

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17462

研究課題名(和文)水溶液を含んだグラフェンのナノスケール加工

研究課題名(英文) Nano-scale processing of graphene liquid cell

研究代表者

山崎 憲慈 (Yamazaki, Kenji)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：10732985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本申請課題では溶液中の試料を原子分解能でイメージング可能なグラフェン溶液セルの作製を行い、作製した溶液セルの加工を行った。要素技術として2層グラフェンの3次元構造解析手法の開発を行った。透過型電子顕微鏡(TEM)観察とTEM実像の理論計算(マルチスライス法)の組み合わせによって、CVD成長させたグラフェンの転写過程でグラファイトの層間距離の約3倍の2層グラフェンが形成され得ることがわかった。またグラフェン表面への金属単原子分散体の作製、グラフェン液体セルの作製と加工を行った。作製したグラフェン液体セルはTEM観察中の電子線照射で可能が可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：First, I observed moire structures in transmission electron microscopy (TEM) observations; these are signature patterns in multilayer, although Raman spectra showed monolayer. We also performed a multi-slice TEM image simulation to compare the 3D atomic structures. We found that the experimental moire image was constructed with a 0.9-1.2 nm interlayer distance between graphene membranes. This structure was constructed by transferring CVD-grown graphene films that formed on both sides of the Cu substrate at once. Second, I synthesized the graphene liquid cells and dispersed single metal atoms on graphene surfaces. I confirmed the graphene liquid cells transformed during electron beam irradiation.

研究分野：表面科学

キーワード：グラフェン 電子顕微鏡 金属単原子 溶液セル

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンは 2004 年の基板表面への単離報告以来、大きな注目を集めている材料である。単層グラフェンへのバンドギャップ付与、エッジ制御を目的とした加工技術も報告されており、デバイス応用における重要な要素の 1 つである。一方で最近では水溶液を含んだ系でグラフェンの活用も注目を浴びている。例えば、2 枚のグラフェンの層間に水を閉じ込めた構造であるグラフェンセルを用いた研究が最近報告されている (Q. Chen, et al., Nano Lett. 13(2013)4556. )。しかしながら、溶液を含んだグラフェンのハンドリング技術は発達しておらず、溶液中での加工制御については報告例がない。水溶液を含む環境でのグラフェンの利用は主に生体分子と組み合わせることを想定しているが、**グラフェンの溶液セルの制御技術を開拓することで分子 1 個単位を制御することが期待される**。溶液を含んだグラフェンの加工ではこれまで報告されているガス雰囲気を導入することは難しい。またセル内に閉じ込めた生体分子への影響を考えると高温での加工は望ましくなく、従来の加工技術とは異なるプロセスの開拓が必要である。本研究課題では**グラフェンに閉じ込められた水分子を積極的に活用し、熱処理が不要なグラフェンの溶液中でのナノ加工を提案**した。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は水液中環境下におけるグラフェンのナノ加工技術を開拓することであり、目標を達成するために以下の 2 点を具体的にを行った。

(1) グラフェンを用いたセルの作製と制御  
固体基板の上にグラフェンを溶液プロセスで複数回転写し、溶液セルを作製し、TEM 観察を行った。

(2) 電子線によって誘起される溶液中でのグラフェンナノ加工のその場観察

2 枚のグラフェン間に水分子と金属微粒子を同時に閉じ込めたグラフェンセルを用いてグラフェンの格子構造に沿った加工を試みた。後述するが当初の予定とは異なり、電子線のみでセルの加工が実現できることがわかった。

### 3. 研究の方法

セル作製に使用するグラフェンは独自に開発した装置を用いて CVD 成長を行った。ポリマーを使用しない方法によってグラフェンを TEM グリッドに複数回転写することで単層グラフェンの層間に水分子を閉じ込めたグラフェン溶液セルの作製を行った。平行して加工に用いる金属単原子の形成手法の検討を行った。最後にグラフェンセルの加工を TEM 観察中に行う方法の開発を行った。

### 4. 研究成果

金属単原子の形成に関してはグラフェン表面に短時間のプラズマパターニングを行うことによって単原子のみの形成を実現した。図 1 に Pt 単原子分散体の例を示す。

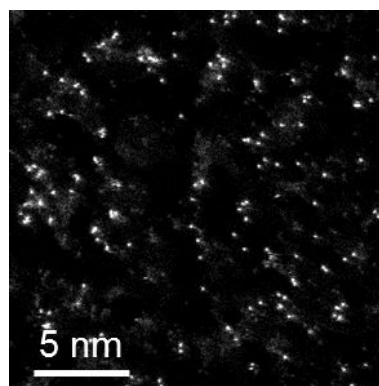


図 1. グラフェン表面の Pt 単原子分散体

それぞれの最近接距離分布を測定すると、Pt (111) の原子間距離も広いことがわかり、それぞれの Pt 単原子が孤立して形成していることを確認した。単原子の形成選択率は 98%、 $3.2 \times 10^{13}$  個の Pt 単原子が分散されていることがわかった。2 次元原子分解能イメージングの結果から単原子の多くはグラフェンのステップエッジ上にアンカーされ、グラフェンとの相互作用によって特徴的な電子状態を有していることがわかり、成果は論文投稿済である。本研究課題における単原子の形成法は特許を取得している。

