

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24年 5月 18日現在

機関番号：11301

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007 ~ 2011

課題番号：19051002

研究課題名（和文） 電子プローブによる構造と電子状態

研究課題名（英文） Electron-beam analyses of crystal- and electronic-structures

研究代表者

寺内 正己 (TERAUCHI MASAMI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：30192652

研究成果の概要（和文）： 電子顕微鏡法を用いて構造・組成評価を行った良質な試料領域から構造・電子状態の研究を行い、ボロンナノベルト、ゼオライトカーボン、ポリマー重合 C₆₀、Li ドープαボロンおよび MgB₄ の特徴的な電子状態の存在を明らかにした。また、分光 CBED 法による価電子分布の異方性検出、EELS によるナノ粒子の近赤外応答の解析、異方的 SXES 計測による価電子分布の異方性の検出などの解析手法の高精度化を実現した。

研究成果の概要（英文）： Base on transmission electron microscopy technique, high-quality specimen areas were examined by using CBED, EELS and SXES methods. Characteristic electronic states of boron nano-belt, zeolite-templated carbon, polymerized C₆₀, Li-doped α-rhombohedral boron and MgB₄ were revealed. Improvements of anisotropic valence charge density analyses by CBED and SXES, and optical properties of nano-particles by EELS were also done.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	13,500,000	0	13,500,000
2008年度	17,600,000	0	17,600,000
2009年度	13,200,000	0	13,200,000
2010年度	10,500,000	0	10,500,000
2011年度	3,500,000	0	3,500,000
総計	58,300,000	0	58,300,000

研究分野：物性物理学（実験）

科研費の分科・細目： 物理学・物性 I

キーワード： 解析・評価、電子顕微鏡、電子エネルギー損失分光、X線分光、収束電子回折

1. 研究開始当初の背景

地球規模の観点から枯渇問題のある元素を避け、地上に豊富に存在する元素を主要元素とする有用な機能を有する物質開拓が望まれるようになってきた。そこで、“地球上にありふれた元素”と規則的に“配列ナノ空間”の作り出す特異的な状態・物性を融合す

ることにより、新機能物質を創製し、基礎科学領域のブレークスルーを達成することを目的とする提案が行われた。しかしながら、新機能材料を創成の現場においては、初めから大きな単結晶が得られることはほとんどない。そのような場合に、顕微鏡法に基づいて結晶性・組成の評価を行って良質な試料片

を見つけ出し、その領域の物性計測が行えることは効率的な物質開発には極めて重要と考えられている。

2. 研究の目的

我々が開発し世界をリードしてきた、電子顕微鏡法に基づいた1)収束電子回折(CBED)法による精密結晶構造解析法、2)電子エネルギー損失分光法/X線発光分光法(EELS/XES)による電子状態解析手法を、いち早くユビキタス元素のナノ空間配列物質群に適用し、「ユビキタス元素のナノ空間配列構造の精密構造解析とそれに伴う特異な電子状態の解明」を行う事が目的である。したがって、従来のマクロな測定からナノを議論してきたこれまでの新規材料開発とは異なった展開が本特定領域研究では期待できる。これらの応用研究を通して、「ナノスケール構造・物性解析手法の更なる高精度化」を行うことも目指す。

2. 研究の方法

我々が世界に先駆けて開発した、透過型電子顕微鏡法に基づいた、局所領域の分光CBED、高分解能EELS、SXES測定などが可能な特殊透過型電子顕微鏡(現有設備)を用い、試料創生グループの研究者たちとの共同研究として、新規に合成された物質の構造・電子状態解明を行った。

4. 研究成果

(1) ボロンナノベルトの構造・電子状態の研究: 単結晶ボロンナノベルト(BNB)は、触媒を用いないレーザーアブレーション法により合成され、バルク体では安定に存在しないとされる α 正方晶構造を取ることが報告されているが、その詳細な構造解析は未だ行われていない。電子顕微鏡観察から、既に報告されている成長方位[001]のBNB結晶だけでなく、[101]方向や[210]方向に成長方位を持つBNB結晶を新たに見出した。どの場合もベルト成長方向に沿う面状欠陥がしばしば見られた。また、面状欠陥の存在しない領域でも収束電子回折(CBED)図形が良好な正方晶対称性を示さない場所が多く見られた。この事実は、X線回折での平均構造解析から、サイト占有率が100%でない、すなわち確率的に欠陥が分布しているという結果が得られていることと符合すると解釈できることがわかった。高分解能EELSを用いた、ボロンK吸収端の測定から、 \square 菱面体晶ボロン単結晶に比べて約1eVもオンセットが低いことから、バンドギャップエネルギーを0.2eVと見積もれた。また、伝導帯の底付近の状態密度分布も明らかに異なることが明らかになった。

