

第一原理計算の利用による熱力学パラメータの決定

ここでは MaterialsProject で与えられている AlN のデータを元に、圧力依存のパラメータを求める方法を示す。

1. [MaterialsProject](#) にログインし、[安定な mp-661 の AlN のデータを表示する](#)。
2. AlN の Formation Energy (-1.584 eV の数値だけ) を確認する。

Home About Apps Documentation Forum API

MATERIAL ID: mp-661 [Show Help Guides](#)

[Electronic Structure](#) [Phonon Dispersion](#) [X-Ray Diffraction](#) [X-Ray Absorption](#) [Substrates](#) [Elasticity](#) [Piezoelectricity](#)
[Dielectric Properties](#) [Equations of State](#) [Similar Structures](#) [Synthesis Descriptions](#) [Calculation Summary](#) [User Contributions](#)
[Provenance/Citation](#)

Material Details

Final Magnetic Moment
0.000 μ_B

Magnetic Ordering
NM

Formation Energy / Atom
-1.584 eV

Energy Above Hull / Atom
0.000 eV

Density
3.20 g/cm³

Decomposes To

Lattice Parameters

a 3.129 Å α 90.000°
b 3.129 Å β 90.000°
c 5.017 Å γ 120.000°
Volume 42.527 Å³

Final Structure [CIF](#)
Fractional Coordinates

Al		
a	b	c
0.3333	0.6667	0.9993
0.6667	0.3333	0.4993

3. 体積の分は同ページの下の方に[Equation of State]の情報として、下図のようにまとめられている。

Equations of State

Reference: [Equation of State](#)

Click and drag to zoom

Energy/Atom (eV)

Volume/Atom (Å³)

Legend: computed, mie_gruneisen, pack_evans_james, vinet, tait, birch_euler, pourier_tarantola, birch_lagrange, murnaghan

Equation	E_0 (eV)	V_0 (Å ³)	B	C
mie_gruneisen	-7.445	10.638	10.826	4.792
pack_evans_james	-7.445	10.638	1.200	2.934
vinet	-7.446	10.634	10.969	4.468
taut	-7.446	10.631	1.215	5.052
birch_euler	-7.445	10.637	1.357	-0.060
pourier_tarantola	-7.447	10.633	0.205	1.971
birch_lagrange	-7.452	10.636	0.755	5.708
murnaghan	-7.444	10.647	1.176	2.829

[Equations reference](#) [Data and fits](#)

表の birch_euler が Birch-Murnaghan EOS に該当する。但し、上記のエネルギーは下式の Helmholtz エネルギーであることに注意する。

$$E = E_0 + BV_0 \left\{ (v^{-2/3} - 1)^2 + \frac{C}{2} (v^{-2/3} - 1)^3 \right\}, \quad v = \left(\frac{V}{V_0} \right), \quad B \equiv \frac{9}{8} B_0, \quad C \equiv (B'_0 - 4)$$

よって、通常の Birch-Murnaghan EOS のパラメータは、上図の MaterialsProject の V_0, B, C より次の変換式で求められる。

$$V_0 \leftarrow 6.02214086E-7 \cdot V_0 \text{ (m}^3\text{)}$$

$$B_0 \leftarrow 1.424157E+11 \cdot B \text{ (Pa)} \quad (8)$$

$$B'_0 \leftarrow C + 4$$

但し、これらは絶対零度でのパラメータである。ここでは Volume-Energy の関係から Debye-Gruneisen モデルによって温度依存のパラメータを推定する方法を示す。

