

半導体化合物のバルク物性への熱振動の影響

秋田大・鉦山 加賀屋弘子, 相馬俊信^{*)}, 小徳弘明^{**)}

(1991年12月20日受理)

要旨

正四面体的配置をとる13種の半導体化合物即ち AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe の Helmholtz 自由エネルギー及び熱的圧力への格子振動の寄与が, 固体電子論から我々の提案した結合力に基づく動力学的取扱いにより研究される。格子振動項からの Helmholtz 自由エネルギーと熱的圧力の温度依存性が定量的に得られ, 自由エネルギーへの熱振動の寄与は静的結晶エネルギーと比較して小さい。熱的圧力の影響は高温部での状態方程式に重要であり, 圧力-体積関係に関して体積スケールの再定式化が熱的圧力を考慮することによって与えられる。

§1. 序論

以前に, 我々 [1] は擬ポテンシャル法に基づく共有結合力に加えて部分的にイオン結合力を含むことによって III-V 及び II-VI 族の正四面体的配置をとる共有結合性半導体化合物の電子論を提案し, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe 及び CdTe のフォノン分散曲線を得た。更に, 我々 [2] はこれらの正四面体的配置をとる半導体化合物のバルク物性に関する圧力-体積関係及び体積弾性率に対する圧縮効果を計算した。バルク及び熱物性への非調和項の寄与は高温部で重要である。以前に, Maradudin [3] は f. c. c. 格子の最近接原子間を含む中心力モデルに対して高温極限で3次及び4次の項からの比熱に関する理論的な表式を導き出した。更に, Trivedi 達 [4, 5] はダイヤモンド型格子への同様の表式を拡張した。これらの以前の研究 [3-5] は高温極限での比熱の非調和効果を直接にもたらした。他方, 有限温度の広い範囲に渡って, バルク及び熱物性への温度依存性の寄与は準調和近似で定量的に得られる。即ち, 準調和近似では温度依存性を伴う体積変化が調和近似の体系中に導入される。本研究で, 我々は準調和近似においてこれらの正四面体的配置をとる半導体化合物の状態方程式と

^{*)} Hiroko KAGAYA and Toshinobu SOMA

^{**)} Hiroaki KOTOKU (現 東芝 K. K.)

Helmholtz 自由エネルギーへの格子振動の寄与を研究する。

§2. 定式化

共有結合性半導体化合物の一原子当りの Helmholtz 自由エネルギー $F(\Omega, T)$ は次式で与えられる。ここで、 Ω は絶対温度 T に対応する原子体積である。

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

一原子当りの静的結晶エネルギー $E(\Omega)$ は、共有結合力の寄与 $E^{(\text{cov})}(\Omega)$ とイオン結合力の寄与 $E^{(\text{ion})}(\Omega)$ から構成される [1]。

$$E(\Omega) = (1-x)E^{(\text{cov})}(\Omega) + x \cdot E^{(\text{ion})}(\Omega) \quad (2)$$

ここで、 x は部分的なイオン結合力の重みであり、表記法は我々の以前の研究 [1, 2] と同様である。

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

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

ここでモード分枝 i 及び波動ベクトル $\mathbf{q}$ に関する総和はブリルアン・ゾーンに渡っている。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、次なる行列方程式を解くことによって決定される。

$$\| D_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \nu_i(\mathbf{q})^2 M_k \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta} \| = 0 \quad (4)$$

モデルの表記法の詳細は我々の以前の研究 [1] のと同様である。

圧力 P は原子体積に関する自由エネルギーの一階微分から得られ、次式の様に表わされる。

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

ここで、 P_{ph} は格子振動項からの寄与であり、次式の様に表わされる。

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

ここで、 $\gamma_i(\mathbf{q})$ は振動数 $\nu_i(\mathbf{q})$ の体積依存性の尺度でモード Grüneisen パラメータと呼ばれ、次式で与えられる。

