

# 擬調和振動子近似による振動自由エネルギーの 第一原理計算

西谷 滋人<sup>1</sup>      竹田 諒平<sup>1,\*1</sup>      石井 英樹<sup>1,\*2</sup>  
山本 洋佑<sup>1,\*3</sup>      金子 忠昭<sup>2</sup>

<sup>1</sup>関西学院大学理工学部情報科学科

<sup>2</sup>関西学院大学理工学部物理学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 8 (2009), pp. 566-570  
Special Issue on Frontiers of Computational Materials Science and Engineering (1)  
© 2009 The Japan Institute of Metals

## First Principles Calculations of Vibrational Free Energy Estimated by the Quasi-Harmonic Approximation

Shigeto R. Nishitani<sup>1</sup>, Ryohei Takeda<sup>1,\*1</sup>, Hideki Ishii<sup>1,\*2</sup>,  
Yosuke Yamamoto<sup>1,\*3</sup> and Tadaaki Kaneko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Informatics, Kwansei Gakuin University, Sanda 669-1337

<sup>2</sup>Department of Physics, Kwansei Gakuin University, Sanda 669-1337

The quasi-harmonic approximation is a powerful tool for predicting the vibrational free energy using the first principles calculations. This method with the phonon density of states shows reliable estimation of the thermal expansion and the relative stabilities of SiC polytypes. For the binary systems, we derived a cancelling condition of the vibrational free energy change due to the phase separations within the first order approximation in terms of the nearest bond pair interaction.

(Received May 7, 2009; Accepted June 1, 2009)

**Keywords:** Einstein lattice, phonon, thermal expansion, SiC, polytypes, binary

## 1. はじめに

材料開発の基本の一つである状態図を理論的に求める手法として、第一原理計算と熱統計力学を組み合わせた計算が活発に研究されてきた。最初に開発されたのは、第一原理計算で得られるエンタルピー項と、統計力学の配置のエントロピーを組み合わせた手法であった<sup>1)</sup>。以来、エントロピー項の精度をあげるクラスター変分法をはじめ<sup>2)</sup>、有限温度の振動効果を組み込む新たな手法がいくつか開発されている<sup>3-6)</sup>。

本研究では、有限温度の振動効果を効率よく求める擬調和振動子近似を SiC の有限温度の安定性に適用した結果を報告する。また、2 元系に適用するとき、経験的に有効とされる通常の近似では振動効果が相殺されるという関係を理論的に導く。

## 2. 擬調和振動子近似の原理

まず擬調和振動子近似の元になる調和振動子近似を考える。これは固体物理学や振動・波動の教科書にある通り、固体原子があるサイトの周りに調和振動する振動子として釘付けされているとする Fig. 1(b) ようなアインシュタイン格子

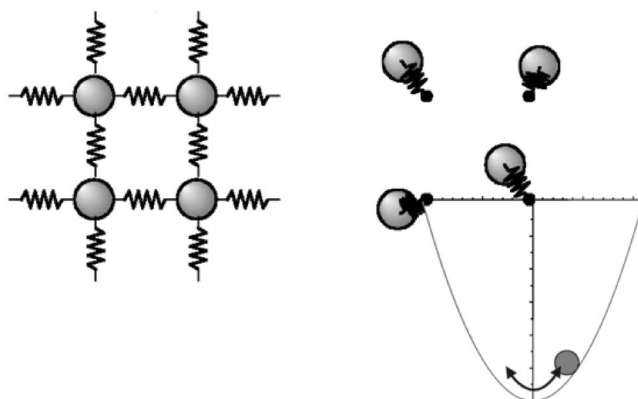


Fig. 1 Schematic illustrations of spring model and Einstein model for crystal lattices.

\*1 関西学院大学大学院生，現在：東京エレクトロン株式会社 (Graduate student, Kwansei Gakuin University, Present address: Tokyo Electron Ltd.)

