



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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 瀬川 裕大

審査担当者 主 査 教 授 郷原 一壽
 副 査 教 授 柴山 環樹
 副 査 教 授 折原 宏

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 次元的な構造を知ることが非常に重要となる。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、周期性のない非周期な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。電子顕微鏡によ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、電子線の入射する z 方向に垂直な x - y 面内では原子 1 つ 1 つを識別することが可能であり、空間分解能は $0.5 \text{ \AA}$ に達している。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が一般的には難しく、新たな手法による z 方向の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明らかにされているが、電子回折パターンの解析によって得られた構造であるため、実空間の平均構造の理解に留まっている。そのため、リップルを生ずる要因、動いているのか止まっているのか、サイズなどについて多くの議論がある。グラフェンは、さまざまな分野への応用が期待されているが、リップルの 3 次元構造を実験的に明らかにすることは基本的かつ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て研究を行った。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ことができる。そこで、TEM 像のコントラストが、試料の高さに対しても敏感に変化することを応用し、2 次元の TEM 像から高さ情報を含む 3 次元の構造を求める新たな手法を考案した。この手法をグラフェンに適用してその有効性を実験的に検証し、グラフェンの 3 次元構造に関する新たな知見を得た。

第 1 章では、TEM の分解能向上の歴史と 3 次元イメージング手法、グラフェンのリップルの 3 次元構造に関する研究についてまとめ、本研究の背景、目的、本論文の構成について説明した。

第 2 章では、本研究において必要な基礎的事項、実験装置である収差補正 TEM など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した。

第 3 章では、1 枚の TEM 像の位相コントラストをシミュレーション像と比較することで 3 次元構造を得る新たな 3 次元イメージング手法について説明した。リップルのある単層グラフェンの 3 次元原子モデルについて、1 枚の TEM 像から 3 次元の構造を原子分解能で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ことを説明した。

第4章では、本手法を Free-standing 単層グラフェンに適用した実験結果を説明した。独自の CVD 装置と合成法によって単層グラフェンを作成し、収差補正 TEM を用いたスルーフォーカス TEM 像の解析を行なった。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 Å 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説明している。

第5章では、グラフェン上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した。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、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7-8 Å 変動することを説明した。

第6章では、グラフェンに白金単原子を窒素雰囲気中で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した。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に吸着した白金、窒素の3次元原子配置を実験的に明らかにし、密度汎関数理論 (DFT) 計算を行い、電子状態について説明した。

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、本研究全体の総括を行った。

これを要するに、著者は電子顕微鏡の新規な高分解能3次元イメージング手法を開発し、その有効性を実験によって検証し新たな知見を得た。このことは、物質の構造を原子レベルで解明する新たな学問を開拓することに貢献するとともに、応用物理学の発展に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。