

グラフェンを「見る」

Seeing and believing graphene

寺澤 知潮

ナノスケール構造機能材料科学研究グループ

TERASAWA Tomoo Research Group for Nanoscale Structure and Function of Advances Materials



ナノスケール構造機能材料科学研究グループの寺澤知潮と申します。2015年に東京大学で学位を取得後、筑波大学、名古屋大学でのポストドクを経て2018年4月から博士研究員として2020年4月に正職員としてナノスケールグループに所属しております。早いもので機構に着任してからもう3年半になります。この度「談話室」への執筆の機会を頂きましたので、これまでの研究活動について簡単にご紹介いたします。

私は学部生の頃から一貫してグラフェンという物質に興味を持ちほとんどの研究期間あるいは研究機関において研究の対象として来ました。グラフェンは炭素原子のハニカム格子からなる原子一層の厚さの物質で、強磁場中で電気伝導度が $(n+1/2)$ に比例する半整数量子ホール効果や、電子の後方散乱の抑制による $200,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ という極めて高いキャリア移動度といった特性を室温でも示し、基礎から応用まで幅広い分野で注目を集める物質です。グラフェンは黒鉛をセロハンテープで剥離するという極めて原始的な手法で単離されたことが2010年のAndre Geim博士らのノーベル物理学賞受賞につながったことでも知られています。この手法で得られるグラフェン試料の質は基礎研究においては十分ですが、実用化においては特に面積と単層グラフェンの選択性に課題があります。作製技術の観点からは基礎と応用の間には極めて大きなギャップがありました。

大きなグラフェンを作るためには、小さなグラフェンの結晶を大きく育てる必要があります。そのメカニズムを理解するためには結晶の成長過程をリアルタイムでイメージングする、すなわち「見る」ことが極めて重要です。ところが、グラフェンの結晶を成長させる環境では、原料の炭化水素の供給や、グラフェンを担持する基板表面の酸化や昇華の抑制などの目的のため、Ar、 H_2 、 CH_4 といった気体が気圧程度まで供給されています。このため、電子顕微鏡を用いてグラフェンの結晶成長を「見る」ことはできません。さらに、グラフェンは97.7%の光透過率を示しほとんど透明であるため、可視光で「見る」ことも極めて困難です。

大学院博士課程ではこの問題に取り組み、グラフェンの成長基板としてよく用いられるCu基板の上でグラフェンとCuが熱放射光のコントラストを示すことを見出しました。原子一枚分の厚さのグラフェンは基板からの熱放射光をほとんど透過するだけでなく、自らの熱放射光を加算するために、反射光観察では得られなかった光学コントラストが熱放射光観察においては識別できる、すなわちグラフェンが「見える」こととなります [1,2]。グ

I am Tomoo Terasawa, a member of the Research Group for Nanoscale Structure and Function of Advances Materials. After receiving my degree from the University of Tokyo in 2015, I worked as a postdoctoral researcher at University of Tsukuba and Nagoya University before joining the Nanoscale Group as a postdoctoral researcher in April 2018 and as a full-time staff member in April 2020. It has been three and a half years since I joined JAEA. Since I am allowed to write for the "Essay," I would like to introduce my research activities so far briefly.

Ever since I was an undergraduate student, I have been interested in graphene and working on it for most of my research periods and institutes. Graphene is a one-atom-thick material consisting of a honeycomb lattice of carbon atoms. It shows the half-integer quantum Hall effect, in which electrical conductivity is proportional to $(n+1/2)$ in high magnetic fields at room temperature and the extremely high carrier mobility of $200,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ by suppressing electron backscattering. Graphene is a material attracting attention in a wide range of fields, from basic to applied. Graphene is also well known because graphene was first isolated by exfoliating graphite with scotch tape. Despite the very primitive method, it resulted in the Nobel Prize in Physics awarded to Dr. Andre Geim and his colleague in 2010. While graphene samples obtained by this method are sufficient for basic research, there is a vast gap between the basic researches and applications of graphene. Mainly, the size and selectivity of single-layer graphene are significant issues.

The fabrication of the large graphene requires a method to grow small graphene crystals into large ones. To understand the graphene growth mechanism, real-time imaging, or "seeing," of the crystal growth is crucial. However, the environment where graphene crystals grow is filled with gases such as Ar, H_2 , and CH_4 up to atmospheric pressure to supply hydrocarbons and prevent oxidation and sublimation of the supporting substrate. It is impossible to "see" the crystal growth of graphene using an electron microscope. Furthermore, it is extremely difficult to "see" graphene in visible light as it is almost transparent with 97.7% light transmittance.

