

グラフェンの魅力：新素材の可能性を越えて

初貝 安弘

筑波大学大学院数理物質科学研究科物理学専攻

つくば市天王台 1 - 1 - 1 (〒305-8571)

(2010年12月 日受領, 2010年 月 日受理)

和文要旨

近年多くの興味をあつめているグラフェンに関して物理学的な観点からの魅力を紹介する。

2010年のノーベル物理学賞が A. K. Geim と K. S. Novoselov による¹⁾「グラフェンの実験的研究」に対して与えられたこともあり、単層グラファイトであるグラフェンの知名度はより一層アップしたが、マスコミ等による報道を見る限り、「炭素新素材にノーベル賞」との論調が基調である。もちろんそこには、大きな応用としての展開の可能性があるのであるが、ここではあえて新素材の可能性以外からのグラフェンの魅力を、特に、なぜそれほど多くの物理学者が興味を持っているのかを説明したい。(勿論、私見であることは初めにおわびしておきたい。)

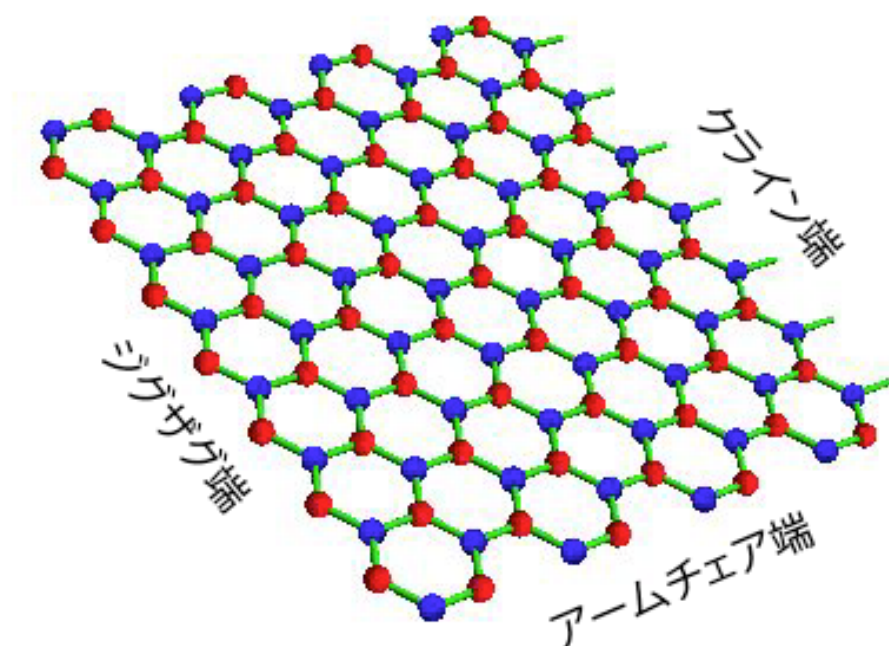


Fig.1 グラフェンのいろいろな境界

一つにはその次元性である。グラフェンを炭素がつくる半導体とみたとき、1次元のポリアセチレン、2次元のグ

ラフェン、3次元のダイヤモンドは一つの系列をつくる。物理屋は普遍性を第一義的に大切し、簡単なものを好むが、物性としての多様性も、必要というわけで、1次元では少し簡単すぎ、3次元では複雑すぎるというわけである²⁾。ポリアセチレンにおける電子論的な欠陥はギャップ内状態としての局在モードをつくり、点粒子としてのソリトンとしての物理が大展開されたが、まさにその2次元の類似物が、有限の大きさのグラフェンのフレーク、リボン等において境界における局在モードであり³⁾、STMにより実験的にも観測されている⁴⁾。点粒子の代わりに境界に沿った局在モードがギャップ内状態として存在するのである。グラフェンではその2次元性ゆえ、境界の形もいろいろあって、この局在モードの物理にも多様性がある。図1にあるようなジグザグ端やクライン端ではこの局在モードが存在するが、アームチェア端では存在しない。この局在モードの多様性は偶然の結果ではなく、普遍的かつ明確な理由がある⁵⁾。このあたりが2次元のグラフェンのおもしろいところであり、そこには普遍性と多様性の絶妙のバランスがある。

