

グラフェンエッジの単原子スペクトル と単原子イメージング

Atomic Spectroscopy and Imaging of Graphene Edge

越 野 雅 至, 末 永 和 知

Masanori Koshino and Kazutomo Suenaga

産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センターカーボン
計測評価チーム

要 旨 たった一つの原子の種類とその電子状態を知るためには、その原子だけと相互作用した電子のエネルギー分布を測定すればよい。今回、炭素が六角形に並んだ一枚のグラフェンシートの端にある原子イメージングとその原子からのスペクトル分析を行った。特に同じ炭素原子でもその結合状態が異なると内殻スペクトルに違いが生じ、エネルギー損失吸収端微細構造 (ELNES) に未知のピークとして現れてくることが分かった。

キーワード：グラフェンエッジ，単原子イメージング，単原子スペクトル，エネルギー損失吸収端微細構造，第一原理計算

1. はじめに

グラフェンは2010年のノーベル物理学賞など、今話題の物質の一つである。たった1枚の炭素原子からなるグラフェンシートは太陽電池の透明電極、半導体トランジスタ、通信や他のナノスケールエレクトロニクス用の同調可能光変調素子としての利用が検討されている。一方で、グラフェン応用の鍵は、その構造制御にあるとも言われている。特にグラフェンの端 (エッジ) の構造は、均一な内部構造とは異なるとも言われ、その詳細な解釈が求められている¹⁾。グラフェン境界の原子配置は、これまで走査プローブ顕微鏡法 (scanning probe microscopy, SPM)²⁾ や透過型電子顕微鏡法 (transmission electron microscopy, TEM)^{3~5)} で調べられてきたが、1枚のグラフェンシートの原子を1個ずつ見ながらその電子状態を測定することは、2010年まで実現していなかった⁶⁾。これまでの原子一つからの元素分析と言えば、コントラストを単純に比較する環状暗視野 (Annular dark field, ADF) 法や⁷⁾、元素に由来したピークを比較する電子エネルギー損失分光法

(Electron energy-loss spectroscopy, EELS)^{8,9)} が用いられてきた。しかし、炭素など軽元素からの信号は極端に弱く、また試料が損傷するため、有機物のような同じ炭素でできた物質中の原子一つに対して、結合に関する有用な情報を得ることはできなかった。今回我々は、グラフェンエッジの炭素原子一つずつからの情報を得るための実験をデザインし、たった一つの原子からの電子状態を得ることに成功した。

2. 試料作製と装置

電子顕微鏡観察用のグラフェン試料は、NT-MDT社から購入した合成高配向性グラファイト (HOPG) を用いた。スコッチテープで HOPG の薄片を剥がし、電子顕微鏡用のマイクログリッドを貼った TEM メッシュ (Quantifoil 社製) に固定した。走査透過型電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscopy, STEM) は、日本電子製 DELTA コレクタを搭載した JEM-2100F 透過型電子顕微鏡 (15–60 kV 対応)¹⁰⁾ を加速電圧 60 kV に設定して使用した。冷陰極電界放出電子銃 (Cold field emission gun, cold FEG: W (100)) のゼロロスエネルギー分解能は約 0.4 eV で、約 0.1 nm の電子プローブ直径と 20 pA の電流値で使用した。エネルギー損失吸収端微細構造 (energy-loss near edge structures, ELNES) の分析には、15 ~ 60 kV に対応した Gatan 社製イメージングフィルター検出器 (GIF Quantum)¹¹⁾ を用いた。入射電子プローブの収束角は 30 mrad、取り込み角 40–50 mrad よりも内側に散乱された電子を EELS の取得に、外側に散乱された電子を ADF 像の結像に用いた。原子位置の特定とスペクトルの測定は、spectrum-image モードと spectrum-line モードを用いた¹²⁾。一つの spectrum-image モードでは $12 \times 12 = 144$ 個のスペクトルを得た。一方、spectrum-line モードでは、100 個のスペクトルを取得した。各スペクトルの取得には 0.1 ~ 1.0 秒を設定した。

