

Ⅲ-Ⅴ, Ⅱ-Ⅵ 半導体化合物の高圧 NaCl 相と状態方程式

秋田大学・鉱山学部・共通講座 相馬俊信・加賀屋弘子

(1984 年 3 月 12 日受理)

要 旨

擬ポテンシャル法での主たる共有結合的相互作用に加えてイオン結合的相互作用も部分的に含む, 我々が最近提唱した結合力を用いて, 正四面体的配置をとる Ⅲ-Ⅴ, Ⅱ-Ⅵ 半導体化合物の圧縮下での相転移が固体電子論の立場から研究される。部分的なイオン結合力は, 高圧相に重要な寄与を与え, これらの化合物の高圧相として NaCl 型構造の安定化をもたらす。数値計算は 9 種の Ⅲ-Ⅴ (AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb) 及び 4 種の Ⅱ-Ⅵ (ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe) 半導体化合物について実行され, GaSb を除いて高圧相として NaCl 型構造が予期される。実験的には, AlSb, GaAs, InSb については計算結果とは異なった高圧相が報告され, 又, AlP, AlAs, GaP, ZnTe についての高圧相は明らかにされていない。圧力誘起相転移に関する転移圧力, 転移の際の圧力のとび及び転移熱の数値計算結果が理論的に得られ, 実験値と比較検討される。更に, 相転移を含む状態方程式・体積弾性率への圧縮効果の計算結果も示される。

§ 1 序 論

正四面体的配置をとる共有結合性結晶の圧力誘起相転移に関する実験的な研究は, 近年幅広く行なわれている。Si, Ge, α -Sn, AlSb, GaSb, InSb の様な典型的共有結合性結晶は, 大気圧下でのダイヤモンド型又はジンクブレンド型から高圧下で β -Sn 型構造への相転移を受ける (例えば, 文献 [1] 参照)。特に, InSb の圧力-温度相図は, 精力的に研究され, 多形 (例えば, 文献 [2] 参照) や非晶質試料からの NaCl 型結晶化 [3] も報告されている。最近, Baublitz と Ruoff [4] は, X 線回折実験から GaAs の高圧相は NaCl 型構造の斜方変形であると報告している。InSb と GaAs の高圧相に関するこれらの研究は, 他の正四面体的配

置をとる共有結合性化合物の相図のより複雑な背景を示唆する。

以前、我々は、Heine と Jones [5] による Jones 帯機構を用いて金属的結合力による共有結合力の枠組みの中で、正四面体的配置をとる III-V, II-VI 族半導体化合物に対する電子論的取扱いを提案した [6]。更に、 β -Sn 又は NaCl 型構造をこれらの共有結合性化合物の高圧相と見なし、相転移に伴う物性量を得た [7]。最近、我々は、長波長極限での光学モードの実験的な振動数の分離に本質的な部分的イオン結合力を含むことによって、我々の以前の取扱い [6] を拡張し、これら化合物のフォノン分散曲線を得た [8]。本研究では、我々の取扱い [8] を III-V, II-VI 族半導体化合物の高圧相転移及び状態方程式へ適用した計算結果を報告する。

§ 2 高圧相転移に対する定式化

我々の最近の研究 [8] により、我々は次の様に正四面体的配置をとる半導体化合物の全結晶エネルギー E を得る。

$$E = (1-x) \cdot E^{(\text{cov})} + x \cdot E^{(\text{ion})} \quad (1)$$

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

$$E^{(\text{ion})} = E_{\text{es}} + E_r \quad (3)$$

(1)–(3) 式で、マーデルングエネルギー E_i 、バンド構造エネルギー E_2 、高次の補正項 E_{cov} 、部分的なイオン電荷間の静電 Coulomb エネルギー E_{es} と短距離的斥力エネルギー E_r は結晶構造に依存する。他方、自由電子エネルギー E_0 と一次の摂動エネルギー E_1 は、結晶体積 Ω にのみ依存する。

