物性研究 49 −6 (1988 −3)

Si − Ge 系の状態図への圧縮効果の影響

秋田大・鉱山　加賀屋弘子・相馬俊信*)

(1988年2月6日受理)

要　旨

Si - Ge 系の状態図への圧縮効果が擬ポテンシャルに基づく電子論を用い，格子振動の寄与を考慮することによって調べられる。混合相の領域は圧力下で増加し，混合相の頂点は10kbarにつき約6Kの割合で上昇する。圧縮下での融解曲線は温度の降下をもたらす。

§1　序　　論

二元合金の状態図は大気圧下で幅広く得られている (例えば，〔1〕参照)。 融解曲線と溶解度は圧縮下で変化するから，状態図に関する圧縮効果は興味深い課題である。Si - Ge 系では，融点近くの固相−液相の境界は，実験的に得られ〔1〕，そして，混合エネルギーのX線拡散測定からSi - Ge 固溶体中の分離の傾向があることが報告された〔2〕。以前に，我々〔3〕は擬ポテンシャル法と高次の摂動論に基づき仮想結晶近似と擬合金原子モデルを用いて，Si - Ge 固溶体の電子論的取扱いを提唱した。大気圧下でのSi - Ge 系の状態図に関して，我々は実験値と一致する融解曲線を得，低温での２相の混合相の存在を予言した。本研究では，第一に格子振動の寄与なしに，Si - Ge 系の低温での状態図に関する圧縮効果を研究する。最近，我々〔4〕はSi，Ge のバルク物性への格子振動の寄与を研究したが，これらの寄与は混晶の状態図と相転移の温度依存性の詳細に重要である。第二に，格子振動の寄与〔4〕を考慮することによって，擬ポテンシャルに基づく以前の電子論〔3〕を用いてSi - Ge 系の状態図に関する圧縮効果の得られた結果を報告する。

§2　低温での状態図への圧縮効果

圧力P の下で，$Si_{1-x}Ge_x$に関する生成熱 $\Delta E(x, P)$ は，固溶体 $E(x, P)$ と混合相 $E_{mix}(x, P)$ の間のエネルギー差で定義され，次の様に与えられる。

*) Hiroko KAGAYA and Toshinobu SOMA

$$\Delta E(x, P) = E(x, P) - E_{\mathrm{mix}}(x, P) \tag{1}$$

$$E_{\mathrm{mix}}(x, P) = (1-x)E^{\mathrm{Si}}(x=0, P) + x \cdot E^{\mathrm{Ge}}(x=1, P) \tag{2}$$

仮想結晶近似〔3〕，局所的 Heine-Abarenkov 型ポテンシャル及び誘電遮蔽関数の５つの近似〔4〕を用いて，圧力Pの下での$Si_{1-x}Ge_x$固溶体の結晶エネルギー$E(x, P)$は，我々の以前の状態方程式〔5〕によって対応する１原子当りの体積に対して得られる。Fig. 1に圧力$P=0$，30，60及び 90 kbarでの$Si_{1-x}Ge_x$系の生成熱$\Delta E(x, P)$を示す。ここで，誘電遮蔽関数への Hubbard 型交換補正を用いる。更に，Fig. 2に同じHubbard 遮蔽関数を用いた$P=0$，30，60及び 90kbarでの生成熱の濃度比$\Delta E(x, P)/[x(1-x)]$を示す。ここで，$\Delta E(x, P)/[x(1-x)]$の最小２乗近似は，次式で与えられる様にGeの原子濃度xに対して直線的に変化する。

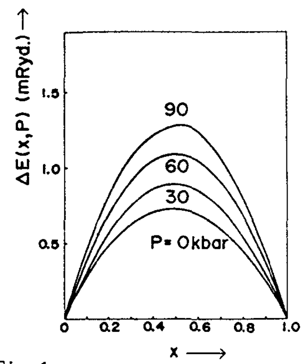

Fig.1

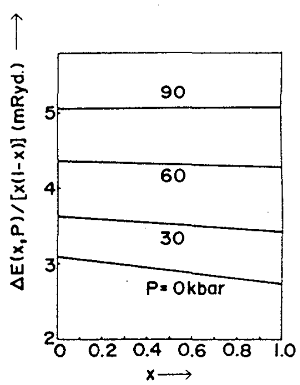

Fig.2

$$\Delta E(x, P)/[x(1-x)] = a + bx \tag{3}$$

Table 1 に，(i) Hubbard-Sham，(ii) Hubbard，(iii) Kleinman-Langreth-Sham，(iv) Kleinman-Langreth 及び(v) Vashishta-Singwi の遮蔽関数への５つの近似〔4〕について０から90kbarまで10 kbar きざみの圧力Pでのa及びb（mRyd.）の値を示す。Fig. 1，２及び Table 1 か

Table 1

P	(i) a	(i) b	(ii) a	(ii) b	(iii) a	(iii) b	(iv) a	(iv) b	(v) a	(v) b
0	3.199	−0.363	3.083	−0.347	2.850	−0.325	2.641	−0.294	2.356	−0.261
10	3.293	−0.309	3.177	−0.293	2.944	−0.272	2.736	−0.241	2.450	−0.207
20	3.497	−0.251	3.382	−0.235	3.149	−0.214	2.940	−0.183	2.654	−0.149
30	3.741	−0.222	3.626	−0.207	3.393	−0.186	3.184	−0.154	2.898	−0.121
40	4.003	−0.185	3.887	−0.169	3.654	−0.148	3.445	−0.117	3.159	−0.083
50	4.246	−0.123	4.131	−0.107	3.898	−0.086	3.689	−0.055	3.403	−0.021
60	4.479	−0.096	4.363	−0.080	4.130	−0.059	3.921	−0.028	3.636	0.006
70	4.716	−0.010	4.600	0.006	4.375	0.027	4.158	0.058	3.872	0.092
80	4.980	−0.046	4.865	−0.031	4.632	−0.009	4.423	0.022	4.137	0.056
90	5.181	−0.007	5.066	0.008	4.833	0.030	4.624	0.061	4.338	0.095

ら，生成熱は結晶が圧縮されるにつれて増加し，Si-Ge系に関する $\Delta E(x, P)/[x(1-x)]$ の近似的一定性が圧縮下でより満足されることがわかる。

状態図の計算で，我々は，圧力P(kbar)，温度T(K)の下での固溶体のHelmholtz自由エネルギー$F_s(x, P, T)$を必要とし，次式でSi_{1-x}-Ge_xに関するHelmholtz生成自由エネルギー$F'_s(x, P, T)$を取扱う。

$$F'_s(x, P, T) = \Delta E(x, P) + kT[x \cdot \ln(x) + (1-x)\ln(1-x)] \tag{4}$$

ここで，内部エネルギーへの熱振動の寄与と熱的エントロピーは合金の構成に依存せず，原子配列エントロピーも又，ランダムの分布と無関係とみなす。固定圧力P下での3つの代表的な温度，すなわち$T_1 < T_2 < T_3$における$F'_s(x, P, T)$の数値によって，我々は低温部での$Si_{1-x}Ge_x$系での状態図に関する次の3つの場合を得る。

T_1で，$F'_s(x, P, T)$は全てのxの領域で正になり，Si-Ge系は不溶となる。T_2で，$F'_s(x, P, T)$の共通接線上の2つの接点は相境界を表わす。更に，T_3で$F'_s(x, P, T)$はxの全ての領域で負となり，Si－Ge系は安定した固溶体を形成する。Fig. 3 で，$P = 0$，30，60及び90 kbarでのFig.1中の生成熱を用いて得られたSi－Ge系の溶解極限を示す。遮蔽関数の違いによる計算された溶解極限の変動の幅は，大気圧下$P = 0$の場合とほとんど同様である（〔3〕参照）。実験的に，混合エネルギーのX線散乱測定からSi－Ge固溶体の分離の傾向が報告されている〔2〕。Fig.3 から，Si－Ge系に関して混合相の領域は圧力下で増加し，0.5付近の混合相の頂点は10kbar毎に約18Kの割合で上昇する。

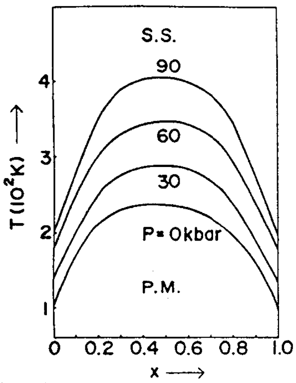

Fig. 3

§3 熱振動の考慮による定式化

$Si_{1-x}Ge_x$系の生成熱$\Delta E(x, T)$は固溶体と混合相の間のエネルギー差として定義され，次式で与えられる。

$$\Delta E(x, T) = \Delta E(x) + \Delta U(x, T) \tag{5}$$

$$\Delta E(x) = E(x) - E_{mix}(x) \tag{6}$$

$$E_{mix}(x) = (1-x)E^{Si}(x=0) + x \cdot E^{Ge}(x=1) \tag{7}$$

$$\Delta U(x, T) = (1-x)U^{Si}(x, T) + x \cdot U^{Ge}(x, T) - U_{mix}(x, T) \tag{8}$$

