

論文審査の結果の要旨

氏名 アmend アンドレ オイゲン ベンハード

本論文では、炭素が作る単原子層結晶であるグラフェンにおいて、そのジグザグ型エッジと呼ばれる端にのみ局在した電子状態を、極低温走査トンネル顕微鏡／分光法 (STM/STS) を用いて観測し、理論的に予言されていた端状態でのスピン分裂の確証を初めて実験的に示すことに成功した。非磁性元素から構成されるグラフェンにおいて、端だけにスピン偏極した電子状態を持つことが示され、これは物性物理学だけでなくスピントロニクス等への応用の観点からも極めて興味深い成果と言える。

グラフェンは炭素の単原子層結晶であり、そこでの伝導電子が「質量ゼロのディラック電子」と呼ばれる特異な性質をもつことが発見され、2010年のノーベル物理学賞の対象となった。グラフェンの2次元シートとしての特殊性だけでなく、グラフェンシートの端にも興味深い電子状態が出現することが理論的に予想され、実験的にも確認されてきた。ジグザグ型エッジと呼ばれる端の炭素原子を水素原子で終端すると、平坦バンドと呼ばれる分散の無い特殊なバンドがフェルミ準位に形成されるが、それが STS 等の実験手法で確認されていた。さらに、グラフェンが幅の狭いリボンになった場合 (グラフェンナノリボン、GNR)、両側の端状態の相互作用によって、それぞれ逆向きにスピン偏極した状態になることが理論的に示されていたが、その実験的実証は不完全であった。本研究では、そのスピン偏極によるエネルギー分裂幅やその GNR 幅依存性、下地グラフェンに対する2つの端の原子配列の違い (副格子) に起因する現象などを実験的に多角的に調べ、それらがすべて理論的予測に合致することから端状態でのスピン分裂の確証を得た。その他に、端状態の減衰長、およびスピン分裂が起こる GNR の幅の制限、GNR の両側の端が平行でない場合にはスピン分裂が起きないことから、スピン分裂は異なる副格子の端状態の相互作用によって引き起こされること、端状態はエッジに原子レベルの欠陥があっても頑強に存在することなど、端状態に関して新しい知見も得るこ

とに成功した。

本論文は7章から構成されている。第1章では本研究の背景として、グラフェンおよびその端状態に関する先行研究を概観して、その中から生まれた問題意識および本研究の目的が述べられている。第2章では、理論的および実験的先行研究によって明らかにされた事実を総括し、本研究の基礎となる事項を述べている。第3章では、本研究で使用した実験手法および試料作成法を解説している。第4章から第6章に本研究の成果が詳述され、第7章において本研究で得られた結果をまとめ、それをもとに将来に向けた展望を述べている。

まず第4章では、グラファイト表面の最上層のグラフェンを、水素プラズマエッチング法を利用して部分的に剥離することによって、制御性良く高品質のジグザグ型エッジを作成できること、また、それによって幅の異なる GNR や、両側のエッジが平行または平行でない GNR も作成可能であることが示されている。その試料を STM/STS 観測し、孤立したエッジにできる端状態に対応するピークが STS スペクトル中のディラック点近傍に観察されること、また、エッジから離れるにしたがってその端状態が 1~3 nm 程度の減衰長で減衰することが示されている。さらに、2つのエッジが平行になって近接している GNR においては、端状態に対応する STS スペクトルピークが数十 meV 程度離れた2つのピークに分裂していること、その分裂幅はエッジの副格子によって異なることを見出した。これは、エッジにおいて副格子対称性が破れることに起因してスピン分裂が起こるという理論予測に合致している。一方、両側のエッジが平行でない場合にはピークの分裂が見られず1つのピークになっていることも発見し、同じ副格子に属するエッジの相互作用では端状態のスピン分裂が起きないことを示した。さらに、スピン分裂に対応したピーク分裂幅は、GNR の幅の増大とともに減少し、23 nm 以上の幅の GNR では分裂が消滅して孤立エッジと同じになることを見出した。

第5章では、炭素原子終端の炭化ケイ素結晶表面 $\text{SiC}(0001)$ 上に形成された数層厚のグラフェンに対して、第4章と同様の水素プラズマエッチングを施して最上層のグラフェンにおいて孤立したジグザグ型エ

ッジおよび GNR 構造を作成して STM/STS 観測を行った。グラファイト表面上のグラフェンに比べて欠陥が多く、またドーピングのためにエネルギー位置がシフトしているが、概ね第 4 章と同様の結果を得た。これは、端状態が原子レベルの欠陥や摂動に対して頑強であることを意味し、端状態のトポロジカル電子状態の性質を示唆していると言える。また、スピン分裂がグラファイト上のグラフェンに比べて大きく（約 200 meV）観測され、これは基板との相互作用が弱いためであると考察した。

第 6 章では、ケイ素原子終端の炭化ケイ素結晶表面 SiC(0001)上に形成された単層グラフェンに対しても第 5 章と同様の観測を行った。この場合、水素プラズマエッチング中に水素原子がインターカレートされ、いわゆる炭素原子から構成されるバッファー層が SiC 基板から分離されて、フリースタンディング的な 2 層グラフェンとなる。その場合でも最上層のグラフェンに形成された孤立エッジにおいて端状態が観測された。これも、端状態が環境に依らずに頑強に存在することを示す結果であるといえる。

以上のように、本研究では、よく制御された高品質のジグザグ型エッジをグラフェンに作成することによって、先行研究では明確な結論が得られていなかった端状態でのスピン分裂、およびその諸性質を今までにない明確さで示すことに成功した。この研究成果の物性物理学としての価値と独創性は十分と認められ、博士（理学）の学位論文としてふさわしい内容をもつものと認定し、審査員全員で合格と判定した。なお、本論文は、共同研究者らとの共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験の遂行や結果の解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断した。