\*2 関西学院大学大学院生，現在：横河電機株式会社 (Graduate student, Kwansei Gakuin University, Present address: Yokogawa Electric Corporation)

\*3 関西学院大学大学院生 (Graduate student, Kwansei Gakuin University)

である<sup>7)</sup>。固体においては配置と振動の時定数が極端に異なり、それらを独立して取り扱うことが可能となる。アインシュタインモデルやデバイモデル<sup>8)</sup>が成功している理由がこの近似の正しさを示している。ただし、純粋な調和振動子近似となるアインシュタインモデルでは、熱振動は進行波ではなく、バネ定数を  $k$ 、原子量を  $M$  としたとき、 $\omega = \sqrt{k/M}$  で定まる振動数で一点で振動する定在波とみなしている。これは、Fig. 2 に実線のカーブで示した現実のフォノン状態密度を、灰色直線で示したただ一つの振動数で近似することに対応している。また、熱膨張や振動の異方性なども無視している。

実際に使われている擬調和振動子近似では、もうすこし個々の固体の物性を取り入れるように改良されている。まず、もっとも単純な擬調和振動子近似である Moruzzi らの取り扱いでは<sup>3)</sup>、振動子の分散にデバイモデル<sup>8)</sup>を用い、エネルギー-体積曲線から求まる硬さを目安に Fig. 2 の破線で示したごとくフォノン状態密度(phonon density of states, phonon-DOS)を近似する。さらにエネルギー-体積曲線の非調和性を表す高次項から、熱膨張効果を取り入れている。

さらに、精度の高いモデルでは、フォノン状態密度を基底状態のフォノン分散曲線から求める。これは phonon-DOS 法と呼ばれている。これには原子一個を直接微量だけ動かした時のエネルギー変化から、原子間の力定数を求める直接法(direct method)のパッケージが Parlinski らによって開発されている<sup>9)</sup>。フォノン分散を求める単純な手法である frozen phonon 法では、波数に従って何種類ものサイズの違うスーパーセルを用意し、そこに導入した凍結した波(frozen wave)に従った位置に原子を配置しエネルギーを求めるため、計算数が非常に多くなる。

力定数から求める方法では対称性の取り扱いがややこしいが、セルサイズによる計算精度に気をつければ、高速に信頼性の高いフォノン分散曲線が求まる。

フォノン状態密度をリカーション法で求める手法が Sutton らによって提案されている<sup>5)</sup>。そこでは着目している原子から始めて、徐々に外側の原子の力定数を連分数で取り入れる。最も簡単な近似では、最近接原子との力定数の対角項

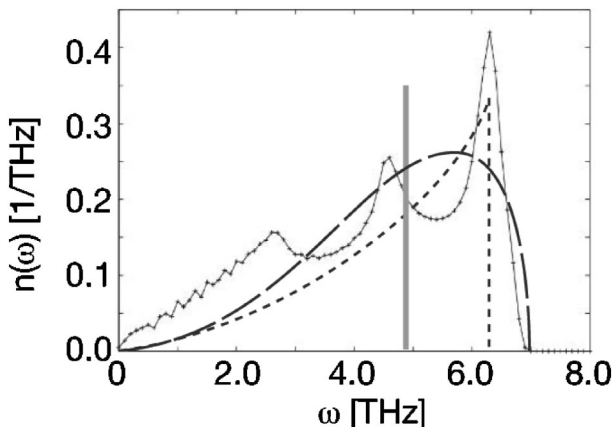


Fig. 2 Schematic illustrations of phonon-DOS. The black curve is the calculated phonon density of states for aluminum, and the gray line, the dotted curve and the broken curve are obtained by Einstein model, Debye model, and the second moment model of a recursion method, respectively.

だけとなり、Fig. 2 の破線で示したような単純な形をしたフォノン状態密度を仮定することになり、比較的精度よく計算できる。

いずれにしろ、擬調和振動子近似では固体の振動効果の重要な寄与となる熱膨張効果、硬度の軟化などを、計算精度の高い第一原理計算と組み合わせて、求めることが可能である。

### 3. SiC 多形の相安定性

熱振動効果を取り入れて多形間の相安定性を求めた SiC の結果を報告する。SiC は Si に比べてバンドギャップが大きく損失が少なく、融点が高いため冷却ユニットの小型化が容易などの理由で、次世代のパワー半導体用材料として注目を集めている。SiC には多くの多形が存在するが、それらは、積層周期の特徴、つまり周期の数字と、cubic あるいは hexagonal という結晶系の違いから 3C, 4H, 6H などと命名されている。一般に受け入れられている状態図では 3C 構造が低温から高温まで常に最安定と報告されている<sup>10)</sup>。しかし、Si 融液を溶媒として用いる溶液法からは 4H 構造が熱平衡的に生成するという結果が得られた<sup>11)</sup>。

