

フェムト秒時間分解 2光子光電子分光による Si 表面の超高速キャリア動力学



研究ノート

谷村 克己*

Ultrafast carrier dynamics on Si surfaces
by time-resolved two-photon photoemission spectroscopy
Key Words : Si, Carrier dynamics, Femtosecond spectroscopy

1. はじめに

固体表面は、さまざまな科学分野で極めて重要な「場」を提供する。まず、純粋に学術的な観点からすれば、固体表面は、3次元対称性の1方向に関する完全な破れで特徴づけられる擬二次元物質凝縮相である。特に、共有性半導体表面における再構成構造は、構造的・電子的性質を異にする多様な凝縮相を形成する。一方、応用科学的には、固体表面は種々の機能構造を創り上げる基板界面であり、更には、表面化学反応・触媒反応においては、重要な「反応場」である。

地球温暖化問題の深刻化に伴い、再び光エネルギー変換の有効利用が大きくクローズアップされているが、太陽電池・水の光分解・光触媒反応など、太陽光を吸収して発生した固体中の電子・正孔が、電荷分離を通じて最終的に所望のエネルギー形態に変換されるのは、全て表面・界面においてであり、そこでのキャリア動力学が最終的な生産物形態や効率を大きく支配する。特に、ナノテクノロジーの進展に応じて、種々のナノ構造をエネルギー変換素子として構想する場合、表面・界面の問題は更に重要な問題になる。なぜならバルクの結晶と異なり、表面・界面が占める割合（原子数比）が圧倒的に大きくなるからであって、単純なバルク結晶の特性からの外挿はもはや現実的ではない。それとともに、素

子のナノサイズ化には、それ以外の新たな問題が付随する。多くの金属、半導体の物性は、今まで主として、伝導現象を通じて獲得されてきた。もっとも重要な伝導度を決定する電子・格子相互作用も、電子でいえば、伝導帯底 (CBM) 近傍の限られたエネルギー・運動量範囲でのフォノン散乱を対象としてきた。しかし、数ナノメートルの素子サイズでは、通常の熱電子が通過する時間ですら 10^{-12} 秒程度となつて、超高速の現象が支配し、また、電子の平均自由行程に匹敵する場では、量子力学的な散乱効果が極めて重要な役割を果たす。更には、光で生成されたキャリアは、バンドギャップに匹敵する余剰エネルギーを持ち、伝導現象では出現しない散乱過程が重要な役割を果たす。これらの状況は、超高速で進行する光誘起キャリアの緩和過程を、表面・界面を含む場で正確に理解することを強く要請している。

このノートでは主として代表的半導体である Si の表面を対象とし、光によって発生したキャリアがどのような緩和・消滅過程をたどるのか？という問題に対する、我々の時間分解 2光子光電子分光の方法とそれから得られる結果の概略を紹介する。

2. 実験手法

光で発生した励起電子系の真の姿を直接的に把握するためには、2光子光電子分光の方法を用いる必要がある。まず、第一の光パルスで結晶（表面）を励起してキャリアを発生させる。その後の適当な遅延時間 (t) 後に、励起された電子を光電子として取り出す。光電子のエネルギー分布から、占有していた励起状態のエネルギー位置が解り、光電子の放出角から運動量空間点が特定できる。従って、これらの光パルスの時間幅を例えば 100fs に設定すれば、その時間分解能のもとでのキャリア動力学が



* Katsumi TANIMURA

1949年12月生
大阪大学大学院工学研究科原子力工学専攻 (1977年)
現在、大阪大学産業科学研究所 教授
工学博士 固体物理学、表面科学
TEL : 06-6879-8490
FAX : 06-6879-8494
E-mail : tanimura@sanken.osaka-u.ac.jp

研究できる。我々の実験装置の概念図を図1に示す。

光子エネルギーに対応した光学遷移で発生したキャリアーは、非平衡分布から、準平衡、更には格子系との平衡へと緩和しつつ、一部は表面電子状態へ遷移し、最終的には、拡散、再結合によって消滅する。このように進展する励起電子系の分布を、励起パルスと任意の時間差をつけたプローブパルスで光電子スペクトルとして観測して、時間に依存する電子分布関数を直接測定する。

