

称号及び氏名	博士（工学） 保井 晃
学位授与の日付	平成 2007 年 3 月 31 日
論文名	「電子の遍歴性と競合する強結合電子格子系の超高速量子ダイナミクス」
論文審査委員	主査 萱沼 洋輔 副査 大同 寛明 副査 石原 一

## 論文要旨

固体中の不純物や格子欠陥に捕まった局在電子は、格子振動と強く結合することが多い。従って、例えば光や熱などで電子系を励起してやると、強く結合した格子系にも影響が及び、格子緩和など原子移動現象が引き起こされる。

凝縮系における強結合電子格子系のダイナミクスを考える上で重要な効果の一つに、電子の遍歴性がある。凝縮系では一般に、連続状態に励起された局在電子は遍歴効果により直ちに非局在化してしまう。電子の波動関数が非局在化してしまうと、格子系との結合が弱くなり、その時、原子移動は起こらない。このように、強結合電子格子系のダイナミクスでは、原子移動と電子の遍歴性の競合によりその運命が決定されるという状況がしばしば生ずる。理論において、この競合過程は格子振動と強く結合した束縛状態と連続状態の間の非断熱遷移で表される。ここで重要なことは、このような非断熱過程の中では原子に働く力を正確に定義できないため、格子系の運動を古典的に扱う半古典近似は許されないことである。従って、電子系と格子系の自由度を量子力学的に扱い、系の時間発展を追う必要があるが、このような理論的枠組みはこれまでほとんど無かった。

本論文では、凝縮系における強結合電子格子系のダイナミクスを調べるための理論的枠組みを構築し、それを用いていくつかの物理現象を解析した結果をまとめた。特に、半導体中の不純物による自由キャリア捕獲（第 2 章）と内殻励起による原子移動（第 3 章、第 4 章）について研究した。これらの現象は、電子格子相互作用が本質的に局所的であるため、電子の遍歴性を厳密に取り込んだ全量子力学的計算が可能である。以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、凝縮系における強結合電子格子系のダイナミクスについて概論し、その理論的取り扱い上の問題点を示した。また、本研究の目的、および本論文の構成を示した。

第 2 章では、「深い準位中心におけるフォノン誘起キャリア捕獲・放出の量子動力学」について研究した。半導体の深い準位中心での無輻射非断熱過程は、様々な分野において古くから関心を持たれてきた。このような非断熱過程の最も基礎的な現象の 1 つに、点欠陥による自由キャリアの無輻射捕獲がある。

Henry と Lang は、半導体における深い不純物準位における自由キャリアの捕獲断面積について調べ、その前置因子が不純物の種類によらずほぼ一定であることを明らかにした。この実験に対して Henry-Lang 自身や Sumi は、Landau-Zener 型の多重準位交差のモデルを用いて理論解析したが、得られた前置因子は互いに全く異なるものであった。その後、Kayanuma と Fukuchi は捕獲確率と熱放出確率の関係式である、Einstein-McCumber の詳細釣り合い方程式を用いることにより、捕獲断面積を計算する代わりに熱放出率を計算した。その際、この問題を不純物ポテンシャルの変化によって不純物

サイトからキャリアが解離するという動力的な過程として扱った。しかし、彼らは格子振動を半古典的に扱っており、格子系の運動が電子系の変化によって影響を受ける効果は取り入れられていない。そこで、この効果を取り入れるため、また、束縛状態と連続状態との間の非断熱遷移が重要であるため、電子系と原子系の双方を量子力学的に扱った。

本研究では、格子振動の 1 周期後にキャリアが不純物サイトに生き残っている確率を調べることにより、断熱極限では、振動振幅が臨界値を超えなければ全て生き残っているが、超えると全て逃げていってしまうという、「悉無律」が成立することが分かった。また、たとえ断熱極限においても、一度不純物サイトから逃げてしまったキャリアは二度と戻らない、つまり時間反転対称性が破れることが分かった。この生き残り確率を用いて熱放出確率を計算し、詳細釣り合い方程式に代入することにより、捕獲断面積の前置因子を計算した。その結果、Henry-Lang の実験で得られた値とよく合致した。従って、現実の系は断熱的であると結論付けた。