3. 炭素 K 殻 ELNES のシミュレーション

炭素 K 殻スペクトルは近似的に内殻 1s 軌道から非占有の 2p 軌道への遷移エネルギーに対応すると考えられる。グラフェンエッジの炭素原子上のエネルギーレベルと部分状態密度 (PDOS) を算出するため第一原理計算を行った。離散変分 (discrete variance, DV)-X α 法により、電荷のつじつまを合わせる繰り返し計算 (Self consistent charge: SCC) を行い、エネルギーレベルと非占有の炭素 2p 軌道の PDOS を求めた。炭素 K 殻の閾エネルギーは、遷移状態近似 (内殻準位から 0.5 個の電子を取り除いて非占有軌道に入れる) に基づいた core-hole 効果を取り入れて算出した^{13~15)}。一個の水素で修飾された Klein 端 (i)^{16,17)}、zigzag 端 (ii-i) そして armchair 端 (ii-ii) を持つモデル分子を初期構造とした⁶⁾。3 配位の炭素が集まった (バルク) 領域 (iii) は、これらのモデル分子の中央に位置する、最も端からの影響が小さい炭素原子を平均して算出した。

〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5
TEL: 029-861-6850
E-mail: m-koshino@aist.go.jp
2011 年 5 月 21 日受付

4. 単層グラフェンの単原子イメージングと単原子スペクトル

本研究で用いた 60 kV の加速電圧は、グラファイト炭素の弾き飛ばし（ノックオン）のダメージが起こるエネルギー（144 kV 相当）¹⁸⁾ よりもずっと低い値であり、グラフェン内部のバルク炭素原子はほぼ安定に存在する。これは低加速 STEM のメリットの一つである。電圧を下げると分解能も下がってしまうが、照射系の収差補正を行うことで、実験的な空間分解能は 0.106 nm に達した。

図 1a は単層グラフェンエッジ領域の典型的な ADF 像である。図中右側の白い六角形のネットワークはバルク領域の 3 配位した炭素原子に相当する。画像処理¹⁹⁾ をした図 1b では、約 0.14 nm 離れた炭素がはっきりと識別できる。加速電圧が低いにもかかわらず、同じ視野を繰り返しスキャンしていると、だんだんと端の炭素原子が削れてなくなってしまう。また、エッジ領域の網目構造は、正六角形からかなり乱れている。つまり 60 kV の加速電圧で強いビームでスキャンすると、グラフェンエッジの炭素は、弾き飛ばされたり、動き回ったりするため、原子位置を完全に特定することは非常に難しい。エッジ原子の電子状態を調べるため、図 1b のように 2ヶ所のグラフェンエッジ（赤 i と青 ii）とバルク原子（緑 iii）から得られた 3 つの特徴的な炭素 K(1s)-殻の ELNES を図 1c に比較してみた。図 1b の赤 i で示した原子は、隣の原子と 1 配位結合をしていると考えられる（図 1c 右に模式図を示す）。このエッジ構造は非常に不安定で、電子ビームでスキャンすると、ゆらいだようなコントラストが観察される。この 1 配位の炭素原子からのスペクトルを図 1c の赤で示す。通常の炭素 K 殻スペクトルには 286 eV 付近の鋭い π^* ピークと 292 eV の σ^* エキシトンピーク（○印）が現われるが、この赤で示したスペクトルには弱い π^* ピークと幅広い σ^* ピークのように特徴の異なるピークが見られた。さらに重要なのはピークのエネルギー値で、通常の炭素 K 殻スペクトルには見られない 283.6 ± 0.2 eV にラベル S で示す新たなピークが現われている。グラフェンエッジにはこのピーク S が頻繁に現われるが、スキャンごとに元の形が壊れてしまうため完全には再現性がない。そのため、このスペクトルがどのような原子に由来するのかをきちんと特定するのは非常に難しい。非常に損傷を受けやすいグラフェンエッジでこのピークが頻繁に出現することを考えると、このピーク S は何か損傷に関係した不安定な電子状態ではないかと推論できる。この端の構造の可能性として考えられるモデルの一つは Klein 端^{16,17)} である。一方、図 1(b) の青色で示した原子 (ii) は、図 1c 右側のモデル図に示すように 2 配位の炭素原子だと考えられ、その原子からのスペクトル（図 1c, ii 青）はピーク S よりも低い 282.6 ± 0.2 eV 付近にラベル D として示す別の新しいピークと、強度の低くなった π^* ピークが特徴的である。○印のエキシトンピークもバルクのもの比べて低く幅広になっている。参照として図 1b-iii の緑色で示した 3 配