$$U_{\text{mix}}(x, T) = (1-x)U^{\text{Si}}(x=0, T) + x \cdot U^{\text{Ge}}(x=1, T) \tag{9}$$

$$U^{\text{Si(Ge)}}(x, T) = \sum_{i,\boldsymbol{q}} h\nu_i^{\text{Si(Ge)}}(\boldsymbol{q}, x)\left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu_i^{\text{Si(Ge)}}(\boldsymbol{q},x)/kT} - 1}\right\} \tag{10}$$

$\varDelta E(x)$と$\varDelta U(x, T)$はそれぞれ静的結晶エネルギーと格子振動項からの生成熱への寄与である。固溶体のHelmholtz生成自由エネルギーの$F_s'(x, T)$は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} F_s'(x, T) = {} & \varDelta E(x) + kT\{(1-x)\ln(1-x) + x \cdot \ln(x)\} \\ & + (1-x)F^{\text{Si}}(x, T) + x \cdot F^{\text{Ge}}(x, T) \\ & - \{(1-x)F^{\text{Si}}(x=0, T) + x \cdot F^{\text{Ge}}(x=1, T)\} \end{aligned} \tag{11}$$

$$F^{\text{Si(Ge)}}(x, T) = kT\sum_{i,\boldsymbol{q}} \ln\left\{2\sinh\left[\frac{h\nu_i^{\text{Si(Ge)}}(\boldsymbol{q}, x)}{2kT}\right]\right\} \tag{12}$$

圧力Pの下で$Si_{1-x}Ge_x$系の生成熱$\varDelta E(x, P, T)$は静的結晶エネルギーと格子振動エネルギーの両方の圧縮効果を考慮することによって得られ，次のように与えられる。

$$\varDelta E(x, P, T) = \varDelta E(x, P) + \varDelta U(x, P, T) \tag{13}$$

$$\begin{aligned} \varDelta U(x, P, T) = {} & (1-x)U^{\text{Si}}(x, P, T) + x \cdot U^{\text{Ge}}(x, P, T) \\ & - U_{\text{mix}}(x, P, T) \end{aligned} \tag{14}$$

$$U_{\text{mix}}(x, P, T) = (1-x)U^{\text{Si}}(x=0, P, T) + x \cdot U^{\text{Ge}}(x=0, P, T) \tag{15}$$

$$\begin{aligned} U^{\text{Si(Ge)}}(x, P, T) = {} & \sum_{i,\boldsymbol{q}} h\nu_i^{\text{Si(Ge)}}(\boldsymbol{q}, x, P) \\ & \times \left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu_i^{\text{Si(Ge)}}(\boldsymbol{q}, x, P)/kT} - 1}\right\} \end{aligned} \tag{16}$$

同様に，固溶体の圧力下でのHelmholtz生成自由エネルギー$F_s'(x, P, T)$は次の様に与えられる。

$$\begin{aligned} F_s'(x, P, T) = {} & \varDelta E(x, P) + kT\{(1-x)\ln(1-x) + x \cdot \ln(x)\} \\ & + (1-x)F^{\text{Si}}(x, P, T) + x \cdot F^{\text{Ge}}(x, P, T) \\ & - \{(1-x)F^{\text{Si}}(x=0, P, T) + x \cdot F^{\text{Ge}}(x=1, P, T)\} \end{aligned} \tag{17}$$

$$F^{\text{Si(Ge)}}(x, P, T) = kT\sum_{i,\boldsymbol{q}} \ln\left\{2\sinh\left[\frac{h\nu_i^{\text{Si(Ge)}}(\boldsymbol{q}, x, P)}{2kT}\right]\right\} \tag{18}$$

液体相に関する圧力下でのHelmholtz生成自由エネルギー $F_l'(x, P, T)$ は次の様に与えられる。

$$F_l'(x, P, T) = \Delta E_l(x, P, T) + (1-x)L^{\mathrm{Si}} + x \cdot L^{\mathrm{Ge}} - \Delta S_{\mathrm{m}}(x, P)T + kT\{(1-x)\ln(1-x) + x \cdot \ln(x)\} \qquad (19)$$

