物性研究 51－3（1988－12）

Si，Ge の熱物性への非調和効果

秋田大・鉱山　東海林直美*)
加賀屋弘子，相馬俊信**)

（1988年9月5日受理）

要　旨

SiとGeに関する比熱 C_Ω と線熱膨張係数 α の温度依存性が，擬ポテンシャルに基づく格子振動の方法を用いて第一原理から理論的に研究される。調和近似における C_Ω^h と α^h の得られた結果は，低温部でこれらの結晶の実験値と首尾一貫している。高温部で，比熱への非調和項の寄与 $C_\Omega^{ah}=C_\Omega^h(1+AT)$ が，Trivedi 達による表式を用いて計算される。体積弾性率 B_T の温度依存性は，静的結晶エネルギーに加えて，格子振動の寄与を考慮することによって定量的に得られる。更に，線熱膨張係数への非調和補正が高温部で評価される。比熱の非調和係数 A と体積弾性率 B_T の温度上昇による減少は，SiとGeに関して高温部で重要である。

§1. 序論

SiとGeの比熱［1－11］，線熱膨張係数［12－34］等の熱物性は実験的に研究され，負の熱膨張を含む定量的データはよく知られ，SiとGeに関して室温以下の低温部で確立されている。調和近似におけるSiとGeのこれらの熱物性は，現象論的取扱いを用いて理論的に研究されている［35－39］。調和近似において，比熱は高温部で一定値 $3Nk_B$ に近づく。高温部における比熱の増加の実験的傾向は，3次，4次等の項の非調和効果の寄与のためである。Maradudin達［40］は，f.c.c. 構造における最近接原子を含む特定の中心力モデルに対して，高温極限での3次と4次の項についての理論的表式を導出した。更に，Trivedi達［41, 42］は同様の表式をダイヤモンド型格子に拡張し，第2近接中心力モデルと現象論的Morseポテンシャルを用いて，高温部でのダイヤモンド型結晶の比熱に関する非調和効果を定量的に研究した。以前に，我々［43, 44］は，擬ポテンシャル法と局所的Heine-Abarenkov型ポテンシャルを用いて，SiとGeの格子振動を第一原理から定式化し，更に，格子振動数の体積効果［45］を定

*) Naomi SHOUJI（現，富士通K.K）
**) Hiroko KAGAYA and Toshinobu SOMA

量的に得た。本研究で，第一に，我々は我々の以前の取扱い［43－45］を用いて，調和近似におけるSiとGeの比熱と熱膨張の温度依存性を研究する。第二に，我々は比熱への非調和の寄与を計算するために，Trivedi達による定式［41, 42］を適用する。第三に，我々は自由エネルギーへの格子振動の寄与を考慮して，体積弾性率の温度依存性を得る。最後に，我々は，これらの共有結合性結晶の高温部での線熱膨張係数への非調和補正を評価する。

§ 2. 調和近似

調和近似における定積比熱 C_Ω^h は次のように与えられる。

$$C_\Omega^h = \sum_{i,\boldsymbol{q}} C_i(\boldsymbol{q}) \tag{1}$$

ここで，$C_i(\boldsymbol{q})$ は振動数 $\nu_i(\boldsymbol{q})$ の対応する調和振動子の熱容量で，次のように表わされる。

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

温度に依存するGrüneisen定数 γ を用いて，線熱膨張係数 α^h は理論的に次のように得られる。

$$\alpha^h = C_\Omega^h \gamma/(3B_T\Omega) \tag{3}$$

ここで，

$$\gamma = \sum_{i,\boldsymbol{q}} \gamma_i(\boldsymbol{q}) C_i(\boldsymbol{q}) / \sum_{i,\boldsymbol{q}} C_i(\boldsymbol{q}) \tag{4}$$

$$\gamma_i(\boldsymbol{q}) = -\frac{d\,[\ln \nu_i(\boldsymbol{q})]}{d\,[\ln \Omega]} \tag{5}$$

