物性研究 35－4(1981－1)

共有結合性半導体の熱膨張と高圧下での格子熱振動スペクトル
Ⅱジンクブレンド型構造化合物

(1980年12月12日受理)

秋田大学・鉱山学部・共通講座　相馬俊信，松尾弘子 *
秋田大学・鉱山学部・電子工学科　斉藤泰昭 **

要　旨

ダイヤモンド型構造を持つⅣ族共有結合性結晶に対して提案された，格子熱振動への圧力効果と熱膨張係数の温度依存性とを統一的に説明する現象論的モデルが，Ⅲ－Ⅴ，Ⅱ－Ⅵ族半導体化合物に対して拡張される。ジンクブレンド型構造という低い対称性は，実験的にも未知のモードGrüneisenパラメータの数の増加をもたらすが，実質的にわずか数個のパラメータを用いてGaP, GaAs, GaSb, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTeの熱膨張係数の温度依存性を再現することが出来る。加えて，実験的には未報告の次の2つの興味ある結果が，理論的に推定される。1つは，GaPの低温での正の熱膨張であり，低温での負の熱膨張は共有結合性半導体に固有な性質ではは必ずしもない。今1つは，GaAs, GaSb, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTeに共通する特徴で，高圧下での光学フォノン振動数の大きなずれがもたらされる。

§1　モデルの定式化

モードGrüneisenパラメータγ_iは，対応するフォノン振動数ω_iの結晶の体積Ωについての対数微係数として定義される。

$$\gamma_i = \frac{d(\ln \omega_i)}{d(\ln \Omega)} \tag{1}$$

(1)式はフォノン振動数の圧力微係数$d\omega_i/dp$と等温体積弾性率B_Tを用いて，次の様に変形出来る。

---

* SOMA Toshinobu and MATSUO Hiroko
** SAITOH Yasuaki

$$\gamma_i = \frac{B_T}{\omega_i}\frac{d\omega_i}{dp} \tag{2}$$

Ⅳ族ダイヤモンド型結晶に対する我々の取扱い[1]をⅢ−Ⅴ，Ⅱ−Ⅵ族化合物に拡張する際に，2つの困難に直面する。1つは，結晶構造のより低い対称性のために独立なモードの数が増加することであり，今一つはフォノン振動数の圧力依存性の実験データが不足している点である。立方晶系の[100]，[110]，[111]の様な対称性の良い方向での長波長フォノンモードに対しては，弾性スティフネス定数の圧力微係数 dc_j/dp を用いて，(1)式は次の様に表される。

$$\gamma_i(q \to 0) = -\frac{1}{6} + B_T \sum_j b_j \frac{dc_j}{dp} \Big/ \left(2\sum_j b_j c_j\right) \tag{3}$$

弾性スティフネス定数の圧力微係数は，GaP,[2] GaAs,[3] GaSb,[4] InSb,[5,6] ZnS,[7] ZnSe,[8,9] ZnTe[8,9] に対して静水圧下での超音波速度の変化から求められているので，対応する長波長フォノンに対するモード Grüneisen パラメータを決定出来る。これは，Table I にまとめて示される。

第1 Brillouin ゾーン境界 q_{max} でのフォノン振動数の圧力依存性が実験的に未知のものについては，$\gamma_i(q_{max})$ をパラメータとして導入する。ゾーン中心のΓ点とゾーン境界のX及びL点の中間領域でのモード Grüneisen パラメータ $\gamma_i(q)$ に対しては，最も簡単な1次の内挿式を採用する。

$$\gamma_i(q) = [\gamma_i(q_{max}) - \gamma_i(q \to 0)]\frac{q}{q_{max}} + \gamma_i(q \to 0) \tag{4}$$

次に，Einsteinの比熱関数を因子として平均の Grüneisen 定数 γ を求める際には，第1 Brillouin ゾーン内の[100]，[110]，[111]の3つの方向について，対応するフォノンモードの重みを考慮に入れて実行する。

$$\gamma = \sum_i \gamma_i c_i \Big/ \sum_i c_i \tag{5}$$

Table I

	GaP	GaAs	GaSb	InSb	ZnS	ZnSe	ZnTe
γ_{LA} [1, 0, 0]	1.41	1.303	1.414	1.372	1.33	1.446	1.550
γ_{TA} [1, 0, 0]	0.52	0.531	0.493	0.191	0.21	0.164	0.200
γ_{LA} [1, 1, 0]	1.40	1.289	1.356	1.254	1.26	1.301	1.414
γ_{TA1} [1, 1, 0]	0.52	0.531	0.493	0.191	0.21	0.164	0.200
γ_{TA2} [1, 1, 0]	−0.21	−0.045	0.021	−0.334	−0.88	−0.591	−0.425
γ_{LA} [1, 1, 1]	1.40	1.285	1.341	1.223	1.24	1.263	1.379
γ_{TA} [1, 1, 1]	0.14	0.230	0.244	−0.073	−0.28	−0.142	−0.109