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

熱的圧力 P_t は絶対零度での対応する圧力 $P_{ph}(T=0)$ からの差として定義され、次式で与えられる。

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

§3. 計算結果と検討

フォノン振動数 $\nu_i(\mathbf{q})$ を得るために、我々は我々の以前の取扱い [1] を採用する。数値計算で、我々は半導体化合物の原子体積の温度変化に関する実験値 [6] を用いる。第一に、我々は(3)式を用いた振動自由エネルギー F_{ph} の温度依存性を、AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InAs, InSb 及び ZnS についてそれぞれ Fig. 1 (a) ~ (g) に示す。Fig. 1 中で、我々は以下同様に Hubbard 型遮蔽関数による近似を用いた計算結果を示す。更に、我々は(7)式の代わりに次式によって数値微分を実行することで、長波長フォノンを除くモード Grüneisen パラメータを得る。

$$\gamma_i(\mathbf{q}) = - \frac{\Omega}{2 \nu_i(\mathbf{q})^2} \cdot \frac{d [\nu_i(\mathbf{q})^2]}{d \Omega} \quad (9)$$

我々は、AlSb と GaP に関してそれぞれ Fig. 2 (a) と (b) に対称性の良い方向即ち [100], [110] 及び [111] 方向の得られたモード Grüneisen パラメータ $\gamma_i(\mathbf{q})$ を示す。

次に、我々は、AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InAs, InSb 及び ZnS に関して(8)式を用いた熱的圧力 P_t の温度依存性を、それぞれ Fig. 3 (a) ~ (g) に示す。Table 1 で、我々は静的結晶エネルギー E と共に特有温度での誘電遮蔽関数の型の違い [1] による F_{ph} と P_t の数値データのバラツキを示す。この Table から、我々は、融点 T_m で F_{ph} は13種の半導体について E の0.3%から1.0%に留まることがわかる。更に、室温において、 P_t は13種の半導体について0.1GPa から0.2GPa に留まり、単純金属と比較してかなり小さい（例えば、Na に関しては0.3GPa [7]）。格子振動の寄与を考慮しない状態方程式を示す際に、我々は圧力 $P(\Omega)$ を $\Omega(T=0\text{K})/\Omega_0(T=0\text{K})$ に対して得る [2]。有限温度 T での $P(\Omega, T)$ のデータは $\Omega(T)/\Omega_0(T)$ に対して表わされる。それゆえ、体積スケールの再定式化が熱的圧力を考慮する際に必要である。高温部で熱的圧力の効果は重要であり、これらの事情は、Fig. 4 (a) と (b) に $T=900\text{K}$ での AlSb と $T=1200\text{K}$ での GaP の圧力-