そして，B_T と Ω は等温体積弾性率と結晶体積である。(1)式と(4)式の総和は，ブリルアン帯の N 個の $\boldsymbol{q}$ 点全部（実際には，ブリルアン・ゾーンの既約1/48）とフォノン分散関係 $\nu_i(\boldsymbol{q})$，モードGrüneisenパラメータ $\gamma_i(\boldsymbol{q})$ の6個の i-分枝に渡る。$\nu_i(\boldsymbol{q})$ と $\gamma_i(\boldsymbol{q})$ を得るために，我々は以前の我々の取扱い［43－45］を採用する。我々は，SiとGeに関する C_Ω^h と α^h の温度依存性をそれぞれFig. 1と2に示す。これらの図中及び以降において，Hubbard型遮蔽関数を用いて計算された値が与えられ，低温部での拡大図も又示す。誘電関数［43］の型の違いによる計算値のばらつきは，$\nu_i(\boldsymbol{q})$［44］に関しては小さく，$\gamma_i(\boldsymbol{q})$［45］に関してはいく分感知される。従って，300 Kで C_Ω^h に対応するばらつきは約0.5％，α^h に関しては5％である。SiとGeに関して調和近似における C_Ω^h と α^h の我々の得た結果は，室温以下で実験値とよく一致する。

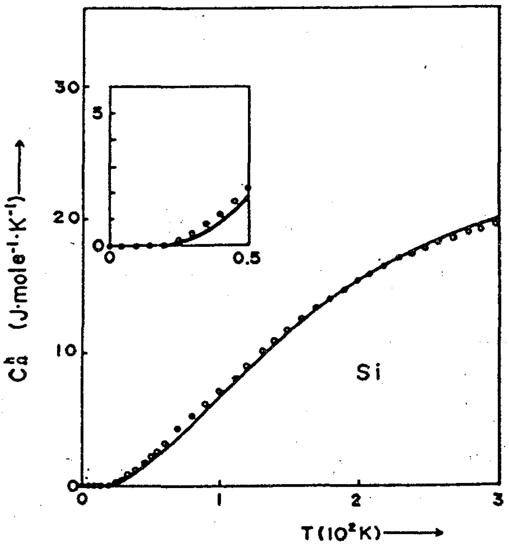

Fig.1(a)

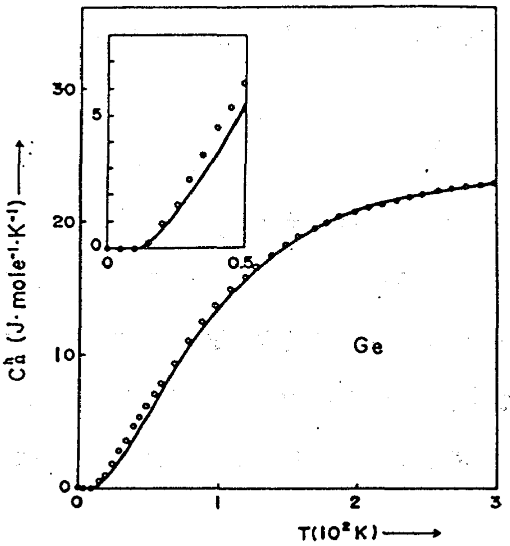

Fig.1(b)

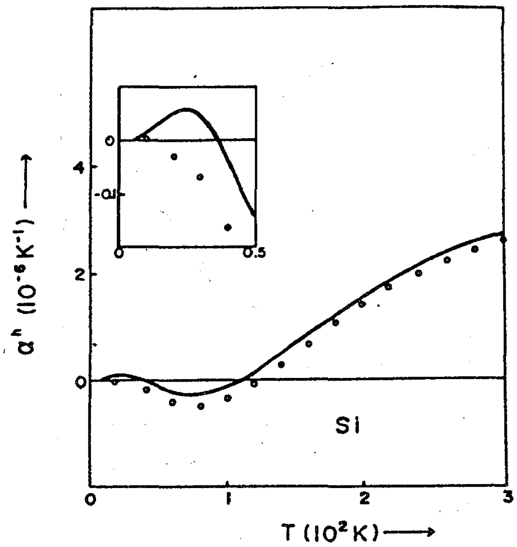

Fig.2(a)

