

§ 1. 電子格子強結合の世界

ミクロな分子でもマクロな凝縮物質でも、その構成要素の原子同志を糊づけしているのは外殻電子であり、従って固体内では、伝導バンドの電子、価電子バンドの正孔や両者の複合体である励起子と、原子間相対運動すなわち格子振動とは、本来強い関わりをもつ。ところが金属や半導体では、この電子格子相互作用は摂動論で充分よい近似で取り扱える程度の弱結合状況にある。電子と原子の運動の速さがその質量比の平方根に逆比例して通常百倍以上も異なり、電子は殆ど静止した原子群の中を速やかに駆け抜ける一方、原子は電子の運動に到底追従できず、結果として互いに殆ど別世界で独自の運動をすることが、実効上弱結合状況に導くのである。

しかし何かの原因で電子が速やかなバンド的運動をせず局在状態にある場合には、電子と格子は本来の強い関わり—強結合を示すことになる。この局在化の原因として、i) 電子格子相互作用自体、ii) 不純物・格子欠陥など完全結晶から見れば外因的なもの、が考えられる。i) の場合、実効相互作用⇔局在性という自己無撞着方程式は、3次元結晶では複数の解：弱結合の非局在状態 (F) と強結合の局在状態すなわち自己束縛状態 (S) を持ち、双安定性を示す。¹⁾

金属・半導体で F を正常世界と考えてきた我々の常識は、双安定な別世界 S をもつイオン結晶や分子性結晶で出直しを迫られる。上記 ii) の原因も共存する場合には、半導体ですら S 状態—この場合外因性自己束縛と呼ぶ—を示すことがある。

我が国を中心とする多年の理論的・実験的研究によって強結合の世界 S がそれ程珍しくもなくなった現在、我々はさらにイマジネーションを働かせ、強結合の極まる所、破局に面する辺りで、果たして何事が起こるのかを探ってみたい、というのがこの研究の主な動機であり背景である。まずバルク固体内電子・正孔対のバンドギャップを貫く強い格子緩和の諸相を調べ (§ 2)、次に固体の表面・界面をバルクに対する上記 ii) の外因のみだれととらえることによってそこでの格子緩和の可能な姿を探り (§ 3)、最後に固体が外界に接する場としての表面特有のエントロピー的緩和の重要性を指摘する (§ 4)。

§ 2. バンドギャップを貫く電子格子緩和

以下、電子・正孔対をその結合状態である励起子でとらえ、励起子バンド（そのエネルギー幅を $2B$ とする）の底点のエネルギーを結晶の基底状態から測って E_0 とし、 E_0 をバンドギャップと呼ぶことにする。一電子準位としてのバンドモデルによる通常の定義とは異なるが、バンドギャップが狭く誘電率が大きく電子・正孔結合エネルギーが小さい物

質では二つの定義はほぼ一致する。なお伝導バンドは通常広いから $2B$ はほぼ価電子バンドの幅に等しい。

さて、励起子バンドの中心に当たる局在励起子のエネルギー $E_0 + B$ が局所的格子ひずみ Q に比例した変化を受けるとして $E(Q) = E_0 + B - fQ$ とおくと、これは $Q_1 = (E_0 + B) / f$ において基底状態と交差する。(図1(a))。ひずみ Q に対する格子ポテンシャルエネルギーの増加を $U(Q) = CQ^2 / 2$ とおくと、局在励起子格子系の断熱ポテンシャル: $W_e(Q) = E(Q) + U(Q)$ の最低点は $Q_m = f / C$ で与えられ従って局在励起子の格子緩和による安定化エネルギーは

$$E_{LR} \equiv W_e(0) - W_e(Q_m) = f^2 / 2C$$

で与えられる。励起子が非局在化することによるエネルギー利得 B よりも格子緩和エネルギー E が大きいときは、励起子の自己束縛状態 S ($Q = Q_m$, $W_e^S = W_e(Q_m) = E_0 + B - E_{LR}$) のほうが自由状態 F ($Q = 0$, $W_e^F = E_0$) より安定となるが、 $Q_m \lesseqgtr Q_1$ に従って $W_e(Q_m) \gtrless W_g(Q_m)$ ($W_g(Q) \equiv U(Q)$ は基底状態の断熱ポテンシャル)、すなわち緩和励起状態 S は発光によりあるいは熱的活性化により基底状態に戻るようになる。(図1(b))の Q_m あるいは Q'_m)。

