

§ 1, はじめに

Zinc-Blende 型 III-V 族半導体, 特に GaAs の (110) 面については, その表面構造や電子状態に関する多くの研究がなされている。表面緩和の最も簡単なモデルとしては, 原子間の結合距離を変えないまま表面の第 1 層の Ga が沈み As が浮き上がる, Rotational-Relaxation (R-R) モデルが提唱されている。この緩和の結果, Ga (As) の化学結合軌道は sp^2 (p^3)-like となり, ダングリングボンド (DB) は p (s)-like となる (図 1)。

Ga の 4p レベルよりも As の 4s レベルの方が低い為, Ga から As へ電荷の移動が生じ, Ga の DB は空の, As の DB は充満した状態となり, その結果, 全エネルギーが極小化する [1]。このモデルを支持するものには, LEED 強度のダイナミカルな解析 [2], 光電子放出 (直接励起) による表面状態の分散の測定 [3] 及びその計算 [4], 全エネルギーの計算 [5], 電荷移動による, 表面原子の 3d レベルのバルクでの値に対する変化 [6], 空の表面状態・表面内殻励起子 (Ga 3d $\rightarrow$ DB) の存在 [7,8], STM による表面の実空間像の観察などがある。最近になって, 表面第 2 層の原子の変位を取り入れたバンド計算 [9] や全エネルギーの計算 [10] もある。

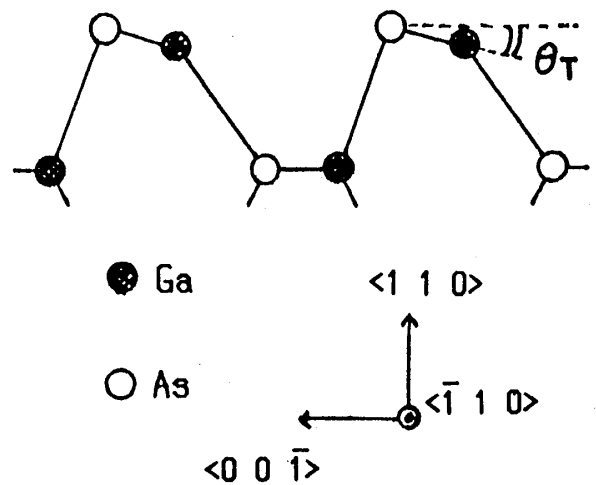


図 1, GaAs(110) R-R モデル。

§ 2, 共鳴光電子放出の実験結果

このように, 表面緩和の R-R モデルはほぼ確立しているのであるが, Lapayre と Anderson (LA) は, 共鳴光電子放出の実験において, 奇妙な偏光 (及び励起エネルギー) 依存性を見出した [8]。彼らは, constant initial energy spectrum (CIS) により, 光のエネルギーが Ga の内殻励起 ($3d_{5/2}$, $3d_{3/2} \rightarrow DB(4p_z)$) エネルギーに相当するところで光電子強度に鋭いピークが生ずることを示し, 表面内殻励起子が確かに存在し, その緩和過程として光電子が放出されることを示した (図 2)。この緩和過程が, Auger 過程ではなく, 直接再結合 (direct recombination : DR) であるという彼らの結論は励起子の局在性と一致している。しかし実験結果によると, P 偏光 ($E //$ Ga DB) では S 偏光 (

$E \perp \text{Ga DB}$) のときよりも光電子強度ははるかに大きく、又、 $5/2$ 共鳴よりも $3/2$ 共鳴のほうが強度が大きい。これは孤立 Ga 原子内の一電子的な光遷移確率 ($P : S = 4 : 3$, $5/2 : 3/2 = 3 : 2$) では全く説明できない。ところが Ga DB は表面のステップを考慮しても一定の方向を向いている為、光電子の強度分布は強い異方性をもち、しかもそれは偏光に大きく依存することが予想される。LA による実験は CMA を用いて部分的に角度積分したものであるから、P 偏光と S 偏光の強度差は、この強度分布の異方性により生ずるのではないかと考えられる。更に、励起子の電子-正孔間の交換相互作用を考慮すると $5/2$ 共鳴と $3/2$ 共鳴の光遷移確率が逆転することが知られており[11]、これに伴って光電子強度も逆転することが期待される。

