

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390004

研究課題名(和文) 高速測定によるナノ構造および電子状態解析

研究課題名(英文) Nano characterization and electronic states analysis by high-speed measurement

研究代表者

越野 雅至 (Koshino, Masanori)

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・研究グループ長

研究者番号：00505240

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：原子レベルで構造を同定し、さらに含有元素やその電子状態を詳細に知ることのできる走査透過型電子顕微鏡(STEM)と電子線エネルギー損失分光法(EELS)を組み合わせた分析手法は、物質の構造と機能とを正しく理解するうえで非常に重要な役割を果たす。本研究提案では、損傷を受けやすい物質にも本手法を適用できるように拡張することを目的として、超高速、高感度、ダメージレスな原子レベルの分析手法の開発を目指した。そこで(1)画像およびスペクトル取得技術の開発、(2)原子ラベリング法の開発、(3)温度やエネルギーなど外的変化の影響、(4)超薄膜、真空への試料固定、などのテーマに対し、系統立てて研究を行った。

研究成果の概要(英文)：The combination of Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) and Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS), that enables to obtain both atomic structures and their electron energy states precisely, plays an very important role in understanding structures and functions of materials properly. The aim of this research is to apply this method to damage-sensitive materials by high-speed, high-sensitive, and damage-free analyses. Systematic studies of (1) the development of image and spectrum acquisition technique, (2) the development of atomic labeling methods, (3) effect of temperature, energy, and other possible environmental factors, and (4) new methods to support materials on ultra-thin substrate or in vacuum for imaging, have been carried out.

研究分野：ナノ構造

キーワード：電子顕微鏡 電子エネルギー損失スペクトル フラレーン カーボンナノチューブ グラフェン 2次元物質 高速測定 第一原理計算

### 1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまで分子ひとつひとつを可視化し、その時間的構造変化や化学変化を原子レベルで解析する研究手法、特に透過型電子顕微鏡(TEM)法に基づく解析法を発展させてきた。この手法では、結晶構造解析のようにたくさんの分子を必要とせず、また同時にいくつもの化学反応が起こった場合でも、それぞれの反応をひとつずつ解析できる特徴を持つ。一方、この TEM による動画解析技術は、商用のハードウェアとソフトウェアとして次第に利用できるようになってきたが、走査透過型電子顕微鏡(STEM)法による環状暗視野(ADF)像とそれに対応するエネルギー損失分光(EELS)データの取得を撮影する技術は、現状の市販製品では静止画として取得できるのみであり、動画としてかつ高速に像とエネルギー情報を取得できる技術は今後益々必要になってくると思われる。

### 2. 研究の目的

原子レベルで構造を同定し、さらに含有元素やその電子状態を詳細に知ることのできる走査透過型電子顕微鏡(STEM)と電子線エネルギー損失分光法(EELS)を組み合わせた分析手法は、物質の構造と機能とを正しく理解するうえで非常に重要な役割を果たす。しかしながら、この測定手法は、比較的安定な金属や半導体を観察対象とすることが多く、有機分子を基本骨格とするようなポーラス材料、自己集積型素材、生体物質などには、“電子線損傷”のため適用するのが難しい。本研究提案では、物質の空間情報とエネルギー情報を同時に取得できる STEM-EELS の利点を維持しながら、損傷を受けやすい物質にも本手法を適用できるように拡張することを目的として、超高速、高感度、ダメージレスな原子レベルの分析手法の開発を目指した。

### 3. 研究の方法

走査透過型電子顕微鏡(STEM)法における高速画像撮影およびそのエネルギー状態測定のために必要となる技術もしくは有効な要素技術の検討、開発を行った。

- (1). 画像およびスペクトル取得技術の開発、
- (2). 原子ラベリング法の開発、
- (3). 温度やエネルギーなどの外部環境変化に対する分子や原子、界面や欠陥の解析、
- (4). 超薄膜、真空への試料固定による超高速測定の実現、などのテーマに対し、系統立てて研究を行った。

実験は、産業技術総合研究所つくば中央第 5 事業所に設置してある電子顕微鏡 3 台のうちの 2 台を主に使用して研究を進めた。低加速電圧対応走査/透過型電子顕微鏡(日本電子社 JEM-2100F および ARM200F)は、結像系および対物レンズの収差補正機構(JEOL 社)を備えた装置を用い、空間分解能 0.1nm (60 kV STEM 時)である。高感度高速の電子エネルギー損失分光(EELS)装置には Gatan 社製

