

| | |
|-------------|---|
| Title | Si, Geの融点への圧力効果 : II. 平均二乗変位の体積依存性 |
| Author(s) | 加賀屋, 弘子; 相馬, 俊信 |
| Citation | 物性研究 (1982), 38(2): 33-40 |
| Issue Date | 1982-05-20 |
| URL | http://hdl.handle.net/2433/90655 |
| Right | |
| Type | Departmental Bulletin Paper |
| Textversion | publisher |

Si, Ge の融点への圧力効果 II. 平均二乗変位の体積依存性

秋田大学・鉱山学部・共通講座 加賀屋弘子・相馬俊信*

要 旨

Si と Ge の平均二乗変位への圧縮効果が、高次摂動論と局所的 Heine-Abarenkov モデル擬ポテンシャルを使って理論的に研究される。結晶体積一定の下での平均二乗変位に対する A (音響) モードの寄与は、低温部を除いて、特に高温部では支配的である。結晶の体積が圧縮されるにつれて、A モードの寄与の増加のために、全平均二乗変位の増加がもたらされる。他方、O (光学) モードの寄与は圧縮下では減少する。リンデマンによる融解への臨界値一定の下で、フォノン振動数と最近接原子間距離の体積依存性を考慮して、Si と Ge の融点への体積効果が電子論的に研究される。得られた融解曲線は、圧縮体積の関数として減少し、観測された傾向と定性的に一致する。得られた融点の圧力微係数の値は、Si と Ge に対して、各々 -3.3 ± 0.1 、及び -2.5 ± 0.1 °K/kbar である。

§1. 序 論

リンデマンの融解法則¹⁾は、次の様な考えに基づいている。温度が上がるにつれて原子の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。更に高温になり、平均二乗変位根が最近接原子間距離に対するある臨界値に達した時、融解が起こるといふものである。それゆえ、平均二乗変位は非調和性と融解現象に関係する重要な尺度となる。

平均二乗変位を評価するためには、格子熱振動への固有振動数と固有ベクトルを求めることが必要である。以前、我々は、共有結合結晶に対して、擬ポテンシャルについての三次以上の摂動項を考慮する様、拡張し、^{2)~4)} 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⁵⁾。次に、ダイヤモンド型結晶の格子振動に関して、モデルポテンシャルと電子遮蔽の両方の効果を調べた⁶⁾。更に、この取扱いを Si, Ge の状態方程式⁷⁾ 及び圧縮下での格子振動⁸⁾ の研究に適用した。

最近、我々は、リンデマンの融解法則とデバイモデルを用いることによって、Si, Ge の融

*) KAGAYA, Hiroko and SOMA, Toshinobu

点への圧縮効果を理論的に研究した⁹⁾。高温では平均二乗変位へのAモードの寄与は重要であるが、デバイモデルは、格子振動を非常に単純化しすぎている。本研究で、我々は、リンデマンの融解法則の立場を基に、融点への臨界値は材料に固有なものであると同時に、圧縮下でも不変であるという以前の前提⁹⁾をも堅持し、デバイモデルは放棄し、個々のフォノンモードへの圧力効果を取り入れて、Si, Geの平均二乗変位及び融点への圧縮効果を定量的に明らかにする。

§ 2. 平均二乗変位の定式化

質量 M_s ($s = 1, 2, \dots, n$) の s 番目のイオンのデバイーワラー因子は、調和近似で次の様にと与えられる。

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

但し、 $\mathbf{e}_i(\mathbf{q})$ は、波動ベクトル \mathbf{q} を持つ i 番のフォノンモード $\omega_i(\mathbf{q})$ に対する固有ベクトルであり、 \mathbf{Q} は移動運動量、又 $n(\omega_i(\mathbf{q}))$ 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 \mathbf{q} -点全部とフォノン分散関係 $\omega_i(\mathbf{q})$ 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。

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

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 $(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_i(\mathbf{q}))^2$ を総和の外側に、そ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できる。

