

# グラフェンと2次元物質

大阪大学大学院理学研究科 越野幹人

## 概要

グラフェンは炭素の一形態であり、グラファイト1原子層だけから成る薄膜である。2004年に発見されたこの物質は、厚さ数オングストロームの極めて薄い物質でありながら、高い電気伝導性や機械的強靱性を誇り、未来の物質材料としても注目される。グラフェンにおける電子のバンド構造は「質量の無いディラック電子」と呼ばれる特別な構造を持っており、トポロジーの異常に起因して様々な特異な物性をもたらす。また近年ではグラフェン同士を回転させて重ねた「ツイスト2層グラフェン」ではモアレパターンに起因すると思われる超伝導が観測されており、新たな展開を迎えている。この講義ノートでは、グラフェンの電子的性質を記述するDirac方程式を基本として、グラフェン及び関連物質（ツイスト2層グラフェンほか）の基本的な性質とトポロジカル物性を紹介する。

## 1 はじめに

グラファイト（黒鉛）は炭素原子の層が積み重なった層状物質である。各層の中で炭素原子は蜂の巣格子を組んでおり、互いに共有結合で結び付いている。一方で層と層の間には共有結合がなく、代わりに弱いファンデルワールス力で結び付いている。そのためグラファイトは層状に剥離しやすい性質を持っている。鉛筆が書けるのも、グラファイトの層がはがれて紙にこすりつけられるからである。グラファイト1層、つまり炭素原子の蜂の巣1層分のことを**グラフェン**と呼ぶ。グラファイトがはがれやすいことを着目して、NovoselovとGeimらはセロテープを使って1層のグラフェンを分離して電気伝導を測ることに成功した[1]。この発見以後、グラフェンは2次元の全く新しい物質として、基礎・応用のあらゆる方面からその研究が爆発的に進められることとなった。

グラフェンがただの薄い金属と異なっている点は、電子の運動が「質量ゼロのディラック方程式（ワイル方程式）」と同等な方程式で記述されるという点である[2-5]。グラフェンのバンドは、線形分散をもった価電子帯と伝導帯がディラック点と呼ばれる一点で交わる特異な構造を持ち、これによって通常の金属や半導体とは異なった興味深い物性現象が生じる。トポロジカルに保護されたバンド接点を持つ物質の研究は、その後グラフェンを超え、ワイル半金属やノーダルライン半金属をはじめとするトポロジカル半金属の研究へと大きく発展していった。

さらに近年、グラフェン同士を回転させて重ねたねじれ2層グラフェン (twisted bilayer graphene) において超伝導が発見され[6, 7]、再びグラフェンに大きな注目が集まっている。ねじれ2層グラフェンでは、格子構造のずれによって生じるモアレ模様によってディラックバンドが完全に再構成され、分散をほぼ持たない平坦なバンドが生じることを特徴とする。平坦バンドで生じる不思議な現象は、多くの物理学者を惹きつけ、物質科学の最先端の一つとなっている。

この講義では、グラフェンを記述するワイル方程式からねじれ2層グラフェンの性質までをできるだけ演繹的に、またできるだけ多くの例を交えながら説明しようと思う。必要となる知識は、学部で習う量子力学と行列の計算、あと多少の固体物理の基礎知識（ブロッホの定理、tight-binding 近似）である。2章ではグラフェンの電子を記述するワイル方程式の導出を行い、3章では磁場中グラフェンにおけるランダウ準位と磁場効果について議論する。4章では平行に積層した、AB型（グラファイト積層）とAA型の2層グラフェンについて、5章でねじれ2層グラフェンについて詳しく議論する。

## 2 グラフェンの電子を記述するワイル方程式

グラフェンの上を運動する電子は前章のワイル方程式と同じ形の式で記述される。固体の中から一体どの様にして「質量ゼロ」などというものが出てくるのか、簡単な微視的なモデルから導出しよう [4]。

グラフェンは炭素原子が蜂の巣格子状に並んだ 2 次元結晶である。グラフェンの単位胞と第一ブリルアンゾーンを図 1(a),(b) に示す。単位胞には A、B の二つの原子が存在し、格子定数（最近接の A 同士の距離）は  $a = 0.246\text{nm}$  である。一つの B 原子から隣り合った A 原子までを結ぶベクトルを  $\boldsymbol{\tau}_1 = a(0, 1/\sqrt{3})$ ,  $\boldsymbol{\tau}_2 = a(-1/2, -1/2\sqrt{3})$ ,  $\boldsymbol{\tau}_3 = a(1/2, -1/2\sqrt{3})$  として定義する。ブリルアンゾーンの角は  $K$  点、 $K'$  点と呼ばれ、それぞれの波数は  $\mathbf{K} = (2\pi/a)(-2/3, 0)$ ,  $\mathbf{K}' = (2\pi/a)(2/3, 0)$  で与えられる。

各炭素原子では  $2s, 2p_x, 2p_y$  軌道が混成して  $sp^2$  軌道を作り  $\sigma$  バンドを形成し、一方で混成に参加しない  $p_z$  軌道は  $\pi$  バンドを形成する。フェルミエネルギーは通常この  $\pi$  バンドの上に存在し、電子の特性の多くは  $\pi$  バンドの性質に起因する。ここでは最も簡単な最近接の強束縛近似 (tight-binding 近似) でこの  $\pi$  バンドを記述しよう。強束縛近似において、グラフェン上の電子の波動関数は

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_A} \psi_A(\mathbf{R}_A)\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + \sum_{\mathbf{R}_B} \psi_B(\mathbf{R}_B)\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \quad (1)$$

と書かれる。但し  $\phi(\mathbf{r})$  は炭素原子の  $p_z$  軌道の波動関数であり、 $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$  は A, B 原子の位置を表わす。最近接の炭素原子間の飛び移り積分を  $-\gamma_0$  とすると、シュレーディンガー方程式は

$$E\psi_A(\mathbf{R}_A) = -\gamma_0 \sum_{l=1}^3 \psi_B(\mathbf{R}_A - \boldsymbol{\tau}_l), \quad E\psi_B(\mathbf{R}_B) = -\gamma_0 \sum_{l=1}^3 \psi_A(\mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_l) \quad (2)$$

となる。ブロッホの定理より波動関数は  $\psi_A(\mathbf{R}_A) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_A} f_A$ ,  $\psi_B(\mathbf{R}_B) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_B} f_B$  と書くことができ、これらを代入すると方程式 (2) は

$$\begin{pmatrix} 0 & h(\mathbf{k}) \\ h(\mathbf{k})^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_A \\ f_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} f_A \\ f_B \end{pmatrix}, \quad h(\mathbf{k}) = -\gamma_0 \sum_{l=1}^3 \exp(-i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_l) \quad (3)$$

となる。これより固有エネルギーは

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{1 + 4 \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}ak_y}{2} + 4 \cos^2 \frac{ak_x}{2}} \quad (4)$$

となる。このバンド構造を図 1(c) に示す。 $K, K'$  点で  $E_{\pm}(\mathbf{K}) = E_{\pm}(\mathbf{K}') = 0$  となるために、正のバンド、負のバンドはエネルギー 0 で接する。炭素原子の電子数を勘定すると、 $p_z$  軌道がちょうど半分埋まっていることが分かるので、フェルミエネルギーは正負のバンドのちょうど間、このバンド接点上に存在することになる。通常の半導体と同じように、正のエネルギーのバンドを伝導帯、負の方を価電子帯と呼ぶことにする。 $K, K'$  点の近傍では  $E_{\pm}(\mathbf{K}' + \mathbf{k}) = E_{\pm}(\mathbf{K}' + \mathbf{k}) = \pm \hbar v k$  と近似され、円錐型の線形バンド (ディラックコーン) が得られる。ここで  $\mathbf{k}$  は  $\mathbf{K}$  または  $\mathbf{K}'$  から測った相対波数であり、また

$$v = \frac{\sqrt{3} a \gamma_0}{2 \hbar} \quad (5)$$

は速度の期待値を与えるパラメータである。実験的に知られているパラメータ  $\gamma_0 \sim 3\text{eV}$ ,  $a \approx 0.246\text{nm}$  から求めると  $v \sim 1 \times 10^6\text{m/s}$  となり、光速のおよそ  $1/300$  である。円錐の頂点、すなわち  $k = 0$  は伝導帯と価電子帯が波数空

