

逆光電子分光法によるアモルファス半導体の伝導帯電子構造の研究

広島大学理学部・細川伸也

1. はじめに

室温で最も安定なSeのTrigonal結晶では、Seは二配位の共有結合で結ばれ、3回ら旋を描きながらc軸方向に伸びた鎖が平行に並んだ構造をしている。第1図(a)に、Joannopoulosら[1]による結晶Seに対する擬ポテンシャルを用いたバンド計算の結果をフェルミ準位(E_F)を基準としたエネルギーの関数として示す。Seの最外殻が持つ4つの4p電子のうち、2個は共有結合に使われ、結合バンド(σ)が形成される($-7 \sim -4\text{eV}$)。残りの2個は結合に寄与せず、孤立電子対(LP)バンドを作る($-4 \sim -1\text{eV}$)。また、伝導帯最下部($1 \sim 3\text{eV}$)をかたち作るのは4p電子から成る反結合軌道(σ^*)とされている。

アモルファス半導体の、電子が詰まっている価電子帯状態密度については、紫外光あるいはX線を照射して表面から飛び出してくる光電子のエネルギー分析を行う光電子分光法による数多くの研究が行われている。第1図(b)に実線でSchevchikらによる光電子分光実験の結果[2]を示す。光電子スペクトルのピークのエネルギー位置や形状はバンド計算の結果とよく一致している。

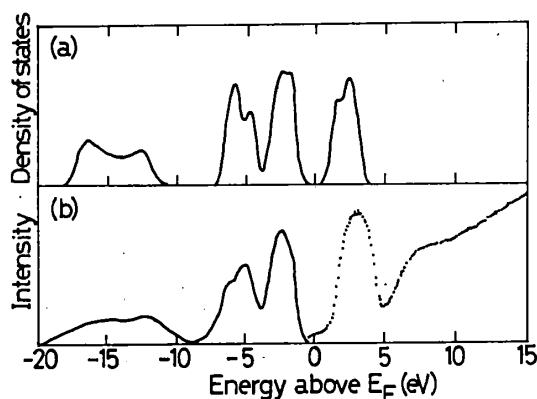
しかしながら、電子の詰まっていない伝導帯状態密度についての情報は乏しく、光吸収、光反射あるいは真空紫外線・軟X線内殻吸収スペクトルからの間接的な情報しか得られていないのが現状である。逆光電子分光法はエネルギーのそろった電子線を試料に照射した際に放出される光を検出することにより、伝導帯の電子状態密度を直接決定する画期的な方法である。未だ開発段階の方法であり、現在のところ我が国で3台、世界的に見ても十数台が稼働しているに過ぎない。

本稿では、最近我々が行ったアモルファス(a-)Seの逆光電子分光測定の結果[3]について、技術的な点も含めて報告する。

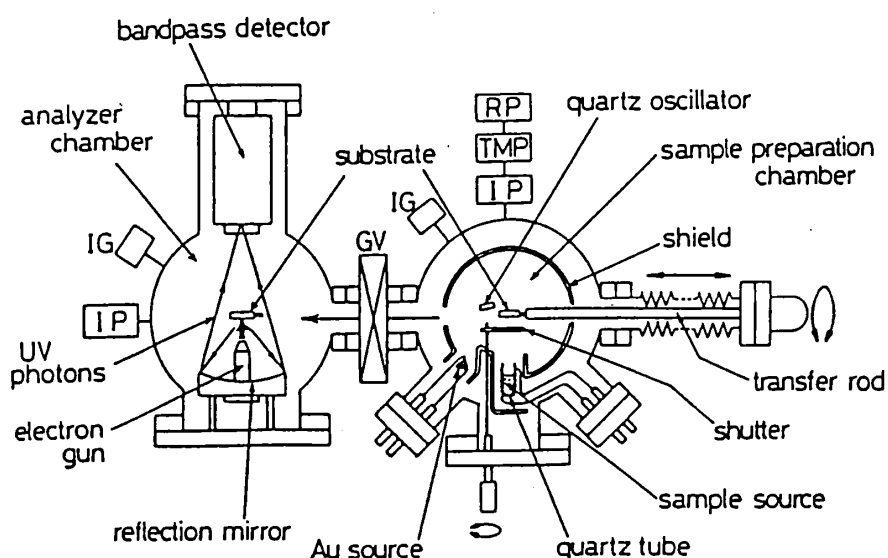
2. 逆光電子分光法の原理と測定方法

逆光電子分光法の原理を、光電子分光法と対比させながら説明する。光電子分光法は、物質に一定エネルギーを持つ光を照射し、光電効果により外部へ放出された電子の運動エネルギーの分布を観測する。一方、"逆"光電子分光においては、物質に一定運動エネルギーを持つ電子を照射し、その電子が非占有電子状態内の、よりエネルギーの低い準位へ緩和する際に放出される光のエネルギー分布を測定することにより、非占有電子状態の構造を知ることができる。

