

Ge-Sn, Si-Sn 系の状態図への圧縮効果

秋田大・鉱山・共通講座 相馬俊信・加賀屋弘子^{*)}

秋田大・鉱山・電子工学 鎌田謙一^{**)}

(1989年10月6日受理)

<要旨>

Ge-Sn 及び Si-Sn 系の状態図に関する圧力効果が、擬ポテンシャルに基づく以前の電子論を用いて、圧力下での α - β 相転移を考慮することにより研究される。計算結果は、圧力下での Ge-Sn 系に関して α 相固溶体の出現を予測する。更に、圧縮下での融点近傍における得られた融解曲線が Ge-Sn 及び Si-Sn 系に関して示される。

§ 1. 序

実験的に、Si-Ge 系は連続的置換型固溶体を形成する[1]。他方、Ge-Sn 系に関してはお互いの固溶体が1%未満で Si-Sn 系はほとんど溶け合わない。以前に、仮想結晶近似と擬ポテンシャルに基づくIV族固溶体の電子論を用いて、我々は大気圧下において Ge-Sn 及び Si-Sn 固溶体が形成されないことを示し、Ge-Sn 及び Si-Sn 系の融解曲線を得た[2]。単体 Sn は圧縮下で温度依存を有する α - β 相転移を受ける(例えば、[3]参照)。本研究において、我々は、擬ポテンシャルに基づく以前の電子論[2]を用い、固溶体に関する圧力誘起相転移[4]を考慮して、Ge-Sn 及び Si-Sn 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. 仮想的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体と生成熱への圧縮効果

第一に、我々は α 相(置換型ダイヤモンド型) $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 及び $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体が大気圧下で形成されたと仮定する。第二に、我々は β 相(不規則白錫型)構造を $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 及び $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体の高圧相として仮定する。更に、仮想結晶近似[2]における圧力誘起相転移を $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ - Ge_x 系と同様にみなすことで、我々は仮想的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 及び $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体に関して原子濃度 x の関数として相転移圧力 P_t を Fig. 1 (a) 及び (b) に対して得た。ここで、 $x = 0, 0.5$

^{*)} Toshinobu SOMA and Hiroko KAGAYA

^{**)} Ken-ichi KAMADA (現 秋田ミツミ K.K.)

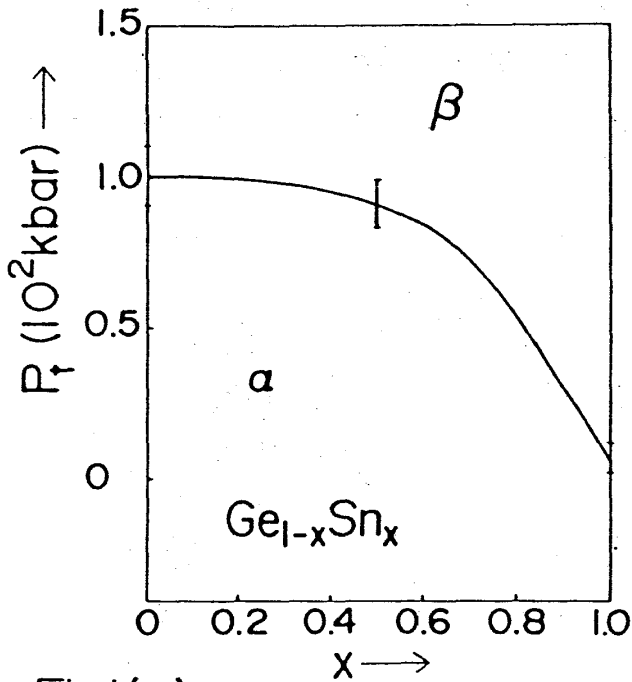


Fig.1(a)

