

Ⅳ族化合物の圧力下NaCl構造の電子構造

東北大・理 田中寛, 岩手大・人文社会 進藤浩一

§ 1 序説

元素の周期律表においてⅣ族元素を中心として両側に配置されるⅢ-V族、Ⅱ-VI族、Ⅰ-VII族化合物、即ちⅣ族化合物の多くは、常温常圧下でZnS構造・ウルツァイト構造ないしNaCl構造のいずれかの構造をとる。それらのうちの原子の配位が4配位であるZnS構造とウルツァイト構造の物質に圧力を加えると、ともに6配位である β -Sn構造かNaCl構造になることが実験的に知られている。それらのうちNaCl構造になる物質には、金属になるものと非金属になるものとがある。又、特殊な方法によって準安定なNaCl構造をとる金属のInSbをつくることができる。

J. C. Phillips¹⁾はこれらのⅣ族化合物に対する圧力効果を各物質のイオン性度 f_i によって金属相とNaCl構造相とに整理できることを示した。しかしながら、彼はその際にNaCl構造になる物質が固有の性質として金属になる可能性を否定し、実験で得られている(半)金属性を格子欠陥によるものとした。しかし、最近になってShindoら²⁾とMele and Joannopoulos³⁾は独立に準安定なInSbを例としてNaCl構造の物質でも金属になることを示した。これらの理論と上述の実験結果から、NaCl構造をとる物質が固有の性質として金属と非金属に別けられることは明らかである。そこで、Phillipsが金属相とNaCl構造相とに関して行ったように、圧力下のNaCl構造物質を金属相と非金属相とに整理できる物質的パラメータ(座標)を探し、その電子論的メカニズムを解明することは興味ある課題である。

§ 2 物質の整理

§ 1で述べた観点に従って物質を整理するために "Pauli force" モデルポテンシャル

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_l \frac{\hat{l}(\hat{l}+1) - l(l+1)}{2r^2} P_l$$

から以下で述べるようにして2つの座標を導く。ここでZはイオンコアの電荷、 l は軌道角運動量子数、 P_l はその固有状態の写影演算子である。 $\hat{l}$ はこのポテンシャルを用いてイオンの1電子に対する Schrödinger 方程式を解いたときのエネルギー

$$E(n, l) = -\frac{Z^2}{2[n + \hat{l}(l) - l]^2}$$

が実験で得られているイオンの各軌道エネルギーに一致するように、各 l に対して決められる^{4), 5)}。このようにして得られるポテンシャルの安定点から各 l に対するイオン半径として $r_l = \hat{l} \times (\hat{l}+1)/Z$ が得られる。陽イオン(A)と陰イオン(B)とのp軌道の半径の差を r_p とする。即ち $r_p' = r_p^A - r_p^B$ 。この座標はp軌道のエネルギー差に関連しており、6配位結晶のイオン結合性と結びついていると考えられている。又、個々のイオンでのs軌道とp軌道の混成度はそのエネルギー差に関連しているので、それを

$$r_\pi^\alpha = r_s^\alpha - r_p^\alpha \quad \alpha = A \text{ or } B$$

で定義すると $r_\pi = r_\pi^A + r_\pi^B$ という量は、物質の共有結合性と密接に結びついていると考えられる。P.B. Littlewood⁶⁾ は $r_p - 1/r_\pi$ 図を描くことによって、IV-VI族化合物のとりNaCl

