

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：34417

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656027

研究課題名（和文） 原子間力顕微鏡を用いた光吸収顕微分光法のフィージビリティ検証

研究課題名（英文） Feasibility Study of Novel Microscopic Spectroscopy Method Based on Light Absorption Using Atomic Force Microscopy

研究代表者

影島 賢巳 (KAGESHIMA MASAMI)

関西医科大学・医学部・教授

研究者番号：90251355

研究成果の概要(和文):物質に特定波長の光を照射すると吸収による双極子遷移が誘起される。これを高分解能で検出すれば、新たな顕微分光法を実現することができる。この微弱な双極子電場を検出するために、原子間力顕微鏡(AFM)の金属製探針先端に光照射で誘起されるプラズモン電場を利用する手法を考案した。これを実現するため、検出光を用いることなく力検出できる水晶振動子式の AFM の感度を可能な限り高める方法について試行し、差動方式の電荷アンプを一体化した振動子ホルダーの開発などを行った。

研究成果の概要(英文): Irradiation of light with the wavelength specific to a particular material induces dipole transition. By detecting this transition with a high spatial resolution a novel microscopic spectroscopic analysis method will be implemented. Here in order to detect this weak electric field with high sensitivity the surface plasmon induced at the apex of metallic probe of atomic force microscopy (AFM) is utilized. Sensitivity enhancement of an AFM scheme including use a quartz tuning fork as a force sensor is attempted in order to implement a high-sensitivity and non-optical force detection. A novel quartz sensor holder integrated with a differential-type charge amplifier was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡、光誘起分極力

## 1. 研究開始当初の背景

走査プローブ顕微鏡(SPM)技術は、各種の物質表面を原子・分子レベルの分解能で探索・画像化することのできる手法としてこの20年の間に大きな隆盛を見た。空間分解能に物質同定の機能が加えられればその効力は飛躍的に増大するのは明白であるが、これまでのところ、物質同定につながる情報は、例えば走査トンネル顕微鏡(STM)の場合ならばフェルミレベル近傍での電子状態のみ、原子間力顕微鏡(AFM)ならば探針先端原子との

間の相互作用力の状況など、限定的な効力しか持たないものしか得られていない。SPMに、物質同定につながるだけの分光的情報をも取得できる顕微分光法へと発展させるための新たなブレークスルーが必要である。そこで、物質同定に用いられる代表的な手法である光吸収を、SPMと複合することを考えた。標準的方法としては、赤外吸収分光法やラマン分光法などの振動分光法があるが、ここでは新たなアプローチとして、光誘起の分極力を利用することを着想した。双極子遷移によ

る光吸収が生じるとその結果として物質に光周波数の高周波分極を共鳴的に生じる。この光誘起分極は、当時、理論的な計算によってもその大きさが評価され (Iida and Ishihara, PRB, 77 (2008) 245319.)、物質選択的な泳動などに応用できる可能性も指摘されていたが、これを実験的に計測した例はほとんどない状態であった。また、これを、試料と相対する探針によって、力学的相互作用として検出しようとする試みも報告されていなかった。このように、研究開始当初、この研究の基本的な部分である光誘起の分極力自体が完全に理論先行の状態にあり、実験的な検証が望まれている状態であった。本研究の位置づけは、これを実験的に立証したうえで、さらにこれを空間分解能をもつ顕微分光法へと発展させようという、非常に挑戦的なものであったと言える。

## 2. 研究の目的

上記で述べたような研究開始当初の状況を背景として、それまでに実験的に計測された例のほとんどない、光吸収による分極に起因する微弱な分極力を計測するため、AFMの金属性の探針に同じく照射光によって誘起されるプラズモン電場を利用し、両者の間の相互作用力として計測する方法を考案した。本研究では、この方式の実験的セットアップを実現したうえで、実際にこのような特定波長で特定物質においてのみ増強されるような力が計測可能であるかどうかを検証することを最終目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究の基本原理となる光誘起の分極について考えてみる。例えば、光ピンセットにおいて誘電体微小粒子に作用する吸引力の起源には、レーザー光の光圧 (光運動量の付与) と分極力がある。このうち分極力は、誘電率の異なる媒質中に誘電体が置かれ、そこに不均一な電場がかかると誘電体に働くいわゆる電気泳動力と物理的には同じものである。そこで、もし、局所的な光電場勾配をAFM探針の先端に局所的に発生させれば、AFM探針と試料物質間に力が働くはずである。すなわち、光ピンセットの原理を逆転させたこの方法を用いて、探針—試料間の相互作用力を照射光の波長の関数として検出すれば、光吸収スペクトルを測定でき、顕微分光法を実現できるはずである。

