

グラフェンの電子物性とナノスケール効果

独立行政法人 物質・材料研究機構
国際ナノアーキテクニクス研究拠点
若林 克法¹

グラフェンは一原子層の炭素原子膜である [1]. 炭素原子が蜂の巣格子状に配列した結晶構造をもつために、その電子構造は通常の二次元電子系と大きく異なる。種々の電子物性をつかさどるフェルミエネルギー近傍の電子状態は、質量ゼロ形式のディラック方程式によって記述される。このため、後方散乱の消失効果、クライントンネリング効果、半整数量子ホール効果など、特異な伝導現象が現れる。また、グラフェンは、驚異的な高移動度をもつこと、さらに透明でやわらかい材料特性をもつことから、工学応用の観点からも強い関心を集めている。本講義では、グラフェンの電子状態および伝導特性に関する基礎を、理論的な側面から概説する。後半には、二層グラフェンの電子状態、ナノスケールグラフェンの電子状態について触れる。

1 はじめに

炭素の同素体の中で最も安定とされるグラファイトは、 sp^2 炭素原子が蜂の巣格子状に共有結合した平面シートが層状に積み重なってできた物質である。その一層はグラフェンとよばれ、各層間はファンデルワールス力で弱く結合している。 sp^2 混成軌道では、炭素の4つの価電子のうち3つが隣接原子との σ 結合に使われ、残りの一つが π 電子として、グラフェン上を自由に運動する。グラフェンのフェルミエネルギー近傍の電子状態を担っているのも、この π 電子である。と、これが共有結合固体の一例として、固体物理学の講義で最初に学ぶグラファイトの知識であろう。

確かに、グラファイトは、各種実験の標準試料として古くから用いられ、その電子物性は、1940年代頃によく調べられてきた [2]。だが、グラフェン一層のみを取り出して、その物性を測定したり、ましてや電子デバイスを作り出したりするのは困難であると信じられてきた。ところが、最近、結晶性の良いグラファイトから粘着テープを使ってグラフェンを剥離し、 SiO_2 表面上に移し取ってからその電気伝導特性の測定を行なうことが可能であることが、英国マンチェスター大学の K. S. Novoselov と A.K.Geim らによって指摘された [3]。グラフェン一層の低エネルギー電子状態は、第0近似では、質量のないディラック方程式で記述され、エネルギーは結晶運動量に対して線形な分散関係をもつ。そのために、従来の半導体二次元電子系とは異なった電子物性が実現していると期待されている。実際、グラフェンからなるホール素子に対するホール伝導度の計測結果は、ディラック

¹E-mail: WAKABAYASHI.Katsunori@nims.go.jp

ク型2次元電子系におけるランダウ量子化の規則を示している [1, 4]. このような実験の進展が起爆剤となって、炭素系の特異な性質があらためて注目を集め、基礎物理、応用、材料成長、化学合成のあらゆるアプローチから精力的な研究が進められている。さらにグラフェンの大きな特徴としては、一原子層であるため、柔らかく透明であることであること、さらに、質量のないディラック電子系の特徴を反映して、電子移動度が数万 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を超える極めて高い電気伝導特性を有するが挙げられる。最近ではこれらの特徴を生かして、グラフェンを利用した透明電極材料 [5] や高周波電子デバイスの開発が世界各地で活発に行われている現状にある。また、昨年秋には、分数量子ホール効果の観測にも、コロンビア大学の P.Kim のグループから報告されている [6].

理想化されたグラフェンは、端のない無限に広がった平面シートである。しかし、ナノスケールの世界に行けば、球状分子フラレン [7] や炭素ナノチューブ [8] などの sp^2 炭素原子からなる物質がある。これらナノサイズ炭素系物質群の発見以降のこの約 20 年間に、我々が学んだ最も重要な知見は、炭素原子骨格が作り出す π 電子ネットワークのトポロジーが、電子物性を強く支配することにある。たとえば、炭素ナノチューブの電子状態は、ナノチューブの直径と螺旋度を定めるカイラルベクトルに依存して、金属あるいは半導体の性質を示すことが知られている [9, 10]. ナノチューブやフラレン分子は、言わば閉じた π 電子ネットワークである。だが、グラフェンのような開いた π 電子ネットワークでも、系のサイズがナノメートルスケールになれば、 π 電子ネットワークのトポロジーが系の電子物性に多大な影響を与えるのではないだろうか？たとえば、同じ開いた π 電子系でもベンゼン、ナフタレンなどの芳香族分子は、グラフェンとは全く異なる物性を示す。この違いは何に起因するのだろうか？今後、グラフェンデバイスの作製技術が大きく向上し、さらなる微細化が進めば、ナノスケール効果や端の形状効果が重要になるかもしれない。あるいは、それらを利用した新しい素子の設計の可能性も生まれるだろう。そこで我々は、ナノスケールのサイズをもつグラフェン（「ナノグラフェン」）に着目し、その電子物性が端の存在とその形状によって大きく影響を受け、芳香族分子やグラフェンシートとは異なった特異な電子物性が実現することを後半部分で紹介する [11].

2 グラフェンの電子状態

グラフェンは、Fig.1(a) に示すように、炭素原子が六角格子状に敷き詰められた構造をしている。炭素原子は、1つの $2s$ 軌道と3つの $2p$ 軌道 ($2p_x, 2p_y, 2p_z$) からなる、あわせて4つの価電子を有する。グラフェンでは、 $2s$ と $2p_x, 2p_y$ の三つの軌道が sp^2 混成軌道を構成し炭素原子同士が σ 結合することで、蜂の巣格子構造を作る。そして、残りの一つの軌道 $2p_z$ にある電子が π 電子として、グラフェン上を自由に運動する。グラフェンのフェルミエネルギー近傍の電子状態を担っているのも、この π 電子であり、グラフェンの電子物性を特徴付けている。

グラフェンの単位胞 (Unit Cell) は、Fig.1(a) 中の菱形部分の領域である。単位胞の中には、幾何学的に非等価原子が二つある。通常これらを区別して、A 原子および B 原子とよぶ。これらは、同じ炭素原子であるが、基本並進ベクトル分の並進移動で重ねることができないため、区別される。また、それぞれの原子からなる副格子を、A 副格子および B 副格子と呼ぶ。以下に見ていくよう

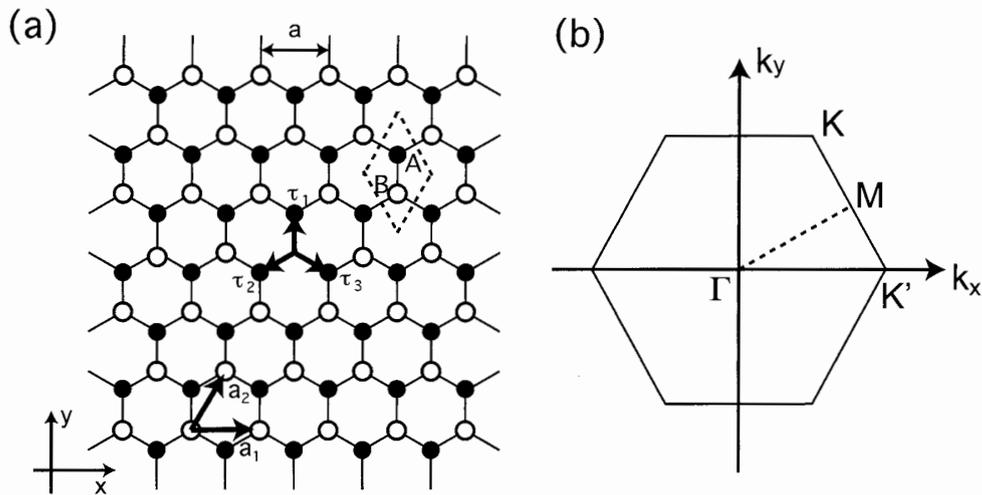


図 1: (a) グラフェンの結晶構造. 黒丸が A 原子, 白丸が B 原子を表す. 破線で囲まれた菱形領域が単位胞. $a = 0.142\text{nm}$ は格子定数である. $\mathbf{a}_1 = (a, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (a/2, \sqrt{3}a/2)$ は, 基本並進ベクトルである. また, $\boldsymbol{\tau}_1 = (0, a/\sqrt{3})$, $\boldsymbol{\tau}_2 = (-a/2, -a/2\sqrt{3})$, $\boldsymbol{\tau}_3 = (a/2, -a/2\sqrt{3})$ である. (b) 波数空間. 六角形の領域が 第一ブリルアンゾーンを表す. $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}(1/3, 1/\sqrt{3})$, $\mathbf{K}' = \frac{2\pi}{a}(2/3, 0)$, $\Gamma = (0, 0)$ である.

に, グラフェンの特異な電子構造は, 単位胞の中に二つの非等価な原子を含むという性質に集約される. また, 後の議論に必要なため, 波数空間も定義しておく. 第一ブリルアン域 (1st BZ) を Fig.1(b) に示す. 六角格子構造を反映して, 1st BZ も六角形になる. 六角形の中心は Γ 点, 各頂点は K 点, 各辺の中点は M 点と呼ばれる.

以下では, グラフェンの電子構造を, 強結合模型 (Tight-Binding Model) と呼ばれる簡単な模型によって進める. その後, フェルミエネルギー近傍の電子状態に着目することで, フェルミエネルギー近傍の電子が, 質量のないディラック方程式に従うことを示そう.

グラフェンの炭素原子上の各 π 電子がグラフェン骨格上を自由に運動していると考えると, 隣接炭素間での飛び移り確率が一番高くなる. そこで, 隣接炭素間での飛び移りに着目して模型をたてよう. A 原子の波動関数を $|\Psi_A\rangle$, B 原子の波動関数を $|\Psi_B\rangle$ と表せば, グラフェンの電子状態を記述するハミルトニアンは, 2 行 2 列の行列で表される.

$$H = \begin{pmatrix} \langle \Psi_A | H | \Psi_A \rangle & \langle \Psi_A | H | \Psi_B \rangle \\ \langle \Psi_B | H | \Psi_A \rangle & \langle \Psi_B | H | \Psi_B \rangle \end{pmatrix} \quad (1)$$

各行列要素は, 原子間の電子遷移確率を表している. たとえば非対角要素 $\langle \Psi_A | H | \Psi_B \rangle$ は, B 原子にある π 電子が A 原子に飛び移る確率である. また, 対角要素は, 自分自身への飛び移りで意味することになるが, これは A 原子での π 電子軌道のもつエネルギーを意味している. 今, 炭素原子を, 便宜上 A と B で区別しているが, もともとは同じ炭素原子であるので, A 原子および B 原子上での π 電子軌道のもつエネルギーは同じである. したがって, 対角要素は, 全体のエネルギーを上下

にシフトさせるだけの役割しか果たさないで、以下では、

$$\langle \Psi_A | H | \Psi_A \rangle = \langle \Psi_B | H | \Psi_B \rangle = 0 \quad (2)$$

とする。また、非対角要素は、飛び移り積分 (transfer integral) を γ_0 として、

$$\langle \Psi_A | H | \Psi_B \rangle = -\gamma_0 \sum_{i=1}^3 \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_i) \quad (3)$$

と書ける。ここで、 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_i)$ は、B 原子に隣接する 3 つの A 原子に、 π 電子が飛び移る際に引っかけられるブロッホ (Bloch) の位相である。 $\boldsymbol{\tau}_i (i = 1, 2, 3)$ は、B 原子から A 原子を結ぶ 3 つのベクトルである。また $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ は、波数ベクトルである。 γ_0 は、飛び移りのしやすさを表すエネルギーの次元をもつパラメータであって、およそ 3eV 程度の大きさである。位相部分を $f(\mathbf{k})$ とおけば、グラフェンに関するシュレーディンガー方程式は、

$$\begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0 f(\mathbf{k}) \\ -\gamma_0 f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A(\mathbf{k}) \\ \Psi_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_A(\mathbf{k}) \\ \Psi_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (4)$$

