

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月11日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17724

研究課題名(和文) 密度汎関数理論に基づく非調和フォノン物性の数値的研究

研究課題名(英文) Numerical study of anharmonic phonon properties based on density functional theory

研究代表者

只野 央将 (Tadano, Terumasa)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・研究員

研究者番号：90760653

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体中での格子振動(フォノン)の非調和効果を経験則に頼らずに解析・予測するための第一原理計算手法開発と環境発電材料への応用計算を実施した。非調和効果の解析には、原子間の2次ばね定数(調和項)に加え、3次と4次の非調和ばね定数が必要になるが、これらの計算コストが圧縮センシングを用いることで100分の1程度に削減可能な事を示した。また、熱電材料であるクラスレート化合物の有限温度フォノン計算を実施し、熱伝導率の特異な温度依存性と非調和効果の関連性を解明した。さらに、非調和効果を含む自由エネルギーによって構造相転移温度や熱膨張係数を予測する技術を提案し、ペロブスカイト材料でその有効性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在普及しているフォノンの第一原理計算は調和近似に頼っているため、格子熱伝導や構造相転移などの非調和性に関連する物性を記述することが不可能である。本研究課題で開発と整備を行った計算手法は非調和効果を露わに取り扱っており、有限温度フォノンや上述の非調和物性が計算可能になったという点で学術的に新しい。本手法は計算効率が高く、構造が複雑な系への適用も可能である。また、開発した計算手法はオープンソースアプリとして公開済みである。今後は熱電変換材料やセラミックス材料の研究開発への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed a first-principles method for analyzing and predicting anharmonic effects of lattice vibrations (phonons) in solids and applied it to energy-harvesting materials. Calculation of anharmonic effect requires cubic and quartic force constants as well as the harmonic one, whose computational costs have been reduced by about factor 100 by using the compressive sensing method. Also, we have performed finite-temperature phonon calculations of thermoelectric clathrates and unraveled the role of anharmonicity on the observed unique temperature dependence of lattice thermal conductivity. Moreover, we have proposed a way to predict structural phase transition temperature and the coefficient of thermal expansion based on anharmonic phonon free-energy and confirmed its reliability through applications to perovskite materials.

研究分野：計算物質科学

キーワード：フォノン 第一原理計算 熱伝導 非調和性 構造相転移 熱膨張 ラットリング

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

格子振動の非調和性は熱特性、光学特性や伝導特性など様々な固体物性に影響を及ぼすことが知られており、熱電材料や誘電体、超伝導体などでその効果が注目されている。非調和効果が特に顕著なのはクラスレート、スクッテルダイトやパイロクロア酸化物などのホスト-ゲスト系で、そこではホスト構造に弱く束縛されたゲスト原子の大振幅熱振動（ラットリング振動）が比熱の温度変化や熱伝導、超伝導特性に特徴的な振る舞いをもたらすことが注目されている。また、高圧下の水素化物超伝導体においても、水素原子の大きなゼロ点振動とそれに伴う非調和効果によって超伝導転移温度が低下することが理論計算により示された。さらに、構造相転移や負熱膨張を定量的に理解するためには、非調和効果を考慮した解析が欠かせない。このように多彩に振る舞う（非調和）フォノン物性をナノスケールから理解するためには、実験だけでなく計算科学によるアプローチが必須であり、第一原理に基づく汎用的な非調和効果解析法の確立が求められている。

2. 研究の目的

密度汎関数理論（DFT）に基づく高精度・高効率な非調和フォノン計算手法の開発・発展を行い、それによってクラスレート化合物で報告された熱伝導率の特異な温度依存性や ScF_3 における巨大な負熱膨張の起源を解明し、さらにペロブスカイト構造を有する酸化物・太陽電池材料の構造相転移温度を定量予測する事を目的とする。また、開発した計算プログラムはオープンソースとして公開し、計算物質科学コミュニティへの普及を図る。

