

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540366

研究課題名(和文)フェムト秒時間分解光電子分光法による半導体価電子正孔系の超高速動力学

研究課題名(英文)Ultrafast dynamics of valence holes in photo-excited semiconductors studied by femto second time-resolved photoelectron spectroscopy

研究代表者

金崎 順一 (KANASAKI, Jun'ichi)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：80204535

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：代表的な半導体について、光励起により生成された非平衡励起キャリア(伝導帯励起電子及び価電子帯正孔)のエネルギー・波数ベクトル空間における密度分布の時間発展をフェムト秒時間分解光電子分光法により測定し、キャリア緩和過程の特徴とそれを支配する散乱素過程を明らかにした。伝導帯非平衡励起電子系については、intervalley散乱効率及び準平衡・平衡分布に至る熱化時間を直接的に決定した。さらに、1光子光電子差分分光の手法を新たに開発し、価電子帯における正孔の緩和過程の観察に初めて成功した。これにより、シリコンにおける価電子正孔系の超高速緩和過程とバルク・表面状態間の散乱過程等について直接的知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Ultrafast dynamics of photo-generated non-equilibrium carriers (excited electrons in the conduction band and holes in the valence band) in typical semiconductors has been studied by femto second time-resolved photoelectron spectroscopy. We successfully observed time-evolution of carrier populations, in the energy (E) and momentum (k) space, and determined the fundamental scattering processes that govern the carrier relaxation. We have determined directly the rates of intervalley scatterings and carrier thermalization times of excited electrons. Also, in order to derive direct information on hole-dynamics in valence band, we have developed a new technique, one-photon photoelectron differential spectroscopy, where the difference in the photoelectron images with and without pump excitation is acquired. By using this technique, we have obtained first the direct information on ultrafast relaxation in silicons of photo-generated holes and the transition between bulk and surface states.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性工

キーワード：半導体 キャリア動力学 時間分解光電子分光 正孔 励起電子 フェムト秒レーザー 超高速現象

1. 研究開始当初の背景

半導体における非平衡キャリア（伝導帯励起電子系及び価電子帯正孔系）の動的振る舞いは、非平衡系の物理や電子格子相互作用、さらに物質中における電荷・熱・スピンの輸送特性などの電子・スピン基礎物性を理解する上で重要であるばかりでなく、電子デバイス的高速動作、太陽電池や光触媒等の効率化へ向けた応用的観点からも極めて重要な課題である。しかしながら本研究課題を開始する当初においては、個々のキャリアの動力学について直接的な知見を得ることは不可能であった。当時は、半導体における励起キャリアの動力学を測定する主要な手段として、時間分解発光分光や過渡的吸収分光等従来の分光学的手法が用いられていた。しかしながら、(1)これらの手法により得られる情報は励起電子と正孔両方の分布関数を含んでおり、個々の情報を分離することは不可能である。また、(2)励起電子密度分布の時間発展について直接的知見を与える手法として時間分解2光子光電子分光が開発されていたが、キャリアのエネルギー緩和過程を実時間追跡するのに十分な時間分解能ではなかった。さらに、(3)価電子正孔系に関しては、その密度分布に関する直接的知見を得る手法は全く存在しないという状況にあった。

2. 研究の目的

半導体における伝導帯励起電子及び価電子帯正孔の密度分布の時間発展を分離してエネルギーと運動量の多次元空間においてイメージ化し、非平衡キャリアの緩和現象の振る舞いを明確にする。さらに、得られた測定結果に基づき、代表的な半導体でのエネルギー緩和過程を支配する物質定数や励起条件を明確にし、半導体における光生成非平衡キャリアの超高速動力学を理解することを目的とする。

3. 研究の方法

フェムト秒時間分解光電子分光法を用い、光励起直後における非平衡励起キャリア系の発生から数ピコ秒までのキャリア密度分布を時系列でエネルギー、運動量（波数ベクトル）の多次元空間においてイメージ化し、励起キャリアの超高速緩和動力学を研究した。用いた手法では数 eV 以下の低運動エネルギーをもって放出される光電子を検出するため、表面から 100Å 程度の深さまでの分析が可能である。以下に記述する手法を使い分けることにより励起電子及び正孔の情報を分離し、それらの密度分布の時間発展をフェムト秒の時間スケールで測定した。

