

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410246

研究課題名(和文) 不規則構造内のリチウム単原子の電子分光によるその場検出

研究課題名(英文) Direct detection of randomly arranged lithium atoms by electron spectroscopy

研究代表者

佐藤 雄太 (Sato, Yuta)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員

研究者番号：90392620

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムをはじめとする軽元素で構成された低次元構造や不規則構造の可視化、ならびに各構成元素の分布測定を目的として、透過電子顕微鏡による観察を行った。フラーレン分子を内包したカーボンナノチューブにおいて、ドーパされたリチウム原子がフラーレン間の空隙に局所的に分布していることを、電子分光測定によって明らかにした。またカーボンナノチューブの側壁に固定されたピレンが、二分子会合体および単分子の状態で存在する様子を直接観察することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, transmission electron microscopy experiments were carried out in order to visualize low-dimensional or non-periodic structures consisting of light elements such as lithium. Spatial distribution of lithium atoms doped to the gaps between fullerenes inside carbon nanotubes was visualized by electron spectroscopy measurement. Pyrene dimer and monomer bound to nanotube sidewalls were also identified successfully.

研究分野：ナノ構造科学

キーワード：電子顕微鏡 電子分光 ナノ材料 カーボンナノチューブ フラーレン

## 1. 研究開始当初の背景

物質の構造と機能を明らかにする上で、構成元素の種類や化学状態、それらの空間的分布は必要不可欠な情報である。しかし、様々な分析手法が実用化されている今日においても、対象とする物質について、これらの情報を同時にすべて取得することは、必ずしも容易ではない。とくに、リチウムにはじまる第二周期の軽元素に関しては、その検出と化学状態の特定は XPS や NMR 等の確立された手法によって可能ではあるものの、物質中での詳細な空間的分布すなわち原子位置の特定は、回折法による結晶構造解析が適用可能なケースを除くと、困難な場合が多いのが現状である。

本研究課題では高性能分析電子顕微鏡を駆使し、リチウムをはじめとする軽元素の分布の可視化に取り組み、単原子レベルの「その場」検出法の確立を目指す。本研究の背景として、近年の透過電子顕微鏡 (TEM) 装置の技術革新、具体的には高精度の球面収差補正装置の実用化や、より低い電子線加速電圧で使用可能な電子顕微鏡の開発の進展が挙げられる。この結果、従来 TEM 装置ではその性能を十分に発揮することが難しかった試料、とくに低次元構造を有する軽元素物質 (ナノチューブ、グラフェン、ナノシートなど) や有機分子に対し、電子線ダメージを大幅に低減しつつ、高いコントラストで原子レベル構造像の観察が実現しつつある。また、走査型 TEM (STEM) を用いた電子エネルギー損失分光 (EELS) 測定や、エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 測定により、上記のような軽元素の低次元構造体における原子配置や、個々の原子の化学状態をその場で観測することが可能になりつつある。これらの新しい観察・分析技術をより多くの観察対象に適用し、その有用性を実証するとともに、構造と物性との相関を明らかにすることにより、材料科学の進展に大きく貢献することが期待されている。

## 2. 研究の目的

本申請課題は、物質中に存在する軽元素の原子やイオン、分子を直接検出し、空間的分布と化学状態をその場で明らかにする分析手法の確立を目的として、低加速 TEM/STEM による観察・測定を実施した。とくに、低次元構造内にランダムに存在する個々のリチウム原子を、EELS スペクトル像によって直接捉えることを第一の目標とした。具体的には、カーボンナノチューブ (SWCNT) にフラレンを内包させた一次元構造体 (いわゆるナノピーポッド) を担体として、その内部に存在するリチウムの EELS イメージングによる検出を試みた。また発展的テーマとして、SWCNT の側壁に付加された個々の官能基の

構造の可視化にも取り組み、それらの空間的配置と光学特性との相関を明らかにすることを目指した。これらと並行して、検出条件の最適化や定量性の検討を行い、幅広い分野に応用可能な分析手法としての確立を目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料調製

目的に応じ、市販の SWCNT にリチウムや各種フラレンの挿入、有機化学的手法による修飾等の処理を施して試料を調製した。各試料は *n*-ヘキサンやエタノール等の揮発性溶媒に超音波分散させた後、TEM 観察用マイクログリッドに滴下して TEM/STEM 観察に供した。

### (2) 観察・分析

試料の観察・分析は、既設の球面収差補正 TEM/STEM 装置ならびに付属の EELS 検出器、EDS 検出器を使用して行った。TEM/STEM 観察では、電子線の加速電圧は 30 kV ~ 80 kV の範囲で、試料の照射ダメージやシグナル検出強度などを考慮しながら選択した。試料中のリチウム、炭素等の元素の空間分布は、上記装置を使用して STEM-EELS により測定した。また、撮影した TEM 像に関しては、理論計算により最適化した構造モデルに基づき、マルチスライス法による TEM 像のシミュレーションを行って検証した。

