

平成 22 年 4 月 12 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19540332

研究課題名 (和文) グラフェン系の特異な量子輸送現象

研究課題名 (英文) Characteristic transport phenomena in grapheme systems

研究代表者

安藤 恒也 (ANDO TSUNEYA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90011725

研究成果の概要 (和文)：

グラフェンが示す通常の 2 次元電子系とは異なったさまざまな量子輸送現象について理論的な予言を行うことを目的として研究を行った。トポロジカル異常による反磁性帯磁率の特異性を解明するため、不規則性の効果と多層グラフェンへの拡張、空間変動磁場への拡張を行った。弱磁場でのホール効果、弱局在効果と磁気抵抗の理論を完成させた。2 層グラフェンについて、光学フォノンのフェルミ準位による変化、磁気フォノン共鳴、ゲート電界効果の重要性を明らかにし、層間電荷移動に伴う光吸収スペクトルを予言した。これらの予言は最近の実験でも確かめられ始めている。

研究成果の概要 (英文)：

The purpose of this study is to theoretically predict various interesting properties of graphene different from conventional two-dimensional systems. The major predictions are disorder effects on the singular diamagnetism and extensions to multi-layer graphenes and to nonlocal cases, the weak-field Hall effect, weak localization and magnetoresistance phenomena, the Fermi-level tuning and field effects of optical phonons and optical absorption due to interlayer density excitations in bilayer graphene.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I (光物性・半導体・誘電体)

キーワード：グラファイト、カーボンナノチューブ、トポロジカル異常、ベリー位相、反磁性

## 1. 研究開始当初の背景

新しい 2 次元電子系としてグラフェンが注目を浴びている。グラファイトは炭素原子か

らなる典型的な層状物質であるが、その 1 層のみを取り出したのがグラフェンである。グラフェン上の電子はニュートリノと同じ静

止質量がゼロの相対論的なディラック方程式にしたがうという著しい特徴をもつ。ごく最近、それを使った電界効果トランジスタが作製され、量子ホール効果が観測された。ここでは、電子濃度とホール濃度がゲート電圧により広い範囲で自由に制御できる。このグラフェンが丸まって円筒状になったのがカーボンナノチューブである。この研究は、グラフェンが示す通常の2次元電子系とは異なったさまざまな量子輸送現象について理論的な予言を行うことを目的として開始した。

## 2. 研究の目的

グラフェンはハチの巣格子をもち、単位格子は2個の炭素原子A, Bを含む。フェルミ準位付近に存在するのは、面内は等方的なp軌道からなる $\pi$ バンドである。 $\pi$ バンドは第一ブリュアン域の角にあるK点およびK'点で線型の分散を持って交差するが、フェルミ準位は丁度その交差点に位置する。K点およびK'点付近では、波数とエネルギーの関係が線形であり、電子の速度はエネルギーや波数に依らず、状態密度はエネルギーに比例する。エネルギーゼロのディラック点では状態密度がゼロとなるため、よくゼロギャップ半導体と呼ばれている。この電子状態を有効質量近似で記述すると、シュレーディンガー方程式は成分がA, B副格子の振幅を与える2成分ベクトルに対する連立1階微分方程式で与えられる。これは相対論的ディラック方程式で静止質量をゼロとした場合のニュートリノのワイル方程式である。

申請者は、主にカーボンナノチューブとの関連でグラフェンを研究対象としており、実験に先立ちその特異な物性を予言してきた。例えば、2次元電子系に磁場Bを加えると軌道運動が完全に量子化され、不連続なランダウ準位が形成される。通常自由電子型の分散を持つ系ではランダウ準位のエネルギーは互いに等間隔になる。一方、線型の分散をもつグラフェンでは全く異なった準位が形成される。最も著しい特徴はゼロエネルギーにランダウ準位が存在することであるが、これはMcClureにより半世紀も前に指摘された。これは申請者が中心となり研究してきたベリーの位相と密接に関係している。

