

Title	グラフェンの走査透過電子顕微鏡観察の試み
Author(s)	東嶺, 孝一
Citation	国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学技術サービス部業務報告集 : 平成23年度: 51-58
Issue Date	2012-08
Type	Others
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/10804
Rights	
Description	

グラフェンの走査透過電子顕微鏡観察の試み

東嶺孝一

ナノマテリアルテクノロジーセンター

概要

本年は、金属や半導体などの無機材料だけでなく、これまでにはそれほど多くの依頼の無かった、高分子材料を用いたデバイスの観察をする機会が多くあった。特にこのような場合には、試料や TEM (透過電子顕微鏡) 観察用試料の準備方法、観察方法等の詳細について研究者と良く話し合いをしたり、試料の構造や物性を調べたりしておくことが、良い成果を得たり、新たな知見を得たりすることにつながるのではないかと感じた。過去においても、例えば炭素系の材料としては、金属ナノ粒子を担持させたカーボンナノチューブの TEM 観察を行った例がある。300kV の加速電圧で TEM 観察を行った際に、カーボンナノチューブ上の金属ナノ粒子が凝集して粒子径が大きくなる現象が観察された。このことから金属ナノ粒子の融点がバルクの融点よりもはるかに低くなっていることが示唆され、比較的低い温度加熱による金属粒子の精密サイズ制御法の開発へと導いた^[1]。このように、依頼を受けた観察においては、試料とデータの受け渡しに終始するだけではなく、研究者の目指す研究についての理解を深め、最新の TEM や STEM (走査透過電子顕微鏡) 技術についての理解を深めるために努力をすることが、高度な技術サービスを提供するために、そして、良い成果をあげてゆくために非常に大切である。今回は、これまでに経験の無かった、別の炭素系物質であり、近年注目されているグラフェンについて、予備実験として STEM 観察を試みたので、それについて報告する。グラフェンは炭素原子の sp^2 結合による六角形の格子構造を持ち、厚さが 1 原子であるシート状の物質である。グラフェンを用いた電界効果トランジスタやセンサーデバイス等の研究開発が行われており、本学でも近い将来観察したいと考えているとの相談を受けたので、まず、グラフェンそのものの観察を試すことにした。グラフェンの STEM 観察をおこなうに際して、普段良く観察をおこなっている Si の単結晶の場合と比較して、STEM 観察上どのような違いがあるかについて検討した。このような事前の観察実験や検討を通して、グラフェンの STEM 観察を行う場合の観察条件を適切にしたり、問題点を明確にしたりすることができるものと考えられ、今回の結果は、今後の研究者との話し合いやデバイスの観察の際に役立つと思われる。

1 グラフェンの結晶構造と STEM 像シミュレーション

グラフェンの結晶構造は、グラファイトの結晶構造から類推することができる。グラファイトは空間群が $P6_3/mmc$ の六方晶であり、格子定数は $a = 0.246\text{nm}$ 、 $c = 0.671\text{nm}$ である。C 原子が占有する結晶学的等価位置は $C1 = (0,0,0.25)$ 、および、 $C2 = (0.333,0.667,0.25)$ である。図 1 に、グラファイトの単位格子を示す。グラファイトの結晶は、この単位格子を a , b , c の各軸方向に繰り返し配置したものになる。一方、グラフェンの結晶は、図 1 の、例えば、 $z=0.25$ を満たす原子だけからなり、それらを a , b 方向に繰り返し配置したものである。

また、STEM 観察の際によく用いられる HAADF (High Angle Annular Dark Field) 法と ABF (Annular Bright Field) 法の結像原理の模式図を図 2 に示す。試料に入射した電子は、試料によって散乱される電子と、透過する電子とに大別される。このうち HAADF 法は、高角度に散乱された電子を環状の検出器で検出し、一方 ABF 法は、試料を透過したダイレクトビームディスクの周辺部をリング状に検出する。入射電子の位置を試料上

で走査して、各位置で検出された電子の強度に応じたコントラストで表すことによって、それぞれ HAADF 像、ABF 像が得られる。HAADF 像の検出角は 50 ないし 60 mrad 以上とされており、本学の JEM-ARM200F では、検出器の内角が 67 mrad、外角が 250 mrad とされている。なお、この検出器の取込角はカメラ長を切り替えることによって設定を変えることができ、例えば、低角度(25~50 mrad)に回折した電子や非弾性散乱電子を検出して像を形成する手法は LAADF (Low Angle annular Dark Field)法と呼ばれている。

