジーの動向

半導体産業を、半導体デバイスの製造・販売という狭義の意味に限れば、我が国の半導体産業は壊滅の危機に瀕していると云える。世界的に見てもデバイス製造・販売そのものが、ビジネスとして有望である可能性は低い。しかしながら、ほとんどあらゆる製造業において、半導体デバイスはその根幹を成しており、その開発はすべてのテクノロジー、産業を支えている。

その半導体デバイス開発は、微細化の極限にまで到達し、ナノメートルのスケールに突入している。

Gordon Moore が提唱したスケーリング則が破綻しつつあり、微細化をさらに推し進める More Moore の重要性は勿論であるが、それ以外の機能を付加する試み、More than Moore、さらには現行の基幹技術である、CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)技術を超えるような新たなデバイス構造の模索、beyond CMOS、が行われている。こうした状況下で、デバイスの開発コストは飛躍的に増加しており、実際の開発製造ラインの建設は、経済的に難しい状況である。

計算科学が実際のデバイス製造プロセス、デバイス設計に有用なものとなるならば、こうしたデバイス開発は効率化され、コストの低減も可能になると期待されている。

2) コンピューティング環境と計算手法

神戸に建設中の「京」コンピュータは、10 PetaFlops のピーク性能を有し、2 期続けてのスパコン TOP1 を獲得した。また、実際のアプリケーションにおいても、RSDFT (Real Space Density Functional Theory) コードが実行効率 43% を記録し、2011 Gordon Bell Prize を獲得した。10,000 - 100,000 原子群（ナノメートルのサイズ）の量子論的電子状態計算は可能になりつつある。

しかし、電子状態計算だけでは、上記のプロセス・シミュレーション、デバイス・シミュレーションは現実のものとはならない。ナノメートル・スケールでの電流、熱流の解析、光応答解析は不可欠のものであろう。新たな手法の開拓、アルゴリズムの開発が必要である。

また、「京」コンピュータ一台では、次世代デバイス開発全体をサポートすることはできない。「京」で培った技術の下方展開により、1PetaFlops 級マシンが全国各研究機関で稼働する状況が欲しい。

3) 科学と工学のコラボレーション

物質科学の側から次世代デバイス開発に寄与することは、テクノロジーへの貢献、さらにはそれを通じて、持続する豊かな生活に資することになり、大きな社会貢献となり得る。逆に、ナノメートルスケールのテクノロジーの諸問題を解決していくことは、基礎科学のフロンティアを押し広げることになる。科学と工学のコラボレーションが期待される。

2.2. 計算科学の貢献

1) 電子状態とデバイス

電子デバイスの性能は第一義的に、物質の電子状態で決定される。現在電子デバイスに使われている材料系に対しては、密度汎関数理論が有効である。その理論の枠内では、ナノメートル・スケールの構造体の電子状態計算は可能となっており、次世代デバイス構造の基本的性質は解明可能である。具体的な例として、surrounding gate 型トランジスタのチャネル材料である、Si/Ge ナノワイヤーがあげられる。ナノ形状と電子状態との関係が解明されれば、デバイス設計に資することが可能となる。また、Si/Ge 系だけでなく、III-V 族系、グラフェン系もチャネル材料として期待されており、それらの電子状態解明は重要な研究ターゲットである。

ただし、実際のデバイス作動状況での電子状態が重要であり、バイアス電圧印可時、ソース・ドレイン電圧印可時の電子状態、電子密度分布を明らかにすることが重要である。量子論的な Kohn-Sham 方程式と電場を記述する Poisson 方程式を連立させることが必要であるが、そうした計算はまだ稀である。

2) 電流・熱流とデバイス

電流・電圧特性に代表されるデバイス・シミュレーションの重要性は大である。実際のナノ界面構造に対して、各種ドーピング状況、バイアス電圧印可状況での

電流・電圧特性の解明が望まれる。バルスティック伝導と拡散伝導のクロスオーバーが起きることが予想され、双方の伝導レジームを共通に取り扱える第一原理的計算手法が望まれる。しかし、現状での第一原理伝導計算は、比較的簡単な系での小規模計算にとどまっており、ナノ界面を直接取り扱うものはない。また、バルスティックと拡散の伝導レジームを共通に取り扱う手法も存在するが、現時点ではモデルハミルトニアンでの取り扱いにとどまっている。

