物性研究 38－1（1982－4）

Si，Ge の融点への圧力効果
I. デバイモデルと Grüneisen 定数の体積依存性

秋田大学・鉱山学部・共通講座　加賀屋弘子・相馬俊信*

（1982年3月4日受理）

要旨

Si と Ge のデバイワラー因子が，高次摂動論と局所的 Heine-Abarenkov モデル擬ポテンシャルを使うことで，理論的に，研究される。得られた平均二乗変位の温度依存性は，デバイモデルによるものと比較される。平均二乗変位全体への A（音響）フォノンモードの寄与は，低温部を除いて対応する O（光学）モードよりも大きく，しかも温度依存性が強い。A モードからの相対的寄与は，高温部ではより著しい。リンデマンの融解への臨界値は，平均二乗変位の平方根の二倍と最近接原子間距離との比として定義されているが，それは，Si と Ge に対して，それぞれ 0.272 ± 0.03， 0.249 ± 0.03 であるということが見出される。次に，共有結合性結晶の融解に関するリンデマンの判定則がデバイモデルを使うことによって定式化される。平均二乗変位全体に対する A モード，特に TA（横音響）モードの寄与は，高温部で支配的であり，そして，融解の機構に本質的である。高温部での横モード Grüneisen 定数の体積依存性を使って，Si と Ge の融点への体積効果が，リンデマンの融解法則によって研究される。得られた融解曲線は，圧縮された体積の関数として減少し，そして，Si と Ge の観測された傾向と定性的に一致する。

§1. 序　論

結晶格子からの散乱波の強度は温度依存性が認められ，絶対温度での値から指数関数的に変化する。この温度依存性の指数因子は，デバイーワラー因子として知られており，結晶中の構成原子の平均二乗変位と関係している。平均二乗変位は，非調和性と融解現象に関連する重要な目安である。温度が上がるにつれて平均二乗変位は大きくなり，非調和項からの自由エネルギーへの寄与は熱膨張を引き起こす。高温部での平均二乗変位の増加は，リンデマンの融解法

*）KAGAYA, Hiroko and SOMA, Toshinobu

則[1] によって固体格子の溶解をもたらす。融点への圧力効果は実験的に研究されており（例えば，2）参照），定性的傾向は，全ての固体にとって一様というわけではない。単純金属は，固有の圧力下で融点の極大値をとるが，共有結晶の融点は圧縮下で減少する。

固体電子論に基づいた格子振動に対する微視的理論は，単純金属の場合とは異なり，必ずしも共有結合性結晶に関して確立されてはいない。以前に，我々は共有結合結果に対応する擬ポテンシャルの2次以上の項によって，共有結合性結晶の摂動論を拡張し,[3] ダイヤモンド型結晶に関する局所的 Heine-Abarenkov モデルポテンシャルを提案した。[4] 次に，我々は，ダイヤモンド型結晶の格子振動に関するモデルポテンシャルと電子遮蔽の両方の効果を，研究した。[5] 我々の取扱いは，実験上の中性子散乱のデータや弾性定数と合わせる様なパラメータを持たなかったが，Si と Ge に関して得られたフォノン分散曲線は，観測データと良く一致した。それから，我々は，この取り扱いを圧縮下での格子振動[6] の計算に適用した。本報では，我々の最近の研究[6] と平均二乗変位の計算を結合させることによって，Si と Ge の融点への圧縮効果を調べる。

§2. 平均二乗変位とリンデマンの融解法則

質量が M_s（$s=1,2,\cdots,n$）の s 番目のイオンのデバイーワラー因子 $\exp(-W_s)$ は，調和近似で次の様に与えられる。

$$W_s(\boldsymbol{Q})=\frac{\hbar}{2NM_s}\sum_{i,\boldsymbol{q}}\frac{|\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{e}_i(\boldsymbol{q})|^2}{\omega_i(\boldsymbol{q})}\left[n(\omega_i(\boldsymbol{q}))+\frac{1}{2}\right] \tag{1}$$

