

令和 3 年 4 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22144

研究課題名（和文）力検出を用いた近接場ラマン光学顕微鏡の単原子観察条件の研究

研究課題名（英文）Near-field raman optical microscopy with force detection for single-atom observation conditions

研究代表者

李 艶君 (LI, Yan Jun)

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）：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されれば、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。本研究は、物質表面の構造と振動準位を原子分解能で観察可能な次世代の近接場ラマン光学顕微鏡を開発すると共に、その観察条件を解明することを目的とした。高分解能なラマン光学顕微鏡が開発されたことにより、これまで知ることができなかった物質と光との原子スケールの相互作用を直接測定できるようになった。得られる知見は、光学材料の機能発現機構を解明することを容易にし、物性科学において極めて重要な学問領域であるナノフォトニクスを大きく進歩させる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質と光との相互作用に関する画期的な知見が得られることにより、光を利用した機能表面や機能デバイスの重要な課題が解決されると期待される。例えば、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。

研究成果の概要（英文）：If a device that can directly measure the electromagnetic interaction between matter and light at the atomic level is developed, it will undoubtedly become an innovative research tool in many fields such as optical science, surface science, materials science, and biological science. The purpose of this study is to develop a next-generation near-field Raman optical microscope that can observe the structure and vibrational levels of a material surface with atomic resolution, and to elucidate the conditions for such atomic resolution observation. The development of a high-resolution Raman optical microscope will enable us to directly measure the atomic-scale interaction between light and materials, which has been impossible to know until now. The knowledge obtained will facilitate the elucidation of the mechanism of functional expression of optical materials and will greatly advance nanophotonics, which is an extremely important discipline in condensed matter science.

研究分野：走査型プローブ顕微鏡

キーワード：近接場顕微鏡 ラマン

1. 研究開始当初の背景

ラマン効果は、分子や結晶の振動準位や回転準位などの分光に広く用いられている現象である(図1)。これまで物質近傍に局在するラマン散乱光(近接場ラマン光)を検出し、回折限界を超える近接場ラマン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、金属探針の先端に光を照射し増強電場を発生させ、近接場ラマン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。

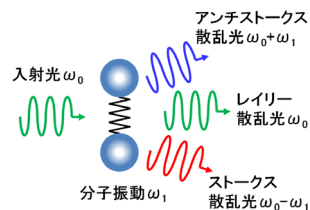


図1 ラマン効果

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2)。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、これにより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)薄膜表面に局在する近接場光をナノスケールの空間分解能で測定することに成功した。この顕微鏡にさらに化学分析の機能を付加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。

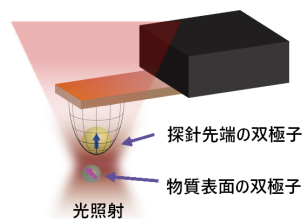


図2 力を検出する新しい近接場光学顕微鏡

2. 研究の目的

本研究は、「物質表面の構造と振動準位を原子分解能で観察可能な次世代の近接場ラマン光学顕微鏡を開発すると共に、その原子分解能観察の条件を解明すること」を目的とする。具体的課題は、以下の3点である。

- 1) ラマン光を力として原子分解能で観察するための条件を理論的・実験的に解明する。
- 2) 現有の極低温環境で動作する光誘起力顕微鏡の様々な構成要素を低ノイズ化し、ラマン光を力として原子分解能で測定する。
- 3) 有機分子の分子振動が、どのように画像化されるかを理論的・実験的に解明する。

3. 研究の方法

本顕微鏡では、ラマン光により誘起される双極子と、これにより原子間力顕微鏡の金属探針に誘起される双極子との間の相互作用を力として検出する。

ラマン光による双極子を効率的に励起するため、誘導ラマン効果(図3)を利用する。すなわち、2波長のレーザー光(ポンプ光とストークス光)で表面の分子を照射し、分子の振動エネルギー($h\omega$)と2波長のレーザー光のエネルギー差を一致させる。またラマン光による力を測定するため、2波長のレーザー光を別々の変調周波数で振幅変調し、変調周波数の差の周波数 f_m で誘導ラマン光を振幅変調する。原子間力顕微鏡の金属探針に働く力の周波数 f_m 成分を検出し、ラマン光による力を測定する(図4)。なおラマンスペクトラムの測定は、一方のレーザー光の波長を変化させることにより行う。

