

修士論文

グラフェンの量子静電容量

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

江口 貴啓

平成22年

謝辞

本研究を行なうにあたり，ご指導頂きました齋藤理一郎教授（東北大学大学院 理学研究科）に厚く御礼申し上げます。泉田渉助教（東北大学大学院 理学研究科）にはセミナー等において，多くの助言を頂きましたことを感謝致します。中島龍也助教（東北大学大学院 理学研究科）には研究に関する助言を頂きましたことを感謝致します。佐藤健太郎助教（東北大学大学院 理学研究科）には研究について、計算機の使用法について、学生生活についてなど、様々なアドバイスを頂きましたことを感謝致します。Alexander Grüneis 氏（Electronic Properties of Materials Faculty of Physics University of Vienna）には、グラフィットの電子状態の計算について議論をして頂きましたことを感謝致します。研究室の A.R.T.Nugraha 君、Mohammed Tareque Chowdhury 君 には研究についての議論や学生生活において支えてくれたことに感謝いたします。その他の研究室のメンバーにもいろいろとお世話になりました。秘書室の若生洋子様，鹿野真澄様，隅野節子様には研究を進める際，学生生活においてもお世話になりました。

最後に，私を常に支えてくれる家族，友人に感謝します。

江口貴啓

目次

謝辞	2
第1章 研究背景	5
1.1 目的	6
1.1.1 グラフェンの積層	7
1.1.2 量子静電容量	8
1.1.3 先行研究	9
第2章 グラフェンの基礎的な物性	12
2.1 電子状態	12
2.1.1 タイトバインディング法	12
2.1.2 状態密度	14
2.1.3 テトラヘッドロン法	15
2.1.4 局所状態密度	17
2.2 グラフェン	19
2.2.1 結晶構造	19
2.2.2 電子状態	19
2.3 2層グラフェン	23
2.3.1 結晶構造	23
2.3.2 電子状態	23
2.3.3 バンドギャップ	25
2.3.4 局所状態密度	26
2.4 少数層グラフェン	26
2.4.1 結晶構造	26
2.4.2 電子状態	26
2.4.3 バンドシフト	28
2.4.4 局所状態密度	28
2.5 グラファイト	30

2.5.1	結晶構造	30
2.5.2	電子状態	30
2.5.3	フェルミ面	31
第 3 章	量子静電容量	33
3.1	背景	33
3.2	量子静電容量の導出	33
3.3	自己無撞着的な方法	34
3.3.1	2 層グラフェン	35
3.3.2	3 層グラフェン	36
第 4 章	計算結果	39
4.1	グラフェンの量子静電容量	39
4.2	2 層グラフェンの量子静電容量	41
4.2.1	AB-stacking	41
4.2.2	AA-stacking	42
4.3	3 層グラフェンの量子静電容量	44
4.3.1	AB-stacking	44
4.3.2	AA-stacking	44
4.3.3	ABC-stacking	44
4.4	グラフィット	46
4.4.1	タッチングポイントの解析解	46
4.4.2	フェルミ面の γ_3 依存性	47
第 5 章	まとめ	50
5.1	結論	50
5.2	今後の課題	50
	付録	50
	発表実績	53
付録 A	プログラム	54
A.1	n 層グラフェンのエネルギー分散	54
A.2	n 層グラフェンの状態密度	58

第1章 研究背景

近年、次世代の電子デバイス材料として炭素同素体が注目されている。炭素原子は4個の価電子をもち sp , sp^2 , sp^3 などの様々な結合軌道をつくるため、多くの同素体が存在する。例えば1991年に飯島澄男によって発見された準1次元物質であるカーボンナノチューブ (図 1.1 (b)) は六角格子を形成した炭素原子のシートを円筒状に巻いた構造をしている [7]。また、1985年にハロルド・クロトー、リチャード・スモーリー、ロバート・カールらによって発見された0次元物質であるフラーレン (図 1.1 (a)) は炭素原子がサッカーボール状に結合した構造をしている [12]。さらに、炭素原子が六角格子状に結合したシートをグラフェン (図 1.1 (b)) といい、2004年にアンドレ・ガイム、コンスタンチン・ノボロフがスコッチテープによる剥離という方法で単層のグラフェンを作成し [5]2010年のノーベル物理学賞を受賞したのは記憶に新しい。他にもダイヤモンド (図 1.1 (d))、グラファイト (図 1.1 (e)) なども炭素同素体である。これらの、炭素同素体は室温で $\sim 10^5$ [cm^2/Vs] という Si の 100 倍の移動度を示すなどの優れた電気的な性質から電子デバイス材料としての応用の研究が盛んである。

本研究では2次元物質であるグラフェンと2層グラフェン、3層グラフェンに着目する。2004年に単層のグラフェンを作成できるようになって、多くの研究者がグラフェンを用いた電子デバイスについての研究を行っている。そのひとつに図 1.2 のようなグラフェン電界効果トランジスタ (GFET) がある。GFET はグラフェンの高い移動度から室温で THz 領域の動作が可能と考えられている。これは、従来のシリコンなどの半導体を用いたデバイスでは到達できないと考えられている。現在、カリフォルニア大学ロサンゼルス校のグループがチャンネル長 140[nm] で 300[GHz] の動作が可能な GFET を発表している [6]。単層のグラフェンを用いた GFET には単層のグラフェンがエネルギーバンドにギャップを持たないため、デバイスの ON/OFF を切り換えることができないという問題がある。これを解決するため2層以上に積層したグラフェンを用いた GFET の研究が行われている。AB - stacking (図 1.3 (b)) の2層グラフェンや ABC - stacking (図 1.3 (c)) の3層グラフェンは層に垂直に電場をかけるとエネルギーバンドにギャップを開けることができる。

グラフェンは K 点と呼ばれる逆格子空間中の対称性の高い点において、波数 k に対し線形のエネルギー分散をしている。そのため、電子の有効質量が非常に小さくなり高い移動

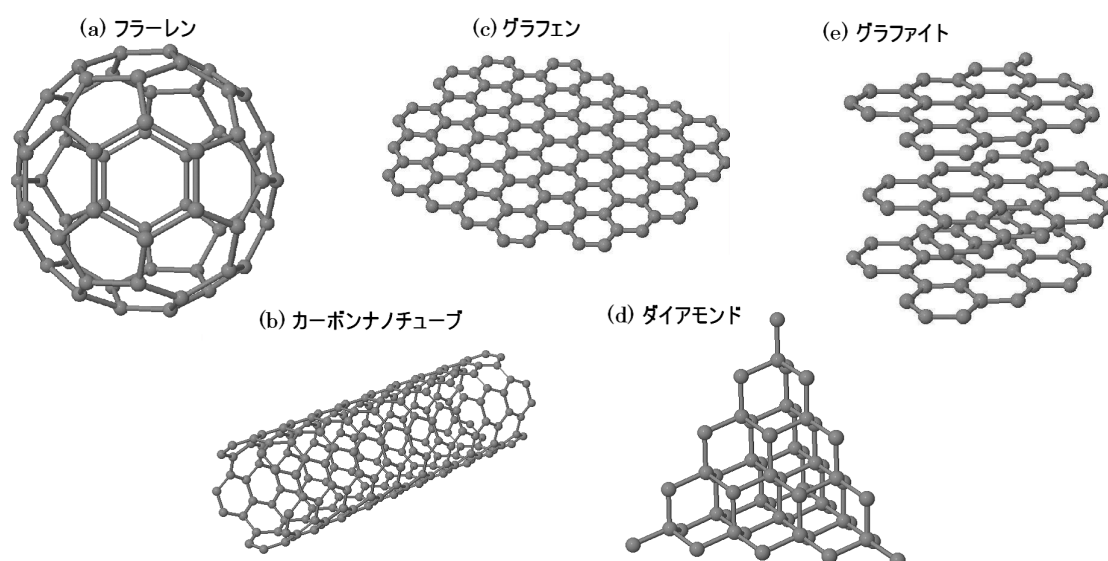


図 1.1: 様々な炭素同素体 (a) フラーレン。ここに示したのは 60 個の炭素原子がサッカーボール状に結合したもので C_{60} フラーレンと呼ばれている。(b) カーボンナノチューブ。カーボンナノチューブは 2 つの整数 (n, m) によって特徴付けられており、ここに示したのは (4, 4) アームチェアナノチューブと呼ばれるものである。(c) グラフェン。炭素原子が六角格子状に結合したシートで理想的な 2 次元物質。(d) ダイヤモンド。炭素原子間の結合は sp^3 混成軌道をつくり非常に固く結合している。(e) グラファイト。グラフェンが何層にも積み重なった構造をしており、自然に存在するグラファイトは AB-stacking と呼ばれる積層の仕方をしている (図 1.3 (b))。同一面内の炭素原子は sp^2 混成軌道をつくり強固に結合しているが、面間の結合は弱い分子間力によってなされているため、簡単に剥離することができる。

度の根拠となっている。電子の有効質量が小さな物質において静電容量を考える場合、量子静電容量を考慮する必要がある。量子静電容量とは、2 次元電子気体による電場の遮蔽効果をひとつの静電容量と考えたもので、MOS 構造 (図 1.5 (a)) をとる半導体の反転層中の 2 次元電子気体に対して用いられた [10]。量子静電容量は金属板とグラフェンの間の形状に由来する幾何学的な静電容量とは違い、物質の量子的な状態密度に由来する [4]。グラフェンの量子静電容量を測定する実験は幾つも行われているが、2 層以上のグラフェンの積層の仕方の違いを考慮する必要があると考える。

1.1 目的

本研究では積層の仕方の違うグラフェンの量子静電容量を計算し、その違いについて議論する。

そのためにまず、タイトバインディング法で単層、2 層、3 層グラフェンの状態密度を計

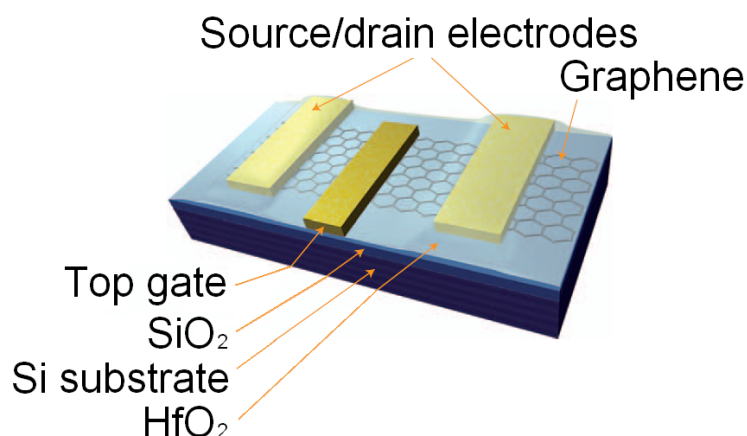


図 1.2: グラフェン電界効果トランジスタの概略 [17]。Si/SiO₂ の基盤の上にグラフェンを配置し、その両端にソースとドレインの電極をつける。更にその上を HfO₂ の絶縁体の膜で覆い、トップゲートを配置している。

算する。そして、状態密度の積分から電荷量を求め、量子静電容量を計算する。状態密度はゲート電圧の値によって変化するので、始めに仮定した状態密度から計算した層間のポテンシャルの差を用いて新しい状態密度を計算し、自己無撞着的に状態密度を決定する。ゲート電圧との関係は GFET のモデル (図 1.5 (b)) を考え [10]、その等価回路 (図 1.5 (c)) を仮定して状態密度から計算したグラフェンに誘起される電荷量と幾何学的な静電容量の値から計算する。

さらに、2層、3層グラフェンにおいて AA - stacking (図 1.3 (a))、AB - stacking (図 1.3 (b))、ABC - stacking (図 1.3 (c)) の 3 つの重なり方の異なる量子静電容量を計算する。

以下に本研究に関係する実験、理論の背景を示す。

1.1.1 グラフェンの積層

グラフェンの積層の仕方にはいくつか種類があり、多くは試料を作成する際の母物質であるグラファイトの積層の仕方に依存してくる。自然に存在するほとんどのグラファイトは AB - stacking と呼ばれる積層の仕方をしている。これは、グラフェンの単位胞中の 2 つの炭素原子 A, B の内、A 原子の直上には炭素原子が配置されるが B 原子の直上には炭素原子が配置されない積層の仕方である (図 1.3 (b))。また、グラファイトは層間に様々な物質を挿入して新しい物質を作成することができる [18]。その際 AA - stacking、ABC - stacking と呼ばれる積層の仕方をとることがある。AA - stacking は、グラフェンの

単位胞中の2つの炭素原子 A, B の A 原子の直上には A 原子が、B 原子の直上には B 原子が配置される積層の仕方である (図 1.3 (a))、ABC-stacking は A 原子 B 原子の直上に交互に炭素原子が配置される積層の仕方である (図 1.3 (c))。

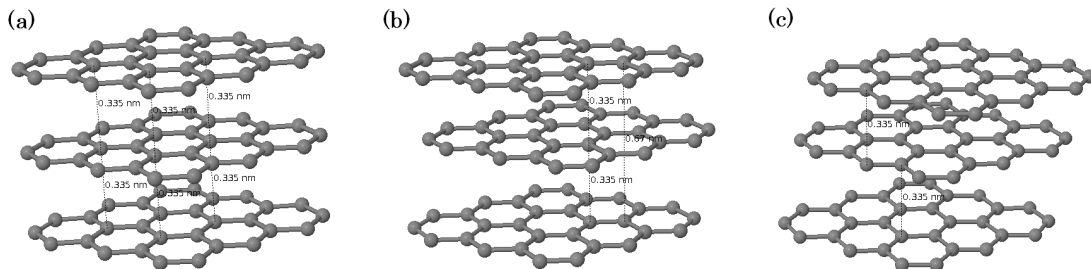


図 1.3: グラフェン積層 (a) AA-stacking (b) AB-stacking (c) ABC-stacking。

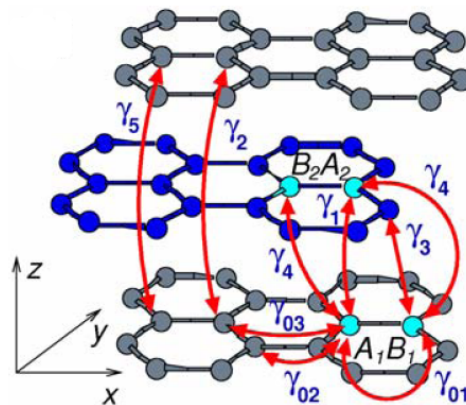


図 1.4: AB-stacking のグラファイトの単位胞には A_1, A_2, B_1, B_2 の4つの炭素原子がある。各炭素原子間のホッピングパラメータ $\gamma_0^1, \gamma_0^2, \gamma_0^3, \gamma_1, \dots, \gamma_5$ を示す [11]。

1.1.2 量子静電容量

量子静電容量とは2次元電子気体による電場の遮蔽効果をひとつの静電容量と考えたもので、S.LuyiによってMOS構造(図 1.5 (a))をとる半導体の反転層中の2次元電子気体(2DEG)に対して用いられた [10]。一般的な接地された金属板の場合、板に垂直にかかった電場は完全に遮蔽される。しかし、2DEGは層を垂直に横切る電場を完全に遮蔽しない [10]。そのとき、2DEGは単位面積当り $C_Q = m e^2 / \pi \hbar^2$ に等しい "容量" をもつ [10]。

ここで、 m は電子の有効質量である。電子の有効質量が大きい物質の場合、量子静電容量の逆数は金属板とグラフェンの間の形状に由来する幾何学的な静電容量の逆数に比べて、十分小さいので無視することが出来る。

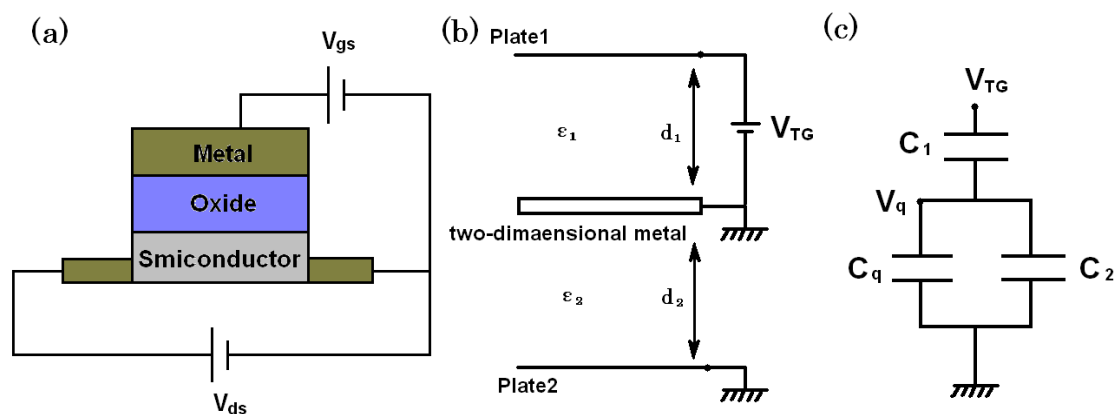


図 1.5: (a)MOS 構造の概略。(b)2 枚の金属板の間に 2 次元電子気体を挿入したモデルと (c) その等価回路 [17]。量子静電容量の効果を直列に接続されたコンデンサーで表している。(c)において $C_q \gg 1$ の場合、 C_1 は接地され C_2 に電荷は溜らないので C_q, C_2 は無視できる。

1.1.3 先行研究

2004 年以降、グラフェンの量子静電容量に関する研究は理論、実験共に盛んに行われている。グラフェンの電子状態において Alex Grüneis らは、新しく得られたグラフェンの角度分解光電子分光 ARPES の実験データを再現するために第 3 近接原子まで考慮したタイトバインディングパラメーターを第一原理計算とのフィッティングにより決定した (図 1.4)[11]。量子静電容量の理論的な研究において Tian Fang らは、弱いポテンシャル中のグラフェンを仮定しエネルギーバンドを線形に近似して量子静電容量を解析的に計算している [15]。また、実験において Zhihong Chen らは、絶縁体として酸化シリコンと酸化アルミニウムを用いたトップゲート GFET を作成し量子静電容量を測定した [1]。実験結果から彼らはゲート電圧が 0 の場合にグラフェンが有限の量子静電容量を持つことを指摘し、その原因は基盤からの熱電子の励起によるものと結論した。