と書ける。A と B の二つの原子があることに対応して、全体として 2 成分の方程式になっているに注意されたい。

$$\begin{pmatrix} \Psi_A(\mathbf{k}) \\ \Psi_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \neq 0 \quad (5)$$

となるエネルギー固有値 E は、

$$\det \begin{pmatrix} E & \gamma_0 f(\mathbf{k}) \\ \gamma_0 f^*(\mathbf{k}) & E \end{pmatrix} = 0 \quad (6)$$

を解くことによって得られる。したがって、

$$E(\mathbf{k}) = s\gamma_0 |f(\mathbf{k})| \quad (7)$$

となる。ここで、 $s = \pm$ である。 $E = 0$ を対称に、上下二枚のバンドが得られる。上式を具体的に書き下せば、

$$E(\mathbf{k}) = s\gamma_0 \sqrt{3 + 2 \cos^2 \left(\frac{k_x a}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{k_x a}{2} \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \right)} \quad (8)$$

となる。ここで $a = 0.142 \text{ nm}$ は格子定数である。Fig.2(a) では、1st BZ 内での対称性の高い点を通るように、波数を動かしたときのエネルギー分散 [式 (7)] をプロットしている。また、状態密度 (Density of States: DOS) も併せて図示している。Fig.2(b) は、式 (7) を 1st BZ 内で 3 次元プロットしたものである。各炭素原子には、平均として一つ π 電子が存在するので、基底状態では下側のバンドには完全に電子が詰まっており、上側のバンドは空になっている。言い換えると、下側が価電子バンド、上側が伝導バンドとなる。したがって、 $E = 0$ がフェルミエネルギーとなる。

グラフェンのエネルギーバンド構造を詳しく眺めてみる。 Γ 点では $E = \pm 3\gamma_0$ 、 M 点では $E = \pm \gamma_0$ 、 K 点で $E = 0$ の値をとる。また、Fig. 2(b) からわかるように、 Γ 点周りでは波数に二乗に比例す

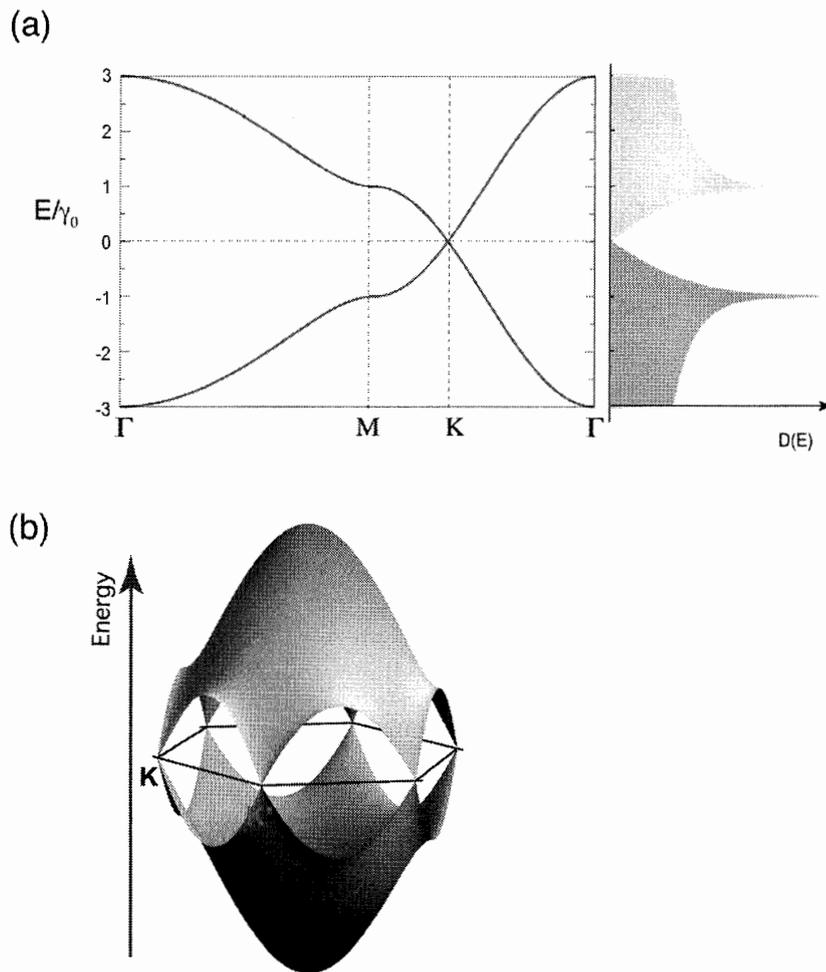


図 2: (a) グラフェンのバンド構造と対応する状態密度 (DOS) の図. (b) 第一ブリルアンゾーン内で、三次元プロットしたグラフェンのバンド図.

る放物曲面, M 点周りでは鞍点構造, さらに K 点周りでは波数の一次に比例する線形分散構造を有する. $E = 0$ がフェルミエネルギーであるから, K 点付近の電子がフェルミエネルギー近傍の電子となる. また, 線形分散を反映して, $E = 0$ では状態密度がゼロになっている. 実験でアクセス可能なエネルギー領域は, フェルミ準位近傍 1eV 程度であるから, グラフェンの電子物性は, K 点周りの電子構造でほぼ決まるといって差し支えない. また, グラフェンが2つの副格子をもつことを反映して, 2つの非等価な K 点がある. 以下では, それぞれ K_+ と K_- とよび, K 点付近の低エネルギー電子構造をバレーと呼ぶ.

K 点の周りでハミルトニアンをテイラー展開した後, 最低次の項を取り出すと, ハミルトニアンは

$$H = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} \quad (9)$$

となる. ここで, テイラー展開で現れる係数部分と γ_0 を合わせて,

$$\hbar v_F = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_0 a \quad (10)$$

とおきなおした. v_F がフェルミ速度である.

さて, 少々荒っぽい導入ではあるけれども, ここで波数 k_x と k_y が微分演算子であると見なす. 上式は, 直ちにグラフェンのフェルミ準位近傍の電子状態を記述する有効質量方程式になる.

$$\gamma \begin{pmatrix} 0 & \hat{k}_x - i\hat{k}_y \\ \hat{k}_x + i\hat{k}_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_A^K(\mathbf{k}) \\ F_B^K(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} F_A^K(\mathbf{k}) \\ F_B^K(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (11)$$

である. ここで, $\gamma = \hbar v_F$ であり, 波数演算子は, $\hat{k}_x \rightarrow -i\frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{k}_y \rightarrow -i\frac{\partial}{\partial y}$ として座標に関する微分演算子である. あわせて, $\hat{\mathbf{k}} = (\hat{k}_x, \hat{k}_y)$ と定義しておく. Tight-binding model の波動関数 $\Psi_{A,B}(\mathbf{k})$ と区別するために, $F_{A,B}(\mathbf{k})$ と書き直した. 通常これは, 包絡関数 (Envelope function) と呼ばれるものであり, 波動関数の緩やかに変調を記述する. K 点近傍の状態を記述する方程式であることを明示的に示すために, 包絡関数の肩に K という添え字をつけた. 有効質量方程式は, パウリのスピン行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

を用いて,

$$\gamma (\sigma_x \hat{k}_x + \sigma_y \hat{k}_y) \mathbf{F}^K(\mathbf{r}) = E \mathbf{F}^K(\mathbf{r}) \quad (14)$$

と書き直すことができる. ここで, $\mathbf{F}^K(\mathbf{r}) = (F_A^K, F_B^K)$ とおいた. この式が, 質量ゼロ形式のディラック (Dirac) 方程式, 正確にはワイル (Weyl) 方程式と呼ばれるものである. この方程式は, 質量ゼロのニュートリノ粒子 (注: 実際のニュートリノ粒子は質量をもつので, 話はややこしくなるが...) の運動を記述する方程式として, 相対論的量子力学で知られている. さらに, $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ と定義すれば, 上式は,

$$\gamma \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{k}} \mathbf{F}^K(\mathbf{r}) = E \mathbf{F}^K(\mathbf{r}) \quad (15)$$

と書きなおせる.

K' 点でも, 同様にして求まり,

$$\gamma (\sigma_x \hat{k}_x - \sigma_y \hat{k}_y) \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) = E \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) \quad (16)$$

となり, K 点の場合とは, 複素共役の関係にある. これは, K 点と K' 点が互いに時間反転の関係にあるを意味している. さらに, $\boldsymbol{\sigma}' = (\sigma_x, -\sigma_y)$ と定義すれば, 上式は,

$$\gamma \boldsymbol{\sigma}' \cdot \hat{\mathbf{k}} \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) = E \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) \quad (17)$$

と書きなおせる.

ここでスピンという概念を導入したが, 電子がもつ本当のスピンのことではないことに注意されたい. 単位胞に含まれる二つの非等価な炭素原子 A,B が有する確率振幅を表しているにすぎない. このことから, グラフェンの波動関数は, 擬スピン (pseudospin) と呼ばれる.

この方程式の解は、平面波 $\mathbf{F}(\mathbf{r}) \propto \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ を仮定することで、直ちに求まる。エネルギー固有値は、

$$E = s\gamma\sqrt{k_x^2 + k_y^2} = s\gamma|\mathbf{k}| \quad (18)$$

となる。ここで、波数の原点は K 点であることに注意されたい。これは円錐状の分散関係を表しており、まさしく質量ゼロのニュートリノ粒子の分散関係と同じである。電子の速度は、波数によらず $v_F = \gamma/\hbar$ となり、光速の 300 分の 1 程度である。また波動関数は、

$$\mathbf{F}^K(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} s \\ \frac{k_x + ik_y}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2}} \end{pmatrix} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (19)$$

と求まる。ここで、Fig.3 に示すように、波数ベクトル \mathbf{k} と k_x 軸のなす角度を ϕ_k と定義すれば、 $k_x = |\mathbf{k}| \cos \phi_k$, $k_y = |\mathbf{k}| \sin \phi_k$ であるから、

$$\mathbf{F}^K(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} s \\ e^{i\phi_k} \end{pmatrix} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \equiv |s\mathbf{k}\rangle \quad (20)$$

と書き直せる。波動関数は、行列で記述されるスピン部分と、平面波の積となっている。電子の運動する方向によって、波動関数の位相が変化する。また、後の議論のため、波動関数の別の表記として、 $|s\mathbf{k}\rangle$ を導入した。

ここで、擬スピンの向きについて考察してみよう。上で求めた波動関数から、擬スピンの期待値を計算すると、

$$\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = (\langle \sigma_x \rangle, \langle \sigma_y \rangle) = s(\cos \phi_k, \sin \phi_k) \quad (21)$$

となる。すなわち、伝導バンド $s > 0$ なら、Fig.3(a) に示すように、擬スピンの方向と波数ベクトルは平行になっている。一方、価電子バンド $s < 0$ なら、Fig.3(b) に示すように、擬スピンの方向と波数ベクトルは反平行になる。これは、ディラック方程式 (15) のハミルトニアンが、パウリのスピン行列と波数ベクトル演算子の内積で記述されることに起因しており、ヘリシティ (helicity) と呼ばれる性質である。

さらに、波動関数は、波数空間の原点 $\mathbf{k} = 0$ に特異点を持っている。この事は、波数ベクトルを原点の周りで一周させると、ベリー位相が π だけ現れる。時刻 $t=0$ から $t=T$ までに、波数ベクトルを断熱的に原点を中心に变化させる考えると、ベリー位相 η は、

$$\eta = -i \int_0^T \langle s\mathbf{k}(t) | \frac{d}{dt} | s\mathbf{k}(t) \rangle \quad (22)$$

定義される。式 (20) を式 (22) に代入し、積分を実行することで、 $\eta = \pi$ が示される。このディラック点周りの特異性は、波動関数の位相にのみ現れるので、純粹に量子力学効果である。この波動関数の特異性が起源となって、グラフェンでは空間的に緩やかに変化する不純物に対しては、後方散乱が消失することが示される。これは、グラフェンや金属カーボンナノチューブの電気伝導特性が極めて良いことの一因になっている [12].