波数を原点のまわりでゆっくりと1周させると状態はもとに戻るが波動関数には余分なベリーの位相が付く。このベリーの位相のために波動関数は符号が変わり、2周して初めてもとにもどる。一方、原点を通らない閉曲線に沿って1周してもこの符号の変化は現れない。このことから、波数の原点は特異点となっていることがわかる。不純物などによる電子の散乱を考えよう。後方散乱は波数の180度回転に対応する。このベリーの位相の

ために右回転と左回転の振幅の符号が異なり互いに打ち消し合う結果、後方散乱が禁止される。円筒状のカーボンナノチューブでは円周方向の波数が周期境界条件を満足するとの条件から不連続な値に量子化される。金属的なカーボンナノチューブではこの量子化された波数の間の散乱がこの後方散乱に一致するため、それが禁止され、完全導体となる。一方、グラフェンでは波数が連続的に分布するために、一般の角度の散乱が残り、電気抵抗がなくなることにはならない。しかし、ゼロエネルギーの特異性はいろいろな現象に顔を出す可能性がある。

実際、零磁場での電気伝導度、動的伝導度、磁場中での伝導度テンソルなどの計算が行われ、このトポロジカル異常と直接また間接的に関連して、いろいろな特異性が示されている。例えば、簡単なボルツマン方程式による計算では零磁場の伝導度がフェルミエネルギーに依らず一定となる。これはグラフェンがゼロギャップ半導体ではなく金属であることを示している。ただし、ゼロエネルギー付近では伝導度が急減に減少し、磁場に依らず普遍的な値をとる。また、ランダウ準位間ギャップでのホール伝導度が半整数倍に量子化される。この系の対称性の変化も興味深い。2行2列の連立1階微分方程式で記述される系の対称性は、スピン軌道相互作用の強い系と同じシンプレクティックである。しかし、実際にはエネルギーがゼロから離れると等エネルギー線が完全な円からずれ、結晶の $2\pi/3$ 回転対称性を反映して、おむすび状の非等方性が現れる。この非等方性が入ると、磁場の強い系の対称性であるユニタリーへと変化する。さらに、K点とK'点を結ぶような短距離ポテンシャルをもつ散乱体がある場合には、もとのグラフェンがもつ直交対称性へと変化する。この対称性の変化はナノチューブのアハラノフ-ボーム効果からも示され、不規則性によるアンダーソン局在やコンダクタンスゆらぎに大きな影響を与える。

この研究では、これまでのこのような研究をさらに発展させることにより、グラフェンにおける量子輸送現象のさまざまな特異性を明らかにする。実際の研究内容は実験的研究の発展とともに多少変化した。申請書に掲げた具体的な研究内容は以下のとおりである。

- (1) トポロジカル特異性: ゼロエネルギーでのトポロジカル異常に関連すると考えられる物理現象の理論的予言と理解を目指す。例えば、電気伝導度の普遍性の検証、不規則性によるゼロエネルギー状態の局在/非局在性の同定、弱磁場でのランダウ準位の特異性と反磁性帯磁率の発散の関係の理解、など。
- (2) 対称性のクロスオーバー: 対称性を変化さ

せるさまざまな散乱メカニズムを明らかにするとともに、伝導度の量子補正の解析計算や数値シミュレーションによって伝導度のスケーリング関係の検証を行う。考察すべき散乱体としては、格子空孔、端状態、トポロジカル欠陥(5員環, 7員環, Stone-Wales欠陥など)がある。

- (3) 量子ホール効果と磁場中の電気伝導: グラフェンが磁場中で示す通常の2次元系とは異なる種々の性質の予言と理解を目指す(磁気抵抗のシュブニコフ振動, 磁場によって誘起される不安定性, バンド内サイクロトロン共鳴とバンド間ランダウ準位共鳴(ピークと線幅の磁気振動)と電子間相互作用の効果, 有効  $g$  因子と電子間相互作用効果など)。
- (4) 格子振動と電子-格子相互作用: 磁場によって誘起される格子歪みによる不安定性や格子振動に対する電子-格子相互作用の効果とその磁場効果を明らかにする。

