

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H04797

研究課題名(和文)低次元材料の原子レベル物性評価手法の開発

研究課題名(英文)Development of atomic-scale characterization for low-dimensional materials

研究代表者

千賀 亮典 (Senga, Ryosuke)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：80713221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,600,000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によってカーボンナノチューブ一本の光学吸収を計測することに成功した。また電子線による価電子励起スペクトルと光による光吸収スペクトルを定量的に結びつける解析手法を確立し、これによってカーボンナノチューブ一本の局所的な欠陥における光学伝導度の変調を定量的に明らかにした。さらに角度分解能電子エネルギー損失分光を用いた振動特性評価手法を開発し、グラフェン一枚のフォノン分散を計測することに世界で初めて成功した。これらの成果はNature、Nanoletters、Physical Review Lettersなど国際誌8件、および国内外の招待講演7件で発表された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって低次元材料の物性を決める励起子やフォノンといった準粒子の振る舞いを原子構造と一対一で結び付けることができた。これらの成果は基礎学術的な理解を深めるだけでなく、低次元材料の応用展開を考えるうえでも重要な知見である。例えば微小光源、単一光子エミッタ、高感度光センサーといったデバイスに関して、許容できる欠陥の種類や個数などの指針を与え最適な構造設計に貢献できる。またこれまで理論計算が先行していたナノ材料の格子振動の計測に成功したことも、材料科学分野に大きなインパクトを与える成果であり、熱電素子や光電子デバイス、超電導体などの今後の研究開発への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The optical absorption of a single carbon nanotube has been successfully measured by high-energy-resolution electron energy-loss spectroscopy. We have also established an analytical method to quantitatively link the electron valence excitation spectrum with the optical absorption spectrum. Then we have quantitatively clarified the modulation of optical conductivity at a local defect in a single carbon nanotube. Furthermore, we have developed a technique to investigate vibrational properties using angle-resolved electron energy loss spectroscopy and demonstrated for the first time to measure the phonon dispersion of a single layer graphene. These results were published in eight international journals including Nature, Nanoletters and Physical Review Letters, as well as in seven domestic and international invited talks.

研究分野：ナノ材料

キーワード：ナノ材料 フォノン 透過電子顕微鏡 電子エネルギー損失分光 カーボンナノチューブ グラフェン 励起子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

低次元材料では励起子が狭い空間に閉じ込められ強い束縛エネルギーを持つ。この励起子の性質は材料の原子構造と密接に関わっており、特に欠陥やドーパント、エッジといった非周期的構造との相互作用によって低次元ならではのユニークな性質を示す。例えば、 $O_3$  をドーブしたカーボンナノチューブにおける発光や、窒化ホウ素の欠陥からの強い発光などが報告されている。

これらは微小光源、単一光子エミッタ、高感度光センサーなどの工学応用を考えるうえでも非常に重要な性質と言えるが、そのメカニズムは完全には解明されていない。これは既存の光学測定手法の多くがマクロスケールでの計測であり、欠陥一つ一つに注目した局所的な測定がほとんど行われていなかったためである。詳細に現象を理解し、デバイス応用に進むためには原子レベルの構造評価と物性評価を組み合わせた新たな測定手法の開発が必要不可欠であった。

## 2. 研究の目的

走査透過電子顕微鏡法 (STEM) と電子エネルギー損失分光法 (EELS) を軸に、低次元材料の光学特性を評価するための周辺技術を整え、電子顕微鏡内で欠陥等の非周期的構造に起因する物性の変化を定量的に評価する手法を開発する。これによってカーボンナノチューブやグラフェンなどの低次元材料に関して、欠陥を含めた原子構造と光学特性などの物性を一対一で結びつけた定量的な評価を行い、物性発現メカニズムの解明を目指す。

