

Ge-Sn の状態方程式と圧力誘起相転移

秋田大・鉾山

相馬 俊信, 加賀屋弘子^{*)}森 紀夫^{**)}

(1991年3月11日受理)

〈要旨〉

Ge-Sn 系に関する α 相固溶体の状態方程式が, 擬ポテンシャルに基づく電子論と仮想結晶近似を用いて研究される。 α 相 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体に関する圧力-体積関係の計算結果は原子濃度 x の単調関数ではなく, 単体 β -Sn の場合と逆に圧縮下で結晶の軟化を示す。圧力誘起 α - β 相転移に関する Ge 中の Sn の固溶度の影響が計算される。 α 相 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体の形成が圧縮下で予想される $x < 0.2$ の領域で体積の飛び $\Delta\Omega_i$ は x について非線型的に増加する。転移圧力 P_t はほぼ一定のままで, 転移の潜熱 ΔE は Ge 中の Sn の固溶につれてわずかに増加する。

§1. 序論

圧縮下での合金系における固体の固溶度の増加は物性科学や物質工学の分野で興味ある課題となっている。例えば, Al 中の Si と Ge の固溶度の実質的増加は圧縮下で液相から急冷することで得られてきた [1]。大気圧下で, Ge-Sn 系に関する相互の固溶度は 1 % 以下で, Si-Sn 系はほとんど溶け合わない [2]。最近, 仮想結晶近似 (以後, VCA と略して表わす) に基づく仮想的固溶体を想定して, 我々 [3] は圧縮下での原子濃度 $x < 0.2$ における α 相固溶体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の形成を予測した。本研究において, 我々は擬ポテンシャルに基づく我々の以前の電子論と不規則な合金に関する VCA を用いて α 相 Ge-Sn 系の圧力誘起 α - β 相転移と状態方程式を研究する。

^{*)} Toshinobu SOMA and Hiroko KAGAYA

^{**)} Norio MORI (現 藤倉電線 K.K.)

§2. 定式化

VCA において、不規則合金は平均的原子ポテンシャルから成る単一原子の周期的な格子によって置き換えられ、局所 Heine-Abarenkov モデルポテンシャル [4] を用いて VCA での生のポテンシャル形状因子 $U_b^{\text{VCA}}(q)$ は次の様に与えられる。

$$U_b^{\text{VCA}}(q) = (1-x)U_b^{\text{Ge}}(q) + x \cdot U_b^{\text{Sn}}(q) \quad (1)$$

$$U_b^i(q) = -\frac{4\pi Z_i e^2}{\Omega q^2} \left\{ (1-U_i) \cos(qR_M^i) + U_i \frac{\sin(qR_M^i)}{qR_M^i} \right\} \quad (2)$$

ここで、我々は以前の研究 [4] と同様の表示法を採用し、 i は Ge 又は Sn である。Ge_{1-x}Sn_x 系は VCA においては IV 族の元素の様に単一原子のダイヤモンド型格子を形成し、全結晶エネルギー E は以前の高次の摂動論によって与えられる。(1)式中の平均ポテンシャル $U_b^{\text{VCA}}(q)$ を用いて濃度 x 一定のもとで体積 Ω の関数として全エネルギー $E^{\text{VCA}}(\Omega, x)$ は、次式の様に与えられ計算することが出来る。

$$E^{\text{VCA}}(\Omega, x) = E_i(\Omega, x) + E_0(\Omega, x) + E_1(\Omega, x) + E_2(\Omega, x) + E_{\text{cov}}(\Omega, x) \quad (3)$$

平衡状態の体積 Ω_0 は零圧力状態を満足するように決定され、次式の様に与えられる。

$$\left. \frac{dE^{\text{VCA}}(\Omega, x)}{d\Omega} \right|_x = 0 \quad (4)$$

$\Omega_0(x)$ から平衡格子定数 $a_0(x)$ への変換は $\Omega_0(x) = \{a_0(x)\}^3/8$ の関係式を用いてなされる。更に、圧力 $P(x)$ は結晶体積 Ω に関して結晶エネルギー E^{VCA} の一階微分から得られ、次式で与えられる。

$$P(x) = - \left. \frac{dE^{\text{VCA}}(\Omega, x)}{d\Omega} \right|_{\Omega(x)} \quad (5)$$

§3. 計算結果と検討

最初に、(4)式から与えられる α 相 Ge_{1-x}Sn_x 系の平衡状態における体積 $\Omega_0(x)$ と $a_0(x)$ を Fig. 1 及び 2 に示す。ここでは、Hubbard 遮弊関数 [4] による結果が与えられる。又、これらの図での $x > 0.2$ の領域での破線は圧縮下でさえ、 α 相固溶体が存在しない事と対応する。他の遮弊関数によるものはほとんど同じで、Fig. 1 及び 2 中の $\Omega_0(x)$ と $a_0(x)$ のずれの最大値は $x = 0.5$ のときの約 $\pm 0.2a. u.$ 及び $\pm 0.002\text{\AA}$ に留まる。

