

令和 4 年 5 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21128

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有機分子の原子分解能観察の機構解明

研究課題名（英文）Ultra-high resolution near-field optical microscopy using force detection and mechanism of atomic resolution observation of organic molecules

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：近接場光を高分解能に測定するために制限している因子を理論的・実験的に検討し、近接場光を力として高分解能に測定するための条件を求めた。また、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。さらに、試料表面としては、原子レベルで清浄で平坦な表面が容易に得られる銀表面上に吸着させた2層のペンタセン分子を取り上げ、その近接場光の分布をナノメートルの空間分解能で観察することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子レベルでの物質と光との相互作用に関する科学は、学術的研究課題の宝庫である。本研究の成功により、従来の常識を覆す新しい物理現象や機能を発見できる可能性が高い。このような発見は、新しい概念に基づく新材料や新デバイスの創製につながると期待される。その結果、光触媒に対しては、反応機構の解明と高効率化・高機能化が実現されると期待される。また太陽電池に対しては、色素増感効果の詳細が解明され、それを利用した高効率太陽電池の開発が期待される。さらに、このような革新的な研究手法の出現は、光物性研究の仕方を質的に変える可能性がある。

研究成果の概要（英文）：We theoretically and experimentally investigated the factors limiting the high-resolution measurement of evanescent light, and determined the conditions for high-resolution measurement of evanescent light as force. In order to measure evanescent light as a force with high sensitivity and resolution, various components of the near-field optical microscope were made low-noise. Furthermore, as the sample surface, we used bilayers of pentacene molecules adsorbed on a silver surface, which is easily obtained as an atomically clean and flat surface, and successfully observed the distribution of the evanescent light with nanometer spatial resolution.

研究分野：走査型プローブ顕微鏡

キーワード：近接場光学顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

物質近傍に局在する光(近接場光)を検出し、回折限界を超える光学顕微鏡を実現しようとする試みが行われてきた。しかし、先鋭化した光ファイバや金属探針を用いて近接場光を伝搬光に変換する方式では、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、物質表面への光照射により誘起される双極子と、原子間力顕微鏡の金属探針(力センサー)に誘起される双極子との間の双極子・双極子相互作用を力として検出する。この新しい概念の光学顕微鏡(光誘起力顕微鏡)で高分解能観察が可能かどうかを実験的に検討し、金(Au)薄膜表面上の量子ドットに局在する近接場光を1nm以下の空間分解能で測定することに成功した。この顕微鏡で、さらに、原子分解能での観察を実現し、その画像化機構を明らかにすることができれば、その有用性を飛躍的に高めることができる。

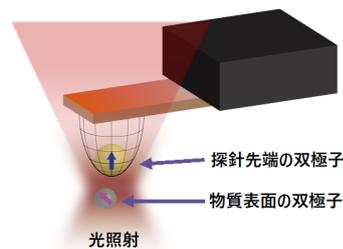


図1 力を検出する新しい近接場光学顕微鏡

2. 研究の目的

本研究の目的は、「物質表面の個々の原子を原子分解能で観察可能な次世代の光学顕微鏡を実現すると共に、その原子分解能観察の機構を解明すること」である。

具体的課題は、以下の3点である。

- (1) 光誘起力を原子分解能で観察するための条件を理論的・実験的に明らかにする。
- (2) 光誘起力を原子分解能で観察するため、様々な構成要素を低ノイズ化する。
- (3) 波長可変レーザを駆使して、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、その画像化機構を検討する。

3. 研究の方法

初年度は、まず、近接場光を高分解能に測定するために制限している因子を理論的に検討し、近接場光を力として高分解能に測定するための条件を求め。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する。具体的には、変位検出計の低ノイズ化を実現する。また、カンチレバーの高周波化と小振幅動作を実現し、力検出の高感度化・高分解能化を実現する。さらに、バックグラウンド光を低減した光照射系を実現する。

次年度は、まず、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する。試料表面としては、原子レベルで清浄で平坦な表面が容易に得られる銀表面や、その上に吸着させたペンタセン分子などを取り上げる。さらに、これら有機分子のπ軌道やσ軌道が、様々な光の波長に対して、どのように撮像されるかを検討し、画像化機構を解明する。

4. 研究成果

(1) 近接場光の最適観察条件の理論的検討

近接場光を高分解能に測定するために制限している因子(例えば、近接場光から力への変換効率や、カンチレバーの変位検出計の雑音、カンチレバーの熱振動、カンチレバーのバネ定数や振動振幅などの測定条件)を理論的に検討し、近接場光を力として高分解能に測定するための条件を求めた。

(2) カンチレバーの変位検出計の低ノイズ化

近接場光を高感度に測定するため、カンチレバーの変位検出計を低ノイズ化する(図2)。具体的には、現有の変位検出計では、光源のモードホップノイズが検出感度を制限しているため、低コヒーレンスの半導体レーザを導入し、変位検出計の低ノイズ化(10fm/√Hz以下のノイズ密度)を実現した。

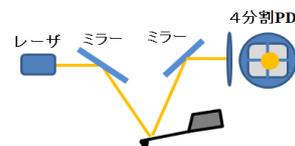


図2 変位検出系

(3) 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、ばね定数が大きく、共振周波数の高いカンチレバー ($k=1,500\text{N/m}$, $f=1\text{MHz}$) を導入した。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し、空間分解能も向上した。

(4) バックグラウンド光を低減した光照射系の実現

物質表面を変調された光で照射し、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、近接場光を測定する (図3)。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、不要反射が極限まで低減するように光照射系を改良した。