(2) ゼオライトカーボンの電子構造の研究: ゼオライトのナノスケールチャンネル配列構造中にグラフェンを形成させ、その後ゼオライト骨格を除去して得られるゼオライト鑄型カーボン(ZTC: zeolite templated carbon)に関し、高分解能EELSおよび軟X線発光分光により電子状態の研究を行った。ゼオライトYに33wt%の炭素を詰めたZTCのEELS測定より、 sp^2 ネットワークからなる物質であることを特定し、構造モデル作成に貢献した。また、K吸収端の詳細な測定から、伝導帯の底付近に $C_{36}H_9$ に特徴的な状態密度分布があること、および、それが第一原理計算とよく一致していることが明らかになった。また、ゼオライト中により多くの炭素を導入して作成したZTC(炭素が37wt%)の炭素K発光分光を試みた。ZTCの炭素K発光スペクトル(ZTC+表面のスペクトルから表面寄与をwt%の比率を用いて除去)を、 C_{60} 結晶、グラファイトと比べると、 σ バンドのピーク位置、 σ バンドと π バンドの分離で形成されるディップ構造、および、価電子帯上端の肩状の構造において、グラファイトよりも C_{60} に似ていることが明らかとなった。これは、ZTCの sp^2 カーボンが平坦ではなく C_{60} に似た閉じた構造を有するという構造モデルとも一致する。

(3) ポリマー C_{60} の電子構造の研究: C_{60} 単結晶を高圧・高温処理で合成された C_{60} ポリマー試料を、電子顕微鏡および電子回折により単結晶領域を特定し、その領域から高分解能EELSスペクトルを得ることに成功した。3D- C_{60} のcubic相(Fm-3)とorthorhombic相(Immm)から測定した内殻電子励起スペクトル(C:1s \rightarrow 伝導帯)を比べると、cubic相のスペクトルの強度の立ち上がりはなだらかであるのに対し、orthorhombic相から得られたスペクトルはステップ状の強度立ち上がりが見られた。この強度立ち上がり幅は、エネルギー分解能幅に一致していることから、フェルミエッジに相当すると考えられる。実際、これらの物質のX線構造解析データに基づく理論計算から、半導体(cubic相)、金属(orthorhombic相)と予想されていた。今回の電子顕微鏡で単結晶領域を特定したうえでの高分解能分光測定により、炭素ネットワーク物質の金属化を確認することができた。

(4) MgB_4 の電子状態研究: 大きな単結晶合成の難しい MgB_4 の単結晶領域を特定し、EELS&SXES測定を行った。B-K殻励起スペクトル(EELS)およびB-K発光スペクトル(SXES)から、合成された MgB_4 のバンドギャップは0.6eVと見積ることができた。

(5) Liドーパ α ボロンの研究: 高温超伝導転

移が期待されている Li ドープ処理 α -Boron の伝導帯状態密度の測定を行い、 α -Boron が金属転移したことを示す Fermi 準位を実験的に初めて観測した。

(6) 収束電子回折図形の定量精密解析による価電子密度分布の解析：収束電子回折法によるナノ領域の精密結晶構造解析法の解析精度向上のため Si をテスト結晶とし用い、結合電子の存在による静電ポテンシャルの低下を明瞭にとらえることに成功した。本方法をペロブスカイト酸化物強誘電体に適用し、静電ポテンシャル分布を通して強相関電子系物質の軌道秩序状態を調べる研究を行った。スピネル型酸化物 FeCr_2O_4 において、Fe 原子の 3d 電子の軌道秩序による異方性を直接検出することに成功した。

(7) 高分解能 EELS によるナノ粒子の近赤外光学特性の解析：電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光 (EELS) 法を用いて、ナノスケール領域から誘電的性質・伝導帯状態密度分布の測定を行い、ナノスケールマテリアルの電子構造の解明を行った。近年開発されたモノクロメータ分析電子顕微鏡の導入により、近赤外光領域の測定が可能になった。この装置を用いて、太陽光熱線遮蔽フィルターに用いられている $\text{LaB}_6 \cdot \text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 微粒子 1 つ 1 つの光学的性質の評価を行った。ナノ粒子 1 つ 1 つから、近赤外領域でプラズモンが誘起されることを初めて直接観測することに成功した。そして、そのプラズモンエネルギーは金属球の表面プラズモンの双極子振動モードに対応しており、電磁波の近赤外光散乱のメカニズムを明らかにすることができた。

(8) 軟 X 線発行分光による α ボロンの異方的電子状態の研究：電子顕微鏡法 (TEM) と軟 X 線発光分光法 (SXES: Soft-X-ray emission spectroscopy) を用いれば大きな単結晶合成が困難な種々の物質、単結晶性を確認した領域からの異方性発光計測が可能となる。 B_{12} クラスタ間に異方的な 3 中心結合を有する α 菱面体晶ボロンは、大きな単結晶が合成できないことから SXES 異方性計測は行われてこなかった。電子顕微鏡で特定した単結晶の方位をコントロールしてボロン K 発光スペクトルの測定して Wien2k による電子状態計算と比較検討した結果、価電子帯上端は屈曲 2 中心結合、価電子帯の中間付近の構造が 3 中心結合に対応すると特定できた。

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 34 件)