位のバルク炭素から記録したスペクトルを図 1c-iii の緑で示す。このスペクトルは、286 eV 付近の鋭い π^* ピークと 292 eV の σ^* エキシトンピークが特徴的で、これは典型的な sp^2 配位の炭素で、以前報告されたグラファイトのスペクトルと良い一致を示す^{20,21)}。

1 配位および 2 配位の炭素原子で観察されたピーク S とピーク D は、我々の知る限りこれまでの炭素材料物質では報告されていない。言い換えると、構造的に類似した既存の

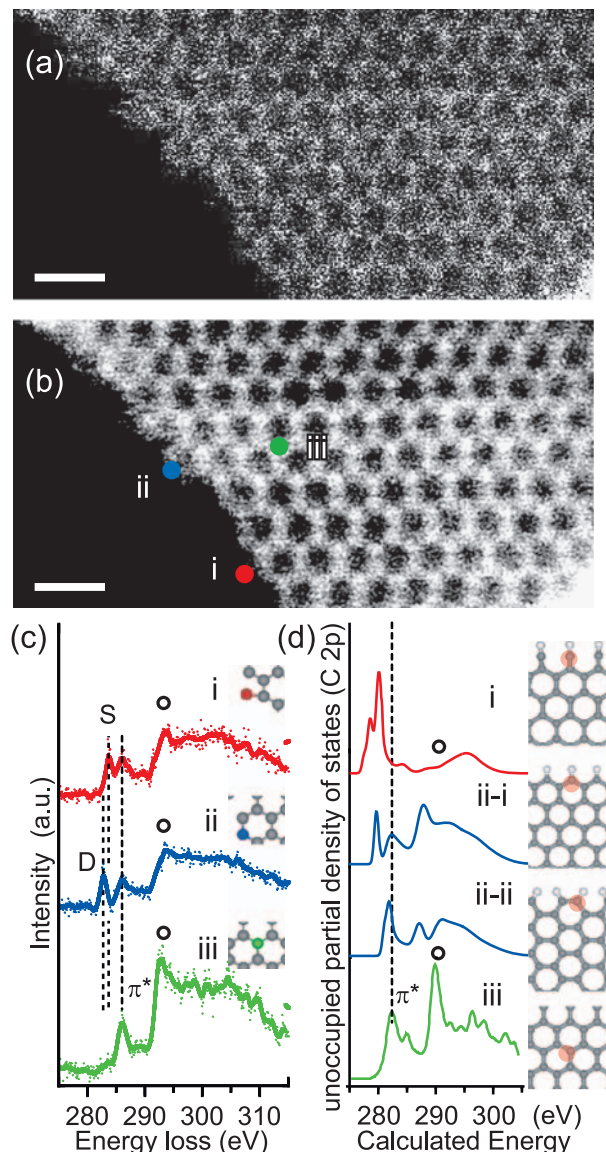


図 1 グラフェンエッジの一原子分光。(a) 単層グラフェンの ADF 像。画像補正なし。スケール:0.5 nm。(b) 画像処理(Radial difference filter¹⁹⁾) を施した像。(c) 上から順に (b) 中の赤 (i)、青 (ii)、緑 (iii) 色が付いた原子から得られた炭素 K 殻 (1s) の ELNES スペクトルはそれぞれ 1 配位、2 配位、そして通常の 3 配位した sp^2 炭素原子に相当する (右に模式図)。(d) 3 つの異なるグラフェンエッジ構造とバルク構造の炭素 K 殻の ELNES シミュレーション。Klein 端 (i)、zigzag 端 (ii-i) および armchair 端 (ii-ii)、そしてバルク原子 (iii) の構造を初期構造として、ピンク原子に core-hole 効果を導入。構造モデルの一部を右に示した。