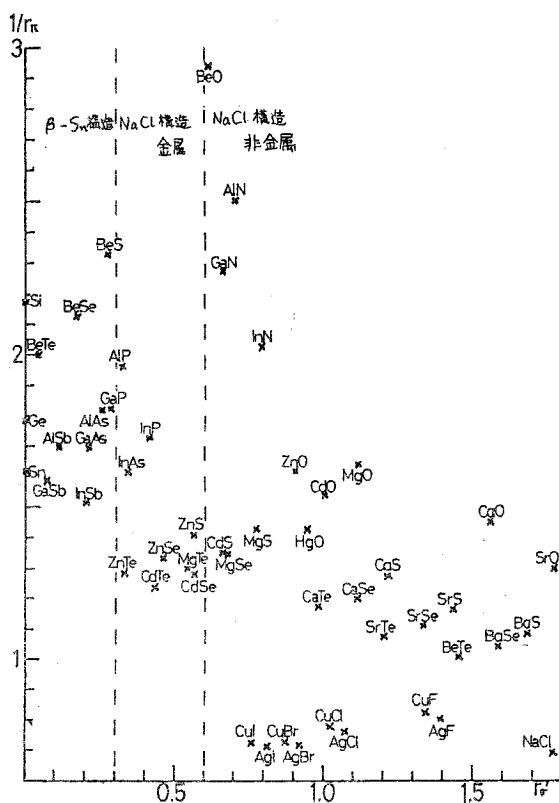


図 1

構造・As型構造・黒リン型構造が良く整理できることを示した。その場合にはそれらの全ての物質は半導体である。〈IV〉族化合物のNaCl構造の安定化にはp軌道が重要であることがTanaka and Moritaniによって研究されている。金属相をも含む〈IV〉族化合物のNaCl構造でもp軌道が大切と思われるので、 $r_s - 1/r_{\pi}$ 図を調べることは興味がある。

〈IV〉族化合物について $r_s - 1/r_{\pi}$ 図上で圧力下の各物質の6配位構造と電気的特性の実験結果を整理したのが図1である。図1は r_s のみにより圧力下の〈IV〉族化合物を整理できることを示している。 $r_s > 0.6$ の領域にある物質はNaCl構造の非金属、 $0.3 < r_s < 0.6$ の物質はNaCl構造の金属であり、 $r_s < 0.3$ ではNaCl構造が不安定で β -Sn構造が安定である。又、ここでは r_{π} に関するバラツキは問題にしない。次の2つの§において、この r_s のみによって整理できる理由、特にNaCl構造での金属と非金属との境界が存在する根拠を電子論的に調べる。

§ 3 NaCl構造の波数空間のX点での考察

波数空間のX点は、NaCl構造とZnS構造のJones 帯表面の代表点⁸⁾であり、しかも準安定なNaCl構造InSbが金属であることはX点を調べればよいことがShindoら²⁾によって示されている。NaCl構造の結晶ポテンシャルの対称成分 U_4 と反対称成分 U_3 との間には $|U_4| > |U_3|$ の関係があり、他の成分は U_4 と U_3 にくらべて絶対値が小さいので、この§での考察では U_4 と U_3 以外は無視する。自由電子エネルギー

$$\epsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a_c} \right)^2 \cdot 1$$

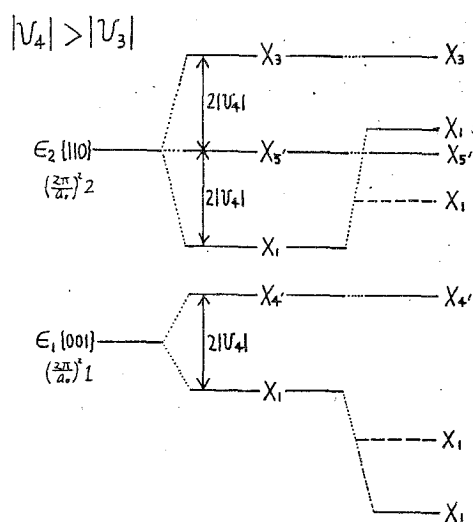


図2

をもつ状態は、まず U_4 によって図2のように X_1 と $X_{4'}$ に分離する。又、自由電子エネルギー

$$\epsilon_2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a_0} \right)^2 \cdot 2$$

をもつ状態は、同様に U_4 によって X_1 と X_3 及び2重縮退の $X_{5'}$ に分離する。〈IV〉族化合物では下から4番目のバンドまで電子がつまらなければならないから、この状態では $X_{5'}$ の半分までつまり金属である。〈V〉族化合物の場合には、 $X_{5'}$ がちょうど5番目になり、 U_4 のために X_1 と $X_{5'}$ との間に大きなギャップが生じる。なおこの場合最小ギャップはL点にある。

次に U_3 によって2つの X_1 は相互作用をする。その永年方程式は、

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1 + U_4 - E & \sqrt{8} U_3 \\ \sqrt{8} U_3 & \epsilon_2 + 2U_4 - E \end{vmatrix} = 0$$

で与えられる。この式で U_3 が小さいと、 X_1 間の相互作用が弱く、図2の破線で示したように X_1 は $X_{5'}$ より上に出ることができないため金属になっている。 U_3 が大きくなると X_1 が $X_{5'}$ より上になる。そのとき電子を下からつめていくと $X_{5'}$ まででちょうど4個の電子がつまり、非金属になる可能性が生じる。この場合、金属か非金属かはブリルアンゾーンの他の点との関係で決まる。以上のことから結晶ポテンシャルの反対称成分 U_3 と§2で述べた U_4 との間に密接な関係のあることが予想される。

各物質における U_3 を決めるために、各イオンのTopp-Hopfieldポテンシャルを用いる。Topp-Hopfieldポテンシャルは、その含まれるパラメーターが単独のイオンで計算される価電子の各軌道のレベルとエネルギーが、それぞれの実験値になるべく同時に合うように決められるアトムックなポテンシャルである。 a_0 を格子定数として U_3 と $U_3 a_0^2$ との関係を各物質について描いたのが図3である。図3では各物質がきわめて良く一直線上にある。即ち、イ

オン結合性 γ と $\sqrt{3}a_0^2$ とが比例していることを示している。このことから、イオン結合性 γ が小さいと、この γ のはじめの考察のようにNaCl構造でも金属であるが、 γ が大きくなると、 $\sqrt{3}$ が大きくなって、非金属になる可能性のあることが理解できる。

§4 金属・非金属の境界についての考察

イオン結合性 γ が大きいきに金属か非金属かを判断するためには、NaCl構造の価電子帯のトップが波数空間の Γ 点にあるので、後のバンド計算の結果からもわかるように、X点と Γ 点を調べれば十分である。そこで、結晶ポテンシャルの対称成分 V_4 と格子定数 a_0 を一定にして結晶ポテンシャルの反対称成分 V_3 を変化させて、§2での金属・非金属の議論に関連した X_1 と X_5' 、及び価電子帯トップの Γ_{15} との各レベルの変化を描いたのが図4である。 V_3 が小さいと§2の議論の通りに X_1 より X_5' が高いので金属である。 V_3 が大きくなると、まず X_1 と X_5' が交叉し、X点のみでは非金属になる可能性が生じるが、 X_1 はまだ価電子帯トップの

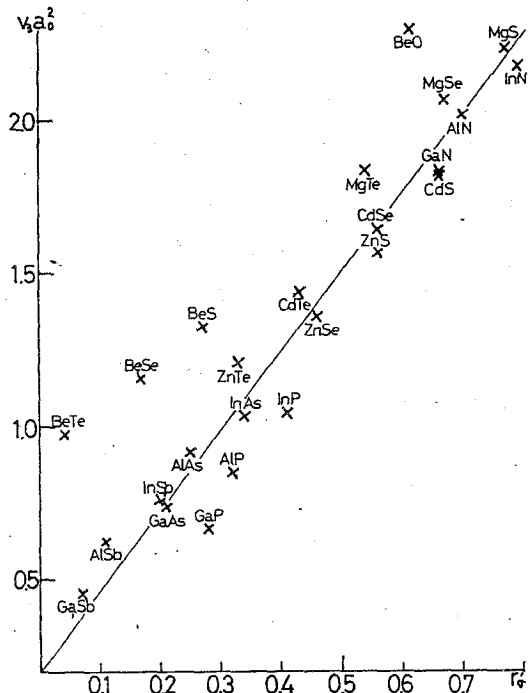


図3

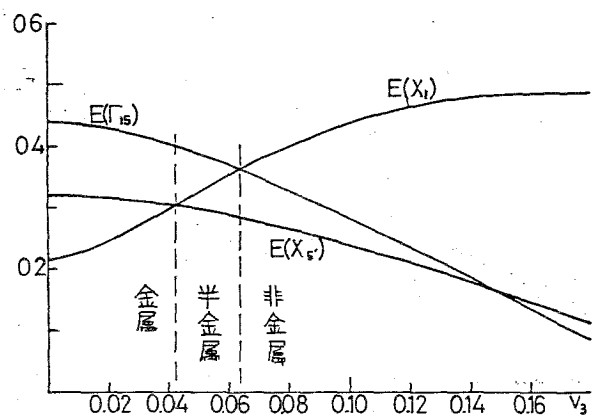


図4

Γ_{15} より低いために、結晶は半金属である。 ν_3 がさらに大きくなると X_1 は Γ_{15} を超えるので、そのときに結晶は非金属となる。この場合、格子定数を一定にとっているので、図2より ν_3 は ν_2 に比例しているとすることができる。従って、図4において ν_3 を ν_2 と置き換えて考えると、図4は図1での ν_2 が 0.6 付近の NaCl 構造の金属・非金属境界の様子を良く再現していることになる。

