

Si-Ge 系の弾性率と圧縮効果

秋田大学・鉱山学部・共通講座 相馬 俊信・加賀屋弘子^{*)}秋田大学・鉱山学部・電子工学科 帷子 康之・佐藤 淳子^{**)}

(1983年1月31日受理)

要 旨

Si_{1-x}Ge_x 固溶体の弾性スティフネス定数が擬ポテンシャル法による固体電子論的取扱いで理論的に求められる。立方晶系の3つの独立な弾性スティフネス定数 $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$, C_{44} , $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ に対して原子濃度 x の依存性及び圧縮効果が詳細に調べられる。更に弾性スティフネス定数の圧力微係数 dB/dP , dC_{44}/dP , dC'/dP の原子濃度依存性及び圧縮効果が議論され、熱振動の長波長極限としてのモード Grüneisen パラメータが Si_{1-x}Ge_x 固溶体に対して定量的に求められる。弾性スティフネス定数及びその圧力微係数、モード Grüneisen パラメータの計算結果は単体 Si 及び Ge 結晶のものから単純に1次内挿して得られるものとは大きくかけ離れている。

§ 1, 弾性スティフネス定数と圧力微係数の定式化

我々は Si_{1-x}Ge_x 固溶体に対する擬ポテンシャル法に基づく固体電子論的扱い¹⁾ を状態方程式、高圧相転移の計算に適用し、注目すべき結果を得た²⁾。引き続いて、Si_{1-x}Ge_x 固溶体の弾性スティフネス定数及びその圧力微係数に適用した結果を報告する。弾性スティフネス定数を求める際に一般に2つの方法がある。1つは本報告で用いられる静的方法と呼ばれるものである。結晶系は格子点 R_i に位置するイオンと価電子から成る電子気体で構成される。Si_{1-x}Ge_x 固溶体の全結晶エネルギー E は Jones 帯機構による高次の摂動形式で既に求められている^{1,3)}。立方晶系での独立な3つの弾性スティフネス定数は次なる一様変形を考えることによって得られる。最初、 $R'_{ix} = v^{1/3} R_{ix}$, $R'_{iy} = v^{1/3} R_{iy}$, $R'_{iz} = v^{1/3} R_{iz}$ なる一様膨張を考えることによって静的体積弾性率 $B = B_s = (C_{11} + 2C_{12})/3$ は結晶エネルギー E の体積 Ω についての2階微分から得られる。

*) SOMA, Toshinobu, KAGAYA, Hiroko

**) KATABIRA, YAsuyuki, SATOH, Junko

$$B = \Omega \frac{d^2 E}{d\Omega^2} \quad (1)$$

ここで結晶エネルギー E は直接の結晶体積 Ω 及び逆格子ベクトル \mathbf{G} ，電子密度 $n (= Z/\Omega)$ を通じての 3 種類の体積依存性を持つ。次に，体積不変のもとで $R'_{ix} = R_{ix} + r_1 R_{iy}$ ， $R'_{iy} = R_{iy}$ ， $R'_{iz} = R_{iz}$ なる一平面内での剪断変形を考えることにより剪断定数 C_{44} が得られる。この変形は又，波数空間では $G'_x = G_x$ ， $G'_y = G_y - r_1 G_x$ ， $G'_z = G_z$ で表わされる。我々の高次摂動形式では静的剪断定数 C_{44} は逆格子ベクトル \mathbf{G} を通じての寄与のみで与えられる。

$$C_{44} = \frac{1}{2\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} G_x^2 \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{G})}{\partial G_y^2} \quad (2)$$

$$\varphi(\mathbf{G}) = \frac{4\pi Z^2 e^2}{\Omega G^2} - \Omega \frac{V_b(G)^2}{\varepsilon(G)} \frac{\chi_0(G)}{1 - 4\pi e^2 f(G) \chi_0(G)/G^2} - \frac{n(E_F)}{6} \{ |W_{\text{eff}}(\mathbf{G})|^2 - |W(\mathbf{G})|^2 \} \delta_{\mathbf{G}, \{220\}} \quad (3)$$