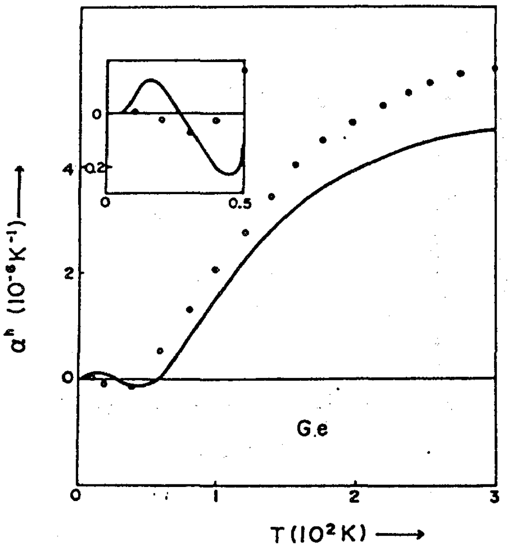

Fig.2(b)

§ 3. 比熱の非調和係数

調和近似で，定積比熱 C_Ω^h は高温部で $3Nk_B$ に近づく。すなわち，

$$\lim_{T\to\infty} C_\Omega^h = 3Nk_B \tag{6}$$

Trivedi 達 [41, 42] は，ダイヤモンド型格子に対して，第2近接中心力相互作用で高温極限における定積比熱 C_Ω^{ah} への3次と4次の項の寄与を導入した。非調和係数 A は次のように表わされる。

$$\lim_{T\to\infty} C_\Omega^{ah} = C_\Omega^h(1+AT) \tag{7}$$

ここで，A の詳細な内容は以前の研究 [41] に参照される。我々は，実験的に非調和係数 A を

評価する。実験的に得られた定圧比熱C_PとC_Ωの差は，次のように得られる。

$$C_P - C_\Omega = 9T\Omega\alpha^2 B_T \tag{8}$$

我々は，SiとGeに関する$(C_\Omega^{ah} - C_\Omega^{h})/C_\Omega^{h}$対$T$の得られた結果をそれぞれFig.3 (a)と(b)に示す。これらの図中で，我々はC_Ω^{ah}に関する実験値[5, 6, 10]の滑らかな曲線とC_Ω^{h}に関する計算値を選択する。Aの数値計算で，我々は局所的Heine-Abarenkovポテンシャル[43]を用いた振動数[44]と結合力[45]についての以前の取扱いを用いる。Table 1に，我々は遮蔽関数[43]の型の違いによる$A[10^{-4}K^{-1}]$の計算値を実験値[5, 6, 10, 11]と共に与える。Table1

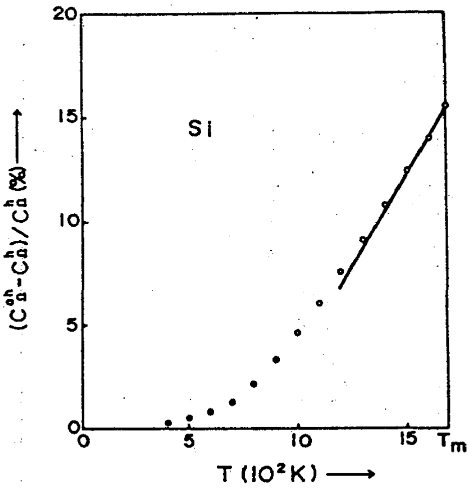

Fig.3 (a)

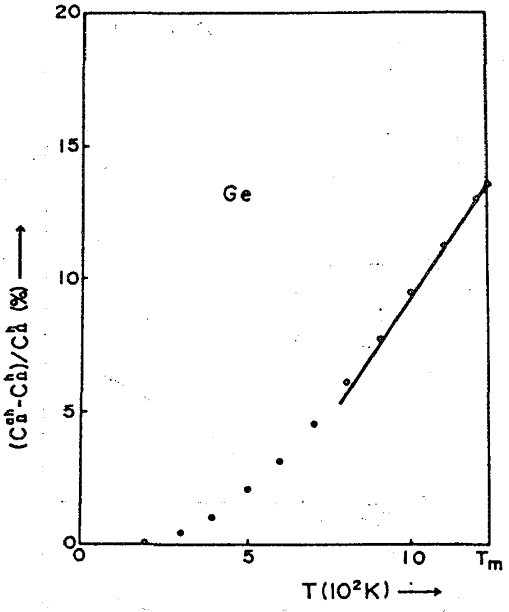

Fig.3(b)

Table 1.