$W_e(Q_m) < 0$ の場合 (図1(b)) の Q''_m) には、我々が出発点にえらんだ結晶の基底状態より低い緩和励起子が存在するから、光励起を行うまでもなく、このような緩和励起子が結晶中到处に自発的に発生せざるを得ない。こうして最終的に到達した状態が真に安定な基底状態であって、出発点にとった結晶は安定には存在しないことになる。別な言い方をすると、電子格子相互作用の強さを表す E_{LR} には、結晶が安定であるための上限が存在する。

こうして我々は、(E_0 、 E_{LR}) の値に応じて図2のような励起状態の諸相を得る²⁾。そもそもバンドギャップは原子の周期的配列に由来し、その配列が局所的に大きく乱れてたとえば格子間原子と格子空孔の対を生ずるほどになると、ギャップも局所的につぶれてしまうだろう。つまり、 Q_1 は定性的にはこのようなみだれの強さに対応する、とも言える。アモルファス半導体では格子乱れによる局在状態 (ダングリングボンドも含めて) がバンドギャップをうめつくしている、という事実にもこの推論は裏づけられよう。従って図1(b)の発光型 (Q_m)、非発光型 (Q'_m) 緩和励起状態は、図2に示すようにそれぞれ自己束縛励起子および欠陥対束縛電子・正孔対により近いものと考えてよか

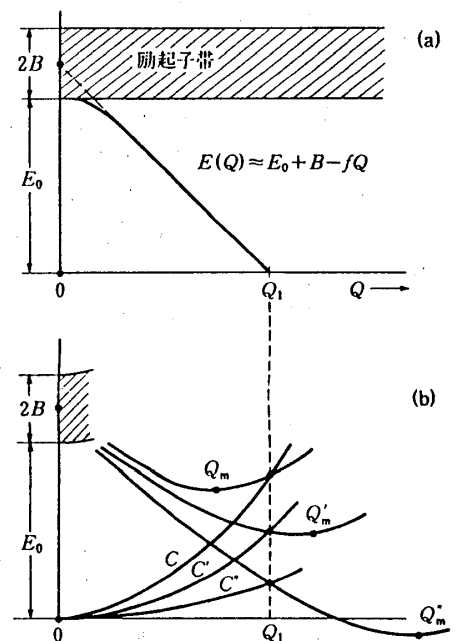


図 1

ろう。

§ 3. 外因のみだれとしての表面・界面とその緩和励起状態

完全結晶内では $E_{LR} > B$ のとき起こる自己束縛は、等電子配置不純物原子など局所的引力ポテンシャル： $-V$ のある場所では、より緩い条件： $E_{LR} + V > B$ の下で起こる。この外因性自己束縛³⁾は化合物半導体なども含めたより広範な物質群において観測されている。たとえばⅡ-VⅠ化合物のアクセプターは外因性自己束縛によって深い不純物準位になるためp型半導体ができにくいこと、Ⅲ-V化合物の永続性光伝導は外因性自己束縛特有のポテンシャル障壁によることなど、枚挙のいとまがない。半導体の深い不純物準位を通して起こる電子・正孔対の多フォノン放出再結合の存在は、 $E_{LR} < B$ の半導体でもわずかな不純物ポテンシャルの助けを借りるだけでバンドギャップを貫くほどの格子緩和が起こることを示している。

結晶の並進対称性をやぶるこのような局所的-0次元のみだれに対し、表面や界面は2次元のみだれと考えることができる。表面・界面の電子に対しては、表面ポテンシャルが働くばかりでなく、 E_0 、 B 、 E_{LR} がすべてバルクとこなっており、図2に示した種々の強緩和の状況が、内部では起こらなくても表面では外因性自己束縛の一環として容易に起こるのである。表面・界面では励起子消滅や電子・正孔再結合が非発光的に起こりやすく、また表面が不安定化（図2の斜線部分）すれば表面再構成が顕著に起こるのであるが、この相転移が結晶内部に波及すると考える必要はない。表面・界面は内部とは異なる別の物質相としてとらえなければならないのである。バルクとしては半導体的でありながらその表面・界面がイオン結晶的であったり金属的であっても少しも不都合はないのである。このような観点から表面・界面における電子励起の緩和過程と表面再構成とを見直すことは極めて有益であると思われ、今後の課題として研究を進めていきたい。