## 3. 研究の方法

カーボンナノチューブやグラフェンといった低次元材料を中心に構造制御と局所的な物性評価を行った。欠陥等の非周期的構造における物性を評価するために、試料合成条件やプロセス条件を最適化し構造制御を行った。各材料の構造評価と物性評価にはモノクロメータを用い単色化した電子源を搭載した透過電子顕微鏡を用いた。研究期間前半に EELS によってバンド間遷移に由来する吸収ピークや、フェルミエネルギー近傍の荷電子帯の微細構造を計測した。次に各種低次元材料に対して、様々な欠陥と周辺の光学特性(バンド間遷移・伝導体の微細構造・プラズモン)を計測し、非周期的構造における局所的な物性変調を評価した。また角度分解能 EELS を利用しフォノン、励起子、プラズモンといった準粒子の分散関係を調べることでさらに詳細な物性評価を行った。

## 4. 研究成果

(単一量子物体における定量的光学特性評価)

単一量子物体であるカーボンナノチューブに関して、電子線と光の吸収の違いを定量的に比較するところから本研究はスタートした。カーボンナノチューブの光吸収スペクトルを取得する場合、重水に界面活性剤を混ぜたカーボンナノチューブ分散溶液に白熱ランプを照射し分光を行う。これらの試料中には多数のカーボンナノチューブが存在し、得られる結果はそれらの平均を反映している。これに対して本研究で使用した STEM-EELS では一本のカーボンナノチューブの分光が可能である(図1左)。図1右上は実際に光を使って得た光吸収スペクトルと STEM-EELS で得られたスペクトルとの比較である。いずれもカイラリティ分離技術を用いて得られた試料であり同一の幾何構造を持つ。両者のスペクトルは似ており、いずれも近赤外から紫外領域の間で励起子の生成に伴う鋭い吸収ピークが複数見られる。ただしこれらの吸収ピークのエネルギー位置は光学吸収と EELS ではわずかに異なる。また電子線照射条件により選択則が異なり、図1右上のサブピークが示すように、EELS では光吸収スペクトルでは禁制となるバンド間遷移を励起することもできる。図1右下では電子光学条件(レンズ条件)を最適化し、光吸収と同じ選択則になる条件で取得した EELS スペクトルと光吸収スペクトルを比較している。このとき両者の吸収ピークのエネルギー差を光と電子の誘電応答の違いであると仮定して、EELS スペクトルを Kramers-Kronig 変換することで、光学伝導度として両者を直接比較することができる。

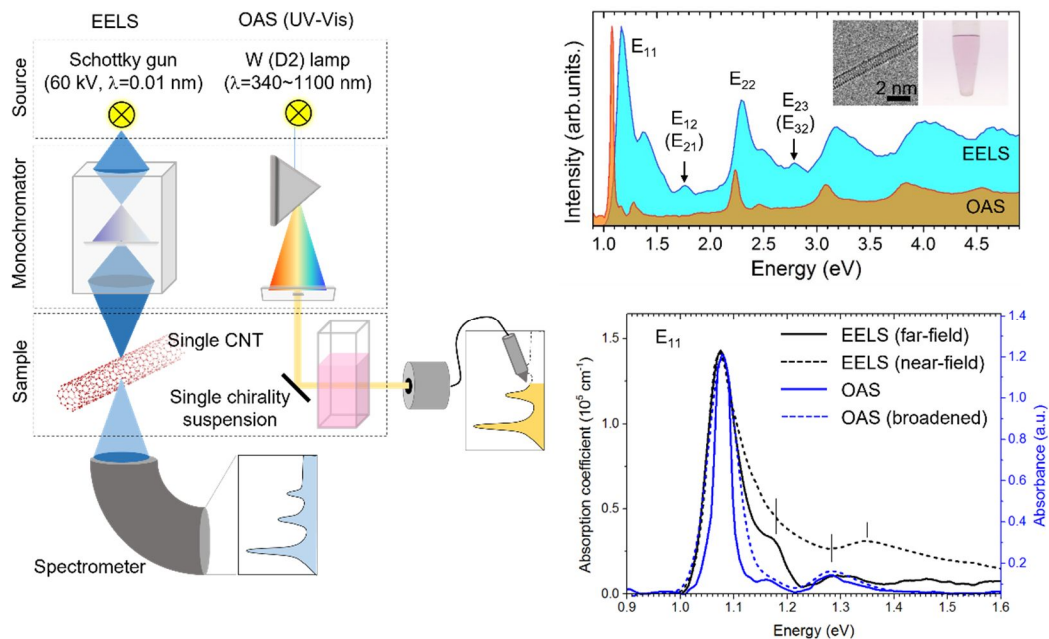


図 1 EELS と光吸収スペクトロスコピーを比較した模式図(左)。実際に得られるスペクトルの比較(右)。スペクトルは共に(9,2)カーボンナノチューブから取得。