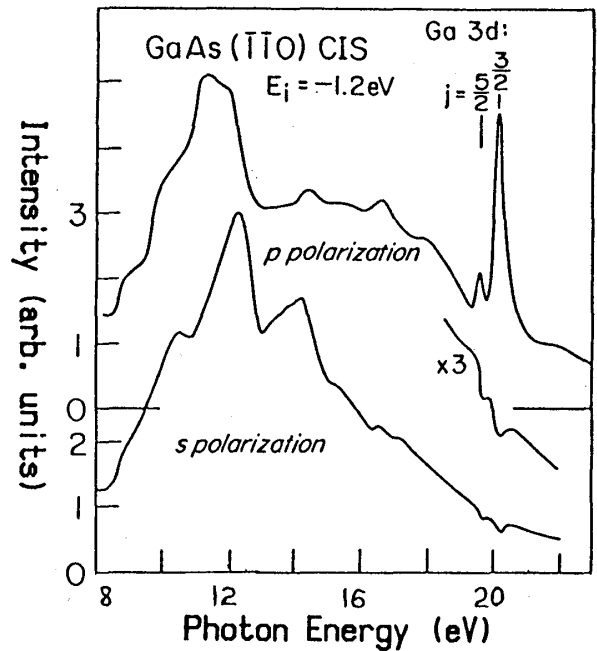


図2, CIS モードによる光電子強度の測定結果[8]。実験の幾何学的配置は図3を参照。

§ 3, 光電子強度分布の計算結果

我々は、この共鳴放出過程の強度計算を、簡単な近似から順次行ってきた[12,13]。これまでの計算結果を振り返ると、偏光の向き、エネルギー $\hbar\omega$ の光に対して、エネルギー ε の光電子が方向 $\hat{k}$ に放出される確率は、放出過程として DR だけを考えると散乱の一般的理論から、

$$I_{\hat{k}}(\hat{k}, \varepsilon; \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{v}} \langle \mathbf{k}(\mathbf{v}) | M_{\hat{k}} + M_{\text{DR}} G M_{\hat{k}} | \mathbf{g} \rangle \times \delta(\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{v}}) \delta(\hat{k} - \hat{k}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (1)$$

$$G = (\hbar\omega + i0^+ + E_{\mathbf{g}} - M_0 - M_{\text{DR}})^{-1} \quad (2)$$

と書ける。ただし、 $M_{\hat{k}}$ は光励起過程の、 M_{DR} は DR のハミルトニアン、 $|\mathbf{k}\rangle$, $|\mathbf{v}\rangle$ はそれぞれ光電子、価電子帯正孔、 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, $\varepsilon_{\mathbf{v}}$ はそれぞれの 1 体のエネルギー、 M_0 は非摂動系のハミルトニアン、 $|\mathbf{g}\rangle$, $E_{\mathbf{g}}$ は基底状態及びそのエネルギーであり、 $M_{\hat{k}}$ については 1 次まで取り入れた。光のエネルギーが共鳴エネルギーに近いところでは共鳴過程が支配的であるから、直接励起、すなわち $\langle \mathbf{k}(\mathbf{v}) |$ 内の第一項を無視し更に M_{DR} についても 1 次だけ取り入れることにする。又、 $\varepsilon_{\mathbf{v}}$ を 1 体のハミルトニアン $\tilde{h}$ で置き換えて、エネルギー保存の δ 関数を終状態で展開すれば、(1)式は次のように書き改められる。

$$I_3(\mathbf{R}, \varepsilon; \omega) = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\nu\nu'} G_{\mathbf{k}\nu}^*(z) L_{\nu\nu'} G_{\mathbf{k}'\nu'}(z) \delta(\mathbf{R}-\hat{\mathbf{k}}) \delta(\varepsilon-\varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (3)$$

$$G_{\mathbf{k}\nu}(z) = \sum_{\mathbf{x}} \langle \mathbf{k}(\nu) | H_{\text{DR}} | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | M_3 | \mathbf{g} \rangle / z - \varepsilon_{\mathbf{x}}, \quad z = \hbar\omega - i\gamma \quad (4)$$

$$L_{\nu\nu'} = \langle \mathbf{k}(\nu) | \delta(\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \tilde{H}) | \mathbf{k}(\nu') \rangle \quad (5)$$