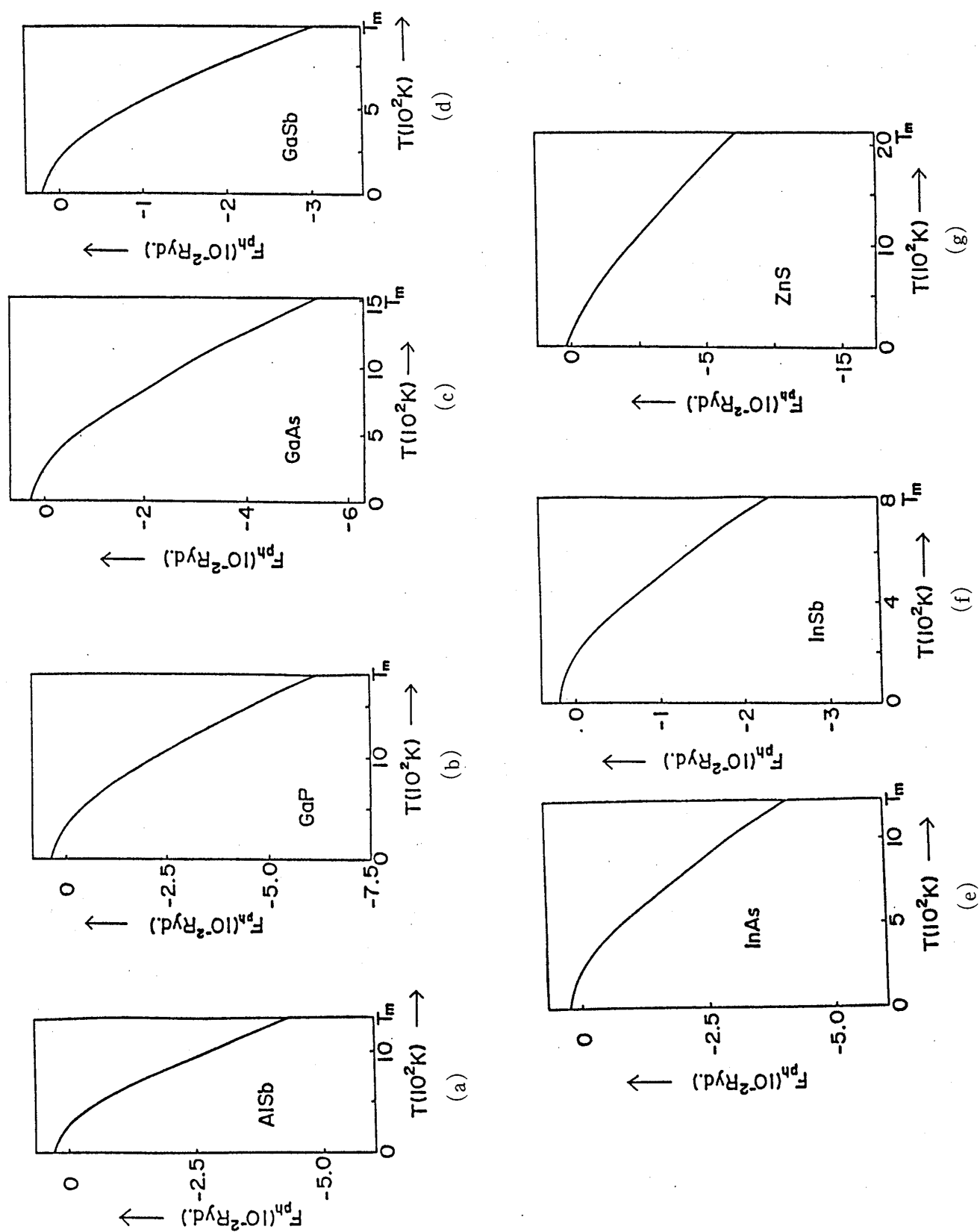


Fig. 1

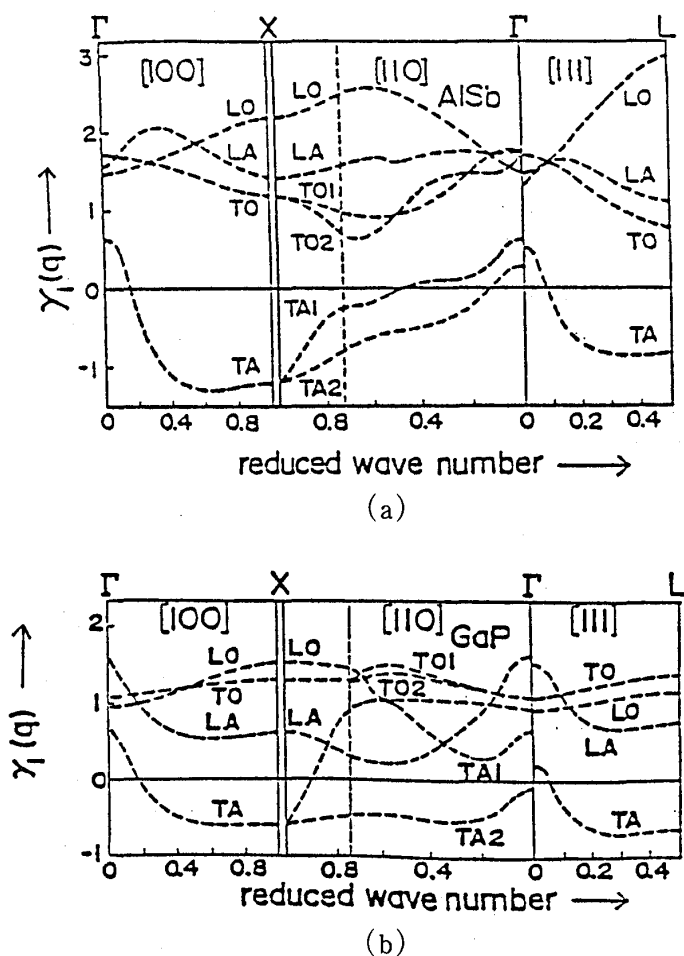


Fig. 2

Table 1 E (Ryd.), F_{ph} (10^{-2} Ryd.) and P_t (GPa)

T(K)	$E[1]$	F_{ph}			P_t	
	0	0	300	T_m	300	T_m
AlP	-8.932 ~ -8.809	0.41 ~ 0.42	0.10 ~ 0.12	-2.81 ~ -2.69	0.15 ~ 0.16	1.63 ~ 1.67
AlAs	-8.634 ~ -8.501	0.33 ~ 0.34	0.01 ~ 0.03	-6.85 ~ -6.64	0.19 ~ 0.20	2.72 ~ 2.74
AlSb	-7.945 ~ -7.798	0.28 ~ 0.29	-0.06 ~ -0.05	-4.42 ~ -4.42	0.16 ~ 0.17	1.58 ~ 1.59
GaP	-9.055 ~ -8.891	0.35 ~ 0.36	0.03 ~ 0.05	-6.31 ~ -6.13	0.15 ~ 0.16	2.22 ~ 2.24
GaAs	-8.760 ~ -8.590	0.26 ~ 0.27	-0.15 ~ -0.10	-5.54 ~ -5.30	0.17 ~ 0.19	1.91 ~ 1.93
