

アモルファスカルコゲナイド半導体の価電子と内殻電子

大阪大学理学部 井上恒一 色瀬和生

I. はじめに

液体アモルファスの半導体では長距離秩序が失われている。そのため結晶で電気伝導に寄与する様な拡がった状態の電子は大きな影響をうけて局在化を起こす。結晶では波数を横軸にとったバンドの図により電子状態が表わされるが、液体アモルファスでは結晶運動量が悪い量子数とならないので、電子状態は状態密度の図でしか表現されない。一方、深い内殻の電子は原子核近くに強く束縛されているので、物質の構造におまり依らず、極端に言えば固体、液体、気体のどの相でも似た様なものであり、原子の電子状態として理解される。中間の拡がりをもった電子、即ち浅い内殻電子や原子間の結合に寄与する電子はどうだろうか。それらは原子の電子状態の性格を色濃く残すとともに、物質の構造を反映すると考えられる。

液体アモルファス半導体は長距離秩序はもたないが、しかし原子間の結合といった短距離の秩序を保っている。液体アモルファス構造を特徴づけるのは中距離秩序であり、現在いろいろな面から研究が進められている。われわれはカルコゲナイドガラス半導体の構造¹⁾と電子状態とを研究してきた。本稿では電子構造に焦点をあてて研究結果の概説を行う。研究はアモルファス GeSe_2 ($\alpha\text{-GeSe}_2$) を対象として、その価電子帯や浅い内殻を見ようとした。物性研究所の軌道放射物性研究施設を利用して、光電子放出スペクトルと真空紫外領域の光反射スペクトルを測定した。さらに銀をフォトドープした試料についても測定を行った。

II. GeSe_2 の構造と価電子

GeSe_2 結晶は GeSe_4 正四面体が頂点または辺を共有して連なった構造の層よりなる層状物質である。図1に層の構造を示した。 $\alpha\text{-GeSe}_2$ も同様の構造をもった分子的クラスターにより構成されていると考えられる¹⁾。

図2は Ge-Se 結合の電子準位の模式図で、左から順に説明すると次のようになる。

(A) まず、原子状態の外殻電子は Ge が $(4s)^2(4p)^2$ 、 Se が $(4s)^2(4p)^4$ である。

(B) Ge の軌道は混成軌道をつくり、 sp^3 軌道となる。

(C) 正四面体の各頂点を向く Ge の sp^3 軌道はそれ

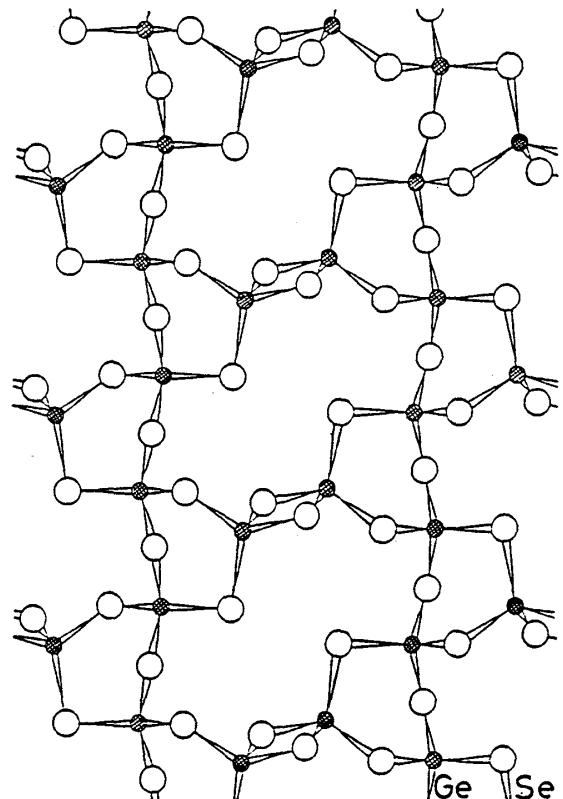


図1. $\alpha\text{-GeSe}_2$ の結晶構造。

それSeのp軌道と結合を
つくる。Seのp軌道の
一つは lone-pair 軌道で
結合に寄与しない。

(D)この四面体が連な
りて結晶やアモルファスをつ
くっているのですが、
そのときの分子軌道は(b)
の様になる。(D)の中で最
も深い準位cはGe-Se-Ge
分子のA₁状態であり、成
分としてはSeの4s軌
道が多い。次に深い準位
bはGeSe₄分子のA₁状態
で、Geの4s軌道が多い。

