

時間領域 THz 分光を用いた半金属 Bi 超薄膜の キャリアダイナミクス

横田耕一郎^A、片山郁文^B、武田淳^A、韓貴^C、D. McCarthy^C、長尾忠昭^C、北島正弘^D

横浜国立大学大学院工学府物理情報工学専攻^A

横浜国立大学学際プロジェクト研究センター^B

物質・材料研究機構 WPI-MANA^C

防衛大学校理工学部応用科学群応用物理学科^D

Carrier dynamics in ultrathin films of semimetal Bi studied with terahertz time-domain spectroscopy

K. Yokota^A, I. Katayama^B, J. Takeda^A, H. Gui^C, D. McCarthy^C, T. Nagao^C, M. Kitajima^D

Department of Physics, Yokohama National University^A

Interdisciplinary Research Center, Yokohama National University^B

WPI-MANA, National Institute for Materials Science^C

Department of Applied Physics, National Defense Academy^D

We have studied the carrier dynamics of Bi(001) ultrathin films using broadband terahertz time-domain spectroscopy. The absorption due to the free carriers has been observed from 0.5 - 4THz, which is well reproduced with the Drude-model. The estimated plasma frequency and damping constant are almost independent of temperature but strongly depend on the thickness. The thickness dependence can be explained in terms of the model assuming thin metallic surface, which is consistent with the angle-resolved photoemission spectroscopy and conductivity measurements previously reported.

1. はじめに

半金属ビスマス (Bi) は反磁性効果が強く、電気抵抗やホール係数が高いなど興味深い性質を持つ。また近年では、Bi超薄膜の膜厚依存性に注目が集まっており、ナノ構造制御を通じた物性制御のモデル物質として盛んに研究が行われている。例えば、20-30nm程度を境に半金属-半導体転移が起こるといった報告や[1]、1-2nm程度を境に構造相変態とそれに伴った電子状態変化を生じるといった報告がされている[2]。また、表面の電子状態についても興味深い性質が

観測されており、Rashba効果による表面電子状態のスピン軌道分裂や[3,4]、表面が高密度金属状態であるという報告もなされている[3,5]。このようなBi超薄膜の特異な電子状態変化を探るためにはプラズマ周波数近傍の光学応答を見るのが直接的である。

そこで我々は、Bi超薄膜の膜厚依存性や表面電子状態に着目し、時間領域THz分光法を用いて半金属Bi超薄膜のキャリア特性を明らかにすることを目的とした。THz領域はプラズマロンと呼ばれる新奇な素励起や半金属-半導体転移に伴うギャップの存

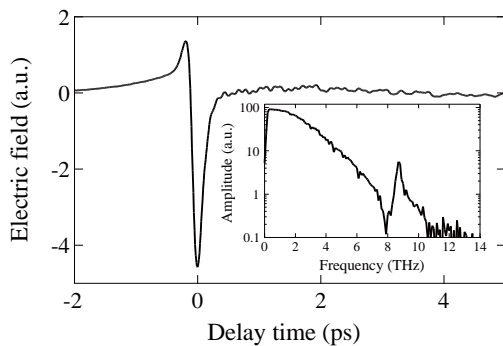


図1. THz波の時間波形とスペクトル

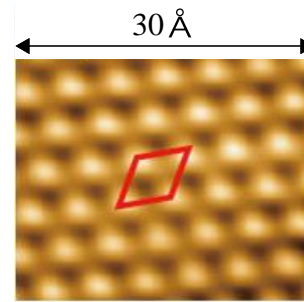


図2. 膜厚17BL(1BL=0.39nm)のBi(001)超薄膜のSTM画像[7]

在が予想されることから、Bi超薄膜の電子状態を探る上で重要な周波数領域である。

2. 実験方法と試料

本研究で用いた時間領域THz分光法とは、試料を透過したTHz波の電場を時間分解計測し、その波形をフーリエ変換することで周波数ごとの振幅と位相を得る分光法である。この測定で得られる複素透過率を解析に用いることで、複素誘電率や複素屈折率の周波数依存性をKramers-Kronig変換なしに直接得ることができる。

光源にはフェムト秒Ti-Sapphireレーザー(中心波長：800nm、パルス幅：<20fs、パワー：400mW、繰り返し：80MHz)を用い、THz波の発生・検出には光伝導アンテナを反射配置で用いた[6]。THz波の電場波形は光学遅延ステージを用いて検出アンテナに到達するプローブ光とTHz波の時間差を調整することで計測した。図1にTHz波の時間波形とスペクトル(挿入図)を示す。図から~10THzの広帯域で透過スペクトル測定が可能であることがわかる。また、THz波の光路は水蒸気の吸収を避けるために窒素パージを行った。