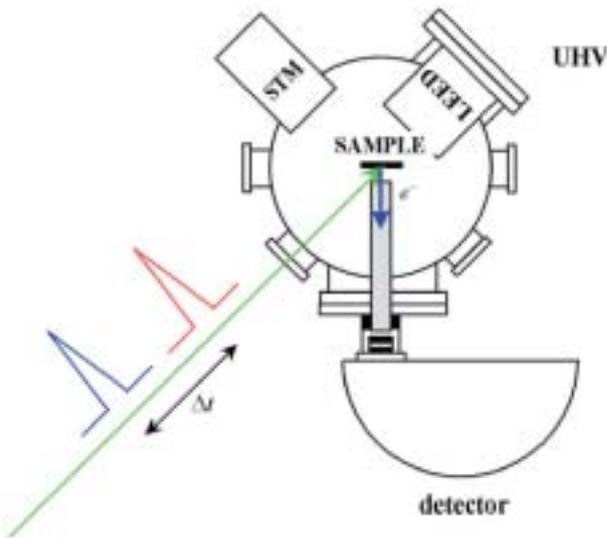


図1 時間分解光電子分光実験の概念図

3. 代表的結果：Si(001)-(2x1)の場合

光電子放出においては、表面から数十Åの深さの領域が観測される。従って、必ず、結晶内部の電子状態の遷移と表面に限定された表面電子状態間の励起を構成要素として含む。従って、表面・界面領域の励起電子の緩和全過程の把握とその解明のためには、まず、その両者を光電子スペクトル上で明確に分離し計測する必要がある。

通常的时间分解2光子光電子分光では、1光子光電子過程に起因する強い2次電子によるバックグラウンドを除去するため、仕事関数以下の光子エネルギーをプローブ光として用いる。その場合、Siに対しては、伝導帯電子の観測は不可能とされていた。その理由は、SiのCBMから10eV以下のエネルギー領域には、伝統的な3段階モデルでの光電子過程の記述が必要とされる終状態が存在しないためである。このことが、Si表面キャリアー動力学の全体

像の解明に、大きな制限を与えていた。

しかし、3段階モデルはあくまで現象論的解釈であり、光電子過程のミクロな理論的記述に基づけば、終状態が存在しない場合でも、inverse LEED (Low-Energy-Electron-Diffraction) を経て光電子放出が発生する。この場合、結晶内部のBloch関数間の光学遷移が問題になるのではなく、表面における結晶ポテンシャルの非周期性が誘起するp偏光プローブ光に固有な surface photoelectric effects が支配的になる。我々は、この可能性を十分に考慮し、5eV以下のプローブ光によるCBMからの光電子ピークを完全に同定することに成功した [1]。この我々の結果は、100fs領域の時間分解能での2光子光電子分光手法を用いて、結晶内部および表面電子状態の電子分布を、同一条件下で同時に観測可能であることを可能にする。この結果を契機として、半導体内部と表面状態間の電子移動・遷移を含む表面でのキャリアー動力学研究は、急速に進展した。

Siにおいては、光子エネルギーが2.5eV以下の励起によって発生する電子は、基本的に、運動量空間で[001]のX間の状態(X valley)に励起される。このintra-valley散乱の模式的なエネルギーダイアグラムを図2に示す。1.7eVから2.5eVまでの光子エネルギーでの時間幅60fsのレーザーを励起光として用い、4.9eVの光パルス(時間幅90fs)をプローブ光として用いて得た結果の一例を図3に示す。図中のprocess(1)は、結晶内部のCBM近傍で緩和途上にある電子緩和過程、process(2)は、この表面