ただし, $|\mathbf{x}\rangle$, $\varepsilon_{\mathbf{x}}$ は励起子状態及びそのエネルギーであり, Ga の原子の波動関数を用いて, 3d のスピン-軌道分裂 ($\approx 0.5\text{eV}$) 及び電子-正孔間の交換相互作用を対角化したものを用いる。 γ は減衰定数である。 $|\mathbf{k}\rangle$ については, そのバンド構造を無視し, 単一の平面波とする。 $|\mathbf{k}(\nu)\rangle$ は, light-binding 近似による原子層表示[14]を用いるが, 励起子の局在性から $\langle \mathbf{k}(\nu) | H_{\text{DR}} | \mathbf{x} \rangle$ として表面第1層の Ga の結合軌道の寄与だけを取り入れることにすれば, (5)式は表面の局所状態密度であるから, 表面(共鳴)状態に対応するところで, $L_{\nu\nu'}$ は大きな値をとり, 光電子の強度には鋭いピークが現れるはずである。

我々は先ず, $L_{\nu\nu'}$ のエネルギー及び波数依存性を無視した計算を行った ($\gamma = 0.1\text{eV}$, $\theta_T = 34.8^\circ$ (図1参照), 以下同様)。光のエネルギーおよび偏光の違いによる励起子状態の違いは, 行列要素 $G_{\mathbf{k}\nu}$ だけに含まれるので, このような計算で実験事実をある程度説明できると期待される。結果の一例を図3に示す。ここで注意すべきことは, 内部ポテン

