

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」
平成18年度採択研究代表者

水谷 五郎

北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科・教授

高機能光和周波顕微鏡の開発

§ 1. 研究実施の概要

本年度はまず水素が光脱離した H:Si(111)系のSF像についての解析を終了し、ダングリングボンドでSFGが起きていると考え、SF像が一貫して解釈できることを見出した。また、この考え方に基づき、画像処理により Si(111)上の吸着水素の像を得た。次に、超高真空用光和周波顕微鏡の高空間分解能化を行うため、真空槽に貫入する型のフランジを用いた観測システムを構築した。その結果、超高真空用SF顕微鏡の分解能として $\sim 3\mu\text{m}$ を達成した。今後は対物レンズ側からの励起光の入射によって $0.65\mu\text{m}$ の空間分解能を達成する予定である。また、同顕微鏡にポンププローブ式時間追跡機構を付加し、そのデモンストレーションとして H-Si(111)面の Si-H 基の振動の空間分布の変化が得られることを示した。この顕微鏡による試料系観察の今後の展望としては結晶面が微傾斜した Si(111)面を通電加熱によってステップバンチングを起こさせ、そこに水素を吸着させテラスとステップに対応した空間分布が得られることをデモンストレーションする。

§ 2. 研究実施体制

(1)「水谷」グループ

- ① 研究分担グループ長:水谷 五郎(北陸先端科学技術大学院大学、教授)
- ② 研究項目 高機能光和周波顕微鏡の開発

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

高感度光和周波観測システムを用いた水素を部分的に脱離させた H-Si(111)の観測²⁾

改良した高感度の超高真空用 SF/SH 同時観察顕微鏡システムの動作を試験するため、超高真空下でパルス光照射した H-Si(111)面の観察を行った。表面から水素脱離を起こすために、時間幅 $\sim 6\mu\text{s}$ および光子エネルギー 1.17eV の赤外光パルスを図1(a)に模式的に示したように三重円環状に照射した。図1(b),(c)はそれぞれ時間幅 $6\mu\text{s}$ の赤外光パルス照射直後と22時間後の可視プローブ光子エネルギー 2.33eV 、Si-H 振動に共鳴した赤外プローブ光子エネルギー 0.26eV (波数 2080cm^{-1})によって生ずる光子エネルギー 2.59eV の SF 顕微像である。ここでは示さないが同条件で測定したSHGの像より、図1(a)で黒く示した領域で水素が脱離し、ダングリングボンドが生じたことが確認できた。図1(b),(c)の、時間幅 $6\mu\text{s}$ のパルス光を照射していない場所では Si-H 伸縮振動由来の共鳴 SF 信号が発生している。よって本 SF 顕微鏡で Si(111)表面上の H の分布が観察できることがわかった。一方、図1(b)の $6\mu\text{s}$ のパルス光を照射した直後の SF 像では、パルス光を照射した場所で SF 信号が発生した。H を脱離させた領域の SFG の光子エネルギー依存性は、電子遷移に伴うことを示唆するブロードなスペクトルをもった。このことよりパルス光を照射した領域の SFG は

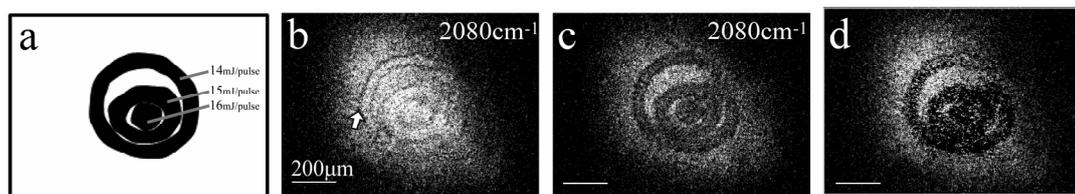


図1 三重円環状にポンプ赤外パルス光を照射した H-Si(111)面の SF,SH 顕微像 (a) 1.17eV 光子エネルギーの赤外光パルスにより水素を脱離させた領域の模式図、数値は各円環における赤外光パルス強度、(b)照射 10 分後(c)照射 22 時間後の SF 顕微像(プローブ赤外光子エネルギー 0.26eV 、波数 2080cm^{-1})、(d) (b)よりダングリングボンドの寄与(1950cm^{-1} で測定)を差し引いた像。白点は光子、スケールバーは $200\mu\text{m}$ を表す。