この Grüneisen 定数 γ は，定積比熱 C_Ω を用いて線熱膨張係数 α に換算される

$$\alpha = \frac{C_\Omega}{3 B_T \Omega} \gamma \tag{6}$$

最後に高圧下での格子熱振動スペクトルを求める際には，Weinstein と Piermarini [10] の実験結果を考慮に入れて評価する。彼らは GaP のラマンスペクトルの圧力効果を 135 kbar まで調べ，フォノン振動数の圧力 2 次微係数 $d^2\omega_i/dp^2$ は非常に小さいことを見出した。従って，(2) 式からモード Grüneisen パラメータ γ_i を知るならば，圧力 Δp 下での振動数の変化 $\Delta\omega_i$ を推定できる。

$$\Delta\omega_i \simeq \omega_i \gamma_i \frac{\Delta p}{B_T} \tag{7}$$

以上の手続きはⅣ族結晶に対する場合と類似的であるが，フォノン振動数の圧力微係数 $d\omega_i/dp$ の実験データの多少により，問題とする 7 つの共有結合性半導体化合物を 3 つのグループ，(GaP), (ZnS, ZnSe, ZnTe), (GaAs, GaSb, InSb) に分けて，以下順次各節で取扱っていく。

§2 GaP の低温での正の熱膨張

GaP は，フォノン振動数の圧力依存性のデータ [11-13] が最も豊富な共有結合性化合物である。それらから (2) 式を用いて得られた $\gamma_i(q_{max})$ の値は，Table II に示される。更に大気圧下でのフォノン分散曲線 [14,15] 比熱 [16,17] のデータもそろっているが，熱膨張係数のデータは室温以上のものについて報告されているだけである。[18] 実験データがないため決定されない γ_{LO}^X, γ_{LO}^L, γ_{LA}^L に対しては，これら L モードのラマン，又は，長波長フォノンモードからの差として，Table II で示される 3 つのパラメータ $\Delta\gamma_{LO}^X$, $\Delta\gamma_{LO}^L$, $\Delta\gamma_{LA}^L$ を導入する。まず，最初この 3 つのパラメータを零に取って，Table II の $\gamma_i(q\to 0)$ 及び $\gamma_i(q_{max})$ を実験誤差の範囲内

Table II

L	X
$\gamma_{LO} = \gamma_{LO}[111] + \Delta\gamma_{LO}^L$	$\gamma_{LO} = \gamma_{LO}[100] + \Delta\gamma_{LO}^X$
$\gamma_{LA} = \gamma_{LA}[111] + \Delta\gamma_{LA}^L$	γ_{LA} 1.00 ± 0.03
γ_{TO} 1.40 ± 0.08, 1.50 ± 0.05	γ_{TO} 1.31 ± 0.05
γ_{TA} − 0.81 ± 0.07	γ_{TA} − 0.72 ± 0.03, − 0.60 ± 0.07

で最大限変化させて，(5)式での平均操作を実行した結果がFig.1に示される。室温での実験データは，よく再現されていると同時に，低温でも負にならないことを予測している。図中のエラーバーは，Table Ⅱの実験誤差に伴なわれる可変間隔を示す。 高温での熱膨張に対する3つのパラメータの影響を調べるために，実験誤差の範囲内でγ_iの任意の固定した1組のデータに対して常に室温での熱膨張のデータを再現する様変化させた場合でも，3つのパラメータは$|\Delta\gamma^X_{LO}+\Delta\gamma^L_{LO}+\Delta\gamma^L_{LA}|\leq 0.6$なる非常に小さい変動範囲に含まれる。(6)式を用いて得られた熱膨張係数αの低温部の拡大図をFig.2に示す。 Grüneisen 定数γの低温部での極小を反映して小さな突起を持っているが，やはり低温でも負にはならない。低温での負の熱膨張は共有結合性結晶に特徴的な性質であると言われているが，我々の計算の結果はGaPに対しては，適合しないことを予測している。X点での横音響モード Gruüneisen パラメータ γ^X_{TA}と共有結合