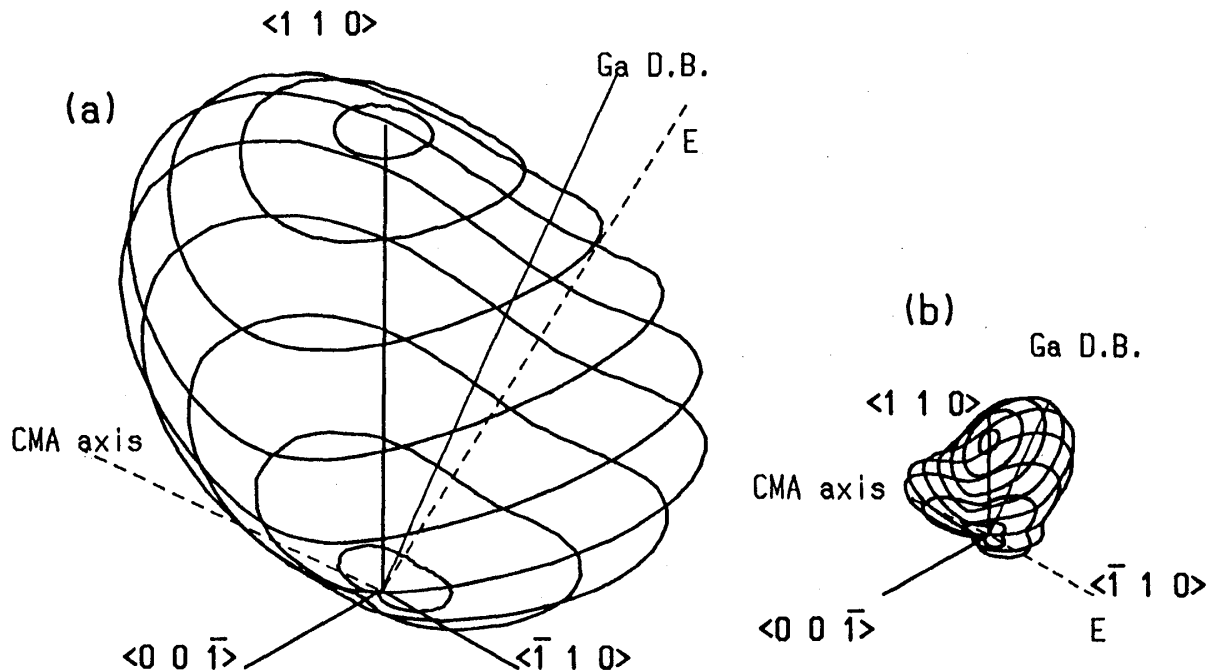


図3, 強度分布の計算結果 (3/2 共鳴)。極角が $5^\circ, 15^\circ, \dots, 85^\circ$ の方向への強度を原点からの距離で表わす。電場の向きは E (破線) で示されており, (a) は P 偏光, (b) は S 偏光の場合である。CMA axis (破線) は, LA の実験で用いられた CMA の軸の方向を示す。Ga D.B., E, CMA axis は全て $(\bar{1}10)$ 面内にある。

シャルによる光電子の屈折である。表面近傍の1電子ポテンシャルは表面最外層でもバルクとほぼ同じである[9] 為、内部で表面に平行に近く進む電子は表面で全反射されて外部へ放出されない。この屈折の効果により、偏光による強度差が定性的に説明できた。又、励起子内の電子-正孔交換相互作用を無視した場合と比較して、共鳴エネルギーの違いによる強度差は、この交換相互作用によることが理解された。

次に、先程は無視した、表面の局所状態密度を含めた計算を行った。先の計算で得られたような緩やかな角度分布（行列要素と表面での屈折の効果）に、価電子帯のバンド構造を反映した微細構造を重ねたような分布を示すはずである。実験に用いられたCMAに沿った強度分布の計算例を図4に示す。CMAに沿った積分強度を比較して、実験事実を定性的に示すことができた。分布曲線には表面状態に対応したピークが多く見られるが、これは表面に平行方向の波数が第1ブリルアンゾーンを超えている為である。実験で表面状態の分散を測定する場合、角度分解できる検出器を用いてエネルギー分布曲線を求めるのが普通であるから、それに対応した計算を行った。図5にその一例を示す。やはり表面状態に対応したピークが見られ、そこから分散曲線を求めることができる。又、偏光の向きや検出器の向きを変えた場合のピークの有無あるいは強度変化を、始状態の波動関数の性質から議論することも可能である。