多形炭素スペクトルを参照として比較した場合 (Fingerprinting 法), この未知の形状を説明できない. そのため理論計算からシミュレーションを行い, 実験で得られたこのグラフェンエッジの ELNES の解釈を試みた (図 1d). 計算で求めた Klein 端 (i), zigzag 端 (ii-i), armchair 端 (ii-ii) の炭素 K 殻スペクトルは, π^* ピークがバルク (iii) のものと比べて, いずれもわずかながら低エネルギー側へシフトしている. また, 図 1d-i の Klein 端では, スペクトル中の○印で示した部

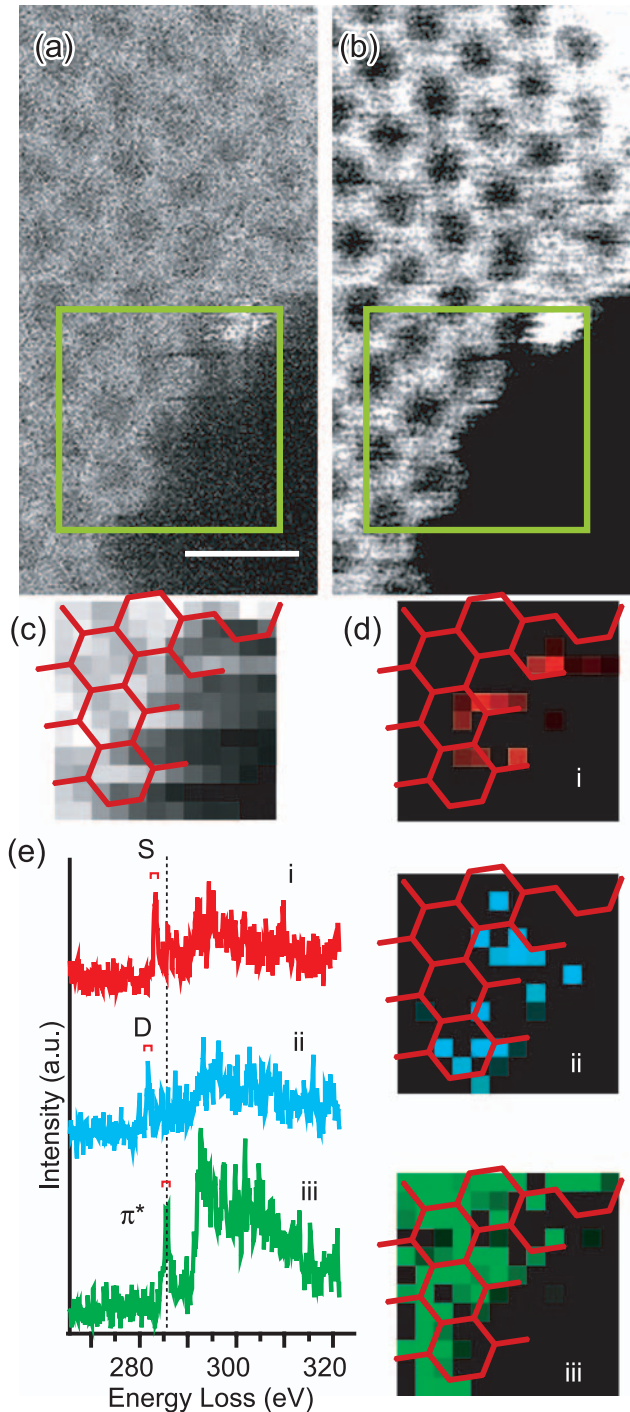


図2 グラフェンエッジのピーク D と S の ELNES マップ像. (a) グラフェンエッジの ADF 像 (画像補正なし). 緑色四角の領域 ($12 \times 12 \text{ pixels}^2$) で Spectrum-image モードの測定を行った. スケール: 0.5 nm. (b) 画像処理 (Radial difference filter¹⁹) 像. (c) 緑色の領域から同時に得られた ADF カウント. 炭素ネットワークを赤で示した. (d) 炭素 K 殻スペクトルのピーク S (i), ピーク D (ii), そしてバルクの π^* (iii) の ELNES マップ像. ピーク S と D はグラフェンエッジ領域に局在化している. (e) i-iii から得られた代表的な 3 つのピーク (1 ピクセル = 77.5 pm 領域を 1.0 秒露光).