(3)式での記述法と詳しい内容は我々の以前の研究^{1,3)} と全く同様である。第 3 に，同じく体積不変のもとでの $R'_{ix} = (1 + \varepsilon_1) R_{ix}$ ， $R'_{iy} = R_{iy}/(1 + \varepsilon_1)$ ， $R'_{iz} = R_{iz}$ なる一方向への圧縮を考えることによって剪断定数 $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ が得られる。この変形は又，波数空間では $G'_x = G_x/(1 + \varepsilon_1)$ ， $G'_y = (1 + \varepsilon_1) G_y$ ， $G'_z = G_z$ で表わされる。我々の高次摂動形式で静的剪断定数 C' は次の様に与えられる。

$$C' = \frac{1}{4\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \left[G_x^2 \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{G})}{\partial G_x^2} + G_y^2 \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{G})}{\partial G_y^2} - 2G_x G_y \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{G})}{\partial G_x \partial G_y} \right] \quad (4)$$

今 1 つの動的な方法ではイオンは格子点の回りで変位し，価電子はイオンの運動を十分速く追いかけるものとして，弾性スティフネス定数は格子振動スペクトルの長波長フォノン速度から決定される。この動的方法に関しては Brovman 達^{4,5)} によって明らかにされた圧縮率問題と呼ばれる重要な効果が存在する。その結論は同じ擬ポテンシャル，同じオーダーの摂動論によって静的及び動的の方法の両方は体積弾性率の計算に際して同一の結果を与えないというものである。その背景は次の様なものである。静的及び動的方法に対して同じオーダーの摂動論を考えるならば，前者にはイオン配置に依存しない電子気体からの寄与も含まれるが，後者にはイオン配置に依存する項のみが考慮される。従って静的及び動的方法で得られる体積弾性率の差 $\Delta B = B_s - B_d$ は電子密度 n の変化を通じて寄与する項から生じ，我々の高次の摂動形式では次の様に与えられる。

$$\Delta B = n \left\{ \frac{n}{\Omega} \frac{\partial^2}{\partial n^2} + \frac{2}{\Omega} \frac{\partial}{\partial n} - 2 \frac{\partial^2}{\partial n \partial \Omega} + \frac{2G}{3\Omega} \frac{\partial^2}{\partial n \partial G} \right\} E_{\text{cov}} \quad (5)$$

ここで $G \partial E_{\text{cov}} / \partial G$ という記述法は項別微分を示す。

一方、剪断弾性定数 C_{44} と C' に対してはこれら2つの剪断変形は体積変化を伴わないので静的及び動的方法は同一の結果を与える。最後に、弾性スティフネス定数の圧力微係数 dC_i/dP ($C_i = B, C_{44}, C'$) は低温で次の様に与えられる。

$$\frac{dC_i}{dP} = -\frac{\Omega}{B} \frac{dC_i}{d\Omega} \quad (6)$$

ここで体積依存性は Ω , G , n の3種類を通じて考慮される。

$$\frac{d}{d\Omega} = \left(\frac{\partial}{\partial \Omega} \right)_{G,n} - \frac{G_\alpha}{3\Omega} \left(\frac{\partial}{\partial G_\alpha} \right)_{\Omega,n} - \frac{n}{\Omega} \left(\frac{\partial}{\partial n} \right)_{\Omega,G} \quad (7)$$

§ 2. 弾性スティフネス定数及び圧縮効果の計算結果

数値計算に際しては以前の研究¹⁻³⁾と同様の原子配置の不規則モデル、擬ポテンシャル、誘電関数を用いる。以下の計算結果に際しては誘電関数に対する5つの近似による計算結果の変動幅を代表的な原子濃度 x で示す。最初に大気圧下(結晶の体積 Ω_0)での弾性スティフネ