### 3. 研究の方法

申請者らによるこれまでの研究で、すでにグラフェンの物性の記述方法はかなり確立している。例えば、グラフェンのフェルミエネルギー近傍の電子状態を記述しその特徴を明らかにするには有効質量近似が最適である。有効質量近似では、電子の運動はニュートリノに対する2行2列のワイル方程式(質量ゼロのディラック方程式)で記述される。

典型的な不純物などの散乱体のポテンシャル(K点とK'点の谷間散乱も含む)を表すハミルトニアンも確立している。長波長音響型フォノンによる格子変位との相互作用, 長波長光学フォノンとの相互作用を記述する有効ハミルトニアンもこれまでの研究により確立している。ただし、K点とK'点の谷間散乱を引き起こすK点あるいはK'点のフォノンとの相互作用のハミルトニアンはこれから明らかにする必要がある。さらに、これ以外に対称性を変化させるさまざまな摂動とそれを記述する有効ハミルトニアンを求めることもこの研究の一つの目的である。そのためには、格子の構造も重要であり、簡便な強束縛模型との対応などからその特徴を抽出する必要がある。

### 4. 研究成果

#### (1) トポロジカル特異性

トポロジカル異常に直接関係した、反磁性帯磁率のゼロエネルギーでのデルタ関数的な特異性の起源についての理論的考察と不規則性の効果の解明, さらにその多層グラフェン

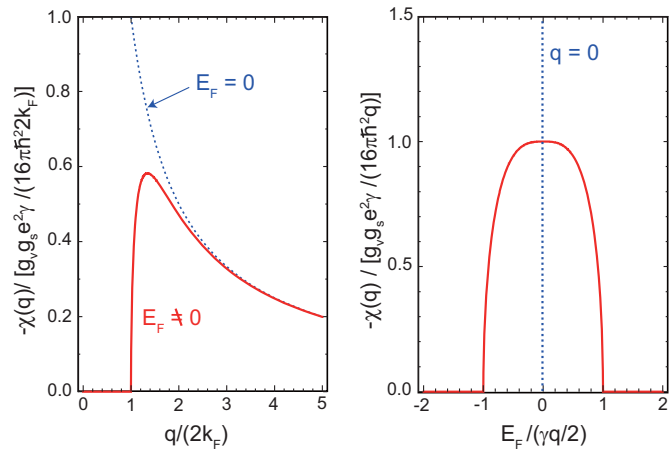


図1 帯磁率の波数依存性. (左) フェルミ波数でスケールすると一つの曲線で表される. (右) 波数を一定にするとフェルミエネルギー依存性は一つの曲線で表される.

への拡張を中心に研究を進めた。その結果、奇数層の多層グラフェンの電子状態は単層グラフェンと2層グラフェン、また、偶数層の多層グラフェンは2層グラフェンの重ね合わせとして理解できることを明らかにした。さらに、空間変動磁場に対する帯磁率を考察し、その特異な波数依存性を発見した(図1参照)。その特異な波数依存性のために、グラフェンが磁界に対して鏡のような応答をすることを発見した。

#### (2) 対称性のクロスオーバー

2行2列の連立1階微分方程式で記述される系の対称性は、スピン軌道相互作用の強い系と同じシンプレクティックである。しかし、実際にはエネルギーがゼロから離れると等エネルギー線が完全な円からずれ、結晶の $2\pi/3$ 回転対称性を反映して、おむすび状の非等方性が現れる。この非等方性が入ると、磁場の強い系の対称性であるユニタリーへと変化する。さらに、K点とK'点を結ぶような短距離ポテンシャルをもつ散乱体がある場合には、もとのグラフェンがもつ直交対称性へと変化するのである。これらの複雑な効果を取り入れた弱局在効果と磁気抵抗の理論を完成させた。