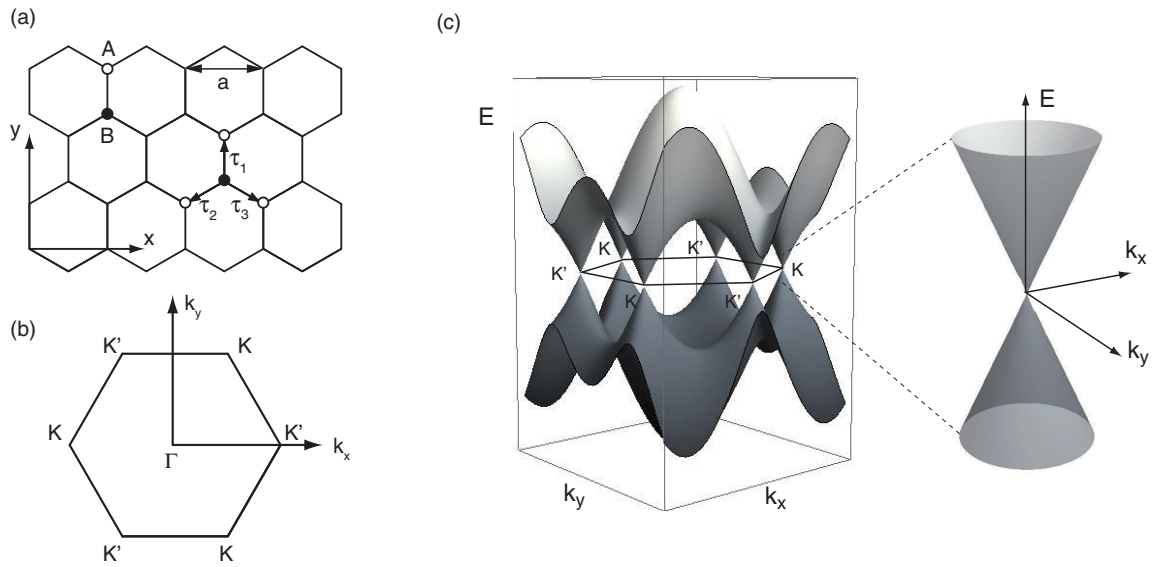


図1 単層グラフェンの (a) 結晶構造、(b) 第1ブリルアンゾーンと (c) バンド構造。

間上の一点で接する特別な点であり、ディラック点と呼ばれる。 $K, K'$  点を中心とする2つのディラックコーンは独立であり、エネルギーが縮退している。この  $K, K'$  による自由度をバレー自由度と呼ぶ。

次に低エネルギーにおける有効ハミルトニアンを導出する。ゼロエネルギー付近の状態では波動関数は  $\mathbf{K}, \mathbf{K}'$  付近の状態の線形結合で表わされる。一般に、波数  $\mathbf{K}$  付近のフーリエ成分のみから構成される関数は  $f(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{q} \tilde{f}(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}$  と展開でき、 $\tilde{f}(\mathbf{q})$  は  $q$  が小さいところでのみ有限な値を持つ。 $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$  を積分の外に出して  $f(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \int d\mathbf{q} \tilde{f}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \equiv e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} F(\mathbf{r})$  とすれば、関数  $F(\mathbf{r})$  は小さな波数成分しか持たないためゆっくり変化することが分かる。つまり波数  $\mathbf{K}$  付近のフーリエ成分から構成される関数は  $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$  × (ゆっくり変化する関数=包絡関数) と書けるわけである。この議論を適用すれば、グラフェンにおける  $K$  点付近の波動関数は

$$\psi_A(\mathbf{R}_A) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_A} F_A(\mathbf{R}_A), \quad \psi_B(\mathbf{R}_B) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_B} F_B(\mathbf{R}_B) \tag{6}$$

と書かれる。 $F_A, F_B$  は格子間隔よりもゆっくり変化するなめらかな包絡関数である。この関数を方程式 (2) に代入する。具体的には次のような計算が出てくる。

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^3 \psi_A(\mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_l) &= \sum_{l=1}^3 e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_l)} F_A(\mathbf{R}_B + \boldsymbol{\tau}_l) \approx e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_B} \sum_{l=1}^3 e^{i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_l} [F_A(\mathbf{R}_B) + \boldsymbol{\tau}_l \cdot \nabla F_A(\mathbf{R}_B)] \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left( -i \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \right) F_A(\mathbf{R}_B). \end{aligned} \tag{7}$$

最後の部分は関係式

$$\sum_{l=1}^3 e^{i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_l} = 0, \quad \sum_{l=1}^3 e^{i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_l} \boldsymbol{\tau}_l = \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} -i \\ 1 \end{pmatrix} \tag{8}$$

を使った。結局、シュレーディンガー方程式 (2) は次の式になる。

$$\begin{pmatrix} 0 & v(p_x - ip_y) \\ v(p_x + ip_y) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_A \\ F_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} F_A \\ F_B \end{pmatrix}. \tag{9}$$

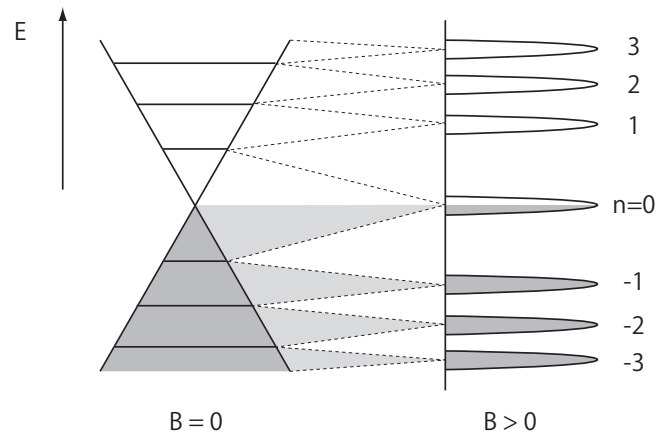


図2 グラフェンにおけるランダウ量子化。

ここで  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  であり、また  $v$  は式 (5) で定義したものと同じである。左辺の行列の部分が無効ハミルトニアンであり、パウリ行列を使えば

$$\mathcal{H}_K = v(\sigma_x p_x + \sigma_y p_y) \tag{10}$$

という形に書かれる。これはまさにワイル方程式の2次元版になっている。但しもともとのワイル方程式の光速  $c$  が、 $v$  という別のパラメータになっている点に注意したい。この速度定数  $v$  は、 $\gamma_0$  や  $a$  が入っていることからわかるように、固体結晶の事情で決まるパラメータである。本来のディラック方程式やワイル方程式が光速不変という相対性原理から出てくるのに対し、グラフェンのそれは数学的に同じ構造をとっているというだけで、それ自身相対性原理とは直接関係がない。

式 (9) は  $K$  点付近の波動関数に対するシュレーディンガー方程式であるが、 $K'$  点についても同様の議論が可能で、

$$\mathcal{H}_{K'} = v(-\sigma_x p_x + \sigma_y p_y) \tag{11}$$

を得る。 $p_x$  が  $-p_x$  になっただけである。 $F_A$  と  $F_B$  の順番を入れ替えると  $\mathcal{H}_{K'} = -v(\sigma_x p_x + \sigma_y p_y)$  と書くことができ、 $K$  とは反対巻きのワイル方程式に対応する。