また、グラフェンは Fig.1 にあるように炭素原子がきれいに蜂の巣格子をつくったものである。つまり、「2次元の結晶である」、と言ったところで、「あれれ」思われる方もいるかもしれない。少し相転移の議論に詳しい方は、2次元の固体は存在してはならないことになっていることを思い出されることであろう。Peierls, Landau, Mermin⁶⁾ 等に

より、1, 2次元の完全結晶は熱力学的に不安定であると理論的にはされてきたのである。私もそう思い込んでいた。そうは言ってもできてしまったら文句はない、光学顕微鏡レベルで蜂の巣格子の固有の結晶面の角度が観測されているのである¹⁾。理論的には、いろいろな理屈(いいわけ?)もあるが、明らかに実験の大勝利であり、まさに実験的な研究の面目躍如というところである。

グラフェンは、半導体であるがそのエネルギーギャップがナローギャップ半導体の極限ともいうべき、ちょうどゼ

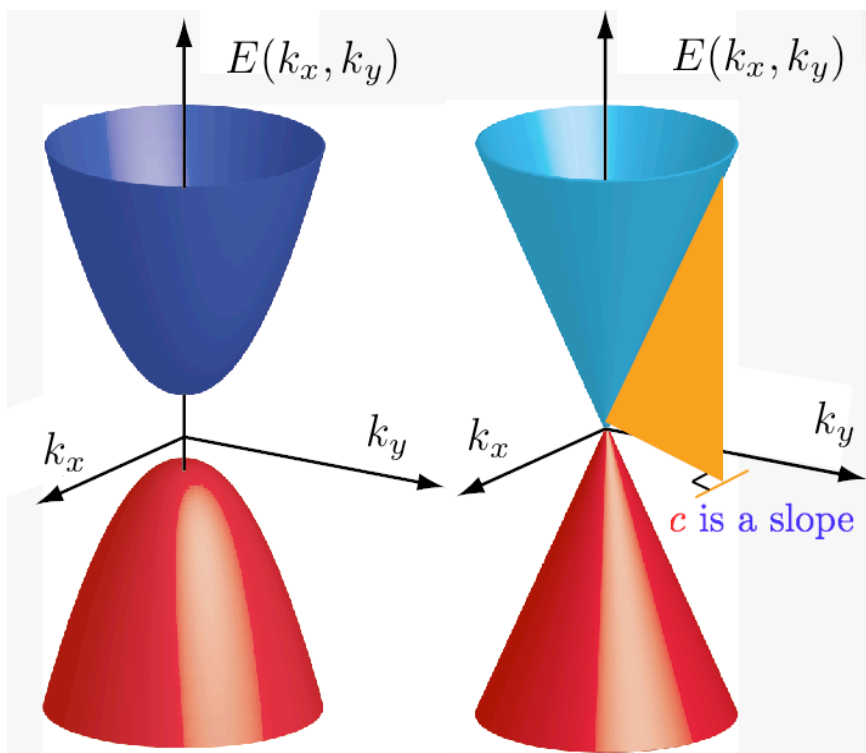


Fig.2 通常の半導体(左)とゼロギャップ半導体(右)のエネルギーギャップであり、ゼロギャップ半導体である^{7,8)}。通常の半導体では、Fig.2-左のようにエネルギーバンドの極小、極大値の

まわりでは分散が放物線で近似でき、ホール、電子それぞれに関して有効質量を用いたSchrödinger方程式による量子効果の記述が有効となる。しかし、Fig.2-右のようなゼロギャップ半導体においては、ギャップ近傍でエネルギー分散が一般には線形のいわゆるDiracコーン構造をとり、有効質量が定義できない。これに対応して有効理論もMassless-Dirac方程式と呼ばれる 2×2 行列により記述されるものとなる。ギャップがゼロであるから、低エネルギーの有効理論とはいえ、必ず伝導帯と価電子帯との両方をも取り扱わなければならないことを考えるとこの行列による記述は当然のものといえよう。なおMasslessとはゼロギャップであることを意味する。このDirac方程式とはDiracが電子のスピンを理論的に記述するために相対論的な量子力学を構築する際用いた方程式と類似のものであり、相対論的な方程式であると言われる。これはFig.2-右のエネルギー分散が $E = cp$ 、(ただし $p = \hbar k$) とかけることによる。ただし C は元々のDiracの理論では光速であったが、ここでは単にゼロギャップ半導体のエネルギー分散の傾きであり、グラフェンの場合光速の300分の1程度である。グラフェンがグラファイトから単離されることを考え、この観点を強調してグラフェン中の電子を指して「鉛筆の中の相対論的粒子」「Dirac フェルミオン」と称されることもある。光速が300分の1になった世界が実験室内に実現できるわけである。詳細は省略するがKleinトンネリング