3. 研究の方法

(1) 非調和力定数 (Interatomic force constant: IFC) の高効率計算

非調和フォノン物性を計算するためには、まず原子間の調和・非調和 IFC を第一原理計算によって求めておく必要がある。ボルツマン輸送方程式に基づき熱伝導計算を行う場合は 3 次非調和 IFC が、自己無撞着フォノン法によって有限温度フォノン計算を行う場合は 4 次非調和 IFC がそれぞれ必要になるが、従来の差分法に基づく計算手法では数千から数万回の DFT 計算が必要になるため大規模系への適用が困難である。これを解決するため、圧縮センシングによる IFC 計算の効率化を行う。

(2) 自己無撞着フォノン (Self-consistent phonon: SCP) 計算の高効率化

これまで開発してきた SCP 計算コードはフォノン運動量 \mathbf{q} に関する並列化が施されているため、ユニットセルサイズが小さい系では高並列計算が可能だが、ユニットセルサイズが大きい（= \mathbf{q} 点数が少ない）場合は並列化性能が大幅に悪化する。これを解決するため、フォノン分枝に関する並列化を新たに実装する。

(3) ボルツマン輸送方程式に基づくクラスレート化合物の熱伝導解析

クラスレート化合物の格子熱伝導率は 1 W/mK 程度と低く、その背景にはラットリング原子による強いフォノン-フォノン散乱があることがこれまでの実験・理論研究から明らかになっている。しかし、調和近似レベルで求めたフォノン分散を使ってボルツマン輸送方程式を解く従来の計算法では 100 K 以上の高温域で報告されている熱伝導率の T^{-1} より緩やかな温度変化が再現出来ず、またゲスト可動域が大きなクラスレートで顕著なガラス的な温度依存性の起源も明らかになっていない。この特異な温度依存性の起源に迫るため、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の自己無撞着フォノン計算を行い、熱伝導率の温度・体積依存性を詳細に解析する。

(4) 非調和効果を含むフォノン自由エネルギー計算手法の開発と応用

SCP 法は 4 次非調和効果を平均場レベルで繰り込んだ有限温度フォノン分散を計算する手法であるが、同じ近似レベルで非調和効果を含むフォノン自由エネルギーを計算する事も可能である。本研究課題では自由エネルギーを計算するコードを新たに作成し、 ScF_3 における巨大な負熱膨張とその温度変化の再現を試みる。また、立方晶および正方晶 SrTiO_3 の自由エネルギー比較から構造相転移温度の予測を行う。

4. 研究成果

(1) IFC 計算の効率を 100 倍に改善

従来の線形最小自乗法を Elastic-net に置き換え、さらに第一原理分子動力学+ランダム変位によって生成した原子変位パターンを使う事で、IFC 計算に必要な DFT 計算の回数を 100 分の 1 程度まで低減することに成功した。また、Elastic-net の最適化アルゴリズムを split-Bregman 法から coordinate descent 法へ切り替える事で収束速度を向上することに成功した。これにより大規模系の非調和フォノン計算が現実的な計算コストで可能になった。

(2) クラスレート化合物の自己無撞着フォノン計算と熱伝導解析

SCP 計算コードにフォノン分枝に関する並列化を施すことで大規模系の SCP 計算が可能になり、ユニットセルに 54 原子含むクラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ (BGG) の有限温度フォノン計算に成功した。ゲスト原子のポテンシャルエネルギー曲面は 4 次非調和性が強く、低エネルギーのラットリング振動数が温度上昇とともにハード化する。フォノン振動数の温度変化を考慮してボルツマン輸送方程式を解くことで、温度 100 K 以上で熱伝導率を過小評価する従来法の課題が解決し、より広い温度域で格子熱伝導率を精度良く再現可能である事を示した (図 1)。また、BGG の格子定数を増減させて同様の計算を繰り返し行い、格子熱伝導率の体積依存性を検証したところ、格子定数を大きくしてゲスト原子の可動域を広げるにつれてラットリング振動数が低下し、その結果音響フォノンのフォノン-フォノン散乱強度が増加し、熱伝導率は減少する事を示した。このゲスト原子可動域の増加に伴う音響フォノンの緩和時間減少効果に加え、振動数 100 cm^{-1} 付近に分散が大きな光学フォノンモードが存在することによって、実験で観測されている熱伝導率の結晶的な温度依存性からガラス的な温度依存性への変化が説明出来る事を示した。20 K 付近で見られる“ガラス的”な熱伝導率の温度依存性の背景にはガラス的な結晶構造の乱れがあるとこれまで考えられてきたが、乱れのない完全結晶でも低温の“ガラス的”熱伝導率が説明可能であることを定量的に実証した点で本研究成果は新しい。以上の結果をまとめ、Phys. Rev. Lett.誌に報告した。

