

## 研究課題別評価

### 1. 研究課題名 : ナノ構造金属薄膜における光励起ダイナミクス

### 2. 研究者氏名 : 小川 晋

### 3. 研究の狙い :

フェムト秒 ( $10^{-15}$ s)、ナノメートル ( $10^{-9}$ m) という領域は、時間および空間における物質科学のフロンティアである。近年の超高速レーザー技術の発展とともに、フェムト秒時間領域でおきる非平衡な現象が実時間で追跡できるようになってきている。この時間領域における研究においては、平衡な基底状態にはない物質の新奇な性質を明らかにするとともに、その瞬間的な性質を利用したりダイナミクスを制御したりすることにより、新しい物質利用の可能性が開けることが期待される。一方、物質は、ナノメートルレベルの空間的大きさになると、通常のパルクの状態とは大きく異なる性質を示すことがある。これは界面により物質中の電子が閉じ込められ、いわゆる量子化された電子状態が発現するためである。本さきがけ研究では、これら両方のフロンティアである、ナノ空間における電子の超高速ダイナミクスを初めて明らかにすることを狙った。

磁性 / 非磁性金属多層膜では、巨大磁気抵抗 (GMR) が発現することから、これまで主に磁性と輸送現象に関して研究されており、すでに磁気センサとして応用されている。これらの系では、磁性 (Fe, Co, Ni)、非磁性金属 (Au, Ag, Cu) 間のあるいくつかの組み合わせにおいて、磁性または非磁性金属中に量子井戸準位ができることが知られている。本研究では、この磁性 / 非磁性金属多層膜において発現する量子井戸という特異な電子状態に着目し、それがどのような状態なのか、そして光によってその電子を励起した時に、どのような性質を持っているかを調べることを目的とした。この金属多層膜中の量子井戸に関する光物性に関しては、これまで主に表面二次高調波や、表面磁気光学カー効果を用いて、量子井戸が絡んでいると考えられる光遷移に関して間接的に調べられてきた。しかし、これらの手法は、ブリリアンゾーンの中で起きるすべての光遷移の総和としての情報しか得られないため、量子井戸だけの光遷移の情報を分離して測定することが困難である。このように、光デバイスとして実用化されている半導体の量子井戸と異なり、金属薄膜量子構造の光物性に関してはこれまで直接的な情報は得られておらず、はっきりしたことは良く分かっていなかった。

一方、時間分解二光子光電子分光法は、光励起電子のエネルギーおよび運動量を選別して測定できるため、量子井戸が絡む遷移だけを選別して測定することが可能である。量子井戸という特異な状態にある金属薄膜中の電子を光により励起する時、どの状態にいる電子が励起されやすいかだけでなく、電子はどのような時間スケールで変化をしていくのかということを知ることも、光応答の速さと言う点で重要である。また、この量子井戸状態にある電子は、磁性体間の磁気的な相互作用を媒介しており、その電子の状態を変革することができれば、

磁性を制御できる可能性もある。以上の問題を調べるため、光電子分光法、干渉型時間分解二光子光電子分光法という手法を用いた。

#### 4. 研究結果：

##### 1) 実験手法の確立[1]

量子井戸準位にいる電子を、あいている量子井戸準位に光励起し、さらに再度光励起してその電子を試料の外へ光電子として放出させるのが、二光子光電子分光である。最初の励起と二段目の励起に時間差を設けることにより、励起中間状態のダイナミクスを測定することが可能である。本研究では、高エネルギー分解能電子エネルギー分析器を導入することにより、最高でエネルギー分解能 2.5meV での明るい光電子エネルギー測定が可能になった。また、各種蒸着源の導入と共に、成長時の基板温度の低温化が可能な装置の立ち上げを行った。本手法を、表面化学反応ダイナミクス観測に応用し、Cs 原子が Cu(111)表面より脱離する様子を観測、解析することもできた[2,3]。

