



## 単原子層グラフェン中のシリコン単原子周囲に形成された 電場分布の直接観察に成功 ～化学結合の可視化に向けた先進電子顕微鏡法～

### 1. 発表者：

石川 亮 （東京大学工学系研究科附属総合研究機構 助教）  
柴田 直哉 （東京大学工学系研究科附属総合研究機構 教授）  
幾原 雄一 （東京大学工学系研究科附属総合研究機構 教授）

### 2. 発表のポイント：

- ◆走査透過型電子顕微鏡（STEM）と分割型検出器により、単原子層グラフェン中の点欠陥であるシリコン単原子と炭素原子間に形成された局所電場の実空間観察に初めて成功しました。
- ◆単原子層グラフェンの欠陥の電場構造を観察するために、(i) 低加速電圧（80 kV）の電子顕微鏡を最適化、(ii) 高速読み出しが可能な分割型検出器を用いることで安定かつ高い信号強度比を実現しました。
- ◆原子レベルでの構造欠陥領域における電場構造を可視化することにより、原子間結合や反応性、触媒活性などの理解が大きく進展すると期待できます。

### 3. 発表概要：

東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構の石川亮 助教、柴田直哉 教授、幾原雄一 教授らの研究グループは、最先端の走査透過型電子顕微鏡（注1、図1）と分割型検出器（注2）を駆使することにより、グラフェン中に形成された点欠陥（注3）であるシリコン単原子が配位環境に伴う異方的な局所電場変化の観察に初めて成功しました。近年、急速に発展しつつある原子分解能電子顕微鏡法は単原子の電場分布さえも可視化ができるようになりましたが、本研究では、これをさらに発展させ、原子間に形成される電場分布を観察することで、シリコン単原子と周囲の炭素原子間に形成される結合異方性の直接観察が実現しました。本研究成果は、2018年9月24日（英国時間）に「Nature Communications」で公開されました。

本研究成果は日本電子株式会社、豪州モナッシュ大学との共同研究による成果であり、科学研究費補助金である挑戦的研究（萌芽）、基盤研究（A）、特別推進研究【原子・イオンダイナミックスの超高分解能直接観察に基づく新材料創成】およびJST研究成果展開事業【先端計測分析技術・機器開発プログラム】の助成を受けて実施されました。

### 4. 発表内容：

#### <背景>

今世紀に入り、熱力学的に不安定と考えられていた2次元物質（単層からなる物質群）が発見され、単層グラフェン（蜂の巣配列の炭素原子シート）は様々なエレクトロニクスへの応用に向け、多くの基礎研究が世界中で行われています。グラフェン固有の性質（物性）を理解するには、欠陥領域における原子構造すなわち原子配列を決定することが重要な鍵となります。原子レベルでの欠陥構造解析には高い空間分解能が必要であり、原子分解能電子顕微鏡による直接観察が極めて有効です。しかし物性の理解には、従来の原子配列決定に加え、原子間に形

成される化学結合の分布を明らかにする必要があります。化学結合は原子間に働く力（原子核と電子）の分布であり、原子間に形成される電場分布を観察できれば、化学結合の方向性などの空間分布を可視化することができると期待されます。しかし、その信号強度は極めて小さいため、実際に観察することはこれまで極めて困難であると考えられて来ました。

#### <研究内容>

今回、柴田教授らのグループは単原子層グラフェン（図2）に形成された点欠陥であるシリコン単原子の化学結合状態分布を明らかにするため、独自開発した分割型検出器を用いて、シリコン単原子周囲の電場分布の直接観察に初めて成功しました。グラフェン中のシリコン単原子は3配位あるいは4配位の配置となることが知られており、その配位環境により化学結合分布が変化することが予想されます。化学結合が存在するとシリコン原子と炭素原子間の電場強度が弱められるため、シリコン単原子の電場分布は球対称ではなく、配位環境に依存して3回あるいは4回対称な強度分布が形成されることが実験的に確認されました（図3）。従来の原子配列の決定に加えて、電場分布を介した化学結合分布の観察は様々な物質の理解に大きく貢献することが期待されます。

#### <社会的意義・今後の展望>

原子一つ一つの配列をコントロールすることによる新たな物質の可能性を探索するためには、原子を直接観察する手法が必要不可欠となります。電子顕微鏡はその代表的な観察手法であり、今後ますます重要性が増していくものと考えられます。今回のグラフェン中の単原子シリコンとカーボン原子間に形成された局所電場の直接観察が実現したことにより、多岐に渡るナノテクノロジーの分野において様々な応用が期待されます。

化学結合（電子構造）を決定する手法としては様々な分光法が用いられてきましたが、その空間的な分布を原子レベルで直接観察することは極めて困難です。今回、原子間の電場分布を直接観察することで化学結合分布の情報を観察することに初めて成功しましたが、今後本手法を更に発展させ、電荷密度分布の直接観察に展開することで、様々な物質の特性を電子のレベルで明らかにできることが期待できます。

