

多光子プロセスを用いる表面微細加工と界面反応追跡

Surface nanofabrication and monitoring of interfacial reactions by using multi-photon processes

研究代表者 北海道大学大学院理学研究科 講師

Lecturer, Graduate School of Science, Hokkaido Univ.

八木 一三

Ichizo YAGI

Multi-photon absorption induced electrochemical reactions by using femto-second laser pulse irradiation was studied as a novel methods for both the nanofabrication and monitoring reaction dynamics at surface. Intense laser irradiation at diamond surface immersed in electrolyte solution caused a dent at diamond surface and the surface locally changed to sp^2 carbon species. On the other hand, the near-infrared laser irradiation on semiconductor surfaces generated photocurrent based on the double-layer charging, but the Faradaic reaction did not observed. This may be due to the small density and the short lifetime of multi-photon excited carriers in semiconductor. Photon-in-photon-out technique, such as sum frequency generation technique, will be desired for monitoring the surface reaction dynamics.

1. 研究目的

近年のナノテクノロジーの発展は、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を代表とするナノ空間の観察法と自己組織化法やCVD法などの構造規制界面作製技術の相補的な進展に依るところが大きい。しかしながら現状としては、界面構造をミクロからマクロに亘って観察すると同時に、その反応場におけるダイナミクスを追跡できる手法は確立されていない。その点では、SPMは空間分解のダイナミックレンジと時間分解能に限界があり、一方でそれらの欠点を克服できると考えられる従来のフォトンベースの手法では光の回折限界による制限から、空間分解能自体が不足している。本研究では、高輝度超短パルスレーザー光源を用いて、フォトンベースの顕微観察の分解能を格段に向上させ、特に電気化学界面における反応を実時間・実空間で追跡する新しい手法を開発する。さらに、同じ原理に基いた、界面のナノファブリケーションについても新たな試みを行う。多光子吸収プロセスにより、局所的な光電気化学反応を駆動し、励起光の波長から考えられる空間分解能をはるかに越える微細化技術を確立する。

具体的には半導体表面や分子修飾した金属・炭素電極などのナノスケール加工及びその反応の追跡を行う。電気化学プロセスは、ドライブプロセスと比較してマイルドに進行するため、表

面損傷や活性劣化などがほとんどないことが認知されつつある。すなわち本研究は電気化学・多光子プロセス双方の利点を組み合わせた表面加工技術への展開が期待できる。

2. 研究経過

2. 1. 方法

試料

本研究において3種類の試料を用意した。ナノファブリケーションに関してはマイクロ波プラズマCVD法で合成したボロンドープダイヤモンド (B-Dia) を用いた。ボロンドープ量は10 ppmとし、p-型半導体性を示す。電極表面における2光子吸収光電流ダイナミクスの観測にはチタン板をバーナーで焙って調製したn-型TiO₂及びn-型GaAsを使用した。n-GaAs電極は5 M HCl溶液中で予めエッチングして表面酸化物を除去した。

電気化学

電気化学セルは石英窓の付いた通常の分光電気化学セルであり、試料を作用極、白金線に対極、そしてAg/AgCl電極を参照極とし、3電極セルを構築した。電解質溶液には0.1 M NaSO₄溶液を使用し、状況に応じてシアン化鉄錯体などの酸化還元種を導入した。試料電位の制御と電流の検出はポテンショスタットを使用した。光電気化学・発光測定

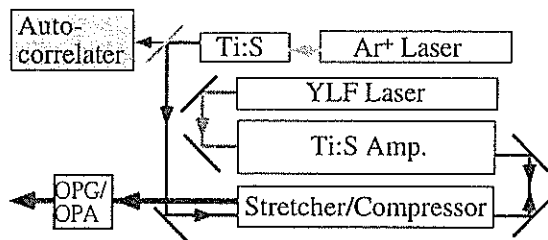


図1 フェムト秒波長可変レーザーシステム

試料表面に照射するレーザーは、図1のようなフェムト秒レーザー再生増幅システムに波長変換用の光パラメトリック発生/増幅器

(OPG/OPA)を付したシステムである。出射波長はOPG/OPA内の結晶角度で変化できる。いずれの場合も試料のバンドギャップエネルギー以下の波長を選択した。レーザー光のパルス幅は120 fsであり、繰り返しは1 kHzである。レーザーパルス毎に生成する光電流変化をオシロスコープでモニタし、そのピーク値の電位依存性をボックスカーアベレージャで積算した。光電位は光照射時の自然電位を測定することで得た。発光スペクトルは試料近傍にスペクトロメータの光ファイバーを設置して測定した。

