

氏 名	山中 綾香		
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)		
学 位 記 番 号	博 甲 第 8032 号		
学 位 授 与 年 月 日	平 成 29 年 3 月 24 日		
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当		
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科		
学 位 論 文 題 目	Energetics and Electronic Properties of Edges of Two-dimensional Materials (原子層物質の端のエネルギー論と電子物性)		
主 査	筑波大学教授	博士(理学)	岡田 晋
副 査	筑波大学教授	博士(学術)	都倉康弘
副 査	筑波大学准教授	博士(理学)	神田晶申
副 査	筑波大学准教授(連携大学院)	博士(理学)	河合孝純
副 査	東京大学教授	理学博士	押山 淳

論 文 の 要 旨

本論文は「Energetics and Electronic Properties of Edges of Two-dimensional Materials(原子層物質の端のエネルギー論と電子物性)」の題目の下、5章から構成されている。本論文は、量子論に立脚した計算物質科学の手法を用いた理論解析により、サイエンスならびにテクノロジーの両面から注目を集めている2次元原子層物質の端に着目し、その端のエネルギー論と電子状態を明らかにし、これら2次元原子層物質の安定性や電子物性に関する新たな知見を提示したものである。

第一章は序論であり、グラフェン、六方晶窒化硼素、遷移金属カルコゲン物質等の2次元の原子層物質に関する最近の研究の進展に関する概論を示している。また、これら原子層物質の基礎物性測定や応用における諸問題に関しても、その概論を示し、本論文の目的が述べられている。

第二章では本論文で用いた理論的手法について述べられている。密度汎関数理論は、種々のナノスケール物質の物性を第一原理的に定性的かつ定量的に記述できる理論として広く用いられている。本論文では、この密度汎関数理論を局所密度近似(Local density approximation: LDA)ならびに一般化勾配近似(Generalized gradient approximation: GGA)の下で適用したものであり、理論と近似に関する概論が述べられている。さらに、本論文で対象とする六方晶窒化硼素が二元系であり、その端に着目した際、端での電気分極が本質であり、この端分極を既存の第一原理計算手法の形式の下で記述、さらに、グラフェン端の電場下における電子物性変調を明らかにするために、有効遮蔽媒質(ESM)法についての説明もなされている。

原子一層分の厚みを有する2次元炭素同素体であるグラフェンは、その2次元性と構造が誘起する特異なフェルミレベル近傍の電子物性から、高い移動度を示す半導体材料や熱電変換材料へ

の応用が期待されている。そのようなデバイス応用において、グラフェンの精密な形状制御、外部電場による物性制御は必須のものとなる。このような背景の下、本論文では、グラフェン端のエネルギー論と電場下での物性変調の解明を目的としている。第三章では、アームチェアからジグザグ端の間の種々の端形状を有するナノスケール幅のグラフェンリボンの全エネルギー計算を行い、グラフェンリボン端のエネルギー安定性を明らかにしたものである。本章では、電子構造の解析を行うことにより、グラフェン端のエネルギー安定性の起源がフェルミレベル近傍の電子構造に起因することを明らかにしている。

さらにグラフェンリボンに平行電場を印加し、電場下におけるグラフェンリボンの電子物性の解析をおこない、グラフェンリボンの微視的な原子構造の違いに依存した電場遮蔽現象が発現することを理論的に予言している。さらに、強電場下においてグラフェンリボン端の真空領域に分布を有する特異な電子系発現の可能性を予言している。

第四章では絶縁体原子層物質である六方晶窒化硼素に着目し、その端の安定性の解明とその起源に関する考察が述べられている。水素終端された六方晶窒化硼素リボンは、端形状に依存せず絶縁体であり、そのエネルギー安定性は端形状に依存しないことを示している。一方、清浄端を有するリボンでは、端角度の増加に伴い安定性が単調に減少することを示し、原子層物質の端形成においては、静的なエネルギー安定性に加えて、端形成過程のダイナミクスの議論が必要となることを述べている。また、六方晶窒化硼素の端において本質となる電気分極について、端における分極の構造依存性や端原子サイトの水素終端依存性、さらには一軸性伸張／圧力印加の影響を明らかにしている。すなわち、六方晶窒化硼素リボンの極性は端の窒素／硼素原子の水素終端、ならびに一軸性伸張により反転可能であり、端終端水素濃度の制御や伸張により非極性状態の可能性のあることを理論的に提案しているものである。

第五章では、2次元原子層物質の基礎物性のまとめとそれを用いた今後の展望について述べられている。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文は、量子論に立脚した計算物質科学の手法を用いて、グラフェンと六方晶窒化硼素の端の安定性の解明と電子物性を端形状の視点から明らかにしたものである。計算には密度汎関数理論と有効遮蔽媒質法を用いており、本論文で目標としている、これら原子層物質の原子レベルでの構造安定性と電子構造の相関を明らかにするのに十分の手法である。理論計算の結果から、グラフェンでは端の安定性が端の形状に強く依存していることを明らかにし、ジグザグ型と呼ばれる端形状のリボンがエネルギー的に不安定であり、アームチェア型と呼ばれる端形状が安定であること、さらにその起源が端の電子構造によることを明らかにした。また、電場下でのグラフェンの電子物性について、特にグラフェンの電場遮蔽特性と電子構造の点から解析し、グラフェンの原子構造に強く依存した電場遮蔽現象が発現すること、真空中に広がった電子系が高電場下で誘起されることを示した。一方、六方晶窒化硼素についても同様の理論解析を行い、端の安定性が原子構造に依存しないこと、他方端の水素終端に強く依存することを明らかにしている。さらに、

六方晶窒化硼素の端で本質となる端の極性について、その極性の制御が端の窒素／硼素原子の水素終端や端平行方向の一軸性伸張により制御が可能であり、極性が本質である二元系において非極性端の実現を予言した。これらの結果は、原子層物質の応用において必須となる、グラフェンや六方晶窒化硼素の基礎的な物性に関する知見を与えたものであり、今後の原子層物質の構造制御と物性制御の指針を与えるものであり、ナノサイエンス・ナノテクノロジー分野における重要な成果である。

〔最終試験結果〕

平成29年 2月14日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。