

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13616

研究課題名(和文)力検出を用いた近接場光学顕微鏡の有機分子の画像化機構の研究

研究課題名(英文) Imaging mechanism for molecules by optical near-field microscopy using force detection

研究代表者

菅原 康弘 (SUGAWARA, YASUHIRO)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：40206404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、力検出を用いた近接場光学顕微鏡の超高感度化・超高分解能化を実現するとともに、その原子分解能観察の機構を検討した。まず、物質表面の構造と局在する近接場光の強度分布を原子スケールで超高感度・超高分解能に観察できることを実証した。試料表面としては、原子レベルで清浄で平坦な表面を用いる必要があり、サファイアの(0001)表面を取り上げた。また、近接場光強度の探針・試料間距離依存性を検討し、近接場光が試料表面の原子の極近傍に局在していることを見出した。さらに、画像化機構を検討し、サファイア(0001)表面のアルミニウム原子が、原子レベルで画像化されていることを解明した。

研究成果の概要(英文)：We investigated the method for measuring the optical near-field using photon-induced force detection with high sensitivity and high spatial resolution. We also investigated the mechanism of the atomic resolution imaging. We demonstrated atomic resolution imaging of the near field on the $\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) surface of a prism. We investigated the spatial distribution of the near field by scanning at different tip-sample distances and found that the atomic corrugation of the near-field signal was observed at greater distances than that of the atomic force microscopy signal. We clarified that the Al atoms on the $\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) surface were resolved at an atomic level.

研究分野：走査型プローブ顕微鏡

キーワード：近接場光学 光起電力

1. 研究開始当初の背景

物質と光との電磁相互作用を原子レベルで直接測定できる装置が開発できれば、光科学や表面科学、材料科学、生物科学など多くの分野で革新的な研究手段になることは間違いない。そのため、回折限界を越える高分解能な光学顕微鏡を開発しようとする試みが行われてきた。具体的には、照射により物質に誘起された分極がその近傍につくる電磁場、すなわち、物質近傍に局在する光(近接場光)を検出し、高分解能な光学顕微鏡を実現しようとするものである。しかし、先鋭化した光ファイバや金属探針を用いる従来の方式では、原子分解能(0.2nm以下)での観察は困難であった。

最近、本研究代表者は、物質表面に局在する光(近接場光)の強度分布を力として検出するという新しい概念の光学顕微鏡について研究を行っている(図1)。この顕微鏡では、原子間力顕微鏡の力センサーである半導体探針を近接場光の中に挿入し、半導体探針の先端に電子・正孔対を生成させ、その結果生じる半導体探針先端の表面電位(光起電力)を力として検出する。この新しい概念の光学顕微鏡で原子分解能観察が可能かどうかを実験的に検討し、世界で初めて、サファイア($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)表面に局在する近接場光を原子分解能で測定することに成功した(Phys. Rev. Appl., 3, 044020, 2015)。しかし、その原子分解能観察の画像化機構については、十分に理解されていない。

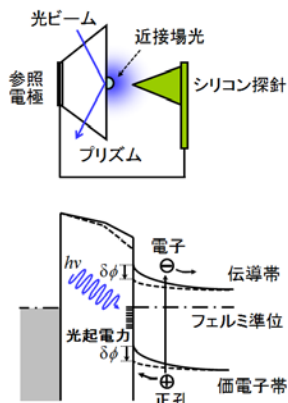


図1 力を用いて近接場光を検出する新しい光学顕微鏡

2. 研究の目的

本研究は、「力検出を用いた近接場光学顕微鏡の超高感度化・超高分解能化を実現すると共に、その原子分解能観察の機構を解明すること」を目的とする。

具体的研究課題は、以下の点である。

- 1) 近接場光を力として高感度・高分解能に測定するため、様々な構成要素を低ノイズ化する。

- 2) 物質表面に局在する近接場光分布の距離依存性を測定し、画像化機構を検討する。

原子レベルでの物質と光との相互作用は、これまでほとんど研究されていない。本研究では、原子分解能を有する光学顕微鏡の画像化機構を解明するという、これまで誰も成し得なかった究極の高い目標に挑戦する。

3. 研究の方法

まず、近接場光を力として高感度・高分解能に測定するため、近接場光学顕微鏡の様々な構成要素の低ノイズ化を実現する。具体的には、まず、カンチレバーの変位検出計の高周波化と低ノイズ化を実現する。次に、力検出の超高感度化と超高分解能化を実現する。また、バックグラウンド光を低減した光照射系を実現する。さらに、近接場光を力として高分解能に測定するための条件を実験的に検討する。

次に、近接場光の分布を高感度・高分解能に観察できることを実証する。試料表面としてサファイア($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)表面を取り上げ、その表面の酸素原子(O)やアルミニウム原子(Al)がどのように撮像されるかを理論的・実験的に検討し、画像化機構を解明する。