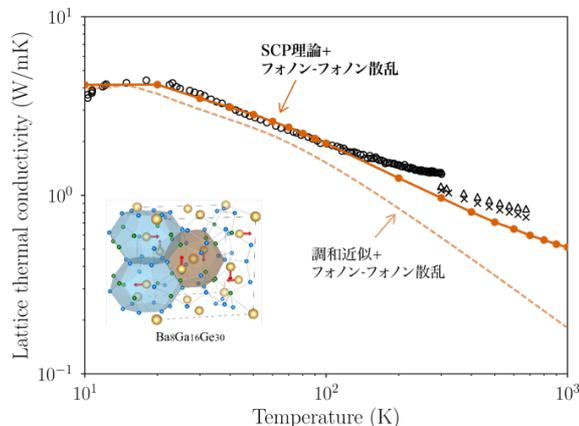


図 1. 従来法 (調和近似) と新手法 (SCP 理論) による BGG の熱伝導率計算結果。シンボル (O、Δ、×) は実験値。

(3) フォノン自由エネルギー計算の高精度化と負熱膨張材料への応用

SCP 理論に基づきフォノン自由エネルギーを計算するコードを開発し、負熱膨張材料 ScF_3 へ適用した。 ScF_3 は温度 1,000 K 付近まで温度増加に伴って格子定数が減少することが報告され、その微視的起源に注目が集まっている。フォノン計算を元に熱膨張係数を計算する場合、体積を徐々に変えて自由エネルギーを計算し、得られた体積-自由エネルギー曲線を状態方程式でフィットする手続きを様々な温度で行う必要がある。しかし ScF_3 では体積が小さくなると (温度上昇すると) 低エネルギーのフォノンモードが不安定化するため、調和近似に基づく従来法では自由エネルギーが正しく計算できない。実際、従来法では図 2 に示すように滑らかな体積-自由エネルギー曲線が得られない。そのため、熱膨張係数の温度依存性が全く説明できないことが知られていた。我々は SCP 理論によってこの問題が解決され、熱膨張係数の温度依存性を半定量的に再現出来る事を示した。また、SCP 理論では考慮されない 3 次非調和効果由来の自由エネルギー補正を追加で考慮する改良 SCP 理論 (Improved SCP: ISC) によって予測精度の定量性が大きく向上することも同時に示した。以上の結果は Phys. Rev. Materials 誌に報告済みである。

