

# 半導体化合物の弾性定数の圧力微係数と 圧縮下での長波長モード Grüneisen パラメータ

(1986年2月22日受理)

秋田大学・鉱山学部 共通講座 相馬俊信, 加賀屋弘子\*

## 要 旨

AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe の様な正四面体的配置をとる半導体化合物の剪断弾性率  $C_{44}$  と  $C^1 = (C_{11} - C_{12})/2$  に関する圧縮効果は, 以前我々が提案した結合力による固体電子論及び一様弾性変形の方法を用いて研究される。圧力微係数  $dC_{44}/dP$  と  $dC^1/dP$  は一定でなく, 圧縮につれて減少する。更に,  $[100]$ ,  $[110]$  及び  $[111]$  方向に沿った長波長フォノンに関するモード Grüneisen パラメータが, 圧縮体積比の関数として推定される。GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnSe, 及び ZnTe に対して大気圧下で得られた結果は, 実験値と良く一致する。長波長 LA モード Grüneisen パラメータは, 圧縮によってわずかに減少し, TA モード Grüneisen パラメータは体積の歪みの関数として大きな減少を示す。

## § 1. 序 論

共有結合性化合物のフォノン分散曲線は非弾性中性子散乱によって研究され, そして最近では, ダイヤモンドアンビル高圧セルの進歩とともにフォノン振動数の圧縮効果が研究されている。長波長極限でフォノン振動数は, 波の速度即ち弾性定数に関連づけられ, GaP [1], GaAs [2], GaSb [3], InP [4], InAs [5], InSb [6], ZnSe [7] 及び ZnTe [7] に関する弾性定数の圧力微係数は, 低圧下での超音波速度の変化の測定によって研究されてきた。しかしながら, フォノン振動数と弾性定数に関する圧力効果についての利用できるデータは, AlP, AlAs 及び AlSb に関しては実験的に報告されていない。

以前に, 我々 [8] は, 擬ポテンシャル法を基に共有結合的相互作用に加えて, イオン結合的相互作用も部分的に含む, III-V 及び II-VI 半導体化合物の電子論を提唱し, AlP, AlAs,

---

\* Toshinobu SOMA and Hiroko KAGAYA

AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe のフォノン曲線を得た。更に、我々 [9] は、これら III-V 及び II-VI 半導体化合物の圧縮下での相転移を研究し、これらの化合物の高圧相として NaCl 型構造を予言した。又、我々は、圧力誘起相転移に関連した状態方程式と体積弾性率への圧縮効果のデータを得た。本研究では、我々は剪断弾性定数に関する圧縮効果と対称性の良い方向に沿っての長波長フォノンモード Grüneisen パラメータの計算結果を報告する。

## § 2. 定式化

### § 2.1. 弾性定数

静的な一様弾性変形を取扱い、我々は格子点にあるイオンと価電子からなる電子気体で構成される立方結晶系を考慮する。正四面体的結合をとる半導体化合物の全結晶エネルギー  $E$  は次式で与えられる。

$$H = (1 - X) \cdot E^{(\text{cov})} + X \cdot E^{(\text{ion})} \quad (1)$$

ここで、 $X$  はイオン結合性の比率を示し、具体的に約 2% 程度である。立方結晶の 3 つの独立な弾性スティフネス定数は、次の一様弾性変形を考慮することによって与えられる。第一に、 $h'_{ix} = v^{1/3} h_{ix}$ ,  $h'_{iy} = v^{1/3} h_{iy}$ ,  $h'_{iz} = v^{1/3} h_{iz}$  で表示される一様な体積膨張を考慮して、体積弾性率  $B$  は次式で与えられる。

