

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2017

課題番号：26870907

研究課題名(和文) ナノスペースを利用した低次元材料の原子スケール評価と応用に向けた要素技術開発

研究課題名(英文) Atomic scale characterization of low-dimensional materials confined in a nanospace

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・研究員

研究者番号：80713221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナノスペースを利用した究極の低次元材料として、イオン結晶性原子鎖の合成に成功した。実験と理論計算からこのイオン結晶性原子鎖はバルク状態とは異なる物理特性を有すること、たった一つの空孔の導入で物性を変調できることなどがわかった。また付随的にナノスペースに閉じ込めた軽元素を単原子レベルで可視化する手法を開発し、リチウムやナトリウム、フッ素、塩素といった従来の電子顕微鏡では捉えることが難しかった元素を単原子レベルで分光することに成功した。さらに詳細な物性評価にも挑戦し、高分解能電子エネルギー損失分光法によりカーボンナノチューブの欠陥一つに由来する局所的な電子状態を捉えることに成功した。

研究成果の概要(英文)：As an ultimate low-dimensional material utilizing a nanospace, ionic atomic chains in which two different elements stably align alternately inside a carbon nanotube have been successful synthesized. Our experiments and theoretical studies indicate that the one-dimensional ionic crystals have distinctive physical properties from those of their bulk structures and that the properties can be modified by introducing only a single atomic defect into the chains. In this study, we have also developed a technique to detect single light atoms such as lithium, fluorine, sodium and chlorine trapped in a nanospace by means of electron energy loss spectroscopy. Then, we have also tried to measure the physical properties of one-dimensional structures. The high-resolution electron energy-loss spectroscopy combined with high-resolution transmission electron microscopy has unambiguously examined the localized electronic properties at defects in a single carbon nanotube.

研究分野：材料科学

キーワード：一次元材料 カーボンナノチューブ 電子顕微鏡 電子エネルギー損失分光 単原子解析 欠陥解析

1. 研究開始当初の背景

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は現在でも大きな注目を集めている。これらの材料は微細な構造に起因した優れた物理特性を有するため様々な分野での応用が期待されており、中でもナノチューブ内部に一次元物質を合成するナノスペース科学は新たな分野として注目されている。これらの内包低次元物質は均一な構造かつ原子数個分という極小の幅を有し、さらにテンプレートとなるナノチューブのサイズを変化させることで内部構造物の大きさを制御できるという柔軟性を持つ。また内包物の組み合わせを変えることで自由に構造物の物性を変調できる可能性があり、学術的な注目だけでなく電子デバイスなどへの応用にも期待されている。

この一次元内包物は構造の違い(幅、エッジの形状)や材料に内在する欠陥の種類・個数によってその物理特性が大きく変化することが予想されていた。これは内包系に限らず多くのナノ材料にも共通する特徴で、ナノ材料の魅力であると同時に、応用先のデバイス性能を決定する重要なファクターである。このため応用研究に際して原子レベルの構造の違いと材料の物理特性を定量的に結びつける研究が必要不可欠であった。しかしながら、当時こうした試みは理論計算や計算機シミュレーションの範疇であり、原子レベルで捉えたナノ材料の構造と、その物理的性質を直接関連付ける実験的研究はほとんど行われていなかった。

2. 研究の目的

カーボンナノチューブなど円筒状微細空間を持つナノ材料をテンプレートとして利用することで、新たな機能性一次元材料を探査・評価することを目的とした。特に内包一次元材料の構造欠陥と物理特性の関係を定量的に明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

(1) 一次元構造物の作製

カーボンナノチューブなど円筒状微細空間を持つナノ材料に対して、様々な材料を液中法及び気相法を用いて内包した。

(2) 物性評価

内包物の評価には透過電子顕微鏡を用いた。通常の電子顕微鏡よりも低い加速電圧(60kV)を使用することで、電子線による試料損傷を低減させている。また電子エネルギー損失法(EELS)、エネルギー分散 X 線法(EDX)を中心に単原子解析を行い、エッジや欠陥周囲の電子状態の違い、その挙動を調べた。また汎密度関数法によるシミュレーション計算も合わせて行った。