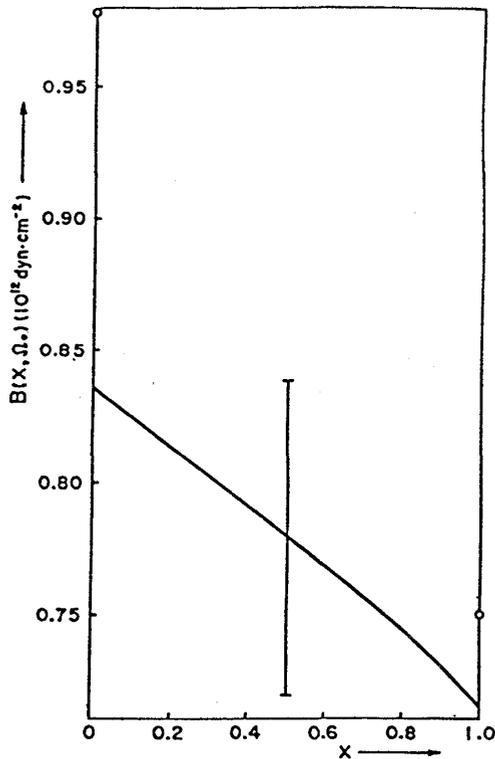


Fig. 1

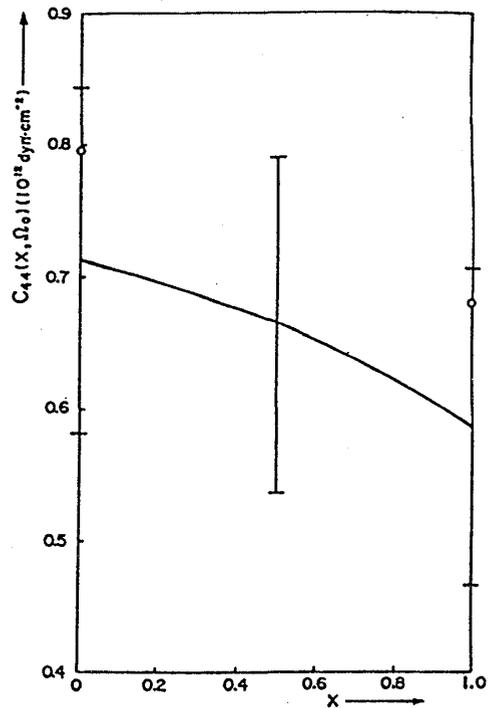


Fig. 2

ス定数 B , C_{44} , C' の原子濃度 x に対する変化を Figs. 1-3 に示す。Figs. 1-3 での $x=0$ (Si), $x=1$ (Ge) に対する点○は単体結晶に対する実験値⁶⁾である。Fig. 1 に示される体積弾性率 $B(x, \Omega_0)$ は原子濃度 x のほぼ1次関数である。Si-Ge系の体積弾性率について2つの実験値が報告されている。1つは Gauser⁷⁾ による $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 固溶体に対するものであり、Fig. 1 に●で示される。 $x=0$ 及び1での点○のデータの1次内挿の直線上にあり、我々の計算結果の傾向と一致する。今1つは Bublik 達⁸⁾ による $\text{Si}_{0.28}\text{Ge}_{0.72}$ の試料に対するものであり、 $1.093 \times 10^{12} \text{ dyn cm}^{-2}$ と報告されている。このデータは Ge の組成率が大きいにも拘らず単体 Si 結晶の値より大きく、実験値の信頼度が疑問視される。剪断弾性定数 $C_{44}(x, \Omega_0)$, $C'(x, \Omega_0)$ の原子濃度依存性は Fig. 2 及び Fig. 3 に示され、 x の単調関数であるが、単体の Si 及び Ge の1次内挿値からは若干ずれている。

Figs. 1-3 に見られる様に、弾性スティフネス定数の計算値の実験値との一致は大気圧下での単体 Si 及び Ge 結晶に対してさえ必ずしも良くはない。従って、圧縮効果を明確に得るために圧縮下(体積 Ω)での弾性スティフネス定数を大気圧下のデータで規格化した $C_i(\Omega)/C_i$

