

佐賀大学ビームラインにおける電子材料研究

高橋 和敏

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と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 および 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、蛍光測定が可能である[1,2]。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ワイドギャップ半導体材料の光学特性の評価を行うこともできる。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することができる 2 次元角度分解型であり、高エネルギー分解能での内殻スペクトルの測定に加えて、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が可能であり、次世代のパワーデバイス[3]、画像センサ[4]、光半導体材料[5]、新規低次元材料[6]での界面化学状態やバンド構造の決定に強力な設備である。

rocksalt(rs)構造の CdO は、電子有効質量が小さいために、赤外域でも高い透過率を示す透明導電性材料である。14~130eV の光子エネルギー範囲で行った ARPES 測定からは、Zn との混晶化において伝導帯底の位置や有効質量は大きく変化しないのに対し、価電子帯は格子定数の減少と pd 混成の減少を反映して高結合エネルギー側にシフトするとともに間接ギャップが大きくなることや、表面領域の厚さ約 30Å の電荷蓄積層のために、伝導帯は量子化サブバンドを形成することを見いだした[5]。これらの量子化サブバンドは異種材料との接合などにより電荷量を制御することが出来る。例えば、Bi₂O₃/CdO 界面の形成においては、CdO 表面のバンドベンディングは約 0.5eV 増加することや、量子化サブバンドは清浄表面での有効質量を保持しながら約 0.3eV 高結合エネルギー側にシフトすることを同定した。

- [1] K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, J. Azuma, K. Ogawa, M. Kamada, H. Ohkuma, and S. Yamamoto, J. Phys.: Conf. Ser. 425, 072007 (2013).
- [2] K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, and J. Azuma, AIP Conf. Proc. 2054, 040011 (2019).
- [3] N. C. Saha, K. Takahashi, M. Imamura, and M. Kasu, J. Appl. Phys. 128, 135702 (2020).
- [4] A. Suzuki, K. Takahashi, R. Okuyama, T. Kadono, K. Kobayashi, R. Hirose, A. Onaka-Masada, Y. Koga, and K. Kurita, J. Electrochem. Soc. 167, 127505 (2020).
- [5] K. Takahashi, M. Imamura, J. H. Chang, T. Tanaka, K. Saito, Q. Guo, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, Sci Rep 9, 8026 (2019).
- [6] Y. Tsujikawa, M. Sakamoto, Y. Yokoi, M. Imamura, K. Takahashi, R. Hobara, T. Uchihashi, and A. Takayama, AIP Advances 10, 085314 (2020).

佐賀大学
シンクロトロン光応用研究センター
高橋和敏

Outline

1. 佐賀大学ビームラインの概要
設備、利用状況
2. 光電子分光法による電子状態分析
 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ の3次元バンド構造
 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CdO}$ 界面の2次元電子ガス
 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ の表面構造と3次元バンド構造
3. まとめと展望

210823 SAGALS成果報告会

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

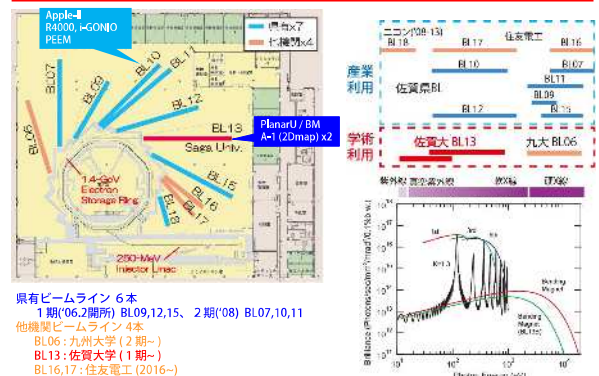
CdO H.C. Jang、田中徹、K. M. Yu、W. Walukiewicz
SiGe 梅田裕稀、高井良真里奈、生駒嘉史、荒井康智

文部科学省特別経費(プロジェクト分) H28～R03
「九州地域シンクロト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 26286008, 16K13726, 20K03821