2. 2. 結果および考察

ダイヤモンド電極における多光子励起ナノ加工

B-Diaを試料として、790 nm (1.56 eV) のフェムト秒パルス照射した場合、レーザー光を集光すると図2の様なスペクトルを有する青色の発光が生じる。この場合、発光波長は明ら

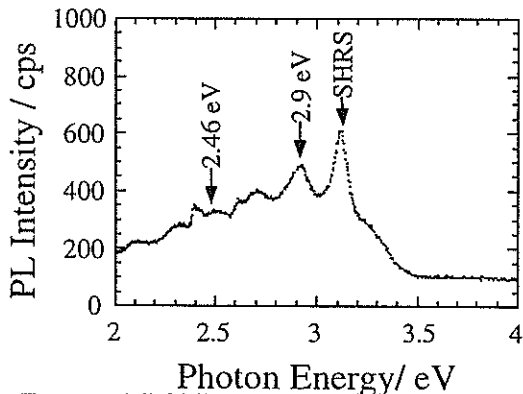


図2 フェムト秒近赤外パルス照射時のダイヤモンドからの発光に励起波長より高エネルギーであり、多光子励起が起こった直接的な証拠と云える。このような状況で測定した電流電位曲線を図3(a)に示す。本来、ダイヤモンドのバンドギャップ (5.5 eV) エネルギー以上の光を照射すると図

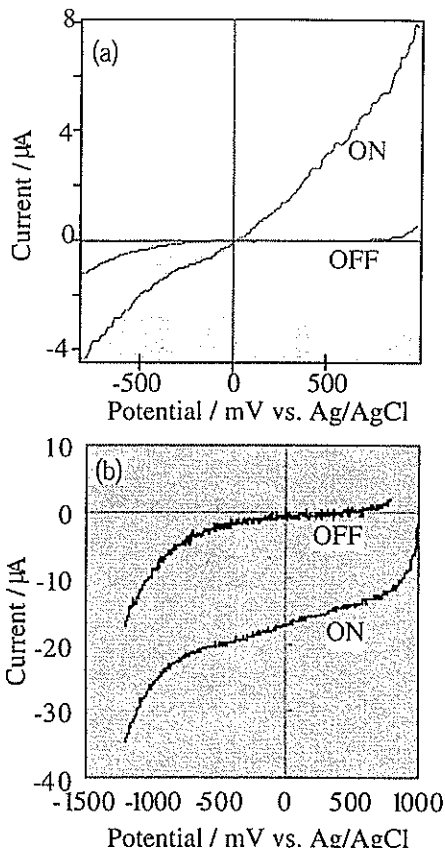


図3 (a)フェムト秒近赤外レーザー及び(b)連続紫外光を照射したときのダイヤモンド電極の電流-電位曲線。ON: 光照射時、OFF: 暗状態、0.1 M 硫酸ナトリウム水溶液中、電位走査速度: 10 mV/s

3(b)のような光励起された電子による水素発生が優勢なカソード光電流が得られるはずであるが、全く異なるほぼ線形の光電流電位依存性が

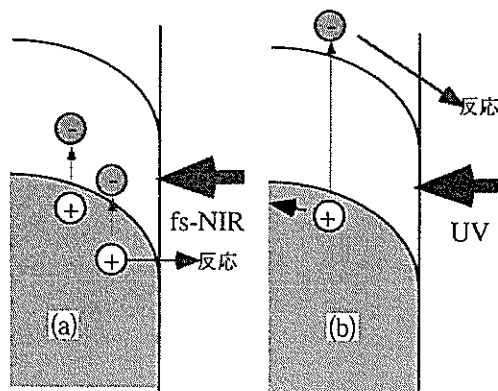


図4 (a)フェムト秒近赤外レーザー及び(b)連続紫外光を照射したときのダイヤモンド電極の反応ダイアグラム

得られた。特にアノード光電流に関しては現在も検討中であるが、光電流のポロンドープ量依

存性や光電位変化の測定の結果も踏まえると、表面に高密度に生成したホットホールが、バンドの曲がりに関係なく界面水の酸化あるいはダイヤモンドの表面酸化を引き起こしていると考えられる(図4)。この光電流-電位曲線は、酸化還元種を溶液に加えても影響を受けないことから、ごく表面近傍でしか反応しないと考えられる。

