

氏名	高 燕林
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	博 甲 第 8956 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 low-dimensional materials (低次元物質の構造と電子状態)
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 low-dimensional materials (低次元物質の構造と電子状態)」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て、新しい2次元化合物半導体の物質設計を行い、その電子物性とエネルギー論を明らかにしたものである。また、同手法を用いて、グラフェン端からの電界電子放出現象の理論解析を行ったものである。

第一章は序論であり、グラフェンや六方晶窒化ホウ素といった既存の2次元原子層物質、さらに近年注目を集めている新しい原子層物質群である、シリコンから構成された原子層物質シリセンや遷移金属カルコゲン化合物についての構造と基礎物性、加えて、当該物質系に対する研究の現状についてまとめられている。最後に、これらの新規物質のナノスケール性と低次元性に起因する特異な物性現象を背景として、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手法について概略が述べられている。本論文では、新しい原子層物質の構造設計ならびに物性探索とグラフェン端からの電界電子放出現象の解析に、量子論に立脚した計算物質科学の手法を用いている。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)と一般化勾配近似(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)

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、物質への電子注入をシミュレートする手法である有効遮蔽媒質(ESM)法をグラフェン端からの電界電子放出のシミュレーションに用いている。そのため、同手法の理論的枠組み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、V族原子である窒素とIII族原子であるガリウムから構築された2次元蜂の巣格子物質の物質設計を行い、その構造の安定性と電子物性、さらに当該物質の合成方法に関する結果が述べられている。通常、窒素とガリウムからなる化合物は、閃亜鉛鉱構造をとる3次元化合物半導体であり、その大きなバンドギャップならびに高いキャリア移動度から、高速電子デバイスやパワーエレクトロニクス材料として注目を集めている。III族とV族元素からなる化合物として窒化ホウ素がある。窒化ホウ素は閃亜鉛鉱構造と同時にグラフェンとトポロジカルに等価な2次元の蜂の巣格子構造をとることが知られている。そこで、本章では、蜂の巣格子構造を有する新しい窒素とガリウムからなる2次元化合物の物質設計を行い、当該物質がエネルギー的に安定な構造であり、窒化ガリウムの準安定構造として合成が可能であることを示している。さらに、その電子状態が3次元の窒化ガリウムとはことなり、間接バンドギャップを有する半導体であることを予言し、新しい原子層半導体物質の可能性を提示している。

第四章では、グラフェン端からの電界電子放出現象のシミュレーションの結果の提示とグラフェン端からの電界電子放出現象の微視的機構の議論を行っている。はじめにグラフェンの端形状に着目し、グラフェン端からの電界電子放出現象の端形状への依存性に着目し、グラフェン端近傍の静電ポテンシャルと放出電流密度の解析をおこなっている。ここでは、アームチェア型の端からジグザグ型の端まで5種類の端形状に着目し、端からの電流密度をFowler-Nordheim理論を用いて評価し、アームチェア型の端が最大の放出電流密度を与えることをその物理的機構と併せて示している。さらに、一般の端形状を有するグラフェン端においては、ジグザグ型の形状を有している部位に電界の集中が起こることを示し、当該部位が主として電界電子放出に寄与することを予言している。

次に、通常の応用環境下において、グラフェン端が種々の官能機種により終端されていることから、グラフェン端を終端する官能機種が電界電子放出に及ぼす影響の解析を行っている。ここでは、H, OH, NH, COH, COOH, Oの6種の官能基に着目し、これらで終端されたグラフェン端の仕事関数が官能機種に強く依存し、それに伴い、電界により放出される電流密度も強く官能機種に依存することを示した。特に、OやCOHがグラフェン端からの電界電子放出を著しく抑制するのに対して、OH, H, NHが電界電子放出を促進することを明らかにしている。特に、OHによる官能基化により誘起される電子構造変調が、グラフェン端からの著しい電子放出促進が期待できることを予言している。

第五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、新しい二次元化合物半導体である、六方晶窒化ガリウムの物質設計と電子物性の解明を行ったものである。物質設計においては、当該物質の安定性と物性の議論のみならず、その合成方法、さらに外部擾乱によるさらなる電子物性変調の可能性にまで踏み込んだ議論がなされており、新しい原子層物質が合成されつつある現状において、原子層物質科学の発展に大きな寄与を与えるという点で高く評価できる。他方、グラフェン端からの電界電子放出現象の端形状と端の官能基化の影響に対しては、電界放出促進する端形状や官能機種を提示している。グラフェンは高効率電界放出源として注目されており、本研究で得られた知見は、その電界放出効率のさらなる向上を実現する基礎的知見を与えるものであり、基礎／応用の両面から高い意義を有しており、物質科学ならびにナノサイエンス・ナノテクノロジーの分野において高く評価される。

#### 〔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。