本研究は、以上のようなアイデアに基づき、これを実現するためのアプローチについて、以下のように考察し、各要素技術の開発を進めて行った。

### (1) AFMによる力検出について

#### ① 使用する AFM 装置

AFM計測における高い感度を実現し、かつ試料表面の汚損を防ぐため、真空中で計測を行うことが望ましい。研究代表者および分担者は真空中で計測できるAFM装置を現有しておらず、真空対応のSTM装置を有しているのみである。そこで、この装置を最小限度の変更でAFMとして使用可能にするための方法として、水晶振動子を用いた力検出法を採用することとした。なお、この選択は、次に述べるように、検出光による擾乱を受けないという大きな利点を持つものでもある。

#### ②AFMにおける力検出の方式

通常、最も一般的に使用されているAFMの方式は、カンチレバーセンサーの先に取り付けた変位を検出用レーザー光の反射によって読み取る方式であるが、本研究では、試料の光応答がこの検出光によって擾乱を受けないことが保証されていない。本研究で開発しようとしている手法が汎用的なものであるためには、試料に分極を誘起するための励起光以外の光を用いるべきではない。そこで、カンチレバーセンサー方式ではなく、水晶振動子を用いた検出方式を採用し、この振動子センサーの共振周波数の変化を読み取る周波数変調 (FM) 方式のAFMをベースにして研究を行う方式を採用した。

#### ③水晶振動子 AFM の高感度化

水晶振動子方式のAFMは近年原子レベルでのAFM観察に使用されるなど、世界的に成果を上げつつあるが、その装置面でのセットアップは研究グループによってまちまちであり、報告されている感度も様々である。本研究では、原子間力そのものの検出が目的ではなく、それに重畳する微弱な分極力を識別するものであるため、極限まで感度を向上させる必要がある。

水晶振動子の振動を高感度で検出するためには、振動によってその電極に誘起される電荷を検出する必要があるが、このための電荷アンプを水晶振動子のごく近傍に置くことが不可欠である。さもないと、水晶振動子からアンプまでの伝送線が周囲と容量性の結合を引き起こしてノイズとなり、信号感度が低下するからである。また、この伝送経路はハイインピーダンスであるうえに、周囲の迷電場によって誘起されたノイズ性の電荷が非常に重畳しやすいという特性を持っている。そこで、この迷電場が水晶振動子の両方の電極に同相のノイズ電荷を誘起する傾向が強いことに着目し、これを除去するために、両方の電極からの電荷信号を別々に電圧変換して差分を取るといった差動型の電荷アンプを製作し、水晶振動子センサーをマウントするホルダー内に作りこむことにした。図

1にこの水晶振動子ホルダーを示す。既存のSTM装置に整合するよう、同装置用の3電極型試料ホルダーを流用し、4素子内蔵のOPアンプAD8625を用いることで、水晶振動子の両電極からの電荷を独立に電圧変換し、その差分信号を出力することまでホルダー上で可能になり、既存の3電極にホルダーベースのグラウンド電位を加えただけで機能するものを実現できた。水晶振動子の振動は、同じくホルダー内に設置した励振用圧電素子によって機械的な振動伝達によって励振する。比較のために、非差動型の電荷アンプを内蔵するホルダーも同時に開発し、その性能比較を行い、得られるデータの特性やノイズ特性などについて比較検討を行った。