ダングリングボンドに起因した非共鳴なシグナルで、図1(c)では、残留ガスがダングリングボンドを終端し始めることにより、22時間後に弱くなったものと考えられる。この結果は、電子のダングリングボンドからの SFG の検出としては初めての報告である。図1(d)は図1(b)からダングリングボンドに共鳴した SF 像イメージ(1950cm^{-1} で測定)を差し引いた図である。この像の差し引きのために新しいソフトウェアを開発した。図1(d)の Si-H 像は図1(c)と類似している。これは図1(c)において、ダングリングボンドが残留ガスによりすべて終端されれば Si-H の SFG のみが残っていることを示している。

高感度ポンプ-プローブ光和周波顕微鏡システムの改良及び H-Si(111)面の時間分解 SF 顕微鏡像観察³⁾

光触媒反応などにおける光励起時の表面振動変化のモデル系として、H-Si(111)の光パルスによる電子-正孔対励起の Si-H 振動への影響を調べた。このために、ピコ秒オーダーの時間追跡が可能なポンプ-プローブシステムを、上記の超高真空 SF 顕微鏡システムの照射側に構築した。本システムでポンプ光には波長 532nm、パルス幅 30ps のものを用いた。

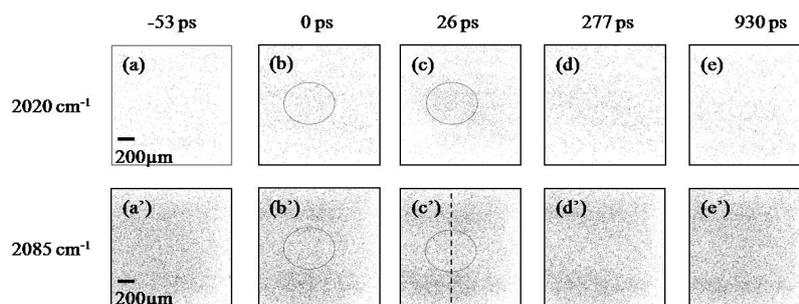


図2 Si-H 振動に(a)非共鳴(2020 cm⁻¹)および(b)共鳴(2085 cm⁻¹)の SF 光イメージの、IR 励起光(1.17eV)からの遅延時間依存性。丸印が励起範囲。

図2(a)-(e)に示すように、非共鳴 SF 信号の発生領域の大きさや形状がプローブ光の遅延時間によって変化していることが分った。現在、まだこの現象は完全に理解できておらず、いくつかのモデルを仮定して SF 像を解析中である。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. G. Mizutani and Y. Miyauchi, “Construction of an Optical Sum Frequency Microscope with Confocal Optics”, Technical Digest of 2009 OSA Optics & Photonics Congress: Nonlinear Optics, JWA23 (2009).
2. Y. Miyauchi, H. Sano, J. Okada, H. Yamashita, G. Mizutani, “Simultaneous optical second harmonic and sum frequency intensity image observation of hydrogen deficiency on a H-Si(1 1 1) 1×1 surface after IR light pulse irradiation “ Surface Science 603(19), 2972-2977 (2009), DOI: 10.1016/j.susc.2009.08.003
3. Khuat Hien Thi Thu, Yoshihiro Miyauchi, and Goro Mizutani, “Pump-probe time-resolved sum frequency spectroscopy of the H-Si (111)1x1 surface”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 8, 1-4 (2010).

(4-2) 知財出願

- ① 平成21年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)