

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13625

研究課題名(和文) 高分解能EELSによる有機ナノ材料の状態分析

研究課題名(英文) State analysis of organic nanomaterials by high-resolution 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) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：高エネルギー分解能電子エネルギー損失分光法(EELS)と走査型透過電子顕微鏡(STEM)を併用することにより、有機材料に対して電子線照射損傷を低減したスペクトルの計測に成功した。特に、試料に直接電子線を照射することなくスペクトルが計測できるアローフビーム法では、赤外から紫外光領域の吸収スペクトルが、ほぼ無損傷で計測できるようになった。有機結晶から測定された炭素K殻吸収端の微細構造に対して、第一原理バンド計算によるスペクトルシミュレーションを行い、両者は非常に良く一致した。これにより、有機分子の状態分析にとって重要な新しい知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：By combining high energy resolution electron energy loss spectroscopy (EELS) and scanning transmission electron microscope (STEM), we succeeded in measuring spectra with reduced electron beam irradiation damage on organic materials. Especially, with the aloorf beam method which can measure the spectrum without directly irradiating the sample with electrons, the absorption spectrum in the infrared to ultraviolet region can be measured with almost no damage. Spectral simulation was performed on the fine structures of the carbon K-shell absorption edge measured from organic crystals by first principle band calculation, and both agreed very well. As a result, new knowledge important for the state analysis of organic molecules could be obtained.

研究分野：結晶化学

キーワード：電子エネルギー損失分光法 有機材料

### 1. 研究開始当初の背景

走査型透過電子顕微鏡 (STEM) に組み込まれた電子エネルギー損失分光法 (EELS) は、モノクロメータの開発により、エネルギー分解能が従来に比べて一桁以上向上し、局所電子構造解析法として大きく進展している。しかし、対象となる物質はほとんどが無機材料に限られており、有機材料への応用は極めて限られているのが現状であった。その主な理由は、電子線による有機材料の損傷が大きいため、電子線損傷を低減した新しい EELS 計測法の開発が望まれていた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、STEM-EELS 法を駆使し、試料の電子線照射損傷を低減した新規の EELS 計測法を開発し、これまで未開拓であった有機材料の局所分析を可能にすることにある。また、高エネルギー分解能 EELS では、赤外から軟 X 線までの広いエネルギー領域を一度に計測できるため、振動励起、価電子励起、内殻電子励起をそれぞれ計測し、有機材料に特有なスペクトル解析に取り組むことも目的としている。

### 3. 研究の方法

有機材料の電子線照射損傷を低減する方法として以下の二つの新規手法を開発した。

#### アンダーサンプリング法

試料上での入射電子プローブの 2 次元走査を数ナノメートル間隔で行い、1 万点の走査点からのスペクトル計測・積算を行う方法。この方法では、電子線は試料を透過するため、損傷を極力抑えるために、入射電子プローブ電流を 1 pA 以下に抑え、1 点当たりの計測時間を 20 ms 程度の早い走査を行った。

#### アルーフビーム法

入射電子プローブを試料端から数～数 10 nm 離れた点を通させることにより、非弾性散乱の非局在性を利用して、低エネルギー損失領域のスペクトル計測を行う方法。この方法では、電子線は試料を透過しないため、損傷は大幅に低減できることが期待できるため、入射電子プローブ電流量は 5 pA まで増加させて行った。

測定対象とした有機結晶は、真空蒸着法で作製された塩素化銅フタロシアニン薄膜と銅フタロシアニン薄膜を用いた。前者は、有機材料中で最も損傷を受けにくい結晶であるため、アンダーサンプリング法による計測の最適条件を見出すのに用いた。さらに、塩素置換による電子状態の変化を調べるために、比較のため後者の結晶も低電子線量で測定した。さらに、アルーフビーム法に適した試料として、ナノロッド形状の銀 - TCNQ (7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethanesilver) 錯体を気 - 固相反応で合成した。

さらに、銅フタロシアニン薄膜から測定された内殻電子励起の吸収端微細構造を解析するために、Wien2k コードを用いた第一原理

バンド計算を実施し、有機結晶における内殻ホール効果について検討した。

### 4. 研究成果

アンダーサンプリング法を適用し、銅フタロシアニン薄膜 (CuPc) とその塩素置換した薄膜の価電子励起スペクトルを計測した。得られたスペクトルをクラマース - クロニツヒ変換することにより、吸収係数スペクトルを得た。その結果を図 1 に示す。