しかし、Jilin Xia らは、イオン液体電解質を用いて大きな静電容量を得ることで、より量子静電容量が全体の静電容量に寄与した状態で量子静電容量の測定を行い、不純物の効果でディラック点と呼ばれるグラフェンの状態密度が 0 になる点で有限の容量をもつことを説明した [9]。

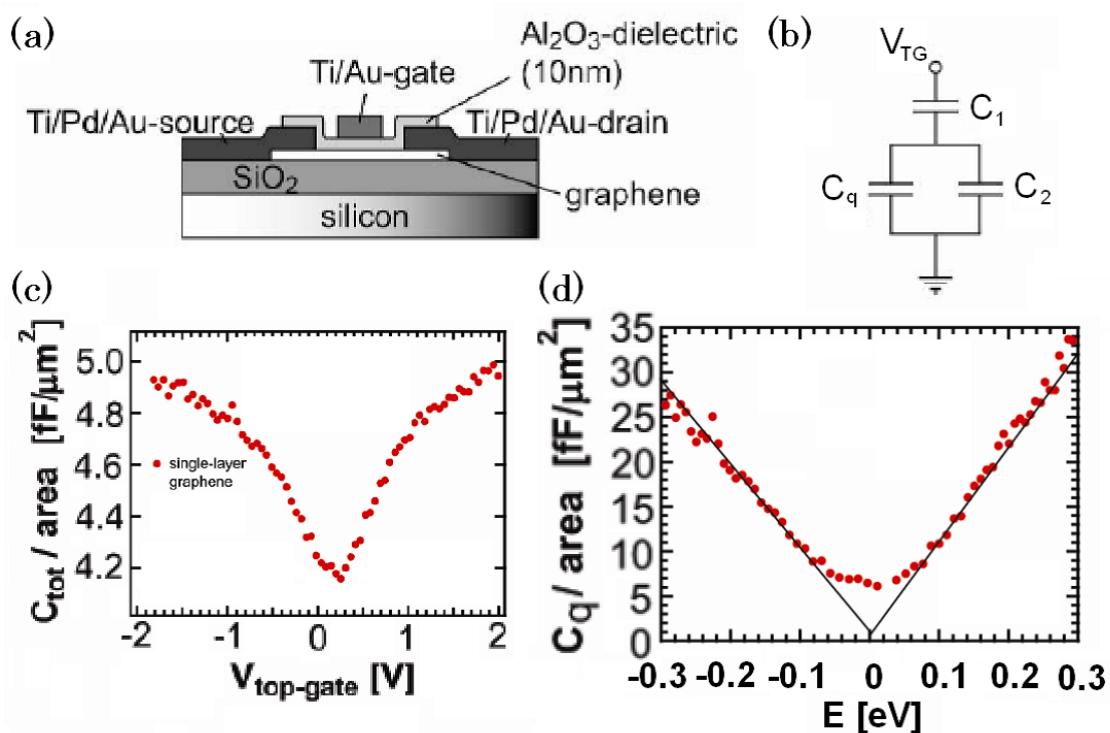


図 1.6: (a)GFET の概略と (b) その等価回路。(c) 回路全体の静電容量 (d) グラフェンの量子静電容量 [1]。グラフェンの量子静電容量がグラフェンの状態密度に依存していることをよく示している。

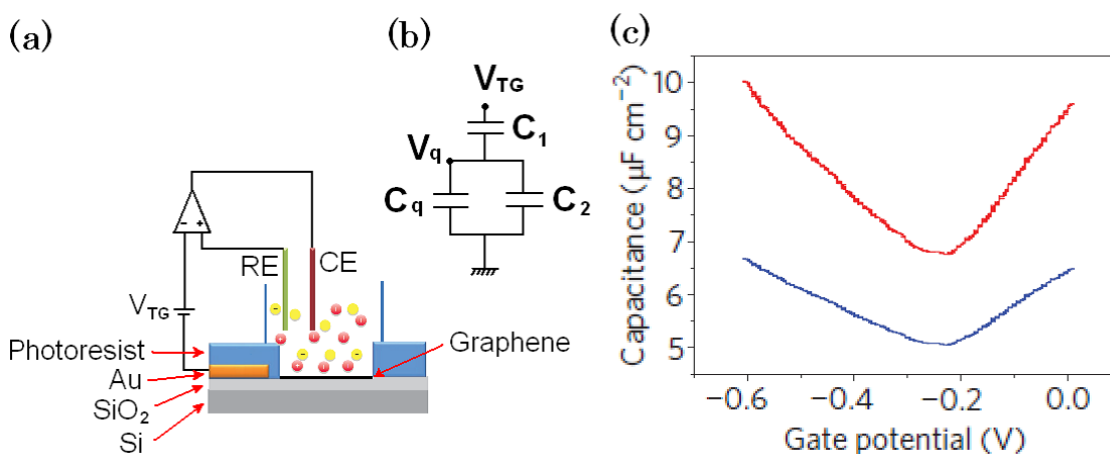


図 1.7: (a) イオン液体電解質を用いた GFET の概略と (a) 等価回路。(c) 回路全体の静電容量 (青) とグラフェンの量子静電容量 (赤)[9]。量子静電容量 (赤) の最小値は 0 ではなく有限の値をとっており、基板表面の不純物による効果であることを示した。

また、J.T.Yeらは、イオン液体電解質を用いてグラフェンと2層グラフェン、3層グラフェンの高いキャリア密度での量子静電容量を測定しイオン液体電解質の有用性を示した[16]。

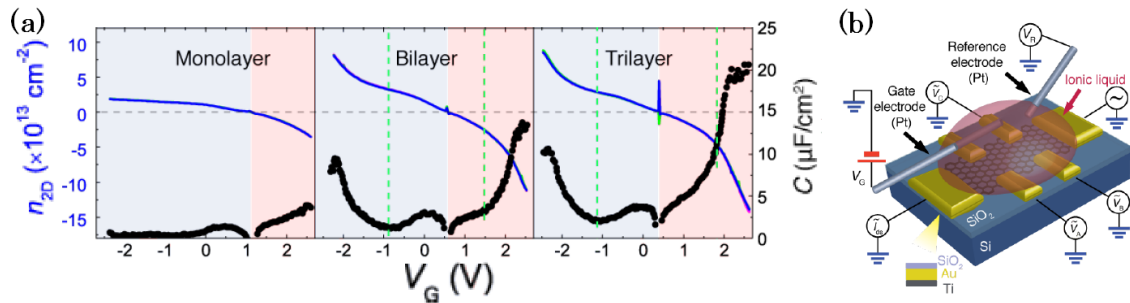


図 1.8: (a) 単層、2層、3層グラフェンのキャリア密度 (青) と量子静電容量 (黒)(b) イオン液体電解質を用いた GFET の概略。グラフェンの量子静電容量のゲート電圧に対する挙動をグラフェンのエネルギーバンドとの関係から説明している。[16]。

ここまで、見てきた実験においても、2層以上のグラフェンの量子静電容量の測定には一般的な AB-stacking の試料が使われている。しかし、作成される試料が必ずしも AB-stacking になるとは限らない。そのため、他の重なり方の試料を用いた実験が重要であると考えた。

第2章 グラフェンの基礎的な物性

本研究を進める上で必要になる基礎的なグラフェンの物性を示す。

2.1 電子状態

2.1.1 タイトバインディング法

周期的な結晶のポテンシャルの中にある物質中の電子の波動関数はブロッホの定理を満たす必要がある。ブロッホの定理を満たす関数をブロッホ関数といい、その一つに以下のような原子軌道の波動関数を利用するタイトバインディング関数と呼ばれるものがある [20]。物質中の電子は原子核に強く束縛されているという考え方から結晶中の原子の波動関数を用いて記述する方法をタイトバインディング法といい、特に価電子帯の電子構造について密度汎関数法による第一原理計算の結果とよく一致する。タイトバインディング関数を以下に示す。

$$\psi_s^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_s^m} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^m), \quad (2.1.1)$$

ここで、 $\phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^m)$ は結晶中の m 番目の単位胞中の s 番目の原子の座標 \mathbf{R}_s^m にある原子の j 番目の原子軌道の波動関数で、和は結晶中の全ての単位胞 (N_u 個) 中の原子についてとる。物質中の n 番目のバンドの電子の波動関数は (2.1.1) 式を用いて

$$\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j,s} C_{ns}^j \psi_s^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.1.2)$$

のように畫ける。 $C_{ns}^j(\mathbf{k})$ は単位胞中の s 番目の原子の j 番目の原子軌道の波動関数の n 番目の固有関数の係数である。

波動関数が規格化されていない場合、シュレディンガー方程式の固有エネルギーは、量子力学の変分法によって以下のように評価することができる。

$$E_n(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle}{\langle \Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle}. \quad (2.1.3)$$

ここに、(2.1.2) 式の $\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ を代入すると

$$E_n(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{j,s',s} C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k}) C_{ns}^j(\mathbf{k}) \langle \psi_{s'}^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \psi_s^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle}{\sum_{j,s',s} C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k}) C_{ns}^j(\mathbf{k}) \langle \psi_{s'}^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \psi_s^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle}. \quad (2.1.4)$$

今、 $C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k})$ と $C_{ns}^j(\mathbf{k})$ は独立な変数としてみなせるので、両辺を $C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k})$ で偏微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k})} &= \frac{\sum_{j,s} C_{ns}^j(\mathbf{k}) \langle \psi_{s'}^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \psi_s^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle}{\sum_{j,s',s} C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k}) C_{ns}^j(\mathbf{k}) \langle \psi_{s'}^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \psi_s^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle} \\ &\quad - \frac{\sum_{j,s',s} C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k}) C_{ns}^j(\mathbf{k}) \langle \psi_{s'}^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \psi_s^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle}{\left(\sum_{j,s',s} C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k}) C_{ns}^j(\mathbf{k}) \langle \psi_{s'}^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \psi_s^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \right)^2} \sum_{j,s} C_{ns}^j(\mathbf{k}) \langle \psi_{s'}^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \psi_s^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\ &= \frac{\sum_{j,s} C_{ns}^j(\mathbf{k}) H_{s's}^j}{\sum_{s',s} C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k}) C_{ns}^j(\mathbf{k}) S_{s's}^j} - \frac{\sum_{j,s',s} C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k}) C_{ns}^j(\mathbf{k}) H_{s's}^j}{\left(\sum_{j,s',s} C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k}) C_{ns}^j(\mathbf{k}) S_{s's}^j \right)^2} \sum_{j,s} C_{ns}^j(\mathbf{k}) S_{s's}^j \\ &= 0. \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

ここで、

$$H_{s't,s}^j = \langle \psi_{s'}^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \psi_s^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle, \quad S_{s't,s}^j = \langle \psi_{s'}^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \psi_s^j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle, \quad (2.1.6)$$

である。ここから、

$$\frac{\sum_{j,s} C_{ns}^j(\mathbf{k}) H_{s's}^j}{\sum_{j,s',s} C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k}) C_{ns}^j(\mathbf{k}) S_{s's}^j} - E_n(\mathbf{k}) \frac{\sum_{j,s} C_{ns}^j(\mathbf{k}) S_{s's}^j}{\sum_{j,s',s} C_{ns'}^{*j}(\mathbf{k}) C_{ns}^j(\mathbf{k}) S_{s's}^j} = 0, \quad (2.1.7)$$

$$\sum_{j,s} C_{ns}^j(\mathbf{k}) H_{s's}^j - E_n(\mathbf{k}) \sum_s C_{ns}^j(\mathbf{k}) S_{s's}^j = 0.$$

今、 $C_{ns}^j(\mathbf{k})$ について

$$\mathbf{C}_n(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} C_{n1}^1(\mathbf{k}) \\ C_{n2}^1(\mathbf{k}) \\ C_{n3}^1(\mathbf{k}) \\ \vdots \\ C_{nN}^n(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2.1.8)$$

のような、列ベクトルを考えると、(2.1.7) 式は

$$H\mathbf{C}_n = E_n(\mathbf{k})S\mathbf{C}_n, \quad (2.1.9)$$

のような、固有値問題の形になる。これは、以下の永年方程式

$$\det |H - E_n(\mathbf{k})S| = 0, \quad (2.1.10)$$

を解くことで、 n 番目の固有エネルギーを求めることが出来る。

2.1.2 状態密度

単位エネルギー当りの量子状態の数を状態密度 (Density of States) といい、以下の式で定義される。

$$D(E) = g_s \sum_{\mathbf{k}, n} \delta(E - E_n(\mathbf{k})). \quad (2.1.11)$$

ここで、 $E_n(\mathbf{k})$ は \mathbf{k} における n 番目の固有エネルギー、 g_s はスピンの因子で電子の場合 $g_s = 2$ である。状態密度を k 空間での積分の形にすると、

$$\begin{aligned} D(E) &= \sum_n g_s \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \\ &= \sum_n g_s \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\mathbf{k})=E} d\mathbf{k} \\ &= \sum_n g_s \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\mathbf{k})=E} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|}. \end{aligned} \quad (2.1.12)$$

ここで、 Ω は実空間中の単位胞の体積で、積分は $E_n(\mathbf{k}) = E$ の k 空間中の面 dS についてとっている。

2.1.3 テトラヘドロン法

状態密度の計算にはテトラヘドロン法を用いる [3][19]。テトラヘドロン法は \mathbf{k} 空間を十分小さい四面体に分割し、その中でのエネルギー分散を \mathbf{k} について線形に近似することで、比較的少ない数の \mathbf{k} 点でファンホープ特異点などの効果を取り入れることが出来る。今、微小な四面体中でのエネルギー分散を以下の様に近似する。

$$E_n(\mathbf{k}) = E_{n,\min} + \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\min}). \quad (2.1.13)$$

ここで、 $E_{n,\min}$ は微小な四面体の各頂点での n 番目のバンドのエネルギーの中で最小のエネルギーで \mathbf{k}_{\min} はその頂点の座標である。今、一つのエネルギーバンドに着目すると各頂点 \mathbf{k}_i でのエネルギー $E(\mathbf{k}_i) = E_i$ ($i = 1, 2, 3, 4$) は $E_1 \geq E_2 \geq E_3 \geq E_4$ となるようにしている。この4点のエネルギーを用いて四面体内のエネルギー分散を

$$E(\mathbf{k}) = E_4 + \mathbf{b} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_4). \quad (2.1.14)$$

と書く。ここで、 \mathbf{b} は四面体の中心におけるエネルギー勾配で、以下の様に定義されている。

$$\mathbf{b} = \sum_{i=1}^3 \{E(\mathbf{k}) - E_4\} \mathbf{r}_i, \quad (2.1.15)$$

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{k}'_j = \delta_{ij}, \quad (2.1.16)$$

$$\mathbf{k}'_j = \mathbf{k}_j - \mathbf{k}_4 \quad (j = 1, 2, 3). \quad (2.1.17)$$

\mathbf{r}_i の具体的なかたちは、

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= \frac{\mathbf{k}'_2 \times \mathbf{k}'_3}{\mathbf{k}'_1 \cdot (\mathbf{k}'_2 \times \mathbf{k}'_3)}, \\ \mathbf{r}_2 &= \frac{\mathbf{k}'_3 \times \mathbf{k}'_1}{\mathbf{k}'_1 \cdot (\mathbf{k}'_2 \times \mathbf{k}'_3)}, \\ \mathbf{r}_3 &= \frac{\mathbf{k}'_1 \times \mathbf{k}'_2}{\mathbf{k}'_1 \cdot (\mathbf{k}'_2 \times \mathbf{k}'_3)}. \end{aligned} \quad (2.1.18)$$

ここから、各微小四面体の状態密度への寄与は式 (2.1.20) から

$$D_a(E) = g_s \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \frac{dS_{E(\mathbf{k})=E}}{|\mathbf{b}|}. \quad (2.1.19)$$

となる。ここで、 $dS_{E(\mathbf{k})=E}$ はエネルギーが $E(\mathbf{k}) = E$ の微小四面体内の面の面積である。エネルギー E の値によって四面体の切口の形状は図 2.1.3 の様の場合分けでき、四面体内のエネルギー E の面は 0~2 個の三角形になる。

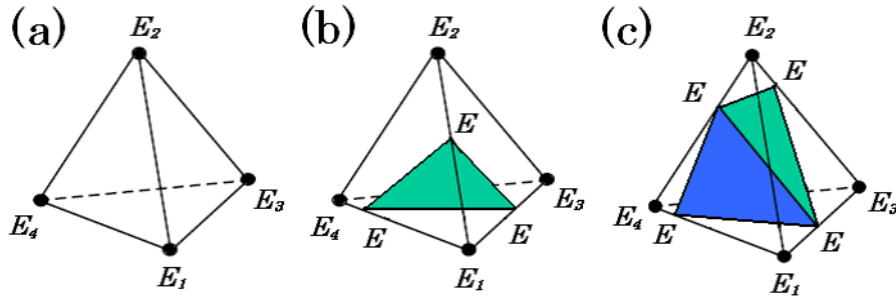


図 2.1: 四面体の切口の場合分け。(a) $E \geq E_1$ 又は $E_4 \geq E$ の場合。微小四面体のエネルギー E での状態密度への寄与はない。(b) $E_1 \geq E \geq E_2 \geq E_3 \geq E_4$ 又は $E_1 \geq E_2 \geq E_3 \geq E \geq E_4$ の場合。切口の形状は三角形。(c) $E_1 \geq E_2 \geq E \geq E_3 \geq E_4$ の場合。切口は四角形になるので、2つの三角形とみなす。

全状態密度は各微小四面体からの寄与を足し合わせるによって

$$D(E) = \sum_a D_a(E). \tag{2.1.20}$$

と計算出来る。

2次元系を考える場合、微小四面体は微小三角形になる。付録 A.2 のプログラムと関連付けてそれぞれの計算過程を示す。まず、第一ブリルアンゾーン全体をメッシュで刻み、各点における固有エネルギーをサブルーチン `caleig` によって計算する。次に、メッシュによって分割されている四角形をサブルーチン `gen2tri` によって2つの三角形に分割する。さらに、サブルーチン `sequ` によって微小三角形の各頂点のエネルギーを $E_1 \geq E_2 \geq E_3$ と並び換える。そして、サブルーチン `calb` によって各微小三角形における $|b|$ を計算し、サブルーチン `caldosa` によって式 (2.1.19) から各微小三角形の状態密度への寄与を

$$D_a(E) = g_s \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \frac{dl_{E(\mathbf{k})=E}}{|b|}. \tag{2.1.21}$$