4. Debye-Gruneisen モデルによる熱力学パラメータ推定法

上図の左図のデータは次の通りである（上図右下の[Data and files]で取得可能）。

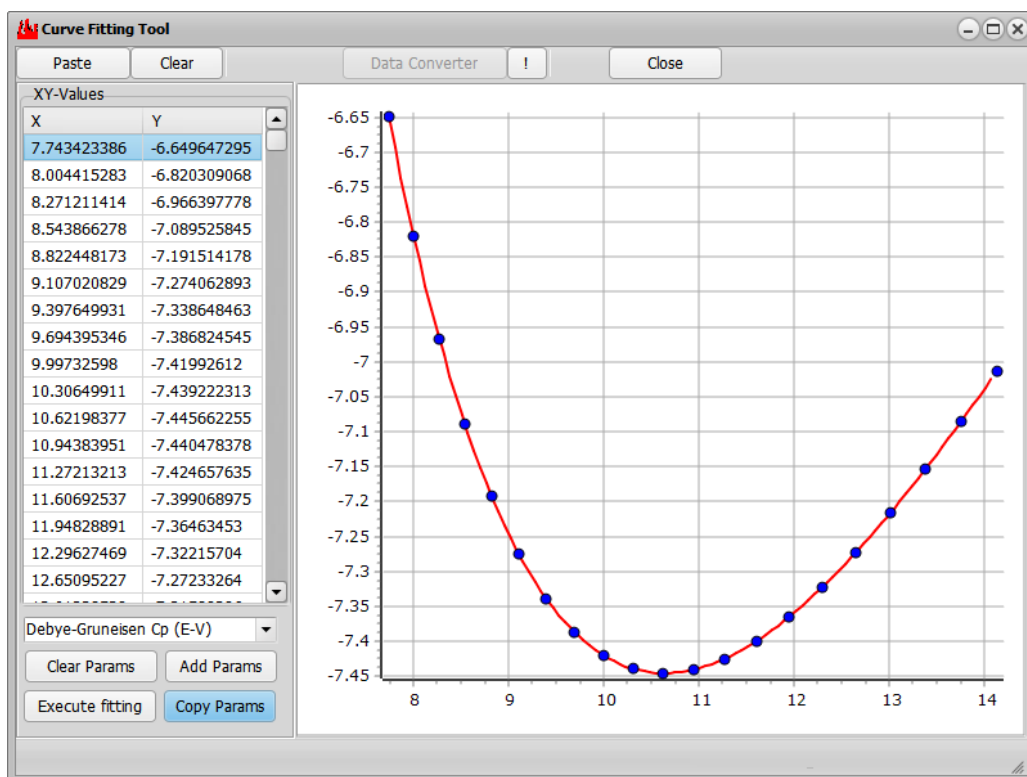
Table 1 Volume vs Energy for wurtzite AlN

Volume (Å ³ /atom)	Energy (eV/atom)
7.743423386	-6.649647295
8.004415283	-6.820309068
8.271211414	-6.966397778
8.543866278	-7.089525845
8.822448173	-7.191514178
9.107020829	-7.274062893
9.397649931	-7.338648463
9.694395346	-7.386824545
9.99732598	-7.41992612
10.30649911	-7.439222313
10.62198377	-7.445662255
10.94383951	-7.440478378
11.27213213	-7.424657635
11.60692537	-7.399068975
11.94828891	-7.36463453
12.29627469	-7.32215704
12.65095227	-7.27233264
13.01238539	-7.21589396
13.38064026	-7.15346114
13.7557757	-7.08564813
14.13786199	-7.013050585

これを全て選択し、クリップボードにコピーする。なお、体積の単位は Å³ でエネルギーは eV で、一原子当たりの値であるが、これらは CaTCalc でもデフォルトの形式なのでそのまま利用できる。

1. CaTCalc のメニューの [Assessment]-[Fitting Tool] で Fitting Tool を起動し、[Paste] ボタンでクリップボード内のデータを貼り付ける。（うまくいかない場合は Excel に一度貼り付け、再度 Excel からコピーし、Fitting Tool に貼り付ける。）

2. Dropdown リストで最適化関数として[Debye-Gruneisen Cp(E-V)]を選択し、[Execute-fitting]ボタンで近似を実行する。結果が赤線で図示され、有効質量と Poisson 比、及び 3000K までの分割数を聞いてくるので適宜入力する。なお、有効質量は EOS 解説書の(13)式で Al と N の原子量から計算されるもので、Poisson 比は Materials Project の当該ページの Elasticity の項目の中に表示されている。分割数はデフォルトのままが良い。