光電子放出と逆光電子放出の断面積を比較すると、逆光電子の方が極めて小さいので、なるべく強い電子線と明るい検出器が必要とされる。また、半導体を対象とする場合、逆光電子分光では電子を試料に照射しているため試料が容易に帯電を起こす。これを防ぐため、試料は数 $10\text{\AA}$ 程度の薄膜を必ず用いなければならない。さらに、光と比較



第1図 (a) Joannopoulosら[1]による結晶Seに対する擬ポテンシャルを用いたバンド計算の結果。(b) 実線でSchevchikらによるa-Seの光電子分光の結果[2]、点線で今回の逆光電子分光の結果[3]を、フェルミ準位(E_F)を基準としたエネルギーの関数として示す。



第2図 真空紫外逆光電子分光測定装置の模式図。

して電子線はほとんどが表面付近で吸収されてしまうため、逆光電子スペクトルは表面状態の影響を受けやすい。従って、清浄な表面の作製に留意しなければならない。

第2図は我々が行った真空紫外逆光電子分光の測定装置を模式的に示したものである。装置は主として試料準備槽と解析槽からできており、内部の標準的な真空度はそれぞれ、 2.0×10^{-10} および 7.0×10^{-11} Torr に保たれている。

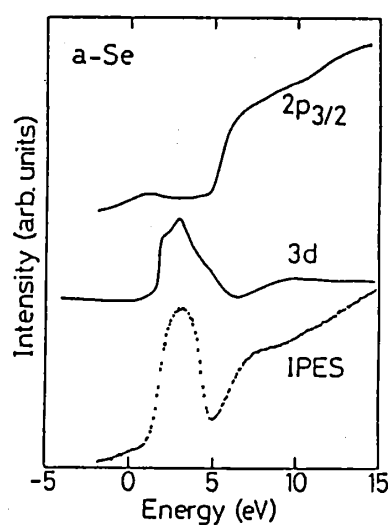
酸化バリウムのカソードを持つ Erdman-Zipf 型の電子銃から出るエネルギーの揃った電子ビームを試料上に集光、照射する。この電子銃は、低いエネルギー領域まで高いビーム電流 (10eV のとき $1\text{--}10\mu\text{A}$) を得ることができるという特徴を持つ。試料から放出された真空紫外光はアルミニウム製の凹面反射鏡により集光され、我々の研究室で独自に開発したバンドパス型検出器により検出される。この検出器は、9.43eV のエネルギー位置に 0.47eV の半値全幅のバンドパス特性を持っている。装置の全分解能は、0.56eV である。装置のエネルギー較正は、金の薄膜を用いて実験的にを行った。

Se 薄膜は試料作製槽内で金薄膜上に蒸着を行うことにより作製した。金薄膜は、Se に対して化学反応性がない。蒸着中の真空度はおよそ 5×10^{-9} Torr である。蒸着源として用いた Se は、高純度 (99.9999%) の市販品を用いた。試料薄膜の厚さは、試料のすぐ近くに置いた水晶膜厚モニターによって測定した。作製した試料はすぐに超高真空を保ちながら解析槽へ移送した。実験方法の詳細につ

いては文献[4]に書いてある。

3. 測定結果および議論

第1図(b)の点線は、厚さ 100Å の a-Se 薄膜の逆光電子スペクトルを E_F から約 15eV 上までのエネルギー領域で測定した結果を示す。逆光電子スペクトルで、 E_F より 2.9eV 上に位置するピークは非常に鋭い。また、ブロードな肩が約 7eV の位置にある。二つの構造は深い谷 (約 5eV) によって隔てられている。バンド計算から得られた結晶 Se のものと比較すると、ピークの形状等はよく似ているが、エネ



第3図 BordasとWest[5]およびBelinら[6]によって測定された a-Se の 3d および 2p_{3/2} 内殻吸収スペクトルを、逆光電子スペクトルと共に示す。