#### (3) 量子ホール効果と磁場中の電気伝導

理想的なグラフェンの伝導率は本質的に電子濃度に依存しない。しかし、ボルツマン伝導率では、弱磁場でのホール係数は通常の系と同様にホール係数が電子濃度の逆数になることが結論される。もちろん、この結果はディラック点から遠く離れたエネルギーでは十分正しいが、伝導率が異常を示すディラック点近傍で成り立つ保証は全くない。そこで、ディラック点での特異性を記述することができるセルフコンシステントボルン近似で弱磁場ホール伝導率の計算を行った。図2にホール伝導率とホール係数の逆数の例を示す。ホ

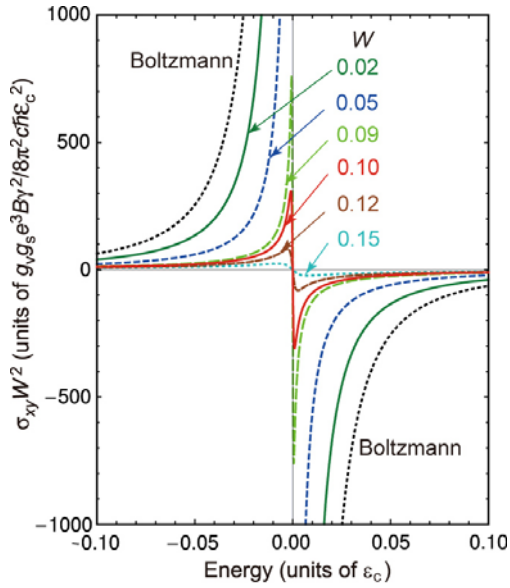


図2 セルフコンシステントボルン近似で得られたホール伝導率のフェルミエネルギーによる変化

ール伝導率はディラック点から離れたエネルギーではほぼボルツマン伝導率と同様のエネルギー変化を示すが、その絶対値は散乱強度の増加とともに大きく減少する。この原因は、主に、状態密度自身が理想的な場合に比べて増加するために、散乱強度が増加し、緩和時間が減少するためである。

ホール効果は有効的な散乱強度のパラメータ  $W$  に非常に敏感である。そのため、電気伝導率とホール効果の実験との比較から、ディラック点での  $W$  の値と電子濃度による変化をかなりの精度で決定できる。実際、ディラック点付近では  $W=0.11$  で、 $W$  が電子濃度の2乗に反比例して減少することが結論できる。