但し，$\boldsymbol{e}_i(\boldsymbol{q})$ は波動ベクトル $\boldsymbol{q}$ を持つ i 番目のフォノンモード $\omega_i(\boldsymbol{q})$ に対する固有ベクトルであり，$\boldsymbol{Q}$ は移動運動量，又，$n(\omega_i(\boldsymbol{q}))$ はボーズ・アインシュタイン分布関数である。そして総和はブリルアンゾーンの N コの $\boldsymbol{q}$ 点全部とフォノン分散関係 $\omega_i(\boldsymbol{q})$ の $3n$ コの i-分枝全体にわたっている。立方結晶にとって，デバイーワラーパラメータ W_s は次の様に s 番目のイオンの全平均二乗変位 $\langle u_s^2\rangle$ と関係づけられる。

$$2W_s=\frac{1}{3}Q^2\langle u_s^2\rangle=\frac{16\pi^2}{3}\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\langle u_s^2\rangle \tag{2}$$

但し，$\langle u_s^2\rangle$ は熱力学的平均を示し，λ は入射波の波長，2θ は対応する散乱角である。

$M_1=M_2=M$（$s=1,2$）のダイヤモンド型結晶に対して，分極因子 $(\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{e}_i(\boldsymbol{q}))^2$ を総和の外側にそれの平均値として置き換えて，等式(1)を次の様に書き換える事が出来る。

$$W=\frac{8\pi^2\hbar}{3MN}\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\sum_{i,\boldsymbol{q}}\frac{|\boldsymbol{e}_i(\boldsymbol{q})|^2}{\omega_i(\boldsymbol{q})}\left[n(\omega_i(\boldsymbol{q}))+\frac{1}{2}\right] \tag{3}$$

結局，ダイヤモンド型結晶に対して，質量Mの各々のイオンの平均二乗変位は温度依存性があり，次の様に表わす事が出来る。

$$<u^2>=\frac{\hbar}{NM}\sum_{i,q}\frac{|\boldsymbol{e}_i(\boldsymbol{q})|^2}{\omega_i(\boldsymbol{q})}\left[n(\omega_i(\boldsymbol{q}))+\frac{1}{2}\right] \tag{4}$$

そして，総和はブリルアンゾーンのNコの$\boldsymbol{q}$点全部とフォノン分散関係$\omega_i(\boldsymbol{q})$の6コの分岐全体にわたっている。フォノン振動数と固有ベクトルを得るための我々の以前の取扱い[3)-5)]を使って，我々はSiとGeにおける$<u^2>$の温度依存性を計算する。

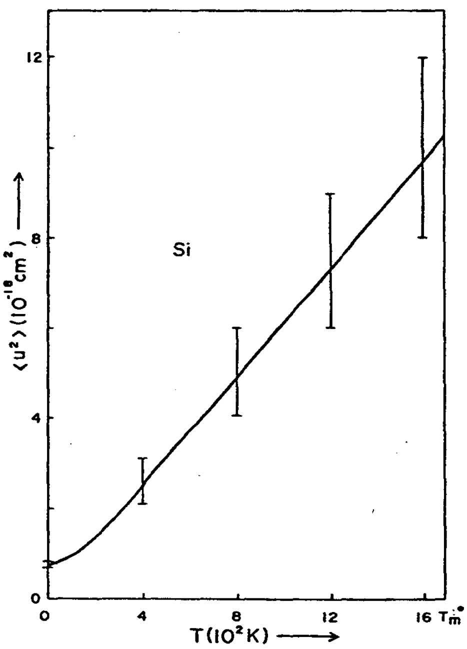


Fig. 1 (a)

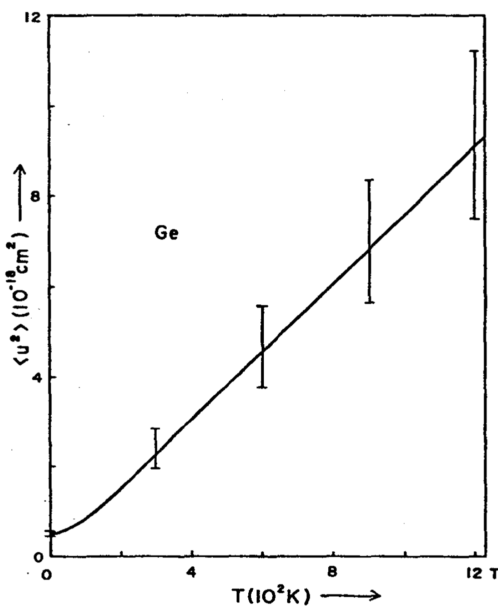


Fig. 1 (b)