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

次に、結晶体積を一定に保ち、 $h'_{ix} = h_{ix} + r_1 h_{iy}$ ,  $h'_{iy} = h_{iy}$ ,  $h'_{iz} = h_{iz}$  で表わされる 1 つの結晶面での剪断変形を考慮して剪断率  $C_{44}$  を得る。この変形は波数空間において  $G'_x = G_x$ ,  $G'_y = G_y - r_1 G_x$  及び  $G'_z = G_z$  で表わされる。我々の結合力の機構 [8] で、剪断率  $C_{44}$  は、逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  と第一近接格子ベクトル  $\mathbf{h}_1$  を通じての寄与で、次の様に与えられる。

$$C_{44} = \frac{1}{\Omega} \frac{d^2 E}{d r_1^2} = \frac{1}{2\Omega} \left\{ (1 - x) \sum_{\mathbf{G} \neq 0} G_x^2 \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{G})}{\partial G_y^2} + x \sum_{\mathbf{h} = \mathbf{h}_1} h_y^2 \frac{\partial^2 U(\mathbf{h})}{\partial h_x^2} \right\} \quad (3)$$

ここで、

$$\phi(\mathbf{G}) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \mathbf{G}^2} \frac{Z_1^2 + Z_2^2 + 2Z_1 Z_2 \cos \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}}{4}$$

$$\frac{V_1(G)^2 + V_2(G)^2 + 2V_1(G) V_2(G) \cos \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}}{4}$$

$$\begin{aligned} & \times \frac{\Omega}{\varepsilon(G)} \frac{\chi_0(G)}{1 - 4\pi e^2 f(G) \chi_0(G) / G^2} \\ & - \frac{n(E_F)}{6} \{ |W_{\text{eff}}(\mathbf{G})|^2 - |W(\mathbf{G})|^2 \} \delta_{\mathbf{G}, \{220\}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\varepsilon(G) = 1 + \frac{4\pi e^2}{G^2} \frac{\chi_0(G)}{1 - (4\pi e^2 / G^2) f(G) \chi_0(G)}, \quad (5)$$

$$\chi_0(G) = \frac{k_F}{4\pi^2} \left\{ 1 + \frac{1 - (G/2k_F)^2}{2(G/2k_F)} \ln \left| \frac{1 + G/2k_F}{1 - G/2k_F} \right| \right\}, \quad (6)$$

$$\tau = (111)_a / 4 \quad (7)$$

$$W_{\text{eff}}(220) = - \frac{V_1(220) + V_2(220)}{2\varepsilon(220)} - \frac{ma^2}{2\pi^2 \hbar^2} \frac{V_1(111)^2 + V_2(111)^2}{2\varepsilon(111)^2} \quad (8)$$

$$W(220) = - \frac{V_1(220) + V_2(220)}{2\varepsilon(220)}, \quad (9)$$

$$n(E_F) = \frac{3(Z_1 + Z_2)}{4E_F} \quad (10)$$

そして,

$$U(h) = \lambda e^{-h/\rho} \quad (11)$$

である。上記の等式中の記述法と詳細については、以前の論文[8]を参照されたい。

第三に、結晶体積を一定に保ち、 $h'_{ix} = (1 + \varepsilon_1) h_{ix}$ 、 $h'_{iy} = h_{iy} / (1 + \varepsilon_1)$  及び、 $h'_{iz} = h_{iz}$  で表示される一方向への圧縮を考慮して、剪断率  $C' = (C_{11} - C_{12}) / 2$  を得る。この変形は、波数空間において、 $G'_x = G_x / (1 + \varepsilon_1)$ 、 $G'_y = (1 + \varepsilon_1) G_y$  及び、 $G'_z = G_z$  で表わされる。我々の結合力において、剪断率  $C'$  は次の様に与えられる。

$$\begin{aligned} C' = & \frac{1}{4\Omega} \frac{d^2 E}{d r_1^2} = \frac{1}{4\Omega} \left[ (1-x) \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \left\{ G_x^2 \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{G})}{\partial G_x^2} + G_y^2 \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{G})}{\partial G_y^2} \right. \right. \\ & \left. \left. - 2 G_x G_y \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{G})}{\partial G_x \partial G_y} \right\} + x \sum_{\mathbf{h} = \mathbf{h}_1} \left\{ h_x^2 \frac{\partial^2 U(h)}{\partial h_x^2} + h_y^2 \frac{\partial^2 U(h)}{\partial h_y^2} \right. \right. \\ & \left. \left. - 2 h_x h_y \frac{\partial^2 U(h)}{\partial h_x \partial h_y} \right\} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