- ① Ultrasoft-X-ray emission spectroscopy by using a newly designed WDS spectrometer attached to a transmission electron microscope
M. Terauchi, H. Takahashi, N. Handa, T. Murano, M. Koike, T. Kawachi, T. Imazono, M. Koeda, T. Nagano, H. Sasai, Y. Oue, Z. Yonezawa and S. Kuramoto
Journal of Electron Microscopy, 査読有, vol. 61, 1-8 (2012).
- ② High energy-resolution electron energy-loss spectroscopy study of the dielectric properties of bulk and nanoparticle LaB_6 in the near-infrared region
Y. Sato, M. Terauchi, M. Mukai, T. Kaneyama and K. Adachi
Ultramicroscopy, 査読有, vol. 111, 1381-1387 (2011).
- ③ Characteristic chemical shift of quasicrystalline alloy $\text{Al}_{53}\text{Si}_{27}\text{Mn}_{20}$ studied by EELS and SXES
S. Koshiya, M. Terauchi and A.-P. Tsai
Philosophical Magazine, 査読有, vol. 91, 2309-2316 (2011).
- ④ Superconductivity in Li-doped α -rhombohedral boron
T. Nagatochi, H. Hyodo, A. Sumiyoshi, K. Soga, Y. Sato, M. Terauchi, F. Esaka and K. Kimura
Physical Review B, 査読有, vol. 83, 184507-1-5 (2011).
- ⑤ Developments of wavelength-dispersive soft-X-ray emission spectrometers for transmission electron microscopes - an introduction of valence-electron spectroscopy for transmission electron microscopy -
M. Terauchi, M. Koike, K. Fukushima and A. Kimura
Journal of Electron Microscopy, 査読有, vol. 59, 251-261 (2010).
- ⑥ Soft X-ray emission spectroscopy study of the valence electron states of α -rhombohedral boron
M. Terauchi, Y. Sato, H. Hyodo and K. Kimura
Journal of Physics: Conference Series, 査読有, vol. 176, 012025 (2009).
- ⑦ Electron energy-loss spectroscopy and soft X-ray emission spectroscopy studies of electronic structure of boron nanobelts
Y. Sato, M. Terauchi, Z. Wang Y. Shimizu T. Sasaki, K. Kawaguchi, N. Koshizaki and K. Kimura.
Journal of Physics: Conference Series, 査読有, vol. 176, 012029 (2009).
- ⑧ A possible buckybowll-like structure of

zeolite templated carbon
H. Nishihara, Q. -H. Yang, P. -X. Hou, M. Unno,
S. Yamauchi, R. Saito, J. I. Paredes,
A. M. Alonso, J. M. D. Tascon, Y. Sato,
M. Terauchi and T. Kyotani
CARBON, 査読有, vol. 47, 1220-1230
(2009).

[学会発表] (計 126 件)

① TEM-EELS/SXES による MgB_4 の電子構造の研究

寺内正己、齋藤泰樹、土谷公平、佐藤庸平、齋藤広樹、武田雅敏

第7回 ホウ素・ホウ化物研究会、2011. 12. 3,
東京 (国士舘大)

② TEM-EELS による 3 次元 C_{60} ポリマーの電子構造の研究

佐藤庸平、寺内正己、山中昭司

日本物理学会、2011. 9. 21、富山大学

③ Valence electron spectroscopy by SXES-TEM (invited)

M. Terauchi

6th International Workshop on Nano-Scale Spectroscopy and Nanotechnology, 2010. 10. 27, Kobe, Japan.

④ 高分解能 EELS による ナノスケールマテリアルの光学物性の研究 (招待講演)

佐藤庸平、寺内正己、足立健治

日本顕微鏡学会、2010. 5. 25、名古屋国際会議場

⑤ TEM-EELS/SXES による ナノスケール電子状態解析 (招待講演)

寺内正己、佐藤庸平：応用物理学会 春季講演会シンポジウム、2010. 3. 17、東海大学

⑥ 高分解能 EELS による MgB_4 の電子構造の研究

土谷公平、佐藤庸平、寺内正己、齋藤広樹、武田雅敏：日本物理学会、2009. 9. 26、熊本大学

⑦ Study of crystal and electronic structures of boron nanobelt using convergent-beam electron diffraction and electron energy-loss spectroscopy

K. Tsuda, D. Morikawa, K. Iwasaki, Y. Sato,

M. Terauchi, K. Kirihara, K. Kawaguchi, T. Sasaki,

N. Koshizaki, H. Hyodo and K. Kimura : 15th International Symposium on

Intercalation Compounds, 2009. 5. 14, Tsinghua University, Beijing, China.

[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]

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺内 正己 (TERAUCHI MASAMI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：30192652

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

津田 健治 (TSUDA KENJI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：00241274

(H19→H20：研究分担者)

小形 曜一郎 (OGATA YOICHIRO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：90400423

(H19：研究分担者)

佐藤 庸平 (SATO YOHEI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：70455856

(H19：研究分担者)

研究者番号：70455856