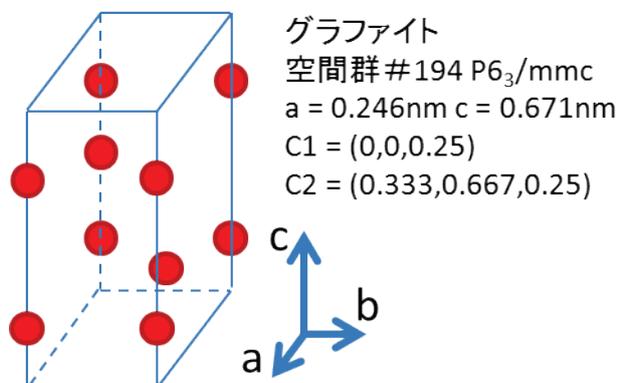


図1 グラファイトの単位格子と結晶学データ

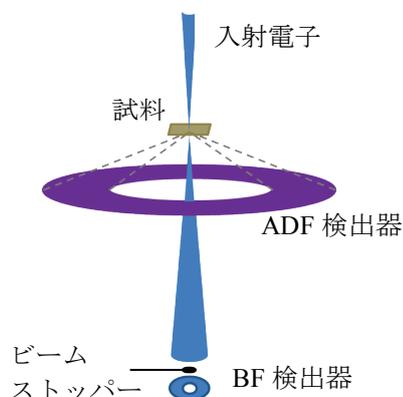


図2 HAADF, ABF 結像原理の模式図

図3に、グラフェンのSTEM像のシミュレーション結果を示す。図3(a)のグラフェンの単位格子についてのHAADF像のシミュレーション結果とABF像のシミュレーション結果をそれぞれ図3(b), (c)に示している。HAADF像ではCの原子位置が白い輝点で現れており、この結果からは通常のHAADF法でグラフェンの原子分解能像が得られるものと期待できる。次に、Si原子とC原子のコントラストを比較するため、図3(a)のグラフェンの単位格子の、(0.667, 0.333, 0.75)の位置にSi原子を加えて仮想的な単位格子を作製し(図4(a))、像計算を行った。この結果、HAADF像ではSiの原子位置が白い輝点で現れているものの、Cの原子位置は非常に暗く、C原子のコントラスト強度はSi原子と比較してかなり弱いことが分かった(図4(b))。このことから、図3(b)のコントラストは原子の無い位置とCの原子位置との相対的な強度分布を単に示しており、実際のHAADF像観察ではC原子のコントラストはSiの場合と比較して非常に弱くなることが予想される。また、図4(c)のABF像では、強度は弱いもののC原子位置が比較的黒いコントラストで現れていることがわかり、ABF法は軽元素の観察に適した手法であることが示唆された。なお、像コントラストの強度に影響を与えると報告されている、原子カラムによるチャネリングの効果は今回考慮に入れていない。これらのSTEM像シミュレーションは、グラフェン観察用の支持膜としての窒化シリコン薄膜などの可能性を調べることをひとつの目的として、本学マテリアルサイエンス研究科大塚信雄教授の指導の下、HREM社製のソフトウェアxHREM™を用いておこなった。