##### 2) 量子井戸作製[4,5]

本研究では、Ag と Fe(100)との組み合わせ (および Au と Fe(100) )に関して実験を行なった。膜厚が一層 (0.204 nm) 異なると量子化条件が異なるため、Ag 電子は全く異なる量子化エネルギーを持つことになる。従って、均一な量子井戸薄膜を得るためには原子層レベルで均一な膜厚を持つ薄膜を作製する必要がある。Fe(100)表面は 1 $\mu$ m 程度ごとに多くのステップやテラスを持ち、それより広い領域で平坦にすることは現在のところ困難である。測定を行うレーザービーム径である 100 $\mu$ m 程度の広い領域で、Ag 膜厚として一定の膜を得るためには、成長中に Ag が Fe 基板上をあまり動きまわらず、かつエピタキシャルにならなければならない。このため、低温で成長させ、適度にアニールする必要がある。低温で成長させるのは Ag と Fe の原子同士の合金化を防ぐ狙いもある。40K の一定温度で Fe(100)単結晶上に成長させ、その後 570K でアニールした楔形 Ag 薄膜を作製したところ観測領域 (100 $\mu$ m 径程度)においてはほぼ均一な膜厚を持つ試料を作製できたことが、準位幅の狭い量子井戸準位の光電子スペクトル測定から得られた。

##### 3) 量子井戸波動関数と量子井戸間光遷移強度の評価[4,5]

前述した楔形 Ag 量子井戸薄膜において二光子スペクトルを測定したところ、量子井戸準位に起因する一連のスペクトルを初めて得ることができた。通常の光電子分光による占有量子井戸準位、および二光子光電子分光による非占有量子準位のエネルギーを用いて、位相蓄積モデル (phase accumulation model) により量子井戸波動関数を解析した。これは、量子井戸中の電子が界面で反射されてもとに戻ってきた時に位相が 2 の整数倍になることを記述している。位相は、界面での反射および膜中で変化する。フェルミ準位近傍の Ag 電子はほぼ自由電子で近似できるため、その波動関数は two-band model で表現できる。Ag 電子のバン

ト分散はほぼわかっているため、界面での位相変化分がわかれば Ag 電子の波数や量子化エネルギーを決定することができる。Feの電子状態は複雑であるため、Fe界面での位相変化を計算することは困難であるため、実験で求められた占有、非占有量子準位エネルギーを用いて逆に界面での位相変化を求めることができた。さらに、仕事関数を変化させることにより真空界面での位相変化を変化させることで、量子井戸準位のエネルギーを制御することにも成功した。

求められた量子井戸波動関数を使って、光遷移強度を計算した結果、ほぼ二光子スペクトル強度を再現した。この結果、任意の膜厚における波動関数および遷移強度を計算することが可能となった。これを利用して、磁性 / 量子井戸 / 磁性薄膜系において、磁性膜同士の相対的な磁化方向の違いによる量子井戸準位の変化を利用した磁化検出方法を提案[6]した。

#### 4) 励起電子のダイナミクス[4,5]

二光子光電子スペクトルにおける量子井戸準位に相当するエネルギーで二光子光電子放出強度のポンブプローブスキャンを行うと、量子井戸準位に励起された電子の寿命を求めることができる。バルクの Ag(100)面において測定した励起電子の寿命は、フェルミ液体理論による予測とよく一致しているが、量子井戸中の電子の寿命はそれよりも短く、しかも膜厚が薄い方が短いことが判明した。量子井戸準位に励起された電子は、界面における散乱ないしは膜中での電子-電子散乱によりエネルギーを失い緩和すると考えられる。観測された量子井戸中電子の寿命およびこのエネルギーを持つバルク Ag 電子の寿命より、界面での反射率  $R=0.75$  と求めることができた。18ML では  $R=0.76$  と求めることができるが、4 ML および 18ML においては、フェルミ準位上ほぼ同じ 1.2eV に量子準位が観測されており、これらの量子準位における  $R$  は、エネルギーが等しいため同じと予想できることと一致している。寿命に膜厚依存性があるのは、膜厚が大きくなるにつれ界面での散乱回数が減少するため、寿命が長くなることを意味している。同様に、1.35eV および 1.5eV の量子準位の反射率は、それぞれ  $R=0.65$  および 0.46 であり、これは 1.3eV 付近を境に鉄中の電子の対称性が  $\uparrow$  になることにより Ag 電子が膜中閉じ込められなくなることを反映していると考えられる。