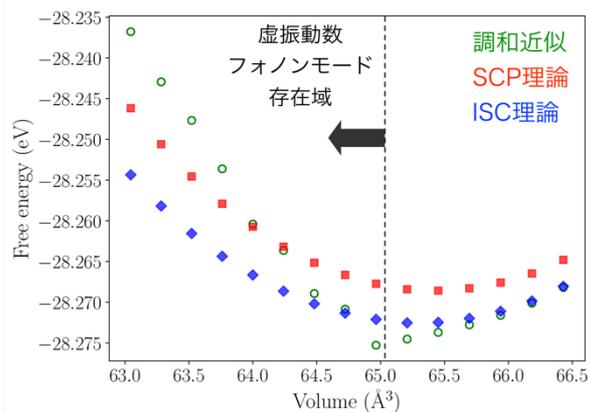


図 2. ScF_3 における体積-自由エネルギー曲線

(4) SrTiO_3 , CsPbBr_3 の構造相転移温度の第一原理予測

ペロブスカイト構造の SrTiO_3 は降温過程で立方晶から正方晶に構造相転移することが知られている。この構造相転移温度を理論計算から再現可能か検証を行った。競合する 2 相のヘルムホルツ自由エネルギーを SCP 法で計算し、大小関係が逆転する温度から相転移温度を見積もったところ 80 K という実験値 105 K と比較的良好に一致する結果を得ることに成功した。また、原子振動の量子効果を見無視すると理論予測が 170 K と大幅に過大評価することから、量子効果の重要性を改めて定量的に示した。同様の精度は太陽電池材料である CsPbBr_3 でも得られることを確認している。 SrTiO_3 の成果は J. Ceram. Soc. Jpn.誌に報告済みであり、 CsPbBr_3 の結果も投稿準備中である。

(5) オープンソースソフト ALAMODE の高度化と普及

本研究過程で作成した Elastic-net による IFC 計算法や SCP 計算などをオープンソースソフトウェア ALAMODE の新機能として公開した。また、ハンズオンチュートリアルを開催し普及活動を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 7 件、すべて査読有）

- [1] T. Tadano and S. Tsuneyuki, “Ab initio prediction of structural phase-transition temperature of SrTiO₃ from finite-temperature phonon calculation”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **127**, 404 (2019). DOI: 10.2109/jcersj2.18216
- [2] Y. Oba, T. Tadano, R. Akashi, and S. Tsuneyuki, “First-principles study of phonon anharmonicity and negative thermal expansion in ScF₃”, *Phys. Rev. Materials* **3**, 033601 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.033601
- [3] T. Tadano and S. Tsuneyuki, “Quartic Anharmonicity of Rattlers and its Effect on Lattice Thermal Conductivity of Clathrates from First Principles”, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 105901 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.105901
- [4] T. Tadano and S. Tsuneyuki, “First-principles lattice dynamics method for strongly anharmonic crystals”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 041015 (2018). DOI: 10.7566/JPSJ.87.041015
- [5] P. Norouzzadeh, J. S. Krasinski, and T. Tadano, “Thermal conductivity of type-I, type-II, and type-VIII pristine silicon clathrates: A first-principles study”, *Phys. Rev. B* **96**, 245201 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.245201
- [6] A. Rohskopf, H. R. Seyf, K. Gordiz, T. Tadano, and A. Henry, “Empirical Interatomic Potentials Optimized for Phonon Properties”, *npj Computational Materials* **3**, 27 (2017). DOI: 10.1038/s41524-017-0026-y
- [7] 只野中将、常行真司：「第一原理からの非調和フォノンと格子熱伝導」、固体物理（アグネ技術センター）、2017 年。 <https://www.agne.co.jp/kotaibutsuri/kota1052.htm#no621>

