

半導体化合物の比熱の計算

秋田大学・鉱山学部 共通講座 加賀屋弘子・相馬俊信^{*)}

(1986年3月3日受理)

要 旨

13種の正四面体的配置をとる半導体化合物即ちAlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe及びCdTeに関する比熱の温度依存性は, AlPとAlAsに関しては実験的に報告されていないが, 我々が提案した結合力を用いて第一原理から理論的に研究される。低温での比熱は, ブリルアン帯内の和を対称性の良い方向での重みつき平均で置き換える, 通常用いられる簡単化された方法では満足に得られない。更に, 定圧比熱と定積比熱との間の違いは, 定量的に評価され, この寄与は重要ではない。温度依存性の比熱の得られた結果は, これらの半導体化合物の実験値を評価する上で又, 非調和効果を研究するのに有用である。

§ 1 序 論

正四面体配置をとる半導体化合物の熱的性質に関して, 低温での負の熱膨張は圧力誘起相転移に関連する興味ある研究課題である。以前, 我々^{1,2)}は, 弾性スティフネス定数の実験的な圧力依存性とモード Grüneisen パラメーターに関する一次内挿式による現象論を提案し, 正四面体的配置をとる共有結合性化合物即ちGaP, GaAs, GaSb, InP, InSb, ZnS, ZnSe及びZnTeに関する熱膨張と格子振動への圧縮効果を研究した。これらの研究^{1,2)}において, 我々は, 低温でのこれらの化合物の負の熱膨張が, 圧縮化でのTAフォノンの軟化に密接に関連し, 他の正四面体的配置をとる共有結合性化合物とは異なり, GaPの線熱膨張係数は低温では負にならないことを得た。

AlPとAlAsの熱的性質についての実験値は得られていない。AlPとAlAsを除いて, 比熱の実験値³⁻⁷⁾は得られている。正四面体的配置をとる化合物の格子振動についての理論的研究は, 現象論的パラメータモデル即ち剛体イオンモデル, 殻モデル及び結合力モデル等で精力

^{*)}Hiroko KAGAYA and Toshinobu SOMA

的に研究されている。最近、我々⁸⁾は、擬ポテンシャル法に基づく共有結合相互作用に加えて、部分的にイオン結合相互作用を含むことによって、正四面体的配置をとる共有結合性化合物の電子論を提案し、AIPとAlAsについては実験的に報告されていないが、13種の正四面体的配置をとる化合物のフォノン曲線の計算へ適用した。更に、我々⁹⁾は、NaCl型構造への圧力誘起相転移を研究し、これらの化合物の相転移を含む状態方程式と体積弾性率の体積依存性を研究した。本研究で、我々は、我々の最近の研究⁸⁾を用いて第一原理からAIP, AlAs及びAlSbを含む13種の化合物の比熱の温度依存性に関して得られた結果を報告する。

§ 2 数値計算結果と議論

定積比熱は、次の様に与えられる。

$$C_v = \sum_{i,q} C_i(\mathbf{q}) \quad (1)$$

ここで、 $C_i(\mathbf{q})$ はフォノン振動数 $\nu_i(\mathbf{q})$ を持つ対応するモードの寄与であり、次の様に与えられる。

$$C_i(\mathbf{q}) = \frac{Nk_B(h\nu_i(\mathbf{q})/k_B T)^2 \exp(h\nu_i(\mathbf{q})/k_B T)}{(\exp(h\nu_i(\mathbf{q})/k_B T) - 1)^2} \quad (2)$$

高温で、 C_v は一定値 $3Nk_B$ に近づき、低温極限では、 C_v は T^3 に比例して零になる。比熱の電子系の寄与は、金属の自由電子論から得られ、 T に比例するが、この項は金属結晶に関して $T < 1K$ の十分低い温度のみで重要である。

等式(1)の総和は、振動数 $\nu_i(\mathbf{q})$ のフォノンモードのブリルアン帯内の N 個の \mathbf{q} 点全部と6個の i 分枝に渡る。ブリルアン帯の対称性を考慮して、次の様な範囲でフォノン振動数を決定すると十分である。

$$\mathbf{q} = \frac{\pi}{a} \frac{1}{16} (n_x, n_y, n_z) \quad (3)$$

但し、 n_x, n_y, n_z は正の整数で次の不等式即ち、 $0 \leq n_z \leq n_y \leq n_x \leq 16$ と $n_x + n_y + n_z \leq 24$ を満足し、 a は格子定数である。この領域は、ブリルアン帯の既約 $1/48$ で149点を含む。 $\nu_i(\mathbf{q})$ を得るために、我々は以前の取扱い⁸⁾を用いて、AIP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe及びCaTeに関して得られた比熱の温度依存性をそれぞれFig. 1(a)–(m)に示す。これらの図中で、低温での C_v の拡大図も又示され、これらはHubbard型遮蔽関数⁸⁾で得られた結果である。遮蔽関数に関して異なる型を