GaSb	-8.064 ~ -7.898	0.20 ~ 0.21	-0.23 ~ -0.21	-3.05 ~ -3.00	0.18 ~ 0.19	0.97 ~ 0.99
InP	-8.845 ~ -8.705	0.30 ~ 0.32	-0.31 ~ -0.29	-4.15 ~ -4.11	0.09 ~ 0.10	1.24 ~ 1.26
InAs	-8.670 ~ -8.510	0.22 ~ 0.23	-0.21 ~ -0.20	-4.13 ~ -4.08	0.14 ~ 0.15	1.14 ~ 1.16
InSb	-7.868 ~ -7.699	0.18 ~ 0.19	-0.30 ~ -0.28	-2.35 ~ -2.30	0.10 ~ 0.11	0.49 ~ 0.50
ZnS	-11.601 ~ -11.146	0.29 ~ 0.31	-0.32 ~ -0.30	-12.26 ~ -10.59	0.16 ~ 0.17	3.35 ~ 3.36
ZnSe	-10.967 ~ -10.726	0.24 ~ 0.25	-0.15 ~ -0.12	-7.05 ~ -6.94	0.19 ~ 0.21	2.23 ~ 2.30
ZnTe	-9.578 ~ -9.319	0.18 ~ 0.19	-0.26 ~ -0.24	-6.66 ~ -6.53	0.23 ~ 0.24	1.78 ~ 1.80
CdTe	-9.694 ~ -9.376	0.16 ~ 0.17	-0.34 ~ -0.32	-5.59 ~ -5.52	0.18 ~ 0.19	1.22 ~ 1.24

