

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18970

研究課題名（和文）光誘起力顕微鏡によるラマン振動準位の原子分解能での観察条件の研究

研究課題名（英文）Investigation of observation conditions of Raman vibrational levels with atomic resolution by photoinduced force microscopy

研究代表者

李 艶君 (Li, Yanjun)

大阪大学・大学院工学研究科・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）：1）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る。試料として、銀(Ag)表面上に吸着させた銅フタロシアニン分子やペンタセン分子を取り上げた。金属探針としては、金(Au)コート探針を用いた。2）ラマン光による力を最も高感度に測定できる条件を実験的に検討した。ラマン光による力は、カンチレバーの周波数シフトに現れる変調成分の探針・試料間距離依存性より導出した。3）銅フタロシアニン分子のラマン光の分布を高分解能に観察することを試みたが、信号対雑音比が十分ではなく、明瞭なラマン光の信号は得られていない。信号対雑音比をさらに改善するための方策についての検討が必要とされる。

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。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。また、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。本研究は、21世紀の環境・エネルギー分野の発展を支える基礎的研究として必要不可欠であり、持続可能な社会の発展に貢献する触媒研究や材料開発研究の飛躍的な推進を可能とする。

研究成果の概要（英文）：(1) In order to excite Raman light efficiently, an enhanced electric field by gap mode is used. Copper phthalocyanine and pentacene molecules adsorbed on silver (Ag) surfaces were used as samples. A gold (Au)-coated tip was used as a metal probe. (2) We experimentally investigated the conditions under which the Raman force can be measured with the highest sensitivity. The Raman force was derived from the tip-to-sample distance dependence of the modulation component of the cantilever frequency shift. (3) We attempted to observe the Raman light distribution of copper phthalocyanine molecules with high resolution, but the signal-to-noise ratio was not sufficient and a clear Raman light signal was not obtained. Further study is needed on how to improve the signal-to-noise ratio further.

研究分野：走査型プローブ顕微鏡

キーワード：光誘起力顕微鏡

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ラマン効果(図1)は、分子や結晶の振動準位や回転準位などの分光において最も広く用いられている現象の一つである。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。

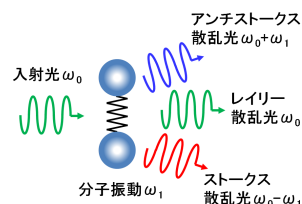


図1 ラマン効果

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(光誘起力顕微鏡)について研究を行っている。この光誘起力顕微鏡では、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(図2)。この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。また、銀(Ag)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世界で初めて成功した。この顕微鏡にさらに分子の振動準位などの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。

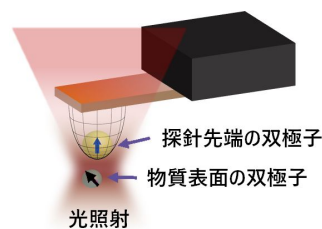


図2 光誘起力顕微鏡

2. 研究の目的

本研究の目的は、「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」にある。具体的課題は、以下の3点である。

- 1) ラマン光を力として高分解能に観察するための条件を理論的に解明する。
- 2) ラマン光を力として高分解能に観察するための条件を実験的に解明する。
- 3) 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高分解能に測定することを実験的に検討する。

3. 研究の方法

令和4年度は、まず、ラマン光の高感度測定を制限している因子(ラマン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理論的に検討した。次に、ラマン光を効率的に励起するため、誘導ラマン効果を用いた光照射系を実現した。令和5年度は、まず、ラマン光を測定するための試料を準備した。試料としては、Ag(001)表面上に吸着させた銅フタロシアニン分子などを取り上げた。金属探針としては、Auコート探針を用いた。次に、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。最後に、銅フタロシアニン分子などのラマン光の分布を高分解能に測定することを検討した。

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(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。その結果、ラマン光を高分解能に測定するためには、高周波数の光強度変調を用いるヘテロダイン周波数変調法を用いているため、カンチレバーの振動振幅に最適な値が存在することを見出した。

2) カンチレバーの変位検出計の低ノイズ化

ラマン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した(図3)。具体的には、光源として戻

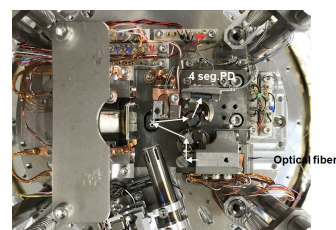


図3 変位検出系

り光による影響が受けにくい半導体レーザを用いて、変位検出計を低ノイズ化（20fm/√Hz以下のノイズ密度）した。

3) 誘導ラマン効果を用いる光照射系の実現

ラマン光を効率的に励起するため、誘導ラマン効果を用いた光照射系を実現した（図4）。この場合、照射する2波長の光（ポンプ光とストークス光）のエネルギー差を分子の振動エネルギー（ $\hbar\omega$ ）に一致させた。

