

表面フォトダイナミクス研究チーム

Laboratory for Surface-Photodynamics

チームリーダー 潮田 資勝
USHIODA, Sukekatsu

固体表面では実に多種多様な物理・化学現象が起きる。これらの現象とそこに発現する表面・界面の物性は科学的探求心をそそるだけでなく、工学的に広範囲な応用の可能性を秘めている。当研究チームでは、固体表面・界面における光と電子の相互作用および分子と表面原子の相互作用が関与する種々の物理・化学現象を原子レベルで理解することを第一の目標としている。さらに、第二の目標は得られた基礎科学的知見を工学的に活用する可能性を探ることにある。当研究チームでは、光と電子をプローブとした分光学的アプローチで表面現象および表面物性を研究し、得られた知見と技術の工学的活用法を探る。

対象とする試料系は、半導体表面、金属表面、半導体・金属界面、半導体表面極微細構造、分子吸着表面、液晶分子・配向膜界面などである。実験方法としては、波長可変レーザーを光源とした高分解能光電子分光 (HR-PES)、高分解能飛行時間光電子分光 (HRTOF-PES)、逆光電子分光 (IPES)、高分解能電子エネルギー損失分光 (HR-EELS)、走査型トンネル顕微鏡発光分光 (STM-LES) 等の光と電子の分光学的手法、およびラマン散乱分光 (RSS)、第二次高調波発生 (SHG)、和周波発生 (SFG) などの非線形光学分光 (NOS) を使う。これらの複数の表面観測手法を機能的に組み合わせ、表面における光と電子のダイナミクスの基礎物理を解明し、得られた知見と技術を光電エネルギー変換、表面反応制御、結晶成長、高速・微細デバイスの評価などに応用することを目指している。本年度は、以下の5つのテーマを中心とし研究を行った。

1. 低エネルギー光電子の分光測定による Cu(111) 表面の仕事関数の局所変化観察 (竹内, 須田)

固体表面に入射する光によって励起された光電子の放出 (光電効果) は、今世紀初頭量子力学の創生ではじめて理解された光と電子の相互作用である。光電効果の量子力学的な原理は分かっているが、例えば、どのように表面を修飾すれば電子が放出されやすいか、表面の仕事関数はどのようにして決まるのか、などの質問に対する基本的な答えはよく分かっていない。また、原子レベルのミクロな領域で仕事関数というマクロな概念自体が有効か、ということも明らかでない。このような問題を解明することによって、光電変換素子、太陽光発電デバイス、高効率電子源などの性能向上に必要な指導原理を得ることができる。したがってこのような基礎物性を、表面における電子と光子のダイナミック相互作用という観点から解明することは、工学的にも非常に重要な意義を持っている。

これらの問題に取り組むために、Ti:Sapphire laser と高次高調波発生装置からなる光源と、半球型静電アナライザー、LEED/Auger 装置、その他試料準備用の装置を備えた超高

真空装置からなる波長可変レーザー励起光電子分光装置を構築し、金属表面状態の変化による仕事関数の変化を研究してきた。本年度は特に Cu(111) 清浄表面を試料として、仕事関数より数十 meV から数百 meV 大きいエネルギーを持つレーザー光を照射し、真空レベルに非常に近い低エネルギー電子の高分解能スペクトルを測定した結果、局所的な仕事関数の変化を反映したピークを見いだした。この方法を用いると、光電子のエネルギーが小さいので、アナライザー内で発生する散乱電子や二次電子の影響を抑制して、低エネルギー側の立ち上がり近傍 (真空レベルに対応) の形状から局所的な仕事関数に関する情報が得られる。

通常の光電子スペクトルでは、低エネルギー側に試料の巨視的な仕事関数で決定される急峻なカット・オフが見られる。我々はこのカット・オフよりも約 100 meV 下にサブ・ピークを見いだしたが、これは局所的に仕事関数が小さい領域からの光電子放出によるものとして説明できる。この領域の実効的な面積は全体の 0.2% であるとした場合の計算結果は実験で得られたスペクトルをよく再現し、さらにその入射フォトン・エネルギー依存性、温度依存性においても実験と計算はよい一致を示した。

さらにイオン・スパッタリングによる表面粗さの増大や、酸素吸着によってスペクトルは変化するが、これらの測定結果は、局所的に仕事関数が小さい領域が試料表面に僅かに含まれる step edge に対応していることを示唆している。すなわち表面が粗くなると step edge が増大して局所的工作関数が小さい領域の面積が増大する。また酸素分子は step edge や表面欠陥に優先的に吸着され、吸着した部分の局所的工作関数を増大させる。酸素への暴露量をさらに増大させると、表面の平滑な部分にも酸素分子が吸着され、この場合には巨視的な仕事関数が減少する。

2. Cu(100) の多光子光電子スペクトルの入射光強度依存性 (梁, 竹内)

固体表面に光を照射したとき発生する hot electron は、表面のダイナミックな物理現象や化学反応において重要な役割を演ずる。例えば、種々の吸着系において、hot electron は表面吸着分子の empty state に入り、負にイオン化することによって吸着分子を脱離させる。このような現象が起きる確率は hot electron のエネルギー分布に依存する。光によって誘起される表面現象のダイナミクスを理解するためには、hot electron の発生機構と、そのエネルギー分布を明らかにすることが重要である。

我々は hot electron のエネルギー分布を調べるために、Cu(100) 表面に仕事関数以下のエネルギーの 3.305 eV のレーザー光を入射させて多光子光電子スペクトルの入射 power 依存性を測定した。多光子光電子スペクトルは、Fermi レベ

ルと真空レベルの間の非占有状態,すなわち hot electron 状態を中間状態として,真空中へ飛び出す光電子のスペクトルを含んでいる。1 個の hot electron の発生に 1 個の photon だけが関与する場合には, hot electron の密度は入射 power に比例し,二光子光電子の強度は入射 power の二乗に比例するはずである。

実験結果は,多光子光電子スペクトルが入射 power の二乗に比例する成分と三乗に比例する成分の和になっていることを示した。入射 power の三乗に比例する成分があるということは,三光子過程が含まれていることを意味する。入射光強度の三乗に比例する成分のエネルギー・スペクトルは,コヒーレントな二光子吸収過程で d-band に生成された hole が Auger 崩壊してできた hot electron (Auger electron) が,更にもう 1 個の photon を吸収して真空中へ放出されるというモデルで定性的に説明できた。

3. STM 発光分光法による表面現象の研究 (目黒 *, 上原)

走査型トンネル顕微鏡 (STM) の金属探針と金属試料の間にトンネル電流が流れると,トンネル電流の揺らぎによって探針近傍に表面プラズモンが誘起される。表面プラズモンの一部は通常の光のモードとカップリングし外部へ伝搬する。その光のスペクトルを測定することによって,試料表面の情報をナノ・スケールの位置分解能で得ることができる。

(1) 表面プラズモンが媒介する STM 発光のスペクトルは探針と試料表面の幾何学的な形状も反映する。従来は探針先端の形状は半球状になっているものとして発光スペクトルの解析が行われてきたが,この仮定からずれた形状の探針について発光スペクトルの変化を調べることは,STM 発光の研究を更に発展させるために非常に重要である。我々は先端が平坦な Au 探針を用い,平坦な Au(111) 表面を試料として STM 発光スペクトルを測定し,多数のピークを持つスペクトルを観測した。ピークのエネルギー位置や数は用いた Au 探針の形状に強く依存している。実験で用いた探針と試料の形状と誘電関数を考慮した局所表面プラズモンの共鳴特性の理論的な考察によって,多数のピークを持つ STM 発光スペクトルを説明できることを示した。

(2) 試料表面に分子が吸着している場合には,トンネル電子や表面プラズモンが感じる誘電率に変化が生じる。その変化は STM 発光スペクトルにも反映されるはずである。我々は Au(111) 表面に C₆₀ 分子を吸着した系を試料として STM 発光スペクトルを測定した。このスペクトルは清浄な Au(111) のスペクトルと類似しているが,ピーク・エネルギーの位置は Au(111) の発光スペクトルと比較して低エネルギー側へシフトしている。このピークシフトは C₆₀ 分子の吸着によって引き起こされるトンネルギャップの誘電応答の変化によって解釈できた。