第二に、(5)式から与えられる α 相 Ge_{1-x}Sn_x 固溶体に関する圧力—体積関係を Fig. 3 に示す。Fig. 3 で $x = 1$ の鎖線は β -Sn の状態方程式に相当する。Fig. 3 中の結晶体積 $\Omega(x)$ は濃度 x に対応して大気圧下の平衡体積 $\Omega_0(x)$ に相対的に示され、更に、絶対結晶体積 $\Omega(x)$ への換算は Fig. 4 のデータを用いてなされる。他の誘電遮弊関数による Fig. 3 の圧力 $P(x)$ のずれの最大値は、 $\Omega/\Omega_0 = 0.9$ で約 $\pm 0.2\text{GPa}$ に当たる。高温部で熱的圧力

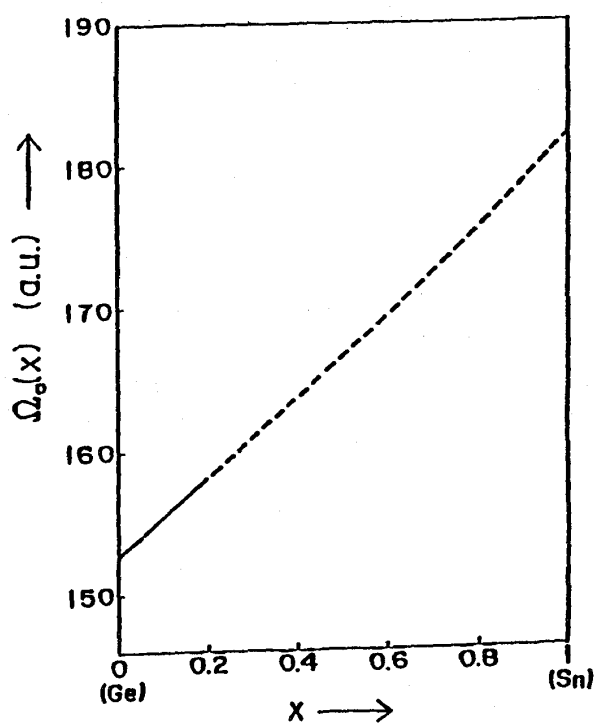


Fig. 1

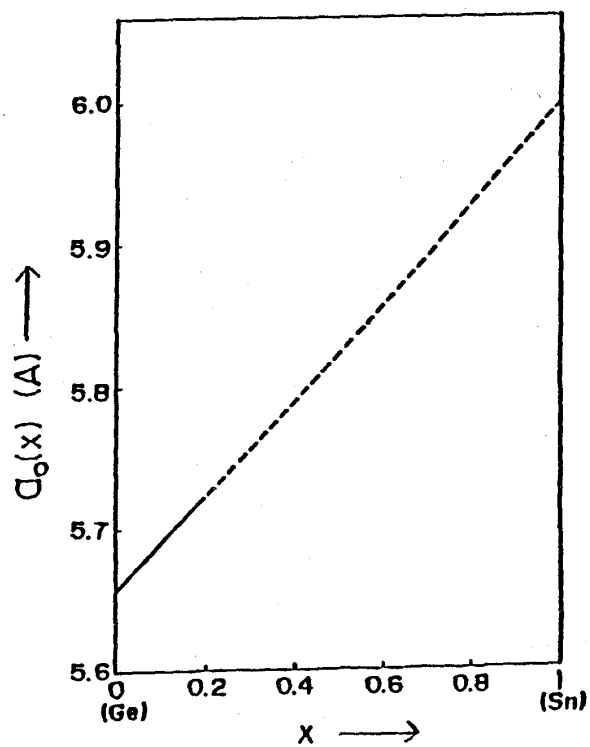


Fig. 2

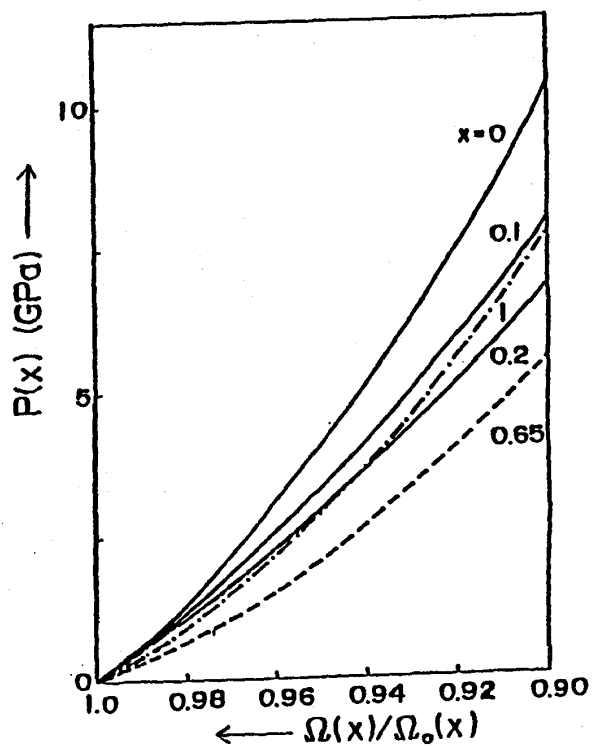


Fig. 3

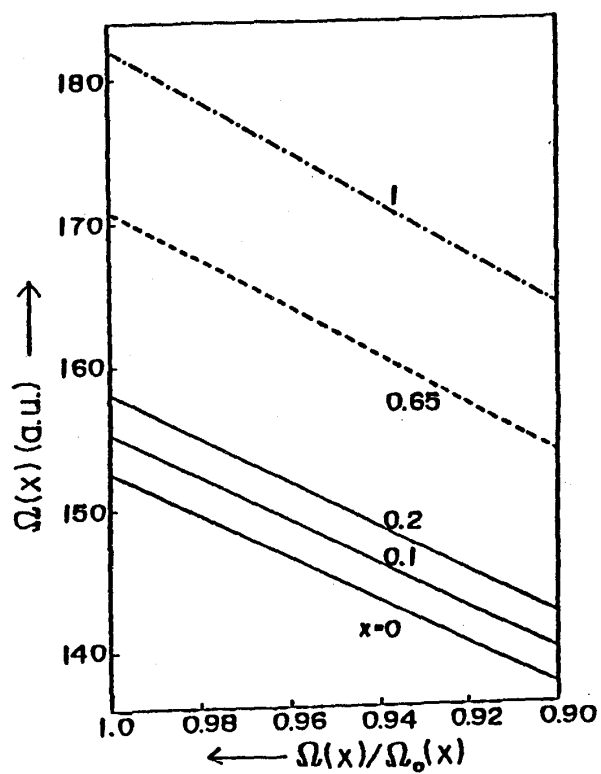


Fig. 4

の影響は無視出来ず、単体 Ge に関する状態方程式の熱的圧力の定量的影響 [5] は、 $T = 1000\text{K}$ 及び $\Omega/\Omega_0 = 0.9$ で約 0.1GPa に当たる。しかし、計算上の精度と熱的圧力は Fig. 3 中の圧力—体積関係に関する合金効果に対して本質的でない。

Fig. 3 から、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体の圧力—体積関係は原子濃度 x の関数として単調ではなく、単体 Ge と $\beta\text{-Sn}$ に関する結果を用いて単純に予測したものとは異なる事がわかる。