立方ジंकブレンド型格子の格子定数 a_0 を用いて、正四面体的配置をとる β -Sn 型格子の格子定数 a と c は、次の様に与えられる。

$$a = (a_0/\sqrt{2})(1+\delta)\epsilon \quad (4)$$

$$c = a_0(1+\delta)^{-2}\epsilon \quad (5)$$

$\delta = 0$ の場合、立方ジंकブレンド型格子を形成し、パラメータ δ は正四面体格子の軸比、 $c/a = \sqrt{2}(1+\delta)^{-3}$ に関係する。実際に、 $\delta = 0.38$ 近傍の相は、 β -Sn に対応する。パラメ

ータ ϵ は, 二つの構造間の原子体積比 $\Omega/\Omega_0 = \epsilon^3$ ($\Omega = a^2 c/4$, $\Omega_0 = a_0^3/8$) に関する。

ジंकブレンド型から NaCl 型構造への相転移は

$$a = a_0 \epsilon \quad (6)$$

で与えられる結晶格子の圧縮と

$$\tau = s \cdot a(1, 1, 1)/4 \quad (7)$$

で与えられるパラメータ s を導入することによって, 得られる。(7) 式において, τ は二つの互いに重なり合う fcc 格子を分離する対角線方向のベクトルである。 $s=1$ の場合はジंकブレンド型構造に, $s=2$ の場合は NaCl 型構造に対応する。パラメータ ϵ は, 二つの構造間の原子体積比 $\Omega/\Omega_0 = \epsilon^3$ ($\Omega = a^3/8$, $\Omega_0 = a_0^3/8$) に関する。

§ 3 高圧相転移の計算結果と議論

正四面体的配置をとる化合物の相転移についての以前の研究 [7] で, 我々は, 共有結合力だけを考慮すること, すなわち, (1) 式のイオン結合性の割合 x を無視することによって, 結晶系の全自由エネルギーを計算した。部分的なイオン結合性相互作用は, 実験的な長波長極限における光学フォノン振動数の分離に本質的であるが, 大気圧下 ($\Omega/\Omega_0 = 1$) でのジंकブレンド型格子の平衡状態での結晶エネルギーに対するこのイオン結合からの得られた寄与は小さかった [8]。しかしながら, 高圧相と低圧相の間のエネルギーを議論する際には, この部分的なイオン結合力の項は, 正四面体的配置をとる化合物の圧力誘起相転移に関して重要な効果をもたらす。このイオン結合力の導入は, 圧縮下の β -Sn 相よりも NaCl 相の相対的安定化をもたらす。そして, この事情は, 代表的に GaP に関して Fig. 1 に示される。Fig. 1 で, 実線は部分的イオン結合力を考慮した計算結果を, 又, 破線は共有結合力のみを考慮した我々の以前の計算結果 [7] を示す。又, Fig. 1 では, Hubbard 型遮蔽関数を用いて得られた数値計算結果が示されるが, 他の遮蔽近似 [6] を用いたものも Fig. 1 と同様の振舞いを

