

利用課題名 ナノ構造界面における熱輸送の分子シミュレーション
英文: Characterization of thermal transport at nanostructure interface

利用課題責任者 塩見 淳一郎
Junichiro Shiomi

所属 東京大学 工学系研究科 機械工学専攻
Affiliation Dept. Mech. Univ. of Tokyo
URL www.phonon.t.u-tokyo.ac.jp

チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)は 105 K を境に立方晶からペロブスカイト相に構造相転移を起こすことで知られている誘電材料である。近年の第一原理熱伝導解析は様々な熱電材料に適用され成功を収めているが、基底状態をベースとしているため、このような構造相転移材料に対して適用が難しい。本研究ではこれまでに提案されている第一原理計算手法をハイブリッドに統合し、 SrTiO_3 に適用可能なツールを開発するとともに、構造相転移材料におけるソフトフォノン物性ならびに微視的なフォノン輸送解析を行った。

Perovskite strontium titanate (SrTiO_3) is an intriguing ferroelectric material not only for thermoelectrics but also for its dynamical instability stemming from soft phonon modes. Since the perovskite structure is stable only above phase transition temperature (~ 105 K), the conventional first-principles-based heat conduction analysis using interatomic force constants obtained by perturbation from ground states is no longer valid. In this work, we have extracted the force constants from first-principles molecular dynamics simulation to realize heat conduction analysis of the stable phase of SrTiO_3 at quasi-finite temperature, and investigated its phonon properties.

Keywords: First principles, Molecular dynamics, Lattice Dynamics, Phonon, Phase transition

背景と目的

材料の微視的な熱輸送解析は電子デバイスの放熱特性や熱電変換デバイスの開発において重要な要素研究である。特に熱電変換では、変換効率は熱伝導率の逆数に比例するため、定量的な熱伝導計算はもとより、主要な熱キャリアであるフォノンの微視的な輸送情報も正確に評価する必要がある[1]。このような要求に対して、第一原理的に得られる原子間力定数を用いた非調和格子動力学法が提案・実施されている。

この手法はこれまで様々な熱電材料に適用されており、原理的にはすべての材料に適用可能であるが、ラットリングなどの摂動的に取り扱えないような系に対しては適用が難しい。そればかりか、非調和格子動力学計算に必要な原子間力定数は一般的に基底状態を基礎としているため、構造相転移などの有限温度で生じる現象に対しては得意ではない。

このような系に体する計算手法は近年発展しており、Souvatdis らの Born の自己無撞着法に基づいた SCAILD 法[2]や第一原理分子動力学法と格子動力

学法を組み合わせた手法[3]が提案されているが、一部のフォノン物性計算に留まっており、構造相転移材料の第一原理熱輸送計算はまだ行われていない。そこで本研究では相転移材料の一つであるチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)を対象とし、第一原理分子動力学法と非調和格子動力学法を組み合わせ、 SrTiO_3 材料の熱伝導解析を行うことを目的とする。

数百個の原子を含む系に対して対規模第一原理分子動力学シミュレーションを実施し、高温で安定な相を実現した上で、 SrTiO_3 結晶内の原子すべての変位と力をサンプリングした。次に、これによって得られた変位・カデータベースに対して実空間変位法[4,5]を適用し、原子間力定数の計算を行った。

有限温度の影響を含めることで、従来の手法では再現できなかった安定相のフォノン分散関係の計算に成功し、中性子散乱実験結果[6]をよく再現する結果が得られた。またグリュナイゼンパラメータ[7]を計算した結果、 SrTiO_3 はこれまでの材料にみられないほどの大きな格子非調和性を有することが明らかになった。

概要

本研究では固体-固体間の熱輸送特性に関する数値計算を多角的に行うことを目的としている。特に、熱電変換など界面の微視的な熱輸送物性が系全体の伝熱に大きく影響する現象を対象に、第一原理、分子動力学計算、格子動力学計算、モンテカルロ計算を適材適所に組み合わせながら、マルチスケール熱・物質輸送解析を実施する。

