

共有結合性半導体の格子の軟化効果と圧力誘起相転移

秋田大・鉱山学部 加賀屋弘子・相馬俊信^{*)}

(1987年1月22日受理)

要 旨

実験的に及び固体電子論の立場から理論的に求められた格子熱振動数への圧縮効果と共有結合-金属結合相転移圧力を用いて、共有結合性半導体のX点でのTAモード Grüneisen パラメータと相転移圧力の間に Weinstein によって提唱された1次の相関が詳細に検討される。15種すべての共有結合性半導体は負のTAモード Grüneisen パラメータを有し、圧縮下でTAフォノンの軟化を示すが、相転移圧力下で得られたTAフォノン振動数の相対的軟化の割合は、X点がL点と比較してより顕著であるとは言えない。従って、Weinstein によって提唱された相関は一部の共有結合性半導体に対して満足されるだけで正四面体的配置をとる材料全体に対して普遍的に成立せず 圧力誘起相転移の機構に対して本質的重要性を果さない。

§ 1 序 論

正四面体的配置をとる共有結合性化合物のフォノン分散曲線は中性子散乱実験から得られ、ダイヤモンドアンビル高圧セルの改良と共にフォノン振動数の圧力効果が研究されて来た〔1-6〕。更に、正四面体的配置をとる共有結合性化合物の圧力誘起相転移に関する実験的な研究が広く実行され、相転移圧力、体積の飛び、遷移熱等が定量的に報告されている〔7-18〕。以前に、Weinstein〔6〕は、Si, GaP〔1,7〕, ZnS, ZnSe 及び ZnTe〔6,7〕において、X点での負のTAモード Grüneisen パラメータ r_{TA}^X と相転移圧力 P_t の間に1次の相関があると提唱した。この1次則は、Ge〔2,8〕において実験的に満足されたが、GaAs〔4〕とInP〔5〕においては成立しなかった。

最近、我々は、擬ポテンシャル法における主たる共有結合力と部分的なイオン結合力を含む我々の提唱した結合力〔21〕を用いて、固体電子論からⅣ-族結晶〔19〕, Ⅲ-Ⅴ及びⅡ-Ⅵ族共有結合性化合物〔20〕に関するモード Grüneisen パラメータを得た。更に、我々はⅣ-族結晶〔22〕とⅢ-Ⅴ及びⅡ-Ⅵ族化合物〔23〕の圧力誘起相転移を研究し、我々の同

*) Hiroko KAGAYA and Toshinobu SOMA.

じモデルの機構内で相転移に関連した物理的特性の得られた結果を報告した。本研究で、我々は、我々の以前の取扱い〔19－23〕を相転移圧力での TA モード振動数の計算に適用し、Weinstein〔6〕によって提唱された r_{TA}^X と P_t の間の 1 次の相関を理論的に検討する。

§ 2 TAフォノンの軟化効果と圧力誘起相転移

我々は、Table 1 に実験値〔1－18〕と共に X, L 点での TA モード Grüneisen パラメータ r_{TA}^X , r_{TA}^L と相転移圧力 P_t の得られた結果を示す。ここで、遮蔽関数〔19－23〕の選択による計算値のばらつきと r_{TA} 〔1－6〕に関する実験誤差も示す。Table 1 における r_{TA}^X と r_{TA}^L に対する P_t の相関も又、Fig. 1 と 2 に表わす。Fig. 1 及び 2 で、点○と●は、理論値及び実験値を示す。図中の縦線と横線は、計算結果のばらつきと実験誤差を表わすが、Fig. 1 中の破線で表わされた Weinstein の 1 次の相関近傍の点○と Fig. 2 中の全部の○に対しては省略される。たとえば、計算値のばらつきと実験誤差を考慮しても、AlSb, GaAs, InP, ZnS, ZnSe, CdTe に関する r_{TA}^X 対 P_t の我々の計算値は、Fig. 1 に示される Weinstein の 1 次相関からずれる。我々は又 Table 1 中の P_t 〔7－18〕の実験値がいくぶん広がった傾向に注意する。 r_{TA}^L と P_t 間の明らかな相関は、Fig. 2 で示すように見い出せない。Weinstein の 1 次の相関は、GaAs と InP に関して満足されないが、これら

