

# 第一原理計算に基づくフォノン非調和物性データベースの構築

大西 正人<sup>1</sup>、塩見 淳一郎<sup>1,2</sup>

東京大学<sup>1</sup>機械工学専攻、<sup>2</sup>工学系研究科総合研究機構

## 1. はじめに

近年、マテリアルズ・インフォマティクス（MI）技術が急速に発達しており、情報科学と材料科学を融合した様々な材料開発手法により、電池、触媒、磁性材料などに関する物性において成果が挙がっている。また無機材料のデータベースとして Materials Project、AFLOW、AtomWork などが開発され、情報科学的な手法の開発とともにデータ量の増強も進んでいる。しかし、これらのデータベースは主に電子物性（バンドギャップ、電子バンド構造等）をまとめたものであり、熱機能材料に関しては熱伝導率などのフォノン非調和物性のデータが不足している。そこで申請者らは世界中の共同研究者と協力して、非調和フォノン特性の解析プロセスの標準化とそれを組み込んだ自動化計算ソフトウェアの開発、さらにそれを利用した非調和フォノン特性データベース構築を進めている。本年度の課題では、Materials Project に含まれる材料のうち非金属・非磁性の材料に絞りデータベースを構築したので、その結果

を報告する。

## 2. 非調和フォノン解析の自動化

本課題では、図 1 に示すような第一原理計算を用いた無機材料の非調和フォノン特性解析プロセスを自動化した計算ソフトウェアを開発した。第一原理計算とフォノン計算にはそれぞれ VASP [1]、ALAMODE [2]を用い、結晶構造の扱いに ASE [3]や Pymatgen [4]、結晶の対称性の扱いに Spglib [5]、VASP ジョブの投入やパラメータの調整に Custodian [4] などの Python ライブラリを用いた。また、現在は調和フォノン特性データベースである Phonondb (A. Togo) に含まれる材料や Materials Project に含まれる材料のうち非金属・非磁性材料の約 2 万材料をターゲットとし、