用いることによる C_v の影響は高温部では小さく、低温部ではいく分か認められている。計算された比熱の変動範囲は、AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs,

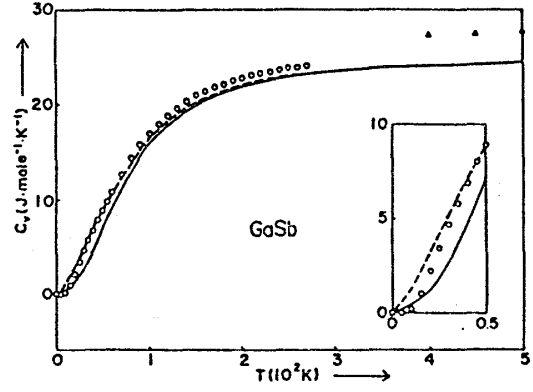
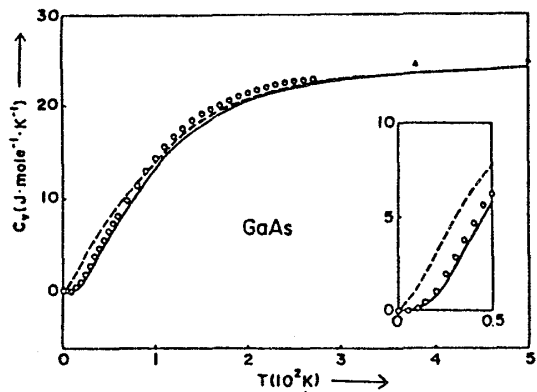
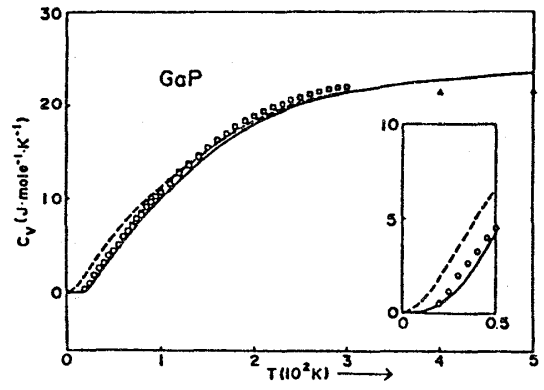
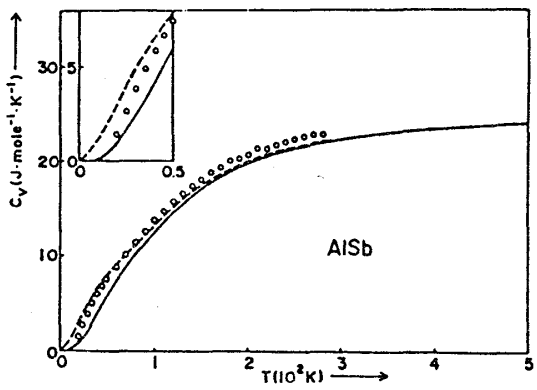
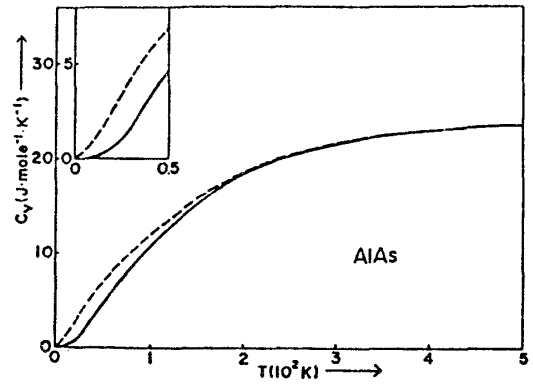
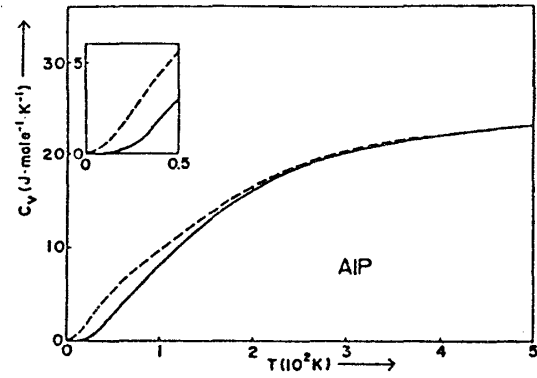


Fig. 1 (e)

Fig. 1 (f)

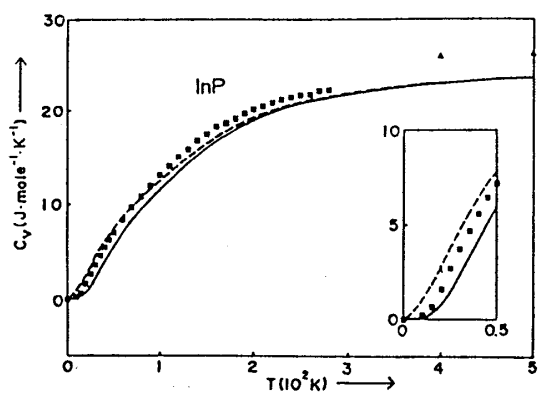


Fig. 1 (g)

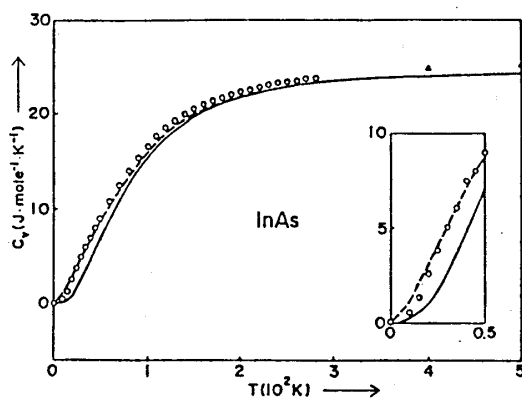


Fig. 1 (h)

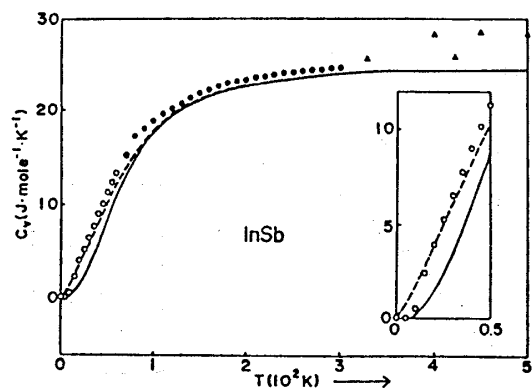


Fig. 1 (i)

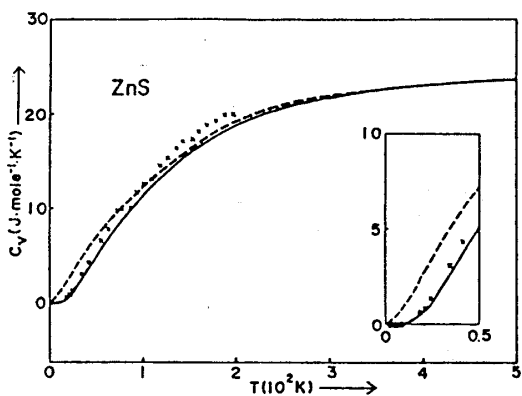


Fig. 1 (j)

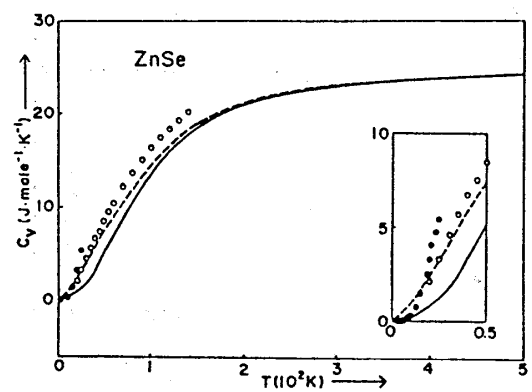


Fig. 1 (k)