そこで SiC の有限温度の安定性を理論的に検証するため、phonon-DOS 法を用いて振動自由エネルギーを計算した。SiC に多く存在する多形は、局所構造は全て同じで、ただ単にその積層順序が違うだけである。アンチサイトや空孔という点欠陥の配置エントロピー効果は多形間で相殺すると期待でき、振動自由エネルギーが相安定を支配していると仮定した。

第一原理計算には Wien 大学の材料学科で開発された平面波基底擬ポテンシャル法の VASP (Vienna ab-initio simulation program) を用いた<sup>12-15)</sup>。交換相関相互作用には Perdew-Wang91 を<sup>16)</sup>、擬ポテンシャルには PAW を<sup>17)</sup>、平面波のカットオフエネルギーは 400 eV を用いている。フォノンの計算には Parlinski ら<sup>9)</sup>によって開発された直接法をパッケージした Materials Design, Inc. 製の市販ソフト Medea-phonon を用いた<sup>18)</sup>。

各多形のフォノン分散曲線は Fig. 3 のようになった。この波数空間での積分値であるフォノン状態密度は Fig. 4 の通りである。各多形に含まれる独立な原子数の違いによって、一見分散曲線は異なっているが、積分値はよく似ている。これは、局所的な原子配置が似ているためである。このフォノン状態密度と、各温度に対応するボゾン自由エネルギー分布との積を、全周波数で積分するとその温度での振動の自由エネルギーが得られる。原点は第一原理計算で得られる最安定点でのエネルギー、つまり凝集エネルギーと、基底状態での零点振動を加えている。自由エネルギーの値そのものをプロットすると Fig. 5(a) に示したように各相の差異はほとんど認められない。そこで、4H SiC を基準にして差を取ると Fig. 5(b) になる。わずかな差であるが、低温では 4H SiC が最安定である。零点振動エネルギーは 4H で 0.2174 eV/atom で、6C との差は 0.0003 eV/atom であり、絶対零度での各相のエネルギー差は凝集エネルギー差に支配されている。一方、高温においては振動効果によって 6H

