

Si-Ge 固溶体の熱振動モードと圧力誘起相転移

秋田大学・鉱山学部・電子工学科 木谷佳子^{*}秋田大学・鉱山学部・共通講座 加賀屋弘子・相馬俊信^{**}

(1985年4月17日受理)

要 旨

我々は、Si-Ge 固溶体中の Si 又は Ge 原子の格子振動を合金の格子定数を持つ Si 又は Ge 結晶のそれに置き換えるという単純化した取扱いを提案する。純構成要素の力定数への体積効果を考慮し、我々は、 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 及び $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ 固溶体の局所及びバンドモードのフォノン分散曲線及び $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の局所及びバンドモード振動数の原子濃度 x 依存性を得る。更に、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の平均フォノンモードに関する有効モード Grüneisen パラメータ r_i の計算から、我々は X 点の TA モード Grüneisen パラメータ r_{TA}^x と相転移圧力 P_t の間に顕著な相関を得、TA モードの軟化が Si-Ge 固溶体の圧力誘起相転移に関係することがわかる。

§ 1 序 論

以前、Wakabayashi 達 [1, 2] は中性子散乱の研究で $\text{Si}_{0.092}\text{Ge}_{0.908}$ 固溶体の不純物フォノンモードを測定した。それから、Lannion [3] は $x = 0.09, 0.23, 0.34, 0.54, 0.65, 0.77, 0.89$ 及び 0.935 に対する $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の一次及び二次ラマンスペクトルを得、そして、Shen と Cardona [4] は赤外線吸収スペクトルから $\text{Si}_{0.11}\text{Ge}_{0.89}$ 及び $\text{Si}_{0.16}\text{Ge}_{0.84}$ 固溶体の局所及び不純物誘起バンドモードを報告した。理論的に、Agrawal [5] は、短距離的秩序性を取扱う五原子クラスター Bethe 格子法を用いて、結晶性及び非晶質 Si-Ge 合金のフォノン状態密度を計算した。第一原理からの固体電子論で Si-Ge 固溶体の局所及びバンドモード振動数と熱物性を概算する理論的研究は報告されていない。

以前に、合金・固体溶体系の格子力学についての理論的研究は、 $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x$ 固溶体に集中している。何故なら、両方の成分はアルカリ金属でそれらの格子力学は詳細に研究されているためである。一つの手法は CPA で、それは無秩序合金における電子状態密度を記述するのに使

*)Yoshiko KITANI (現、日本モトローラ K. K.)

**)Hiroko KAGAYA and Toshinobu SOMA

用される平均場の型の近似である。そして、質量欠損及び力定数の違い等を考慮して、いくつかの研究〔6-9〕が報告され、そして、種々の運動量推移に対する中性子散乱の断面積が、実験値と比較して計算されている。他の手法は、分子動力学系のコンピュータ・シミュレーションによる計算〔10, 11〕であり、無作為に選択された溶質原子を含む多くの分子から成り立っている。後者は、動的構造因子を得るが、コンピュータ・シミュレーションの手続きをする上で大変な労力を必要とする。

本研究で、我々は固溶体系に関する格子振動の厳格な記述から離れて、固溶体系の熱物性を定量的に研究するために簡単化された取扱いを提案する

§2 Si-Ge 固溶体中の熱振動

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体は、全ての範囲の x について置換型固溶体を形成し、固溶体の結晶の結合力は単体 Si 又は Ge のそれと比較して変化しない。最近、我々〔12〕は仮想結晶近似及び擬合金原子モデルを用いて $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の電子論的取扱いを提案し、状態図〔12〕、状態方程式〔13〕、弾性定数〔14〕、圧力下での相転移〔13〕及び弾性定数への圧力効果〔14〕を計算した。固溶体の生成熱、状態図及び体積弾性率等のバルクの性質は再現され、そして、平均的原子ポテンシャルの考えは $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体系に適用出来る。更に、Si-Ge 固溶体の状態方程式〔13〕、弾性定数〔14〕及び圧力下での相転移〔13〕の様な顕著な特徴は、Si 及び Ge の原子擬ポテンシャルに関する体積効果を考慮することによって得られた。