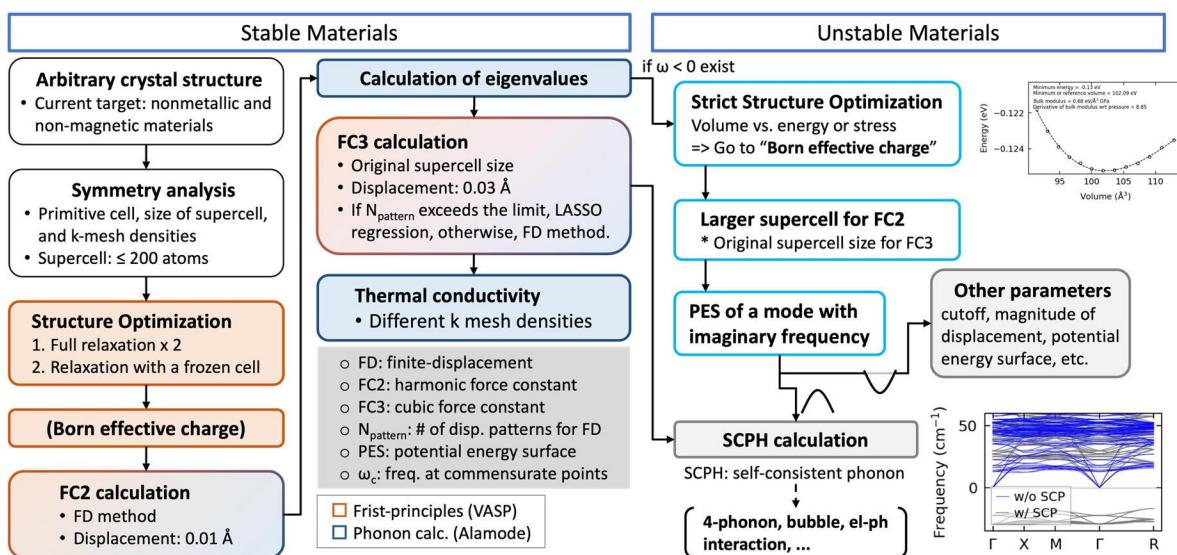


図 1：非調和フォノン特性の計算プロセス

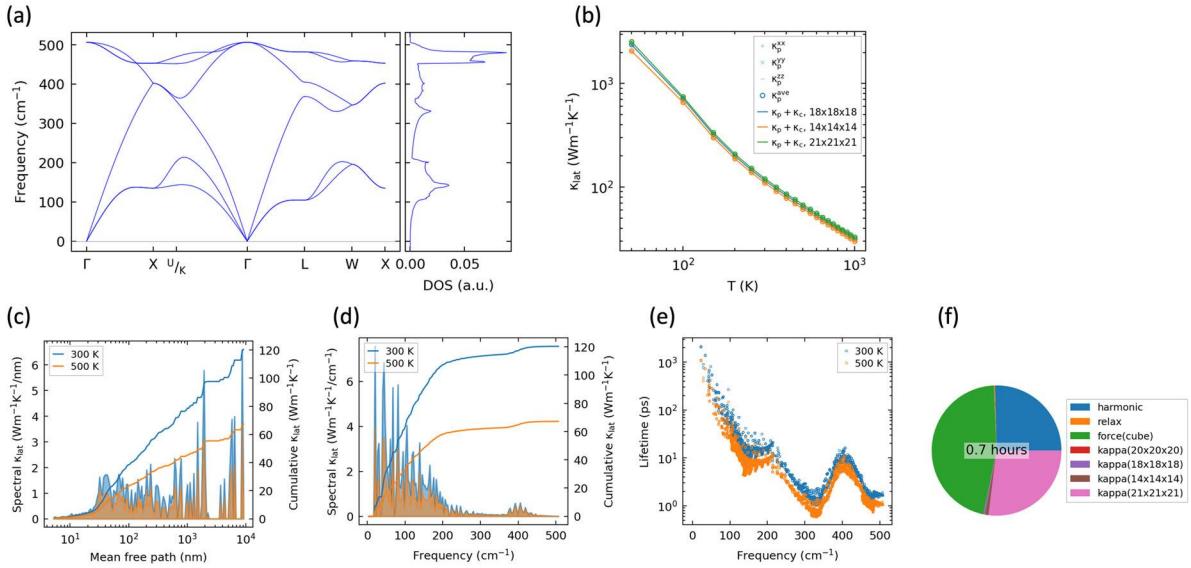


図2：開発した自動計算ソフトウェア（auto-kappa）を用いて計算したシリコンのフォノン特性。(a) フォノン分散と状態密度。(b) 热伝導率温度依存性。マーカーがフォノンガスの寄与 ( $\kappa_p$ )、実線がコヒーレントの寄与 ( $\kappa_c$ ) を合わせた全格子熱伝導率、色は熱伝導率を解く際の  $k$  メッシュを表している。(c)、(d) 平均自由行程と周波数に対してのスペクトル・累積熱伝導率。(e) フォノン寿命。(f) それぞれのステップにおける計算時間。

主に安定構造に対して3フォノン散乱のみを考慮したプロセス（図1左側のプロセス）を用いて自動計算を進めている。

### 3. 計算結果

#### 3.1 非調和フォノン特性

開発した自動計算ソフトを用いることで、様々な非調和フォノン特性を自動で計算することができる。代表的な特性は図2に示すように可視化することでデータベースのホームページ

(HP) に表示する。HP は現在準備中であるた、東大 mdx の利用を検討しており、2024 年度中には論文の投稿と合わせて公開予定である。

#### 3.2 热伝導率温度依存性

本研究の計算は2022年度から本格的に開始し、大阪大学大規模計算機システム OCTOPUS を用いた本課題以外にも HPCI の富岳以外の大型計算機（北海道大学 Grand-chariot、九州大学 ITO、東京大学情報基盤センター Oakbridge-CX）、東京大