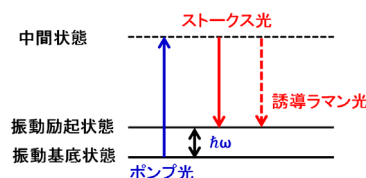


図3 誘導ラマン効果

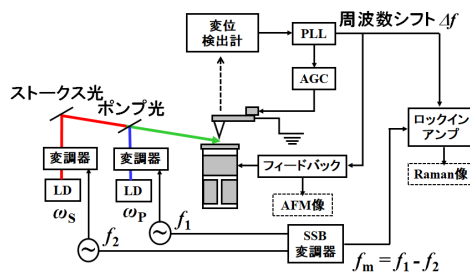


図4 近接場ラマン顕微鏡の構成

4. 研究成果

(1) ラマン光の最適観察条件の理論的検討

ラマン光を高感度に測定するために制限している因子(例えば、ラマン光から力への変換効率や、レーザー光の線幅、カンチレバーの変位検出計の雑音、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、高感度測定のための条件を求めた。

(2)バックグラウンド光を低減した光照射系の実現

ラマン光を高分解能に検出するためには、現有の極低温環境で動作する光誘起力顕微鏡（図4）において、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した光照射系を実現した。

(3)力検出の超高感度化・超高分解能化

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（図5）。カンチレバーの熱振動が減少し、力検出感度が向上する。また、小振幅(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。

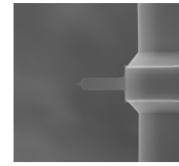


図5 小型で堅いカンチレバー

(4)ラマン光測定のための試料準備

ラマン光を効率的に励起するため、ギャップモードによる増強電場を用いた。試料としては、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(001)表面上に吸着させた銅フタロシアニン分子（図6）を取り上げた金属探針としては、金(Au)コート探針を用いた。



図6 銅フタロシアニン分子

(5)ラマン光の最適観察条件の実験的検討

ラマン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、ラマン光による力の探針・試料間距離依存性（図7）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。

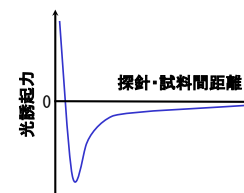


図7 光誘起力の探針・試料間距離依存性

(6)近接場ラマン光学顕微鏡の高分解能観察の実証

銅フタロシアニン分子のラマン光の分布を超高感度・超高分解能に観察できることを試みた。また、この分子どのように撮像されるかを理論的・実験的に検討し、画像化機構を検討した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Tatsuya Yamamoto, Ryo Izumi, Kazushi Miki, Takahiro Yamasaki, Yasuhiro Sugawara, and Yan Jun Li	4. 巻 11
2. 論文標題 Direct observation of Si(110)-(16×2) surface reconstruction by atomic force microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Beilstein J. Nanotechnol.	6. 最初と最後の頁 1750-1756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjnano.11.157	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 Huan Fei Wen, Yasuhiro Sugawara and Yan Jun Li	4. 巻 10
2. 論文標題 Multi-Channel Exploration of O Adatom on TiO ₂ (110) Surface by Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1506(1-9)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano10081506	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 該当する
1. 著者名 Yasuhiro Sugawara, Masato Miyazaki, and Yan Jun Li	4. 巻 4
2. 論文標題 Surface potential measurement by heterodyne frequency modulation Kelvin probe force microscopy in MHz range	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics Communications	6. 最初と最後の頁 075015(1-8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2399-6528/aba477	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 Yuuki Adachi, Yasuhiro Sugawara and Yan Jun Li	4. 巻 124
2. 論文標題 Remotely Controlling the Charge State of Oxygen Adatoms on Rutile TiO ₂ (110) Surface using Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Part C	6. 最初と最後の頁 12010-12015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c03117	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 -

1. 著者名 Yuuki Adachi, Huan Fei Wen, Quanzhen Zhang, Masato Miyazaki, Yasuhiro Sugawara and Yan Jun Li	4. 巻 2
2. 論文標題 Elucidating Charge State of an Au Nanocluster on Oxidized/Reduced Rutile TiO ₂ (110) Surfaces using non-contact atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 2371-2375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9na00776h	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 -

1. 著者名 李艶君, 安達有輝, 菅原康弘	4. 巻 62
2. 論文標題 AFM/KPFSによる二酸化チタン表面に吸着した酸素原子・分子の電荷状態の原子レベル解析と電荷操作	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 9-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

1. 著者名 Q. Zhang, H. F. Wen, Y. Adachi, M. Miyazaki, Y. Sugawara, R. Xu, Z. H. Cheng, Y. J. Li	4. 巻 123
2. 論文標題 Electrical Engineering of the Oxygen Adatom and Vacancy on Rutile TiO ₂ (110) by Atomic Force Microscopy at 78 K	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 28852-28858
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b10304	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 該当する

1. 著者名 Q. Zhang, H. F. Wen, Y. Adachi, M. Miyazaki, Y. Sugawara, R. Xu, Z. H. Cheng, Y. J. Li	4. 巻 123
2. 論文標題 Characterization and Reversible Migration of Subsurface Hydrogen on Rutile TiO ₂ (110) by Atomic Force Microscopy at 78 K	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 22595-22602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b05744	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 該当する