動力的な取扱いでは、我々は、平均的原子ポテンシャルの考えから直接に仮想的擬合金原子の格子力学を取扱えない。何故なら、実際には構成要素の Si 又は Ge 原子が熱振動しているためである。実際、溶質及び溶媒原子の格子振動に対応する局所及びバンドモードの振動状態が観測されていることはよく知られている。しかし、置換型固溶体中の溶質及び溶媒原子の格子位置は決定出来ず、格子力学の理論的取扱いには多くの困難がある。序論中に述べたいくつかの研究〔6-11〕は、振動の分岐や波数空間にわたって個々の振動モードからの寄与を総和することによって得られる巨視的な熱物性を計算することに関しては、将来的な課題を抱えている。

我々は次の様な思い切った近似を導入する。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体が形成されると、固溶体中の Si 原子は単体 Si のときと比較して体積膨張状態に置かれ、Ge 原子は単体 Ge と比較して体積圧縮状態となる。Si-Ge 固溶体中の原子の大きさの違いは小さいので、固溶体中の Si 又は Ge 原子の振動を固溶体の格子定数を持つ単体 Si 又は Ge 結晶中の原子の振動と外見上みなす。この様に簡単化された取扱いの計算結果は、 $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x$ 合金の局所及びバンドモード振動数に対

して報告されている（例えば，〔11〕参照）が，CPA や分子動力学シミュレーションによるものと致命的に異ってはいない。

§ 3. 局所及びバンドモード振動数

以前，我々〔15，16〕は高次の摂動論と局所的 Heine-Abarenkov モデルポテンシャルを用いて，単体Si及びGe結晶のフォノン分散曲線を計算した。我々は Herman〔17〕の定式化での第6近接までの力定数を考慮した。Si_{1-x}Ge_x 固溶体が形成されるとき単体Si及びGe結晶中の力定数の変動を，第1近接位置に関してそれぞれFig. 1に示す。更に，Si_{0.9}Ge_{0.1} 及び Si_{0.1}Ge_{0.9} 固溶体の局所及びバンドモードに関して得られたフォノン分散曲線を，Fig. 2 の破線及び実線で示す。Fig. 1と2において，Hubbard 型の誘電関数による結果が与えられる。何故なら，単体Si及びGe結晶に関して実験値との一致が最も良く得られているためである〔15〕。

単体Si及びGeに関する我々のモデルは，フォノン分散曲線や弾性定数に適合させるパラメータを含まず，実験値との一致も必ずしも十分ではない。Zdetsis と Wang〔18〕は，現象論

