

赤外超高速発光分光による半金属 Bi, Sb のキャリアダイナミクスの研究

物質系専攻 47-136021 竹田 昌弘

指導教員：末元 徹 (教授)

キーワード：半金属、超高速発光、キャリアダイナミクス、ポンプ・プローブ分光

【序論】

半金属とは、バンド構造において伝導帯の底と価電子帯の上端がフェルミ面をまたいでエネルギー的にわずかに重なった構造を持つ物質である(図 1)。

半金属 Bi におけるキャリアダイナミクス解明のための研究として、過渡反射測定^[1]、THz 分光測定^[2]、時間分解光電子分光測定^[3]等を用いた研究が行われており、ピコ秒オーダーの緩和ダイナミクスがあること^{[1],[2]}、熱化が高速(0.6 mJ/cm^2 以上の励起密度で 60 fs 以下^[3])で起こることは知られている。しかしそれらの測定では、キャリアの緩和ダイナミクスの全容が明らかになったとは言い難いのが現状である。そこで我々はダイナミクス研究の有力な手段の 1 つである発光分光の適用を試みた。半金属では、自由電子にスクリーニングされて発光が弱く、かつ寿命が短いと予想されることから発光測定による研究は定常発光も含めほとんど行われていないが、発光測定では時間分解スペクトルから瞬時の電子温度を決定することができるので、キャリアダイナミクスをより深く理解することが可能になる。

また、半金属 Sb においてはキャリアダイナミクスの研究がほとんど行われておらず、発光を測定することはキャリアダイナミクスの解明の足がかりとなると期待される。

我々はこれまでに半金属であるグラファイトの超高速赤外発光の観測に成功していたが^[4]、本研究では、V 族半金属である Bi および Sb の超高速赤外発光を測定することに成功した。

【実験方法】

今回時間分解発光測定を行うにあたり、アップコンバージョン法を用いた。アップコンバージョン法はポンプ・プローブ法の一つであり、発光とゲート光を非線形結晶

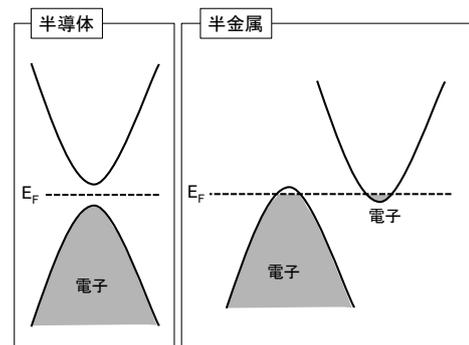


図 1. 半導体と半金属のバンド構造の概念図

上の同一の場所に集光し和周波を発生させ、その和周波を観測するものである。発光とゲート光パルスが同時に非線形結晶に到達するときのみシグナルが発生するので、ゲート光のパルス幅とほぼ等しい時間分解能を得ることができる。また、赤外領域での感度の高い測定が可能であることもこの手法の利点である。

今回我々は、中心波長 800 nm(1.55 eV)、パルス幅~70 fs のレーザーを使い、Bi で 0.23~1.2 eV、Sb で 0.25~1.2 eV の赤外発光を室温で測定した。

[結果・考察]

図 2 は、得られた Sb の発光スペクトルである。時間とともにスペクトルの重心が低エネルギー側にシフトしていることがわかる。

我々は図 3 のように Sb のエネルギーバンドにおける T 点をバンドギャップ 0.1 eV の半導体としてモデル化し、スペクトルおよび時間波形の再現を行った。励起光によって伝導帯に励起された電子は即座に熱化を完了し、2 ps 程度の寿命で室温に向かって冷却されていく。この過程の途中で随時電子-ホール再結合によって発光および無輻射緩和するというモデルである。

励起後 0.8 ps 以降のスペクトルでは、熱化が完了している(フェルミディラック分布に従っている)と考えられ、以下の発光強度の式によって電子温度を求めることができる。

$$L = E^3 JDOS(E) f_e(E_e, T_e) f_h(E_h, T_h)$$

$$= E^3 (E - E_g)^{0.5} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_e - \mu_e}{k_B T_e}\right)} \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_h - \mu_h}{k_B T_h}\right)}$$

L は発光強度、E は発光エネルギー、JDOS は電子とホールの結合状態密度、 f_e 、 f_h は電子とホールのフェルミディラック分布、 E_e 、 E_h は電子とホールのエネルギー、 T_e 、 T_h は電子とホールの温度、 μ_e 、 μ_h は電子とホールの化学ポテンシャル、 E_g はバンドギャップである。ホールは電子に比べ十分多く存在するものとしているため、ホールの分布は定数としている。この式とスペクトルとの比較から、0.8 ps で 960 K、1.2 ps で 840 K 程度の電子温度となっていると見積もることができた。(簡単のため、化学ポテンシャルは 0 としている。) 図 4 に観測された時間波形およびこのモデルによって求めた電子温度とその温度を使って再現した時間波形を示す。Sb においては