後述する構造決定計算、前述の大規模電子計算と一体となった新しい計算スキームの開発が必要だろう。

さらに熱流の解析シミュレーションの重要性は極めて高い。

3) 構造形成と安定性

デバイス構造の安定性、あるいはそうした構造の作りこみプロセスのシミュレーションも重要である。これらは古典論に基づく、従来からのプロセスシミュレータをナノテクノロジーに向けて置き換えるものと位置づけられる。計算物質科学の側からは、密度行列の近距離性などを利用したオーダーN手法（例えば CON QUEST）による構造決定計算、Car-Parrinello 分子動力学法、時間依存密度汎関数法（Time Dependent Density Functional Theory: TDDFT）などによるダイナミカル計算がひとつの可能性と考えられる。いずれにしても、ターゲットサイズの大規模化、ダイナミカル計算の長時間化が必要となるだろう。

4) 動作原理と材料探索

デバイスの動作原理に関する確たる物理的な説明を与えること、それに基づき新たな材料を提案することは重要である。

例えば MRAM においては、材料としては、FeNiB(fixed layer of 10nm) / MgO(insulating layer) / FeNiB(Free layer of 5 nm)が主に使われている。これは、Niが half metal 的状態密度をもつこと、Feが高い状態密度をもつこと、Bによりアモルファス化し、MgOとの界面での欠陥の生成を防いでいること、などの総合的見地からの結果である。そこでは第一原理計算の寄与もあった。しかしながら現在のMRAMのError rateは1/10くらいであり、通常メモリーでの10万分の1のerror rateには遠く及ばない。そもそも電流と磁化反転の機構については、Landau-Lifshitz-Gilbertの現象論的古典論により解釈されており、量子論に立脚した電流とスピントルクのデバイス理論が望まれる。この意味で、次世代デバイスにおいては、物理学の基礎理論の貢献が期待される。

Phase Change Memoryでは、ヒーターのジュール熱により、相変化を起こしてメモリー機能を持たせている。またReRAMでは、TaO、TiO、NiO、ペロブスカイト化合物などでの、酸素移動がメモリー機能を発現させているとされているが、量子論に基づく理解は乏しく、基礎物理からの貢献が期待される。

5) Metrology との共同

デバイス検査あるいは途中プロセスでの構造体検査には、metrologyが欠かせない。それらは、マイクロスコプでありスペクトロスコプである。しかし、プローブからのデータを3次元的に像として提供するためには、コンピュータシミュレーションによる可視化技術が不可欠である。それも計測とのリアルタイムでのコインシダンスが重要であろう。これは計算物質科学のターゲットではないが、計算科学の果たすべき大きなタスクであろう。

2.3. フィーザビリティ

1) 空間的フィーザビリティ

ナノメートル・スケールの構造体の安定性、電子状態の解明・予測は、10 PFLOPS級コンピュータによって、十分フィーザブルである。

2) 時間的フィーザビリティ

CPMDあるいはTDDFTの数理的構造は類似点が多い。そこではヒルベルト空間のベクトルに対するハミルトニアン演算が主なものとなっている。このハミルトニアン演算のマルチコア・超並列アーキテクチャでの高速化は、10万コア規模計算では、行われていない。いくつかの克服すべき課題のひとつに、Fast Fourier Transformがある。新しいアルゴリズムの開発が望ましい。

3) 精度的フィーザビリティ

物質における電子相関効果を、DFTにおけるセミローカルな近似を越えて取り入れることは、未だ発展途上である。どの程度の精度、規模の計算が可能かは検討中のレベルであろう。

3. 太陽電池・燃料電池について

平成23年度、太陽電池・燃料電池に関する勉強会を開催してきた。本報告はその会合に基づく中間報告である。

3.1 太陽電池応用

太陽電池として現在普及しているのは、Si 結晶や III-V 族半導体結晶の pn 接合を用いてその整流作用を利用している従来型のものが大半を占めている。これに対して、より効率よく太陽光を吸収するために、これらを薄膜化して積層する技術が進んでいる。この積層型太陽電池セルの材料として、Si や III-V 半導体による結晶型やアモルファス型のものの他、CdTe、あるいは、銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)、セレン(Se) を原料とした化合物半導体(CIGS)等にも注目が集まっており、これからの(10年後の)主力製品になるものと考えられている。