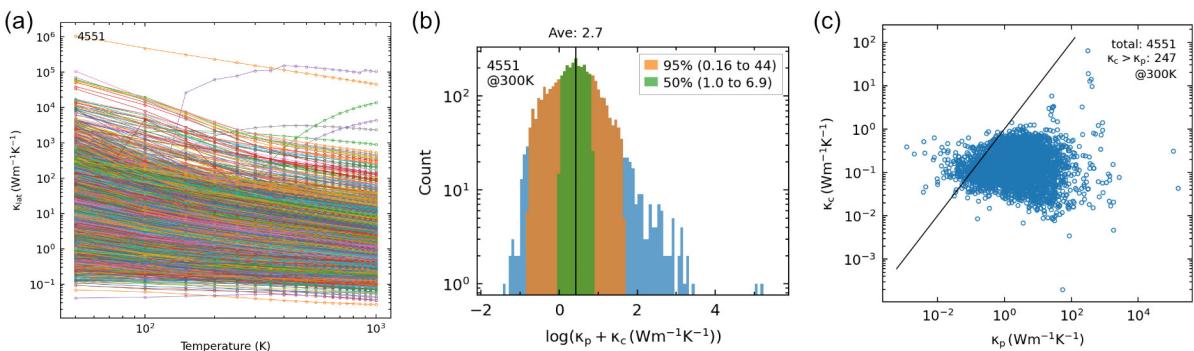


図3：格子熱伝導率の自動計算結果。(a) 全格子熱伝導率 ( $\kappa_{\text{lat}} = \kappa_p + \kappa_c$ ) の温度依存性。(b) 室温 (300 K) における格子熱伝導率の分布。(c) パイエ尔斯熱伝導率 ( $\kappa_p$ ) とコヒーレント熱伝導率 ( $\kappa_c$ ) の比較。

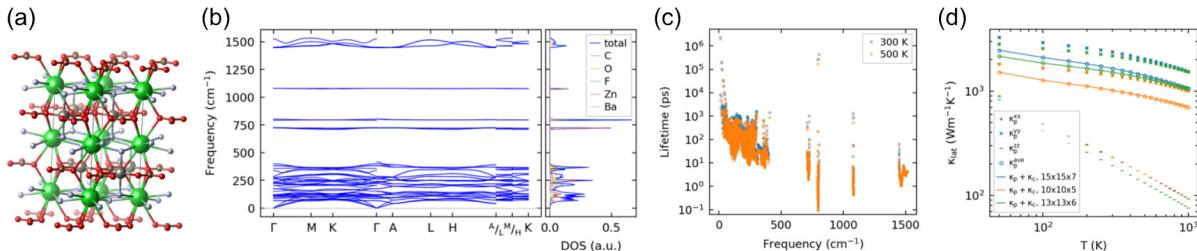


図4:4 フォノン散乱の考慮が必要な材料の例 ( $\text{BaZnCo}_3\text{F}_2$ )。(a) 結晶構造 :  $\text{BaZnCo}_3\text{F}_2$ 。(b) フォノン分散と状態密度。(c) フォノン寿命。(d) 热伝導率温度依存性。

学物性研究所 Ohtaka、東北大学金属材料研究所 MASAMUNE-IMR なども利用して計算を進めている。これまでに図3(a)に示すように4500以上の材料の熱伝導率(非調和フォノン特性)と1万材料以上の調和フォノン特性を計算した。機械学習やデータ科学を用いた無機材料の熱伝導率に関する既報の論文では、多くても100材料前後のデータを用いた議論であったことから、既に第一原理計算に基づく無機材料非調和フォノン特性データベースとしては類を見ない規模となっている。

これまでの自動計算の結果、無機材料の熱伝導率の平均値は約  $3.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、50%が  $1.0 \sim 6.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、95%が  $0.15 \sim 44 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  であった。一般的に無機材料の熱伝導率としては、 $1.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  以下( $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以上)で低(高)熱伝導とみなせるため、材料探索としては高熱伝導材料の探索の方が難しいと予想される。

