

Si, Ge のバルク物性への熱振動の寄与

秋田大・鉦山 加賀屋弘子・相馬 俊信^{*)}・東海林直美^{**)}

(1987年12月14日受理)

要 旨

Si と Ge のバルク物性に対する格子振動の寄与が高次の摂動論を用いる動力学的取扱いで研究される。格子振動項からの内部エネルギー, Helmholtz 自由エネルギー, 熱的圧力及び弾性定数の温度依存性が, 定量的に得られる。

§1. 序 論

Si や Ge のような共有結合性結晶の非調和効果の影響は実験的に報告され, 得られた熱応力 [1] 及び弾性定数の温度依存性の減少 [2-5] は, 単純金属と比較すると小さい。(例えば, アルカリ金属に対しては [6, 7] 参照)。従って, 我々 [8-10] は, 静的結晶エネルギーのみを考慮することによって, Si と Ge のバルク物性すなわち凝集エネルギー, 状態方程式及び弾性定数を得た。本研究では, 我々は, バルク物性値への格子振動の寄与を第一原理から擬ポテンシャル法に基づく動力学的取扱いによって研究する。

§2. 定式化

擬ポテンシャルに基づく高次の摂動論の枠組みで, 共有結合性結晶における 1 原子当りの Helmholtz 自由エネルギー $F(\Omega, T)$ は, 次のように与えられる。

$$F(\Omega, T) = E(\Omega) + F_{\text{ph}}(\Omega, T) \quad (1)$$

ここで, Ω は絶対温度 T での 1 原子当りの体積である。1 原子当りの結晶エネルギー $E(\Omega)$ は, 静電エネルギー E_i , 自由電子エネルギー E_0 , 擬ポテンシャルの 1 次の項 E_1 , 2 次の項

*) Hiroko KAGAYA and Toshinobu SOMA

**) Naomi SHOJI (現, 富士通 K. K.)

E_2 及び高次の摂動項 E_{cov} から成り、次のように与えられる [8]。

$$E(\Omega) = E_i(\Omega) + E_0(\Omega) + E_1(\Omega) + E_2(\Omega) + E_{\text{cov}}(\Omega) \quad (2)$$

調和近似で、格子振動の自由エネルギー $F_{\text{ph}}(\Omega, T)$ は次のように与えられる。

$$F_{\text{ph}}(\Omega, T) = kT \sum_{i, \mathbf{q}} \ln \left\{ 2 \sinh \left[\frac{\hbar \nu_i(\mathbf{q})}{2kT} \right] \right\} \quad (3)$$

ここで、総和はブリルアン帯内の波動ベクトル $\mathbf{q}$ とモード分枝を示す添数 i に対して取られる。波動ベクトル $\mathbf{q}$ と振動数 $\nu_i(\mathbf{q})$ の基準振動モードは、次の行列式を解くことによって得られる。

$$\| D^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - M \nu_i(\mathbf{q})^2 \delta_{\alpha, \beta} \| = 0 \quad (4)$$

ここで、モデルの詳細と表示法は、以前の研究 [11] と同様である。

圧力は、原子体積に関する自由エネルギーの 1 回微分から得られ、次のように表わされる。

$$P = - \frac{\partial E}{\partial \Omega} + P_{\text{ph}} \quad (5)$$

ここで、 P_{ph} は格子振動の項からの寄与で、次のように与えられる。

$$\begin{aligned} P_{\text{ph}} &= - \frac{\partial F_{\text{ph}}}{\partial \Omega} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{i, \mathbf{q}} \hbar \nu_i(\mathbf{q}) \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \nu_i(\mathbf{q})/kT} - 1} \right\} r_i(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 $r_i(\mathbf{q})$ は振動数 $\nu_i(\mathbf{q})$ の体積依存性の尺度で、いわゆるモード Grüneisen パラメータであり、次のように与えられる。

$$r_i(\mathbf{q}) = \frac{d[\ln \nu_i(\mathbf{q})]}{d[\ln(\Omega)]} \quad (7)$$

熱応力 P_t は絶対零度での対応する圧力との差で定義され、次のように与えられる。

$$P_t = P_{\text{ph}}(T) - P_{\text{ph}}(T=0) \quad (8)$$

加賀屋弘子, 相馬俊信, 東海林直美

2 次の Brugger 弾性定数は次のように与えられる。

$$C_{ijkl} = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_{\eta_{ij}=0} \quad (9)$$

