

半導体化合物の熱膨張係数と Weinstein の 1 次相関の破綻

秋田大学・鉱山学部・電子工学科 佐藤淳子^{*)}秋田大学・鉱山学部・共通講座 加賀屋弘子・相馬俊信^{**)}

要 旨

正四面体的配置をとる共有結合性半導体の熱膨張係数の温度依存性と格子熱振動への圧力効果とが、電子物性論の立場から一貫して取り扱われる。Weinstein は、これら半導体において、X点での横音響(TA)モード Grüneisen パラメータ r_{TA}^X と共有結合—金属結合相転移圧力 P_t との間に 1 次の相関が経験的に成り立つことを見出した。この経験則は Si, GaP, ZnS, ZnSe, ZnTe に対しては満足されるが、GaAs, InP についてはこの 1 次相関から大きくずれることが報告されている。それにも拘らず、GaAs の熱膨張係数の温度依存性は、測定値をよく再現できる。又、実験的に未報告の InP の熱膨張係数の温度依存性も理論的に推定される。更に、ZnS, ZnSe, ZnTe, GaAs, InP の高温での熱膨張には、光学(O)モードだけでなく、帯境界近傍の縦音響(LA)モードの寄与も重要であることが確められる。

§ 1. 序 論

正四面体的配置をとる共有結合性半導体のフォノン分散曲線の詳細なデータは、中性子の非弾性散乱によって得られており、更に近年には、ダイヤモンドアンビル高压セルの改良に伴いフォノン振動数への圧力効果も漸次研究されている。長波長フォノンに関連する弾性スティフネス定数の実験データは、超音波パルス法によって得られており、又、その圧力依存性も静水圧下での超音波速度の変化から報告されている。更に、これら共有結合性半導体の多くが低温で負の熱膨張係数¹⁾を持つことは、高压下での相転移と関連して興味ある対象となっている。

フォノン振動数への圧力効果は、最近精力的に研究されているが、その一つの成果として、Weinstein²⁾によって経験的に見出された関係式がある。それは、帯境界X点での横音響モード Grüneisen パラメータ r_{TA}^X と共有結合—金属結合相転移圧力 P_t との間に 1 次の相関が成り立つというものである。この 1 次相関は Si, GaP, ZnS, ZnSe, ZnTe に対して成立す

*) SATOH, Junko

**) KAGAYA, Hiroko and SOMA, Toshinobu

ることから、他の半導体材料に対しても普遍的に成り立つものとして用いられてきた。更に、その後得られた振動数、弾性スティフネス定数の圧力依存性のデータを用いて、GaPの低温での正の熱膨張、ZnS, ZnSe, ZnTe, GaAs, GaSb, InSbの熱膨張係数及び相転移圧力近傍でのフォノン分散曲線も定量的に明らかにされた。^{3) 4)}しかるに、つい最近、GaAs⁵⁾、InP⁶⁾に対しては、従来成立するとされていたWeinsteinの1次関係が破綻すること、又、ZnS, ZnSe, ZnTeに対しても、フォノン振動数の圧力効果の新たなデータ⁶⁾が得られたことにより、Weinsteinの1次相関の重要性も含めて再検討の必要性に迫られるに至った。

§2. ZnS, ZnSe, ZnTeの線膨張係数の温度依存性と共有結合—イオン結合相転移圧力でのフォノン分散曲線

モードGrüneisenパラメータ r_i は、対応するフォノン振動数 ν_i の結晶の体積 V についての対数微係数として定義される。

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

(1)式は、フォノン振動数の圧力微係数 $d\nu_i/dP$ と等温体積弾性率 B_T を用いて、次の様に変形できる。

$$r_i = \frac{B_T}{\nu_i} \frac{d\nu_i}{dP} \quad (2)$$

更に、長波長極限では、フォノン振動数 ν_i は弾性波の速度に関係し、又、 ν_i^2 は弾性定数 c_j に結びつけられる。従って、立方晶系の $[100]$, $[110]$, $[111]$ の様な対称性の良い方向での長波長フォノンモードに対しては、弾性スティフネス定数の圧力微係数 dc_j/dP を用いて、(1)式は次の様に表される。

$$r_i(q \rightarrow 0) = -\frac{1}{6} + B_T \sum_j b_j \frac{dc_j}{dP} / (2 \sum_j b_j c_j) \quad (3)$$

ここで、 c_j は立方晶系の弾性スティフネス定数 c_{11} , c_{12} , c_{44} を、 b_j は問題とする j モードに対する1次の係数を示す。