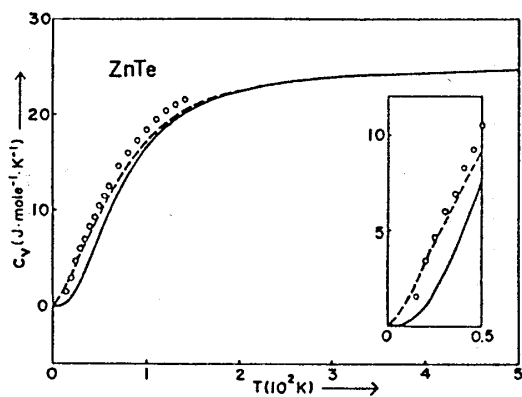


Fig. 1 (l)

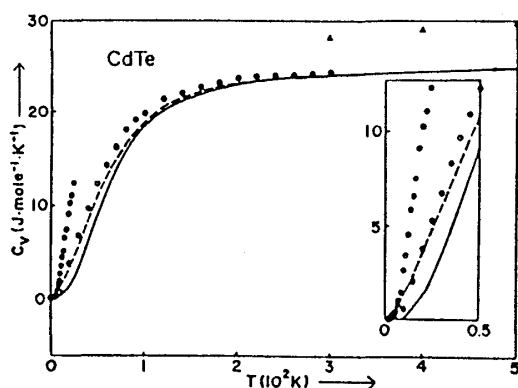


Fig. 1 (m)

InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe及びCdTe
 に関して、それぞれ50Kで、13.4, 6.4,
 3.3, 7.0, 3.5, 2.9, 3.6, 2.5,
 2.6, 5.3, 3.1, 3.4, 3.2%以内,
 100Kで、2.4, 1.1, 1.0, 1.9, 1.2,
 1.2, 1.2, 1.4, 1.2, 1.9, 1.1,
 1.6, 1.3%以内である。次に、我々は
 (1)式と(3)式の中で荒く総和の置き換えを
 する。対称性の良い方向〔100〕,〔110〕
 及び〔111〕での重みつき平均でブリル

アン帯の既約1/48の部分全体の代わりとする。即ち、

$$\left. \begin{aligned} [100] : \mathbf{q} &= \frac{\pi}{a} \frac{1}{16} (n_x, 0, 0), \quad 0 \leq n_x \leq 16 \\ [110] : \mathbf{q} &= \frac{\pi}{a} \frac{1}{16} (n_x, n_x, 0), \quad 0 \leq n_x \leq 12 \\ [111] : \mathbf{q} &= \frac{\pi}{a} \frac{1}{16} (n_x, n_x, n_x), \quad 0 \leq n_x \leq 8 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

この様に簡単化された取扱いで得られた数値結果は Fig. 1 (a)–(m) に点線で示される。この簡単化されたモデルは通常採用されるが、しかし、低温では、 C_v の正確な値を与えない。Fig. 1 (c)–(m) 中の点は実験値³⁻⁷⁾である。更に、デバイ温度 θ_D の温度変化は、有用である。それゆえ、我々は Fig. 1 の実線に対応して、Fig. 2 に温度の関数としてデバイ温度 θ_D の計算結果を GaP, InP, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe に関して、それぞれ示す。

Fig. 1 (c)–(m) の実験値³⁻⁷⁾は、定圧比熱 C_p である。 C_p と C_v の間の違いは次の様に概算される。

$$C_p - C_v = 9TV\alpha^2 B_T \quad (5)$$

ここで、 B_T 、 α 及び V は、等温体積弾性率、線熱膨張係数及び結晶体積である。我々は、 α に関する実験値¹⁰⁾の内挿、外挿曲線と InP の計算値²⁾及び B_T に関する理論値⁸⁾を用いて、AlP, AlAs 及び InAs を除く正四面体的配置