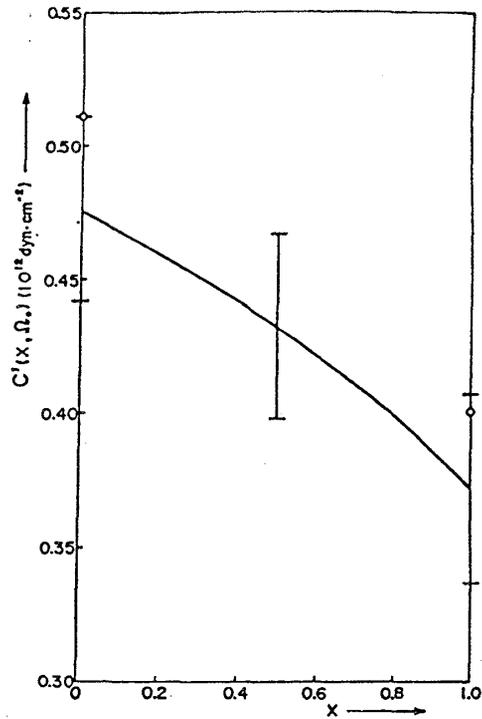


Fig. 3

Figs. 1-3 に見られる様に、弾性スティフネス定数の計算値の実験値との一致は大気圧下での単体 Si 及び Ge 結晶に対してさえ必ずしも良くはない。従って、圧縮効果を明確に得るために圧縮下(体積 Ω)での弾性スティフネス定数を大気圧下のデータで規格化した $C_i(\Omega)/C_i$