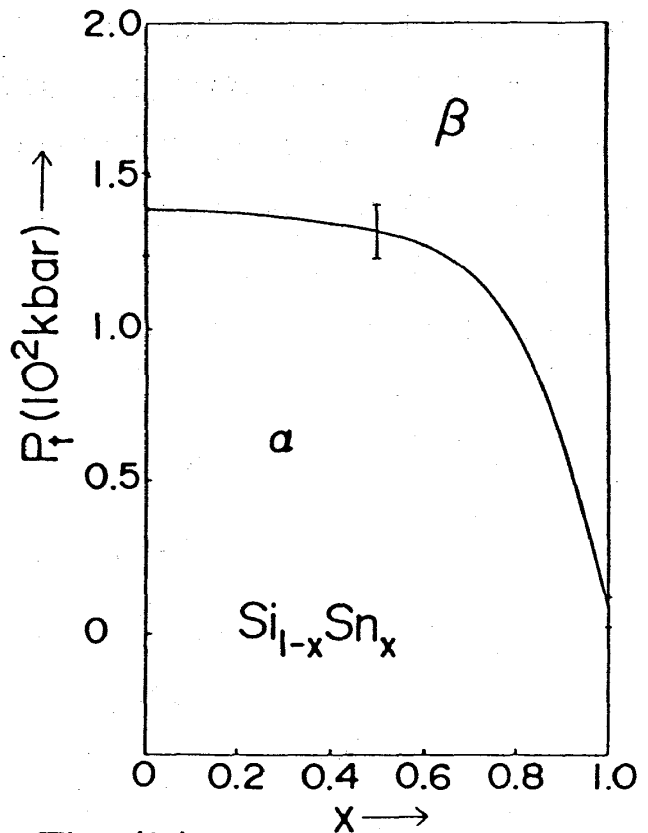


Fig.1(b)

及び 1 の縦線は電子遮蔽関数の交換補正への 5 近似による計算値のパラツキに相当する。

圧力 P の下で $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 及び $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系に関する生成熱 $\Delta E(x, P)$ は, Fig. 1 中の α 又は β 相での仮想固溶体に対応するエネルギー $E^{\alpha \text{ or } \beta}(x, P)$ と混合相に対するエネルギー $E_{\text{mix}}(x, P)$ との差として定義され, 次式で与えられる。

$$\Delta E(x, P) = E^{\alpha \text{ or } \beta}(x, P) - E_{\text{mix}}(x, P) \quad (1)$$

$$E_{\text{mix}}(x, P) = (1-x)E_{\text{Ge or Si}}^{\alpha}(P) + x \cdot E_{\text{Sn}}^{\beta}(P) \quad (2)$$

Fig. 1 において, 単体 Sn は大気圧下絶対零度で安定した α 相を形成するが, 高温部では β 相となる [3]。

仮想結晶近似と局所的 Heine-Abarenkov 型モデルポテンシャル [2] を用いて, 対応する圧力 P 下での仮想的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 及び $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体の結晶エネルギー $E^{\alpha \text{ or } \beta}(x, P)$ が得られ, 圧力 $P = 0, 10, 30$ 及び 50 kbar における $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 及び $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系の生成熱 $\Delta E(x, P)$ を Fig. 2 (a) 及び (b) に示す。ここで, Fig. 2 において誘電関数に対して Hubbard の交換補正が用いられた。Fig. 2 から, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 及び $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系に関する生成熱は, 結晶がより圧縮されるにつれて減少し, この傾向は $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 系 [5] の $\Delta E(x, P)$ と反対であることが

わかる。更に、我々は、Fig. 3 (a)及び(b)に $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 及び $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系に関する $P=0, 10, 30$ 及び 50 kbar での生成熱の濃度比 $\Delta E(x, P)/[x(1-x)]$ を示す。ここで $\Delta E(x, P)/[x(1-x)]$ は原子濃度 x に対する直線的依存性から大きくずれる。 $\Delta E(x, P)/[x(1-x)]$ の直線的 x 依存性は α 相での $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 系に関して満足され、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 及び $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系に関する $\Delta E(x, P)/[x(1-x)]$ の非直線的 x 依存性は (1) 及び (2) 式における α 相と β 相のエネルギー差によるものである。