4. 研究成果

(1) イオン結晶性原子鎖

本研究の最も重要な成果の一つがヨウ素を使った原子鎖の合成と評価である。この研究で異なる原子が交互に並ぶことを世界で始めて実証した(Nature Materials (2014)、図1)。実験には直径1nm以下という非常に細いカーボンナノチューブを使用し、気相法(内包したい物質を蒸気にし、熱処理で開端したCNTに曝す方法)を用いることでナノチューブ内部に原子鎖を90%以上の高収率で合成した。電子顕微鏡観察により、このイオン結晶性原子鎖は、従来のバルク結晶よりも構成する原子間距離が10%以上短くなることがわかった。これは原子が完全に一列に並ぶことで第二近接原子から受けるクーロン反発力が最小に抑えられるためである。また一列に並んでいながら、原子が一つ抜けた空孔が安定に存在することもわかった(図2)。走査透過電子顕微鏡法(STEM)とEELSを組み合わせたSTEM-EELSを用いて内殻電子励起損失スペクトルを調べることで、原子の種類と位置を同定することが出来る。これによってアニオンとカチオンのどちらが欠如しているのかを調べた。さらに汎密度関数法による理論計算からカチオンとアニオンが抜けた空孔ではそれぞれ異なる電子状態を持つことがわかった。正に欠陥一つで物性を大きく変えてしまう究極の一次元物質であることが示された。

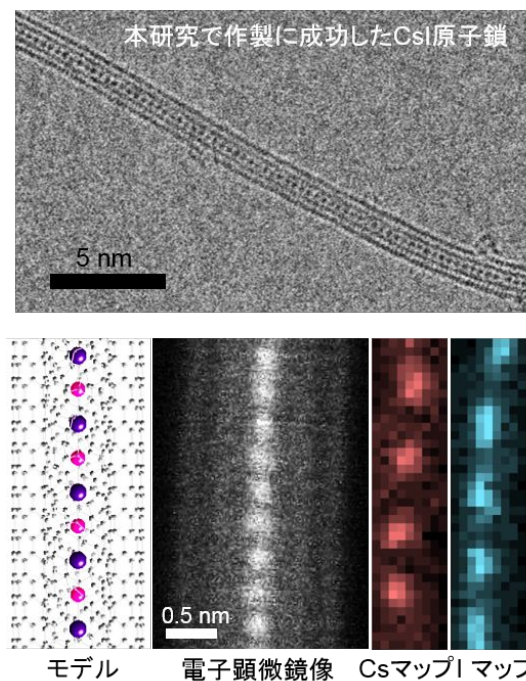


図1 イオン結晶性原子鎖の電子顕微鏡像(上)とSTEM-EELSによる元素の同定。セシウム=Cs(カチオン)とヨウ素=I(アニオン)が交互に一列に並んでいる。

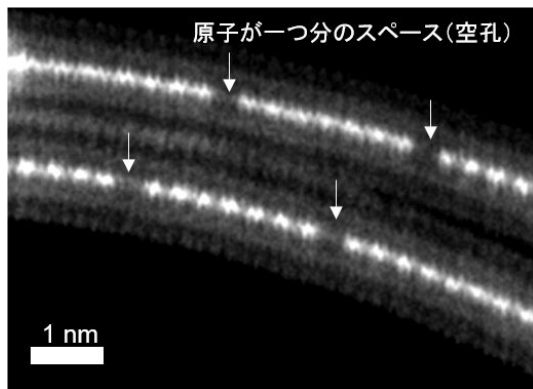


図 2 空孔を有する原子鎖の電子顕微鏡像。空孔の存在によって物性が変化する。

さらにホストであるカーボンナノチューブと原子鎖との相互作用の影響でセシウムとヨウ素がそれぞれ異なる動的挙動を示すことを明らかにした。これらは結晶を原子レベルで一列に並べることで初めて得られる非常にユニークな性質で、既知の材料であったでも次元を究極的に落とすことで未知の現象や性質が得られることを示す重要な成果といえる。また上で述べた原子レベルの構造欠陥や動的挙動は光学バンドギャップやフォノンを変調できる可能性が高く、超微小光源などこれまでにない新規デバイスへの応用展開も期待できる。

