

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22106

研究課題名(和文)アローフビームEELSによる電子構造解析

研究課題名(英文)Analysis of electronic structure by aloof beam EELS

研究代表者

倉田 博基(Kurata, Hiroki)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：50186491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：電子線照射損傷を被ることなく有機材料から電子エネルギー損失スペクトルを測定する、アローフビームEELS法による電子構造解析の特徴を明らかにした。この計測法においては、有機材料と電子線の相互作用において遅延効果の重要性が見出された。また、金属ナノロッドの表面プラズモンと有機分子のエキシトンの相互作用の測定に成功した。さらに、電子線損傷を低減した内殻電子励起スペクトルの測定法として、アンダーサンプリング法を考案し、有機材料の吸収端微細構造の高エネルギー分解能測定に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機材料に対する電子エネルギー損失スペクトルの計測において、電子線照射損傷が大きな課題であったが、それを解決もしくは低減する計測法が開発され、その特性が明らかにされたことは、これまで主に無機材料に適用が限られてきた局所状態分析法の可能性を広げるうえで意義がある。このような新しい分析法の開発は、社会的に有用な様々な有機材料を分析する基盤技術の進歩としても意義がある。

研究成果の概要(英文)：We clarified the characteristics of electron structure analysis by the aloof-beam EELS method, which measures the electron energy-loss spectrum from organic materials without suffering electron beam irradiation damage. In this measurement method, the importance of the retardation effect was found in the interaction between the organic material and the electron beam. We also succeeded in measuring the interaction between the surface plasmons polariton of metal nanorods and excitons of organic molecules. Furthermore, we used an under-sampling method as a method for measuring the inner-shell electron excitation spectrum with reduced electron beam damage, and succeeded in measuring the high energy resolution spectrum of the near-edge fine structure of organic materials.

研究分野：結晶化学

キーワード：電子エネルギー損失スペクトル 走査型透過電子顕微鏡 価電子励起スペクトル

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

機能性材料の高度化と微細化にともなって、物質の局所領域の構造や化学組成、電子構造を探索するために、球面収差補正された走査透過電子顕微鏡 (STEM) と電子エネルギー損失分光法 (EELS) を組み合わせた手法が広く用いられている。近年では、新しい世代のモノクロメータが開発され、EELS のエネルギー分解能が飛躍的に向上したため、STEM-EELS 法による電子構造解析も大きく進展している。しかし、これまで対象とされてきた物質のほとんどは無機材料に限られており、有機材料やそれを複合した材料の研究例は少ないのが現状であった。その理由は、電子線による試料の損傷が有機材料の場合には極めて深刻であるため、有機材料に対して電子線損傷を低減した STEM-EELS による新しい測定法の開発が望まれていた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、有機材料の電子線による照射損傷を低減した STEM-EELS 測定法を開発することにある。損失エネルギーが近赤外から可視・紫外領域にある価電子励起スペクトルの測定に対しては、電子線の非弾性散乱の非局在性を利用したアルーフ電子ビームによる測定を行うことにより、ほとんど損傷を受けていない状態の試料からスペクトルを得ることと、そのような条件で測定されたスペクトルの定量的な解析を行う事を目的とした。さらに、金属ナノロッドに励起される表面プラズモンポラリトン (SPP) と、有機結晶に励起されるエキシトンとの相互作用を調べる目的で、アルーフビーム測定を適用し、表面プラズモンとエキシトンとの結合を明らかにすることを目的とした。また、損失エネルギーが軟 X 線領域にある内殻電子励起スペクトルの吸収端微細構造 (ELNES) に対しては、電子プローブ走査に起因する電子線損傷の蓄積を最小化するアンダーサンプリング法を用いた測定を行い、有機結晶の ELNES の第一原理バンド構造計算による解釈を行う事を目的とした。

### 3. 研究の方法

実験には、照射レンズ系の球面収差を補正した STEM にモノクロメータを搭載した装置を用い、EELS スペクトルのエネルギー分解能は、価電子励起スペクトルでは 40 ~ 80 meV 程度、内殻電子励起スペクトルでは 150 meV 程度で測定した。