図3(a) グラフェンの単位格子、(b) HAADF シミュレーション像、(c) ABF シミュレーション像

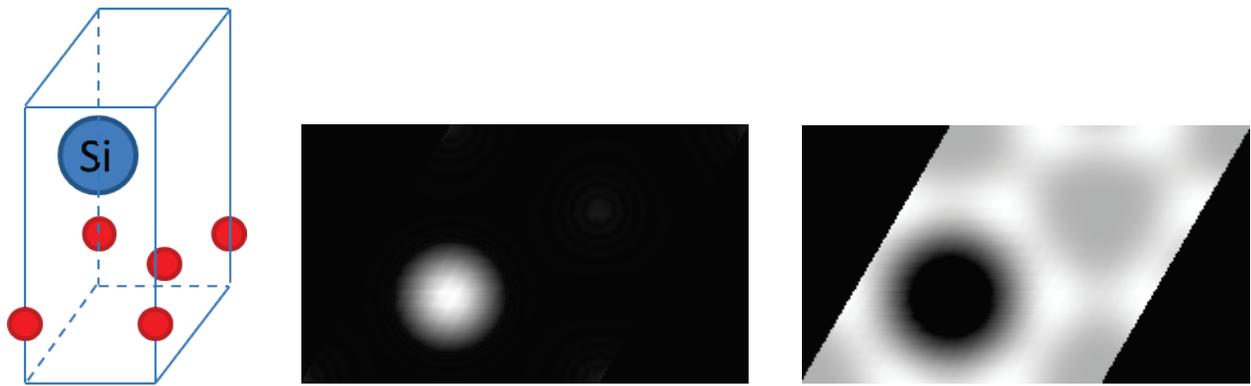


図 4 (a) グラフェン+Si の仮想単位格子、(b) HAADF シミュレーション像、(c) ABF シミュレーション像

2 電子線による原子散乱因子と熱散漫散乱

HAADF 法で観察される像のコントラストと検出器に取り込まれる散乱電子の関係をより明確にするために、原子による弾性散乱と熱散漫散乱について考える。結晶試料に入射した電子線は、原子を構成している原子核の正電荷と軌道電子の負電荷とでつくられる静電ポテンシャルによって弾性散乱される。この散乱振幅は原子散乱因子とよばれ、また、散乱振幅の散乱角依存性は原子の形状によると考えられるので、原子形状因子ともよばれる。なお、X線の場合は、入射したX線が電子自体によって散乱されることが電子線の場合と異なっており、X線による原子散乱因子と区別されている。電子線による原子散乱因子は、数値計算用に次の式で表現することが提案されている^[2]。

$$f_e = \sum_{n=1}^5 a_n \times \exp(-b_n \times s^2) \quad \text{ここで、}\lambda\text{を波長、}\theta\text{を回折角として、}$$

$$s = \sin(\theta) / \lambda$$

である。CとSiについての係数 a_n, b_n は表1で与えられる。これらを用いて、CとSiの原子散乱因子 f_e をグラフに表したものが図5である。CとSiの f_e の値の差は $s=0$ において最も大きく、 s が大きくなるにつれていずれの f_e も急激に小さくなる。入射電子線の加速電圧が200kVの場合、その波長は0.0025nmであるから、HAADF検出器に取り込まれる60 mrad以上の散乱電子は $s > 1.2$ の領域に相当し、原子散乱因子は非常に小さいことがわかる。図6に、原子による弾性散乱と熱散漫散乱の模式図を示す。それぞれの散乱を、Elastic、TDSと表記している。高角側に行くにしたがって、弾性散乱は急激に減衰しているのに対し、熱散漫散乱は比較的緩やかに減衰している。これらのことから、HAADF像に寄与している電子は熱散漫散乱によるものが優勢であることが分かる。なお、熱散漫散乱を考慮する際に必要となるDebye-Waller因子の値に関して、Siについては 0.0045nm^2 という報告がある^[3]。また、グラフェンについては、温度 $T=0\text{K}$ の条件の下で、面内方向、および、垂直方向のC原子の平均二乗変位量がそれぞれ $1.59 \times 10^{-5}\text{nm}^2$ 、 $4.04 \times 10^{-5}\text{nm}^2$ であるとの計算結果が報告されている^[4]。

表 1 CとSiの電子線による原子散乱因子の計算に用いる係数

	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	a_5	b_5
C	0.0893	0.2465	0.2563	1.71	0.757	6.4094	1.0487	18.6113	0.3575	50.2523
Si	0.2519	0.3075	0.6372	2.0174	1.3795	9.6746	2.5082	29.3744	1.05	80.4732