結晶材料において、フォノン波はフォノンガス(波束)を形成しボルツマン輸送方程式に従い熱を輸送する。また、アモルファスのように原子配置が不秩序な材料ではフォノン波同士がホッピングするような伝導、つまりコヒーレント輸送が支配的になる。あらゆる材料でフォノンガスの寄与(Peierls 热伝導: $\kappa_p$ )とコヒーレント熱伝導( $\kappa_c$ )は存在するが、結晶材料では一般的に Peierls 热伝導の方が大きくなり、特に結晶性の高い材料ではコヒーレント熱伝導は無視できることが多い。図3(c)は多くの材料では上記の通りになっていることを示しているが、約5%の材料で  $\kappa_c$  の方が大きくなっていることを示している。詳細な物

理は今後解析する予定であるが、この結果は結晶材料であっても熱輸送の物理はアモルファスのような不秩序系に近い材料が存在することを示している。

### 3.3.4 フォノン散乱の考慮の必要性

図3(a)から分かるように、これまでに計算した材料の中には室温で  $1000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  を超える熱伝導率をもつものが複数存在した。残念ながら、これらの高い値は4フォノン散乱などの要因を考慮していないことが原因であると考えられる。図4に高熱伝導率が得られた例を示したが、750、 $1100 \text{ cm}^{-1}$ 付近の群速度の低いフラットなフォノン分散上のフォノン(図4(b))が異常に大きなフォノン寿命を持つことによって(図4(c))、大きな熱伝導率となっている(図4(d))ことが分かる。このように音響フォノンとエネルギーギャップを隔ててフラットなバンドが存在する場合、4フォノン散乱の影響が大きいことが知られている[6]。低熱伝導材料に関しては、4次の非調和項を考慮することによって高温で熱伝導率が大きくなることが知られているが、これまでの結果からは低熱伝導率のデータの方が信頼性が高いと考えられる。

のことから、今後はフォノンギャップがある材料や異常に高い熱伝導率を持つ材料に関しては4フォノン散乱の影響を考慮することも検討している。また、構築したデータベースと機械学習などを用いて熱機能性材料の探索を進める予定であるが、まずは低熱伝導に着目し熱電変換材料や断熱材などに利用可能な材料の探索が望ま

しいと考えられる。

#### 4. おわりに

2022, 2023 年度の約 2 年間で約 4500 の無機材料の非調和フォノン特性を計算した。今後は構築したデータベースと機械学習を用いて熱機能材料の探索を行う。また、これまで Materials Project に含まれる非金属・非磁性材料を計算してきたが、それに加え、金属材料や DeepMind により 2023 年末に発表された約 48000 の安定材料 [7] を対象とした計算や 4 次の非調和効果を考慮した計算などを予定している。

#### 参考文献

- 7) N. J. Szymanski et al., An Autonomous Laboratory for the Accelerated Synthesis of Novel Materials, *Nature* 624, 86 (2023).
- 1) G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set, *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
- 2) T. Tadano, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki, Anharmonic Force Constants Extracted from First-Principles Molecular Dynamics: Applications to Heat Transfer Simulations, *J. Phys.: Condens. Matter* 26, 225402 (2014).
- 3) H. Larsen et al., The Atomic Simulation Environment—a Python Library for Working with Atoms, *J. Phys.: Condens. Matter* 29, 273002 (2017).
- 4) S. P. Ong, W. D. Richards, A. Jain, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, V. L. Chevrier, K. A. Persson, and G. Ceder, Python Materials Genomics (Pymatgen): A Robust, Open-Source Python Library for Materials Analysis, *Comput. Mater. Sci.* 68, 314 (2013).
- 5) A. Togo and I. Tanaka, Spglib: A Software Library for Crystal Symmetry Search, ArXiv. 1808.01590 (2018).
- 6) T. Feng, L. Lindsay, and X. Ruan, Four-Phonon Scattering Significantly Reduces Intrinsic Thermal Conductivity of Solids, *Phys. Rev. B* 96, 161201 (2017).