		Si	Ge
計算値	(i)	1.48	1.53
	(ii)	1.57	1.60
	(iii)	1.38	1.34
	(iv)	1.47	1.42
	(v)	1.40	1.34
実験値		1.67 [5, 6]	1.77 [10]
		2.0 [11]	1.6 [11]

から，Aの理論値と実験値の一致は，SiとGeについて良好である。Fig. 4で，我々は非調和比熱C_{Ω}^{ah}の温度依存性を示す。Fig. 4で，(7)式における非調和係数Aは，SiとGeについて800 Kと500 K以上の高温で導入される。

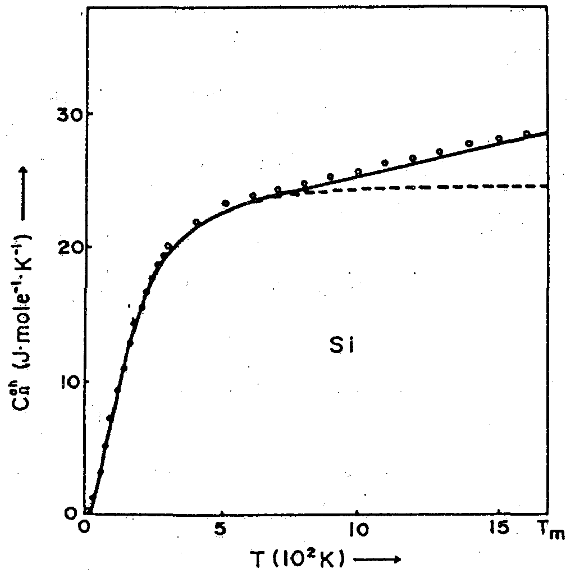

Fig.4 (a)

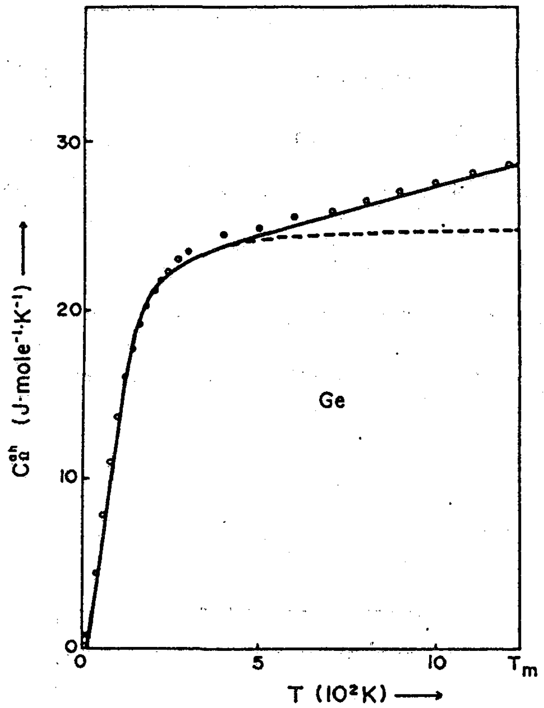

Fig.4(b)

§ 4.　体積弾性率の温度依存性と熱膨張

調和近似において，線熱膨張係数α^hはα^hが(3)式のC_{Ω}^{h}にほぼ比例するので，高温部ではほぼ一定になる。等温体積弾性率B_Tの温度依存性は，高温部で重要である。共有結合性結晶における1原子当りのHelmholtzの自由エネルギー$F(\Omega, T)$は，次のように与えられる。

$$F(\Omega, T) = E(\Omega) + F_{\mathrm{ph}}(\Omega, T) \tag{9}$$

ここで，Ωは絶対温度Tにおける原子体積である。擬ポテンシャルに基づく高次の摂動論の枠組みで，$E(\Omega)$は次のように与えられる[43]。

$$E(\Omega) = E_i(\Omega) + E_0(\Omega) + E_1(\Omega) + E_2(\Omega) + E_{\mathrm{cov}}(\Omega) \tag{10}$$