アルーフビーム法による価電子励起スペクトルの測定のための試料として、テトラシアノキノジメタン (TCNQ) の銀錯体 (Ag-TCNQ) のナノロッドを、気-固相反応で合成した。1本のナノロッドに対して、ロッドのエッジ表面から真空側に電子プローブを停止させた状態で EELS スペクトルを計測した。その際、ロッド表面から電子プローブまでの距離、すなわち衝突係数によるスペクトル変化を調べた。得られた価電子励起スペクトルは、電磁場応答理論に基づく電子の非弾性散乱断面積を用いてシミュレーションされた。理論式には、非相対論的な式と相対論的な式の両方を用い、実験で得られたスペクトルにおける遅延効果の有無について検討した。

さらに、金属ナノロッドの SPP と有機結晶のエキシトンの相互作用を調べる実験においては、まず、銀ナノロッドをポリオール還元法で合成したのち、マイクログリッドをはった銅メッシュ上に銀ナノロッドを固定し、さらにその上に銅フタロシアニン (CuPc) を真空蒸着したものを試料とした。スペクトルは、1本の孤立した銀ナノロッドの周辺から、STEM-EELS 法によるスペクトラムイメージデータ (SI) を計測することにより取得した。測定に際しては、SPP のピークとエキシトンピークが近接した場合、両者の相互作用が生じると考えられるため、銀ナノロッドの SPP の 2 次の励起エネルギーが、CuPc のエキシトンピークエネルギー (~ 2 eV) に近接するようなナノロッドの形状 (長さ と 直径) を選択した。スペクトルは、SPP の 2 次の励起強度が強く現れる、ロッド中心付近でロッドから離れたアルーフ位置にある SI データを抽出し、その和を取ることにより取得した。

内殻電子励起スペクトルの測定は、CuPc 薄膜の炭素 K 殻励起に着目し、プローブサイズ 0.5 nm 径、プロ 走査間隔 4 nm のアンダーサンプリング法で行った。プローブ電流は 1 pA 以下にし、1点当たりの計測時間は 10 ms で行った。また、スペクトルのシミュレーションには、全電子計算の APW-10 法をベースとした WIEN2K コードを用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) アルーフビーム EELS による Ag-TCNQ の価電子励起スペクトル

ロッド状の形状を有する Ag-TCNQ に対して、アルーフビーム条件で EELS による価電子励起スペクトルの測定を行った。測定に際しては、ロッドのエッジ表面から真空領域に 15 および 45 nm 離れた点に電子プローブを入射させ、試料に直接電子を照射しない状態で測定した。200 keV の電子を約 0.2 nm 径に集束させ、プローブ電流としては 2.2 pA の条件とした。また、1本のスペクトルの計測には 10 ms の露光をし、1,000本のスペクトルを連続して計測し、それらを積算することで最終的なスペクトルとした。この条件では、スペクトル計測に要した電子照射量は、約  $7 \times 10^4$  C/cm<sup>2</sup>であったが、試料の損傷はほとんど見られず、アルーフビーム条件における電子

