



光電子分光による半金属Biの非占有電子状態と励起電子ダイナミクスの研究

藤正, 修司

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2012-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲5477

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005477>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名	藤正 修司		
論文 題目	光電子分光による半金属 Bi の非占有電子状態と励起電子ダイナミクスの研究		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	中井 善一
	副 査	教 授	田中 克志
	副 査	教 授	林 真至
	副 査	教 授	保田 英洋
	副 査		
要 旨			
本研究では、Si(111)7×7 表面上に作製した様々な膜厚をもつ Bi 薄膜において、種々の光電子分光実験により非占有状態の電子構造、ならびに、励起電子の緩和ダイナミクスを評価している。以下に本論文の概略を述べる。 第1章は、序論であり、本論文の学問的な位置付けと構成について述べている。 第2章では、実験原理と装置の詳細について述べている。本研究で用いた3つの特徴的な光電子分光法について、角度分解光電子分光法、2光子光電子分光法、干渉型時間分解2光子光電子分光法を取り上げ、その原理と特色について述べ、これらの手法を用いると、電子の占有状態においてエネルギー領域、運動量（波数）領域に関する状態密度の情報を得ることができるだけでなく、電子の非占有状態におけるそれらを得ることができる利点があることを示している。さらに、非占有状態における電子のエネルギー緩和時間と位相緩和時間を分離して測定し、そのダイナミクスに関する知見を得ることができるユニークな特徴について述べている。これらの装置は、神戸大学工学研究科機械工学専攻、ならびに、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター内の BL-13(佐賀大学ビームライン)において開発され、超短パルスレーザーシステム、シンクロトロン光、角度分解光電子分光装置を有機的に組み合わせた特色ある実験装置であることを述べている。 第3章では、バルク状態の Bi(111)単結晶表面における非占有電子状態の電子構造について、新たに得られた結果を示している。バルク状態を示す Bi(111)単結晶を作製し、角度分解2光子光電子分光法により、フェルミ準位から2~3 eV 上の領域に2つの非占有状態の準位を観測した。tight binding 法、および、擬ポテンシャル法による理論計算との比較から、これらの準位はバルク Bi6p バンドであると結論づけるとともに、表面ブリルアンゾーン $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ 方向のエネルギー分散関係を決定している。 第4章では、Bi 薄膜の非占有電子状態の電子構造について新たに得られた知見を述べている。前章と同様の手法で量子サイズ効果の発現を目的として作製した9, 12, および、18 バイレイヤーの膜厚をもつ Bi 薄膜を角度分解光電子分光法により評価している。フェルミ準位から2~3 eV 上の領域において観測される非占有電子状態が膜厚に依存することを示し、それがバルク Bi6p バンドが表面垂直方向に量子閉じ込め状態となることにより発現した非占有量子化電子準位に起因することを占めしている。 また、それらの非占有量子化電子準位の表面ブリルアンゾーン $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ 方向のエネルギー			

氏名	藤正 修司
分散関係を決定し、それらの分散が閉じ込めを受けた非占有バルク Bi6p バンドの表面水平方向のエネルギー分散を反映していることを明らかにしている。 第5章では、バルク Bi(111)単結晶およびバルク Bi 多結晶表面にける励起電子の緩和ダイナミクスについて、干渉型時間分解2光子光電子分光法により新たに得られた知見を述べている。フェルミ準位から1~2.6 eV 上の領域において、位相緩和時間とエネルギー緩和時間を決定している。その結果、エネルギー緩和時間が数フェムと秒から10 フェムト秒オーダーの非常に速い現象であることから、その緩和過程が電子-電子散乱に起因することを示している。単結晶表面においては、多結晶表面と比較して緩和時間がより速く、表面準位の出現によりフェルミ準位近傍の状態密度が大きくなるためであることを明らかにしている。 第6章では、本論文について総括している。 以上のように、本論文は、バルク Bi 表面および Bi 薄膜の非占有状態の電子構造を角度分解2光子光電子分光法によって明らかにし、バルク Bi6p バンドのエネルギー分散関係ならびにその膜厚依存性から、量子サイズ効果により表面垂直方向の閉じ込め効果により発現した量子化非占有電子準位のエネルギー分散関係について重要な知見を得ている。また、バルク Bi の非占有状態の励起電子の緩和ダイナミクスを、干渉型時間分解2光子光電子分光測定によって明らかにし、非占有状態の励起電子の電子-電子散乱に起因したエネルギー緩和過程について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。 よって、学位申請者の藤正修司は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。	

論文内容の要旨

氏 名 藤正 修司

専 攻 機械工学専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

光電子分光による半金属Biの非占有電子状態と励起電子ダイナミクスの研究

指導教員 中井 善一

(氏名：藤正 修司 NO. 1)