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

等式(2)と(3)から、各々のイオンの平均二乗変位は温度依存性があり、ダイヤモンド型格子のフォノンモードの固有振動数や固有ベクトルによって、次の様に拡張できる。

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\hbar}{NM} \sum_{i,\mathbf{q}} \frac{|\mathbf{e}_i(\mathbf{q})|^2}{\omega_i(\mathbf{q})} \left[n(\omega_i(\mathbf{q})) + \frac{1}{2} \right] \quad (4)$$

フォノン振動数 $\omega_i(\mathbf{q})$ と固有ベクトル $\mathbf{e}_i(\mathbf{q})$ を得るために、我々は、高次摂動論と局所的 Heine-Abarenkov モデル擬ポテンシャルを使う以前の取扱い^{2)~8)}を採用する。数値計算に際して第一ブリルアン帯内の分割された等価な $1/16$ で、4096点が考慮された。ブリルアン・

ゾーンの対称性を考慮すると、次の様な範囲でフォノン振動数を求めれば十分である。

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{16} (q_x, q_y, q_z) \quad (5)$$

但し、 q_x, q_y, q_z は正の整数で、 $0 \leq q_x \leq q_y \leq q_z \leq 16$ 及び $q_x + q_y + q_z \leq 24$ なる不等式を満足する。又、 a は格子定数である。等式(4)の波動ベクトル網全体の総和の中で $\mathbf{q} \simeq 0$ のAモードのフォノンに関して発散する。それゆえ、 $\mathbf{q} \simeq 0$ のAモードの振動数からの平均二乗変位への寄与は、全ブリルアン・ゾーンの体積の $1/4096$ と同じ体積を持つ部分について、デバイ分布を積分へ変換することによって計算される。この手続は、一般的で通常採用されている(例として、10), 11)参照)。

§ 3. 計算結果と平均二乗変位の体積依存性

我々の以前の取扱いで、フォノン固有振動数 $\omega_i(\mathbf{q})$ と固有ベクトル $\mathbf{e}_i(\mathbf{q})$ は、圧縮体積比 Ω/Ω_0 に依存して数値的に計算される。但し、 Ω_0 は大気圧下での結晶体積である。等式(4)を使って、我々は、それぞれSiとGeに対してFig. 1とFig. 2で $\Omega/\Omega_0 = 1.0, 0.95, 0.90$ の様な3つの結晶体積で、得られた平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle$ の温度依存性を示す。これらの図の中で、垂直の縦線は、誘電遮蔽関数の異なる型⁶⁾のために計算された曲線の可変間隔を表わし、代表的に $\Omega/\Omega_0 = 1$ の場合で示す。そして、 T_m^0 は大気圧下での融点である。Aモード又はOモードからの寄与は、SiとGeに対してそれぞれFig. 3と4に示される。但し、座標の左側