## § 2.2. 弾性定数の圧力微係数と長波長フォノンモード Grüneisen パラメータ

低温での弾性スティフネス定数  $dC_i/dP$  ( $C_i = B, C_{44}, C'$ ) の圧力微係数は,

$$\frac{dC'}{dP} = -\frac{\Omega}{B} \frac{dC_i}{d\Omega} \quad (13)$$

で与えられ, ここで, 体積依存性は3通り即ち結晶体積  $\Omega$  に関して直接的なものと, 逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  (又は, 格子ベクトル  $\mathbf{h}$ ) 及び電子密度  $n = (z_1 + z_2)/(2\Omega)$  を通しての間接的なものから考慮される。

$$\frac{d}{d\Omega} = \left(\frac{\partial}{\partial \Omega}\right)_{\mathbf{G}, \mathbf{h}, n} - \frac{G_\alpha}{3\Omega} \left(\frac{\partial}{\partial G_\alpha}\right)_{\Omega, n} + \frac{h_\alpha}{3\Omega} \left(\frac{\partial}{\partial h_\alpha}\right)_{\Omega, n} - \frac{n}{\Omega} \left(\frac{\partial}{\partial n}\right)_{\Omega, \mathbf{G}, \mathbf{h}} \quad (14)$$

フォノン振動数の体積依存性を議論する際に, フォノン振動数  $\nu_i(\mathbf{q})$  を持つ  $i$  番目のモードに関するモード Grüneisen パラメータ  $r_i(\mathbf{q})$  は, 次の様に導入される。

$$r_i(\mathbf{q}) = -\frac{d[\ln \nu_i(\mathbf{q})]}{d[\ln \Omega]} \quad (15)$$

$i$  番目のモードに関するフォノン振動数の体積依存性  $d\nu_i(\mathbf{q})/dP$  を用いて, 我々は対応するモード Grüneisen パラメータ  $r_i(\mathbf{q})$  として次の別の表式を得る。

$$r_i(\mathbf{q}) = \frac{B}{\nu_i(\mathbf{q})} \frac{d\nu_i(\mathbf{q})}{dP} \quad (16)$$

しかしながら, 長波長範囲 ( $\mathbf{q} \sim 0$ ) では, 圧力下でのフォノン振動数のずれは非常に小さく,  $r_i(\mathbf{q} \sim 0)$  の決定は困難である。長波長極限において, フォノン振動数  $\nu_i(\mathbf{q})$  は, 波の速度に関係し,  $\nu_i(\mathbf{q})^2$  は弾性スティフネス定数  $C_i$  に関連する。その結果, 弾性スティフネス定数の圧力依存性  $dC_i/dP$  を用いて, 我々は一般的な対称性の良い方向 ( $[100]$ ,  $[110]$  及び  $[111]$ ) のモードに対して次なる表式を得る。

$$r_i(\mathbf{q} \rightarrow 0) = -\frac{1}{6} + B \sum_i b_i \frac{dC_i}{dP} / (2 \sum_i b_i C_i) \quad (17)$$

ここで,  $b_i$  は問題とするモードの一次係数である。

## § 3. 計算結果と議論

圧縮効果を明瞭に得るために, 圧力零 (結晶体積  $\Omega_0$ ) での値で規格化した剪断弾性定数  $C_i(\Omega)/C_i(\Omega_0)$  を示す。代表として, CaP に関して Fig. 1 に  $C_{44}(\Omega)/C_{44}(\Omega_0)$  と  $C'(\Omega)/C'(\Omega_0)$  の計算結果を示す。Fig. 1 及び以降の図において, 2本の実線 (又は破線) の内側の領域は, モデルポテンシャルと遮蔽関数 [8] による計算結果の変動範囲を示す。剪断弾性定