第1 Brillouin 帯中心の Γ 点から帯境界の X 点及び L 点までの中間領域では、次なる1次内挿公式によってモードGrüneisenパラメータ $r_i(q)$ を求める。

$$r_i(q) = [r_i(q_{\max}) - r_i(q \rightarrow 0)] \frac{q}{q_{\max}} + r_i(q \rightarrow 0) \quad (4)$$

従って、Grüneisen 定数 r は、各モードの平均値として、次の様に表される。この際、第1

半導体化合物の熱膨張係数と Weinstein の 1 次相関の破綻 Brillouin 帯内の $[100]$, $[110]$, $[111]$ の 3 つの方向についての和は, 対応するフォノンモードの重みをも考慮に入れて実行する。

$$r = \sum_i r_i c_i / \sum_i c_i \quad (5)$$

ここで, c_i は振動数 ν_i を持つ対応する調和振動子の Einstein の比熱関数であり, 次式で示される。

$$c_i = N k_B (\hbar \nu_i / k_B T)^2 \exp(\hbar \nu_i / k_B T) / (\exp(\hbar \nu_i / k_B T) - 1)^2 \quad (6)$$

この Grüneisen 定数 r は, 定積比熱 C_V を用いて線膨張係数 α に換算される。

$$\alpha = \frac{C_V}{3 B_T V} r \quad (7)$$

ZnS, ZnSe, ZnTe に対して利用される実験値は, フォノン分散曲線^{7)~9)} 弾性スティフネス定数の圧力微係数,^{10) 11)} フォノン振動数の圧力依存性,^{2) 6) 12) 13)} 線膨張係数^{1) 14)} 及び比熱^{15) 16)} である。小さな振動数 ν_i と負のモード Grüneisen パラメータ r_i をもつ TA モードからの寄与

Table. I

	ZnS	ZnSe	ZnTe
$r_{LA}[100]$	1.328	1.446	1.550
$r_{TA}[100]$	0.211	0.164	0.200
$r_{LA}[110]$	1.258	1.301	1.414
$r_{TA1}[110]$	0.211	0.164	0.200
$r_{TA2}[110]$	-0.879	-0.591	-0.425
$r_{LA}[111]$	1.241	1.263	1.379
$r_{TA}[111]$	-0.285	-0.142	-0.109
r_{LO}^{Γ}	0.95 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.2 ± 0.1
r_{TO}^{Γ}	1.85 ± 0.2	1.4 ± 0.1	1.7 ± 0.1
r_{LO}^X	2.95 ± 0.2	2.4 ± 0.1	1.9 ± 0.2
r_{LA}^X	2.3 ± 0.2	2.05 ± 0.2	1.7 ± 0.2
r_{TO}^X	1.0 ± 0.2	1.6 ± 0.3	1.8 ± 0.4
r_{TA}^X	-1.2 ± 0.2	-1.3 ± 0.2	-1.55 ± 0.2
r_{LO}^L	2.95 ± 0.2	2.4 ± 0.2	1.9 ± 0.2
r_{LA}^L	2.25 ± 0.2	1.95 ± 0.2	1.6 ± 0.2
r_{TO}^L	1.0 ± 0.2	1.6 ± 0.3	2.4 ± 0.2
r_{TA}^L	-1.0 ± 0.2	-1.5 ± 0.2	-1.5 ± 0.2

は、低温での熱膨張において支配的であり、ZnS, ZnSe, ZnTe の負の熱膨張の測定値がよく再現されている。又、大きな振動数 ν_i をもつ光学モードと帯境界付近での LA モードは、高温において支配的である。それゆえこれらのモード Grüneisen パラメータの大きな値は、高温での熱膨張係数の測定値を再現するのに必要である。ZnS, ZnSe, ZnTe に対して長波長 ($q \rightarrow 0$) 及び帯境界 X 及び L 点で得られたモード Grüneisen パラメータの値は、Table I に示される。又、これらの数値を用いて計算した結果、得られた Grüneisen 定数 $r(T)$ と対応する線膨張係数 $\alpha(T)$ を Figs. 1(a)~(c), Figs. 2(a)~(c) に示す。図中の点は実験値を示す。これから、計算結果は測定値をよく再現していることがわかる。