(1)伝導帯における励起電子の密度分布の時間発展を測定する場合には、仕事関数より小さな光子エネルギーをもつフェムト秒プローブ光を、フェムト秒ポンプ光からの時間遅延を制御して照射し、伝導帯励起電子のみ

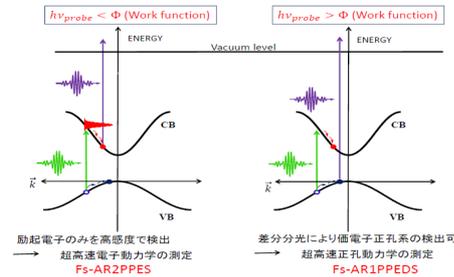


Figure 1 2光子光電子分光(左図)及び1光子光電子差分分光(右図)の原理を示す模式図

を高感度で光電子として検出し、その分布をエネルギーと放出角の関数としてイメージ化した。(フェムト秒2光子光電子分光; Figure1左図)

(2)価電子正孔系を検出する場合には、仕事関数より大きなプローブ光を用い、価電子帯からの光電子スペクトルを測定する。ポンプ光により誘起される光電子スペクトル強度の微小変化(これがポンプ光により価電子から励起された電子、すなわち価電子帯正孔の分布に相当する)をエネルギー・放出角の関数としてイメージ化した。(フェムト秒時間分解1光子光電子差分分光; Figure1右図)

シリコン、ガリウムヒ素、インジウムリンを対象とし、上述の手法により得られる励起電子及び正孔分布の時間発展の振る舞いをポンプ光の光子エネルギー、励起強度、試料温度の関数として測定した。結果を解析すると共に理論的な考察も行い、励起キャリアの緩和過程の特徴やそれを支配するキャリア散乱素過程に関する知見を得た。

4. 研究成果

平成23年度

初年度においては、(1)1光子光電子分光法によりシリコン(111)表面及びバルク占有状態からの光電子をエネルギー・角度分解測定し、エネルギーバンド構造と共にバルク価電子帯からの光電子放出過程の詳細を明確にした。さらに、(2)フェムト秒時間分解1光子光電子差分分光の手法を用い、価電子帯に生成した非平衡正孔の密度分布の時間発展を追跡し、価電子正孔系の超高速緩和動力学に関する直接的知見を世界に先駆けて獲得することに成功した。以下にシリコンバンド構造及び価電子正孔系の動力学に関する主要な成果をまとめる。

(1)プローブ光(光子エネルギー6.02eV)による1光子過程によりSi(111)7x7の占有状態から放出される光電子の分散関係を高エネルギー・高角度分解能の条件で測定した。これにより、

表面第1ブリルアンゾーン内における表面状態の分散関係を精密に測定することに

成功した。

従来分解できなかった異なる表面状態のスペクトルを分離測定することに成功した。光電子スペクトルの偏光依存性・結晶方位依存性の結果より、バルク価電子帯からの光電子放出過程がミラー面に対して even 及び odd の対称性を示す 2 つの価電子バンド（重い正孔バンド）から自由電子様バンドへの直接遷移に起因する事を明らかにした。Figure 2 に結果の一部を示す。左図は p 偏光のプローブ光でミラー面を含む<2-1-1>方位に沿った検出面で得たスペクトルである。強い分散 (VB) はミラー面に対して even の対称性を持つ価電子バンドからの光電子スペクトル、(SS) はレストアトムダングリングバンドからの光電子放出である。一方、s 偏光のプローブ光により、odd 対称性を有する価電子バンドを観察することが可能である。

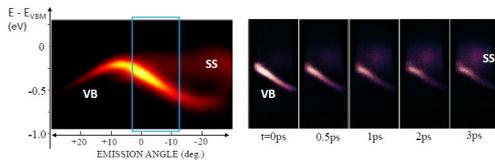


Figure 2 左図：p 偏光のプローブ光で<2-1-1>方位に沿った検出面で得た 1 光子光電子スペクトル。横軸は放出角、縦軸は光電子エネルギー。右図：左図中四角で囲まれた領域での 1 光子光電子差分スペクトル。遅延時間は左から 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 psec。