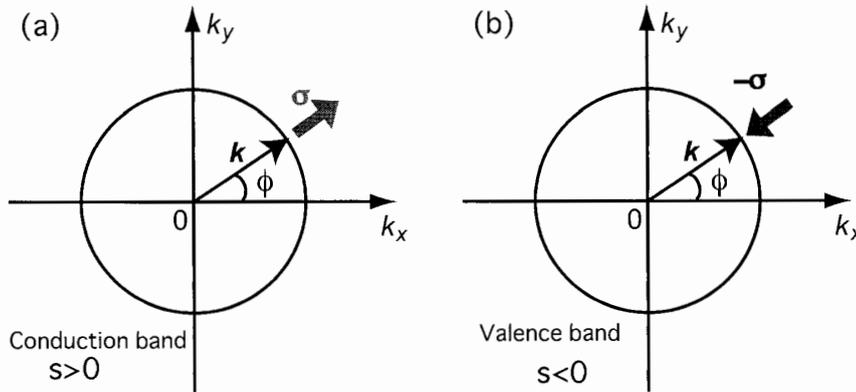


図 3: 角度 ϕ_k の定義. 波数ベクトル \mathbf{k} が, k_x 軸となす角度を ϕ_k と定義する. 円の半径は $|\mathbf{k}|$. $\mathbf{k} = (k_x, k_y) = (|\mathbf{k}| \cos \phi_k, |\mathbf{k}| \sin \phi_k)$. また擬スピンは, $\langle \sigma \rangle = (\langle \sigma_x \rangle, \langle \sigma_y \rangle) = s(\cos \phi_k, \sin \phi_k)$ で与えられる. (a) 赤い矢印は, 擬スピン σ の向きを表す. 伝導バンド ($s > 0$) では, 擬スピンと波数ベクトルの向きは同じ. (b) 青い矢印は, 価電子バンド ($s < 0$) での擬スピン σ の向きを表す. 擬スピンと波数ベクトルの向きは反対になる.

3 クライントネリングと2層系グラフェンの電子状態

グラフェンの伝導特性を考える上で, ポテンシャル障壁のトンネリングの問題を考えると, ディラック電子の特殊性がさらに理解できる. 運動エネルギー E をもった古典粒子を, 高さ V をもったポテンシャル障壁にぶつけると, エネルギー E が V より小さい場合には完全に反射され, 逆に, エネルギー E が V より大きい場合には完全に透過する. 量子力学の世界では, 電子は粒子としての性質だけでなく, 波としての性質をもつため, エネルギー E がポテンシャル障壁の高さより小さくても, ある一定の確率で, 電子は壁を通り抜けることが可能になる. これがトンネル効果と呼ばれる現象である. しかし, ディラック電子では, 壁の高さに関わらず, 完全に電子が透過できるようになる [13]. これはクラインパラドック (Klein's paradox) として, 相対論的量子力学の問題として知られていた.

ここでは, y 方向 (紙面に垂直な方向) については並進対称を仮定し, 問題を次元方向のみについて考える. Fig.4(a) に示すように, $0 < x < D$ の領域に, 高さ V をもつ矩形のポテンシャル障壁があると仮定する. ポテンシャルの左側から, ディラック電子を入射させる. ポテンシャル障壁の左右および内部の波数ベクトルと擬スピンを, Fig.4(b) に示すように定義する. 透過係数を t , 反射係数を r とすると, ポテンシャルの左右と内側での波動関数 (ψ_A, ψ_B) は, 次のように置くことができる.

$$\psi_A(x, y) = \begin{cases} (e^{ik_x x} + r e^{-ik_x x}) e^{ik_y y} & x < 0 \\ (a e^{iq_x x} + b e^{-iq_x x}) e^{ik_y y} & 0 < x < D \\ t e^{ik_x x} e^{ik_y y} & D < x \end{cases} \quad (23)$$

$$\psi_B(x, y) = \begin{cases} s(e^{ik_x x + i\phi} - r e^{-ik_x x - i\phi}) e^{ik_y y} & x < 0 \\ s'(a e^{iq_x x + i\theta} - b e^{-iq_x x - i\theta}) e^{ik_y y} & 0 < x < D \\ s t e^{ik_x x} e^{ik_y y} & D < x \end{cases} \quad (24)$$

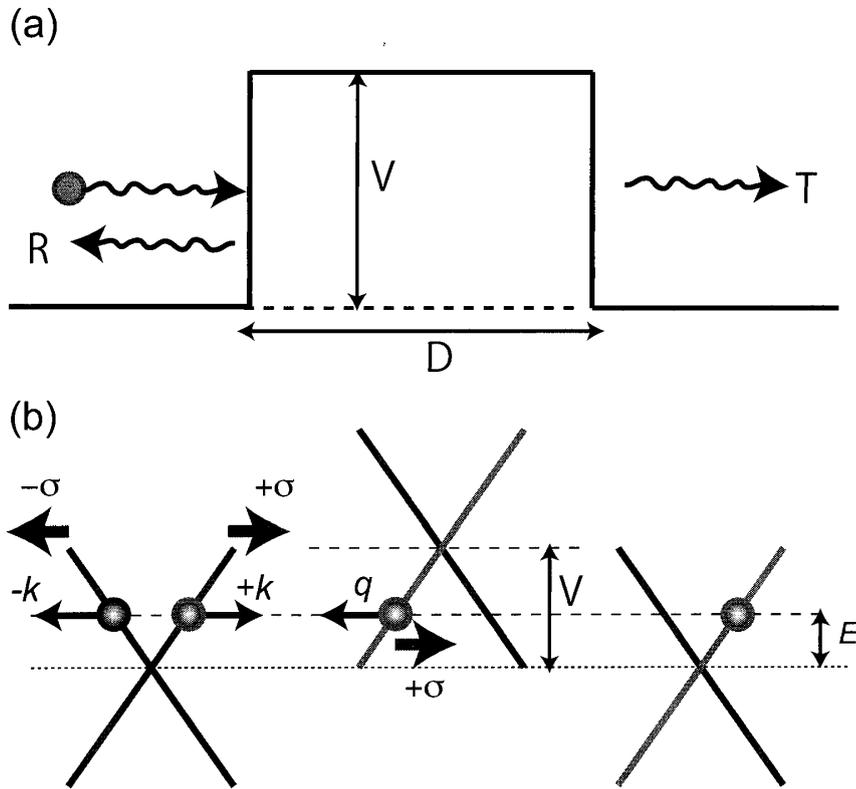


図 4: クライン・トンネリング問題. (a) 高さ V , 距離 D の矩形ポテンシャルに, エネルギー E のディラック電子を入射させる. 電子の透過確率を T , 反射確率を R とする. (b) ポテンシャル障壁の左右の領域と, 内部でのディラック電子のエネルギー分散の様子. 障壁内部の伝導は, ホールが担うので, 擬スピンの向きは波数ベクトルとは逆向きになる. そのため, トンネル過程全体としては, 擬スピンの向きが保存されていることに注意されたい.

ここで, $s = \text{sgn}(E)$, $s' = \text{sgn}(E - V)$ とおいた. また, q_x はポテンシャル内での波数

$$q_x = \sqrt{\frac{(E - V)^2}{\gamma^2} - k_y^2}, \quad (25)$$

θ は, ポテンシャル内での位相角

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{k_y}{q_x} \right) \quad (26)$$

である.

係数 a, b, t, r は, $x = 0, x = D$ での波動関数が連続的につながる要請をすることで求まる.

$$r = 2ie^{i\phi} \sin(q_x D) \frac{\sin \phi - ss' \sin \theta}{ss' [e^{-iq_x D} \cos(\phi + \theta) + e^{iq_x D} \cos(\phi - \theta)] - 2i \sin(q_x D)} \quad (27)$$

透過確率 T は, $T = 1 - |r|^2 = |t|^2$ で与えられる. ポテンシャル障壁が入射エネルギーに対して十分に高くなる極限 ($E \ll |V|$) では, 透過確率 T は,

$$T = \frac{\cos^2 \phi}{1 - \cos^2(q_x D) \sin^2 \phi} \quad (28)$$

となる。この式から、 $q_x D = \pi N$ ($N = 0, \pm 1, \dots$) で、 $T = 1$ の共鳴が起こり、入射角度 ϕ に関わらず完全透過が起きる。また、 $\phi \sim 0$ の障壁に対して正面から電子が入射する極限でも、 $T = 1$ となり、完全透過が起きる。ここでの議論はかなり単純化はされているものの、グラフェン一層では、電界印加によって電子の流れをブロックすることが難しいことが理解できる。つまり、トランジスタを動作させる必要となる外部電場印加による電流の on/off 制御が難しいことを意味している。

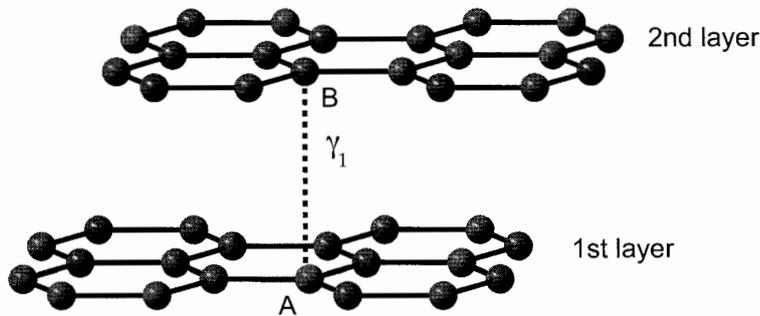


図 5: 二層グラフェンの結晶構造. 下側一層目の A 原子と、上側二層目の B 原子との間の飛び移り積分を γ_1 と定義する. 二層目の B 原子は一層目の A 原子の直上にあり、二層目の A 原子は一層目の六員環の中心の直上にあることに注意されたい.

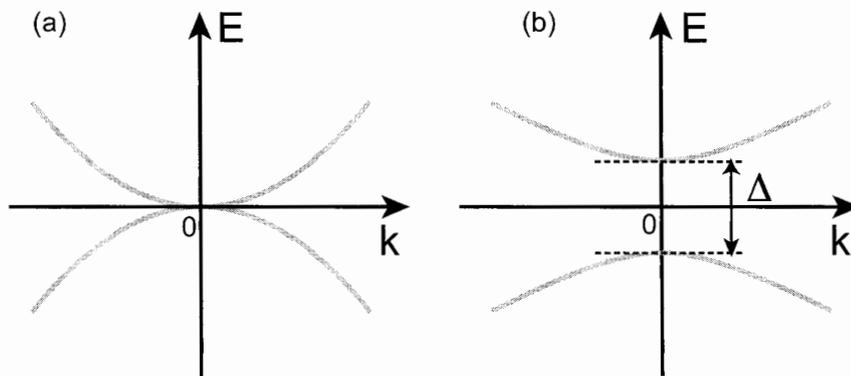


図 6: (a) 二層グラフェンのエネルギーバンド構造. (b) 垂直に強さ Δ の電場を加えた場合.

グラフェンで、ギャップを開ける方法としては、二層グラフェンを使うことで原理的に可能になる [14]. ここでは、Fig.5 に示す、AB 積層した二層グラフェンに対して垂直に電場を印加することを考える。層間相互作用で一番重要になるのは、最近接原子間での電子の飛び移りを表す γ_1 である。層間相互作用として γ_1 のみを残した場合、二層グラフェンのハミルトニアンは、

$$H_{bilayer} = \begin{pmatrix} \Delta & \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x - ik_y)^2 \\ \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x + ik_y)^2 & -\Delta \end{pmatrix} \quad (29)$$

と書ける。ここで、 $m^* = \hbar^2 \gamma_1 / 2\gamma^2$ である。波動関数は、 (Ψ_{1A}, Ψ_{2B}) であり、一層目の A 原子と二層目の B 原子の振幅を表す。また、 Δ は、二層グラフェンに垂直に印加された電場を意味する。エ

エネルギー固有値は,

$$E = \pm \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \Delta^2} \quad (30)$$

となる. 電場を印加していない場合には, Fig.6(a) に示すように, 二枚の massive な放物線バンドが上下対称に現れるだけで, ギャップはない. しかし, 強さ Δ の電場を印加すれば, Fig.6(b) に示すように, 大きさ 2Δ のギャップが開き, 電流が流れなくなる. 実際, この考え方で, 国内外のいくつかのグループで, グラフェントランジスタが作製され, デバイス動作が実証されている [15].

