

氏 名	坂 本 謙 二
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 3 年 3 月 28 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	ラマン散乱による単結晶表面吸着膜の研究
指 導 教 官	東北大学教授 潮田 資勝
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 潮田 資勝 東北大学教授 稲場 文男 東北大学教授 澤田 康次 東北大学教授 内田 龍男

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 言

固体表面・界面では多くの工学的に重要な現象が起こる。例えば 1) 吸着, 脱離, 触媒作用, 2) 薄膜, 結晶成長, 3) 電子放出現象, 4) 金属表面の腐蝕や防蝕などである。しかし, これらの現象を使った技術は微視的にはまだ十分に解明されておらず, 経験的な知識に頼っているのが現状である。また, 最近の半導体素子の微細化によって表面・界面の特性の重要性が増し, 半導体の表面・界面の研究が盛んに行われている。さらには, 表面・界面の 2 次元性を反映した新物質相の研究も最近盛んに行われている。

固体表面・界面の振動分光法の一つにラマン分光法がある。ラマン分光法は電子エネルギー損失分光法 (EELS) と比べてエネルギー分解能が高く, 真空を必要としないので真空-固体から液体-固体までさまざまな界面の研究に用いることができる。そこで, ラマン分光法は表面・界面プローブとして非常に有望であると考えられる。しかし, ラマン散乱効率が低いために表面・界面からの強調効果 (共鳴ラマン散乱, 表面増強ラマン散乱) のないラマン散乱強度は非常に弱く検出が困難であるという欠点をもっている。そこで, ラマン分光法を表面・界面に適用するためには高感度なラマン分光システムを構築することが必要である。

表面吸着膜のラマン散乱強度の定量化はそれが観測可能であるかどうかを判断したり, 散乱強度から吸着膜の吸着状態に関する情報を引き出す際に重要である。これまで, 表面吸着膜のラマン散乱強度の定量は不十分だったので表面吸着膜の絶対ラマン散乱断面積を定義し, 測定することは重要である。

本研究では、絶対感度校正された高感度分解能ラマン分光システムを構築し、表面吸着膜の絶対ラマン散乱断面積を定義し、表面吸着膜の絶対ラマン散乱強度、散乱強度の変化、ラマン散乱スペクトルの変化から表面吸着膜に関する知見を得ることを目的としている。

## 第2章 表面吸着膜の絶対ラマン散乱断面積

本章では、表面吸着膜のラマン散乱強度の定式化を電磁グリーン関数行列を用いて行った。これによって、ラマン散乱強度に対する基板の電磁効果及び分子配向の影響を考慮した。次に一般に用いられている気体、液体の絶対ラマン散乱断面積の定義に準じて表面吸着膜の絶対ラマン散乱断面積を定義した。このとき重要なのは、任意の入射偏光・角度、観測偏光・角度に対して表面吸着膜からのラマン散乱強度が計算できるようにラマン散乱断面積を定義することである。これによって表面吸着膜のラマン散乱強度の定量化が可能になった。

## 第3章 超高真空表面ラマン分光システム

本章では、本研究で構築した高感度高分解能ラマン分光システムと清浄表面作製用の超高真空装置について述べている。ラマン分光システムを高感度化するために散乱光の集光レンズ系、光電子増倍管の前置レンズ系を最適設計し、散乱光の損失を極力抑えた。さらに光電子増倍管のダイノード印加高電圧、光子計数システムの波高弁別器のレベルを最適に設定した。また、ラマン散乱強度の絶対値測定を行うために、構築したラマン分光システムの絶対効率を測定した。

## 第4章 気体、液体、吸着膜の絶対ラマン散乱断面積の測定

本章では、ラマン散乱強度の絶対値測定について述べている。まず、気体・液体のベンゼン、ニトロベンゼンのラマン散乱断面積を測定し、これまで報告されている文献値と比較することによって本研究で行ったラマン散乱強度の絶対値測定の信頼性を確認した。

次に表面吸着膜として銀上及びガラス上の銅フタロシアニン (CuPc) 膜を用い、その絶対ラマン散乱強度 ( $1340\text{cm}^{-1}$  と  $1530\text{cm}^{-1}$  のモード) の偏光・角度依存性を測定し、第2章で定義した表面吸着膜のラマン散乱断面積を決定した。決定した吸着膜のラマン散乱断面積から、両基板上の CuPc 吸着膜は表面に垂直な方向にはラマン散乱双極子を生成しない面内等方吸着膜であることがわかった。この吸着膜の場合、ラマン散乱強度は2つの断面積 ( $d\sigma_{xx}/d\Omega$ ,  $d\sigma_{xy}/d\Omega$ ) によって表される。また、銀上の CuPc のラマン散乱断面積はガラス上のラマン散乱断面積の約150倍であり、この散乱断面積の増強の起源の一部分は銀基板への CuPc 分子の吸着による化学的な効果であることが CuPc 吸着膜の誘電率の測定よりわかった。さらにラマン散乱断面積の比 ( $d\sigma_{xx}/d\Omega$ ,  $d\sigma_{xy}/d\Omega = 2 : 1$ ) から分子配向、膜の構造について群論的に考察した結果、両基板上の CuPc 吸着膜は  $\alpha$  型に結晶化していることがわかった。分子配向に関しては複数の可能性があり一意には決定できなかった。