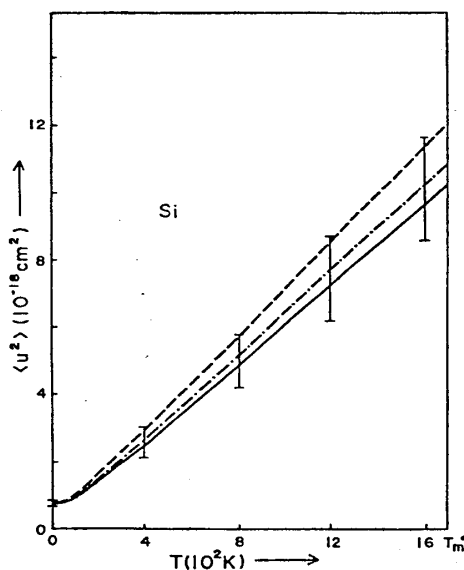


Fig. 1

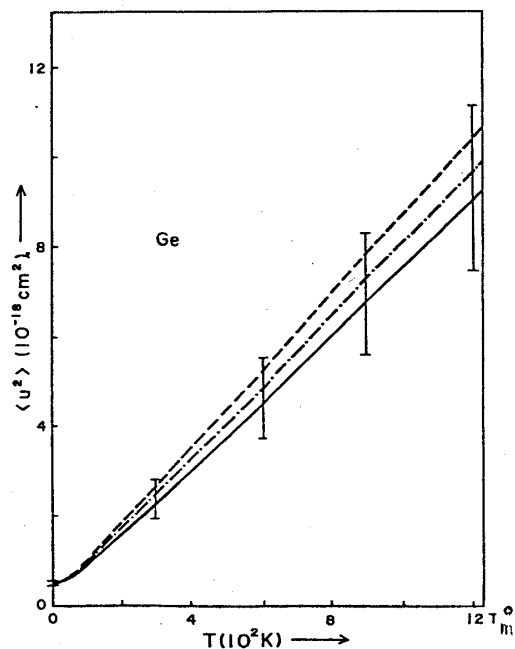


Fig. 2

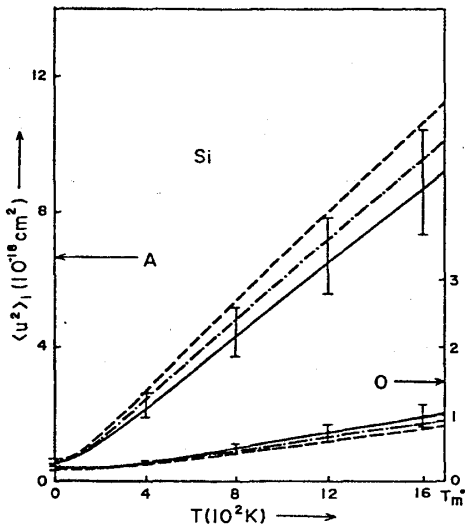


Fig. 3

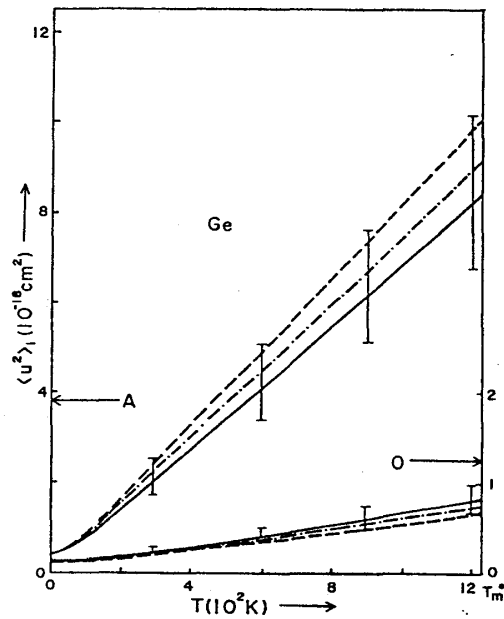


Fig. 4

はAモードに対応し、右側はOモードに対応する。これらの図から、結晶体積一定での平均二乗変位に対するAモードの寄与は、低温部を除いて、特に高温部で支配的である。そして、結晶体積が圧縮されるにつれて、全平均二乗変位の増加は、Aモードの寄与の増加のために生じる。他方、Oモードの寄与は、圧縮下で減少する。

§4. リンデマンの融解法則と融点での体積効果

リンデマン¹⁾は、融解過程は格子振動の平均二乗変位根 $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ 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、この臨界値がすべての固体に対して同じであると仮定したが、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、実際には一定でないことが後に示された(例えば、12), 13) 参照)。我々は、融点での平均二乗変位根の二倍と最近接原子間距離との比として融解に対するリンデマンの判定値 x_m を定義する。すなわち、

$$x_m = 2 \sqrt{\langle u^2 \rangle_{T_m^0}} / R_1^0 \quad (6)$$

但し、 $R_1^0 = \sqrt{3}a/4$ 。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。