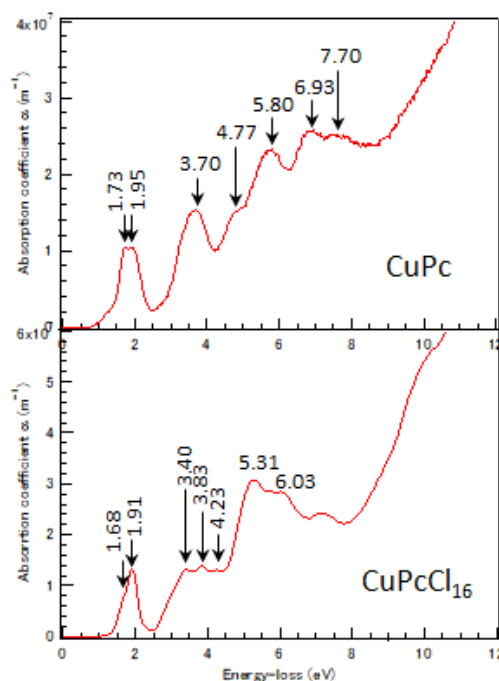


図 1 EELS から求めた吸収係数スペクトル

これらのスペクトルは、光学的に測定されたスペクトルと等しく、可視から紫外光領域までのスペクトルが高い分解能で得られており、試料の電子線損傷がほとんど生じていないことを示唆している。特に、CuPc の場合、電子線損傷の初期過程として、水素原子の解離が生じることが知られているが、図 1 のスペクトルと同一照射条件で赤外領域のスペクトルを測定した結果、C-H 伸縮振動に起因するピークも強度は微弱ながら観測され、アンダーサンプリング法が電子線損傷の低減に大変有効であることが実証された。

さらに、アンダーサンプリング法により炭素 K 殻電子励起スペクトルの吸収端微細構造を計測することにも成功した。炭素 K 殻励起は価電子励起に比較して散乱断面積が 2 桁程度小さいため、CuPc の場合は少し S/N 比が悪いものの、高いエネルギー分解能 (~0.1 eV) のスペクトルが得られた。その結果に対して、第一原理バンド計算によるシミュレーションを実施した。これまで、有機結晶の微細構造の解析には分子軌道法を用いることがほとんどであったが、今回初めてバンド計算によって詳細に解析することができた。特に、分子中に存在する独立な炭素原子 4 個について、それぞれの 1s 準位に内殻ホールを導入した計算を行うことにより、微細構造の各

ピークを帰属することができた。内殻ホール  
の導入に当たっては、無機化合物等で行われ  
ているフルコアホール（内殻準位に1個のホ  
ールを導入する）の計算のほかに、0.5個分  
のホールを導入したハーフコアホールの計  
算も行った。その結果、図2に示す通り、有  
機結晶の場合にはハーフコアホールの計算  
が実験結果とよく一致することが明らかにな  
った。このような内殻ホール効果は有機結  
晶に特有の現象と思われる、分子内の結合にお

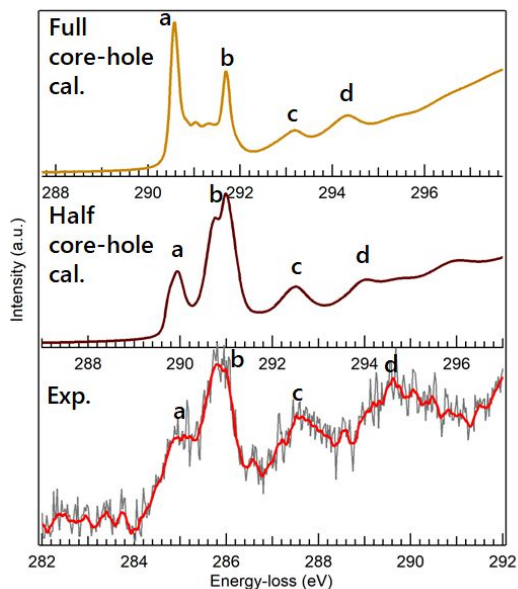


図2 CuPcの炭素K殻吸収端微細構造とそのシミュレーション結果

いて局在性の強い $\sigma$ 結合の他に、非局在化している $\pi$ 結合が存在しているため、無機結晶に比べて内殻ホール電荷の遮蔽が効率的になされているためと考えられる。この新たに見出された知見は、有機結晶の吸収端微細構造を解釈するうえで、今後大きな指針になると考えている。

また、塩素置換したCuPcについても同様

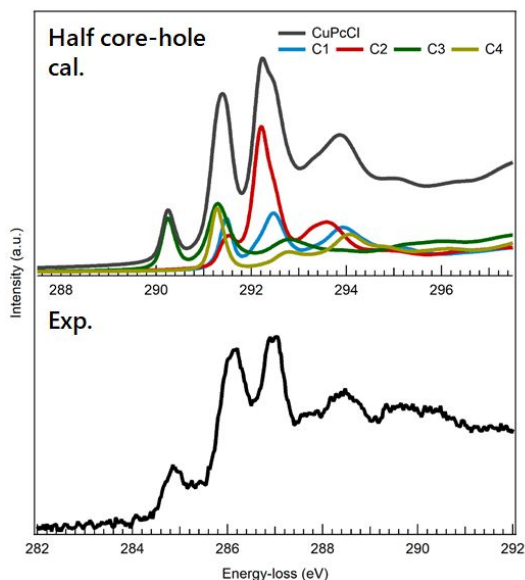


図3 塩素置換したCuPcの炭素K殻吸収端微細構造とそのシミュレーション結果

の測定を行い、バンド計算によりシミュレーションを行った。その結果を図3に示す。実験により得られたスペクトルは、CuPcとは明らかに異なった微細構造を示している。これは塩素置換による効果と考えられるが、シミュレーションによる解析を行った結果、塩素と結合した炭素原子（C1, C2サイト）の内殻準位の安定化によるものと帰属された。この例で示すように、特定原子サイトの元素置換によるスペクトル変化は、有機分子の官能基分析に大きく役立つものと期待される。

さらに、電子線照射損傷を最大限に抑える可能性があるアルーフビーム法による、低エネルギー損失領域の計測実験も実施した。試料は、TCNQ分子と銀との錯体であるAg-TCNQ結晶のナノロッドを用いた。アルーフビーム法では、入射電子プローブを試料端から離れた点に入射させるため、試料端が直線状になったロッド状サンプルを採用した。

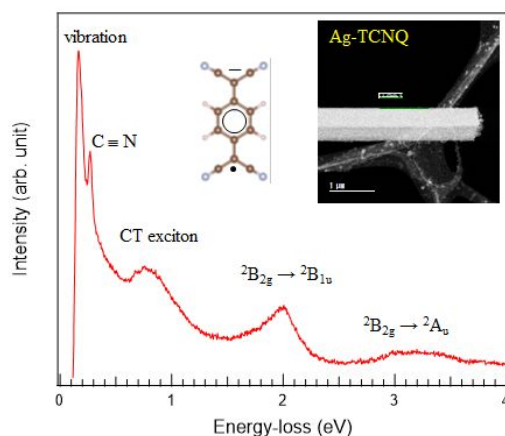


図4 アルーフビーム法で測定したAg-TCNQナノロッドのスペクトル

図4に試料端から25 nm以内のアルーフビームで測定した、Ag-TCNQの振動及び電子励起スペクトルを示す。ゼロロスピークの半値全幅から見積もったエネルギー分解能は30 meVであった。TCNQ分子はAgと錯体を形成することで、結晶中ではアニオンラジカルとして存在する。スペクトル中で、0.8 eV付近のブロードなピークは、TCNQ分子間の電荷移動遷移によるエキシトンピークである。また、2 eV, 3 eV付近のピークは、TCNQアニオンラジカル分子内の $\pi\pi^*$ 遷移によるエキシトンピークで、これらのスペクトル構造は、光学測定により報告されているピークとよく一致した。

さらに、0.27 eVにはC-N振動による励起も明瞭に観察されている。このような振動励起の部分のみを拡大し、IR吸収・反射スペクトルから得られた誘電関数をもとにして計算したエネルギー損失関数と比較した。その結果を図5に示す。EELSとの比較を行うために、損失関数に装置分解能のエネルギー幅を有するガウシアンでコンボリューションした（青線）。この結果から分かる通り、0.15 ~ 0.20 eV付近にも他の振動励起が存在しており、現状のエネルギー分解能ではそれぞれは

分解できていないものの、C-N 振動との励起強度の比はよく一致しており、分子骨格が維持されていることを示唆しており、電子線による損傷が生じていないことが明らかである。この測定では、入射電子プローブ電流は 5.34 pA と有機結晶を測定するには非常に高い電流量を用いた。それにもかかわらず、試料損傷のないスペクトルが計測されたことは、アルーフビーム法が有効であることを示すものと結論される。