## 第5章 Ni(111)面上のニトロベンゼン薄膜の結晶化相転移

本章では、超高真空中で準備した清浄でよく規定されたNi(111)単結晶表面上に低温(132K以下)で吸着したニトロベンゼン薄膜(1000L)が基板温度145Kで起こす結晶化相転移現象について述べている。基板温度132K以下で吸着したニトロベンゼン薄膜のNO<sub>2</sub>対称伸縮振動のラマン散乱スペクトルを基板温度を上げながら高分解能(1.8cm<sup>-1</sup>)で測定した結果を図1に示す。ラマン散乱スペクトルの変化には2つの特徴がある。1つはピークが145K以上で2つに分裂することで、もう1つはラマン散乱強度が基板の温度とともに増大することである。

141Kのラマン散乱スペクトルは液体のスペクトルに似ており、145K以上スペクトルは固体(多結晶)のスペクトルと非常によく似ている。これは、初め低温で気相から吸着したニトロベンゼン膜がアモルファス状態であり、基板温度の上昇とともに結晶状態へと変化していくことを示している。このピークの分裂は結晶化による対称性の変化から群論的に説明できる。

基板温度の上昇によるラマン散乱強度の増大の原因として2つ考えられる。1つは結晶化に伴う分子の配向によるラマン散乱強度の増大で、もう1つは結晶化によるラマン散乱断面積の増大である。分子配向による散乱強度の増大に関してはモデル計算を行ったが、観測した散乱強度の増大を説明できなかった。結晶化によるラマン散乱断面積の増大はニトロベンゼンの気体に対する液体のラマン散乱断面積が約7倍であることから類推される。散乱断面積の増大のメカニズムとしては、結晶の単位セル内の分子間の振動の位相コヒーレンスが考えられる。

## 第6章 Ni(111)面上のニトロベンゼン吸着膜の結晶化過程

本章では、Ni(111)単結晶表面上の数分子層領域のニトロベンゼン吸着膜の結晶化過程について述べている。基板温度をニトロベンゼン薄膜が結晶化を起こす150Kに保ち、ニトロベンゼンのNO<sub>2</sub>対称伸縮振動モードのラマン散乱強度をニトロベンゼンの露出量の関数として測定した結果を図2に示す。また、ニトロベンゼンのNi(111)面上への露出量をオージェ電子分光法によって定量化した。ニトロベンゼンの露出量に対応する層数を図2に上側の目盛りを示した。第4層形成時にラマン散乱強度が急激に増大し、4層以上の吸着量領域ではラマン散乱強度は吸着量に比例していることがわかる。また、NO<sub>2</sub>対称伸縮振動のピークはラマン散乱強度が増大するときに2つに分裂する。この観測結果は第4層形成時にニトロベンゼン層が結晶化を起こし、第4層以上の露出量では吸着膜は結晶化層として成長することを示している。図2のグラフの比例関係を外挿すると2層の吸着量で横軸と交わることから結晶化を起こすのは第3層以上のニトロベンゼン層であることがわかる。これらの観測結果から図3に示す数分子層領域のニトロベンゼン層の結晶化過程のモデルを提案した。

また、30L(2.5分子層)のニトロベンゼン層のNO<sub>2</sub>対称伸縮振動のラマン散乱スペクトルは時間的に変化し、ピークがゆっくり(1時間程度)と分裂することが観測された。これは第4層形成時にはニトロベンゼン層が瞬時に結晶化を起こすのに対して、第3層形成時にはゆっくりと結晶化が起こることを示している。これはニトロベンゼン層が結晶化するには第3層目以上の膜中の分子間距離が重要なパラメータになっていることを示している。

## 第7章 結 論

本章では、各章の成果を要約し、結論としてまとめた。特に以下の重要な成果が得られた。

- (1) 表面吸着膜のラマン散乱断面積を定義し、測定することによって表面吸着膜のラマン散乱強度を定量化した。
- (2) 絶対感度校正された高感度高分解能ラマン分光システムが表面研究に於て有用であることを示した。