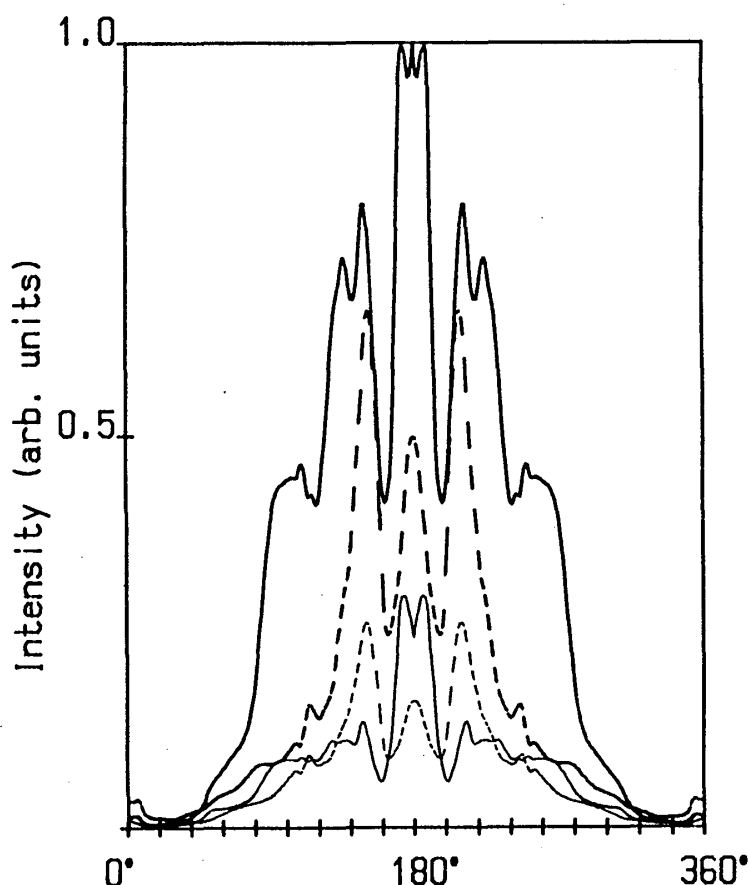


図4, CMA に沿った強度分布。
角度 180° が $\langle 110 \rangle$ 方向である。
始状態のエネルギーは価電子帯の上端から -1.2eV である。