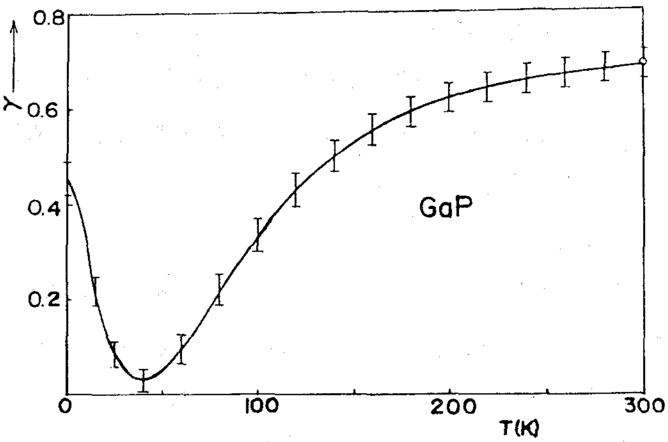

Fig. 1

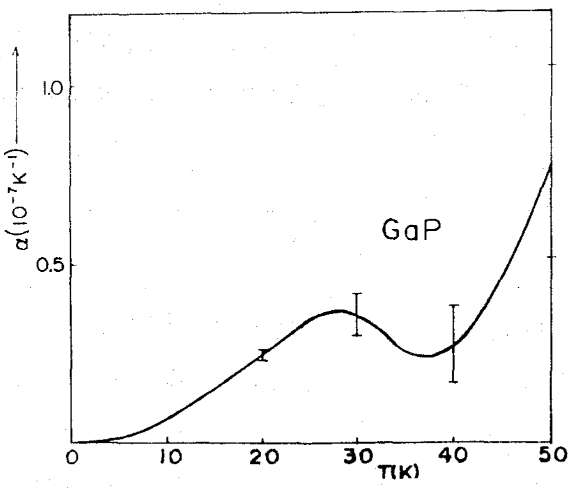

Fig. 2

ー金属結合転移圧力の間に，1次の相関が Si, GaP, ZnS, ZnSe, ZnTe について成り立つことが Weinstein [19]によって提唱されている。この相関関係の成立は，我々の以前の結果[1]から Ge に対しても支持される。GaP の低温での正の熱膨張には，γ_{TA} が負でもその絶対値が小さいことが影響を与えており，この観点からすれば金属転移圧力の大きいものは正の熱膨張を示す可能性があり，GaP がその典型的例であると言える。

§3 ZnS，ZnSe，ZnTe に対する結果

ZnS，ZnSe 及び ZnTe のフォノン振動数の圧力依存性のデータ[13,20]は，若干のモード(Table Ⅲ に括弧付で示されている)について報告されているだけである。一方 Weinstein[19]は ZnS, ZnSe, ZnTe の金属転移圧力(各々 150, 137, 95 kbar)でのフォノン分散曲線を，1次及び2次のラマンスペクトルから半定量的に得ている。又，大気圧下でのフォノン分散曲線,[21-23]熱膨張係数,[18,24]比熱[16,25]のデータもそろっている。我々は，Weinstein の得た金属転移圧力でのフォノン分散曲線から振動数のずれ $\varDelta\omega_i$ を求め，(7)式から逆に，ラマンモード及びゾーン境界での γ_i を決定する手続きを取る。次に，前節と同様に(4)式と(5)式を用いて得られた Grüneisen 定数 $\gamma(T)$ を ZnS について示したのが Fig. 3 の破線である。又，線熱膨張

Table Ⅲ

	ZnS	ZnSe	ZnTe
γ^{Γ}_{LO}	1.85	1.65	1.60(1.0)
γ^{Γ}_{TO}	2.05	2.05	2.15(1.6)
γ^{X}_{LO}	2.05	1.90	2.10
γ^{X}_{LA}	1.00	1.40	1.50
γ^{X}_{TO}	1.95	1.60	2.15
γ^{X}_{TA}	− 1.20	− 1.30	− 1.55
γ^{L}_{LO}	2.05	1.50	2.25
γ^{L}_{LA}	1.05	1.40	1.20
γ^{L}_{TO}	2.10	1.70	2.25
γ^{L}_{LA}	− 1.15	− 1.50(− 0.63)	− 1.60(− 1.1)

係数 $\alpha(T)$ に換算したものが，Fig.4のやはり破線である。図中の点は実験データを示す。これから，Weinstein の γ_i のデータからは，低温での負の熱膨張はよく再現されているが，高温での熱膨張を説明できないことがわかる。一般に高温では大きな振動数をもつ光学モードからの寄与が重要である。実験的にはLAフォノンへの圧力効果がわかっていないが，高温での熱膨張へのLAモードからの大きな寄与は，定量的に期待出来ない。そこで，光学モード Grüneisen パラメータを変化させ，低温での負の熱膨張を保った上で，高温での熱膨張を再現する様試みた。この様にして得られた $\gamma(T)$ 及び $\alpha(T)$ が，Fig.3及びFig.4の実線である。尚，ZnSe及びZnTeに対する計算結果は，ZnSと定量的に全く同様の傾向を示すので省略してある。得られたモード Grüneisen パラメータの値は，ZnS, ZnSe, ZnTe に対してTable III にまとめて示す。Weinsteinの値と比べると，光学モードに対する大きな値が注目に値する。表