一方、集光レンズの位置を変え、光電場密度を高めると、表面から白色光が発生する。このような状態ではダイヤモンド表面にレーザーアブレーションの結果と見なされるレーザースポットサイズの凹みが観察された。この凹み部分のラマンスペクトルを測定すると、従来ダイヤモンド表面で観察される 1333 cm^{-1} の sp^3 フォノンバンド以外に、 sp^2 カーボンのピークが観測された。このことは、レーザーによるダイヤモンドのアブレーションが起こっていると同時に表面のグラファイト化が進行していることを示唆している。注目すべき点は、通常空気中でのアブレーションでは凹み周りに堆積物が溜まることが報告されているが、電解質溶液中ではそのような突起は認められずシャープな凹みのみが観測された。このことは、溶液中でのアブレーション機構に特有なものと考えられる。したがって光学顕微鏡と結合したフェムトレーザーシステムを使って溶液中のアブレーションを行うことで、高精度の表面加工が可能であると考えられる。凹み形状の電位依存性など、検討すべき課題はまだ多く残されている。

界面反応ダイナミクスへのアプローチ

この研究では、界面における反応のダイナミクスを電子エネルギー変化から追跡するために、2光子吸収で生じた電子をファラデー電流

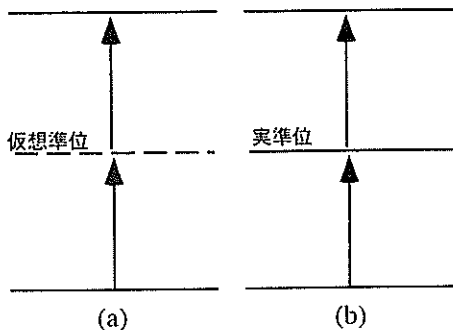


図5 二光子励起過程
(a)仮想準位(b)実準位を介した場合

(電気化学反応に伴う電流)として取りだし、バンド内準位のエネルギー分布やその準位の寿命を測定することを目指した。すなわち、二光子吸収が起こるとき(図5)、中間準位(1光子励起に対応する矢印の上端)が(a)仮想状態か、(b)実状態かで、電流の減衰が異なると考えられる。波長可変レーザーを使用することで、このような実準位の存在と寿命に関する情報を得られる可能性がある。この手法は電流を検出するので、光学法よりも単純な装置構成で界面ダイナミクスの測定を行うことができると予想される。上記のような実験法の確立のためには光学遅延を組み込んだ2本のビームを用いた時間相関法を用いることが望ましいが、今回は2光子励起で電気化学反応を駆動する可能性を追求するために1ビームでの2光子励起光電流を半導体電極で観測しようと試みた。

試料として用いた酸化チタン電極およびn-GaAs電極にバンドギャップエネルギー以上の光(酸化チタンについては 400 nm 、GaAsについては 880 nm よりも短波長)を照射したときの電流電位曲線を図6に示す。

どちらも明確にn-型半導体の特性であるアノード光電流を示している。これらの試料をア

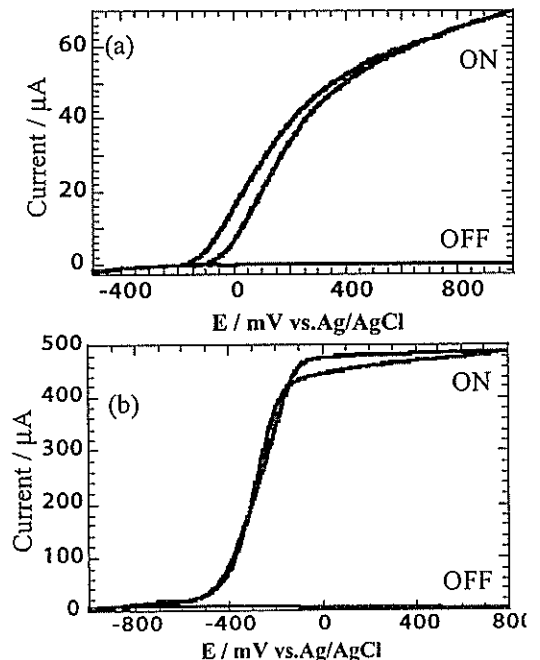


図6 (a)酸化チタン及び(b)n-GaAs電極の電流-電位曲線。
ON: 光照射時、OFF: 暗状態、 0.1 M 硫酸ナトリウム水溶液中、電位走査速度: 10 mV/s

