

半導体性液体金属合金の電子構造

東北大学理学部 新聞 駒二郎

1 序

電氣的に陽性なアルカリまたはアルカリ土類元素のひとつをAとし、電氣的に陰性な元素であるSb、Bi、S、Se、Te、ハロゲンのひとつをBとするときに、高温に於いて存在する二元系液体 $1-A_{1-x}B_x$ は濃度に依存する金属-非金属転移(MNM転移)を起こす^{1)~4)}

xをゼロから増加させて行つたときに、その非金属性が最大となる組成はA-B二元系の化学量論的組成であり低温ではこの組成の固体化合物が存在する。また、この組成に於いて、系の全価電子をB元素に割り当てた場合に各B原子はオクテット構造をとる。化学量論的組成に於けるBの濃度を x_s とすると、 $1-A_{1-x}B_x$ の電気伝導度は濃度範囲 $0 \leq x \leq x_s$ に於いて4桁程変化する。本研究の目的はこのようなMNM転移の機構を電子論的な立場から解明することである。ここで取り上げる二元系の化学量論的組成に於ける固体化合物の化学式を表Iとして掲げておく。なおTlはアルカリと同様な振舞を示す場合があるので、その場合にはアルカリに含めることにする。同様にAuは場合によってはハロゲンに含める。

A \ B	VA	VI A	VII A	Au
IA	$A_3 B$	$A_2 B$	AB	RbAu, CsAu
Tl		$Tl_2 B$		
IIA	$A_3 B_2$	AB	AB_2	

表I 化学量論組成に於ける固体化合物。IA、IIA、VA等の記号は周期律表の族を表わす。

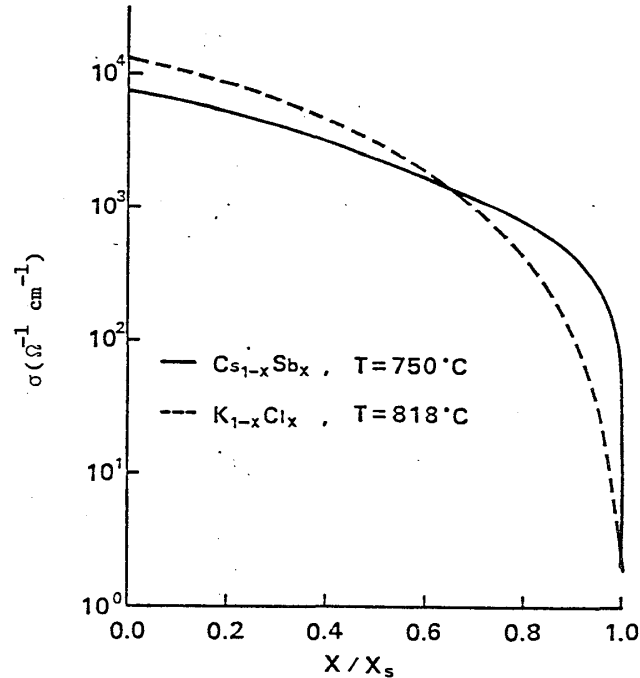
2 二元系液体のMNM転移のタイプ分け

図1に $1-Cs_{1-x}Sb_x$ ²⁾と $1-K_{1-x}Cl_x$ ³⁾の濃度領域 $0 \leq x \leq x_s$ の範囲に於ける電気伝導度を示す。両系に対する結果の比較を用意するために濃度は x_s で規格化してある。濃度ゼロに於いて $10^4 \Omega^{-1}cm^{-1}$ 程度であったものが化学量論的組成では $1 \Omega^{-1}cm^{-1}$ 程度まで低下することは両系の間で共通である。しかしながら化学量論的組成付近での振舞は両系の間で際立った対照を示している。すなわち伝導度の減少がCs-Sb系ではK-Cl系に比べてずっと急激である。

他の二元系液体の電気伝導度の濃度依存性について測定データのあるものは、すべてCs-Sb系またはK-Cl系と同じ振舞のMNM転移を示す。そこでCs-Sb系と同じ振舞のMNM転移をI型、K-Cl系と同じものをII型と呼ぶことにする。これまでにI型であることが確

図 1

Cs-Sb系及び
K-Cl系の電気
伝導度の濃度
依存性



認められているものとしては、Cs-Sb系以外にNa-Sb系²⁾、Mg-Bi系⁴⁾及びTIとVIA (S、Se、Te) から成る系⁵⁾がある。また、Li-Bi系もI型に含めることができる。それに対してII型であるものは、アルカリハロゲン系のすべて及びCs-Au系⁶⁾である。これまでに測定された系についての結果をまとめると、表Iの第2・第3コラムに属する系はI型となり第4・第5コラムに属するものはII型となっている。

I型のMNM転移をする系とII型の系の間での性質の違いについてこれ迄にわかっていることを列挙すると以下になる。

1. 二元系の両元素の間の電気陰性度の差があまり大きくない系はI型となり、差の大きい系はII型となる。言い換えると、イオン性の弱い系はI型となり、強い系はII型となる。
2. I型の系の化学量論的組成の濃度に於ける伝導は電子的伝導(電子・正孔による伝導)であるのに対して、II型では、イオン伝導である。
3. I型の系の化学量論的組成 x_s 前後に於ける伝導度及び帯磁率の濃度依存性は x_s を境にしてどちら側にズレてもキャリアの数が急激に増加するものとして理解できる²⁾。また、熱電能の濃度依存性は x_s 前後で二種類のキャリアの濃度比が $n_e > n_h$ から $n_e < n_h$ へ変化するものとして理解できる²⁾。
4. NMRの測定によれば、II型の系に於いて濃度を x_s から少しだけ減少させたときに生ずる余分な電子は局在状態にトラップされる。⁷⁾ 光学的な測定⁸⁾の結果も合わせると、この局在状態はイオン結晶中のFセンターと同様なものであることが結論される。

3 電子論的研究

前節で述べたように、I型とII型の差は、二元系の化学結合のイオン性の程度に依存するものと考えられる。化学結合の様子は状態密度・局所状態密度・電荷分布などを分析することによって明らかにできる。残念ながら、ここで問題にしている強散乱液体金属の電

子状態を計算する理論で実用的なものはない。しかしながら、凝縮物質の原子構造のうち電子状態に一番重要なものは短距離秩序であり、長距離秩序は第二義的であることが知られている。従って、液体やアモルファス系などのいわゆる構造型不規則系の電子状態の研究では次に述べる超格子法が有効である。

超格子法では液体の電子状態を系と良く似た短距離秩序を持った固体結晶の電子状態によって近似する。ここで重要なことは、ここで問題にしている $1-A_{1-x}B_x$ の B 原子のまわりでの局所構造が $0 \leq x \leq x_s$ の範囲で、化学量論的組成での固体結晶の場合と比較して大きく変化していないことが回折の実験などによって知られていることである。⁹⁾ ある組成の液体の原子構造を近似すべき超格子の選択はこのことを考慮して行なえばよい。特に化学量論的組成の液体は対応する固体結晶を用いて議論することができる。すなわち、この組成に於ける結晶と液体の化学結合の機構は本質的には同じと考えても良いのである。

我々は I 型の系の代表として Cs-Sb 系を、また II 型の系の代表として Cs-I をとりそれぞれの系に対して、超格子法により電子状態の計算を行なった。計算は半相対論的な自己無撞着的 APW 法を用いて行なった。計算機プログラムは長谷川・柳瀬によって開発されたものを用いた。我々の計算結果をまとめると次のようになる。

化学量論的組成の Cs-Sb 系、すなわち金属間化合物 Cs_3Sb の場合にはバンドギャップ 0.8 eV の半導体となった (実験は 1.6 eV)¹⁰⁾。最上部の価電子帯は主として Sb の 5 p 軌道から成り、伝導帯の底部は主として Cs の 6 s 及び 5 d 軌道から成る。価電子は Sb のまわりにほぼ球対称に分布している。しかしながら、Sb のまわりの電子の分布は典型的なイオン結晶 CsI の場合と比較してかなり広がっている。

非化学量論的組成の Cs-Sb 系に対しては濃度 x の値について $1/5 \div 0.20$ 、 $1/9 \div 0.11$ 、 $1/17 \div 0.059$ の 3 つの場合について計算したが、どの組成の場合でもバンドギャップが消失していることがわかった。しかしながら、 $x = 0.2$ では、伝導帯に於ける Sb の 5 p と Cs の 6 s、5 d との混り合いは少なく、Sb の 5 p の部分状態密度は伝導帯の底部の状態密度を殆ど尽していることがわかった。この傾向は濃度の減少と共に弱まるが、 $x = 0.059$ でもこの傾向に大きな変化はみられない。これに対して Cs-I 系では計算された最も低い濃度である $x = 0.059$ に於いても I の 5 p バンドと Cs の 6 s バンドとの間に 4 eV という大きなギャップが残っている。

