

「電子線赤外分光を利用した超高空間分解能同位体検出」

研究期間:2020 年 11 月～2024 年 3 月

研究者:千賀 亮典

1. 研究のねらい

既存の同位体検出技術の空間分解能は最高でも 50～数 100nm 程度であるため、これまでサブミクロンからマクロスケールでの利用がメインであった。仮に単原子レベルの同位体検出が実現すれば、生体・化学反応を単分子・単原子レベルで詳細に追跡可能になるなど、様々な分野でブレークスルーをもたらすはずである。こうしたこれまでとは全く異なるスケールの同位体科学を実現すべく、サブナノメートルの空間分解能を持つ同位体検出技術を開発することが本研究の目的である。

本さがけ研究領域の中では、「赤外分光の高空間分解能（サブナノメートル）化」を発展させるべき革新的な光科学技術として位置付けている。これは既存の分光技術ではカバーできない領域にフォーカスした「究極」を目指す研究である。

この研究の軸は透過走査電子顕微鏡（STEM）と電子エネルギー損失分光（EELS）を組み合わせた STEM-EELS の高度化にある。研究期間内に基礎研究、技術開発、応用研究の 3 項目をバランスよく実施することで目的達成を目指した。EELS で得られる吸収スペクトルの理論的解釈を深めるための基礎研究と検出効率をあげるための技術開発を踏まえ、サブナノメートル空間分解能の同位体検出の実証を行う。さらに開発した手法を用いて、原子レベルでの同位体検出やラベル追跡などこれまでとは全く異なるスケールの同位体科学を切り拓くことが本研究の狙いである。

2. 研究成果

(1)概要

本研究の最大の成果は、サブナノメートルの空間分解能を持つ同位体分析を実証したことである。まず ^{13}C で置換したグラフェンと通常のグラフェン (^{12}C グラフェン) を使い、光学振動モードに起因するピークシフトから検出限界となる空間分解能、エネルギー分解能を実験的に求め、電子線光路の最適化を行った。さらに局所的な同位体の検出を実現するために、グラフェン内部にナノサイズの同位体ドメインを電子顕微鏡内で形成する手法を確立した。これらの手法を組み合わせることで、0.3nm の空間分解で同位体を検出することに成功した。また本手法を応用することで、グラフェンの亀裂を修復する形で埋め込んだ同位体炭素原子が、加熱処理によって自己拡散する様子を捉えることに成功した。これは 1nm 以下の空間分解能で同位体の拡散を捉えた世界初の実験例であり、Nature 誌に掲載されるなど幅広い分野で大きなインパクトとなる成果となった。

基礎的研究では、本手法で得られる振動スペクトルを正しく解釈することを目的に、実証実験と第一原理計算を主体とした理論的考察を行った。主な成果として高エネルギー分解能 EELS における運動量移送の影響の定量的評価が挙げられる。長波長限界における単層グ

ラフェンの電子エネルギー損失スペクトルを高いエネルギーおよび運動量分解能で測定し、準粒子補正と励起子効果 (GW 近似および Bethe-Salpeter 方程式) を考慮した第一原理計算と比較した。これにより、グラフェンのバンド間遷移における励起子効果の影響を定量的評価に成功した。

また研究期間中に領域参加者と議論する中で、レーザー照射下での金属微粒子の挙動観察や、グラフェンの内殻励起子の局所測定など、当初計画していなかった複数の研究についても進展が得られた。

(2) 詳細

＜グラフェン内の同位体拡散の追跡＞

これまでに報告されている電子線を使った振動スペクトルの測定において、空間分解能を制限している最も大きな要因は長距離のクローン相互作用に起因する双極子モーメント散乱である。これを効率的に抑え、逆に振動によって引き起こされる原子核と電子雲の間に働く電荷変調を捉えることで高い空間分解能を得られるはずである。これを実現するために本研究では暗視野電子エネルギー損失分光 (EELS) を採用し、さらにその高度化を目指した。この課題に対して初年度から複数年度にわたって、主にグラフェンを使った実験により高空間分解能同位体検出の実証実験を行った。

まず ^{13}C と ^{12}C からなるメタンガス (純度 99%) を使った化学気相蒸着法により、 ^{12}C および ^{13}C 単層グラフェンを合成した。この同位体グラフェンに対して、初年度に最適化した暗視野 EELS の電子線光路を用い振動スペクトル計測を行った。得られたスペクトルのうち、光学振動モードに起因するピークの S/N 比を統計的に評価し、約 0.3nm の空間分解能かつ、90%以上の信頼度で ^{12}C と ^{13}C をスペクトル的に区別できることを実証した。また ^{12}C と ^{13}C の振動エネルギーのシフトは密度汎関数摂動論に基づく計算によって実験結果に矛盾がないことを確認した。