式 (9) の有効ハミルトニアンであるが、式 (3) の左辺に出てくる  $2 \times 2$  の行列を  $\mathbf{k}$  に関して  $\mathbf{K}$  付近で1次まで展開し、相対波数  $\mathbf{k} - \mathbf{K}$  を有効運動量  $\mathbf{p}/\hbar$  と置き換えることによっても全く同じ形に求めることができる。実はこれが有効ハミルトニアンを導出する一番手っ取り早いやり方である。いずれの方法も全く等価であるが、上の示したやり方では「元々の波動関数から  $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$  を差し引いた包絡関数に作用するハミルトニアン」という物理的な意味がよりはっきりする。

### 3 グラフェンの磁場効果

一般に磁場中の荷電粒子は速度と垂直なローレンツ力を受けるために円運動（サイクロトロン運動）する。量子力学ではこの円運動が量子化され、状態はランダウ準位と呼ばれるとびとびのエネルギー準位に分裂する。通常の2次元自由電子における磁場  $B$  の下でのランダウ準位は次のようになる。

$$E_n = \hbar\omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \tag{12}$$

ここで  $\omega_c = eB/m$  はサイクロトロン振動数（古典的円運動の角振動数）である。 $n$  はランダウ準位のラベルであり、0以上の整数である。各準位は単位面積当たり  $eB/h$  の電子状態が縮重する。ランダウ量子化はグラフェンにおいても生じるが様子が少し異なる。グラフェンのランダウ準位は次の式で表わされる [1]。

$$E_n = \text{sgn}(n)\sqrt{2\hbar v^2 eB|n|}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (13)$$

この構造を図2に示す。 $n$  は負の値もとることに注意したい。 $\text{sgn}(n)$  は  $n$  が正なら +1、負なら -1、0なら 0 を返す関数である。もともとのバンド構造を反映して、正と負のエネルギー両方にランダウ準位が存在する。隣り合うランダウ準位同士の間隔は、自由電子では  $B$  に比例するのに対し、グラフェンでは  $\sqrt{B}$  に比例する。これはバンドが波数に対して線形であることと関係している。このためにグラフェンでは磁場を弱くしてもランダウ準位の間隔がなかなか狭まらず、ランダウ量子化の効果が残り続ける。特に室温でも量子ホール効果が見えるのは、グラフェンの大きな特徴である。

上記の電子のランダウ準位を計算で求めるのはそれほどの手間ではない。磁場中のハミルトニアンは、ゼロ磁場のハミルトニアン  $H_0$  の運動量  $\mathbf{p}$  を  $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + e\mathbf{A}$  で置き換えることによって得られる。ここで  $\mathbf{A}$  は磁場  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  を与えるベクトルポテンシャルである。通常の2次元自由電子の場合、ハミルトニアンは  $H = (\pi_x^2 + \pi_y^2)/(2m)$  となる。これを次のように変形する。

$$H = \frac{1}{2m}(\pi_x + i\pi_y)(\pi_x - i\pi_y) + \frac{i}{2m}[\pi_x, \pi_y]. \quad (14)$$

ここで  $\pi_x$  と  $\pi_y$  は交換しないことに注意する。 $\mathbf{A}$  の中に位置  $\mathbf{x}$  が入っているため、 $\mathbf{p}$  と交換しないのである。この交換子を計算すると次のようになる。

$$[\pi_x, \pi_y] = -i\hbar e \left( \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) = -i\hbar e B. \quad (15)$$

$B$  は2次元面と垂直方向 ( $z$  方向) の磁場である。以降、 $B$  が空間的に一様であるとし、次のような演算子を定義する。

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar eB}}(\pi_x - i\pi_y), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar eB}}(\pi_x + i\pi_y). \quad (16)$$

交換関係 (15) を使うと直ちに  $[a, a^\dagger] = 1$  であることが確かめられる。これらを用いるとハミルトニアン (14) は

$$H = \hbar\omega_c \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (17)$$

となり、これは見慣れた調和振動子のハミルトニアンに他ならない。 $a, a^\dagger$  は昇降演算子であり、 $a^\dagger a$  の固有値は0以上の整数  $n$  となる。ゆえにエネルギー固有値として式 (12) を得る。

グラフェンの場合も同じやり方で議論できる。元のワイルハミルトニアン  $H = v\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$  の  $\mathbf{p}$  を  $\boldsymbol{\pi}$  に置き換えると、

$$H = \begin{pmatrix} 0 & v(\pi_x - i\pi_y) \\ v(\pi_x + i\pi_y) & 0 \end{pmatrix} = \sqrt{2\hbar v^2 eB} \begin{pmatrix} 0 & a \\ a^\dagger & 0 \end{pmatrix} \quad (18)$$

となる。シュレーディンガー方程式は

$$\sqrt{2\hbar v^2 eB} \begin{pmatrix} 0 & a \\ a^\dagger & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_A \\ F_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} F_A \\ F_B \end{pmatrix} \quad (19)$$

となるが、2本の式から  $F_A$  を消去すると

$$(2\hbar v^2 eB)a^\dagger a F_B = E^2 F_B \quad (20)$$

となる。 $a^\dagger a$  の固有値は0以上の整数となるので、 $E^2 = (2\hbar v^2 eB)n$  となり、式 (13) を得る。



グラフェンのランダウ準位 (13) の大きな特徴はゼロエネルギー準位の存在である。通常の自由電子のランダウ準位 (12) ではゼロ点振動のエネルギーによって  $n = 0$  の状態も  $(1/2)\hbar\omega_c$  というエネルギーを持ち、磁場の大きさ  $B$  に比例する。ところがグラフェンでは  $n = 0$  のランダウ準位は完全にゼロであり、磁場の大きさに依らずディラック点直上に来るのである。このことはグラフェンの磁場中のさまざまな物性と密接に関わっている。以下で議論する反磁性効果もその一つである。

グラフェンは極めて大きな反磁性を持つことが知られている。反磁性とは外部から磁石を近づけたときにそれと反発する方向に磁化を生じる現象で、電子の磁場中の軌道運動の変化によって引き起こされる。多くの物質において反磁性はスピンによる常磁性、強磁性などの他の磁性に隠れて目立たないが、グラフェンは反磁性が突出して大きい。磁化率は磁化  $M$  と外部磁場  $B$  との比で  $\chi = \lim_{B \rightarrow 0} M/B$  で計算され、また磁化  $M$  は電子系の全エネルギー  $U$  と磁場  $B$  による微分、 $M = -dU/dB$  で求められる。グラフェンのランダウ準位 (13) に対しこれを実際に計算することができる。結果だけ示すと、温度ゼロにおける磁化率は

$$\chi(E_F) = -g \frac{e^2 v^2}{6\pi} \delta(E_F) \quad (21)$$

と導かれる [1, 8]。  $g = 4$  はバレーとスピンの縮重度である。負符号は反磁性であることを表わし、 $\delta(E_F)$  はディラックのデルタ関数である。即ちフェルミエネルギーがディラック点にあるときのみ磁化率は負の無限大になり、それ以外はゼロという極めて特異な振舞いを示す。

