

1P093 第一原理計算による結晶カルコゲン化合物の構造と振動物性の研究

(京大院理¹・東大院理²) 松井 正冬¹, 中村和磨², 井川淳志

Se, Te などを含むカルコゲン化合物は高圧超伝導や金属半導体転移、熱電変換といった様々な興味深い物性を示し、結晶やアモルファスなど多岐の分野にわたり古くから理論、実験の両面から数々の研究がなされてきた。特に最近では密度汎関数法の発達により第一原理計算をもちいた研究が活発に行われている。この物質の系は温度や圧力といった条件を変えると様々な構造変化を起こし、それに伴い結合の性質が変わることが知られている。このことと物性との関係は多くの注目を集めてきた。また今までの研究から電子格子相互作用がカルコゲン化合物の物性に重要な影響を与えることが分かっている。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。

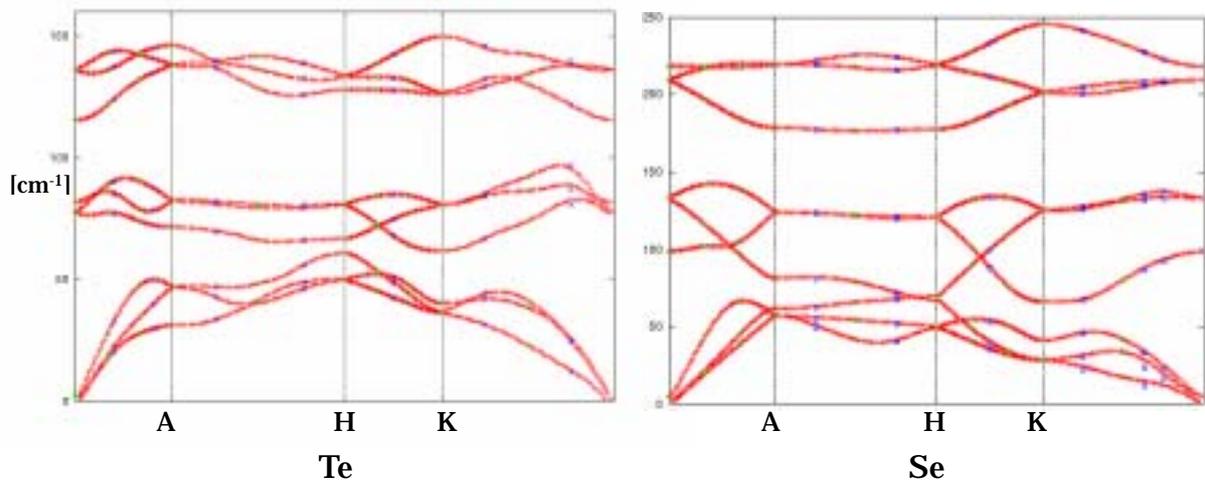
フォノンの計算には Baroni らの方法¹を選択した。これは DFT に基づき force constant を求めるのに必要な電荷密度の線形応答を一次の摂動論を利用して求めるものである (Density-Functional Perturbation Theory)。このとき電荷の線形応答と摂動ポテンシャルはお互いに依存しあうため、SCF を解いて求めることになる。

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計算した trigonal-Se と trigonal-Te のフォノン分散曲線を次ページに示す。両者とも二配位カルコゲン原子が直線状に無限螺旋鎖を構成し、それぞれが等しく六本の鎖に囲まれた構造をしている。この構造はまた六配位単純立方格子からパイエルズ不安定性によって変型したものとしても知られている。計算の結果は実験と定性的に一致した。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。Se は近接格子までが主な効果を与えているが Te ではより長距離が大きな効果を及ぼし、また Se においても鎖間相互作用は長距離まで影響を与えることが分かった。

分極に関してはヒ素カルコゲン化合物 (monoclinic-As₂Se₃ 及び As₂Te₃) を対象に計算を行った。monoclinic-As₂Se₃ は三配位ヒ素と二配位セレンによって構成される層状構造化合物として理解されている。一方 monoclinic-As₂Te₃ はそれと異なりネットワーク構造をしており、As, Te とともに配位数の増加が見られ超配位結合化合物だと考えられる。分極の計算から Born effective charge tensor を求めた (次ページの表)。両者を比較すると大きな違いが見られ、特に As₂Te₃ では非常に大きな有効電荷が見られた。この原因についての議論の詳細は当日発表する予定である。



フォノン分散曲線

Born effective charge tensor



AsI			AsII			SeI			SeII			SeIII		
2.8	0.2	-0.0	2.7	-0.3	0.0	-1.5	-0.2	-0.3	-1.7	-0.0	0.5	-2.4	-0.1	-0.1
-0.5	1.1	-0.5	-0.6	1.2	0.4	-0.1	-0.3	0.0	0.1	-1.1	0.0	-0.1	-0.9	-0.2
-0.5	-0.3	2.5	-0.6	0.2	2.3	-0.2	0.1	-1.7	0.2	-0.3	-1.7	-0.1	-0.1	-1.4
2.12			2.04			-1.15			-1.49			-1.52		



AsI			AsII			TeI			TeII			TeIII		
3.2	0.0	-2.9	0.8	0.0	1.7	-2.4	0.0	1.7	0.0	0.0	-1.7	-1.6	0.0	1.1
0.0	9.1	0.0	0.0	6.2	0.0	0.0	-4.0	0.0	0.0	-6.0	0.0	0.0	-5.3	0.0
-0.8	0.0	6.3	0.7	0.0	4.1	0.6	0.0	-2.8	-0.9	0.0	-4.6	0.4	0.0	-3.0
6.18			3.69			-3.07			-3.53			-3.29		

参考文献

- 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