

Si-Ge 系の比熱及び熱膨張係数の計算

秋田大学・鉱山学部 共通講座 加賀屋弘子・相馬 俊信^{*)}

秋田大学・鉱山学部 電子工学科 木谷 佳子^{**)}

(1985 年 6 月 3 日受理)

要 旨

純構成要素 Si 及び Ge の力定数への体積効果を用いる以前の取扱いで、我々は固体電子論の第一原理から Si-Ge 固溶体の熱物性を研究する。Si_{1-x}Ge_x 固溶体の定積比熱は濃度 x の単調関数となり、原子濃度の一次内挿によってほぼ与えられる。Si-Ge 固溶体の Grüneisen 定数と熱膨張係数は、特有の濃度依存性を示す。Grüneisen 定数の高温部でのほぼ一定の値と低温部での負の最小値は、原子濃度 x の単調関数ではなく、それぞれ $x = 0.7$ 近傍で最大値及び $x = 0.2$ 近傍で最小値をとる。更に、低温部と高温部の線熱膨張係数は、原子濃度 x の直線近似からは大きくずれる。

§ 1. 序 論

正四面体共有結合性結晶の比熱、Grüneisen 定数、熱膨張係数等の熱物性は実験的に研究され (例えば, [1-4] 参照), そして, 低温部での負の熱膨張は, これら結晶の圧力下での横音響フォノンモードの軟化と密接に関連する (例えば, [5-7] 参照)。Si-Ge 固溶体系の実験値に関して, Gauster [8] は, 試料の一部をパルス加熱することによる慣性熱弾性応力の実験から直接的に Si_{0.8}Ge_{0.2} 固溶体の Grüneisen 定数を決定した。以前に, 我々は仮想結晶近似と擬合金原子モデルを用いて Si-Ge 固溶体の電子論を提案し, そして, Si と Ge の原子擬ポテンシャルへの体積効果を考慮することで, Si-Ge 固溶体の静的及びバルクの性質を計算した [9-11]。最近, 我々 [12] は, Si-Ge 固溶体中の Si 又は Ge 原子の格子振動を合金の格子定数をもつ単体 Si 又は Ge 結晶のそれに置き換えるという単純化した取扱いを提案した。純構成要素の力定数への体積効果を考慮し, 我々は, Si_{0.91}Ge_{0.09} 及び Si_{0.11}Ge_{0.89} 固溶体に対する局所及びバンドモードのフォノン分散曲線と局所及びバンドモード振動

*) Hiroko KAGAYA and Toshinobu SOMA

***) Yoshiko KITANI (現, 日本モトローラ K. K.)

数の原子濃度 x 依存性及び $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体のモード Grüneisen パラメータを得た。本研究で、我々は熱物性の計算に我々の取扱い [12] を適用し、 Si-Ge 固溶体に関して得られた結果を報告する。

§ 2. 定式化

局所又はバンドモードに関する i モード振動数 $\nu_i^{(1)}(\mathbf{q})$ 及び $\nu_i^{(2)}(\mathbf{q})$ [12] を用いて、我々は Si-Ge 固溶体の格子振動項からのエネルギー寄与 U を次の様に表わす。

$$U = (1-x)U^{(1)} + x \cdot U^{(2)} \quad (1)$$

ここで、 $U^{(1)}$ と $U^{(2)}$ は局所又はバンドモードからの寄与であり、次の様に表わされる。

$$U^{(j)} = N \sum_{i,\mathbf{q}} h \nu_i^{(j)}(\mathbf{q}) \frac{1}{2} + \left\{ \frac{1}{e^{h\nu_i^{(j)}(\mathbf{q})/KT} - 1} \right\} \quad (2)$$

等式(2)中の添字 j は、以下において、 Si に関しては 1、 Ge に関しては 2 をとる。等式(1)と(2)を用いて、 Si-Ge 固溶体の定積格子比熱 C_Ω 、線熱膨張係数 α 及び平均の Grüneisen 定数 j は次の様に与えられる。

$$C_\Omega = (1-x)C^{(1)} + x \cdot C^{(2)}, \quad (3)$$

$$C^{(j)} = \sum_{i,\mathbf{q}} \frac{NK(h\nu_i^{(j)}(\mathbf{q})/KT)^2}{(e^{h\nu_i^{(j)}(\mathbf{q})/KT} - 1)^2} e^{h\nu_i^{(j)}(\mathbf{q})/KT}, \quad (4)$$

$$\alpha = C_\Omega \cdot j / (3B_T \Omega), \quad (5)$$

$$j = \{ (1-x)j^{(1)}C^{(1)} + x \cdot j^{(2)}C^{(2)} \} / C_\Omega \quad (6)$$

$$j^{(j)}C^{(j)} = \sum_{i,\mathbf{q}} r_i^{(j)}(\mathbf{q}) \frac{NK(h\nu_i^{(j)}(\mathbf{q})/KT)^2}{(e^{h\nu_i^{(j)}(\mathbf{q})/KT} - 1)^2} e^{h\nu_i^{(j)}(\mathbf{q})/KT} \quad (7)$$