と求める。ここで、 $dl_{E(\mathbf{k})=E}$ はエネルギーが $E(\mathbf{k}) = E$ の微小三角形内の線分の長さである。サブルーチン `caldosa` において各エネルギーでの場合分けは図 2.1.3 の様になる。2次元系では式 (2.1.18) において $\mathbf{k}'_3 = (0, 0, 1)$ として計算する。この、式 (2.1.21) の D_a から式 (2.1.20) の様に全状態密度を計算する。

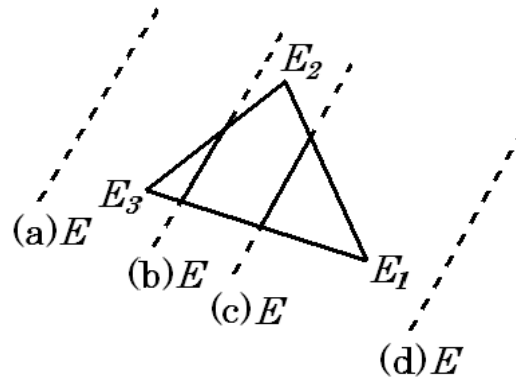


図 2.2: 三角形の切口の場合分け。(a) $E_3 \geq E$ 又は (d) $E \geq E_1$ の場合。微小三角形のエネルギー E での状態密度への寄与はない。(b) $E_2 \geq E \geq E_3$ 又は (c) $E_1 \geq E \geq E_2$ の場合。切口は線分になる。

2.1.4 局所状態密度

上で定義した状態密度は物質の任意の位置において等しい値をとる。しかし、実空間中の電子の波動関数が 0 になる点で状態密度も 0 になると考えるのは論理的に妥当な考えであろう。局所的な電子の波動関数の絶対値の 2 乗の重みを掛けた状態密度を局所状態密度 (Local Density of States) といい、以下の式で定義される [8]。

$$\rho(E, \mathbf{r}) = g_s \sum_{\mathbf{k}, n} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_n(\mathbf{k})). \quad (2.1.22)$$

ここで、 \mathbf{k} 空間での n 番目のバンドの電子の波動関数 $\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ から実空間での局所的な電子の波動関数を以下の式で求めることが出来る。

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{k})\rangle \langle \psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{k}) | \Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle. \quad (2.1.23)$$

局所状態密度を \mathbf{k} 空間での積分の形にすると、

$$\begin{aligned} \rho(E, \mathbf{r}) &= \sum_n g_s \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\mathbf{k})=E} d\mathbf{k} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \\ &= \sum_n g_s \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\mathbf{k})=E} d\mathbf{k} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_n g_s \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{E_n(\mathbf{k})=E} d\mathbf{k} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|}. \end{aligned} \quad (2.1.24)$$

局所状態密度の計算においても、テトラヘドロン法を用いる。電子の波動関数は

$$\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_s C_{ns}^{2p_z}(\mathbf{k}) \psi_s^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (2.1.25)$$

今、局所状態密度から Graphene の異層間の状態密度の差を求めたいので、実空間の情報としてどの層に存在しているかのみわかればよい。そのため、局所的な電子の波動関数は

$$\psi_i(\mathbf{k}) = \psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (2.1.26)$$

$$\begin{aligned} \psi_n(\mathbf{r}_i) &= |\psi_i(\mathbf{k})\rangle \langle \psi_i(\mathbf{k}) | \Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \\ &= \sum_s C_{ns}^{2p_z}(\mathbf{k}) |\psi_i(\mathbf{k})\rangle \langle \psi_i(\mathbf{k}) | \psi_s^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \\ &= \sum_j \{ C_{njA}^{2p_z}(\mathbf{k}) |\psi_i(\mathbf{k})\rangle \langle \psi_i(\mathbf{k}) | \psi_j^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle + C_{njB}^{2p_z}(\mathbf{k}) |\psi_i(\mathbf{k})\rangle \langle \psi_i(\mathbf{k}) | \psi_j^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \} \\ &= \{ C_{niA}^{2p_z}(\mathbf{k}) |\psi_i(\mathbf{k})\rangle \langle \psi_i(\mathbf{k}) | \psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle + C_{niB}^{2p_z}(\mathbf{k}) |\psi_i(\mathbf{k})\rangle \langle \psi_i(\mathbf{k}) | \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \} \\ &= \{ C_{niA}^{2p_z}(\mathbf{k}) |\psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \langle \psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \\ &\quad + C_{niB}^{2p_z}(\mathbf{k}) |\psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \langle \psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \} \\ &= \{ C_{niA}^{2p_z}(\mathbf{k}) |\psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle + C_{niB}^{2p_z}(\mathbf{k}) |\psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \}. \end{aligned} \quad (2.1.27)$$

ここで、 $\psi_s^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ は規格化されているとしている。

$$\begin{aligned} |\psi_n(\mathbf{r}_i)|^2 &= \{ C_{niA}^{*2p_z}(\mathbf{k}) \langle \psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | + C_{niB}^{*2p_z}(\mathbf{k}) \langle \psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \} \\ &\quad \times \{ C_{niA}^{2p_z}(\mathbf{k}) |\psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle + C_{niB}^{2p_z}(\mathbf{k}) |\psi_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \psi_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \} \\ &= C_{niA}^{*2p_z}(\mathbf{k}) C_{niA}^{2p_z}(\mathbf{k}) + C_{niB}^{*2p_z}(\mathbf{k}) C_{niB}^{2p_z}(\mathbf{k}) \\ &= |C_{niA}^{2p_z}(\mathbf{k})|^2 + |C_{niB}^{2p_z}(\mathbf{k})|^2. \end{aligned} \quad (2.1.28)$$

この $|\psi_n(\mathbf{r}_i)|^2$ から、状態密度の場合と同様に各微小三角形の局所状態密度への寄与を計算すると

$$\rho_a(E, \mathbf{r}_i) = g_s \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \{ |C_{iA}^{2p_z}(\mathbf{k})|^2 + |C_{iB}^{2p_z}(\mathbf{k})|^2 \}_{E(\mathbf{k})=E} \frac{dS_{E(\mathbf{k})=E}}{|\mathbf{b}|}. \quad (2.1.29)$$

と書ける。ここから、局所状態密度は

$$\rho(E, \mathbf{r}_i) = \sum_a \rho_a(E, \mathbf{r}_i). \quad (2.1.30)$$

と計算出来る。

局所状態密度 (LDOS) と状態密度 (DOS) は以下の関係にある。

$$D(E) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \rho(E, \mathbf{r}). \quad (2.1.31)$$

ここで、 V は実空間で考えている系の体積である。

2.2 グラフェン

ここまで、電子状態の計算法について述べてきた。ここから、その方法を用いて 2.2 で単層グラフェン、2.3 で 2 層グラフェン、2.4 で 3 層グラフェンのと電子状態の計算を行う。

2.2.1 結晶構造

グラフェンは炭素原子が二次元的に六角格子を組んだ構造をしていて、炭素原子間の距離は $a = 1.42 \text{ [\AA]}$ である。炭素原子間の結合は $2s, 2p_x, 2p_y$ が混成した sp^2 混成軌道をつくり結合している。そのため、結合に寄与していない $2p_z$ 軌道の電子が電気伝導に関わってくる。基本格子ベクトルは $\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2}\right)$ 、 $\mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2}\right)$ 、逆格子ベクトルは $\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right)$ 、 $\mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a}\right)$ である。グラフェンにおいては、K 点 (図 2.3 (b)) と呼ばれる逆格子空間中の点で \mathbf{k} に線形な電子構造をとるため、特徴的な物性を示す。

2.2.2 電子状態

タイトバインディング法を用いてグラフェンのエネルギー分散を計算する。グラフェンは単位胞中に 2 つの炭素原子があり、電気伝導に関する π 電子のみを考えると、基底となる原子軌道は各原子の $2p_z$ 軌道の 2 つになる。単位胞中の炭素原子をそれぞれ A, B とすると、ハミルトニアンは以下のように書くことが出来る。

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \langle \psi_A^{2p_z} | H | \psi_A^{2p_z} \rangle & \langle \psi_A^{2p_z} | H | \psi_B^{2p_z} \rangle \\ \langle \psi_B^{2p_z} | H | \psi_A^{2p_z} \rangle & \langle \psi_B^{2p_z} | H | \psi_B^{2p_z} \rangle \end{pmatrix}. \quad (2.2.1)$$

各要素を具体的に計算すると、

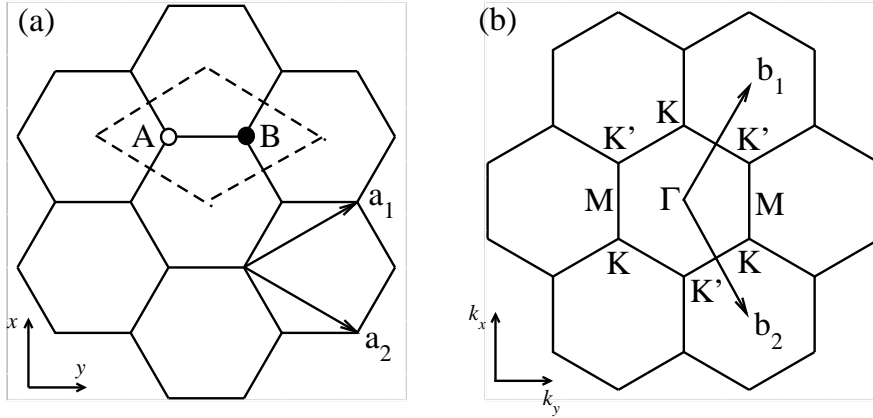


図 2.3: グラフェンの (a) 基本格子ベクトルと (b) 逆格子ベクトル。(a) の点線で囲まれた部分はグラフェンの単位胞で、A 原子、B 原子の 2 つの炭素原子が含まれる。(b) の中央の六角形がグラフェンの第一ブリルアンゾーンである。第一ブリルアンゾーンには Γ 点、K 点、M 点と呼ばれる対称性の高い点がある。

$$\begin{aligned} \langle \psi_A^{2p_z} | H | \psi_A^{2p_z} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_{m,l} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_A^l} \left\langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^l) \left| H \frac{1}{\sqrt{N_u}} \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_A^m} \right| \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^m) \right\rangle \\ &= \frac{1}{N_u} \sum_{m,l} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_A^l - \mathbf{R}_A^m)} \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^l) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^m) \rangle. \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

ここで、 $\mathbf{R}_A^l = \mathbf{R}_A^m + \Delta\mathbf{R}$ とすると

$$\langle \psi_A^{2p_z} | H | \psi_A^{2p_z} \rangle = \frac{1}{N_u} \sum_{m,\Delta\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}} \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^m - \Delta\mathbf{R}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^m) \rangle. \quad (2.2.3)$$

m についての和は結晶中の全ての単位胞についてとるので、

$$\langle \psi_A^{2p_z} | H | \psi_A^{2p_z} \rangle = \sum_{\Delta\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}} \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^m - \Delta\mathbf{R}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^m) \rangle. \quad (2.2.4)$$

この様に、 \mathbf{R}_A^m からの位置 $\Delta\mathbf{R}$ についての和をとる形に変換出来る。 $\Delta\mathbf{R}$ を第三近接原子まで考慮した場合、 $\langle \psi_A^{2p_z} | H | \psi_A^{2p_z} \rangle$ は

$$\langle \psi_A^{2p_z} | H | \psi_A^{2p_z} \rangle = \varepsilon_0 + \gamma_0^2 f_2(\mathbf{k}). \quad (2.2.5)$$

ここで、 $\gamma_t = \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^m - \Delta\mathbf{R}_{s'}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^m) \rangle$ は飛び移り積分と呼ばれていて、タイトバインディング法では、第一原理計算の結果または実験結果とタイトバインディング法の計算結果をフィッティングしたパラメーターを利用する(図1.4)[11]。

$$\begin{aligned}\gamma_0^1 &= \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^m - \Delta\mathbf{R}_{s:\text{最近接}}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^m) \rangle (s = A, B), \\ \gamma_0^2 &= \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^m - \Delta\mathbf{R}_{s:\text{第二近接}}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^m) \rangle (s = A, B), \\ \gamma_0^3 &= \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^m - \Delta\mathbf{R}_{s:\text{第三近接}}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^m) \rangle (s = A, B), \\ \varepsilon_0 &= \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^m) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s^m) \rangle (s = A, B).\end{aligned}\tag{2.2.6}$$

また、原子の位置 $\Delta\mathbf{R}$ による因子は

$$\begin{aligned}f_1(\mathbf{k}) &= \sum_{\Delta\mathbf{R}_{\text{最近接}}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}_{\text{最近接}}} \\ &= 2e^{-i\frac{1}{2\sqrt{3}}k_x a} \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) + e^{i\frac{1}{\sqrt{3}}k_x a}, \\ f_2(\mathbf{k}) &= \sum_{\Delta\mathbf{R}_{\text{第二近接}}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}_{\text{第二近接}}} \\ &= 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) + 2\cos(k_y a), \\ f_3(\mathbf{k}) &= \sum_{\Delta\mathbf{R}_{\text{第三近接}}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}_{\text{第三近接}}} \\ &= 2e^{i\sqrt{3}k_x a} \cos(k_y a) + e^{-i\frac{2}{\sqrt{3}}k_x a}, \\ f_4(\mathbf{k}) &= \sum_{\Delta\mathbf{R}_{\text{第四近接}}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}_{\text{第四近接}}} \\ &= 2e^{i\frac{5}{2\sqrt{3}}k_x a} \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) + 2e^{-i\frac{1}{2\sqrt{3}}k_x a} \cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right) + 2e^{-i\frac{2}{\sqrt{3}}k_x a} \cos(k_y a), \\ f_5(\mathbf{k}) &= \sum_{\Delta\mathbf{R}_{\text{第五近接}}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}_{\text{第五近接}}} \\ &= 2\cos(\sqrt{3}k_x a) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right).\end{aligned}\tag{2.2.7}$$

となる。同様に他の要素を計算すると、ハミルトニアン行列は以下のように表される。

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + \gamma_0^2 f_2(\mathbf{k}) & \gamma_0^1 f_1(\mathbf{k}) + \gamma_0^3 f_3(\mathbf{k}) \\ \gamma_0^1 f_1^*(\mathbf{k}) + \gamma_0^3 f_3^*(\mathbf{k}) & \varepsilon_0 + \gamma_0^2 f_2(\mathbf{k}) \end{pmatrix}.\tag{2.2.8}$$

また、重なり行列は以下の様になる。

$$S(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 1 + s_2 f_2(\mathbf{k}) & s_1 f_1(\mathbf{k}) + s_3 f_3(\mathbf{k}) \\ s_1 f_1^*(\mathbf{k}) + s_3 f_3^*(\mathbf{k}) & 1 + s_2 f_2(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (2.2.9)$$

これを、(2.1.10) 式の永年方程式に代入することで、図 2.4 のエネルギーバンドが得られる。

また、エネルギーバンドが得られればテトラヘドロン法を用いて図 2.4 の状態密度を求めることができる。

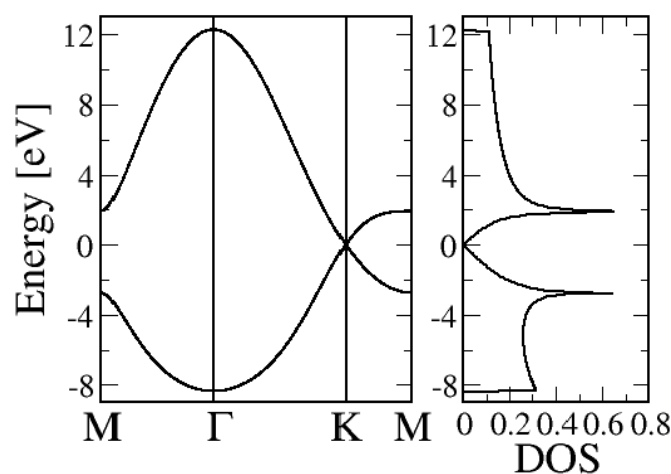


図 2.4: グラフェンのエネルギーバンドと状態密度。対称性の高い逆格子空間中の点に沿って $M \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$ とエネルギーバンドを計算した。K 点の近傍でエネルギーが k について線形になっているのがわかる。計算に使用したフォートランプログラムは付録 A.1, A.2 に置く。

ここで、電子状態の計算に用いたタイトバインディングパラメーターを表 2.1、表 2.2 に載せる。

	γ_0^1	γ_0^2	γ_0^3	γ_0^4	γ_0^5	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5
3NN TB-GW [11]	-3.4416	-0.7544	-0.4246	-	-	0.3513	-0.0105	0.2973	0.1954	0.0187
5NN TB-GW [13]	-3.4013	0.3292	-0.2411	0.1226	0.0898	0.3963	0.1671	0.3301	-	-

表 2.1: タイトバインディングパラメーター。[11] は角度分解光電子分光 (ARPES) の実験結果に第二近接層まで考慮したパラメーターをフィティングしたもの。[13] は第一原理計算の結果にフィティングしたものでギャップの開いた 2 層グラフェンに用いられた。

	ϵ_0	Δ	s_1	s_2	s_3
3NN TB-GW [11]	-2.2624	0.0540	0.2671	0.0494	0.0345
5NN TB-GW [13]	-	-	-	-	-

表 2.2: タイトバインディングパラメーター。[11] は重なり積分を用いている。

2.3 2層グラフェン

2.3.1 結晶構造

2層グラフェンはグラフェンが2枚重なったもので、層間の距離は $c = 3.35 \text{ [\AA]}$ である。層間の結合は $2p_z$ が弱いファンデルワールス力で結合している。2層グラフェンの層の重なり方には、AA-stacking (図 1.3 (a)) と、AB-stacking (図 1.3 (b)) があり、重なり方の違いによってエネルギーバンドに違いがでる。例えば、AB-stacking の2層グラフェンは層に垂直な方向に電場をかけると、エネルギーバンドにギャップが生じる。一方、AA-stacking の2層グラフェンではギャップは生じない。これは、重なり方の違いによって層間の対称性が崩れ、単層グラフェンの線形的なエネルギーバンドから放物線的なエネルギーバンドになるのが原因である。