第 3 章では、「オージェ誘起脱離における 2 正孔状態の時間発展」について研究した。放射光や電子線を用いて物質の内殻電子を励起すると、構成元素や吸着原子が固体表面から脱離する現象が知られている。本論文では特に、内殻励起による固体表面からの吸着原子脱離現象について理論的に調べた。

この現象を定性的に説明することができるモデルとして、Knotek-Feibelman によるオージェ誘起脱離モデルが有名である。それは内殻正孔のオージェ崩壊により吸着原子の価電子準位に局在した 2 正孔状態が形成され、静電的不安定化により原子（正確にはイオン）が脱離するというものである。このモデルでは、価電子準位の 2 正孔状態は原子脱離が完了する数百フェムト秒（フェムト=10<sup>-15</sup>）の間、その場に局在し続けると仮定されている。しかし、一般に固体中では電子流入（正孔の量子拡散）により数フェムト秒という極めて短時間のうちに 2 正孔状態は中性化されてしまう。原子が動き出すまでに中性化が起こるとイオン脱離が起こらないため、オージェ誘起脱離の量子収量は 2 正孔状態の中性化と原子脱離の 2 つの超高速過程の競合で決まるものであり、これを明らかにしたいと考えた。

本研究では、この現象に対し、オージェ過程の終状態において吸着原子の価電子準位に生成される局在 2 正孔状態が原子脱離を引き起こすとし、2 正孔間のクーロン反発、吸着原子-固体表面間の正孔移動、局在 2 正孔状態により引き起こされる吸着原子の不安定化、および結合切断などの効果を取り入れたモデルを考えた。中性化のような非断熱過程を伴う系の超高速ダイナミクスを調べるために、原子系・正孔系全てを量子力学的に扱った。第 2 章と同じ手法を用いることにより、正孔の非局在化の効果を厳密に取り入れ、系の時間発展を量子力学的に扱い計算することが出来た。この計算により、強い非断熱過程が絡む脱離初期過程の詳細が初めて明らかになった。

局在 2 正孔状態が吸着原子の価電子準位に存在する確率と吸着原子の平均変位の時間発展に対して、2 正孔間のクーロン反発が与える影響を調べた。それにより、2 正孔間のクーロン反発が強いほど、固体表面バンドより高エネルギー側に束縛状態（2 正孔束縛状態）が形成されるため局在 2 正孔状態が安定し、吸着原子の脱離収量を高めることを明らかにした。また吸着原子波束の時間発展を調べることにより、2 正孔間のクーロン反発の強さに応じて、波束ダイナミクスに顕著な違いがあることを明らかにした。

第 4 章では、「グラファイトの内殻励起子状態の動的变化と共鳴 X 線発光スペクトル」について研究した。内殻励起による原子移動は第 3 章のように、オージェ崩壊後でのみ起こると考えられてきたが、1993 年の Ma らの実験により、内殻電子を非占有軌道に共鳴励起した状態（内殻励起状態）において、すでに大きな原子移動が起こっていることが分かった。彼らのダイヤモンドとグラファイトの 1s 共鳴 X 線発光スペクトル (RXES) には、1s 内殻電子を内殻励起子状態に共鳴励起した際に、弾性散乱線より低エネルギー側に長い裾構造が見られた。これは電子系の励起エネルギーが格子系に移り、緩和していく際の再結合発光によるもので、これこそ内殻励起状態における原子移動の証拠となるものである。

更に最近, Harada らによりグラファイトの RXES の偏光依存性が調べられ, 原子移動に関与しているのは非対称格子振動モードであることが分かった. この現象を Tanaka と Kayanuma はパイブロニック・クラスターモデルを用いて理論的に調べた. その結果, 内殻励起子ピークに共鳴励起した際の RXES は実験結果をうまく再現したが, 実験の X 線吸収スペクトル (XAS) には伝導バンドへの吸収に対応する連続帯の直下に幅の狭い内殻励起子ピークが観測されたのに対し, クラスターモデルでは幅の広い内殻励起子ピークのみが得られるなどの相違点が見られた.