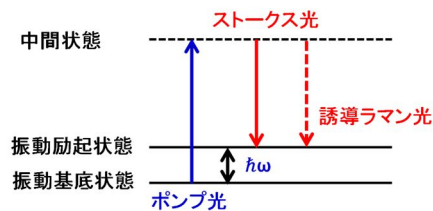


図4 誘導ラマン効果

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る。試料として、銀(Ag)の(001)表面上に吸着させた銅フタロシアニン分子（図5）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。

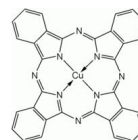


図5 銅フタロシアニン分

5) ラマン光の最適観察条件の実験的検討

ラマン光による力を最も高感度に測定できる条件を実験的に検討した。ラマン光による力を測定するため、ヘテロダイン周波数変調方式の誘導ラマン顕微鏡を構築した（図6）。ラマン光による力は、カンチレバーの周波数シフトに現れる変調成分の探針・試料間距離依存性より導出した。

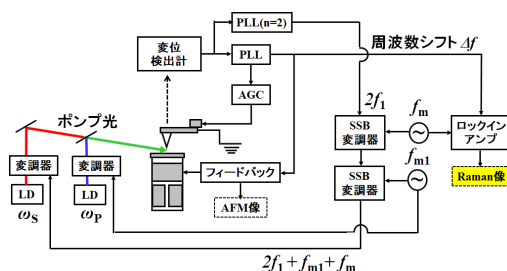


図6 ヘテロダイン周波数変調方式の誘導ラマン顕微鏡

6) 近接場ラマン光学顕微鏡の高分解能観察の試み

開発した極低温・超高真空環境で動作する誘起ラマン顕微鏡（図7）を用いて、銅フタロシアニン分子のラマン光の分布を高分解能に観察することを試みた。しかしながら、信号対雑音比が十分ではなく、明瞭なラマン光の信号は得られていない。信号対雑音比をさらに改善するための方策についての検討が必要とされる。

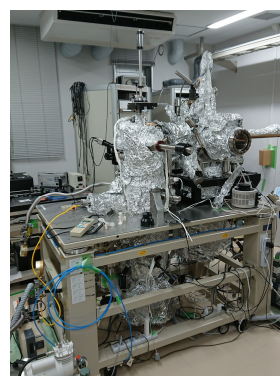


図7 極低温・超高真空環境で動作する誘起ラマン顕微鏡

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 5. Shanrong Zou, Jiuyan Wei, Qiang Zhu, Hongqian Sang, Yasuhiro Sugawara, and Yan Jun Li	4. 巻 25
2. 論文標題 Study of CO Molecules on Pd/Al ₂ O ₃ /NiAl(110) Surface by Atomic Force Microscopy and Kelvin Probe Force Microscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Nanoparticle Research	6. 最初と最後の頁 138(1-8)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11051-023-05781-8	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 Junsuke Yamanishi, Hidemasa Yamane, Yoshitaka Naitoh, Yan Jun Li, and Yasuhiro Sugawara	4. 巻 120
2. 論文標題 Local Spectroscopic Imaging of a Single Quantum Dot in Photoinduced Force Microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 161601(1-5)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0088634	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 Junsuke Yamanishi, Yan Jun Li, Yoshitaka Naitoh and Yasuhiro Sugawara	4. 巻 52
2. 論文標題 Nanoscale optical imaging with photoinduced force microscopy in heterodyne amplitude modulation and heterodyne frequency modulation modes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 100532(1-10)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100532	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4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Yasuhiro Sugawara and Yan Jun Li
2. 発表標題 High-Low Frequency Kelvin Probe Force Spectroscopy for Measuring the Interface State Density
3. 学会等名 9th Multifrequency AFM Conference（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masato Miyazaki, Yasuhiro Sugawara and Yan Jun Li
2. 発表標題 Measurement of spatially resolved surface photovoltage on TiO ₂ (110) by ac bias KPFM
3. 学会等名 The 23rd Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM)C (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiro Sugawara, Tatsuya Yamamoto, and Yan Jun Li
2. 発表標題 Atomic-scale Optical Properties of Pentacene Molecules Measured by Photoinduced Force Microscopy (PiFM)
3. 学会等名 The 23rd Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮崎 雅大、能登 健太、菅原 康弘、李 艶君
2. 発表標題 交流電圧制御法KPFMとEFMの複合による光起電力・接触電位差・静電容量の同時測定
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022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
---------	---------