2.3.2 電子状態

2層グラフェンは単位胞中に4つの炭素原子があり、基底となる原子軌道は各原子の $2p_z$ 軌道の4つになる。単位胞中の炭素原子をそれぞれ 1A, 1B, 2A, 2B とすると、ハミルトニアンは以下のように書くことができる。

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \langle \psi_{1A}^{2p_z} | H | \psi_{1A}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{1A}^{2p_z} | H | \psi_{1B}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{1A}^{2p_z} | H | \psi_{2A}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{1A}^{2p_z} | H | \psi_{2B}^{2p_z} \rangle \\ \langle \psi_{1B}^{2p_z} | H | \psi_{1A}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{1B}^{2p_z} | H | \psi_{1B}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{1B}^{2p_z} | H | \psi_{2A}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{1B}^{2p_z} | H | \psi_{2B}^{2p_z} \rangle \\ \langle \psi_{2A}^{2p_z} | H | \psi_{1A}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{2A}^{2p_z} | H | \psi_{1B}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{2A}^{2p_z} | H | \psi_{2A}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{2A}^{2p_z} | H | \psi_{2B}^{2p_z} \rangle \\ \langle \psi_{2B}^{2p_z} | H | \psi_{1A}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{2B}^{2p_z} | H | \psi_{1B}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{2B}^{2p_z} | H | \psi_{2A}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{2B}^{2p_z} | H | \psi_{2B}^{2p_z} \rangle \end{pmatrix}. \quad (2.3.1)$$

2層グラフェンでは同一層内の飛び移り積分の他に、異層間の飛び移り積分を考慮する必要がある。同一層内と異層間のハミルトニアン要素を以下の様に定義する。

$$H_{ii}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \langle \psi_{iA}^{2p_z} | H | \psi_{iA}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{iA}^{2p_z} | H | \psi_{iB}^{2p_z} \rangle \\ \langle \psi_{iB}^{2p_z} | H | \psi_{iA}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{iB}^{2p_z} | H | \psi_{iB}^{2p_z} \rangle \end{pmatrix}, \quad (2.3.2)$$

$$\begin{aligned}
H_{ij}(\mathbf{k}) &= \begin{pmatrix} \langle \psi_{iA}^{2p_z} | H | \psi_{jA}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{iA}^{2p_z} | H | \psi_{jB}^{2p_z} \rangle \\ \langle \psi_{iB}^{2p_z} | H | \psi_{jA}^{2p_z} \rangle & \langle \psi_{iB}^{2p_z} | H | \psi_{jB}^{2p_z} \rangle \end{pmatrix} \\
&= H_{ji}^*(\mathbf{k}).
\end{aligned} \tag{2.3.3}$$

ここで、 i, j は層の番号である。ハミルトニアン行列は以下のように表される。

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} H_{11}(\mathbf{k}) & H_{12}(\mathbf{k}) \\ H_{21}(\mathbf{k}) & H_{22}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \tag{2.3.4}$$

異層間の飛び移り積分は最近接原子のみ考慮して各要素を計算すると、AB-stacking の場合

$$\begin{aligned}
H_{ii}(\mathbf{k}) &= \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + \gamma_0^2 f_2(\mathbf{k}) & \gamma_0^1 f_1(\mathbf{k}) + \gamma_0^3 f_3(\mathbf{k}) \\ \gamma_0^1 f_1^*(\mathbf{k}) + \gamma_0^3 f_3^*(\mathbf{k}) & \varepsilon_0 + \gamma_0^2 f_2(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \\
&= H_{i+1 i+1}^*(\mathbf{k}),
\end{aligned} \tag{2.3.5}$$

$$\begin{aligned}
H_{ij}(\mathbf{k}) &= \begin{pmatrix} \gamma_1 & \gamma_4 f_1^*(\mathbf{k}) \\ \gamma_4 f_1(\mathbf{k}) & \gamma_3 f_1(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \\
&= H_{i+1 j+1}^*(\mathbf{k}).
\end{aligned} \tag{2.3.6}$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned}
\gamma_1 &= \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{2A}^m - \Delta \mathbf{R}_{A:\text{最近接層}}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^m) \rangle, \\
\gamma_3 &= \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{2B}^m - \Delta \mathbf{R}_{B:\text{最近接層}}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^m) \rangle, \\
\gamma_4 &= \langle \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{2B}^m - \Delta \mathbf{R}_{A:\text{最近接層}}) | H | \phi_{2p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A^m) \rangle.
\end{aligned} \tag{2.3.7}$$

である。また、重なり行列は同一層内の要素のみ考えるので以下の様になる。

$$\begin{aligned}
S_{ii}(\mathbf{k}) &= \begin{pmatrix} 1 + s_2 f_2(\mathbf{k}) & s_1 f_1(\mathbf{k}) + s_3 f_3(\mathbf{k}) \\ s_1 f_1^*(\mathbf{k}) + s_3 f_3^*(\mathbf{k}) & 1 + s_2 f_2(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \\
&= S_{i+1 i+1}^*(\mathbf{k}).
\end{aligned} \tag{2.3.8}$$

このハミルトニアン行列から図 2.5 のエネルギー分散と状態密度を得た。

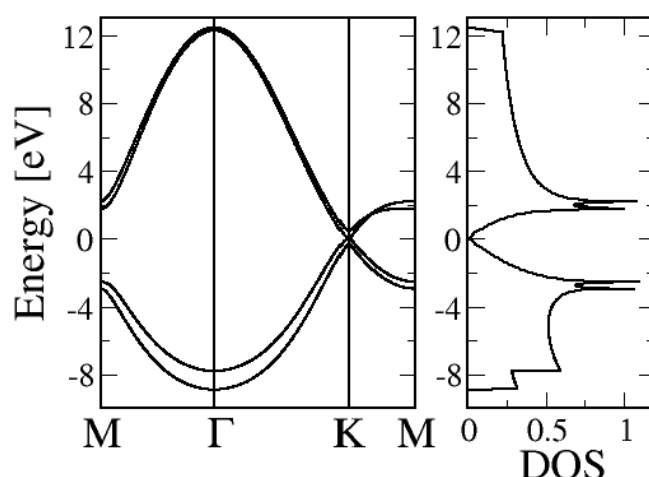


図 2.5: 2層グラフェンのエネルギーバンドと状態密度。

2.3.3 バンドギャップ

2層グラフェンは層に垂直に電場をかけるとエネルギーバンドにギャップが開くことが、理論的 [13] にも、実験的 [14] にも知られている。グラフェンを電子デバイスに応用する上で問題になっていたのがエネルギーギャップが無いことである。バンドにギャップが無いと回路のON/OFFの切り替えができず実際に応用するのは難しくなる。しかし、エネルギーバンドにギャップが開くことでグラフェン電子デバイスへの応用の可能性が高まったといえる。実験的にバンドにギャップを開けるにはポタシウムなどの原子を2層グラフェン表面に配置して電子(正孔)ドーピングをするか層に垂直に電圧をかける方法がある。

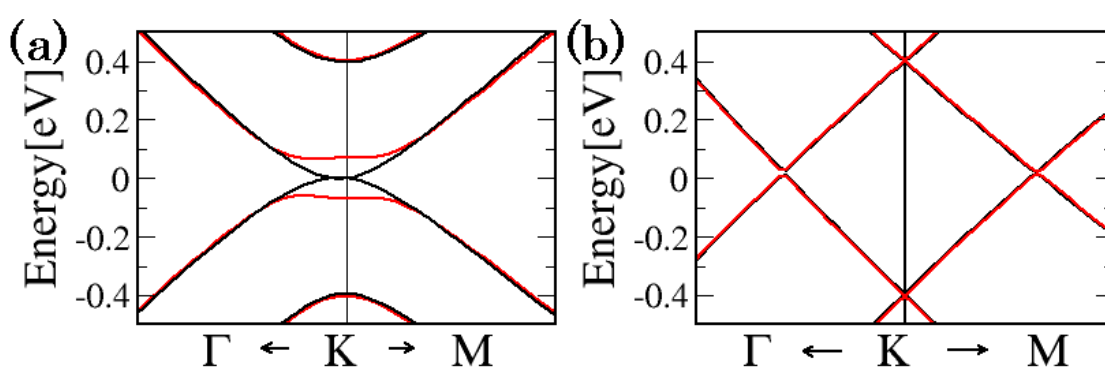


図 2.6: 2層グラフェンのK点近傍のエネルギーバンド。(a) AB-stacking、(b) AA-stackingである。黒の実線は電場をかけていない状態。赤の実線は有限の電場をかけた状態。AA-stackingではバンドにギャップは開いていないが、AB-stackingのみバンドにギャップが開く。

2.3.4 局所状態密度

エネルギーバンドのギャップを評価するために2層グラフェンの局所状態密度を求める。計算方法には2.1のテトラヘドロン法を用い、図2.7にその結果を示す。

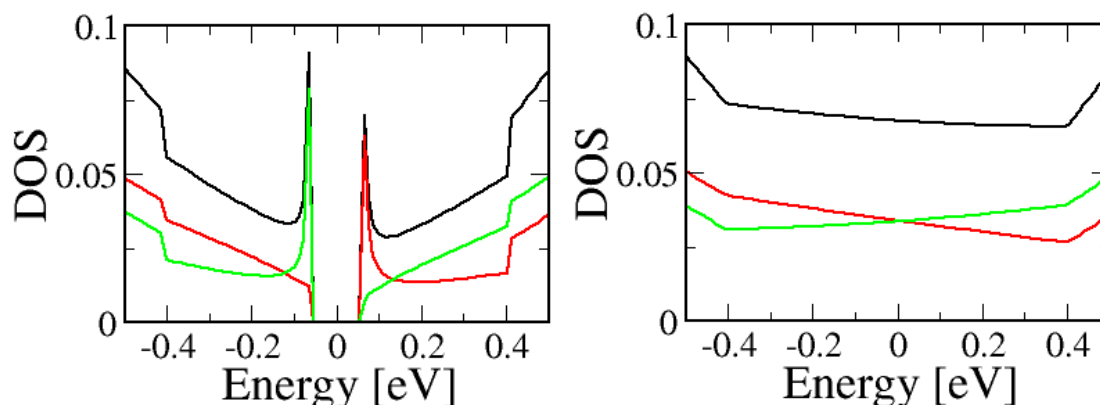


図 2.7: (a) AB-stacking と (b) AA-stacking の 2 層グラフェンの局所状態密度。黒の実線は全状態密度。赤の実線は層 1 の局所状態密度、緑の実線は層 2 の局所状態密度である。バンドギャップの前後で 2 つのピークがあり、高エネルギー側に層 1 の低エネルギー側に層 2 の状態密度のピークがある。

2.4 少数層グラフェン

2.4.1 結晶構造

少数層グラフェンはグラフェンが数枚重なったものである。グラフェンの母物質であるグラファイトは多層グラフェンと考えることが出来る。3層以上のグラフェンの層の重なり方には AA-stacking、AB-stacking の他に ABC-stacking などの重なり方の種類も増える。自然に存在するグラファイトは、ほとんどが AB-stacking であるためグラファイトを剥離して得られる少数層グラフェンは多くは AB-stacking になる。

2.4.2 電子状態

n 層の少数層グラフェンは単位胞中に $2n$ 個の炭素原子があり、基底となる原子軌道は各原子の $2p_z$ 軌道の $2n$ 個になる。単位胞中の炭素原子をそれぞれ $1A, 1B, \dots, nA, nB$ とすると、ハミルトニアンは以下のように書くことが出来る。

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \langle \psi_{1A}^{2pz} | H | \psi_{1A}^{2pz} \rangle & \langle \psi_{1A}^{2pz} | H | \psi_{1B}^{2pz} \rangle & \dots & \langle \psi_{1A}^{2pz} | H | \psi_{nA}^{2pz} \rangle & \langle \psi_{1A}^{2pz} | H | \psi_{nB}^{2pz} \rangle \\ \langle \psi_{1B}^{2pz} | H | \psi_{1A}^{2pz} \rangle & \langle \psi_{1B}^{2pz} | H | \psi_{1B}^{2pz} \rangle & \dots & \langle \psi_{1B}^{2pz} | H | \psi_{nA}^{2pz} \rangle & \langle \psi_{1B}^{2pz} | H | \psi_{nB}^{2pz} \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \langle \psi_{nA}^{2pz} | H | \psi_{1A}^{2pz} \rangle & \langle \psi_{nA}^{2pz} | H | \psi_{1B}^{2pz} \rangle & \dots & \langle \psi_{nA}^{2pz} | H | \psi_{nA}^{2pz} \rangle & \langle \psi_{nA}^{2pz} | H | \psi_{nB}^{2pz} \rangle \\ \langle \psi_{nB}^{2pz} | H | \psi_{1A}^{2pz} \rangle & \langle \psi_{nB}^{2pz} | H | \psi_{1B}^{2pz} \rangle & \dots & \langle \psi_{nB}^{2pz} | H | \psi_{nA}^{2pz} \rangle & \langle \psi_{nB}^{2pz} | H | \psi_{nB}^{2pz} \rangle \end{pmatrix}. \quad (2.4.1)$$

同一層内と異層間のハミルトニアン要素をそれぞれ式(2.3.2)、(2.3.3)の様に定義するとハミルトニアン行列は以下のように表される。

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} H_{11}(\mathbf{k}) & H_{12}(\mathbf{k}) & H_{13}(\mathbf{k}) & \dots & H_{1n}(\mathbf{k}) \\ H_{21}(\mathbf{k}) & H_{22}(\mathbf{k}) & H_{23}(\mathbf{k}) & \dots & H_{2n}(\mathbf{k}) \\ H_{31}(\mathbf{k}) & H_{32}(\mathbf{k}) & H_{33}(\mathbf{k}) & \dots & H_{3n}(\mathbf{k}) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1}(\mathbf{k}) & H_{n2}(\mathbf{k}) & H_{n3}(\mathbf{k}) & \dots & H_{nn}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (2.4.2)$$

異層間の飛び移り積分は第二近接層まで考慮して各要素を計算すると、AB-stackingの場合のハミルトニアン行列は以下のように表される。

$$\begin{aligned} H_{ii}(\mathbf{k}) &= \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + \gamma_0^2 f_2(\mathbf{k}) & \gamma_0^1 f_1(\mathbf{k}) + \gamma_0^3 f_3(\mathbf{k}) \\ \gamma_0^1 f_1^*(\mathbf{k}) + \gamma_0^3 f_3^*(\mathbf{k}) & \varepsilon_0 + \gamma_0^2 f_2(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \\ &= H_{i+1 i+1}^*(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

$$\begin{aligned} H_{i i+1}(\mathbf{k}) &= \begin{pmatrix} \gamma_1 & \gamma_4 f_1^*(\mathbf{k}) \\ \gamma_4 f_1(\mathbf{k}) & \gamma_3 f_1(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \\ &= H_{i+1 (i+1)+1}^*(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

$$\begin{aligned} H_{i i+2}(\mathbf{k}) &= \begin{pmatrix} \gamma_5 & 0 \\ 0 & \gamma_2 \end{pmatrix} \\ &= H_{i+1 (i+2)+1}^*(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= \langle \phi_{2pz}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{iA}^m - \Delta \mathbf{R}_{A:\text{第二近接層}}) | H | \phi_{2pz}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{iA}^m) \rangle, \\ \gamma_5 &= \langle \phi_{2pz}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{iB}^m - \Delta \mathbf{R}_{B:\text{第二近接層}}) | H | \phi_{2pz}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B^m) \rangle. \end{aligned} \quad (2.4.6)$$

である。また、重なり行列は同一層内の要素のみ考えるので以下の様になる。

$$S_{ii}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 1 + s_2 f_2(\mathbf{k}) & s_1 f_1(\mathbf{k}) + s_3 f_3(\mathbf{k}) \\ s_1 f_1^*(\mathbf{k}) + s_3 f_3^*(\mathbf{k}) & 1 + s_2 f_2(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (2.4.7)$$

$$= S_{i+1 i+1}^*(\mathbf{k}).$$

図 2.8 に 3 層グラフェンのエネルギーバンドと状態密度を示す。

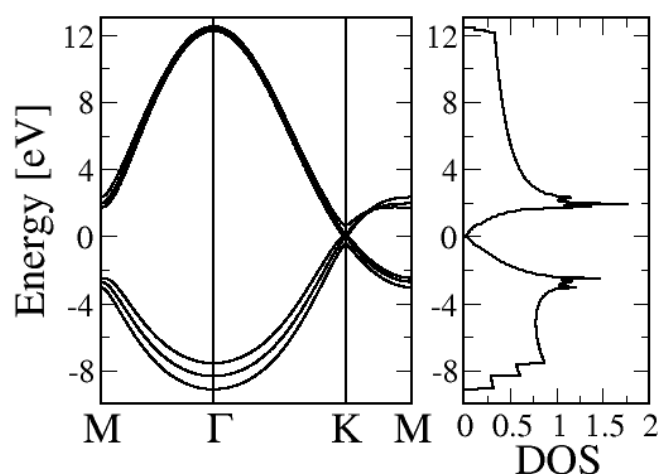


図 2.8: 3 層グラフェンのエネルギーバンドと状態密度。

2.4.3 バンドシフト

ABA-stacking の 3 層グラフェンは半金属の性質を示すことが知られている [2]。理論的には第 2 近接層の効果 (γ_2, γ_5) によってエネルギーバンドの重なりがおこると考えられている [2]。3 層グラフェンは層に垂直に電場をかけるとエネルギーバンドの重なりがシフトする。一方、ABC-stacking の 3 層グラフェンは層に垂直に電場をかけるとバンドにギャップが開く。

2.4.4 局所状態密度

2.1 のテトラヘドロン法を用い 3 層グラフェンの局所状態密度を計算した結果を図 2.10 に示す。

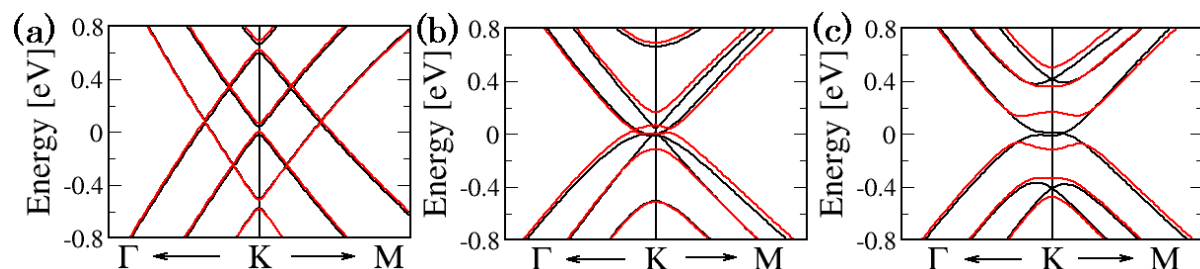


図 2.9: 3層グラフェンの K 点近傍のエネルギーバンド。(a) AA-stacking、(b) AB-stacking、(c) ABC-stacking である。黒の実線は電場をかけていない状態。赤の実線は有限の電場をかけた状態。AA-、AB-stacking ではバンドにギャップは開いていないが、ABC-stacking のみバンドにギャップが開く。