この磁化率の特異性は、ゼロエネルギーのランダウ準位と大きく関係する。グラフェンに磁場を加えると、図 2 に示すように、ゼロ磁場の時に負のエネルギーにあった電子の一部がゼロエネルギー直上にあるランダウ準位 ( $n = 0$ ) に移動してくるために、全エネルギー  $U$  が増加する。従って磁化  $M = -dU/dB$  は負ということになり、反磁性 (磁化の方向が外部磁場と逆) であることが分かる。この中央のランダウ準位生成による全エネルギーの利得こそがディラック点における巨大な反磁性の起源である。エネルギーの利得の大きさは見積ると、「 $n = 0$  に入るランダウ準位の電子数の半分」と「磁場を入れたことによる電子一つのエネルギーの変化」との積になる。前者はランダウ準位の縮重度なので  $B$  に比例し、後者は大体ランダウ準位の間隔なので  $\sqrt{B}$  に比例する。よって  $\Delta U \propto B\sqrt{B}$  となり、 $M = -dU/dB \propto \sqrt{B}$ 、そして  $\chi = \lim_{B \rightarrow 0} M/B \propto \lim_{B \rightarrow 0} (1/\sqrt{B})$  で確かに発散する！フェルミエネルギーを 0 からずらして中央のランダウ準位の電子を空にするか、または完全に満たすとこの効果はなくなり、大きな反磁性磁化率は突然消えてしまう。

## 4 AA 積層と AB 積層グラフェン

グラフェンを積んでいくと先祖がえりしてグラファイトになる。しかし積層していく過程でグラフェンの電子の一番の特徴である「決して止まらない」という性質は失われる。それは層と層の間の相互作用により、線形分散が大きく変更を受けるためである。積層グラフェンの電子構造は積層の仕方によっても大きく異なる。

この章では代表的な 2 つの積層構造を持つ 2 層グラフェンを考えてみよう。まず図 3(a) のように六角と六角が完全に重なる積層構造を考えてみる。単位胞は上層の A1, B1 サイト、下層の A2, B2 サイトから成る。A1 サイトと A2 サイトが重なるので **AA 積層** と呼ばれる。この有効ハミルトニアン ( $K$  点) は次のようになる。

$$\mathcal{H}_{AA} = \begin{pmatrix} 0 & v(p_x - ip_y) & \gamma_1 & 0 \\ v(p_x + ip_y) & 0 & 0 & \gamma_1 \\ \gamma_1 & 0 & 0 & v(p_x - ip_y) \\ 0 & \gamma_1 & v(p_x + ip_y) & 0 \end{pmatrix}. \quad (22)$$

$4 \times 4$  行列は、波動関数 ( $F_{A1}, F_{B1}, F_{A2}, F_{B2}$ ) に作用する。対角ブロックは単層グラフェンのハミルトニアンであり、非対角項に出てくる  $\gamma_1$  は垂直に並んだ二つの原子の間、即ち A1-A2 間、B1-B2 間のカップリングを表わす。実験的

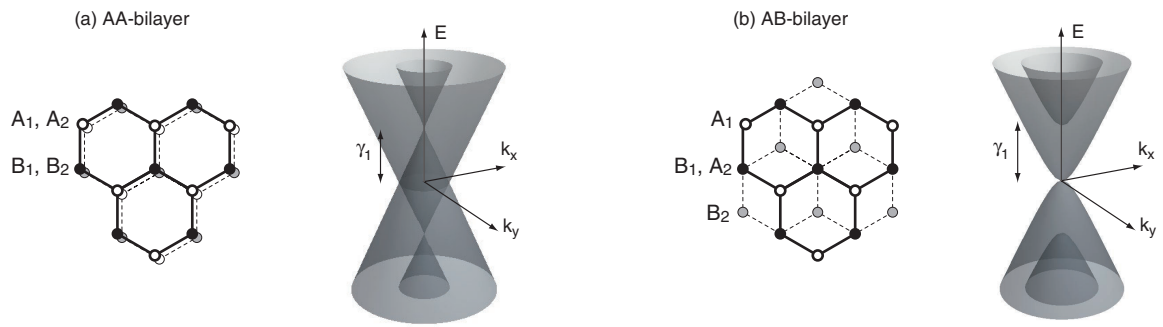


図3 (a)AA-2層グラフェンと(b)AB-2層グラフェン原子構造とバンド構造。

には  $\gamma_1$  は層内の  $\gamma_0$  より一桁小さく、 $\gamma_1 \sim 0.3\text{eV}$  程度であることが知られている。この固有エネルギーは

$$E = \pm vp \pm \gamma_1 \tag{23}$$

と求まる。この式では二つの複号の組み合わせで4枚のバンドを表わす。これは図3(a)に示すように、単層グラフェンの線形バンドのエネルギーが  $\pm\gamma_1$  だけ上下にシフトしたものと等しい。それぞれ bonding, anti-bonding 軌道と理解できる。これはグラフェンの線形分散（止まらない性質）を保っている。

実は、この AA 積層は最安定な構造ではない。自然のグラファイトは、図3(b)にあるような **AB 積層** をとる [9–12]。AB 積層では六角形はずれて積層しており、B1 の真下に A2 が来る。3層以上の場合には B1, A2, B3, A4, … と縦に並ぶように積層する。さて、AB 積層の2層グラフェンのハミルトニアンは、同じ要領で

$$\mathcal{H}_{AB} = \begin{pmatrix} 0 & v(p_x - ip_y) & 0 & 0 \\ v(p_x + ip_y) & 0 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & \gamma_1 & 0 & v(p_x - ip_y) \\ 0 & 0 & v(p_x + ip_y) & 0 \end{pmatrix} \tag{24}$$

となる。 $\gamma_1$  の位置だけが異なっており、B1 と A2 を結んでいる。この固有値も簡単に求まり、

$$E = \pm \frac{\gamma_1}{2} \pm \sqrt{v^2 p^2 + \left(\frac{\gamma_1}{2}\right)^2} \tag{25}$$

となる。二つの複号の組み合わせで4枚のバンドを表わす。図3(b)のように二組の双曲線から成っており、真ん中の二つのバンドはエネルギーゼロで接する。接点付近でバンドは  $p$  の2次になっており、この点が線形分散を持つ単層グラフェンとの最大の違いである。

一見単純そうに見える AA 積層より、ややこしい AB 積層の方が安定なのはなぜだろうか？これを定量的に正しく理解するには第一原理的な手法によるエネルギー計算が必要となるが、大雑把には上の有効ハミルトニアンを用いることでエネルギー差のオーダー位は見積もることができる。下から1番目、2番目のバンドを  $E_1(p)$ ,  $E_2(p)$  としよう。電子がこの二つのバンドを完全に占める時、電子系の単位面積当たりのエネルギーは

$$U = \frac{g}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{\hbar k_c} 2\pi p dp (E_1(p) + E_2(p)) \tag{26}$$

で与えられる。 $g = 4$  はスピンとバレーの縮重度である。 $k_c$  は波数のカットオフで、大体ブリルアンゾーンの大きさのオーダー  $\pi/a$  程度に取るのが妥当だと考えられる。AA 積層と AB 積層の間の  $U$  の差を求めればよい。

下二つのバンドエネルギーの和  $E_1(p) + E_2(p)$  は

$$E_1(p) + E_2(p) = \begin{cases} -2vp & (\text{AA 積層; 但し } p > \gamma_1/v \text{ のとき}) \\ -2\sqrt{v^2 p^2 + (\gamma_1/2)^2} & (\text{AB 積層}) \end{cases} \tag{27}$$

となる。この時点で明らかに AB の方が低いことが分かる。AA 積層ではバンドが交差するので  $p = \gamma_1/v$  の前後で場合分けが生ずるが、 $p$  が小さい方はあまり重要でない。この部分を無視すると、全エネルギーの差は

$$\begin{aligned}
 U_{AB} - U_{AA} &\approx \frac{g}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{\hbar k_c} 2\pi p dp \times (-2)(\sqrt{v^2 p^2 + (\gamma_1/2)^2} - vp) \\
 &\approx \frac{g}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{p_c} 2\pi p dp \times (-2) \frac{\gamma_1^2}{8vp} = -\frac{g}{8\pi} \frac{\gamma_1^2}{\hbar v} k_c
 \end{aligned} \tag{28}$$