ここで，溶解に関するエントロピー変化 $\Delta S_{\mathrm{m}}(x, P)$ は次式で近似される。

$$\Delta S_{\mathrm{m}}(x, P) = (1-x)\frac{L^{\mathrm{Si}}}{T_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Si}}(P)} + x\frac{L^{\mathrm{Ge}}}{T_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ge}}(P)} \qquad (20)$$

更に，$T_{\mathrm{m}}(P)$ と L はそれぞれ圧縮下の融点と融解熱である。(19)式中で。液相に関する圧力下での生成熱は，静的エネルギー部分と動的熱振動の部分の両方の寄与を含む。

§4　熱振動の考慮による定量的結果

我々は，局所的 Heine-Abarenkov 型ポテンシャルと誘電遮蔽関数への5つの近似〔4〕を用いて，Si - Ge 系に関する静的結晶エネルギー〔3〕と格子振動項〔6〕からの寄与を計算するために以前の取扱いを採用する。第一に，圧力下での格子振動項から生成熱への寄与を計算し，それぞれ Fig. 4 に代表的な温度での $\Delta E(x, T)$，Fig. 5 に $\Delta U(x, T)$ を示す。これらのの図及び以下の図中で，誘電遮蔽関数へのHubbardによる交換補正で得られた結果が与えられ，他の遮蔽関数による変動の幅は以前の研究〔4〕で示される。 Fig. 4 と 5 から，格子振動部分からの寄与は静的結晶エネルギーの寄与と比較して特に高温部で小さいことがわかる。更に，遮蔽関数の型の違いによる $\Delta U(x, T)$ に関して得られた結果の変動幅は，目盛的に感知出来ない。

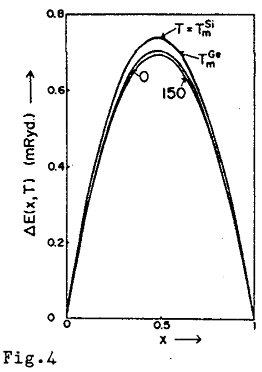

Fig.4

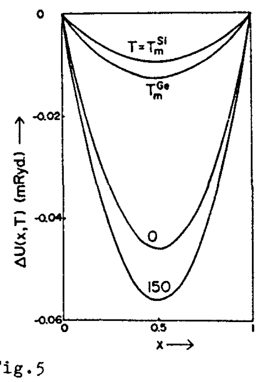

Fig.5

次に，我々は固溶体の生成熱 $\Delta E(x, P, T)$ に関する圧縮効果を考慮する。実際の計算は，$\mathrm{Si}_{1-x}\mathrm{Ge}_x$ 系に関する我々の以前の状態方程式〔5〕によって対応する1原子当りの体積を用いて実行される。§2 で，我々は結晶エネルギー部分に相当する寄与 $\Delta E(x, P)$ を報告した。格子振動項からの寄与に相当する(14)〜(16)式中の $\Delta U(x, P, T)$ を得るために， Si ，Ge〔7〕及び $\mathrm{Si}_{1-x}\mathrm{Ge}_x$ 系〔8〕のフォノン振動数に対する圧縮効果を用いる。我々は，Fig. 4 と Fig. 5 におけるHubbard型遮蔽

関数による$P=0$，30，60及び90kbarで代表的な温度でのxに対する比$\Delta E(x, P, T)/[x(1-x)]$をそれぞれFig. 6 (a), (b), (c)及び(d)に示す。$\Delta E(x, P, T)/[x(1-x)]$の得られた結果は，固定された温度でGeの原子濃度に関してほぼ直線的に変化する。大気圧下($P\simeq 0$)で，$\Delta E(x, P, T)/[x(1-x)]$対$x$の勾配は温度に依存せず，荒っぽく見れば一定である。圧縮下で，$\Delta E(x, P, T)/[x(1-x)]$対$x$の勾配は温度に依存し，高温部でゆるやかである。Fig. 6中の融点$T_m^{Si}(P)$と$T_m^{Ge}(P)$は圧力に依存し，平均二乗変位とリンデマンの融解則〔10〕を用いることによって得られる〔9〕。更に，$P=0$，30，60及び90kbarにおける代表的な原子濃度$x=0$，0.5，1での比$\Delta E(x, P, T)/[x(1-x)]$対温度$T$をそれぞれFig. 7 (a), (b), (c)及び(d)に示す。Tに対する$\Delta E(x, P, T)/[x(1-x)]$の得られた結果は低温部で著しく温度に依存し，高温部で一定値に漸近する。圧縮下で，$\Delta E(x, P, T)/[x(1-x)]$対$T$は比較的中間の温度で飽和する傾向があり，この傾向は，圧縮下での融解曲線降下に関連する。