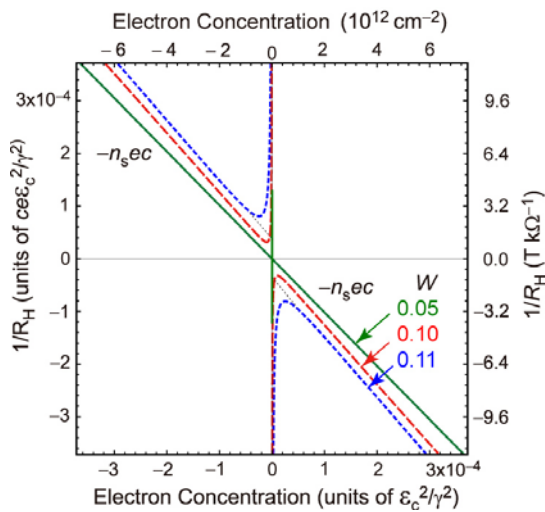


図3 セルフコンシステントボルン近似で得られたホールホール係数の逆数の電子濃度による変化

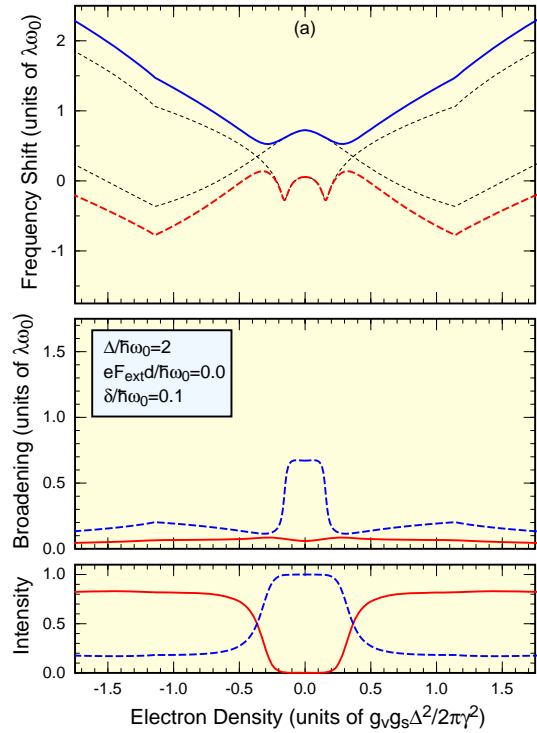


図4 2層グラフェンにおける電子-格子相互作用による長波長光学フォノン振動数の変化. 2個の光学フォノンの交差と結合が電子濃度で大きく変化する

#### (4) 格子振動と電子-格子相互作用

電子デバイスとして応用する場合には、強い電場のもとでの電子速度が重要となる。その場合ブリュアン域境界フォノン(K点あるいは  $K'$  点付近のフォノン)も電子の散乱に寄与する。そのため、K点と  $K'$  点の格子振動を明らかにし、さらに電子との相互作用のハミルトニアンを導出する研究を行った。共有結合の特徴を記述する価電力場の模型によりK点および  $K'$  点付近の面内格子振動を求め、それをもとに、電子との相互作用のハミルトニアンを導出した。その結果、ケクレ変位に対応した振動数の最も高いモードのみが、 $K$ - $K'$  間の電子散乱に寄与し、他のフォノンはほとんど電子と相互作用しないことを示した。

このハミルトニアンで電子散乱を議論することができる。長波長光学フォノンは  $L0$  と  $T0$  の寄与を加えると等方的な電子散乱を引き起こすが、K点および  $K'$  点のフォノンは主に電子のK点と  $K'$  点間の後方散乱を引き起こしたがって、電界で加速された電子のエネルギー損失と減速にはK点および  $K'$  点のフォノンが大きく寄与することが結論される。

さらに、2層グラフェンの光学フォノンのエネルギーと幅のフェルミ準位による変化と磁気フォノン共鳴、ゲート電圧に起因する非対称ポテンシャルの効果の重要性について考察した(図4参照)。また、2層グラフェンの

層間電荷移動に伴う面垂直偏光に対留守光吸収スペクトルの計算を行い、反電場効果により面平行偏光と大きく異なるスペクトルとなることを示した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 45 件)