ここで最適化した暗視野 EELS 法によって局所的な同位体の検出に取り組んだ。まず局所的に同位体を配置するためにグラフェンの亀裂に新たな同位体ドメインをその場観察下で成長させる手法を新たに開発した。この方法では試料を 650°C に昇温した状態で電子線照射することで、亀裂を修復するかたちで新たなドメインを成長させることができる。このときグラフェンの亀裂に存在するシリコン原子が触媒、残留ガスが炭素源として働く。残留ガスの主成分は自然同位体比の炭化水素であることから、もとのグラフェンを ^{13}C で作ることで、 ^{12}C のナノドメインを合成することができる。ここで開発したこの手法はナノサイズの同位体標識の導入手法としても有用である。

上述の試料に対して条件を最適化した暗視野 EELS による同位体検出を行い、約 0.3~0.5nm の空間分解で実際に同位体炭素原子の位置情報をマップすることに成功した。またこの手法は既存の質量分析法などと異なり非破壊で計測できることから、同じ試料の特定位置を繰り返し計測することができる。これによって、同位体ドメインが拡散する様子を捉えることにも成功した。図 1 では同位体ナノドメインの設置後、 600°C で約 2 時間加熱することで同位体炭素原子が完全に拡散することを示したものである。この結果から炭素の自己拡散速度は、これまでに報告されているグラフェン上の不純物原子の拡散速度よりも二桁以上速

いことがわかった。以上すべての内容をまとめた論文が 2022 年に Nature 誌に掲載された。

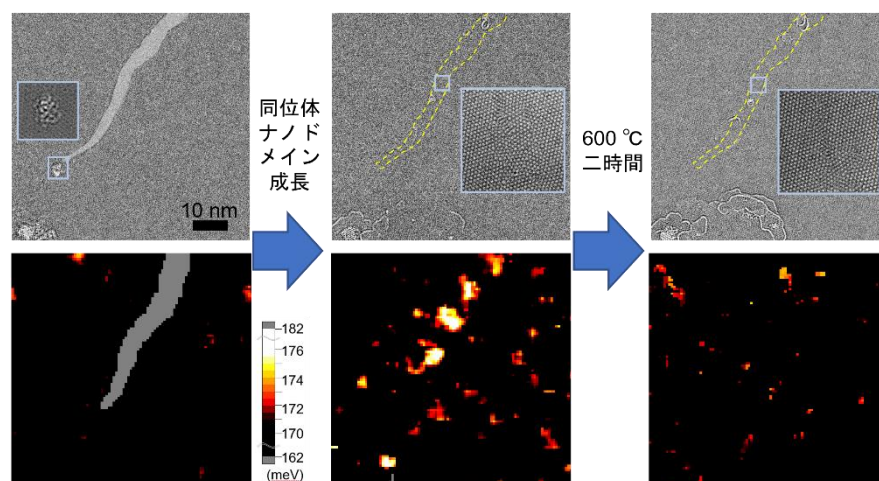


図 1 開発した暗視野 EELS によって捉えたグラフェン内同位体ナノドメインの成長(中央)とその拡散(右)。

<高エネルギー分解能 EELS における運動量移送の影響>

本プロジェクトを進めるうえで、スペクトルの解釈と検出限界の見極めは重要な課題である。そこで基礎研究として高エネルギー分解能 EELS における運動量移送の影響を定量的に評価した。長波長限界における単層グラフェンの電子エネルギー損失スペクトルを高いエネルギーおよび運動量分解能で測定し、ディラック電子の励起ギャップから疑似弾性散乱電子の影響を統計処理によって差し引いた。一連のプロセスで得られたスペクトルは、準粒子補正と励起子効果 (GW 近似および Bethe-Salpeter 方程式) を考慮した第一原理計算とよく一致し、グラフェンのバンド間遷移における励起子効果の影響を定量的に評価することに成功した(図2)。また副次的に励起エネルギーおよび運動量移送が小さい領域(赤外領域かつ長波長限界)では疑似弾性散乱電子の影響が無視できず、正確なピーク位置の特定が困難であることもわかった。これらの知見は今後の同位体分析手法の開発、特に赤外活性をもつ極性材料の計測において重要な課題である。これらの成果をまとめた論文が2023年に NanoLetters に掲載された。