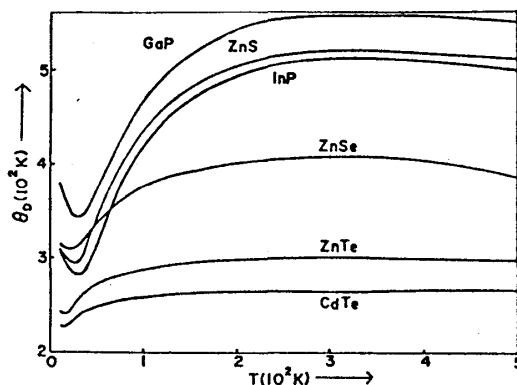


Fig. 2

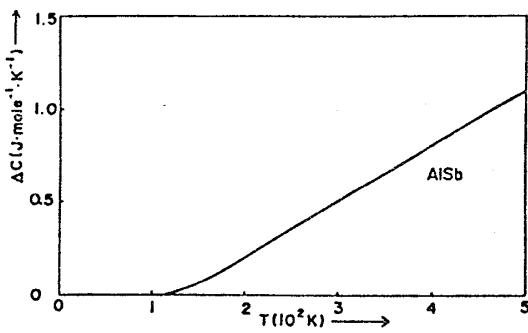


Fig. 3 (a)

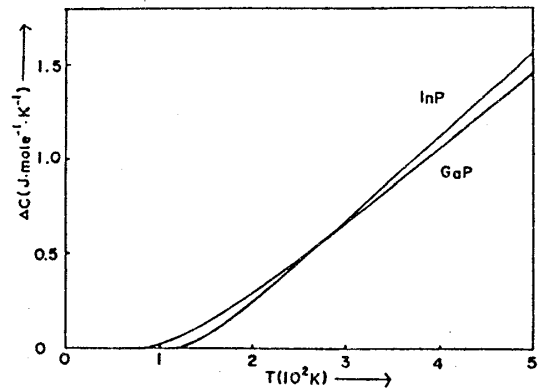


Fig. 3 (b)

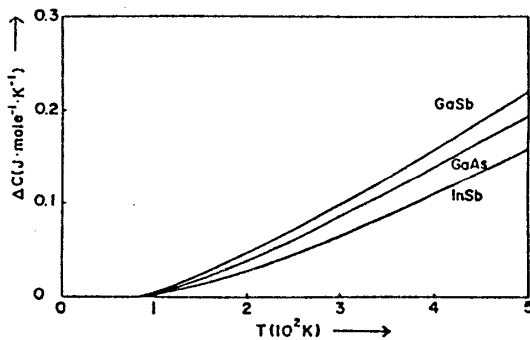


Fig. 3 (c)

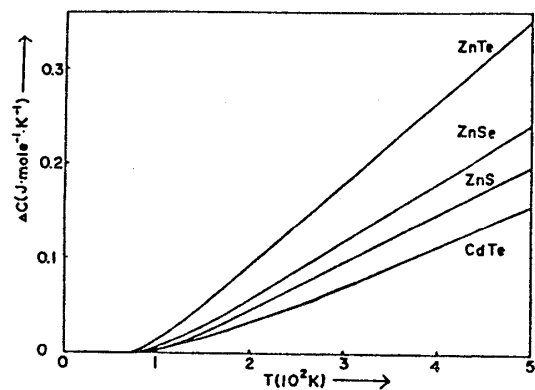


Fig. 3 (d)

をとる半導体化合物の $\Delta C = C_p - C_v$ を計算し, Fig. 3(a) - (d) に得られた結果を示す。AlP, AlAs 及び InAs に関して, 熱膨張の実験値は利用出来ない。Fig. 2 から, 我々は, 差 ΔC は低温で無視出来, 高温領域でさえ定量的に重要でないことがわかる。結論として, 我々は第一原理から 13 種の正四面体的配置をとる半導体化合物の理論的な比熱を得, そして, 我々の概算値は, 比熱についての実験情報を提供し, これら化合物の非調和効果を研究するのに有効である。

この数値計算は, 東北大学大型計算機センター ACOS-6 S 1000 システムによって行なわれた。

参考文献

- 1) 相馬俊信・松尾弘子・斎藤泰昭, 物性研究 35 (1981) 223.
- 2) 佐藤淳子・加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究 38 (1982) 41.
- 3) 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.

- 4) J. C. Irwin and J. Lacombe, *J. appl. Phys.* **45** (1974) 567.
- 5) V. V. Tarassov and A. F. Demidenko, *phys. stat. sol.* **30** (1968) 147.
- 6) J. A. Birch, *J. Phys.* **C8** (1975) 2043.
- 7) A. P. Rusakov, Yu. Kh. Vekilov and A. E. Kadyshevich, *Soviet Phys. —Solid State—*, **12** (1971) 2618.
- 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.
- 10) Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor and T. Y. R. Lee, *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. **12** (1975) and Vol. **13** (1977); *Thermal Expansion* IFI/Plenum, New York, in which comprehensive references are cited.