## 4. 研究成果

### (1) フラレン内包ナノチューブにおけるリチウム検出

本研究課題の中心テーマであるリチウム単原子の検出を実現するため、予め C<sub>70</sub> フラレンを SWCNT に内包させたナノピーポッド試料 (図 1) をリチウムの担体として使用した。ナノピーポッド内の空隙に気相で挿入したリチウムの原子分布を、低加速電圧 (60 kV) の STEM-EELS により観察した。

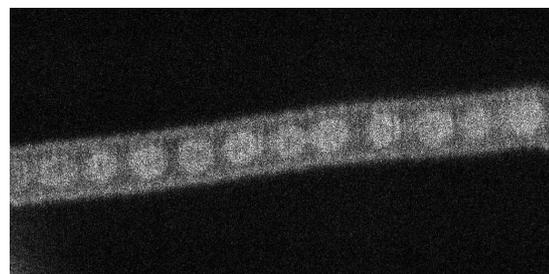
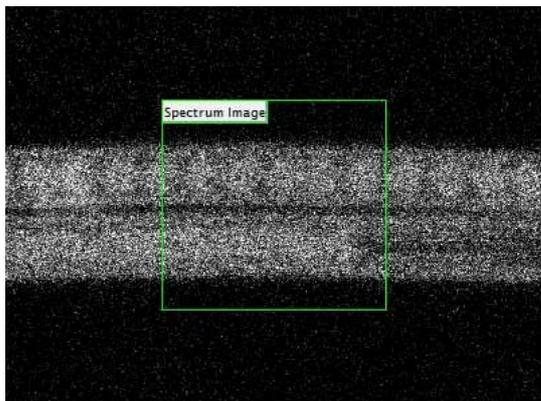


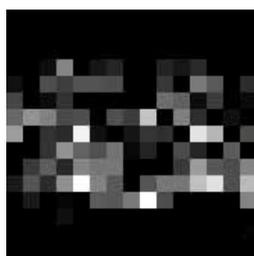
Figure 1. Annular dark field (ADF) STEM image of C<sub>70</sub> fullerene-incorporated SWCNT (nanopeapod).

典型的な観察例を図 2 に示す。環状暗視野 (ADF) STEM 像 (図 2(a)) において、個々の  $C_{70}$  フラーレンは認識できるものの、リチウムの有無の判別は困難である。一方、この像に示した矩形領域において、各測定点で得られた EELS スペクトル中のリチウムおよび炭素の  $K$  エッジの強度を基に、これらの元素の分布を求めた (図 2(b),(c))。図 2(b)より、リチウムが SWCNT 内の  $C_{70}$  フラーレン間の空隙に局所的に分布していることが確認され、本手法によりリチウム原子の空間分布の測定が可能であることが実証された。

(a)



(b)



(c)

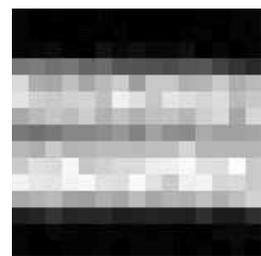


Figure 2. (a) ADF-STEM image of lithium-doped  $C_{70}$  nanopeapod. (b,c) EELS chemical maps of (b) lithium and (c) carbon in the selected area indicated in (a).

図 2(b)で観測されたリチウムの分布は、原子サイズに比べてある程度の広がりを持つことから、電子線照射の影響により、観察中にリチウム原子が  $C_{70}$  フラーレン間の空隙内で移動した可能性が考えられる。そこで、個々のリチウム原子の移動をさらに制限し、より明瞭な分布図を得るため、リチウム内包フラーレン  $Li@C_{60}$  を SWCNT に挿入したナノピーポッド試料の STEM-EELS 観察も試みた。しかし本研究では、この試料に関して明瞭なリチウムの分布を観測することはできなかった。この原因として、試料作製のいずれかの段階における  $Li@C_{60}$  の分解等の要因が考えられる。なお、上記と同様の手法によってリチウム単原子の検出が実際に可能であることが、2015 年に報告されている<sup>[1]</sup>。

<sup>[1]</sup> R. Senga, *Nat. Commun.* 6 (2015), 7943.