試料の作成法は、超高真空チャンバー

($\leq 7 \times 10^{-11}$ Torr)中で、Siを1500Kに抵抗加熱することでSi(111)-7×7清浄表面基板を作成し、その上に室温でBiを蒸着した。蒸着初期には[012]方向を向いた立方晶の相が形成されるが、1-2nm程度を境に膜全体が(001)相へと同素変態を起し、(001)相が形成される[2]。その後は層状構造による2次元成長が進行し、結晶性の高い平坦な膜が形成される。図2に実験で使用したBi(001)超薄膜のSTM画像を示す。図より高品位のBi超薄膜が得られていることがわかる。実験では10nm、20nm、40nmの3つの試料に対して、THz透過スペクトルの温度変化を測定した。また、それらを比較することでBi超薄膜における表面キャリアのダイナミクスを議論する。

3. 実験結果と考察

図3(a)に膜厚40nmのBi超薄膜の室温における透過率とその位相を示す。図を見ると、透過率は低周波に向けて少しずつ減少しており、測定範囲では半金属-半導体転移に伴ってTHz領域に現れると予想されるギャップ構造($E_g \approx 40$ meV[1])は観測されなかった。この結果を詳細に議論するために、Bi超薄膜の複素誘電率を次のようにして求めた。

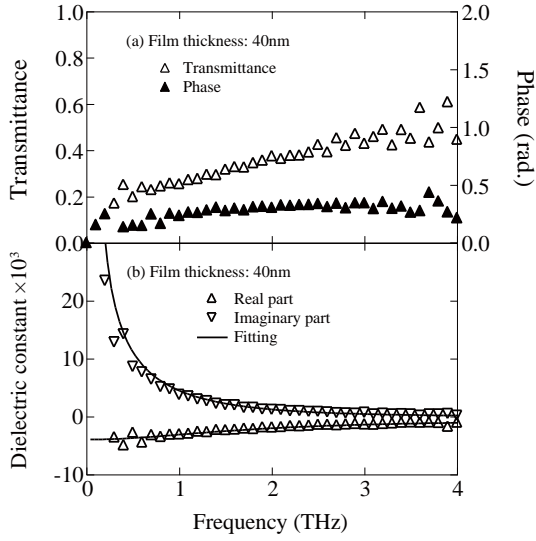


図3. 膜厚40nmのBi超薄膜の室温における (a) 透過率と位相 (b) 複素誘電率とフィッティング

厚さ d の薄膜の透過率は多重反射を考慮して、

$$T = \frac{T_1 T_2 e^{ikd}}{1 - R_1 R_2 e^{2ikd}} = \frac{4n_1}{(n_1 + 1)(n_1 + n_2)e^{-ikd} - (n_1 - 1)(n_1 - n_2)e^{ikd}} \quad (1)$$

$$\cong \frac{2}{n_2 + 1 - i\omega n_1^2 d/c} \quad (d \rightarrow 0, n_1^2 d = \text{const})$$

で表される。ここで、 k は膜中の光の波数、 n_1 はBi超薄膜の複素屈折率、 n_2 はSi基板の屈折率、 R_1, T_1 は真空とBi超薄膜の境界、 R_2, T_2 はBi超薄膜とSi基板の境界での反射率と透過率であり、

$$R_1 = \frac{n_1 - 1}{n_1 + 1}, T_1 = \frac{2}{n_1 + 1} \quad (2)$$

$$R_2 = \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2}, T_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2}$$

と表せる。(1)式を求める際には、膜厚が非常に薄いことを考慮して $d \rightarrow 0$ の極限を取っている。(1)式と薄膜がない場合の透過率 $T_0 = 2/(n_2 + 1)$ との比を取ることによってBi超薄膜の複素透過率は、

