

新博士紹介

1. 氏名 小野 泉 (現: 豊田工業大学)
2. 論文提出大学 広島大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1996年10月
5. 題目 Studies of Electronic Structures for Trigonal and Amorphous Se

6. アブストラクト

三方晶セレン (t-Se) およびアモルファスセレン (a-Se) は代表的な単体半導体で、共に2配位の鎖状Seからなっている。t-Seでは鎖は互いに平行に配列し、a-Seではこの鎖状構造間の秩序が失われていると考えられている。これまで、これらの物質の価電子帯の電子状態については光電子分光実験などから調べられてきたが、伝導帯の電子状態については実験上の制約や技術的困難等からほとんど調べられていなかった。

本研究では

- (1) t-Se, a-Seの価電子帯から伝導帯にわたる全電子状態密度を明らかにし、t-Seについては従来のバンド計算の結果の妥当性を検証すること
- (2) t-Se, a-Seの電子状態の比較から鎖状構造間の相互作用の詳細を明らかにすること
- (3) Se 3d 内殻吸収スペクトルにおける内殻励起子の効果を明らかにすること

を目的として、t-Se, a-Seの光電子分光測定、逆光電子分光測定、放射光を用いたSe 3d 内殻吸収測定ならびにSe 3d 内殻吸収領域における共鳴光電子分光測定を行った。

a-Se 薄膜試料は、金基板上にSeを100または200 Å 蒸着して作製した。t-Se 薄膜は、Seを金基板上に1 μm 蒸着後、105°C, 13分間のアニールによって結晶化させて作製した。アニールの際にSeが再蒸発することから、帯電の起こらない十分薄いt-Se 薄膜を得ることができる。得られた薄膜試料の構造の確認は、X線回折、ラマン

散乱測定により行った。

光電子分光および逆光電子分光の測定は、光電子分光チェンバー、逆光電子分光チェンバーおよび試料作製チェンバーからなる実験装置を用い、超高真空を保ったまま *in situ* で測定を行った。*in situ* の測定により、光電子スペクトルと逆光電子スペクトルをフェルミ準位で接続して全電子状態密度を得ることが可能となる。光電子分光測定では、光源としてHe 放電ランプ ($h\nu=21.2, 40.8$ eV) を用いた。逆光電子分光測定では、電子源としてErdman-Zipf型の低速電子銃を用い、試料からの発光はバンドパス型光検出器 ($h\nu=9.43$ eV) を用いて検出した。内殻吸収測定、共鳴光電子分光測定は、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設BL-3Bの24 m 球面回折格子分光ラインに、測定チェンバー、試料作製チェンバーを接続し、47~69 eVの光を用いて *in situ* で測定した。

従来、t-Seの価電子帯光電子スペクトルとバンド計算との比較から、バンド計算は全電子状態密度を良く再現していると考えられてきた。しかし、本研究で得られた全電子状態密度とバンド計算との比較を行った結果、バンド計算では、価電子帯状態密度のピーク位置が価電子帯頂上に対して実際より浅くなっていること、隣接原子間の4p軌道の相互作用を小さく見積っているために結合性軌道と反結合性軌道の分裂エネルギーが実際より小さくなっていることが明らかになった。

また、得られた電子状態密度と2p²および3d内殻吸収スペクトルの形状の比較から、伝導帯については、t-Se, a-Seともに、フェルミ準位を基準として1 eVから5 eVの構造は主に4p反結合性軌道から、5 eV以上の構造は4dまたは5s軌道からなることを実験的に明らかにした。

t-Seとa-Seの全電子状態密度は、両者の局所構造の類似性を反映してよく似た形状を示しているが、a-Seの電子状態密度はt-Seのものとは比べて、

- (1) 4p 結合性軌道による2つのピークの位置が束縛エネルギーの深い方向へシフトするとともにピーク強度が逆転する
- (2) 4p 結合・反結合分裂エネルギーが増加する
- (3) 孤立電子対によるバンドの幅が減少する
- (4) バンドギャップが増加する

ことが分かった。これらのことは、(1)は a-Se の鎖状構造における二面角がその符号をランダムにとることによる、(2)は鎖内の 4p 軌道間の相互作用が増加したことによる、(3)は鎖間の相互作用の減少による、(4)は 4p 分裂エネルギーの増加と孤立電子対のバンド幅の減少によると説明できる。

また、t-Se, a-Se それぞれについて、逆光電子スペクトルと 3d 内殻吸収スペクトルの形状の比較から、内殻吸収スペクトルは高エネルギー領域では逆光電子スペクトルと良い一致を示すが、吸収端近傍で強度が異常に高くなっていることを見出した。これは 3d 内殻ホールと励起電子の間のクーロン相互作用によって生じる内殻励起子の効果であると推測され、それを確認するために 3d 内殻吸収領域における共鳴光電子分光測定を行った。t-Se と a-Se のいずれの場合も、光電子スペクトルは 3d 内殻吸収領域で、価電子の直接励起による光電子放出と、内殻励起子の直接再結合による光電子放出の2つの光電子放出プロセスの間の干渉による共鳴増大を示した。これにより Se 3d 内殻吸収スペクトルにおける内殻励起子の寄与が明らかになった。

文献

- 1) J. D. Joannopoulos et al.: Phys. Rev. B, **11**, 2186 (1975).
- 2) E. Belin et al.: J. Non-Cryst. Solids, **27**, 119 (1978).

(受付番号 97025)

新博士紹介

1. 氏名 佐藤 仁 (広島大学理学部)
2. 論文提出大学 広島大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1996年10月
5. 題目 Electronic Structures of Manganese Chalcogenides Investigated by Photoemission and Inverse-Photoemission Spectroscopies

6. アブストラクト

3d 遷移金属カルコゲナイドは、遷移金属の 3d 状態とカルコゲンの p 状態との軌道混成により、多様な磁性、伝導性、光学的性質を示すことから、これまで数多くの研究がなされてきた。そのひとつである MnY (Y=S, Se, Te) は、いずれも 6 配位 (MnS, MnSe : NaCl 型, MnTe : NiAs 型) で、Néel 点 $T_N=152$ K (MnS), 247 K (MnSe), 307 K (MnTe) 以下で反強磁性を示す。MnS, MnSe は絶縁体、MnTe は 3d 遷移金属化合物でも珍しい半導体のひとつである。MnY は、Mn を含む II-VI 希薄磁性半導体 $Cd_{1-x}Mn_xY$, $Zn_{1-x}Mn_xY$ との関連で近年注目されるようになってきた。本研究では、MnY について、光電子・逆光電子分光実験、放射光を用いた Mn 3p-3d 共鳴光電子分光実験を行い、価電子帯から伝導帯にわたる電子状態を調べた。

実験に用いた試料は、薄膜の MnS, MnSe, およびバルクの MnTe である。MnS, MnSe 多結晶薄膜は、300°C に加熱した Mo 基板上に真空蒸着することによって得た。バルクの MnTe は融液急冷法により作製した。

光電子・逆光電子分光実験は、我々の研究室で整備してきた光電子・逆光電子分光装置を用いて行った。光電子分光実験の励起光源として He 放電管 ($h\nu=21.2, 40.8$ eV) を用い、逆光電子分光では、 $h\nu=9.4$ eV の光を検出した。試料準備槽で真空蒸着あるいはやすりがけを行い、in