(10)式の詳細な内容は，我々の以前の研究[43]に参照される。格子振動自由エネルギー$F_{\mathrm{ph}}(\Omega, T)$は次のように与えられる。

$$F_{\mathrm{ph}}(\Omega, T) = k_{\mathrm{B}}T \sum_{i, \boldsymbol{q}} \ln\left\{2\sinh\left[\frac{h\nu_i(\boldsymbol{q})}{2k_{\mathrm{B}}T}\right]\right\} \tag{11}$$

一様な体積膨張に関する弾性係数と対応する等温２次体積弾性率 B_T は，歪みパラメータ v に関するHelmholtz 自由エネルギーの微係数から得られ，次のように表わされる。

$$B_T = \frac{1}{\Omega} \frac{d^2 F}{d v^2} \tag{12}$$

(12)式における体積弾性率は２つの寄与を持ち，１つには(10) 式の静的結晶エネルギー $E(\Omega)$ から生じ，もう１つには(11)式の格子振動部物 $F_{ph}(\Omega, T)$ からである。前者は一様弾性変形法（[46]参照）によって計算される。後者は，変形パラメータに関して規準モード振動数 $\nu_i(\boldsymbol{q})$ の微分を含む。本研究で，我々は Leibfried と Ludwig [47] による近似を採用する。我々は,Si と Geに関して Fig. 5 (a) と (b) に室温からの等温体積弾性率の差 $\Delta B_T = B_T(T) - B_T(T = 300\,K)$ を示す。Fig. 5 中の得られた結果は，室温以下で実験値 [48－51] と良く一致する。

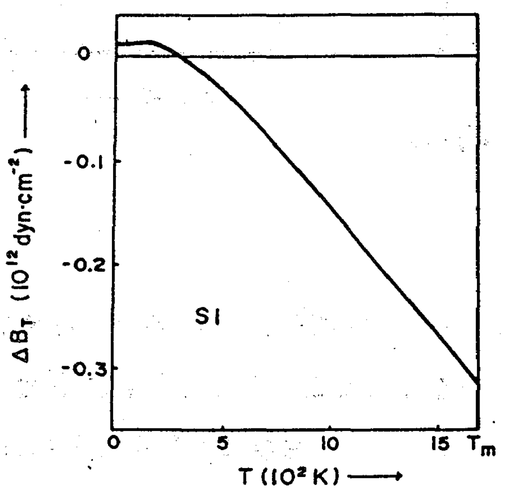

Fig.5(a)

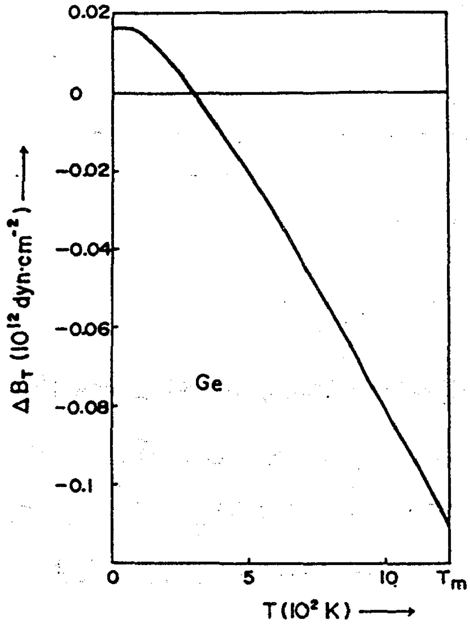

Fig.5(b)

(12)式における温度依存の体積弾性率 $B_T(T)$ と結晶体積 $\Omega(T)$ を用いることにより，我々は，準調和近似における線熱膨張係数 α^{qh} を次のような式で得る。

$$\alpha^{qh} = C_{\Omega}^{h} \gamma / \{ 3 B_T(T) \Omega(T) \} \tag{13}$$

更に，(7) 式の比熱への非調和補正を考慮して，我々は非調和近似における線熱膨張係数 α^{ah} を次のように評価できる。

$$\alpha^{ah} = C_{\Omega}^{ah} \gamma / \{ 3 B_T(T) \Omega(T) \} \tag{14}$$

Fig. 6で，我々は準調和線熱膨張係数 α^{qh} と非調和線熱膨張 α^{ah} の温度依存性を示す。Fig. 6で，点は実験値[18, 20, 24, 25, 31]の滑らかな曲線から得られる。これらの図から，体積弾性率の温度依存性と比熱に関する非調和係数の両方が，SiとGeの高温部における線熱膨張係数に重要である。