(2) 軽元素を含む原子鎖

(1)で述べた実験結果を基にさらに幅広い材料を用いた一次元材料の評価へと研究を展開した。特筆すべき成果は、軽元素を含む原子鎖の合成及び評価で、電子顕微鏡を用いて初めてリチウム単原子を可視化することに成功した (Nature Communications (2015))。この研究ではナノスペース科学の基礎を構築するために、主に透過電子顕微鏡技術を用いているが、従来のイメージング手法では軽元素を捉えることは非常に困難であり、軽元素を含む材料の評価が行えないという問題点があった。特にリチウムは工業的にも極めて重要な元素でありながら、これまで電子顕微鏡による観察は特殊な状況を除いてほとんど成功していなかった。本研究ではリチウムを含んだヨウ化リチウム原子鎖や、リチウム内包フラーレンをカーボンナノチューブ内部のナノスペースに閉じ込め、STEM-EELSを駆逐することで初めて Li を単原子レベルで可視化することに成功した。さらにフッ素や塩素、ナトリウム、カリウムといったドーパントとして低次元材料の性質に大きな影響を与える元素についても単原子レベルでの分光に成功した。これによって原子鎖という完全な一次元構造を持つ材料について、ドーパントや空孔といった欠陥を含めた原子構造を直接観察するだけでなく、周辺原子の化学的性質の変化を追えるようになった。

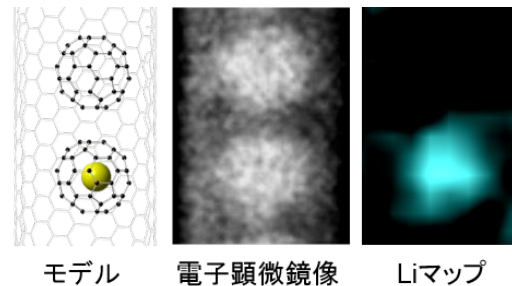


図 3 ナノスペースに閉じ込めた Li 単原子のマップ。通常の電子顕微鏡像 (中央) では捉えることが困難。

例えば状態の異なるリチウム原子について、EELS から得られるリチウムの内殻電子励起損失スペクトルを比較した結果、同じ原子鎖でも一列に並んでいる場合と複数列で並んでいる場合では信号に違いがあることがわかった。このように EELS で得られる信号の形やピークの位置は対象の電子構造および化学的状態に非常に敏感であり、この性質を利用することで様々な情報を得ることが出来る。従来手法ではリチウムの化学状態を調べる際、結合相手である別の元素について分析を行い、そこからリチウムの状態を推測するというプロセスが主流であった。対してこの手法では、リチウムをはじめとした軽元素を直接評価できるため、例えば化学反応プロセス中の原子の化学状態を調べるといった、より発展的な課題に利用できる可能性があり、非常に有用な手法といえる。

こうした物性評価を新奇一次元材料に適用していく中で、カーボンナノチューブ内部に合成したヨウ素原子鎖における電子密度波とそれに伴う状態遷移を発見した。これは当初の研究計画では予想していなかった結果であり、追加の実験と第一原理計算を行った。その結果、通常のバルク結晶では考えられない長距離変位を伴う状態遷移を引き起こすことがわかった (Nano Letters (2017))。こうした未知の物理現象は他にも隠されている可能性があり、ナノスペース科学の発展のためにはさらに詳細な物性評価手法の開発が必要であることを示唆している。

(3) 局所物性評価

上で述べたように研究実施期間の後半にはさらに詳細な物性評価の必要性を痛感し、材料の欠陥ひとつに着目した評価手法の開発に従事した。成果として単色化した電子源を用いた高分解能 EELS を電子顕微鏡内で実施することで、これまでマクロスケールでの計測が主であった光吸収や、X 線吸収をナノスケールで取得できるようになったことが挙げられる (Nano letters (2016))。