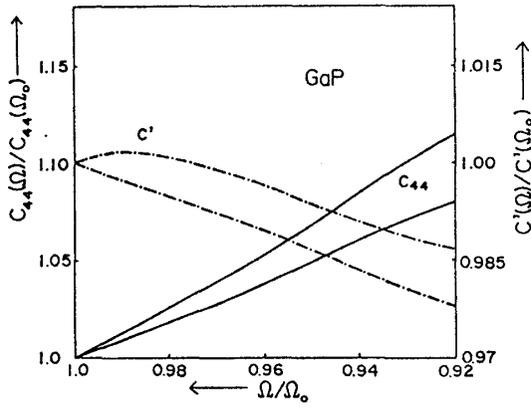


Fig. 1

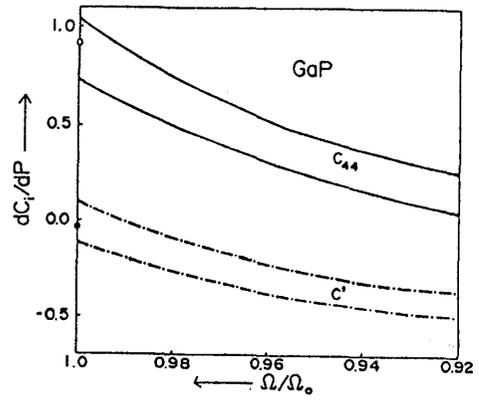


Fig. 2

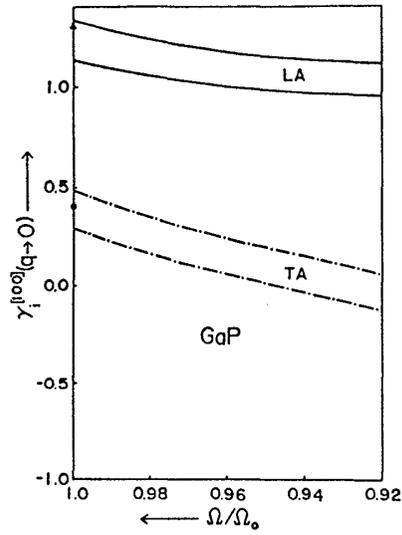


Fig. 3(a)

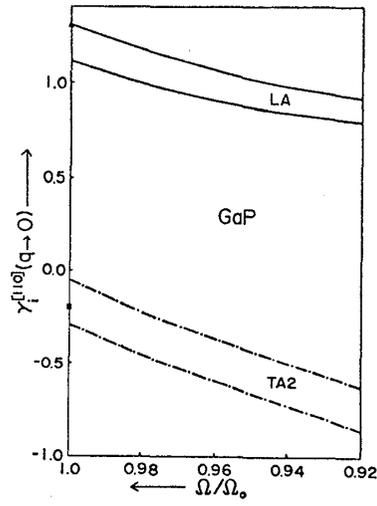


Fig. 3(b)

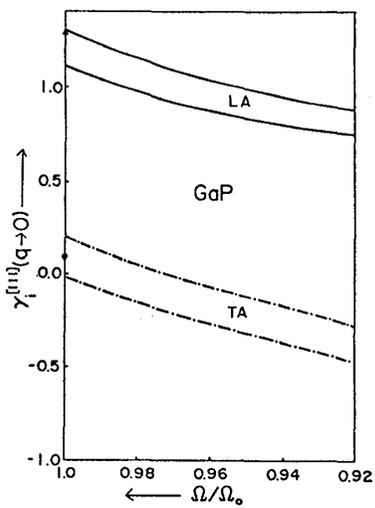


Fig. 3(c)

Table 1.

	$dC_{44}/dP$		$dC'/dP$	
	計 算 値	実 験 値	計 算 値	実 験 値
AlP	0.88~1.23		0.12~0.35	
AlAs	0.92~1.29		0.17~0.41	
AlSb	0.98~1.36		0.21~0.45	
GaP	0.73~1.04	0.92 [1]	-0.11~0.10	-0.03 [1]
GaAs	0.79~1.11	1.10 [2]	-0.06~0.16	0.10 [2]
GaSb	0.84~1.17	1.01 [3]	-0.01~0.21	0.16 [3]
InP	0.32~0.57	0.36 [4]	-0.52~-0.30	-0.31 [4]
InAs	0.36~0.62	0.41 [5]	-0.47~-0.24	-0.20 [5]
InSb	0.41~0.68	0.47 [6]	-0.41~-0.17	-0.11 [6]
ZnS	0.29~0.52		-0.30~-0.11	
ZnSe	0.35~0.60	0.43 [7]	-0.25~-0.05	-0.24 [7]
ZnTe	0.37~0.63	0.45 [7]	-0.20~0.01	-0.15 [7]
CdTe	0.41~0.69		-0.14~0.08	

数  $C_{44}$  は圧縮につれて次第に増加するが,  $C'$  は高圧下で減少する。

次に, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe に関する零圧力下での  $dC_{44}/dP$  と  $dC'/dP$  の数値は, 実験値 [1-7] と共に Table 1 に示される。GaP の圧縮体積比  $\Omega/\Omega_0$  に対する  $dC_{44}/dP$  と  $dC'/dP$  の計算結果は, 遮蔽効果を考慮して, Fig. 2 に示す。図中の点は大気圧下の実験値 [1] を示す。圧力, 体積弾性率 [9] 及び剪断弾性率 (Fig. 1 参照) への遮蔽効果の影響は, 結晶体積が減少するにつれて増加するが, しかし,  $dC_{44}/dP$  と  $dC'/dP$  に関する対応する効果は, かなり減少する。圧力微係数  $dC_{44}/dP$  と  $dC'/dP$  は, 圧縮されるにつれて, かなり減少し, そじて Fig.

Table 2.

		$\gamma_{LA}^{[100]}$	$\gamma_{TA}^{[100]}$	$\gamma_{LA}^{[110]}$	$\gamma_{TA2}^{[110]}$	$\gamma_{LA}^{[111]}$	$\gamma_{TA}^{[111]}$
AlP	計算値	1.37 ~ 1.60	0.58 ~ 0.88	1.40 ~ 1.63	-0.11 ~ 0.30	1.41 ~ 1.64	0.25 ~ 0.56
AlAs	計算値	1.54 ~ 1.77	0.59 ~ 0.89	1.46 ~ 1.69	0.11 ~ 0.50	1.44 ~ 1.66	0.35 ~ 0.69
AlSb	計算値	1.49 ~ 1.75	0.53 ~ 0.80	1.41 ~ 1.66	0.11 ~ 0.42	1.39 ~ 1.64	0.31 ~ 0.61
GaP	計算値	1.13 ~ 1.33	0.29 ~ 0.49	1.11 ~ 1.30	-0.29 ~ -0.05	1.11 ~ 1.30	-0.01 ~ 0.20
	実験値 [1]	1.33	0.41	1.30	-0.20	1.29	0.09
GaAs	計算値	1.19 ~ 1.39	0.33 ~ 0.54	1.16 ~ 1.35	-0.23 ~ 0.02	1.15 ~ 1.51	0.04 ~ 0.27
	実験値 [2]	1.30	0.53	1.29	-0.05	1.29	0.23
GaSb	計算値	1.29 ~ 1.52	0.38 ~ 0.60	1.25 ~ 1.47	-0.18 ~ 0.08	1.24 ~ 1.46	0.08 ~ 0.32
	実験値 [3]	1.41	0.49	1.36	0.02	1.34	0.24
InP	計算値	1.07 ~ 1.29	0.08 ~ 0.28	1.08 ~ 1.27	-0.99 ~ -0.64	1.08 ~ 1.27	-0.45 ~ -0.18
	実験値 [4]	1.30	0.11	1.22	-0.67	1.20	-0.27
InAs	計算値	1.12 ~ 1.36	0.09 ~ 0.29	1.26 ~ 1.30	-0.88 ~ -0.53	1.09 ~ 1.28	-0.38 ~ -0.11
	実験値 [5]	1.40	0.13	1.26	-0.47	1.23	-0.16
InSb	計算値	1.20 ~ 1.45	0.15 ~ 0.36	1.18 ~ 1.39	-0.80 ~ -0.43	1.18 ~ 1.38	-0.32 ~ -0.03
	実験値 [6]	1.37	0.19	1.25	-0.33	1.22	-0.07
ZnS	計算値	1.17 ~ 1.39	0.08 ~ 0.27	1.08 ~ 1.27	-0.77 ~ -0.39	1.05 ~ 1.24	-0.31 ~ -0.03
ZnSe	計算値	1.34 ~ 1.58	0.07 ~ 0.24	1.12 ~ 1.31	-0.63 ~ -0.26	1.07 ~ 1.25	-0.22 ~ 0.03
	実験値 [7]	1.44	0.16	1.30	-0.59	1.26	-0.14
ZnTe	計算値	1.38 ~ 1.62	0.13 ~ 0.34	1.26 ~ 1.47	-0.50 ~ -0.15	1.23 ~ 1.43	-0.18 ~ 0.08
	実験値 [7]	1.55	0.20	1.41	-0.43	1.38	-0.11
CdTe	計算値	1.63 ~ 1.93	0.27 ~ 0.57	1.49 ~ 1.76	-0.52 ~ 0.04	1.46 ~ 1.71	-0.09 ~ 0.33

