

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Electron transport and near-edge X-ray absorption fine structure study on the effect of structural defects on the electronic structure of graphene
著者(和文)	工藤泰彦
Author(English)	Yasuhiko Kudo
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9383号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:木口 学,河内 宣之,腰原 伸也,森 健彦,河合 明雄,榎 敏明
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9383号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	工藤 泰彦	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	木口 学	教授	河合 明雄	准教授
	審査員	河内 宣之	教授	榎 敏明	名誉教授
		腰原 伸也	教授		
		森 健彦	教授		

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、“Electron transport and near-edge X-ray absorption fine structure study on the effect of structural defects on the electronic structure of graphene” (和訳題名：構造欠陥に起因するグラフェンの電子輸送現象及び X 線吸収特性) と題し、グラフェン端の電子状態に着目し、グラフェンに端を導入した場合の電子散乱現象の変化、端に由来する電子状態が発現することの X 線吸収分光法による証明、端の構造の化学的制御法についての研究を行っている。本論文は以下の 7 章から構成されている。

Chapter 1. General introduction では、化学に関する様々な課題の中からグラフェン、そしてグラフェンの端に注目する事の意義及び目的を俯瞰的に述べている。

Chapter 2. The fundamentals of graphene では、グラフェンの特異な電子構造と電子輸送現象、そしてナノグラフェンのジグザグ型の端で発現する非結合性  $\pi$  電子状態 (エッジ状態) について、その基礎理論を述べている。

Chapter 3. Experimental developments in graphene researches では、Chapter 2 に基づくグラフェンの実験的研究の進展について述べている。現在までに、清浄なグラフェンの電子構造に由来する特異な量子ホール効果や非常に高い電荷移動度などが調べられ、そして不純物や欠陥等による移動度の減少が明らかにされてきたことを紹介している。一方で、ナノグラフェンを用いたエッジ状態の研究の経緯について紹介している。その上で、グラフェンの研究とナノグラフェン端のエッジ状態の研究の隔たりを指摘し、グラフェンにエッジ状態を発現させ、端の化学構造を制御することでエッジ状態に由来する物性をより詳細に解明するという本論文の課題の意義を述べている。

Chapter 4. Electron scattering sources in antidot graphene and  $\text{Ar}^+$ -irradiated graphene では、微細加工または  $\text{Ar}^+$  照射によって、それぞれ連続した端と 1 原子欠陥をもつグラフェンを作製し、端による効果として電子散乱現象の変化について述べている。Raman 分光測定により谷間・谷内散乱に起因する  $\text{D} \cdot \text{D}'$  バンドからそれぞれの試料における主要な電子散乱源を予想した上で、注意深く清浄化処理を行った試料の極低温磁場中の伝導度測定により詳細に解析している。アンチドットグラフェンで観測された量子振動の周波数は、試料上に不均一に残留した荷電不純物のためにゲート電圧に依存しないと説明されている。また、1 T 以下の低磁場の磁気抵抗は弱局在効果に基づいて議論しており、 $\text{Ar}^+$  照射グラフェンでは欠陥による谷間散乱が支配的であることを確かめている。この章の考察で、アンチドットグラフェンと  $\text{Ar}^+$  照射グラフェンではそれぞれ荷電不純物と原子欠陥が主要な散乱源であることを明らかにし、後者の試料でエッジ状態の有意な寄与が期待されると述べている。

Chapter 5. Near-edge X-ray absorption fine structure study of the edge state on  $\text{Ar}^+$ -irradiated graphite surface では、Chapter 4 の結論を受けて、 $\text{Ar}^+$  照射により作られる原子欠陥にエッジ状態が発現することを NEXAFS 測定により明らかにしている。真空中で連続的に実験を行うことで不純物の可能性を排除しており、曖昧さ無しにエッジ状態ピークを帰属している。高エネルギーの  $\text{Ar}^+$  照射による表面のアモルファス化に伴う  $\pi^*$  ピークのシフトと拡がり、対照的にエッジ状態ピークは変化しないことが遮蔽効果と伝導電子密度の観点から矛盾なく説明されている。

Chapter 6. Electron transport study on hydrogen adsorption effect at vacancies in graphene では、端の炭素を任意に官能基化することを狙い、その始点として水素化処理について伝導度測定により検証している。水素原子を曝露する方法に加えて、端の炭素の高反応性を利用して水素分子を解離吸着させる方法を考案している。これらの水素化方法でグラフェンへの電荷移動効果に顕著な差があることを見出し、前者は欠陥以外にも水素吸着が起こる一方で、後者では欠陥周囲の炭素を選択的に水素化できるという可能性を発見している。また、この方法は様々な分子を用いて様々な官能基化に適用可能であると指摘している。

Chapter 7. General conclusions は、本論文の総括と本成果の貢献が期待される当該分野の将来展望を述べている。

以上要約すると、本論文は、欠陥の導入によるグラフェンのエッジ状態の発現とその化学的制御法を明らかにし、グラフェン端の特異な電子構造、磁性及び化学活性の解明に大きく貢献している。従って、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分な価値があると認められる。