210823 SAGALS成果報告会

3

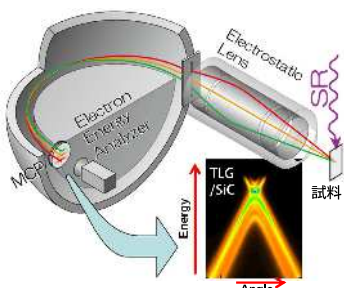
SAGA-LS内 ビームラインの現状



210823 SAGALS成果报告会

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

↓ $I(E, \theta)$

エネルギー保存則
 $E_b = h\nu - E_c - \phi$

運動量保存則
 $k_{\parallel} = K_F$
 $= (2m_e E_b / \hbar)^{1/2} \sin \theta$

↓ バンド分散関係
 $E(k)$

↓ スピン検出器
超短パルスレーザ

↓ $E(k, \sigma, \theta)$

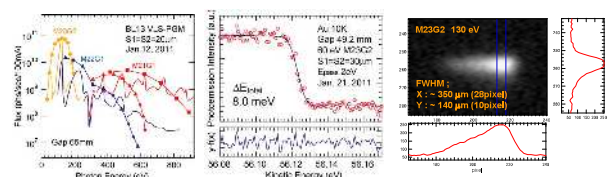
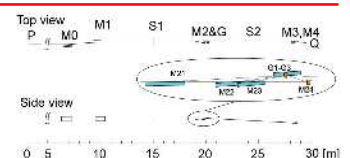
210823 SAGALS成果報告会

5

BL13 VLSステーション：概要

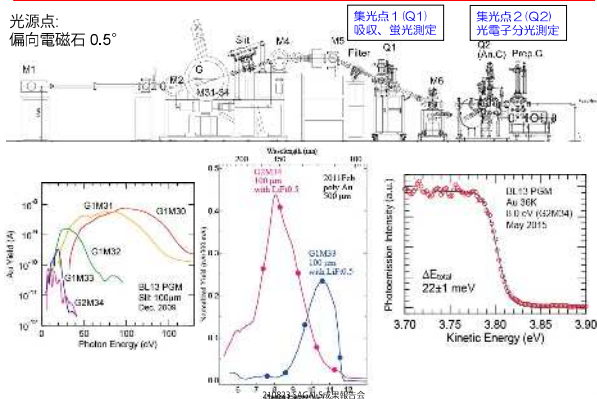
Planar type Undulator(2011.1~)

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

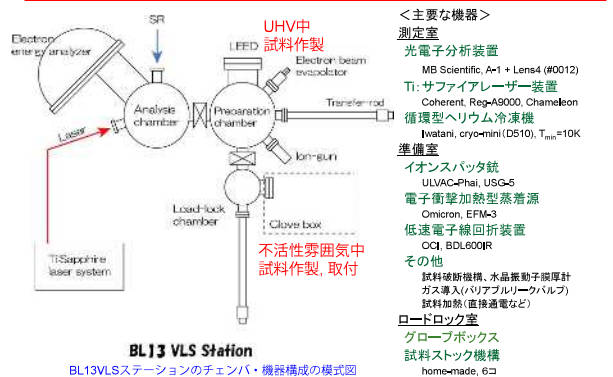


210823 SAGALS成果報告会

BL13 PGMステーション：概要



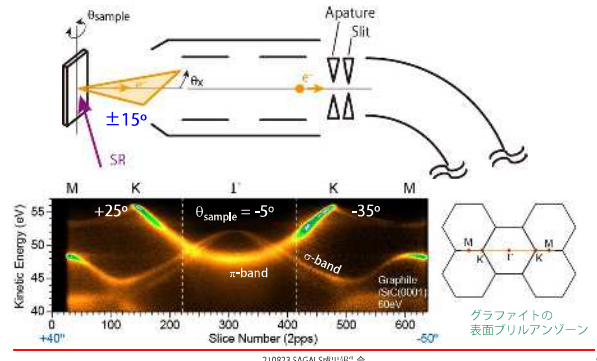
エンドステーション概要



- <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 (DS10), T_{min}=10K
- 準備室
- イオンスパッタ銃
 - ULVAC-Phai, USQ-5
 - 電子衝撃加熱型蒸着源
 - Omicron, EFM-3
 - 低速電子線回折装置
 - OQI, BDL600R
 - その他
 - 試料破断機構、水晶振動子顕微鏡計
 - ガス導入(ハ)アプルリークバルブ
 - 試料加熱(直接通電など)
- 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

