

# 佐賀大学ビームラインの概要と光半導体材料研究

高橋和敏、今村真幸、山本勇、斎藤勝彦、東純平、郭其新  
佐賀大学 シンクロトロン光応用研究センター

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センターは、九州地域の大学や国内外の研究教育機関との連携によるシンクロトロン光応用研究および関連する研究教育活動などを行うことを目的の1つとして掲げ、SAGA-LSの開所時からナノスケール表面界面ダイナミクスビームライン(BL13)を整備し、利用を継続している。ビームラインは平面型アンジュレータまたは偏向部を光源とする2つの実験ステーションから構成されており、現在、約34~850eVまたは2~150eVのシンクロトロン光と、エンドステーションに設置した短パルスレーザーを用いた光電子分光測定、吸収、蛍光測定などを主な手法として、各種の機能性材料やナノ物質などの表面界面の電子状態分析を行うことが可能となっている。2つのステーションに設置の光電子分析装置はいずれもレンズ部で電子軌道を偏向させる2次元角度分解型である。本装置は、シンクロトロン光の光子エネルギー走査と合わせることによる3次元的なバンド分散の同定や、フェルミ面マッピングでの円2色性を通じた軌道およびスピン角運動量状態の解明に有用である。また、低エネルギー領域を用いるステーションには紫外可視分光器を設置しており、深紫外領域での励起による種々の光半導体材料の評価を行うことができる。

図に、スピントロニクス応用とも関連して高い関心を集めているBi(111)上の表面電子状態について、広い波数範囲でCD-ARPESマッピングを測定した結果を実験配置の模式図とともに示す。Bi(111)表面のS1およびS2表面状態は、そのスピンおよび軌道角運動量に起因するもののみではなく、バルク結晶の対称性も反映した特有の2色性を示すことが見出された。また、S2およびS3状態においては、幾何学配置と電子状態の2次元性に基づいて記述されると考えられる $\theta_x$ 方向において節を示す2色性が観測されることがわかった。また、講演では赤外域においても高い透過性を持つ透明導電性材料である $Cd_xZn_{1-x}O$ の3次元バンド構造についても紹介する。

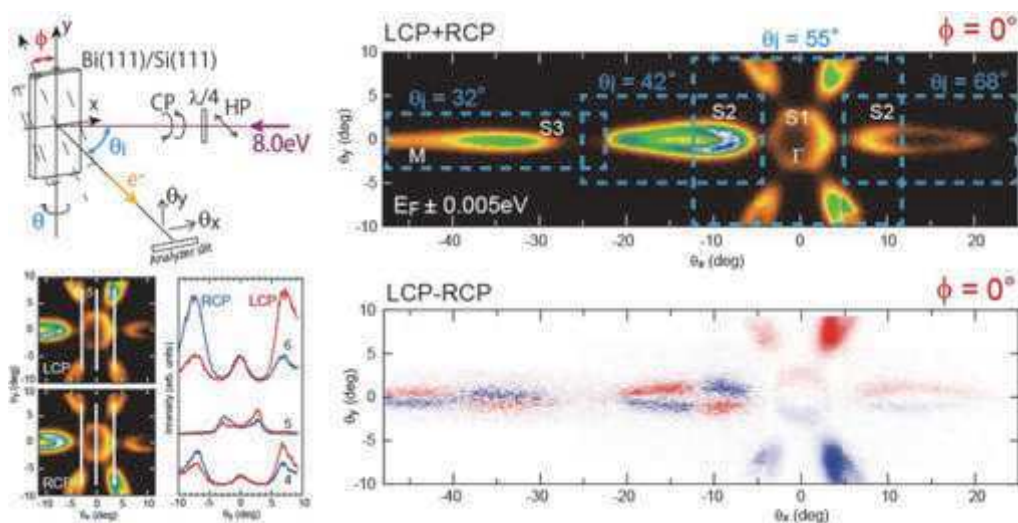


図1. Bi(111)表面のCD-ARPESマッピング

# 佐賀大学ビームラインの概要と 光半導体材料研究

佐賀大学  
シンクロトロン光応用研究センター

高橋和敏

## Acknowledgments

ビームライン 今村真幸

レーザー, 時間分解 山本勇、東純平

デバイス作製 斎藤勝彦、郭其新

近藤祐治、池永英司、丁剣、山重寿夫、杉山陽栄、小川浩二

鎌田雅夫、小川博司

山本樹(KEK-PF)、大熊春夫(SPring8)