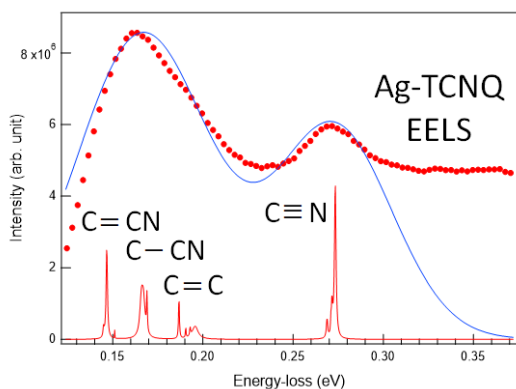


図 5 アルーフビーム法により測定された Ag-TCNQ の振動励起スペクトルと IR 吸収・反射スペクトルから得られた損失関数との比較。

一方、アルーフビーム法によって測定されたスペクトル形状は、入射電子プローブ位置の試料端からの距離、すなわち衝突係数  $b$  と損失エネルギー  $E$  に依存する。そこで、Ag-TCNQ について衝突係数  $b$  を変化させながらアルーフビーム法で測定されたスペクトルにおいて、0.27, 0.8, 2.0 eV のそれぞれのピーク強度の変化を調べた。その結果を図 6 に示す。

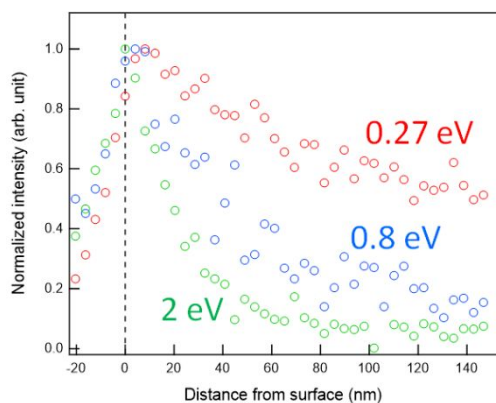


図 6 アルーフビーム法で測定されたスペクトル強度の衝突係数および損失エネルギー依存性。このプロットからもわかるように、入射電子プローブが試料端（位置ゼロとして表示）から離れるに従い、各ピーク強度は減衰する。その減衰の仕方は、損失エネルギーが大きいほど早いことがわかる。可視光領域の 2 eV のピーク強度は、試料端から 20 nm 程度離れたとその強度は半分に減衰している。それに対して、振動励起である 0.27 eV のピーク強度が試料端での強度の半分に減衰するには、100 nm 程度離れる必要があることが実験的に

明らかになった。このように強度減衰に損失エネルギー依存性があることは、ある特定の衝突係数  $b$  で測定されたスペクトルにおいては、透過ビーム法で測定されたスペクトルに比べて、高エネルギー領域の強度が弱まっていることを意味する。したがって、アルーフビーム法によるスペクトルから、試料本来の吸収スペクトルを表す透過ビーム法によるスペクトルを得るためには、何らかの補正をする必要がある。

図 6 に示すような、アルーフビーム法によるスペクトル強度の衝突係数および損失エネルギー依存性が生じる原因は、非弾性散乱の角度分布のエネルギー依存性に起因している。高速電子の非弾性散乱理論によれば、エネルギー  $E$  を損失した散乱角度分布は、ローレンツ関数  $1/(\theta^2 + \theta_E^2)$  に依存する。ここで  $\theta_E$  は散乱の特性角度で、 $\theta_E = E/2E_0$  ( $E_0$  は入射電子のエネルギー) で表され、角度分布の半値半幅に相当する。例えば、200 keV の電子が入射し、2 eV のエネルギーを損失した場合、その特性角度は 5  $\mu$ rad となり、極めて小角散乱であることがわかる。このような小角度分布をフーリエ変換した場合、実空間での散乱強度広がり (point spread function: PSF) はブロードになる。すなわち、試料から離れた位置を電子が通過しても、このような低損失エネルギーの散乱は生じることを意味しており、アルーフビーム法が成立する基礎となっている。PSF はローレンツ関数のフーリエ変換から求めることができ、それは第二種のゼロ次ベッセル関数  $K_0(4\pi E b/hv)$  となる。ここで、 $h$  はプランク定数、 $v$  は入射電子の速度である。関数の引数の中に、損失エネルギーと衝突係数が含まれている。すなわち、上述したようなアルーフビーム法によるスペクトル強度の変化は、このベッセル関数に起因しており、透過ビーム法で測定したスペクトルにこのベッセル関数をかけたものが、アルーフビーム法で測定したスペクトルに対応する。したがって、アルーフビームで測定したスペクトルをベッセル関数で割ることにより、透過ビームのスペクトルが得られることが期待される。