と呼ばれる現象がその相対論的効果の典型例であり、実際にグラフェンにおいて観測されている。G. Gamovの有名な小説「不思議の国のトムキンス」は光速が小さく、プランク定数が大きいという現実世界とは物理定数が全く異なる世界での奇妙な出来事を書いたものであるが、グラフェンの中では同様の奇妙な現象が起きているともいえるのである。

グラフェンの特異なエネルギー分散は2次元電子の磁場下の典型的な量子効果としてよく知られた量子ホール効果にも特徴的な振る舞いをもたらす^{9,10}。通常の半導体中の電子は、一様な磁場下に置かれたとき、いわゆるランダウ量子化によりそのエネルギー準位が縮退した調和振動子的な等間隔のランダウ準位をつくり、伴ってフェルミ準位がそのランダウギャップ内にあるとき、系のホール伝導度は占有ランダウ準位の数 $\times(e^2/h)$ に量子化される(整数量子ホール効果)。これは、ランダウ準位1つあたりホール伝導度が1であると理解できる。ところがグラフェンの場合、有効理論がDiracフェルミオンであることに対応して、まずはランダウ準位の構造が異なり、ゼロエネルギーにまず、0番目のランダウ準位があり、その上下に $\pm C\sqrt{n}$ 、(Cは定数, $n=0,1,2,\dots$)という不等間隔のランダウ準位が生じることとなる¹¹)。これは、調和振動子的なランダウ準位にあるゼロ点エネルギーがゼロギャップ効果により相殺されたと考えられる。伴ってホール伝導度の量子化則も通常の量子

ホール効果と異なり、フェルミ準位がゼロエネルギーをよぎる近傍で、スピンあたり (e^2/h) を単位にして

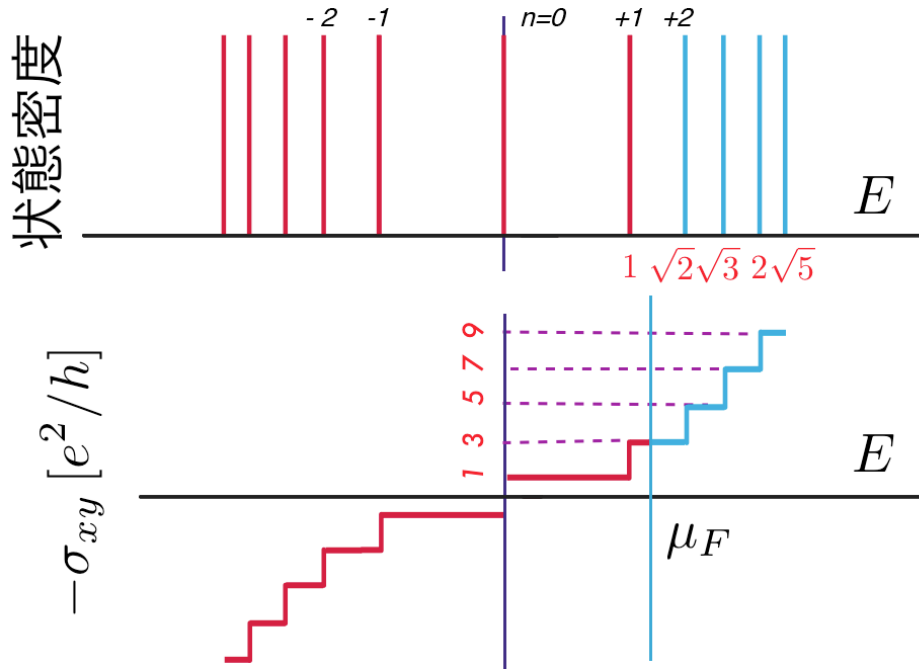


Fig.3. グラフェンの不等間隔のランダウ準位 (上) とホール伝導度 (下)

