

「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

本プロジェクトは、固体表面や生物体内の動的な現象の原動力を探るために有効な、多機能の光和周波顕微鏡を開発することを目的としている。そのために目標としている4つのタイプの顕微鏡の中で、平成19年度には(1)励起・プローブ方式による、分子振動の分布の時間変化を追跡するSF顕微鏡を新しく構築すること、(2)共焦点メカニズムを有するSF顕微鏡を開発すること、を中心にプロジェクトを進めた。

(1)については、本プロジェクトで借り上げたレンタルラボに新しい光和周波顕微鏡システムを立ち上げその高感度高性能化を行い、従来機と比較して270倍の感度向上を達成した。また、SH顕微像とSF顕微像を同時観察できる複合システムを構築した。さらに、可視、赤外光の空間同時掃引機構を開発し、従来得られていたSF顕微像より広範囲でしかも高画質の画像を得ることを可能とした。またこの光学系と組み合わせて使う超高真空装置も、到達真空度の改良、LEED/AUGER装置の装着、精密に試料を回転できるホルダーの装着を行った。この新しいシステムを用いて、赤外パルス光照射後のH-Si(111)面から、 $2100\text{cm}^{-1}$ 付近のダイハイドライドの分子振動を検出することができ、従来機のSF顕微鏡システムで見出した新しい事実の再現性が確認できた。さらに、条件によっては赤外パルス光照射後のH-Si(111)面から赤外プローブ光の波数に依存しない増強SF光が発生することを発見した。

(2)については、共焦点機構を導入したSFG顕微鏡の設計・構築を行った。設計における主要な特徴は、①2つの入射光のうち可視光入射系のみ共焦点機構を採用すること。②SFGのための2つの入射光(可視光及び赤外光)のパワーをモニターし、検出されるSFGシグナル強度をレーザーパワーで補正できること。③ダークノイズに極めて低い光電子増倍管と、特殊なトリガー発生器及びピークホールド回路の採用により、極めて低いノイズレベルで微弱光を検出できること。④時間のかかる計測に備え主要な測定はソフト

ウェアによって自動測定すること、である。この特徴をもつ共焦点SFG顕微鏡システムの構築と性能評価の予備実験を行った。

## 2. 研究実施内容

### [1] 研究環境の整備：レンタルラボにおける光和周波顕微鏡システムの立ち上げ

昨年度末に購入した赤外パラメトリック発振器光源と周辺の光学系をレンタルラボに於いて立ち上げた。また、Pump-probe 機構用の光学素子立てなどの設計、組み上げを行った。そして光和周波顕微鏡本体、真空装置および補助的なSFGの一点測定のための分光装置を立ち上げ稼動した。さらに超高真空チャンバーには、今回購入したLEED/AES、試料加熱用赤外光源、Z軸マニピレータを新たに装着し、さらにターボポンプのタンデム化を行い目標値である $10^{-10}$  torr 前半の超高真空に到達できるように改良した。

以上でレンタルラボにおける光和周波顕微鏡システムは完全に立ち上がった。

### [2] 光和周波顕微鏡の高感度化と高画質化

光和集波顕微鏡の高感度、高画質化を行った。まず、従来の金凹ミラーを用いた集光系から $\text{CaF}_2$  レンズを用いた集光系に変更することによって従来のシステムのSF光強度に対し約70倍の強度を得ることができた。さらに可視、赤外光のスポットのオーバーラップの最適化を行うことにより、最終的には約270倍の強度を得ることができ、マイルストーンであったSF光強度比の目標値である200倍を達成することができた。また、従来のシステムでは12分の積算時間で撮っていたSF像を15秒程度で計測することができるようになった。さらに、SH顕微像とSF顕微像を同時観察できるシステムを構築した。これにより、同一同条件の試料のSF像とSH像を計測することが可能となった。また、可視、赤外光の空間同時掃引機構を開発し、従来得られていたSF顕微像より広範囲でしかも高画質の画像が得られるようになった。なお、画質の向上に伴い空間分解能も正確に見積もれるようになってきた。現在の空間分解能は約 $20\mu\text{m}$ である。

SFG顕微鏡で観測する興味深い試料として、フェムト秒レーザー加工したSAMs膜試料を作成した。まず、シランカップリング反応を用いてガラス基板の上にアルキル系自己組織化単分子膜(SAMs)の作成を行った。レーザー加工前のSAMs分子の振動スペクトルを観測したところ、CH伸縮振動に対応するピークが見られた。レーザー加工に関しては、現在フェムト秒レーザー光の照射によって、基板にダメージを与えることなくSAMs分子のみを分解・脱離反応させることに成功した。