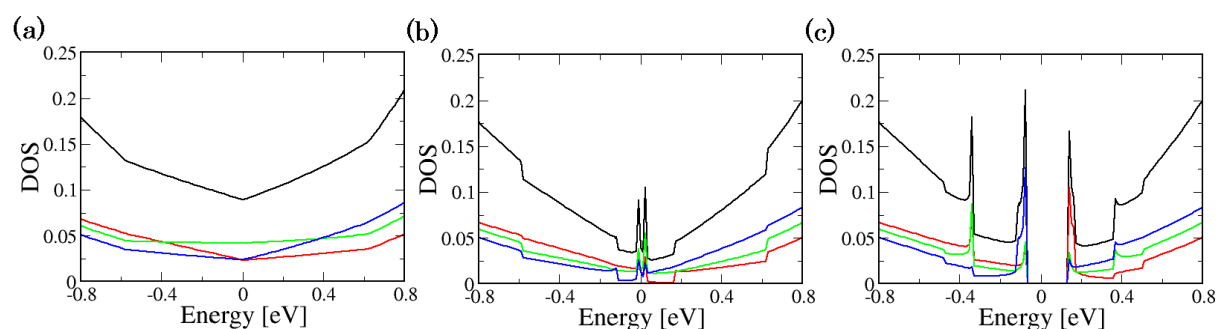


図 2.10: 3層グラフェンの (a) AA-stacking と (b) AB-stacking と (c) ABC-stacking の有限の電場をかけたときの局所状態密度。黒の実線は全状態密度。赤の実線は層1、緑の実線は層2、青の実線は層3の局所状態密度である。AA-、AB-stacking においてゲート電圧が0の近傍では層2からの寄与が一番大きい。ABC-stacking において、ゲート電圧が0の近傍で各層に起因する3つの状態密度のピークがあり、一番低エネルギーのものは層2からの寄与である。

2.5 グラファイト

2.5.1 結晶構造

グラファイトはグラフェンが ∞ 枚重なったものである。積層したグラフェンがどこからグラファイトになるかという点は、幾つかの論文で議論されている [11]。グラファイトは3次元物質なので、グラフェンの x, y 方向の周期性に加えて z 方向にも周期性を持つ。その結果、単位胞中の炭素原子の数は4個でハミルトニアンは2層グラフェンの場合と同じ、 4×4 行列になる。基本格子ベクトルは $\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right)$ 、 $\mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2}, 0\right)$ 、 $\mathbf{a}_3 = (0, 0, 2c)$ 、逆格子ベクトルは $\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right)$ 、 $\mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a}\right)$ 、 $\mathbf{b}_3 = (0, 0, \frac{\pi}{c})$ である。

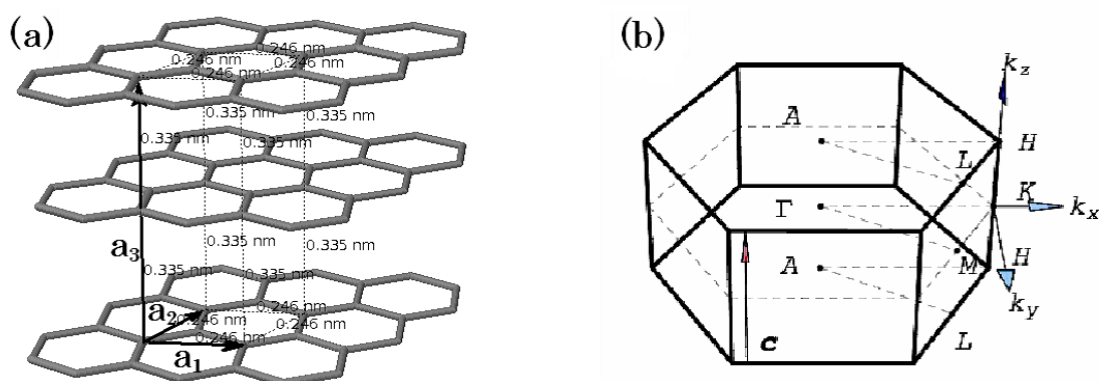


図 2.11: グラファイトの (a) 単位胞と (b) 第一ブリルアンゾーン。(a) の点線で囲まれた部分はグラフェンの単位胞で、 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 は基本格子ベクトルである。(b) の第一ブリルアンゾーンには Γ 点、 K 点、 M 点の上下にも A 点、 H 点、 L 点と呼ばれるの対称性の高い点がある。

2.5.2 電子状態

グラファイトは単位胞中に2個の炭素原子があるので、2層グラフェンの場合と同様にハミルトニアンを同一層内と異層間に分けて考える。同一層内と異層間のハミルトニアン要素をそれぞれ式 (2.3.2)、(2.3.3) の様に定義するとハミルトニアン行列は以下のように表される。

$$H_{ii}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + \Delta + \gamma_0^2 f_2(\mathbf{k}) + \gamma_5 g_2(\mathbf{k}) & \gamma_0^1 f_1(\mathbf{k}) + \gamma_0^3 f_3(\mathbf{k}) \\ \gamma_0^1 f_1^*(\mathbf{k}) + \gamma_0^3 f_3^*(\mathbf{k}) & \varepsilon_0 + \gamma_0^2 f_2(\mathbf{k}) + \gamma_2 g_2(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (2.5.1)$$

$$H_{ij}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \gamma_1 g_1(\mathbf{k}) & \gamma_4 f_1^*(\mathbf{k}) g_1(\mathbf{k}) \\ \gamma_4 f_1(\mathbf{k}) g_1(\mathbf{k}) & \gamma_3 f_1(\mathbf{k}) g_1(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (2.5.2)$$

ここで、

$$\begin{aligned} g_1(\mathbf{k}) &= 2 \cos(c k_z), \\ g_2(\mathbf{k}) &= 2 \cos(2c k_z). \end{aligned} \quad (2.5.3)$$

である。図 2.5.2 にグラファイトのエネルギーバンドと状態密度を示す。

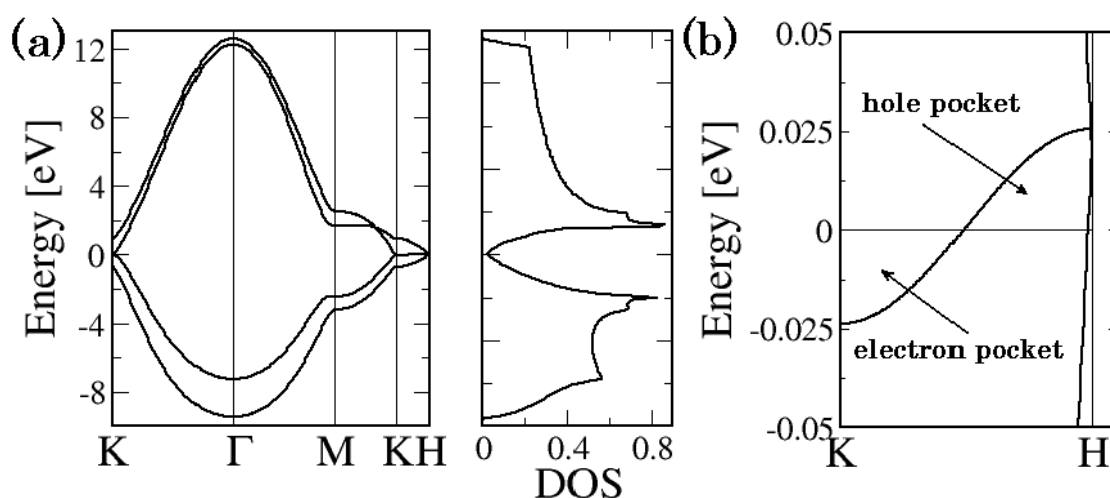


図 2.12: (a) グラファイトのエネルギーバンドと状態密度。(b) KH 軸上のエネルギーバンドの拡大図。 $E_F = 0$ [eV] としている。

2.5.3 フェルミ面

k 空間中のエネルギーが $E(\mathbf{k}) = E_F$ である曲面 (曲線) をフェルミ面と呼ぶ。フェルミ面で囲まれた k 空間中の体積 (面積) から物質中の電子 (正孔) の体積を求めることができる。さらに、フェルミ面の形状から電子の運動量の分布を知ることができる。ここでは、フェルミ面の可視化の方法を述べる。まず、第一ブリルアンゾーン全体をメッシュで刻み、微小な六面体に分割する。更に、その六面体を 6 つの四面体に分割し (図 2.13)、四面体の各頂点における固有エネルギーを計算する。次に、各微小四面体のフェルミ面による断面の形状を判別する。フェルミエネルギーの値によって各微小四面体の断面の形状は図 2.1.3 の様に場合分けをすることができ、微小四面体の断面は 0~2 個の三角形になる。こ

の、断面の判別を第一ブリルアンゾーン中の全ての微小四面体に対して行い三角形の各頂点の座標を計算する。そして、その三角形を結合することでフェルミ面の形状を求めることができる。

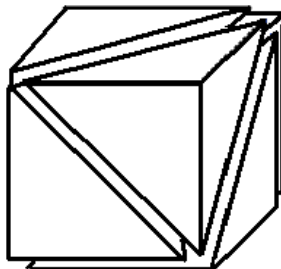


図 2.13: 微小な六面体を四面体に分割する。

フェルミ面の可視化には Pov-Ray というソフトウェアを用いた。4章でグラフィットのフェルミ面の計算結果を示す。

第3章 量子静電容量

3.1 背景

第1章でも述べたが、量子静電容量とは2DEGによる遮蔽の効果をコンデンサーの容量とみなしたものである。量子静電容量はS.LuyiによってMOS構造(図1.5(a))をとる半導体の反転層中の2次元電子気体(2DEG)初めて用いられ[10]、2DEGの静電容量において支配的な役割を果たすことが示された。S.Luyiは遮蔽の効果をコンデンサーの容量とすることで(図1.5(c))のような等価回路を考え物理的な取扱いをしやすくした。近年、この量子静電容量の考え方が低次元系の物質、例えばカーボンナノチューブ(1D)やグラフェン(2D)などのデバイスのモデリングに対して用いられ、そのふるまいを厳密に捉えるために重要であることが示された[4]。

3.2 量子静電容量の導出

数値計算のために量子静電容量の導出を行う。平衡状態を仮定すると、電荷量は状態密度 $\rho(E)$ を使って、

$$\begin{aligned}
 Q &= e \left| \left\{ \int_{-\infty}^{E_c} \rho(E) f_h(E) dE - \int_{E_v}^{\infty} \rho(E) f_e(E) dE \right\} \right| \\
 &= e \left| \left\{ \int_{-\infty}^{E_c} \rho(E) \frac{1}{\exp[\beta(E_F + eV_q - E)] + 1} dE \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \int_{E_v}^{\infty} \rho(E) \frac{1}{\exp[\beta(E - E_F - eV_q)] + 1} dE \right\} \right|.
 \end{aligned} \tag{3.2.1}$$

と書ける。ここで、 $f_e(E)$ は電子のフェルミ分布関数、 $f_h(E)$ はホール(空孔)のフェルミ分布関数、 E_v は価電子バンドの頂点のエネルギー、 E_c は伝導バンドの底のエネルギー、 E_F はフェルミエネルギーである[4]。量子静電容量は以下の式で定義されている。

$$C_Q = \frac{\partial Q}{\partial V_q}. \tag{3.2.2}$$

V_q はグラフェンの局所的なポテンシャルである。(3.2.1) 式を代入すると、

$$\begin{aligned}
C_Q &= \frac{\partial}{\partial V_q} e \left\{ \int_{-\infty}^{E_c} \rho(E) f_h(E) dE - \int_{E_v}^{\infty} \rho(E) f_e(E) dE \right\} \\
&= e \left\{ \int_{-\infty}^{E_c} \rho(E) \frac{\partial}{\partial V_q} \frac{1}{\exp[\beta(E_F + eV_q - E)] + 1} dE \right. \\
&\quad \left. - \int_{E_v}^{\infty} \rho(E) \frac{\partial}{\partial V_q} \frac{1}{\exp[\beta(E - E_F - eV_q)] + 1} dE \right\} \quad (3.2.3) \\
&= e^2 \beta \left\{ \int_{-\infty}^{E_c} \rho(E) \frac{\exp[\beta(E_F + eV_q - E)]}{\{\exp[\beta(E_F + eV_q - E)] + 1\}^2} dE \right. \\
&\quad \left. + \int_{E_v}^{\infty} \rho(E) \frac{\exp[\beta(E - E_F - eV_q)]}{\{\exp[\beta(E - E_F - eV_q)] + 1\}^2} dE \right\}.
\end{aligned}$$

2次元系では、状態密度は $\rho_{2D}(E) = m/\pi\hbar^2$ と書くことが出来る。絶対零度を仮定して(3.2.3) 式から 2DEG の量子静電容量を計算すると

$$C_Q = \frac{m e^2}{\pi \hbar^2}. \quad (3.2.4)$$

となる。

実験による量子静電容量の測定においてイオン液体電解質を絶縁体として用いることの有用性はいくつかの先行研究によって示されている [9][16]。本研究においてもイオン液体電解質を用いた GFET を仮定した絶縁体の静電容量を計算に用いる [9]。図 1.5 (c) の等価回路においてコンデンサーの静電容量をそれぞれ $C_1 = 207.7$ [fF/ μ^2] $C_2 = 0.119$ [fF/ μ^2] とする。

単層のグラフェンの量子静電容量の数値計算によって式 (3.2.3) から計算できる。しかし、2層以上のグラフェンはゲート電圧の値によって状態密度が変化するため、それを考慮した計算が必要になる。つぎのセクションでその方法を示す。

3.3 自己無撞着的な方法

2層以上のグラフェンは層に垂直に電場がかかるとエネルギーバンドが変化する [14][2]。本研究では計算を簡単にするため、エネルギーバンドの変化はゲート電圧の変化に対し十分ゆっくり進むと仮定し式 (3.2.3) において状態密度を微分の外にだしている。エネルギーバンドの変化は層間のポテンシャルの差に起因しており、層間のポテンシャルの差は各層の電荷量に依存している。そして、各層の電荷量は各層の局所状態密度から求めるのでこれらが矛盾の無いように解く必要がある。以下に2層、3層のグラフェンについての方法を示す。

3.3.1 2層グラフェン

図 3.1 のような GFET のモデルを考える。ここで、絶縁膜の厚さはそれぞれ $d_{\text{ox1}} = 0.3$ [nm]、 $d_{\text{ox2}} = 300$ [nm]、誘電率は $\epsilon_1 = 7$ 、 $\epsilon_2 = 3.9$ として計算している。グラフェンの各層の電荷は層に垂直な方向には一様に分布していると考えた。また、グラフェンの局所的なポテンシャルとして、layer1 と layer2 の中間の値を用いた。

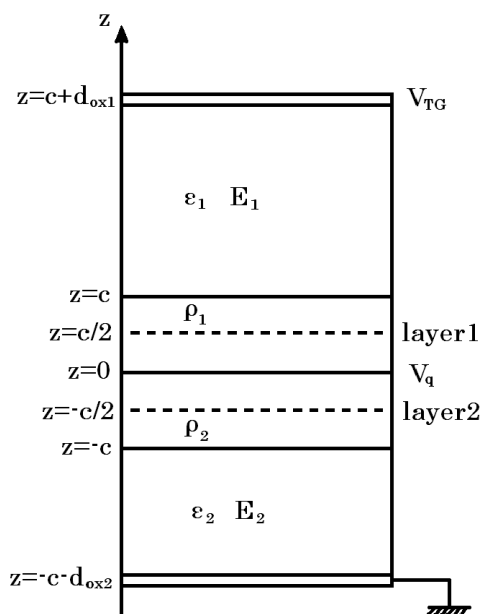


図 3.1: 2層グラフェンの GFET の境界条件。 ϵ_1 、 d_{ox1} 、 ϵ_2 、 d_{ox2} はそれぞれ、絶縁体 1、2 の誘電率と厚さ、 E_1 、 E_2 はそれぞれ、トップゲートと layer1 の間の、バックゲートと layer2 の間の電場である。ここで、 $\phi(0) = V_q$ でバックゲートは接地されている。点線の部分にグラフェンが存在し、各層の $\pm c/2$ [Å] の範囲に各層の電荷が一様に分布していると仮定している。

バンドギャップ U は層間のポテンシャルの差 V_{1-2} から以下のように計算できる。

$$U = \beta V_{1-2}. \tag{3.3.1}$$

ここで、 $\beta = 1.072$ で第一原理計算から求められたエネルギーギャップと層間のポテンシャルの差との比例係数である [13]。GFET のポテンシャルは図 3.1 の境界条件のもとでポアソン方程式を解くと

$$\phi(z) = \begin{cases} E_1 (z - c - d_{\text{ox1}}) + V_{\text{TG}}, & (c < z \leq c + d_{\text{ox1}}), \\ \frac{\rho_1}{2\varepsilon_0} z^2 - \left(\frac{\rho_1}{2\varepsilon_0} c + \frac{E_1 d_{\text{ox1}}}{c} - \frac{V_{\text{TG}} - V_q}{c} \right) z + V_q, & (0 < z \leq c), \\ \frac{\rho_2}{2\varepsilon_0} z^2 + \left(\frac{\rho_2}{2\varepsilon_0} c - \frac{E_2 d_{\text{ox2}}}{c} + \frac{V_q}{c} \right) z + V_q, & (-c < z \leq 0), \\ E_1 (z + c + d_{\text{ox2}}), & (-c - d_{\text{ox2}} \leq z \leq -c), \end{cases} \quad (3.3.2)$$