#### 5) スピン偏極量子準位に起因する円偏光二色性

Au 薄膜では、スピン軌道分裂した Au 5d 準位から、量子井戸準位への遷移による磁気光学カー効果が予測および観測されている。量子井戸準位はスピンの向きにより閉じ込め条件が異なり、minority spin の量子井戸のみが明確に観測されているため、minority spin の量子井戸への光遷移強度の方が、majority spin の量子井戸への光遷移強度よりも大きくなり、この違いにより磁気カー効果が起きると考えられている。従って、二光子光電子スペクトルにおいては、より明確に左右円偏光によってスペクトル強度が異なる様子が観測できるはずである。楔形 Au 量子井戸薄膜における、右回りおよび左まわり円偏光励起による二光子光電子スペクトルに、Au 5d から非占有量子準位への光遷移における円偏光二色性があることがわ

かった。また、Cs の非占有準位のスペクトルにも大きな円偏光二色性があることが見い出された。Cs の円偏光二色性は、Au 量子井戸において最大で、Au(100)では小さくなり K 原子をつけた場合はさらに小さくなる。これは、スピン偏極した量子井戸準位から、スピン軌道分裂した Cs 非占有軌道への光遷移によるものと考えられる。

5. 自己評価：

金属ナノ薄膜構造における量子状態発現と、その光遷移、ダイナミクスに関して、当初の狙いであった結果はほぼ得ることができた。これによりナノ薄膜中の電子状態、その制御の可能性、さらには時間分解二光子光電子分光の可能性を示すことができた。今後は、本研究により得られた光磁気機能のより詳細な検討、金属ナノ量子状態のよりアクティブな制御を通じて磁化制御に挑戦したい。計測面では、空間分解能、スピン分解能、励起波長領域の拡大により固体やその表面、ナノ構造におけるスピンダイナミクス、反応ダイナミクスの研究に発展させていきたいと考えている。

6. 研究総括の見解：

本研究者は、第1期以降の総計38名の本領域研究者の中で唯一人、企業研究所所属の研究者である。これは本領域課題の“さきがけ性”が実用化にはまだ距離があると思われるためと思われ、大学・国公立研究所研究者が主体となったが、その中で本研究者は、磁性/非磁性金属多層膜でのフェムト秒時間分解光電子分光測定というわが国を代表する企業研究所ならではの超高度技術を駆使する研究課題で本領域に参加した。物理、化学基礎分野での物質探索型、新規現象追求型の研究課題が多い本領域では、高度な精密測定と緻密な定量的解析を積み上げていく本研究のスタイルはかなり異色であったが、本研究者は3年間の研究期間を通して、本領域の他研究者との積極的交流に努めながら着実に研究を進め、当初の課題を十分に果たしたと考える。最近、国際的に注目されている「ナノ構造エレクトロニクス」に関して多少なからぬ“さきがけ”的貢献が期待できよう。

7. 主な論文等：

1. S. Ogawa “Femtosecond electron dynamics studied by interferometric time-resolved two-photon photoemission” J. Elec.Spec.Rel.Phen, 124/2-3, 245(2002).
2. H. Petek and S. Ogawa “Surface femtochemistry: Observation and quantum control of frustrated desorption of alkali atoms from noble metals” Ann. Rev. Phys. Chem, 53, 507(2002).
3. 小川 晋 “表面光反応のフェムト秒実時間計測” 日本結晶学会誌、43, 9(2001).
4. S. Ogawa H. Nagano, M. Weida, and H. Petek, “Femtosecond electron

dynamics in metallic quantum well "Symposium on spin-electronics 2000 p.134

5. S. Ogawa, H. Nagano, and H. Petek " Optical Intersubband transitions and femtosecond dynamics in Ag/Fe(100) quantum wells " Phys.Rev.Lett. 88, 116801(2002).

6. 小川 晋 "光を用いた磁化検出方法および装置", 特願 2001-284405