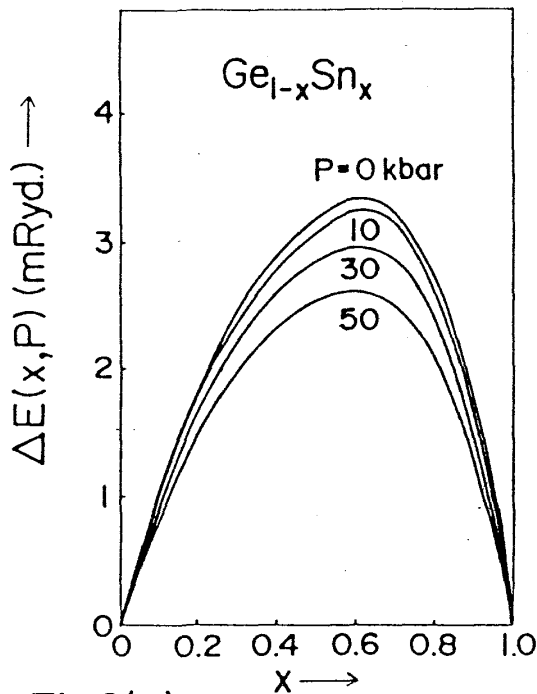


Fig.2(a)

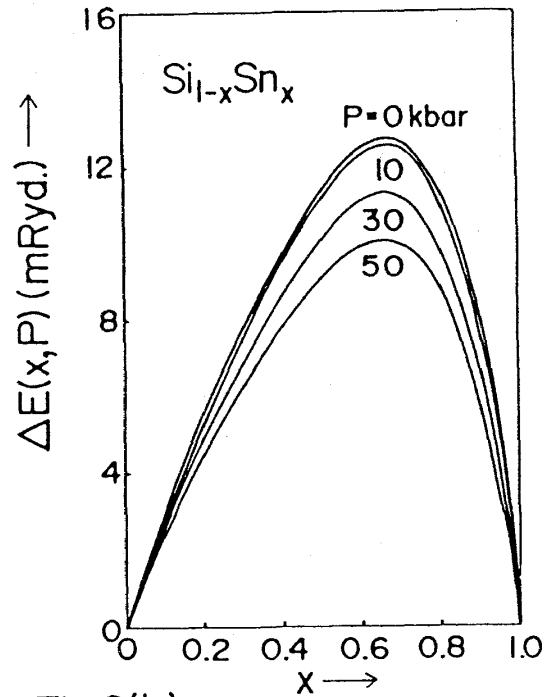


Fig.2(b)

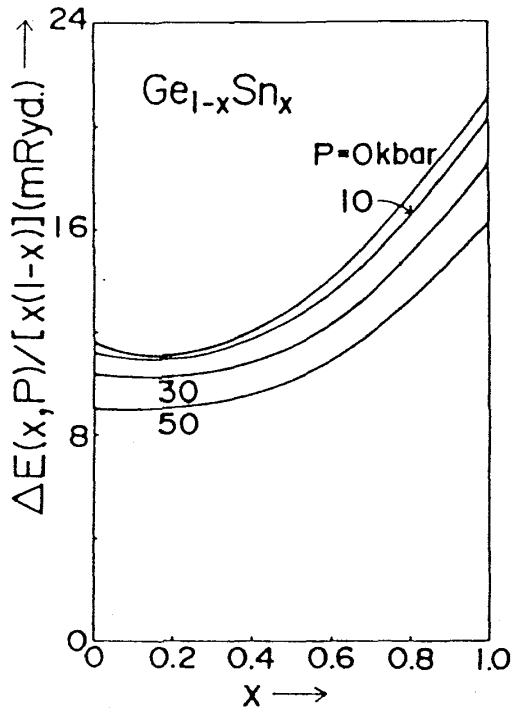


Fig.3(a)