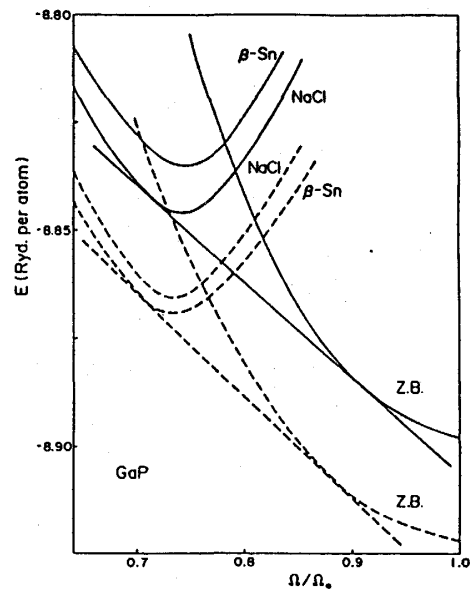


Fig. 1

Table 1

	Lattice	P_t (kbar)	ΔQ_t (cm ³ /mole)	ΔE (eV/atom pair)
AlP	NaCl	150–175	3.05–3.45	0.40–0.70
AlAs	NaCl	120–140	4.0–4.55	0.45–0.65
AlSb	NaCl (β -Sn[9])	80–105 (125[9])	4.7–5.4 (4.97[9])	0.45–0.55 (0.64[9])
GaP	NaCl	250–280 (220[10, 11], 260[12])	4.5–5.2	1.35–1.45
GaAs	NaCl (Orthorhombic[4])	180–220 (162[12], 172[4], 240[9], 245[13], 280[14])	5.0–5.7 (5.52[9])	1.05–1.15 (1.38[9])
GaSb	β -Sn (β -Sn[9])	80–100 (80[13], 90[9])	4.8–5.5 (5.19[9])	0.45–0.55 (0.44[9])
InP	NaCl (NaCl[9])	110–140 (128[13], 133[9])	4.9–5.6 (5.45[9])	0.65–0.75 (0.76[9])
InAs	NaCl (NaCl[9])	80–105 (100[13], 102[9])	5.6–6.3 (5.82[9])	0.55–0.65 (0.62[9])
InSb	NaCl (β -Sn[9])	20–35 (22[9], 25[15])	7.0–7.7 (7.59[9])	0.20–0.25 (0.18[9])
ZnS	NaCl (NaCl[14])	200–230 (150[11], 245[16], 250[14])	3.8–4.4	0.85–0.95
ZnSe	NaCl (NaCl[14])	150–175 (137[11], 165[16], 180[14])	4.5–5.1 (4.7[14])	0.75–0.85 (0.87[14])
ZnTe	NaCl	100–125 (95[11], 140[16])	5.8–6.5	0.65–0.75
CdTe	NaCl (NaCl[17])	15–30 (30[14], 32[17])	6.1–6.8 (6.3[17])	0.15–0.20 (0.21[17])

示す。

我々は、正四面体的配置をとる 13 種類の共有結合性化合物の相転移について数値計算を行った。圧力誘起相転移に関する相転移圧力 P_t 、転移の際の体積のとり $\Delta\Omega = \Omega'_t - \Omega_t$ 及び転移熱 $\Delta E = P_t \Delta\Omega_t$ の計算結果は、Table 1 に示される。ここで、 Ω'_t と Ω_t は転移圧力 P_t での高圧と低圧相の体積である。この Table の数値の変動幅は、モデルポテンシャルと遮蔽関数に対する種々の近似を用いることによって伴われる。又、括弧内の数値は実験値を文献と共に示す。本研究で得られた AlSb, GaP, GaAs, InSb の高圧相は、我々の以前の結果 [7] と逆転している。結果として、部分的なイオン結合相互作用の導入によって、GaSb を除く 12 種の化合物が全て高圧相として、NaCl 型構造をとることが理論的に予期される。実験的には InP [9], InAs [9], ZnS [14], ZnSe [14] 及び CdTe [17] の高圧 NaCl 相は見出されている。InSb [3] では、非晶質の試料から NaCl 相に結晶化することが、又、GaAs [4] では、NaCl 型の斜方変形が報告されている。更に、AlSb [9]

では β -Sn 相が観測され、AlP, AlAs, GaP, ZnTe の高圧相は明らかにされていない。最近 Froyen と Cohen [18] は、擬ポテンシャル法の密度関数形式を用いて、AlP, AlAs, GaP 及び GaAs の高圧 NaCl が β -Sn 型構造よりも安定になることを理論的に報告しているが、我々の得られた結果は Froyen と Cohen [18] の結果と同じ定性的傾向を示している。我々の計算結果に基づく転移圧力での高圧 NaCl 相の格子定数 a の理論的予測値を AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, InSb に対して Table 2 に示す。

Table 2

	$a(\text{\AA})$
AlP	4.95 - 4.98
AlAs	5.08 - 5.12
AlSb	5.56 - 5.60
GaP	4.85 - 4.88
GaAs	5.10 - 5.14
InSb	5.81 - 5.85

§ 4 状態方程式と体積弾性率への圧縮効果

低温での圧力 P 及び体積弾性率 B は結晶エネルギー E の体積 Ω についての 1 次及び 2 次の微係数から次の様に得られる。

$$P = - \frac{dE}{d\Omega} \quad (8)$$

$$B = \Omega \frac{d^2E}{d\Omega^2} \quad (9)$$

体積弾性率の圧力微係数 dB/dP は、更に次の様に与えられる。

$$\frac{dB}{dP} = -\frac{\Omega}{B} \frac{dB}{d\Omega} \quad (10)$$

(8)–(10) 式で、体積依存性は、(1)–(3) 式での各項により、直接の結晶の体積 Ω 、逆格子ベクトル G 及び電子密度 n の三つを通じて考慮される [19]。

$$\frac{d}{d\Omega} = \left(\frac{\partial}{\partial\Omega}\right)_{G,n} - \frac{G_\alpha}{3\Omega} \left(\frac{\partial}{\partial G_\alpha}\right)_{\Omega,n} - \frac{n}{\Omega} \left(\frac{\partial}{\partial n}\right)_{\Omega,G} \quad (11)$$

Ⅲ–Ⅴ 及び Ⅱ–Ⅵ 半導体化合物の状態方程式の実験値は、GaAs [20]、GaSb [21]、InSb [22]、ZnS [23] 及び CdTe [23, 17] に対して報告されている。状態方程式の計算結果と実験値との比較検討は、相転移後の実験値も報告されている CdTe に対して代表的に Fig. 2 で示される。

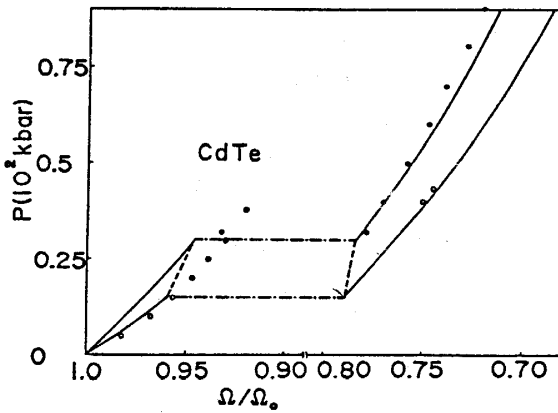


Fig. 2

Figs. 3–10 には、実験値の報告されていない AlP, AlAs, AlSb, GaP, InP, InAs, ZnSe 及び ZnTe に対する状態方程式の計算結果が示される。Figs. 2–10 の実線の内部領域は、擬ポテンシャルや遮蔽関数の近似による計算結果の変動を示す。尚、高压側は GaSb を除いて、NaCl 型構造が想定される。状態方程式の実験値と計算値を比較する際には、有限温度 T による圧力への影響 P_T を考慮する必要がある。この効