(2) ナノチューブ上に固定したピレン二分子会合体の構造可視化

軽元素イメージングに関連する発展的テーマとして、SWCNT の側壁に付加された個々の官能基の構造の可視化に取り組んだ。ここではとくに、有機ラジカル反応を利用して SWCNT に固定されたピレンに着目し、その単分子状態と二分子会合体との識別を試みた。

異なる反応プロセスを経て SWCNT に固定された、ピレンの二分子会合体および単分子状態の TEM 像を図 3 に示す。本研究で用いた低加速電圧 (60 kV) の観察条件下では、これら二種類の構造のいずれも、比較的安定して高倍率像を撮影することが可能であった。二分子会合体の TEM 像 (図 3(a)) においては、対を成すピレンが互いにほぼ平行に重なり合っている様子が捉えられている。一方、単分子状態のピレンを撮影した TEM 像 (図 3(b)) においては、ピレンを構成する炭素原子の配列に起因するコントラストが確認できる。理論計算に基づく最適化構造モデル (図 3(c),(d)) を用いて TEM 像のシミュレーションを行ったところ、実際に撮影された TEM 像を非常によく再現することが確認された (図 3(e),(f))。

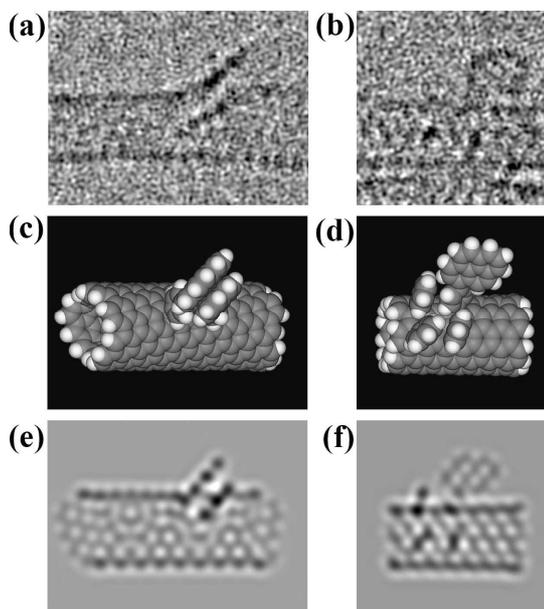


Figure 3. (a,b) High-resolution TEM images of (a) pyrene dimer and (b) monomer bound to SWCNT side walls. (c,d) Optimized structure models of the pyrene-functionalized SWCNTs. (e,f) Simulated TEM images for the structures of (c) and (d).

なお、上記の二種類の試料はそれぞれ異なる光学特性を有し、とくにピレンの二分子会合体のみが特徴的な可視光の吸収を示すことが明らかになっている。本研究で得られた TEM 像は、二分子会合体および単分子状態のピレンが実際に SWCNT に固定されているこ

とを示しており、これら二種類の状態における光学特性の差異を矛盾なく説明している点においても、その意義は大きい。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計4件)

Minoru Toriumi, Yuta Sato, Reiji Kumai, Yoshiyuki Yamashita, Koichi Tsukiyama, Toshiro Itani. Characterization of 'metal resist' for EUV lithography. *Proceedings of SPIE*, 査読有, Vol. 9779, 2016年, 97790G-1~7, DOI:10.1117/12.2219030

Hidetsugu Shiozawa, Antonio Briones- Leon, Oleg Domanov, Georg Zechner, Yuta Sato, Kazu Suenaga, Takeshi Saito, Michael Eisterer, Eugen Weschke, Wolfgang Lang, Herwig Peterlik, Thomas Pichler. Nickel clusters embedded in carbon nanotubes as high performance magnets. *Scientific Reports*, 査読有, Vol. 5, 2015年, 15033-1~9, DOI:10.1038/srep15033

Tomokazu Umeyama, Jinseok Baek, Yuta Sato, Kazu Suenaga, Fawzi Abou-Chahine, Nikolai V. Tkachenko, Helge Lemmetyinen, Hiroshi Imahori. Molecular interactions on single-walled carbon nanotubes revealed by high-resolution transmission microscopy. *Nature Communications*, 査読有, Vol. 6, 2015年, 7732-1~9, DOI: 10.1038/ncomms8732

Marianna V. Kharlamova, Markus Sauer, Takeshi Saito, Yuta Sato, Kazu Suenaga, Thomas Pichler, Hidetsugu Shiozawa. Doping of single-walled carbon nanotubes controlled via chemical transformation of encapsulated nickelocene. *Nanoscale*, 査読有, Vol. 7, 2015年, 1383~1391, DOI: 10.1039/C4NR05586A

##### [学会発表](計2件)

Minoru Toriumi, Yuta Sato, Reiji Kumai, Yoshiyuki Yamashita, Koichi Tsukiyama, Toshiro Itani. Characterization of 'metal resist' for EUV lithography. *Advances in Patterning Materials and Processes XXXIII*, SPIE2016, 2016年2月23日, San Jose (USA)

佐藤雄太, 低加速電子顕微鏡によるナノ材料の原子レベル構造評価. 第3回ナノディフェクトマネジメントワークショップ, 2015年11月13日, TKP 東京駅前会議室(東京都中央区)

##### [図書](計0件)

[産業財産権]  
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]  
なし

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

佐藤 雄太 (SATO YUTA)  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員  
研究者番号: 90392620

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし