

結晶カルコゲン化合物のフォノンと分極の第一原理計算

(京大院理) ○松井 正冬、中村 和磨、井川 淳志

固体は従来その結合の性質から、金属結合性、共有結合性、イオン性、分子性固体のように分類する観点から理解されてきた。しかし興味深い物性を示す多くの物質はこの分類の境界領域に存在している。Se、Te などを含むカルコゲン化合物はその代表的なものであり、アモルファスや液体金属などの分野で理論、実験の両面から長年にわたり数多くの研究がなされて来た。特に最近では密度汎関数法 (Density-Functional Theory: DFT) の発達によって第一原理からのアプローチが可能になったことから、理論の方面からの研究が活発に行われている。これまでの研究から、カルコゲン化合物の物性には格子電子相互作用に着目した理解が重要である。本研究ではこの観点から議論するため、結晶のフォノン分散曲線と分極を DFT を用いて求めるプログラムを開発し、幾つかのカルコゲン化合物に対して第一原理計算を行った。

フォノンの計算には Baroni らの方法¹を選択した。これは DFT に基づき、force constant の表式を全エネルギーの核の変位に対する二次までの展開から得て、それを求めるのに必要な電荷密度の線形応答を一次の摂動論を利用して求めるものである (Density-Functional Perturbation Theory)。このとき電荷の線形応答と摂動ポテンシャルはお互いに依存しあうため、SCF を解いて求めることになる。

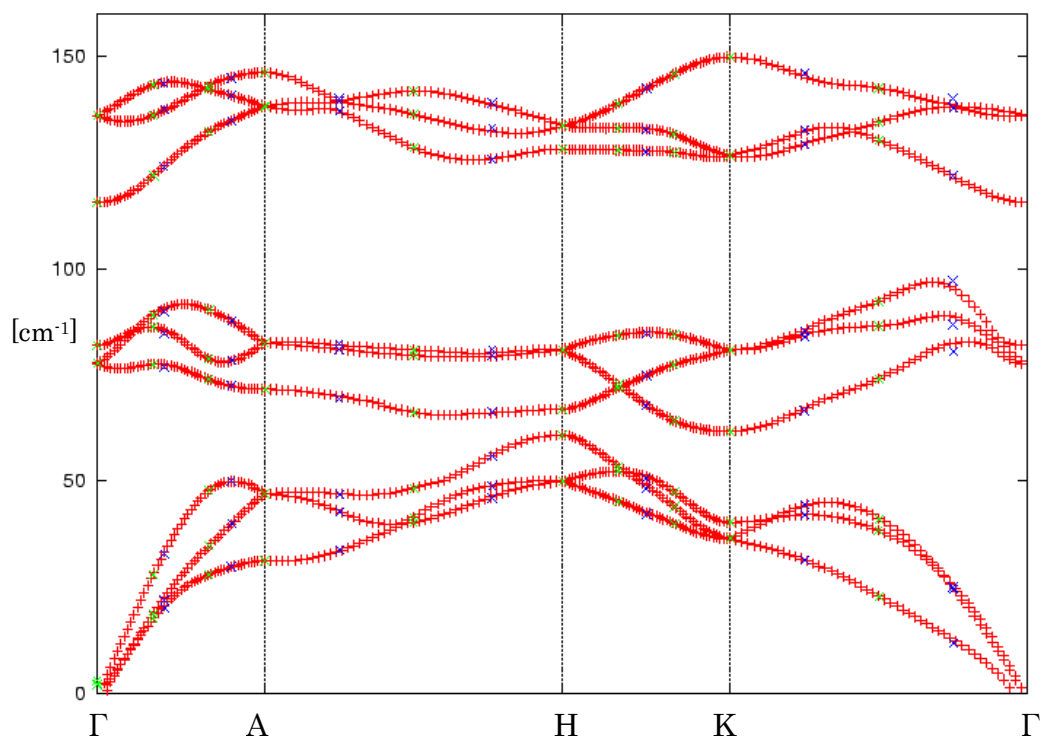
分極の計算には Vanderbilt らの提唱した Berry phase の定式化²を利用した。これは波動関数の係数の情報のみから分極を計算することのできる、簡便にして強力な方法である。