例えばカーボンナノチューブを用いた実験では、幾何構造 (カイラリティ) を電子顕微鏡像から同定し、同チューブの荷電子励起

損失及び内殻電子励起損失スペクトルを取得する。これによってナノチューブ一本の光学特性と伝導体の空準位の状態を知ることができる。またナノチューブだけでなく様々な物質について構造と物性を一対一で対応付けることが可能であり、ナノスペース科学だけに留まらず、ナノ材料研究全体としてみても非常に重要な技術といえる。さらに本手法を応用することで一次元材料の欠陥部分での物性変化を捉えることに成功した(図4)。低次元材料では欠陥が材料の物性に大きな影響を及ぼすため、応用展開を考える上で欠陥を含めた材料の構造・物性評価及び制御が求められてきた。故に本研究で実施した欠陥まわりの局所的な物性評価は工学的にも非常に重要な知見といえる。

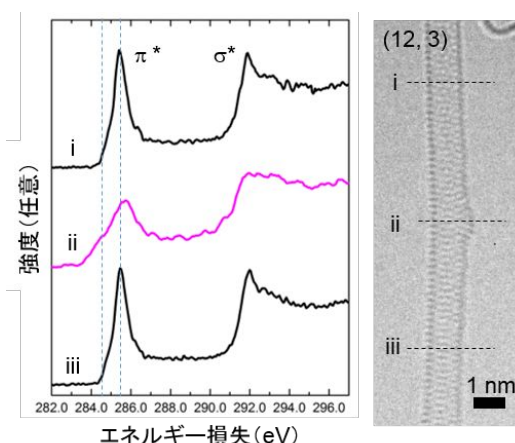


図4 カーボンナノチューブに内在する欠陥の局所物性評価。欠陥部分で電子状態が変化している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

(1) R. Senga & K. Suenaga “Single-atom detection of light elements: Imaging or spectroscopy?” *Ultramicroscopy*, Vol. 180, 150-155 (2017)

(2) H.-P. Komsa, R. Senga, K. Suenaga & A. V. Krasheninnikov “Structural Distortions and Charge Density Waves in Iodine Chains Encapsulated inside Carbon Nanotubes” *Nano Letters* Vol. 17, 3694-3700 (2017)

(3) R. Senga, T. Pichler & K. Suenaga “Electron spectroscopy of single quantum objects to directly correlate the local structure to their electronic transport and optical properties” *Nano Letters*, Vol. 16, 3661-3667 (2016)

(4) R. Senga & K. Suenaga “Single-atom electron energy loss spectroscopy of light elements” *Nature Communications*, Vol. 6,

7943 (2015)

(5) R. Senga, H.-P. Komsa, Z. Liu, K. Hirose-Takai, A. V. Krasheninnikov & K. Suenaga, “Atomic structure and dynamic behaviour of truly one-dimensional ionic chains inside carbon nanotubes” *Nature Materials*, vol.13, 1050-1054, (2014)

〔学会発表〕(計 6 件)

(1) R. Senga, T. Pichler & K. Suenaga “Characterization of individual 1D materials by monochromated STEM” EDGE conference (2017)

(2) R. Senga & K. Suenaga, “High resolution EELS on individual carbon nanotubes by monochromated TEM” The 16th European Microscopy Congress (2016)

(3) 千賀亮典 “High resolution EELS on individual carbon nanotubes” 第50回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム (2016)

(4) 千賀亮典 “STEM-EELS を用いたイオン結晶性原子鎖の評価” 日本電子顕微鏡学会第71回学術講演会 (2015)

〔図書〕(計 2 件)

千賀亮典・末永和知 「カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線 第4章 第4節 TEM分析」150-156, (2016) 出版: NTS 監修: 丸山茂夫

千賀亮典・末永和知 「2種類の原子が交互に並んだ原子鎖」固体物理 Vol.50, 179-187, (2015)

〔その他〕

プレスリリース (2 件)

「二種類の原子が交互に並んだ原子の鎖を初めて合成」

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2014/pr20140916/pr20140916.html

「リチウムなどの軽元素を原子レベルで可視化」

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2015/pr20150731/pr20150731.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

千賀亮典 (Ryosuke Senga)

産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号: 80713221