

氏名・(本籍)	さとうようへい 佐藤庸平
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2313号
学位授与年月日	平成19年3月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学位論文題目	透過型高分解能EELS顕微鏡によるナノスケール1次元構造物質の電子構造の研究
論文審査委員	(主査) 教授 岩佐義宏 教授 寺内正己, 谷垣勝己, 斎藤理一郎 助教授 津田健治

論文目次

- 第1章 序論
- 第2章 電子エネルギー損失分光(EELS)の理論
- 第3章 高分解能EELS電子顕微鏡
- 第4章 カーボンナノチューブの電子構造の研究
- 第5章 シリコンナノワイヤーの電子構造の研究
- 第6章 ボロンナノベルトの電子構造の研究
- 第7章 結論

論文内容要旨

ナノチューブ, ナノワイヤーなどナノスケール1次元構造物質は, 直径や構造に依存してバルクとは異なる電子構造を示す。このような電子構造は走査トンネル分光測定やその他の分光測定において観測されている。透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた電子エネルギー損失分光(EELS)測定においても, 1本のナノチューブやナノワイヤーからの測定が報告されている[1-3]。しかし, ナノスケール構造に起因する電子構造はフェルミ準位近傍で顕著に現れるため, バルクとは異なる電子構造の測定にはこれまでよりもさらに低エネルギー損失領域を高エネルギー分解能で測定する必要がある。TEMを用いたEELS測定は, 1次元ナノ物質の構造を直接観察することができるため, 構造や直径に対応した電子状態の情報を引き出すことができれば, ナノマテリアルの分析方法として有力な手段になる。

本研究では, ナノスケール1次元構造物質であるカーボンナノチューブ(CNT), シリコンナノワイヤー(SiNW)の構造と電子状態の測定を行い, 1次元構造に起因した電子状態の測定を試みる。また電子構造が明らかになっていないボロンナノベルト(BNB)1本から内殻電子励起スペクトルの測定を行い, TEMを用いた軟X線発光分光(XES)測定の結果と併せてBNBのバンドギャップの見積もりを行う。

1. 二層CNT・単層CNTの構造・電子構造の研究

二層CNT (DWCNT) 1本から測定した電子回折図形とシミュレーションとの比較から、このDWCNTの構造を決めるカイラル指数の決定を行い、同じDWCNTからEELS測定を行った。この結果van Hove特異点に対応すると思われるスペクトル構造の観測にTEMとしては初めて成功したがS/Nが十分ではなかった。S/Nを向上させるために測定条件の見直しを行うと同時に、拡張型Tight-Binding(ETB)法で計算した結合状態密度(JDOS)との比較を行った。その結果DWCNT1本から測定したEELSスペクトルと電子回折図形の解析から決定したカイラル指数より計算したETB-JDOSのピークのエネルギー位置が良い一致を示した。単層CNT 1本からもEELS測定を行い、得られたスペクトルとETB-JDOSとの比較を行ったが同様に良い一致を示した。

この実験結果より、TEMを用いてDWCNT 1本からvan Hove特異点によるバンド間遷移に対応したスペクトル構造の観測に初めて成功した。またこれらの結果から、DWCNTやSWCNTなど1本から測定したEELSスペクトルの構造は光の吸収スペクトルに対応していることが明らかになった。通常、バルク試料から測定したEELSスペクトルはバンド間遷移によるスペクトル構造を直接観測することはできない。それはバルク試料内では価電子の遮蔽効果により、プラズモン励起が支配的だからである。1本のCNTからのEELS測定では、励起される価電子数が少ないために、遮蔽効果が減少しバンド間遷移を直接観測することができると考えられる。このことはナノスケールマテリアルのEELS測定では、光の吸収スペクトルと同じ解釈が可能であることを示している。

2. SiNWの電子構造の研究

直径が異なるSiNW1本からEELS測定を行った結果、直径が20nm以下になると体積プラズモン強度が減少し、相対的に表面プラズモンとバンド間遷移によるスペクトル構造が明確に観測された。直径10nm以下ではバンド間遷移によるスペクトル構造がより顕著に現れ、光の吸収スペクトルと同様のスペクトル構造を3.5eV, 4.2eV付近に観測した。これは、CNTと同様に直径が細くなったことによる価電子の遮蔽効果が減少したことが原因と考えられる。さらに直径が10nm以下のSiNWのEELSスペクトルでは、2つのスペクトル構造のうち3.5eV付近のスペクトル構造が直径の減少とともに高エネルギー側へシフトする様子が観測された。これはSiNWの直径の減少に伴って現れる量子閉じ込め効果による電子構造の変化であると考えられ、報告されている理論計算と同じ傾向を示しており、ナノスケール幅の構造に起因する電子構造をTEMを用いてはじめて観測した。