Cs-Sb 系の Sb のまわりの電子分布は非化学量論的組成の場合であっても化学量論的組成の場合と余り変化していないことがわかった。

4 考察

前節の結果から Cs-Sb 系及び Cs-I 系の MNM 転移に関して次のようなことが言える。先ず Cs-I 系について考える。最初に、液体 Cs の伝導帯の状態密度は固体 Cs と同様に底部付近は Cs の 6 s 軌道から成り、次に Cs の 5 d 軌道が主となる領域が来るということに注意しておく。このような系に I を 1 個導入した場合に、I の 5 p 軌道は伝導帯の下約 4 eV の所に束縛状態を作り、伝導電子を 1 個捕捉する。すなわち I は I^- となる。有限濃度の I に対してはこの束縛状態はひとつの価電子帯を形成し、伝導電子数は I の数だけ減少する。化学量論的組成では伝導電子は無くなってしまう。この系に於いては $0 \leq x \leq x_s$ の全濃度領域にわたって伝導帯と価電子帯の間に大きなバンドギャップが存在する。次に Cs-Sb 系については、Cs に Sb を 1 個導入したときに Sb の 5 s 軌道は束縛状態となるが 5 p 軌道は伝

導帯の下部に共鳴状態を形成する。この場合には Sb^{3-} は形成されず、伝導電子数も変化しない。 Sb の濃度を増加させた場合に、この共鳴状態に由来する状態密度の山が伝導帯下部に生じ、その山の高さは濃度と共に増大する。ここで重要なことは、 Sb の $5s$ 軌道による実効的斥力（直交性に由来するもの）のために伝導帯に含まれる Cs の $6s$ 成分が上方に押し上げられることである。この効果のために、化学量論的組成に近い濃度領域になったときに、 Sb の $5p$ に由来するバンドと Cs の $6s$ 、 $5d$ に由来するバンドとが互いに分離するのである。その結果、前者は新たな価電子帯となり、後者は少数キャリアを残した伝導帯となる。この少数キャリアも化学量論的組成に於いては消滅する。ただし、最後の陳述は絶対零度の場合であって、ここで問題にしている液体の場合には $1000^{\circ}C$ 近い温度にあるので熱的に励起されるキャリアは重要である。化学量論的組成に於ける $1\Omega^{-1}cm^{-1}$ 程度の伝導度は、これらのキャリアによって担われる。

以上 $Cs-Sb$ 系と $Cs-I$ 系を中心に述べてきたが、一般にI型の系では化学量論的組成に於けるバンドギャップが小さく、しかもこのバンドギャップは濃度を変化させた場合に容易に消失するかあるいは殆ど消滅するものと考えられる。これに対して、II型の系に於いては、バンドギャップが大きく、組成を変化させてもそのギャップは消失しないと考えられる。以上のことから、I型の系の化学結合はイオン結合的なものと金属結合的なものの中間的なものでややイオン結合寄りとしてよいものと思われる。それに対してII型の系の化学結合は本質的にイオン結合的と言ってよい。

化学結合に於けるイオン性の強さの程度により液体金属のMNM転移に2つの型が生ずるのは、電子-イオン相互作用によって生ずるポーラロン効果がイオン性が強い程大きいということに起因する。しかしながらこのことについてはスペースの都合上ここではこれ以上論じない。

参考文献

- 1) H. R. Bronstein, A. S. Dworkin and M. A. Bredig: J. Chem. Phys. 37, 677(1962)
- 2) H. Redslob, G. Steinleitner and W. Freyland: Z. Naturforsch. 27a, 587(1982)
- 3) J. F. Jal, J. Dupuy and P. Chieux: J. Phys.(Paris), C8, 257(1980)
- 4) B. R. Ilschner and C. Wagner: Acta Met. 6, 712(1958)
- 5) Y. Nakamura and M. Shimoji: Trans. Faraday Soc. 65, 1509(1969)
- 6) H. Hoshino, R. W. Schmutzler and F. Hensel: Physics Lett. A51, 7(1975)
- 7) W. W. Warren, Jr., S. Sotier and G. F. Brennett: Phys. Rev. B30, 65(1984)
- 8) W. Freyland, K. Garbade, H. Heyer and E. Pfeiffer: J. Chem. Phys. 88, 3745(1984)
- 9) W. Martin, W. Freyland, P. Lamparter and S. Steeb: Phys. Chem. Liq. 10, 61(1980)
- 10) A. Nishikawa, K. Niizeki, K. Shindo and H. Tanaka: J. Phys. Soc. Japan, 54, 4059(1985)