線照射損傷の低減は十分に達成されていることが確認された。

図1には、それぞれの衝突係数 $x_0$ で測定されたスペクトルを示す。0.5~4.0 eVの損失エネルギーの範囲に3つのピークが観察されており、それらの強度は衝突係数が大きくなる(下の図)と弱くなっており、その傾向は高い損失エネルギーほど顕著である。さらに、最も低エネルギーに現れるピークは、衝突係数が大きくなると低エネルギーシフトしていることが観察された。アルーフビームEELSのこれらの特徴を理解するために、電磁場応答理論による非弾性散乱断面積を計算した結果を赤線で示した。非相対論による計算結果(赤破線)と、遅延効果を考慮した相対論的な計算結果(赤実線)との比較を示している。非相対論の計算では、1 eV付近のピークが実験結果との一致が悪く、実験スペクトルはより低エネルギー側に現れていることが分かる。この不一致は、衝突係数が大きくなるとより顕著である。一方、相対論の計算では、実験結果を良く再現していることが分かる。本実験では、200 keVの電子プローブを用いており、この電子は光速の約70%の速度を有していることから、遅延効果が無視できないことがこの実験結果より明らかになった。アルーフビーム条件では、入射電子と試料との相互作用は遠隔的なクーロン相互作用をしており、入射電子による電場が試料の分極を誘起し、その誘起電場の中を電子が運動することによりエネルギー損失が生じる。誘起電場はエバネッセント場であり、その到達距離は $v/\omega$ で表される。ここで、 $v$ は電子の速度、 $\omega$ は場の角周波数で、 $\hbar\omega$ は共鳴吸収による電子の損失エネルギーに相当する。この式から、高エネルギーのエバネッセント場は、表面から離れるにしたがって急速に減衰するため、衝突係数が大きいアルーフビームによる励起は、高い損失エネルギーで急激にその強度が減少するという実験結果を理解することができた。また、低い損失エネルギーで遅延効果が顕著に現れている理由は、この試料の誘電関数から解釈された。すなわち、3 eVより低エネルギーの領域において、誘電関数の実部 $\epsilon_1$ は2以上の値を有しており、これはチェレンコフ放射の条件 $v > c/\sqrt{\epsilon_1}$ を満たしている。したがって、3 eVより低いエネルギー領域のエバネッセント場は、試料内で発生したチェレンコフ光によるものであるため、非相対論の計算では実験結果を説明できなかったものと解釈された。このように、電子線が試料内を通過しないアルーフビーム条件においても、チェレンコフ光が発生し、それがエネルギー損失に関係することが新たに判明した。有機材料の誘電関数は、この試料のように低エネルギー領域ではチェレンコフ条件を満たす場合が多いため、スペクトル解釈において遅延効果を考慮することが重要であることが示された。この結果は、アルーフビームを利用して無損傷で測定された、有機材料の価電子励起スペクトルを解釈するうえで、重要な知見で今後の応用に活かされるものと期待される。

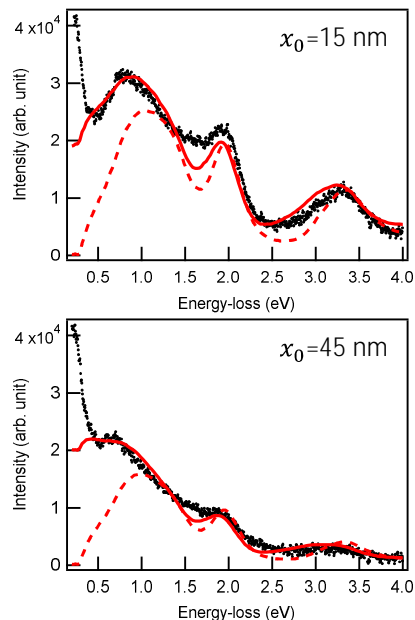


図1 異なる衝突係数で測定されたAg-TCNQのアルーフビームEELSと非相対論的(赤破線)および相対論的(赤実線)非弾性散乱断面積の計算との比較

## (2) 銀ナノロッドの表面プラズモンポラリトンとCuPcのエキシトンとの相互作用

金属ナノロッドの表面には、価電子の集団振動である表面プラズモンポラリトン(SPP)が励起することが知られており、SPPは近接電磁場を伴うため、ロッド表面や近傍に有機分子が存在すると、その電磁場と有機分子のエキシトンが相互作用する可能性がある。本研究では、銀ナノロッドと銅フタロシアニンの系についてSTEM-EELS法による測定を行い、SPPとエキシトンの相互作用について探求した。図2には、長さ212 nm、直径40 nmの銀ナノロッド単体から測定された価電子励起スペクトルを青実線で示す。1.1と2.1 eVに2本のピークが観察され、これはSPPの1次と2次の励起ピークである。また、CuPc蒸着膜から測定されたスペクトルを緑実線で示す。2 eV付近にエキシトンにピークが観察され、SPPの2次の励起ピークとエキシトンピークが近接していることが分かる。