もう1つの試料として、米粒を収集しスライス試

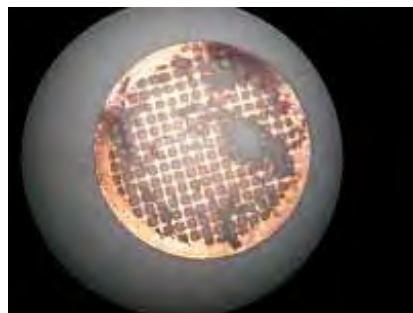


図1 コシヒカリのスライス試料

料を作成した。収集した試料は 15 種であり、日本 (Koshihikari), ベトナム (BM-3, HYT100, HYT102, HYT103, Que-99, R-TQ5, R-253, R-527, R-838, and 232A), タイ (Chainat, Jasmine105, Khao Niaw, and Leuang Pra Tue). である。試料は液体窒素温度で Reichert-Nissei FCS ultra-microtome system を用いて行った。厚さは  $2.5 \mu\text{m}$  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

新しく構築した SF 顕微鏡システムを用いて赤外パルス光を照射した H-Si(111)面の SF 顕微像観察を行った。赤外パルス光照射前の H-Si(111)面の SF スペクトルは  $2080\text{cm}^{-1}$  にモノヒドライドに対応したピークがあるだけであったが、赤外パルス光照射後の H-Si(111)面では赤外プローブ光の波数を  $2100\text{cm}^{-1}$  付近にしたとき微弱ではあるが SF 光が観測された。 $2100\text{cm}^{-1}$  付近の分子振動はダイヒドライドの伸縮振動に対応するため、この結果は赤外パルス光照射によって H-Si 表面では少量のダイヒドライドが生成したということ意味しており、従来の SF 顕微鏡システムで行った実験の再現性が確認できた。さらに、場合によっては赤外パルス光照射後の H-Si(111)面から赤外プローブ光の波数に依存しない増強 SF 光が発生することを発見した。この SF 光は大気暴露によってほぼ消滅するので表面起源の SF 光である。しかし、どのような条件で、また何が起源となって発生しているかはまだ理解できていない。この原因の解明のためには LEED/AES によって表面構造解析及び吸着種の分析を行い、赤外光源を用いて試料温度を変化させながら、SH, SF スペクトルを計測することが必要であり、今後の課題として取り組む予定である。

### [4] 共焦点光和周波顕微鏡オプティックスの導入とオプションの組み込み

通常の光学顕微鏡を超えた空間分解能を達成するために、共焦点機構を導入した SFG 顕微鏡の設計・構築を行った。設計における主要な特徴を以下に示す。

- (1) 対物レンズとピンホールを用いた共焦点機構によって超分解能を達成するが、SFG の 2 つの入射光の両方を共焦点機構に組み込むことは極めて困難である。そのため可視光入射系のみ共焦点機構を採用した。
- (2) 使用しているモード同期 YAG レーザーは安定性を欠くため、SFG のための 2 つの入射光 (可視光及び赤外光) のパワーをモニターし、検出される SFG シグナル強度をレーザーパワーで補正できる仕組みを組み込んだ。
- (3) ダークノイズに極めて低い光電子増倍管と、特殊なトリガー発生器及びピークホールド回路の採用により、極めて低いノイズレベルで微弱光を検出できるようにした。
- (4) 主要な測定はソフトウェアによって自動測定が可能とした。

以上の特徴をもつ共焦点 SFG 顕微鏡システムの構築を発注し、システムの構築と性能評価の予備実験を行った。以下に設計時の光学系を示す。

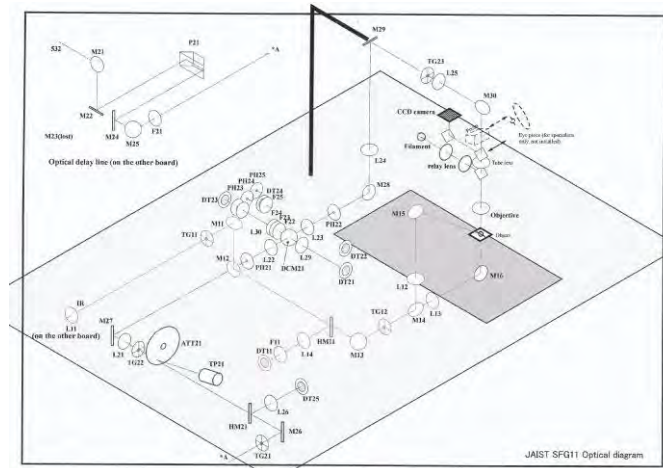


図2 共焦点光和周波顕微鏡の光学系

### [5] 磁化誘起表面光和周波顕微鏡のための試料の選定

試料に磁場を印加しながら表面光和周波を観測するシステムを開発するための試料を選定した。練習の試料としては磁化の大きい Ni を開発上のテスト試料とする。その上で、既に MSHG が観測された  $\text{Co}:\text{TiO}_2$ 、ゾル・ゲル法で製膜可能な  $\text{Fe-Zn-O}$ 、および室温有機磁性体である Prussian blue( $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.86} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ )を候補として検討している。

## 3. 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