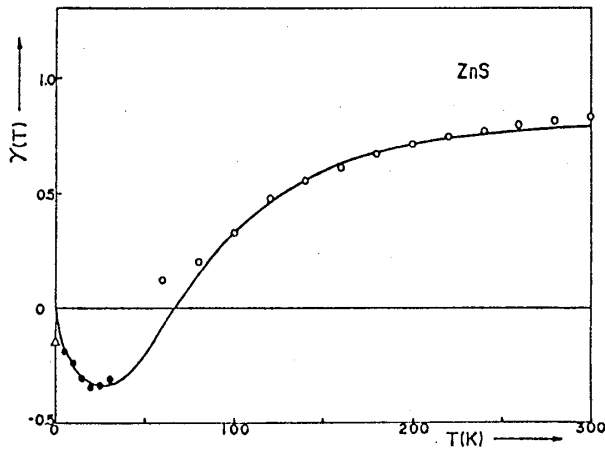


Fig. 1(a)

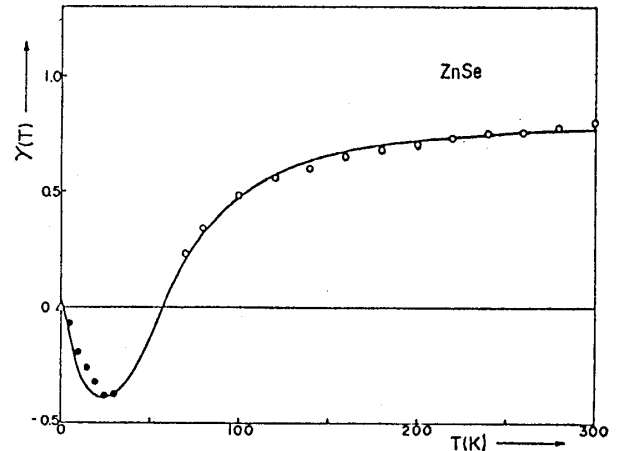


Fig. 1(b)

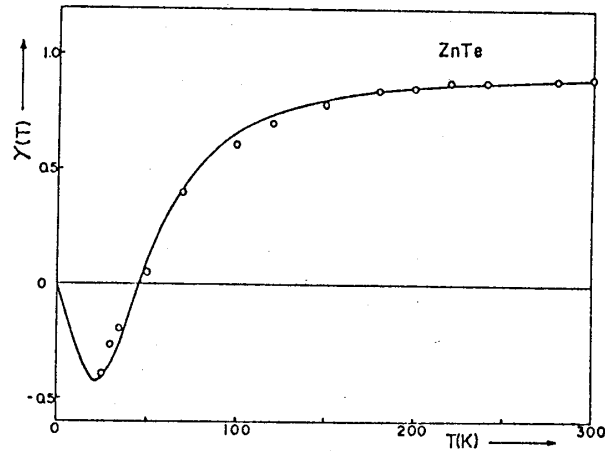


Fig. 1(c)

次に、正四面体的共有結合結晶ではフォノン振動数の 2 次の圧力微係数 $d^2\nu_i/dP^2$ が非常に小さいこと¹⁷⁾を考慮するならば、圧力下 ΔP での振動数のずれ $\Delta\nu_i$ を次の様にして推定できる。

$$\Delta\nu_i \simeq \nu_i \gamma_i \frac{\Delta P}{B_T} \quad (8)$$

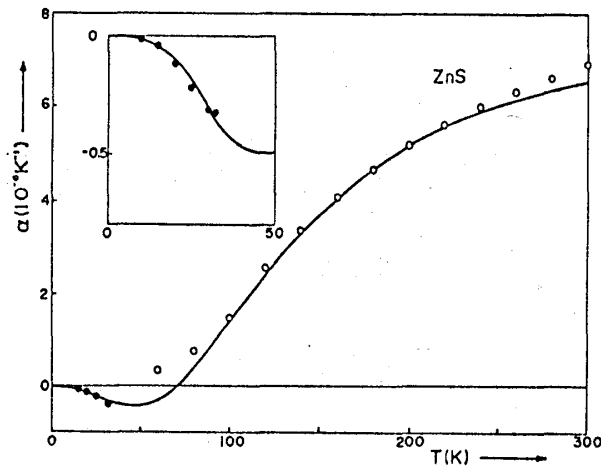


Fig. 2(a)