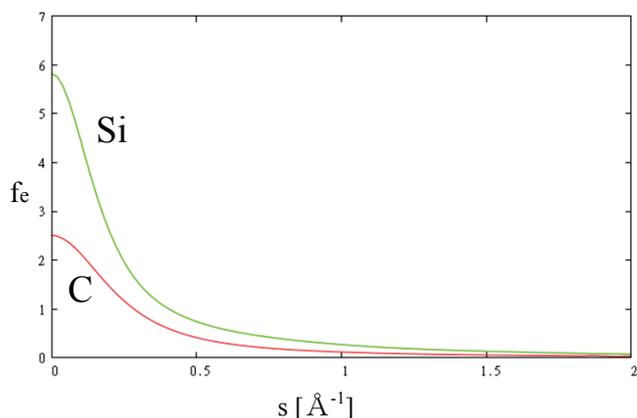


図5 C と Si の電子線による原子散乱因子

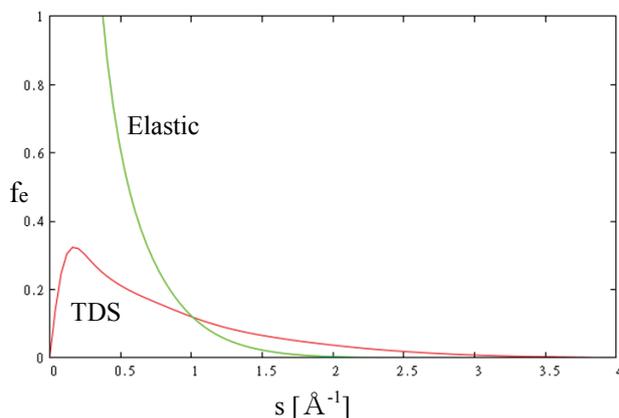


図6 原子による弾性散乱と熱散漫散乱の模式図

3 グラフェンの STEM 観察

TEM/STEM 観察には JEM-ARM200F を用いた。観察するグラフェン試料は、グラフェン支持膜付 TEM グリッドとして市販されているものを使用した。これは、普通の TEM 用銅メッシュにレース状のアモルファスカーボン膜が貼られており、グラフェンがそれらを覆うようにして作製されているとのことで、本来の使い方は、アモルファスカーボンのレースの間にあると思われるグラフェンに、ナノ粒子等の試料を乗せて観察するというものである。グラフェン支持膜は非常に薄いので、TEM 観察には大変有効であろうとのことである。しかし、最初にグラフェンの位置を探すための観察は非常に困難であった。結論から言うと、グラフェンはほぼ壊れており、アモルファスカーボンしか確認できなかったためである。いつからグラフェンが壊れていたのかについて、元々なのか、観察する前の準備中に壊れたのか、観察するための電子が当たった瞬間に壊れたのかは不明である。さらに悪いことに、初めての試料であることや、観察条件についても Si の場合とは異なっていることを予想していたことから、観察条件が良いのか悪いのか、グラフェンがあるのか無いのか分からず、すぐにグラフェンを観ることはできなかった。加速電圧は低いほうが良いとの考えから、通常の依頼試料について用いる 200kV とは異なる 120kV の設定で観察をするため、200kV と 120kV との加速電圧の設定を切り替えた後は装置が安定するまでに時間がかかることなどから、グラフェンの観察はタイミングを計りながら、その後何回かに分けておこなった。

図7にグラフェンがあるのではないかとと思われる部分の TEM 像を示す。全体的には、重なっているか、異なった方位になっているが、拡大像に示すように、非常に薄く、方位も適していると思われる部分があることが分かったので、このような部分について STEM 観察をおこなった。120kV の加速電圧における電子の波長は、0.0033nm であるから、HAADF の 60 mrad 以上の検出角に対応する図5の領域は $s > 0.91$ となる。しかし、この領域においてもグラフェンを観ることは困難であったため、徐々に検出角を小さくして、より散乱強度の大きな領域を取り込める条件で観察を試すことによって、30 mrad 程度から格子像が確認できた。このようにして撮影したグラフェンの STEM 像を図8に示す。試料方位や非点補正などのすべての調整が完全にできていない可能性があるが、観察していくうちに格子が壊れていくのが観られたので、なるべく早い段階で撮影したものである。全体的に格子が壊れている様子はこの像でも確認することができる。部分的には格子が残っているようにも見えるので、フィルター処理をおこなうことによって、より詳細に観ることにした。具体的には、図8の像をフーリエ変換し、バンドパスフィルターを用いて、なるべくノイズは通さず、中心に近いスポットだけを逆フーリエ変換することで、図9の像を得ることができた。印刷の具合によっては見えなくなる場合があるが、矢印で示すような部分に六員環が存在しているように見える。