Fig. 3 における傾向は定量的には次の様に理解される。Ge-Sn 固溶体が形成される時、固溶体中の Ge 原子は大気圧下の単体 Ge 中と比較して体積膨張状態となり、Fig. 4 に示す様にこの体積膨張状態の領域は Sn の原子濃度が増加するにつれて広がる。体積膨張状態は負の圧力に対応し、軟化即ち固溶体への圧縮の増加をもたらす。他方、Sn の原子濃度 x が大きくなるにつれて体積圧縮状態の Sn 原子の影響は体積膨張状態の Ge 原子の影響を圧倒し、固溶体の硬化をもたらす。その結果、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体の圧力—体積関係は原子濃度 x の関数として軟化と硬化の間に境界として臨界値 x_m を持つ。Fig. 3 で、 $x_m = 0.65$ における $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系の圧力—体積関係も又示される。体積膨張状態の Ge 原子の影響は支配的で $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体の状態方程式は x の広い範囲で $\beta\text{-Sn}$ の状態方程式よりも軟化している事は、単体 Ge と単体 Sn の間の圧力—体積関係の曲率の違いのためである。

α 相 Ge-Sn 固溶体は約 $P_t = 10\text{GPa}$ の圧力下で $\alpha\text{-}\beta$ 相転移する (計算値に関しては参考文献 [3] を参照、又、例えば単体 Ge の実験値に関しては [6] 参照)。転移時の体積の飛び $\Delta\Omega_t$ 及び転移の潜熱 $\Delta E = P_t\Delta\Omega_t$ は Fig. 5 及び 6 にそれぞれ示す。Fig. 6 で縦

