

氏名	松原 愛帆
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第 8955 号
学位授与年月日	平成 31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	

Geometric and Electronic Structures of Graphene Hybrid Structure under an External Electric Field (グラフェン複合構造体の電場下での構造と電子物性)

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(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	豊田理化学研究所フェロー	工学博士 齋藤弥八

論 文 の 要 旨

本論文は「Geometric and Electronic Structures of Graphene Hybrid Structure under an External Electric Field (グラフェン複合構造体の電場下での構造と電子物性)」の題目の下、6章から構成されている。本論文は、第一原理電子状態計算の手法を用いた理論解析により、グラフェンと異種物質からなる複合構造体の電界印加下での構造と電子物性の解明を与えたものである。

第一章は序論であり、グラフェンの基礎的な物性、さらに原子や分子の吸着によるグラフェンの物性変調についての総論と最新の研究状況についてまとめられている。さらに、電界により誘起されるグラフェンの物性変調現象についても、その基礎理論と研究の現状について述べられている。また、グラフェン広義複合構造系の電子物性の多様性を背景として、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概略が述べられている。本論文では、金属微粒子、環境分子、原子が物理/化学吸着したグラフェンの電界下での構造と電子物性を量子論に立脚した計算物質科学の手法を用いて解析している。ここでは、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理電子状態計算の手法を用いており、その基礎原理の説明、ならびに、実際の理論適用に用いた手法である、局所密度近似(Local density approximation: LDA)、一般化勾配近似(Generalized gradient approximation: GGA)、擬ポテンシャル法(ノルム保存ポテンシャル、ウルトラソフトポテンシャル)についての記述がなされている。さらに、当該論文では、既存の第一原理計算手法の

下で、グラフェン複合構造系への電界を印加するために、有効遮蔽媒質(ESM)法を用いている。そのため、同手法の理論的枠組みと、当該系への適用方法の解説も提示されている。

第三章では、量子論に立脚した第一原理電子状態計算の手法を用いて、アルミナノ粒子が吸着したグラフェンの電界下での物性評価の結果が述べられている。アルミナノ粒子は、半導体デバイスに組み込まれたグラフェンに対する妥当な不純物であり、そのグラフェンに及ぼす影響の解明はデバイス特性の向上において重要な課題である。本論文では、1nmの大きさを有するアルミクラスタが物理吸着したグラフェンに注目し、アルミナノ粒子の安定吸着構造の電場強度と電極配置依存性の解明を行っている。吸着アルミナノ粒子の安定配置は両者に強く依存し、特に強い電界を印加することにより、アルミナノ粒子のグラフェン表面からの乖離が生じることを予言している。さらに、アルミナノ粒子が吸着したグラフェンの電界下での電子構造の解析から、アルミナノ粒子がグラフェンと電極に挟まれている時、電界によるグラフェンへのキャリア注入を抑制することを明らかにしており、グラフェンを用いた高い特性を有する電界効果デバイスの設計指針の提示をおこなっている。

第四章では、グラフェンと酸化炭素（一酸化炭素、二酸化炭素）からなる複合構造に着目し、酸化炭素の吸着構造の外部電界依存性を議論している。グラフェンならびにその派生物は高い触媒活性性を示しており、グラフェンへの酸化炭素の吸着現象の外部環境による制御は極めて重要なテーマである。グラフェンに吸着した酸化炭素の安定構造は、強く外部電界に依存することが示されている。特に、吸着された酸化炭素の分子配向がゼロならびに弱電界下ではグラフェン面に対して平行であるのに対して、ある臨界電界以上では垂直となることを示している。さらに、電界の増加に伴い、酸化炭素分子のグラフェンへの吸着エネルギーが増加しより強くグラフェンに束縛されることを示し、電子状態解析からその微視的な物理機構が電界により誘起された双極子モーメントであることを明らかにしている。

第5章では、触媒効果が期待される窒素ドーピンググラフェンの電子状態の電界依存性、特に電界効果キャリア注入によるフェルミレベル制御の可能性を議論している。本論文では、密度汎関数理論を用いて、4種の窒素ドーピンググラフェンを対象として、その電子構造のドーピング構造と電界効果蓄積キャリア密度依存性に着目し、窒素ドーピングにより誘起される不純物状態の特性に依存して、電界によるフェルミレベル制御の可否を明らかにしている。特に、不對電子状態を形成しない窒素ドーピング構造では、グラフェン領域に広がった不純物状態へのキャリア蓄積が可能であり、それによるグラフェン面上への分子吸着能の制御可能性を予言している。

第六章では本論文における総括と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、金属ナノ粒子や分子が吸着したグラフェン、窒素原子がグラフェンネットワーク中に置換的に挿入された窒素ドーピンググラフェンの構造と電子物性の解明を行ったものである。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、グラフェンと異種物質からなる複合構造の原子レベルでの構造安

定性と電子構造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、グラフェン複合系の安定な原子構造と電子物性は外部電界の強度や向きに強く依存することを明らかにしている。本論文で述べられている結果は、グラフェンの応用において必須となる、グラフェンと異種物質との複合構造の電界下での基礎的な物性に関する知見を与えたものであり、今後のグラフェンをはじめとする種々の原子層物質の複合構造制御とその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31年2月16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。

[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。