我々は，SiとGeに対してそれぞれFig. 1(a)と(b)で等式(4)を使って得られた$<u^2>$の温度依存性を示す。Fig. 1において，垂直の縦線は誘電遮蔽関数の種々の形[5)]のために生ずる計算された曲線の可変間隔を表わし，T_m^0は大気圧下での融点を表わす。Fig. 2(a)と(b)において，AモードとOモードから平均二乗変位全体に対する別々の寄与は，それぞれSiとGeに対して示されている。Figs. 3(a)と(b)での垂直な縦線はFig. 1のそれと同様であり，Fig. 3において高温部では，それが感知されない。又，Fig. 2では縦座標の左側はAモードに，右側はOモードに対応する。これらの図から，Aモードの平均二乗変位全体に対する寄与は，低温部を除いて大きく，高温部で支配的である。

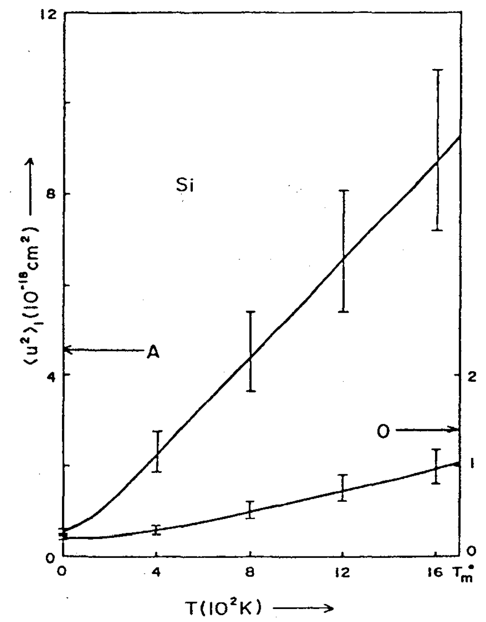


Fig. 2 (a)

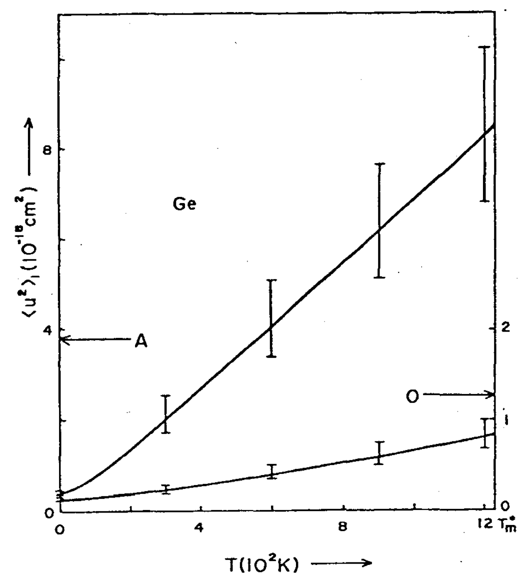


Fig. 2 (b)

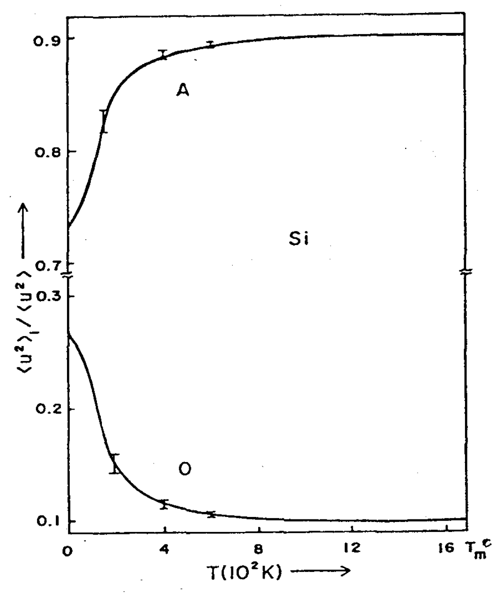


Fig. 3 (a)