#### 5. 発表雑誌：

雑誌名：「Nature Communications」（平成30年9月24日）

論文タイトル：Direct electric field imaging of graphene defects

著者：Ryo Ishikawa\*, Scott D. Findlay, Takehito Seki, Gabriel Sánchez-Santolino,

Yuji Kohno, Yuichi Ikuhara, Naoya Shibata\*

DOI 番号：10.1038/s41467-018-06387-8

アブストラクト URL：<https://www.nature.com/articles/s41467-018-06387-8>

## 6. 問い合わせ先：

東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構  
助教 石川 亮（イシカワ リョウ）

東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構  
教授 柴田 直哉（シバタ ナオヤ）

## 7. 用語解説：

（注1）走査透過型電子顕微鏡（STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy）  
0.1 nm 以下に収束した電子線を試料上で走査し、試料を透過した電子線を用いて物質の構造を観察する手法。今世紀になり、収差補正技術（良いレンズ）が開発され、現在の空間分解能は0.04 nm にまで到達している。

（注2）分割型検出器  
従来の検出器は環状（ドーナツ型）であり、方位角方向への電子線散乱強度を平均化した情報しか得られなかった。方位角方向への情報を取得するために、検出器を4つに分割し、さらに同径方向にも4分割（計16分割）を用いることで初めて原子の電場情報の取得が可能となった。

（注3）点欠陥  
結晶は原子が周期的（規則的）に配列しているが、すべての領域において完全に規則的ではなく不完全な部分を含んでいる。この不完全性を格子欠陥と呼ぶが、特に0次元の欠陥を点欠陥という。例えば、本来あるべき原子種と異なる種類の原子が存在している場合（置換原子）、あるべき位置に原子がない場合（原子空孔）などが点欠陥として挙げられる。

## 8. 添付資料：

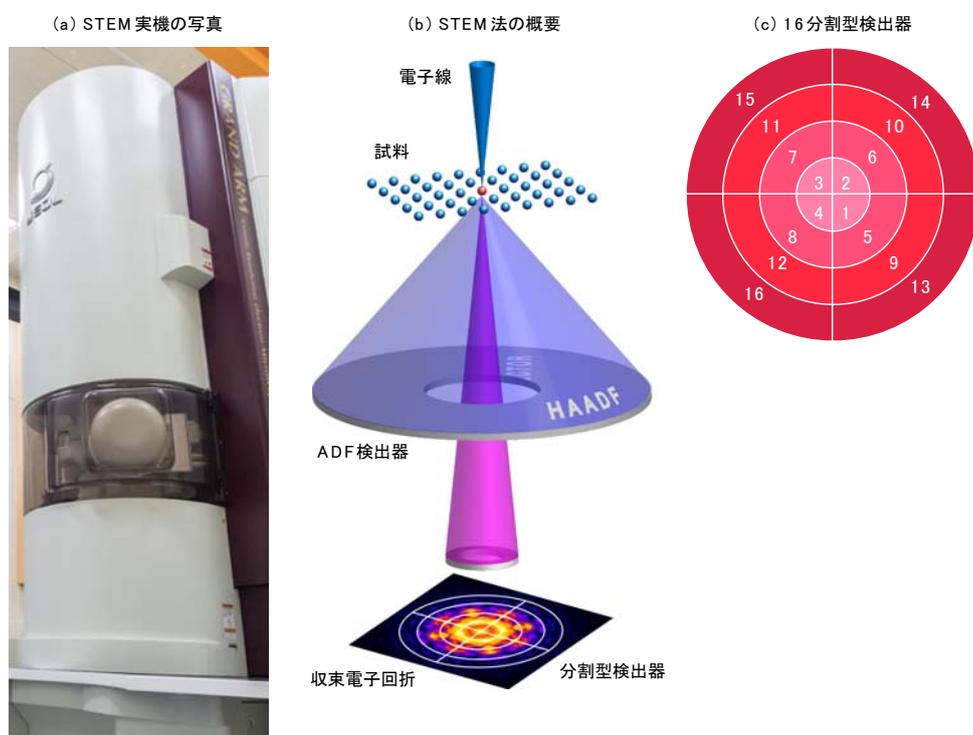


図1 走査透過型電子顕微鏡 (STEM) の概要

(a) STEM 実機 (ARM300CF、JEOL 社) の写真。(b) STEM 法の概要。収束した電子プローブを試料上で走査し、回折面に分割型検出器を配置する。(c) 本研究で用いた 16 分割型検出器。