第三に，我々は低温部でのSi-Ge系の状態図を考慮する。3つの代表的な温度での$F_s'(x, P=30, T)$の数値をFig. 8に示す。100Kで，$F_s'(x, P=30, T)$はxの全ての領域で正になり，Si-Ge系は溶け合わない。200Kで，$F_s'(x, P=30, T)$の共通接線上の2つの接点は相境界の位置を定める。更に，

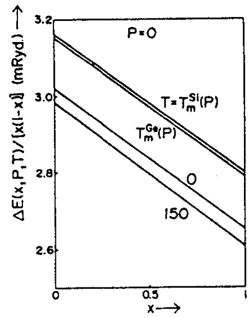

Fig.6(a)

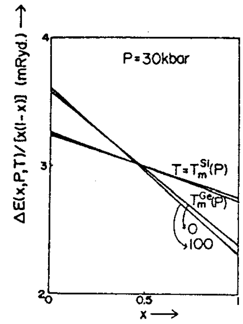

Fig.6(b)

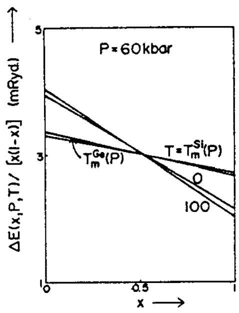

Fig.6(c)

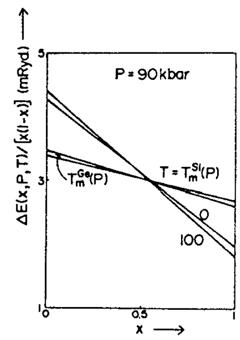

Fig.6(d)

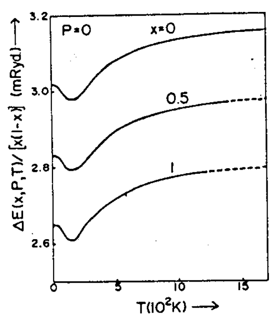

Fig.7(a)

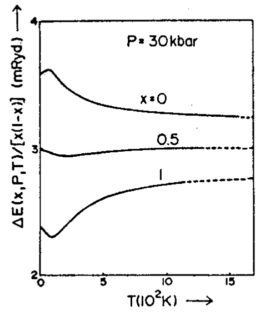

Fig.7(b)

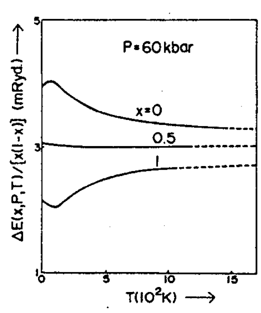

Fig.7(c)

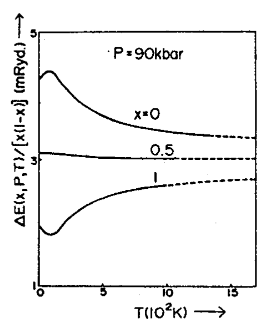

Fig.7(d)

300Kで$F'_s(x, P=30, T)$はxの全ての領域で負となり，Si－Ge系は安定した固溶体を形成する。Fig. 9 で，我々は$P=0$，30，60及び90kbarでのSi－Ge系の融解極限を得る。Fig. 3 と 9から大気圧下で$x=0.5$付近の混合相の頂点に関して約10 Kの減少が，格子振動項を考慮することによって得られることがわかる。更に，Si－Ge系の混合相の部分が圧縮下で増加し，混合相の頂点が10kbar毎に約6 Kの割合で上昇することがわかる。後者の数値は，§2の格子振動の寄与なしに10kbar毎に約18Kの増加の値より小さい。その結果として，格子振動の寄与は低温でのSi－Ge系の状態図に定量的に重要であることがわかり，室温での安定した固溶体が90kbarのような高圧下においてさえも存在することを予言する。