TEM による 3 次元構造解析手法については、スルーフォーカス像とマルチスライス計算を併用した解析法を開発し、論文発表を行った。グラフェンの積層構造を TEM 観察すると、モアレ構造が観察されることが知られているが、申請者は図 3 に示すように、グラフェンの層間距離によってモアレパターンが変化することを見出し、2 次元の TEM 像から積層グラフェンの 3 次元構造を推定できることがわかった。

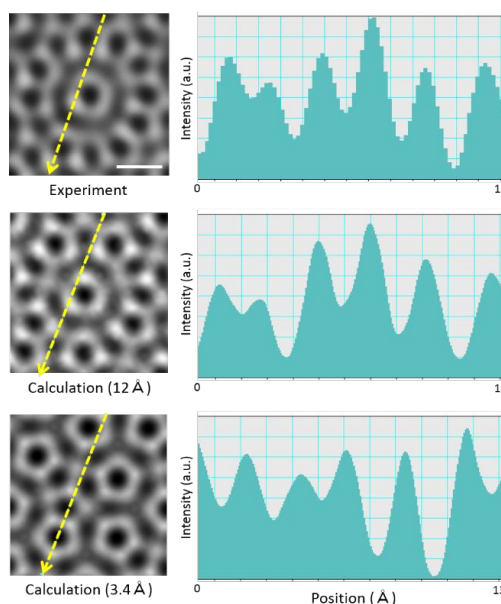


図 2. 2 層グラフェンの TEM 観察結果と層間距離の異なる 2 層グラフェンのマルチスライス計算結果の比較

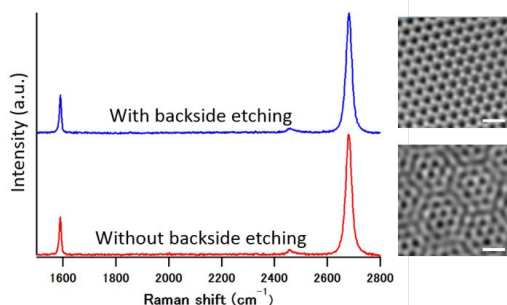


図3. 裏面エッチング前後の単層グラフェン  
ラマンスペクトルと同一領域のTEMによる  
原子分解能イメージング

解析の結果、銅箔上にCVD成長させたグラフェンを転写すると銅箔の両面に成長したグラフェンが同時に転写され、グラファイトの層間距離(3.4 Å)よりも層間距離の大きな積層構造が形成されることがわかった。マルチスライス計算を併用したモアレ構造の解析法では9-12程度の層間距離を有するグラフェンの積層構造を特定した。この層間距離の広がった2層グラフェンはラマン分光法では見逃してしまう構造であるが、銅箔の裏面に成長したグラフェンを酸によるエッチングによって除去するとラマン分光の結果と一致し図3に示すようにラマンで単層と判別された領域においてはTEM観察で六員環が観察された。

グラフェンセルのTEM観察を行うと、図4に示すようにグラフェンとは異なるコントラストが得られた。グラフェンセルの作製のためグラフェンを2回転写するが、転写前後で全く同一の箇所を観察可能なようにサンプルの作製方法を工夫し、回折パターンによるセル構造の解析手法を開発した。周囲の回折パターンの解析から、単層グラフェンの重ね合わせであることがわかった。セル観察当初はセル全体に水が挟まっていたが、10秒程度電子線を照射し続けるとセルの中心の水が変形し、グラフェンと同様のコントラストが現れた。このことから単層グラフェンで作製された液体セルは電子線で容易に形状を加工出来ることがわかった。

本申請課題の遂行によって、2次元TEM像からの2層グラフェンの3次元構造解析手法の開発に成功した。本手法は炭素原子1層で構成されるグラフェン特有の構造解析手法であり独自性の高い手法である。グラフェン表面への金属単原子分散体形成手法の開発ではプラズマスパッタリングによる単原子分散を実現した。本手法はPt以外にも単原子分散が可能な手法であり、既に複数種類の金属で単原子分散を確認している。グラフェンセルの加工については電子線照射のみで行うことが可能であることがわかったが、溶液中で原子分解能イメージングを達成するためには任意の形状に加工する技術が今後必要である。