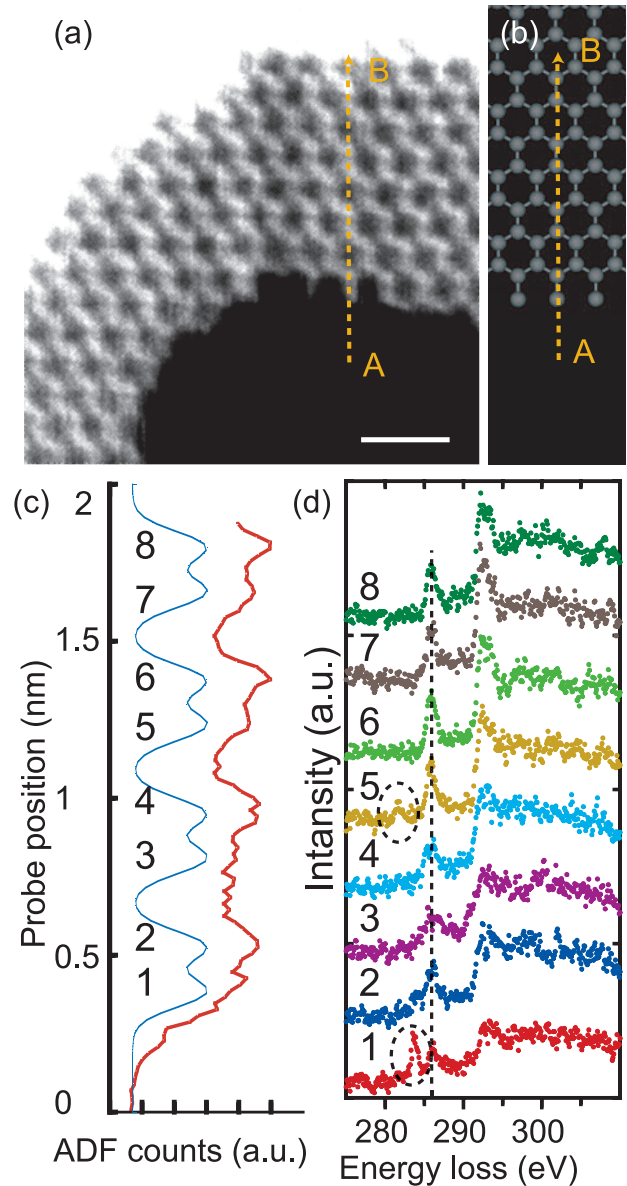


図3 Klein 端付近の原子分光. (a) グラフェンエッジの ADF 像 (画像処理後: 2D Wiener Filter¹⁹). A から B 方向の点線矢印に沿って spectrum-line を行った. スケール: 0.5 nm. (b) 対応するグラフェンエッジの原子構造モデル. (c) Spectrum-line モードで得られた ADF 強度プロファイル (赤) とそのシミュレーション (青) では 1~8 の原子が確認できる. (d) それぞれの原子から得られた炭素 K 殻の ELNES. 1 配位の Klein 端炭素原子 (1 番) はピーク S, 5 番目の原子ではピーク D (点線丸) を示している.

分で、エキシトンピークが顕著に減少しているのが確認できる。最近、他の計算手法においても、エッジ炭素の解釈が試みられている²²⁾。

ピーク D と S がグラフェンのどの位置に集中しているかを調べるために、spectrum-image モードでの測定を行った (図 2)。図 2a は、画像補正をしていないグラフェンエッジ構造の ADF 像である。六角形の炭素ネットワークは図 2b のように画像処理 (Radial difference filter) を施すと、よりはっきりと確認できる。この図 2a, b 内の緑色の四角で囲った領域 ($12 \times 12 \text{ pixels}^2$) において spectrum-image モードで ADF カウント (c) と炭素 K 殻近傍の EELS を取得した。分かりやすくするため、図 2c-d に六角形の炭素ネットワークを赤線で示した。炭素 K 殻スペクトルのピーク S (i, 282.6–284.1 eV), ピーク D (ii, 281.0–282.5 eV), そしてバルクの π^* (iii, 284.9–286.4 eV) を選択し、ELNES マップ像を作成すると図 2d のようになる。これらのマップ像から明らかのように、ピーク S と D はグラフェンエッジ領域に局在化しているのがはっきりと分かる。また、図 2e の 3 つの典型的なスペクトルが示すように、1 ピクセル (77.5 pm 四方を 1.0 秒露光) でもそれぞれのピークをはっきりと確認できる。