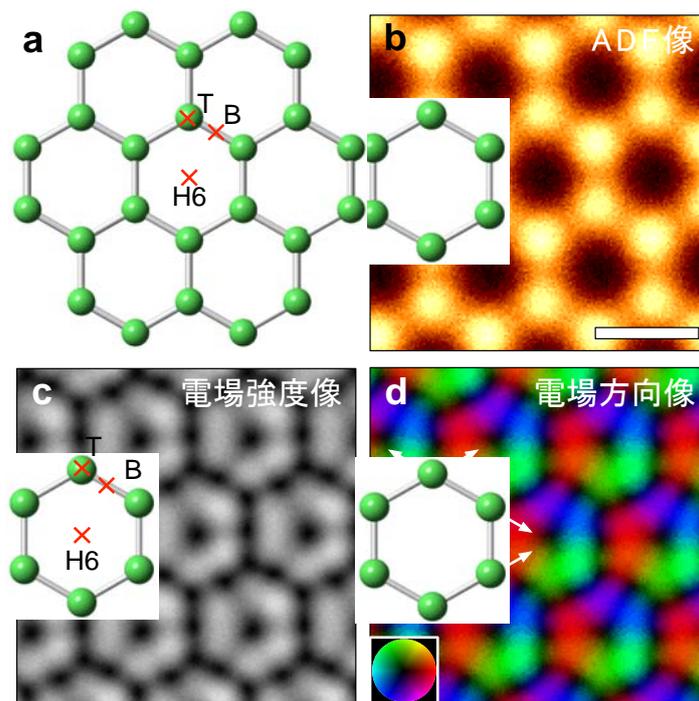
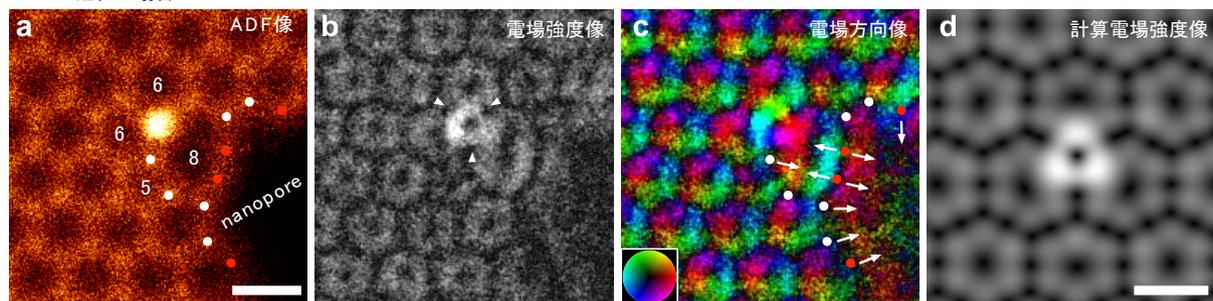


図2 グラフェンの原子配列と電場強度分布

(a) グラフェンの原子配列、(b) 環状暗視野像。輝点の位置が炭素原子の位置に対応している。微分位相コントラスト法により構築された (c) 原子電場強度像、(d) 電場方向像。グラフェンの場合、電場強度像は化学結合に関連したコントラストが得られる。スケールバーは 0.2 nm.

Siが3配位の場合



Siが4配位の場合

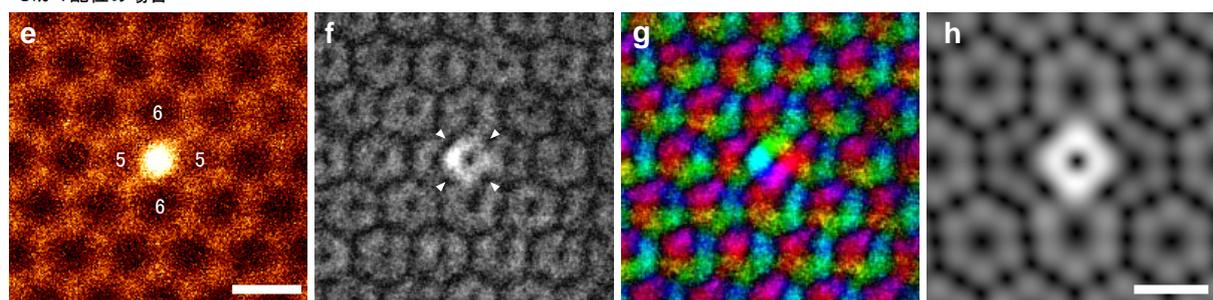


図3 単原子シリコンの欠陥を含む単原子層グラフェンの電場観察

(a) – (d): Si が 3 配位の場合の(a)環状暗視野像、(b) 電場強度像、(c) 電場方向像、(d) 理論計算による電場強度像。(e) – (h): Si が 4 配位の場合の(a)環状暗視野像、(b) 電場強度像、(c) 電場方向像、(d) 理論計算による電場強度像。環状暗視野像(a)、(e)における最も明るい輝点が Si 単原子の位置に対応している。同時に分割型検出器で得られた像に基づいて構築した電場強度像(b)、(f)を見ると、配位数に応じて 3 回、4 回対称の形状をした Si 原子電場が形成されていることが分かる。これは(d)、(h)に示す計算像においても良く再現されている。スケールバーは 0.2 nm。