次の二つの軌道a₂, a₃は
Ge-Se-Ge分子のB₂状態とか、GeSe₄分子のT₁
状態とかで、主にGeとSeの4p軌道からできて
いる。最も浅い状態a₁は、Seの lone-pair 4p
軌道である。図1の様なクラスターの電子状態
の計算は文献2にある。

実験的に価電子帯の構造を知るのには 光電
子スペクトルの測定が適している。図3(b)に
70eVの光による a-GeSe₂ の光電子のEDC
(Energy Distribution Curve) を示した。こ
の結果は従来のUPS³⁾やXPS⁴⁾の結果と一
致している。EDCは価電子帯の状態密度にそ
こからの光電子放出確率(遷移確率、表面への
到達確率、真空中への脱出確率の積)をかけた
ものになる。遷移確率は励起する光のエネルギ
ーに応じて変化するので、例えば 高いエネルギ
ーの光の場合には s-like な準位が比較的強
くみえ、低いエネルギーの光の場合には p-like
な準位が強くみえる。こうしてEDCの励起エ
ネルギー依存性をとれば、それぞれのピークの
性格がわかる。結論として、上に述べた図2(D)

の a₁, a₂, a₃, b, c 準位が それぞれEDCの a₁, a₂, a₃, b, c ピークに対応していることが、

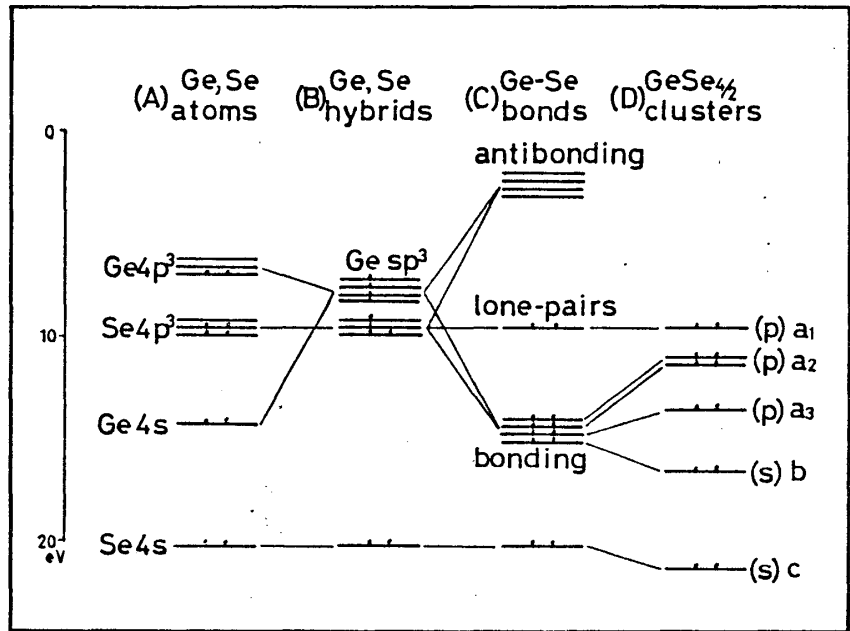


図2. GeSe₂ の価電子。

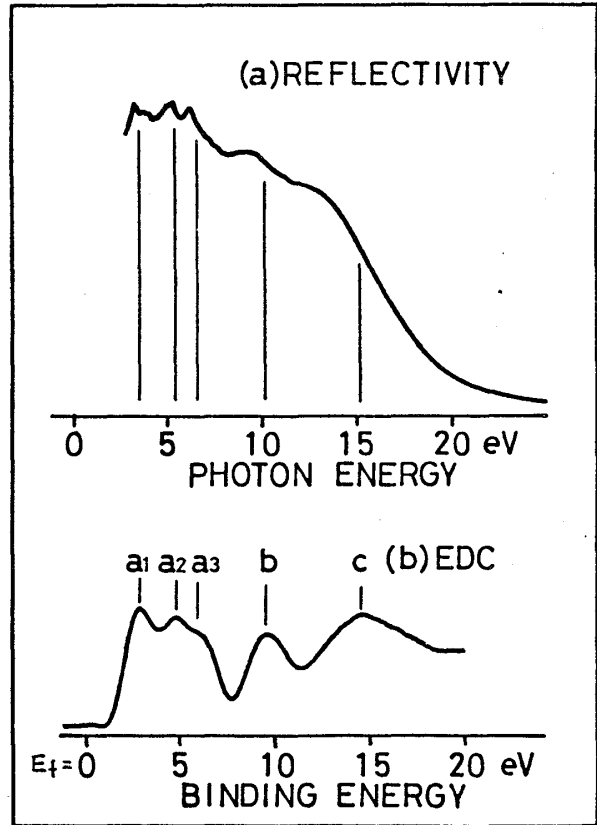


図3. a-GeSe₂ の反射スペクトル(a)と光電子スペクトル(b)。

確かめられた。

結晶の GeSe_2 の EDC は $\alpha\text{-GeSe}_2$ の EDC と良く似ており、これは結晶とアモルファスとが、同様の分子的結合をしていることから理解される。

図3(a)には $\alpha\text{-GeSe}_2$ の光反射スペクトルを示した。横軸は光のエネルギーであり、(b)の EDC と対応づけるために 約 0.7eV 程左にずらしてある。反射スペクトルの構造は価電子帯から伝導帯への電子遷移に対応していると考えられる。厳密なことを言えば、電子遷移に直接対応するのは 光吸収または E_2 のスペクトルであるが、このエネルギー領域で大局的なことを議論するには実験により直接測定される反射スペクトルで代用してきましかえない。

さて、アモルファス物質では、結晶運動量は保存しないので、光吸収スペクトルは 価電子帯の状態密度と伝導帯の状態密度の重ね合わせに遷移確率をかけたものになる。もし、遷移確率を一定として、さらに伝導帯を δ 関数的に考えてしまうと、スペクトルは価電子帯の状態密度をそのまま反映したものとなる。

そこで図3のように反射スペクトルと EDC とを並べてみると、反射スペクトルの大まかな構造は EDC の構造と良く対応が付き、価電子帯の状態密度で説明できることがわかる。

図3では横軸を 0.7eV 程ずらしてあるが、それは Fermi 準位から伝導帯への距離に対応していると考えられる。しかし遷移確率を一定だと考えた仮定は厳密には正しくない。また図3(a)は吸収スペクトルではなくて反射スペクトルである。(a)と(b)のそれぞれのピーク位置が完全には一致しないのはそういう理由によるものと思われる。

0.7eV という値は正確とはいえないが、しかし、ときらしい値ではある。

図3(a)の反射スペクトルには、価電子帯の構造ばかりでなく、伝導帯の構造を反映したこまかい構造もみられる。それは GeSe_2 結晶の反射スペクトルにはより顕著に現れ、その上結晶が異方的なので偏光依存性がある。 $\alpha\text{-GeSe}_2$ の反射スペクトルに中伝導帯の構造が残っているのは興味深い。

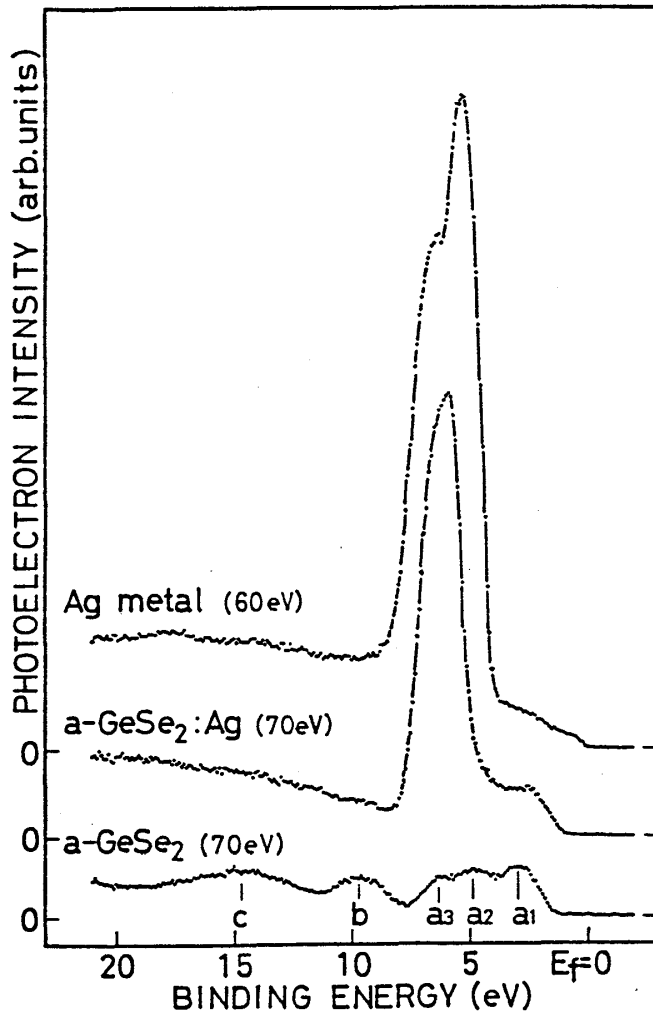


図4. $\alpha\text{-GeSe}_2$ と Ag をフォトリドープした $\alpha\text{-GeSe}_2$ 及び Ag の光電子スペクトル。() 内は励起光のエネルギー。

Ⅲ. フォトドーピング現象

アモルファス GeSe_2 の上に Ag を蒸着しておいて光を当てると みるみるうちに Ag が GeSe_2 中に溶け込んでしまう。これがフォトドーピング現象で、 Ag の他に Cu や Sn などでも起こる。

図4は Ag をフォトドープした $a\text{-GeSe}_2$ の価電子帯のEDCを、 $a\text{-GeSe}_2$ と金属銀のEDCと比べたものである。7eV付近の顕著なピークは Ag の4d電子による。 Ag の4d電子のピーク強度から $a\text{-GeSe}_2$ 中の Ag の量は $\text{GeSe}_2\text{Ag}_{0.5}$ 程度であると見積られる。

さて $a\text{-GeSe}_2$ 中の Ag の4dバンドの幅は金属銀のバンド幅よりかなりせまい。金属銀の状態では Ag 原子は互に隣接しているのだから4d状態は重なり合い 広いバンドをつくる。それに対して $a\text{-GeSe}_2$ 中に拡散した Ag 原子は互に離れているので、4d状態の重なりは小さい。例えば $\text{GeSe}_2\text{Ag}_{0.5}$ の割合で Ag が一様に拡散していると仮定すると、 $\text{Ag}-\text{Ag}$ 間の平均距離はだいたい3.5Åとなり、これは金属銀の原子間距離2.1Åと比べて大きい。炭素上に Ag を微量蒸着してその4dバンドのスペクトルを測定した実験⁵⁾の結果とも符合する。

$a\text{-GeSe}_2$ のEDCのbやcという構造は Ag のフォトドープによっては、きりしなくなる。それは $\text{Ag}-\text{Se}$ の結合が生じ、図1の様な結合が乱されるためと思われる。

Ⅳ. 内殻励起子

価電子帯よりさらに深い所、束縛エネルギー30eV付近に $\text{Ge} 3d$ 、55eV付近に $\text{Se} 3d$ の内殻準位がある。これらの内殻からの励起状態を考えよう。始状態の内殻電子は原子に強く束縛されているので、物質の構造にあまり依らず、ほぼ原子の電子状態と思えて良い。そして終状態としては励起された電子が内殻にできた正孔に束縛された内殻励起子という状態が考えられる。

図5に結晶とアモルファスの30eV付近の反射スペクトルを示す。価電子帯から伝導帯の高エネルギー状態への遷移のすそに、弱い内殻からの遷移が重なってみえている。より見やすくするために微分スペクトルも示した。

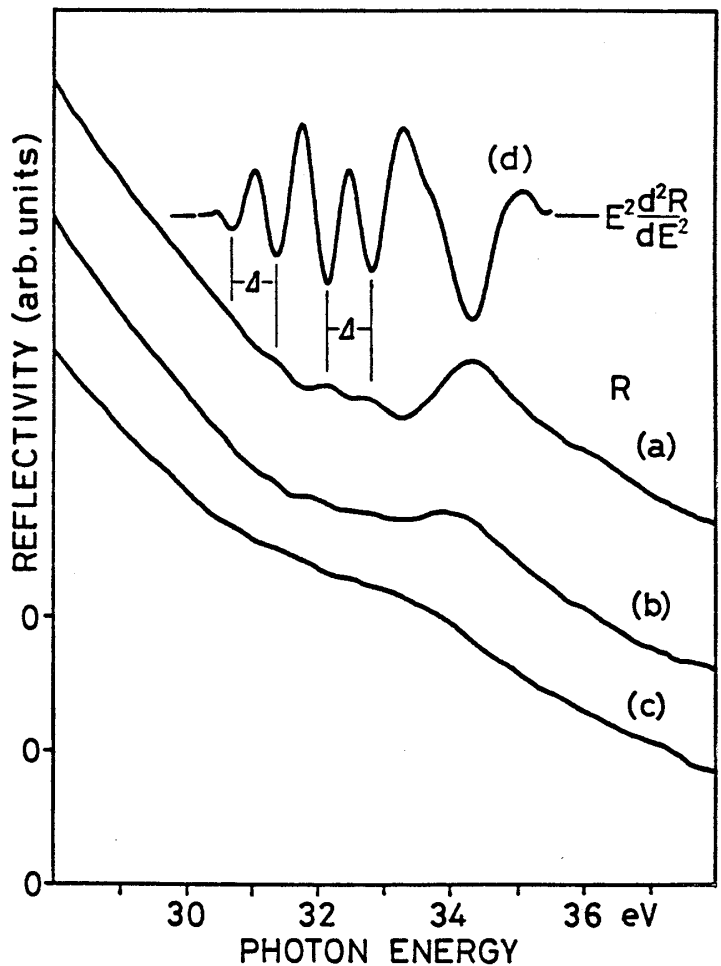


図5. c- GeSe_2 (a), $a\text{-GeSe}_2$ (b), $a\text{-GeSe}_2\text{Ag}$ (c) の内殻反射スペクトル。(d)は(a)を微分したものの。

Δ で示した間隔のダブルット構造がみられるが、これは $Ge\ 3d$ 準位のスピン軌道分裂によく一致するので、 $Ge\ 3d$ 準位からの遷移であることがわかる。

励起された電子は内殻正孔に束縛されているとはいえある程度の拡がりさき、ているので、物質の構造に依存する。結晶と比較してアモルファス状態の内殻励起子が少し弱いのは、構造の乱れのため励起子準位がぼけているためだと考えられる。さらに、 Ag をフォトドープすると内殻励起子は顕著なブロードニングを起こす。このような内殻励起子とその構造依存性は $Se\ 3d$ 内殻準位に対しても同様に観測された。

V. 終りに

アモルファス $GeSe_2$ の価電子と浅い内殻電子について 主に構造との関係という観点から見てきた。特に内殻励起子というものが注目されはじめたのは最近のことであり、いろいろ未解決の問題が残されている。本稿では全く触れなかったが 内殻励起子の励起による共鳴光電子放出といった多電子の関与する新しい現象も $a-GeSe_2$ の系で観測されている。⁶⁾ アモルファス半導体の内殻励起については新しい発展が期待される。

文献

- 1) 邑瀬和生: 固体物理、アモルファス物質(II)特集号 20, 549 (1985).
- 2) S.G.Louie: Phys.Rev. B26, 5993 (1982).
- 3) S.Hino, T.Takahashi and Y.Harada: Solid State Commun. 35, 379 (1980).
- 4) T.Ueno and A.Odajima: Jpn.J.Appl.Phys. 21, 1382 (1982).
- 5) M.G.Mason and R.C.Baetzold: J.Chem.Phys. 64, 271 (1976).
- 6) K.Inoue, M.Kobayashi, K.Murase, M.Taniguchi and S.Suga: Solid State Commun. 54, 193 (1985).