これらの新しいピークが原子一つに対応しているかをより詳しく調べるために、グラフェンエッジ付近で spectrum-line モードでの EELS 測定を行った (図 3a)。矢印 AB で示すように、電子プローブを真空からバルク炭素方向へスキャンし、特にグラフェンエッジで飛び出した炭素原子—Klein 端—を横切るように、約 0.02 nm の一定間隔で連続した 100 枚の EELS を記録した。全取得にかかった時間は 50 秒であるが、測定前後での構造変化は spectrum-image モードに比べて非常に小さかった。図 3b には、spectrum-line モードで調べた 8 個の炭素原子位置のモデルが示してある。図 3c には 1–8 までの番号を付けた原子に対応する ADF 信号 (赤) の強度プロファイルを示しているが、右側に突き出た 8 つの極大は、シミュレーションしたプロファイル (青) の炭素原子と良く一致している。図 3d はこれら 8 つの原子位置に対応した ELNES で、各原子サイトからそれぞれの ELNES スペクトルを原子分解能で得られることを示している。

例えば、図 3d の 1 番目の原子からのスペクトルは、Klein 端に関する 283.6 eV のピーク S (点線丸) をはっきりと示しているが、2 番目の原子からのスペクトルにはピーク S が現われていない (あるいはマイナーでほとんど認識できない)。エネルギー損失した電子が非局在化する場合、2 番目の原子にもピーク S が見えるはずである。一方 5 番目の炭素には丸点線で示すようにピーク D が見られ、バルク炭素とは異なる電子状態を反映している。これはビームスキャンによる結合の開裂や欠陥として説明できる。さらにグラフェンの端から 1.5 nm 内側の 8 番目の炭素原子からのスペクトルは、バルクとほぼ同等な鋭い π^* とエキシトンの σ^* を持った sp^2 結合性^{20,21)} を表している。

昔から内殻の EELS マップ像では、EELS 信号が非局在化

するために原子一つに対応した情報が得られないと言われてきた。加速電圧 60 kV の入射電子プローブを用いた炭素 K 殻 ($\sim 290 \text{ eV}$) の局在化の効果は、古典理論²³⁾ では 0.20–0.25 nm、そして最近の理論²⁴⁾ では 300 kV で $\sim 0.12 \text{ nm}$ だと見積もられている。したがって、約 0.1 nm のプローブサイズでの EELS 信号は、プローブを置いた原子一つの位置に完全には局在化しないと解釈される。しかし、図 3d に示したように、実際のグラフェンエッジからの連続した ELNES スペクトルからは、それぞれの原子に対応したスペクトルが得られている。実験ではたくさんの測定を行っているが、それらを踏まえても、非局在化の効果は思ったよりも小さいと結論付けた。つまり、グラフェンエッジを含めた色々な物質で、原子一つからの分光が可能であると考えている。また、グラフェンエッジに酸素が検出されなかったことは、一般的に受け入れられている概念¹⁾—グラフェンの端は -OH 基や -COOH 基で修飾されて、むき出しの炭素はあり得ない—と矛盾するかもしれない。しかし、電子顕微鏡の試料チャンパー (部屋) が、 $\sim 10^{-5} \text{ Pa}$ 程度の高真空下になっていて、電子線でグラフェンエッジの炭素を削っていく度に、常に新しい端が生成していると考えると、酸素修飾されない炭素も存在しうる。

これらの研究から、グラフェンエッジを加工、利用していくために必要な情報がいくつか得られた。例えば、1) バルクのグラファイトと 1 枚のグラフェンシートではその物性が異なるが、同じグラフェンシートでも端や欠陥の存在によってその電子状態や安定性が異なること、2) グラフェンエッジは 1 配位と 2 配位の炭素原子があるけれども、これらの原子に局在化した K 殻スペクトルのピーク (電子の情報) を得ることが可能であること、3) 端や欠陥ではその電子状態がバルクのものとは異なるため、これらの形状を選択的に導入することによりグラフェンの電子物性を変調あるいは制御できること、など今後のデバイス作製に積極的に活用されるような要素が多く存在する。