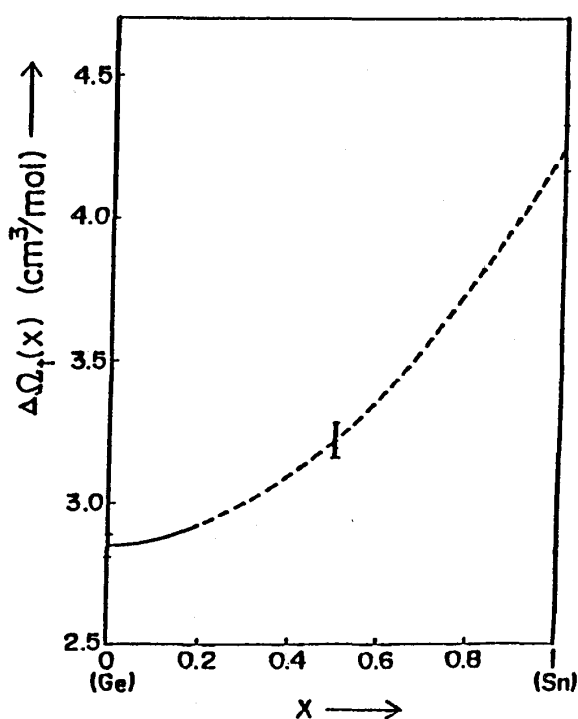


Fig.5

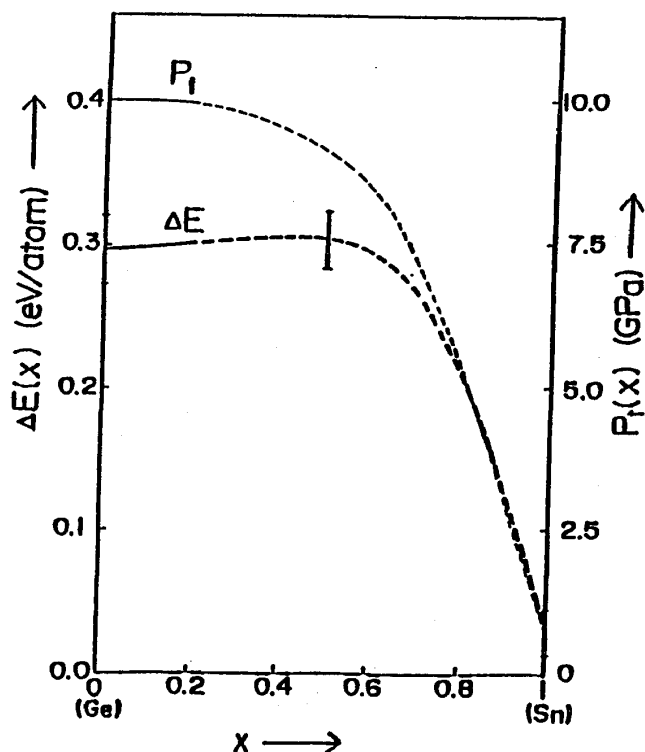


Fig. 6

軸の左側のスケールは $\Delta E(x)$ に右側のそれは $P_t(x)$ に対応する。Fig. 5 及び 6 の中で、原子濃度 $x > 0.2$ の範囲での計算値は仮想 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 固溶体のものと対応し、 $x = 0, 0.5$ 及び 1 の時のエラーバーは遮弊関数の異なる近似によるばらつきの範囲を表す。Fig. 5 から体積の飛び $\Delta\Omega_t(x)$ は x の関数として単調であるが、Ge と Sn の直線的な補間からそれることがわかる。Fig. 6 から転移の潜熱 $\Delta E(x)$ は転移圧力 $P_t(x)$ の原子濃度 x 依存性を定量的に反映し、Ge 中の Sn 固溶の効果は α 相の範囲で転移の潜熱 $\Delta E(x)$ の増加をもたらす。本数値計算は東北大学大型計算機センター ACOS - 6S 2000 システムを用いて行なわれた。

参 考 文 献

- 1) V. F. Degtyareva, G. V. Chipenko, I. T. Belash, O. I. Barkalov and E. G. Ponyatovskii, Phys. Status Solidi (a) **89**, K127 (1985).
- 2) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Publ. Co., New York (1958).
- 3) 相馬俊信・加賀屋弘子・鎌田謙一, 物性研究 **53**巻, 2号, 216 (1989).
- 4) T. Soma, Phys. Status Solidi (b) **86**, 263 (1978).
- 5) 加賀屋弘子・相馬俊信・東海林直美, 物性研究 **49**巻, 4号, 432 (1988).
- 6) H. G. Drickamer, Rev. Sci. Instrum. **41**, 1667 (1970).