以上の考察を確かめるために、 ν_2 が 0.6 前後でそれぞれひとつの物質を選んで簡単なバンド計算を行う。NaCl 構造をもつ非金属領域にある物質として GaN を、NaCl 構造をもつ金属領域にある物質として ZnS を選ぶ。又、我々の計算の精度を確かめるために、既に詳しいバンド計算が行なわれている準安定な NaCl 構造の InSb についても計算する。バンド計算の際に必要な結晶ポテンシャルとしては、Topp-Hopfield ポテンシャルから得られるものを用いる。3つの物質についてのバンド計算の結果を図5に示す。図5で斜線をひいた部分は、4番目と5番目のバンド間のギャップである。図5の InSb のバンド構造は全体として、Kobayashi ら²⁹ 及び Mele and Joannopoulos³⁰ のセルフコンシステントなバンド計算の結果と一致しており、この物質の金属性が X 点に由来していることがわかる。又、図5から、NaCl 構造の GaN は、 Γ 点を価電子

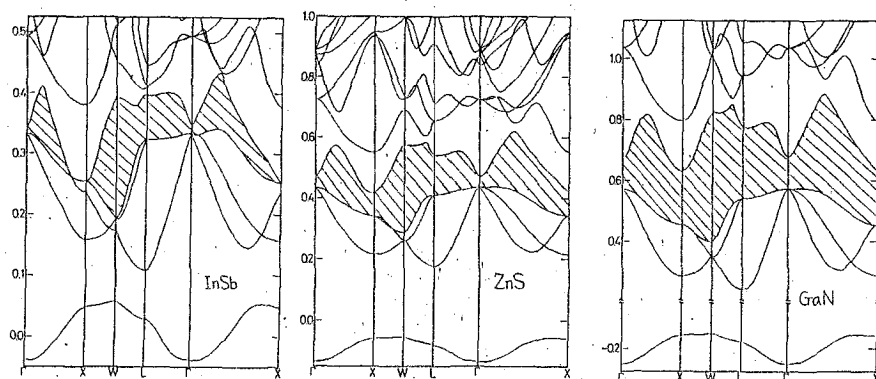


図5

帯のトップ、X点を伝導帯のボトムとする半導体であること、NaCl構造のZnSは、 Γ 点とX点とでバンドの重りのある半金属であることが予想されるが、実験的には構造と電気的特性以外の詳細について未だ確かめられていない。これらのバンド計算の結果は、図1でのNaCl構造の金属・非金属の境界付近の電気的特性の電子論的メカニズムが、この号の前半で述べたものであることを裏づけている。

参考文献

- 1) J. C. Phillips: Phys. Rev. Letters, 27 (1971) 1197.
- 2) K. Shindo, T. Kobayashi and H. Nara: J. Phys. Soc. Jpn., 50 (1981) 2274.
- 3) E. J. Mele and J. D. Joannopoulos: Phys. Rev., B24 (1981) 3145.
- 4) J. St. John and A. N. Bloch: Phys. Rev. Letters, 33 (1974) 1095.
- 5) J. R. Chelikowsky and J. C. Phillips: Phys. Rev., B17 (1978) 2453.
- 6) P. B. Littlewood: J. Phys. C: Solid St. Phys., 13 (1980) 4855.
- 7) H. Tanaka and A. Morita: J. Phys. Soc. Jpn., 46 (1979) 523; 46 (1979) 530.
- 8) V. Heine and R. Jones: J. Phys. C: Solid St. Phys., 2 (1969) 719.
- 9) 小林悌二, 進藤浩一, 奈良久: "計算機による固体相転移の研究" 研究会報告 (1980) P48.