ノード光電流が観測される電位に保持した状態でバンドギャップエネルギー以下のフェムト秒レーザー光（酸化チタン電極については790 nm、n-GaAs電極については1200 nm）を照射すると、集光によりアノード光電流を検出することができた。図7に酸化チタンの光電流トランジェンスを、図8に電流ピーク値の光強度依存性を示す。

このとき、光強度に対して線形な関係が得られるため、この電流は2光子吸収によるものとは結論できない。2光子吸収による反応であれば、光強度の2乗に比例する信号が得られるはずである。ただし今回のようにポテンシostatを用いた測定の場合、電気化学セルの時間定数や電極表面のキャパシタンスの存在が、測定に対して大きな影響を及ぼすため、光学法と比較すると信号の取り扱いが難しくなる。実際、光電流ピークの値を電位に対してプロットすると、キャパシタンスに対応する挙動が観測された。結局のところ、フェムト秒というごく

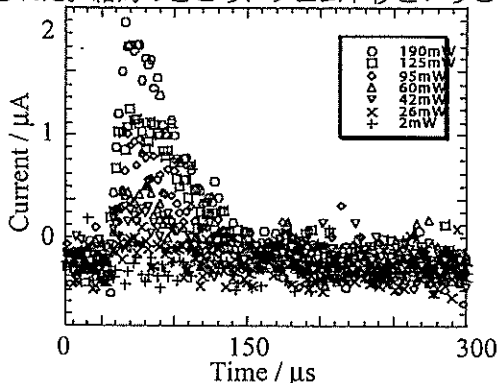


図7 酸化チタン電極におけるfs-NIR照射時の電流応答 +900 mV vs. Ag/AgCl, 0.1 M Na₂SO₄溶液中。

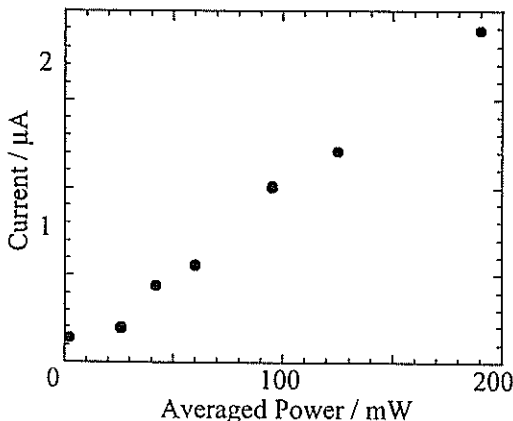


図8 酸化チタン電極におけるfs-NIR照射時の光電流ピークの照射光強度依存性 +900 mV vs. Ag/AgCl, 0.1 M Na₂SO₄溶液中。

短時間のタイムスケールで2光子吸収により生成したごくわずかな光生成キャリアはキャパシタンス変化分の充電に用いられ、フェラディックなプロセスには関与できない可能性もある。したがって、界面ダイナミクスや界面電子構造プローブのような測定には、和周波発生分光(SFG)や二次高調波発生(SHG)のようなフォトンベースの非線形分光測定のほうが望ましいと考えられ、現在光学法に基づいた手法への展開を図っている。

まとめ

高輝度フェムト秒レーザーパルスを電気化学界面に照射することにより、電極表面のマイルドな加工が可能であることがわかった。特に固/気界面とは異なる加工結果が得られたことから、電極電位や電解質溶液の効果などによる加工形状の制御についての可能性が確認された。一方、2光子吸収を利用した光電気化学反応ダイナミクスについては、超短パルス光により生成したキャリアの特性に関する理解の不十分さ、ポテンシostatの改良など難問が山積している。より確立された光学的手法を用いた方がより効率的に研究目標に到達できると考えられる。あるいは光学的手法と光電気化学的手法を併用することで、現状の問題点の解決が可能になると考えられる。

3. 研究成果

フェムト秒レーザーを用いた加工において、電解質溶液が大きな影響を及ぼすことを初めて明らかにした。2光子励起キャリアの複雑な挙動についてある程度の知見を得た。

4. 今後の課題と発展

本研究は今のところ定性的な結果のみであり、ナノ加工については顕微鏡の導入、ダイナミクスについては光学的手法への転換などを図り、今回の結果を足がかりにして詳細かつ定量的な評価をする必要がある。特にレーザー加工における溶液の役割と電位の役割をどう区別するのか、非常に興味深い問題である。いずれにしても、よりリジッドなフェムト秒レーザー/光電気化学複合システムを構築することが急務であろう。