3. [Add Params]、[Copy Params]を押して結果をクリップボードにコピーし、Excel などに貼り付けると以下のような結果が得られる。

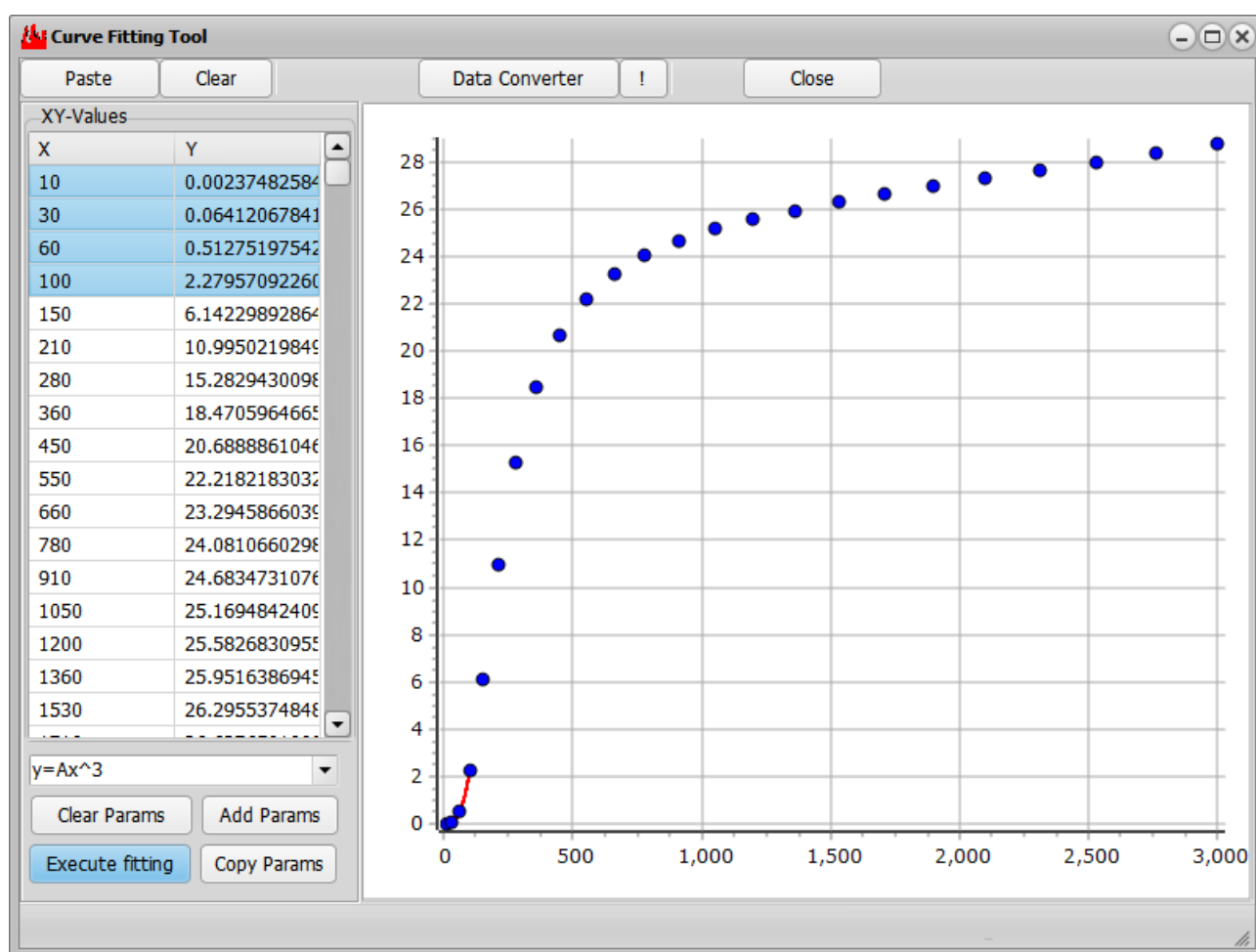
E-mass(g) Poisson's Debye-T(K) Gruneisen Param
ratio
19.44025 0.24 949.9682 1.470211

T(K)	ET(eV/ atom)	VT(m ³ / mol_atom)	VK(1/Pa)	VN	Cv(J/ mol_atomK)	VA(/K)	Cp(J/ mol_atomK)
10	-7.35391	6.47E-06	5.26E-12	3.942491	0.002375	2.84E-09	0.002375
30	-7.35391	6.47E-06	5.26E-12	3.942506	0.06412	7.65E-08	0.064121
60	-7.35394	6.47E-06	5.26E-12	3.942729	0.512724	6.12E-07	0.512752
100	-7.35411	6.47E-06	5.26E-12	3.944068	2.278659	2.72E-06	2.279571
150	-7.35489	6.48E-06	5.27E-12	3.947415	6.132379	7.33E-06	6.142299
210	-7.35724	6.48E-06	5.29E-12	3.951598	10.95062	1.31E-05	10.99502
280	-7.36242	6.49E-06	5.31E-12	3.955089	15.16888	1.83E-05	15.28294
360	-7.3717	6.50E-06	5.35E-12	3.957621	18.25712	2.21E-05	18.4706
450	-7.38619	6.51E-06	5.39E-12	3.959606	20.3553	2.48E-05	20.68889
550	-7.4068	6.53E-06	5.44E-12	3.961463	21.74979	2.66E-05	22.21822
660	-7.43429	6.55E-06	5.49E-12	3.963452	22.67917	2.80E-05	23.29459
780	-7.46933	6.57E-06	5.55E-12	3.965699	23.30711	2.90E-05	24.08107
910	-7.51248	6.60E-06	5.62E-12	3.968256	23.73904	2.97E-05	24.68347
1050	-7.56426	6.62E-06	5.69E-12	3.97114	24.04183	3.04E-05	25.16948
1200	-7.62514	6.65E-06	5.77E-12	3.974348	24.25806	3.10E-05	25.58268