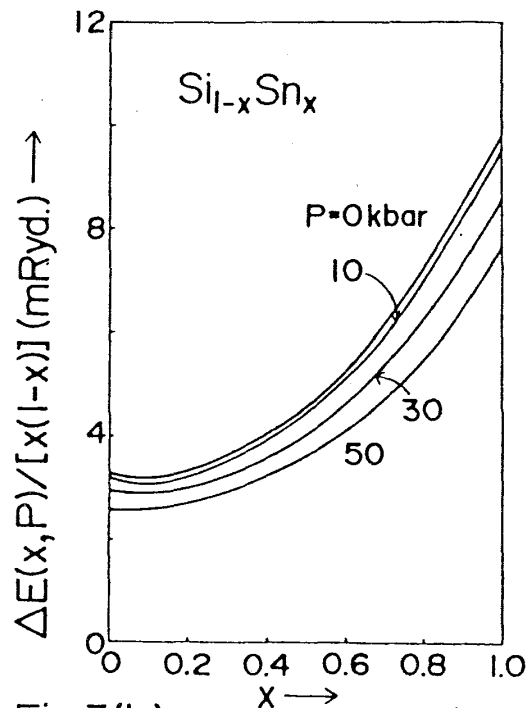


Fig.3(b)

§ 3. Ge-Sn, Si-Sn 系の状態図の計算結果

状態図の計算の中で、我々は $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 及び $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系に関する圧力下での固溶体形成の Helmholtz 自由エネルギー $F'_s(x, P, T)$ を必要とし、次のように与えられる。

$$F'_s(x, P, T) = \Delta E(x, P) + kT [(1-x) \ln(1-x) + x \ln(x)] \quad (3)$$

ここで、内部エネルギーと熱エントロピーへの振動数の寄与は合金の組成には依存しないとみなされる。混合相に対応する自由エネルギー $F'_{\text{mix}}(x, T)$ は次のように与えられる。

$$F'_{\text{mix}}(x, T) = kT [(1-x) \ln(1-x) + x \ln(x)] \quad (4)$$

$F'_s(x, P, T)$ の共通接線上の接点は固溶体と混合相の間の相境界の位置を定める。

圧縮下での液相形成に関する Helmholtz 自由エネルギー $F'_l(x, P, T)$ は次のように与えられる。

$$F'_l(x, P, T) = \Delta E_l(x, P) + (1-x)L^{\text{Ge or Si}} + x \cdot L^{\text{Sn}} - \Delta S_m(x, P)T + kT [(1-x) \ln(1-x) + x \ln(x)] \quad (5)$$

ここで、融解に関するエントロピー変化 $\Delta S_m(x, P)$ は、次のように近似される。

$$\Delta S_m(x, P) = (1-x) \frac{L^{\text{Ge or Si}}}{T^{\text{Ge or Si}}(P)} + x \frac{L^{\text{Sn}}}{T^{\text{Sn}}(P)} \quad (6)$$

又、 $T_m(P)$ と L はそれぞれ圧縮下での融点と溶解熱である。(5)式で、格子振動項への圧縮効果は、(6)式中の融点 $T_m(P)$ の決定 [6, 3] に本質的で、融点近傍での熱振動の寄与は固相と液相の両方に対して同じであるとみなされる。

数値計算で、液相に関する圧縮下での生成熱 $\Delta E_l(x, P)$ は一定であるとみなし、 $\Delta E_l(x, P) \simeq \Delta E_l(x, P=0) = cx(1-x)$ とする。ここで、 c は Ge-Sn に対して 0.5 mRyd., Si-Sn 系に対して 8.5 mRyd. である [2]。 $T_m^{\text{Sn}}(P)$ と $T_m^{\text{Ge or Si}}(P)$ 間の温度以上で、自由エネルギー $F'_l(x, P, T)$ と $F'_s(x, P, T)$ 又は $F'_{\text{mix}}(x, T)$ の曲線は交差し、共通接線上の原子濃度に対する接点は液相と固相又は混合相の相境界を決定する。更に、混合相中の Sn 原子は固溶体を形成しない際には溶解することに注意する。我々は (3) - (6) 式と Fig. 2 (a) 中の $\Delta E(x, P)$ を用いて、Fig. 4 (a), (b), (c) 及び (d) に $P = 0, 10, 30$ 及び 50 kbar での $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系に関して得られた状態図を示す。更に、我々は (3) - (6) 式と Fig. 2 (b) 中の $\Delta E(x, P)$ を用いて $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系に関して $P = 0, 10, 30$ 及び 50 kbar での対応するものを Fig. 5 (a), (b),