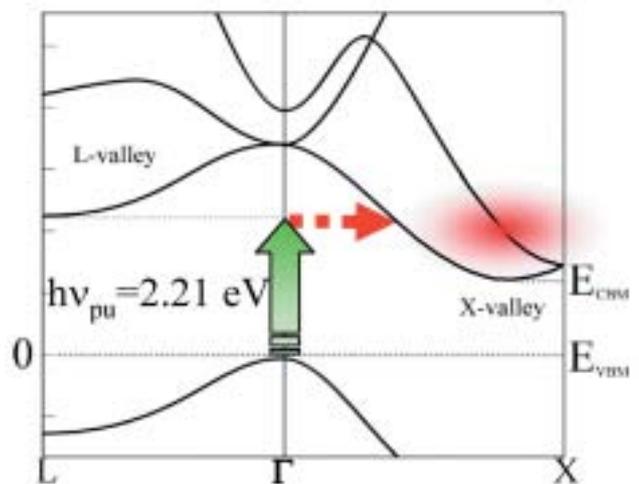


図2 Si中のIntravalley散乱の模式図

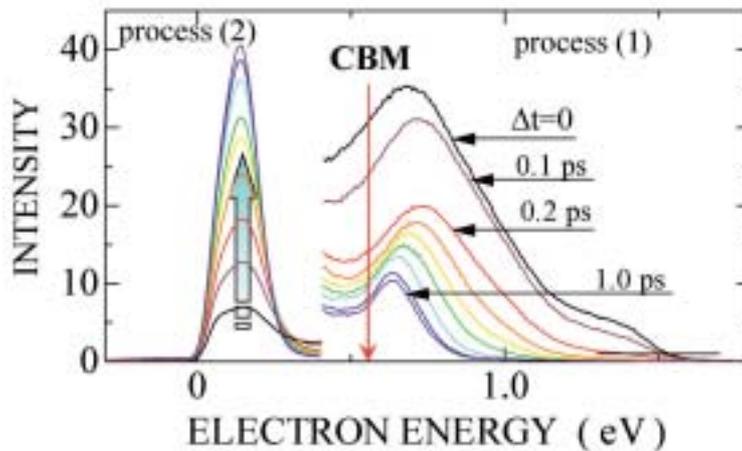


図3 Si(001)表面で観測した2光子光電子スペクトルとその時間変化

に固有な表面非占有状態 (D_{down} と呼ばれる) へ、電子が結晶内部から注入されていく過程を反映した光電子スペクトル変化である。まず、結晶内での励起電子の緩和過程を考察する。励起直後から 100 fs までは、コヒーレントな 2 光子光電子過程の寄与が大きく、実励起の効果を覆い隠しているが、ポンプとプローブパルスの重なりが無視できる励起後 200 fs 以降は、CBM 近傍に緩和した電子の緩和過程を表している。ピーク幅の減少とピークエネルギーの暫時的減少を伴った変化が、明瞭に観測されている。 t が 1 ps 以降では、スペクトル形状は変化せず、ただ強度だけが緩やかに減少していく。

詳細なスペクトル形状測定とその時間変化の解析から、光励起で発生した励起電子は、40 fs の時定数で、励起後 100 fs 後にはすべて伝導帯底付近にまで緩和することが明らかになった。このように緩和した電子系のエネルギー分布は、状態密度を考慮した Fermi-Dirac の分布関数で記述できる。このスペクトル形状解析から電子系の有効温度 T^* が決定でき、また、分布関数の積分から、電子濃度が決定できる。その解析によれば、緩和直後の準平衡分布においては、電子温度が 2400 K であり、その温度は、励起後 1 ps までに格子系との相互作用を通じて格子系と熱平衡化することが判明した。図 3 の 1 ps までの形状変化は、この緩和現象を反映している。その際のエネルギー緩和時間は、室温で 240 fs、90 K で 310 fs であり、ともに、励起波超には依存しない。一方、この過程で CBM の電子濃度はその 2/3 が急

速に消滅する。この超高速の濃度現象は、拡散や再結合では説明できない。

一方、表面状態の電子分布の時間変化に着目すると、この非占有状態への電子注入は励起直後から増加し始め、CBM 電子が完全に熱化する時刻で終了している。この時刻までの CBM 電子の現象と表面状態の占有数は完全に対応しており、CBM 近傍に存在する熱い電子は、緩和しきってから表面状態へ遷移するのではなく、熱い状態で優先的に表面状態へ遷移する。この遷移速度は、熱化した電子に比べて 2 桁速い。これは、過剰エネルギーを有する電子系の一つの大きな特徴であり、エネルギー変換素子の設計に十分考慮される必要がある。

4. まとめ

フェムト秒時間分解 2 光子光電子分光は、Si 以外の多くの半導体、金属に適用可能であり、超高速で発生する励起電子系の緩和過程に対して、エネルギー、運動量 (表面平行成分)、時間の 4 つの次元におけるスペクトロスコピーを実現する。今後、他の系への展開を含め、固体励起電子系の超高速緩和過程を解明していく。

文献

- [1] T. Ichibayashi and K. Tanimura, Phys. Rev. B 75, 235327-1-6 (2007)
- [2] T. Ichibayashi and K. Tanimura, Phys. Rev. Lett. 102, 087403-1-4 (2009).