$\dots, 5, +3, +1, -1, -3, -5, \dots$ と、いわば奇数量子ホール効果が観測されることとなる^{12,13)}。グラフェンにおいては、ブリルアンゾーン内でギャップの閉じる点(Dirac コーン)が、同等な点を除いて2カ所あり(K点、K'点)¹⁴⁾、これらは独立な2個のDirac フェルミオンと考えられる(フェルミオンダブリング)。このダブリング注意して奇数のホール伝導度を2個のDirac フェルミオンに割り振ることで2で割り算すれば、グラフェンで観測されるホール伝導度の量子化はDiracフェルミオン1個あたり、 $\dots, +3/2, +1/2, -1/2, -3/2, \dots$ という半奇整数の量子化則が観測されたのであると理解できる。じつ

は、この奇妙な半奇数の量子化則は高エネルギー物理においてアノマリーとして知られていた現象であり¹⁵⁾それがグラフェンの実験的実現により現実に観測にかかったとされている。

以上、グラフェンの物理的ふるまいの奇妙なそして興味深い側面を幾つか紹介してきた。実は上述の奇妙な振る舞いの多くは、上述の引用文献をみていただければわかるようにグラフェンの発見以前に理論的な研究がなされていたものも多い。Diracフェルミオンという奇妙な粒子のエギゾチックな振る舞いがグラフェンの発見により、ことごとく現実のものとなったのである。そこに物理屋としての驚きと魅力を感じているのは私だけではあるまい。もう一言つけくわえれば、Diracフェルミオンの物理は、それをMassiveに拡張し、つまりゼロギャップ半導体を臨界点として準位交差により再度エネルギーギャップが生じた系を考え、そして実験的に実現することで、近年これまた大きな話題であるトポロジカル絶縁体（スピホール相）の発見につながったことを述べておこう^{8,16)}。

最後に、グラフェンに関してのもう少し詳しい議論に興味をもたれた方は最近固体物理に書いた解説（青木秀夫先生と共著）をご覧くださいただければ幸いである¹⁷⁾。

参考文献

- 1) K.S.Novoselov and A. K. Geim, Science 306, 666 (2004),
A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nature Material, 6, 183
(2007)
- 2) のみならず 4次元への拡張が格子ゲージ理論の関連で議論
され重要な意味を持つ。M.Creutz, JHEP 17, 0804 (2008)
- 3) M. Fujita et al. , J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920 (1996)
- 4) Y.Kobayashi et al. , Phys. Rev. B71, 193406 (2005)
- 5) S.Ryu and Y. Hatsugai, Phys. Rev. Lett. 89, 077002
(2002)
- 6) 例えば、N. D. Mermin, Phys. Rev. 176, 250 (1968)
- 7) P. R. Wallace, Phys. Rev. 71, 622 (1947)
- 8) W.A.Harrison, *Electronic Structure and the Properties
of Solids*, P 162, (Dover New York 1989) 近年話題の元祖
トポロジカル絶縁体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ の記述が、ゼロギャップ
半導体との関連で述べてある。
- 9) K.S.Novoselov et al. Nature 438, 197 (2005)
- 10) Y. Zhang et al., Nature 438, 201 (2005)
- 11) J. W. McClure, Phys. Rev. 104, 666 (1956)
- 12) Y. Zheng and T. Ando, Phys. Rev. B65, 245420 (2002)
- 13) Y. Hatsugai, T. Fukui, H. Aoki, Phys. Rev. B74, 205414
(2006)
- 14) これは、実は、Dirac フェルミオンが、元々の蜂の巣格子
における周期的ポテンシャル中の電子から形成されること
に基づくフェルミオンダブリングとよばれるより一般的な

現象の一つである。

15) G. W. Semenoff, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2449 (1984)

16) 初貝安弘、青木秀夫、*固体物理* **45**, 457 (2010)

17) M. König et al. *Science* **318** (2007). これらは広くトポロジカルに非自明な量子系の基礎に Dirac フェルミオンがあることを示唆している。