(2) ポンプ光 (2.21eV) と遅延時間を制御したプローブ光 (光子エネルギー 6eV) を利用したポンププローブ法により、価電子バンドに生成される正孔系の超高速緩和過程をフェムト秒時間領域で実時間追跡した。エネルギー・運動量空間における正孔密度分布の時間発展を明確にし、

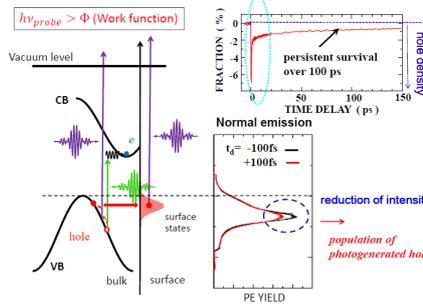


Figure 3 左図：価電子帯正孔の緩和を示す模式図。右下図：ポンプ励起前後における価電子帯からの光電子スペクトルの変化。右上図、価電子からの光電子強度の遅延時間依存性。

バルク価電子帯に生成された正孔は、励起後 1 ピコ秒程度の時間内にバンド内を緩和し、非平衡状態から準平衡状態に達する事、

正孔密度の時間変化の振る舞いを特徴づける時定数は温度の上昇に伴い早くなる事、正孔は励起後 100psec までバルク価電子帯に分布する (Figure 3 右上図) 事、価電子バンド内を緩和する過程において、正孔がバルク価電子帯から表面状態へ散乱される (Figure 2 右図) 事、を明らかにした。

以上の成果により、光生成された非平衡正孔系が準平衡系へと変化する動的過程は、1psec 以内に進行し、その動的過程には非平衡正孔系における電子・フォノン散乱が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

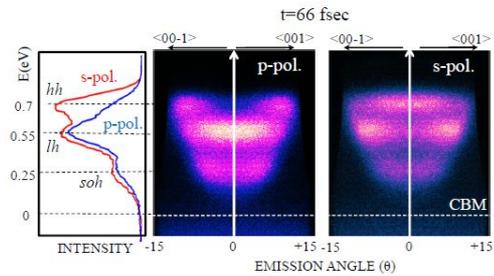
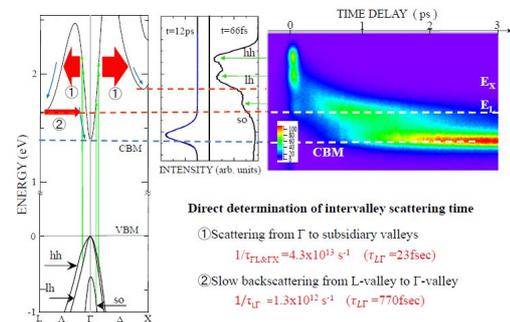


Figure 4 励起後 66fsec における GaAs 伝導帯 valley 内での非平衡励起電子分布。右図：s 偏光励起。中図：p 偏光励起。左図：非平衡励起電子のエネルギー分布。

平成 24 年度

2 光子光電子分光の手法を用い、代表的化合物半導体ガリウム砒素(110)表面について、光励起による伝導帯励起電子系の超高速緩和動力学を解明する研究を推進した。伝導帯からの光電子強度分布イメージの時間発展をエネルギー及び放出角の 2 次元空間において観測し、エネルギー-運動量空間における励起電子波束の超高速緩和過程の様子をフェムト秒の時間領域で実時間追跡することに成功した。以下に成果をまとめる。

(1) 光励起直後に生成される励起電子は、光学遷移における選択則に支配され、狭いエネルギー及び波数空間に局在した波束を



Direct determination of intervalley scattering time

- ① Scattering from Γ to subsidiary valleys
 $1/\tau_{L\leftrightarrow X} = 4.3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{L\leftrightarrow X} = 23 \text{ fsec}$)
- ② Slow backscattering from L-valley to Γ -valley
 $1/\tau_{L\rightarrow\Gamma} = 1.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{L\rightarrow\Gamma} = 770 \text{ fsec}$)

