

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03569

研究課題名(和文)1光子検出かつ1分子感度を有する先端増強近接場分光法の開発

研究課題名(英文)Development of tip-enhanced near-field spectroscopy with a single photon and a single molecule sensitivity

研究代表者

早澤 紀彦 (HAYAZAWA, NORIHIKO)

国立研究開発法人理化学研究所・Kim表面界面科学研究室・専任研究員

研究者番号：90392076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：平成27年度は“1光子検出”の開発、平成28年度は“1分子感度”の開発に注力した。平成29年度は、これら高感度検出系と自作の高安定性常温大気中～不活性ガス環境制御下STMを融合し、分光イメージングを試みた。試料として、金単結晶Au(111)面にCVD成長させたグラフェンを用いた。結果、0.6nm程度というサブナノメートル空間分解能でラマン分光イメージングを可能とした。近接場特有の選択則を見だし、ラマン不活性である、Dバンドおよび2フォノンモードであるD+D'バンドを無欠陥グラフェンからの検出に成功した。また、超高真空極低温STMにも応用し、銅ナフタロシアニンの単一分子ラマン測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：Single photon detection and single molecule sensitivity have been achieved in the 1st and 2nd year of this project, respectively. Based on the achievements, the highly sensitive detection and the highly stabilized ambient STM system were combined in the final year. I have achieved 0.6 nm spatial resolution on the monolayer Graphene on Au(111), which is the highest spatial resolution ever achieved by tip-enhanced Raman spectroscopy in ambient condition. Due to the highly confined excitation by the tip-enhancement, the selection rule for Raman spectroscopy was found to be changed, which allows for the detection of forbidden phonon modes such as D-band. D-band was found to be activated by the tip-enhancement without defects. Moreover, forbidden combination modes of D+D' band was also activated in the same manner. I have also applied the highly sensitive detection to UHV-LT-STM and achieved the single molecule Raman detection from Cu-Naphthalocyanine on 3layers-NaCl/Ag(111).

研究分野：近接場光学

キーワード：走査プローブ顕微鏡 ナノ材料 メゾスコピック系 光物性 表面・界面物性

## 1. 研究開始当初の背景

近年、様々なナノ材料、ナノデバイスが開発され、ものづくりの上で微小・微細化は欠かせない要素であると言える。このようなナノ領域において機能を発現する実際のデバイス(たとえば半導体ナノデバイスや有機分子デバイス)は、ナノ物質がヘテロな構造を形成しており、ナノ領域においてはその表面・界面が大きな役割を果たすこととなる。また、我々の体を形成する60兆個もの細胞は、その表面である生体膜を介して全体としての機能を保っており、その表面での機能の解明は生体適合材料の開発や創薬に必須といえる。このように多様化するナノテクノロジー・バイオテクノロジーに対応する分析手法として、極低温・高真空といった特殊環境を必要とせず、また非接触・非侵襲という利点を有する光学顕微鏡に注目が高まっている。このような背景のもと、申請者はこれまで一貫して、常温大気中環境化での超解像分光イメージング技術の開発に取り組んできている。本手法は、近年では先端増強ラマン分光(TERS: tip-enhanced Raman spectroscopy)として認識されてきている。すでに学術的には多くの関連する論文発表を行っており、平成24年度文部科学大臣若手科学者賞、平成24年度日本分光学会奨励賞、日本光学会光学論文賞、平成25年度丸文研究奨励賞を受賞した。一方、海外においては米国ハーバード大(Prof. Xie)及びヨーロッパではスイスETH(Prof. Zenobi)及びProf. Novotny)、ドイツミュンヘン大(Prof. Hartschuh)・フリッツハーバー研究所(Prof. Pettinger)等に強力な競争相手がいるが、いずれの競争相手にも金属プローブを用いたTERSではこちらにプライオリティーがあるという認識を持たせることに成功している。近年では、ラマン分光の国際学会であるInternational Conference on Raman Spectroscopy(ICORS)や近接場光学の国際会議であるInternational Conference on Near-field Optics(NFO)他、種々の学会においてTERSのセッションが組まれるなど、学术界、産業界で高い注目を集めている。しかし、これまで測定対象とされてきた試料は、装置開発のための「明るい」試料に限定されており、実際に役立つ分析手法として多様な試料に対応できるように「高感度化」に取り組むことが急務となっている状況であった。

## 2. 研究の目的

光学顕微鏡を用いた超解像技術を開発する上では、光の波動性から要請される回折限界を破る「高空間分解能」と、他の手法になく光学(レーザー)のみが有する高い「時間分解能」と、さらにこれら高空間分解能と高時間分解能という極限計測においては、信号が極めて微弱となることから要

