

半導体電子構造を構成する化学結合 Chemical Bond as the Basis for Semiconductor Electronic Structure

王鳳英, 會川義寛

Fengying WANG and Yoshihiro AIKAWA

(お茶の水女子大学)

1. はじめに

機能性材料の多くは、その電氣的・化学的性質を利用しているが、このためには材料の電子構造の理解が重要である。

電子材料としては現在半導体が多く用いられ、従来その電子構造の計算は OPW (直交化平面波) 法や APW (拡大平面波) 法, Green 関数法などを用いて行われてきた。これらの方法は元来金属の電子構造計算に用いられていたもので、元素半導体であるシリコンやゲルマニウム、さらには GaAs などの III-V 化合物半導体などにも同じく用いられ、それらのエネルギーバンド構造の理解に貢献してきた。しかし、その他の化合物半導体、特に金属酸化物半導体に対してはこれらの方法は必ずしも適したものとは言えない。

これらの従来の手法は計算機を用いる極めてブラックボックス的なもので、化学的な構造と電子的な構造との対応が不明瞭であり、定性的な推測が難しく、物性や機能の設計の指針とはなり難いものであった。また電子のエネルギー準位の絶対的な位置に対する配慮が殆どなされていないため、その計算結果は一つの物質内の電子エネルギーの相対値が得られるだけであって、他の物質とのエネルギーの比較は全く出来ない。従って、他相との界面の理解が困難であった。このため、これらの化合物半導体の電子物性を、物質の個性を反映しつつ、理論的に容易に求めうる方法が求められている。

本稿では、化合物半導体の電子構造を単純 Huckel 法と結晶の対称性とを用いて簡単に手計算で求めることを目標として、まづその基礎となる化学結合に対する理解を解説することにした。

2. 化学結合

(1) ふたつの原子軌道

化学結合の本質を理解するために、まづ不対電子を一個ずつ持つ原子 M と X とを想定しよう。原子 M と X の不対電子に関する一電子ハミルトニアンをそれぞれ \hat{h}_M, \hat{h}_X とし、その一電子エネルギー状態を $|M\rangle, |X\rangle$, 固有エネルギーを ϵ_M, ϵ_X ($\epsilon_X \leq \epsilon_M$) とする (Fig. 1)。

以下、問題を簡単にするため、電子間相互作用および原子軌道間の重なりを無視する。すなわち

$$\hat{h}_M|M\rangle = \epsilon_M|M\rangle$$

$$\hat{h}_X|X\rangle = \epsilon_X|X\rangle$$

$$\langle M|M\rangle = \langle X|X\rangle = 1$$

$$\langle M|X\rangle = \langle X|M\rangle = 0$$

を前提とする。

またここで、

$$\mu = (\epsilon_M + \epsilon_X)/2 \tag{1}$$

$$\gamma = (\epsilon_M - \epsilon_X)/2$$

を定義しておこう。これより各エネルギーは

$$\epsilon_M = \mu + \gamma \tag{2}$$

$$\epsilon_X = \mu - \gamma$$

と表わされることになる ($\gamma \geq 0$)。

いま、真空準位を基準にとりエネルギー 0 とすれば、これと ϵ_M または ϵ_X との差は M または X の電気陰性度 χ_M, χ_X である。これも併せて Fig. 1 に示した。