図 7 には、Ag-TCNQ の試料端から 15 nm のアルーフビームで測定したスペクトルをベ

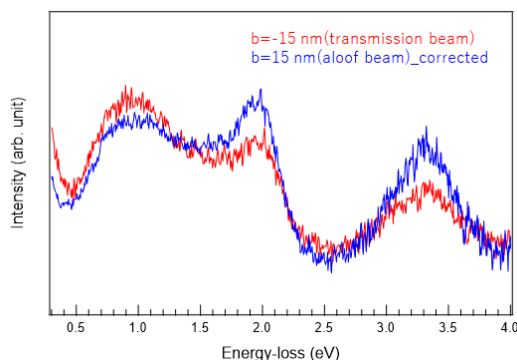


図 7 アルーフビームによるスペクトルを補正したものと透過ビームによるスペクトルの比較

ッセル関数で補正したもの(青線)と、試料端から内部に 15 nm 入った透過ビームで測定したスペクトル(赤線)を比較した。両者はほぼ一致しており、アルーフビーム法によるスペクトルを補正することで、吸収スペクトルを得ることができることが示された。ピーク強度のわずかな違いは、電子プローブ位置の誤差や試料端の急峻性によるものと考えられる。

#### 【結論】

高エネルギー分解能 EELS と STEM を併用することにより、有機材料に対して電子線照射損傷を抑えた 2 つの計測法を新規に開発した。透過ビームを用いる場合は、低いプローブ電流でアンダーサンプリング法を適用することにより、照射損傷を低減したスペクトル計測に成功した。特に、内殻電子励起の吸収端微細構造の計測に有効に活用できることが明らかになった。さらに、アルーフビームを用いることにより、ほとんど無損傷で、赤外から紫外領域の吸収スペクトルを得ることに成功した。しかし、この方法は非弾性散乱の非局在性を利用したものであるため、散乱が局在化している内殻電子励起スペクトルの計測には適用できない。

透過ビームによるアンダーサンプリング法では測定が困難な有機材料に対しては、アルーフビーム法を適用することにより吸収スペクトルを測定することが可能であることが示された。その際、アルーフビームによって測定されたスペクトルは、衝突係数と損失関数に依存したベッセル関数により補正する必要があることが示された。

第一原理バンド計算による炭素 K 殻吸収端微細構造の解析を行った結果、有機結晶の場合には、内殻ホール効果が弱く、ハーフコアホールの導入で実験結果を良く再現することが明らかになった。さらに、独立な炭素原子サイトにおける内殻準位の束縛エネルギーの違いが微細構造に大きく影響し、これは炭素と結合している元素の種類に依存しており、有機分子の官能基の分析にも役立つと考えられる。これらの新しい知見は、吸収端微細構造を用いた有機結晶の状態分析において、今後大いに役立つものと期待される。

#### 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 1 件)

Hiroki Kurata, Electronic state analysis by monochromated STEM-EELS, JEOL News, **53**, 2018, 49-53.

〔学会発表〕(計 8 件)

Hiroki Kurata, High-resolution EELS study of organic crystals, 11<sup>th</sup> Asia-Pacific Microscopy Conference, 2016 (Phuket, Thailand) invited

倉田博基、藤吉好史、富崎友理子、根本隆、治田充貴、有機結晶の高エネルギー分解能 EELS、日本顕微鏡学会 72 回学術講演会、2016 (仙台)

Hiroki Kurata, Yoshifumi Fujiyoshi, Yuriko Tomisaki, Takashi Nemoto, Mitsutaka Haruta, High energy resolution EELS of copper phthalocyanine crystals, 16<sup>th</sup> European Microscopy Congress, 2016 (Lyon, France)

倉田博基、高エネルギー分解能 EELS と有機結晶への応用、32 回分析電子顕微鏡討論会、2016 (幕張) 招待講演

倉田博基、精密構造観察を状態分析、日本顕微鏡学会 60 回記念シンポジウム、2017 (宮崎) 招待講演

倉田博基、高エネルギー分解能 STEM-EELS による電子状態分析、日本顕微鏡学会北海道支部講演会、2017 (札幌) 招待講演

山口睦、根本隆、倉田博基、銅フタロシアニン結晶の炭素 K 殻 ELNES の第一原理バンド計算による解析、日本顕微鏡学会 74 回学術講演会、2018 (久留米)

白澤由理、治田充貴、根本隆、倉田博基、alooof ビームによる Ag-TCNQ ナノロッドの高分解能 EELS、日本顕微鏡学会 74 回学術講演会、2018 (久留米)

〔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

倉田博基 (KURATA, Hiroki)  
京都大学・化学研究所・教授  
研究者番号: 5 0 1 8 6 4 9 1

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし

##### (4) 研究協力者

大学院生(2名)  
山口睦 (Yamaguchi Atsushi)  
白澤由理 (Shirasawa Yuri)