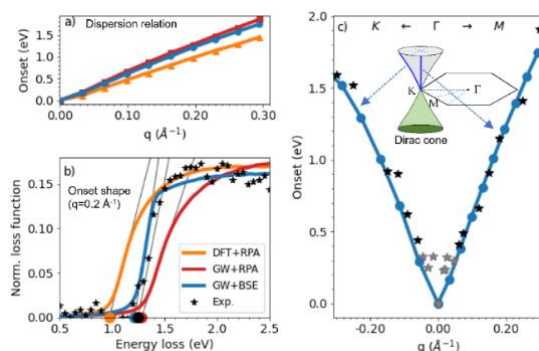


図2 単層グラフェンの高エネルギー・運動量分解能 EELS 測定の例。ディラック電子励起ギャップの分散(左上)、形状(左下)から長波長限界のディラックコーンのスロープを計測可能(右)。

3. 今後の展開

本研究で電子顕微鏡を使った局所同位体検出の実証を行った。この原子レベルの同位体検出技術は材料、生物、医療、環境、地質など幅広い分野で潜在的な需要が高く、各分野で大きなブレークスルーをもたらす可能性がある。今後、本研究で開発した技術が実用化されるためには、さらなる高速化、高感度化といった装置開発に加え、基礎研究の拡充が必要である。

また、本研究ではフォノン分散関係計測をはじめとした、角度分解 EELS を用いた基礎研究にも重点を置いてきた。これまで放射光を使った計測によってバルク材料から得られた情報が、現在では電子顕微鏡を使って1つの量子物体から得ることができるようになってきた。これらの知見はナノスケールにおける固体物理の基礎となるものであり、熱電材料や超電導材料の研究に役立つことが期待されている。

4. 自己評価

当初の研究実施体制からはいくつかの変更があったが、その中でサブナノメートルの空間分解能を持つ同位体検出という当初の目的が達成され、大きな成果につながったことは高い評価に値すると考えている。また幅広い分野の研究コミュニティとのつながりが強化され、今回得られた成果が次の応用へと発展していることから、本研究の波及効果についても今後さらに高まっていくと期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 6件

1. Ryosuke Senga*, Yung-Chang Lin, Shigeyuki Morishita, Ryuichi Kato, Takatoshi Yamada, Masataka Hasegawa, Kazu Suenaga* “Imaging of isotope diffusion using atomic-scale vibrational spectroscopy” Nature 603 (2022) 68-72

暗視野 EELS を用いた独自の手法を用い、 ^{12}C と ^{13}C をサブナノメートルの空間分解能で区別することに成功した。これにより ^{13}C グラフェン中に埋め込まれた ^{12}C 炭素原子の同位体イメージングと、自己拡散のモニタリングを原子レベルで行うことに成功した。本研究で開発したイメージング技術は、将来の同位体エンジニアリングにつながる重要な技術である。

2. Alberto Guandalini, Ryosuke Senga, Yung-Chang Lin, Kazu Suenaga, Andrea Ferretti, Daniele Varsano, Andrea Recchia, Paolo Barone, Francesco Mauri, Thomas Pichler, Christian Kramberger “Excitonic effects in energy loss spectra of freestanding graphene” Nano Letters 23 (2023) 11835-11841

本研究では EELS の測定結果と第一原理計算を比較することにより、運動量が有限である自立グラフェンの電子励起における多体効果の重要性を解明した。準粒子 (QP) 補正と励起

子効果が、EELS スペクトルの記述において、実験との定量的な一致を得るために不可欠であり、励起子効果によって、オンセットとプラズモンの両方の位置、分散、形状が大きく影響を受けることを定量的に明らかにした。

3.

(2) 特許出願

研究期間全出願件数： 0 件 (特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(招待講演) R. Senga “Nanoscale isotope imaging using transmission electron microscopy”
International symposium for young scientist in state-of-the-art electron microscopy (2022/05/10)

(招待講演) 千賀亮典 “EELS を使ったサブナノメートル同位体分析” 第 25 回 XAFS 討論会
(2022/08/03)

(招待講演) R. Senga “Nanoscale isotope imaging by vibrational spectroscopy” 20th International
Microscopy Congress (2023/09/11)

(招待講演) R. Senga “Nanoscale optical and vibrational spectroscopy in a monochromatic TEM”
International Conference on Powder and Powder Metallurgy 2023 (2023/10/18)

(プレスリリース) ”同位体を原子レベルで識別・可視化することに成功” (2022/03/03)
(https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2022/pr20220303/pr20220303.html)