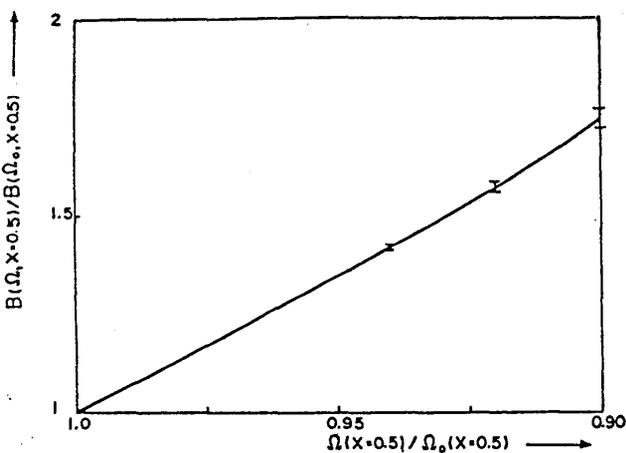


Fig. 4

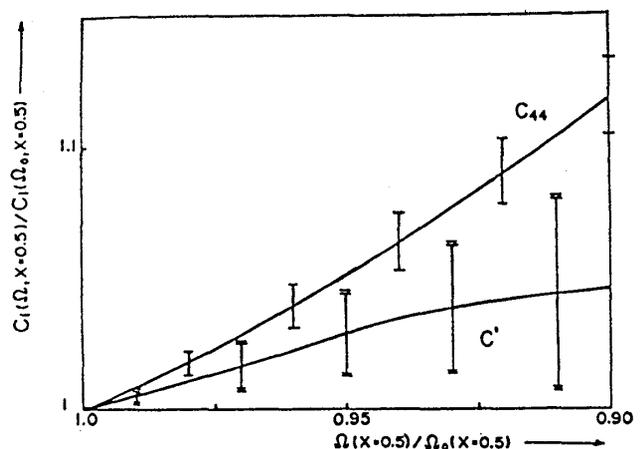


Fig. 5

(Ω_0) を導入する。Si_{0.5}Ge_{0.5} 固溶体に対する体積弾性率 $B(\Omega)/B(\Omega_0)$ 及び剪断弾性定数 $C_i(\Omega)/C_i(\Omega_0)$ の計算結果は Fig. 4 及び Fig. 5 に示される。Fig. 4 での体積弾性率は圧縮するにつれて増加するが、Fig. 5 での剪断弾性定数の増加の割合は小さい。Si_{1-x}Ge_x 固溶体の規格化弾性定数の Si_{0.5}Ge_{0.5} 固溶体の対応するものとの相対的な差 $C_i(\Omega)/C_i(\Omega_0)|_{x=0.5} - C_i(\Omega)/C_i(\Omega_0)|_x$ は Figs. 6-8 に具体的に示される。Figs. 6-8 から Si_{1-x}Ge_x 固溶体の弾性スティフネス定数への圧縮効果は原子濃度 x の単調関数には必ずしもならないことがわかる。

§ 3. 弾性スティフネス定数の圧力微係数とモード Grüneisen パラメータの計算結果

モード Grüneisen パラメータ r_i は熱振動の i モードフォノン振動数 ν_i の体積 Ω 依存性の尺度を表わし、次式で定義される。

$$r_i = - \frac{d[\ln \nu_i]}{d[\ln \Omega]} \quad (8)$$

長波長極限ではフォノン振動数 ν_i は弾性波の速度に関係づけられ、 ν_i^2 は弾性スティフネス定数に関連づけられる。従って弾性スティフネス定数の圧力微係数 dC_j/dP を用いて、立方晶系での対称性の良い方向に対