V族半金属であるビスマス(Bi)は歪みを持ったrhombohedral構造(A7)構造に起因して、特異な電子物性を有している。Biはフェルミ波長が大きく有効質量が小さいため、量子サイズ効果について観測するのに有効な系であることから、バルク結晶だけでなく薄膜においてもその電子構造については興味を持たれている。実際にこれまでに、バルクBi及びBi薄膜の電子構造においては、仕事関数よりエネルギーが大きい光を照射することで物質内の電子の状態密度について明らかにすることができ、光電子分光法によって、特に占有状態について着目した研究が進められてきた。Biは表面では対称性の破れによるスピン軌道相互作用に起因したラッシュェバ効果によって磁性を有すると共に状態密度が金属的であるなど、特異な電子物性が詳細に明らかにされている。このような特異な物性からBiは電子輸送材料や光スイッチングなどへの応用が期待されている。これらの応用を考えた際には、電気伝導といった電子輸送現象の基礎物性に大きく寄与する非占有電子構造や、電子-ホール再結合や励起電子の電子-電子相互作用、電子-フォノン相互作用等のダイナミカルな挙動の理解が非常に重要である。しかしながら、Biにおいてはそれらについて着目した研究例は少なく、詳細な理解が得られていないというのが現状である。そこで本論文では、Biの非占有状態の電子構造と励起電子ダイナミクスについて知見を得ることを目的とした。

物質の非占有状態の電子構造を明らかにするのに有効な手段として、2光子光電子分光測定がある。この手法は、物質の仕事関数より小さいエネルギーのパルス光を用いることで、占有状態から非占有状態を経由して2光子光電子放出させた光電子の運動エネルギーを分析することによって、非占有電子状態の電子構造を観測することができる手法である。また、干渉型時間分解2光子光電子分光測定は位相制御した2つのパルス間に時間遅延を与えながら2光子光電子分光測定を行うことで、非占有状態に励起された励起電子の位相とポピュレーションの変化を時間領域で観測することができる。本研究においてはこれらの手法を用いて、Biの非占有状態の電子構造と励起電子ダイナミクスについて明らかにした。

はじめに、バルクBiの非占有電子状態の電子構造について明らかにするために、真空蒸着によってSi(111)上に作製したバルクBi(111)単結晶について、光電子検出角を表面垂直方向にして2光子光電子分光測定を行った。励起エネルギーを2.8~3.5 eVと変化させて測定することで得られた2光子光電子スペクトルにおいて、励起エネルギーに依存してエネルギー値が変化するスペクトル構造と、励起エネルギーに依存しないエネルギー値がスペクトル構造を観測した。その励起エネルギー依存性が

(氏名：藤正 修司 NO. 2)

らそれぞれのスペクトル構造が占有状態に由来するか非占有状態に由来するか帰属した。運動エネルギーと励起エネルギーの関係式からフェルミ準位を基準としたエネルギー値を求めた。また、その2つの非占有状態の電子準位のエネルギー分散関係を決定するために、光電子検出角度を変化させながら角度分解2光子光電子分光測定を行った。バンド計算との比較より、この2つの非占有状態の電子準位は非占有バルクBi6pバンドからの良い波数を満足したdirect transitionを反映していることがわかった。これまで実験的に明らかにされていなかった非占有領域におけるバルクBi6pバンドのエネルギー分散を決定した。

次に、薄膜の非占有量子化電子準位について明らかにするために、量子サイズ効果が発現するようなBi薄膜を系統的に膜厚を変化させて作製した。これらについて光電子放出角を表面垂直方向から7°傾けて2光子光電子測定を行った。得られたスペクトルについて詳細な解析を行った結果から得られた各膜厚における非占有電子状態は、膜厚に依存してそのピークの数とエネルギー値が変化していることを見出した。これらの非占有電子状態は非占有領域のBi(111)射影バンド内に存在し、さらにそれらが膜厚依存性を示したことから、バルクBi6pバンドが表面垂直方向に閉じ込められることにより発現した非占有量子化電子準位に由来することがわかった。これに加えて角度分解測定を行うことによって、それぞれの非占有量子化電子準位のエネルギー分散を決定した。

最後に、バルクBiの励起電子の緩和ダイナミクスについて明らかにするために、Si(111)上に作製したバルクBiの単結晶及び多結晶について干渉型時間分解2光子光電子分光測定を行った。得られた干渉型2光子光電子放出2パルス相関について詳細に解析することで、バルクBiの単結晶及び多結晶の中間状態エネルギー1.0~2.6eVにおける励起電子のエネルギー緩和及び位相緩和時間を得た。今回観測した緩和は非常に速い時間において起こっていることから電子-電子散乱による緩和であることがわかった。また単結晶においては多結晶と比較して速いエネルギー緩和時間を観測した。これは、単結晶では散乱に寄与するエネルギー領域において表面準位による高い状態密度が存在することにより、電子-電子散乱の散乱確率が大きくなったためであることがわかった。