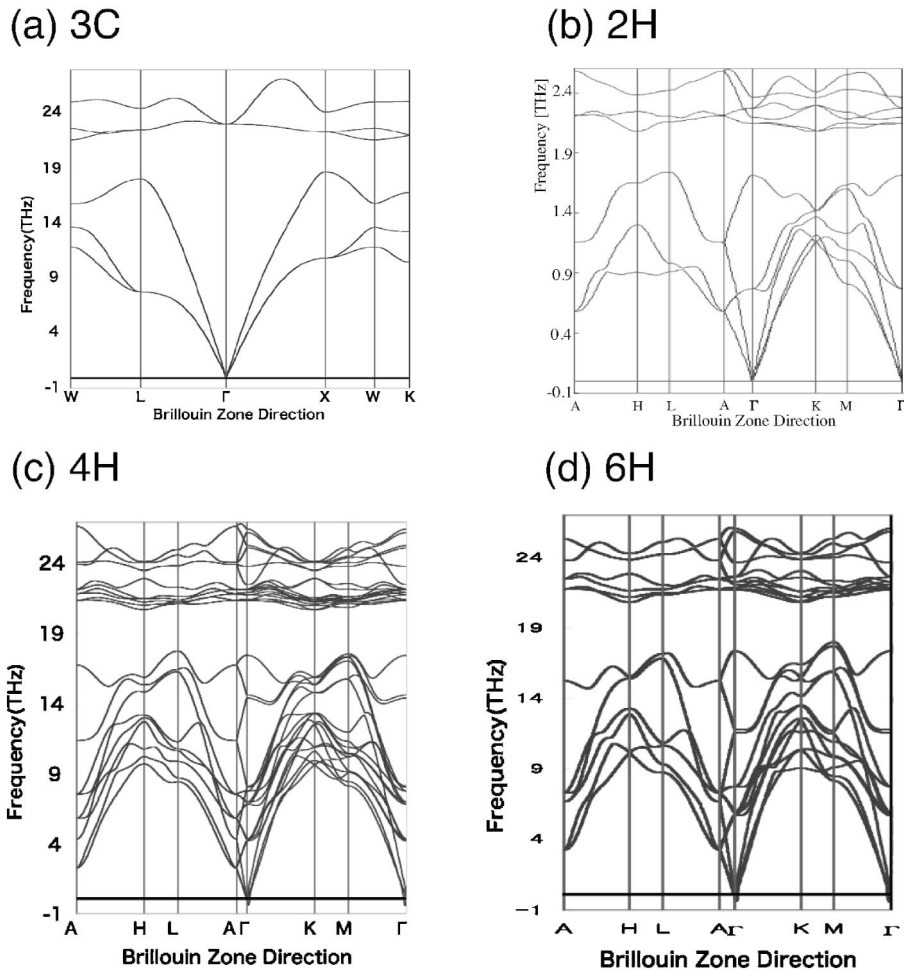


Fig. 3 Phonon dispersion curves of SiC polytypes of 3C, 2H, 4H and 6H.

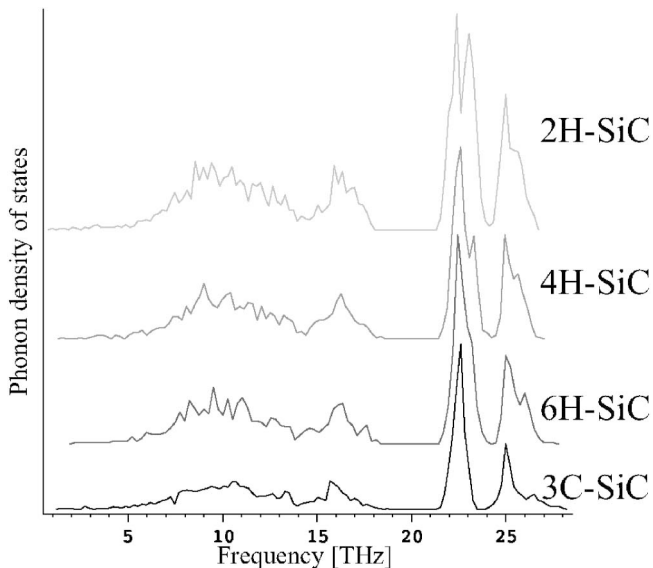


Fig. 4 Phonon density of states of SiC polytypes of 3C, 2H, 4H and 6H.

SiC が逆転して最安定となる。また、2H や 3C SiC は全温度域で不安定である。これより、4H SiC が平衡相として晶出し、また高温で 6H SiC との間で相変態が起こる可能性が示された。

この計算においては、次のようにして熱膨張の効果も取り入れている。得られる振動自由エネルギーを 3C SiC について、格子定数に対して変化させて各温度でプロットすると Fig. 6 のようになる。最安定点は各温度での格子定数となる。4H SiC では a 軸と c 軸の値が独立に変わるので、最安定は 2 次元曲面の最安定点となる。こうして得られた格子定数変化は、Fig. 7 に示したように実験結果とよく一致している<sup>19,20)</sup>。

#### 4. 2 元系への擬調和振動子の適用

同じ化学量論的組成を持つ化合物の多形間の相安定性を求めるには、前節で示したように、振動自由エネルギーの計算は比較的精度よく行える。しかし、2 元系に適用する場合には注意が必要である<sup>21)</sup>。

もっとも単純な擬調和振動子近似となる Einstein モデルの振動自由エネルギー  $f$  で考えていこう。このとき、それぞれのサイトは、振動の自由エネルギーの変化  $\Delta F_{\text{vib}}$  は、各サイトの振動数  $\omega_i$  の変化で代表されると見なせる。このエネルギー変化をテイラー展開すると次の式のように表せる。

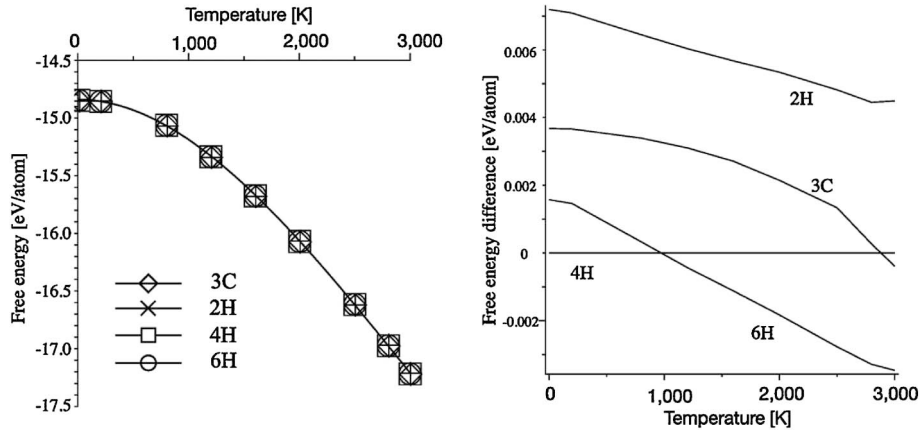


Fig. 5 (a) Temperature dependency of the calculated free energy curves of 3C, 2H, 4H and 6H SiC, and (b) their differences taking 4H SiC as a standard.