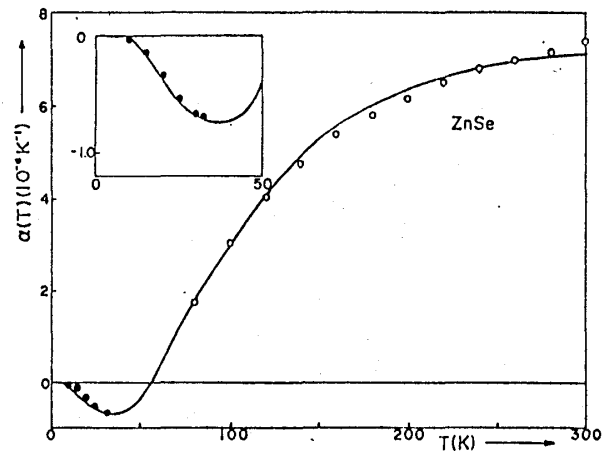


Fig. 2(b)

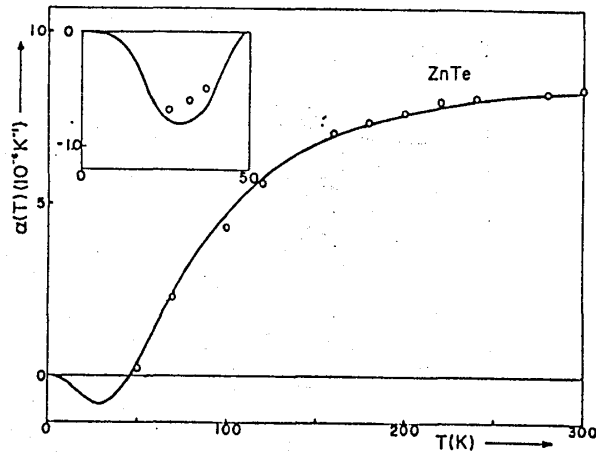


Fig. 2(c)

ZnS, ZnSe, ZnTe の共有結合 — イオン結合相転移圧力 (各々, 150, 137, 95 kbar)²⁾ でのフォノン分散曲線を Figs. 3(a)~(c) の実線で示す。破線は, 大気圧下でのデータを示す。先に, Weinstein²⁾ が 1 次, 2 次のラマンスペクトルから ZnS, ZnSe, ZnTe の相転移圧力でのフォノン分散曲線を半定量的に得た。ここで得られたフォノン分散曲線は, 光学モードと LA モード振動数の変化が大きく, 又, 帯中心での $\nu_{LO} - \nu_{TO}$ の分岐の大きさの圧力下での減少がみられる。この点は, Weinstein²⁾ によって得られたものと著しく異なる。

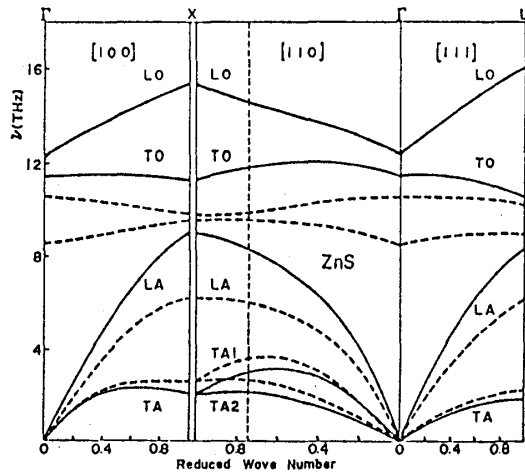


Fig. 3(a)

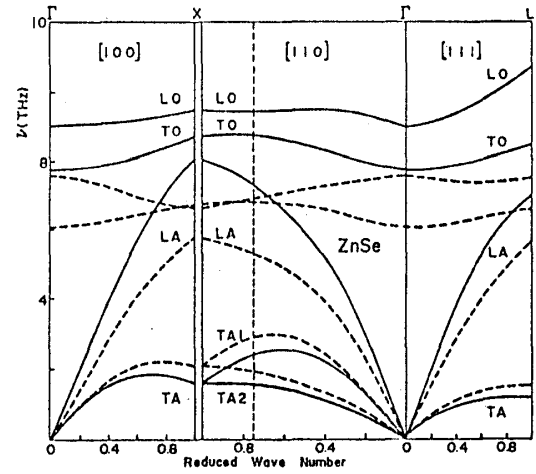


Fig. 3(b)