界面における熱輸送特性を評価するためには、バルク領域や界面領域における原子間相互を記述する原子間力定数が必要となる。従来の原子間力定数計算手法はシリコンやハーフホイスラー、鉛テルルなど様々な(熱電)半導体に適用され、成功を収めているが、従来の手法は基底状態を基礎としているため、構造相転移など有限温度の影響が顕著になる系に対しては適用が難しかった。そこで本研究では構造相転移材料の原子間力定数を計算する手法を開発した。

本計算手法を用いることで、これまで行われてこなかった構造相転移材料の熱伝導を第一原理的に評価することができるばかりか、構造相転移材料を含む系の界面熱輸送評価にも繋がる。

結果および考察

フォノン分散関係や熱伝導率などのフォノン物性を調べるためには、結晶中の各原子の相互作用を記述する原子間力定数 (Interatomic Force Constant, IFCs) を求める必要がある。これは原子の平衡位置周りの変位(u)に対する力(F)の Taylor 級数展開の展開係数である。

$$F_i^\alpha = -\sum_{j,\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_j^\beta - \frac{1}{2!} \sum_{j,k,\beta,\gamma} \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_j^\beta u_k^\gamma + \dots \quad (1)$$

i,j,k はそれぞれ原子番号を示す。 Φ と Ψ は調和・三次非調和 IFCs である。これまでの第一原理に基づいた IFCs 計算は基底状態に基づいているため、有限温度で安定なペロブスカイト構造 SrTiO₃ には適用できない。そこで有限温度の効果を含むことが可能な第一原理分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) シミュレーションを実施し、ペロブスカイト SrTiO₃ 構造が安定な温度で各原子の変位と力をサンプリングし、式(1)にフィッティングすることによって

調和および三次非調和 IFCs を計算した。

第一原理 MD は Quantum Espresso パッケージ[8]を使用し、転移温度(~105 K)以上の 300 K において、速度スケールリング法を用いた熱平衡化を 0.25 ps 実施した後に、定エネルギー計算を 0.5 ps 行い、変位と力をサンプリングした。第一原理 MD においてイオンの運動方程式を解く際の時間刻みは 0.483 fs に設定し、系は 320 原子を含む $4 \times 4 \times 4$ のスーパーセルを対象とした。また、擬ポテンシャル依存性を調べるため、局所密度近似(LDA)と一般共役勾配法(GGA)の両方を考慮した。

LDA および GGA を用いた第一原理 MD シミュレーションで得られたフォノン分散関係を Fig.1 に示す。計算結果は概ね音響・光学いずれのフォノンモードにおいても実験をよく再現していることが分かる。ここで重要なのは従来のフォノン分散関係では負であったゾーンセンターの誘電体モードと、R 点および M 点の非誘電歪みモードのフォノン周波数が正であり、相転移温度以上より高温で安定なペロブスカイト SrTiO₃ のフォノン分散関係が得られていることである。また、GGA と LDA の擬ポテンシャルにおいてもフォノン分散関係は正であったことから、擬ポテンシャルによらず SrTiO₃ のフォノン分散関係を再現することが分かった。

次に抽出した三次非調和 IFCs を用いて計算したグリュナイゼンパラメータを Fig.2 に示す。グリュナイゼンパラメータとは体積変化に対するフォノン周波数の応答であり、結晶格子の非調和性を与える量である[7]。図 2 より全体的には GGA と LDA とともに同程度のグリュナイゼンパラメータを示している一方で、ゾーンセンターの誘電体モードのグリュナイゼンパラメータは LDA では -3 に対し、GGA では ~30 程度と強い擬ポテンシャル依存性が確認された。

得られた三次非調和 IFCs の妥当性を評価するために、式(2)で示される線熱膨張係数を計算した[7]。

$$\alpha = \frac{\gamma C}{3BV} \quad (2)$$

ここで V は単位胞の体積、 B は体積弾性率、 γ は熱容量で重みづけられたグリュナイゼン定数、 C は熱容量である。GGA および LDA で計算した線熱膨張係数は $0.795 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、 $0.608 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であり、実験値

(様式第 20) 成果報告書

($0.86-0.88 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) [9] と矛盾しないことから、得られた三次非調和 IFCS は妥当であると言える。

まとめ、今後の課題

本研究では第一原理分子動力学と非調和格子動力学法を用いて、高温で安定なペロブスカイト構造チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) のフォノン物性を計算した。

