

氏名(本籍)	たけもとせいじ 竹本整司(香川県)			
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博甲第6399号			
学位授与年月日	平成25年3月25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	ナノカーボンと金属電極の相互作用と電子状態			
主査	筑波大学准教授	博士(理学)	小林伸彦	
副査	筑波大学教授	博士(工学)	佐々木正洋	
副査	筑波大学教授	工学博士	重川秀実	
副査	理化学研究所准主任研究員	博士(工学)	金有洙	

論文の内容の要旨

グラフェンやカーボンナノチューブに代表されるナノカーボン材料は高いキャリア移動度を持つために、ポストシリコン材料として期待されている。その高い移動度は、格子の持つ六回対称性に起因した、線形な電子エネルギーバンドと逆格子空間における K 、 K' 点のバレー自由度である。しかしながら、電界効果型トランジスターなどのデバイスにグラフェンを応用すると、グラフェンと電極及び基板の界面が存在する。その界面相互作用のため、グラフェン格子が持っていた六回対称性が壊れることにより、電子状態は変調されエネルギーギャップが生じる場合がある。エネルギーギャップの有無やその大きさは電極の原子種によって異なる。また、原子種以外にもグラフェンと電極の超構造によってグラフェンの電子状態は異なるので、界面の電子状態を正確に知るためには原子レベルの理論及び実験研究が必要である。

実験方法として、原子分解能で構造観察及び局所電子分光が可能な走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、電極上のグラフェンの電子状態が研究されてきた。一方で、STM から得られる微分コンダクタンス (分光スペクトル) は、一般的には波数空間にアクセスすることができない。そのため、実際に観測している電子状態を予測することは、STM による実験結果だけで判断することができない場合がある。そのため、角度分解光電子分光による実験結果や密度汎関数理論 (DFT) や強束縛近似法 (TB 法) などによる電子状態のシミュレーション結果と比較することが重要である。

本研究では、DFT や TB 法による原子レベルでのハミルトニアンから、金属基板上のグラフェンやカーボンナノチューブの電子状態計算を行った。そして、実験結果に見られるフェルミ面の上下で非対称なグラフェンの微分コンダクタンス、カーボンナノチューブの STM 像に見られるモアレ縞の電子状態の起源を明らかにした。グラフェンの非対称な微分コンダクタンスにみられる現象として、Ir(111) 表面上のナノグラフェンの局所状態密度に見られる定在波がある。この定在波は占有状態側の電子状態でのみ観測されている。しかし、グラフェンの電子状態はディラック点の上下で対称であるため、観測された定在波の起源がグラフェン由来であると結論付けることは難しい。そこで、定在波の起源となる電子状態を探るために DFT 計算を用いてグラフェン-電極界面の電子状態を詳細に解析した。その結果、金属表面はグラフェンに比べて STM 探針から数 Å 離れているにもかかわらず、 K 、 K' 点付近のグラフェンの状態に比べて、 Γ 点付近の表

面（レゾナンス）状態由来の界面電子状態の方が、STM 探針へのトンネル確率が大きいことが分かった。表面から垂直方向の波動関数は、面内波数 k_{\parallel} が小さいほど遠くまで染み出しやすいことによって、このシミュレーション結果は解釈することができる。

次に、どのようにすればグラフェン自身の電子状態を STM による微分コンダクタンス上で観測することができるのかを議論した。そのアイデアは、金属表面を STM 探針から遠ざけることであり、金属表面上の二層グラフェンと金属表面上の hexagonal Borron-Nitride (hBN) の上に吸着したグラフェンの電子状態について考察した。DFT のシミュレーション結果より、二層グラフェン間、グラフェン-hBN 間で金属表面状態が十分減衰することによりグラフェン由来の電子状態を観測することができることを示した。

さらに、擬一次元構造を持つカーボンナノチューブの STM 像に関する研究も行った。グラフェンの様な層構造を持つ物質の STM 像には、モアレ縞と呼ばれる長周期の電子状態が観測されることが知られている。これは、グラフェンと金属電極の格子ミスマッチの影響により、電子状態変調されるからである。最近になり、金属電極上のカーボンナノチューブの STM 像にもモアレ縞が起こることが実験研究により報告された。しかし、カーボンナノチューブのような円筒構造を持つ物質で、モアレ縞が観測されるかどうかを扱った理論研究はない。そのため、長周期の格子ミスマッチを持つ金属電極上のカーボンナノチューブの電子状態を TB 法により解析することにより、モアレ縞の起源が金属電極との格子ミスマッチであることを明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は 6 章からなり、第 1 章は序論、第 2 章は理論、計算手法説明、第 3 章はナノグラフェンに束縛された電極表面状態、第 4 章は金属表面上の二層グラフェン及び金属表面上の hBN に吸着した単層グラフェンの電子状態、第 5 章は電極表面上のカーボンナノチューブに見られるモアレ縞、第 6 章は論文の総括である。

近年グラフェン FET などナノカーボン系の応用研究が盛んになってきているが、伝導特性を議論するためには電極との相互作用が重要となる。さらに、電極との相互作用のために原子レベルで電子状態を解明することが重要になってくる。この論文では、金属基板上でのグラフェンやカーボンナノチューブの界面電子状態、電極との相互作用を解析し、波の干渉効果によって引き起こされるモアレ縞やナノカーボン吸着系の電極表面状態について原子レベルで明らかにしている。

Ir(111) 表面上のナノグラフェンの表面電子状態における定在波について 3 章で述べられている。グラフェンの電子状態はディラック点の近傍で電子-正孔の対称性を持っているにもかかわらず、STM で観測された表面状態の定在波は占有状態側にのみ現れることが実験的に知られていた。そのため、グラフェン固有の電子状態から、定在波の起源を議論することができていなかった。そこで、DFT 計算を用いて金属基板上のグラフェンの電子状態を詳細に解析することで、基板表面から STM 探針へのトンネル確率は K 、 K' 点付近のグラフェン由来の界面電子状態よりも Γ 点付近の表面（レゾナンス）状態からの方が大きいことを示し定在波の起源を明らかにした。これは、グラフェン吸着系の電子状態の理解における大きな知見である。本論文では引き続き、グラフェン自身の電子状態を観測できる方法を 4 章で提案している。その方法は金属表面状態をより STM 探針から遠ざけることである。具体的に、金属表面上の二層グラフェン及び金属表面上の hexagonal Borron-Nitride (hBN) の上に吸着したグラフェンの電子状態の理論計算を行い、グラフェン由来の電子状態を比較的観測できることを示し、理論研究として議論を深めている。

また、金属基板上のカーボンナノチューブのモアレ縞について 5 章で解析している。近年、金属基板上のナノチューブにおいてもその STM 像にモアレ縞が観測されていた。そこでは金属表面の効果により金属表

面から最も遠いCNTの頂上を含む全体の電子状態を変調させているのか、CNT-金属表面の狭い領域だけを変調させているのかは知られていなかった。そのため、格子不整合を含む金属表面上のCNTの電子状態計算を本論文で行い、金属表面に近いCNTの底付近だけではなく、頂上を含むCNT全体の電子状態を変調させていることを示し、金属表面の効果が界面から遠いところまで影響を与えることを理論的に明らかにした。この解析はカーボン系と基板との相互作用、電子状態を理解する上で重要な研究である。

本論文では原子レベルの理論解析により、金属基板とナノカーボン材料の相互作用および界面電子状態を明らかにしてきた。これらは、ナノサイエンス、ナノテクノロジー研究に大きく貢献する成果として評価される。

平成25年2月20日、数理物質科学研究科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。

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（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。