(3) 一般に STM 発光の強度は非常に弱いため,高効率集光系の開発が重要である。我々は光ファイバーによる STM 発光集光システムを構築した。この集光システムはコア径 = 600 μm, NA = 0.2 の 4 本のファイバーから構成されている。集光系の性能を示すために, Au 蒸着膜からの STM 発光を測定することによって有効的な集光立体角を評価し, 0.33 ± 0.03 sr を得た。集光立体角の増加はスペクトル測定の

積算時間を短縮させ,極微弱発光の検出限界を向上させた。

4. 直線偏光紫外光照射に誘起されるポリイミド膜上液晶分子の配向異方性 (宇佐美 *, 上原)

直線偏光紫外光照射されたポリイミド膜上の液晶分子は,その偏光方向に対して垂直に配向する。この液晶の配向は次のように説明できる。直線偏光紫外光 (LPUVL) の偏光方向に平行に配向したポリイミド分子が垂直に配向したポリイミド分子より容易に分解される。従って,残されたポリイミド分子の配向分布が異方的になる。この異方的な配向が液晶分子を LPUVL の方向に対して垂直に配向させる。この研究の最終目標は,この現象を利用して液晶分子の配向特性を制御することである。そのためには LPUVL 照射されたポリイミド膜表面の分子配向の異方性と膜上の液晶分子の配向特性の間の関係を調べることが重要である。

Poly[4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide] (PMDA-ODA), Poly [4,4'-oxydiphenylene- 1,2,3,4- butanetetracarboxyimide] (BDA-ODA), Poly[4,4'-oxydiphenylene- 1,2,3,4- cyclobutanetetracarboxyimide] (CBDA-ODA) の 3 種類のポリイミド分子について,異方的な光分解における分子構造の影響を調べた。3 つのポリイミドの中で, CBDA-ODA が LPUVL 照射の初期の段階で最も大きな分解の異方性を示し,光分解反応に基づいた光誘起液晶配向法にとって適したポリイミド材料であることを明らかにした。

次に単分子層程度の液晶分子を LPUVL 照射された CBDA-ODA 膜上に蒸着し,液晶層とポリイミド膜表面の異方性を偏光赤外吸収スペクトルから決定した。液晶層の異方性は CBDA-ODA 膜の異方性の増加に伴って増加した。さらに,液晶分子の方位角アンカリング強度もまた CBDA-ODA 膜の異方性の増加に伴って増加した。これらの結果は, LPUVL 照射された膜に接触している液晶分子の配向がポリイミド分子と液晶分子の間の近距離相互作用によって誘起されていることを示唆している。

5. スピン偏極走査型電子顕微鏡 (SP-SEM) の構築と調整 (上田, 岩崎)

軟磁性薄膜は磁気記録のための誘導型薄膜ヘッドや磁気抵抗ヘッド,磁性薄膜メモリー等の多くのデバイスに応用されている。特に巨大磁気抵抗効果を示す磁性薄膜は超高感度の磁気ヘッドやその他の新しいデバイスへの応用が期待され,近年注目を集めている。

我々は軟磁性薄膜,特に光によって誘起される巨大磁気抵抗効果を示す磁性薄膜の磁区構造や磁化過程を研究するために,スピン偏極走査型電子顕微鏡 (SP-SEM) の構築と調整を本年度より開始した。この装置は電界放出型の電子銃,加速電圧 25 kV の Mott 検出器等からなっており, 2.0×10^{-10} Torr よりよい超高真空中で測定できる。試料を磁化させるために 4.76×10^4 A/m のパルス磁場を発生できるソレノイド・コイルとヨークを備えている。現在までに,厚さ 2 nm のパーマロイ (Ni₈₀Fe₂₀) 薄膜の磁化反転過程の撮影に成功した。本装置はサブ・ミクロンの空間分解能を有し, ±2% の精度でスピン偏極度を測定できる。

* ジュニア・リサーチ・アソシエイト

口頭発表 Oral Presentations

(国際会議等)

Usami K., Sakamoto K., and Ushioda S.: "Anisotropic photo-induced decomposition of polyimide molecules with cyclobutane rings in the backbone structures", 18th Int. Liquid Crystal Conf. (ILCC 2000), Sendai, July (2000).

Sakamoto K., Usami K., and Ushioda S.: "Molecular order of liquid crystal induced by polyimide film exposed to linearly polarized UV light", 1st Int. Conf. on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE1), Hyogo, Mar. (2001).

(国内会議)

宇佐美清章, 坂本謙二, 潮田資勝: "直線偏光紫外光照射されたポリイミド膜上の表面液晶層の分子配向", 第61回応用物理学会学術講演会, 札幌, 9月(2000).

梁虹, 竹内恒一郎, 須田篤史, 上田茂典, 上原洋一, 潮田資勝: "Cu 清浄表面におけるホットエレクトロンの二光子光電子分光", 日本物理学会 2000 年秋の分科会, 新潟, 9月(2000).

宇佐美清章, 坂本謙二, 潮田資勝: "直線偏光紫外光照射されたポリイミド膜の表面異方性と方位角アンカリング強度の関係", 2000 年日本液晶学会討論会, 松江, 10月(2000).

宇佐美清章, 坂本謙二, 潮田資勝: "直線偏光紫外光照射によって誘起された異なるポリイミド膜の表面異方性", 2000 年日本液晶学会討論会, 松江, 10月(2000).

坂本謙二, 宇佐美清章, 潮田資勝: "光配向処理されたポリイミド膜上の液晶分子の配向特性", 第19回吸着分子の分光学的研究セミナー, 辰口, 12月(2000).

目黒和幸, 坂本謙二, 荒船竜一, 佐藤実, 潮田資勝: "Au 探針-Au(111) の STM 発光スペクトル", 第48回応用物理学関係連合講演会, 東京, 3月(2001).

竹内恒一郎, 須田篤史, 潮田資勝: "低エネルギー光電子の分光測定による Cu(111) 表面の仕事関数の局所変化観察", 第48回応用物理学関係連合講演会, 東京, 3月(2001).

荒船竜一, 坂本謙二, 目黒和幸, 佐藤実, 潮田資勝: "複数光ファイバーによる STM 発光分光集光系の開発", 第48回応用物理学関係連合講演会, 東京, 3月(2001).

目黒和幸, 坂本謙二, 荒船竜一, 佐藤実, 潮田資勝: "Au 探針-Au(111) の STM 発光スペクトル", 日本表面科学会東

北支部講演会, 石巻, 3月(2001).

坂本謙二, 宇佐美清章, 潮田資勝: "光配向処理されたポリイミド膜上の液晶分子の配向と配向規制力", 日本表面科学会東北支部講演会, 石巻, 3月(2001).

Research Subjects and Members of Laboratory for Surface-Photodynamics

1. Local Variation of Workfunction of Cu(111) Surface Determined by Low Energy Photoelectron Spectroscopy
2. Incident Laser-Power Dependence of the Multi-Photon Photoemission Spectra of Cu(100) Surface
3. Investigations of Surface Phenomena by STM Light Emission Spectroscopy
4. Orientational Anisotropy of Liquid Crystal Molecules on a Polyimide Film Induced by Linearly Polarized Ultraviolet Light
5. Construction of Spin-Polarized Secondary Electron Microscope(SP-SEM)

Head

Prof. Sukekatsu USHIODA

Research Scientists

Dr. Koichiro TAKEUCHI

Dr. Atsushi SUDA

Dr. Shigenori UEDA

Dr. Yoichi UEHARA *

Dr. Yoh IWASAKI *

(* part time)

Technical Staffs

Ms. Hong LIANG

Visiting Members and Postdoctoral Fellows

Mr. Kazuyuki MEGURO (RIEC, Tohoku Univ.)

Mr. Kiyoaki USAMI (RIEC, Tohoku Univ.)