〔学会発表〕（計 35 件）

- [1] T. Tadano, “First-principles study on phonon anharmonicity and glasslike thermal transport in thermoelectric clathrates”, ECMP2019, Higashi-Hiroshima, Japan, Mar. 19, 2019.
- [2] 河野翔也、飯久保智、只野中将：「ペロブスカイト化合物 CsSnI₃ の第一原理フォノン計算」、日本金属学会 2019 年春期講演大会、2019 年。
- [3] 只野中将：「第一原理計算を用いた非調和フォノン物性の研究」、日本物理学会第 74 回年次大会、九州大学、2019 年 3 月 15 日。
- [4] 只野中将、常行真司：「ALAMODE を使った格子熱伝導・有限温度フォノン計算」、大型実験施設とスーパーコンピュータとの連携利用シンポジウム、秋葉原 UDX (千代田区)、2019 年 3 月 15 日。
- [5] T. Tadano and W. A. Saidi, “First-principles study of structural phase transition and thermal transport in halide perovskite CsPbBr₃”, APS March Meeting 2019, Boston, MA, USA, Mar. 7, 2019.
- [6] 只野中将：「クラスレートのフォノンと熱伝導の第一原理解析」、第三回大型実験施設とスーパーコンピュータとの連携利用勉強会、Spring-8、2019 年 2 月 25 日。
- [7] T. Tadano, “Efficient ab initio prediction of thermal properties of solids assisted by machine learning”, JST International Symposium on Materials Informatics, Tokyo, Japan, Feb. 9-11, 2019.
- [8] T. Tadano and W. A. Saidi, “Phonons transport and structural phase transition in CsPbBr₃ from first-principles”, 19th International Workshop on Computational Physics and Material Science: Total Energy and Force Methods, Trieste, Italy, Jan. 9–11, 2019.
- [9] 只野中将：「第一原理からの有限温度フォノン計算：手法開発とエネルギー材料への応用」、第 83 回フロンティア材料研究所講演会、東京工業大学、2018 年 11 月 26 日。
- [10] 只野中将、常行真司：「非調和効果を考慮した第一原理フォノン計算：手法開発と SrTiO₃ への応用」、第 38 回エレクトロセラミックス研究討論会、ユニオンビル (川崎市)、2018 年 11 月 15 日。
- [11] T. Tadano and W. A. Saidi, “First-Principles Study of Phonon Anharmonicity in CsPbBr₃”, ASIAN-21, Daejeon, ROK, Oct. 29–31, 2018.
- [12] 只野中将：「第一原理からの熱伝導・相安定性予測：フォノンの精密な取り扱い」、日本金属学会 2018 秋期大会、東北大学川内北キャンパス・仙台国際センター、2018 年 9 月。
- [13] T. Tadano, “Ab initio lattice dynamics methods for modeling strong phonon anharmonicity in solids”, The International Summer workShop 2018 on First-Principles Electronic Structure Calculations (ISS2018), Kashiwanoha, Japan, Jul. 12, 2018.