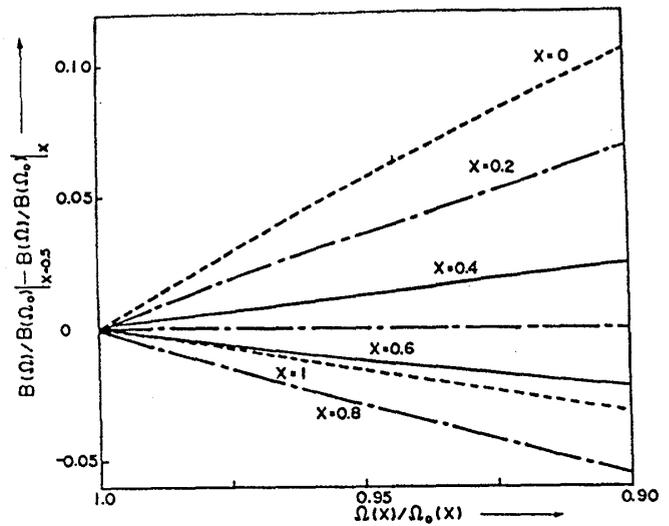


Fig. 6

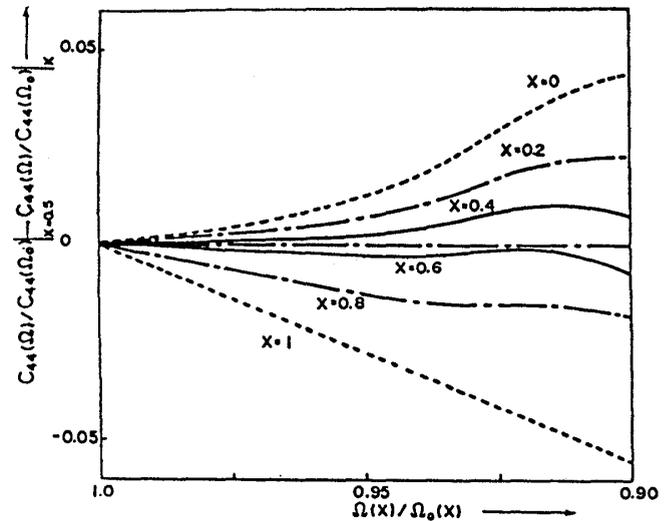


Fig. 7

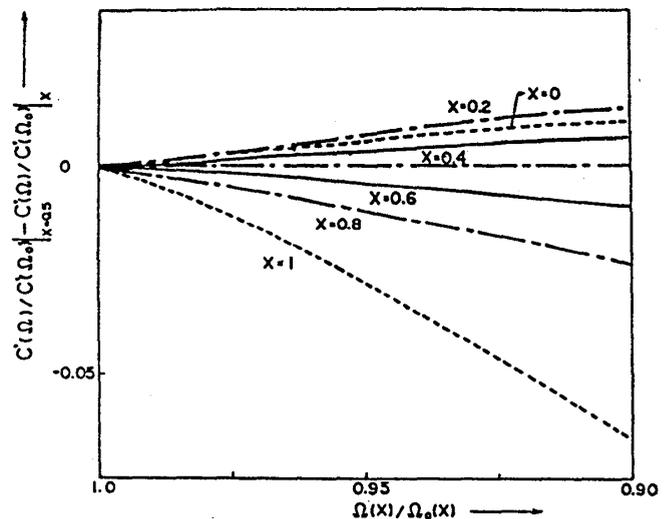


Fig. 8

してモード Grüneisen パラメータ $r_i(q \rightarrow 0)$ を次式で求めることが出来る。

$$r_i(q \rightarrow 0) = -\frac{1}{6} + B \sum_j b_j \frac{dC_j}{dP} / (2 \sum_j b_j C_j) \quad (9)$$

ここで b_j は問題とするモードに対して既知の1次係数である。具体的には、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の $[100]$, $[110]$ 及び $[111]$ 方向に沿っての長波長フォノンに対してモード Grüneisen パラメータが計算される。Figs. 9-11 に dB/dP , dC_{44}/dP , dC'/dP の数値計算の結果が圧縮体積比の関数として代表的な原子濃度の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体に対し

て単体の Si 及び Ge 結晶のそれらと一緒に示される。Figs. 9-11 の大気圧下での点○及び●は単体の Si 及び Ge 結晶に対する実験値^{9,10)} である。Figs. 12-14 には $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の圧力微係数が単体 Si 結晶のものからの差として具体的に示される。Figs. 10, 11, 13, 14 から $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の剪断弾性ステイフネス定数の圧力微係数は原子濃度 x の単調関数ではないことがわかる。(9)式を用いて得られた大気圧下での $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