P. Baltzer (MB Scientific AB)

UVSOR staff、SAGA-LS staff

文部科学省特別経費(プロジェクト) H28~(6年間予定)

「九州地域シンクロトロン光活用拠点におけるイノベーション技術開発と人材育成」  
「超顕微科学研究拠点事業」(阪大、九大、生理研、佐賀大)

科研費 16K13726, 26286008

150520 SAGALS総報告会

2

## Outline

### 1. 佐賀大学ビームラインの概要

設備、利用状況、体制

### 2. 光半導体材料の電子状態分析

Bi(110)原子層の2次元バンド構造

Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Oの3次元バンド構造

### 3. まとめと展望

150520 SAGALS総報告会

3

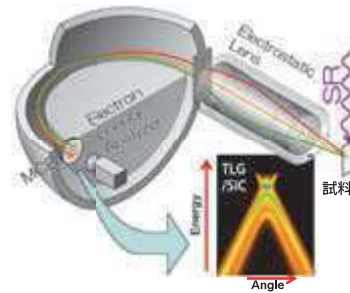
## 角度分解光電子分光 (ARPES)

光電子のエネルギー・角度分布を測定

→ バンド分散関係  $E(k_x, k_y, k_z)$  を実験的に決定

### バンド分散関係 $E(k)$

金属・半導体材料の  
機能の起源



角度分解光電子スペクトル

$I(E_e, \theta)$

エネルギー保存則

$$E_0 = h\nu - E_k - \phi$$

運動量保存則

$$k_{\parallel} = K_{\parallel}$$

$$= (2m_e E_e / \hbar)^{1/2} \sin \theta$$

バンド分散関係

$E(k)$

スピン検出器

超短パルスレーザー

$E(k, \sigma, \theta)$

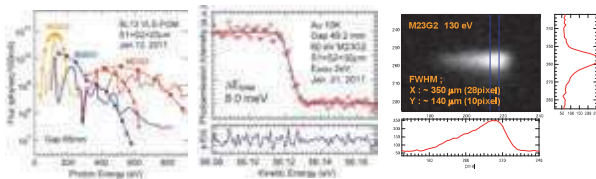
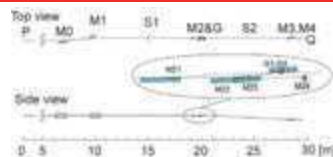
150520 SAGALS総報告会

4

## BL13 VLSステーション：概要

Planar type Undulator(2011.1~)

Number of Periods 24  
Period Length 86 mm  
Total Length 2125 mm  
Remnant Field 1.3 T  
Magnetic Gap 35.0 - 100 mm  
( $h\nu_{1st} = 26 - 197\text{eV}$ )