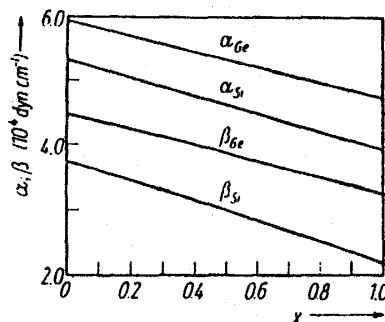


Fig. 1

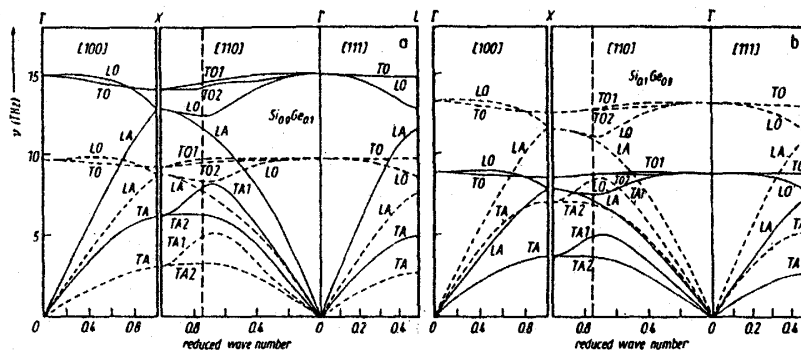


Fig. 2

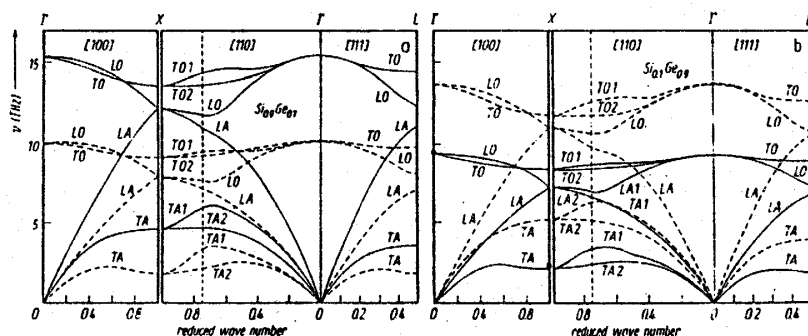


Fig. 3

的力定数モデルでSiとGeのフォノン分散曲線と弾性定数の実験値を適合させる力定数の組を得た。我々は, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体が形成されるときに我々自身の力定数のズレと Zdetsis と Wang [18] による単体Si及びGeの力定数のデータを結合する。この様に, 半現象論的に得られた $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 及び $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ 固溶体の局所及びバンドモードのフォノン分散曲線を Fig. 3 に示す。Fig. 3(b)での点●は, Shen と Cardona [4] による実験値を示す。Fig. 2 と Fig. 3 における我々の数値は Shen と Cardona [4] による $\text{Si}_{0.11}\text{Ge}_{0.89}$ の不純物誘起バンドと定量的に適合し, Fig. 3 の得られた値は $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の格子力学の研究において定量的に重要である。

次に, 我々は Fig. 4(a)–(c)で $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の局所及びバンドモード振動数の原子濃度 x 依存性に関する計算結果を Γ , X及びL点で代表して示す。Fig. 4での点○は, Shen と Cardona [4] による実験値を示し, 計算値との一致は良好である。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体が形成されるとき, 固溶体中のSi原子は単体Siと比較して膨張状態にあり, Ge原子は単体Geと比較して圧縮状態にある。Fig. 4(a)–(c)における局所及びバンドモード振動数の原子濃度 x 依存性は弱い, 固溶体中の力定数に関する体積効果は感知される。第一原理から得られる結果は, Fig. 4 の中での濃度依存性と

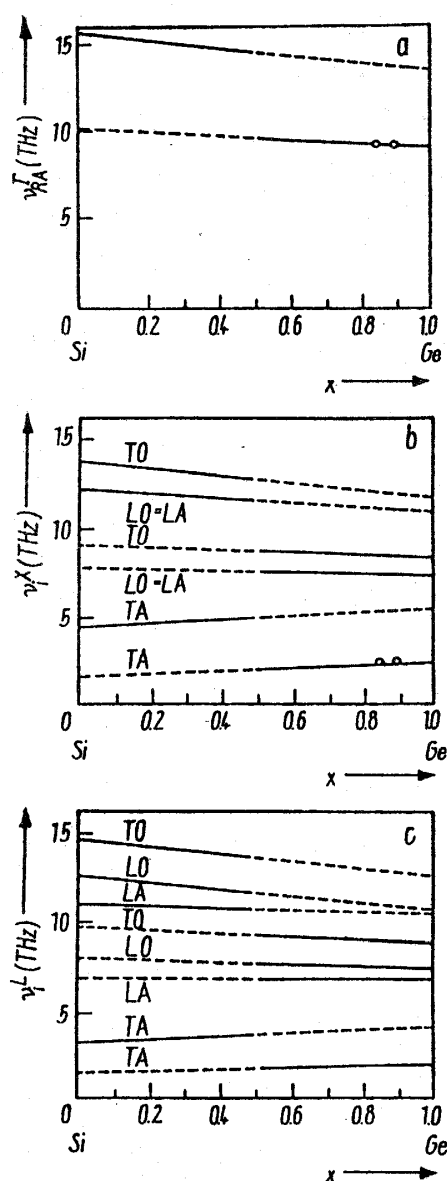


Fig. 4

同様の傾向がみられる。Fig. 4(a)–(c)中の得られた値は、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の格子振動の研究において Fig. 3 とともに定量的に重要である。

§ 4. モード Grüneisen パラメータと圧力誘起相転移

モード Grüneisen パラメータ $r_i(q)$ は、 i モードのフォノン振動数 $\nu_i(q)$ に関する体積 Ω 依存性の目安となり、次の様に定義される。