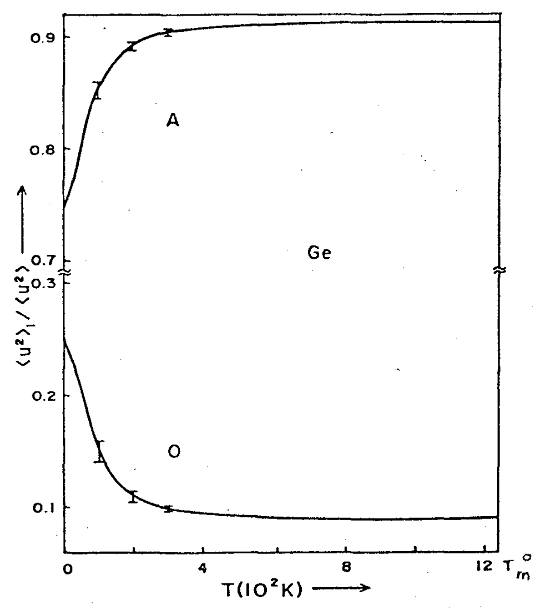


Fig. 3 (b)

デバイモデルにおいてAモードからの寄与のみを考慮すると，デバイ温度 Θ_D よりも高温部と低温部での平均二乗変位 $<u^2>$ は，次の様に表わされる (例えば， 7) 参照)。

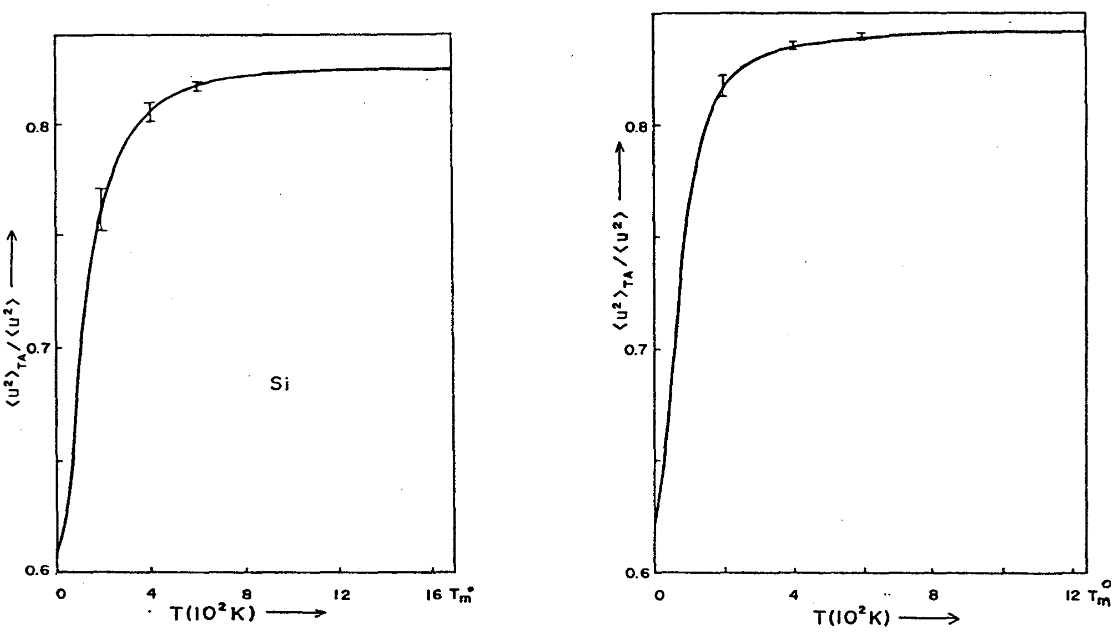
$$<u^2>=\frac{9\hbar^2 T}{M k_B \Theta_D^2} \tag{5}$$

又は，

$$<u^2> = \frac{9\hbar^2}{4Mk_B\Theta_D} \tag{6}$$

Fig．2 での$<u^2>_A$ の数値結果を使って，我々は Si と Ge のデバイ温度 Θ_D に対して，それぞれ高温部で 535 ± 50K 及び 295 ± 30K，低温部で 720 ± 60K 及び 400 ± 40K という値を得た。これらの得られたデータは，低温での比熱データに合わせた値 645K (Si) と 374K (Ge) に匹敵する (例えば， 8) 参照) 。

Fig．2 及び 3 から，平均二乗変位への A モードの寄与が低温部を除いて大きく，高温部では著しい事がわかる。特に， TA モードの寄与 (それらの分極が立方結晶の［100］，［110］と［111］方向の特別な伝播を除いて，必ずしも波動ベクトルと垂直ではないが) は，高温部での平均二乗変位にとって重要である。これらの詳細は，Fig．4 (a) と (b) に示されている。リ



Fig．4 (a)　　Fig．4 (b)

ンデマン[1] は，融解の過程が格子振動の平均二乗変位の平方根 $\sqrt{<u^2>}$ が最近接原子間距離の臨界値に達したとき起こると提案した。彼は，この臨界値が全ての固体結晶にとって同じであると過程したが，いろいろな立方金属やアルカリハライドにおけるこの値は，実際は一定でない事が後に示された (例えば， 9) 参照) 。我々は，(7)式によって与えられる融点の平均二乗変位根の 2 倍と最近接原子間距離 R_1 との比として，融解に対するリンデマンの判定値 x_m と定義する。すなわち，

$$x_{\mathrm{m}} = 2\sqrt{<u^2>}/R_1 \tag{7}$$

但し， $R_1 = \sqrt{3}\,a/4$ ， a は格子定数である。得られた x_{m} の数値は，Si とGe に対してそれぞれ 0.272 ± 0.03，及び 0.249 ± 0.03 である。

§ 3.　融点への圧縮効果

デバイモデルの平均二乗変位（等式(5)）とリンデマンの融解公式（等式(7)）を結合させて，我々は融点 T_{m} を次の式の様に得る。

$$T_{\mathrm{m}} = \frac{x_{\mathrm{m}}^2}{36\hbar^2} M k_{\mathrm{B}} \Theta_{\mathrm{D}}^2 R_1^2 \tag{8}$$

融解時の x_{m} を一定に保ち，デバイ温度 Θ_{D} の体積依存性と最近接原子間距離 $R_1 \propto \Omega^{1/3}$ を考慮して，我々は次の様な T_{m} に対する微分方程式を得る。

$$\frac{d(\ln T_{\mathrm{m}})}{d(\ln \Omega)} = -2\gamma + \frac{2}{3} \tag{9}$$

但し， γ はデバイモデルにおける体積に依存する Grüneisen 定数である。

$$\gamma = -\frac{d(\ln \Theta)}{d(\ln \Omega)} = -\frac{d(\ln \omega)}{d(\ln \Omega)} \tag{10}$$

微分方程式(9)は，結晶体積 Ω_0 で大気圧下での融点 $T_{\mathrm{m}}(\Omega/\Omega_0 = 1)$ を満足することによって，次の様に解ける。

$$\frac{T_{\mathrm{m}}(y)}{T_{\mathrm{m}}(1)} = \exp\left[2\int_y^1 \frac{\gamma(y) - 1/3}{y}\,dy\right] \tag{11}$$

但し， $y(=\Omega/\Omega_0)$ は圧縮体積下での圧縮体積比である。同様の取り扱いは，単純金属の融点の研究において，以前導出され，そして応用されている（例えば， 10）参照）。

TAモードの寄与が高温部での全平均二乗変位に対して重要であるので，(10)式におけるGrüneisen 定数はTAモードからの対応する寄与によって近似される。その Grüneisen 定数 γ は第一原理から次の様に定義される。

$$\gamma = \sum_q \gamma(\boldsymbol{q})\, c(\boldsymbol{q}) / \sum_q c(\boldsymbol{q}) \tag{12}$$

但し， $\gamma(\boldsymbol{q})$ はTAフォノン振動数 $\omega(\boldsymbol{q})$ の体積依存性の尺度を示す。

$$\gamma(\boldsymbol{q}) = -\frac{d(\ln \omega(\boldsymbol{q}))}{d(\ln \Omega)} \tag{13}$$

そして，$c(\boldsymbol{q})$は対応する比熱関数である。

$$c(\boldsymbol{q})=\frac{Nk_B(\hbar\omega(\boldsymbol{q})/k_BT)^2}{\{1-\exp(-\hbar\omega(\boldsymbol{q})/k_BT)\}^2}\exp(-\hbar\omega(\boldsymbol{q})/k_BT) \tag{14}$$

Grüneisen 定数$\gamma(\Omega)$の体積依存性を計算する際に，我々は圧縮下での格子振動[6]に関する以前の計算結果を用いた。実際の数値計算において，我々は，等式(12)でのブリルアンゾーンの既約 1/48 の部分全体にわたる積分を，［100］，［110］や［111］の様に対称性の良い方向での重みつき平均によって，荒っぽく置き換えた。この様な簡単化された手法で，我々は，Si と Ge の両方に関して，計算上の誤差が x_m において 5％，$<u^2>$ においては 10％以下であることがわかる。それゆえ，対称性の良い方向での重みつき平均での取扱いは，限定された方向に沿っての経験的なフォノン振動数が得られる結晶の非調和性や融解現象の研究に有効である。

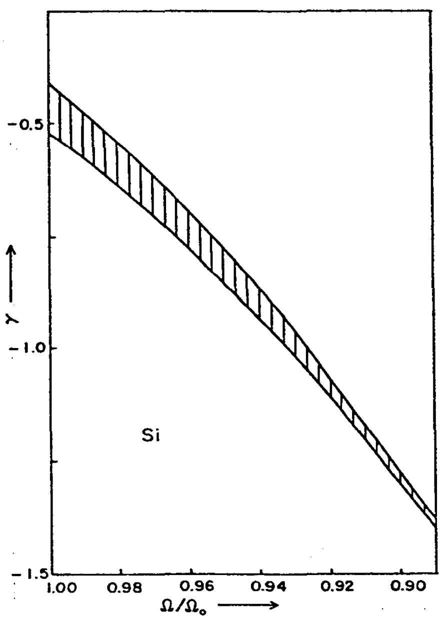


Fig. 5 (a)

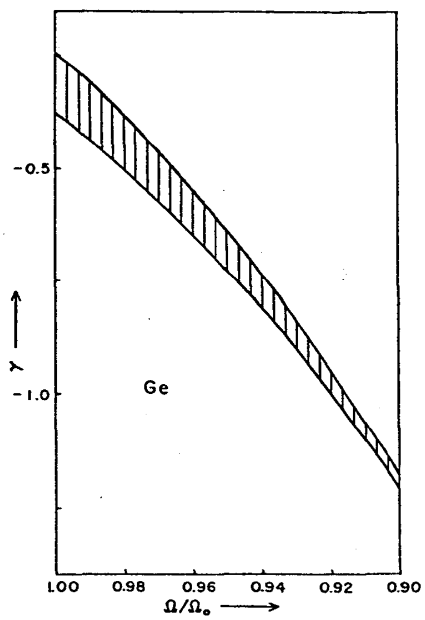


Fig. 5 (b)

我々は，TA Grüneisen 定数の体積依存性を，Si と Ge について各々 Fig. 5(a)と(b) に示す。Fig. 5 において，二本の実線に囲まれた斜線部分は，異なる遮蔽関数[5]のための計算された数値の変数に相当している。Fig. 5 の中で体積一定下で得られた Grüneisen 定数は，問題とする融点近傍の高温部でほぼ一定である。それで，(11)式で，Fig. 5 での Grüneisen 定数を用いて，数値積分することにより，我々は融点の体積依存性を得た。この計算結果は，Si と Ge に関してそれぞれ Figs. 6(a)と(b) に示されている。Fig. 6 における記述法は Fig. 5 と同じである。Fig. 6 から，我々は，Si と Ge の融点は結晶の体積が圧縮されるにつれ