150520 SAGALS総報告会

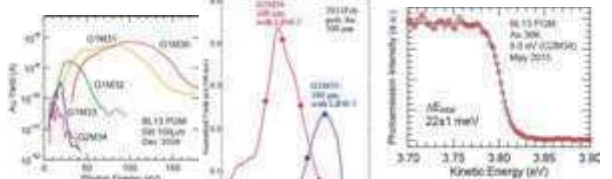
5

## BL13 PGMステーション：概要

光源点:  
偏向電磁石 0.5°

集光点1 (Q1)  
吸収、蛍光測定

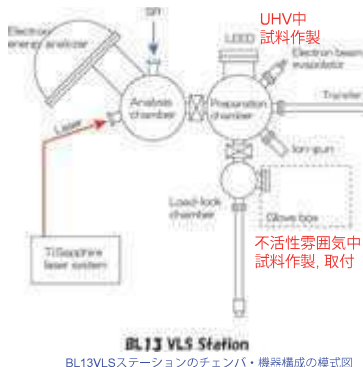
集光点2 (Q2)  
光電子分光測定



150520 SAGALS総報告会

6

## エンドステーション概要



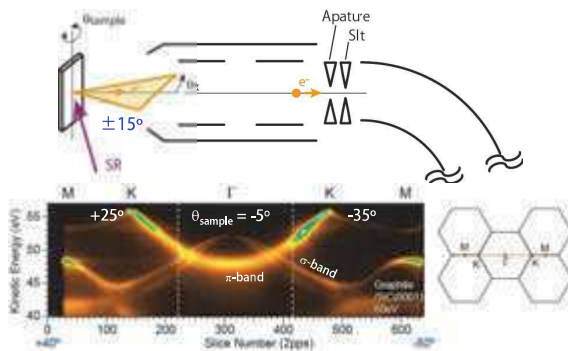
- <主要な機器>  
測定室  
光電子分析装置  
MB Scientific, A-1 + Lens4 (#0012)  
Ti: サファイアレーザー装置  
Coherent, Reg-A9000, Chameleon  
循環型ヘリウム冷凍機  
Iwatani, cryo-mini (D510),  $T_{min}=10K$   
準備室  
イオンズパツタ銃  
ULVAC-Phai, USG-5  
電子衝撃加熱型蒸着源  
Omicron, EFM-3  
低速電子線回折装置  
OCI, BDL600IR  
その他  
試料破断機構、水晶振動子顕微鏡  
ガス導入(バリアブルフローバルブ)  
試料加熱(直接送電など)  
ロードロック室  
グローブボックス  
試料ストック機構  
home-made, 6コ

190520 SAGALS総報告会

7

## バンド分散測定の配置

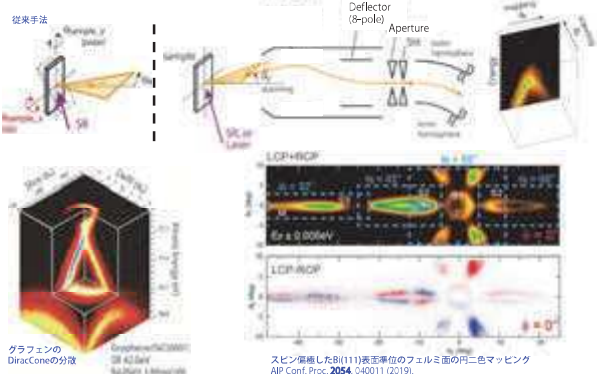
$\theta_{\text{sample}}$ についての同時測定と試料回転 $\theta_{\text{sample}}$ により、高対称線上バンド分散の高効率測定



8

## 2次元マッピング型電子レンズ : A-1 Lens4

M8 SCIENTIFIC AB  
2013, 2014



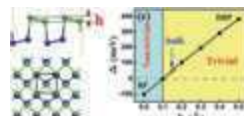
190520 SAGALS総報告会

9

## グラフェン上Bi(110)超薄膜のARPES実験

### ビスマス (Bi)

長いフェルミ波長、小さな有効質量 → 量子サイズ効果, 半金属-半導体転移  
大きな原子質量 → 表面ラジバ効果



Y. Liu *et al.*, Nano Lett. 15, 80 (2015).

最近、1 BL 膜の2次元トポロジカル絶縁体相への転移が予測  
-- buckling, 電荷移動、電界効果、膜厚に依存

### グラフェン --- $sp^2$ 結合した2次元の炭素シート

- 熱的安定性、機械的強度、不活性表面、平坦性
- $\Gamma$ 点付近は $E_F \sim 3.7\text{eV}$ ( $\sigma$ バンド上端)においてバンドがない

目的: SiC上エピタキシャルグラフェンを基板としてBi超薄膜を作製し、広い波数範囲についてバンド分散を明らかにする。

190520 SAGALS総報告会

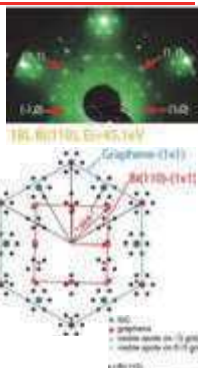
10

## 実験

### 試料作製

基板: 3層グラフェン / 4H-SiC(0001)  
(熱分解法,  $0^\circ$ -off, SiCrystal AG, CMP treated)

- 基板の清浄化: UHV中アニール ( $T_{\text{subst}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $\sim 10\text{hrs}$ )
- ↓
- Bi蒸着とアニール処理  
 $T_{\text{subst}} = -170^\circ\text{C}$ ,  $2 \times 10^{-8}$  Pa  
蒸着レート  $\sim 0.01$  BL/min (1BL = 18.5 atoms/nm<sup>2</sup>)  
 $\Theta = 0.19$  BL → 1BL islands  
 $\Theta = 0.57$  BL →  $T_{\text{anneal}} = 25^\circ\text{C}$ , 30min → 2BL islands  
 $\Theta = 0.85$  BL →  $T_{\text{anneal}} = 80^\circ\text{C}$ , 60min → 3BL islands