Quantum、またエネルギー分散型 X 線分光(EDX)装置は、日本電子社製 JED-2300T を用いた。また、各種環境パラメーター変化を測定するため、単傾斜試料ホルダー、2 軸傾斜試料ホルダー、加熱試料ホルダー(ともに日本電子社)、液体窒素冷却試料ホルダー(Gatan 社)を適宜用いた実験を行った。

### 4. 研究成果

(1). 画像およびスペクトル取得技術の開発  
高速で ADF 像 EELS 情報を取得する技術に関しては、任意の時間で EELS 取得ができるアルゴリズムを開発し、その手法が適用可能な系を検討した。測定には Gatan 社のハードウェアおよびソフトウェアを用いたため、同社のソフトウェアで動作する Script の Thread 機能を用いることで、ADF 像と像 1 枚当たりの積算した EELS の高速同時取得を可能とし、さらに連続したデータ取得を行い動画およびエネルギー状態の経時変化を連続して撮影することに成功した。分子集合体のようないくつかの大きな物質では、室温および低温でその構造変化と EELS の同時取得に成功し、現在論文執筆中である。

(2). 原子ラベリング法の開発、  
生体分子では蛍光分子をマーカーとしたラベリングイメージングがすでに実用的なレベルになりつつある。一方、分子や原子をその元素種別により識別できる STEM-EELS においては、その元素マーカーの計測機器として大きな可能性を秘めており、将来の技術的なニーズに対応できるよう早い段階から開発を進めていく必要がある。本研究の枠組みでは、水素をフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などに置換したハロゲン化ベンゼンおよびその類似物質をカーボンナノチューブ内部に導入し、その TEM 像、STEM 像、ADF-EELS 像、動的変化、および化学反応をトレースした。この研究結果は、ハロゲン利用ミニシンポジウムで発表し、専門家との議論を深め、論文文化を進めている。

(3). 温度やエネルギーなどの外部環境変化に対する分子や原子、界面や欠陥の解析、測定装置の加速電圧、観察対象となる試料の厚み、そして得られる画像の S/N 比に関して、フラレン、カーボンナノチューブ、グラフェンおよび h-BN など新炭素材料および 2 次元物質を対象に TEM および STEM-EELS 取得を行った。例えばグラフェンの端では、ジグザグ端やアームチェア端などの端の構造により、その電子状態が異なり、特異的なスペクトルピークが得られることが分かり、その実験データを理論計算により求めた電子状態から説明し、その結果は 2014 年 Nano Lett に発表した。また、窒素原子がドーブしたグラフェンでは、グラフェン炭素と窒素が特異な配位構造を形成することが分かり、その原子レベル STEM 像と EELS によるスペクトルを

取得し, 2014 年 ACS Nano に発表した. 同年 Phys. Rev. Lett. では, 分子ひとつひとつをイメージング分光し, 炭素同素体である C<sub>60</sub> フラーレンと C<sub>70</sub> フラーレンをその電子状態から区別することに成功するとともに, 炭素とそれ以外のものを区別するために光学的に透明なホウ素と窒素からできた単原子層 h-BN シートで分子をサンドイッチ状に挟み込み, その分子一つひとつからの分光に成功した. また, 単原子層 h-BN シートのボロン末端の欠陥形成の電子状態解析を実験及び理論計算から行い, 2015 年 Phys. Rev. Lett. に発表した. グラフェンにおける不純物としての各種金属原子の検出とピリジンの窒素配位に関して, 実験および理論計算より解析を行った結果は, 2015 年 Nano Lett に発表した. 炭素原子ひとつひとつからなる炭素鎖がグラフェンに架橋した構造を, 室温および高温でその中の炭素ペア間隔が異なることを STEM - EELS で観察し, 炭素原子ひとつからの電子状態と理論計算を合わせて解析し, その結果を 2017 年 Nano Lett に発表した.

(4). 超薄膜, 真空への試料固定による超高感度測定.

ナノカーボン材料の表面に物理吸着した量子ドット像とそのエネルギー状態などのデータ取得を行った. 特に発光材料となる量子ドットに関してそのサイズと EELS 吸収スペクトルを取得するとともに, レーザー照射による EELS の変化などに関してもデータ収集を行い, その詳細に関しては解析中である.

