

氏名	狩野 絵美
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博甲第 8052 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	<i>In situ</i> TEM Observation of Metal-Graphene Interaction (金属-グラフェン相互作用のその場 TEM 観察)

主査	筑波大学	教授(連係大学院)	理学博士	関口 隆史
副査	筑波大学	教授	理学博士	中村 潤児
副査	筑波大学	准教授(連係大学院)	博士(理学)	唐 捷
副査	筑波大学	准教授(連係大学院)	博士(工学)	橋本 綾子
副査	物質・材料研究機構	主席研究員	博士(工学)	竹口 雅樹

## 論文の要旨

審査対象論文は、グラフェンと金属原子との相互作用を解明することを目的とし、それらの構造や挙動を透過型電子顕微鏡 (TEM) により原子分解能観察し、詳細な解析と考察を加えたものである。Auを除く多くの遷移金属ナノ粒子や原子が、グラフェンをエッチングすることは、すでに報告がされている。本研究では、Cとの結合エネルギーの観点から、Cu原子を中心に、PtやAu原子と比較しながら、実験観察、解析、さらに考察をしている。構造や動的な挙動の高分解能観察が成功したことにより、電子線照射下でCu原子がグラフェンの構造変形を促進させること、また、カルビンや二次元酸化物などの新規低次元構造を形成させることを見出している。また、理論計算結果や電子線の影響の議論と合わせ解析し、原子レベルでの構造変形過程も明らかにしている。さらに、PtやAu原子についても同様の実験を行い、Cuとの差異や特異性を議論している。

本論文は、6つのChapterから成っており、各章の概要は次の通りである。

Chapter 1 では、本研究の背景として、グラフェンに関する研究、特に、電子顕微鏡による研究の動向がまとめられ、本論文の目的や概要が述べられている。グラフェンはC原子が六員環状に結合してできた単原子層の二次元シートであり、優れた電氣的・機械的特性を有することから、次世代エレクトロニクス材料などとして期待されている。グラフェンの欠陥構造やドーパ金属原子が、グラフェンの特性に影響を与えることから、広く注目されている。しかし、グラフェンと金属原子間の相互作用や構造に関する研究は、グラフェンの特性制御のためには必要不可欠であるにも関わらず、実験的な難しさから、世界的にもまだ始まったばかりである。そこで、本論文で

は、グラフェンのCVD法でも用いられるCuに注目し、(1) 金属ドーピンググラフェンの構造を原子分解能で解明すること、(2) PtやAu原子と比較し、電子線照射で誘起されるグラフェン構造の変形をその場観察により解明すること、(3) グラフェン上での新規低次元構造体の形成過程を明らかにすることを目的としている。

Chapter2では、本学位論文研究を遂行するに当たって重要な技術であるCVDグラフェンの転写技術と電子顕微鏡観察技術について、作製・観察条件を含めて説明している。転写条件の検討や加熱処理をすることで、観察に適した清浄なグラフェンを作製することに成功している。また、球面収差補正機構の付いたTEMを用いることで、グラフェンの高分解能観察を可能にしている。観察に用いた80 kVという加速電圧は、欠陥のないグラフェン中のC原子をはじき出すのに必要とされる値よりは低い。欠陥やエッジ、吸着原子の存在下では様々な構造変形が生じる加速電圧である。本研究では、これを利用し、電子線照射を駆動力としたグラフェンの構造変化やグラフェン上のクラスターの形成・変形過程を観察している。本章では、電子線照射の影響について理論的に議論し、本研究で観察される現象の駆動力は、熱ではなく、主に電子線であるとしている。

Chapter3は、Cuドーピンググラフェンの加熱その場TEM観察により、Cu単原子がグラフェン中の近傍のC原子の置換を誘起させ、構造を編みなおす作用を持つことを世界で初めて明らかにしている。本章では、まず、Cu原子と隣接したC原子が容易に回転・置換を起こした原因を、Cu-C間とC-C間の結合エネルギーの差で説明している。次に、密度汎関数理論 (DFT) 計算によっても検証しており、Cu原子近傍ではC原子の回転のエネルギー障壁が著しく低下することを述べている。また、構造変形の種類別に観察された回数を測定し、Cu原子近傍でのC原子の変形が多いのに対し、Cu原子自体の動きは少ないことを見出している。電子が試料に衝突し弾性散乱すると、散乱角と質量に依存したエネルギーが移動するが、その遷移エネルギーは質量に反比例することが分かっている。そのため、CはCuと比べて電子線による影響を受けやすく、変形の主な駆動力となったと考察している。