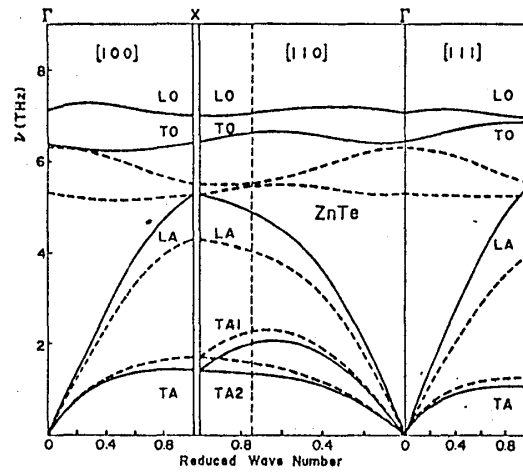


Fig. 3(c)

§ 3. Weinstein の 1 次相関の破綻と GaAs, InP の熱膨張及び共有結合 — 金属結合相転移圧力でのフォノン分散曲線

Weinstein²⁾は、正四面体的配置をとる共有結合性半導体において、X点でのTAモード Grüneisen パラメータ r_{TA}^X と共有結合 — 金属結合相転移圧力 P_t との間に 1 次の相関が成り立つことを見出した。しかし、Fig. 4 に示す様に、GaAs,⁵⁾ InP⁶⁾ はこの 1 次相関から大きくずれることが明らかとなった。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低い圧力で起こるが、負の r_{TA} は TA モードの軟化を示すので、圧力誘起の相転移に関連づけられると思われる。2 次の圧力微係数 $d^2\nu_i/dP^2$ が非常に小さいこと¹⁷⁾を考慮するならば、§2 と同様に (8) 式を用いてモード Grüneisen パラメータ r_i から圧力下 ΔP での振動数のずれ $\Delta\nu_i$ を推定できる。大気圧下での振動数 ν_{TA} への相対的ずれ $\Delta\nu_{TA}/\nu_{TA}$ を相転移圧力 P_t の近傍で X 点と L 点とについて、 P_t , r_{TA}^X , r_{TA}^L と共に Table II に示す。Table II において転移圧力

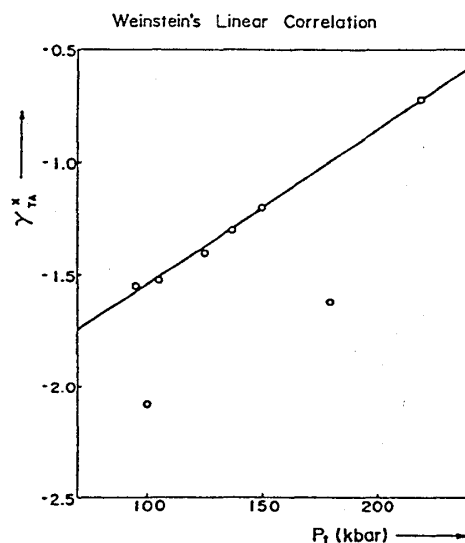


Fig. 4

Table II

	$\Delta\nu_{TA}^X/\nu_{TA}^X$	$\Delta\nu_{TA}^L/\nu_{TA}^L$	P_t (kbar)	r_{TA}^X	r_{TA}^L
ZnTe	-0.29	-0.28	95	-1.55	-1.50
InP	-0.29	-0.28	100	-2.08	-2.00
Ge	-0.22	-0.06	105	-1.53	-0.40
Si	-0.18	-0.17	125	-1.40	-1.30
ZnSe	-0.28	-0.33	137	-1.30	-1.50
ZnS	-0.23	-0.19	150	-1.20	-1.00
GaAs	-0.39	-0.41	180	-1.62	-1.72
GaP	-0.18	-0.20	220	-0.72	-0.81

P_t の値は, Si に対して,^{18) 19)} Ge に対して,^{19) 20)} GaP に対して,¹⁷⁾ GaAs に対して,^{5) 21) ~ 24)} InP に対して,^{6) 21) 23)} ZnS, ZnSe, ZnTe に対しては 2) 参照。又, r_{TA}^X , r_{TA}^L の値は, Ge に対して,^{25) 26)} 残りのものに対しては 6) 参照。Table II から, X 点での TA フォノンの軟化効果は L 点のそれと比較して顕著ではなく, かつ, 材料によってもかなり大きさに差がある。従って, Weinstein の r_{TA}^X と P_t との間の 1 次相関は, GaAs, InP の例外を除いて経験的に成り立っているが, これら半導体の圧力下での相転移の機構に不可欠な役割を果たしているとは言えない。