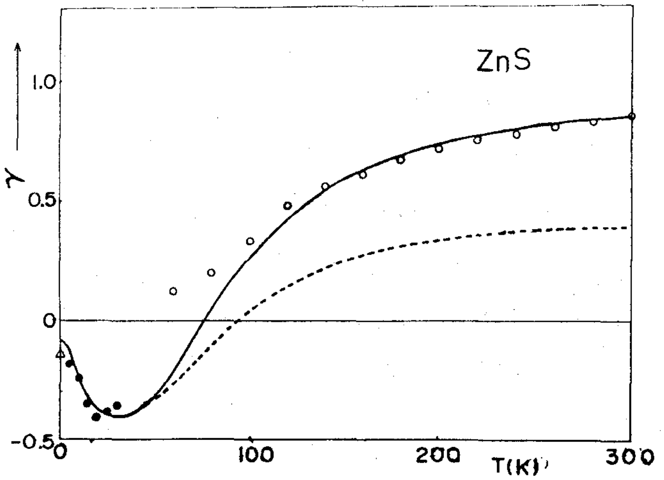

Fig.3

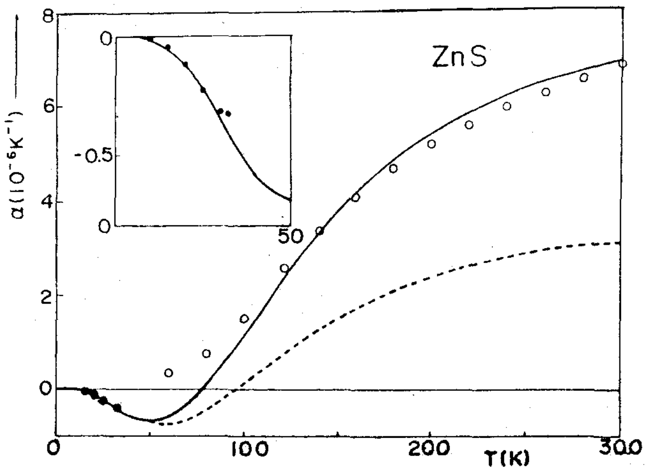

Fig.4

中の Richter 達[20] による ZnSe と ZnTe に対する γ^{L}_{TA} のより小さい値を採用するならば，光学モードとしては，すべて，Table III よりも約 0.2 小さい値を得る。ZnS，ZnSe 及び ZnTe の金属転移圧力での対応するフォノン分散曲線は，Figs. 5, 6, 7 の実線で示される。図中の破線で示される大気圧下でのデータと比較して，光学モード振動数の大きなずれが特徴的である。Mitra 達[13] による ZnTe の光学モード Grüneisen パラメータは幾分大きいが，実験的に未だ