これらの太陽電池の発電効率を決定する要因として、接合界面構造の乱れや界面欠陥が挙げられる。界面を制御する事により、界面における電子と正孔の再結合を抑制しつつ如何にこれらを分離するか、そのことにより整流作用を理想的なものにするかが重要な課題である。界面構造を制御するという問題は、(電子材料開発とも共通する) 古くからの大きな問題である。界面構造の乱れ等によりバンドギャップ中にレベルが形成され、それが再結合を促進しうるのであるが、そもそもヘテロ界面では格子定数の不整合のために、この問題は常に付きまとう。しかも薄膜積層化して界面の割合が増えると、界面を突き抜けるような欠陥が発生しやすくなるため、問題は深刻化する。そのような複雑な欠陥も、計算機の高速化により扱える計算の規模が拡大する事により、モデル化する事が可能になっていくものと考えられる。統計力学的大規模第一原理計算手法を充実させることにより、どのような欠陥が熱力学的な安定性を持つか、それがどのようなレベルを構成するのかを包括的に調べる事が、重要なこれからの課題になるものと考えられる。

さらに先の普及(約 20 年後)を目指した新型太陽電池の研究が盛んに行われている。p 型と n 型の有機半導体を電極に塗布して作られる有機薄膜半導体や、色素分子を二酸化チタン表面に吸着させた構造の電極と電気化学的回路を用いた色素増感型太陽電池は、低コスト太陽電池の候補である。このほかに、半導体微細加工技術を利用した量子ドット太陽電池は、まだ基礎研究段階であるが、将来の高効率太陽電池の候補として期待されている。これらの太陽電池における界面構造はさらに複雑であり、実験的な情報を得られにくい側面もあるので、現状のものよりもはるかに強力な予測能力を有する計算手法を構築していく必要がある。

物質科学計算の役割としては、界面の構造や電子状態のほかに、界面における電荷分離の動力学の解明がある。これは光・電気エネルギー変換の根幹に関わる過程なので、これを解明する事の科学的意義は特に大きいといえる。しかし、これまでの電子状態計算理論は基底状態を中心に展開してきており、励起状態の動力学に関する理論はまだまだ手薄なため、現状で実効的計算予測をすることは困難である。じっくりと時間をかけて攻めるべき対象なのかもしれない。

3.2 燃料電池応用

燃料電池として最も注目されているものは、モバイル用途(主に車載)の固体高分子形燃料電池であり、これは水素と酸素を電気化学的に反応させて化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置である。水素分子の代わりにアルコール分子を用いたダイレクトメタノール(エタノール)燃料電池にも注目が集まっている。

燃料電池が発明されてから二世紀、初めて実用化されてから半世紀が経過しているが、電極の反応効率と耐久性を高めるための研究が継続されている。電極部以外の部位としては、水素イオンの透過膜（主に高分子膜）の効率と耐久性も重要であり、これについても盛んに研究が行われている。

電極材料として白金が用いられてきたが、その希少性ゆえ、低白金化あるいは脱白金化技術が求められている。また、白金電極の変換効率は（条件に依るが）理想電極の6割程度止まりであり、電極の高性能化も重要である。変換効率は主に酸素極における酸素還元反応の反応定数と物質輸送（酸素分子と水素イオンの供給）によって決まるので、その両方を改善する事が重要である。

反応定数に関しては、反応中間体（例えば吸着酸素原子）の触媒表面原子との結合エネルギーを用いた、火山型プロットとよばれる現象論的な説明が行われている。すなわち、金表面のように結合エネルギーが弱いと触媒機能が発現しにくい、ルテニウム表面のように結合エネルギーが強ければ良いというものではなく、結合が強いとそれが切れにくく次の反応を阻害する。その結果、白金表面のように程良い吸着エネルギーを持つ最適な表面があると説明されている。この作業仮説に基づき、白金を超える合金の探索が行われてきた。単なる合金だけでなく、表面から深いところに白金以外の金属を用いるコアシェル化による吸着エネルギー制御についても議論されてきた。これに対して、二次元的な表面構造だけで達成できる効率には限界があり、立体構造も含めて制御する事により高効率化を図る動きもある。