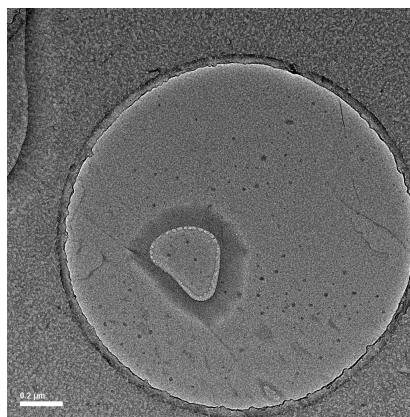


図4. グラフェン液体セルのTEM観察結果

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

1. K. Yamazaki, Y. Maehara, K. Gohara, "Characterization of TEM Moiré Patterns Originating from Two Monolayer Graphenes Grown on the Front and Back Sides of a Copper Substrate by CVD Method. J. Phys. Soc. Jpn. 87, 61011 (2018). **"Advances in Local Structure Science by Three-Dimensional Atomic Images" 特集号に掲載(査読有り)**
2. T. Motegi, K. Yamazaki, T. Ogino, and R. Tero "Substrate-Induced Structure and Molecular Dynamics in a Lipid Bilayer Membrane" Langmuir, Vol. 33, pp. 14748-14755, 2017. (査読有り)
3. T. Wada, K. Yamazaki, T. Isono, and T. Ogino "Characterization of local hydrophobicity on sapphire (0001) surfaces in aqueous environment by colloidal probe atomic force microscopy" Appl. Surf. Sci., Vol. 396, pp. 1206-1211, 2017. (査読有り)
4. T. Uchida, K. Yamazaki, K. Gohara "Gas Nanobubbles as Nucleation Acceleration in the Gas-Hydrate Memory Effect" J. Phys. Chem. C Vol. 120, pp. 26620-26629, 2016. (査読有り)
5. T. Mitsudome, T. Urayama, K. Yamazaki, Y. Maehara, J. Yamasaki, K. Gohara, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, and K. Kaneda, "Design of Core-Pd/Shell-Ag Nanocomposite Catalyst for Selective Semihydrogenation of Alkynes" ACS Catal. Vol. 6, pp. 666-670, 2016. (査読有り)

〔学会発表〕(計7件)

1. K. Yamazaki, Y. Maehara, and K.

- Gohara, "Atomic Resolved Imaging of Nanostructures on Graphene by TEM", *International Workshop on NanoScience and NanoOptics 2017*, Sapporo, Japan (Nov. 2017) **invited**
2. K. Yamazaki, Y. Maehara, and K. Gohara "A XPS study of Pt Single Atoms Dispersed on a Graphene Support" *2017 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, Boston, U.S.A.*, Nov. 29th, 2017
  3. Y. Harada, Yi-Tao Cui, K. Yamazaki, Y. Maehara, L. Li, D. Matsumura, Guo-Ling Li, K. Gohara, "Single atom, 2D, 3D distributed Pt atoms on graphene sheets studied by in situ x-ray absorption fine structures and theoretical simulation" *5th Ito International Research Center Conference "Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: from a single molecule to catalytic reaction"*, Tokyo, Japan (Nov. 2017)
  4. K. Yamazaki, Y. Maehara, and K. Gohara, "Nano-structure Imaging using Electron Microscope" *Swedish-Japanese Workshop on Nano-Structure Science by Novel Light Sources*, Lund, Sweden (Oct. 2017) **invited**
  5. 山崎 憲慈, 前原 洋祐, 郷原 一寿 "グラフェン上 Pt 単原子の原子分解能イメージングと電子状態解析" 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月 15 日.
  6. K. Yamazaki, Y. Maehara, R. Kitajima, and K. Gohara "Synthesis and Characterization of Pt Single Atoms Dispersed on a Graphene Support" *2016 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, Boston, U.S.A.*, Nov. 29th, 2016
  7. 山崎 憲慈, 前原 洋祐, 北嶋 凌, 郷原 一寿 "グラフェン上への Pt 単原子分散体の作製と評価" 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ(新潟) 2016 年 9 月.

〔産業財産権〕

取得状況(計 1 件)

名称：支持体上に単原子が分散した構造体、支持体上に単原子が分散した構造体を製造する方法およびスパッタ装置

発明者：郷原一寿、前原洋祐、山崎憲慈

権利者：北海道大学

種類：国際特許

番号：PCT/JP2017/002670

取得年月日：2017 年 1 月 26 日

国内外の別： 国外

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山崎 憲慈 (YAMAZAKI, Kenji)

北海道大学 大学院工学研究院・助教

研究者番号： 10732985