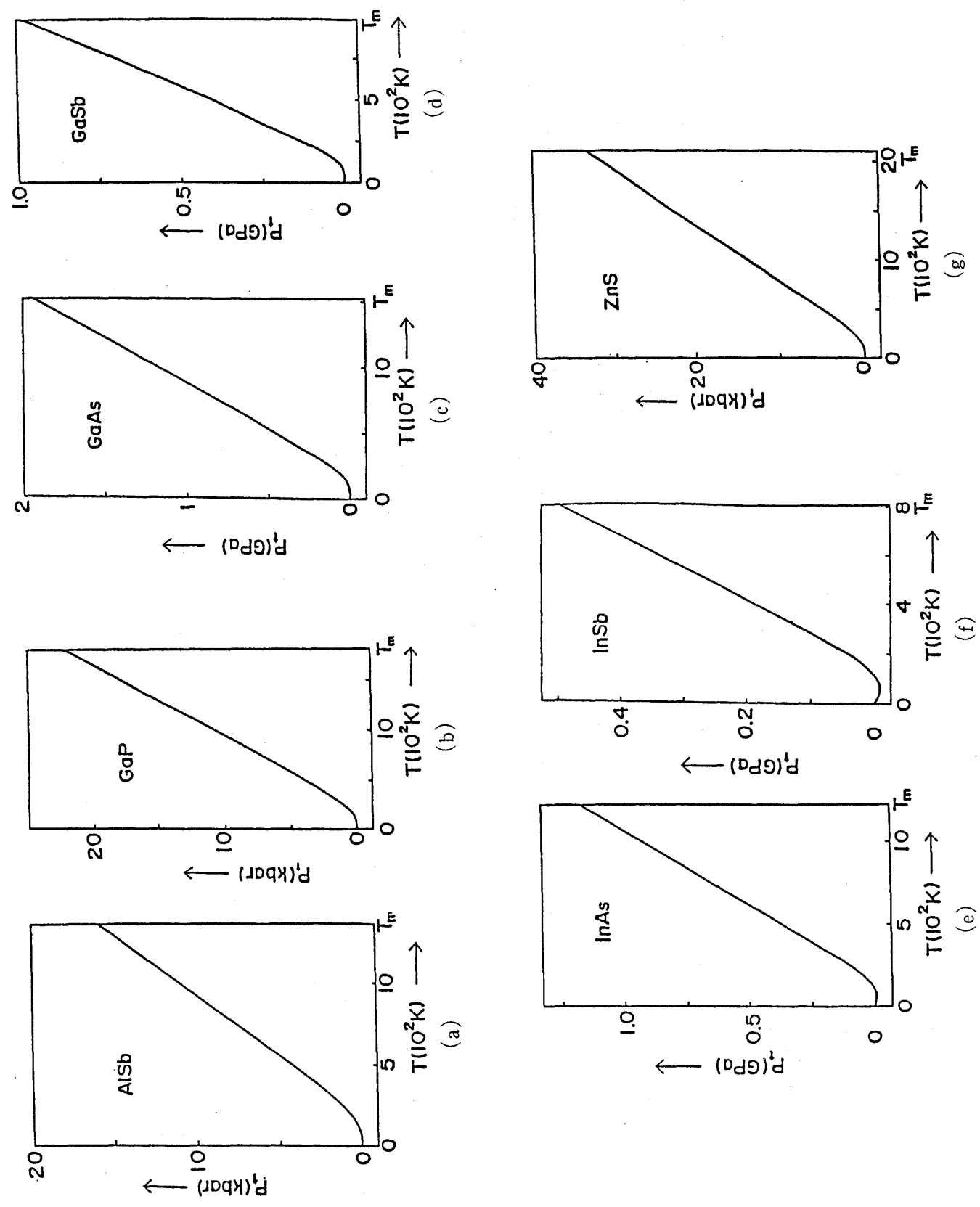


Fig. 3

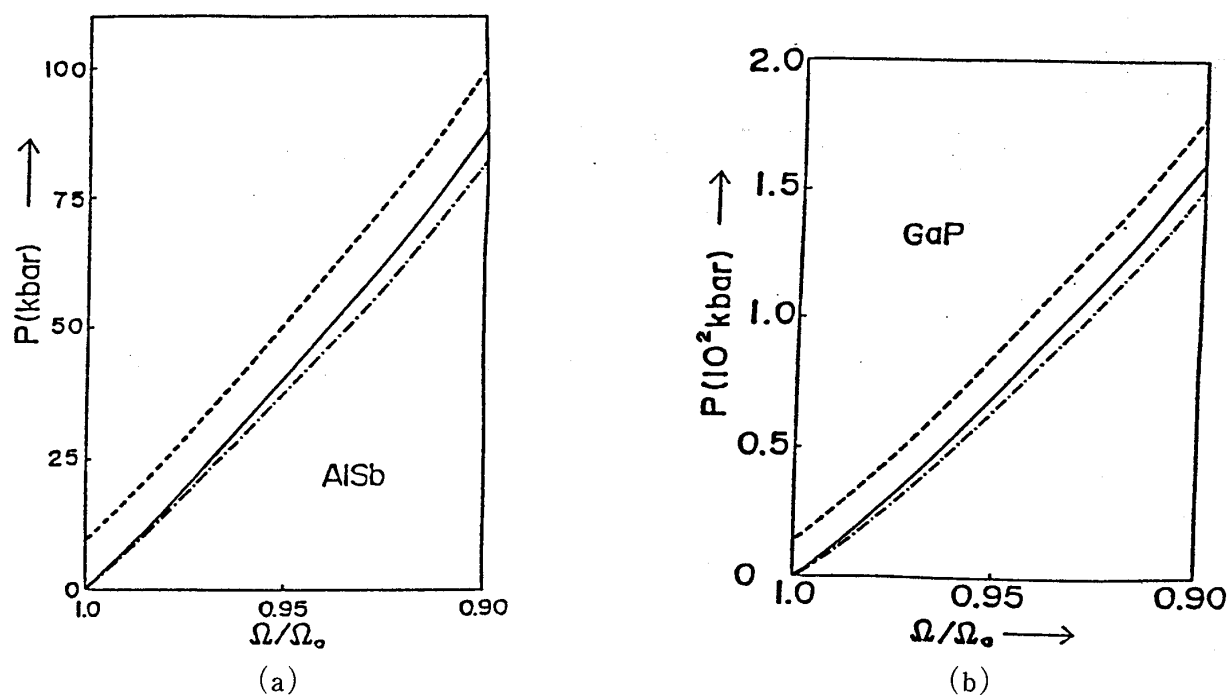


Fig. 4

体積関係に関して示される。Fig. 4 中で、実線は $P(\Omega, 0\text{ K})$ 対 $\Omega(0\text{ K})/\Omega_0(0\text{ K})$ に、点線は $P(\Omega, T=900\text{ K 又は } 1200\text{ K})$ 対 $\Omega(T=900\text{ K 又は } 1200\text{ K})/\Omega_0(0\text{ K})$ 及び鎖線は $P(\Omega, T=900\text{ K 又は } 1200\text{ K})$ 対 $\Omega(T=900\text{ K 又は } 1200\text{ K})/\Omega_0(T=900\text{ K 又は } 1200\text{ K})$ に対応する。

終わりにあたって、正四面体的配置をとる共有結合性半導体化合物に関する熱的圧力の影響は、高温部を除いて顕著ではないが、温度依存性を持つ相転移や混晶の状態図の詳細には重要である。本数値計算は東北大学大型計算機センター ACOS-6 S2000 システムによって行なわれた。

参 考 文 献

- [1] 加賀屋弘子・相馬俊信, 物性研究 **41**巻, 6号, 457 (1984).
- [2] 相馬俊信・加賀屋弘子, 物性研究 **42**巻, 1号, 9 (1984).
- [3] A. A. Maradudin, P. A. Flin and R. A. Coldwell-Horsfall, Ann. Phys. **15**, 360 (1961).
- [4] P. C. Trivedi, H. O. Sharma and L. S. Kothari, J. Phys. C **10**, 3487 (1977).
- [5] P. C. Trivedi, J. Phys. C **18**, 983 (1985).
- [6] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor and T. Y. R. Lee, Thermophysical Properties of Matter, Vol. **12** and Vol. **13**, Thermal Expansion, IFI/Plenum, New York 1975 and 1977, respectively.
- [7] R. I. Beecroft and C. A. Swenson, J. Phys. Chem. Solids **18**, 329 (1961).