となる。ここから V_{1-2} は以下の様に求められる。

$$\begin{aligned} V_{1-2} &= \phi\left(-\frac{c}{2}\right) - \phi\left(\frac{c}{2}\right) \\ &= \frac{\rho_2}{2\varepsilon_0} \left(-\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{\rho_2}{2\varepsilon_0} c - \frac{E_2 d_{\text{ox2}}}{c} + \frac{V_q}{c}\right) \left(-\frac{c}{2}\right) + V_q \\ &\quad - \left\{ \frac{\rho_1}{2\varepsilon_0} \left(\frac{c}{2}\right)^2 - \left(\frac{\rho_1}{2\varepsilon_0} c + \frac{E_1 d_{\text{ox1}}}{c} - \frac{V_{\text{TG}} - V_q}{c}\right) \left(\frac{c}{2}\right) + V_q \right\} \\ &= -\frac{1}{2\varepsilon_0} \left(\frac{c}{2}\right)^2 (\rho_2 - \rho_1) - \frac{1}{2} (E_1 + E_2) \left(\frac{c}{2}\right) + \frac{1}{2} (E_1 d_{\text{ox1}} + E_2 d_{\text{ox2}}) - \frac{1}{2} V_{\text{TG}} \\ &= -\frac{1}{2\varepsilon_0} \left(\frac{c}{2}\right)^2 \Delta\rho - E_{\text{av}} \left(\frac{c}{2}\right) + \frac{1}{2} (E_1 d_{\text{ox1}} + E_2 d_{\text{ox2}}) - \frac{1}{2} V_{\text{TG}}. \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

ここで、 $\Delta\rho$ は層間の電荷量の差、 E_{av} は電場の平均値、 V_{TG} はトップゲート電圧である。各層の電荷量は各層の局所状態密度の積分から以下の様に計算出来る。

$$\rho_i = e \left\{ \int_{-\infty}^{E_c} \rho(E, \mathbf{r}_i) f_h(E) dE - \int_{E_v}^{\infty} \rho(E, \mathbf{r}_i) f_e(E) dE \right\}. \quad (3.3.4)$$

実際の計算において、まず最初に適当なバンドギャップ U を与え状態密度を計算する。次に計算した状態密度から、新しいバンドギャップ U を式 (3.3.1) から計算し自己無撞着的に状態密度を決定する。

3.3.2 3層グラフェン

3層グラフェンは半金属の性質を示すが、ゲート電圧によってバンドの重なりを変化させることが出来る [2]。2層グラフェンと同様に図 3.2 の境界条件のもとでポアソン方程式を解くと

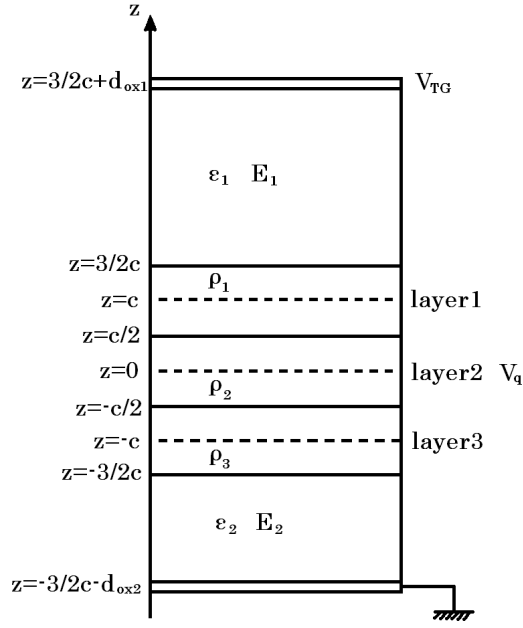


図 3.2: 3 層グラフェンの GFET の境界条件。2 層グラフェンの場合と同様に $\phi(0) = V_q$ としている。絶縁膜は 2 層の場合と同様のものを用いている。

$$\phi(z) = \begin{cases} E_1 \left(z - \frac{3}{2}c - d_{\text{ox1}} \right) + V_{TG}, & \left(\frac{c}{2} < z \leq \frac{3}{2}c + d_{\text{ox1}} \right), \\ \frac{\rho_1}{2\epsilon_0} \left(z - \frac{3}{2}c \right)^2 + E_1 \left(z - \frac{3}{2}c - d_{\text{ox1}} \right) + V_{TG}, & \left(\frac{c}{2} < z \leq \frac{3}{2}c \right), \\ \frac{\rho_2}{2\epsilon_0} \left(z + \frac{c}{2} \right)^2 + \frac{\rho_3}{\epsilon_0} c \left(z + c \right) + E_2 \left(z + \frac{3}{2}c + d_{\text{ox2}} \right) + V_q, & \left(-\frac{c}{2} < z \leq \frac{c}{2} \right), \\ \frac{\rho_3}{2\epsilon_0} \left(z + \frac{3}{2}c \right)^2 - E_2 \left(z + \frac{3}{2}c + d_{\text{ox2}} \right), & \left(-\frac{3}{2}c < z \leq -\frac{c}{2} \right), \\ E_2 \left(z + \frac{3}{2}c + d_{\text{ox2}} \right), & \left(-\frac{3}{2}c - d_{\text{ox2}} \leq z \leq -\frac{c}{2} \right), \end{cases} \quad (3.3.5)$$

となる。ここから、層間のポテンシャルの差を求めると

$$\begin{aligned} V_{1-2} &= \phi(c) - \phi(0) \\ &= \frac{\rho_1}{2\epsilon_0} \left(c - \frac{3}{2}c \right)^2 + E_1 \left(c - \frac{3}{2}c - d_{\text{ox1}} \right) + V_{TG} - V_q \\ &= \frac{\rho_1}{2\epsilon_0} \left(\frac{c}{2} \right)^2 - E_1 \left(\frac{c}{2} + d_{\text{ox1}} \right) + V_{TG} - V_q, \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

$$\begin{aligned}
V_{2-3} &= \phi(0) - \phi(-c) \\
&= V_q - \left\{ \frac{\rho_3}{2\varepsilon_0} \left(-c + \frac{3}{2}c\right)^2 + E_2 \left(-c + \frac{3}{2}c + d_{\text{ox}2}\right) \right\} \\
&= V_q - \frac{\rho_3}{2\varepsilon_0} \left(\frac{c}{2}\right)^2 - E_2 \left(\frac{c}{2} + d_{\text{ox}2}\right).
\end{aligned} \tag{3.3.7}$$

この層間のポテンシャルの差からハミルトニアンに対角要素に加える因子をそれぞれ以下のように求める。

$$\begin{aligned}
U_1 &= \beta V_{1-2}, \\
U_2 &= 0, \\
U_3 &= \beta V_{2-3}.
\end{aligned} \tag{3.3.8}$$

(3.3.8) 式の因子を加えたハミルトニアンから新しい状態密度を計算し自己無撞着的に層間のポテンシャルの差を決定する。

第4章 計算結果

4.1 グラフェンの量子静電容量

本研究では、第3章で示したコンデンサーを直列に接続した等価回路(図 1.5 (c)) を仮定してグラフェンの量子静電容量を計算した。図 4.1 (a) に単層のグラフェンの量子静電容量と全体の静電容量を示す。図 4.1 (a) において、ゲート電圧が 0 の点で量子静電容量は有限の値をとり、その近傍では全体の静電容量への量子静電容量の寄与が大きいのがわかる。ここで、量子静電容量がゲート電圧が 0 の点で有限の値をとるのは、温度の効果である。グラフェンにかかるポテンシャルが十分小さい時にはグラフェンの量子静電容量はフェルミエネルギーにおける状態密度に比例する [15]。そのため、量子静電容量はゲート電圧が 0 付近では $C_q \ll 1$ で $C_1 \gg C_q, C_2$ となって全体の静電容量は $C_{\text{tot}} = C_q + C_2$ と書け、量子静電容量の寄与が大きくなる。逆に量子静電容量が大きくなると全体の静電容量は一定の値に近づく。図 4.1 (b) に単層のグラフェンのキャリア密度を示す。コンデンサーの電荷量は $Q = C V_q$ と書ける。ゲート電圧が小さい時、全体の静電容量は量子静電容量が支配的になり、グラフェンのフェルミエネルギーにおける状態密度に比例する [15]。フェルミエネルギーはグラフェンのポテンシャル V_q に比例するので、キャリア密度は V_q^2 に比例する様にふるまう。一方、ゲート電圧が大きくなると全体の静電容量は一定に近づくので、キャリア密度は V_q に比例する様にふるまう。図 4.2 に単層のグラフェンの量子静電容量のキャリア密度への依存性を示す。ゲート電圧が小さい時、量子静電容量はキャリア濃度の平方根 $\sqrt{n_{2D}}$ に比例する [9]。ゲート電圧が大きくなると量子静電容量の寄与は小さくなり全体の静電容量は一定に近づく。図 4.3 に不純物の効果を取り込んだ単層のグラフェンの量子静電容量と全体の静電容量を示す。実験値では計算結果と比較して、ゲート電圧 0 [V] の点における量子静電容量の値が 10 倍程度大きい。これは、基板上の不純物の電荷がゲート電圧によって誘起された電荷として考慮されたためと考えられている [9]。ゲート電圧が小さい時、量子静電容量は $\sqrt{n_{2D}}$ に比例する [9]。ここから、不純物のキャリア密度 n_{imp} に対して $C_{\text{imp}} \propto \sqrt{n_{\text{imp}}}$ となる静電容量を考える。そして、不純物の効果を取り込んだキャリア密度を $n = n_0 + n_{\text{imp}}$ とすると、不純物の効果を取り込んだ量子静電容量は

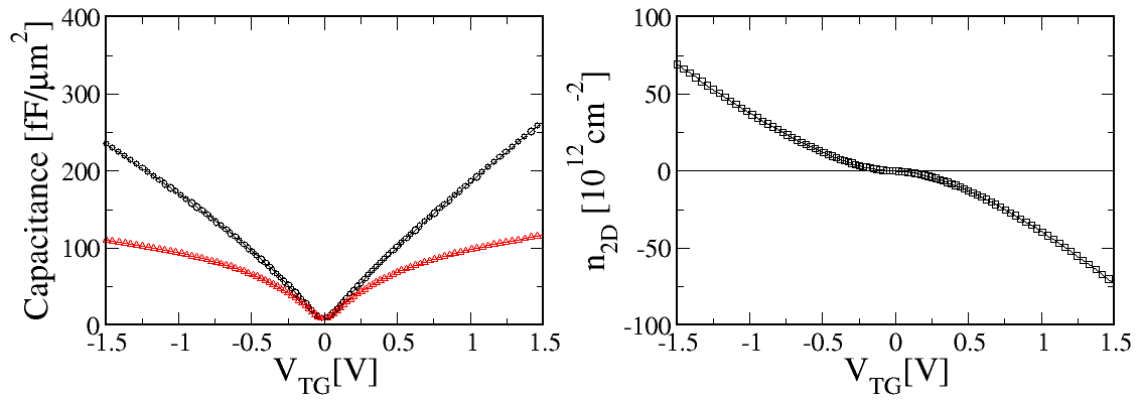


図 4.1: ゲート電圧と (a) グラフェンの量子静電容量 (黒) と全体の静電容量 (赤)、(b) キャリア密度 (黒)。

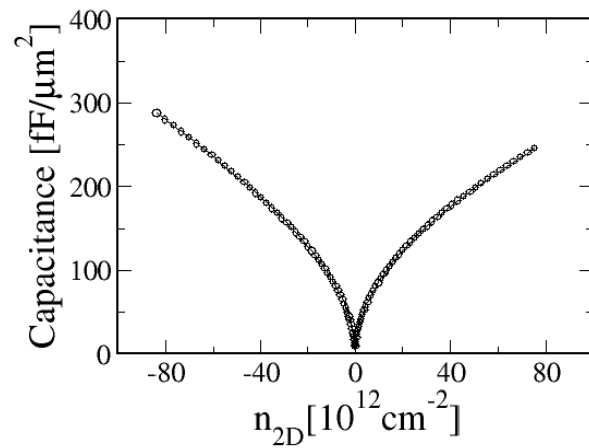


図 4.2: キャリア濃度とグラフェンの量子静電容量 (黒)。キャリア濃度の負の値は電子の、正の値は正孔の濃度に対応している。

$$C_q = \sqrt{C_0^2 + C_{\text{imp}}^2}. \quad (4.1.1)$$

と書ける [9]。図 4.1 (a) と同様な計算を行った結果を C_0 、不純物の効果として $C_{\text{imp}} = 73.2 \text{ [fF}/\mu\text{m}^2]$ を考慮した計算結果を図 4.3 に示す。図 1.7 (c) の実験値と比較するとグラフの勾配を最小値の値などをよく再現している。以降の計算では、積層の仕方に着目しているため、基板の影響は考慮しない。

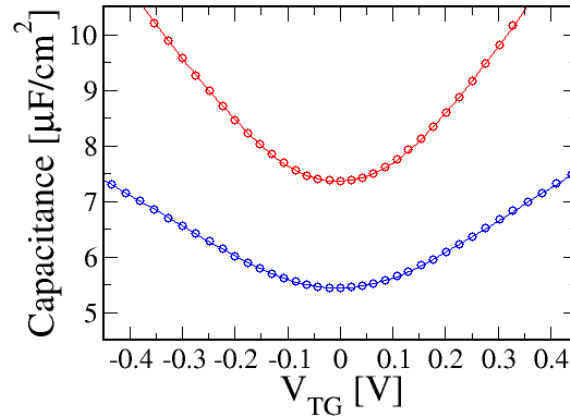


図 4.3: ゲート電圧とグラフェンの量子静電容量 (赤) と全体の静電容量 (青)。不純物の効果 [9] により、ゲート電圧が 0 付近で全体の静電容量への寄与が小さくなっている。

4.2 2層グラフェンの量子静電容量

2層グラフェンの量子静電容量の計算においても単層グラフェンの場合と同様の等価回路を仮定した (図 1.7 (b))。2層グラフェンの場合ゲート電圧の値に対してバンドギャップ U が変化するので第 3 章で示したように自己無撞着的に量子静電容量を求める。

4.2.1 AB-stacking

図 4.4 に AB-stacking の 2層グラフェンの量子静電容量と全体の静電容量を示す。ゲート電圧 0 [V] の点で量子静電容量が最小値をとっており、その値はグラフェンの 5 倍程度になっている。グラフの勾配は最小点から $\pm 200 \text{ [fF}/\mu\text{m}^2]$ とほぼ線形に増加しているが、ゲート電圧 0 [V] の近傍で勾配が大きくなっている。キャリア密度をみると、ゲート電圧 0 [V] の近傍ではゲート電圧に対して 2 次関数的に変化している。しかし、ゲート電圧が大

きくなるとその変化が線形になる。これは、キャリア密度が増加するとキャリア同士の反発によってエネルギーが高くなるため、ゲート電圧によるエネルギーの得が減少し、キャリア密度が増加量が減少するためと考えられる。

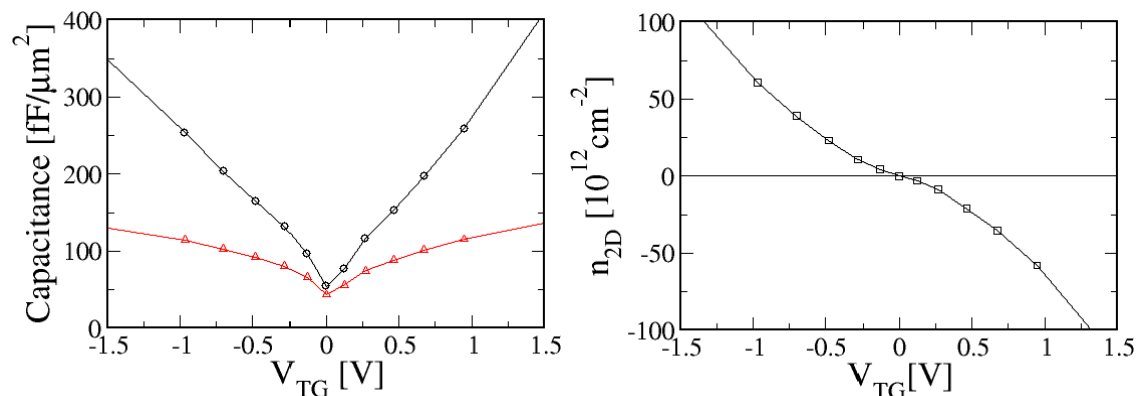


図 4.4: ゲート電圧と AB-stacking の 2 層グラフェンの (a) 量子静電容量 (黒 \circ) と全体の静電容量 (赤 \triangle) と (b) キャリア密度 (黒 \square)。 (b) においてキャリア濃度の負の値は電子の、正の値は正孔の密度に対応している。

4.2.2 AA-stacking

図 4.5 に AA-stacking の 2 層グラフェンの量子静電容量と全体の静電容量を示す。量子静電容量の最小値はゲート電圧 0.2 [V] の点で AB-stacking の 4 倍程度の値をとっており、 C_1 とほぼ等しい。そのため、全体の静電容量もほぼ一定の値をとっており量子静電容量はほとんど影響しない。AB-stacking の量子静電容量とは特にゲート電圧 ± 1 [V] 以下の範囲でグラフの勾配の差が大きくなっており、ゲート電圧 0 [V] の近傍では AA-stacking の量子静電容量はほとんど一定の値をとる。この違いは、(図 2.7) からわかるように状態密度の違いが量子静電容量に影響している。キャリア密度は、ゲート電圧に対してほぼ線形に変化しているが、 ± 0.6 [V] のあたりで傾きが変化しているのは、状態密度の影響だと考えられる。

図 4.6 に AB-stacking と AA-stacking の 2 層グラフェンの積層の仕方の違いによる量子静電容量の違いを示す。積層の仕方の違いによる量子静電容量を見ると、より対称性の高い積層の仕方が量子静電容量が大きくなる。AB-stacking の対称性の崩れた点を特徴付けているのは、B1, B2 間のホッピングパラメーター γ_3 である (図 1.4)。 γ_3 はグラファイトの K 点の周りの 3 回回転対称性をもったタッチングポイントに関するパラメーターである。