1360	-7.69556	6.69E-06	5.86E-12	3.977874	24.41518	3.15E-05	25.95164
1530	-7.77592	6.72E-06	5.96E-12	3.981708	24.53122	3.20E-05	26.29554
1710	-7.86663	6.76E-06	6.07E-12	3.985841	24.61819	3.25E-05	26.62765
1900	-7.96805	6.80E-06	6.18E-12	3.990266	24.68426	3.30E-05	26.95748
2100	-8.08054	6.85E-06	6.31E-12	3.994976	24.73506	3.35E-05	27.29212
2310	-8.20446	6.90E-06	6.44E-12	3.999965	24.77458	3.40E-05	27.6371
2530	-8.34014	6.95E-06	6.59E-12	4.005228	24.80563	3.46E-05	27.99701
2760	-8.48792	7.01E-06	6.75E-12	4.010763	24.83025	3.52E-05	28.3758
3000	-8.64815	7.07E-06	6.93E-12	4.016567	24.84995	3.58E-05	28.77714

これは Debye-Gruneisen モデルによって高温の比熱等を推定した結果である。

4. 表からまず温度と Cp の列を Excel の別の部分に一度コピーし、再度、それをクリップボードにコピーする。CaTCalc の Fitting tool に戻り、上部の[Clear]ボタンを押して Clear した後にデータを Paste する。Cp が図示されるがこれを次にパラメータ化する。



上図のように Fitting 関数として $y = Ax^3$ を選び、100K までの Fitting を実行する。結果が良好なので [Add Params] ボタンでパラメータを保存する。次に、100-280K の範囲を $y = A + B/x^2 + C/x^{0.5}$ で、さらに 280-3000K は $y = A + Bx + C/x^2 + D/x^{0.5}$ で Fitting を行い、[Add Params] ボタンでそれぞれのパラメータを保存する。その後、Fitting Tool 上部の [Data Converter] ボタンで Data Converter を起動する。以降の方法は Manual の「XI-3. 熱力学データの変換法」の「②変換ツールを利用する方法」を参考にすれば、wurtzite 相 AlN の Gibbs エネルギー関数を定めることができる。また、VT、VK、および VN については Fitting Tool を用いて、直接にパラメータ化できるので省略する。Manual の「XI-5. 第一原理計算データの利用法」の「③ Debye-Gruneisen モデル」も参照されたい。

5. 得られたパラメータは次の通りである。

Parameter G(w_AIN(s);AIN;0) 10 -305665.546+0.00152255807*T-3.80639517E-07*T**4; 100 Y
-288651.905+787.14302*T-130595.97*T**(-1)-4852.45336*SQRT(T)-99.74737*T*LN(T); 280 Y
-315326.856+376.295535*T-0.00099135988*T**2+545579.27*T**(-1)-750.368856*SQRT(T)-
54.914884*T*LN(T); 3000 N !
Parameter VT(w_AIN(s);AIN;0) 280 1.2870033E-05+3.2663233E-10*T+3.1947667E-14*T**2; 3000 N !
Parameter VK(w_AIN(s);AIN;0) 280 5.1893821E-12+4.2381207E-16*T+5.1922053E-20*T**2; 3000 N !
Parameter VN(w_AIN(s);AIN;0) 280 3.9504128+1.8823551E-05*T+1.1016739E-09*T**2; 3000 N !

以上、MaterialsProject などの web 上のデータを元に AlN のパラメータを得る方法を示した。なお、文献 1) では温度依存性は Debye-Gruneisen 近似で求めている。一方、文献 2 では個別に第一原理計算や実験値をもとに AlN の圧力関連のパラメータを定めている。但し、文献 3 にあるように、これらの体積関連のデータは極めてばらつきが大きいので、高圧の状態図関連の情報があれば CALPHAD 法による調整を行う方が良い。

なお、Phonopy を用いる方法もあるが、これについては下記サイトに記載されている。

<http://phonopy.github.io/phonopy/qha.html>

また、京都大の phononDB では [F43m 構造の AlN](#) について計算データが公開されているが、このデータの中程に "Properties at 0GPa under quasi-harmonic approximation" とあり、ここに温度依存の体積、熱膨張係数、体積弾性率、比熱などが与えられている。もし数値データがあれば、全てのパラメータを温度依存で定めることが可能である。

参考文献

1. [F. Peng, D. Chen, H. Fu, X. Cheng, The phase transition and the elastic and thermodynamic properties of AlN: First principles, Physica B 403 \(2008\) 4259–4263.](#)
2. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.09.046>
3. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commat.2010.03.014>
4. [doi:10.1016/j.actamat.2006.05.054](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.054)
5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commat.2014.10.056>
6. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.043601

最終校正 2021 年 10 月 18 日

株式会社 計算熱力学研究所

Research Institute of Computational Thermodynamics (RICT), Inc.

Homepage: <http://www.ricts.com>

Email: mail@rics.com