融解に対する一定の臨界値 x_m での全平均二乗変位と最近接原子間距離 R_1 の体積依存性を考えると、融点での体積効果は、次の関係を満足することによって与えられる。

$$x_m = 2 \sqrt{\langle u^2 \rangle_{T_m(\Omega/\Omega_0)} / R_1(\Omega/\Omega_0)} \quad (7)$$

但し,

$$R_1(\Omega/\Omega_0) = (\Omega/\Omega_0)^{1/3} R_1^0 \quad (8)$$

得られた融点への体積依存性に対する計算結果は、Si と Ge に対してそれぞれ Fig. 5 と 6 に示される。Fig. 5 と 6 において、二本の実線で囲まれた斜線部分は、異なる遮蔽関数による計算値の変動に相当する。これらの図から、Si と Ge の融点は結晶体積が圧縮されるにつれて下がり、この定性的傾向は観測データ¹⁴⁾と一致している。

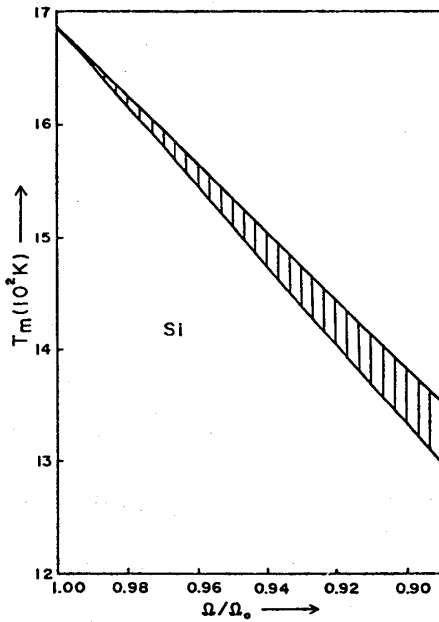


Fig. 5

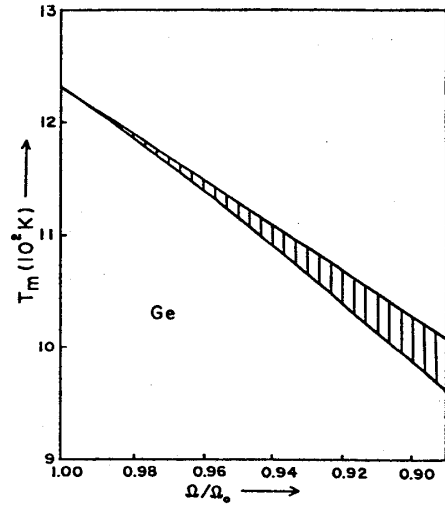


Fig. 6

圧力のスケールの変換は、Si と Ge に対して得られた圧力下で、我々の以前の圧力 — 体積関係⁷⁾を使って行なわれる。得られた融点の体積依存性に関する数値計算結果は、Si と Ge に対してそれぞれ Fig. 7 と 8 に示される。我々の以前の Si の圧力 — 体積関係は観測値^{15)~17)}と良い一致をみなかった。それで、この経験的な圧力—体積関係を用いて、圧力スケールへの変換をし、Si に対して得られた結果も又、Fig. 7 に示す。これらの図から、我々は、Si と Ge の融点は、50 kbar 以下で圧力に対してほぼ直線的に変化し、得られた融点の圧力微係数は Si と Ge に対して、 -3.3 ± 0.1 (経験的な $P-\Omega$ 関係を用いた修正値は -3.7 ± 0.1) 及び -2.5 ± 0.1 °K/kbar ということがわかり、Si と Ge に対する実験値 -5.8 及び -3.8 °K/kbar¹⁴⁾ と比較される。

