

鎖状構造を有するリン化物の合成と非調和フォノン計算

Synthesis and anharmonic phonon calculation of phosphide with chain structure

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、試料の合成及びフォノン物性を明らかにすることを目的とした。

単相の多結晶Ag₃SnP₇合成には、化学気相輸送法を用いた。400°Cにおいて300 MPaで15分間ホットプレスすることで、熱伝導率測定用のペレット試料を得た。熱伝導率はPPMSを用いて定常熱流法で測定した。

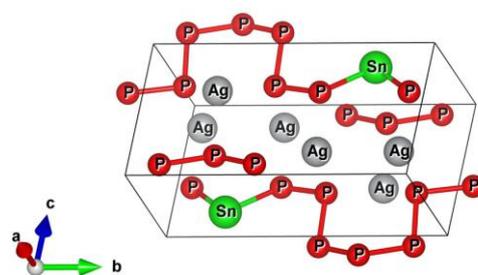
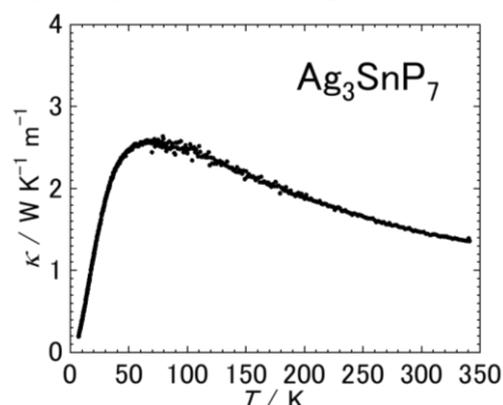
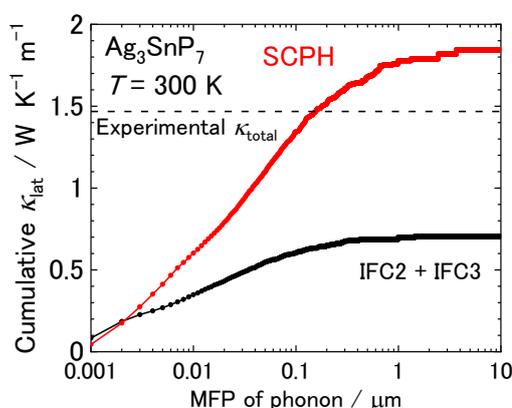
第一原理計算では、OpenMXを用いて結晶構造の構造緩和計算、差電子電荷密度、原子変位に対する力の計算を行った。Alamodeを用いてフォノン分散関係、格子熱伝導率の計算を行った。4次の原子間力定数(IFC)を考慮する際には、自己無撞着フォノン(SCPH)計算を用いた。

Figure 1にAg₃SnP₇の結晶構造を示す。b軸方向にP原子が鎖状に7つ連なる構造をとっており、P₇-P₇間をSnが結合している。差電子密度の解析からP-P間は共有結合、P-Sn間はイオン結合的であることが分かった。

Figure 2にホットプレスした多結晶Ag₃SnP₇の熱伝導率 κ の温度依存性を示す。 κ は300 Kで約1.5 WK⁻¹m⁻¹と小さく、格子熱伝導の寄与が支配的である。

Figure 3に第一原理計算より得たAg₃SnP₇の300 Kにおける累積格子熱伝導率を示す。2次、3次のIFCから得られた累積格子熱伝導率は最大でも0.7 WK⁻¹m⁻¹であり、実験値の半分程度と過小評価される。4次のIFCを繰り返しこんだSCPH計算から得られた累積格子熱伝導率は最大で1.8 WK⁻¹m⁻¹と低い値を示し、実験値をよく再現する。

実験・理論の両面から、リン化物Ag₃SnP₇は低い格子熱伝導率を示し、フォノン計算において高次の非調和項を繰り返しこむことが重要である。

Fig. 1. Crystal structure of Ag₃SnP₇.Fig. 2. Temperature dependence of thermal conductivity κ of Ag₃SnP₇.Fig. 3. Cumulative lattice thermal conductivity of Ag₃SnP₇ with conventional calculation and SCPH.