次に、この同じ銀ナノロッドにCuPcを真空蒸着したのち、スペクトラムイメージ(SI)データの測定を行い、SIデータの特定走査領域から抽出して取得したスペクトルを赤線で示す。図の左下には、1.7~2.1 eVのエネルギー範囲のスペクトル強度を用いて、SIデータから構築した2次元EELSマップである。このマップは、ロッドの中心付近の強度が強くなっており、SPPの2次励起の特性を表す励起強度分布(電場分布)となっている。このEELSマップにおいて、ロッドの中心付近の白破線で囲った領域(a)から抽出したスペクトルが、赤実線で示したスペクトルである。このスペクトルの2 eV付近のピーク形状は、銀ナノロッド単体のSPPのスペクトルやCuPcのエキシトンピークとは異なるスペクトル形状になっていることが分かり、SPPとエキシトンの結合を示唆している。このスペクトルを抽出した領域は、銀ナノロッド表面から離れた領域で、電子プローブは銀ナノロッドに対しては、アルーフビーム条件になっている。この領域は

SPP の 2 次励起が強く分布している領域で、SPP の電場の z 成分の分布を反映していることが知られている。したがって、CuPc のエキシトンはこの SPP の電場と相互作用して、新たな結合励起モードを形成した結果、図に示したようなスペクトル形状に変化したものと解釈できる。

さらに、EELS マップにおいて、ロッドの端から離れた白破線で囲った領域(b)から抽出したスペクトルを、赤破線で示している。(b)のスペクトルを抽出した領域では、SPP の 2 次励起の空間分布としてはほとんど強度を示さないため、(b)からのスペクトルは、ほぼ CuPc の蒸着膜のスペクトルと等価な形状を示しており、(a)のスペクトルのような SPP とエキシトンの結合は観察されていない。また、このスペクトルには、1 eV 付近に SPP の 1 次の励起ピークが現れているが、そのピーク位置は銀ナノロッド単体から測定した青実線のスペクトルに比べて、170 meV 低エネルギーシフトしている。これは、誘電体効果として知られる現象で、金属表面に有機分子が蒸着されると、SPP が励起される界面は金属/有機物界面となる。有機薄膜の誘電率は真空とは異なるため、ロッド単体の金属/真空界面とは異なる励起条件となる。一般に、1 より大きい誘電率を有する誘電体が界面を形成すると、SPP のピークは低エネルギーシフトすることが知られている。

スペクトル(a)に見られる、SPP とエキシトンの結合を示唆するスペクトル形状は、銀ナノロッドの形状に非常に敏感で、SPP の 2 次励起ピークエネルギーが CuPc のエキシトンピークにチューニングされるような場合にのみ現れる。そのような系をいくつか測定し、SPP とエキシトンの相互作用について、以下の結合振動子モデルで解析を行った。

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left( E_{ex} + E_{pl} \pm \sqrt{4g^2 + (E_{ex} - E_{pl})^2} \right)$$

ここで、 $E_{ex}$  はエキシトンのエネルギー、 $E_{pl}$  は SPP の 2 次励起エネルギー、 $g$  は SPP とエキシトンの結合エネルギーである。SPP とエキシトンが結合した結果、新しいモードとしてエネルギー  $E_{\pm}$  の振動が生じることになる。CuPc の場合、エキシトンピークには弱いショルダーピークも現れることから、2 つのエキシトンと結合したモデルで解析する必要がある。解析の結果は図 3 に示すように、青実線で示した低エネルギー側のエキシトンと相互作用した結果 ( $E_{\pm}^L$ ) が実験的に得られており、結合エネルギーは約 50 meV と求められた。高エネルギー側のエキシトンとの結合を示すモード ( $E_{\pm}^H$ ) の測定には至っていない。SPP の励起エネルギーをエキシトンエネルギーにチューニングする適切なナノロッド形状を見出すことができなかったため、今後の課題として残された。