最後に、全平均二乗変位に対する A フォノンモードの寄与は、Fig. 3 と 4 で示されるように

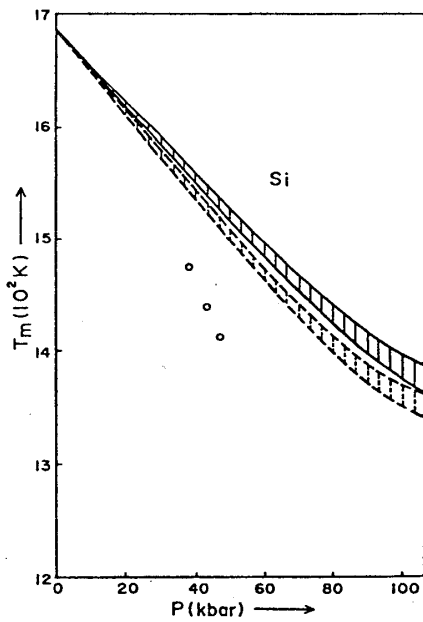


Fig. 7

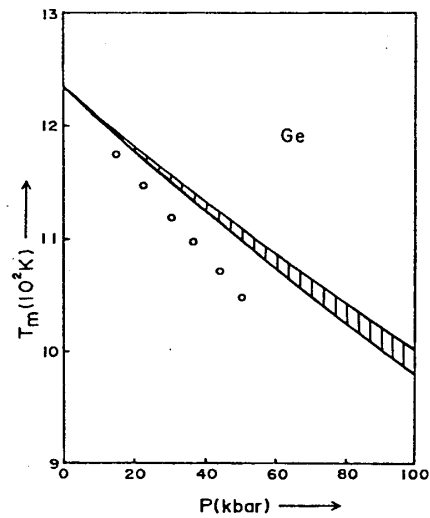


Fig. 8

高温部で支配的であるので、Aフォノンモードのみを考慮することによって、我々は融解過程を考える。等式(6)において、 $\langle u^2 \rangle_A$ で得られる融解の臨界値の数値は、SiとGeに対してそれぞれ 0.258 ± 0.03 及び 0.238 ± 0.03 である。等式(7)と(8)における融解に対する一定の臨界値 x_m^A での音響平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle_A$ と最近接原子間距離の体積依存性を考慮して、対応する融点への体積効果を得る。得られた融点での体積依存性に対する数値計算結果と対応する圧力スケールへの変換は、SiとGeに対して Figs.9~12 で示される。約 50 kbar 以下で