4. 研究成果

1) バックグラウンド光を低減した光照射系の実現

振幅変調された光をカンチレバー先端に照射し、カンチレバーの周波数シフトに現れる変調成分をロックインアンプで検出することにより、近接場光成分を測定する(図2)。近接場光を高分解能に検出するためには、バックグラウンド光を低減した光照射系を実現することが重要である。そこで、光学レンズやプリズム表面での不要反射が極限まで低減するように照射光学系を改良した。

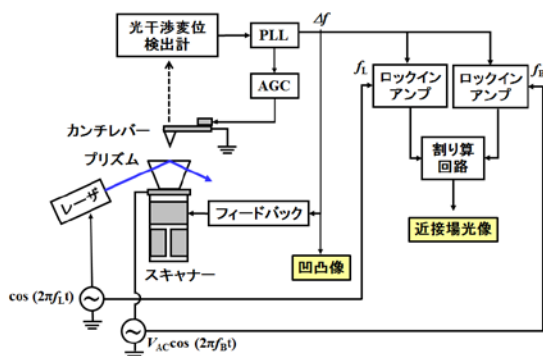


図2 表面構造と近接場光分布の分離測定

2) 物質表面に局在する近接場光分布の距離依存性の測定

近接場光強度の探針・試料間距離依存性を検討し、その画像化機構を検討した。試料表面としては、原子レベルで清浄で平坦な表面

を用いる必要があり、バルクのサファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) からなるプリズムを超高真空中で加熱処理することにより得られる(0001)表面を取り上げた。近接場光像より、サファイア表面のアルミニウム原子 (Al) が輝点として観察されていることを確認した。また、アルミニウム原子の近傍に近接場が局在することを探針・試料間距離依存性より明らかにした (図3)。

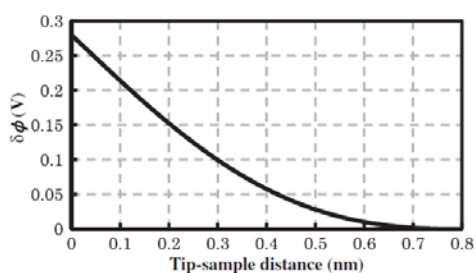


図3 近接場光強度の探針・表面間距離依存性の測定結果

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)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① E. Arima, H. F. Wen, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, “KPFM/AFM imaging on $\text{TiO}_2(110)$ surface in O_2 gas”, *Nanotechnology*, 査読有, 29, 105504 (1-8), 2018.
DOI:10.1088/1361-6528/aaa62c
- ② J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, “Heterodyne Frequency Modulation Technique in Photoinduced Force Microscopy”, *Phys. Rev. Appl.*, 査読有, 9, 024031(1-5), 2018.
DOI:10.1103/PhysRevApplied.9.024031
- ③ Y. Kinoshita, Y. J. Li, S. Yoshimura, H. Saito and Y. Sugawara, “Magnetic resonance force microscopy using ferromagnetic resonance of a magnetic tip excited by microwave transmission via a coaxial resonator”, *Nanotechnology*, 査読有, 28, 485709(1-6), 2017.
DOI: 10.1088/1361-6528/aa90f4
- ④ E. Arima, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, “Separation of Atomic-Scale Spin Contrast on $\text{NiO}(001)$ by Magnetic Resonance Force Microscopy”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 査読有, 29, 404001(1-6), 2017.
DOI:10.1088/1361-648X/aa815d
- ⑤ Y. Naitoh, R. Turanský, J. Brndiar, Y. J. Li, I. Štich, and Y. Sugawara, “Subatomic-scale force vector mapping above a $\text{Ge}(001)$ dimer using bimodal atomic force microscopy”, *Nature Physics*, 査読有, 13,

663-667, 2017.

