

「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

本研究で前年度までに構築した高感度ポンププローブ光和周波顕微鏡システムを超高真空中試料の観察へ適用するための配置を行った。SF 像観察と同時に高感度高速度で SFG の一点測定も行える機能を追加し、これによって微弱な SF 信号を用いた顕微像観察が行うことができるようにした。また真空チャンバー内に電動 2 軸マニピレータを導入し、参照系試料の SF 信号との比較を行えるようにした。今後は実際のポンププローブの測定およびさらに真空中への低収差レンズの導入などの更なる改良を進める予定である。

高感度光和周波観測システムを用いた強力な観測例を示すために、有機 EL 素子と SAMs (自己組織化単分子) 膜の観察を行った。SF 顕微鏡では有機 EL 素子 (ITO/MoO₃/α-NPD) 中の MoO₃ 層内にできる電気双極子を観察できると考えられるが、今回の観測 (励起赤外光: 2900cm⁻¹) では ITO 層から強い SF 光が発生することが分かった。また、フェムト秒レーザー加工した石英基板上の SAMs 膜の観察も行い、レーザー加工を行った領域付近にコントラストのある SF 顕微像観察が可能であることを示した。今後はより詳細な測定を行い、その結果をそれぞれの材料のもつ機能のより良い理解に結び付ける。

平成19年度に構築した共焦点和周波顕微鏡を動作させ、×20 の対物レンズと 1mm φ のピンホールを用いて多結晶 ZnS を観察し、顕微鏡の性能を評価した。100mm 角の領域を測定するのに90分を要した。欠陥などが多い試料の部分を観察したところ、それが SF 像には強度減少として反映された。これはこのような領域では SF 光の空間発展が妨げられることが原因と考えられる。今後はシステムの感度を3桁近く高め、回折限界である 0.3μm の空間分解能をめざす。

2. 研究実施内容 (文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

①高感度ポンププローブ光和周波顕微鏡システムの改良

光触媒活性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、光パルスによる電子正孔プラズマ励起の Si-H への影響を調べるために、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超高真空用 SF 顕微鏡システムの照射側に設置した。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、ポンプ光のタイミングはポンプ光とプローブ IR 光を参照試料 GaAs に照射して発生する SF 信号を検出することによって確認した。また、超高真空用の SF 顕微鏡システムに SFG の一点測定も行える光学系を導入した。このことにより、一点測定によって微弱な SF 信号を識別することができるようになり、微弱 SF 信号を用いた顕微像が得られるシステムとなった。また真空チャンバー内に電動 2 軸マニピレータを導入し、LEED/AES と SF 顕微像の同条件観察や参照系試料との切り替えが行えるようにし、測定が定量的にできるようになった。

②高感度光和周波観測システムを用いた興味深い試料系の観測

①で改良した高感度光和周波システムのデモンストレーションを行うために超高真空下でパルス光照射した H-Si(111)面の観察と大気圧下で有機 EL 素子とフェムト秒レーザー光で加工した SAMs 膜の観察を行った。

また、パルス光照射した水素終端 Si(111)面の SF 顕微鏡では水素脱離後の水素種の空間分布を得ることができるがその空間分布の変化を厳密に解析するためには光励起熱脱離 (LITD) の計算との比較が必要である。そのため今年度は LITD 計算プログラムを開発し、SH 顕微鏡による水素脱離分布との比較を行った。その結果、紫外光照射によって表面融解が起きている場合でも、活性化エネルギー、pre-exponential factor に変化が無いことが確認された¹⁾。

③共焦点光和周波顕微鏡の改良と ZnS 多結晶体の観察²⁾

平成19年度には共焦点機構を光和周波顕微鏡に組み入れた共焦点光和周波顕微鏡を新たに構築した。本年度は、この顕微鏡を動作させ、多結晶 ZnS を観察し、その性能を評価した。可視光を鏡筒側から×20の対物レンズを通して試料上に集光し、赤外光を光軸外から同一点に集光した。光和周波光は対物レンズと波長選択フィルターを通し、等倍像転送をして 1mm φ のピンホールを通過させフォトマルで測光した。今回の系は、共焦点系の有することができる超回折限界の分解能は有しておらず、試料上の計算上の空間分解能は 50μm である。蓄積時間は 90 分であった。図1(a)は ZnS 多結晶試料に白色光を当てて観測した通常顕微像、(b)は(a)の四角形で囲った領域の共焦点光和周波像である。赤外光の波数は 2980cm⁻¹ である。(b)の像は(a)と比べると試料端部の上部のシグナル強度が弱くなっている。(c)は(a)と同じ条件で左側から白色光を照射した際の像であるが、四角形で囲まれた領域の上部からの散乱光が強く、この領域の試料に欠陥などが多く、それが SF 像には強度減少として反映されたことを示している。

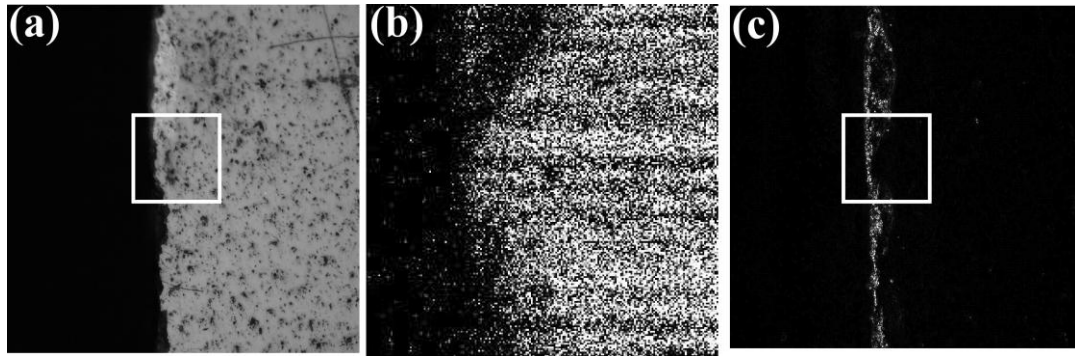


図1 (a)ZnS 多結晶体の通常イメージ観察サイズ 400 x 400 μm^2 . (b)共焦点顕微鏡観察サイズ 100x100 μm^2 (c) 試料横から白色光を照射した時の通常イメージ

光学系の最適化により現況でSF像は上記データより改善し、X20の対物レンズと100 μm のピンホールの組み合わせでシグナルが検出可能であることを確認した。来年度には、現在焦点距離250mmである赤外の集光レンズを30mmのものに替えて赤外光のパワー密度を2桁向上させ、また赤外光源を新たにして、現況の2倍のパワーの安定した励起をすることにより、超回折限界の観測をめざす。

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

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. Y. Miyauchi, H. Sano, G. Mizutani, “Numerical analysis of second harmonic intensity images of a H-Si(111) surface after UV light pulse irradiation” Applied Surface Science, vol. **255**, pp3442–3446 (2008).
2. Kitsakorn Locharoenrat, Haruyuki Sano, and Goro Mizutani, “Demonstration of confocal sum frequency microscopy”, physica status solidi (c) **6** (1), 304-306 (2009).

(2) 特許出願

平成20年度 国内特許出願件数：0件 (CREST 研究期間累積件数：0件)