請される「高感度化」が必須となる。これまで平成21~23年度若手研究(A)において「高空間分解能化」を、平成24~26年度若手研究(A)において「高時間分解能化」を進めてきたことから、本課題では「高感度化」を重点的に推進し、あらゆる物質をカラーで可視化する光学顕微鏡の開発、即ち高空間分解能・高感度・高時間分解能を常温大気中で達成する世界で唯一となる光学顕微鏡を開発し、分析機器として役立つ装置を確立することを主たる目的とする。

具体的に各年度の達成目標を下記のとおりとした。

### 平成27年度)1光子感度を有する検出手法の開発

開発: 信号ノイズ比(SN比)におけるノイズ(N)の低減に集中し、検出器のダークや試料の背景光を含むNを除去する検出手法を開発する。

### (平成28年度)1分子感度を有する信号増幅法の開発

開発: 信号ノイズ比(SN比)における信号(S)の増幅に集中し、ラマン活性によらず、1分子感度を達成できる信号増幅法とそれを可能とできる高安定化を行う。

### (平成29年度)分析機器としての確立

これまで一貫して開発してきた先端増強近接場分光法を集約し、分析装置としての確立を行う。

## 3. 研究の方法

研究目的に示した各年度の達成目標(平成27年度)1光子感度、(平成28年度)1分子感度および(平成29年度)高安定性による分析機器としての確立に向けて、従来開発してきた先端増強近接場顕微鏡およびその励起光源を有効に活用することができたことから、研究計画を効率よく開始することができた。さらに、各年度に購入した備品と効果的に融合させ、研究を推進した。以下に各年度の成果をまとめる。

## 4. 研究成果

**平成27年度は**、“1光子検出”の開発に注力した。時間分解光子計測を可能とする、PicoQuant社のHydraHarpを研究費により購入し、1光子計測が可能となるかを実験的に検証した。光源にはパルスレーザー光源が必要となり、ピコ秒パルスレーザー光源をPicoQuant社からデモ機として借用することができたため、色素分子(ローダミン6G)を試料として、時間分解光子計数方により蛍光寿命を測定することを確認した。また、カーボンナノチューブと色素分子を混ぜた試料を用いて、時間分解光子計数測定をすることで、カーボンナノチューブからのラマン散乱と色素分子からの蛍光を分離検出し、1光子感度でカーボンナノチューブのラマン散乱光を検出できることが示された。本システムと原子間力顕微鏡を用いた近接場プローブの共振周波数

を変調信号としてトリガー動作させることを達成し、HydraHarp の時間ゲートにより、近接場信号と背景光の分離検出に成功した。

平成28年度は、“1分子感度”の開発に注力した。この感度には、信号感度と空間分解能の感度の2つを考慮する必要があり、特に後者の開発を行った。即ち、常温大気中～不活性ガス環境制御下での高安定性を有する走査トンネル顕微鏡(STM)の開発を自作により行った。研究費により環境制御用小型チャンバー、STM用ピエゾ素子および高電圧アンプ、低熱膨張合金等を購入し、極めて安定性の高いSTMを作製した。また、小型チャンバー内に収まるコンパクトかつ遠隔操作可能な光学系を構築し、STM探針による先端増強ラマン散乱(TERS)が得られることを確認した。また、所属研究室に既存のUHV-LT(超高真空・極低温環境)STMを使用させて頂く幸運にも恵まれたことから、UHV-LT-STMに、独自に光学系を設計・設置し、銀単結晶(Ag(111))上にポルフィリン分子を吸着させ、単一分子およびその自己組織化単層膜の作製に成功し、STM像を取得した。以上の開発状況により、常温大気中～ガス環境制御下～超高真空・極低温環境と総合的に装置開発を行い、互いにノウハウをフィードバックし、分析装置として多様な試料に適した測定環境を提供できると期待された。

平成29年度は、これら高感度検出系と、自作の高安定性常温大気中～不活性ガス環境制御下走査トンネル顕微鏡(STM)とを融合し、高感度高空間分解能分光イメージングを試みた。試料として、金単結晶Au(111)面にCVD成長させたグラフェンを用いた。結果、2次元材料であるグラフェンを0.6nm程度というサブナノメートル空間分解能でラマン分光イメージングを可能とした。さらに近接場特有の選択則を見だし、ラマン不活性である、Dバンドおよび2フォノンモードであるD+D'バンドを無欠陥グラフェンからの検出に成功した(Balois, Hayazawa, et al., 投稿準備中)。また、超高真空極低温(UHV-LT)STMにも、同様の高感度検出系を展開し、0次元材料と言える単一分子・銅ナフタロシアン(Cu-Nc)をAg(111)面およびAg(111)に成膜した3層のNaCl膜の上にそれぞれ分散し、STM-TERS分光イメージングを行った。結果、サブナノメートル分解能での単一分子からのラマン分光およびイメージングに成功した。さらに、NaCl膜が基板との相互作用を抑制する効果があることから、NaCl上ではCu-Nc本来の共鳴ラマン効果により測定可能であるが、Ag(111)上の分子では、基板との化学吸着により特にHOMOがSTSスペクトルからも消失しており、共