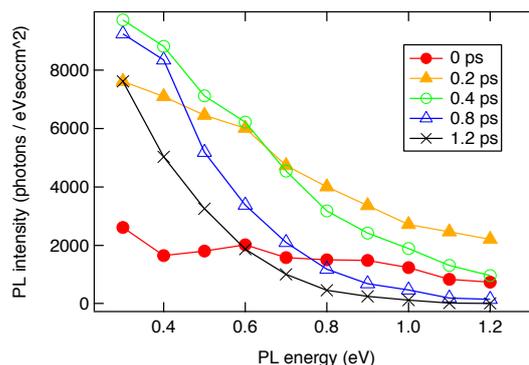


図 2. Sb の時間分解発光スペクトル

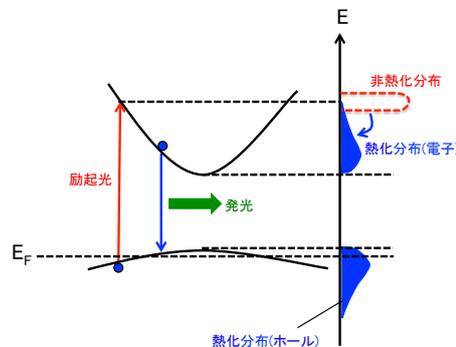


図 3. Sb の発光ダイナミクスの概念図

このモデルで実験結果を再現できていることがわかる。

次に、実験で得られた Bi の発光スペクトルを図 5 に示す。0.3eV 以下のピークに加え、0.8 eV 付近から時間と共に低エネルギー側にシフトしていくピークが見られ、電子系の中に 2 つの電子温度が存在するということが示唆される。

Bi では 2 つの電子温度を再現するために、図 6 のように T 点を半導体、L 点をディラックコーンとして独立の電子温度を持つ機構として扱いそれらを足し合わせることを考えた。このモデルによるスペクトルおよび時間波形の再現結果から、高エネルギー(0.5eV~)では T 点の寄与、T 点のバンドギャップ以下の低エネルギー(~0.3 eV)では L 点の寄与が支配的であることがわかった。

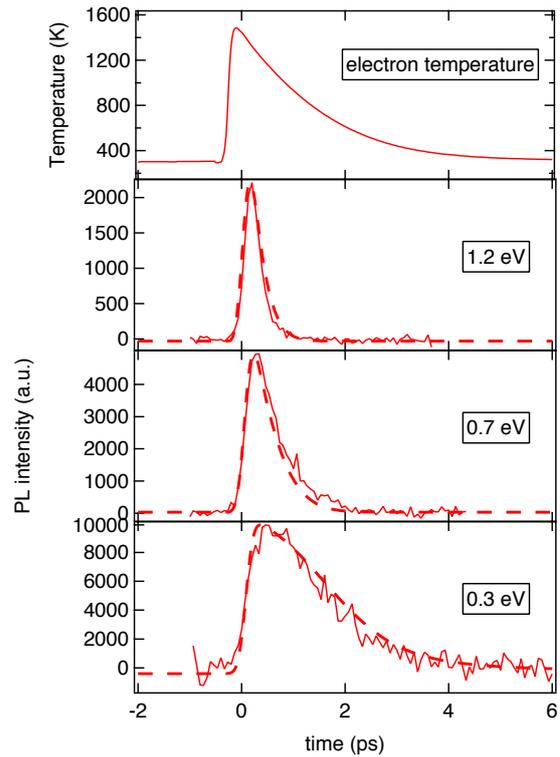


図 4. Sb の電子温度と発光波形
(破線は計算結果)

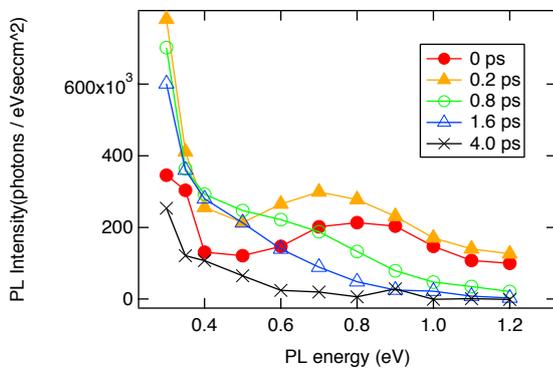


図 5. Bi の時間分解発光スペクトル

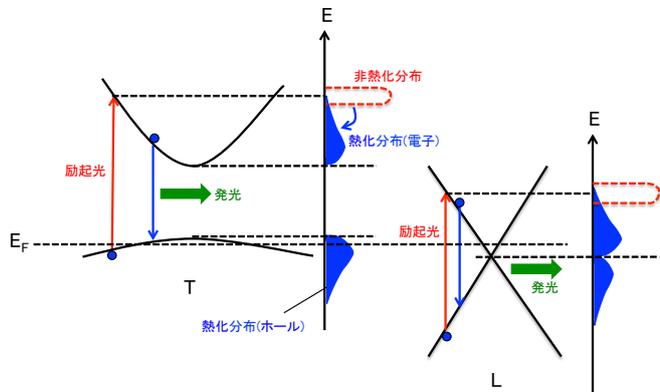


図 6. Bi の発光ダイナミクスの概念図

【参考文献】

- [1] Alexey A. Melnikov *et al.*, J. Appl. Phys. **114**, 033502 (2013).
- [2] I. Timrov, *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 155139 (2012).
- [3] J. Faure, *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 075120 (2013).
- [4] T. Suemoto, *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 224302 (2013).

【論文・学会発表】

- (1) 日本物理学会 2014 年春季大会「半金属 Bi における赤外超高速発光の観測」
- (2) 日本物理学会 2015 年春季大会「半金属 Bi,Sb における赤外超高速発光の観測」(予定)