(欠陥構造に対応する局所光学特性評価)

上述の手法を欠陥などの局所的な光学特性評価に応用した。図2はカーボンナノチューブ一本に存在する各欠陥構造での局所的な EELS 測定の結果である。欠陥の存在しない部位 (A) と3つの異なる構造を持つ欠陥部分 (B、C、D) に対してスペクトルを取得した。さらに励起子 ( $E_{11}$ ) に起因する吸収ピークを Kramers-Kronig 変換によって光学伝導度に変換し定量的な評価を行った。励起子及び励起子フォノンカップリングなどそれぞれの構成要素を線分析で分解していくと、各欠陥構造に対して光学伝導度が異なるだけでなく、カップリングモードの強度、 $E_{11}$  の線幅などに違いが見られた。特に  $E_{11}$  の線幅は励起子寿命を反映しているため、Heisenberg の不確定性原理からそれぞれの箇所における励起子寿命を見積もることができる。欠陥 B と C の励起子寿命は欠陥の存在しない A とほとんど変わらず(約 50 fs)、欠陥 D でのみ励起子寿命が縮んでいることがわかる(約 10 fs)。この結果は、1,2 個の 5-7 欠陥で構成される比較的小さな欠陥では積極的な励起子再結合は起こらず、逆に不純物が付着した欠陥部では多くの励起子がトラップされる可能性を示唆している。

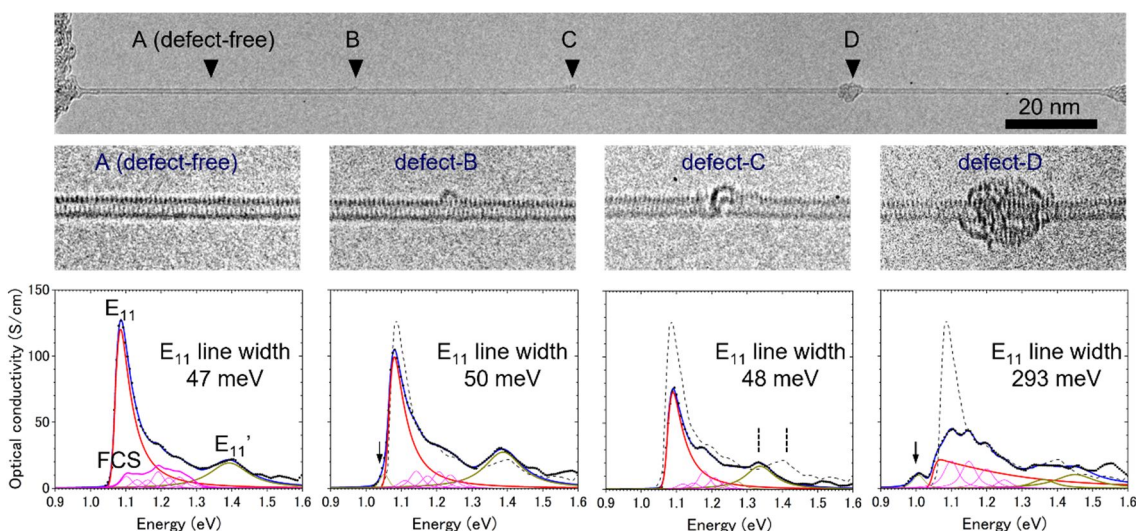


図 2 カーボンナノチューブの局所光学特性評価。測定箇所の TEM 像(上図)と EELS スペクトルから得られた  $E_{11}$  における光学伝導度(下図)。カイラリティは(9,2)ですべて同一カーボンナノチューブから取得。

(赤外領域の電子線分光を利用したナノ材料のフォノン分散関係測定)