となる。これを原子 1 個当たりのエネルギーに換算すると  $U_{AB} - U_{AA} \sim -8\text{meV/atom}$  となる。K、K' 付近で有効質量近似せずに強束縛近似のもとでのバンドから計算しても大体似たような値になる。精密な第一原理計算ではこれが  $-20\text{meV/atom}$  程度となる [13]。

積層構造によるエネルギー差はあまり大きくないので、実験室で作られる積層グラフェンでは AB 以外の様々な積層構造が観測される。たとえば、熱処理されたある種のグラファイト粉末には AA 積層が存在することが確かめられている [14]。グラファイトの各層の端はもともと不規則な形に千切れているが、熱処理をすることで異なる層のダングリグボンド（試料端で余っている結合手）同士が手をつなぎ、あたかも一枚のグラフェンを折り曲げたかのように接続するのである。この場合 2 枚の蜂の巣格子の積層は（端面の方向にもよるが）AA 積層のみが許される。つまり小さな系では、試料端のダングリグボンドをなくすことによるエネルギーの利得で、AA 積層のエネルギーの損を埋め合わせていると考えられる。

## 5 ねじれ 2 層グラフェン

前章ではグラフェン同士が蜂の巣格子の方向を平行に揃えて重なった場合を考えたが、角度をつけて重なった系も存在する。ねじれ 2 層グラフェン (twisted bilayer graphene, TBG) は、グラフェン 2 枚がある角度だけ回転して重なった 2 層系であり、格子構造の僅かなずれによって生じるモアレ模様によって様々な特異な現象が現れる。特に魔法角と呼ばれる特別な積層角における超伝導の発見 [6, 7] は、物質科学における一つのブレイクスルーとなった。この章では、ねじれ 2 層グラフェンの不思議な性質を紹介するとともに、特異なモアレ電子状態を理解するための理論的アプローチを紹介する。

### 5.1 原子構造とモアレ模様

ねじれ 2 層グラフェンは 2 層の結晶方向がなす積層角  $\theta$  によって特徴づけられる。図 4(a) は様々な角度のねじれ 2 層グラフェンの格子構造である。格子構造の干渉が生み出すモアレ模様の周期  $L_M$  は  $\theta$  の関数として

$$L_M = \frac{a}{2 \sin(\theta/2)} \tag{29}$$

と表される。 $a \approx 0.246\text{nm}$  はグラフェンの格子間隔である。角度の減少とともにモアレ周期は拡大していき、 $\theta \rightarrow 0$  の極限で発散する。平坦バンドの現れる魔法角 ( $1^\circ$  程度) では  $L_M \sim 14\text{nm}$  程度となり、単位胞の中に 10,000 個以上の炭素原子が含まれる。この膨大な原子からなる周期構造が TBG の大きな特徴である。図 4(b) に  $\theta = 2.65^\circ$  の詳細な原子構造を示す。局所的な構造は、前章で述べた AA 積層や AB 積層といった非回転構造に類似しており、それが場所とともに少しずつ変化しながら繰り返される。

モアレ周期の式 (29) は以下のように導出される。まず図 5(a) に示すような簡単な一次元モアレ系について考えよう。格子間隔が少し異なる 1 次元鎖 (層 1, 2) がモアレ模様を作る。今、層 1 の格子間隔を  $a$  とし、層 2 の格子間隔が  $Ma$  であるとする。 $M$  は 1 に近い数とする。鎖と平行な方向に  $x$  軸をとる。原点 ( $x = 0$ ) でちょうど層 1, 2 の原子が揃っていたとして、原点から離れた点でふたたび両者が足並みを揃える位置を知りたい。層 1 の原子と層 2 の原



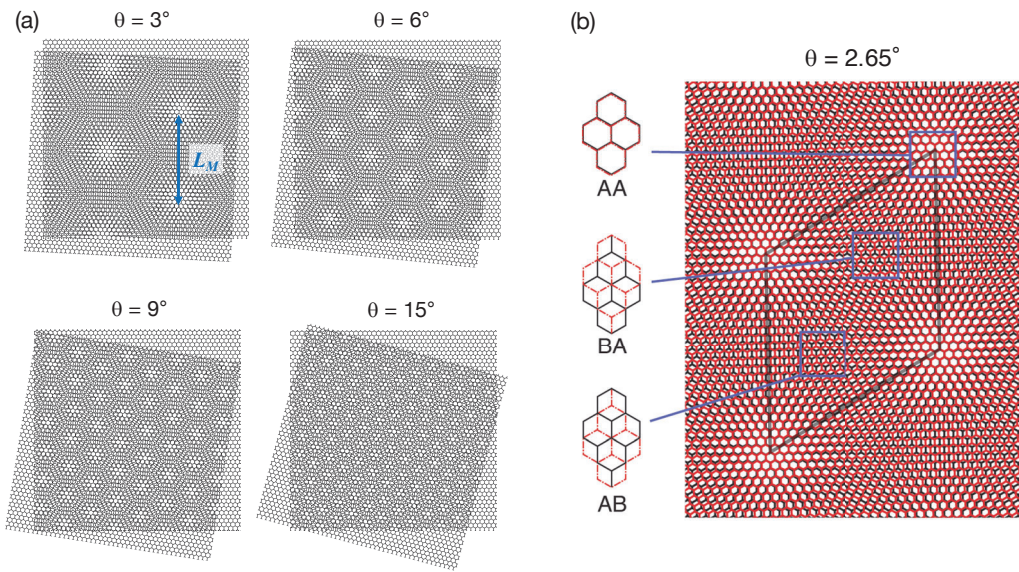


図4 (a) 様々な角度のねじれ2層グラフェンの格子構造。(b)  $\theta = 2.65^\circ$  の詳細な格子構造。

子は、座標を  $M$  倍するという操作で1対1対応している。層2の原子が  $x$  という位置にあるとき、それに対応する層1の原子は  $x/M$  となる。両者のずれは  $\delta(x) = x - x/M$  である。このずれ  $\delta$  が層1の格子間隔  $a$  に等しければ、 $x$  に層1の原子があることになり、 $x$  において層1、層2の両方の原子が揃う。この  $x$  がモアレ周期  $L_M$  を与える。これより  $L_M = Ma/(M - 1)$  が導かれる。この議論では  $x$  に原子があるとして話を進めたが、 $x = L_M$  が格子点であるとは限らない。より正確には、格子を正弦波に置き換えたとき、層1と層2の位相が揃う点を求めていることになる。 $L_M$  と  $a$  の比は一般には無理数であり、その場合系は厳密な周期をもたない。

ねじれ2層グラフェンも同様の議論でモアレ周期が導かれる。図5(b)にあるように、ねじれ2層グラフェンは、ぴったり揃った2枚の蜂の巣格子から出発して、共通の格子点を中心として層2だけを  $\theta$  だけ回転することによって得られる。層2のある原子が  $\mathbf{r}$  という位置にあるとき、それに対応する層2の原子は  $R^{-1}\mathbf{r}$  となる。 $R$  は回転行列である。両者のずれ  $\delta(\mathbf{r}) = \mathbf{r} - R^{-1}\mathbf{r}$  が層1の格子ベクトルに等しければ、 $\mathbf{r}$  において層1、層2の両方の原子（より正確には位相）が揃うことになり、その  $\mathbf{r}$  がモアレの格子ベクトルを与える。図5(b)より  $\delta = 2r \sin(\theta/2)$  なので、 $\delta = a$  (グラフェンの格子定数) の条件は  $r = a/[2 \sin(\theta/2)]$  を与える。これにより式(29)を得る。

## 5.2 連続体モデルとモアレ・バンド構造

角度  $\theta$  の小さいねじれ2層グラフェンの電子構造を考えよう。図6に  $\theta = 10^\circ$  におけるブリルアンゾーンの畳み込みを示す。青と赤の大きな六角形が、グラフェン層1,2の第一ブリルアンゾーンである。各グラフェン層には、非等価な2つの頂点  $K_+$  と  $K_-$  (2章の  $K, K'$  に対応) を中心として、それぞれ独立なディラック円錐(線形バンド)が存在する。上下2層で計4つのディラック円錐がある。 $K_\pm$  点は回転のために1層と2層の間で

$$\Delta K = 2K \sin(\theta/2) \approx K\theta \tag{30}$$

だけずれている。ここで  $K = 4\pi/(3a)$  は原点から  $K_\pm$  点までの距離である。図6における小さな六角形はモアレ周期に対応する小さなブリルアンゾーンである。 $K_+$  バレーから描いたゾーンのパターンと  $K_-$  バレーから描いたパ

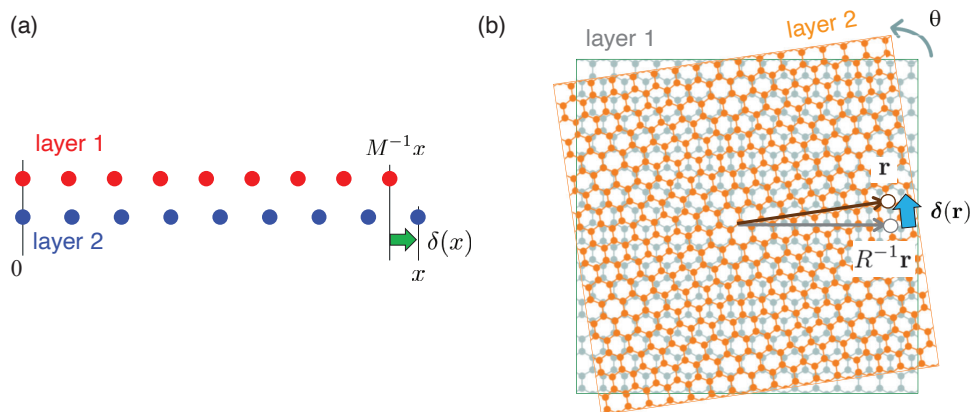


図5 (a) 1次元モアレ系と (b) ねじれ2層グラフェン。前者は拡大によって、後者は回転によってモアレパターンが生成される。

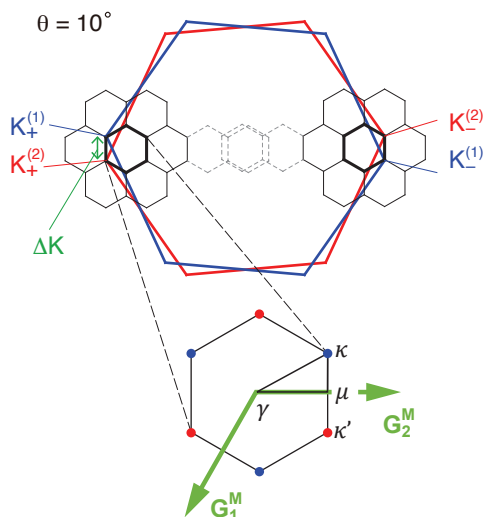


図6  $\theta = 10^\circ$  におけるブリルアンゾーンの畳み込みを示す。青と赤の大きな六角形が、グラフェン層1,2の第一ブリルアンゾーン、小さな六角形はモアレ周期に対応する小さなブリルアンゾーンである。

ターンは一般に整合しない。これは、モアレ周期とグラフェンの格子周期が不整合であるために、共通のブリルアンゾーンが存在しないことに対応する。このような系は厳密なバンド構造を定義することはできない。しかし角度  $\theta$  が小さければ、以下のような方法で近似的にバンドを定義することができる。 $\theta$  が小さい時、実空間におけるモアレ周期は原子間隔に比べ十分大きい。これを波数空間で考えると、モアレパターンの持つ波数はグラフェンのブリルアンゾーンの大きさに比べてずっと小さい ( $\Delta K \ll K$ ) ことになり、 $K_+$  バレーの状態と  $K_-$  バレーの状態は、モアレ層間相互作用の行列要素によって混ざりあうことがなく、実質独立に扱うことができる。バレー間のブリルアンゾーンの整合性はもはや気にする必要がなくなり、それぞれのバレーに対して定義されたブリルアンゾーン (図6) の中で有効的なバンドを計算することができるのである。これを実際に行うのが連続体モデルである [15–20]。

連続体モデルは、実際の固有状態が  $K_+$  点または  $K_-$  点周りの波数の状態のみで展開できることに着目し、その小

さな波数の範囲の行列要素を抽出することで、長波長のハミルトニアンを得るものである。詳しい導出方法は例えば [20] を参照されたい。具体的には以下のような  $4 \times 4$  行列で表される。

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_0 & U^\dagger(\mathbf{r}) \\ U(\mathbf{r}) & H_0 \end{pmatrix}. \quad (31)$$

ただし

$$H_0 = -\hbar v \begin{pmatrix} 0 & \xi k_x - ik_y \\ \xi k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (32)$$

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{j=0,1,2} e^{i\xi\Delta\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{r}} \begin{pmatrix} t & t' e^{-i\frac{2\pi}{3}j} \\ t' e^{i\frac{2\pi}{3}j} & t \end{pmatrix}. \quad (33)$$

この  $4 \times 4$  行列が作用する波動関数は、 $A_1$  (層 1 の A 格子),  $B_1, A_2, B_2$  の 4 つの包絡波動関数からなるベクトルである。 $H_0$  は単層グラフェンのディラックハミルトニアンであり、 $\xi = \pm 1$  は  $K_\pm$  バレーに対応する。 $U(\mathbf{r})$  が 2 つの層を結ぶ層間相互作用で、モアレパターンの情報はすべてここに入っている。 $\Delta\mathbf{K}_j = \Delta K(-\sin(2\pi j/3), \cos(2\pi j/3))$  は層 1, 2 のディラック点同士を結ぶ 3 方向のベクトルである。 $t, t'$  は AA 積層、AB 積層領域における層間カップリングの強さを表す。グラフェンの格子変形を考えない場合 (すなわち完全な六角格子を保つ場合)、 $t$  と  $t'$  は等しく、その大きさは 0.1eV 程度である。格子変形の効果は第一近似では  $t$  と  $t'$  に違いを与えることで取り入れることができ、その場合  $t < t'$  となる [21, 22]。

$U(\mathbf{r})$  の意味は、具体的な位置  $\mathbf{r}$  での  $U$  を形を見ると明らかになる。例えば  $\mathbf{r} = 0$  は図 4(b) で AA 積層の位置に対応するが、この位置で  $U$  は対角成分が  $3t$ 、非対角成分が 0 となる。AA 積層なので、垂直上下に並ぶ  $A_1$  と  $A_2$  の間、 $B_1$  と  $B_2$  の間にのみ飛び移りがあることを表している。これは  $3t = \gamma_1$  とすれば、式 (22) と全く同じ形をしている。同様に、AB 積層の位置では、垂直に並ぶ  $A_1$  と  $B_2$  の間の成分のみが  $3t'$ 、それ以外はゼロであり、式 (24) と同じ形をとる。このように  $U(\mathbf{r})$  は、各場所での局所的な積層構造に対応した層間相互作用を表している。