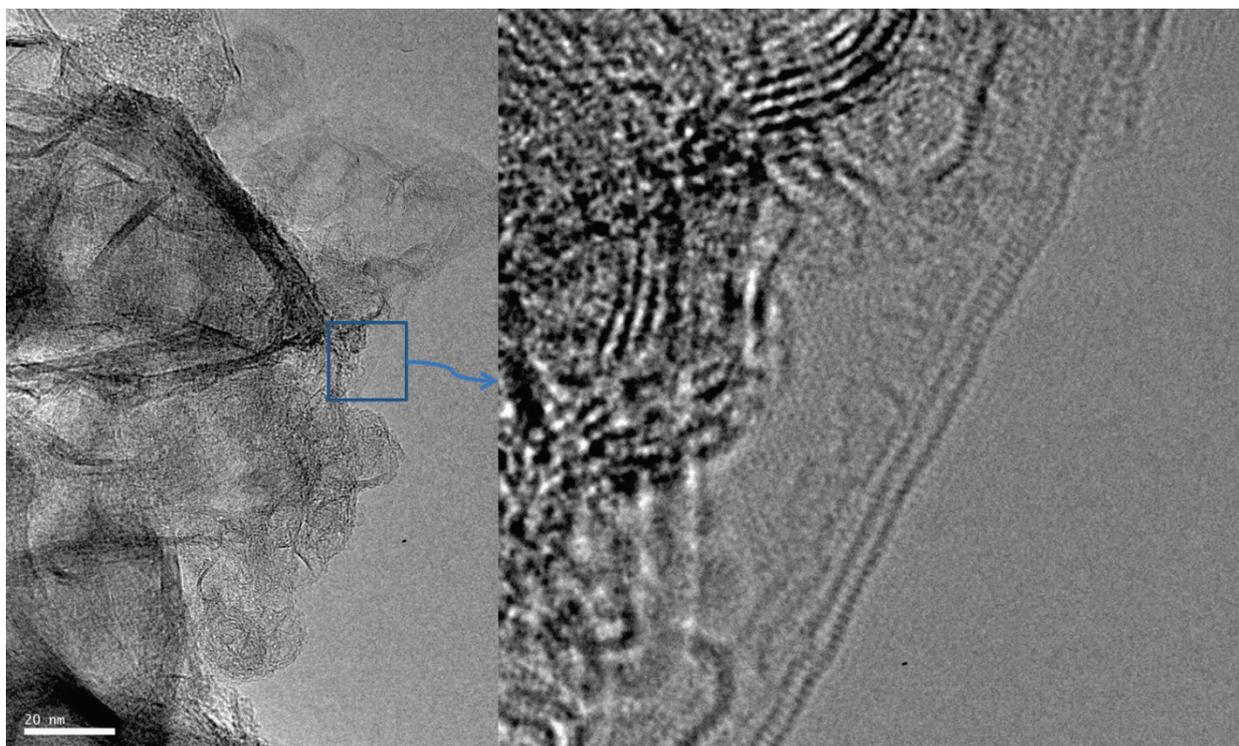


図7 グラフェンと思われる部分のTEM像

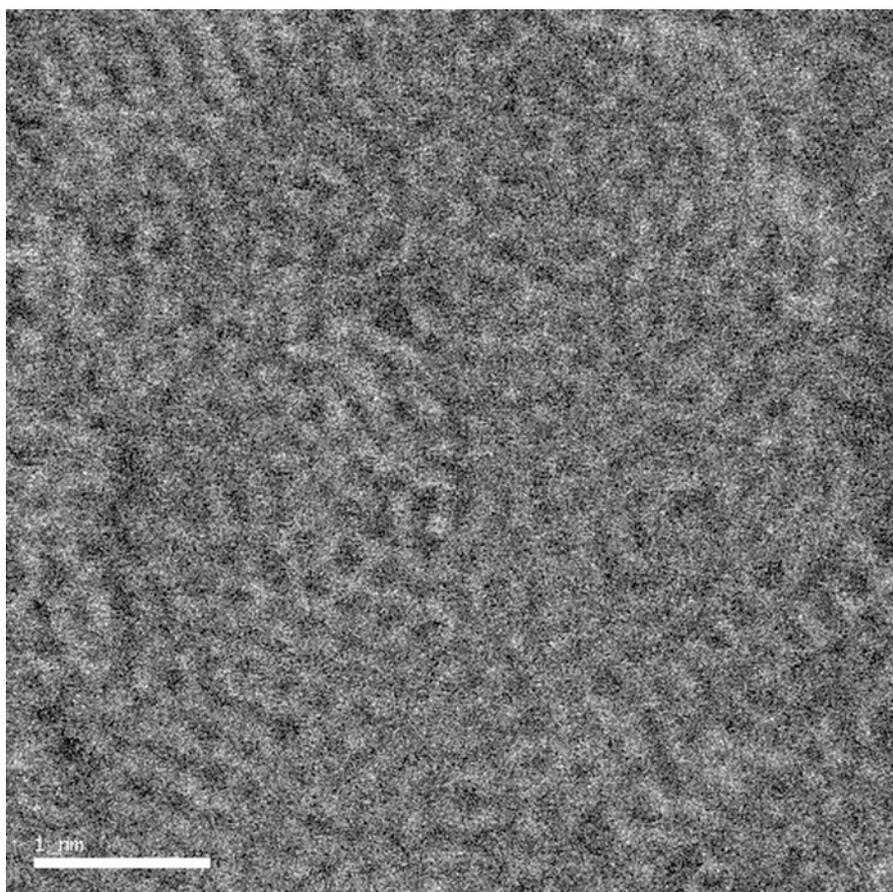


図8 グラフェンのSTEM像

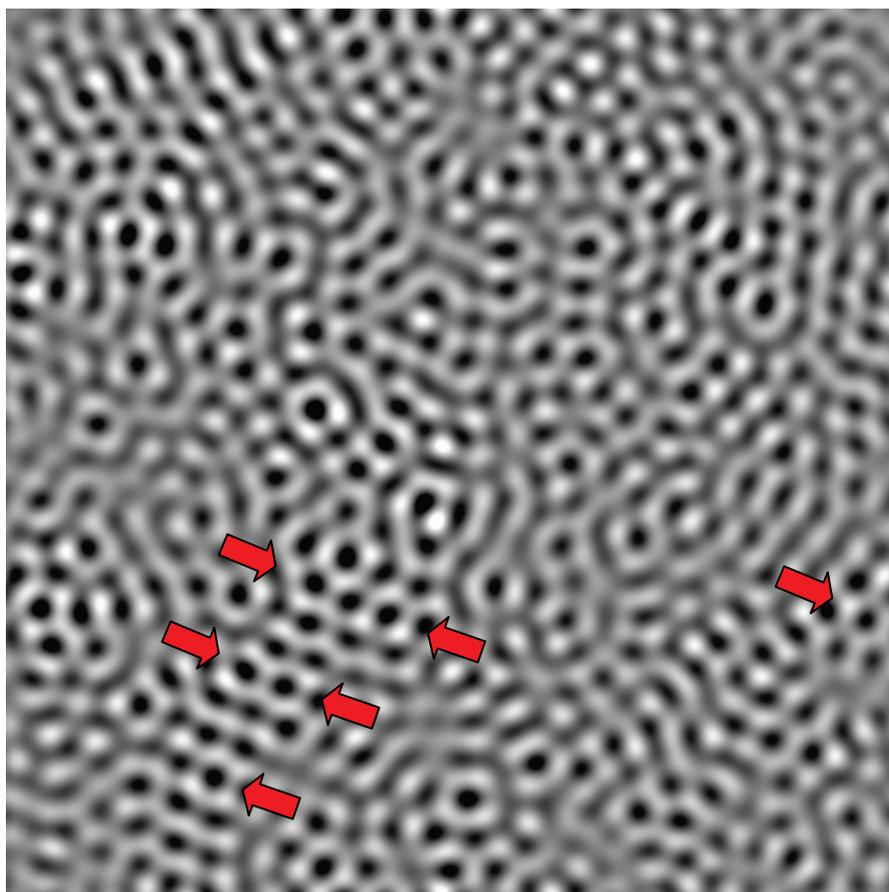


図9 フィルター処理後の STEM 像

4 まとめ

一部ではあるが、グラフェンの六員環の構造を STEM 観察することができた。しかし、ほとんどの領域は格子が壊れており、きれいな像を得るまでには至らなかった。きれいな格子構造のグラフェンに対しては、今回の STEM 観察の設定条件から少しは異なる可能性も考えられるが、概ね適正と考えられる観察条件を見出すことができた。Huang らによるグラフェンの STEM 像は、本学のもと同様に照射系収差補正器を搭載した STEM 装置で撮影されており、その装置には次のような特徴がある^[5]。1) 加速電圧が 60 kV である。2) 試料室の真空が 10^{-9} Torr 台である。また、その論文ではグラフェンの電子線による損傷を防ぐには 100 keV より低いエネルギーである必要があるとの報告がされている。本学の装置は、現在 120 kV と 200 kV で使用でき、80 kV でのセットアップは可能であるが、それには多額の費用と大掛かりな工事が必要である。ただ、現状でも部分的にはグラフェンの観察ができることが分かり、今回の観察は有意義であったと考えられる。

参考文献

- [1] 東嶺孝一、三谷忠興 “第 17 回第分子科学研究所技術研究会報告書” ISSN0386-0256 pp.326-329(2006)
- [2] Peng *et al*, Acta Crystallographica Section A Foundations Of Crystallography, **52**, 257(1996)
- [3] Rossouw *et al*, Philos. Mag. A **69**, 255 (1994)
- [4] Tewary *et al*, Phys. Rev. B **79**, 125416 (2009)
- [5] Huang *et al*, Nature, **469**, 389 (2011)
- [6] (全体的に) 田中信夫、電子線ナノイメージング、内田老鶴圃、ISBN978-4-7536-5636-3(2009)

5 その他の TEM 観察から

メモリーデバイスの特異箇所における断面 TEM 観察

本学マテリアルサイエンス研究科、村田英幸教授、前之園信也准教授らのグループのメモリーとして動作する高性能のデバイス試料で、デバイスの特異箇所における断面 TEM 観察の依頼があったので、それについて短く報告する。デバイスの外観、および、断面の模式図をそれぞれ図 10、11 に示す。