Voigt の省略法が Brugger 弾性定数を表わすのに用いられ, すなわち, $C_{ijkl} = C_{JP}$ となる。ここで, ij と J の省略法は 11-1, 22-2, 33-3, 23-4, 31-5 及び 12-6 で関連づけられる。Fuchs [12] は, 3 種の変形パラメータ: v , r_1 及び ε_1 を用いた。等温の 2 次の弾性定数 $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$, C_{44} 及び $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ は, 一様な体積膨張と 1 つの面での剪断変形及び一定の断面積を持つ膨張と収縮にそれぞれ対応し, これらは Helmholtz の自由エネルギーの微係数と関連し, 次のように表わされる。

$$B = \frac{1}{\Omega} \frac{d^2 F}{dv^2} \quad (10)$$

$$C_{44} = \frac{1}{\Omega} \frac{d^2 F}{dr_1^2} \quad (11)$$

及び

$$C' = \frac{1}{4\Omega} \frac{d^2 F}{d\varepsilon_1^2} \quad (12)$$

平衡状態, すなわち, (5) から得られた零圧力条件は熱膨張をもたらし, 線熱膨張係数 α は次のように与えられる。

$$\alpha = \frac{C_\Omega r}{3B\Omega} \quad (13)$$

ここで, C_Ω と r は定積比熱と Grüneisen 定数であり, 内部振動エネルギー U_{ph} とモード Grüneisen パラメータ $r_i(\mathbf{q})$ を用いて次のように与えられる。

$$U_{ph} = \sum_{i,\mathbf{q}} \hbar \nu_i(\mathbf{q}) \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \nu_i(\mathbf{q})/kT} - 1} \right\}, \quad (14)$$

$$C_\Omega = \frac{\partial U_{ph}}{\partial T} = \sum_{i,\mathbf{q}} \frac{Nk \{ \hbar \nu_i(\mathbf{q}) / kT \}^2}{\{ e^{\hbar \nu_i(\mathbf{q})/kT} - 1 \}^2} e^{\hbar \nu_i(\mathbf{q})/kT} \quad (15)$$

及び

$$r = \sum_{i, \mathbf{q}} r_i(\mathbf{q}) \frac{N k \{ \hbar \nu_i(\mathbf{q}) / k T \}^2}{\{ e^{\hbar \nu_i(\mathbf{q}) / k T} - 1 \}^2} e^{\hbar \nu_i(\mathbf{q}) / k T} / C_{\Omega} \quad (16)$$

§3. 静的結晶エネルギーによる寄与

擬ポテンシャルとしては、局所的Heine-Abarenkov型モデルポテンシャル〔8〕が用いられ、フーリエ空間では次式で与えられる。

$$V(\mathbf{q}) = -\frac{4\pi Z e^2}{\Omega q^2} \left\{ (1+u) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_M) - u \frac{\sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_M)}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_M} \right\} \quad (17)$$