本研究で用いた手法によって、従来は計算が難しかったフォノン分散関係を再現することに成功した。また SrTiO_3 は大きな非調和を有することも明らかになった。今後は熱伝導計算やフォノン輸送特性の微視的な評価を行う予定である。

参考文献

- [1] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity* (Springer, Heidelberg 2009).
- [2] O. Souvatzis, *et al.*, *Comput. Mater. Sci.* **44**, 888 (2009).
- [3] T. Sun, *et al.*, *Phys. Rev. B* **89**, 134309 (2014).
- [4] K. Esfarjani, *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 144112 (2008).
- [5] T. Tadano, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Mater* **21**, 395502 (2009).
- [6] W. G. Stirling, *J. Phys. C* **5**, 2711 (1972). R. A. Cowley, *Phys. Rev.* **134**, A981 (1964). W. G. Stirling, *J. Phys. C* **5**, 2711 (1972). R. A. Cowley, *et al.*, *Solid St. Commun.* **7**, 181 (1969).
- [7] G. P. Srivastava, *The Physics of Phonons* (Taylor & Francis, 1990).
- [8] G. Paolo, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [9] D. de Ligny, *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 3013 (1966). F. W. Lytle, *J. Appl. Phys.* **35**, 2212 (1964). M. Itoh, *et al.*, *Ferroelectrics* **159**, 85 (1994).

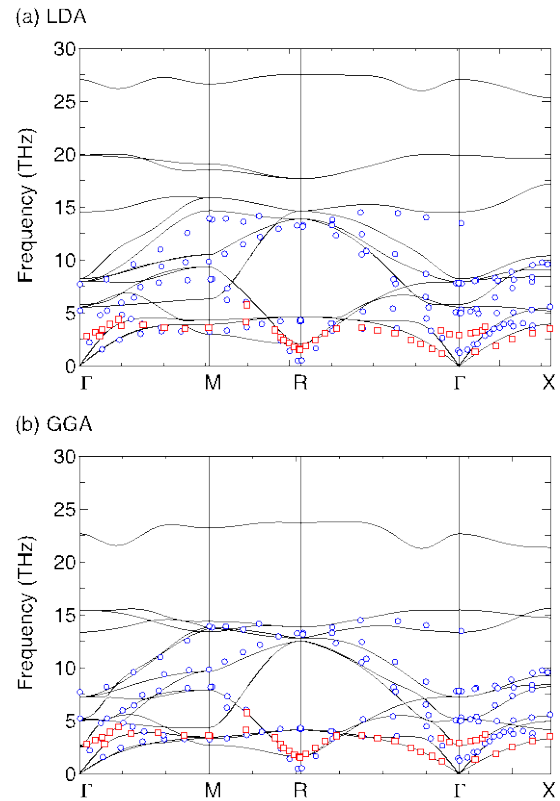


Fig.1 Phonon dispersion relation of SrTiO_3 calculated with (a) LDA and (b) GGA along high symmetry lines. The marks denote inelastic neutron scattering experiments [6].

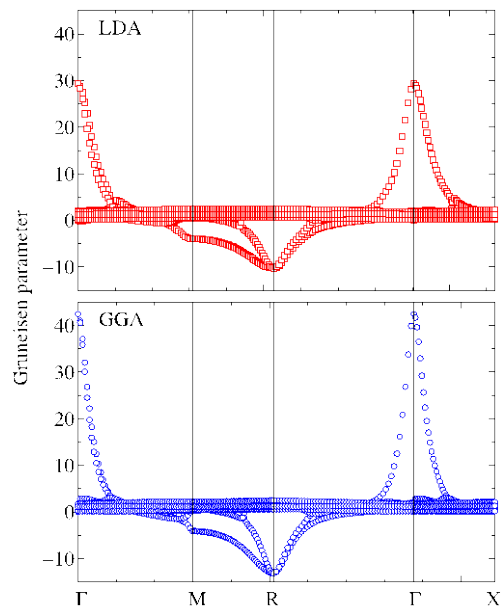


Fig.2 Mode-Grüneisen parameters using anharmonic cubic IFCS along high symmetry lines.