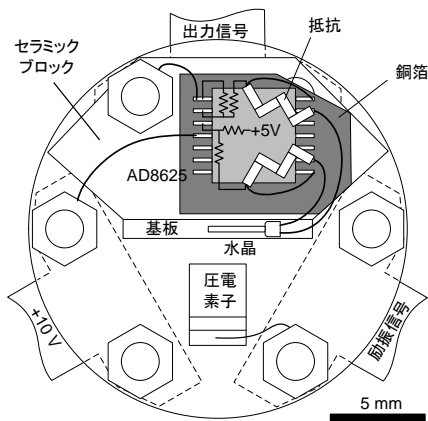


図1 製作した水晶振動子ホルダーの見取り図

## (2) 励起光学系について

本研究では、試料および探針先端部分に、それぞれ双極子遷移による分極とプラズモン電場を誘起するための波長可変赤外レーザー光を照射する必要がある。この照射光学系は、以下のような考え方で設計した。

まず、入射光は探針先端部と試料に正確に照射されなければならない。そのためにはレーザー光の照射位置と焦点位置を、真空外から操作できる必要がある。また、照射光の位置を実際に観測できるよう、観察用のカメラ光学系を光路中に挿入する必要がある。そこで、図2に模式的に示すような光学系を製作した。探針先端への収束性を向上させるため、直径約1mmのレーザー光を、2枚の凸レンズで構成した簡易なケプラー型ビームエキスパンダで約5mm程度に広げる。図中のミラー1のあおり動作に加え、補助的にレンズ1の位置を光軸垂直方向に動かすことにより、照射位置を調整できる。また、焦点位置調整は、収束光学系を構成するレンズ3および4のうち、真空外にあるレンズ3の位置を前後に動かすことにより調整する。また、光路中にコールドミラーを挿入し、赤外光に感度を持

つCCDカメラで画像観察してレーザー照射位置を観測できるようにした。

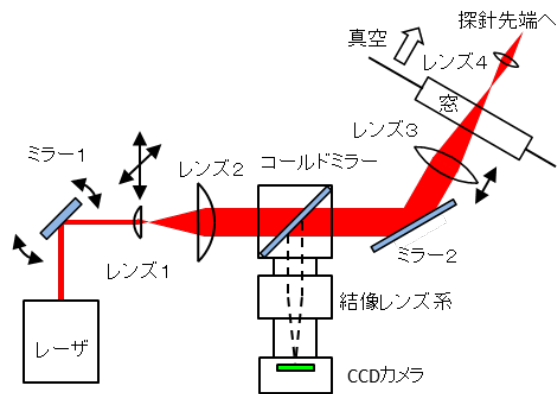


図2 光学系の模式図

## 4. 研究成果

差動型と非差動型の2種の水晶振動子ホルダーについて、圧電素子に入力した電圧と最終的な出力電圧の間の伝達関数（絶対値と位相）を、振動子の共振周波数である32.65kHz周辺で計測したデータを示す。位相データを見ると、差動型では共振付近で単調に減少しているのに対し、非差動型ではこれに加え32.8kHz近辺で逆相の位相変化が起きている。このような非単調な位相特性は、特にセンサーのQ値が低い場合にFM検出法において障害となる可能性がある。差動型の絶対値データは理想的なローレンツ型共鳴曲線に近いが、非差動型では位相逆転が起こる周波数にディップを持つ反共振型の挙動を示している。この挙動は、主として圧電素子の電極や励振信号用導線などの電位からの電磁的結合に由来することが判明した。この周波数領域では水晶振動子の両電極に対して同相的に起こると考えられるので、両電極の電荷を差動的に検出することによって良好に取り除かれる。これが、差動式の電荷アンプで良好な特性が得られた理由であると考えられる。

