

「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

光和周波(SF)顕微鏡は固体中の対称中心をもたない化学結合の分布の観察や、表面界面の分子配向の分布の観察、生体内の糖類分子の分布の観察に有効であるが、その技術は未だ初期段階にあると言える。本研究では、光和周波顕微鏡の様々な要素技術(ポンプ・プローブによる時間分解機能、共焦点機構など)の開発を行いSF顕微鏡のポテンシャルを格段に向上させ、様々な試料系の観察へ応用することを目的としている。

本年度行ったことを以下に列挙する。

- (1) 新しい実験室の暗室化工事及び新しい赤外パラメトリック光源の設置等を行い、本研究プロジェクトを集中的に遂行できる研究環境の整備を行った。
- (2) 現有の光和周波発生顕微鏡の高感度化高画質化を図るため、「赤外光の集光光学系を凹面鏡から収差の小さいCaF₂レンズに代える」、「2つの入射ビームのoverlapの自動化」などの改良と機構の追加に関する設計を行った。
- (3) 水素終端Si(111)表面に水素脱離用レーザー光を照射し、部分的に水素脱離させた表面をSH及びSF顕微鏡で観察した。SH像では、ダングリングボンドに起因する表面準位との共鳴効果によって水素脱離部分が明るくなる像が得られた。一方、モノハイドライドの水素振動(2080cm⁻¹)に対応したSF像観察を試みた結果、水素脱離部分が暗くなる振動分布像(SH像とコントラストが反転)を初めて観測することに成功した。
- (4) 高空間分解能を有するSF顕微鏡を実現するため、共焦点光学系を用いたSF顕微鏡システムの開発のための技術検討と基本設計を行った。

2. 研究実施内容

[1] 研究環境の整備

本研究プロジェクトの開始初年度にあたり、以下に示す様々な研究環境の整備を行った。

1. 本研究グループでは、現在既存の赤外パラメトリック発振器と顕微鏡装置および分光装置を用いて、光和周波顕微鏡観察、光和周波分光を行っており、更にその分光装置を他

の分光にも共用している。本プロジェクトが能率的に行われるには他の研究とマシンや実験室を共用せず、常に本研究のために使える体制を整えることが望ましい。そのために大学外でレンタルラボを借り上げ、暗室化工事、電源増強工事、冷却水配管工事等を行うことにより実験の実施環境を整備した。

2. レンタルラボ内での実験に必要な装置（レーザーシステム、真空チャンバー、光学素子など）等を大学内の実験室から移設する作業を行った。
3. レンタルラボ内に、本プロジェクトで新規購入した赤外パラメトリック光源を設置した。
4. 本研究プロジェクトの実験に関わるマシンタイムを増やすために、大学内の実験室に暗室カーテンによる間仕切りを設置し、複数の実験を平行で行える環境を整備した。

[2] 現有の光和周波顕微鏡の高感度化高画質化のための設計

ここでは現有の光和周波顕微鏡装置の感度を最終的には 200 倍向上するために種々の改良の設計をする。その一つとして高画質の SF 顕微像を得るために掃引機構を開発するが、その前段階として本年度は SH 顕微鏡の掃引機構の設計及びその制御プログラムの作成を行った。掃引機構は試料直前のレンズを X-Y ステージ上に固定し、この X-Y ステージをステージコントローラー、PC に接続することによって励起光を PC 上のプログラムによって掃引するというものである。なお、この X-Y ステージは毎ステップごとの移動時間が少し異なっており、掃引の終了時間が入力した測定時間と大きく異なるという問題があった。そこで、掃引している実時間を測定し、1 回の掃引が終わるたびに理想値と比較して、ステップあたりの滞在時間を修正するようなプログラムに改良した。このことによって、入力した測定時間との誤差がほとんど無い理想的な掃引を行うことができるようになった。また、感度を向上させるために従来手動でやっていた可視と赤外光の overlap の自動化を行うが、本年度はその技術検討と基本設計を行った。可視、赤外光は試料直前にある X-Y ステージに固定され、ステージは PC 上のプログラムによって制御される。また試料で発生した SF 光はダブルモノクロメータと光電子増倍管によって検出され A/D コンバータ等によって PC にシグナルとして出力される。これらの機構を PC 上の 1 つのプログラムで制御することにより最も SF 光強度が強くなるよう赤外光の照射位置を制御するというものである。