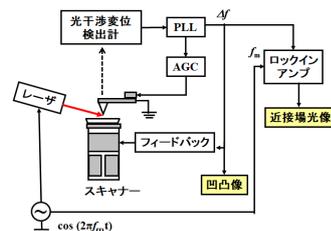


図3 近接場光分布の測定方法

[令和3年度]

(5) 近接場光の最適観察条件の実験的検討

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した。具体的には、光誘起力の探針・試料間距離依存性 (図4) を測定し、数値計算により、様々なカンチレバーの振動振幅に対する光誘起力の探針・試料間距離依存性を導出した。この距離依存性に対して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。

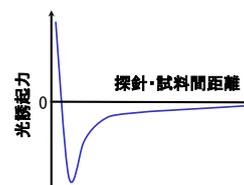


図4 光誘起力の探針・試料間距離依存性

(6) 近接場光学顕微鏡の原子分解能観察の実証

物質表面の構造と局在する近接場光の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が容易に得られる銀(Ag)の(100)表面上に吸着させた2層のベンタセン分子 (図5) を取り上げた。



図5 ペンタセン分子

(7) 有機分子を用いた画像化機構の検討

上記(6)で取り上げたペンタセン分子がどのように撮像されるかを実験的に検討した。その結果、ペンタセン分子の長軸に沿った端の部分で、光誘起力が強くなることを実験的に見出した (図6)。この結果は、電子に占有されているペンタセン分子の軌道のうち、エネルギーの最も高い最高被占軌道 (HOMO) が画像化されていることを示唆する。

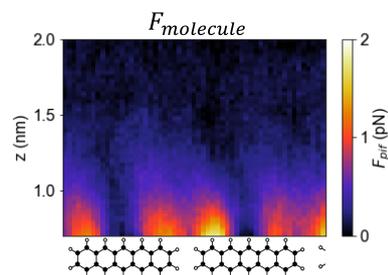


図6 ペンタセン分子に働く光誘起力の2次元マップ

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Junsuke Yamanishi, Hidemasa Yamane, Yoshitaka Naitoh, Yan Jun Li, Nobuhiko Yokoshi, Tatsuya Kameyama, Seiya Koyama, Tsukasa Torimoto, Hajime Ishihara and Yasuhiro Sugawara	4. 巻 12
2. 論文標題 Optical force mapping at the single-nanometre scale	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature communications	6. 最初と最後の頁 3865(1-7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-24136-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hidemasa Yamane, Junsuke Yamanishi, Nobuhiko Yokoshi, Yasuhiro Sugawara, and Hajime Ishihara	4. 巻 28
2. 論文標題 Theoretical Analysis of Optically Selective Imaging in Photoinduced Force Microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 34787-34803
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OE.409986	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 山西 絢介, 山根 秀勝, 余越 伸彦, 鳥本 司, 石原 一, 菅原 康弘
2. 発表標題 光誘起力顕微鏡による光圧分光マッピング
3. 学会等名 第82 回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本達也、福澤哉太、菅原康弘
2. 発表標題 光誘起力顕微鏡による有機薄膜光学特性のナノスケール観測
3. 学会等名 第82 回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福澤哉太、山本達也、斎藤一貴、菅原康弘
2. 発表標題 光誘起力顕微鏡による有機薄膜光学特性のナノスケール観測
3. 学会等名 表面・真空学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tatsuya Yamamoto, Kanata Fukuzawam Yasuhiro Sugawara
2. 発表標題 High resolution imaging of optical property of pentacene thin film by photoinduced force microscopy using gap-mode plasmon
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tatsuya Yamamoto, Kanata Fukuzawam Yasuhiro Sugawara
2. 発表標題 High resolution imaging of photoinduced dipoles on pentacene film by photoinduced force microscopy
3. 学会等名 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy(ICSPM28) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原康弘
2. 発表標題 ケルビンプローブ力顕微鏡と光誘起力顕微鏡の最近の展開
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原康弘
2. 発表標題 光誘起力顕微鏡の最近の展開
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山西 絢介, 山根 秀勝, 余越 伸彦, 鳥本 司, 石原 一, 菅原 康弘
2. 発表標題 光誘起力顕微鏡 光誘起力顕微鏡 法によるナノスケール での光圧マッピング
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福澤哉太、山本達也、合田公平、王佳浩、菅原康弘
2. 発表標題 ペンタセン分子膜の作成と低温・超高真空光誘起力顕微鏡による表面の観察
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福澤哉太、山本達也、合田公平、王佳浩、菅原康弘
2. 発表標題 低温・超高真空光誘起力顕微鏡によるペンタセン分子膜の観察
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原康弘
2. 発表標題 バルク状態による表面電位と表面状態による表面電位を分離可能なケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM) の開発
3. 学会等名 ナノ理工学情報交流会「ナノ領域の先進分析技術」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原康弘
2. 発表標題 走査型プローブ顕微鏡 (SPM)
3. 学会等名 応用物理学会KOSEN SC第2回VR学術講演会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菅原康弘
2. 発表標題 MH z 帯のバイアス電圧を印加可能なヘテロダインFM-KPFMの開発 - バルク状態による表面電位と表面状態による表面電位の分離 -
3. 学会等名 日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第167委員会第95回研究会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菅原康弘
2. 発表標題 ケルビンプローブ力顕微鏡(KPFM)による金属酸化物表面に吸着した酸素原子・分子の電荷状態に関する研究
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本達也、合田公平、王佳浩、菅原康弘
2. 発表標題 単一有機分子内の遷移双極子モーメント測定に向けた極低温超高真空-光誘起力顕微鏡の開発
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院工学研究科物理学系専攻 応用物理学コース ナノ物性工学領域
<http://nanophysics.ap.eng.osaka-u.ac.jp>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関