これら等式中、 $r_i^{(j)}(\mathbf{q})$ 、 B_T 及び Ω は、それぞれモード Grüneisen パラメータ、等温体積弾性率及び結晶体積である。

§ 3. 数値計算結果と議論

$\nu_i^{(j)}(\mathbf{q})$ と $r_i^{(j)}(\mathbf{q})$ を得るために、我々は我々の以前の取扱い [12] を採用する。等式(4)と

(7)中の総和は、ブリルアン・ゾーンのNコの q 点の全て(実際には、ブリルアン・ゾーンの既約1/48の部分)とフォノン分散関係 $\nu_i^{(j)}(q)$ の6コの i 分枝全体にわたっている。最初に、我々は、Si, $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$, $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ 及びGeに関してFig. 1に等式(3)と(4)を用いた C_Ω の温度依存性を示す。Fig. 1で、Hubbard型遮蔽関数を用いた計算値が以後も示され、そして、低温部での C_Ω の拡大図も又示される。誘電遮蔽関数の異なる型のために生ずる計算値の変動範囲は、低温部で幾分大きくなり、50Kと100Kで、それぞれSiに対しては、12%と2%、Geに関しては、3%と1%程度となる。

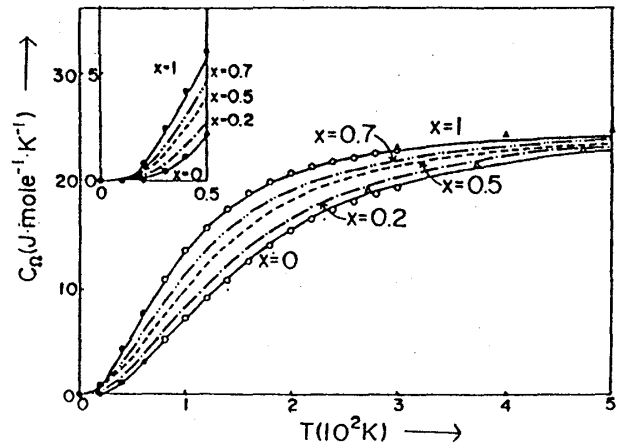


Fig. 1

Fig. 1中の単体Si及びGeに対する点は実験値[1]を示す。これらの実験値[1]は、定圧比熱 C_p である。 C_p と C_Ω の間の違いは、経験的に次の様に評価される[1]。

$$C_p - C_\Omega = 9 T \Omega \alpha^2 B_T \quad (8)$$

差 $C_p - C_\Omega$ は低温部では無視出来、SiとGeに関して、500Kで0.3%と0.8%の小さな寄与となる。低温部で C_Ω は T が0Kに近づくにつれて零になり、高温部では3NKに近づく。理論的には、Ludwig [13]とMaradudin達 [14]は、Helmholtzの自由エネルギーへの3次と4次の非調和項の寄与を導出した。そして、Trivedi達 [15]は、第二近接近傍までの原子間の中心力を考慮し、高温極限で $C_\Omega/3NK = 1 + AT$ によって定義されるSiとGeの非調和係数 A を評価した。 C_Ω へのそれらの寄与は、SiとGeに関して500Kで3%と3.5%程度にとどまり、定量的に重要ではない。

Fig. 1から、我々は、単体SiとGeに関する比熱の計算結果が実験値[1]と良く一致することがわかる。更に、我々は、Fig. 2(a)と(b)中それぞれに代表的な温度50Kと500Kでの $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の C_Ω の原子濃度 x 依存性を示す。Fig. 2から、我々は、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金の比熱が濃度 x の関数として単調であり、原子濃度の一次内挿によって近似的に与えられることがわかる。

第二に、我々は、Fig. 3にSi, $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$, $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ 及びGeに関する r の温度依存性を示す。誘電関数の選択は、Fig. 3中のGrüneisen定数の計算値に、 ± 0.05

加賀屋弘子・相馬俊信・木谷佳子の変動幅をもたらす。Si_{0.8}Ge_{0.2}合金に関する計算結果と実験値 [8] との一致はかなり良い。そして、我々は、Fig. 4 (a), (b) 及び (c) にそれぞれ Si_{1-x}Ge_x 固溶体に関して 50 K と 500 K での r 及び低温部での負の最小値 r_{min} の濃度 x 依存性を示す。Fig. 4 から、我々は、Si_{1-x}Ge_x 固溶体の