During my Ph. D. course, I tackled this problem and found that graphene and Cu exhibit an optical contrast in thermal radiation on a Cu substrate often used as a growth substrate for graphene. Because graphene is as

ラフェンの結晶が六角形のコントラストとしてディスプレイ上に現れたときの感動は今でも忘れられません。この頃からグラフェンの結晶成長に限らず様々な物質・現象のリアルタイム観察に興味を持つようになりました。筑波大学では透過型電子顕微鏡 (TEM) の試料ステージにおける 2000K 級のヒーターの開発に取り組み、高温における結晶表面の振る舞いを原子レベルで観察できる機構を開発しました。本機構を用いて ZrO_2 の結晶晶癖の相変態直下の高温における晶癖を「見る」研究を行いました [3,4]。

名古屋大学ではまたグラフェンに戻り、炭化ケイ素 SiC などの炭化物の昇華によってグラフェンを形成する研究に従事しました。SiC を 1700℃ まで加熱すると Si のみが昇華しグラフェンが形成します。SiC 基板は大面積の絶縁性単結晶でありパワー半導体などの分野で多く実用化されていることから、SiC 上に形成されたグラフェンは一気に実用に結びつく可能性があります。私は新学術領域「原子層科学」のポスドクとして採用されていたため SiC 基板上の熱分解によるグラフェンの試料提供やこの頃に着手した量子科学計算によっていくつかの論文に貢献することができました [5,6]。特に量子科学計算によって得られた原子構造が TEM によって「見た」構造とよく一致したことは大きな喜びでした。

大学院生の頃に培ったグラフェンの結晶成長およびその観察技術は現在の研究にも活かされています。グラフェンの成長基板としてよく用いられる Cu と化学・物理的な性質が似ている Au 基板を用いてグラフェンの結晶成長を行った成果では Au の水素処理に応じてグラフェンが Au から光物性の変調を受けることを見出しました [7]。現在は角度分解光電子分光と量子科学計算を用いてグラフェンのバンド構造を「視える」化し、その起源について議論を進めているところです。さらに、グラフェンの水素同位体分離膜としての機能にも注目し、グラフェンの大面積単結晶を得る技術を活かしてその機構解明を進めています。こちらもいずれ分離能の活性点が「視える」ようにならないかと期待しています。

2018 年に着任して以来、ナノスケール Gr の皆様、先端研の皆様、機構の皆様には数々のご指導やご支援を頂きました。この場を借りてお礼申し上げます。頂いたものをお返しできるよう今後ともこれらの研究を発展させて行きたいと思っております。

参考文献 References

- [1] T. Terasawa, *et al.*, Nat. Commun. 6, 6834 (2015)
- [2] T. Terasawa, *et al.*, Appl. Phys. Exp. 8, 035101 (2015)
- [3] T. Terasawa, *et al.*, J. Nanosci. Nanotechnol. 17, 2848 (2017)
- [4] S. Kikuchi, T. Terasawa, *et al.*, J. Nanosci. Nanotechnol. 18, 463 (2018)
- [5] H. Imaeda, T. Terasawa, *et al.*, J. Phys. Chem. C. 122, 19273 (2018)
- [6] W. Norimatsu, T. Terasawa, *et al.*, Nanotechnol. 31, 145711 (2020)
- [7] T. Terasawa, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 58, SIIB17 (2019)

thick as a single atom, it transmits most of the thermal radiation from the substrate and adds its own thermal radiation. Although the optical contrast cannot be obtained by reflected light observation, it was achieved by thermal radiation observation, i.e., graphene can be "seen" [1,2]. I still remember the excitement I felt when graphene crystals appeared on display as a hexagonal contrast.

Since then, I have been interested in the real-time observation of graphene crystal growth and various other materials and phenomena. At University of Tsukuba, I developed a 2000 K-class heater in the field of view of a transmission electron microscope (TEM) to observe the behavior of crystal surfaces at high temperatures at the atomic level. Using this mechanism, we "saw" the crystal habit of ZrO_2 at high temperatures just below the phase transformation [3,4].

At Nagoya University, I worked on graphene formation by the thermal decomposition of carbides such as silicon carbide (SiC). SiC substrates are large-area insulating single crystals and have been widely used in power semiconductors and other fields. Graphene formed on SiC has the potential to lead to practical applications soon. I was employed as a postdoctoral researcher by "Science of Atomic Layers" in "Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas." I contributed to several papers by providing graphene samples by decomposition of SiC substrates and by first-principle calculations, which I started at that time [5,6]. In particular, it was a great pleasure to see that the atomic structure obtained by the first-principle calculations well matched the structure "seen" by TEM.

The graphene crystal growth and observation techniques that I developed as a graduate student are still being used in my current research. Since the chemical and physical properties of Au are similar to those of Cu, I worked on graphene crystal growth on Au substrates. During my work, what I found was that Au modulated the optical properties of graphene in response to hydrogen treatment [7]. We are now using angle-resolved photoemission spectroscopy and first-principle calculations to "see" the electronic band structure of graphene and discuss the origin of the optical property modulation. Furthermore, we are also focusing on the function of graphene as a hydrogen isotope separation membrane. Taking advantage of the availability of large-area single crystals of graphene, we try to elucidate its mechanism. I hope to eventually be able to "see" the active site of the isotope separation ability.

Since I arrived in 2018, I have received a lot of guidance and support from Nanoscale Gr, ASRC, and JAEA. I would like to take this opportunity to thank them and continue to develop these researches so that I can return what I have received.