- ① T. Nakanishi and T. Ando, Optical response of finite-length carbon nanotubes, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 114708/1-9 (2009) [査読有]
- ② T. Ando, The electronic properties of graphene and carbon nanotube, *NPG Asia Mater.* 1, 17-21 (2009) [査読有]
- ③ T. Ando and M. Koshino, Optical absorption by interlayer density excitations in bilayer graphene, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 104716/1-7 (2009) [査読有]
- ④ T. Ando, Family effects on excitons in semiconducting carbon nanotubes, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 104703/1-9 (2009) [査読有]
- ⑤ T. Fukuzawa, M. Koshino, and T. Ando, Weak-field Hall effect in graphene calculated within self-consistent Born approximation, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 094714/1-7 (2009) [査読有]
- ⑥ M. Koshino and T. Ando, Electronic structures and optical absorption of multilayer graphenes, *Solid State Commun.* 149, 1123-1127 (2009) [査読有]
- ⑦ M. Koshino, Y. Arimura, and T. Ando, Magnetic field screening and mirroring in graphene, *Phys. Rev. Lett.* 102, 177203/1-4 (2009) [査読有]
- ⑧ T. Ando and M. Koshino, Field effects on optical phonons in bilayer graphene, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 034709/1-8 (2009) [査読有]
- ⑨ T. Ando, Physics of graphene: Zero-mode anomalies and roles of symmetry, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* 176, 203-226 (2008) [査読有]
- ⑩ T. Ando and S. Uryu, Theory of excitons in carbon nanotubes, *Phys. Stat. Sol. C* 6, 173-180 (2008) [査読有]
- ⑪ S. Uryu, H. Ajiki, and T. Ando, Excitonic two-photon absorption in semiconducting carbon nanotubes within an effective-mass approximation, *Phys. Rev. B* 77, 115414/1-6 (2008) [査読有]
- ⑫ M. Yamamoto, M. Koshino, and T. Ando, Electric and magnetic response of multi-wall carbon nanotubes, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 084705/1-9 (2008) [査読有]
- ⑬ S. Uryu and T. Ando, Excitons in metallic carbon nanotubes with Aharonov-Bohm

flux, *Phys. Rev. B* 77, 205407/1-9 (2008) [査読有]

- ⑭ H. Suzuura and T. Ando, Zone-boundary phonon in graphene and nanotube, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 044703/1-11 (2008) [査読有]
- ⑮ M. Koshino and T. Ando, Magneto-optical properties of multilayer graphenes, *Phys. Rev. B* 77, 115313/1-8 (2008) [査読有]
- ⑯ T. Nakanishi and T. Ando, Conductance between two scanning-tunneling-microscopy probes in carbon nanotubes, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 024703/1-6 (2008) [査読有]
- ⑰ T. Ando, Optical phonon tuned by Fermi level in carbon nanotubes, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 014707/1-9 (2008) [査読有]
- ⑱ T. Ando, Effects of symmetry crossover in quantum transport in graphene and nanotube, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 366, 221-229 (2008) [査読有]
- ⑲ V. I. Falko, K. Kechedzhi, E. McCann, B. L. Altshuler, H. Suzuura, and T. Ando, Weak localization in graphene, *Solid State Commun.* 143, 33-38 (2007) [査読有]
- ⑳ S. Uryu and T. Ando, Electronic inter-tube transfer in double-wall carbon nanotubes with impurities: Tight-binding calculation, *Phys. Rev. B* 76, 155434/1-8 (2007) [査読有]

[学会発表] (計 80 件)

- ① T. Ando, M. Koshino, Y. Arimura, and K. Asano, Peculiar magnetic response of graphene, International Symposium on Advanced Nanodevices and Nanotechnology, Kaanapali, Maui, Hawaii, USA, November 29 - December 4, 2009
- ② T. Ando, Theory of graphene and carbon nanotubes, G-COE PICE International Symposium on Silicon Nano Devices in 2030, Tokyo Institute of Technology, Japan, October 13 - 14, 2009
- ③ T. Ando, Pseudo-spin physics in graphene, Symposium on Spin Manipulation in Solid State Systems, Wuerzburg, Germany, October 8 - 9, 2009
- ④ T. Ando, Physics of graphene and its multilayers: From zero-mode anomalies to band-gap opening, Canada-Poland-Japan International Symposium on Semiconductor, Magnetic, and Photonic Nanostructures, Wroclaw, Poland, October 4 - 8, 2009
- ⑤ T. Ando, Electron-phonon interaction and field effects on phonons in graphene and nanotube, 16th International Conference on Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics, and Nanostructures (EDISON16), Montpellier, France, August 24 - 28, 2009