2つのバンドが線形に交わる \mathbf{K}_{\pm} 点近傍の π 電子状態を, 有効質量近似によって調べよう. 電子の波動関数はプロッホ関数と次に示す有効質量方程式に従う包絡関数との積で与えられる.

$$\begin{pmatrix} 0 & \gamma(\hat{k}_x - i\hat{k}_y) & 0 & 0 \\ \gamma(\hat{k}_x + i\hat{k}_y) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma(\hat{k}_x + i\hat{k}_y) \\ 0 & 0 & \gamma(\hat{k}_x - i\hat{k}_y) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_A^{\mathbf{K}^+}(\mathbf{r}) \\ F_B^{\mathbf{K}^+}(\mathbf{r}) \\ F_A^{\mathbf{K}^-}(\mathbf{r}) \\ F_B^{\mathbf{K}^-}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} F_A^{\mathbf{K}^+}(\mathbf{r}) \\ F_B^{\mathbf{K}^+}(\mathbf{r}) \\ F_A^{\mathbf{K}^-}(\mathbf{r}) \\ F_B^{\mathbf{K}^-}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (31)$$

ここで, $\hat{k}_x(\hat{k}_y)$ は波数ベクトル演算子で, 磁場がない場合には, $\hat{\mathbf{k}} \rightarrow -i\hat{\nabla}$ と置き換えられる. γ はバンドパラメータで, $\gamma = \sqrt{3}ta/2$ である. $F_A^{\mathbf{K}^{\pm}}(\mathbf{r})$ と $F_B^{\mathbf{K}^{\pm}}(\mathbf{r})$ は, \mathbf{K}_{\pm} 点での A と B 副格子の包絡関数であり, 格子定数のスケールでゆっくりと変化する. 上の有効質量ハミルトニアンは, バレー空間 (\mathbf{K}_{\pm}) に対するパウリ行列 $\tau^{x,y,z}$ を導入することによって,

$$H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}} = \gamma \left[\hat{k}_x(\sigma^x \otimes \tau^0) + \hat{k}_y(\sigma^y \otimes \tau^z) \right] \quad (32)$$

と, 書き直すことが出来る. \otimes は副格子空間とバレー空間との直積を意味する. 式 (31) は, 形式的に質量のないディラック方程式と同じであることから [16], \mathbf{K} 点は, しばしばディラック点とよばれる. また上式 (31) から, エネルギースペクトルは, $E = s\gamma|k|$ (ここで, $s = \pm$) と求まり, たしかに線形なエネルギー分散が得られる. このとき波動関数は, 各バレーで独立に求まり, $\Phi_{\mathbf{K}_{\pm}} = [F_{\mathbf{K}_{\pm}A}, F_{\mathbf{K}_{\pm}B}]$ として,

$$\Phi_{\mathbf{K}_{\pm}} = \begin{pmatrix} s \\ e^{\pm i\phi_{\mathbf{k}}} \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (33)$$

と書ける. ここで,

$$e^{\pm i\phi_{\mathbf{k}}} = \frac{k_x \pm ik_y}{|k_x + ik_y|} \quad (34)$$

は, 波数ベクトルの方向に依存する位相を表しており, \mathbf{K}_+ と \mathbf{K}_- 点では互いに反対向きのカイラリティーをもつ.

ここで, グラフェンにおける時間反転操作について考えておく. 互いに時間反転の関係にある状態は, 2つのバレー \mathbf{K}_+ と \mathbf{K}_- にわたって存在する. このとき時間反転演算子 \mathcal{T} は, 単純に複素共役演算子 C となる. しかし, 後の電子輸送現象の節でも議論するが, 格子定数程度よりも空間的に広がった不純物による散乱を考えると, バレー間散乱が抑制される. このような状況では, 系全体に対する時間反転演算は関係がなくなり, それに代わって, 各バレー内における偽スピンに關す

る時間反転演算 $T = -(\sigma^y \otimes \tau^0)C$ を考える必要がある。これは、各バレー内での時間反転演算と解釈できる。

4 ナノグラフェンリボンの π 電子構造とエッジ状態

グラフェンのサイズがナノメートルスケールになると、前節で述べたグラフェンの電子構造にどのような変化がおきるだろうか？ナノグラフェンでは、端にある炭素原子と局所的にはバルクの環境にある炭素原子の割合が同程度になるため、端の存在とその形状がフェルミ準位近傍の電子状態に大きな影響を与えるだろう。Fig.7 (a),(b) に示すように、グラフェンの端の形状には、 30° の異なる切り方によって、アームチェア端、ジグザグ端と呼ばれる2つの典型的な端がある。ナノグラフェンの π 電子状態が端の形状とサイズにどのように依存するかを、リボン状の一次元グラフェン格子(以下、グラフェンリボンと呼ぶ。Fig.7(c),(d)) によって考えよう [11, 17]。ここでは、端に現れるダングリングボンドは全て水素で終端されているものとする。以下では、アームチェア端をもつグラフェンリボンをアームチェアリボン (Fig.7(c)), ジグザグ端をもつグラフェンリボンをジグザグリボン (Fig.7(d)) とよぶことにする。アームチェアリボンのエネルギーバンド構造を Fig.8(a)-(c)

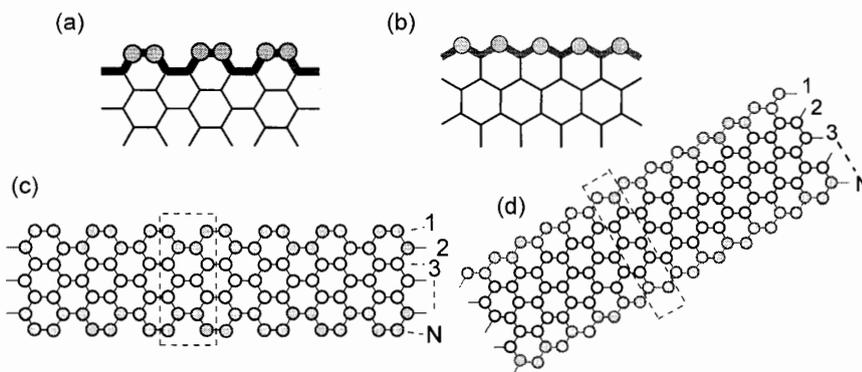


図 7: (a) アームチェア端と (b) ジグザグ端. (c) アームチェアリボンと (d) ジグザグリボン. 破線の長方形は単位胞. N はリボン幅を示す. アームチェアリボンの場合は単位胞内のダイマーの数を N , ジグザグリボンの場合はジグザグ鎖の数を N とする.

に示す。アームチェアリボンの場合には、リボンの幅 N に依存して、系は金属または半導体になる。今の場合は、 $N = 3m - 1 (m = 1, 2, 3, \dots)$ のときのみ金属になる。この特徴は、カーボンナノチューブの性質と良く似ている。しかし、ジグザグリボンでは、グラフェンシートあるいはアームチェアリボンにはない、ほとんど分散を持たない平坦なバンドがフェルミ準位 ($E = 0$) に現れる (Fig.8(d)-(f))。そのため、状態密度はフェルミ準位に非常に鋭いピークをもつ。グラフェンの状態密度が $E = 0$ でゼロであることを思い返せば、この結果は非常に対照的である。さらにこの平坦なバンドは、ナノグラフェンの磁氣的性質などの電子物性に大きな影響を与えると予想される。

$E = 0$ 付近に形成される特異な電子状態は、ジグザグ端をもつ半無限のグラフェンを考えると、端を起点として解析的に構築される非結合性軌道 (Non-Bonding Orbitals; NBO) として理解でき

る。今、最近接 π 軌道間のトランスファーだけを考慮した強結合模型を考えているので、0 サイトの最近接サイトを $j(j = 1, 2, 3)$ とするとき、 $E = 0$ の解の係数は、 $c_1 + c_2 + c_3 = Ec_0 = 0$ を満たす。端に沿って m 番目の 2 配位サイトの係数を、Bloch の定理を満たす様に e^{ikm} と与えると、それらを起点として NBO の条件を満たす解が、Fig.9(a) のように構築される。端の 2 配位サイトを含む方を A 副格子とすると、この解で軌道係数を持つのは A 幅格子だけである。端から n 番目のジグザグ鎖上での電荷密度は、 $\cos^{2(n-1)}(k/2)$ に比例する。したがって、波動関数が物理的に意味をもつ $2\pi/3 \leq |k| \leq \pi$ の領域だけで $E = 0$ の平坦バンドが構築される。Fig.9(b)-(e) は、各波数における波動関数の様子を図示したものである。 $k = \pi$ ではジグザグ端に沿って 2 配位のサイトにのみ完全に電子が局在し、 k が π からずれるにしたがって徐々に面内に浸透し、 $k = 2\pi/3$ で完全に広がったグラフェンの K 点の状態になる。したがって、平坦バンドの起源は、ジグザグ端に局在した状態 (エッジ状態) である。

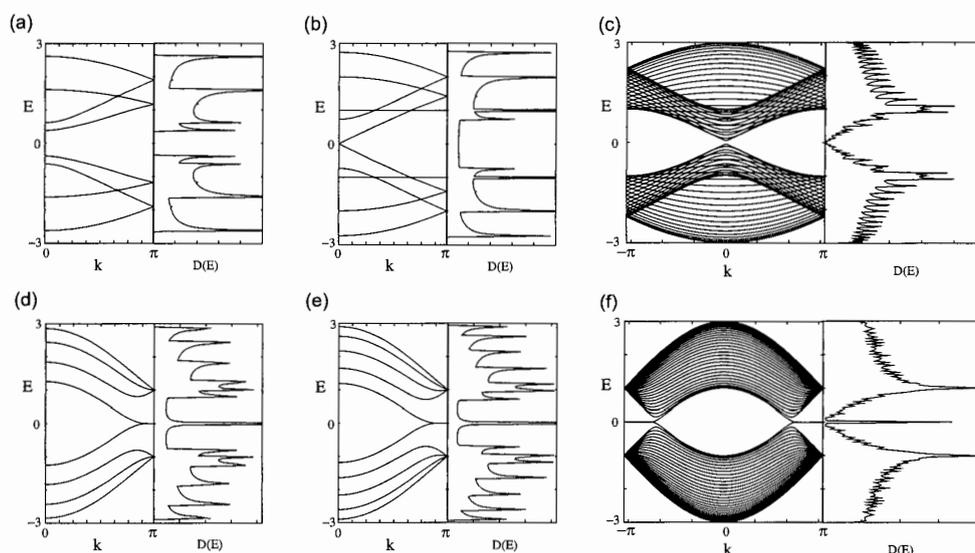


図 8: アームチェアリボンのバンド構造 $E(k)$ と状態密度 $D(E)$. (a) $N = 4$, (b) 5, (c) 30. ジグザグリボンのバンド構造 $E(k)$ と状態密度 $D(E)$. (d) $N = 4$, (e) 5, (f) 30. $E = 0$ に、エッジ状態に起因する平坦バンドが形成され、 $E = 0$ に大きな状態密度のピークが現れる。図 (a)-(c) では、アームチェアリボンの単位胞の幅 ($\sqrt{3}a$) を長さの単位とした。

エッジ状態は、一種の表面状態とも言えるが、ここでは完全に水素によって終端された端を考えているので、余った σ 電子は水素との共有結合に使われる。にも拘らず、 π 電子系に非結合性軌道が生じるのは、ジグザグ端でのネットワークポロジリーが本質的に重要な役割を果たしているからだ。エッジ状態は、高々 2 枚のバンドの寄与であるから、バルクの性質には影響を与えない。しかし、リボンの幅がナノスケールになると、エッジ状態が全状態に占める重みは大きくなり、電子物性に大きな影響を与える。ただし、極めて細いリボン ($N \leq 4$ 程度) では、エッジ状態が十分に形成されず、その効果は明瞭ではなくなる。このことは、芳香族分子の化学で知られる、 $|N_A - N_B| = 0(N_A(N_B))$ は、A(B) 副格子の数) となる構造では、不対電子は現われないという規則とも整合する。したがって、ナノグラフェンは、グラフェンシートとも芳香族分子とも違った電子物性を示すと期待され

る。最近では, STM(Scanning Tunneling Microscope) による直接観察や ARPES(Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy) 測定によるエッジ状態の存在が実験的に示されている [18, 19].

