

令和元年6月21日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19079

研究課題名（和文）力検出を用いた近接場光学顕微鏡の超高分解能化と原子分解能観察の機構解明

研究課題名（英文）High Spatial Resolution of Near-field Scanning Optical Microscopy using Force Detection and Investigation of Imaging Mechanism with Atomic Resolution

研究代表者

李 艶君（Li, Yanjun）

大阪大学・工学研究科 准教授

研究者番号：50379137

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、まず、様々な構成要素を低ノイズ化し、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した。次に、近接場光学顕微鏡の原子分解能観察の機構を検討した。具体的には、試料表面としてサファイアプリズム表面上に吸着させた銅フタロシアニン分子を取り上げ、近接場光の分布としてどのように撮像されるかを検討した。その結果、銅原子に近接する負の電荷を有する窒素原子が輝点として現れた。この結果は、画解像化機構として、原子の分極率が大きく寄与していることを強く示唆する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

申請者は、微弱な力を高感度・高分解能に検出する技術の開発を長年推進してきた。本研究では、力検出を用いた近接場光学顕微鏡に使用されている様々な構成要素（例えば、変位検出センサーや周波数変調検出回路など）の超低ノイズ化を実現し、この近接場光学顕微鏡のさらなる超高感度化・超高分解能化に挑戦する。

また、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。

研究成果の概要（英文）：We investigated the method for measuring the optical near-field using the force detection with high sensitivity and high spatial resolution. We also investigated the mechanism of the atomic resolution imaging. Concretely, we investigated the contrast of the optical near-field image of Cu-phthalocyanine molecules adsorbed on  $-Al_2O_3$  (0001) surface of a prism. In the near-field image, N atoms neighboring to Cu atoms were observed as bright spots. This experimental result strongly suggests that the imaging mechanism is due to the higher polarizability of atoms.

研究分野：表面科学

キーワード：近接場光学顕微鏡 超高分解能化 原子分解能

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

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、光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。

これまで申請者は、力を用いて物質表面の構造を原子レベルで観察する原子間力顕微鏡に関する研究を推進し、力学的に原子種を同定できることなどを解明してきた。

最近、申請者は、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。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。

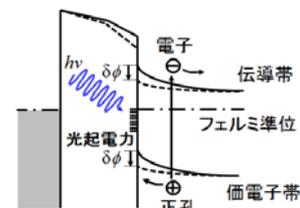
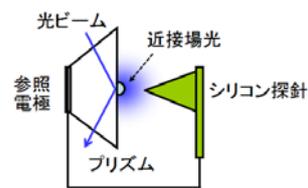


図1 力を用いて近接場光を検出する新しい光学顕微鏡

### 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3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。
- 3) 有機分子の分子軌道が、どのように画像化されるかを明らかにし、画像化機構を検討する。

### 3. 研究の方法

平成29年度は、まず、バックグラウンド光を低減した光照射系を実現する。次に、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した。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した。また、力検出の超高感度化と超高分解能化を実現する。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した。

平成30年度は、まず、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した。次に、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、画像化機構を解明した。また、試料として表面に吸着したルブレニン分子などを取り上げ、その $\sigma$ 軌道や $\pi$ 軌道が、どのように画像化されるかを検討し、画像化機構を解明した。

### 4. 研究成果

#### 1) カンチレバーの変位検出計の高周波化と低ノイズ化

共振周波数の高いカンチレバー（力センサー）を使用できるように、変位検出計（光ファイバ干渉計）の高周波化と低ノイズ化を実現した（図2）。具体的には、変位検出計にアバランシェ・フォトダイオードを導入し、高周波化を実現する。また、検出感度が光源（半導体レーザ）のノイズにより制限されているので、変位検出信号から光源のノイズ成分を差し引くことにより、変位検出計の低ノイズ化を実現した。

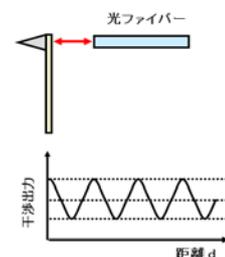


図2 カンチレバーの変位検出計

#### 2) 力検出の超高感度化・超高分解能化

近接場光による力を高感度・高分解能に測定するため、従来のカンチレバー（ばね定数  $k=40\text{N/m}$ 、共振周波数  $f=150\text{kHz}$ ）に比べて、ばね定数が大きく、共振周波数の高いカンチレバー（ $k=2,000\text{N/m}$ 、 $f=1\text{MHz}$ ）を導入した（図3）。カンチレバーの熱振動が減少し、力の検出感度が向上する。また、小振動振幅（0.1nm 程度）での動作により、探針・試料間の相互作用時間が長くなり、力の検出感度が一桁以上向上する。同時に、短距離力に対する感度が向上し、空間分解能も向上した。

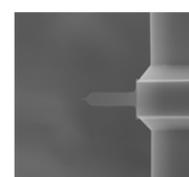


図3 小型で堅いカンチレバー

### 3) 近接場光の最適観察条件の実験的導出

近接場光を最も高感度に測定するための条件を実験的に検討する。具体的には、周波数シフト曲線（周波数シフトの探針・試料間距離依存性）（図4）を測定し、次に、これを数値計算により力曲線に変換し、さらに、様々な振動振幅に対する周波数シフト曲線を導出する。この周波数シフト曲線に対する信号対雑音比を求め、最も感度の良くなる振動振幅を求めた。