- ⑥ T. Ando, M. Koshino, Y. Arimura, and K. Asano, Graphene in magnetic fields: Singular diamagnetic response and interaction effects on cyclotron resonance, Graphene Tokyo 2009, University of Tokyo, Japan, July 25 - 26, 2009
- ⑦ M. Koshino and T. Ando, Parallel and perpendicular optical absorptions in bilayer graphene, 18th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems, Kobe International Conference Center, Kobe, Japan, July 19 - 24, 2009
- ⑧ M. Koshino and T. Ando, Optical properties of multilayer graphenes, 14th International Conference on Narrow Gap Semiconductors and Systems, Sakura Hall, Tohoku University, Sendai, Japan, July 13 - 17, 2009
- ⑨ T. Ando, M. Koshino, and K. Asano, Dynamical properties of mono- and bilayer graphene, International Workshop on Recent Progress in Graphene Research, Korea Institute for Advanced Study, Seoul, Korea, June 29 - July 2, 2009
- ⑩ T. Ando, M. Koshino, and K. Asano, Optical properties of monolayer and bilayer graphene, 3rd Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy, Matsushima, Japan, June 7 - 10, 2009
- ⑪ T. Ando, Excitons and Aharonov-Bohm effect in carbon nanotubes, 215th ECS Meeting, Symposium H4 -- Carbon Nanotubes and Nanostructures: Applications and Devices, Hilton San Francisco, USA, May 24 - 29, 2009
- ⑫ T. Ando and S. Uryu, Theory of excitons in carbon nanotube, International Symposium on Nanoscience and Quantum Physics, International House of Japan, Tokyo, February 23 - 25, 2009
- ⑬ T. Ando, Physics of graphene and its multilayers: Zero-mode anomalies, symmetry crossover, and electron-phonon interaction, Okazaki Conference 2009 - From Aromatic Molecules to Graphene: Chemistry, Physics and Device Applications, Okazaki Conference Center, Okazaki, Japan, February 21 (Sat) - 23 (Mon) 2009
- ⑭ T. Ando, Electronic and transport properties of graphene: Theory based on continuum models I & II, 18th Workshop on Nanoscale and Mesoscopic Systems: Graphene Physics, POSTECH, Korea, December 5 - 6, 2008
- ⑮ T. Ando, Theory of graphene and its multi-layers, International Symposium on Graphene Devices: Technology, Physics, and Modeling (ISGD2008), University of Aizu, Aizu-Wakamatsu, Tokyo, Japan, November 17 - 19, 2008
- ⑯ T. Ando, Exotic electronic properties of graphene and its multi-layers, 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-5), International Conference Center, Waseda University, Tokyo, Japan, November 9 - 13, 2008
- ⑰ T. Ando, Physics of graphene, The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO2008), Biopolis, Singapore, November 3 - 7, 2008
- ⑱ T. Ando, Electron transport in graphene mono and multi-layers, The 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4), Kunibiki Messe, Matsue, Japan, October 28 - 31, 2008
- ⑲ T. Ando, Physics of graphene: Zero-mode anomaly, symmetry crossover, and electron-phonon interaction, Graphene Canada 2008, Banff Centre for Conferences, Banff, Canada, September 14 - 19, 2008
- ⑳ T. Ando, Theory of quantum transport in graphene and nanotubes, ICTP Conference Graphene Week 2008, Trieste, Italy, August 25 - 29, 2008

[図書] (計 3 件)

- ① 安藤恒也, カーボンナノチューブとニュートリノ, 培風館, 21世紀の物質科学, 2008, 110-121
- ② T. Ando, Role of the Aharonov-Bohm phase in the optical properties of carbon nanotubes, Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications (Topics in Applied Physics Series 111), edited by A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus (Springer, Berlin, 2008), 229- 250.
- ③ 安藤恒也, 中西毅, カーボンナノチューブと量子効果, 岩波書店, 2007, 74

[その他]

ホームページ

<http://www.stat.phys.titech.ac.jp/ando/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

安藤 恒也 (ANDO TSUNEYA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 90011725

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし