

Narrow Gap Semiconductor (NGS) 表面反転層

東大理 大 川 房 義

表面量子化準位の形成において、表面電場による摂動エネルギーが禁制帯の広さと同程度あるいはそれ以上の場合、摂動論的に考えると、伝導帯と価電子帯が混じってくる。そのおおよその条件は、 $eFz \geq \epsilon_G$ である。NGSにおいては、電場が $eF \simeq 10^5 \text{ eVcm}^{-1}$ 、反転層の深さが $z \simeq 10^2 \text{ \AA}$ 程度であるから、禁制帯が $\epsilon_G \leq 10^2 \text{ meV}$ であれば、バンドミクシング効果が期待できる。縮退したバンドに対する有効質量近似の枠内で、ダイヤモンド型半導体の表面量子化準位を考察した。結果は、シングルバンド近似より準位がはね上げられ浅くなること、また、スピン・軌道相互作用が十分大きい時表面ポテンシャルの非対称性を反映して、Kramers 縮退が解けることを見出した。後者は次のように考えられる。

摂動ポテンシャルは、 $z=0$ の平面に対して鏡映対称とし、その中の状態を考えよう。この系において鏡映パリティは良い量子数であり、スピン関数の変換性 $\tilde{R}_z X_{\pm} = \mp i X_{\pm}$ から、この系のパリティは $\pm i$ である。また、スピン軌道相互作用があり、摂動ポテンシャルが存在する時、一般に固有状態はスピンの異なる状態の一次結合である。今、固有状態は、s-like と p-like なバンドの一次結合であるが周期的部分が s-like である部分のみ取出して考えれば、鏡映の固有状態は次のように書ける。

$$\Psi_{+i} = \Delta_1(\phi_+ - \phi_-)u_s\chi_+ + \Delta_2(\phi_+ + \phi_-)u_s\chi_- + \dots \quad (1)$$

$$\Psi_{-i} = \Delta_1(\phi_+ + \phi_-)u_s\chi_+ + \Delta_2(\phi_+ - \phi_-)u_s\chi_- + \dots \quad (2)$$

ここで、2つの状態は縮退しており、エンヴェロープ部分の変換性は $\tilde{R}_z \phi_{\pm} = \phi_{\mp}$ である。また、 Δ_1, Δ_2 は座標によらない定数で、スピン・軌道相互作用の存在下では、 $\Delta_1 \cdot \Delta_2 = 0$ になることはない。すなわち、鏡映の固有状態は $z=0$ で波動関数が消えない。さて、ここで $z=0$ に無限に高いポテンシャル障壁をおいて $\Psi(z=0) = 0$ の

境界条件を課せば、(1), (2)の状態に対応する状態の波動関数は歪み、しかもその歪み方が(1), (2)で異なり、縮退していた2つの状態が分裂する。すなわち Kramers 縮退が解ける。

表面ポテンシャルの形を便宜的であるが、物理的な方法で推定してみた。ポテンシャルを決めているのは反転層・空乏層からの2つの寄与があるとして：

$$V(z) = -\alpha(\beta e^{-\delta\lambda z} + e^{-\lambda z}) \quad (3)$$

さらに、Poisson方程式にあたるものとして

$$\alpha\beta\delta\lambda = 4\pi e N_{\text{inv}}/\kappa \quad (4)$$

$$\alpha\lambda = 2\left(\frac{2\pi\alpha p_0}{K}\right)^{1/2} \quad (5)$$

また、 α は反転層が形成されはじめるのに必要なバンドベンディング程度で、禁制帯が広い場合は：

$$\alpha = \epsilon_G \quad (6)$$

この方法で、Antcliffe らの実験に現われている弱磁場側の SdH 振動は第一励起状態からの振動と推定できる。

ここで、反転層のキャリア数 N_{inv} と準位の位置はセルフコンシステントに決めることを考えると、禁制帯が広く、しかも量子極限にある時は、この仮定だけで(3)の形が決定できる。現在 Sternのセルフコンシステントな計算と比較中である。

参考文献

- 1) G. A. Antcliffe et. al. Proc. Conf. Phys. Semimetal and NGS, Dallas, 1971 p. 479
- 2) F. Stern Phys. Rev. B5(1972)4891

第 3 日 総 括 討 論

第3日目は午前午後ともに、総括討論にあてられました。この短期研究会は「表面の電子状態と格子振動」が中心テーマということでしたが、植村さんの introductory talk で述べられているように、発表された論文が多様であったことが一つの特徴でした。この多様性は、表面の物理や化学の発展から見て、必然的なものであると思われます。最近の数年の表面科学の進歩は著しいものがありましたが、これからの数年間の進歩はさらに目覚ましいものであろうということも、確かなことでしょう。理論も現在よりはより体系的に、また精緻になることが、当然予想されますが、この3日間の講演や討論を聞いて感じたことは、理論の進歩の基盤は既に固まりつつあるということでした。

総括討論で論ぜられたことの主なことは、session別の報告の中に述べられていますのと、私自身記録をきちんととっておらず、また記憶もうすれつつあるので、討論を忠実に追うのでなく、報告を読み返しながら、大まかにまとめてみたいと思います。

報告を大別すると、(1)MOSにおける半導体表面反転層の電子状態やその多体問題的振舞い、あるいは表面層における電子と格子振動との相互作用や、表面の粗さの伝導電子への影響(川路、安藤、松本、大川、御子柴)、(2)MOS反転層、InAs劈開面反転層内の電子等、表面の極く近くに局在した電子が、表面に沿って自由に動ける場合に見られる表面に局在する電磁波の研究(中山)、(3)金属表面の電子状態や吸着(大坂、寺倉、Blyholder、鏑木)、(4)固体表面に局在する表面波の存在の条件や、サーフオン(サーフオンは局在した表面波のみでなく、表面が存在する場合の規準波の総称)の表面にある欠陥による散乱(小野、佐久間)、等になる。

(1)、(2)、(3)の理論と(4)の理論とは、そのフィロソフィーがかなり違う。実験と密着した理論という色彩の強い前者においては、実験を説明し、かつその本質をより深く掘り上げようということが、即ち、実験にすぐ「役立つ」ことが前面に打ち出されているのに対し、(4)の理論においては、極端に単純化されて多少非現実的なモデルがとり扱われているが、そのかわり理論的推論における厳密性ないし理論の美しさが追求されている。

「役に立たない理論」の権威である堀さんがこの研究会の世話人の一人であることも手伝って、こういった「役に立つ、立たない」という問題について活発な討論が交され

た。結果的には、「役に立たない」理論屋の眼を少しでも「役立つ」方向に向けさせることに成功した一方で、われわれ物性理論屋のおちいり易い欠点である、「役立つ」ことにのみ目を奪われて、うっかりすると大局を見失いがちな傾向に対する反省もうながされた、といえよう。

佐久間さんのモデルでは mass defect が静止していて動かないと考えられているが、mass defect の dynamical motion をとりいれて一般化してほしいと要望が出され、それに応じて早速佐久間さんが理論の一般化に手をつけられたことは、こういった議論の一つの成果であろう。伝導電子スピンの表面欠陥での反転の問題などのスピン波の散乱問題ももし同じようにとり扱えるならば、ESR での表面の研究にも「役立つ」のでないかというような意見もあった。実験的にも直接 elementary process を pick up するような試みがもつとなされるべきであり、そうすれば「役に立たない」理論も「役立つ」ことになるという植村さんの意見が結論となったと思われる。

(3)の金属表面の問題では、大坂さんが、表面での金属電子の密度分布に対する Kohn-Sham 等の理論を一般化しかつ基礎づけることを試みられ、また寺倉さんが強磁性ニッケル薄膜の電子の表面における状態を論じられた。これらのお話に対しては多くの質問が出たが、詳細は省略させて頂く。

Blyholder さんの分子軌道法を用いてのニッケルのクラスター（原子数 6～13）に関する研究では、3d, 4s, 4p 全部で原子あたり 9 個の軌道を取り、d-および s-p バンドがクラスターの原子数や原子配置でどうなるかが調べられ、また水素原子をつけるときの吸着エネルギーの計算が、CNDO 法によって行なわれた。これに対してまず紀本さん（名大）からこの種の計算に関する一般的な質問があった。紀本さんが金属微粒子の構造を精力的に研究されていることは周知のことであるが、50 Å 以下の微粒子になると、結晶が distortion をうけ、半分以上が表面原子である微粒子では結晶が歪むことがそもそも本質的であるとも考えられるが、どうだろうかということである。現在の電子計算機では、ニッケル・クラスターなら 27 原子が計算可能な限度であるそうで、たとえば CNDO の範囲で安定な構造を問題にすることは可能であろうということである。Blyholder さんの結果の面白い点は、原子数が 10 個以上になると d-および sp-バンドは d-軌道を適当にえらぶことによって実際の

大川房義

バンドとよく一致すること、水素との吸着に対しては s-p 電子の寄与が 85% であって d-電子の寄与が少いこと、および水素吸着の最安定値は (110) 面、次が (100) 面で 0.5 eV 高く、最も密な (111) 面はさらに 0.5 eV 高くなり、吸着熱は一番小さいということなどである。吸着点が金属原子の真上でなく、面の真中であって、ここでエネルギーは低くなることも面白い。

20 年前に分子軌道法による水素吸着の計算をされた東工大の安盛さんはじめとする多くの方からも意見が出、また微粒子になると position annihilation の様子がかなりちがうというコメントもあった。

鐮木さんのとりあげられた吸着原子間の interaction と LEED pattern との問題は、現在最も興味をもたれている問題の一つである。金属内では金属電子を媒介とするイオン間のポテンシャルは距離とともに振動しながら小さくなるが、金属に吸着した吸着原子間のポテンシャルも似たような振舞いをする（たとえば Einstein-Schrieffer の計算）。吸着の被覆率によって LEED pattern が変わるのみでなく、金属からの電界で放出される電子エネルギーのスペクトルも面白い変化をすることを、タングステンの (100) 面に水素が吸着したもの等について 2 年前に Plummer および Bell が観測した。またたとえば、タングステンの (100) 面に水素を $\theta = 1$ に吸着させておき、毎秒 20 ~ 30 度の割合で温度を上げて水素を脱離させると、450K 付近で、あたかも素面上で水素原子として吸着していたかのように、一次反応で 3 分の 2 が脱離し、550K 付近で残りの水素が 2 次反応で脱離する。このような現象は吸着水素原子間の interaction を適当にとることによって説明しうることを、筆者は以前論じたことがある。いずれにしても脱離反応までをふくめて、吸着原子間の interaction の問題は広く興味をもたれており、鐮木さんの analysis はそういった面からも貴重である。

(1) および (2) に関しては、それぞれの session のさいかなり精しい討論があり、ことに (1) の大部分については 2 日目の午後の session でかなり長時間討論されたので、詳細は session 別の報告を参照して頂きたい。（戸谷富之）