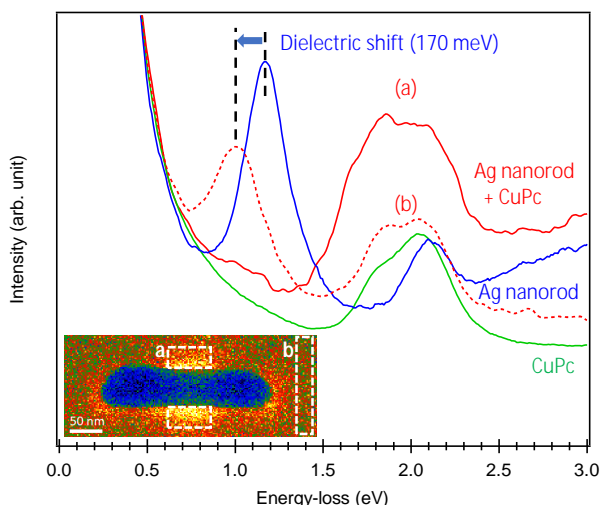


図2 銀ナノロッド - CuPc 系の価電子励起スペクトルと EELS マップ

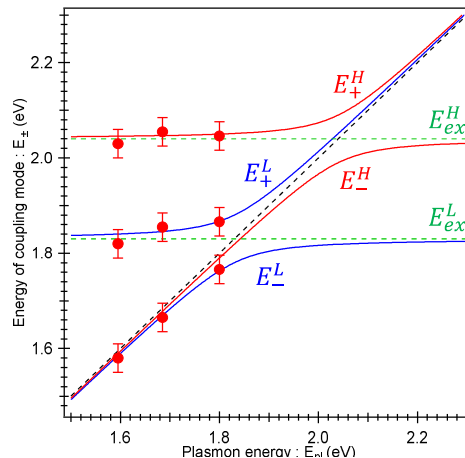


図3 銀ナノロッドの SPP と CuPc のエキシトンの結合モード

### (3) 銅フタロシアニンの炭素 K 殻吸収端微細構造の解析

損失エネルギーの大きい内殻電子励起スペクトルの場合、非弾性散乱の非局在性は価電子励起スペクトルほど大きくはないため、アルーフビーム条件による測定は難しい。そのため、電子が試料を透過するモードでスペクトルを計測する方法しかない。そのような場合、電子プローブの走査間隔をプローブサイズよりも大きくして測定するアンダーサンプリング法が用いられる。試料の電子線に対する耐性に応じて、プローブ電流を小さくするなどの条件設定が必要であるが、照射損傷を最小に抑えたスペクトル計測は可能であることが分かってきた。本研究では、CuPc の蒸着薄膜に対して、STEM-EELS によるアンダーサンプリング法を適用し、炭素 K 殻励起の吸収端微細構造 (ELNES) を高エネルギー分解能で測定することに成功し、そのスペクトルを第一原理バンド構造計算により解釈を行った。特に、電子遷移によって生じる内殻ホールの効果を明らかにすることを目的とした。

計算においては、基底状態計算と2種類の励起状態計算を行った。励起状態計算では、分子内の独立な4つの炭素原子の1s準位に0.5個のホールを導入した half-core hole 計算と、1個のホールを導入した full-core hole 計算を行った。実験スペクトルとの比較の結果、half-core hole 計算による結果が、実験で得られた吸収端微細構造を良く再現すること分かり、無機結晶とは異なり、有機結晶の内殻ホール効果は比較的弱いことが判明した。これは、共役分子内に非局在化した電子による内殻ホールの遮蔽が生じるものと解釈された。また、half-core hole の導入による部分状態密度 (PDOS) の変化を図4に示す。図の上段には、基底状態における各炭素位置における PDOS を示しており、その下部には4つの独立な炭素位置に、それぞれ half-core hole を導入した場合の、ホールを導入した炭素サイトの PDOS を実線で、ホール導入サイトと等価な分子内の炭素サイトの PDOS を破線で示している。有機結晶の PDOS の特徴として、エネルギー的に狭い範囲に PDOS の孤立した分布が見られることで、これは分子軌道に相当し、分布幅が狭いことは分子間の相互作用が弱く、バンド分散が小さいことに起因している。ホールの導入により生じる基底状態からの変化は、全体的な特徴として、それぞれ孤立した PDOS 分布が一律に約 0.6 eV 低エネルギーシフトしていることが分かる。これは、内殻ホールの生成による引力ポテンシャルにより、状態が安定化しているためと解釈できる。さらに、個々の内殻ホールサイトの PDOS の変化をみると、基底状態の PDOS に相当する分布が、ホールサイト (実線) とそれと等価な別の炭素サイト (破線) で、エネルギー的に分裂しており、ホールサイトの PDOS は低エネルギー側により鋭く分布することが明らかになった。この分裂によって生じた鋭いホールサイト上の PDOS が、吸収端微細構造の形状を決定しており、その分裂の大きさは、基底状態における PDOS 分布の強度が大きな炭素サイトほど大きくなることが判明した。このように、分子内の原子サイトに依存した内殻ホール効果は、有機結晶に特有の現象で、吸収端微細構造を解釈するうえで重要な知見を得ることができた。