又、誘電関数 $\epsilon(\mathbf{q})$ への交換補正 $f(\mathbf{q})$ に対しては次なる5つの近似を用いる。最初に、Hubbard 近似〔13〕では次式で与えられる。

$$f(\mathbf{q}) = \frac{q^2}{2(q^2 + k_F^2 + k_S^2)} \quad (18)$$

ここで、 k_S^2 としては、Sham〔14〕による (i) $k_S^2 = 2k_F/\pi$ の形と相關エネルギーに対するNozières-Pines〔15〕による内挿式を用いて、電子気体の圧縮率の和公式〔16〕を満足するようにした (ii) $k_S^2 = k_F^2 \{ 2/(1 + 0.0155\pi/k_F) - 1 \}$ の2つの形を用いる。次に、Kleinman〔17〕-Langreth〔18〕近似では $f(\mathbf{q})$ は次式で与えられる。

$$f(\mathbf{q}) = \frac{q^2}{4(q^2 + k_F^2 + k_S^2)} + \frac{q^2}{4(k_F^2 + k_S^2)} \quad (19)$$

Hubbard 近似と同様に (19) 式での k_S^2 としては (iii) $k_S^2 = 2k_F/\pi$ と (iv) $k_S^2 = k_F^2 \{ 2/(1 + 0.0155\pi/k_F) - 1 \}$ の2つの形を用いる。最後に、Vashishta-Singwi〔19〕近似では $f(\mathbf{q})$ は次式で与えられる。

$$f(\mathbf{q}) = A \{ 1 - \exp(-B(q/k_F)^2) \} \quad (20)$$

ここで、パラメータ A と B は電子密度に依存し、(20) 式の形を以後 (V) で表示する。

擬ポテンシャル中のパラメータ R_M , u 及び大気圧下 (結晶体積 Ω_0)、絶体零度での静的結晶エネルギー $E(\Omega_0)$ と次式で与えられる静的体積弾性率 B_S の計算結果は、Si, Ge の各々に

加賀屋弘子, 相馬俊信, 東海林直美
 ついて Table 1 にまとめられる。

Table 1

	計算値					実験値
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	
Si						
$R_M(\text{a.u.})$	1.137	1.138	1.122	1.118	1.099	
u	-0.3337	-0.3344	-0.3083	-0.3022	-0.2691	
$E(\text{Ryd.})$	-7.903	-7.894	-7.986	-7.972	-8.001	-7.920[20]
$B_S(10^{12}\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2})$	0.852	0.834	0.810	0.774	0.723	0.978[21]
Ge						
$R_M(\text{a.u.})$	1.237	1.235	1.209	1.200	1.172	
u	-0.4836	-0.4812	-0.4463	-0.4350	-0.3946	
$E(\text{Ryd.})$	-7.865	-7.859	-7.950	-7.941	-7.973	-7.912[20]
$B_S(10^{12}\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2})$	0.728	0.717	0.704	0.661	0.615	0.750[21]

$$B_S = \frac{1}{\Omega} \left. \frac{d^2 E(\Omega)}{d\Omega^2} \right|_{\Omega=\Omega_0} \quad (21)$$

又, 対応する静的圧力 P_S は次式で与えられる。

$$P_S = - \left. \frac{\partial E(\Omega)}{\partial \Omega} \right|_{\Omega=\Omega_0} \quad (22)$$

(22) 式から得られる状態方程式, すなわち, $P_S - \Omega$ 関係は Si 及び Ge に対して Fig. 1(a) 及び

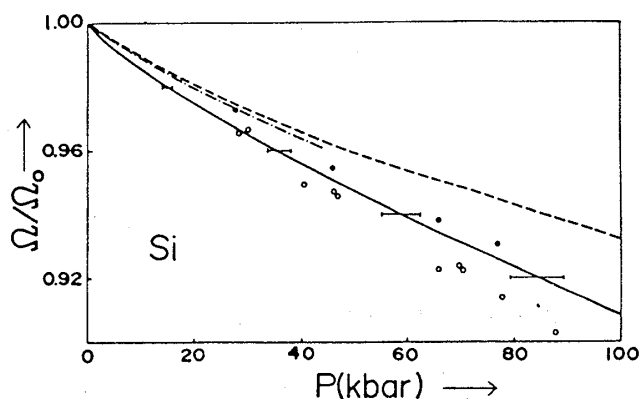


Fig.1(a)