実験における XAS の幅の狭い内殻励起子ピークは弱結合系, RXES の長い裾構造は強結合系の特徴であることから, X 線吸収直後は弱結合で, 格子変位と共に強結合に動的変化したことになる. このように結合の強さが時々刻々と変化

するような理論はそれまでに無いものであった. これに対し, 励起電子が伝導バンドを通じて結晶を遍歴する効果を取り入れることにより解決できると考えた. 本研究では, クラスターモデルでは考慮されなかったクラスターからの励起電子の遍歴効果を取り入れ, さらに, 内殻正孔ポテンシャルと非対称格子振動モードとの結合は励起原子周りでのみ働くというモデルを考えた.

内殻正孔ポテンシャルが非常に強いクラスター極限と, 励起電子の結晶中での遍歴性を考慮した場合とでの, XAS および RXES のスペクトル形状の違いを調べた. XAS では, クラスターモデルに比べ, 遍歴効果を考慮したモデルでは内殻励起子ピークが狭くなり, また高エネルギー側に伝導バンドへの吸収に相当する連続帯が見られた. また RXES では, クラスターモデルと同様に, 内殻励起子状態に共鳴励起した際に長い裾構造が見られるが, 高エネルギー励起時には見られなかった. XAS における内殻励起子ピークの先鋭化や RXES における裾構造の消失は励起電子の遍歴効果によるもので, 格子系と相互作用する前に励起電子が量子拡散してしまうため, 実効的な電子格子結合定数が小さくなったことに起因している. このように, 励起電子の遍歴効果を考慮することにより, 電子格子結合定数の動的変化を表すことが出来, 実験結果を定性的に説明することが出来た.

第 5 章では, 本論文を総括した.

## 審査結果の要旨

本論文は, 固体中の電子励起状態における遍歴性すなわち電子の移動と, 格子緩和すなわち原子の移動という二つの超高速過程の競合のダイナミクスを理論的に研究したもので, 以下に述べるような成果を得ている.

(1) 励起電子の遍歴性が重要な役割を果たしていると考えられる緩和過程の実例を挙げ, このような電子励起状態のダイナミクスにおいては, 従来のように原子の運動を古典的に扱うための前提となる断熱近似が成り立たず, 非断熱過程を正面から考慮した新しい理論的枠組みが求められていることを指摘した.

(2) 半導体中の深い不純物準位におけるキャリア捕獲断面積の問題を, 強い電子格子相互作用による捕獲の動力学の問題として定式化し, 捕獲の逆過程である熱放出の確率を全量子力学的扱いにより計算した. 得られた結果から Einstein-McCumber の関係により捕獲断面積を求め, 実験とのよい一致を得た.

(3) 固体表面における吸着原子の内殻励起脱離のモデルである Knotek-Feibelman 模型にもとづき, オージェ崩壊の結果生じた 2 正孔状態のダイナミクスを明らかにした. 2 正孔と 1 原子の 3 体系の運動を全量子力学的に扱う積分方程式を考案し, 多体系の時間発展を計算した. その結果, 2 正孔局在状態のクーロン不安定性が脱離の駆動力となるが, 正孔の量子拡散に抗して脱離が進行するためには, 2 正孔間の強いクーロン斥力が重要な役割を果たしていることを明らかにし, さまざまな物理的パラメタに対し, 定量的に脱離の収率を求めることに成功した.

(4) グラファイト結晶中の炭素 1s 電子の共鳴励起 X 線再結合発光スペクトルの実験デ

ータを、電子格子相互作用のモデルにより解析した。 $\sigma$ -内殻励起子状態において、対称性の破れをともなう強い格子変位が誘起され、X線発光は、この格子変位の途上からのホット・ルミネッセンスとして観測される。励起電子が、励起された原子の位置から結晶全体に広がって行こうとする遍歴性を多次元 Dyson 方程式として取り込む手法を考案し、X線吸収スペクトル形状、発光スペクトルの励起エネルギー依存性、偏光依存性などを計算した結果、観測値とのよい一致を得た。これにより、グラファイトの内殻励起子状態では、格子緩和の進行にともない、浅い束縛状態から深い束縛状態への超高速変化が生じていることが示された。

以上の成果は、困難な理論的課題とされていた電子励起状態における超高速量子ダイナミクスに対し、新しい取り扱い法を提案し、これを用いた実験の解析に成功しており、物性物理学への貢献は大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。

本委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。