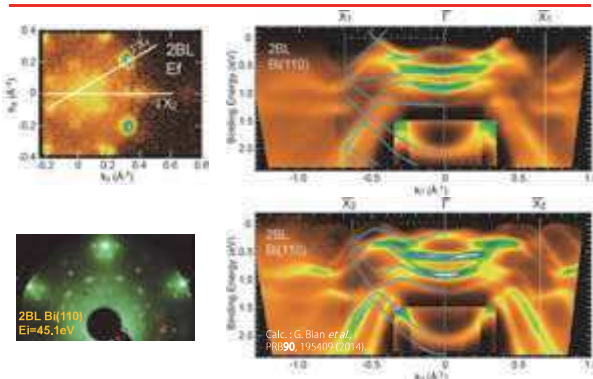
### 測定

LEED測定  
C 1s, Bi 4f, 5d 内殻PES ( $h\nu = 680\text{eV}$ ,  $70\text{eV}$ , @40K)  
ARPES測定 ( $h\nu = 15\text{eV}$ , @40K)

190520 SAGALS総報告会

11

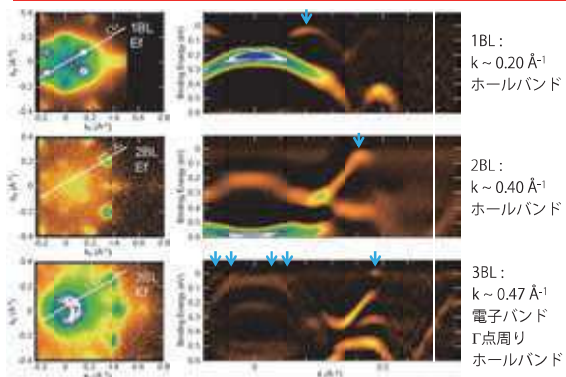
## ARPES 2BL: 15eV 励起



190520 SAGALS総報告会

12

### Γ-X<sub>1</sub>上バンド分散の詳細



190520 SAGALS#東報告会

13

### まとめ

Bi(110)超薄膜を3層グラフェン上に作製し、ARPES測定によりバンド分散を明らかにした。

- 蒸着量とアニール処理条件に応じて、1~3BLのBi(110)島状超薄膜を作製することができた。

LEED測定 → Gr. Armchair || Bi Zigzag ±2°  
ARPESマッピング × 3 domains

- 広い波数範囲についてバンド分散を決定した。  
1BL: k ~ 0.20 Å<sup>-1</sup> (on ΓX<sub>1</sub>, ホールバンド)  
2BL: k ~ 0.40 Å<sup>-1</sup> (on ΓX<sub>1</sub>, ホールバンド)  
3BL: k ~ 0.47 Å<sup>-1</sup> (on ΓX<sub>1</sub>, 電子バンド), Γ点周りのホール面
- グラフェンとBi超薄膜の間に有意な電荷移動はない。  
良質なBi(110)膜の形成のためには、平坦かつdangling bondが無い (Biとの化学結合を形成しない)基板であることが重要

190520 SAGALS#東報告会

14

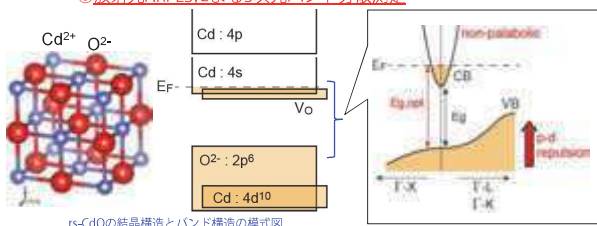
### Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O(001)の3次元バンド構造

Sci. Rep. in press

高橋, 今村, 齋藤, 郭, J.H. Chang, 田中(佐大理工), K.M. Yu(香港市大), W. Walukiewicz(LBNL, UCB)

金属酸化物半導体 : 透明性 + 導電性

CdO -- 小さな有効質量のため赤外域透過率が高い (△ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn))  
Znとの混晶化での格子定数減少によりバンドギャップが増加  
×酸素空孔などのため縮退半導体となり光学測定からのE<sub>g</sub>評価が難しい  
→ ◎放射光ARPESによる3次元バンド分散測定



rs-CdOの結晶構造とバンド構造の模式図

190520 SAGALS#東報告会

15

### Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O(001)の3次元バンド構造

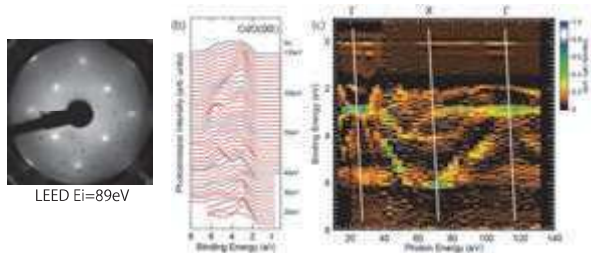
Sci. Rep. in press

[試料作成] 基板: MgO(001)単結晶

酸素プラズマ援用MBE, T<sub>subst</sub> = 250°C, 膜厚 100 nm

[測定] UHV中350°Cアニールで清浄化

内殻 hv = 700 eV, バンド分散 hv = 14-130 eV, T<sub>measure</sub> = 室温

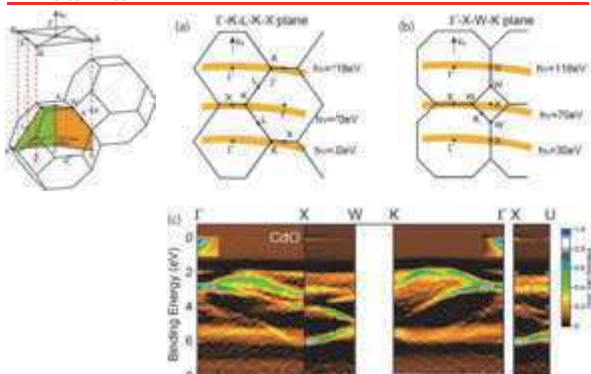


190520 SAGALS#東報告会

16

### Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O(001)の3次元バンド構造

Sci. Rep. in press

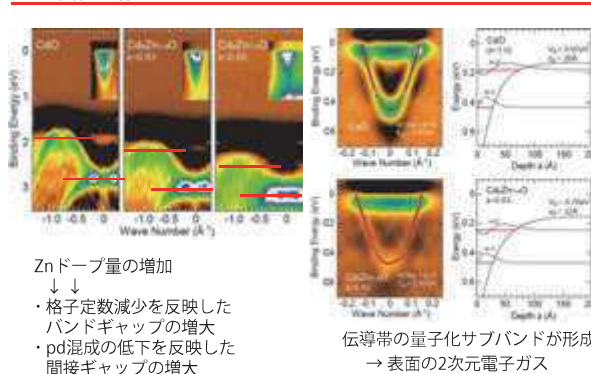


190520 SAGALS#東報告会

17

### Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O(001)の3次元バンド構造

Sci. Rep. in press



Znドーパ量の増加

- ↓ ↓
- 格子定数減少を反映したバンドギャップの増大
- pd混成の低下を反映した間接ギャップの増大

伝導帯の量子化サブバンドが形成  
→ 表面の2次元電子ガス

190520 SAGALS#東報告会

18

## まとめ：Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O(001)の3次元バンド構造

Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (x=1, 0.83, 0.60) について、14-130eVでのARPES測定により3次元バンド分散を明らかにした。

- Znドーパ量の増加とともに、直接および間接ギャップが増加するが伝導帯底は大きな変化はしない。

$$E_{g, \text{direct}} = 1.79, 2.03, 2.0 \text{ eV}$$

$$E_{g, \text{indirect}} = 0.78, 1.09, 1.2 \text{ eV} \quad ; \text{pd-repulsionの減少}$$

- 表面バンドベンディング領域への2次元電子ガス形成。

$$\text{バルクキャリア濃度} : 2\text{-}3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{バンドベンディング} : 0.8\text{-}1.1 \text{ eV} \rightarrow z_0 \sim 30 \text{ \AA} \text{ の閉じ込めポテンシャル}$$

→ 伝導特性に大きな寄与

## まとめ

BL13佐賀大学ビームラインにおいて、VUV/SX領域での光電子分光実験、レーザーとの組合せによる光励起ダイナミクス研究を進めている。

- 角度分解光電子分光による光機能材料の電子状態解明

- 低次元電子系の電子ダイナミクス解明

- 分子デバイスに向けた構造と電子状態解明

ビームラインを設置していることの強み (距離、時間、継続性) を活かし、研究、教育を進展させたい。