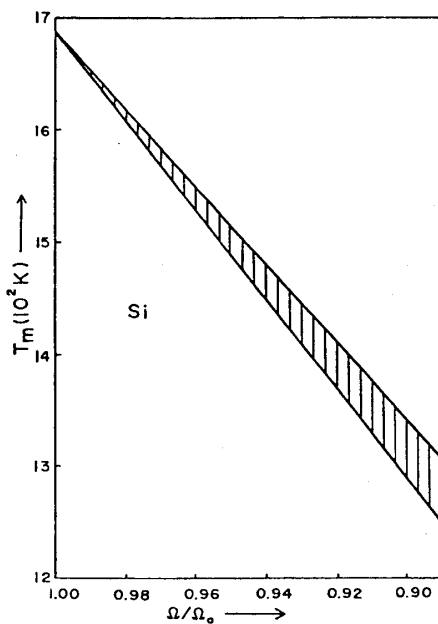


Fig. 9

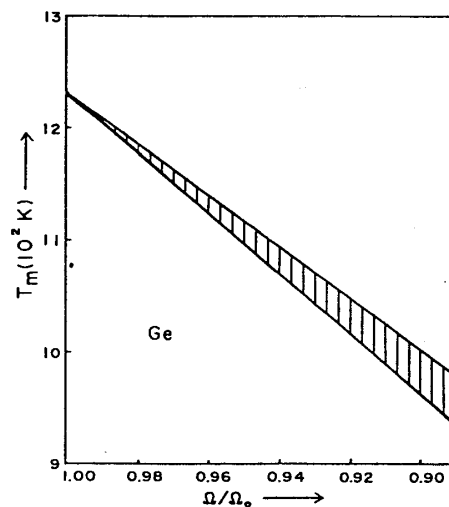


Fig. 10

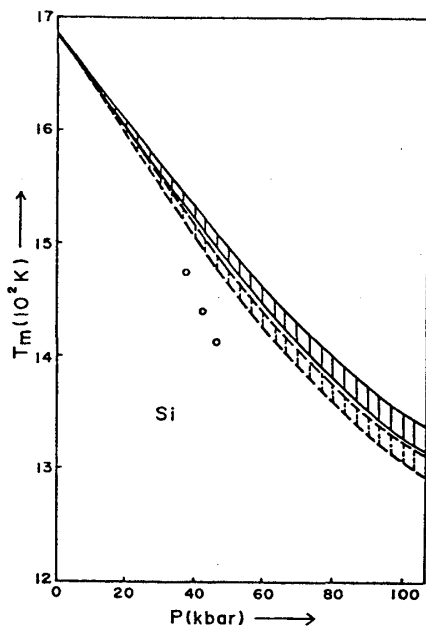


Fig. 11

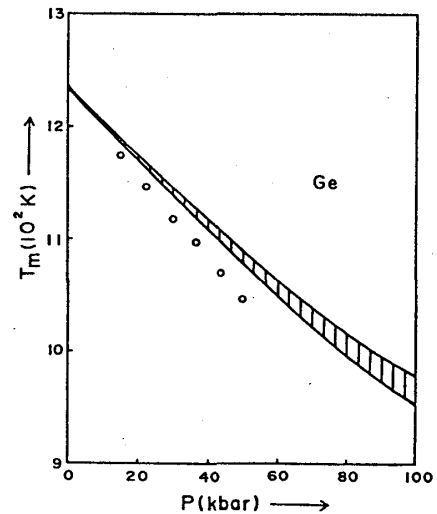


Fig. 12

得られた融点の圧力微係数は、SiとGeに対して -3.9 ± 0.1 (実験的な $P-\rho$ 関係を用いた修正値は -4.1 ± 0.1) 及び -3.0 ± 0.1 $^{\circ}\text{K}/\text{kbar}$ である。Figs. 5~8とFigs. 9~12との重要な相違は見出されず、融解過程はAモードに大きく作用されることがわかる。

参考文献

- 1) F. Lindeman, Z. Physik **11**, 609 (1910).
- 2) T. Soma and A. Morita, J. Phys. Soc. Japan **32**, 38 (1972).
- 3) T. Soma, Phys. Stat. Solidi (b), **76**, 753 (1976).
- 4) T. Soma, J. Phys. C, **11**, 2669 (1978).
- 5) T. Soma, Phys. Stat. Solidi (b), **86**, 263 (1978).
- 6) T. Soma, Phys. Stat. Solidi (b), **87**, 345 (1978).
- 7) T. Soma, Phys. Stat. Solidi (b), **88**, K69 (1978).
- 8) T. Soma, Phys. Stat. Solidi (b), **99**, 701 (1980).
- 9) 加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究 Vol. **38**, No. 1 (1982).
- 10) J. F. Vetelino, S. P. Gaur, and S. S. Mitra, Phys. Rev. B **5**, 2360 (1972).
- 11) D. N. Talwar and B. K. Agrawal, J. Phys. C **7**, 2981 (1974).
- 12) A. K. Singh and P. K. Sharma, Can. J. Phys. **46**, 1677 (1968).
- 13) J. S. Reid and T. Smith, J. Phys. Chem. Solids **31**, 2689 (1970).
- 14) A. Jayaraman, W. K. Klement, and G. C. Kennedy, Phys. Rev. **130**, 540 (1963).

加賀屋弘子・相馬俊信

- 15) M. Senoo, H. Mii, I. Fujishiro, and T. Fujikawa, Proc. 4th Internat. Conf. High Pressure, Kyoto, p. 240 (1974).
- 16) M. Senoo, H. Mii, I. Fujishiro, and T. Fujikawa, Japan. J. Appl. Phys. **15**, 871 (1976).
- 17) M. Senoo, H. Mii, I. Fujishiro and T. Fujikawa, Japan. J. Appl. Phys. **15**, 1617 (1976).