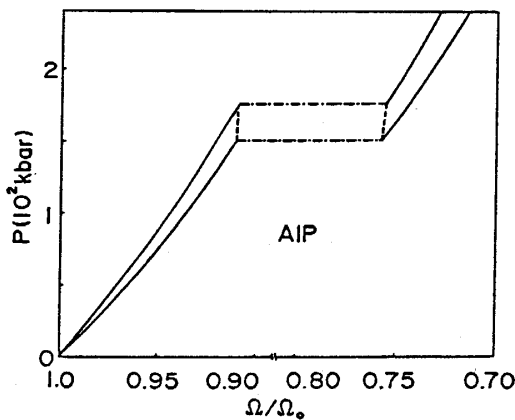


Fig. 3

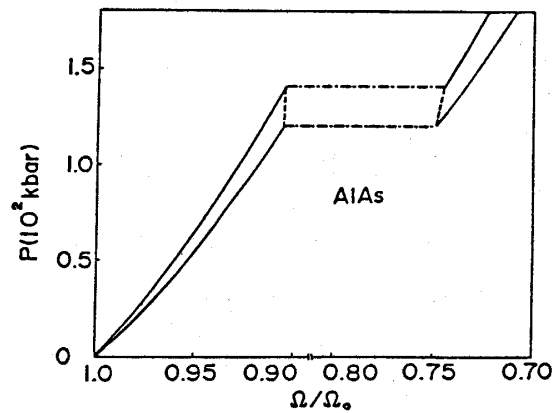


Fig. 4

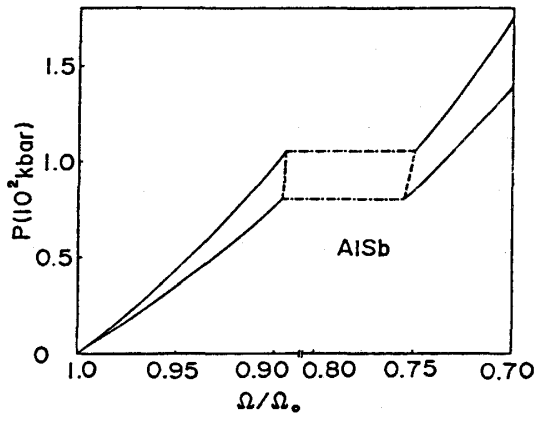


Fig. 5

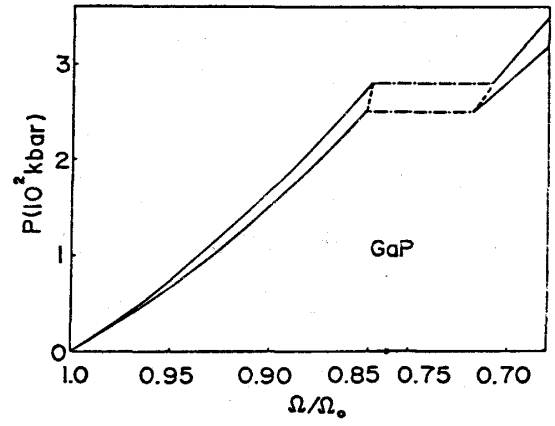


Fig. 6

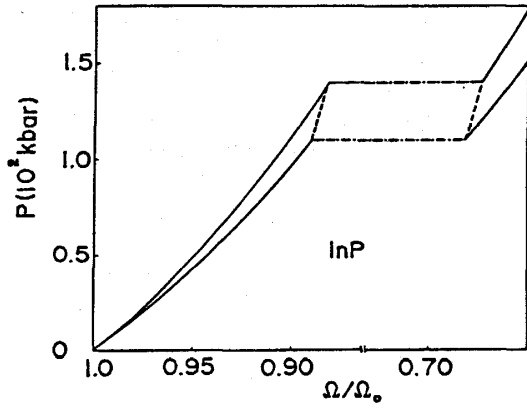


Fig. 7

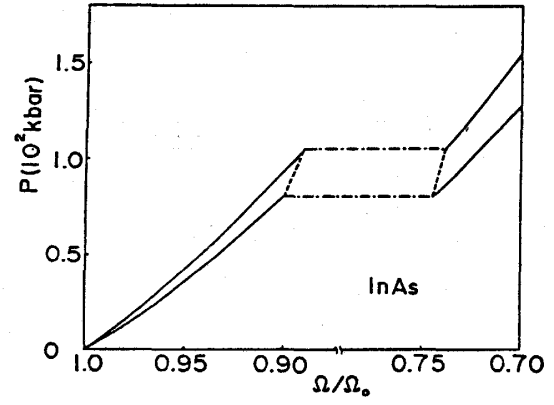


Fig. 8

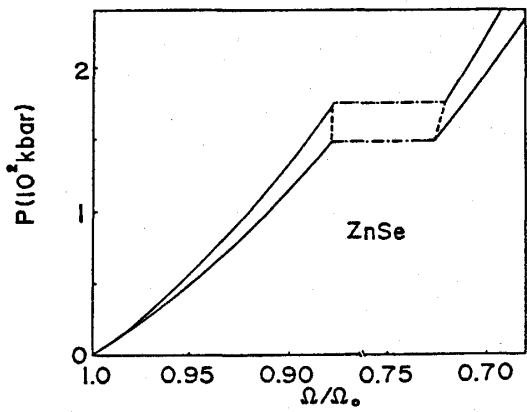


Fig. 9

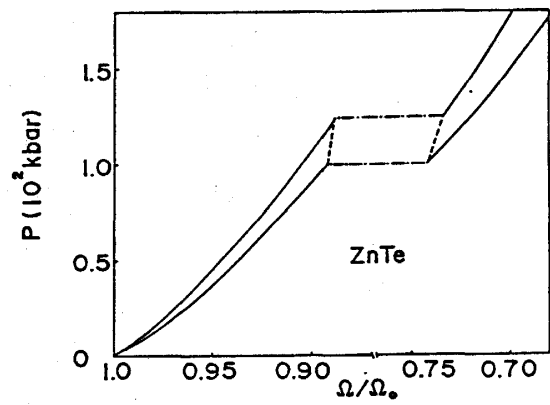


Fig. 10

果は、通常 Mie-Grüneisen 状態方程式により次の様に評価される。

$$P_T = \frac{3k_B T r}{\Omega} D(\theta_D/T) \quad (12)$$

ここで、 r , θ_D , $D(\theta_D/T)$ は Grüneisen パラメータ, Debye 温度, Debye 関数である。(12) 式により、 P_T はこれら共有結合性半導体に対しては室温、 $\Omega/\Omega_0 = 0.9$ の圧縮下で精々 5 kbar 以下であり、計算結果の近似による変動幅よりもかなり小さい。Fig. 2 で示された CdTe だけでなく、GaAs, GaSb, InSb, ZnS の低圧側での実験値と計算結果の一致は良好であり、Figs. 3 - 10 の理論曲線は実験値の目安として有用である。

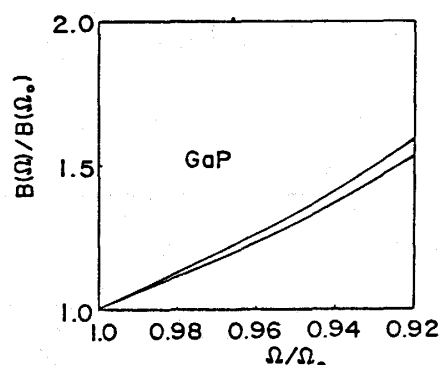


Fig. 11

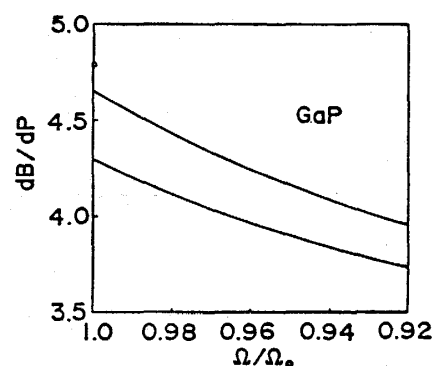


Fig. 12

Table 3

	dB/dP
AlP	4.45 ~ 4.81
AlAs	4.58 ~ 4.92
AlSb	4.72 ~ 5.18
GaP	4.29 ~ 4.65 (4.79 [24])
GaAs	4.36 ~ 4.71 (4.49 [20])
GaSb	4.58 ~ 5.01 (4.75 [21])
InP	4.19 ~ 4.56 (4.59 [25])
InAs	4.33 ~ 4.72 (4.79 [26])
InSb	4.47 ~ 4.86 (4.58 [26])
ZnS	3.97 ~ 4.32
ZnSe	4.45 ~ 4.83 (4.77 [27])
ZnTe	4.61 ~ 4.98 (5.02 [27])
CdTe	4.74 ~ 5.19