有機結晶の電子線照射損傷を極力低減することで、高エネルギー分解能の吸収端微細構造を測定することに成功し、分子の電子状態を明らかにすることができた。この結果は、有機分子内の官能基の特定にも利用できる可能性があり、今後の展開が期待される。

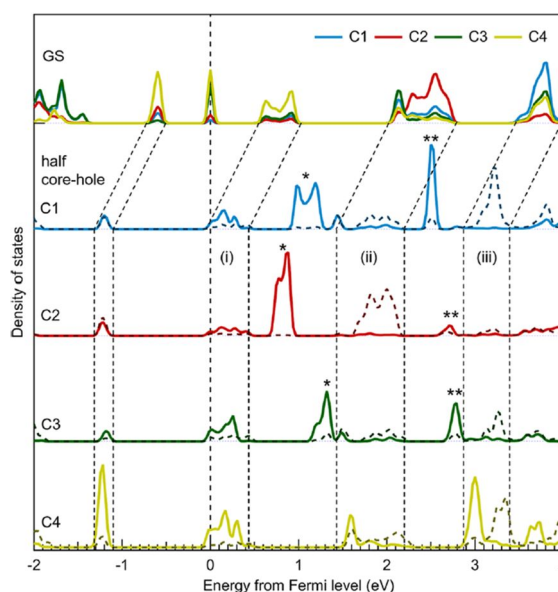


図4 CuPc 結晶の基底状態および half-core hole 状態の部分状態密度分布

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 0件）

1. 著者名 Atsushi Yamaguchi, Takashi Nemoto, and Hiroki Kurata	4. 巻 124
2. 論文標題 Study of C K-Edge High Energy Resolution Energy-Loss Near-Edge Structures of Copper Phthalocyanine and Its Chlorinated Molecular Crystals by First-Principles Band Structure Calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 I. Phys. Chem. A	6. 最初と最後の頁 1735-1743
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.9b10832	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 治田充貴、倉田博基	4. 巻 56
2. 論文標題 モノクロメータ搭載STEM-EELSによる局所電子状態分析	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 顕微鏡	6. 最初と最後の頁 73-80
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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hiroki Kurata, Takashi Nemoto and Mitsutaka Haruta
2. 発表標題 Electronic state analysis with monochromated STEM-EELS
3. 学会等名 The 38th International Conference of the Microscopy Society of Thailand（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川口知樹、根本隆、治田充貴、倉田博基
2. 発表標題 銀ナノロッド表面プラズモンと励起子との相互作用
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第77回学術講演
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 倉田博基, 白澤由理, 治田充貴, 根本隆
2. 発表標題 Aloofビームによる有機結晶の価電子励起EELS
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Kurata
2. 発表標題 Valence electron excitation spectra of organic crystals by aloof beam EELS
3. 学会等名 International Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST37) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroki Kurata, Takashi Nemoto and Mitsutaka Haruta
2. 発表標題 High spatial resolution electronic state analysis using monochromated STEM-EELS
3. 学会等名 2021 Materials Research Society-Tawan International Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	根本 隆  (Nemoto Takashi)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	治田 充貴  (Haruta Mitsutaka)		
研究協力者	川口 知樹  (Kawaguchi Tomoki)		
研究協力者	山口 睦  (Yamaguchi Atsushi)		

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