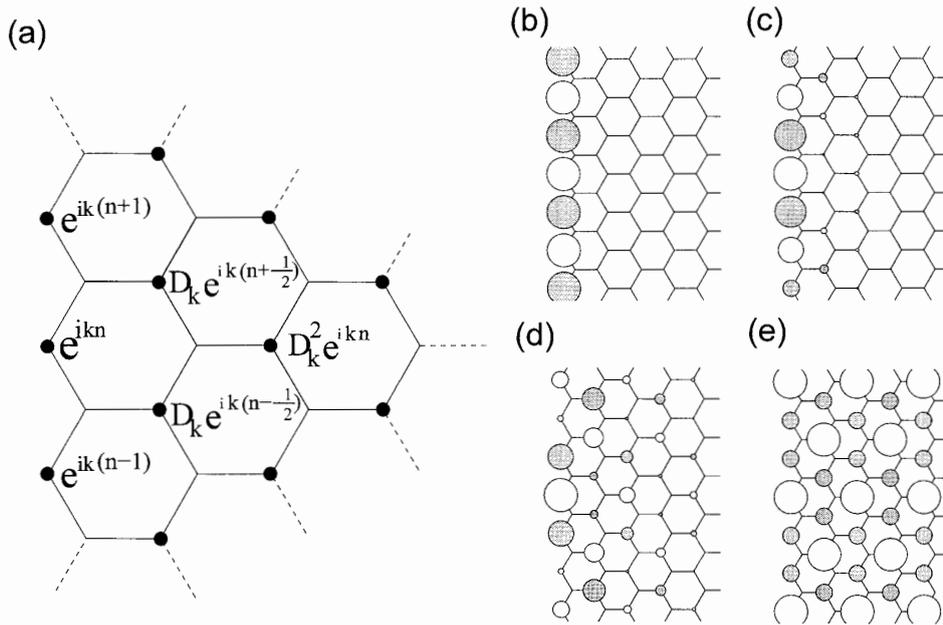


図 9: (a) ジグザグ端をもつ半無限グラフェンにおけるエッジ状態の解析解. $D_k = -2 \cos(k/2)$ である. 各波数における波動関数 [(b) $k = \pi$, (c) $8\pi/9$, (d) $7\pi/9$ (e) $2\pi/3$]. 円の半径が軌道係数の実部の絶対値, 白黒がその符号を表わす.

ラフェンリボンの低エネルギー電子状態は, グラフェンの \mathbf{K}_{\pm} 点近傍の電子状態とどのように関係づけられるのだろうか? 端的に言えば, ディラック方程式に固定端条件 [20, 21]

$$F_{\mathbf{K}_{\pm}A}(\mathbf{r}_{[0]}) = 0, \quad F_{\mathbf{K}_{\pm}B}(\mathbf{r}_{[N+1]}) = 0, \quad (35)$$

を課せばよい. ここで, $\mathbf{r}_{[i]}$ は, i 番目のジグザグ鎖での座標を表す. ジグザグリボンの $k = 2\pi/3$ 近傍の状態は, グラフェンの \mathbf{K}_{+} 点の状態から, もう片方の $k = -2\pi/3$ 近傍の状態は, \mathbf{K}_{-} 点の状態から導き出すことができる. ただ, エネルギーと波数は単純な関係にならず, 超越方程式の形になる.

$$\varepsilon = \pm\gamma(\eta - \kappa)e^{\eta W} \quad (36)$$

となり, $\eta = \sqrt{\kappa^2 - \varepsilon^2}$ である. ここで, κ は \mathbf{K}_{+} 点からの波数のずれである. また, W は格子定数 a を単位としたリボンの幅である. ジグザグリボンでは, \mathbf{K}_{+} と \mathbf{K}_{-} の二つのバレーは運動量空間で十分に離れている. この性質は, 後に議論するグラフェンリボンの電子輸送に重要な役割を果たす. 一方, アームチェアリボンの $k = 0$ の状態は, \mathbf{K}_{+} と \mathbf{K}_{-} 両方の状態の重ね合わせである.

5 ナノグラフェンの磁性

エッジ状態に起因して、ナノグラフェンのフェルミ準位近傍には非常に大きな状態密度のピークが現れることを見た。フェルミ準位近傍の電子状態が大きく変化すると、ナノグラフェンの磁気的特性、光学特性、電子輸送特性などの電子物性は、グラフェンシートや芳香族分子とは大きく異なることが予想される。エッジ状態のエネルギースケールは、リボン幅に依存して変化するが、比較的幅の広いリボンであれば電子間相互作用起源の電子相関効果やスピン・軌道相互作用の与えるエネルギースケールに近づいていく。そこで、まずこれらの付随的な効果を後に回して、基本的な一電子バンド構造に起因した軌道磁性の効果、フェルミ縮退の効果を帯磁率の振る舞いから議論しよう。ここでは、ナノグラフェンの特異な電子物性の一例として、帯磁率の温度依存性がリボンのサイズと端の形状によってどのように変化するかを見る [17]。

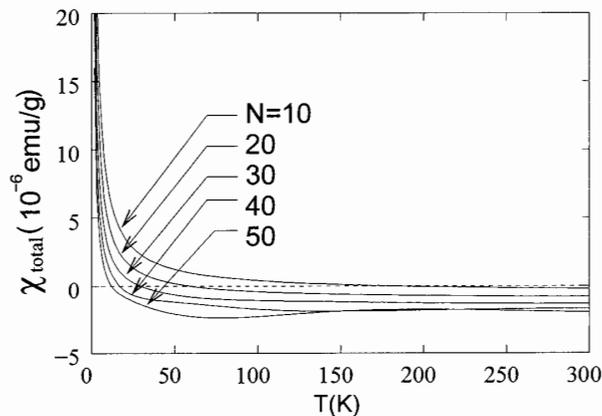


図 10: ナノグラフェンリボン (ジグザグリボン) の帯磁率の温度依存性. N はリボンの幅. 常温付近では弱い反磁性だが、低温になるにしたがって常磁性に変化していく。

炭素系物質の磁化率は、一般に、(1) 局在スピンによる帯磁率 χ_{spin} 、(2) 内殻電子による反磁性帯磁率 χ_{core} 、(3) フェルミ準位近傍の電子によるパウリ帯磁率 χ_{pauli} 、そして (4) π 電子の軌道運動による軌道帯磁率 χ_{orb} の和によって定まる。いま系は局在スピンをもたないとする、 χ_{spin} はゼロである。また、内殻電子からの寄与 χ_{core} は、非常に小さい反磁性帯磁率を示す。次にパウリ常磁性を考えると、パウリ帯磁率はフェルミ準位での状態密度に依存するので、ジグザグ端をもつナノグラフェンでは大きなパウリ常磁性を示すであろう。また、エッジ状態による状態密度のピークの幅は非常に狭いため、パウリ帯磁率も強い温度変化を示すだろう。一方軌道帯磁率については、HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite) などのグラファイト結晶は、異方的で大きな反磁性を示し、芳香族分子では、異方的で小さな反磁性を示すことが知られている。したがって、ナノグラフェンでは、パウリ帯磁率と反磁性帯磁率が競合を起こし、常温付近では反磁性的に振る舞い、低温では常磁性的に振る舞う。その結果、グラファイトや芳香族分子に見られない、特異な帯磁率の温度依存性が現れる。

Fig.10 は、ナノグラフェンリボンの帯磁率の温度依存性を示したものである。常温から低温にな

るに従って、反磁性から常磁性へ磁化率の変化が顕著に現われる様子がわかる。もちろん現実の系と対応させるためには、様々な官能基の影響、ダングリングボンドの影響などを考える必要がある。しかし、単純に系のサイズがナノスケールになっただけで、磁氣的性質がグラフェンシートや芳香族分子とは全く違った特異な性質を示すことは、驚くべき事実である。

ここでの議論は、電子間相互作用の効果を取り入れていない。しかし、電子間相互作用によって、ジグザグ端に沿ってスピン分極が起きる可能性も示唆されている [11, 22]。スピン分極が起きれば、ナノグラファイトの低温での磁氣的性質もより興味深いものになるだろう。さらに、グラファイトの端を、種々の官能基で置換することによって、フェリ磁性を安定化させることも提案されている [23]。局在スピン密度発生があると、スピン・軌道相互作用によるギャップよりも一桁以上大きなスピン状態の安定化エネルギーが得られると期待されるため、フェリ磁性へ向けた縮退フェルミオン系の不安定化は端の官能基構造によっては重要になる。

6 ナノグラフェンの電子輸送

エッジ状態に起因する部分平坦バンドを構成するサブバンドは、ナノグラフェンの磁氣的性質だけでなく、電子輸送特性にも大きな影響を及ぼす [24, 25]。その一例として、弱い長距離型不純物を有する乱れたジグザグリボンが、完全伝導となるチャンネルを一つもつことを紹介しよう。

量子細線中においてサンプル領域 (たとえば, Fig.11(a) 中央部の不純物領域) に入射する電子波 I と散乱波 O は、散乱行列 S によって関係づけられる。

$$\begin{pmatrix} O_L \\ O_R \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} I_L \\ I_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_L \\ I_R \end{pmatrix}. \quad (37)$$

ここで、 r と r' は反射行列、 t と t' は透過行列である。 $L(R)$ は、サンプル領域に対して左 (右) 側のリード線を意味する添字である。サンプル領域のコンダクタンスは、ランダウアー公式によって、

$$g(E) = \frac{2e^2}{h} \text{Tr}(tt^\dagger), \quad (38)$$

として与えられる [26]。つまり、量子化コンダクタンス ($2e^2/h$) を単位にすれば、コンダクタンスは不純物領域を電子が透過する確率として与えられる。しかし、ここで注意すべき点は、散乱に関与する入 (反) 射チャンネルが複数あることである。チャンネルとは、ある決まった入射エネルギー (またはフェルミエネルギー) が与えられた時に、そのエネルギーをよぎるサブバンドの数である。たとえば、Fig.11(b) に示すジグザグリボンのエネルギーバンド構造を見ると、エネルギー E_0 では、右向きおよび左向きのチャンネルが3個ずつある。不純物等の散乱体がなければ、各チャンネルの透過確率は1になる。したがって、(無次元化された) コンダクタンスはチャンネルの数と等しくなる。いまの例では、 $g = 3$ となる。

ジグザグリボンのエネルギーバンド構造には、グラフェンの2つのディラック点に由来して、 $k = 2\pi/3(\mathbf{K}_+$ 点) と $k = -2\pi/3(\mathbf{K}_-$ 点) に二つのバレーがある。右側のバレーに着目すると、 $0 < E < 1$ の範囲で、常に左向きに電子を流すチャンネルが一つ余っている。一方、左側のバレー

では、右向きチャンネルが一つ余っている。つまり、磁場がない量子細線にも関わらず、一方のバレーに着目すると常にカイラルモードが一つ存在するという特異な構造を有するのがわかる。これは、ジグザグリボンに特有で、通常の量子細線にはない特徴である。しかし、両方のバレーを合わせると、左右のチャンネルの数に不釣り合いはない。この特徴を踏まえて、清浄極限でのコンダクタンスを調べてみよう。

Fig.11(a) に示すように、電子を不純物領域の左側から入射させることを考える。スピンの自由度を無視し、 $E = 0$ からフェルミエネルギーを増加させると、右側のバレーでのコンダクタンス g の量子化規則は、

$$g_{K_+} = n \quad (39)$$

となり、左側のバレーでは、

$$g_{K_-} = n + 1 \quad (40)$$

となる。ここで、 $n = 0, 1, 2, \dots$ である。したがって、清浄極限でのジグザグリボンのコンダクタンスは、2つのバレーを併せて、

$$g = g_{K_+} + g_{K_-} = 2n + 1 \quad (41)$$

となる。自由電子で記述される通常の量子細線では $g = n$ となるから、それとは異なる量子化則をもつことに注意したい [26].