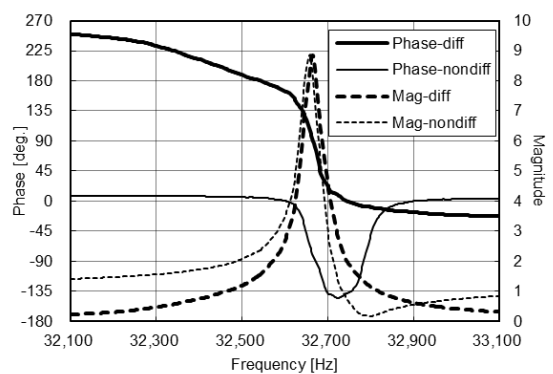


図3 一体型水晶振動子ホルダー2種の振動信号伝達関数  
実線：位相、破線：絶対値、細線：非差動型、太線：差動型

この結果では、水晶振動子センサーの動作そのものに関わる信号からの電磁的結合によるノイズの低減が見られたが、実際の AFM 装置中ではそれ以外にも各種の動的電位を持つ要素が多くあり、しかもこれらを完全にシールドするのは、ガス放出特性など超高真空環境との整合性の観点で非常に困難なのが実情である。ハイインピーダンス性の電極を有する水晶振動子をセンサーとして用いる AFM では、両電極に同相的に重畳する電磁的結合ノイズを除去できる差動方式の電荷アンプが非常に効果的であることがここで示されたと言える。

一方、これらの電荷アンプのノイズ特性についても評価を行った。図 3 に示すように共振周波数近辺での水晶振動子の熱振動ノイズのパワースペクトル密度を計測した。水晶振動子の 1 本の梁の弾性定数をその寸法から 2000 N/m と算出し、熱ノイズピークにエネルギー等分配則を適用して得られる空間的振幅を絶対指標とし、ホワイトノイズのレベルをこれと比較した。非差動型のホルダーで計測したノイズレベルは  $96 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  と非常に低い値となった。水晶振動子と電荷アンプを近接させたことがこの低ノイズにつながったと考えられる。いっぽう、差動型のホルダーではこの値は  $130 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  となり差動型より劣る。これは、複数の OP アンプのイントリンシックなノイズが不可避免的に重畳する回路構成になっているためと考えられるが、それでも文献などで報告されている他のグループの水晶振動子センサーのそれより低い値であり、本研究で開発した差動方式の電荷アンプが良好な特性を有することを示している。

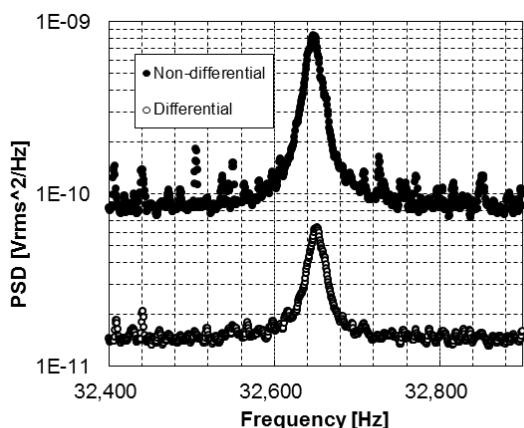


図 4 差動型（白丸）および非差動型（黒丸）の電荷アンプで計測した水晶振動子の熱ノイズパワースペクトル密度

水晶振動子式の AFM は、主として超高真空環境での原子レベル物性研究を行うグループの間で用いられるようになってきているが、差動型の電荷アンプの使用に関してはほとん

ど報告例がなく、研究者の間でもその真価が認識されていない。本研究での開発の成果は、AFM の分野全体を利する価値があるものと考えられ、現在論文投稿を準備中である。

以上のように、本研究では、主としてその要素技術である水晶振動子式 AFM の電荷アンプ開発の点で有意義な成果があげられた。ここまでの研究で蓄積した技術と整備したインフラを用い、またさらなる検出感度の向上を念頭に今後の研究を行うことで、物質固有の光誘起分極力を検出できるようになる可能性は十分にあると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

### ①影島賢巳

原子間力顕微鏡を用いた動的物性計測の新展開 (招待講演)  
第 9 回バイオプティクス研究会  
2012 年 12 月 08 日  
山口大学 (山口)

### ②影島賢巳

Differential charge amplifier for detection of optomechanical interaction with quartz force sensor  
20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy  
2012 年 12 月 17 日  
沖縄かりゆしアーバンリゾート・ナハ (那覇)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

影島 賢巳 (KAGESHIMA MASAMI)  
関西医科大学・医学部・教授  
研究者番号：9 0 2 5 1 3 5 5

### (2) 研究分担者

前田 康二 (MAEDA KOJI)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：1 0 1 0 7 4 4 3  
(H 2 4 辞退)

### (3) 連携研究者

目良 裕 (MERA YUTAKA)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号：4 0 2 1 9 9 6 0