研究期間前半にナノ材料の励起子やフォノンを計測するなかで、これら準粒子の運動量依存が材料物性を議論する上で重要である考え、角度分解能 EELS を用いた各準粒子の分散関係測定を行った。特筆すべき成果としてグラフェン一枚のフォノン分散関係、およびエッジでの局所的なフォノンの計測について述べる。

フォノン分散関係は、材料の熱、光、電気、磁気などのあらゆる輸送特性に関わっているが、これまで実験的な難しさから、グラフェンのようなナノ材料のフォノン分散関係を測定することは困難であった。本研究では、原子核の近くを通過し大きく散乱した電子を分光する独自の手法を開発し、これによって個々の原子が作り出す分極(電子雲と原子核の位置のずれに起因する)からフォノンを検出することに成功した。各運動量移送における振動スペクトルを取得しそれらを結ぶことで図 3 に示すフォノン分散関係を得ることができる。第 2、第 3 プリユアンゾーンを含む広い波数空間で光学モード (ZO、TO、LO)、音響モード (ZA、TA、LA) の両方が励起されており、理論的に求めた分散関係 (実線) ともよく一致している。高次のプリユアンゾーン内では隣り合う原子間に働く双極子を必要としないため極性物質および非極性物質の両方から信号が得られる点も画期的であった。

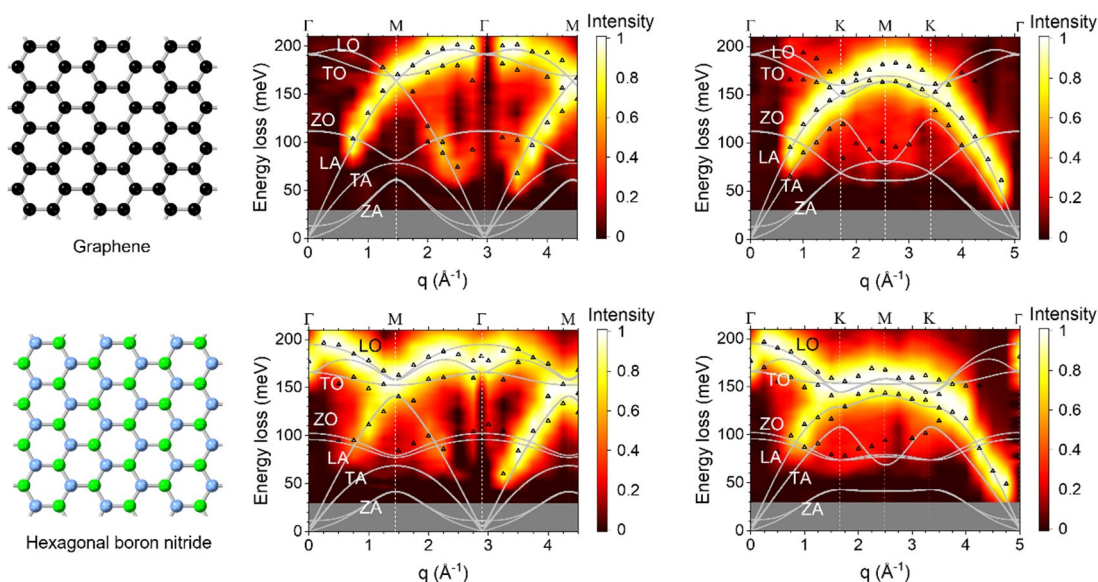


図 3 実際に計測したグラフェンおよび六方晶窒化ホウ素のフォノン分散関係(ΓM方向(中央)及びΓK方向(右))。各運動量移送に対応するフォノンの振動数(エネルギー)を、強度をカラーで示している。

#### (ナノスケール局所振動特性評価)

本手法の空間分解能は約 10 nm であり、材料中の欠陥やエッジ周辺の局所的なフォノンの挙動も捉えることができる。実際にグラファイト片の上部に成長したグラフェンナノリボンから、第二プリユアンゾーンの一点( $q=3.5\text{\AA}^{-1}$ )に角度を固定した状態でフォノンを計測した結果を図 4 に示す。各振動モードのうち、音響モード(図 4 上中央)と光学モード(図 4 上右)の強度をマッピングすると、光学モードはグラフェンの構造に依らず層数に比例した強度分布を示すのに対して、音響モードではグラフェンのエッジや試料上の不純物周辺で顕著な信号増強が見られた。この結果はグラフェンのエッジが面内とは異なる熱伝導特性を持つことを直接的に示したものである。これらの成果は当初の計画にはなかったが、Nature 誌に掲載されるとともに国内外の複数の招待講演で成果発表されるなど、電子顕微鏡分野だけでなく、材料科学や固体物理など幅広い分野にインパクトを与えるものであり、当初の期待を大きく上回った成果であると言える。