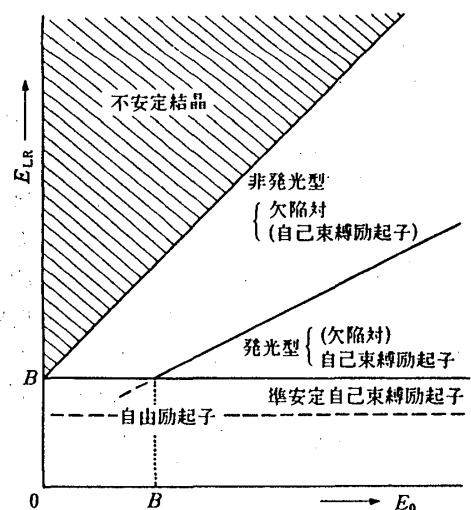


図 2

§ 4. 表面原子の光脱離と熱脱離

固体内部とは異なり、表面における格子緩和は脱離という新たな自由度をもつ。熱脱離および一部の光脱離は、脱離後原子が大きな空間に拡がるためにもつエントロピーがその駆動力となる。このことを、固体内部における電子励起の格子緩和と対比してみよう。

簡単のため、不純物に局在した電子の光励起と格子緩和に関する配位座標モデルを考え

る。その横軸 Q は、格子振動の多次元基準座標 $q_1, q_2, \dots$ のいずれか一つを代表するのではなく、励起直後の原子配置と格子緩和後の新しい平衡位置とを多次元空間で結ぶような $q_1, q_2, \dots$ の1次結合をとった“相互作用モード”⁴⁾であり、空間的にはその電子と同程度に局在したモードである。結晶全体に広がった個々の基準振動モード q_j は、光励起後新たな平衡点を中心とする調和振動を続けるるにもかかわらず、種々の振動数成分からなる相互作用モード Q は、新たな平衡点に向けて減衰振動しながら非可逆的に緩和してゆく。フランク・コンドン状態($Q=0$)から緩和状態($Q=Q_m$)にいたる間に失われたエネルギー： $W_e(0) - W_e(Q_m) = E_{LR}$ は、各基準振動間の位相記憶喪失により熱エネルギーとして結晶全体に散逸するのであり、従って緩和励起状態の断熱ポテンシャル： $W_e(Q_m)$ は、この励起局在電子格子系の自由エネルギー： $F = E - TS$ ($E \leftrightarrow W_e(0)$ 、 $TS \leftrightarrow E_{LR}$)を表すと考えるべきである。

このように、光励起局在電子の緩和においては、相互作用モードを導入することにより熱力学的散逸過程を純力学的に記述できるが、表面原子の脱離においては、原子が広い自由空間に逃げていくためのエントロピー項 TS が表面上での格子緩和エネルギーに付け加わる。自由空間の体積を V 、脱離原子の質量を M 、数を N とすると、理想気体としての自由エネルギーは

$$F = NkT \ln \left[\left(\frac{h}{\sqrt{2\pi M kT}} \right)^3 \frac{N}{V} \right]$$

で与えられ、希薄気体ではその大部分がエントロピー項： $-TS$ である。()の中は熱エネルギーを持つ原子のドウ・ブロイ波長を表す(数因子を除き)。例として 1 cm^3 当たり1個の密度を持つ電子の1個当たり自由エネルギーは室温で -1.14 eV であり、 1.14 eV 以下のイオン化エネルギーを持つ同じ密度の原子は室温では電離状態にある。超高真空といわれる 10^{-10} 気圧での質量数50の原子の室温での自由エネルギーは -1.02 eV であり、表面での格子緩和は、脱離によって更にこの程度のエネルギーをエントロピー項としてかせぐことになる。ハロゲン化銀表面での感光過程がハロゲンガスの真空吸引によって顕著に促進されるのはこのためであろう。ついでながら清浄表面を作るため真空度を限りなく高めることは、母体原子をも強く吸引することとなり、表面を熱平衡状態から遠ざけることになることに注意しておく。熱平衡にある表面は、ミクロに見れば原子の脱離と吸着が頻繁に起こる極めて動的な状態にあることはいまさら言うまでもないことである。

励起局在電子の格子緩和の配位座標モデルで横軸に使われた相互作用モードのような力学的座標を、脱離のような熱力的過程に対してうまく定義できるかどうかは、まだあきらかではない。脱離をより力学的に記述するための配位座標モデルをどう構築していくかが、今後の課題である。

参考文献

- 1) Y. Toyozawa: Progr. Theor. Phys.
26 (1961) 29.
- 2) 豊沢豊: 固体物理 23 (1988) 1.
- 3) Y. Shinozuka and Y. Toyozawa:
J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 505.
- 4) Y. Toyozawa and M. Inoue: J. Phys. Soc. Jpn
21 (1966) 1663.