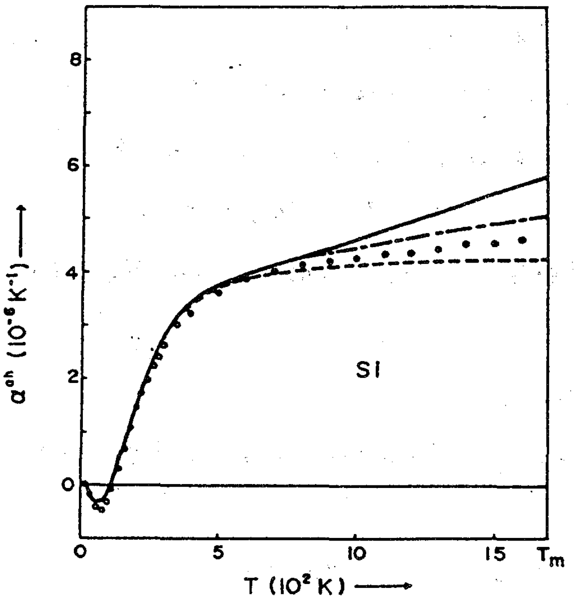

Fig.6(a)

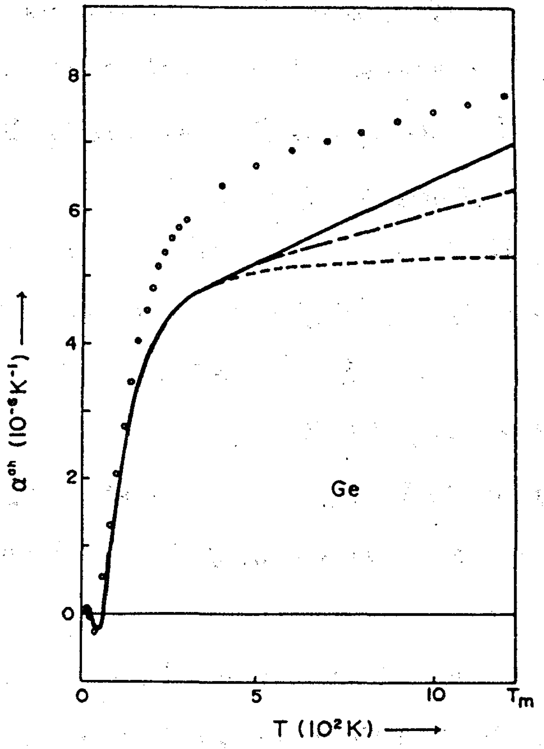

Fig.6(b)

謝　辞

我々の先駆的研究に貢献された斎藤泰昭（現 日本電装(株)）と木谷佳子（現 日本モトローラ(株)）の両氏に感謝致します。本数値計算は，東北大学大型計算機センターACOS 6 S1000 システムによって実行された。

参考文献

[1] C. T. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **52** (1930) 2301.

[2] N. Pearlmon and P. H. Keesom, Phys. Rev. **85** (1952) 730.

[3] P. V. Gul'tyaev and A. V. Petrov, Sov. Phys.-Solid State-**1** (1959) 330.

[4] P. Flubacher, A. I. Leadbetter and J. A. Morrison, Phil. Mag. **4** (1959) 273.

[5] P. B. Kantor, O. M. Kisel and E. M. Fomichev, Ukr. Fig. Zh. **5** (1960) 358.

[6] H. R. Shanks, P. D. Maycock, P. H. Sidles and G. C. Danielson, Phys. Rev. **130** (1963) 1743.

[7] R. W. Hill and D. H. Parkinson, Phil. Mag. **43** (1952) 309.

[8] I. Estermann and J. R. Weertman, J. Chem. Phys. **20** (1952) 972.

[9] U. Piesbergen, Z. Naturforsch A **18** (1963) 141.

[10] P. Sommelet and R. L. Orr, J. Chem. Eng. Data **11** (1966) 64.

[11] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley and D. D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements* (Metal Park, Ohio : American Society for Metals), 1973.