連続体モデルにおける実際のバンド計算は波数空間ベースで行われる。単層グラフェンの固有状態を基底に取り、層間相互作用  $U$  で混ざり合う波数の集合を用意し、ここから低エネルギー状態に寄与しない大きな波数の状態を除外した有限の状態集合の中で、ハミルトニアンを対角化する。図 7 にいくつかの整合角におけるバンド計算例を示す [23]。横軸の  $\kappa, \gamma, \mu$  等のラベルは、図 6 で定義される小さなブリルアンゾーンの対称点である。 $\theta$  が小さくなるにつれ (単位胞が大きくなるにつれ) その波数のスケールは小さくなる。縦軸の単位は eV であるが、(a,b) と (c,d) で範囲が異なることに注意されたい。ねじれ 2 層グラフェンは格子の自発的な緩和があり、これにより特に低角度でバンド構造が影響を受ける [22, 23]。黒実線と赤点線は格子緩和あり、なしの計算結果である。積層角が  $2.65^\circ$  の  $\kappa, \kappa'$  付近の線形バンドは、グラフェンのディラック円錐の名残である。角度が小さくなるにつれ、線形バンドの傾き、すなわち電子の速度が著しく減少することがわかる。積層角を小さくしていくと、 $1^\circ$  付近まではバンドの傾きは単調に減少し、 $1^\circ$  でほぼ平坦に近くなる。更に角度を小さくするとバンドは再び幅を持つようになる。すなわちバンドが平坦になる特別な角度が存在し、その角度を魔法角 (magic angle) と呼ぶ [16]。魔法角の値はモデルの詳細に依存するが、概ね  $1^\circ$  付近であることが知られている。平坦バンドは各バレー、スピンごとに上下 2 枚ずつ存在し、スピン自由度に関してはほぼ完全に縮退している。バンド一枚に収容されるスピン、バレー自由度あたりの電子数密度は、モアレ単位胞の面積  $S_M = (\sqrt{3}/2)L_M^2$  を用いて  $n_0 = 1/S_M$  と表される。

グラフェンのバンド速度の減少は、以下のように理解することができる。図 8(a) は 2 層のディラック円錐の混成の様子を表した図である。中央の青い円錐が層 1 のディラック円錐であり、それが  $\Delta K$  だけ離れた層 2 のディラック円錐と結合する。 $120^\circ$  方向に 3 つ存在するのはモアレパターンが 3 つの波数で書かれることと対応する。バンドの交線では、層間の飛び移りの行列要素によりギャップが開く。これを模式的に書いた図 8(b) である (方向を無視して 1 次元的に描いている)。いま電子系には 2 つのエネルギースケールがある。一つは層間の電子のホッピングのエ



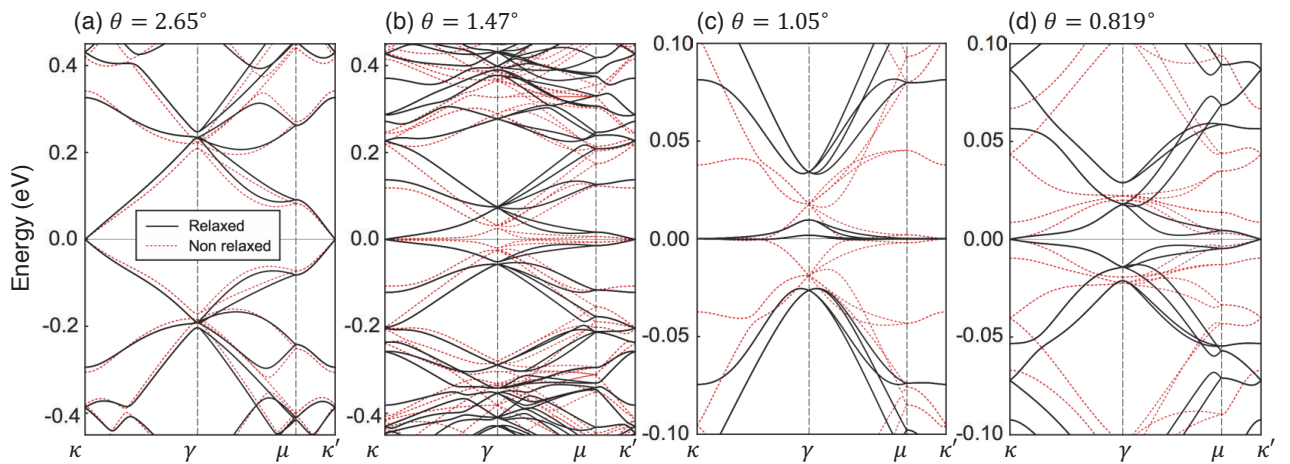


図7 いくつかの角度におけるねじれ2層グラフェンのバンド計算。赤点線が格子緩和の無い場合、黒実線が格子緩和のある場合 ([22] の図より抜粋)。

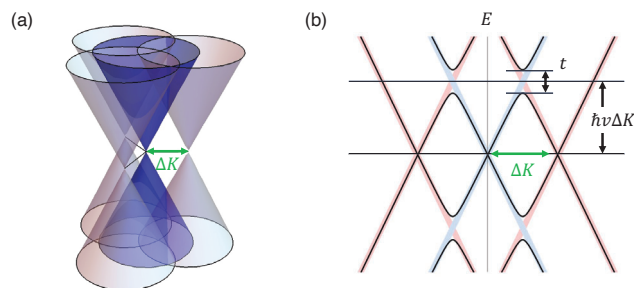


図8 (a) ねじれ2層グラフェンにおけるディラック円錐の混成の概念図。層1の円錐(中央、青)が、 $\Delta K$ だけ離れた層2の円錐と混成する。(b) ディラック円錐混成の1次元的模式図。

エネルギー  $t \sim 0.1\text{meV}$  であり、これがギャップの大きさを決める。もう一つは、ディラック円錐におけるディラック点(バンド接点)から交線までのエネルギー  $\hbar v \Delta K$  である。ここで  $v \sim 1 \times 10^6\text{m/s}$  はグラフェンのバンド速度である。モアレバンドの形は  $t$  と  $\hbar v \Delta K$  の競争によって決まる。角度が  $5^\circ$  以上だと  $t \ll \hbar v \Delta K$  であり、層間の電子の飛び移りは小さな摂動とみなせる。この場合ディラック円錐はほぼ維持され、交線上に小さなギャップが生じるのみである。積層角が小さくなるにつれ  $\hbar v \Delta K (\propto \theta)$  が小さくなり、 $t$  の効果が相対的に顕著になってくる。低エネルギー側のバンドはギャップに押し下げられ、バンド速度が減少していく。概ね  $\theta$  が  $1^\circ$  以下で  $t/(\hbar v \Delta K)$  が1を超える。これが強結合領域であり、層間のホッピングの効果はもはや摂動とはみなせず、ディラック円錐はモアレ超格子バンドに完全に再構成されるのである。

### 5.3 ねじれ2層グラフェンにおける超伝導

魔法角のねじれ2層グラフェンで現れる平坦バンドでは、運動エネルギーが無いため、電子間相互作用が物理を支配する強相関電子系であり、特殊な基底状態が実現されることが期待される。マサチューセッツ工科大(MIT)のグループは、この平坦バンドを実現すべく、さまざまな積層角を持つねじれ2層グラフェンを作成し、その性質を一つ一つ調べた。そして2018年、およそ  $1^\circ$  付近の特定の積層角を持つ試料が、1K程度の低温で超伝導を示すことを発

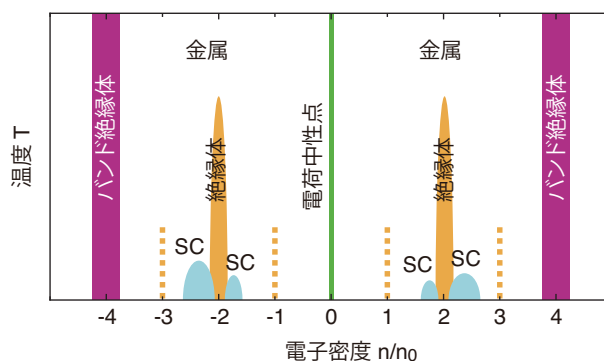


図9 実験における魔法角のねじれ2層グラフェンの相図の概略図。横軸は電子数密度、縦軸が温度。

見したのである [6, 7]。超伝導状態は積層角に極めて敏感であり、わずか  $0.2^\circ$  ずれるだけで超伝導は消失するため、この現象は平坦バンドに起因するものと想像できる。格子と格子が織りなす幾何学模様が物質の性質を根底から変え、全く新しい現象を生み出すという事実は、世界中の科学者を驚嘆させた。