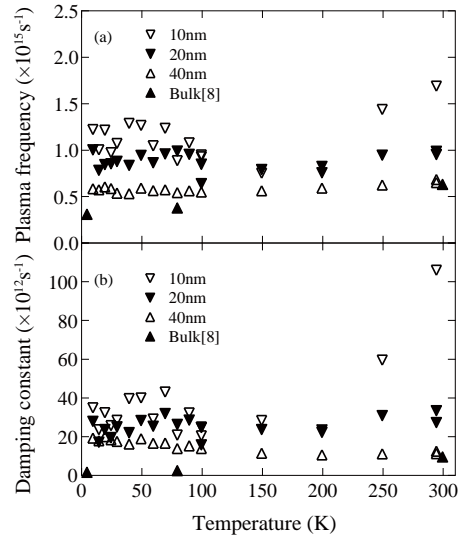


図4. (a) プラズマ周波数の温度依存性 (b) 減衰定数の温度依存性

$$\frac{T}{T_0} = \frac{1}{1 - i\omega n_1^2 d / ((n_2 + 1)c)} \quad (3)$$

と書ける。したがって、 $n_1^2 = \varepsilon$ より複素誘電率を算出できる。

$$\varepsilon = \frac{i(n_2 + 1)c}{\omega d} \frac{1 - T/T_0}{T/T_0} \quad (4)$$

これに実験から得られた複素透過率を代入すると図3(b)のように実部と虚部が得られた。THz領域ではギャップ構造が観測されず、金属的であると考えられることから、Drudeの誘電分散式

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad \left(\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}, \gamma = \frac{1}{\tau} \right) \quad (5)$$

を用いてフィッティングした。 ε_∞ は誘電定数、 ω_p はプラズマ周波数、 γ は減衰定数を表している。典型的なフィッティング結果を図3(b)に示す(実線)。これから、プラズマ周波数と減衰定数を各温度・膜厚で求めることができる。

図4(a)に各膜厚のプラズマ周波数の温度依存性を示す。特に薄い膜厚の試料でデー

タのばらつきが大きい、これは膜厚が薄くなる程、レーザーの揺らぎによる振幅や位相の変化が大きく影響するためである。ここで膜厚依存性に着目すると、膜厚が薄くなるにつれてプラズマ周波数が増大していることがわかる。これは表面に金属相が形成されており、膜厚が薄くなると共に表面の占める割合が大きくなり、平均的なキャリア密度が上がるためと考えられる。そこで、プラズマ周波数の平均からキャリア密度を求め、膜厚依存性を抽出した。そして、Bi超薄膜の最外層(0.4nm)が高密度金属であると考え、最外層を表面、その他をバルクと見なすことにより、キャリア密度 n を

$$n = \frac{n_s d_s + n_B (d - d_s)}{d} \quad (d > d_s) \quad (6)$$

として、そこから表面キャリア密度 n_s を求めた。ここで、 n_s は表面のキャリア密度、 $n_B = 2.75 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ はバルクのキャリア密度 [9]、 $d_s = 0.4 \text{nm}$ は表面の厚さ、 d はBi超薄膜全体の厚さを表している。見積もられた値は $n_s = 4.41 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ となり、バルクのキャリア密度より2桁大きくなった。これはARPESによるフェルミ面の大きさから見積もられるキャリア密度に近い値であり [3]、このモデルが妥当であることを裏付けている。

一方、図4(b)に各膜厚の減衰定数の温度依存性を示す。図を見ると、減衰定数も温度依存が余りなく、膜厚が薄くなるにつれて増大していることがわかる。これは表面においては、界面散乱、キャリア-キャリア散乱がバルクに比べて大きく、その寄与が増大したためであると考えられる。

4. まとめ

我々は、時間領域THz分光法を用いて、10nm、20nm、40nmの3つのBi超薄膜に対して透過スペクトルの温度変化測定を行った。その結果、Bi超薄膜の半金属-半導体に転移に伴って現れると予想されるギャップ構造はTHz領域には観測されなかった。また、測定で得られた複素透過率を用いて複素誘電率を求め、それをDrudeの誘電分散でフィッティングすることで、膜厚が薄くなると共にキャリア密度が増大していることがわかった。これは表面に金属相が形成されているからだと考えられる。

参考文献

- [1] C. A. Hoffman, et al., Phys. Rev. B **48**, 11431 (1993)
- [2] T. Nagao, et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 105501 (2004)
- [3] T. Hirahara, et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 146803 (2006)
- [4] T. Hirahara, et al., Phys. Rev. B **76**, 153305 (2007)
- [5] Yu. M. Koroteev, et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 046403 (2004)
- [6] I. Katayama, et al., Appl. Phys. Lett. **93**, 132903 (2008)
- [7] S. Yaginuma, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 014701 (2008)
- [8] E. Gerlach, et al., Phys. Stat. Sol. **75**, 553 (1976)
- [9] G. E. Smith, et al., Phys. Rev. **135**, A1118-A1124 (1964)