$$r_i(q) = - \frac{d(\ln \nu_i(q))}{d(\ln \Omega)} \quad (1)$$

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体が形成されるとき、固溶体中の Si 原子は単体 Si のときと比較して体積膨張状態におかれ、固溶体中の Ge 原子は単体 Ge のときと比較して体積圧縮状態となる。高次の摂動論と局所的 Heine-Abarenkov モデルポテンシャルに基づく第一原理から我々の取扱いによる力定数の Ω 体積依存性を考慮すると、我々は局所及びバンドモードに関して対応するモード Grüneisen パラメータ $r_i^{(1)}(q)$ 及び $r_i^{(2)}(q)$ を得る。そして、Fig. 5(a)–(d)に、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体に関する局所及びバンドモード Grüneisen パラメータ $r_i^{(1)}$ 及び $r_i^{(2)}$ の原子濃度 x 依存性に関する計算結果を Γ , X 及び L 点で代表して示す。Fig. 5 では Hubbard 型の誘電関数を用いた結果を与え、 $x = 0, 0.5$ 及び 1 での縦線は誘電関数の交換補正を評価する際の計算曲線の変動範囲を示す。Fig. 5 での点 $\circ, \bullet, \triangle, \blacktriangle$ は単体 Si 及び Ge に対する実験値〔19–22〕を示す。

従って、我々は $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体中の平均的フォノンモードに関して有効モード Grüneisen パラメータ $r_i(q)$ を得、それは次の様に与えられる。

$$r_i(q) = (1-x) \frac{\nu_i^{(1)}(q)}{\nu_i(q)} r_i^{(1)}(q) + x \frac{\nu_i^{(2)}(q)}{\nu_i(q)} r_i^{(2)}(q) \quad (2)$$

ただし、

$$\nu_i(q) = (1-x) \nu_i^{(1)}(q) + x \cdot \nu_i^{(2)}(q) \quad (3)$$

である。(2)式で得られた $r_i(q)$ の数値結果も又 Fig. 5 中に一点鎖線で示す。最近、我々〔13〕は擬ポテンシャルに基づいた電子論を用いて $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体の共有結合–金属結合圧力誘起相転移を研究した。相転移圧力 P_t に関する計算結果は、原子濃度 $x = 0.55$ 付近で極大値をとり、それから、この予言は Werner 達〔23〕によって実験的に観測された。以前に、Weinstein〔24〕は正四面体的共有結合性結晶に関する相転移圧力 P_t と X 点での r_{TA}^x の間の相関関係を提案した。我々は、Fig. 5(b)での r_{TA}^x と我々の研究による P_t 〔13〕を Fig. 6 に原子濃度 x の関

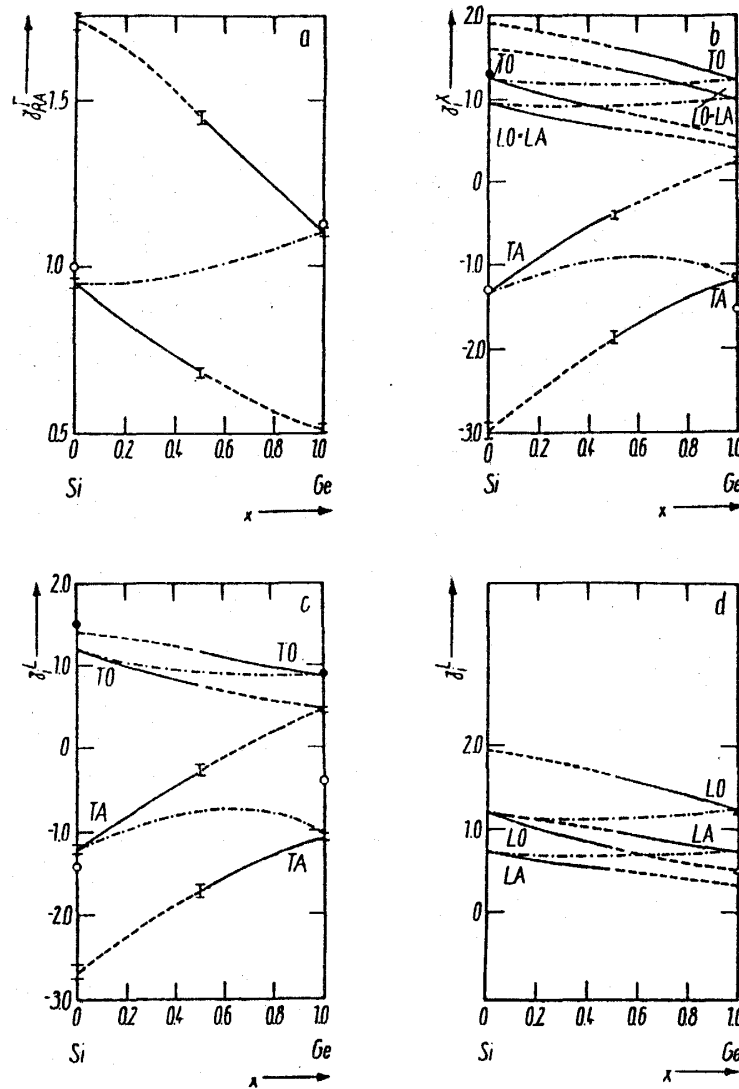


Fig. 5

数として両方表わす。Fig.6 から、我々は r_{TA}^x と P_t との間に良い対応が得られ、TAモードの軟化が $Si_{1-x}Ge_x$ 固溶体の圧力誘起相転移に関係することがわかる。