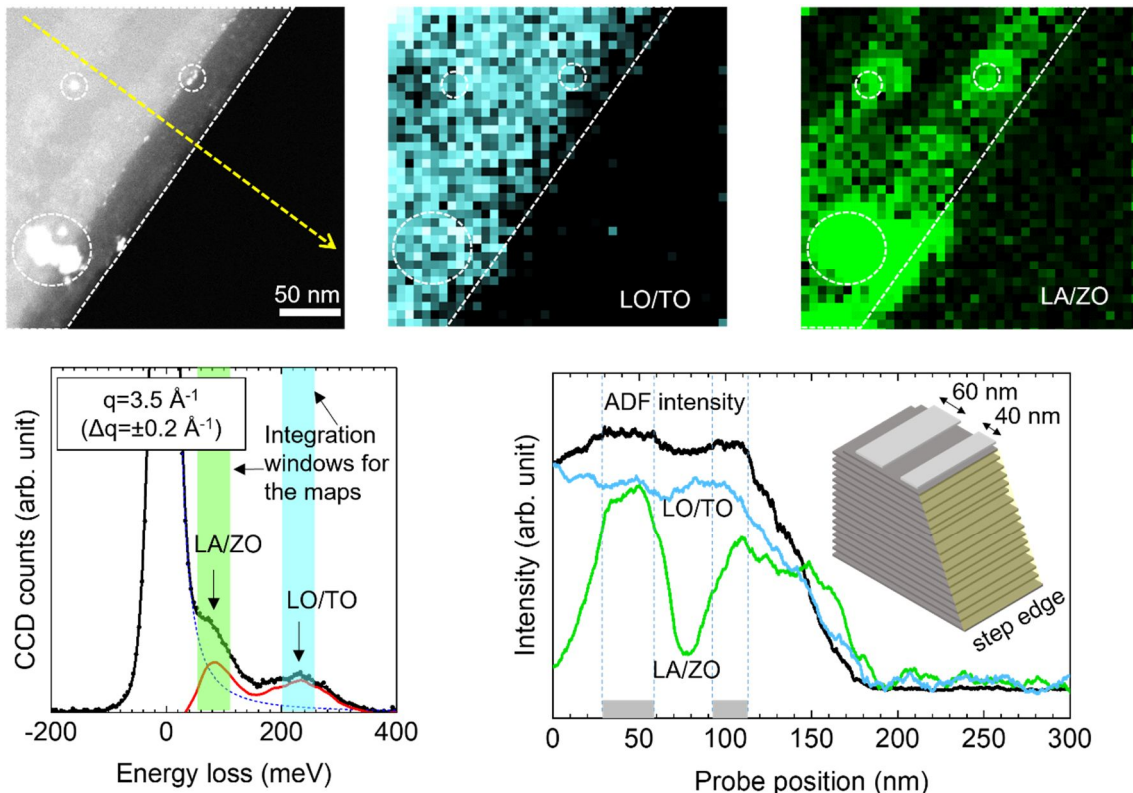


図4 グラフェンエッジの局所的な格子振動の変化。グラファイト片の上に成長したグラフェンナノリボンの電子顕微鏡像(左上)、第二ブリュアンゾーン( $q=3.5\text{\AA}^{-1}$ )で計測したスペクトル(左下)、二次元光学モードおよび音響モードの強度マップ(中央上および右上)、左上図の黄色線に対応する像コントラスト(膜厚)と音響モード、光学モードの強度分布(右下)。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Gogoi Pranjali Kumar, Lin Yung-Chang, Senga Ryosuke, Komsa Hannu-Pekka, Wong Swee Liang, Chi Dongzhi, Krashennnikov Arkady V., Li Lain-Jong, Breese Mark B. H., Pennycook Stephen J., Wee Andrew T. S., Suenaga Kazu	4. 巻 13
2. 論文標題 Layer Rotation-Angle-Dependent Excitonic Absorption in van der Waals Heterostructures Revealed by Electron Energy Loss Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 9541 ~ 9550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b04530	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 Senga Ryosuke, Suenaga Kazu, Barone Paolo, Morishita Shigeyuki, Mauri Francesco, Pichler Thomas	4. 巻 573
2. 論文標題 Position and momentum mapping of vibrations in graphene nanostructures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 247 ~ 250
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-019-1477-8	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 Hong Jinhua, Senga Ryosuke, Pichler Thomas, Suenaga Kazu	4. 巻 124
2. 論文標題 Probing Exciton Dispersions of Freestanding Monolayer WSe <sub>2</sub> by Momentum-Resolved Electron Energy-Loss Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 087401-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.124.087401	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 Senga Ryosuke, Pichler Thomas, Yomogida Yohei, Tanaka Takeshi, Kataura Hiromichi, Suenaga Kazu	4. 巻 18
2. 論文標題 Direct Proof of a Defect-Modulated Gap Transition in Semiconducting Nanotubes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 3920 ~ 3925
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.8b01284	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 Morishita Shigeyuki, Senga Ryosuke, Lin Yung-Chang, Kato Ryuichi, Sawada Hidetaka, Suenaga Kazutomo	4. 巻 113
2. 論文標題 Depth sensitive imaging of graphene with an atomic resolution microscope	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 233101 ~ 233101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5053926	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 Aoki Kaede, Senga Ryosuke, Suga Yosuke, Totani Kenro, Maki Tei, Itoh Hiroshi, Shinokura Kiichiro, Suenaga Kazutomo, Watanabe Toshiyuki	4. 巻 123