ジグザグリボンでは、全体として見れば、左右のチャンネルの数に差は現われない。しかし、各バレーでは左右のチャンネルの数に差があるため、不純物の広がり大きさによって、電子輸送特性に定性的な変化が起きるだろう。たとえば、デルタ関数型の狭い不純物ポテンシャル (短距離型不純物) は、散乱によって大きな運動量の変化をもたらすため、バレー間散乱が発生し、二つのバレーを独立と見なすことはできない。しかし、空間的に広がりをもつ不純物ポテンシャル (長距離型不純物) は、バレー間散乱を抑制し、二つのバレーはあたかも独立に電子輸送に寄与する。したがって、不純物の広がり大きさによって、電子輸送特性に定性的な違いが出てくると考えられる。また、片方のバレーだけに着目すると、左と右向きチャンネルの数に差ができるため、余分なチャンネルがカイラルモードとして働き、実効的に時間反転対称性が破れていると考えることができる。換言すれば、前述したバレー内での偽スピンに関する時間反転対称性がエッジ状態によって破れているのである。

そこで、Fig.11(a) に示すように、多数の不純物ポテンシャルがランダムに配置された乱れたジグザグリボンのコンダクタンスの振る舞いを、数値解析によって調べよう [25]. 現実のサンプルでは、基盤などの下の層との相互作用などが弱く緩やかに変化する静電ポテンシャルを発生させ、弱い長距離型不純物として作用すると考えられる。ここでは、各不純物ポテンシャルは、ガウス型関数の形をもつと仮定する。

$$V(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mathbf{r}_0(\text{random})} u \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0|^2}{d^2}\right) \quad (42)$$

ここで、 d はポテンシャルの広がりを決めるパラメーターである。また、強度 u は、 $|u| \leq u_M$ の範

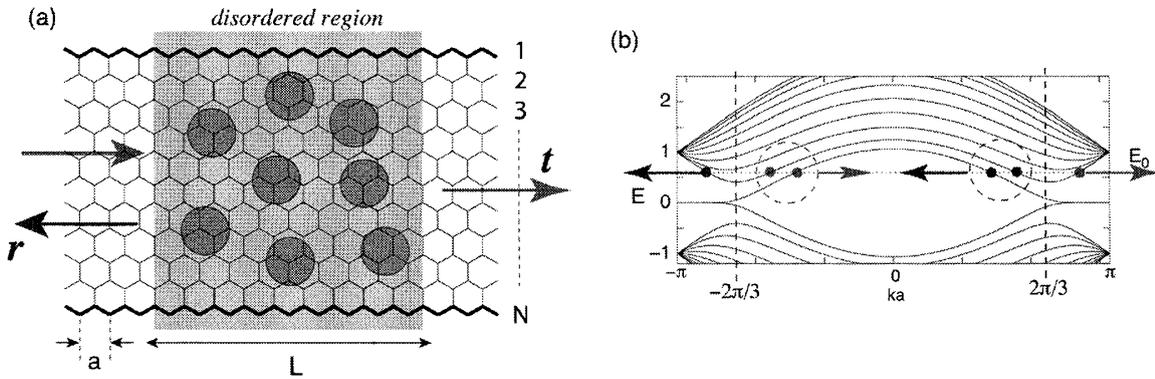


図 11: (a) 不純物を有するジグザグリボンの概念図. 中央青丸が不純物を意味する. (b) ジグザグリボン ($N = 10$) のバンド構造. 系全体では, 右向きと左向きのチャンネルの数は等しい. しかし, $k = \pm 2\pi/3$ 付近の各バレーに着目すると, $|E| \leq 1$ のエネルギー範囲で右向きと左向きのチャンネルの数の差が現われる.

囲で一様な乱数として発生させる. ただし u_M は, 次の規格化条件を満たす.

$$u_M \sum_{r_i}^{(full\ space)} \exp(-r_i^2/d^2) / (\sqrt{3}/2) = u_0. \quad (43)$$

Fig.12(a) は, 不純物の広がり格子定数より広め ($d/a = 1.5$) にとり, 不純物領域 (L) を徐々に長くしていったときのコンダクタンスの変化である. ここでは, 約 5000 通り以上の様々な不純物配置を取り直すことによって, そのコンダクタンスの平均を求めている. 不純物領域の長さ L を増やせば, コンダクタンスは徐々に減少し, 通常の 1 次元系と同様にアンダーソン局在を起しているように見える. しかし, 長距離極限での $\langle g \rangle$ は, 1 に収束しており, 伝導に寄与するチャンネルが一つ残る. すなわち, 一次元系にも関わらずアンダーソン局在が起こらず, 完全伝導のチャンネルが一つ存在する. しかし, バレー間散乱を起こす短距離型不純物を導入すると, Fig.12(b) に示すように, 平均コンダクタンスは, 不純物領域長の増大とともに, $\langle g \rangle = 0$ に向かって急速に減衰し, 通常のアンダーソン局在が起きる.

完全伝導チャンネルの起源は, 反射行列の構造から簡単に理解できる. いま, 右側のバレーでの右向きチャンネルの数, または左側のバレーでの左向きのチャンネルの数を n_c とする. Fig.11(b) の $E = E_0$ では, $n_c = 1$ である. このとき, バレーの自由度まで考慮に入れると, 一般に (不純物散乱の様態によらず) 反射行列 r は次のような構造をもっている.

$$r = \begin{pmatrix} n_c & n_c + 1 \\ n_c + 1 & n_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_{++} & r_{+-} \\ r_{-+} & r_{--} \end{pmatrix}, \quad (44)$$

ここで, r_{+-} は, K_- から K_+ バレーへの反射を意味する. 他も同様である. 長距離型不純物はバレー間散乱を発生させないので, $r_{+-} = r_{-+} = 0$ となる. ここで, 左側のバレーの反射行列 r_{--} は, $n_c \times (n_c + 1)$ という非対称な行列になる. したがって, 行列のランクが一つ下がり n_c となるの

で、 r_{--}^{\dagger} から求められる $(n_c + 1)$ 個の反射固有値のうち一つは、必ずゼロとなる。このゼロ固有値が、完全伝導チャンネルを与えるのである。

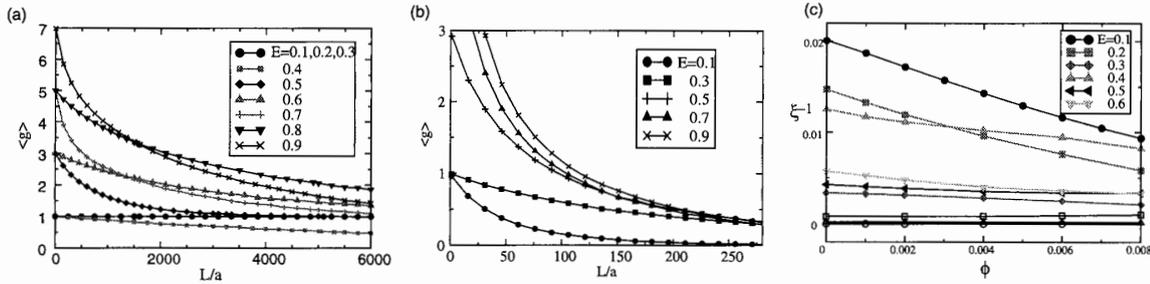


図 12: (a) 平均コンダクタンスの不純物領域長 (L) 依存性. $d/a = 1.5$, $n_{imp.} = 0.1$, $u_0 = 0.1$ である. $\langle g \rangle$ が 1 に収束しており、完全伝導のチャンネルが一つ残る. $E = 0.4$ は、ちょうどチャンネルの数が変わるエネルギーに対応しており、例外的に $\langle g \rangle$ が 1 より小さくなる. (b) 短距離型不純物の場合で、 $d/a = 0.1$ である. $\langle g \rangle$ は 0 に収束し、通常のアンダーソン局在がおきる. (c) 局在長の逆数の磁場依存性. 白ぬきのデータは長距離型不純物の場合であり、磁場に対してほとんど変化しない. ここで ϕ は、磁束量子 (ch/e) を単位として、グラフェンリボンを構成するベンゼン環一つあたりを貫く磁束である.

不純物の広がりか長距離か否かによって、磁場に対する応答にも定性的な変化が現れる。そこで局在長 ξ の磁場変化を見てみよう。Fig.12(c) は、弱磁場領域での局在長の磁場変化を示したものである。長距離型不純物では、バレー間散乱が抑制されるため、系全体に対する時間反転対称性は関係がない。また、グラフェンシートでは保たれていた偽スピンに対する時間反転対称性も、エッジ状態に起因するサブバンドがカイラルモードの役割をするために、破れている。このため、長距離型不純物の場合には、磁場に対して局在長がほとんど変化しない。だが、短距離型不純物では、系全体の時間反転対称性は保たれているため、磁場に対して局在長が敏感に変化している。

一般に不純物をもつ乱れた量子細線の電子伝導特性は、時間反転対称性とスピン回転対称性によって分類される 3 つの標準的な普遍クラスのうちいずれに属するかによって、定性的な振る舞いが異なることが知られている [27]。時間反転とスピン回転対称性の両者を有するものは直交普遍クラス、時間反転対称性が破れたものはユニタリー普遍クラス、時間反転対称性を保持し、スピン回転対称性が破れたものはシンプレクティック普遍クラスと呼ばれる。すると、ジグザグリボンの普遍クラスを次の様に分類することができる。不純物の広がりか格子定数より大きくなると、バレー間散乱が抑制され実効的に時間反転対称性が破れるのでユニタリー普遍クラスに属する。しかし、不純物の広がりか徐々に減少し、格子定数より小さくなると時間反転対称性が回復し、直交普遍クラスにクロスオーバーしていくと考えられる。

このようなアナロジーをアームチェアリボンに適用すると、アームチェアリボンでは、2 つのバレーはともに $k = 0$ の一カ所に現れること、さらに、常に左右のチャンネルの数に差は現われないことから、電子輸送特性は不純物の広がりか格子定数に依存せず、直交クラスに分類されると考えられる。鈴浦らによって、グラフェンが、長距離型不純物ではシンプレクティッククラス、短距離型不純物では直交クラスにクロスオーバーすることが指摘されていることと照らし合わせると [28]、位相干渉長

より小さい幅をもつナノグラフェンの普遍クラスは端の境界条件に依存することになる。以上のような特性が、ナノグラフェンの電子輸送特性をより複雑かつ多彩なものにしていると言える。

長距離型不純物を有する金属ナノチューブにおいても、完全伝導チャンネルの存在が、安藤・鈴浦によって示されている [29]。これは、反射行列が skew 対称性 ${}^t\mathbf{r} = -\mathbf{r}$ (${}^t\mathbf{r}$ は反射行列の転置) を有していることに起因している。この対称性は、奇数チャンネルをもつシンプレクティック普遍クラスに特有である。また最近、奇数チャンネルをもつシンプレクティック量子細線の伝導特性がランダム行列理論の立場から解析されている [30]。しかし、ジグザグリボンの完全伝導チャンネルは、ユニタリー普遍クラスにおけるチャンネルの非対称性に起因しており、発現機構が異なる。同様の振る舞いは、ネットワークモデルで既に指摘されていたが [31]、グラフェンリボンという現実的な系で実現される可能性があるのは興味深い。量子ホール効果の端状態においてもチャンネル数の非対称による完全伝導が知られているが、ジグザグリボンの完全伝導チャンネルは磁場がなくても現れる違いがある。