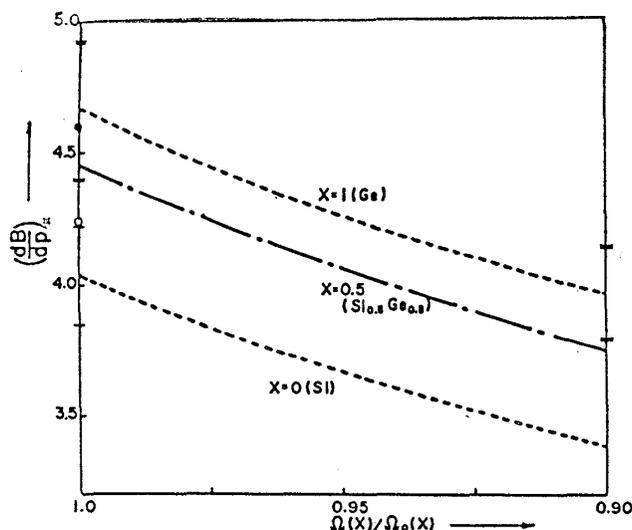


Fig. 9

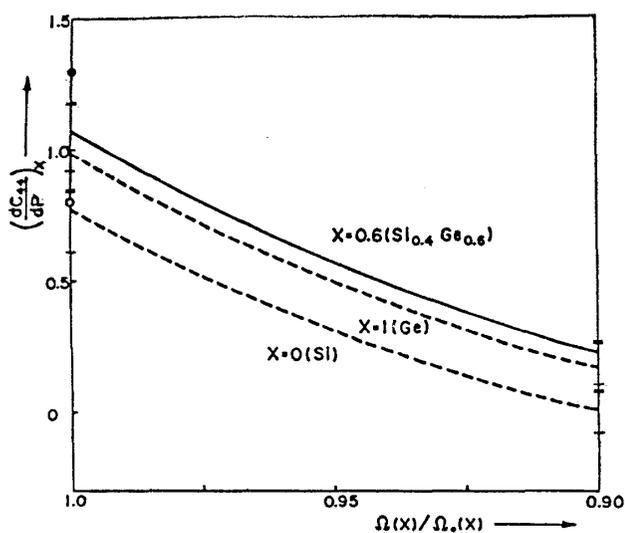


Fig. 10

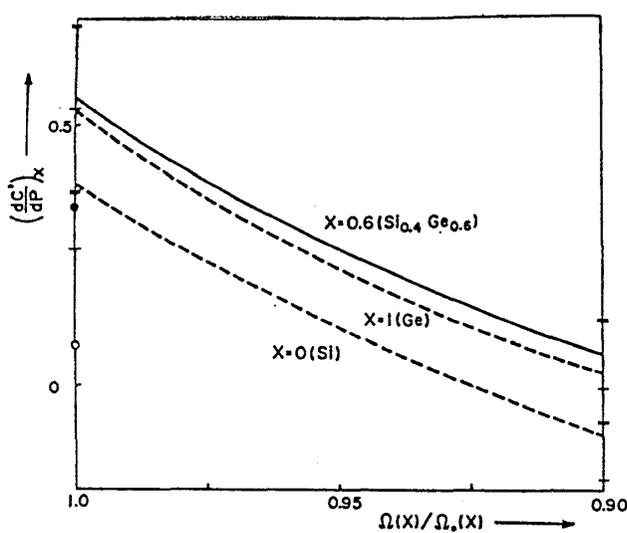


Fig. 11

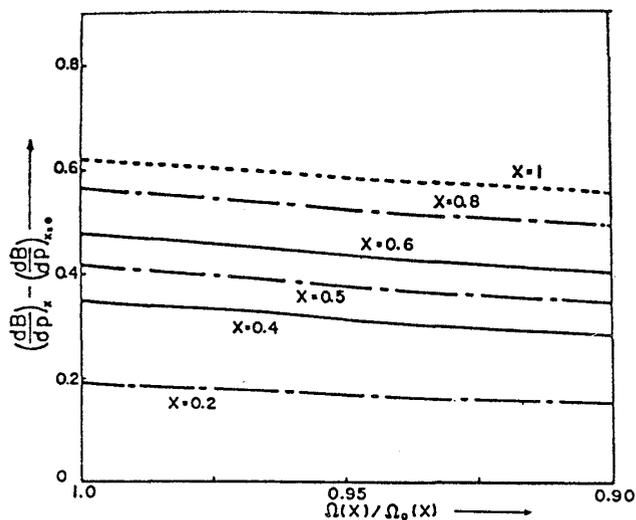


Fig. 12

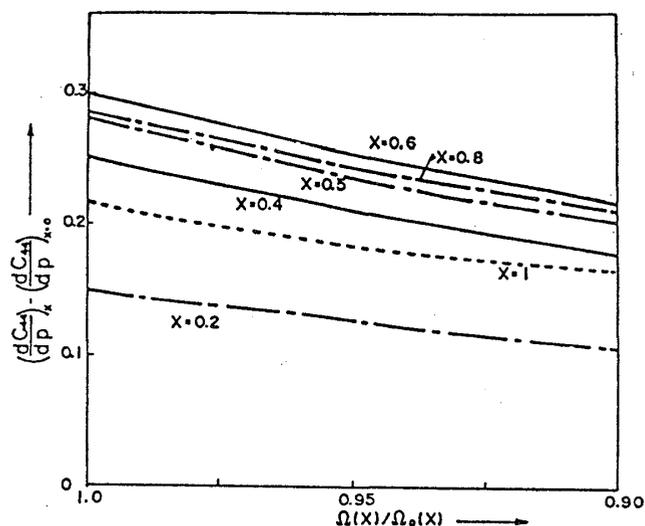


Fig. 13

固溶体の [100], [110], [111] 方向に沿ってのモード Grüneisen パラメータの値は Table 1 に示される。Table 1 では単体 Si 及び Ge 結晶に対して計算結果の変動幅をも示した。Table 1 での計算値は $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の熱膨張等の非調和性の効果の研究上、有用な指針となるであろう。