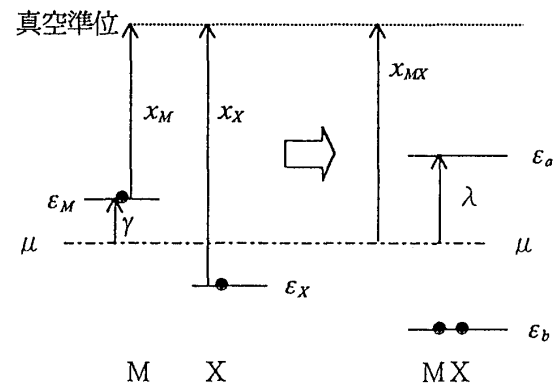


Fig. 1. Bond formation from atomic orbitals

(2) 結合のハミルトニアン行列

2つの原子MとXとが結合すると、一個の電子は原子芯M⁺とX⁺の両方の作る場のもとに置かれるので、そのハミルトニアン \hat{h} は

$$\hat{h} = \frac{\hbar^2 \hat{k}^2}{2m} + \hat{V}_M + \hat{V}_X \quad (3)$$

と表わされる。ここで $\hat{k} = (\sqrt{i})\hat{v}$ は波数演算子、

\hat{V}_M および \hat{V}_X は各原子芯の作る場である。

このハミルトニアン \hat{h} を $|M\rangle$ と $|X\rangle$ を基底として表わすと、これは

$$\hat{h} \sim \begin{matrix} |M\rangle & |X\rangle \\ \langle M| & \langle X| \end{matrix} \begin{pmatrix} \langle M|\hat{h}|M\rangle & \langle M|\hat{h}|X\rangle \\ \langle X|\hat{h}|M\rangle & \langle X|\hat{h}|X\rangle \end{pmatrix}$$

の2×2行列となる。このそれぞれの行列要素について考えてみよう。

まづ $\langle M|\hat{h}|M\rangle$ であるが、これは

$$\begin{aligned} \langle M|\hat{h}|M\rangle &= \langle M|(\hat{h}_M + \hat{V}_X)|M\rangle \\ &= \epsilon_M + \langle M|\hat{V}_X|M\rangle \end{aligned}$$

となるが、 ϵ_M は $-e^2/8\pi\epsilon_0 r_M$ の大きさであり、 $\langle M|\hat{V}_X|M\rangle$ は $-e^2/4\pi\epsilon_0 l$ の大きさなので (r_M は $|M\rangle$ の軌道半径、 l はMXの結合距離)、 $r_M \ll l$ である限り上式第2項は無視できる。すなわち以後

$$\langle M|\hat{h}|M\rangle = \epsilon_M$$

として扱う。同様にもうひとつの対角項も

$$\langle X|\hat{h}|X\rangle = \epsilon_X$$

とする。

次に非対角要素については、 \hat{h} がエルミートなので $\langle M|\hat{h}|X\rangle = (\langle X|\hat{h}|M\rangle)^*$ であるが、これは多くの場合実数を取ることにしているので

$$\langle M|\hat{h}|X\rangle = \langle X|\hat{h}|M\rangle = \beta$$

と表わせる。よってハミルトニアン \hat{h} は $|M\rangle, |X\rangle$ 表示にて

$$\hat{h} \sim \begin{matrix} |M\rangle & |X\rangle \\ \langle M| & \langle X| \end{matrix} \begin{pmatrix} \epsilon_M & \beta \\ \beta & \epsilon_X \end{pmatrix} = \mu + \begin{pmatrix} \gamma & \beta \\ \beta & -\gamma \end{pmatrix}$$

と表わされる。すなわち

$$\hat{h} = \mu + \hat{g} \quad (4)$$

と表わされる。ここで \hat{g} は結合演算子であり

$$\hat{g} \sim \begin{matrix} |M\rangle & |X\rangle \\ \langle M| & \langle X| \end{matrix} \begin{pmatrix} \gamma & \beta \\ \beta & -\gamma \end{pmatrix}$$

と行列表現される。

(3) 固有状態と固有エネルギー

いまここで用いている近似は、原子軌道 $|M\rangle$ と $|X\rangle$ を完備の正規直交基底の近似として用いるものであるから、この近似のもとでは、ハミルトニアン \hat{h} の固有状態も $|M\rangle$ と $|X\rangle$ の線形結合で表わされることになり、かつその固有状態は2つしかないことになる。従ってこの2つの固有状態をそれぞれ $|a\rangle, |b\rangle$ と表わすことにしよう。ただしその固有値は $\epsilon_b \leq \epsilon_a$ とする。すると勿論、結論は

$$\hat{h} \sim \begin{matrix} |a\rangle & |b\rangle \\ \langle a| & \langle b| \end{matrix} \begin{pmatrix} \epsilon_a & 0 \\ 0 & \epsilon_b \end{pmatrix}$$