#### 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 7 件)

- (1). Jamie H. Warner, Yung-Chang Lin, Kuang He, Masanori Koshino, and Kazu Suenaga. Atomic Level Spatial Variations of Energy States along Graphene Edges. Nano Lett. 14 (11) 6155 - 6159, Oct 2014. doi:10.1021/nl5023095
- (2). Luiz. H.G. Tizei, Zheng Liu, Masanori Koshino, Yoko Iizumi, Toshiya Okazaki, and Kazu Suenaga. Single Molecular Spectroscopy: Identification of Individual Fullerene Molecules. Phys. Rev. Lett. 113 185502, Oct 2014. Doi: 10.1103/PhysRevLett.113.185502
- (3). Warner, J. H.; Lin, Y.-C.; He, K.; Koshino, M.; Suenaga, K. Stability and Spectroscopy of Single Nitrogen Dopants in Graphene at Elevated Temperatures. ACS Nano 8(11) 11806-11815 Dec 2014. doi:10.1021/nn5054798
- (4). Cretu, O.; Lin, Y.-C.; Koshino, M.; Tizei, L. H. G.; Liu, Z.; Suenaga, K.

Structure and Local Chemical Properties of Boron-Terminated Tetravacancies in Hexagonal Boron Nitride. Phys. Rev. Lett. 114 (7) 075502, Feb 2015.

doi:10.1103/PhysRevLett.114.075502

- (5). Lin, Y.-C.; Teng, P.-Y.; Yeh, C.-H.; Koshino, M.; Chiu, P.-W.; Suenaga, K., Structural and Chemical Dynamics of Pyridinic-Nitrogen Defects in Graphene. Nano Letters, 15, 7408-7413. 2015. doi:10.1021/acs.nanolett.5b02831
- (6). M. Koshino. Low-voltage STEM-EELS for Single Atom- and Single Molecule-Analysis and Its Interpretations. Microscopy 65, S1 i20, 2016. doi: 10.1093/jmicro/dfw089
- (7). Lin, Y.-C.; Morishita, S.; Koshino, M.; Yeh, C.-H.; Teng, P.-Y.; Chiu, P.-W.; Sawada, H.; Suenaga, K., Unexpected Huge Dimerization Ratio in One-Dimensional Carbon Atomic Chains. Nano Lett., 17 (1), 494-500, 2017. doi:10.1021/acs.nanolett.6b04534

[学会発表](計 7 件)

- (1). Masanori Koshino, Molecular and atomic level analyses of nano carbon materials by HRTEM & STEM-EELS. Next-Generation Microscopic Science, Japanese Society of Microscopy, "Toward Cross-disciplinary Researches Between Life & Material Sciences", Awaji Yu, 2014/11/3.
- (2). 越野雅至, ルイス ティゼイ, ジェイミー ワーナー, オヴィディウ クレッツ, 劉 崢, ヒー クワン, 飯泉 陽子, 岡崎 俊也, 末永 和知. STEM-EELS による構造および電子状態の解析 日本顕微鏡学会第71回学術講演会, 日本顕微鏡学会, 国立京都国際会館, 2015年05月13日.
- (3). オヴィディウ クレッツ, Lin Yung-Chang, 越野 雅至, ティゼイ ルイス, 劉 崢, 末永 和知, Structure and electronic properties of defects in hexagonal boron nitride characterized by HR-(S)TEM and EELS. NIMS Conference, つくば市, 2015年07月15日.
- (4). 越野 雅至. 低加速 S/TEM-EELS による低次元材料の物性評価. 兵庫県たつの市, 様々な極微イメージング技術若手研究部会 第3回研究会, 日本顕微鏡学会. 2015年11月23日.
- (5). 越野 雅至. ハロゲン含有有機分子の安定性と原子レベル元素マーカーイメージングへの可能性. ハロゲン利用ミニシンポジウム, 臭素化学懇話会, 松江,

2015年11月27日.

- (6). Masanori Koshino. Application of Low-voltage S/TEM with EELS and EDS for Soft Materials Analysis. 11th Asia-Pacific Microscopy Conference, Phuket, Thailand, 2016/5/25.
- (7). 越野 雅至. 低加速電子顕微鏡による単原子・単分子の計測評価. 帝京平成大学池袋キャンパス, 日本顕微鏡学会第59回シンポジウム. 2016年11月19日.

〔その他〕

ホームページ等

<http://staff.aist.go.jp/m-koshino>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

越野 雅至 (KOSHINO, Masanori)  
産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・  
研究グループ長  
研究者番号：00505240