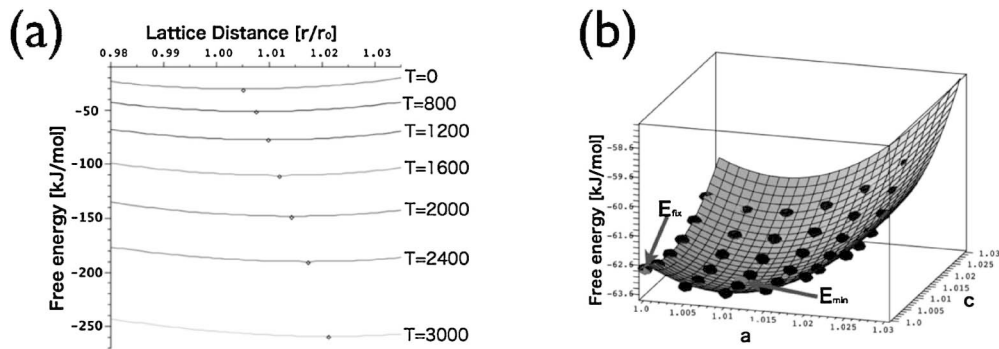


Fig. 6 (a) Temperature dependency of the free energy and lattice distance curves of 3C SiC, and (b) *a* and *c* axes dependency of the free energy of 4H SiC at 1000 K.

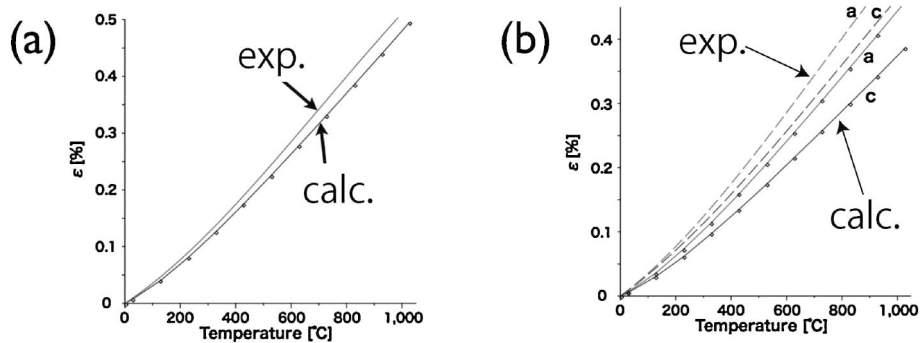


Fig. 7 Comparisons between experimental and calculated thermal expansion coefficients for 3C and 4H SiC.

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{vib}} &= \sum_i \{f(\omega_i + \delta\omega_i) - f(\omega_i)\} \\ &\cong \sum_i \{f^{(1)}(\delta\omega_i)\delta(\omega_i)\} \cong f^{(1)}(\omega_i) \sum_i \delta\omega_i \quad (1) \end{aligned}$$

ここで、最後の変形は自由エネルギーの一次導関数  $f^{(1)}$  が振動数に依存しない場合に成り立つ。これは、Fig. 8 に示した Einstein モデルの一次導関数の周波数依存性にある通り、高温において普通の金属同士の結合や固溶元素の周りで考えられる振動数変化つまり 10 THz 未満では、成り立っている。