である。これから $|a\rangle, |b\rangle$ および ϵ_a, ϵ_b を求める。

ここでやや遠廻りではあるが、結合行列G

$$G = \begin{pmatrix} \gamma & \beta \\ \beta & -\gamma \end{pmatrix} \quad (5)$$

に対応する複素数gを

$$g = \gamma + i\beta = \lambda e^{-i\varphi} \quad (6)$$

と定義し、これを複素結合エネルギーと呼ぼう。

すると(6)より

$$\lambda = |g| \quad (7)$$

$$\varphi = -\arg g = \arg g$$

であり、これを用いて(5)式は

$$G = \begin{pmatrix} \gamma & \beta \\ \beta & -\gamma \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ -\sin \varphi & -\cos \varphi \end{pmatrix} \quad (8)$$

となる。ここでユニタリ行列Uを

$$U = \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) & \sin(\varphi/2) \\ -\sin(\varphi/2) & \cos(\varphi/2) \end{pmatrix}$$

と定義すると

$$U^{-1}GU = \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

の形に対角化される. すなわち行列 G および演算子 \hat{g} の固有値は $\pm\lambda = \pm|g|$ である. 従って \hat{h} の固有値は

$$\begin{aligned} \epsilon_a &= \mu + \lambda = \mu + |g| \\ \epsilon_b &= \mu - \lambda = \mu - |g| \end{aligned} \quad (9)$$

と表わされ, λ を ab 分裂という. また, $|\varphi|$ が大きくなるにつれて, $|\beta|$ が大きくなり, 結合の共有性が強くなるので, φ を共有角という.

対角化ユニタリ行列 U は

$$U = \begin{pmatrix} \langle M|a\rangle & \langle M|b\rangle \\ \langle X|a\rangle & \langle X|b\rangle \end{pmatrix}$$

なので

$$\begin{aligned} |a\rangle &= \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right)|M\rangle - \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)|X\rangle \\ |b\rangle &= \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)|M\rangle + \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right)|X\rangle \end{aligned} \quad (10)$$

が得られる. 高いエネルギー準位に対応する固有状態 $|a\rangle$ は反結合軌道を, 低いエネルギー準位に対応する固有状態 $|b\rangle$ は結合軌道を表わす.

(4) 結合次数と極性度

前節の結果より, 複素結合エネルギー g

$$g = \gamma + i\beta = \lambda e^{-i\varphi}$$

の絶対値 λ は ab 分裂を, 偏角 φ は共有角を意味したが, ここで

$$p = \sin \varphi \quad (11)$$

$$\delta = \cos \varphi$$

をそれぞれ共有結合次数, 過剰電子数という.

ここで密度演算子 $\hat{\rho}$ を

$$\hat{\rho} = \sum_i |i\rangle n_i \langle i| \quad (12)$$

と定義すれば ($i = a, b$), $\hat{\rho}$ の $|a\rangle, |b\rangle$ 表現行列は

$$\hat{\rho} \sim \begin{pmatrix} |a\rangle & |b\rangle \\ \langle a| & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \\ \langle b| & \begin{pmatrix} 0 & 2 \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$

$\hat{\rho}$ の $|M\rangle, |X\rangle$ 表現行列は

$$\hat{\rho} \sim \begin{pmatrix} |M\rangle & |X\rangle \\ \langle M| & \begin{pmatrix} 1-\delta & p \\ p & 1+\delta \end{pmatrix} \\ \langle X| & \begin{pmatrix} p & 1+\delta \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (13)$$

となる. 一般に密度行列の原子軌道表現の対角要素

$$q_i = \rho_{ii}$$

はその原子軌道の電子数を表わし, 非対角要素

$$p_{ij} = \rho_{ij}$$

は ij 間の結合次数を表わすことが知られているので, ここでは

$$q_M = 1 - \delta \quad (14)$$

$$q_X = 1 + \delta$$

となり, M から X へ電子が δ だけ移動したことがわかる. すなわち δ は結合の極性度も示している.