研究会報告

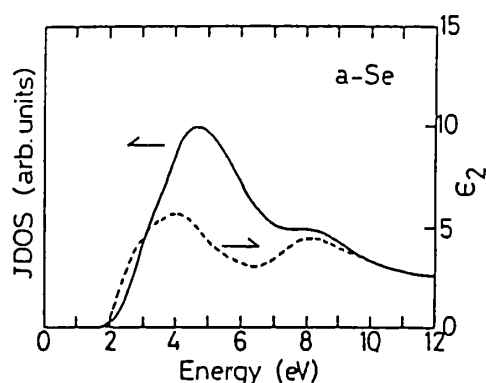
ルギー位置はかなり高い。このことは、アモルファス状態の共有結合が、結晶のバンド計算で予想されているよりかなり強いことを示している。

先に述べたように、これまでアモルファス半導体の非占有電子状態密度は光反射あるいは内殻吸収スペクトルの測定などから間接的に研究が行われてきた。

第3図はBordasとWest[5]およびBelinら[6]によって測定されたa-Seの3dおよび2p_{3/2}内殻吸収スペクトルを逆光電子スペクトルと共に示したものである。彼らの結果は、逆光電子スペクトルの低エネルギー側の立ち上がりと大体揃うように並べた。3d内殻吸収スペクトルはSeの3d準位のスピン・軌道分裂エネルギー(0.83eV)だけ分裂した2重構造になっている。それぞれの内殻吸収スペクトルの形状は互いに、あるいは逆光電子スペクトルと全く異なっている。これは内殻電子を伝導帯に励起する際の選択則に強く依存するからである。従って、これまで内殻吸収スペクトルから伝導帯状態密度を正確に導き出すことができなかった。今、逆光電子分光により状態密度を得ることができたので、内殻吸収スペクトルの選択則を考慮することにより、これを部分状態密度に分けることが可能になった。

3d内殻吸収スペクトルは逆光電子スペクトルのピークのエネルギー領域で非常に大きいピークを持つ。2p_{3/2}内殻吸収スペクトルはピークに対応するエネルギー範囲で吸収はほとんどなく、逆光電子スペクトルの肩に対応するあたりから明確な肩が現われる。この逆光電子スペクトルと内殻吸収スペクトルの対応関係から、ピークは4p軌道から、肩は4dあるいは5s軌道またはその両方からできていることが示唆される。

第4図は、Stuke[7]によって測定されたa-Seの光反射スペクトルから、クラマース・クローニヒ変換によって求められた誘電関数の虚数部分 ϵ_2 を破線で示す。実線は光電子スペクトルから求められた価電子帯状態密度と逆光電子スペクトルから求められた伝導帯状態密度との結合状態密度を示す。ランダムな原子配列を持つ系の光学遷移の解析によく用いられる2つの仮定、すなわち、(a)k選択則は無視でき、(b)価電子帯から伝導帯への遷移確率にエネルギー依存性はないとすれば、これら2つの関数は一致するとこれまで信じられてきた。しかしながら図から明らかなように、2つの関数は一



第4図 破線でStuke[7]によって測定されたa-Seの光反射スペクトルから求められた誘電関数の虚数部分 ϵ_2 を、実線で光電子スペクトルと逆光電子スペクトルから求められた結合状態密度を示す。

致していない。すなわち、8eV付近にある ϵ_2 スペクトルの第2ピークの位置には確かに結合状態密度にもピークが存在するが、4eV付近にある第1ピークあるいは4eV付近にある肩の位置に対応する結合状態密度の構造は存在せず、4.7eV付近に大きなピークがある。この不一致は、アモルファス半導体の光学的性質の解析を行うときの2つの仮定のうち、少なくとも一方が破れていることを意味する。現在のところ、我々はバンド端付近のエネルギーにおける光学遷移の遷移確率が極めて大きくなっているためと考えている。

本研究は広島大学理学部の谷口雅樹先生および大学院生の西原克浩、開康子両氏との共同で進められた。逆光電子分光装置の開発、製作については文部省から科学研究費の助成を受けた。

参考文献

- [1] J. D. Joannopoulos, M. Schlüter and M. L. Cohen: Phys. Rev. B **11** (1975) 2186.
- [2] N. J. Shevchik, M. Cardona and J. Tejeda, Phys. Rev. B **8** (1973) 2833.
- [3] S. Hosokawa, Y. Hari, K. Nishihara, M. Tamura and M. Taniguchi: Proceedings of 15th Int. Conf. on Amorphous Semiconductors, in press.
- [4] S. Hosokawa, K. Nishihara, Y. Hari, M. Taniguchi, O. Matsuda and K. Murase: Phys. Rev. B **47** (1993) 15509.
- [5] J. Bordas and J.B. West: Philos. Mag. **34** (1976) 501.
- [6] E. Berin, C. Senemaud, S. Guita: Philos. Mag. B **63** (1991) 1159.
- [7] J. Stuke: J. Non-cryst. Solids **4** (1970) 1.