[12] D. F. Gibbons, Phys. Rev. **112** (1958) 136.

[13] S. I. Novikova and P. G. Strelkov, Sov. Phys.- Solid State-**1** (1960) 1687.

[14] S. I. Novikova, Sov. Phys. - Solid State-**6** (1964) 269.

[15] D. N. Batchelder and R. O. Simmons, J. Chem. Phys. **41** (1964) 2324.

[16] R. H. Carr, R. D. McCammon and G. K. White, Phil. Mag. **12** (1965) 157.

[17] P. W. Sparks and C. A. Swenson, Phys. Rev. **163** (1967) 779.

[18] V. V. Zhdanova, M. G. Kekua and T. Z. Samaclashvill, Inorg. Mater **3** (1967) 1112.

[19] A. P. Nasekovs'kii, Ukr, Fig. Zh. **12** (1967) 1352.

[20] H. Ibach, Phys. Status Solidi **31** (1969) 625.

[21] G. K. White, J. Phys. D**6** (1973) 2070.

[22] M. A. Norton, J. W. Berthold, S. F. Jacobs and W. A. Plummer, J. Appl. Phys. **47** (1976) 1683.

[23] K. G. Lyon, G. L. Salinger, C. A. Swenson and G. K. White, J.Appl Phys. **48** (1977) 865.

[24] R. B. Roberts, J. Phys. D **14** (1981) L163.

[25] Y. Okada and Y. Tokumaru, J. Appl. Phys. **56** (1986) 314.

[26] M. E. Fine, J. Appl. Phys. **24** (1953) 338.
[27] S. I. Novikova, Sov. Phys. -Solid State-**2** (1960) 37.
[28] V. V. Zhdanova, Sov. Phys. -Solid State-**5** (1964) 2450.
[29] V. V. Zhdanova and T. A. Kontorova, Sov. Phys. -Solid State-**7** (1966) 2685.
[30] H. P. Singh, Acta Cryst. A. **24** (1968) 469.
[31] R. Feder and T. B. Light, J. Appl. Phys. **43** (1972) 3114.
[32] T. F. Smith and G. K. White, J. Phys. C**8** (1975) 2031.
[33] J. S. Browder and S. S. Ballard, Appl. Opt. **16** (1977) 3214.
[34] S. S. Ballard, S. E. Brown and J. S. Browder, Appl. Opt. **17** (1978) 1152.
[35] A. Bienenstock, Phil. Mag. **9** (1964) 755.
[36] G. Dolling and R. A. Cowley, Proc. Roy. Soc. A**88** (1966) 463.
[37] L. N. Yasilev, Yu. A. Logachev, V. Ya, Moizhes and M. S. Yurev. Sov. Phys. -Solid State-**13** (1971) 363.
[38] H. Jex, Phys. Status Solidi (b) **45** (1971) 343.
[39] D. Gerlich, J. Phys. Chem. Solids **35** (1974) 1026.
[40] A. A. Maradudin, P. A. Flin and R. A. Coldwell-Horsfall, Ann. Phys. (USA) **15** (1961) 360.
[41] P. C. Trivedi, H. O. Sharma and L. S. Kothari, J. Phys. C**10** (1977) 3487.
[42] P. C. Trivedi, J. Phys. C**18** (1985) 983.
[43] T. Soma, Phys. Status Solidi (b) **86** (1978) 263.
[44] T. Soma, Phys. Status Solidi (b) **87** (1978) 345.
[45] T. Soma, H. Matsuo and Y. Saitoh, Solid State Commun. **39** (1981) 1193.
[46] T. Soma, H. Matsuo and Y. Saitoh, Solid State Commun. **39** (1981) 913.
[47] G. Leibfried and W. Ludwing, Solid State Phys. **12** (1961) 276.
[48] M. J. McSkimin and P. Andreatch. J. Appl. Phys. **34** (1963) 651. and **35** (1964) 2161.

[49] M. J. McSkimin, J. Appl. Phys. **35** (1964) 3312.

[50] V. M. Belin, Yu. Kh. Vekilov, A. E. Kadyshevich and O. M. Krasilnikov. Sov. Phys. -Solid State-**10** (1968) 1226.

[51] M. E. J. Fine, J. Appl. Phys. **26** (1955) 862.