5. 今後の展望

本研究で得られた結果から、これまでの“EELS 信号が非局在化するために原子一つからのマップ像は無理だ”とする認識があまり重要でなく、原子一つからのスペクトルが実際に可能であることが分かった。これは、加速電圧を下げるにつれて EELS 信号が局在化することが大きな要因の一つかもしれない²³⁾。このように 30–60 kV の入射プローブでは、汎用の 200–300 kV 級の STEM 操作と比べて、非局在化の効果が小さいことから、低加速電圧は、単にコントラストの増大や試料の損傷を抑えるだけではなく、“一原子分光を可能にする”というもう一つのメリットがある。

どんな小さな領域からでも一つ一つの原子から豊富な化学結合に関する情報が得られれば、科学の本質や技術的な進歩に大きく寄与すると考えられる。その意味でも一原子からの ELNES 分析に対する期待は大きい。本研究においては、量

子的に完全に新しい（もしくはこれまで知られていない）電子状態の ELNES スペクトルがたった一つの原子から得られることを示した。理論計算ではまだ欠陥構造などの予測が難しい。原子分解能でのイメージングおよび分光技術の発展により、欠陥構造などの正確な構造が分かれば、将来のデバイス開発に大きく貢献すると期待できる。

6. 謝 辞

本研究は、JST-CREST プロジェクトの支援を受けて行われた。

文 献

- 1) Kobayashi, Y., Fukui, K., Enoki, T. and Kusakabe, K.: *Phys. Rev. B*, **73**, 125415 (2006)
- 2) Novoselov, K.S. *et al.*: *Science*, **306**, 666–669 (2004)
- 3) Liu, Z., Suenaga, K., Harris, P.J.F. and Iijima, S.: *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 015501–015504 (2009)
- 4) Girit, Ç.Ö. *et al.*: *Science*, **323**, 1705–1708 (2009)
- 5) Gass, M.H. *et al.*: *Nature Nanotech.*, **3**, 676–681 (2008)
- 6) Suenaga, K. and Koshino, M.: *Nature*, **468**, 1088–1090 (2010)
- 7) Krivanek, O.L. *et al.*: *Nature*, **464**, 571–574 (2010)
- 8) Suenaga, K. *et al.*: *Science*, **290**, 2280–2283 (2000)
- 9) Krivanek, O.L. *et al.*: *Ultramicrosc.*, **110**, 935–945 (2010)
- 10) Sasaki, T. *et al.*: *J. Electron Microsc.*, **59**, S7–S13 (2010)
- 11) Gubbens, A. *et al.*: *Ultramicrosc.*, **110**, 962–970 (2010)
- 12) Jeanguillaume, C. and Colliex, C.: *Ultramicrosc.*, **28**, 252–257 (1989)
- 13) Slater, J.C. and Johnson, K.H.: *Phys. Rev. B*, **5**, 844–853 (1972)
- 14) Mizoguchi, T. *et al.*: *Phys. Rev. B*, **61**, 2180–2187 (2000)
- 15) Koshino, M., Kurata, H. and Isoda, S.: *Ultramicrosc.*, **110**, 1465–1474 (2010)
- 16) Klein, D.J.: *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 261–265 (1994)
- 17) Kusakabe, K. and Maruyama, M.: *Phys. Rev. B*, **67**, 092406 (2003)
- 18) Hobbs, L.W.: in Chapman, J.N. and Craven, A.J. (Eds.) *Quantitative Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 399–445 (1984)
- 19) Ishizuka, K., Eilers, P.H.C. and Kogure, T.: *Microscopy Today*, **15**, 16–20 (2007)
- 20) Garvie, L.A.J., Craven, A.J. and Brydson, R.: *Amer. Mineral.*, **79**, 411 (1994)
- 21) Comelli, G. *et al.*: *Phys. Rev. B*, **38**, 7511 (1988)
- 22) Hou, Z. *et al.*: *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5392–5403 (2011)
- 23) Egerton, R.F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd ed., Plenum Press, New York and London (1996)
- 24) Cosgriff, E.C., Oxley, M.P., Allen, L.J. and Pennycook, S.J.: *Ultramicrosc.*, **102**, 317–326 (2005)