1. 著者名 M. Miyazaki, H. F. Wen, Q. Zhang, Y. Adachi, J. Brndiar, I. Stich, Y. J. Li and Y. Sugawara	4. 巻 10
2. 論文標題 Imaging the surface potential at the steps on the rutile TiO ₂ (110) surface by Kelvin probe force microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 1228-1236
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjnano.10.122	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 -

1. 著者名 Y. Adachi, H. F. Wen, Q. Zhang, M. Miyazaki, Y. Sugawara, L. Kantorovich, I. Stich, Y. J. Li	4. 巻 13
2. 論文標題 Tip-Induced Control of Charge and Molecular Bonding of Oxygen Atoms on the Rutile TiO ₂ (111) Surface with Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS nano	6. 最初と最後の頁 6917-6924
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b01792	査読の有無 無
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 該当する

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 宮崎雅大、菅原 康弘、李艶君
2. 発表標題 クラスター分析による表面の化学種の自動識別
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 Y. Adachi, Y. Sugawara and Y. J. Li
2. 発表標題 Resolving CO Adsorption on Oxidized Rutile TiO ₂ (110) Surface
3. 学会等名 28th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM28) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎雅大、菅原康弘、李艶君
2. 発表標題 複数チャンネルのクラスタリングによる吸着種の自動解析
3. 学会等名 関西薄膜・表面物理セミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安達有輝、菅原康弘、李艶君
2. 発表標題 原子間力顕微鏡によるルチル型TiO ₂ (110)表面上の吸着酸素原子とCO分子の観察
3. 学会等名 関西薄膜・表面物理セミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎雅大、菅原康弘、李艶君
2. 発表標題 クラスター分析による表面の異なる化学種の自動識別
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安達有輝、菅原康弘、李艶君
2. 発表標題 原子間力顕微鏡によるルチル型TiO ₂ (110)表面上の吸着酸素原子とCO分子の観察
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

1. 発表者名 Yasuhiro Sugawara and Yan jun Li
2. 発表標題 Atomic-Scale Spin Imaging on NiO(001) by Magnetic Resonance Force Microscopy (MRFM)
3. 学会等名 ChinaNano 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yan jun Li, Yuuki Adachi, Huan Fei Wen, Yasuhiro Sugawara
2. 発表標題 Study of the charge state of adsorbed O adatoms on rutile TiO ₂ (110) surface by nc-AFM and KPFM at 78 K
3. 学会等名 ChinaNano 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuhiro Sugawara and Yan jun Li
2. 発表標題 Atomic-Scale Spin Imaging on NiO(001) by Magnetic Resonance Force Microscopy (MRFM)
3. 学会等名 12th International Symposium on Test and Measurement (ISTM 2019) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yan jun Li, Yuuki Adachi, Huan Fei Wen, Quanzhen Zhang, Masato Miyazaki, Yasuhiro Sugawara
2. 発表標題 Study of the charge state of adsorbed O adatoms on rutile TiO ₂ (110) surface by nc-AFM and KPFM at 78 K
3. 学会等名 12th International Symposium on Test and Measurement (ISTM 2019) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安達 有輝、李 艶君、菅原康弘
2. 発表標題 Synthesis and characterization of molecular oxygen on rutile TiO ₂ (110) surface using atomic force microscopy
3. 学会等名 ICSPM (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安達 有輝、李 艶君、菅原康弘
2. 発表標題 Synthesis and characterization of molecular oxygen on rutile TiO ₂ (110) surface using atomic force microscopy
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Elucidation of Property of Next Generation Functional Materials and Surface/Interface (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安達 有輝、李 艶君、菅原康弘
2. 発表標題 原子間力顕微鏡を用いたルチル型酸化チタン表面上の酸素原子の電荷状態と結合状態の制御
3. 学会等名 春季応用物理学会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菅原康弘、李 艶君
2. 発表標題 ケルビンプローブ力顕微鏡(KPFM)による半導体表面における原子スケール表面電位計測の進展
3. 学会等名 日本物理学会第75年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yan jun Li, Yuuki Adachi, Huan Fei Wen, Quanzhen Zhang, Masato Miyazaki, Yasuhiro Sugawara
2. 発表標題 Study of the charge state of adsorbed oxygen adatoms on rutile TiO ₂ (110)-1 × 1 surface by nc-AFM and KPFM
3. 学会等名 The 7th China-Japan Symposium on Nanomedicine (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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極限計測・ナノサイエンス領域
<http://nanophysics.ap.eng.osaka-u.ac.jp/liyanjun/>

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
---------	---------