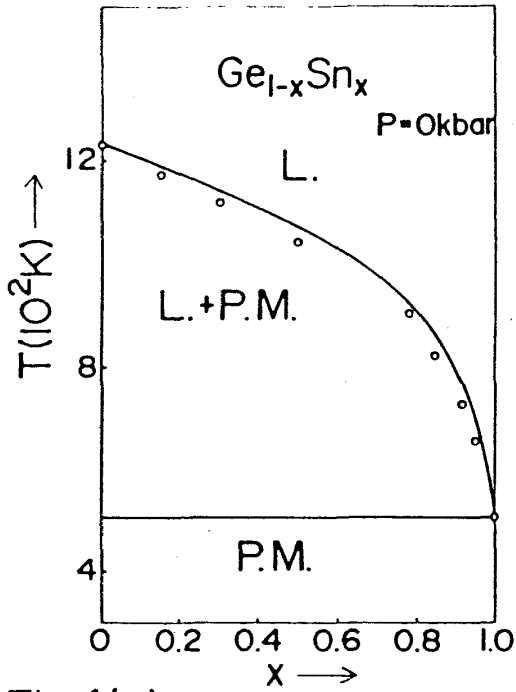


Fig.4(a)

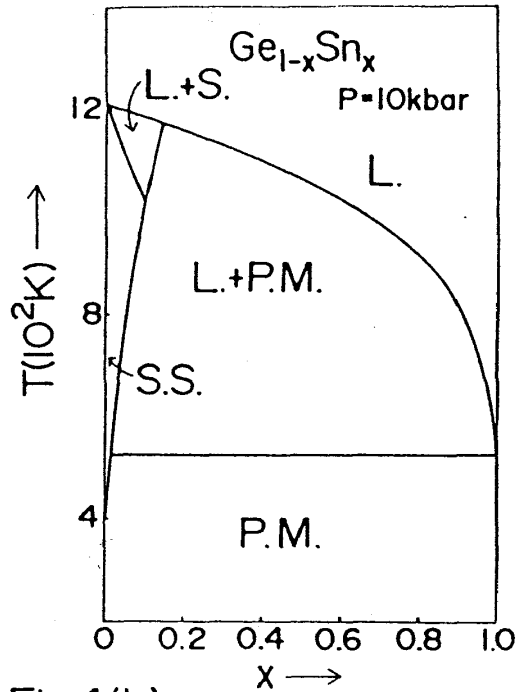


Fig.4(b)

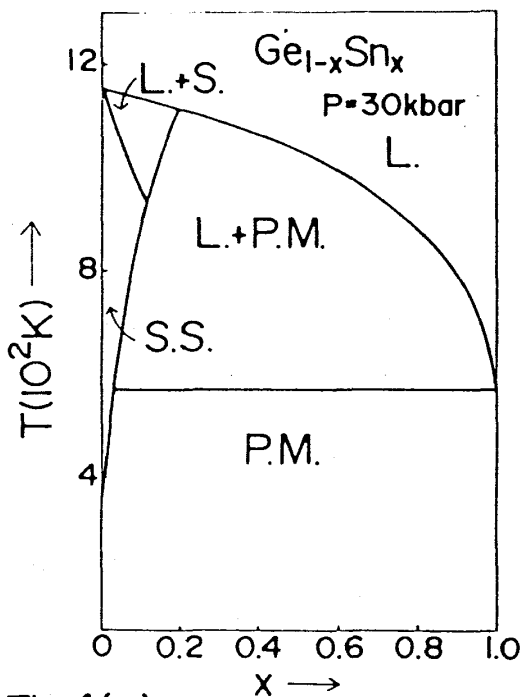


Fig.4(c)

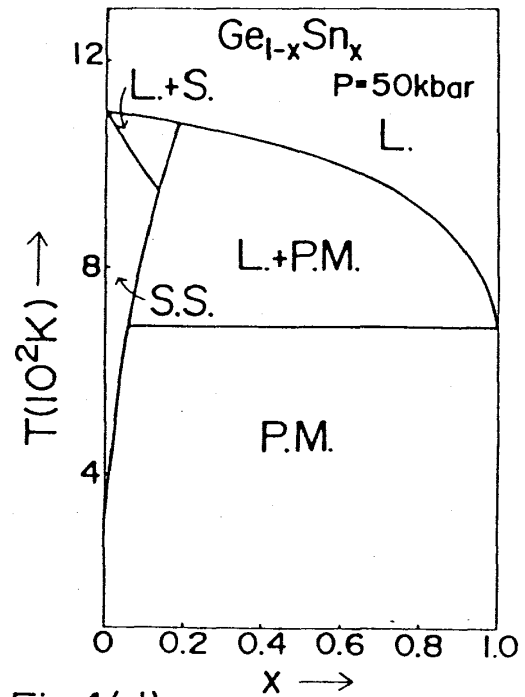


Fig.4(d)