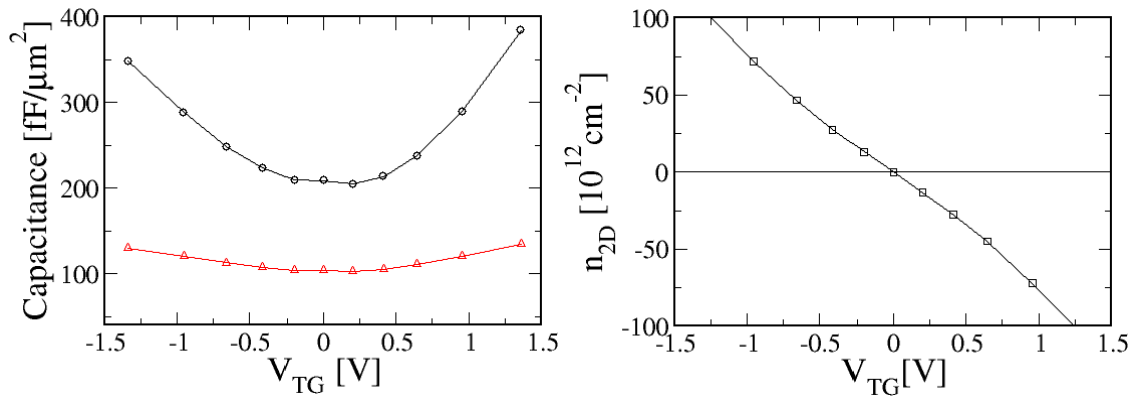


図 4.5: ゲート電圧と AA-stacking の 2 層グラフェンの (a) 量子静電容量 (黒) と全体の静電容量 (赤) と (b) キャリア濃度 (黒) 。

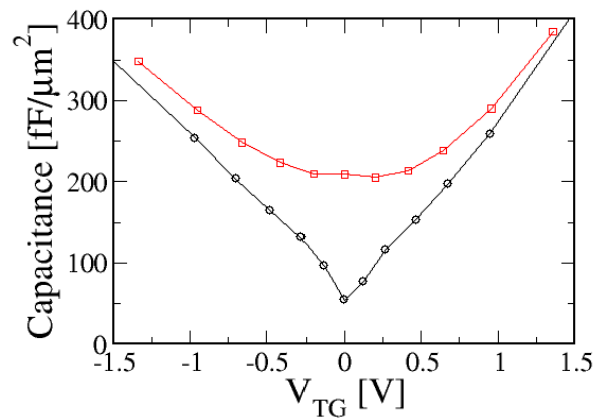


図 4.6: キャリア密度と 2 層グラフェンの量子静電容量の積層の仕方の違いによる比較。、黒 は AB-stacking、赤 は AA-stacking。

4.3 3層グラフェンの量子静電容量

3層グラフェンの場合ゲート電圧の値に対してバンドの重なりが変化する [2] ので第3章で示したように自己無撞着的に量子静電容量を求める。

4.3.1 AB-stacking

図 4.7 に AB-stacking の 3層グラフェンの量子静電容量と全体の静電容量を示す。量子静電容量の最小値はゲート電圧 0.12 [V] の点で単層グラフェンの 3 倍程度の値をとる。この値は 2層グラフェンのものよりも小さい。このことは、2層の場合ゲート電圧によってバンドにギャップが開くことに起因すると考えられる。また、ゲート電圧が 0 [V] ではない点で最小値をとっている点も AA-stacking の 2層グラフェンに類似している。これも、ギャップの有無に関係していると考えられる。

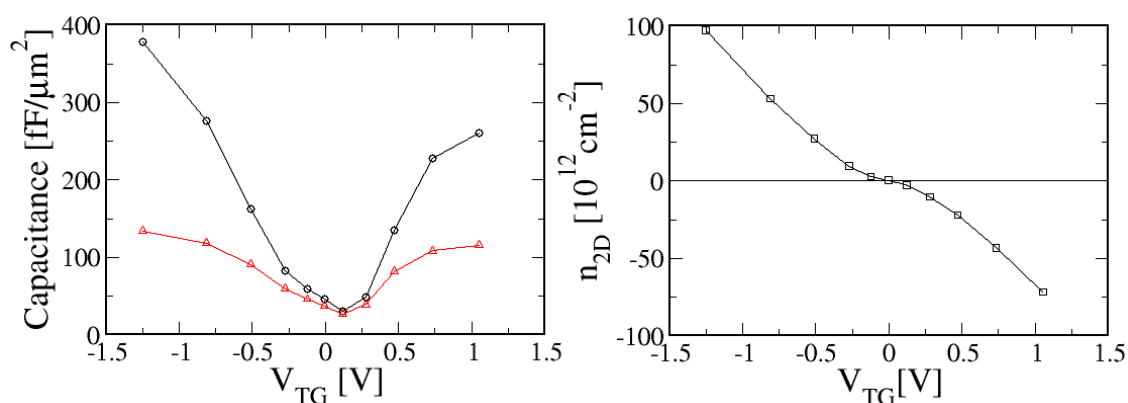


図 4.7: (a) ゲート電圧と AB-stacking の 3層グラフェンの量子静電容量 (黒) と全体の静電容量 (赤) と (b) キャリア密度 (黒) 。

4.3.2 AA-stacking

図 4.8 に AA-stacking の 3層グラフェンの量子静電容量と全体の静電容量を示す。こちらも、2層グラフェンのものよりも小さい量子静電容量の値をとる。

4.3.3 ABC-stacking

図 4.9 に ABC-stacking の 3層グラフェンの量子静電容量と全体の静電容量を示す。ゲート電圧が 0 [V] の点で量子静電容量がピークをもつのがわかる。これは、ゲート電圧が 0 [V]

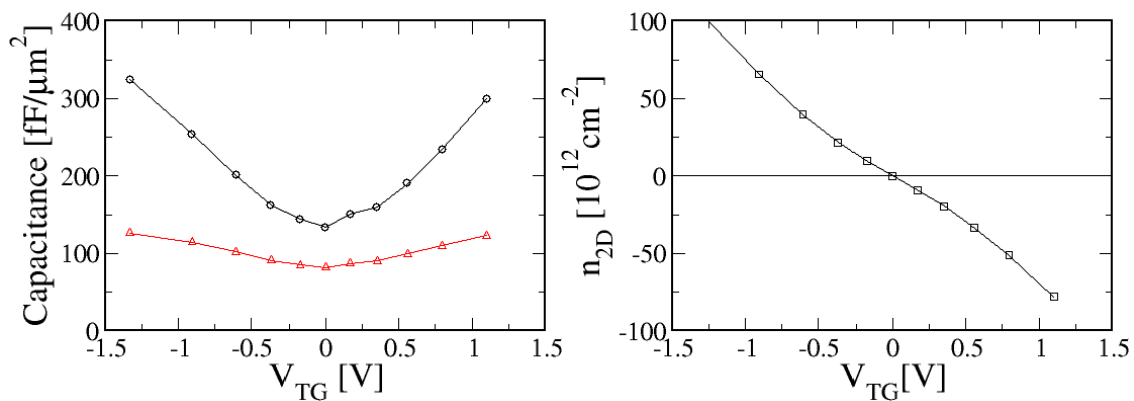


図 4.8: (a) ゲート電圧と AA-stacking の 3 層グラフェンの量子静電容量 (黒) と全体の静電容量 (赤) と (b) キャリア密度 (黒) 。

のとき、ABC-stacking の 3 層グラフェンが状態密度にピークをもつためと考えられる。ゲート電圧が 0 [V] の近傍で暫く量子静電容量が一定の値をとっているのは、ゲート電圧のためにバンドのギャップが開きキャリア数が増加しないためであると考えられる。さらに、ゲート電圧が 0.25 [V] の点で量子静電容量が最小値をとるが、この値は単層のグラフェンの量子静電容量の最小値よりも小さな値である。キャリア密度をみると、バンドギャップのためゲート電圧 0 の近傍でキャリア密度が 0 になる領域がある。

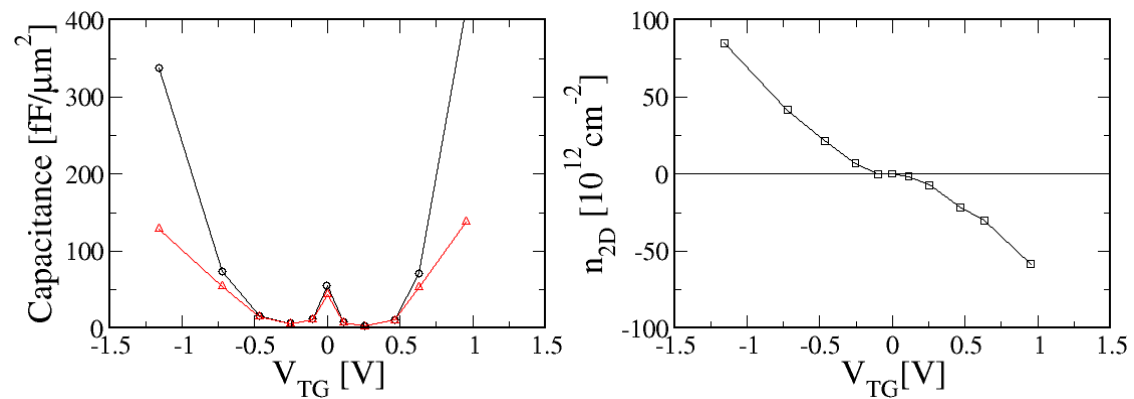


図 4.9: (a) ゲート電圧と ABC-stacking の 2 層グラフェンの量子静電容量 (黒) と全体の静電容量 (赤) と (b) キャリア密度 (黒) 。

図 4.10 に AB-stacking、AA-stacking、ABC-stacking の 3 層グラフェンの積層の仕方の違いによる量子静電容量の違いを示す。量子静電容量は層間の対称性が崩れて、バンドにギャップが開く積層の仕方の方がより小さな値をとる。

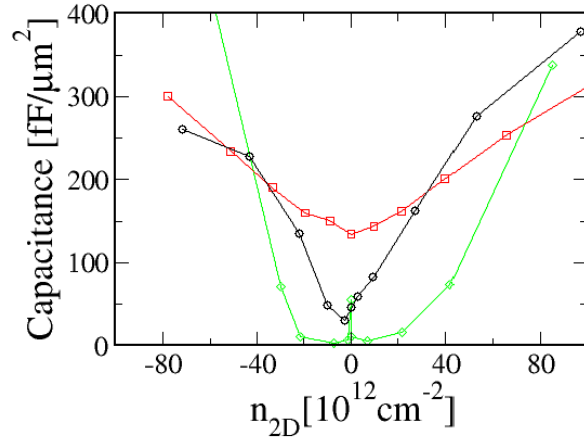


図 4.10: キャリア濃度と3層グラフェンの量子静電容量の積層の仕方の違いによる比較。黒は AB-stacking、赤は AA-stacking、緑は ABC-stacking。

4.4 グラファイト

4.4.1 タッチングポイントの解析解

グラファイトのエネルギー分散は K 点近傍で3重回転対称をもった形をしている。これは、パラメーター γ_3 による効果であることを解析的に示す。 $k_z = 0$ のときハミルトニアン行列は

$$H_{ii}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + \Delta + \gamma_0^2 f_2(\mathbf{k}) + 2\gamma_5 & \gamma_0^1 f_1(\mathbf{k}) + \gamma_0^3 f_3(\mathbf{k}) \\ \gamma_0^1 f_1^*(\mathbf{k}) + \gamma_0^3 f_3^*(\mathbf{k}) & \varepsilon_0 + \gamma_0^2 f_2(\mathbf{k}) + 2\gamma_2 \end{pmatrix}, \quad (4.4.1)$$

$$H_{ij}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 2\gamma_1 & 2\gamma_4 f_1^*(\mathbf{k}) \\ 2\gamma_4 f_1(\mathbf{k}) & 2\gamma_3 f_1(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (4.4.2)$$

と書ける。これをタッチングポイントに関係するパラメーター $\gamma_0^1, \gamma_1, \gamma_3$ 以外のパラメーターと、対角成分の定数項を 0 にする簡単化を行い

$$H'(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_0^1 f_1(\mathbf{k}) & 2\gamma_1 & 0 \\ \gamma_0^1 f_1^*(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 2\gamma_3 f_1(\mathbf{k}) \\ 2\gamma_1 & 0 & 0 & \gamma_0^1 f_1^*(\mathbf{k}) \\ 0 & 2\gamma_3 f_1^*(\mathbf{k}) & \gamma_0^1 f_1(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.4.3)$$

として解析解を考える。

H' について (2.1.10) 式の永年方程式を解くと、4つの解が得られる。そのうち、タッチングポイントに関する2つの解を K 点の周りでテーラー展開すると

$$E_1 = \left[-\sqrt{3} \gamma_3 a k_y + \frac{(2\gamma_3 \gamma_1 - 3\gamma_0^2) a^2 k_y^2}{8\gamma_1} + \dots \right] \quad (4.4.4)$$

$$E_2 = \left[\sqrt{3} \gamma_3 a k_y - \frac{(2\gamma_3 \gamma_1 - 3\gamma_0^2) a^2 k_y^2}{8\gamma_1} + \dots \right] \quad (4.4.5)$$

ここからタッチングポイントは

$$k_y = 0, \frac{8\sqrt{3} \gamma_1 \gamma_3}{(2\gamma_1 \gamma_3 - \gamma_0^2) a} \quad (4.4.6)$$

に現れる。ここで、

$$k_y = \frac{4\sqrt{3}}{\left(1 - \frac{\gamma_0^2}{2\gamma_1 \gamma_3}\right) a} \quad (4.4.7)$$

から、 $\frac{\gamma_0^2}{2\gamma_1 \gamma_3} \gg 1$ なのでタッチングポイントは $k_y < 0$ すなわち $K\Gamma$ 方向に現れる (図 4.4.1 (a))。

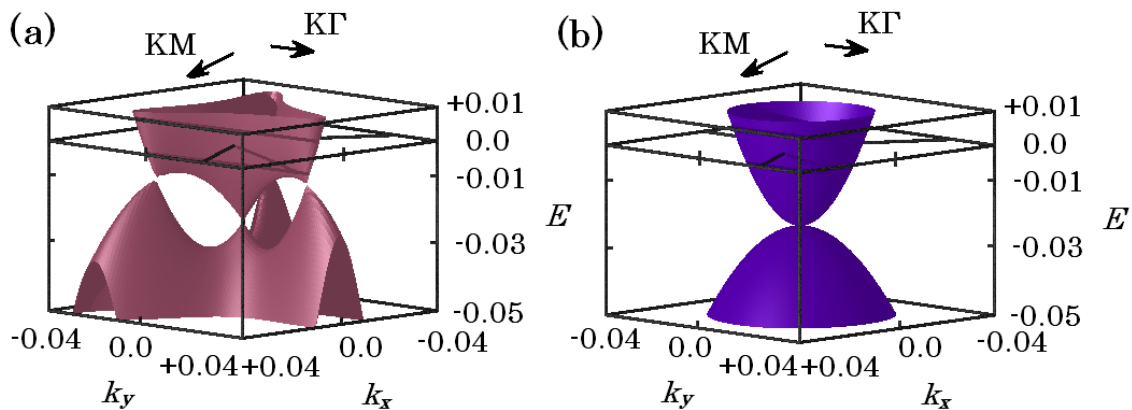


図 4.11: グラファイトの K 点近傍でのエネルギー分散。 k_x 、 k_y はそれぞれ K 点からの距離を表している。(a) は $\gamma_3 \neq 0$ [eV] の場合。(b) は $\gamma_3 = 0$ [eV] の場合。(a) では K 点の周りに 3 つのタッチングポイントが現れているが、(b) では K 点近傍のエネルギー分散は等方的である。

4.4.2 フェルミ面の γ_3 依存性

ここでは、グラファイトのフェルミ面のパラメーター γ_3 への依存性と、フェルミエネルギーを ± 0.03 [eV] の間で変化させた時のキャリアの電子から正孔への相転移の様子を

示す。図 4.4.2 はフェルミエネルギー $E_F = 0$ [eV] のときの (a) ホッピングパラメーター $\gamma_3 = 0.2973$ [eV] と、(b) $\gamma_3 = 0$ [eV] におけるグラファイトのフェルミ面である。(a) ではフェルミ面は K 点を中心に 3 回回転対称性をもった形状に広がっている。一方、(b) では K 点を中心に等方的に広がっている。これは、 γ_3 の効果によってエネルギーバンドが K 点を中心とした 3 回回転対称性をもった形状をとるためである (図 4.4.1 (a))。

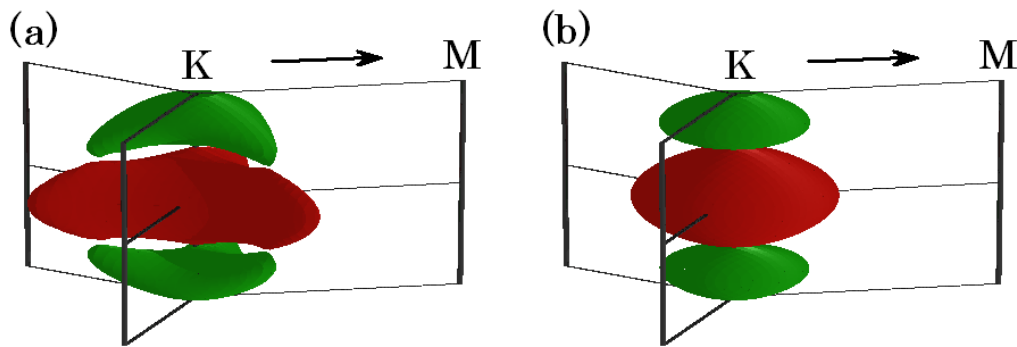


図 4.12: (a) フェルミエネルギー $E_F = 0$ [eV] のときのグラファイトのフェルミ面。(b) はホッピングパラメーター $\gamma_3 = 0$ [eV] の場合。赤い部分は電子の体積、緑の部分は正孔の体積を表している。4.4.1 で述べたタッチングポイントに関するパラメーター γ_3 を考慮しないと、(a) の様なフェルミ面の 3 回回転対称性が現れないことがわかる。

次に、図 4.4.2 にフェルミエネルギーを ± 0.03 [eV] の間で変化させたグラファイトのフェルミ面を示す。グラファイトは半金属の性質を示すが、フェルミエネルギーが ± 0.025 [eV] のところで、キャリアーが電子から正孔 (正孔から電子) へと転移しているのがわかる。図 2.5.2 (b) の KH 軸上のエネルギーバンドにおいて 2 番目と 3 番目のバンド (π_2 - π_3 バンド) が縮退したバンドが ± 0.025 [eV] の所で完全に占有もしくは非占有された状態になるのがわかる。このため、フェルミエネルギーが ± 0.025 [eV] のところで、キャリアーの転移が起こる。