- [14] 只野央将：「フォノンの非調和効果の高精度・高効率計算」, 第 31 期 CAMM フォーラム本例会, 2018 年 5 月 11 日.
- [15] 只野央将：「フォノンと格子熱伝導率の第一原理計算」, 第 38 回 Kyutech 物性セミナー・応用物理学会特別講演会, 九州工業大学戸畑キャンパス, 2018 年 3 月 30 日.
- [16] 只野央将：「フォノンの非調和効果と熱伝導率の第一原理計算」, 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学 (野田市), 2018 年 3 月 23 日.
- [17] T. Tadano and S. Tsuneyuki, “Quartic Anharmonicity of Rattlers and its Effects on Exceptional Thermal Transport in Intermetallic Clathrates: A First-Principles Investigation”, APS March meeting 2018, Los Angeles, CA, USA, Mar. 7, 2018.
- [18] T. Tadano, “Microscopic origin of anomalous thermal transport in intermetallic clathrates: A first-principles study”, Seminar at Institut Lumière matière, Lyon, France, Jan. 16, 2018.
- [19] T. Tadano, “Understanding the role of quartic anharmonicity in solids using first-principles lattice dynamics”, CECAM workshop on “Anharmonicity and thermal properties of solids”, Paris, France, Jan. 10-12, 2018.
- [20] T. Tadano and S. Tsuneyuki, “Finite-temperature effects on phonon dispersion and thermal transport in thermoelectric materials: A first-principles lattice dynamics study”, 15th European Conference on Thermoelectrics (ECT2017), Padua, Italy, Sep. 25—27, 2017.
- [21] 浦宏行, 明石遼介, 只野央将, 大久保勇男, 常行真司：「第一原理計算による層状窒化物半導体の格子熱伝導率の予測」, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月.
- [22] T. Tadano and S. Tsuneyuki, “Modeling Phonon Transport in Emergent Thermoelectric Materials with Large Atomic Displacements: A First-Principles Study”, IUMRS-ICAM2017, Tokyo, Japan, Aug. 28-Sep.1, 2017.
- [23] 只野央将：「第一原理計算でのフォノンの非調和性の取り扱い」, 電子格子相互作用：基礎物理からデバイス応用まで, 奈良先端科学技術大学院大学 (奈良市), 2017 年 7 月 31—8 月 1 日.
- [24] T. Tadano, “First-principles simulation of phononic thermal transport in strongly anharmonic solids”, The 9th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena, Tokyo, Japan, Jul. 2-5, 2017.
- [25] T. Tadano, “Thermal conductivity and lattice anharmonicity from first principles: Theoretical developments and applications”, International Workshop of Materials Informatics and Materials Data (MIMD), Tsukuba, Japan, Apr. 6-7, 2017.
- [26] 大庭悠輔, 只野央将, 明石遼介, 常行真司：「非調和性を段階的に考慮した第一原理計算による ScF_3 の負熱膨張の解析」, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年 3 月.
- [27] T. Tadano and S. Tsuneyuki, “Efficient and accurate first-principles method for modeling phonon anharmonicity and thermal conductivity”, MANA International Symposium 2017, Tsukuba, Japan, Mar. 1, 2017.
- [28] 只野央将：「非調和フォノン物性の第一原理計算：プログラム開発とマテリアルズインフォマティクスへ向けた取り組み」, 第 3 回材料系ワークショップ, 秋葉原 UDX (千代田区), 2017 年 2 月.
- [29] T. Tadano, “First-principles modeling of phonon transport and lattice anharmonicity in energy harvesting materials”, The 4th Workshop for Extreme Materials Science “Thermal Conductivity of Earth”, RIKEN (Wakou), Japan, Dec. 13, 2016.
- [30] T. Tadano, “Thermal conductivity and lattice anharmonicity of materials from first-principles calculations”, ASIAN-19, Hsinchu, Taiwan, Oct. 31-Nov. 2, 2016.
- [31] 只野央将, 常行真司：「I 型クラスレートにおけるラットリングフォノンと熱伝導率の温度・体積依存性の第一原理計算」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学 (金沢市), 2016 年 9 月 13 日.
- [32] 大庭悠輔, 只野央将, 明石遼介, 常行真司：「 ScF_3 におけるフォノンの非調和効果と負熱膨張に関する第一原理的研究」, 日本物理学会 2016 年秋期大会, 2016 年 9 月.
- [33] 只野央将, 常行真司：”First-principles modeling of strong lattice anharmonicity and thermal conductivity in thermoelectric materials”, ”TIA かけはし”ポスター交流会, エポカルつくば (つくば市), 2016 年 8 月 30 日.
- [34] 只野央将, 常行真司：「第一原理に基づく非調和格子振動のスパースモデリングと熱物性計算への応用」, 第 1 回ポスト「京」重点課題 (7) 研究会 「次世代の産業を支える新機能デバイス・高性能材料の創成」, 東京大学 (文京区), 2016 年 7 月 21 日.

[35] 只野央将, 常行真司:「熱電材料 SnSe におけるソフトモードと格子熱伝導率の第一原理計算」, 物性研究所スパコン共同利用・CCMS 合同研究会「計算物質科学の今と未来」, 東京大学 (柏市), 2016 年 4 月 4 日.

〔図書〕(計 1 件)

[1] 只野央将, 株式会社エヌ・ティー・エス、マイクロ・ナノスケールの次世代熱制御技術 フォノンエンジニアリング 第 2 章 1 節「第一原理フォノン伝導計算」、2017.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者: 該当者なし

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号 (8 桁):

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 常行 真司

ローマ字氏名: TSUNEYUKI, Shinji

研究協力者氏名: 平井 大介

ローマ字氏名: HIRAI, Daisuke

研究協力者氏名: 大庭 悠輔

ローマ字氏名: OBA, Yusuke

研究協力者氏名: 明石 遼介

ローマ字氏名: AKASHI, Ryosuke

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。