

## 審査の結果の要旨

氏名 高木 祥光

近年、電子デバイスの一層の高性能化をはかるために新材料を導入することがますます増えてきている。このため、材料の原子構造と物性との関係を一段と深く理解することが強く求められている。一方、グラフェンリボンの端に局在するエッジ状態は、特異な磁気特性などの興味深い性質を示す点で注目されている。同様の性質を持つ電子状態がどのような系で発現し得るかを明らかにすることは、目的に応じた特性を有する新規材料の設計という観点から興味深い。本論文は、グラフェンリボン端のエッジ状態と同様の電子状態が出現する結晶構造を構築する一般的な方法論を提案し、この方法論で構築された原子構造に対し電子状態計算による検討を行ってエッジ状態が出現する条件をより明確にすることを目指したものである。本論文は7章からなる。

第1章は序論であり、グラファイトおよびグラフェンの構造と電子状態を述べた後、グラフェンリボンの端に見られるエッジ状態について、他の表面状態との違いや実験での観察例を含め概説している。そして、これまでにエッジ状態の出現が知られている物質がグラフェンリボンだけである点を指摘して、本研究の目的を明確にした。

第2章では、本研究の計算手法を述べている。まず強結合法について述べた後、本論文で扱うほとんどの構造が該当するバイパータイト構造、すなわち A、B2 種類のサイトから構成され、かつ各サイトは異種のサイトとのみ結合している構造に対して、強結合法で得られるエネルギーバンド構造の一般的な特徴について説明している。次に、本論文で提案される方法論で構築された構造の安定性やエネルギーバンド構造を確認する際に用いられる、密度汎関数法に基づく第一原理計算について説明している。

第3章では、エッジ状態が出現する材料の構造的特徴を明確化し、その特徴を持った構造を構築する方法を提案している。まず、グラフェンにおけるエッジ状態の解析解の構成法を吟味し、 $(N-1)$ 次元バイパータイト構造 ( $N=2$  または  $3$ ) を、 $i$ 番目の  $(N-1)$ 次元バイパータイト構造の B サイトと  $(i+1)$ 番目の  $(N-1)$ 次元バイパータイト構造の A サイトとを新たなボンドでつなぐようにして周期的に並べ、特定の方位の表面を切り出す、という手順によりエッジ状態が出現する構造を構成できることを示した。そして、立方晶ダイヤモンド構造の  $(111)$ 表面がこの方法で構成できるエッジ状態出現構造の一種であることを示した他、この方法を用いて様々な構造を実際に構成し、強結合法でエネルギーバンド構造を計算して、多くの場合に確かにエッジ状態が出現していることを確認した。さらに、エッジ状態が出現しなかった構造に対する解析から、上記の構成法に加えてエッジ状態出現に必要な条件を明確化した。

第4章では、3配位炭素原子の持つ $\pi$ 電子のネットワーク構造に的を絞り、3章で提案し

た方法で構成し、エッジ状態が出現する 3 次元ネットワーク構造を提案している。3 章の方法でこの条件を満たす無数の構造を構成し得るが、その中から 4 つの具体例を示し、強結合計算によるエネルギーバンド構造を調べて、確かにエッジ状態が出現することを示した。さらに、第一原理計算によりこれらの構造が準安定構造であり、炭素原子 1 個当たりの全エネルギーが六方晶グラファイトより 0.18eV 程度高いだけであることを示し、構成された構造の準安定構造としての存在が期待できることを明らかにした。加えて、第一原理計算によるエネルギーバンド構造にも確かにエッジ状態が出現していることを明らかにした。

第 5 章では、立方晶ダイヤモンド構造を持つ IV 属半導体について第一原理計算によりエッジ状態を調べている。ダイヤモンド、シリコン、ゲルマニウムのいずれの場合にも、 $sp^3$  混成軌道が主成分であるエネルギーギャップ付近にはエッジ状態は出現しないものの、s 軌道が主成分となる低エネルギー領域において、かつこれらの構造が(111)表面を有する場合には、確かにエッジ状態が出現していることを示した。

第 6 章では、グラフェンに対し、リボン状に切り出すという以外の方法でエッジ状態を出現させることを検討している。具体的には、グラファイト上に Pt クラスターを真空蒸着した系の走査トンネル分光スペクトルにおいてエッジ状態を強く示唆する実験結果が得られていることを念頭に、グラファイト上への Pt 原子列吸着構造の電子状態を第一原理計算によって検討し、この構造においてエッジ状態が出現することを示した。

第 7 章は総括である。

以上のように、本論文は、エッジ状態という特異な電子状態を有する構造を構成するための一般的な方法を提案し、構成された構造においてエッジ状態が出現する条件を明らかにすると共に、第一原理計算によってエッジ状態の出現を確認して、所望の特徴を有する材料を設計する上で有用な知見を得た。よって本論文の電子物性学、材料設計学への寄与は大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。