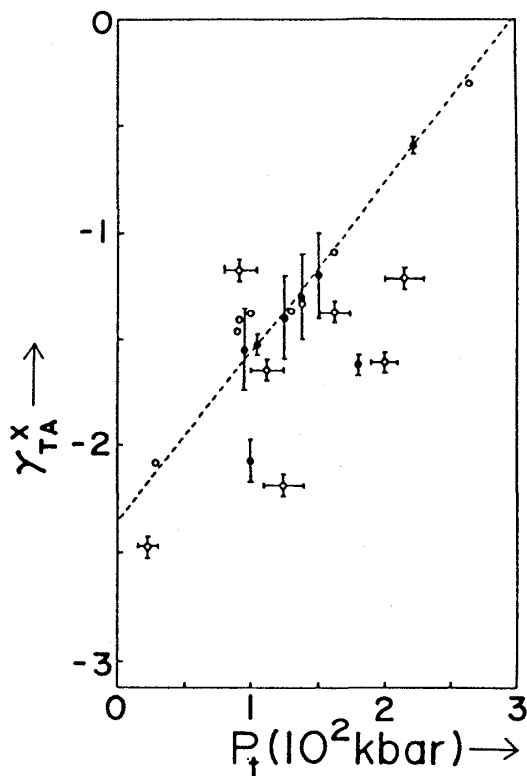


Fig. 1

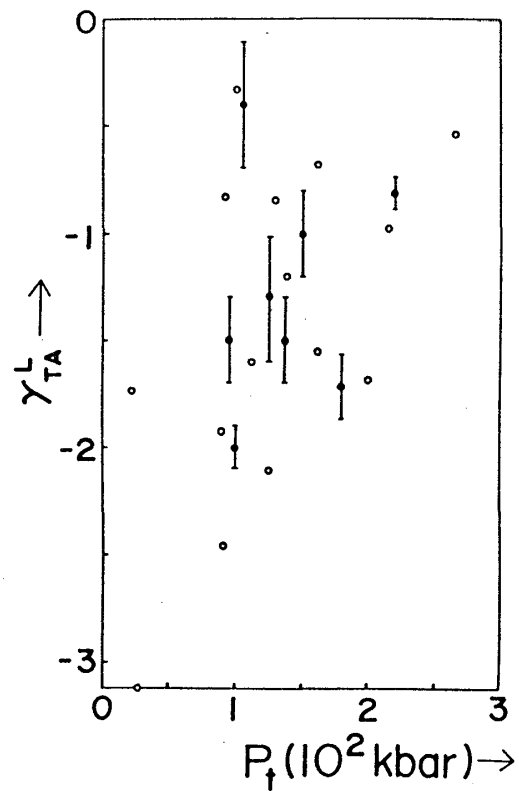


Fig. 2

Table. 1

	χ_{TA}		γ_{TA}^L		P_t (kbar)	
	cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.
Si	-1.38 to -1.28[19]	-1.40±0.2 [1]	-1.25 to -1.15[19]	-1.30±0.3 [1]	124 to 152[22]	125[7], 165[8]
Ge	-1.43 to -1.33[19]	-1.53±0.05[2]	-0.38 to -0.28[19]	-0.40±0.3 [3]	91 to 110[22]	105[8], 122[9]
AlP	-1.14 to -1.04[20]	-1.53±0.05[2]	-0.72 to -0.62[20]		150 to 175[23]	
AlAs	-1.41 to -1.31[20]		-0.89 to -0.79[20]		120 to 140[23]	
AlSb	-1.23 to -1.13[20]		-0.88 to -0.78[20]		80 to 105[23]	125[10]
GaP	-0.65 to -0.55[20]	-0.72±0.03[1]	-0.71 to -0.61[20]	-0.81±0.07[1]	250 to 280[23]	220[7,11], 260[12]
GaAs	-1.66 to -1.56[20]	-1.62±0.05[4]	-1.74 to -1.64[20]	-1.72±0.15[4]	180 to 220[23]	162[12], 172[13], 180[4]
						240[10], 245[14], 280[15]
GaSb	-1.51 to -1.41[20]		-1.98 to -1.88[20]		80 to 100[23]	80[14], 90[10]
InP	-2.24 to -2.14[20]	-2.08±0.1 [5]	-2.16 to -2.06[20]	-2.00±0.1 [5]	110 to 140[23]	100[5], 128[14], 133[10]
InAs	-1.47 to -1.37[20]		-2.52 to -2.40[20]		80 to 105[23]	100[14], 102[10]
InSb	-2.14 to -2.04[20]		-3.26 to -3.10[20]		20 to 35[23]	22[10], 25[16]
ZnS	-1.27 to -1.17[20]	-1.20±0.2 [6]	-1.02 to -0.92[20]	-1.0 ±0.2 [6]	200 to 230[23]	150[7], 245[17], 250[15]
ZnSe	-1.42 to -1.32[20]	-1.30±0.2 [6]	-1.60 to -1.50[20]	-1.5 ±0.2 [6]	150 to 175[23]	137[7], 165[17], 180[15]
ZnTe	-1.70 to -1.60[20]	-1.55±0.2 [6]	-1.65 to -1.55[20]	-1.5 ±0.2 [6]	100 to 125[23]	95[7], 140[17]
CdTe	-2.03 to -1.93[20]		-1.79 to -1.69[20]		15 to 30[23]	30[15], 32[18]