本稿では触れることは出来なかったが、ゼロエネルギー付近では、端の形状を変化させることによって、電流がケクレ格子に相関したフラックス状態やファノ共鳴状態による完全反射状態などの興味深い特性 [24] が現れる。また、エッジ状態にスピン・軌道相互作用の効果を取り入れることによって、スピンホール効果の可能性も理論的に指摘されている [32]。したがって、端の構造を系統的に制御できることが可能になれば、電子デバイスを設計する上で、大きな飛躍が期待される。

7 まとめ

前半では、グラフェンの電子状態について、強結合モデルから出発して解説をしてきた。グラフェンは蜂の巣構造をもつため、単位胞の中には、幾何学的に非等価な二つの炭素原子がある。その結果、 π 電子のみに着目した強結合モデルを考えると、2 行 2 列の固有値問題になり、伝導帯と価電子帯に対応した 2 枚のバンドが現れる。この 2 枚のバンドは、フェルミ準位近傍で線形分散で点接触をする。そのため、フェルミ準位近傍の低エネルギー領域では、電子の運動方程式は質量のないディラック方程式になることを見た。その後、グラフェンにおける特異な伝導現象の例として、ディラック方程式でのトンネリング問題について考察をおこなった。古典系やシュレーディンガー方程式で記述される質量のある電子系と異なり、ポテンシャルに対して垂直に入射するディラック電子は、完全透過を引き起こすことを見た。また、2 層グラフェンに関しても考察を進め、そこでは質量が有限になり、垂直電場の印加によってバンドギャップが制御できること見てきた。

後半では、グラフェンのナノスケール効果について議論を進めた。そこでは、サイズや端の形状などの π 電子ネットワークのトポロジーに依存して、グラフェンシートや芳香族分子とは電子状態が大きく変化することを見てきた。特に、ジグザグ端とよばれるエッジ形状があると、フェルミ準位近傍にエッジ状態が出現し、電子状態を一変させる。このため、特異な磁気応答や磁性が出現する可能性があることを指摘した。さらに、電気伝導に着目すると、擬スピンに関する時間反転対称性を破るため、完全伝導チャンネルが出現し、準一次元系にも関わらずアンダーソン局在がおきないことを指摘した。

グラフェンの電子物性を積極的に制御しようとする先駆的研究は、既に90年代に我が国において行なわれていたその一つは、エピタキシャル成長技術を用いて、金属基板上にグラフェン層を成長させるという、大島忠平 (早稲田大学) らによる試みである [33]. また、K. Novoselov らによる劈開法とは別に、W. A. de Heer (Georgia Institute of Technology) らは、SiC を高温で熱すると Si が昇華し表面にグラフェンが成長することに着目し、SiC 基板上でグラフェンをエピタキシャル成長させることに成功している。さらに最近では、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いて、copper foil 上に、30 インチを超える大面積のグラフェンを成長させることに韓国の Sungkyunkwan 大学のグループが成功している [5]. グラフェンは、高い電気伝導性と透明性を兼ね備えているため、タッチパネルや太陽電池用途の透明電極材料として期待が集まっていると同時に、世界中が鎬を削って、基礎および応用の両面から研究を進めている。近い将来には、グラフェンを用いた電子デバイスの構築が可能になるかもしれない。

さらに、将来のナノデバイス応用をにらんで、リソグラフィー技術などトップダウンアプローチ、および化学合成などによるボトムアップアプローチによって、グラフェンナノリボンの作製および物性測定が世界各国で活発になっている。リソグラフィー技術を用いたグラフェンの裁断によるリボン作製では、ナノリボンの幅の揺らぎは大きく、またエッジ形状の制御は困難を極めた [34]. 通常、リソグラフィーで作製ナノリボンの電気伝導を測定すると、ディラック点近傍でエッジ乱れによる強い散乱によって絶縁化がおき電子輸送ギャップ (transport gap) が観測される。しかし、リボンの品質を向上させていくと、transport gap の中で共鳴準位が観測されることが指摘されており、通常の金属細線とはことなつた振る舞いも起きることが指摘されている [35, 36]. また、未刊行の段階ではあるが、de Heer のグループは、SiC の側面に高品質のグラフェンナノリボンの作製に成功し、完全伝導チャンネルの存在を示す実験結果を報告している。² 今後の進展を期待したい。

グラフェンのエッジ構造を制御する試みは、近年、非常に活発になってきている。2009年、電流加熱によってエッジ形状制御がある程度可能であることが、MIT のグループによって示された [37]. また、エポキシ反応を利用することでカーボンナノチューブをチューブ軸にそって切り開きことで、エッジ構造の乱れが押さえられた高品質のグラフェンナノリボンの可能であることが報告されている [38]. さらに、この方法で作製されたナノリボンにおいて、低温でエッジ状態による DOS のピーク分裂が観測され、ジグザグ端でのスピン分極に由来した分裂ではないかと指摘されている [39]. また、これらとは全く独立に、自己組織化の手法を用いて、完全に端の形状が制御されたナノリボンの作製も報告されている [40].

グラフェンの面白さは、その電子系の運動がディラック方程式で記述され、通常半導体界面で実現する2次元電子系とは異なり、多彩な量子現象が現れることにある。また、ナノスケールのグラフェンでは、エッジの形状によって物性が大きく変化するのも興味深い。このような物性がピンポイントで制御できるようになれば、電子工学、材料科学等の分野でも革命的な変化をもたらすだろう。グラフェンやナノサイエンス分野では、まだまだ新しい発見が続くだろう。若い大学院生の方々に、是非参加を期待したい。

²W.A.de Heer: Structured Graphene, STEG3 (3rd International Symposium of Epitaxial Graphene, St. Augustine, USA, Oct. 23-27, 2011)

本稿は、日経エレクトロニクス別冊「グラフェン・イノベーション」(日経 BP 社, 2011 年 2 月刊行, ISBN: 978-4-8222-0299-6) に掲載された記事, および日本物理学会誌解説 (2008 年 5 月号) に掲載された記事を基に改編したものである。

A グラフェンナノリボンの強結合模型

この節では、グラフェンナノリボンにおいて、最近接の飛び移りのみを考慮に入れた強結合模型でのエネルギースペクトラムと対応する波動関数について概説をする。導出についての詳細は、筆者による他の文献 [41] を参照されたい。

(i) アームチェアナノリボン

Fig.13(a) に示すような、幅が N のアームチェアナノリボンについて、強結合模型を適用することを考える。隣接サイト間の飛び移り積分を $-\gamma_0$ とおき、リボンの並進方向 (y 軸方向) について Fourier 変換することで、次のように運動方程式を書き下すことができる。

$$E\psi_{m,A} = -\gamma_0 e^{-ika_T/2} \psi_{m,B} - \gamma_0 \psi_{m-1,B} - \gamma_0 \psi_{m+1,B}, \quad (45)$$

$$E\psi_{m,B} = -\gamma_0 e^{+ika_T/2} \psi_{m,A} - \gamma_0 \psi_{m-1,A} - \gamma_0 \psi_{m+1,A}. \quad (46)$$

ここで、 k は y 方向の波数であり、 $e^{\pm ika_T/2}$ は Bloch 位相である。また、アームチェア端の境界条件は、

$$\psi_{0,A} = \psi_{0,B} = \psi_{N+1,A} = \psi_{N+1,B} = 0. \quad (47)$$

と与えられる。この方程式は解析的に解くことができ [41]、エネルギースペクトルは、

$$E_s = st \sqrt{1 + 2\epsilon_p \cos\left(\frac{k}{2}\right) + \epsilon_p^2}. \quad (48)$$

と与えられる。ここで、 $s = \pm 1$, $\epsilon_p = 2 \cos(p)$ である。 $s = +1$ ($s = -1$) は、伝導 (価電子) バンドに対応する符号である。また、 p はリボンの幅方向の波数を意味し、境界条件から

$$p = \frac{r}{N+1} \pi, \quad r = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (49)$$

として与えられる。

Fig.14(a) は、幅 $N = 5$ の場合について、バルクグラフェンのエネルギーバンドが、波数 p の条件式 (48) によって、離散化される様子を表している。また、Fig.14(b) は、離散化されたバンドをアームチェアナノリボンの BZ に投影した結果得られるエネルギーバンド図であり、前出のエネルギーバンド構造を確かに再現している。また、 $N = 3r - 1$ ($r = 1, 2, 3, \dots$) なら、波数 $k = 0$ において、 $E_s = 0$ となる。これは、アームチェアナノリボンの金属化条件に他ならないことに注意されたい。このように、アームチェアナノリボンのエネルギーバンド構造は、グラフェンのバンドをリボンの境界条件を満たすように、波数を離散化させることで得られる。これは、カーボンナノチューブの場合と非常によく似ている [9]。

また、波動関数は、下記のように書き表すことができる。

$$\begin{pmatrix} \psi_{m,A} \\ \psi_{m,B} \end{pmatrix} = N_c \begin{pmatrix} -s\sqrt{\epsilon_p + e^{-ik/2}} \\ \sqrt{\epsilon_p + e^{+ik/2}} \end{pmatrix} \sin(mp). \quad (50)$$

ここで N_c は規格化因子である。

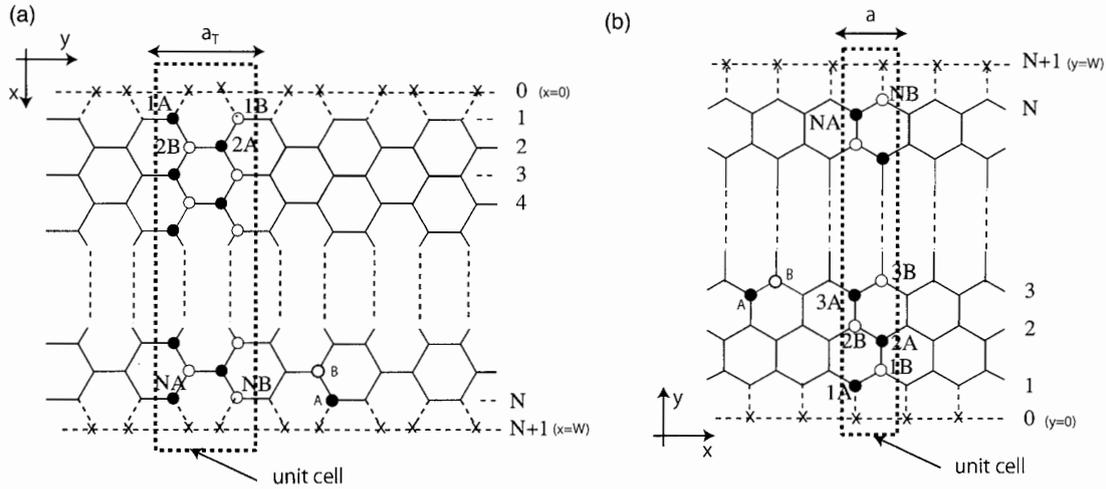


図 13: (a) アームチェアナノリボンの構造. (b) ジグザグナノリボンの構造

(ii) ジグザグナノリボンアームチェアナノリボンの場合と同様に、Fig.13(b) に示すような、幅が N のジグザグナノリボンについて、強結合モデルを適用することを考える。隣接サイト間の飛び回り積分を $-\gamma_0$ とおき、リボンの並進方向 (y 軸方向) について Fourier 変換することで、次のように運動方程式を書き下すことができる。

$$E\psi_{m,A} = -\psi_{m-1,B} - g_k\psi_{m,B}, \quad (51)$$

$$E\psi_{m,B} = -\psi_{m+1,A} - g_k\psi_{m,A}. \quad (52)$$

ここで、 $g_k = 2 \cos(k/2)$ であり、 $m = 0, 1, 2, \dots, N+1$ である。また、ジグザグ端の境界条件は、 $\psi_{0,B} = \psi_{N+1,A} = 0$ として与えられる。