さらに振動数の変化の和が 0 の場合は、自由エネルギー変化自身も消える。これは、固くなるサイトと柔らかくなる

サイトが等しく、さらにバネモデルで考えると異種原子間のバネの硬さ  $k_{AB}$  が同種原子間のバネの硬さ  $k_{AA}$ ,  $k_{BB}$  の相加平均のとき

$$k_{AB} = \frac{k_{AA} + k_{BB}}{2} \quad (2)$$

に成り立つ。分子動力学計算において、未知な異種原子間ポテンシャルの第一近似として構成原子間ポテンシャルの単純な相乗平均を取る場合がある。その場合には、その 2 次微分となる硬さの変化は、上の相殺条件を自動的に満たしてしまう。つまり、原子間ポテンシャルを  $\psi$  で記すと

$$\psi_{AB} = \sqrt{\psi_{AA}\psi_{BB}} \rightarrow \Delta F_{\text{vib}} \cong 0 \quad (3)$$

となる。実際の系では、バネの硬さは単純な相加平均からの

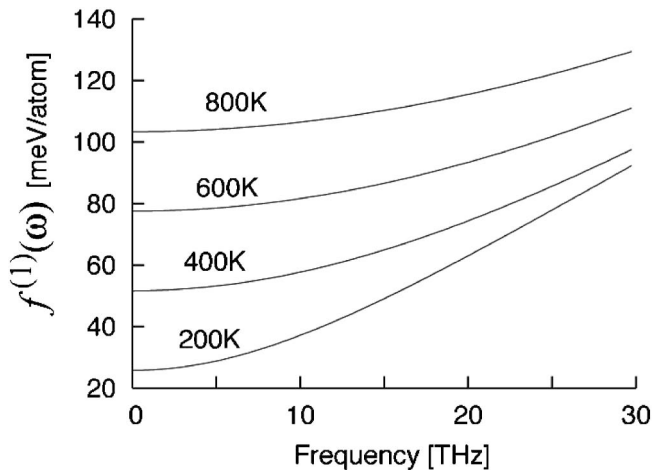


Fig. 8 Frequency dependency of the first derivatives of the vibrational free energy of Einstein lattice.

ずれが大きいため、振動自由エネルギー変化は全自由エネルギーに大きな影響を与える。単純な原子間ポテンシャルを採用した分子動力学計算の結果には影響が現れないので、その結果を検討するときには吟味が必要である。

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業「エネルギー使用合理化技術戦略的開発、エネルギー有効利用基盤技術先導研究開発」の課題「大面積 SiC 革新的基盤技術の研究開発」でおこなった。

## 文 献

- 1) J. W. D. Connolly and A. R. Williams: Phys. Rev. B **27**(1983) 5169-5172.
- 2) R. Kikuchi and T. Mohri: *Kurasta Henbunho (Cluster Variational Method)*, (Morikita, Tokyo, 1997), (in Japanese).
- 3) V. L. Moruzzi, J. F. Janak and K. Schwarz: Phys. Rev. B **37**(1988) 790-799.
- 4) R. Sahara, H. Ichikawa, H. Mizuseki, K. Ohno, H. Kubo and Y. Kawazoe: J. Chem. Phys. **120**(2004) 9297-9301.
- 5) A. P. Sutton and R. W. Balluffi: *Interfaces in Crystalline Materials*, (Oxford Univ. Press, Oxford, 1995) pp. 211-223.
- 6) V. V. Hung and K. Masuda-Jindo: J. Phys. Soc. Jap. **69**(2000) 2067-2075.
- 7) A. Einstein: Annalen der Physik **22**(1907) 180-190.
- 8) P. Debye: Ann. d. Physik **39**(1912) 7890839.
- 9) K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe: Phys. Rev. Lett. **78**(1997) 4063-4066.
- 10) R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian: Bulletin Alloy Phase Diagrams **5**(1984) 486-489.
- 11) S. R. Nishitani and T. Kaneko: J. Crystal Growth **310**(2008) 1815-1818.
- 12) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B **47**(1993) 558-561.
- 13) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B **49**(1994) 14251-14269.
- 14) G. Kresse and J. Furthmüller: Comput. Mat. Sci. **6**(1996) 15-50.
- 15) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B **54**(1996) 11169-11186.
- 16) J. P. Perdew and Y. Wang: Phys. Rev. B **45**(1992) 13244-13249.
- 17) G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B **59**(1999) 1758-1775.
- 18) <http://www.materialsdesign.com/medea-phonon.htm>.
- 19) Z. Li and R. C. Bradt: J. Mater. Sci. **21**(1986) 4366-4368.
- 20) Z. Li and R. C. Bradt: J. Appl. Phys. **60**(1986) 612-614.
- 21) K. Yuge, S. R. Nishitani and I. Tanaka: Calphad **28**(2004) 167-171.