鳴ラマン効果が得られる、TERS測定が不可能であることがわかった。これらは、共鳴ラマン効果を単一分子レベルで厳密に制御したラマン測定として、論文投稿準備中である(Jaculbia, Hayazawa, et al., 投稿準備中)。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

1) Elizabeth Ann Prieto, Sheryl Ann Vizcara, Lorenzo Lopez Jr., John Daniel Vasquez, Maria Herminia Balgos, Daisuke Hashizume, Norihiko Hayazawa, Yousoo Kim, Masahiko Tani, Armando Somintac, Arnel Salvador, and Elmer Estacio, "Intense THz emission in high quality MBE-grown GaAs film with a thin n-doped buffer" *Optical Materials Express*, 査読有, vol. 8, pp. 1463-1471 (2018). DOI: 10.1364/OME.8.001463

2) Lean L. Dasallas, Rafael B. Jaculbia, Maria Vanessa Balois, Wilson Garcia, and Norihiko Hayazawa, "Position, orientation, and relative quantum yield determination of fluorescent nanoemitter via combined laser scanning microscopy and polarization measurements" *Optical Materials Express*, 査読有, vol. 8, pp. 1290-1304 (2018). highlighted as an Editor's Pick DOI: 10.1364/OME.8.001290

3) 早澤紀彦  
「先端増強分光法の基礎とさまざまな分光イメージングへの適応」  
"Tip-enhanced Spectroscopy and Imaging: Fundamentals and Applications"  
光学, 査読有, 第46巻, 第12号, pp. 500-504 (2017).  
*Japanese Journal of Optics* vol. 46, pp. 500-504 (2017).

4) Francesca Celine Catalan, Norihiko Hayazawa, Yasuyuki Yokota, Raymond A. Wong, Takeshi Watanabe, Yasuaki Einaga, and Yousoo Kim, "Facet-dependent Temporal and Spatial Changes in Boron-doped Diamond Electrodes due to Anodic Corrosion" *Journal of Physical Chemistry C*. 査読有, vol. 121, pp. 26742-26750 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06085

5) Songpol Chaunchaiyakul, Agung Setiadi, Pawel Krukowski, Francesca Celine I. Catalan, Megumi Akai-Kasaya, Akira Saito, Norihiko Hayazawa, Yousoo Kim, Hideji Osuga, Yuji Kuwahara, "Nanoscale Dehydrogenation Observed by

Tip-Enhanced Raman Spectroscopy"  
Journal of Physical Chemistry C. 査読有, vol.  
121, pp. 18162-18168 (2017).  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b03352

6) Maria Vanessa Balois, Norihiko Hayazawa,  
Francesca Celine Catalan, Satoshi Kawata,  
Taka-aki Yano, and Tomohiro Hayashi,  
"Tip-enhanced THz Raman spectroscopy for  
local temperature determination at the nanoscale"  
Analytical Bioanalytical Chemistry, 査読有,  
vol. 407, pp. 8205-8213 (2015).  
DOI: 10.1007/s00216-015-8866-0

[学会発表] (計 27 件) 招待講演のみ抜粋  
(国内学会)

1) 早澤紀彦  
"チップ増強ラマン分光法の基礎と応用"  
2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会  
チュートリアル, 福岡、2017 年 9 月 5 日.

2) 早澤紀彦  
"先端増強ナノ分光により観えてきたこと・観  
たいこと"  
福井大学 遠赤外開発研究センターセミナー、  
福井、2017 年 2 月 28 日.

3) 早澤紀彦  
"先端増強近接場分光による局所分光"  
真空表面合同講演会「単原子・単分子レベル  
に挑む局所分析」、名古屋、2016 年 12 月 1 日.

4) 早澤紀彦  
"Development of tip-enhanced  
nanospectroscopy: Instrumentations and  
Applications"  
理研シンポジウム「表面界面における局所分  
光測定」、埼玉、2016 年 7 月 22 日.

5) 早澤紀彦  
"先端増強分光法による極限の時空間制御"  
分子/バイオ-フォトンクス研究会、大阪、2016  
年 3 月 23 日.

6) 早澤紀彦  
"TERS の基礎と応用"  
分光フェア 2015 「分光セミナー」、東京、  
2015 年 11 月 18 日.