2におけるその傾向は, Fig. 1のそれと一致している。

第三に, 等式(17)を用いて得られた零圧力での $[100]$ -,  $[110]$ -及び $[111]$ -方向の長波長フォノンモード Grüneisen パラメータ  $r_i(\mathbf{q} \rightarrow 0)$ の数值結果は, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe に関して, Table 2に示される。GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnSe及び ZnTe に関する計算結果の実験値 [1-7]との一致は良い。更に, 対称性の良い方向の長波長モード Grüneisen パラメータ  $r_i(\mathbf{q} \rightarrow 0)$ の体積依存性は, Fig. 3(a)-(c)に代表的に GaP に関して示される。図中の点は大気圧下での実験値 [1]を示す。長波長 LA モード Grüneisen パラメータは圧縮体積の関数として若干減少し, 対応する TA モード Grüneisen パラメータは大きく減少する。圧力微係数と長波長モード Grüneisen パラメータの得られた体積依存性は, これらの化合物の高圧下での非調和性と高圧特性を研究する上で有用である。

これらの数值計算は, 東北大学大型計算機センター ACOS-6 S1000 システムによって行われた。

#### 参考文献

- 1) Y. K. Yogurtcu, A. J. Miller and G. A. Saunders, J. Phys. Chem. Solids **42** (1981) 49.
- 2) H. J. McSkimin, A. Jayaraman and P. Andreatch, J. Appl. Phys. **38** (1967) 2362.
- 3) H. J. McSkimin, A. Jayaraman, P. Andreatch and T. B. Bateman, J. Appl. Phys. **39** (1968) 4127.
- 4) D. N. Nichols, D. S. Rimai and R. J. Sladek, Solid State Commun. **36** (1980) 667.
- 5) D. A. Smyt and D. E. Schuele, unpublished.
- 6) G. I. Peresada, Soviet Phys. - Solid State - **14** (1972) 1546.
- 7) B. H. Lee, J. Appl. Phys. **41** (1970) 2988.
- 8) 加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究, **41** (1984) 457.
- 9) 相馬俊信・加賀屋弘子, 物性研究, **42** (1984) 9.