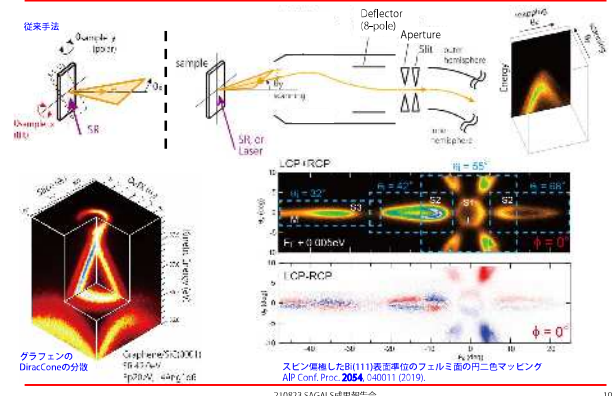
バンド分散測定の配置

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



2次元マッピング型電子レンズ : A-1 Lens4

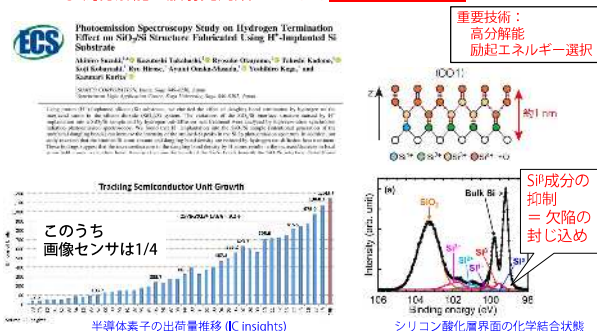
2013, 2014



高感度シリコン画像センサ

A. Suzuki et al.
J. Electrochem. Soc. 167,
127505 (2020).

課題：ノイズ低減=不要電子の原因元素や欠陥の封じ込めがカギ
→ ◎ 高分解能の放射光内殻PESによる化学結合状態分析



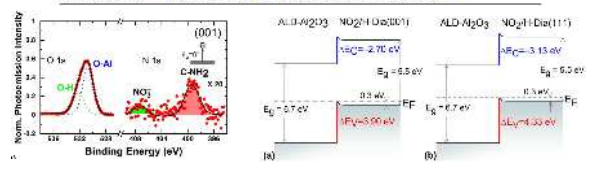
ダイヤモンド半導体の伝導特性の起源

Journal of Applied Physics

Observation of nitrogen species at Al₂O₃/NO₂/H-diamond interfaces by synchrotron radiation x-ray photoemission spectroscopy

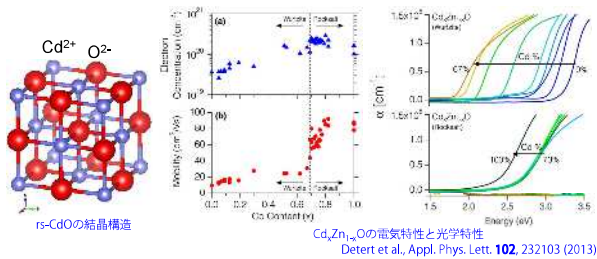
Chen et al. Appl. Phys. 128, 135702 (2020) doi: 10.1063/1.5124046
Submitted: 3 August 2020 Accepted: 11 September 2020
Published Online: 1 October 2020

Nirley Chandra Sena, Kazutoshi Takemashi, Masaki Imamura, and Makoto Kasu



透明導電性酸化物

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ $\text{SnO}_2:\text{F}$ CdO -- $E_g = 2.3 \sim 2.6 \text{ eV}$, $n = 10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
 小さな有効質量のため赤外域透過率が高い
 Zn での置換 → バンドギャップが増大
 Zn 30%まで、高キャリア濃度と高移動度を
 示すrs構造を保持

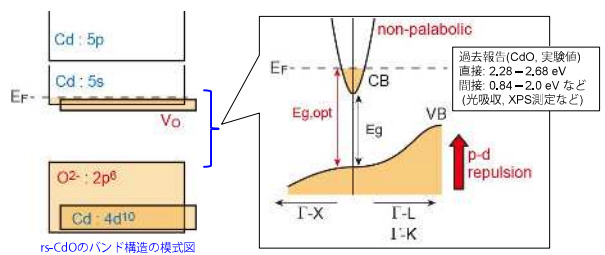


210823 SAGALS研究会報告会

13

CdOのバンド構造

伝導帯 : $\text{Cd } 5s, 5p$ 酸素空孔などのため縮退半導体
 価電子帯 : $\text{O } 2p$ --- キャリア濃度によって光学ギャップが変化
 ・光学測定からのバンドギャップ評価が難しい (Burstein-Moss effect)
 ・p-d混成による間接ギャップの形成
 → 今回: 放射光ARPESによる3次元バンド分散測定



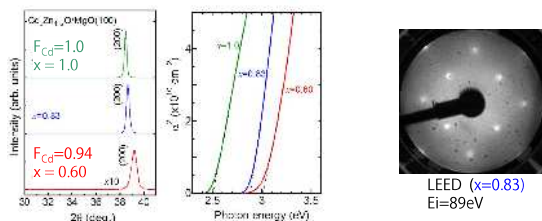
210823 SAGALS研究会報告会

14

実験

Sci. Rep. 9
8026 (2019).

[試料作製] MBE法 (K-セル(Cd (6N), Zn (7N)), 酸素ラジカル源)
 $\text{MgO}(001)$ 基板, $T_{\text{subst}} = 250^\circ\text{C}$, 成長速度 1 nm/min , 膜厚 100 nm
 [試料評価] RHEED, XRD, EDX, 可視吸収
 ホール測定 → $n \sim 2.3 \sim 6.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\mu \sim 25 \sim 62 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
 [測定] UHV中 300°C アニールで清浄化, LEED
 内設 $h\nu = 700 \text{ eV}$, バンド分散 $h\nu = 14 \sim 130 \text{ eV}$, $T_{\text{measure}} = \text{室温}$

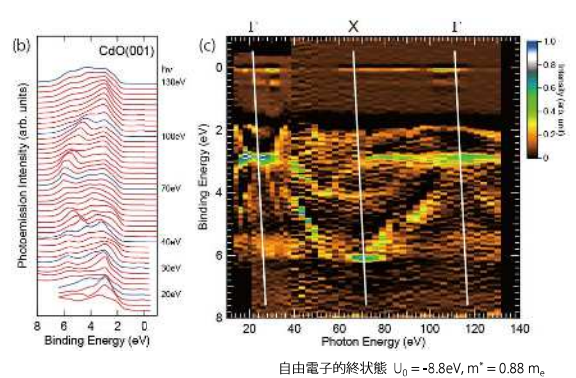


210823 SAGALS研究会報告会

15

垂直放出スペクトル (14 – 130eV)

Sci. Rep. 9
8026 (2019).

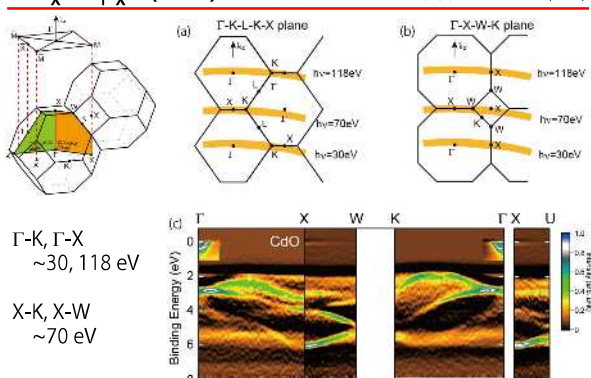


210823 SAGALS研究会報告会

16

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}(001)$ の3次元ARPES測定

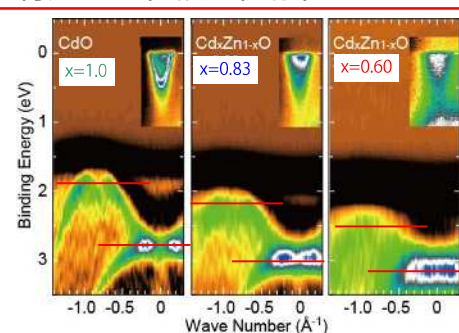
Sci. Rep. 9
8026 (2019).



210823 SAGALS研究会報告会

17

VBM付近のZn置換量依存性

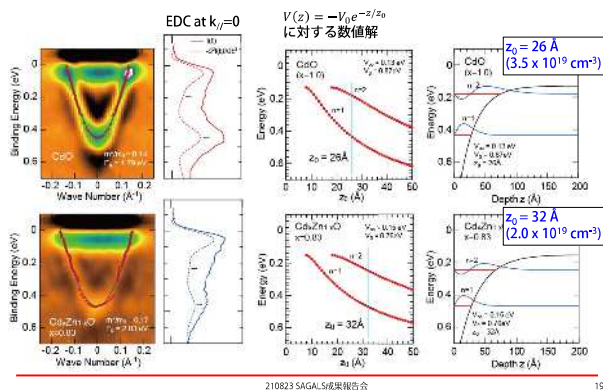


Zn置換量 → 格子定数減少を反映したバンドギャップの増大
 の増加
 ・p-d混成の低下を反映した間接ギャップの増大

210823 SAGALS研究会報告会

18

伝導帯サブバンドのエネルギー固有値



まとめ：rs-Cd_xZn_{1-x}O(001)の3次元バンド構造

rs-Cd_xZn_{1-x}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置換量の増加とともに、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。

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

$$E_{g, \text{indirect}} = 0.78 \rightarrow 1.09 \rightarrow 1.2 \text{ eV} \quad \text{p-d 混成の減少}$$

- 表面バンドベンディング領域への2次元電子ガス形成。

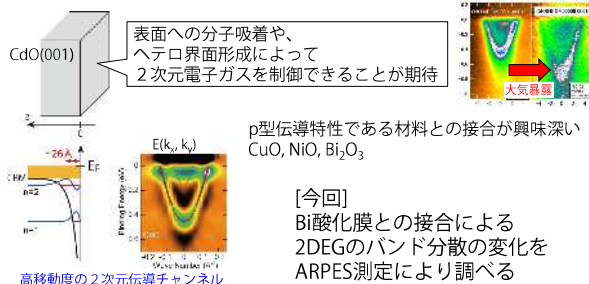
バルクキャリア濃度： $2\text{--}3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
バンドベンディング：0.8–1.1 eV $\rightarrow z_0 \sim 30 \text{ \AA}$ の閉じ込めポテンシャル
 $\rightarrow$ 表面キャリア濃度： $3\text{--}4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

K. Takahashi et al.,
Sci. Rep. **9**, 8026 (2019).

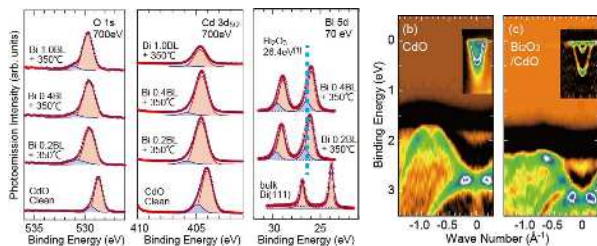
210823 SAGALS 成果報告会 20

ヘテロ構造作製による2次元電子ガスの制御

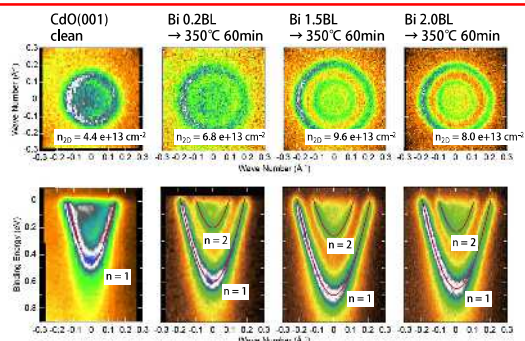
rs-CdO(001) : n型縮退半導体 ($E_c = E_F - 0.13 \text{ eV}$)
表面のバンドベンディング (0.74 eV, $z_0 \sim 26 \text{ \AA}$ (~ 11 原子層))
小さな有効質量を持つ2次元電子ガス



内殻スペクトル、価電子帯



Bi-oxide/CdO界面の伝導帯サブバンド



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。

- 高分解能内殻光電子分光による化学状態解明
- 角度分解光電子分光による光機能材料のバンド構造解明
- 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)
これまでの利用支援の実績 (地方から知を創出できる体制) を活かし、研究、教育を進展させたい。

210823 SAGALS 成果報告会 24