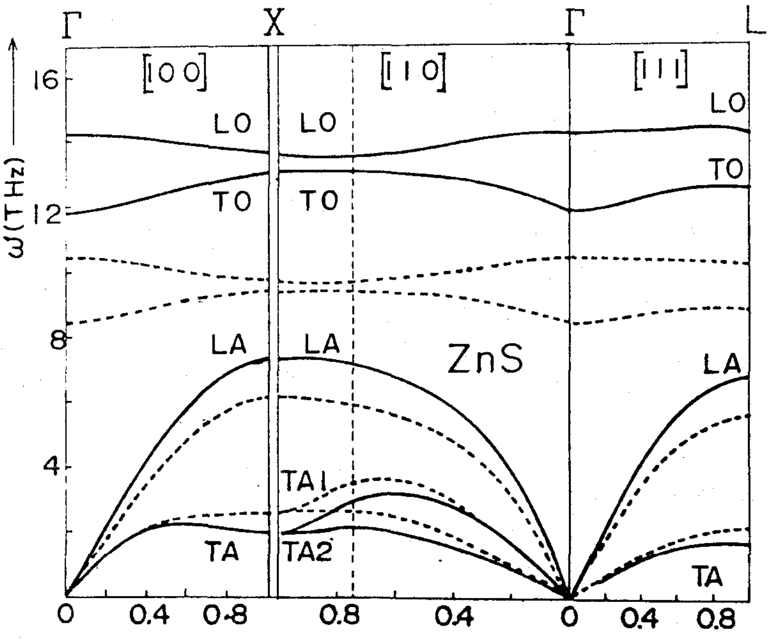

Fig. 5

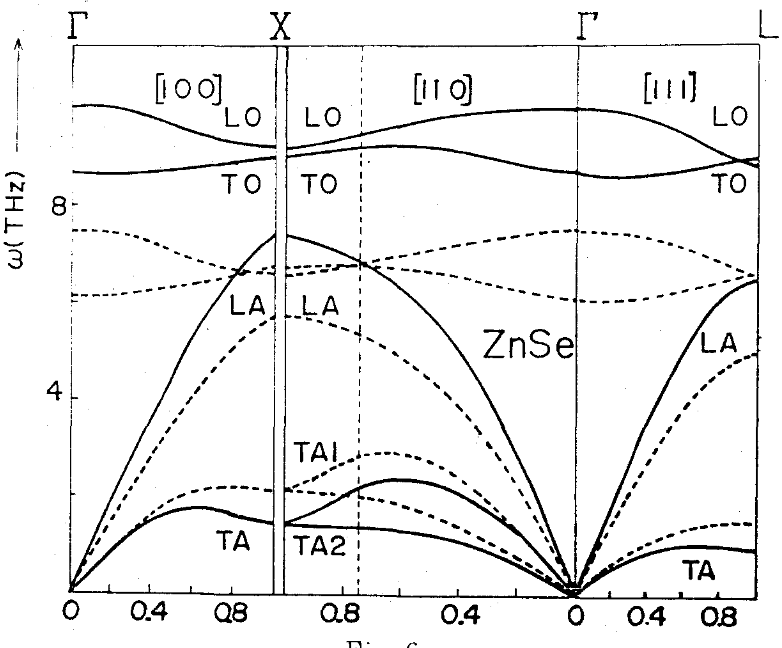

Fig. 6

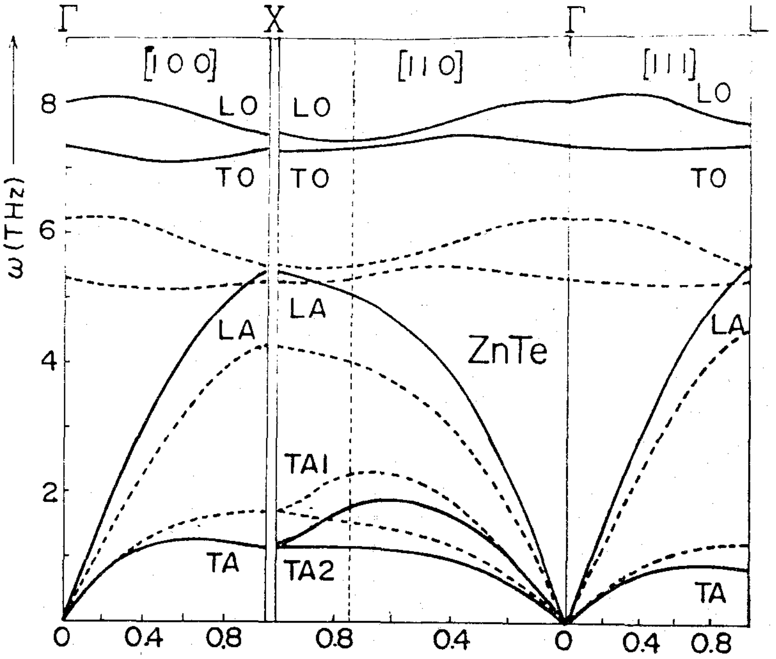

Fig. 7

Table Ⅲ に示される様な大きな光学モード Grüneisen パラメータ のデータは報告されていない。

§4 GaAs, GaSb, InSb に対する結果と議論

GaAs, GaSb, InSb のフォノン振動数の圧力微係数の実験データは報告されていない。共有結合―金属結合転移圧力[26-30] は報告されているので，Weinstein による転移圧力と γ^{X}_{TA} との1次の相関式を用いるならば，γ^{X}_{TA} を求めることが出来る。しかしながら，ジンクブレン