[3] レーザー誘起熱脱離(LITD)による水素脱離の SH、SF 顕微像観察

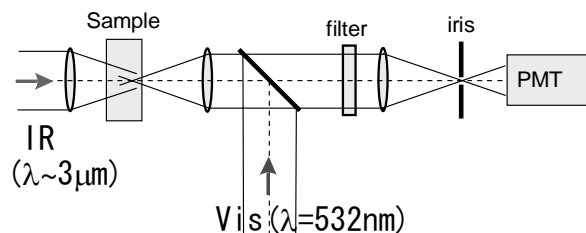
本年度は超高真空下の固体表面の表面電子準位像が得られる SH 顕微鏡と、表面分子振動像が高感度で得られる SF 顕微鏡を開発し、またその応用として $\phi 500\mu\text{m}$ の円を描くようにパルス光を照射した水素終端 Si(111)1×1 面の観察を行った。その結果、SH 顕微鏡によって H-Si(111)1×1 表面上の水素脱離分布に対応した SH 顕微像を得ることができた(積算時間: 500s)。この SH 顕微像は Si 表面の水素脱離分布が $\sim 100\mu\text{m}$ 程度の中間領域の顕微像として非破壊で得られた最初の報告例である。また、H-Si(111)面の Si-H 伸縮振動に対応した SF 顕微像が得られた(積算時間: 500s)。なお、水素脱離が観察された領域の広さ(円の太さ)は SH,SF 顕微像共に $\sim 150\mu\text{m}$ であった。まず、モノハイドライド(2080cm^{-1})の伸縮振動に対応

した SF 顕微像では、パルス光照射した領域において水素脱離が起きたため SF 光が減少した。この SF 顕微像においても水素脱離が観察された領域の広さ(円の太さ)は $\sim 150\mu\text{m}$ であった。また、入射赤外光の波数を 2092cm^{-1} にするとパルス光照射した領域だけから新たに SF 光が発生していることが分かり、さらに、この SF スペクトルは 2092cm^{-1} を中心としたブロードなピークとなっていることが分かった。このことはパルス光照射によって新たにダイハイドライドが生成したことを意味している。超高真空下で固体表面の SF 像、分子振動像が得られたことは初めてであるが、特に水素の被覆率が 1ML 以下である Si 表面でダイハイドライドが顕微像として検出できる高感度の振動分光顕微鏡は SF 顕微鏡以外には存在しない。このように SF 顕微鏡は高いポテンシャルを持っている表面観察手法であることが示された。なお、このダイハイドライドの生成は Si 表面の構造変化と水素脱離反応が関わって生成した。レーザーアニールによる Si 基板の構造変化と水素脱離反応はそれぞれ別々に研究されてきたが、それらが関わりを持つということは新しい発見である。

[4] 共焦点光和周波顕微鏡オプティックスの基本設計

高空間分解能な光和周波顕微鏡を実現するため、本研究では共焦点光学系を用いた顕微システムの開発を行う。共焦点光学系とは、回折限界に集光された光を試料に照射し、それを再び集光結像してピンホールを通し、通過してきた光を光電子増倍管などで計測するシステムを言い、この光学系は光の回折限界を超えた超解像度を持っている。本年度はこの共焦点光和周波顕微鏡の開発のための技術検討と基本設計を行った。概要を以下に示す。

- ・ 入射光源としてピコ秒モードロック YAG レーザー及び光パラメトリック発生器を用いる。出射光は、パルス幅 25ps、繰り返し 10Hz の可視光(波長 532nm)と赤外光(波長 $\sim 3\mu\text{m}$)。
- ・ 共焦点機構の入射光として可視光を用い、赤外光は試料の裏面から照射する。
- ・ 超低ノイズレベルを実現するため、光検出は光電子増倍管とゲート積算器を用いる。
- ・ 試料ステージの微動機構にはピエゾ駆動ステージを用いる。
- ・ 可視光入射系にはパワー調整機構を組み込む。
- ・ 可視レーザー光照射による試料へのダメージを避けるために、光学応答の強い場所でレーザー光強度を自動的に小さくするなどの測定モードを組み込む。



共焦点光学系の基本概念図

3. 研究実施体制

(1)「水谷」グループ(北陸先端科学技術大学院大学)

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マテリアルサイエンス研究科 教授)

②研究項目

・高機能光和周波顕微鏡の開発