2. 論文標題 Structural analysis and oxygen reduction reaction activity in bamboo-like nitrogen-doped carbon nanotubes containing localized nitrogen in nodal regions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 99 ~ 105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2017.03.087	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 Senga Ryosuke, Suenaga Kazu	4. 巻 180
2. 論文標題 Single-atom detection of light elements: Imaging or spectroscopy?	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 150 ~ 155
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2016.12.007	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 Komsa Hannu-Pekka, Senga Ryosuke, Suenaga Kazutomo, Krashennnikov Arkady V.	4. 巻 17
2. 論文標題 Structural Distortions and Charge Density Waves in Iodine Chains Encapsulated inside Carbon Nanotubes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 3694 ~ 3700
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.7b00969	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

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 千賀 亮典
2. 発表標題 電子顕微鏡を用いた低次元材料の局所物性評価
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 千賀 亮典
2. 発表標題 Nanoscale optical and vibrational spectroscopy of low-dimensional materials in electron microscope
3. 学会等名 第58回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 千賀 亮典
2. 発表標題 Nanoscale vibrational spectroscopy of graphene by large-q EELS
3. 学会等名 M&M 2019 Microscopy & MicroAnalysis（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千賀亮典
2. 発表標題 Characterization of Exciton Behavior in Low-Dimensional Materials by using monochromated EELS
3. 学会等名 Microscopy & Microanalysis 2018（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 千賀亮典
2. 発表標題 Advanced STEM-EELS characterization of low-dimensional materials
3. 学会等名 The Fullerenes, Nanotubes and Graphene Research Society (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 千賀亮典
2. 発表標題 Nanoscale optical and vibrational spectroscopy of low-dimensional materials
3. 学会等名 1&2D Conference and Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千賀亮典
2. 発表標題 Characterization of individual 1D materials by monochromated STEM
3. 学会等名 8th International Workshop on Electron Energy Loss Spectroscopy and Related Techniques (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 千賀 亮典
2. 発表標題 高分解能EELSを用いた低次元材料物性評価
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第42回関東支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 千賀 亮典
2. 発表標題 Direct measurement of a locally modulated gap transition at defects in carbon nanotubes
3. 学会等名 International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018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

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