体積弾性率及び圧力微係数への圧縮効果は, GaP に対して代表的に Fig. 11 及び 12 に示される。体積弾性率は圧縮と共に増加するが, 圧力微係数は若干減少する。この定性的傾向は他のⅢ-V 及びⅡ-VI 族化合物に対して同様である。尚, 大気圧下での圧力微係数の値は括弧内の実験値と比較して Table 3 に示されるが, 計算値と実験値の一致は良好である。

我々は, 固体電子論の立場から正四面体配置の半導体化合物に対して高圧 NaCl 相の出現を予測した。更に, 状態方程式や体積弾性率への圧縮効果のデータを提供した。この方面での一層の実験的研究が望まれる。

参 考 文 献

- 1) J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. **27**, 1197 (1971).
- 2) S. C. Yu, I. L. Spain and E. F. Skelton, J. Appl. Phys. **49**, 4741 (1978).
- 3) O. Shimomura, K. Asaumi, N. Sakai and S. Minomura, Phil. Mag. **34**, 839 (1976).
- 4) M. Baublitz and A. L. Ruoff, J. Appl. Phys. **53**, 6179 (1982).
- 5) V. Heine and R. O. Jones, J. Phys. C **2**, 719 (1969).
- 6) T. Soma, J. Phys. C **11**, 2669 (1978).
- 7) T. Soma, J. Phys. C **11**, 2681 (1978).
- 8) 加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究, **41**, No. 6 (1984).
- 9) Jamieson, Science **139**, 845 (1963).
- 10) C. G. Homan, D. P. Kendall, T. E. Davidson and J. Frankel, Solid State Commun. **17**, 831 (1975).
- 11) G. J. Piermarini and S. Block, Rev. Sci. Instrum. **46**, 973 (1975).
- 12) T. Goto, Y. Syono, J. Nakai and Y. Nakagawa, Solid State Commun. **18**, 1607 (1976).
- 13) S. Minomura and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **23**, 451 (1962).
- 14) P. L. Smith and J. E. Martin, Phys. Lett. **19**, 541 (1965).
- 15) N. B. Owen, P. L. Smith, J. E. Martin and A. J. Wright, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1519 (1963).
- 16) G. A. Samara and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **23**, 457 (1962).
- 17) I. Y. Borg and D. K. Smith, J. Phys. Chem. Solids **28**, 49 (1967).
- 18) S. Froyen and M. L. Cohen, Solid State Commun. **43**, 447 (1982).
- 19) 相馬俊信・加賀屋弘子・帷子康之・佐藤淳子, 物性研究, **39**, 277 (1983).
- 20) H. J. McSkimin, A. Jayaraman and P. Andreatch, J. Appl. Phys. **38**, 2362 (1967).
- 21) H. J. McSkimin, A. Jayaraman, P. Andreatch and T. B. Bateman, J. Appl. Phys. **39**, 4127 (1968).

- 22) A. J. Darnell and W. F. Libby, Phys. Rev. A **135**, 1453 (1964).
- 23) C. F. Cline and D. R. Stephens, J. Appl. Phys. **36**, 2869 (1965).
- 24) Y. K. Yogurtcu, A. J. Miller and G. A. Saunders, J. Phys. Chem. Solids, **42**, 49 (1981).
- 25) D. N. Nichols, D. S. Rimai and R. J. Sladek, Solids State Commun. **36**, 667 (1980).
- 26) D. A. Smyt and D. E. Schuele, private communication.
- 27) B. H. Lee, J. Appl. Phys. **41**, 2988 (1970).