Chapter4は、グラフェンのエッジにおけるCu、Pt、Au原子の挙動をTEM観察し、加熱環境下で、Cu原子はグラフェンの修復、Pt原子はエッチングという異なる変形を起こすことを発見している。これらの挙動を、金属原子とC原子との結合エネルギーの差異から考察している。Pt原子はエッジの空孔に入り込み、隣接したC原子と強く結合してエッジ全体に歪みを導入するため、Pt原子から数原子離れたC原子が優先的に電子線により弾き出されてエッチングが進行すると説明している。Au原子はC原子との結合が弱いため、自身が安定せず表層を素早く拡散する。Cu原子の結合エネルギーは、それらの中間の大きさであるため、自身は変化せず、エッジにおいても周囲のC原子の回転を促進させ、欠陥を元の六員環構造へと修復し、さらに余剰C原子を吸着して新たな層を形成させることができると説明している。

Chapter5と6では、グラフェン上でCuなどの単原子の存在により新規低次元構造体が形成される過程をその場観察して、構造を解析している。Chapter5では、Cのみで構成された原子一つ分の幅・厚みを持つ一次元的な物質で、sp又はsp<sup>2</sup>結合によって強く結合した直鎖構造を取るカルビンの形成過程を観察している。グラフェンやCNTよりも優れた機械的特性や他の物質では見られない特異的な磁気特性・電気特性が理論計算により予測されているが、カルビンの量産技術は確

立されていない。本学位論文では、Pt, Cu原子がグラフェン上を拡散するC原子の吸着サイトとなることで、カルビンが形成されることを発見している。また、Ptと比較すると、Cu原子存在下では高頻度かつ短時間でカルビンが形成されたが、形成されたカルビンは直線状でも静止せず自由に動き回ることも述べている。これも、金属原子とカルビンの原料となるC原子との相互作用の差異によるものと考察している。Cu原子はC原子同士の結合・変形を促進させるため、カルビンを形成しやすくも、構造を保持する力は弱く、一方、Pt原子はC原子と強く結合するために、形成されたPt終端カルビンは安定的であると推測している。

Chapter6では、グラフェン上で酸化銅が自律的に二次元結晶構造を形成する過程を捉え、その構造安定性や特性について理論計算と合わせて解析している。近年の理論研究によれば、非層状物質であるウルツ鉱や立方晶も膜厚を非常に薄くすると表面構造が変化し、二次元層状構造に変化すると予測されているが、三次元結晶である金属や金属酸化物が二次元構造を持つという実験的な報告例は非常に少ない。本論文では、室温のCu蒸着グラフェンに対し、走査型TEMによる構造解析や電子エネルギー損失分光法による化学分析を行い、酸化銅の二次元クラスターが形成されることを発見している。また、複数の構造モデルに対してDFT構造最適化計算を行い、Cuの正方形格子の中央にO原子が入った構造が最も安定であることも検証している。

最後、本研究の総括と将来への展望が述べられている。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文は、CVDグラフェンの転写技術と電子顕微鏡観察技術を駆使することで、実験的には困難とされていたグラフェンと金属原子の構造や挙動を原子レベルでその場観察することに成功した。それにより、電子線照射下で、Cu原子がグラフェンの構造変形を起こさせ、グラフェンの編みなおしやエッジの修復をすること、一方、Ptは周辺グラフェンのエッチングを促進すること、そして、グラフェン上ではカルビンや二次元酸化物の新規低次元構造を自己組織的に形成させることを世界で初めて明らかにした。さらに、これらの現象をC原子と金属原子の結合エネルギーで説明し、グラフェンと金属元素の相互作用について考察している。基礎的な知見で、電子線照射が駆動力ではあるが、将来的には、グラフェンの合成や特性制御の発展などに広く貢献できると思われる。よって、本学位論文は、博士（工学）を授与するに十分な内容であると認められる。

〔最終試験結果〕

平成 29 年 2 月 13 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。