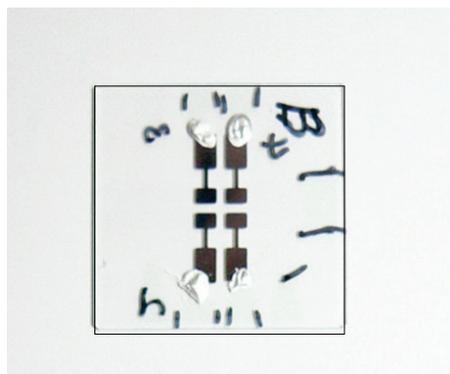


図 10 デバイスの外観図

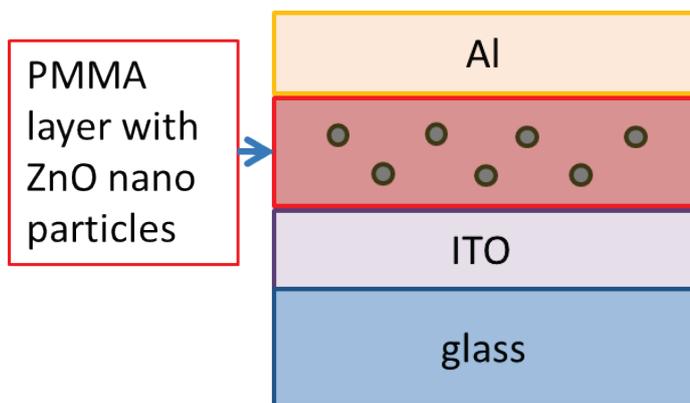


図 11 デバイスの断面の模式図

デバイスは glass 基板の上に、ITO (Indium Tin Oxide) 透明電極、PMMA (Poly Methyl Methacrylate) 層、Al 電極の順に堆積されており、PMMA 層には ZnO ナノ粒子が分散されている。電極間に 3.2V 以下の電圧を印加する場合には、デバイスの状態は OFF state に保たれる。一度、それ以上の電圧を印加することによって ON state が実現されると、再び電圧を 3V 以下にしても、ON state が継続される。このことから、高い電圧を印加することによって、PMMA 層に何らかの構造的な変化が生じているのではないかと考えているとのことである。図 12 に、村田教授より提供されたエミッション顕微鏡像の一部を示す。エミッション顕微鏡は、例えば半導体デバイスにおける異常な動作に伴って発生する微弱な発光を検出し、故障箇所を特定する際等に用いられている。図 12 のエミッション顕微鏡像では発光箇所が水色で示されている。最初、3V の印加時にはこのような発光は見られないが、4V の印加時、および、その後の 3V の印加時には図 12 の発光が見られ、