燃料電池反応をマイクロに説明する理論はまだ確立しているというレベルにはなく、実効的な改善指針獲得に向けた研究が行われている。表面敏感な種々の測定と計算科学によるブレークスルーが模索されている。計算科学的には、電極・水溶液界面における電気二重層のモデル化、その反応場における反応経路探索や反応熱・反応定数の計算を行い、その結果をよりマクロな反応論につなげて理解する必要がある。電極に酸化物膜が形成されるので電子相関が強くなり、水素結合などの弱い相互作用が関連するため、電子状態計算の高度化が課題である。また、水素原子の振る舞いを定量的に記述するためには、量子効果を無視することはできない。さらに、水素結合網の組み換えを正しくサンプルできるような高度な統計力学的な手法を導入する必要がある。反応定数の計算では特にそれが重要である。これらの要素をどのように取り入れて信頼性の高い計算を行えるかが、マイクロな理論の構築には必要である。また、近代的な測定装置を用いた計測結果を正しく解析するための手法を構築する事も、計算物質科学に求められている。

そのような種々の手法を確立し、それを比較的小規模の計算機で探索的に用いられる事が重要であり、企業研究者が開発に用いることによりブレークスルーを次々に生む事ができると考えられる。

4. 元素戦略プロジェクト

「元素戦略」は、希少元素・規制元素の使用量の極限までの少量化や、豊富で無害な元素による目的機能の代替、種々の元素が発揮するこれまでにない新機能の探索等を行い、特定の元素に依存せず材料の担う様々な機能を実現することを目指す、我が国の国家プロジェクトである。これは資源に乏しい我が国の産業上重要であるというだけでなく、基礎科学の観点でも興味深い重要課題を数多く含んでおり、今後の進展に向けて、計算科学の寄与が強く期待されている。

計算物質科学イニシアティブ（CMSI）では、組織が掲げる「基礎科学の源流から物質機能とエネルギー変換を操る奔流へ」という戦略目標の趣旨に沿って、我が国の元素戦略にどのような寄与ができるか

検討を開始することとした。そのため企画室の下に材料科学、物性科学、分子科学の委員からなる元素戦略 WG を立ち上げ、外部の実験家や企業研究者にも協力を願いながら、応用に近い研究者のニーズと、CMSI が有する基礎研究や新しい方法論開発などのシーズについて、調査と意見交換を行うこととした。WG メンバーは下記のとおりである。

赤井久純（大阪大学）、大野かおる（横浜国立大学）、岡崎進（名古屋大学）、尾方成信（大阪大学）、榊 茂好（京都大学）、杉野 修（東京大学）、常行真司（東京大学）、天能精一郎（神戸大学）、永瀬茂（分子研）、古原 忠（東北大学）

今年度は磁性材料、構造材料、電池、触媒、電子材料の各テーマで、公開の実験計算連携検討会を計 6 回開催した（参考資料：実験計算連携検討会プログラム）。そこでの論点は、(1) 元素戦略の各テーマの研究現場で問題となっていることは何か、実験家や産業界は計算に何を求めているのか、(2) 計算物質科学は現状どのような寄与ができそうか、また今後どのような手法開発が必要か、という 2 点である。その結果すべての分野に共通して、計算物質科学にブレークスルーを望む実験研究者の期待はきわめて高く、実際に現状の計算機シミュレーションや理論で寄与できることも多い一方で、実験家の期待と計算でできることの乖離があり、新たなシミュレーション手法の開発が必要な課題も多数存在することが明らかになった。後者の例としては、複雑な化合物の安定性と相図の予測、多結晶体の粒界構造予測と化学組成変化の解明、材料の劣化メカニズムの解明、材料特性の温度変化の定量予測、実験と計算の時間・空間スケールギャップの解消などがある。

方法論開発が必要な課題の多くは、元素戦略の特定テーマの課題であるというよりは、複数もしくはすべてのテーマに共通する課題である。したがって今後、元素戦略における計算物質科学のさらなる貢献を図るためには、実験研究者や企業の開発現場の研究者と計算物質科学研究者の密接な連携、情報交換をテーマ毎に行うことに加え、材料開発に必要とされる新しい方法論の開発をコミュニティ全体で推進すること、また新たな計算物質科学研究者の参入を促す仕組みが必要であると考えられる。このような観点から、CMSI では本 WG をいったん解消し、来年度からは実験研究者を交えた大きな枠組みの構築を目指すことを検討している。

希少元素・規制元素の使用量の極限までの少量化や、豊富で無害な元素による目的機能の代替、種々の元素が発揮するこれまでにない新機能の探索等を行い、特定の元素に依存せずに材料の担う様々な機能を実現することを目指す文科省「元素戦略」プロジェクトに対して、CMSI としての連携の可能性、寄与の可能性の検討を開始した。（別添資料 2011 元素戦略実験計算連携検討会.docx 参照）