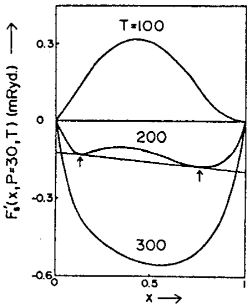

Fig.8

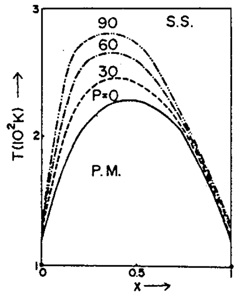

Fig.9

最後に，我々は圧縮下での融点近傍の状態図を考慮する。温度が上がるにつれて格子振動の平均二乗変位は大きくなり，固体格子の融解がリンデマンの融解則〔10〕からもたらされる。以前に，我々は格子振動数の圧縮効果を用いてSiとGeの融解温度の圧縮効果を得た。圧縮下での融解曲線を評価する上で，我々は液相に関する(19)式の圧縮下での生成熱$\Delta E_l(x, P, T)$を必要とし，次の思いきった近似を導入する。格子振動部分の圧縮効果は融点すなわち(20)式の$T_m^{Si}(P)$と$T_m^{Ge}(P)$の決定に本質的であり，融点近傍の格子振動の寄与は固相と液相の両方に関して同じであるとみなされる。後者は，(17)式と(19)式での両方のHelmholtz生成自由エネルギーに関して格子振動項の省略をもたらす。更に，液相に関する圧縮下での生成熱$\Delta E_l(x, P)$は一定，すなわち$\Delta E_l(x, P) \simeq \Delta E_l(x, P=0) = cx(1-x)$（ここで$c=2.8$ mRyd.〔3〕）となるとみなされる。我々は，3つの代表的な温度での格子振動項なしの自由エネルギー曲線$F'_s(x, P=30, T)$と$F'_l(x, P=30, T)$をFig. 10 (a), (b)及び(c)に示す。1100Kで$F'_s(x, P=30, T)$はxの全ての領域で$F'_l(x, P=30, T)$の下に位置し，Si－Ge系は固相を形成する。

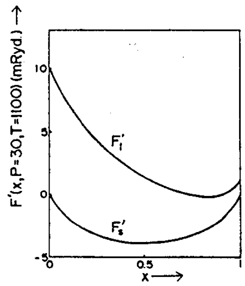

Fig.10(a)

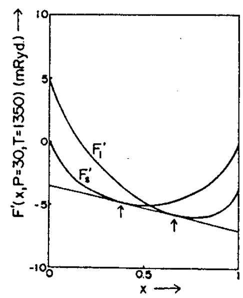

Fig.10(b)

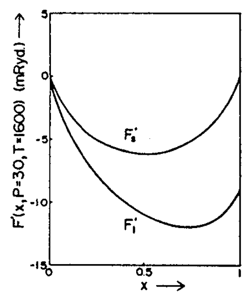

Fig.10(c)

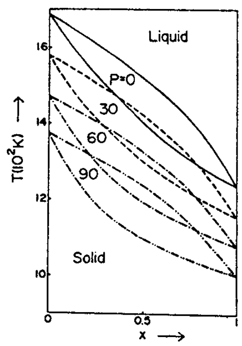

Fig.11

1350Kで$F'_s(x, P=30, T)$と$F'_l(x, P=30, T)$の曲線は交差し，共通接線上の２つの接点は相境界を決定する。更に，1600Kで$F'_s(x, P=30, T)$はxの全ての領域で$F'_l(x, P=30, T)$の上に位置し，Si-Ge系は液相に変わる。我々は，$P=0$，30，60及び90 kbarでのSi-Ge系の融点近傍の計算された状態図をFig. 11に示す。Fig. 11から，Si-Ge系の圧縮下の融解曲線は温度による降下を示すことがわかる。計算された融解曲線の変動の幅は，主にSiとGe〔9〕の圧縮下での融点の変動幅によってもたらされる。本数値計算は東北大学大型計算機センターACOS 6 S 1000システムによって実行された。

参考文献

〔1〕M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys,* McGraw-Hill Publ. Co., New York 1958.

〔2〕V. T. Bublik, S. S. Gorelik, A. A. Zaisev and A. Y. Polyakov: phys. stat. sol. (b) **65** (1974) K79.

〔3〕相馬俊信・松尾弘子：固体物理，16（1981）552.

〔4〕加賀屋弘子・相馬俊信・東海林直美：物性研究，49（1988）No.4.

〔5〕相馬俊信・加賀屋弘子・岩波秀樹・佐藤淳子：物性研究，39（1983）234.

〔6〕木谷佳子・加賀屋弘子・相馬俊信：物性研究，44（1985）783.

〔7〕T. Soma: phys. stat. sol. (b) **99** (1980) 701.

〔8〕加賀屋弘子・相馬俊信・木谷佳子：物性研究，45（1985）1.

〔9〕加賀屋弘子・相馬俊信：物性研究，38（1982）33.

〔10〕F. Lindeman: Z. Phys. **11** (1910) 609.