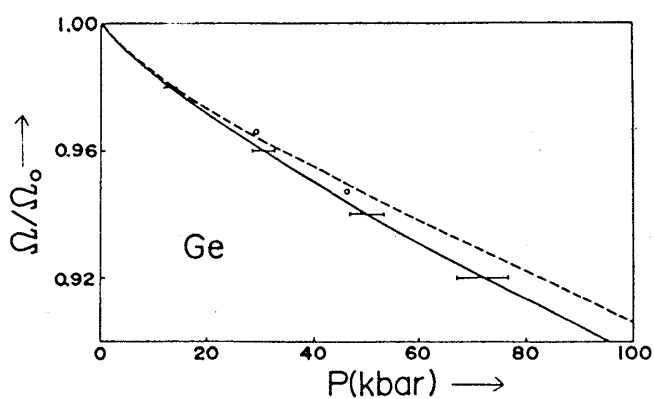


Fig.1(b)

(b)に示される。図中の実線は計算結果を示し、エラーバーは誘電関数 $\epsilon(q)$ への交換補正 $f(q)$ への5近似(i)~(v)による計算結果の変動幅を示す。又、破線はBridgeman[22], 1点鎖線はVaidya-Kennedy[23], 点○及び●はSenoo達[24]による実験値を示す。

§4. 熱振動の影響の定量的結果

フォノン振動数 $\nu_i(\mathbf{q})$ を得るために、我々は高次の摂動論と局所Heine-Abarenkov型擬ポテンシャルを用いる以前の取扱い[11]を採用する。数値計算上、我々はSiとGeの原子体積の温度変化に関して実験値[25]を用いた。第一に、我々は、(14)式を用いて内部振動エネルギー U_{ph} の温度依存性をFig. 2(a)及び(b)に示し、又、(3)式を用いて振動自由エネルギー F_{ph} をSiとGeに関してそれぞれFig. 3(a)及び(b)に示す。Fig. 3中で、Fig. 1と同様にエラ

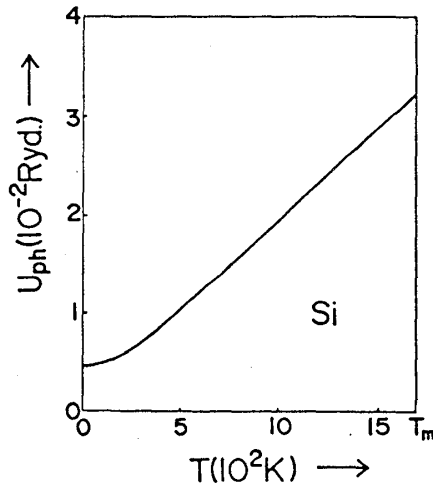


Fig.2(a)

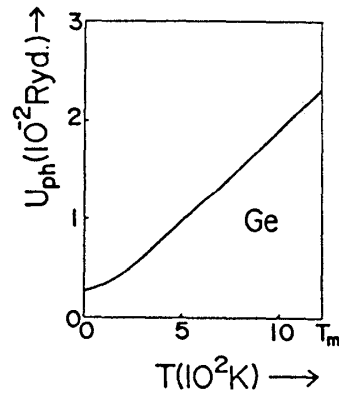


Fig.2(b)

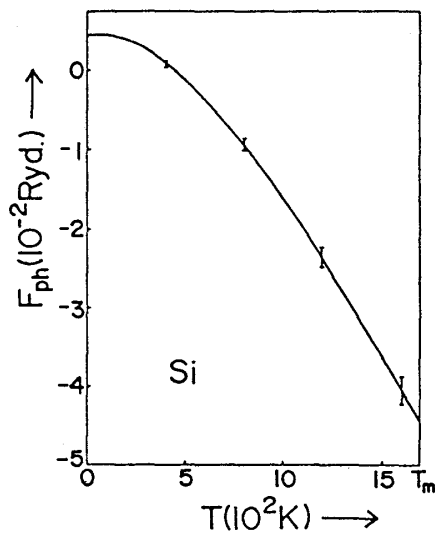


Fig.3(a)