Figure 5 左図：直接光学遷移後の励起電子の intervalley 散乱を示す模式図。右上図：valley 内の励起電子のエネルギー・スペクトルの時間発展を示すカラー・スペクトル。紫が強度ゼロ、赤が最大強度を示す。

形成する。本測定によりこの非平衡励起電子系のエネルギー・運動量空間における分布を可視化することに初めて成功した。また、分布の異方性と励起光の偏光方向との強い相関を明確にした。(Figure 4)

(2) 光励起により伝導帯 Γ -valley に生成された励起電子は、エネルギーがある閾値を超えると L-および X-valley へと intervalley 散乱される。 Γ -valley 内電子密度の時間変化を解析し、intervalley 散乱の効率を初めて直接的に決定した。(Figure 5)

(3) intervalley 散乱を起こすのに十分な余剰エネルギーを持たない Γ -valley 内非平衡励起電子は valley 内を伝導帯下端に向かってエネルギー緩和するこの intravalley 緩和を実時間追跡した。結果より、キャリア系で準平衡分布を形成するのに要する時間(0.8psec)、さらに、キャリア-格子系との間で平衡に達するまでに要する時間(熱化時間; 3psec)を正確に決定した。(Figure 6)

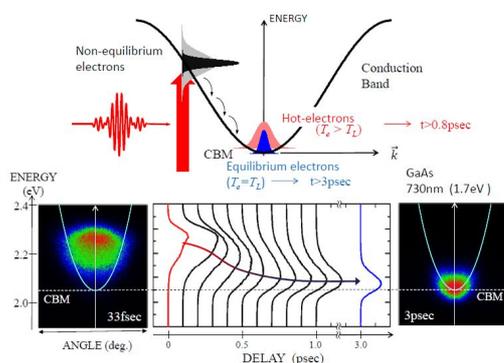


Figure 6 上図: Γ -valley 内における intravalley 緩和を示す模式図。下左及び右図: 励起直後及び励起後 3psec における光電子分布イメージ。横軸は光電子放出角度、縦軸は光電子エネルギー。下中図: 励起電子スペクトルの時間発展。

平成 25 年度

代表的化合物半導体ガリウム砒素及びインジウムリンについて、フェムト秒時間分解 2 光子光電子分光の手法を用いた伝導帯励起電子系の超高速緩和動力学に関する研究を推進し、励起条件や物質定数による緩和現象の違いを明確にした。

(1) エネルギー緩和過程における多体効果を明確にするため、ガリウム砒素について高密度励起下における非平衡励起電子系の超高速動力学を測定した。その結果、光励起により注入された高密度励起電子系が伝導帯下端近傍においてフェルミ縮退系を形成する事、さらに、電子系がフェルミ面を形成する過程において、電子温度の減衰速度が急激に緩やかになることを明らかにした。フェルミ縮退系における電子・フォノン散乱機構

に関する理論的考察も含めて結果を検討し、この現象の物理的機構を解明した。(Figure 7)

(2) インジウムリンにおける励起電子系のエネルギー緩和過程を観察し、励起後 1 ピコ秒までは極めて大きな緩和速度を示すのに対して、1 ピコ秒以上の時間領域ではゆっくりと伝導帯下端にエネルギー緩和するという結果を得た。ガリウム砒素との基礎物性の相違に着目して両物質で得られた結果を比較検討し、電子・フォノン散乱における Frolich 相互作用の強さと励起電子のホットフォノン吸収による再加熱効果がインジウムリンにおける励起電子系の緩和速度を支配していることを明らかにした。