の化合物の熱膨張は良く再現されることが報告されている〔24〕。

Weinstein の1次の相関の根拠を考慮する。相転移は、TAモード振動数を零にするために必要な圧力よりもより低い圧力で誘起されるが、負の r_{TA} はTAモードの軟化を示し、圧力誘起相転移の原因となる機構がどのようなものであれ、相転移と関連性を持つ。我々の同じモデル〔19-23〕で相転移圧力 P_t 下で、X及びL点でのTAモード振動数 $\nu_{TA}(P_t)$ を計算する。我々は、Table 2 にX及びL点で得られたTAモード振動数の相対的軟化 $\Delta\nu_{TA}/\nu_{TA}$ を示す。ここで、 $\Delta\nu_{TA}$ はTAフォノン振動数のずれ、すなわち、 $\nu_{TA}(P_t) - \nu_{TA}$ で、 ν_{TA} は大気圧下の値である。Table 2 から、我々は、X点でのTAフォノンの軟化がL点でのと比較して

Table 2

	$\Delta\nu_{TA}^X/\nu_{TA}^X$	$\Delta\nu_{TA}^L/\nu_{TA}^L$		$\Delta\nu_{TA}^X/\nu_{TA}^X$	$\Delta\nu_{TA}^L/\nu_{TA}^L$
Si	-0.20 to -0.19	-0.18 to -0.17	InP	-0.28 to -0.26	-0.27 to -0.25
Ge	-0.22 to -0.20	-0.06 to -0.05	InAs	-0.20 to -0.19	-0.33 to -0.31
AlP	-0.16 to -0.15	-0.10 to -0.09	InSb	-0.30 to -0.28	-0.36 to -0.34
AlAs	-0.17 to -0.16	-0.12 to -0.11	ZnS	-0.18 to -0.17	-0.16 to -0.15
AlSb	-0.18 to -0.17	-0.13 to -0.12	ZnSe	-0.24 to -0.22	-0.26 to -0.24
GaP	-0.20 to -0.19	-0.22 to -0.20	ZnTe	-0.30 to -0.28	-0.29 to -0.27
GaAs	-0.30 to -0.28	-0.33 to -0.31	CdTe	-0.15 to -0.14	-0.14 to -0.13
GaSb	-0.22 to -0.21	-0.28 to -0.26			

顕著であると考えすることはできない。結論的に、 r_{TA}^X と P_t 間の Weinstein の1次相関は、Si, Ge, GaP, ZnS, ZnSe, ZnTe に関しては実験的に満足されるが、固体電子論からの正当な背景を必ずしも持たず、圧力誘起相転移の機構に本質的であるとは言えない。

我々の先駆的研究の実行に貢献して下さいました斎藤泰昭氏と佐藤淳子氏に感謝します。数値計算は、東北大学大型計算機センター ACOS-1000 S 1000 システムによって実行された。

参 考 文 献

- 1) B. A. Weinstein and G. J. Piermarini, Phys. Rev. B12 (1975) 1172.
- 2) D. Olego and M. Cardona, Phys. Rev. B25 (1982) 1151.
- 3) R. T. Payne, Phys. Rev. Lett. 13 (1964) 53.
- 4) R. Trommer, E. Anastassakis and M. Cardona, *Light Scattering in Solids*, edited by Balkanski,

- R. C. C. Leite and S. P. S. Porto (Flammarion, 1976), p. 396.
- 5) R. Trommer, H. Müller, M. Cardona and P. Vogl, Phys. Rev. B **21** (1980) 4869.
 - 6) B. A. Weinstein, Solid State Commun. **24** (1977) 595.
 - 7) G. J. Piermarini and S. Block, Rev. Sci. Instrum. **46** (1975) 973.
 - 8) H. G. Drickamer, Rev. Sci. Instrum. **41** (1970) 1667.
 - 9) P. A. Graham, O. E. Jones and J. R. Holland, J. Phys. Chem. Solids **27** (1966) 1519.
 - 10) J. C. Jamieson, Science **139** (1963) 845.
 - 11) C. G. Homan, D. P. Kendall, T. E. Davidson and J. Frankel, Solid State Commun. **17** (1975) 831.
 - 12) T. Goto, Y. Syono, J. Nakai and Y. Nakagawa, Solid State Commun. **18** (1967) 1607.
 - 13) M. Bavblits and A. L. Ruoff, J. Appl. Phys. **53** (1982) 6179.
 - 14) S. Minomura and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **23** (1962) 451.
 - 15) P. L. Smith and J. E. Martin, Phys. Lett. **19** (1965) 541.
 - 16) N. B. Owen, P. L. Smith, J. E. Martin and A. J. Wright, J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 1519.
 - 17) G. A. Samara and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **23** (1962) 457.
 - 18) I. Y. Borg and D. K. Smith, J. Phys. Chem. Solids **28** (1967) 49.
 - 19) 相馬俊信・松尾弘子・斎藤泰昭, 物性研究 **35** (1980)103.
 - 20) 加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究 **46** (1986)309.
 - 21) 加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究 **41** (1984)457.
 - 22) 木谷佳子・加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究 **44** (1985)783.
 - 23) 相馬俊信・加賀屋弘子, 物性研究 **42** (1984)9.
 - 24) 佐藤淳子・加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究 **38** (1982)41.