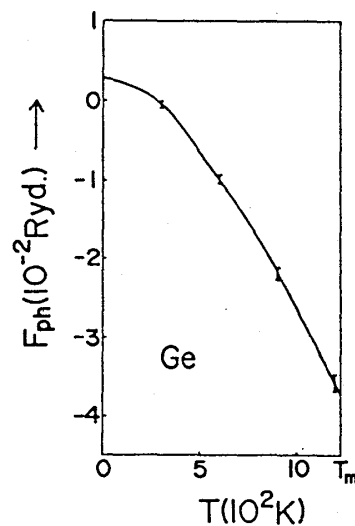


Fig.3(b)

一バーは, 先に述べた誘電遮蔽関数の違いによる計算曲線の変動幅である。Fig. 2 中で, これに相当するものは小さく, 図示できるほどではない。融点 T_m で, U_{ph} は, Si に関しては (2) 式の静的結晶エネルギー $E(\mathcal{Q})$ の約 0.4 % にとどまり, Ge に関しては約 0.3 % で, F_{ph} はそれぞれ Si に関しては $E(\mathcal{Q})$ の 0.6 %, Ge に関しては 0.5 % にとどまる。

次に, 我々は (8) 式を用いて熱応力 P_t の温度依存性を, Si と Ge に関して Fig. 4(a) 及び (b) に示す。ここで, P_t に関して得られた結果は, 誘電関数の選択に敏感である。室温で, P_t

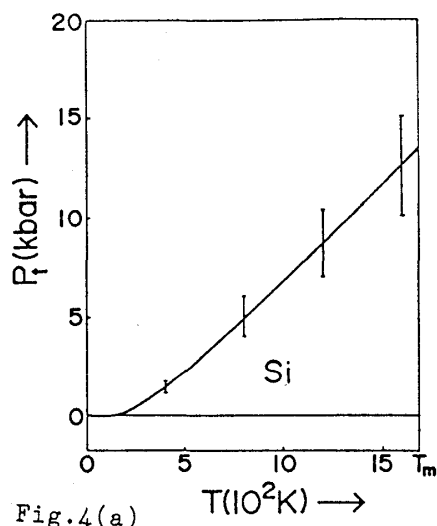


Fig.4(a)

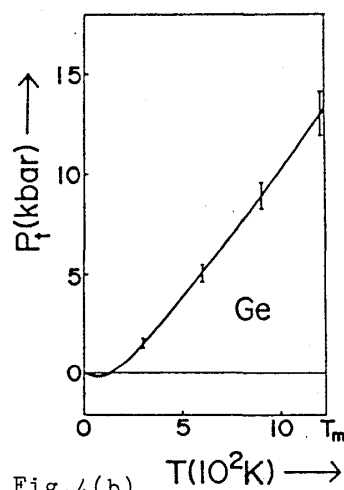


Fig.4(b)

は Si に関しては約 0.7 kbar, Ge に関しては約 1.4 kbar に留まり, 単純金属 (例えば, Na[6] に関しては 3 kbar) と比較してかなり小さい。融点 T_m で, P_t は Si と Ge の両方について約 13.5 kbar に達する。熱応力の影響は, 共有結合性結晶に関して顕著ではないが, 相転移の温度依存性と混晶の状態図の詳細には重要である。

第三に, (10) - (12) 式の弾性率には 2 つの寄与があり, 1 つは (2) 式の静的結晶エネルギーから生じ, もう 1 つは (3) 式の格子振動部分 $F_{ph}(\mathcal{Q}, T)$ から生じる。前者は一様変形法 (例えば, [10] 参照) から計算される。後者は変形パラメータに関する基準モード振動数 $\nu_i(\mathbf{q})$ の微分を含み, これらの計算は第一原理から複雑になる。本研究では, 我々は Leibfried と Ludwig [26] の近似を採用し, そこでは全ての基準モード振動数は振動数分布関数の第 2 次モーメントの平方根によって置き換えられる。この第 2 次モーメントはダイナミカル行列 $D^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ の跡をとり, 波動ベクトルについて平均をとることによって得られる。そして, 格子振動からの寄与は, Fuch の変形パラメータに関する第 2 次モーメントの微分から得られる。我々は, Si と Ge に対してそれぞれ Fig. 5(a) 及び (b) に B , C_{44} , C' に関して結晶エネルギー部分 C_{cryst} への格子振動部分 C_{ph} の相対的寄与を示す。Fig. 5 から, 我々は, 格子振動項からの弾性定数への寄与は, 高温部を除いて比較的小さいことがわかる。最後に, 我々は, Si と

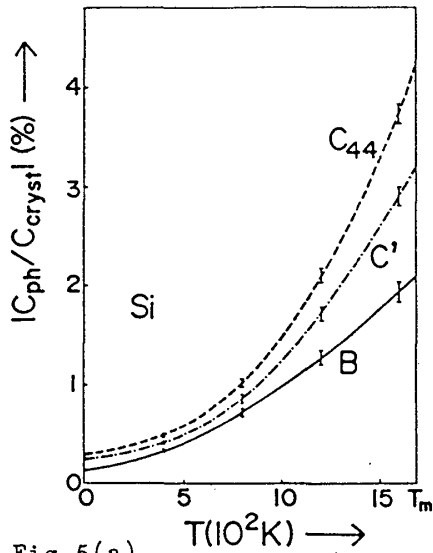


Fig. 5(a)

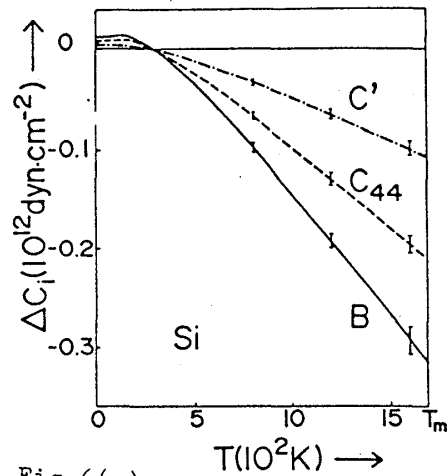


Fig. 6(a)

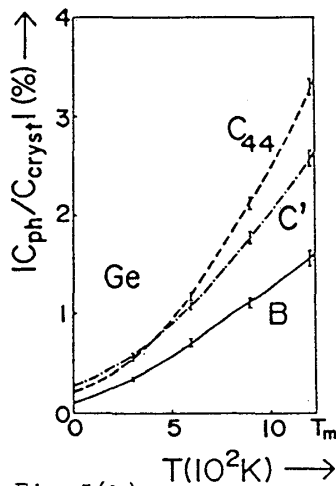


Fig. 5(b)

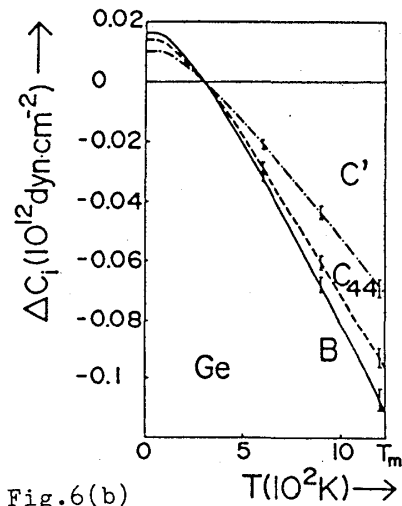


Fig. 6(b)