500 K での r と低温部での r_{min} が $x = 0.7$ 付近で最大値及び $x = 0.2$ 付近で最小値をとることに注目する。そして、50 K での r は濃度 x の単調関数となるが、純構成要素の間の一次内挿にはならない。

第三に、我々は、Fig. 5 に Si, Ge 及び Si_{1-x}Ge_x 固溶体の r の温度依存性を示す。Fig. 5 から、 r は濃度 x の単調関数となるが、純構成要素の間の一次内挿にはならない。そして、50 K での r は濃度 x の単調関数となるが、純構成要素の間の一次内挿にはならない。

第三に、我々は、Fig. 5 に Si,

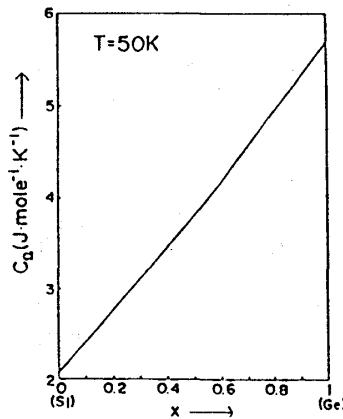


Fig. 2 (a)

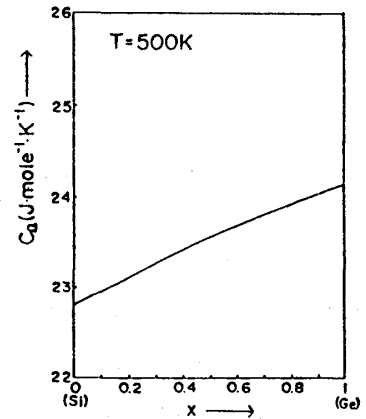


Fig. 2 (b)

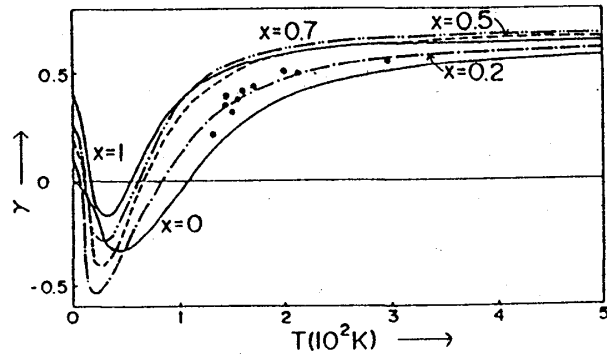


Fig. 3

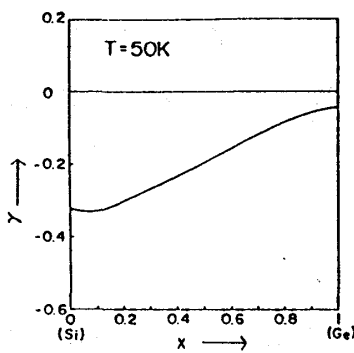


Fig. 4 (a)

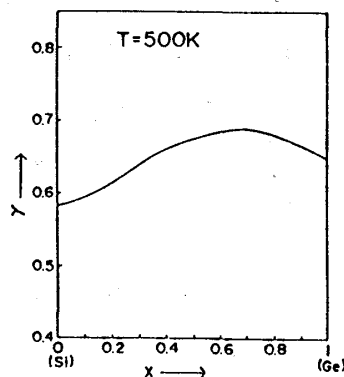


Fig. 4 (b)

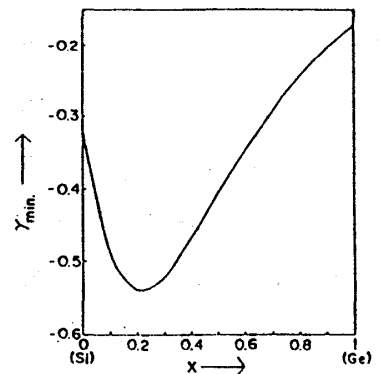


Fig. 4 (c)

Si_{0.8}Ge_{0.2}, Si_{0.5}Ge_{0.5}, Si_{0.3}Ge_{0.7} 及び Ge に関して等式(5)から得た α の温度依存性を示すが、そこでは、低温部での α の拡大図も又示される。高温部での α はほぼ一定で、低温部では、原子が量子的振動子として取扱われるため、 T が 0 K に近づくにつれて α も零に近づく。

一般に、 B_T と Q は温度の弱い関数となり、 α の値は低温部を除いて C_Q の値にほぼ比例する。Si-Ge 固溶体に関する B_T の計算結果 [9] は、既に我々自身によって得られている。Fig. 5 中の単体 Si に対する点 \circ , \triangle , \bullet 及び Ge に対する \blacktriangle , \bullet , \square , \blacksquare は実験値 [2-4] を示す。50K と 500K の α 及び $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の低温部での負の最小値 α_{min} の原子濃度 x 依存性は、Fig. 6 (a), (b) 及び (c) にそれぞれ与えられ