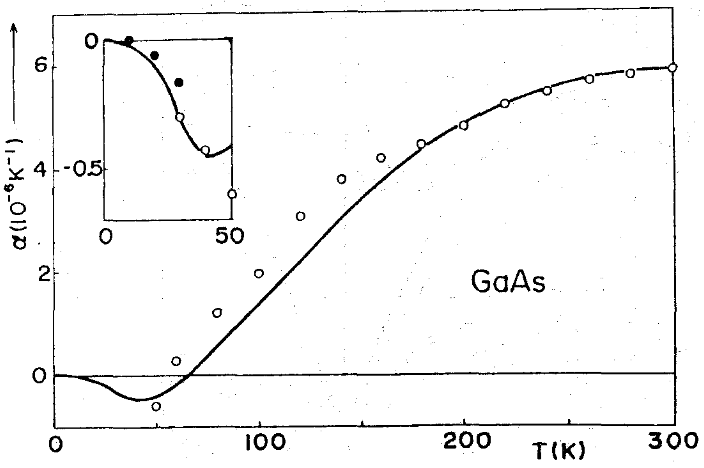

Fig. 8

ド型構造の低い対称性は，γ_{LO}^{Γ}，γ_{TO}^{Γ}，γ_{LO}^{X}，γ_{TO}^{X}，γ_{LA}^{X}，γ_{LO}^{L}，γ_{TO}^{L}，γ_{LA}^{L} 及び γ_{TA}^{L} 9コに達する未知のパラメータを必要とする。そこで我々は，これまでの経験から以下の様な3コ（実質2コ）のパラメータを持つ，簡単化されたモデルを提案する。最初に，低温での負の熱膨張には小さな振動数と負の大きな Grüneisen パラメータを持つ TA モードの寄与が主であるので，γ_{TA}^{L} を低温の極小 γ_{min} を再現する様決定する。次に，高温では大きな振動数を持つ光学モードの寄与が重要である。光学モードのフォノン振動数は，荒っぽく見るならば，q の関数としてほぼ一定であり，又，すべての光学モードでほぼ等しいとみなすことが可能である。そこで，第2のパラメータとして，すべての光学モードに共通な値として γ_{O} を導入して，高温での熱膨張 $\gamma_{h.t.}$ を再現する様決定する。最後に，LA モードの熱膨張への寄与は明らかでないので，第3のパラメータとして，LA モードの長波長モードからのずれとして，$\Delta\gamma_{LA}=\gamma_{LA}^{L(or X)}-\gamma_{LA}^{\Gamma}$ を導入する。GaAs，GaSb，InSb の必要なデータとして，大気圧下での，フォノン振動数,[31-33] 熱膨張係数,[24,34-37] 比熱に対するものが報告されている。得られた熱膨張係数を実験値と比較して，GaAs に対して代表的に Fig. 8 に示される。又，用いられたモード Grüneisen パラメータの値は，GaAs，GaSb，InSb について Table Ⅳ にまとめられて

Table Ⅳ

	GaAs	GaSb	InSb
γ_{TA}^{X}	−1.2	−1.6	−2.1
γ_{TA}^{L}	−1.5	−2.1	−3.2
γ_{O}	1.77	1.72	1.72
$\Delta\gamma_{LA}$	0	0	0

Table Ⅴ

	γ_{min}	$\gamma_{h.t.}$
GaAs	$3\gamma_{TA}^{X}+2\gamma_{TA}^{L}=-6.6$	$6\gamma_{O}+\Delta\gamma_{LA}=10.7$
GaSb	$3\gamma_{TA}^{X}+2\gamma_{TA}^{L}=-9.0$	$6\gamma_{O}+\Delta\gamma_{LA}=10.3$
InSb	$2\gamma_{TA}^{X}+\gamma_{TA}^{L}=-7.4$	$6\gamma_{O}+\Delta\gamma_{LA}=10.3$

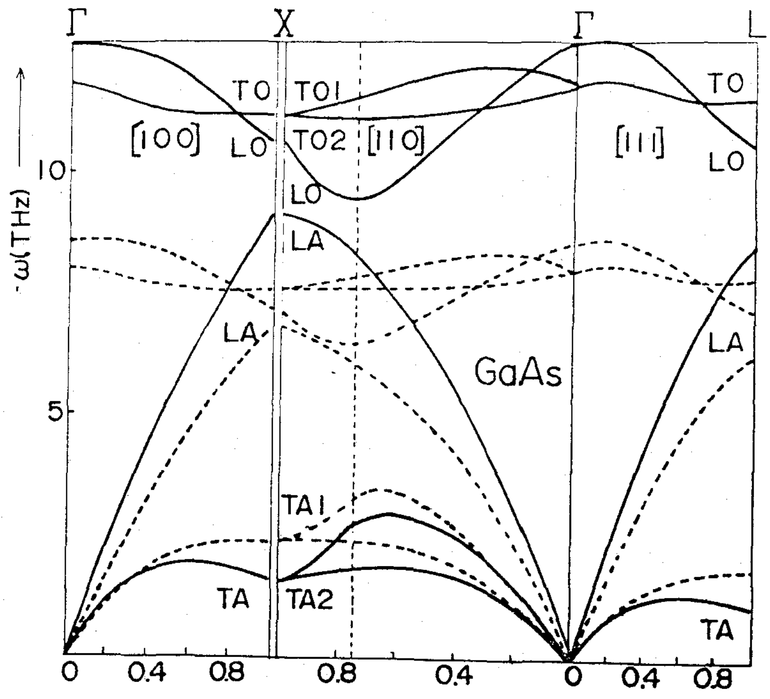
Γ
X
Γ
L
TO
TO1
TO2
LO
LO
[100]
[110]
[111]
TO
LO
LA
LA
LA
GaAs
TA1
TA
TA2
TA
ω(THz)
10
5
0
0.4
0.8
0.8
0.4
0
0.4
0.8