ジグザグナノリボンでは、エッジ状態に起因する部分平坦バンドの領域と、リボン全体に波動関数が広がった状態の領域とに場合を分けて考える必要がある。Fig.15 に示すように、幅 N のジグザグナノリボンでは、 $E > 0$ であつ $0 \leq k \leq k_c^L$ の領域では、 N の広がった状態をもつ。しかし、 $E > 0$ であつ $k_c^L \leq k \leq \pi$ の領域では、 $N-1$ 個の広がった状態と一つのエッジ局在状態をもつことになる。ここで、 k_c は、

$$k_c = 2 \arccos \left(\pm \frac{1}{1+1/N} \right). \quad (53)$$

によって決められる。

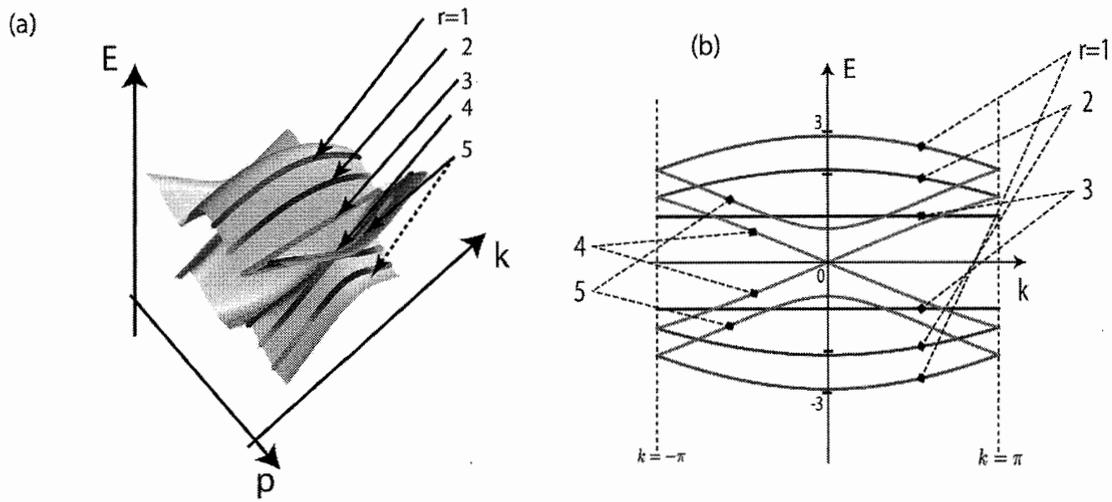


図 14: (a) グラフェンのバンド構造を、アームチェア軸の並進対称性を保つように、3次元プロットした図である(式((48))). 実線は、 $N = 5$ のアームチェアナノリボンの場合に、離散化される p を示している. (b) $N = 5$ のアームチェアナノリボンのバンド構造.

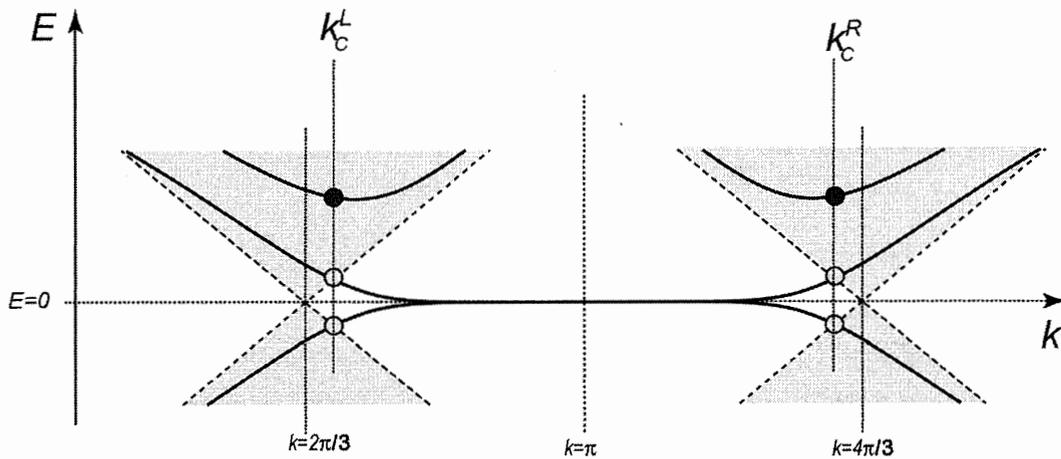


図 15: $E = 0$ 近傍でのジグザグナノリボンのエネルギー分散関係. 実線が、ジグザグナノリボンのサブバンドを表している. また、影付きの領域は、バルクグラフェンのスペクトラム領域である. ここでは、 t と a は、1とおいた.

ジグザグナノリボンのエネルギースペクトラムは、広がった状態に対しては、

$$E_s = s\sqrt{1 + g_k^2 + 2g_k \cos(p)}, \quad (54)$$

で与えられる。ここで、 $s = \pm 1$ である。またリボンの幅方向の波数 p は、アームチェアナノリボンの場合とは異なって、並進方向の波数 k と、リボンの幅 N に依存する関数となる。そのため、グラフェンのバンド構造を単純にスライスすることによって、ジグザグナノリボンのエネルギーバンド構造を得ることはできない。 $p = p(k, N)$ は、

$$\sin[pN] + g_k \sin[p(N+1)] = 0. \quad (55)$$

によって与えられる。 $0 \leq k \leq k_c^L$ あるいは $k_c^R \leq k \leq 2\pi$ の領域では、上式を満たす p は N 個ある。しかし、 $k_c^L < k < k_c^R$ の領域では、 $(N-1)$ 個である。

波動関数は、

$$\begin{pmatrix} \psi_{m,A} \\ \psi_{m,B} \end{pmatrix} = N_c \begin{pmatrix} -s \sin(p(N+1-m)) \\ \sin(pm) \end{pmatrix}. \quad (56)$$

と書ける。ここで N_c は、規格化因子である。

エッジ状態に対応する残り一つの状態は、 p を解析接続することによって得られる。 $k_c^L < k < \pi$ の領域では、 $p \rightarrow \pi \pm i\eta$ 、また、 $\pi < k < k_c^R$ の領域では、 $p \rightarrow 0 \pm i\eta$ として、解析接続を行う。すると、エネルギースペクトラムは

$$E_s = s\sqrt{1 + g_k^2 - 2|g_k| \cosh \eta}, \quad (57)$$

となる。ここで、 η は、

$$\sinh(\eta N) - |g_k| \sinh(\eta(N+1)) = 0. \quad (58)$$

によって定められる。従って、エッジ状態に対応する波動関数は、

$$\begin{pmatrix} \psi_{m,A} \\ \psi_{m,B} \end{pmatrix} = N_c e^{i\pi m} \begin{pmatrix} e^{i\pi(N+1)} \sinh(\eta(N+1-m)) \\ \sinh(\eta m) \end{pmatrix}. \quad (59)$$

となる。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438:197–200, 2005.
- [2] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71:622–634, 1947.

- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [4] Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim. Experimental observation of the quantum hall effect and berry’s phase in graphene. *Nature*, 438:201–204, 2005.
- [5] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. F. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5:574–578, 2010.
- [6] C.R. Dean, A.F. Young, P. Cadden-Zimansky, L. Wang, H. Ren, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, J. Hone, and K. L. Shepard. Multicomponent fractional quantum hall effect in graphene. *Nature Physics*, 2011.
- [7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C-60 - buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [8] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [9] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic-structure of graphene tubules based on c-60. *Physical Review B*, 46:1804–1811, 1992.
- [10] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors - graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68(10):1579–1581, 1992.
- [11] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65:1920–1923, 1996.
- [12] T. Ando, T. Nakanishi, and R. Saito. Berry’s phase and absence of back scattering in carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67:2857–2862, 1998.
- [13] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene. *Nature Physics*, 2:620–625, 2006.
- [14] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. L. Liu, A. F. Morpurgo, and L. M. K. Vandersypen. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. *Nature Materials*, 7:151–157, 2008.
- [15] S-L. Li, H. Miyazaki, H. Hiura, C. Liu, and K. Tsukagoshi. Enhanced logic performance with semiconducting bilayer graphene channels. *Acs Nano*, 2011.

- [16] T. Ando. Theory of electronic states and transport in carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 74:777–817, 2005.
- [17] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, and M. Sigrist. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, 59(12):8271–8282, 1999.
- [18] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, and Y. Kaburagi. Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Physical Review B*, 71:193406, 2005.
- [19] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, and K. Kusakabe. Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 73:125415, 2006.
- [20] K. Wakabayashi. *Low-Energy Physical Properties of Edge States in Nano-Graphites*. PhD thesis, 2000.
- [21] L. Brey and H. A. Fertig. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the dirac equation. *Physical Review B*, 73:235411, 2006.
- [22] S. Okada and A. Oshiyama. Magnetic ordering in hexagonally bonded sheets with first-row elements. *Physical Review Letters*, 8714(14):–, 2001.
- [23] K. Kusakabe and M. Maruyama. Magnetic nanographite. *Physical Review B*, 67:092406, 2003.
- [24] K. Wakabayashi and M. Sigrist. Zero-conductance resonances due to flux states in nanographite ribbon junctions. *Physical Review Letters*, 84(15):3390–3393, 2000.
- [25] K. Wakabayashi, Y. Takane, and M. Sigrist. Perfectly conducting channel and universality crossover in disordered graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 99(3):036601, 2007.
- [26] M. Buttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Physical Review B*, 31:6207–6215, 1985.
- [27] C. W. J. Beenakker. Random-matrix theory of quantum transport. *Reviews of Modern Physics*, 69:731–808, 1997.
- [28] H. Suzuura and T. Ando. Crossover from symplectic to orthogonal class in a two-dimensional honeycomb lattice. *Physical Review Letters*, 89(26):266603, 2002.
- [29] T. Ando and H. Suzuura. Presence of perfectly conducting channel in metallic carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 71:2753–2760, 2002.

- [30] Y. Takane and K. Wakabayashi. Conductance of disordered wires with unitary symmetry: Role of perfectly conducting channels. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76:053701, 2007.
- [31] K. Hirose, T. Ohtsuki, and K. Slevin. Quantum transport in novel chalker-coddington model. *Physica E*, 40:1677–1680, 2008.
- [32] C. L. Kane and E. J. Mele. Z(2) topological order and the quantum spin hall effect. *Physical Review Letters*, 95:146802, 2005.
- [33] 市ノ川竹男 大島忠平, 井藤浩志. 固体表面上の単原子層グラファイト. **固体物理**, 26:131, 1991.
- [34] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. B. Zhang, and P. Kim. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(20):206805, 2007.
- [35] C. Stampfer, E. Schurtenberger, F. Molitor, J. Guttinger, T. Ihn, and K. Ensslin. Tunable graphene single electron transistor. *Nano Letters*, 8(8):2378–2383, 2008.
- [36] T. Ihn, J. Guttinger, F. Molitor, S. Schnez, E. Schurtenberger, A. Jacobsen, S. Hellmuller, T. Frey, S. Droscher, C. Stampfer, and K. Ensslin. Graphene single-electron transistors. *Materials Today*, 13(3):44–50, 2010. 572GH Times Cited:11 Cited References Count:81.
- [37] X. T. Jia, M. Hofmann, V. Meunier, B. G. Sumpter, J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, H. B. Son, Y. P. Hsieh, A. Reina, J. Kong, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus. Controlled formation of sharp zigzag and armchair edges in graphitic nanoribbons. *Science*, 323:1701–1705, 2009.
- [38] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, and J. M. Tour. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458:872, 2009.
- [39] M. F. Crommie, C. G. Tao, L. Y. Jiao, O. V. Yazyev, Y. C. Chen, J. J. Feng, X. W. Zhang, R. B. Capaz, J. M. Tour, A. Zettl, S. G. Louie, and H. J. Dai. Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons. *Nature Physics*, 7(8):616–620, 2011.
- [40] J. M. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. L. Feng, K. Mullen, and R. Fasel. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 466(7305):470–473, 2010.
- [41] K. Wakabayashi. Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions. *Science and Technology of Advanced Materials*, 11:054504, 2010.