$\delta = 0$ の場合, M から X へ電子が全く移動せず, 原子軌道が2個重なり合ってきた結合軌道には一対の電子が入っており, 等極共有結合である (Fig. 3a). 分裂は β である. $\delta = 1$ の場合, M から X へ一個の電子が完全に移動するので, 完全イオン結合に対応する. 分裂は γ である (Fig. 3c). 実際には $0 \leq \delta < 1$ であり, 分裂は $\lambda = \sqrt{\beta^2 + \gamma^2}$ である (Fig. 3b).

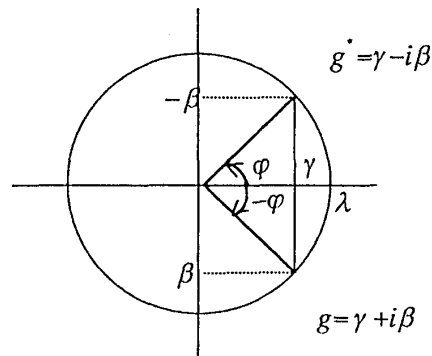


Fig. 2 Complex binding energy and ab split

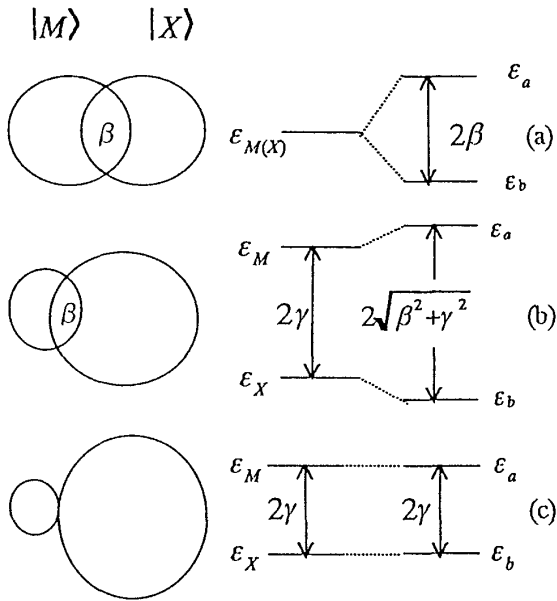


Fig. 3 Chemical bond and energy level split

(a) $\beta \neq 0, \gamma = 0, \delta = 0$

(b) $\beta \neq 0, \gamma \neq 0, 0 < \delta < 1$

(c) $\beta = 0, \gamma \neq 0, \delta = 1$

3. おわりに

最も単純なモデルに基づき、化学結合の本質を示した。特に、ハミルトニアンを $\hat{h} = \mu + \hat{g}$ と表わしたときの結合演算子 \hat{g} とそれに対応する複素結合エネルギー g を定義し、偏角 $\varphi = \arg g$ を用いて極性度が $\delta = \cos \varphi$ 、結合次数が $p = \sin \varphi$ と表わされることを示した。また密度行列を求め、 δ が移動電子数に等しいことを述べた。 g の絶対値 $\lambda = |g|$ は ab 分裂そのものであり、 $\hat{h} = \mu + \hat{g}$ の固有値は $\epsilon = \mu \pm |g|$ 、すなわち $\epsilon_a = \mu + \lambda$ 、 $\epsilon_b = \mu - \lambda$ であることを強調した。