Fig. 9

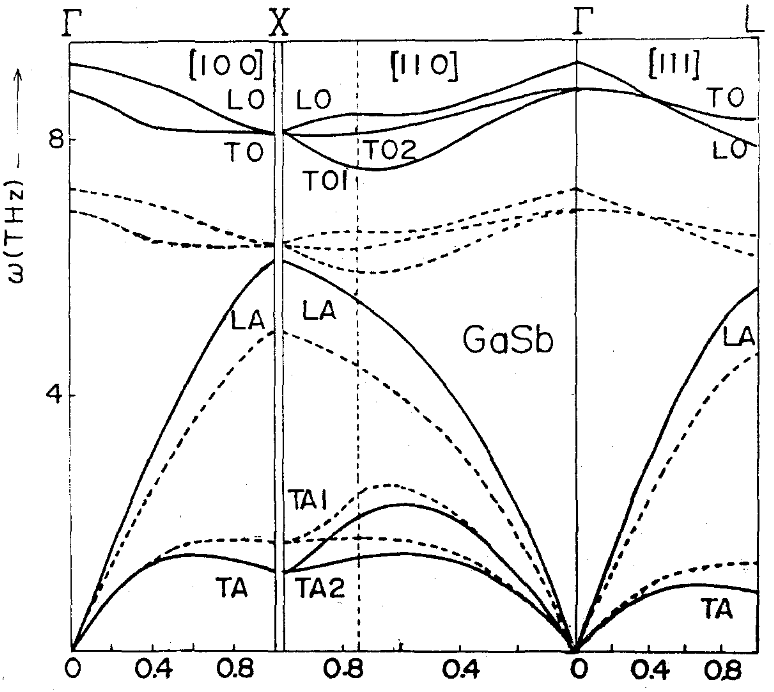
Γ
X
Γ
L
[100]
[110]
[111]
LO
LO
TO
TO
TO2
TO1
LO
LA
LA
LA
GaSb
TA1
TA
TA2
TA
ω(THz)
8
4
0
0.4
0.8
0.8
0.4
0
0.4
0.8

Fig. 10

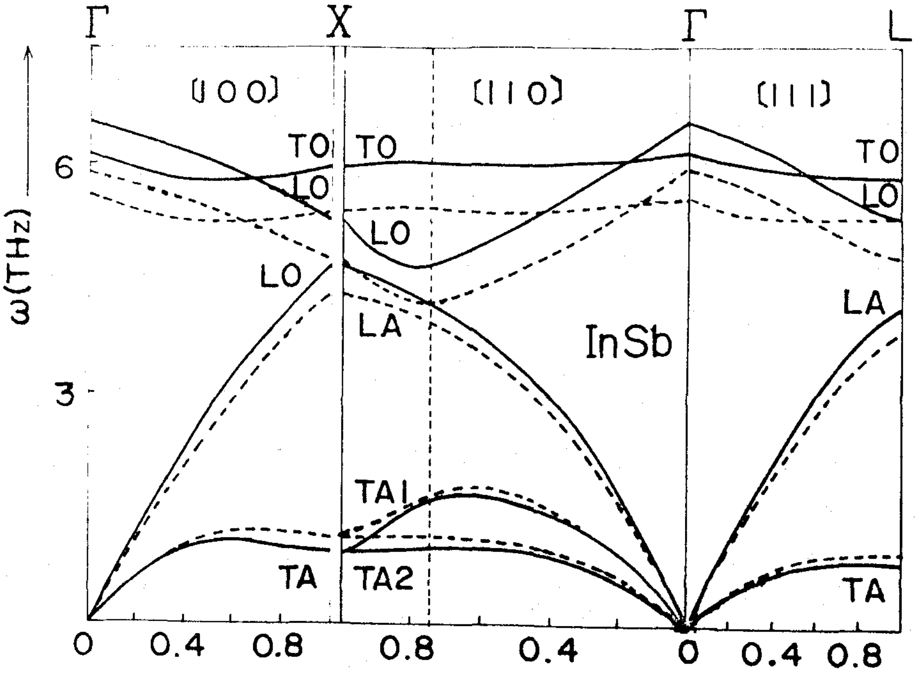

Fig. 11

いる。更に，低温での負の極小 γ_{min} の再現のためには，γ^{X}_{TA} と γ^{L}_{TA} の間に， 又，高温での $\gamma_{h.t.}$ の再現のためには， γ_i と $\Delta\gamma_{LA}$ の間に，ある種の経験的な関係が満足される。それらは Table V にまとめられる。GaAs，GaSb 及び InSb の金属転移圧力（各々 200, 90, 25 kbar）での対応するフォノン分散曲線は， Figs.9, 10，11 の実線で示される。図中の破線で表わされる大気圧下でのデータと比較して，光学フォノン振動数の大きなずれが顕著である点は，ZnS，ZnSe，ZnTe と全く同様である。この分野での今後の実験面で研究の発展が，期待される。

終わりに当って，本論文の原稿をまとめるに際して協力いただいた，本学部機械工学科佐藤弘君に深く感謝いたします。

参 考 文 献

1) 相馬俊信・松尾弘子・斎藤泰昭，物性研究 Vol.35, №.3 (1980)。

2) D.S. Rimai and R.J. Sladek, Solid State Commun. **30**, 591 (1979).