GaAs, InP の実験値は, フォノン分散曲線,^{27) 28)} 弾性スティフネス定数の圧力微係数,^{29) 30)}

フォノン振動数の圧力微係数⁵⁾⁶⁾線膨張係数¹⁾及び比熱³¹⁾が用いられる。§2と同様の操作を行ってGrüneisen定数 $r(T)$ 及び対応する線膨張係数 $\alpha(T)$ を求める。小さな振動数 ν_i と負のモードGrüneisenパラメータ r_i をもつTAモードからの寄与は、低温での熱膨張において支配的であり、GaAsの負の熱膨張は、Weinsteinの1次相関²⁾の破綻にも拘らずよく再現されている。この事実は、Weinsteinの1次相関が正四面体的共有結合結晶に共通な性質とはいえないということを示している。大きな振動数 ν_i をもつ光学モードと帯境界付近でのLAモードからの寄与は、高温での熱膨張に対して重要である。それゆえ、光学モードと帯境界付近でのLAモードのGrüneisenパラメータの大きな値が、高温での熱膨張の実験値を再現するのに必要である。実験的にはLAフォノンの挙動は明らかではないが、ここではLAモードGrüneisenパラメータに対する幾分大きな値を得た。又、InPに対する熱膨張のデータは実験的に未報告であるので、ここでは室温での線膨張係数の値として、 $5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ を採用している。

GaAs, InPに対して得られたモードGrüneisenパラメータの値は、Table IIIにまとめて

Table III

	GaAs	InP
$r_{\text{LA}}[100]$	1.30	1.30
$r_{\text{TA}}[100]$	0.53	0.11
$r_{\text{LA}}[110]$	1.29	1.22
$r_{\text{TA1}}[110]$	0.53	0.11
$r_{\text{TA2}}[110]$	-0.05	-0.67
$r_{\text{LA}}[111]$	1.29	1.20
$r_{\text{TA}}[111]$	0.23	-0.27
r_{LO}^{F}	1.23 ± 0.2	1.24 ± 0.2
r_{TO}^{F}	1.39 ± 0.2	1.44 ± 0.2
r_{LO}^{X}	2.20 ± 0.2	3.25 ± 0.2
r_{LA}^{X}	1.70 ± 0.2	2.10 ± 0.2
r_{TO}^{X}	1.73 ± 0.07	1.42 ± 0.1
r_{TA}^{X}	-1.62 ± 0.05	-2.08 ± 0.1
r_{LO}^{L}	2.20 ± 0.2	3.25 ± 0.2
r_{LA}^{L}	1.70 ± 0.2	2.00 ± 0.2
r_{TO}^{L}	1.48 ± 0.15	1.42 ± 0.1
r_{TA}^{L}	-1.72 ± 0.15	-2.00 ± 0.1

示す。これらの数値を用いて得られた Grüneisen 定数 $\gamma(T)$ と線膨張係数 $\alpha(T)$ を、それぞれ Figs. 5 (a), (b) と Figs. 6 (a), (b) に示す。先に述べた様に、圧力下 ΔP でのフォノン振動数のずれ $\Delta\nu_i$ は、Table III の値を用いて評価した。GaAs, InP の共有結合 — 金属結合相転移圧力 (各々, $180^{(5)21) \sim 24)} 100 \text{ kbar}^{(6)21)23)})$ での対応するフォノン分散曲線は、Figs. 7 (a), (b) に実線で示される。図中の破線で表わされる大気圧下でのデータと比較して光学モードと LA モードの振動数の大きな変化がみられる点は、ZnS, ZnSe, ZnTe と同様である。

以上、我々は二つの重要な結論を得るに至った。一つは、TA モード Grüneisen パラメータ γ_{TA}^X と相転移圧力 P_t の間の Weinstein の 1 次相関の重要性が薄れたことであり、今一つは、高温での熱膨張には光学モードだけでなく帯境界近傍の LA モードの寄与も大きな重みをもつことである。

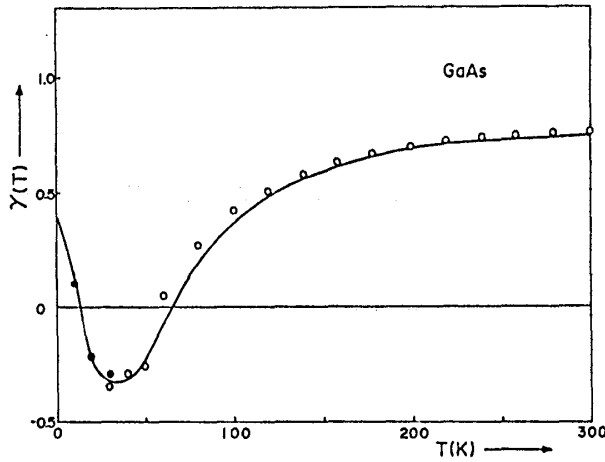


Fig. 5(a)