実験で得られた相図の概略を図9に示す。横軸は電子数密度で、 $n_0$ （フラットバンド1枚に收容される電子数密度）を単位とする。縦軸は温度である。平坦バンドは各バレー、各スピンの2枚ずつあるので、全部で8枚存在する。その真中が電荷中性点  $n = 0$  なので、平坦バンドの領域は  $-4n_0 \leq n \leq 4n_0$  に対応する。図9において、 $n/n_0 = \pm 4$  の帯はバンド絶縁体を表し、平坦バンドの直上、直下のギャップに対応する。温度を下げていくと、 $n/n_0 = \pm 2$  に電子間相互作用に起因すると思われる新たな絶縁相が現れ、そこから左右に少しずれた辺りで超伝導相が現れる。絶縁相の周りにドーム状の超伝導相が存在する形は、銅酸化物高温超伝導体の性質と一見よく似ている。

3次元物質では電子数の制御は不純物原子をドーピングすることによって行われるが、2次元物質であるねじれ2層グラフェンでは、ゲート電極に電圧を印加することによって同じサンプルの上で電子数を外部的に変えることができる。ゲート電極とは、2次元物質と平行に設置された電極のことである。両者の間に電圧をかけると、ゲート電極と2次元物質がちょうど平行平板コンデンサーとして働き、電子が一方から他方へを移動する。このことを用いて2次元物質内の電子の数を制御するのである。3次元物質では、電子数とともに性質がどのように変化するかを調べなければ、ドーピング量を少しずつ変えたサンプルをたくさん合成して、一つ一つ調べるほかない。一方でねじれ2層グラフェンでは、一つのサンプルの上で電圧を変えるだけで、超伝導体が絶縁体に変化するのが実際に観測される。

その後の実験では、 $n/n_0 = \pm 1, \pm 3$  といった奇数の占有数（図9の点線）においても、 $n/n_0 = \pm 2$  のような絶縁相の兆しが現れ、[24] さらにその周りで超伝導相が生じることが報告された。[25]。  $n/n_0 = 3$  においては強磁性状態及び異常ホール効果の観測も報告されている [26, 27]。複数のグループの実験結果は共通する部分も多いが、完全には一致しない。結果がばらつく理由として考えられているのは、一つに手でグラフェンを重ねていることによるサンプルのばらつきや非均一性、もう一つにサンプルを支える基板である六方晶窒化ホウ素 (hBN) の影響があげられる。後者については、hBNはグラフェンと格子定数が極めて近く、たまたま角度が揃うとグラフェン層との間に最大で周期14nm程度のモアレパターンを生じる。このモアレパターンは、単層グラフェンのディラック点にギャップを開け、バンドにベリー曲率を与えることが知られる。奇数占有で異常ホール効果を示す実験 [26, 27] は、下地のhBNによる影響の可能性が示唆される。

ねじれ2層グラフェンにおける電子相関の効果に関しては、多くの理論が提唱されているが、まだ多くのことがわかっていない。整数の占有数における絶縁的な振る舞いから、量子ホール強磁性との類似性が指摘されている [28]。量子ホール強磁性とは、強磁場中2次元電子系において、2重にスピン縮退したランダウ準位のちょうど半分（ラン



ダウ準位1個分)だけ占有したときに、電子の交換相互作用によって自発的にランダウ準位がスピン分裂し、片方のスピンだけが占有される現象である [29]。ねじれ2層グラフェンの平坦バンドは、バンド幅が無く運動エネルギーが無いという意味で、ランダウ準位に類似している。スピン、バレー、軌道で計8重に縮退した平坦バンドが、ちょうど整数個占有されるたびに、フェルミ準位を挟んで完全占有のバンドと完全非占有のバンドに分かれ、系が絶縁的になると考えることができる。これは実験における絶縁相の現れ方と概ね整合する。ねじれ2層グラフェンの平坦バンドとランダウ準位はバンド幅が無いという点で類似するが、その一方で波動関数が全く異なる。特にねじれ2層グラフェンには時間反転対称性が存在する。このことが、強磁場中の量子ホール系には全く現れない超伝導の出現と関係している可能性がある。理論による完全解明は今後の課題である。

## 参考文献

- [1] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Grigorieva, S. Dubonos, and A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [2] J. McClure, *Phys. Rev.* **104**, 666 (1956).
- [3] J. Slonczewski and P. Weiss, *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958).
- [4] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 777 (2005).
- [5] A. Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, and A. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [6] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, *Nature* **556**, 43 (2018).
- [7] Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, *et al.*, *Nature* **556**, 80 (2018).
- [8] M. Koshino and T. Ando, *Phys. Rev. B* **81**, 195431 (2010).
- [9] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **51**, 1 (2002).
- [10] E. McCann and V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086805 (2006).
- [11] F. Guinea, A. Neto, and N. Peres, *Phys. Rev. B* **73**, 245426 (2006).
- [12] M. Koshino and T. Ando, *Phys. Rev. B* **73**, 245403 (2006).
- [13] A. M. Popov, I. V. Lebedeva, A. A. Knizhnik, Y. E. Lozovik, and B. V. Potapkin, *Phys. Rev. B* **84**, 045404 (2011).
- [14] Z. Liu, K. Suenaga, P. J. Harris, and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 015501 (2009).
- [15] J. Lopes dos Santos, N. Peres, and A. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 256802 (2007).
- [16] R. Bistritzer and A. MacDonald, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108**, 12233 (2011).
- [17] M. Kindermann and P. First, *Phys. Rev. B* **83**, 045425 (2011).
- [18] J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **86**, 155449 (2012).
- [19] P. Moon and M. Koshino, *Phys. Rev. B* **87**, 205404 (2013).
- [20] M. Koshino, *New J. Phys.* **17**, 015014 (2015).
- [21] M. Koshino, N. F. Yuan, T. Koretsune, M. Ochi, K. Kuroki, and L. Fu, *Phys. Rev. X* **8**, 031087 (2018).
- [22] M. Koshino and N. N. Nam, *Phys. Rev. B* **101**, 195425 (2020).
- [23] N. N. T. Nam and M. Koshino, *Phys. Rev. B* **96**, 075311 (2017), errata: *Phys. Rev. B* **101**, 099901 (2020).
- [24] M. Yankowitz, S. Chen, H. Polshyn, Y. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. Graf, A. F. Young, and C. R. Dean, *Science* **363**, 1059 (2019).

- [25] X. Lu, P. Stepanov, W. Yang, M. Xie, M. A. Aamir, I. Das, C. Urgell, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Zhang, A. Bachtold, A. H. MacDonald, and D. K. Efetov, *Nature* **574**, 653 (2019).
- [26] A. L. Sharpe, E. J. Fox, A. W. Barnard, J. Finney, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Kastner, and D. Goldhaber-Gordon, *Science* **365**, 605 (2019).
- [27] M. Serlin, C. Tschirhart, H. Polshyn, Y. Zhang, J. Zhu, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Balents, and A. Young, *Science* **367**, 900 (2020).
- [28] N. Bultinck, E. Khalaf, S. Liu, S. Chatterjee, A. Vishwanath, and M. P. Zaletel, *Phys. Rev. X* **10**, 031034 (2020).
- [29] K. Nomura and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 256602 (2006).