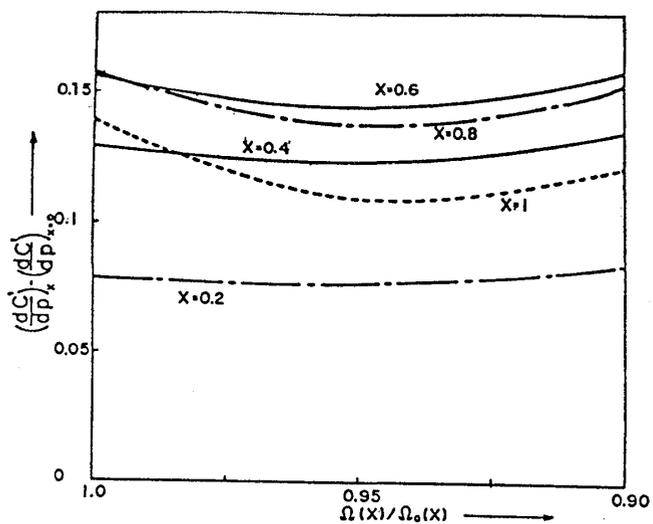


Fig. 14

Table 1

X	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$\gamma_{\text{LA}}^{[100]}$	1.11±0.10	1.17	1.23	1.27	1.31	1.34	1.37	1.40	1.42	1.41	1.41±0.13
$\gamma_{\text{TA}}^{[100]}$	0.26±0.08	0.31	0.34	0.38	0.40	0.42	0.43	0.44	0.44	0.43	0.42±0.10
$\gamma_{\text{LA}}^{[110]}$	1.01±0.09	1.06	1.10	1.13	1.17	1.20	1.23	1.25	1.28	1.27	1.27±0.12
$\gamma_{\text{TA}}^{[110]}$	0.26±0.08	0.31	0.34	0.38	0.40	0.42	0.43	0.44	0.44	0.43	0.42±0.10
$\gamma_{\text{TA}}^{[110]}$	0.17±0.11	0.20	0.22	0.24	0.26	0.27	0.28	0.30	0.31	0.32	0.34±0.14
$\gamma_{\text{LA}}^{[111]}$	0.96±0.09	1.01	1.05	1.09	1.12	1.16	1.18	1.21	1.22	1.23	1.24±0.11
$\gamma_{\text{TA}}^{[111]}$	0.21±0.10	0.27	0.31	0.36	0.39	0.41	0.42	0.42	0.41	0.39	0.37±0.12

相馬俊信・加賀屋弘子・帷子康之・佐藤淳子

参 考 文 献

- 1) 相馬俊信・松尾弘子, 固体物理 **16**, 552 (1981).
- 2) 相馬俊信・加賀屋弘子・岩波秀樹・佐藤淳子, 物性研究, **39**, No.5 (1983).
- 3) T. Soma, Phys. Status Solidi (b) **86**, 263 (1978).
- 4) E. G. Brovman and Yu. Kagan, Soviet Phys.-JETP-**30**, 721 (1970).
- 5) E. G. Brovman, Yu. Kagan and A. Kholas, Soviet Phys.-JETP-**30**, 883 (1970).
- 6) H. B. Huntington, Solid State Phys. **7**, 213 (1958).
- 7) W. B. Gauser, J. Appl. Phys. **44**, 1089 (1973).
- 8) V. T. Bublik, S. S. Gorelik, A. A. Zaitsev and A. Y. Polyakov, Phys. Status Solidi (b) **66**, 427 (1974).
- 9) H. J. McSkimin and P. Andreatch, J. Appl. Phys. **34**, 651 (1963).
- 10) H. J. McSkimin and P. Andreatch, J. Appl. Phys. **35**, 2161 (1964).