

1P089

第一原理計算による結晶カルコゲン化合物の分極とフォノン

(京大院理¹・東大院理²) 松井 正冬¹, 中村和磨², 井川淳志

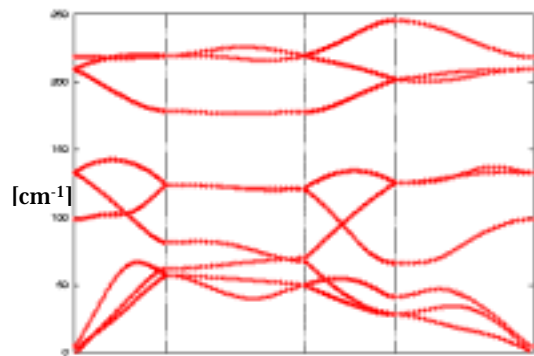
Se, Te などを含むカルコゲン化合物は高圧超伝導や金属半導体転移、熱電変換といった様々な興味深い物性を示し、結晶やアモルファスなど多岐の分野にわたり古くから理論、実験の両面から数々の研究がなされてきた。特に温度や圧力に対して様々な構造変化を起こし、それに伴い結合の性質が変わることはよく知られている。このことと物性との関係は多くの注目を集めてきた。また今までの研究から電子格子相互作用がカルコゲン化合物の物性に重要な影響を与えることが分かっている。本研究ではこの観点から議論するため、結晶のフォノン分散曲線と分極を DFT を用いて求めるプログラムを開発し、幾つかのカルコゲン化合物に対して第一原理計算を行った。

フォノンの計算には Baroni らの DFPT (Density-Functional Perturbation Theory)¹ を選択した。これは力の定数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、このとき電荷の線形応答と摂動ポテンシャルが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。

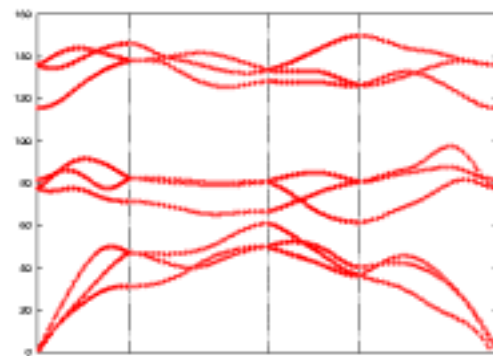
対象として選んだ系は trigonal-Se と trigonal-Te およびヒ素カルコゲン化合物 (monoclinic-As₂Se₃, As₂Te₃) である。前者は Se, Te とともに二配位カルコゲン原子が直線状に無限螺旋鎖を構成し、それぞれが等しく6本の鎖に囲まれた構造をしている。またこの構造は6配位単純立方格子からパイエルズ不安定性によって変型したものとしても知られている。後者は、ヒ素セレンはヒ素硫黄と同じ三配位ヒ素と二配位セレンによって構成される層状構造化合物として理解されている。一方ヒ素テルルはそれと異なりネットワーク構造をしており、As, Te とともに配位数の増加が見られ超配位結合化合物だと考えられる。

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 を比較すると、Se は近接格子までが主な効果をあたえているが Te ではより長距離が大きな効果を及ぼすことが分かった。また圧力による構造変化がフォノン分散曲線に及ぼす影響について調べた。

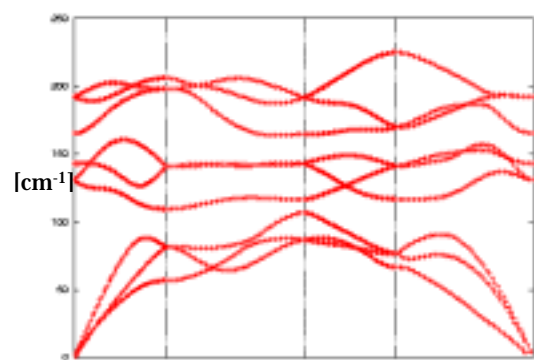
分極の計算をヒ素カルコゲン化合物に対して行い、Born effective charge tensor を求めた。その対角成分の和を 3 で割ったものを次ページに示す。両者を比較すると大きな違いが見られ、特に As₂Te₃ では非常に大きな有効電荷が見られた。これには構造の差が大きく起因している。またこの特異な As₂Te₃ の構造も6配位単純立方格子の変形として捉えられることが分かった。



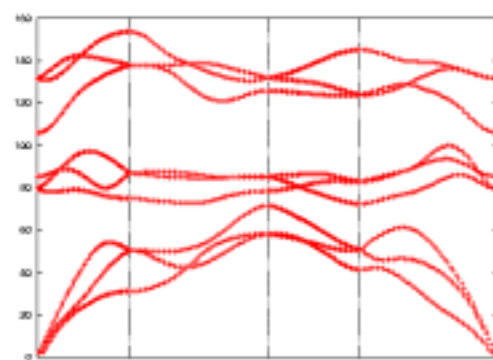
Se (大気圧)



Te (大気圧)



Se (65.7kbar)



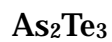
Te (18.8kbar)

フォノン分散曲線

Born effective charge



AsI	AsII	SeI	SeII	SeIII
2.12	2.04	-1.15	-1.49	-1.52



AsI	AsII	TeI	TeII	TeIII
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