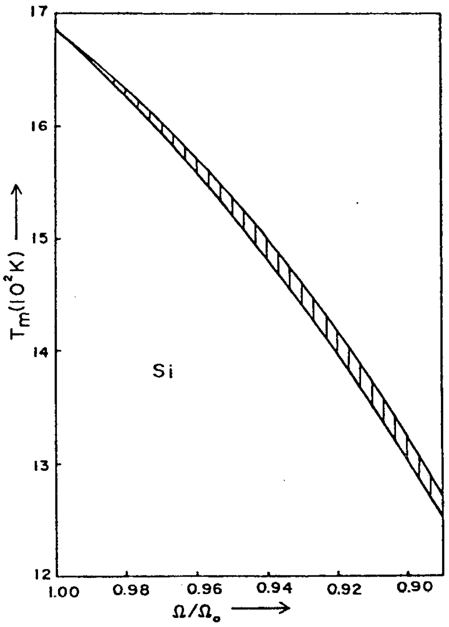


Fig. 6 (a)

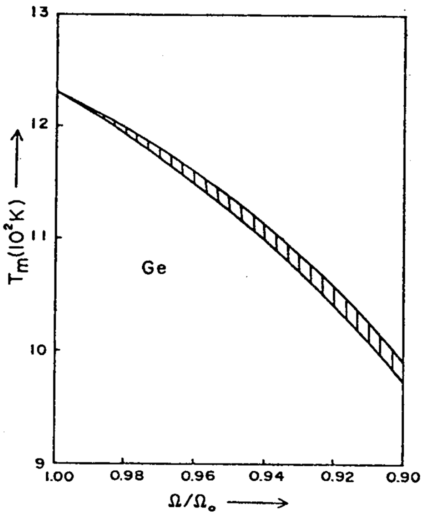


Fig. 6 (b)

て下がり，そして，この定性的傾向は観測値[11]と一致しているということがわかる。最後に圧力スケールへの変換は，Si と Geに対して得られた圧力下での我々の以前の圧力一体積関係[12]をつかってなされる。得られた融解曲線の勾配の荒っぽい概算は Si と Ge に対して -3.4 ± 0.1 及び -2.6 ± 0.1°K/kbar であり，Si と Ge に対する実測値[11]の -5.8 及び -3.8°K/kbar と比較される。

謝　辞

予備計算の実行とプログラム作成にあたって，御協力下さった本学部電子工学科卒業生斎藤泰昭氏（現，日本電装K.K.）に感謝致します。

参　考　文　献

1) F. Lindeman, Z. Physik **11**, 609 (1910).
2) N. Kawai and Y. Inokuti, Japan. J. Appl. Phys. 7, 989 (1968).
3) T. Soma and A. Morita, J. Phys. Soc. Japan **32**, 38 (1972);
T. Soma, Phys. Status Solidi (b), **76**, 753 (1976).
4) T. Soma, Phys. Status Solidi (b), **86**, 263 (1978).
5) T. Soma, Phys. Status Solidi (b), **87**, 345 (1978).

6) T. Soma, Phys. Status Solidi (b), **99**, 701 (1980).

7) J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids,* 2nd ed. Chap. 2 (1976).

8) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed. Chap. 5 (1976).

9) A. K. Singh and P. K. Sharma, Can. J. Phys. **46**, 1677 (1968);
J. S. Reid and T. Smith, J. Phys. Chem. Solids **31**, 2689 (1970).

10) K. Shimada and M. Yokota, Phys. Letters **39A**, 337 (1972).

11) A. Jayaraman, W. Klement, and G. C. Kennedy, Phys. Rev. **130**, 540 (1963).

12) T. Soma, Phys. Status Solidi (b), **88**, K69 (1978).