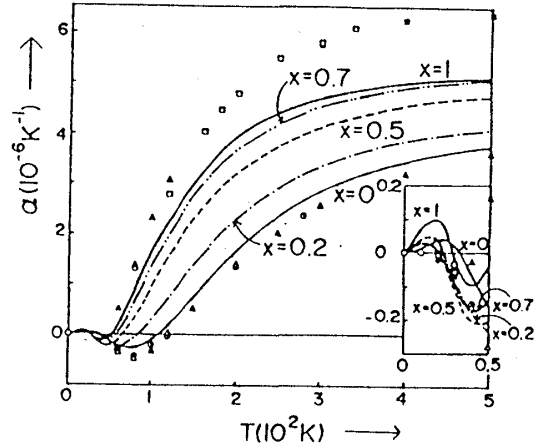


Fig. 5

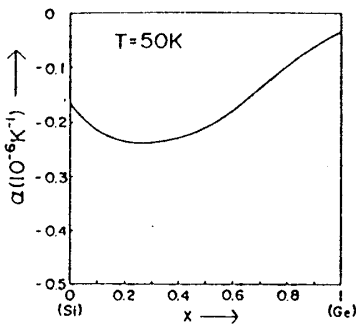


Fig. 6 (a)

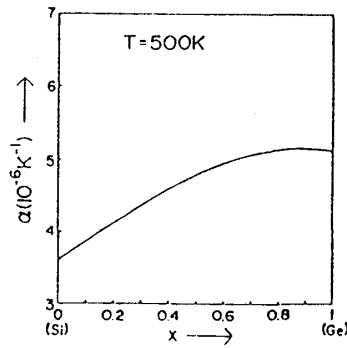


Fig. 6 (b)

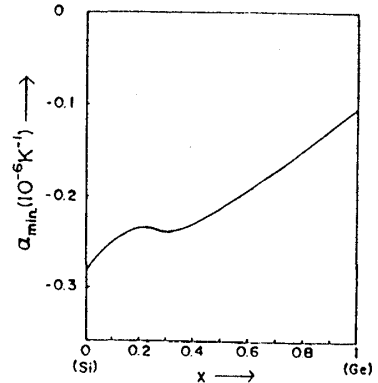


Fig. 6 (c)

る。Fig. 6 から、我々は 50K と 500K での α と α_{min} は x の関数として単調でなく、原子濃度の一次内挿からも大きくずれることがわかる。

最後に、我々は、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の比熱、Grüneisen 定数、熱膨張係数を理論的に計算した。Grüneisen 定数と線熱膨張係数の得られた結果は、比熱に対するものとは異なる特有の原子濃度依存性を示し、Si-Ge 系の熱物性の定量的評価の目安として重要である。

参考文献

- 1) Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor and T. Y. R. Lee, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 4 (1970); Specific Heat. IFI/Plenum, New York, in which comprehensive references are cited.
- 2) Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor and T. Y. R. Lee, Thermophysical Properties of

加賀屋弘子・相馬俊信・木谷佳子

Matter, Vol. 12 (1975) and Vol. 13 (1977); Thermal Expansion. IFI/Plenum, New York, in which comprehensive references are cited.

- 3) G. A. Slack and S. F. Bartram, J. appl. Phys. **46**, 89 (1975).
- 4) T. F. Smith and G. K. White, J. Phys. **C8**, 2031 (1975).
- 5) B. A. Weinstein, Solid State Commun. **24**, 595 (1977).
- 6) 相馬俊信・松尾弘子・斎藤泰昭, 物性研究, **35**, 223 (1981).
- 7) 佐藤淳子・加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究, **38**, 41 (1982).
- 8) W. B. Gauster, J. appl. Phys. **44**, 1089 (1973).
- 9) 相馬俊信・松尾弘子・固体物理, **16**, 552 (1981).
- 10) 相馬俊信・加賀屋弘子・岩波秀樹・佐藤淳子, 物性研究, **39**, 234 (1983).
- 11) 相馬俊信・加賀屋弘子・帷子康之・佐藤淳子, 物性研究, **39**, 277 (1983).
- 12) 木谷佳子・加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究, **44**, No. 5 (1985).
- 13) W. Ludwig, J. Phys. Chem. Solids **4**, 283 (1958).
- 14) A. A. Maradudin, P. A. Flinn and R. A. Coldwell-Horsfall, Ann. Phys. **15**, 337 (1961).
- 15) P. C. Trivedi, H. O. Sharma and L. S. Kothari, J. Phys. **C10**, 3487 (1977).