DOI: 10.1038/NPHYS4083

- ⑥ J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, “Heterodyne Technique in Photoinduced Force Microscopy with Photothermal Effect”, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 110, 123102(1-4), 2017.
DOI: 10.1063/1.4978755
- ⑦ H. F. Wen, Y. J. Li, E. Arima, Y. Naitoh, Y. Sugawara, R. Xu, and Z. H. Cheng, Investigation of tunneling current and local contact potential difference on the $\text{TiO}_2(110)$ surface by AFM/KPFM at 78 K”, *Nanotechnology*, 査読有, 28, 105704(1-6), 2017.
DOI: 10.1088/1361-6528/aa5aef
- ⑧ Y. Kinoshita, R. Turanský, J. Brndiar, Y. Naitoh, Y. J. Li, L. Kantorovich, Y. Sugawara, and I. Štich, “Promoting atoms into delocalised long-living magnetically modified state using Atomic Force Microscopy”, *Nano Letters*, 査読有, 16, 7490-7494, 2016.
DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b03203E.
- ⑨ Arima, H. Wen, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, “Development of Low Temperature Atomic Force Microscopy with an Optical Beam Deflection System Capable of Simultaneously Detecting the Lateral and Vertical Forces”, *Rev. Sci. Instrum.*, 査読有, 87, 093113(1-6), 2016.
- ⑩ L. Kou, Y. J. Li, T. Kamijyo, Y. Naitoh and Y. Sugawara, “Investigation of the surface potential of $\text{TiO}_2(110)$ by frequency-modulation Kelvin probe force microscopy” *Nanotechnology*, 査読有 27, 505704 (1-7), 2016.
<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/27/50/505704>
- ⑪ Y. J. Li, S-H. Lee, Y. Kinoshita, Z-M Ma, H. Wen, H. Nomura, Y. Naitoh, and Y. Sugawara, “Growth Models of Coexisting $p(2\times 1)$ and $c(6\times 2)$ Phases on Oxygen-Terminated $\text{Cu}(110)$ Surface Studied by Noncontact Atomic Force Microscopy at 78 K”, *Nanotechnology*, 査読有, 27, 205702(1-7), 2016.
DOI:10.1088/0957-4484/27/20/205702
- ⑫ J. Yamanishi, T. Tokuyama, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, “Distance Dependence of Atomic-Resolution Near-Field Imaging on the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ Surface Based on the Surface Photo-Voltage of a Silicon Probe Tip”, *Nano Research*, 査読有, 9(2), 530-536, 2016.
DOI: <http://doi.org/10.1063/1.4978755>
- ⑬ E. Arima, H. F. Wen, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, “Development of low temperature atomic force microscopy with an optical beam deflection system capable

of simultaneously detecting the lateral and vertical forces”, *Review of scientific instruments*, 査読有, 87, 093113, 2016.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4962865>

[学会発表] (計 9 件)

- ① Y. Sugawara, “Kelvin probe force microscopy with atomic resolution”, 22nd International Conference and Expo on Nanoscience and Molecular Nanotechnology, November 6-8, 2017, Frankfurt, Germany (Keynote).
- ② 菅原康弘、 “走査型プローブ顕微鏡 (SPM)” 第 64 回表面科学基礎講座 表面・界面分析の基礎と応用、2017 年 10 月 17 日 (火)、大阪大学・Σホール。
- ③ Y. Sugawara, “Simultaneous Characterization of Tunneling Current and Local Contact Potential Difference on TiO₂(110) Surface”, Energy Materials Nanotechnology (EMN) Europe Meeting, August 8th to 12th, 2017, Lyon, France (Invited talk).
- ④ Y. Sugawara, “Simultaneous Characterization of Tunneling Current and Local Contact Potential Difference on Rutile TiO₂(110) surface”, 2017 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR), 26-30 June, 2017, Jeju island, South Korea (Invited talk).
- ⑤ 菅原康弘、“SPM の過去から未来まで”、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会、研修セミナー「SPM の基礎と応用」、2017 年 4 月 20 日～21 日、堀場製作所東京オフィス (基調講演)。
- ⑥ Y. Sugawara “Atomic-resolution Simultaneous Imaging of Topography, Surface Potential and Dipole Moment on TiO₂(110) Surface”, The 2nd International Symposium on Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, January 18-19, 2017, Osaka, Japan (Invited talk).
- ⑦ Y. Sugawara, “Atomic-resolution Simultaneous Imaging of Topography, Surface Potential and Dipole Moment on TiO₂(110) Surface”, the 2nd Asia-Pacific Symposium on Solid Surfaces, 14-16 November, 2016, Taipei, Taiwan (Invited talk).
- ⑧ 菅原康弘、“走査型プローブ顕微鏡 (SPM)” 第 62 回表面科学基礎講座 表面・界面分析の基礎と応用、2016 年 10 月 18 日 (火)、大阪大学・Σホール。
- ⑨ Y. Sugawara, “Atomic-scale Imaging of Electronic Properties of the TiO₂(110) Surface by Electrostatic Force Microscopy”, Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR) 2016, 20-24 June, 2016, Songdo Convensia, Incheon, South

Korea (Invited talk).

[図書] (計 1 件)

Y. J. Li, H. F. Wen, Z. M. Ma, L. Kou, Y. Naitoh, and Y. Sugawara, “Kelvin probe force microscopy with atomic resolution”, (Kelvin Probe Force Microscopy From Single Charge Detection to Device Characterization, Edited by S. Sadewasser and T. Glatzel, Springer Series in Surface Science, 65, 437-463, 2018, Springer).

[その他]

ホームページ等

<http://nanophysics.ap.eng.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 康弘 (SUGAWARA, Yasuhiro)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40206404