—— P 偏光, $3/2$ 共鳴
 ---- S , $3/2$
 —— P , $5/2$
 ---- S , $5/2$

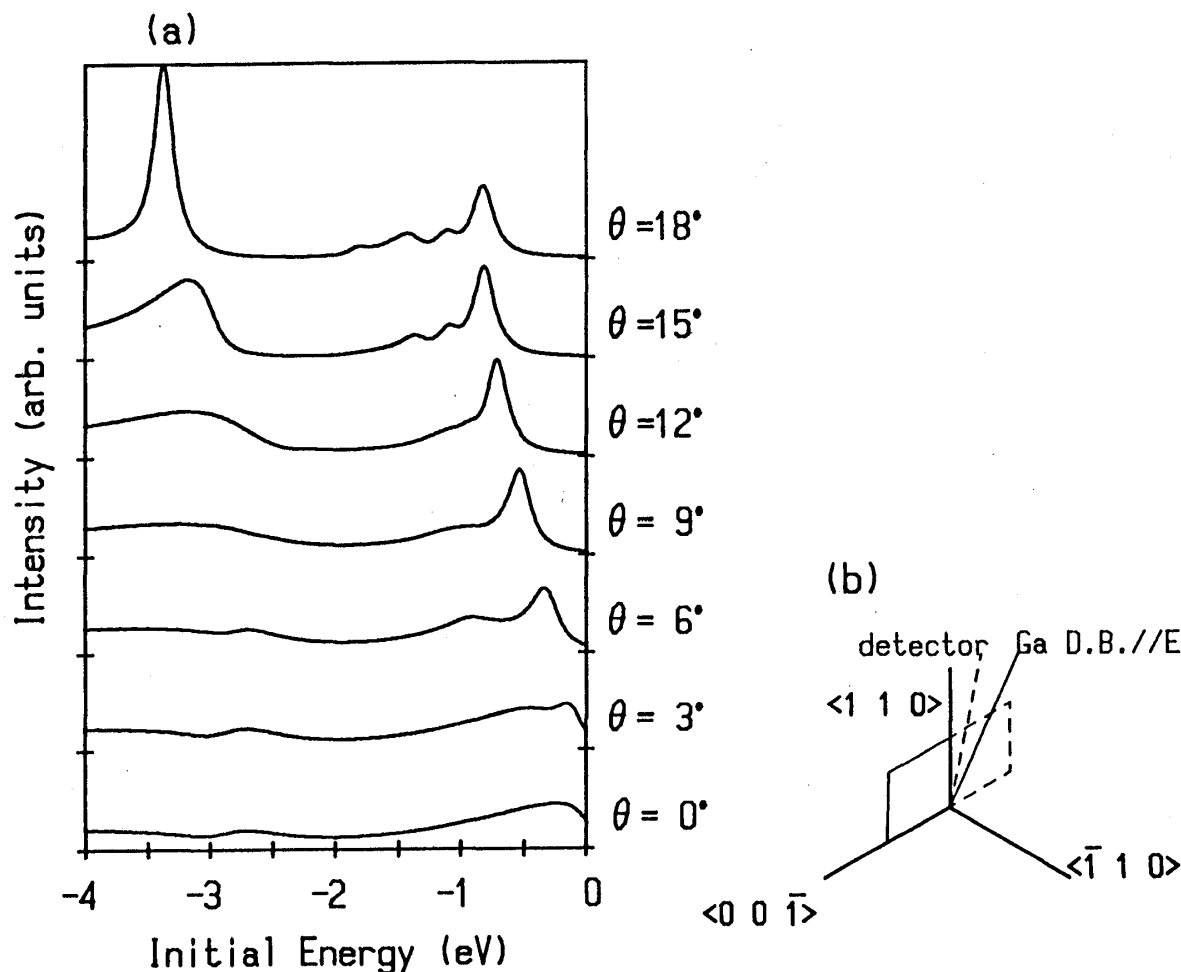


図5, エネルギー分布曲線の一例(a)。電子の放出方向は, $(\bar{1}00)$ 面内で極角が $\langle 001 \rangle$ 側へ $0^\circ, 3^\circ, 6^\circ, \dots, 18^\circ$, 電場の向きは Ga DBと平行である(b)。エネルギーの原点は価電子帯の上端である。

§ 4, おわりに

この研究は共鳴光電子放出の”奇妙な”実験結果から始まったのであるが, これまでの近似の範囲で実験結果を定性的に説明することはできた。しかし, 定量的に解析する為には, (1)光電子の回折効果: 光電子の伝播は LEED の逆過程とも見られ, この回折効果は無視できない, (2) M_{DK} の高次項, Fano 効果[15], (3)励起子内の電子-正孔間クーロン相互作用の異方性, などを取り入れた議論が必要であろう。GaAs(110)と同様な共鳴光電子放出は GaP(110)でも測定されている[16]が, 偏光依存のデータは公表されていない。他の III-V 族の (110)面や Si, Ge(100)面の非対称ダイマモデル[17]にも表面内殻励起子の存在が予想され, 又, 吸着子系でも同様な共鳴放出の生じる系は多いと思われる。表面の電子状態を調べる上で表面内殻準位を用いた共鳴放出は非常に有効な手段であり, 種々の表面系に対して, 共鳴放出の詳しい実験が行われることが期待される。

参考文献

- [1] W. A. Harrison: Surf. Sci. 55 (1976) 1.
- [2] S.Y. Tong, A.R. Lubinsky, B.J. Mrstik and M.A. van Hove: Phys. Rev. B17 (1978) 3303.
- [3] J.A. Knapp and G.J. Lapare: J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 757.
- [4] J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen: Phys. Rev. B20 (1979) 4150.
- [5] D.J. Chadi: Phys. Rev. B19 (1979) 2074.
- [6] D.E. Eastman, T.-C. Chiang, P. Heimann and F.J. Himpsel: Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 656.
- [7] D.E. Eastman and J.L. Freeouf: Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 1601.
- [8] G.J. Lapayre and J. Anderson: Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 117.
- [9] S.B. Zhang and M.L. Cohen: Surf. Sci. 172 (1986) 754.
- [10] C. Mailhot, C.B. Duke and D.J. Chadi: Surf. Sci. 149 (1985) 366.
- [11] Y. Onodera and Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. 22 (1967) 833.
- [12] 宮本 良之: 修士論文 (阪大基礎工, 1987).
- [13] K. Cho and Y. Miyamoto: Surf. Sci. 192 (1987) L835.
- [14] D. Kalkstein and P. Soven: Surf. Sci. 26 (1971) 85.
- [15] A. Shibatani and Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. 25 (1968) 335.
- [16] F. Sette, P. Perfetti, F. Patella, C. Quaresima, C. Capasso, M. Capozzi and A. Savoia: Phys. Rev. B28 (1983) 4882.
- [17] D.J. Chadi. J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) Suppl. A.