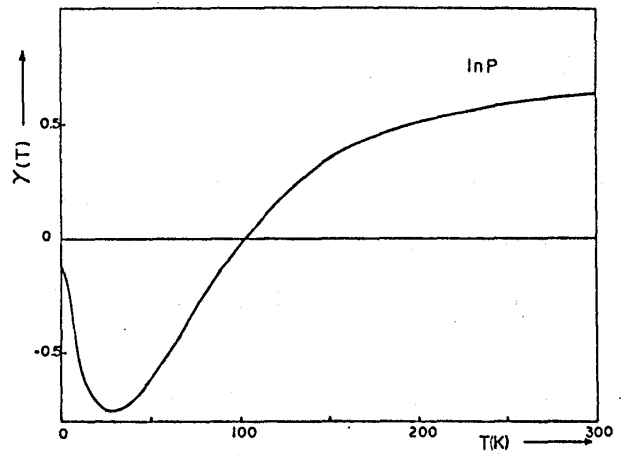


Fig. 5(b)

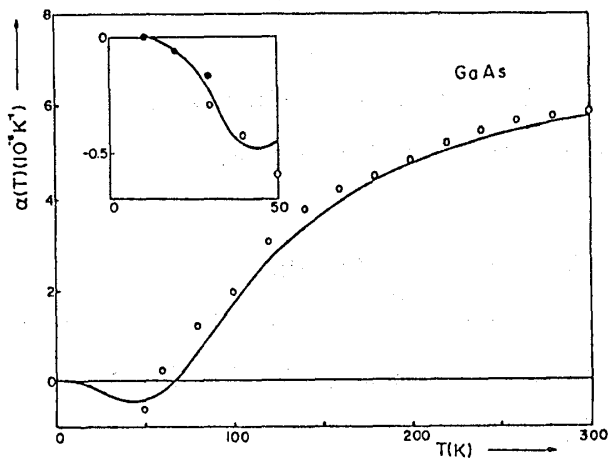


Fig. 6(a)

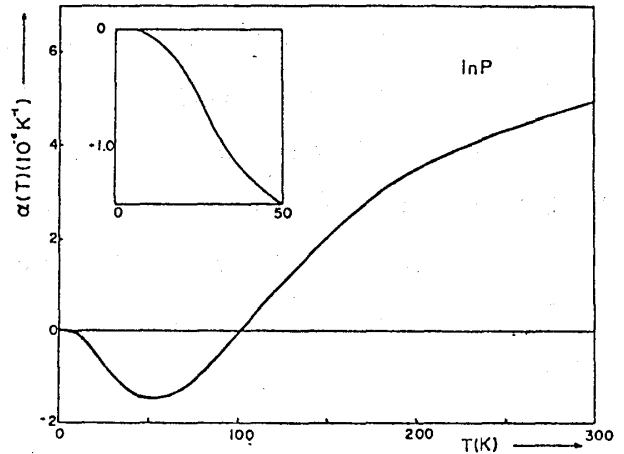


Fig. 6(b)

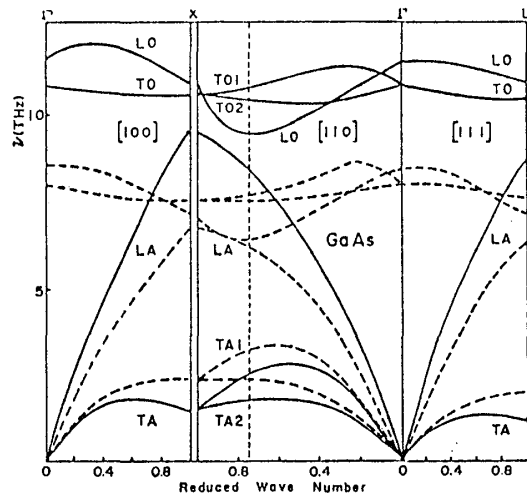


Fig. 7(a)