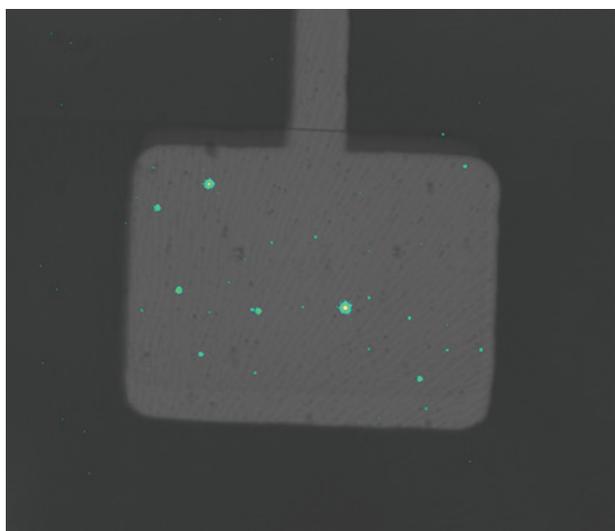


図 12 エミッション顕微鏡像

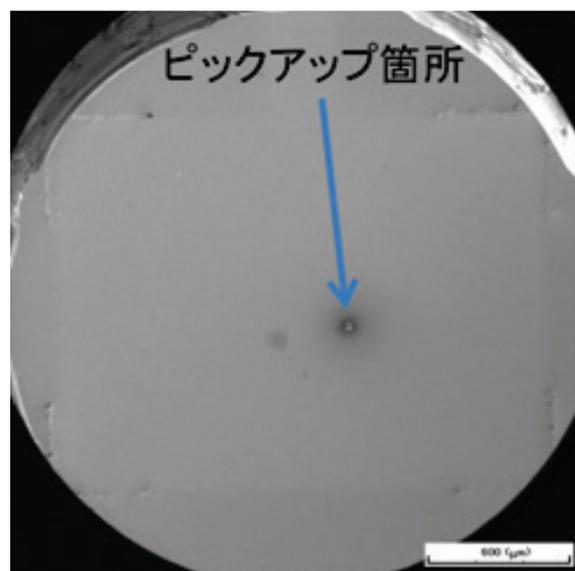


図 13 SIM 像

この発光現象はデバイスの動作と深い関係がある。こうした発光現象が起こる特異箇所のうち、最も発光強度の強い中央付近の箇所を断面観察したいとのことであった。断面試料作製には SMI3050 FIB（集束イオンビーム）装置を使用した。SIM（Scanning Ion Microscopy）像ではエミッション顕微鏡像のように特異箇所が見えるわけではないので、図 12 から特異箇所の相対位置を計測して、FIB での加工位置を算出した。FIB ではピックアップする箇所の周りを掘ることになるため、一度失敗した場合は、再度同じ特異箇所からのピックアップは不可能となる。なるべくそのような事にならぬよう、予め、光学顕微鏡下でマイクロマンピュレータシステムを用いてデバイスの四隅に傷をつけておき、デバイス上の位置が明瞭に特定できるように配慮した。図 13 はそのようにしてピックアップした後の SIM 像である。特異箇所からピックアップした試料の断面 TEM 像を図 14 に、その周辺を含めた低倍率の断面 TEM 像を図 15 にそれぞれ示す。図 14 では、Al 電極と ITO 電極との間の PMMA 層に、比較的多くのナノ粒子が凝集している領域があり、それらが何か変質した有機層に包まれているようにも見える。このような箇所がコンダクティブ・フィラメント（CF）を形成しているものと考えられる。図 15 から分かるように、CF 領域以外の PMMA 層は均一であり、ナノ粒子が分散されていて、比較的薄いコントラストであるのに対し、CF 領域（図中央の矢印部分）はやや暗いコントラストで現れている。このように、約 2 mm x 1.5 mm のデバイス中の 0.3 μ m 程度の特異領域の断面試料を作製して観察することができた。この後、さらに EDS 元素マッピング等によって、Al, ITO, ZnO の区別を詳細におこなったが、その報告はここでは割愛する。これらの成果は Applied Physics Letters 誌に掲載された^[7]。

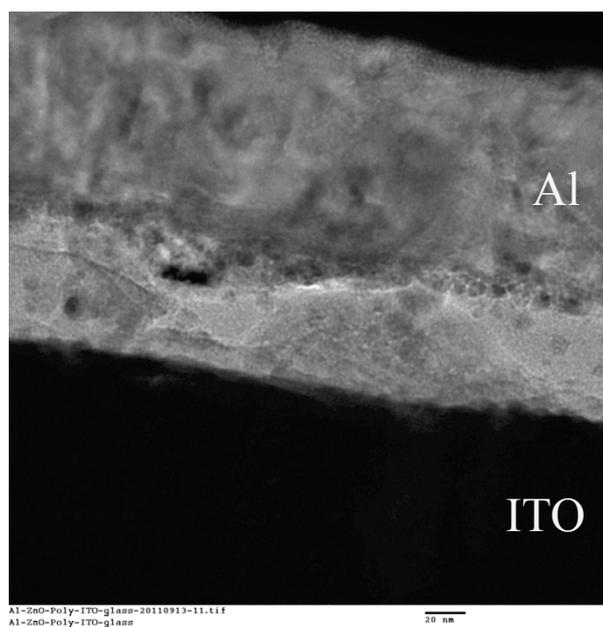


図 14 特異箇所における断面 TEM 像

使用機器：H-9000NAR

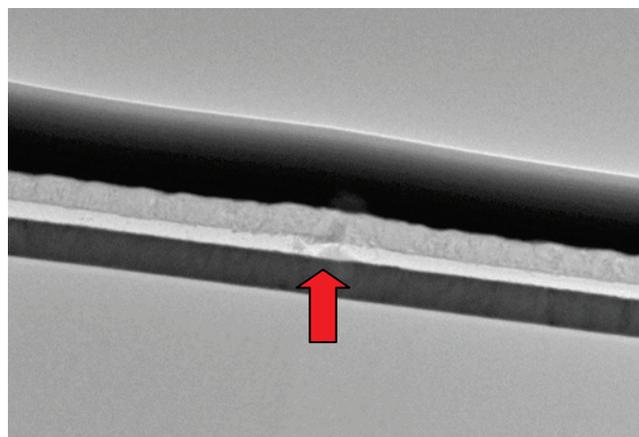


図 15 図 14 周辺部の低倍率像

今回の観察が成功するために重要だったと考えていることがひとつあり、見落とししていたことがあったので、今後のためにここに記録しておく。それは最初、依頼者から提示された写真が glass 基板側からの写真であったのに、無意識のうちに Al 電極側からの写真であると、勘違いしていたことである。これは、エミッション顕微鏡では透明基板側から発光を捉えているのに対して、FIB による TEM 試料作製の際には基板側を試料ホルダーに固定し、薄膜側から断面試料をピックアップすることに因る。こうしたことも話し合いの過程で解決され、その後再度送って頂いた図 12 の写真は、元のエミッション顕微鏡像を反転したものである。

参考文献

[7] Dao *et al*, Appl. Phys. Lett. **99**, 233303 (2011)