3. BNBの電子構造の研究

近年、alpha-tetragonal-boron(alpha-t-B)と同じ構造のボロンワイヤー状物質 (ボロンナノベルト:BNB) が作製された[4]。alpha-t-B結晶は不純物を含まない試料の作製が困難であるため、実験的な電子構造の測定は報告されていない。BNBは不純物が含まれていないalpha-t-B結晶と考えられている。KiriharaらによりBNBの電気伝導測定が報告され、半導体であることが報告された[5]。しかし、alpha-t-Bは理論的に価電子帯にフェルミ準位を持つ金属と予想されている。そこでBNBの電子構造を明らかにする目的で、1本からのEELS測定を行いXES測定の結果と併せて、伝導帯・価電子帯のDOS分布の測定を行った。

直径40nmのBNBから測定した内殻電子励起スペクトルとbeta-rhombohedral-boron(beta-r-B)のスペクトルを比較した。その結果、BNBの強度立ち上がりがbeta-r-Bよりも1.4eV低エネルギー側で観測された。TerauchiらによってBNBの軟X線発光測定がなされ[6]、その結果価電子帯の最高占有軌道のエネルギー位置はbeta-r-Bとほとんど変わらないことが報告されている。beta-r-Bのバンドギャップが1.6eVであることが知られており、これらの結果からBNBはバンドギャップが0.2eVの半導体であることがわかった。この

結果はKiriharaらの測定の結果ともほぼ一致した。

本研究のまとめ

CNTやSiNW1本からEELS測定を行い、ナノスケール構造に起因する電子構造を測定することができた。CNTやSiNWなどのナノスケール材料から得られるスペクトルは吸収スペクトルとしての解釈が可能であることを明らかにした。また、これまで実験的に電子構造の測定が明らかにされていないBNB1本からのEELS測定を行い0.2eVのバンドギャップを持つ半導体であることを示した。

ナノスケール1次元構造物質1本1本から構造の測定を行い、それに対応した物性をTEMをベースとした分光手法による評価に初めて成功した。

文献

- [1]R. Kuzuo, et al.:J. J. Appl. Phys., 31 L1484(1992).
- [2]O. Stephan et al.:Phys. Rev. B, 66 155422 (2002).
- [3]B. W. Reed et al.:Phys. Rev. B, 60 5641 (1999).
- [4]Z. Wang et al.:Chem. Phys. Lett. 368 663 (2003)
- [5]K. Kirihara et al.:Appl. Phys. Lett., 86 212101 (2005).
- [6]M. Terauchi et al.:日本物理学会 2003年春.

論文審査の結果の要旨

佐藤庸平君提出の論文は、TEMを用いたEELS測定は、1次元ナノ物質の構造を直接観察することができるため、構造や直径に対応した電子状態の情報を引き出すことができれば、ナノマテリアルの分析方法として有力な手段になるとの考えから、誰も成功していない“TEM-EELSによるCNTの構造同定と、その構造に特有な電子構造の特定”という、物質構造－電子状態の一貫した研究手法の検証と確立を目的としたものである。博士論文の内容は、

- (1) TEM-EELS装置の検出系の改良
- (2) CNT一本一本の構造・電子構造の研究
- (3) Siナノワイヤの構造・電子構造の研究
- (4) ボロンナノベルトの電子構造の研究（本審査では割愛）

である。これ以外に、金属ドーパブルクボロンの物性研究（共同研究）がある。

1. CNTの構造・電子構造の研究

・電子回折図形、シミュレーションから一義的にCNT一本一本のカイラルを決定。
・決定したカイラルからJDOSを計算し、同じCNT一本から測定したEELSスペクトルを比較し、van Hove特異点に対応するスペクトル構造が観測できていることを確認（EELSの分野では世界で初めて成功）。CNTなど1本から測定したEELSスペクトルの構造は光の吸収スペクトルに対応していることを実験的に示した。

CNTのEELS測定は、現在でもバルクグラファイトの誘電関数を用いた議論しか行われておらず、バルクと異なる電子状態を1本のCNTから構造と共に特定した初めての研究成果である。

2. SiNWの電子構造の研究

直径が異なるSiNW一本一本からEELS測定を行った。直径10nm以下ではバンド間遷移によるスペクトル構造がより顕著に現れ、3.5eV付近のスペクトル構造が直径の減少とともに高エネルギー側へシフトする様子が観測された。この結果は、報告されている理論計算と同じ傾向を示した。ナノスケール幅の構造に起因する電子構造をTEMを用いてはじめて観測したものであり、CNTでの研究手法の有効性を確認した。

3. BNBの電子構造の研究

理論的に価電子帯にフェルミ準位を持つ金属と予想されている α -t-B構造をもつBナノベルト一本一本のEELS測定を行った。報告されているX線発光分光測定の結果と併せて、伝導帯・価電子帯のDOS分布の測定を行い、BNBはバンドギャップが0.2eVの半導体であること明らかにした。

以上の研究は、ナノスケール1次元構造物質1本1本から構造の測定を行い、それに対応した物性をTEMをベースとした分光手法による評価に初めて成功したものであり、“TEM-EELSによる構造同定と、その構造に特有な電子構造の特定”という研究手法の有効性を実証したものである。ナノスケール構造に起因する電子構造をマクロな領域から測定するのではなく、局所の構造を特定・確認し、その領域の物性研究を行う必要性は高まっており、本研究の結果は非常に重要な意味を持っている。

以上の内容は、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、佐藤庸平君提出の博士論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。