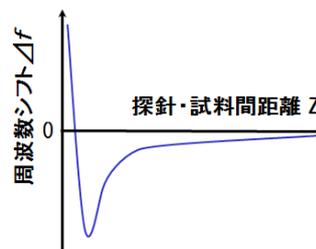


図4 周波数シフト曲線

### 4) 近接場光学顕微鏡の超高感度化・超高分解能化の実証

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、バルクのサファイア（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）からなるプリズム（図5）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。その結果、サファイア表面のアルミニウム（Al）原子を原子分解能で観察することに成功した。



図5 サファイアプリズム

### 5) 有機分子を用いた画像化機構の検討

試料表面としてサファイアプリズム表面上に吸着させた銅フタロシアニン分子を取り上げ、近接場光の分布としてどのように撮像されるかを検討した（図6）。その結果、銅（Cu）原子に近接する負の電荷を有する窒素（N）原子が輝点として現れた。この結果は、画像化機構として、原子の分極率が大きく寄与していることを強く示唆する。

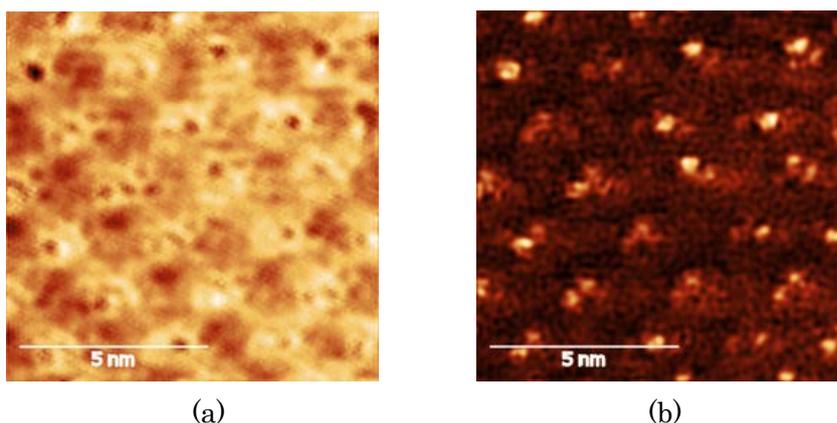


図6 サファイアプリズム上の銅フタロシアニン分子の(a)原子間力顕微鏡像と(b)近接場光学像。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計2件）

- ① 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.
- ② 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.

〔学会発表〕（計11件）

- ① Y. J. Li, H. F. Wen, Q. Z. Zhang, Y. Adachi, and Y. Sugawara, “Reversible bond formation between Oxygen atoms vis charge manipulation on rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surface”, The 3<sup>rd</sup> Asia-Pacific Symposium on Solid Surfaces & Cross-Strait Symposium on Solid Surfaces (APSSS-3), August 21-23, 2018, Pohang, Korea (Invited talk).
- ② Y. J. Li, H. F. Wen, Q. Z. Zhang, Y. Adachi, Y. Naitoh and Y. Sugawara, “The study of local dipole moment and contact potential difference on  $\text{TiO}_2(110)$  surface by AFM”, 24th World Nano Conference, May 7-8, 2018, Rome, Italy (Invited talk).
- ③ Y. J. Li, H. F. Wen and Y. Sugawara, “The measurement of local dipole moment and local contact potential difference on rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surface by AFM”, 13th International Conference and Exhibition on Materials Science and Engineering, 4<sup>th</sup> Global nanotechnology Congress and Expo,

- April 16-18, 2018, Dubai, UAE (Invited talk).
- ④ Y. J. Li, H. F. Wen, Q. Z. Zhang, Y. Adachi, Y. Naitoh and Y. Sugawara, “The study of local dipole moment and contact potential difference on TiO<sub>2</sub>(110) surface by AFM”, 23rd International Conference on Nanomaterials and Nanotechnology, March 15-16, 2018, London, UK (Invited talk).
  - ⑤ Y. J. Li, H. F. Wen, Y. Naitoh and Y. Sugawara, “Local dipole moment on rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface by electrostatic force microscopy”, 2nd World Congress and Expo on Graphene & 2D Materials, Nanoscience and Molecular Nanotechnology, November 6-7, 2017, Frankfurt, Germany (Invited talk).
  - ⑥ J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, “Photo-induced Force Microscopy Technique”, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), October 22-26, 2017, Tsukuba International Congress Center, Japan.
  - ⑦ Y. J. Li, H. F. Wen and Y. Sugawara, “The investigation of local dipole moment on TiO<sub>2</sub>(110) surface by electrostatic force microscopy”, 5th International Congress and Expo on Nanotechnology and Materials Science, October 16-18, 2017, Dubai, UAE (Invited talk).
  - ⑧ Y. J. Li, H. F. Wen and Y. Sugawara, “The investigation of Au cluster on TiO<sub>2</sub>(110) surface by Kelvin probe force microscopy”, The 5<sup>th</sup> China-Japan Symposium on Nanomedicine, September 20-22, 2017, Suzhou, China (Invited talk).
  - ⑨ Y. J. Li, H. F. Wen and Y. Sugawara, “The investigation of Au cluster on TiO<sub>2</sub>(110)-1x1 surface by KPFM”, 2017 EMN Meeting on Titanium-Oxides, August 8-12, 2017, Lyon, France (Invited talk).
  - ⑩ Y. J. Li, H. F. Wen and Y. Sugawara, “The investigation of local dipole moment on TiO<sub>2</sub>(110) surface by electrostatic force microscopy”, The Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR) 2017, June 23-26, 2017, Juju island, Korea (Invited talk).

[その他]

ホームページ等

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

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。