早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文審査報告書

論　文　題　目

グラフェンナノ構造体の
フォノンに関する研究

Study on Phonons of Graphene Nanostructures

申　請　者

氏　名　田中　崇之
Takayuki Tanaka

専攻・研究指導
(課程内のみ)　物理学及応用物理学専攻
表面物性研究

2004 年　10 月

グラフェンナノ構造体は、１９世紀の鉄、２０世紀のシリコンに続く、21世紀初頭の有望基幹素材と期待され、世界各地の研究機関でその製作法、形態、物性に関する基礎研究や、応用技術の開発が展開されている。フラーレン、ナノチューブやナノホルンは典型的なグラフェンナノ構造体であり、これらの特異な構造と電子状態に起因する量子化コンダクタンス、熱伝導、演算機能、センサー機能、電子放出機能が議論され、ナノプローブ材料、構造材料、電極材料、水素蓄積材料、エネルギー関連材料、環境材料として検討されている。

グラフェンナノ構造体の端で、炭素原子間結合（特にπ結合）が切断されているために、切断形態によって、フェルミ準位付近にエッジ局在電子状態が出現し、端の形状によって輸送特性や磁性などの物性が大きく変わると予想される。また、格子振動に関しても、ナノ構造体の端に局在するモードが存在し､構造の安定性や Li 原子の吸着に大きな影響をあたえると予想されているが、いずれの局在状態も実験的には検証されていない。

本論文の著者は、エッジフォノンの検出のために、半径数 nm のナノグラフェン単結晶粒の形態を制御して作製し、この粒端に局在したエッジフォノンの検出を試みたが、エッジフォノンからの信号は検出できなかった。次に幾つかの金属や化合物の単結晶表面の中から最適な基板を選択する努力を重ね、グラフェンナノリボンが成長する条件を見出し、このナノリボン端に局在するエッジフォノンを検出したと結論した。本報告では、まず、組成や構造のよく分かった結晶性のよい試料（エピタキシャル膜）を準備し、その試料について物性測定している点で、従来の研究に比べ、優れていると評価できる。

他方、六方晶窒化ホウ素（*h*-BN）とグラフェンとの合金化により、新化合物の創製が幾つかの研究機関で試みられたが、物性計測できる質の高い試料は皆無であった。著者は、Ｎｉ(111)表面上に炭素（C）、窒素（N）、ホウ素（B）を、条件を変えて蒸着し、BCN 系化合物の創製を試みた。その結果、グラフェン（Ｃ）単原子層と、*h*-BN 単原子層をエピタキシャルに積み上げる人工格子膜の作製に成功し、この結果、単原子層の絶縁（*h*-BN）層をもつ金属/絶縁層/金属（MIM 素子）構造を作製した。

更にまた､*h*-BN 膜のサーファクタント（表面活性剤）作用を利用し､Ni(111)表面上に新規な膜－fcc 構造の鉄結晶膜－を育成し、その界面での fcc 格子の歪みをフォノン分光によって検出した。

本論文は７章から構成されている。第１章の序論で本研究の背景と研究テーマの意義について述べ、第２章で使用した装置の構成と測定原理を概説している。第３章から第６章で研究成果の内容を順次記述し、得られた成果の意義について述べ、第７章で全体を総括している。以下に本論文の成果の概要とその評価について述べる。

第3章の前半では、グラフェンのエッジフォノンに関する今までの研究状況について報告している。特に、レイリーの定理をナノ構造体に適用し、エッジフォノンの発生機構について説明し、さらに、実測したフォノン分散関係を記述できる現実的なモデルを使った計算により、エッジフォノンの振動数や分散関係を求めた。章の後半では、実際に行った試みについて言及している。即ち、著者は Ni、Pt、Pd、TiC 等の幾つかの単結晶ステップ表面を準備し、TiC（５５７）表面上でのみ、安定で幅の揃ったナノリボンが成長することを見いだし、このナノリボンを高分解能電子エネルギー損失分光法（HREELS）で調べた。その結果、装置の雑音の下限界付近で信号らしきピークを検出し、理論計算との詳細な比較・検討により、エッジフォノンの信号と結論した。本成果は理論的には予想されていたとはいえ、最初の批判に耐えうるエッジフォノンの存在に関する始めての報告であり、グラフェンナノ構造体の研究分野では優れた成果として評価できる。実際、著者はこの研究によって米国で開催された国際会議で Student Award を受賞している。

第4章で、著者の行ったもう一つの試みについて述べている。著者はナノスケールの大きさをもつグラフェン結晶の断片(ナノグラフェンと呼ぶ)が、Pt(111)表面上で成長することに注目し、育成条件の選択により、ナノグラフェンのサイズ分布を制御し，そのフォノン構造を計測した。その結果、ナノグラフェンの離散化したモードの存在を確認したが、エッジフォノンからの信号は検出できなかった。著者はこの原因を詳細に検討している。最善を尽くした実験結果を正確に報告した内容もナノ科学の発展にとって貴重であると判断する。

第5章ではグラフェン/*h*-BN ヘテロエピタキシャル多層膜の作製を報告している。ここで、著者は最も薄い絶縁膜をもつ金属/絶縁体/金属（MIM）素子を作製した。また、その成長過程をフォノン分光、電子線回折、オージュ電子分光で詳細に観察し、以下の知見について報告している。

1) *h*-BN（絶縁体）膜を１原子層刻みに、9原子層の厚さまで精度よく積み上げ、Fuchs-Kliewer フォノンの測定スペクトルと、古典電磁気（誘電体）理論で計算したスペクトルを比較した。膜が厚い場合には、実験を見事に説明するが、2 原子層以下の厚さでは、全く説明できないことを示した。
2) 単原子層グラフェンの伝導電子に由来する電場の静電遮蔽現象や二次元プラズモンが低速電子線の非弾性散乱過程に強く影響することを見出した。
3) *h*-BN ナノ構造体のエッジフォノンを確認し、第３章で述べた結論を支持する傍証を得た。

第 6 章では、*h*-BN 膜―基板間へ金属原子が浸入する現象に関する研究結果について述べている。グラフェン膜が酸素吸着を妨げる保護膜として働くと同時に、金属原子を透過するフィルターとして機能することは著者を含む

共同研究（ベルリン自由大学の Rieder 教授のグループ）で明らかにしているが、さらに、著者は *h*-BN 膜のフィルター作用を利用して、新規に fcc-Fe 金属単結晶薄膜を作製し、そのフォノンをＨＲＥＥＬＳとＮＲＩＳＭで調べた結果,界面の応力を受けて fcc-Fe 薄膜のフォノンの振動数が増加することを見つけている。最近、ナノ磁性薄膜の物性を活用したセンサーや磁気記録が盛んに研究されており、この成果も応用磁気分野で特筆すべき知見として評価できる。

最後の第 7 章では得られた知見を整理しつつ本論文を総括し，今後の課題及び展望について論じている。

以上要約すると、本論文の著者は、炭素と関連物質群のナノ構造体の端に局在するエッジフォノンを実験的に検出するため、多くの実験上の工夫を重ね、ナノグラフェンや、グラフェンナノリボンを成長させる方法を見出し、これらの試料を使って得た実験データと理論計算との詳細な比較･検討から、エッジフォノンの存在を確信させる幾つかのデータを得た。さらに、新しい物質群の創製に果敢に挑み、グラフェンと BN を重ねたヘテロエピタキシャル膜の作製に成功し、物性科学、表面科学、ナノ科学における幾つかの貴重な知見を得た。この業績は、表面物理工学、ナノテクノロジーの進歩に、大きく貢献するものと評価することができる。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2004 年 9 月

審査員

（主査）早稲田大学教授　工学博士（東北大学）　大島忠平
早稲田大学名誉教授　市ノ川竹男
早稲田大学教授　理学博士（大阪大学）　角田頼彦
物質・材料研究機構主幹研究官
理学博士（東京大学）　相沢俊