Geに関してFig. 6(a)と(b)に室温からの等温弾性定数の差 $\Delta C_i = C_i(T) - C_i(T = 293 \text{ K})$ を示す。Fig. 6 で得られた結果は、実験値〔2-5〕と定性的によく一致する。結果的に、共有結合性結晶に関する弾性定数の温度依存性は、原子体積の温度依存性すなわち熱膨張を考慮することによって静的結晶エネルギーからの寄与のために主にもたらされる。

終わりにあたって、我々は、固体電子論の立場からSiとGeに関して、自由エネルギー、圧力及び弾性定数の温度依存性のバルク物性への格子振動の寄与を得た。格子振動の寄与は、これらの結晶の比熱や熱膨張〔27〕へは本質的であるが、バルク物性に対しては小さい。本数値計算は、東北大学大型計算機センターACOS-6 S 1000 システムで行なわれた。

参考文献

- [1] M. Senoo, H. Mii, I. Fujishiro and T. Fujikawa: Japan. J. appl. Phys. **15** (1976) 871 and **15** (1976) 1617.
- [2] H. J. McSkimin and P. Andreatch: J. appl. Phys. **34** (1963) 651 and **35** (1964) 2161.
- [3] H. J. McSkimin: J. appl. Phys. **35** (1964) 3312.
- [4] V. M. Belin, Yu. Kh. Vekilov, A. E. Kadyshevich and O. M. Krasilnikov: Soviet Phys. -Solid State- **10** (1968) 1226.
- [5] M. E. J. Fine: J. appl. Phys. **26** (1955) 862.
- [6] R. I. Beecroft and C. A. Swenson: J. Phys. Chem. Solids **18** (1961) 329.
- [7] M. E. Diederich and J. Trivisonno: J. Phys. Chem. Solids **27** (1966) 637.
- [8] T. Soma: phys. stat. sol. (b) **86** (1978) 263.
- [9] T. Soma: phys. stat. sol. (b) **88** (1978) K69.
- [10] T. Soma: phys. stat. sol. (b) **104** (1981) 293.
- [11] T. Soma: phys. stat. sol. (b) **87** (1978) 345.
- [12] K. Fuchs: Proc. Roy. Soc. (London) **A153** (1936) 622.
- [13] J. Hubbard: Proc. Roy. Soc. **A243** (1951) 336.
- [14] L. J. Sham: Proc. Roy. Soc. **A283** (1965) 33.
- [15] P. Nozières and D. Pines: Phys. Rev. **111** (1958) 442.
- [16] D. J. W. Geldart and S. H. Vosko: Can. J. Phys. **44** (1966) 2137 and D. J. W. Geldart: Can. J. Phys. **45** (1967) 3139.
- [17] L. Kleinman: Phys. Rev. **160** (1967) 585.
- [18] D. C. Langreth: Phys. Rev. **181** (1969) 753.
- [19] P. Vashishta and K. S. Singwi: Phys. Rev. **B6** (1972) 875.
- [20] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, 1966.
- [21] H. B. Huntington: Solid State Phys. **7** (1958) 213.
- [22] P. W. Bridgman: Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **76** (1948) 55 and **77** (1949) 189.
- [23] S. N. Vaidya and G. C. Kennedy: J. Phys. Chem. Solids **31** (1970) 2329.
- [24] M. Senoo, H. Mii, I. Fujishiro and T. Fujikawa: Proc. 4th Int. Conf. High Pressure, Kyoto 1974, Rev. Phys. Chem. Japan, Special Issue, 1975 (p. 240).
- [25] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor and T. Y. R. Lee: *Thermophysical Properties of Matter*, Vol.12 (1975) and Vol.13 (1977), *Thermal Expansion*, IFI/Plenum Press, New York, in which comprehensive references are cited.
- [26] G. Leibfried and W. Ludwig: Solid State Phys. **12** (1961) 276.
- [27] 加賀屋弘子・相馬俊信・木谷佳子, 物性研究: **45** (1985) 1.