

自己無撞着フォノン計算を用いた Ag-P 化合物の非調和フォノンの解析

Anharmonic phonons in Ag-P compound using self-consistent phonon calculation

北陸先端大, °宮田 全展, 小矢野 幹夫

JAIST, °Masanobu Miyata and Mikio Koyano

E-mail: m-miyata@jaist.ac.jp

我々は、地殻埋蔵量の多い P を主成分としたリン化合物に注目し、実験と第一原理計算の両面から熱電材料の探索を行っている。本研究では、P₇の鎖状構造を持つ Ag₃SnP₇に注目し、試料のフォノン物性を理論的に明らかにすることを目的とした。

気相-固相反応を用いた合成により、単相の多結晶 Ag₃SnP₇を得ることに成功した。格子熱伝導の寄与が支配的であり、PPMS で測定した室温の熱伝導率は 1.5 WK⁻¹m⁻¹と小さく、後述の自己無撞着フォノン(SCPH)計算の結果とおおむね一致する。

第一原理計算では、OpenMX を用いて Ag₃SnP₇の結晶構造の構造緩和計算、差電子電荷密度、原子変位に対する力、有効ボルン電荷の計算を行った。フォノン輸送計算コード Alamode を用い、フォノン物性を 4 次の原子間力定数(IFC)まで含めた SCPH 計算より求めた。

原子変位に対するトータルエネルギーの変化より、Ag, Sn, P 各原子のポテンシャルの形状を調べた。得られたポテンシャルを放物線フィットし、フィッティングの決定係数 R²を計算した。4f サイトにおける Ag 原子の R²値が 1 から大きく外れ、非調和性が大きい。Ag₃SnP₇のフォノンの非調和性の起源は、4f サイトの Ag 原子の非調和振動モードあることを明らかにした。[1]

Figure 1 に様々な無機材料の格子熱伝導率 κ_{lat} の $C_p v_m^2$ 依存性を log スケールで示す。 C_p は定圧比熱、 v_m は縦波・横波音速の重み付き平均である。Ag₃SnP₇ の κ_{lat} , C_p , v_m は SCPH 計算より得られた値、その他は文献より引用した室温の単結晶の実験値である (比熱は一部多結晶の値を引用)。典型的な半導体は、実効的なフォノンの緩和時間 τ が 9.5 ps の 1 本のライン上にのる。これは同一の τ を持ち、かつ構成元素の質量や単位胞の大きさが異なるためである。それに

対して、オレンジ枠で囲まれた熱電材料は、 τ が 1.5 ps と典型的半導体より明らかに短いことがわかる。特に、Ag₃SnP₇ の τ は 0.24 ps で、典型的半導体と比較して 40 分の 1 程度と極めて短く、SnSe やクラスレート化合物に匹敵する。これは、4f サイトの Ag 原子の非調和振動により、フォノンの散乱確率が大きく、極めて短い τ を示すためである。

引用: [1] M. Miyata, submitted. (2021), 謝辞: 本研究は JSPS 科研費 JP20K15021 の助成を受けた。

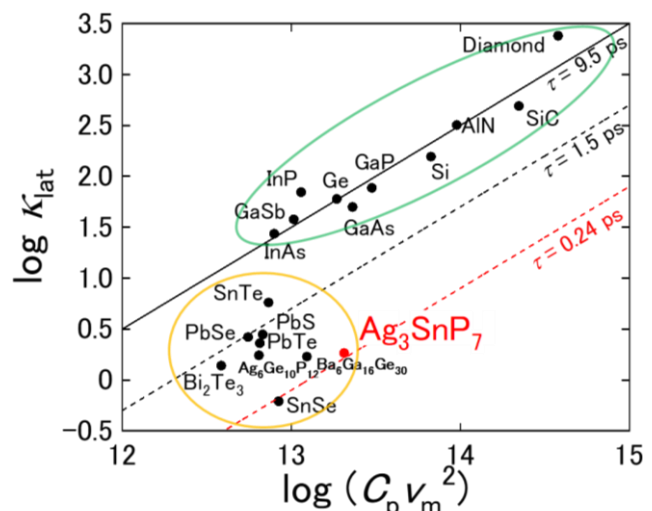


Fig. 1. Log κ_{lat} versus $\log(C_p v_m^2)$ plot at room temperature.