プログラムの開発は、free のプログラムパッケージである FHI96MD³を用いて行った。これは平面波展開、pseudopotential 近似が使われていて、交換相関汎関数としては局所密度近似 (LDA) を採用した。

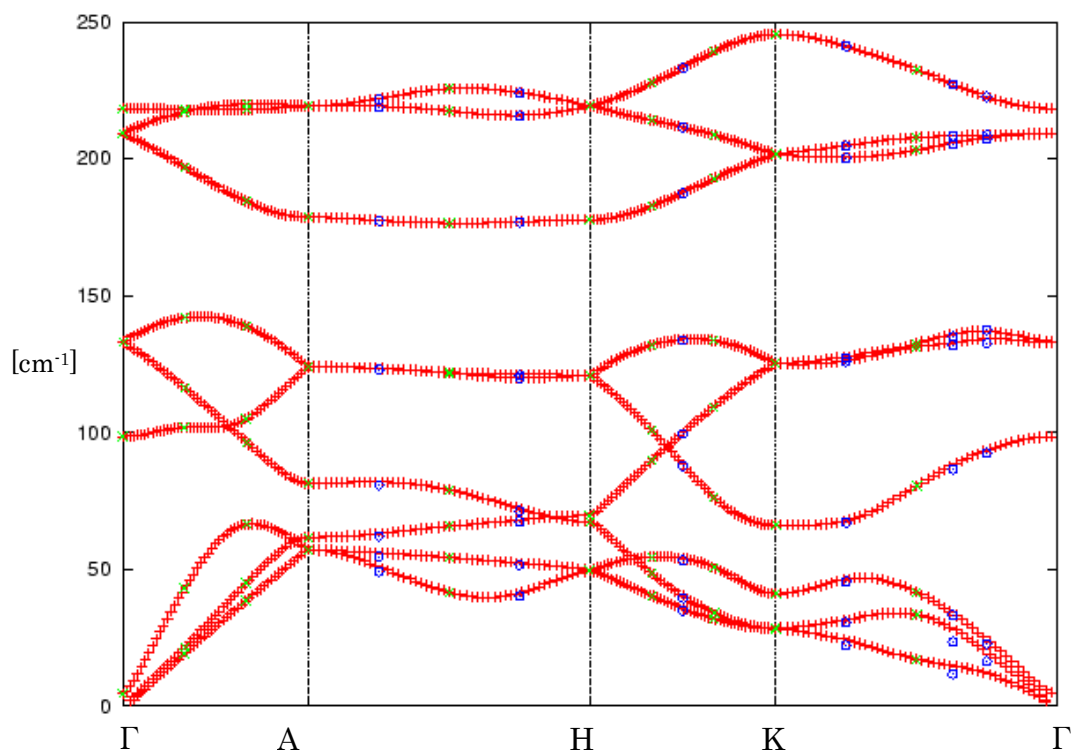
上記のプログラムを用いて trigonal-Se と trigonal-Te を対象としてフォノン分散曲線の計算を行った。結果を実験と比較したところ両者とも定性的に一致した。また長距離の相互作用がフォノンに与える影響について Se と Te を比較して議論した。Te は Se よりも長距離の効果が大きく、Se は近接格子だけを考慮するだけでほとんど十分であるが、鎖間相互作用はより長距離に及ぶことが分かった。

分極に関してはヒ素カルコゲン化合物 (As_2Se_3 及び As_2Te_3) を対象に計算を行った。詳細は当日発表する予定である。

フォノンの分散曲線 (Te)



フォノンの分散曲線 (Se)



¹ P. Giannozzi, S.de Gironcoli, A.D.Corso and S. Baroni , Rev.Mod.Phys.,73(2001)515

² R.D.King-Smith and David Vanderbilt, Phys.Rev.B 47(1993)1651

³ R. Stumpf and M. Scheffler , Computer Physics Communication 79(1994)447