3) H.J. McSkimin, A. Jayaraman and P. Andreatch, J. Appl. Phys. **38**, 2362 (1967).

4) H.J. McSkimin, A. Jayaraman, P. Andreatch and T.B. Bateman, J. Appl. Phys. **39**,

4127 (1968).

5) L.J. Slutsky and C.W. Garland, Phys. Rev. **113**, 167 (1959).
6) G.I. Paresada, Soviet Phys. -Solid State- **14**, 1546 (1972).
7) E. Chang and G.R. Barsch, J. Phys. Chem. Solids **34**, 1543 (1973).
8) D. Berlincourt, H. Jaffe and L.R. Shiozawa, Phys. Rev. **129**, 1009 (1963).
9) B.H. Lee, J. Appl. Phys. **41**, 2988 (1970).
10) B.A. Weinstein and G.J. Piermarini, Phys. Rev. B **12**, 1172 (1975).
11) B.A. Weinstein, Solid State Commun. **20**, 999 (1976).
12) B.A. Weinstein, J.B. Renucci and M. Cardona, Solid State Commun. **12**, 473 (1973).
13) S.S. Mitra, O. Brafman, W.B. Daniels and R.K. Crawford, Phys. Rev. **186**, 942 (1969).
14) J.L. Yarnell, J.L. Warren, R.G. Wenzel and P.J. Dean, Proc. Int. Conf. on Neutron Inelastic Scattering, (IAEA, Viena, 1968) Vol. **1**, p.301–313.
15) P.H. Borcherds, K. Kunc, G.F. Alfrey and R.L. Hall, J. Phys. C **12**, 4699 (1979).
16) J.C. Irwin and J. Lacombe, J. Appl. Phys. **45**, 567 (1974).
17) V.V. Tarassov and A.F. Demidenko, phys. stat. sol. **30**, 147 (1968).
18) Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor and T.Y.R. Lee, Thermophysical Properties of Matter, Vol. **12** (1975) and Vol. **13** (1977); Thermal Expansion (IFI/Plenum, New York).
19) B.A. Weinstein, Solid State Commun. **24**, 595 (1977).
20) W. Richter, J.B. Renucci and M. Cardona, Solid State Commun. **16**, 131 (1975).
21) J. Bergsma, Phys. Lett. **32A**, 324 (1970).
22) B. Hennion, F. Morissa, G. Pepy and K. Kunc, Phys. Lett. **36A**, 376 (1971).
23) N. Vagelatos, D. Wene and J.S. King, J. Chem. Phys. **60**, 3613 (1974).
24) T.F. Smith and G.K. White, J. Phys. C **8**, 2031 (1975).
25) J.A. Birch, J. Phys. C **8**, 2043 (1975).
26) J.C. Jamieson, Science **139**, 845 (1963).
27) T. Goto, Y. Syono, J. Nakai and Y. Nakagawa, Solid State Commun. **18**, 1607 (1976).
28) S. Minomura and H.G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **23**, 451 (1962).
29) P.L. Smith and J.E. Martin, Phys. Lett. **19**, 541 (1965).
30) N.B. Owen, P.L. Smith, J.E. Martin and A.J. Wright, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1519 (1963).
31) G. Dolling and J.L. Waugh, Lattice Dynamics, ed. R.F. Wallis (Pergamon, Oxford, 1965) P.19–32.

32) M.K. Farr, J.G. Traylor and S.K. Sinha, Phys. Rev. B **11**, 1587 (1975).

33) D.L. Price, J.M. Rowe and R.M. Nicklow, Phys. Rev. B **3**, 1268 (1971).

34) P.W. Sparks and C.A. Swenson, Phys. Rev. **163**, 779 (1967).

35) S.I. Novikova, Soviet Phys. -Solid State- **3**, 129 (1961).

36) S.I. Novikova and N.Kh. Abrikosov, Soviet Phys. -Solid State- **5**, 1558 (1964).

37) D.F. Gibbons, Phys. Rev. **112**, 136 (1958).

38) Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor and T.Y.R. Lee, Thermophysical Properties of Matter, Vol. **5** (1970); Specific Heat (IFI/Plenum, New York).