(c) 及び (d) に与える。Fig. 4 (a) 及び Fig. 5 (a) 中の○点は大気圧下の実験値 [1] を示す。

Fig. 4 (b) - (d) から、我々は圧縮下で Ge-Sn 系に関して α 相 (Ge 高濃度側) 固溶体の出現を認める。Ge の融点 $T_m^{Ge}(P)$ は圧縮下で減少するが、 α 相 Ge-Sn 固溶体の領域は結晶が圧縮されるにつれて拡張される。同様の事例として、Al-Si 系の Al 高濃度側に関して Al 中の Si の固溶限は圧縮下において拡張すると報告されている [7]。fcc 相 (Al) 中の Si と Al の間

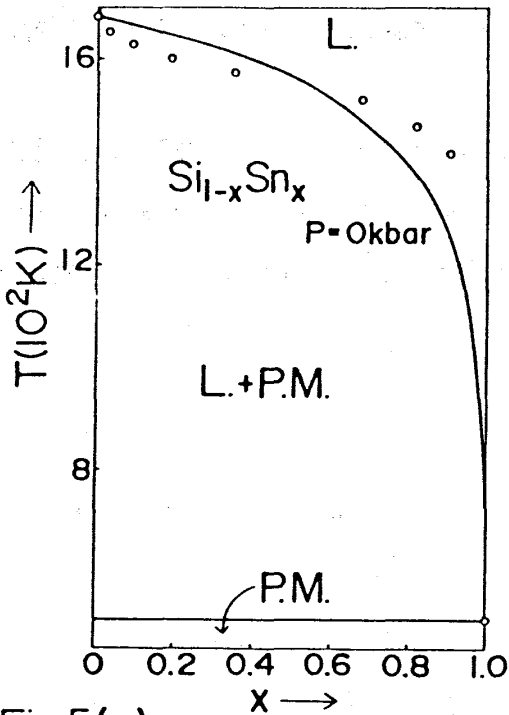


Fig.5(a)

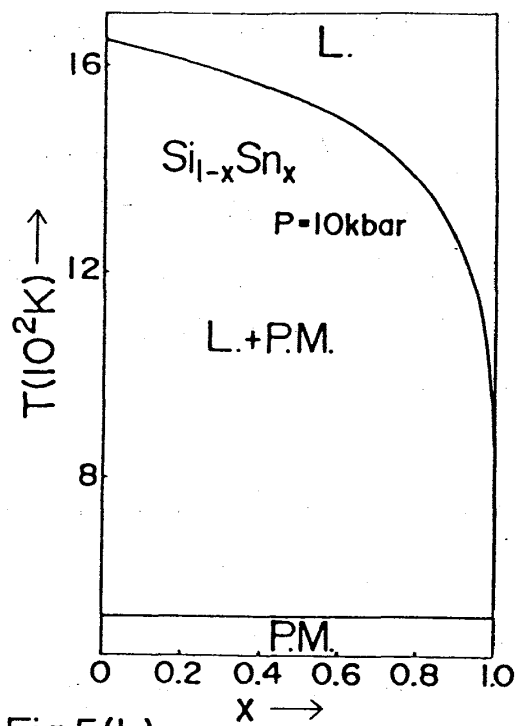


Fig.5(b)