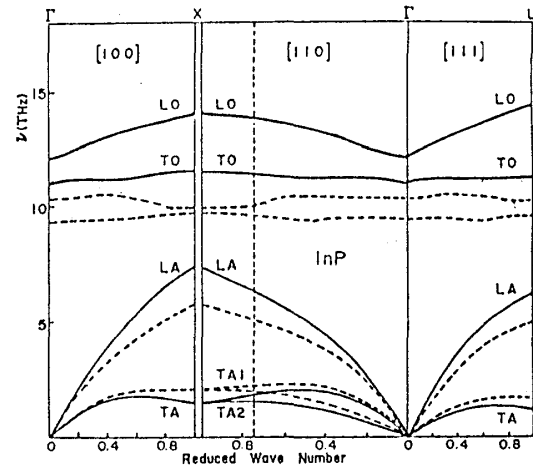


Fig. 7(b)

参 考 文 献

- 1) Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and T. Y. Lee, *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 12 (1975) and Vol. 13 (1977).
Thermal Expansion (IFI/Plenum, New York), in which comprehensive references are cited.
- 2) B. A. Weinstein, *Solid State Commun.* **24**, 595 (1977).
- 3) 相馬俊信・松尾弘子・斎藤泰昭, *物性研究* Vol. **35**, 103(1980).
- 4) 相馬俊信・松尾弘子・斎藤泰昭, *物性研究* Vol. **35**, 223(1981).
- 5) R. Trommer, E. Anastassakis, and M. Cardona, *Light Scattering in Solids*, edited by M. Balkanski, R. C. C. Leite, and S. P. S. Porto (Flammarion, Paris, 1976), p. 396.
- 6) R. Trommer, H. Müller, M. Cardona, and P. Vogl, *Phys. Rev. B* **21**, 4869 (1980).
- 7) J. Bergsma, *Phys. Lett.* **32A**, 324 (1970).
- 8) B. Hennion, F. Morissa, G. Pepy, and K. Kung, *Phys. Lett.* **36A**, 376 (1971).
- 9) N. Vagelatos, D. Wene, and J. S. King, *J. Chem. Phys.* **60**, 3613 (1974).
- 10) B. H. Lee, *J. Appl. Phys.* **41**, 2988 (1970).
- 11) E. Chang and G. R. Barsch, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1543 (1970).
- 12) S. S. Mitra, O. Brafman, W. B. Daniels, and R. K. Crawford, *Phys. Rev.* **186**, 942 (1969).
- 13) W. Richter, J. B. Renucci, and M. Cardona, *Solid State Commun.* **16**, 131 (1975).
- 14) T. F. Smith and G. K. White, *J. Phys. C* **8**, 2031 (1975).
- 15) J. C. Irwin and J. Lcombe, *J. Appl. Phys.* **45**, 567 (1974).
- 16) J. A. Birch, *J. Phys. C* **8**, 2043 (1975).

- 17) B. A. Weinstein and G. J. Piermarini, Phys. Rev. B **12**, 1172 (1975); Phys. Lett. **48A**, 14 (1974).
- 18) G. J. Piermarini and S. Block, Rev. Sci. Instrum. **46**, 973 (1975).
- 19) H. G. Drickamer, Rev. Sci. Instrum. **41**, 1667 (1970).
- 20) R. A. Graham, O. E. Jones, and J. R. Holland, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1519 (1966).
- 21) J. C. Jamieson, Science **139**, 845 (1963).
- 22) T. Goto, Y. Syono, J. Nakai, and Y. Nakagawa, Solid State Commun. **18**, 1607 (1976).
- 23) S. Minomura and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **23**, 451 (1962).
- 24) P. L. Smith and J. E. Martin, Phys. Lett. **19**, 541 (1965).
- 25) R. T. Payne, Phys. Rev. Lett. **13** 53 (1964).
- 26) D. Olego and M. Cardona, private communication.
- 27) G. Dolling and J. L. Waugh, *Lattice Dynamics*, edited by R. F. Wallis (Pergamon Press, Oxford, 1965), p. 19.
- 28) P. H. Borchers, G. F. Alfrey, D. H. Saunderson, and A. D. B. Woods, J. Phys. C **8**, 2022 (1975).
- 29) H. J. McSkimin, A. Jayaraman, and P. Andreatch, J. Appl. Phys. **38**, 2362 (1967).
- 30) D. N. Nichols, D. S. Rimai, and R. J. Sladek, Solid State Commun. **36**, 667 (1980).
- 31) Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and T. Y. R. Lee, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 5 (1970). Specific Heat (IFI/Plenum, New York), in which comprehensive references are cited.