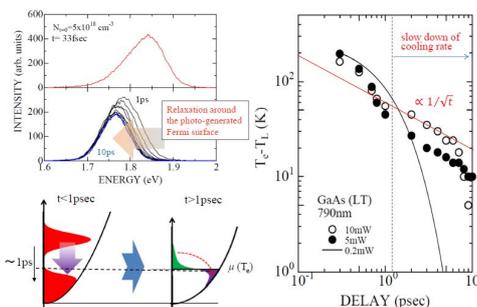


Figure 7 左上図: 励起直後の励起電子分布と、1psec ~ 10psec の時間領域でのスペクトルの時間発展。右図: 電子温度の時間依存性。

分担者田中は、グラファイトの低エネルギー高分解能角度分解光電子分光実験を行い、以下の成果を得た。

(1) 30 K 以下において可逆的に形成される超構造を初めて見出した。さらに、詳細な温度依存性の測定から、電荷密度波転移であることを示した。さらに、低温におけるグラファイトの可逆的相転移の本質を探るべく、電子線回折による表面構造変化の観察及び放射光光電子分光法による電子状態変化の観察を継続して研究した。

(2) 放射光によるグラファイトからの角度分解光電子分光スペクトルを解析し、K 点の電子がフォノン散乱により Γ 点に間接遷移されて光電子として放出される過程を観測した。この散乱電子を検出することにより、グラファイトにおける電子・フォノン相互作用を直接的に決定すると共に、フォノン分散を測定する新規の実験手法を提案した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)

J. Tsuruta, E. Inami, J. Kanasaki, and K. Tanimura, Crucial Roles of Holes in Electronic Bond Rupture on Semiconductor Surfaces Surface Science, 査読有, 626 巻, 2014, 49-52
DOI: 10.1016/j.susc.2014.04.003

S. Tanaka, M. Matsunami, S. Kimura, An Investigation of Electron-Phonon Coupling via Phonon Dispersion Measurements in Graphite Using Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy, Scientific Reports, 査読有, 3 巻, 2013, 3031-1-6. DOI: 10.10138/srep03031

S. Tanaka, Ultrafast Capture of the Hot Electron by the Surface Defects on the Si(001) Surface, Surface Science, 査読有, 606 巻, 2012, 407-413 DOI:10.1016/j.susc2011.10.027

T. Ichibayashi, S. Tanaka, J. Kanasaki, K. Tanimura, Ultrafast relaxation of highly excited hot electrons in Si: Roles of the L-X intervalley scattering, Physical Review B, 査読有, 84 巻, 2011, 235210-1-11. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.235210

K. Yasui, J. Kanasaki, Scanning tunneling microscopic studies of laser-induced modifications of Si(001)-(2x1) surface, Journal of Applied Physics, 査読有, 110 巻, 2011, 103516-1-10. DOI: 10.1063/1.3662120

〔学会発表〕(計 42 件)

金崎順一, 時間分解光電子分光法による非平衡キャリア動力学, 日本物理学会第 69 回年次大会 領域 5,4,6 合同シンポジウム「限界駆動の物質光科学」, 2014 年 3 月 28 日, 東海大学(神奈川県平塚市)

田中慎一郎, グラファイトにおける低エネルギー角度分解光電子分光, UVSOR シンポジウム, 2013 年 12 月 7 日, 自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター(愛知県岡崎市) [招待講演]

金崎順一, 半導体における超高速緩和動力学 フェムト秒 2 光子光電子分光による多次元イメージング, Cat-on-Cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012, 2012 年 12 月 7 日, 兵庫県立先端科学技術支援センター(兵庫県、赤穂郡)

J. Kanasaki, Photo-Induced Structural Instability Driven by Intrinsic Carrier Localization on Covalent Semiconductor Surfaces, 13th International Workshop on Desorption and Dynamics Induced by Electronic Transitions(DIET XIII), 2012.7.4, (Stradford-upon-Avon, UK) [invited]

金崎順一, 共有結合性半導体表面における光誘起構造変化 - キャリア局在による構造不安定性-, 九州表面・真空研究会 2012 (兼第 17 回九州薄膜表面研究会), 2012 年 6 月 9 日, 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター, (佐賀県、鳥栖市) [招待講演]

(1) 研究代表者

金崎 順一 (KANASAKI, Jun ' ichi)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号 : 80204535

(2) 研究分担者

田中 慎一郎 (TANAKA, Shin-ichiro)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号 : 00227141