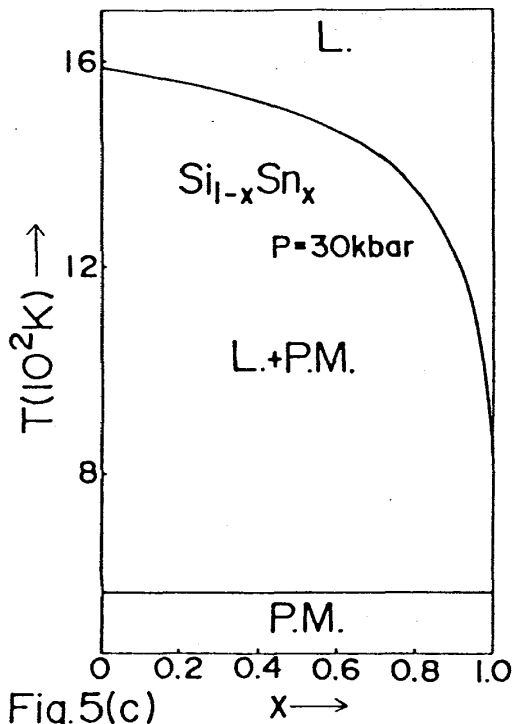


Fig.5(c)

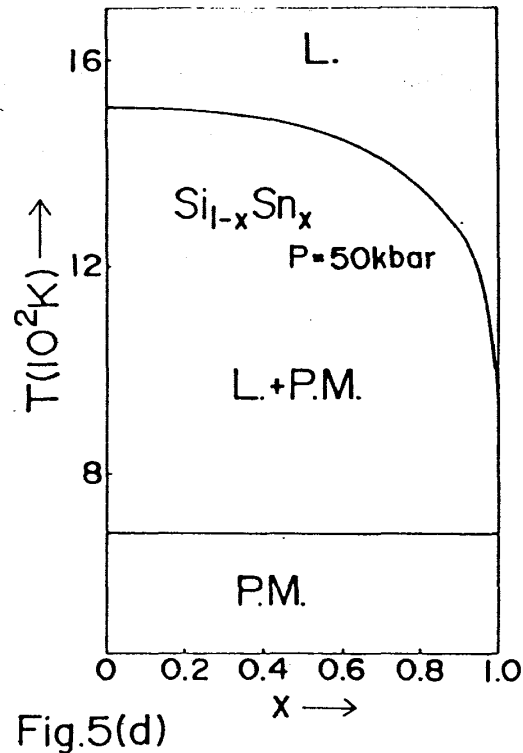


Fig.5(d)

の格子パラメータの大きさの差は、相対的な量で6.5%である。 α 相のGeと α -Sn間の対応する差は14.7%であるが、しかし、 α 相中のGeと β -Sn間の差は、およそ大気圧下で5.9%に下がる。連続的な置換型固溶体のSi-Ge系に関して対応する寸法差は4.2%である。他方、 α 相中のSiと β -Snの間の対応するそれは10.3%に達し、Fig.5からわかるようにSi-Sn系の固溶体は圧縮下で形成されない。単体Snは $P=50\text{ kbar}$ で高温部で別のb. c. t.構造

相馬俊信・加賀屋弘子・鎌田謙一

に相轉移し [3], 厳密に言うと, Fig. 4 (d) 中の Ge-Sn 状態図の得られたデータは理論的な問題を含む。

結論として, 我々は圧縮下での Ge-Sn 系において Ge 高濃度側で α 相固溶体の出現を予言する。しかし, (3) と (5) 式で省略された格子振動の寄与は, 我々の得られた状態図に関して感知しうる程度の影響をもたらすだろう。本数値計算は東北大学大型計算機センター ACOS-6 S 2000 システムによって行なわれた。

参 考 文 献

- [1] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Publ. Co., New York 1958.
- [2] 相馬俊信・松尾弘子, 固体物理 16 卷, 8 号, 552 (1981).
- [3] J. D. Barnett, R. B. Bennion and H. T. Hall, *Science* **141** (1963) 1041.
- [4] 相馬俊信・加賀屋弘子・岩波秀樹・佐藤淳子, 物性研究 39 卷, 5 号, 234 (1983).
- [5] 加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究 49 卷, 6 号, 565 (1988).
- [6] 加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究 38 卷, 2 号, 33 (1982).
- [7] H. Mii, M. Senoo and I. Fujishiro, *Jap. J. appl. Phys.* **15** (1976) 777.