謝 辞

予備計算の実行にあたって御協力下さった、本研究室卒業生、帷子康之氏（現・河北新報）並びに佐藤嗣頼氏（現・東京デザイナー学院）に感謝致します。

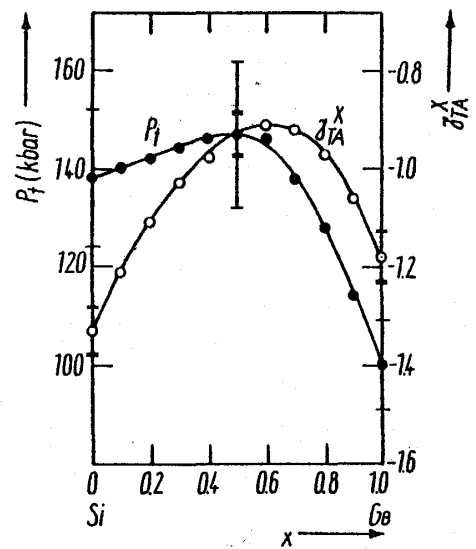


Fig. 6

参考文献

- 1) N. Wakabayashi, R. M. Nicklow and H. G. Smith, Phys. Rev. **B4**, 2558 (1971).
- 2) N. Wakabayashi, Phys. Rev. **B8**, 6015 (1973).
- 3) J. S. Lannin, Phys. Rev. **B16** 1510 (1977).
- 4) S. C. Shen and M. Cardona, Solid State Commun. **36**, 327 (1980).
- 5) B. K. Agrawal, Solid State Commun. **37**, 271 (1981).
- 6) G. Grünewald and K. Scharnberg, Proc. Int. Conf. on Lattice Dynamics, Paris, September 1977 ed. M. Balkanski (Paris: Flammarison Sciences) p. 443.
- 7) M. Mostoller and T. Kaplan, Phys. Rev. **B16**, 2350 (1977).
- 8) W. A. Kamitakahara and J. R. D. Copley, Phys. Rev. **B18**, 3772 (1978).
- 9) G. Grünewald and R. Schopohl, J. Phys. **F9**, 1047 (1979).
- 10) G. Jacucci, M. L. Klein and R. Taylor, Solid State Commun. **24**, 685 (1977).
- 11) G. Jacucci, M. L. Klein and R. Taylor, Phys. Rev. **B18**, 3782 (1978).
- 12) 相馬俊信・松尾弘子, 固体物理, **16**, 552 (1981).
- 13) 相馬俊信・加賀屋弘子・岩波秀樹・佐藤淳子, 物性研究, **39**, 234 (1983).
- 14) 相馬俊信・加賀屋弘子・帷子康之・佐藤淳子, 物性研究, **39**, 277 (1983).
- 15) T. Soma, Phys. stat. sol. (b) **87**, 345 (1978).
- 16) 相馬俊信・松尾弘子・斎藤泰昭, **35**, 103 (1980).
- 17) F. Herman, J. Phys. Chem. Solids **8**, 405 (1959).
- 18) A. D. Zdetsis and C. S. Wang, Phys. Rev. **B19**, 2999 (1979).
- 19) R. T. Payne, Phys. Rev. Lett. **13**, 53 (1964).
- 20) B. A. Weinstein and C. J. Piermarini, Phys. Rev. **B12**, 1172 (1975).
- 21) W. Richter, J. B. Renucci and M. Cardona, Solid State Commun. **16**, 131 (1975).
- 22) D. Olego and M. Cardona, Phys. Rev. **B25**, 1151 (1982).
- 23) A. Werner, J. Sanjurjo and M. Cardona, Solid State Commun. **44**, 155 (1982).
- 24) B. A. Weinstein, Solid State Commun. **24**, 595 (1977).