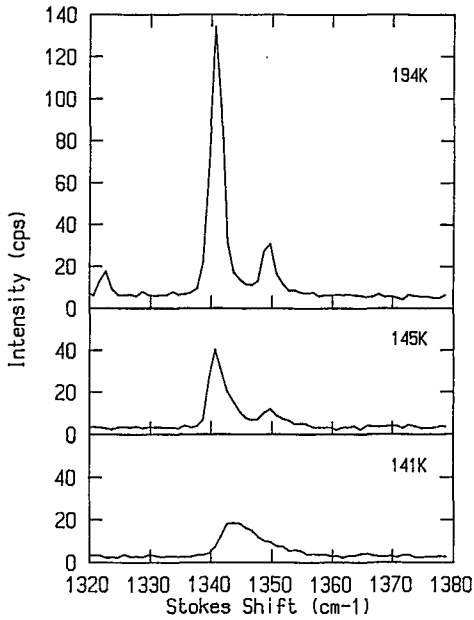


図1 Ni(111)面上のニトロベンゼン(1000L)のラマン散乱スペクトルの基板温度依存性

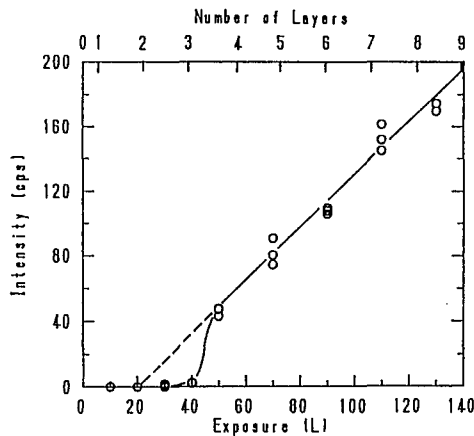


図2 Ni(111)面上のニトロベンゼンのラマン散乱強度の露出量依存性(基板温度150K)

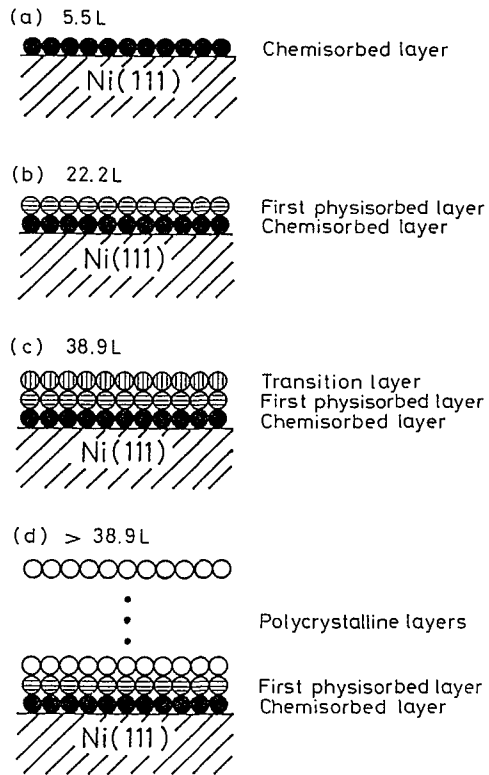


図3 数分子層領域のニトロベンゼン膜の結晶化過程のモデル

## 審 査 結 果 の 要 旨

固体の表面・界面では、薄膜形成、結晶成長、分子や原子の吸着、脱離、触媒作用など工学的にも重要な現象が数多く起きる。これらの現象を微視的なレベルで理解することは電子工学、表面物性工学において非常に重要である。本研究では、絶対感度校正された高感度高分解能ラマン分光システムを構築し、ラマン散乱強度の絶対値、散乱強度の変化、高分解能ラマン散乱スペクトルの測定などから固体表面の吸着分子膜に関する知見を得た。本論文はその成果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒言である。

第2章では、表面吸着膜のラマン散乱強度を電磁グリーン関数行列を用いて定式化し、そのラマン散乱断面積を新たに定義している。これは表面吸着膜のラマン散乱強度を定量化するうえで重要な成果である。

第3章では、表面吸着膜からの微弱なラマン散乱光を検出するために構築した高感度高分解能ラマン分光システムと清浄表面作製用の超高真空装置について述べている。ラマン分光システムについては散乱強度の絶対値測定を行うための感度校正を行っている。

第4章では、まず既知である液体のベンゼン、ニトロベンゼンの絶対ラマン散乱断面積を測定し、本研究で行ったラマン散乱強度の絶対値測定法の信頼性を確認している。次に、銀およびガラス上の銅フタロシアニン膜の絶対ラマン散乱断面積を測定し、吸着膜と基板の相互作用、膜の構造及び分子配向について考察している。

第5章では、清浄でよく規定されたNi(111)単結晶表面上に低温(132K以下)で吸着したニトロベンゼン膜が基板温度145Kで結晶化相転移を起こす現象について述べている。表面吸着膜の構造にラマン散乱スペクトルが敏感であり、高感度高分解能ラマン分光システムが表面研究に於て有用であることを示している。

第6章では、ニトロベンゼン膜が結晶化を起こす基板温度150KでNi(111)単結晶表面上のニトロベンゼン膜の数分子層領域のラマン散乱スペクトルからその結晶化過程を明らかにしている。これはラマン散乱によって初めて明らかにされた結果であり、重要な知見である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、絶対感度校正された高感度高分解能ラマン分光システムを用いて表面吸着膜の吸着状態及び吸着過程に関する知見を得、絶対感度校正されたラマン分光システムの表面研究に於ける有用性を示したもので電子工学及び表面物性工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。