7) 早澤紀彦  
"先端増強近接場分光:プローブ顕微鏡と光学  
顕微鏡によるシナジーで観える世界"  
私立大学戦略的研究基盤形成支援事業シン  
ポジウム「複合的プローブ技術」、pp. 3-10、  
千葉、2015 年 8 月 6 日.

(国際学会)

1) Norihiko Hayazawa,  
"Tip-enhanced Raman and THz-Raman  
spectroscopy"

OptoX Nano (November 20-23, Okayama)  
(2017).

2) Norihiko Hayazawa,  
"Breaking the Classical Optical Limit: From  
Micro- to Nano-spectroscopy and its Temporal  
Control"  
The 1<sup>st</sup> NIP-RIKEN Joint Research Workshop  
(November 10-11, Manila, Philippines) (2017).  
<http://www.nip.upd.edu.ph/2017/11/21/up-nip-holds-1-st-nip-riken-joint-research-workshop/>

3) Norihiko Hayazawa,  
"Breaking the Classical Optical Limit: From  
Micro- to Nano-spectroscopy"  
2017 Korean Nano Optical Society (KNOS)  
Winter Workshop on Nano Optics & Related  
Techniques (February 22-24, Muju, Korea)  
(2017).

4) Norihiko Hayazawa,  
"Breaking the classical limit of optics by  
tip-enhanced nanospectroscopy"  
Korean Research Institute of Chemical  
Technology (KRICT) Seminar (February 21,  
Daejeon, Korea) (2017).

5) Norihiko Hayazawa,  
"Seeing the molecular fingerprints in the  
nanoscale by tip-enhanced nanospectroscopy"  
SNU-RIKEN Young Investigator Workshop on  
Molecular Nanospectroscopy (January 6,  
Saitama) (2017).

6) Norihiko Hayazawa,  
"Beyond the classical limit by tip-enhanced  
nanospectroscopy in ambient and  
LT-UHV/liquid"  
The 1<sup>st</sup> RIKEN-nCOMS Joint Symposium  
(December 12, Saitama) (2016).

7) Norihiko Hayazawa,  
"Breaking the classical limit of optics by  
tip-enhanced nanospectroscopy"  
IV Congreso Nacional de Nanotecnologia 2016  
(September 5-7, Olmue, Chile) (2016).

8) Norihiko Hayazawa,  
"Beyond the optical limit by tip-enhanced  
nanospectroscopy in ambient"  
34<sup>th</sup> Samahang Pisika ng Pilipinas (SPP) Physics  
Conference (August 18-21, Iloilo, Philippines)  
(2016).

9) Norihiko Hayazawa,  
"Extreme Spatiotemporal Control by  
Tip-enhanced Nanoscopy in Ambient"  
Material Research Society-International  
Conference on Electronic Materials  
(MRS-ICEM) (July 4-8, Singapore) (2016).

10) Norihiko Hayazawa,  
"Micro/Nano Raman spectroscopy for carbon and silicon nanomaterials"  
the 2016 Annual conference of CMOS Emerging Technologies Research (CMOSETR 2016) (May 25-27, Montreal, Canada) (2016).

11) Norihiko Hayazawa,  
"Nanospectroscopy by Photonics"  
National Institute of Physics (NIP) Seminar, University of the Philippines Diliman (February 10, Manila, Philippines) (2016).

12) Norihiko Hayazawa,  
"Towards extreme spatial and temporal resolution by tip enhanced spectroscopy in ambient"  
Pacifichem2015 (December 15~20, Honolulu, USA) (2015).

13) Norihiko Hayazawa,  
"Nanoscale optical properties visualized by tip-enhanced near-field spectroscopy"  
5<sup>th</sup> Asian Spectroscopy Conference (ASC5) (September 29~October 2, Sydney, Australia) (2015).

[図書] (計 2 件)

1) R. B. Jaculbia, K. Miwa, and N. Hayazawa,  
"STM-tip-enhanced Raman spectroscopy toward single molecule scale" in *Frontiers of Plasmon Enhanced Spectroscopy Volume 2*, G. Schatz, D. Graham, Y. Itoh, Y. Ozaki, Eds., pp. 139-181 (ACS Symposium Series eBook 2017).  
DOI: 10.1021/bk-2016-1246.ch007

2) N. Hayazawa,  
"Tip-Enhanced Raman Scattering (TERS)" in *Compendium of Surface and Interface Analysis*, The Surface Science Society of Japan Ed., (Springer Verlag, 2017).  
ISBN 978-981-10-6156-1

[その他]

ホームページ等

<https://sites.google.com/site/hayazawa/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

早澤 紀彦 (HAYAZAWA Norihiko)

国立研究開発法人理化学研究所・Kim 表面界面科学研究室・専任研究員

研究者番号：90392076