



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	収差補正透過電子顕微鏡によるFree-standingグラフェンの3次元原子分解能イメージング [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	瀬川, 裕大
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14672号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83206
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuhiro_Segawa_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 瀬川 裕大

学 位 論 文 題 名

収差補正透過電子顕微鏡による Free-standing グラフェンの 3 次元原子分解能イメージング
(3D atomic resolved imaging of free-standing graphene by using aberration-corrected TEM)

物質の物理・化学的な性質を明らかにし、応用へ展開するためには、原子が識別できる高い空間分解能で 3 次元的な構造を解明することが重要である。原子が周期的に並ぶ結晶の場合には、X 線または電子による回折現象を利用した結晶構造解析手法が確立しているが、周期性の無い構造を持つ物質に対しては原子分解能で構造を求めることは一般的には難しい。電子顕微鏡を用いるイメージングでは、収差補正技術の飛躍的な進展によって、非周期な物質に対しても、電子線の入射方向に垂直な x-y 面内の空間分解能は 0.5 Å に達しており、原子 1 つ 1 つを識別することが可能である。しかし、z 方向については高分解能でイメージングすることは難しく、新たな手法による高分解能化が求められている。

例えば、炭素原子一層から構成されるグラフェンは完全な 2 次元平面ではなく、平面から外れたリップルと呼ばれる 3 次元構造をとることが、J. C. Meyer らの実験によって明らかにされている。彼らは、基板に支えられていない宙吊りにした Free-standing な単層グラフェンの電子線回折パターンの解析から、平均的な高さと同方向のサイズがそれぞれ、0.5 nm、5 nm 程度であると報告している。しかし、解析結果は回折パターンによって得られたものであるため、実空間の平均構造であることに課題が残っている。リップルがグラフェンの基本的な性質に影響を与えていることは理論、実験の両方から指摘されているが、リップルの 3 次元構造については、動的、静的、サイズ依存性などの議論が続いている。リップル構造が生じる要因は、グラフェンの 2 次元結晶としての安定性を維持するための内因性、転位や原子空孔などの欠陥や試料固定の境界条件などによる外因性の両面からの影響が考察されている。走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で単層グラフェン内の 1 つの炭素原子の高さ方向の移動を観測した研究では、炭素原子が数十秒のオーダーで数十 Å 移動したと報告している。一方で、SPM を用いた他の研究では、1 つの炭素原子がナノ秒のオーダーで約 1 Å 振動し続けたと報告している。SPM では Free-standing グラフェンが探針一試料間に働く力によって容易に変形する可能性があること、試料の境界条件によって得られる結果が異なるなどによって、グラフェンの性質にリップル構造が与える影響について統一的な理解が出来ていないのが現状である。またグラフェンは、膜内に数 nm² サイズの穴を開けた DNA シーケンサーや、金属単原子触媒のサポート材料など、さまざまな分野への応用が期待されているが、グラフェンの 3 次元構造を実験的に明らかにすることは応用の観点からも重要な課題であると云える。

以上を背景に、本論文では、電子顕微鏡において、z 方向に対しても原子分解能で 3 次元イメージングが可能な新たな手法を提案し、実験によりその有効性を検証することを目的とした。透過電子顕微鏡 (TEM) では、原子による電子の散乱波の干渉を利用してイメージングするために、得られる TEM 像のコントラストは、試料の高さ (z) に対しても敏感に変化する。そこで、試料の高さのみが異なる一連の TEM 像をシミュレーションし、実験で得られた TEM 像とシミュレーション像を比較することで、実際の試料の高さを求める手法を考案した。次に、その手法の有効性を Free-standing グラフェンを用いた実験により検証し、グラフェンの 3 次元構造に関する新たな知見を得た。

本論文は以下の全 7 章から構成される。

第 1 章では、本論文の背景を述べる。TEM の分解能向上の歴史と 3 次元イメージング手法について説明する。また、グラフェンのリップル構造の存在を明らかにした研究から始まったグラフェ

ンの 3 次元構造解析や、グラフェンの応用利用に関する研究を紹介する。背景を踏まえ、研究の目的を述べる。

第 2 章では、本研究において必要な基礎的事項をまとめる。実験装置である収差補正 TEM の結像原理やシミュレーション像の計算方法であるマルチスライス計算法などについて説明する。

第 3 章では、開発した新たな 3 次元イメージング手法のプロセスと計算機シミュレーションによる手法の検証結果を述べる。この手法は、1 枚の 2 次元 TEM 像をシミュレーション像と比較することで 3 次元イメージングを行う。3 次元構造を持たせた単層グラフェン原子モデルについて、その構造を再構成できることをシミュレーションによって確認した。単層グラフェンの場合には傾斜 20° 程度までであれば、誤差 $\pm 1 \text{ \AA}$ の精度で 3 次元イメージングが可能であることがわかった。

第 4 章では、本手法を実際の Free-standing 単層グラフェンに適用した結果を示す。独自の CVD 装置とレシピで pristine な単層グラフェンを作成した。収差補正 TEM を用いて 1 秒の電子線照射時間、4 秒間隔で連続的に取得した 15 枚のスルーフォーカス TEM 像の解析を行なった。実験データとシミュレーション像の定量的な比較がジャストフォーカスを挟んで約 $100 \text{ \AA}$ にわたって可能であり、3 次元構造の時間変化にも対応できることを確認した。3 次元イメージング結果は、観察中の 70 秒間に試料全体が約 $60 \text{ \AA}$ 上昇したことを示した。この上昇は AFM による追加実験で裏付けることができた。さらに、リップル構造がグラフェンを構成する六員環に由来した 3 つの方向の正弦波で近似可能であることを初めて明らかにした。

第 5 章では、グラフェン上に数 nm^2 サイズの穴とコンタミが担持している単層グラフェンの 3 次元イメージング結果を示す。同領域の連続 TEM 像を 60 秒間で 21 枚取得し、グラフェンの 3 次元構造の変化と穴、コンタミの形状の変化を調べた。この試料の穴の構造が変化する付近の六員環は、60 秒間に $7\text{--}8 \text{ \AA}$ 変動することがわかった。この結果は安定している領域の六員環の高さ変動の約 2 倍であり、有意に差が現れた。

第 6 章では、作成したグラフェンに白金単原子をスパッタリングした試料について、原子配置と電子状態を解析した結果を示す。走査型透過電子顕微鏡 (STEM) と電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いて、単層グラフェンだけでなく、その上に積層した炭素 (C) に吸着した白金 (Pt)、窒素 (N) の原子配置を実験的に明らかにした。Pt および N 原子は、欠陥の無い単層グラフェン上ではなく、ナノグラフェンのステップエッジ近傍に多く吸着することがわかった。さらに、実験で得られた原子配置をモデルとして、密度汎関数理論 (DFT) 計算を行った。ステップエッジで N が Pt と C の結合を強化し、Pt 単原子の安定性を高めることを確認した。N 原子がステップエッジ上の Pt 単原子の $5d_{xy}$ 軌道の占有数を減少させ、 $5d_{yz}$ 軌道の占有数を増加させるためであることがわかった。

第 7 章では、本研究で得られた新たな知見をまとめ、今後の展望について述べる。

本論文では、1 枚の 2 次元収差補正 TEM 像から 3 次元イメージングが可能な新たな手法を開発し、Free-standing グラフェンに適用することで、その有効性を実証した。本手法は、実験条件を導入したシミュレーション像を得ることができれば単層グラフェン以外の試料にも適用可能であり、STEM や EELS を組み合わせることで、今後さらに発展した 3 次元原子分解能イメージングが期待できる。