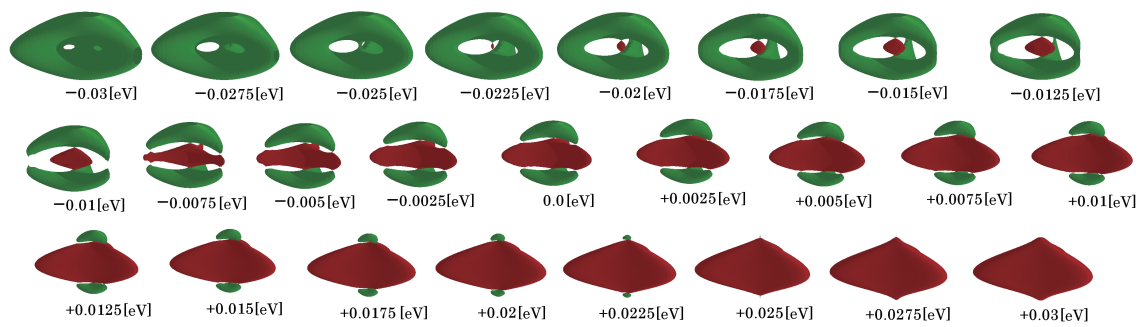


図 4.13: グラファイトのフェルミ面。フェルミエネルギーを ± 0.03 [eV] の間で変化させた。赤い部分は電子の体積、緑の部分は正孔の体積を表している。 ± 0.025 [eV] で電子と正孔のキャリアの相転移が起っている。

第5章 まとめ

5.1 結論

本研究において以下の結論を得た。

量子静電容量は状態密度に強く依存している。2層グラフェンの量子静電容量は AB-stacking と AA-stacking ではゲート電圧が ± 4 [eV] 以下の領域で大きく違いがでており、最小点において $C_{q, \min}^{AB} = \frac{1}{4} C_{q, \min}^{AA}$ となる。3層グラフェンの量子静電容量は同じ積層の仕方の2層グラフェンと比較すると量子静電容量は 55~65% 小さな値をとる。最小点の値をみると $C_{q, \min}^{ABA} = \frac{1}{4} C_{q, \min}^{AAA}$ 、 $C_{q, \min}^{ABC} = \frac{1}{10} C_{q, \min}^{ABA}$ となっている。また、ABC-stacking においてはゲート電圧が 0 [eV] の近傍で単層のグラフェンよりも小さな値をとる。2層、3層グラフェンにおいて積層の仕方による量子静電容量の違いはゲート電圧が 0 [eV] の近傍に現れる。量子静電容量はより対称性の高い積層の仕方の方が大きくなると考えられる。対称性の高い積層の仕方の方がエネルギーバンドがより金属的になり、フェルミエネルギー付近で大きな状態密度をもつ。逆に、対称性の低い積層の仕方の場合、ゲート電圧によりエネルギーバンドにギャップが開き、フェルミエネルギー付近の状態密度が小さくなるため量子静電容量が小さくなる。グラファイトのエネルギーバンドにおいてホッピングパラメーター γ_3 が積層の仕方に関係する。

5.2 今後の課題

本研究においてはグラフェンの量子静電容量の計算の際に基板表面の不純物の効果は特に考慮しなかった。それは、本研究においては特に積層の違いについて注目していたためである。しかし、実験との比較から [9]、2層グラフェンとグラフェンの量子静電容量の振舞いの違いについて理解するためには不純物の効果を考慮するべきだと思われる。また、ゲート電圧に対する状態密度の変化を計算する際、ポアソン方程式の境界条件として各層の電荷は一律に分布しているとして計算を行った。しかし、グラフェンの π 電子を考えると電荷の分布は $2p_z$ 軌道を考慮した分布であると考えた方が妥当であると思われる。従って、これらの項目を考慮することが今後の課題である。

参考文献

- [1] Mobility extraction and quantum capacitance impact in high performance graphene field-effect transistor devices. In *Electron Devices Meeting .2008.IEDM.2008.IEEE International*, 2008.
- [2] M.F.Craciun S.Russo M.Yamamoto J.B.Oostinga A.F.Morpurgo and S.Tarucha. Tri-layer graphene is a semimetal with a gate-tunable band overlap. *Nature Nanotech*, Vol. 4, pp. 383–388, 2009.
- [3] J.Rath A.J.Freeman. Generalized magnetic susceptibilities in metals: Application of the analytic tetrahedron linear energy method to sc. *Phys. Rev. B*, Vol. 11, p. 2109, 1975.
- [4] D. L. John L. C. Castro and D. L. Pulfrey. Quantum capacitance in nanoscale device modeling. *J. Appl. Phys.*, Vol. 96, p. 5180, 2004.
- [5] K.S.Novoselov et al. Electric field effect in atomically thin carbon film. *Science*, Vol. 306, p. 666, 2004.
- [6] Lei Liao Yung-Chen Lin Mibgqiang Bao Rui Cheng Jingwei Bai Yuan Liu Yongquan Qu Kang L. Wang Yu Huang and Xiangfeng Duan. High-speed graphene transistors with a self-alignes nanowire gate. *Nature*, Vol. 467, pp. 305–308, 2010.
- [7] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [8] J.H. デイヴィス. 低次元半導体の物理. シュプリンガー・フェアラーク東京, 2004.
- [9] J.Xia F.Chen J.Li and N.Tao. Measurement of the quantum capacitance of graphene. *Nature Nanotech*, Vol. 4, pp. 505–509, 2009.
- [10] Serge Luryi. Quantum capacitance devices. *Appl. Phys. Lett*, Vol. 52, p. 501, 1988.

- [11] A.Grüneis C. Attaccalite L. Wirtz H. Shiozawa R. Saito T. Pichler and A. Rubio. Tight-binding description of the quasiparticle dispersion of graphite and few-layer graphene. *Phys. Rev. B*, Vol. 78, p. 205425, 2008.
- [12] H.W.Kroto J.R.Heath S.C.O'Brien R.F.Curl and R.E.Smalley. C_{60} buckminsterfulleren. *Nature*, Vol. 318, p. 162163, 1985.
- [13] Paola Gava Michele Lazzeri A. Marco Saitta and Francesco Mauri. Ab initio study of gap opening and screening effects in gated bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, Vol. 79, p. 165431, 2009.
- [14] Yuanbo Zhang Tsung-Ta Tang Caglar Girit Zhao Hao Michael C. Martin Alex Zettl Michael F. Crommie Y.Ron Shen and Feng Wang. Direct observation o a widely tunable banddgap in bilayer graphene. *Nature*, Vol. 459, p. 820, 2004.
- [15] Tian Fang Aniruddha Konar Huili Xing and Debdeep Jena. Carrier statistics and quantum capacitence of graphene sheets and ribbons. *Appl. Phys. Lett*, Vol. 91, p. 092109, 2007.
- [16] J.T.Ye M.F.Craciun M.Koshino S.Russo S.Inoue H.T.Yuan H.Shimotani A.F.Morpurgo Y.Iwasa. Accessing the transport propaties of graphene and its multi-layers at high carrier density. *arXiv*, Vol. 1010, p. 4679v1, 2010.
- [17] Inanc Meric Melindad Y.Han Andrea F. young Barbaros Ozyilmaz Philp Kim and Kenneth L. Shepard. Current saturation in zero-bandgap.top-gated graphene field-effect transisters. *Nature Nanotech*, Vol. 3, pp. 654–659, 2008.
- [18] 大槻義彦 (編) . 物理学最前線 7. 共立出版株式会社, 1984.
- [19] 藤原毅夫. 固体電子構造 - 物質設計の基礎 - . 朝倉書店, 1999.
- [20] 齋藤理一郎. 現代物理学 [基礎シリーズ] 基礎固体物性. 朝倉書店, 2009.

発表実績

研究会発表

1. **T. Eguchi**

Quantum capacitance of graphene

蔵王研究会 (新世代研究会)

山形蔵王たかみや瑠璃倶楽リゾート 平成 21 年 7 月 21 日 ~ 22 日

学会発表

1. **T. Eguchi, K. Sato, R. Saito**

Quantum capacitance of mono- bi- and tri-layer graphene with different stacking orders

第 40 回記念フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム

名城大学 平成 22 年 3 月 8 日 ~ 10 日 (予定)

付録A プログラム

本付録では本論文で用いたプログラムについて述べる。まず、A.1ではタイトバインディング法で n 層グラフェンのエネルギー分散を計算するプログラムについて述べる。次に、A.2ではテトラヘドロン法で n 層グラフェンの状態密度を計算するプログラムについて述べる。

A.1 n 層グラフェンのエネルギー分散

flg2.f n 層グラフェンのエネルギー分散をタイトバインディング法で計算するプログラム

保存場所 /home/students/eguchi/for/fl-graphene/

```

c
c flg2.f 《ソースコード》
c
c a program calculate pi-pi* band of N layer graphene
c
c input : param.gra
c
c output : flg2.dat
c
c 2009.10.23 by eguchi
c 2009.12.9 edited by eguchi
c
c #####
c
c キーボードから入力された層数をサブルーチン eigen に送って
c
c 固有エネルギーを計算させる。
c
c 入力
c     m : 層数
c
c #####

      implicit complex*16(z)
      implicit real*8(a-h,o-y)
c read a number of layer
      write(*,*)'number of layer ='

```

```

      read(5,*)m
c this program calculate for eigen energy along
c with high symmetrical line M-G-K-M .
c
c   number of mesh in M-G is 'img'
c   number of mesh in G-K is 'igk'
c   number of mesh in K-M is 'ikm'
c   total number of mesh is 'itot'
c
      igm = 426
      ikg = 501
      imk = 251
      itot = (igm-1)+(ikg-1)+(imk-1)+1
c
      call eigen(m,igm,ikg,imk,itot)
c
      end
c
#####
c
      subroutine eigen(m,igm,ikg,imk,itot)
c
#####
c   各点における固有エネルギーを計算するサブルーチン。
c
c   入力
c     m : 層数
c     igm,ikg,imk : 各点間の k 点の数
c     itot : k 点の総数
c     パラメーターファイル param.gra から
c     g01~g03,g1~g5,s0~s2 : 飛び移り行列要素、重なり行列要素
c     e0 : オンサイトエネルギー
c     dg : ドープによる因子
c     ag : 格子定数
c     cg : 層間距離
c     (参照 : Phys.Rev.B78,205425(2008))
c
c   主要変数
c     h : ハミルトニアン行列
c     s : 重なり行列
c     e : 各点での固有エネルギー
c     xkx,xky,xkz : 波数
c     en : 全エネルギーバンド
c
c   サブルーチン zhegv は行列の対角化を行う lapack のサブルーチン
c
c   出力
c     flg2.dat : 考えている軸上でのエネルギーバンドを出力
c
#####
      implicit complex*16(z)
      implicit real*8(a-h,o-y)

```



```
parameter(pi=3.1415926535d0)
real*8 e(2*m),xkx(itot),xky(itot),xkz(itot)
real*8 work(6*m-1),rwork(6*m-1)
real*8 en(2*m,itot)
complex*16 h(2*m,2*m),s(2*m,2*m),fk1,fk2,fk3

c
write(*,*)igm,ikg,imk,itot
c
n=2*m
n2=(3*n)-1
zi=(0.0d0, 1.0d0)
sq3=sqrt(3.0d0)
c read the parameter
open(55,file='param.gra')
read(55,*)g01,g1,s0,s1,ag,cg
read(55,*)g3,g4
read(55,*)g02,g03,s2,s3,e0,dg
read(55,*)g2,g5
close(55,status='keep')
c initialization of eignvalue matrix
do j=1,itot
do i=1,n
en(i,j) = 0.0d0
end do
end do
c produce k-vector
isum = 0
c M-G
do j=1,igm
isum=isum+1
xkx(isum)=2.0d0*pi/(sq3)*float(igm-j)/float(igm-1)
xky(isum)=0.0d0
xkz(isum)=0.0d0
end do
c G-K
do j=1,ikg-1
isum=isum+1
xkx(isum)=0.0d0
xky(isum)=4.0d0*pi/(3.0d0)*float(j)/float(ikg-1)
xkz(isum)=0.0d0
end do
c K-M
do j=1,imk-1
isum=isum+1
xkx(isum)=0.0d0
xky(isum)=4.0d0*pi/(3.0d0)
& + 2.0d0*pi/(3.0d0)*float(j)/float(imk-1)
xkz(isum)=0.0d0
end do
c produce hamiltonian and overlap matrix
do j=1,isum
c initialization of matrix
do k=1,n
do i=1,n
```

```

      h(i,k)=(0.0d0,0.0d0)
      s(i,k)=(0.0d0,0.0d0)
      end do
    end do
c fk1 for first neighbour
      fk1 = exp(zi*xkx(j)/sq3)+2.0d0*exp((-zi)*xkx(j)/(2.0d0*sq3))
      &      *cos(xky(j)/2.0d0)
c fk2 for second neighbour
      fk2 = 2.0d0*cos(xky(j))
      &      + 4.0d0*cos(sq3*xkx(j)/2.0d0)*cos(xky(j)/2.0d0)
c fk3 for third neighbour
      fk3 = exp((-zi)*2.0d0*xkx(j)/sq3)
      &      + 2.0d0*exp(zi*xkx(j)/sq3)*cos(xky(j))
c
      do i=1,m
c
      iq = (1-(-1)**i)/2
c
      if(m == 1)then
        h(2*i-1,2*i-1) = e0 + g02*fk2
      else
        h(2*i-1,2*i-1) = e0 + dg + g02*fk2
      end if
      h(2*i-1,2*i) = float(iq)*(g01*fk1 + g03*fk3)
      &      + float(1-iq)*conjg(g01*fk1 + g03*fk3)
      h(2*i,2*i) = e0 + g02*fk2
c
      if (i+1 <= m)then
        h(2*i-1,2*(i+1)-1) = g1
        h(2*i-1,2*(i+1)) = g4*(float(iq)*conjg(fk1) + float(1-iq)*fk1)
        h(2*i,2*(i+1)-1) = h(2*i-1,2*(i+1))
        h(2*i,2*(i+1)) = g3*(float(iq)*fk1 + float(1-iq)*conjg(fk1))
      end if
c
      if (i+2 <= m)then
        h(2*i-1,2*(i+2)-1) = g5
        h(2*i-1,2*(i+2)) = (0.0d0,0.0d0)
        h(2*i,2*(i+2)-1) = h(2*i-1,2*(i+2))
        h(2*i,2*(i+2)) = g2
      end if
c
      s(2*i-1,2*i-1) = (1.0d0, 0.0d0) + s2*fk2
      s(2*i-1,2*i) = float(iq)*(s0*fk1 + s3*fk3)
      &      + float(1-iq)*conjg(s0*fk1 + s3*fk3)
      s(2*i,2*i) = s(2*i-1,2*i-1)
c
      end do
c
      call zhegv(1,'N','U',n,h,n,s,n,e,work,n2,rwork,info)
c
      do i=1,n
        en(i,j) = e(i)
      end do
c

```

```

        end do
c output
        open(66,file='flg2.dat')
        do j=1,n
        do i=1,isum
        write(66,30)i,en(j,i)
        end do
        if (j < n)then
        write(66,*)'&'
        end if
        end do
        close(66)
c
30  format(i4,2x,f10.5)
40  format(f10.5)
50  format(f10.5,2x,f10.5)
c
        return
c
        end
c
c #####

```

A.2 n層グラフェンの状態密度

flg3-3.f n層グラフェンの状態密度をテトラヘドロン法で計算するプログラム
 保存場所 /home/students/eguchi/for/fl-graphene/

```

c
c flg3-3.f 《ソースコード》
c
c a program calculate density of state of N layer graphene
c
c with tetrahedron method
c
c by eguchi 2010.10.8
c
c #####
c
c キーボードから入力された層数をサブルーチン calband に送って
c
c 状態密度を計算させる。
c
c 入力
c     m: 層数
c     パラメーターファイル param.gra から
c     ag : 格子定数
c     cg : 層間距離
c
c #####
c

```

```

        implicit complex*16(z)
        implicit real*8(a-h,o-y)
        implicit integer*8(i-n)
        parameter(pi=3.1415926535d0)
c read a number of layer
        write(*,*)'number of layer ='
        read(5,*)m
c read parameter
        open(55,file='param.gra')
        read(55,*)g01,g1,s0,s1,ag,cg
        close(55,status='keep')

c
        sq3=sqrt(3.0d0)
c 'n' is number of band
        n = 2*m

c
        isepa = 201
        itot = 331
c make be same length 'kx'mesh and 'ky'mesh
        xmaxkx = 4.0d0*pi/(sq3*ag)
        xminkx = 0.0d0

c
        xmaxky = 2.0d0*pi/ag
        xminky = 0.0d0

c
        isepax = int(itot*(xmaxkx - xminkx))
        isepay = int(itot*(xmaxky - xminky))

c
        call calband(m,n,isepax,isepay,isepa,itot)

c
        end

c
c #####
c
        subroutine calband(m,nband,isepax,isepay,isepa,itot)
c
c #####
c
c 状態密度を計算するサブルーチン。
c
c 入力
c   m : 層数
c   nband : バンド数
c   isepax : kx 軸のメッシュの刻み数
c   isepay : ky 軸のメッシュの刻み数
c   isepa : エネルギーのメッシュの刻み数
c   itot : メッシュの刻み数に関するパラメーター
c
c 主要変数
c   emin : 状態密度を計算するエネルギーの最小値
c   emax : 状態密度を計算するエネルギーの最大値
c   de : エネルギーの刻み幅
c   xmaxkx : 固有エネルギーを計算する k 点の kx 成分の最大値
c   xminkx : 固有エネルギーを計算する k 点の kx 成分の最小値

```

```

c          dkx : kx の刻み幅
c          xmaxky : 固有エネルギーを計算する k 点の ky 成分の最大値
c          xminky : 固有エネルギーを計算する k 点の ky 成分の最小値
c          dky : ky の刻み幅
c          dos : 状態密度
c
c 出力
c          sum : 状態密度の積分値
c          comp : 状態密度の積分値と理論値の比較
c          flg3-3.dat : 考えているエネルギー領域での状態密度を出力
c
c #####

implicit complex*16(z)
implicit real*8(a-h,o-y)
implicit integer*8(i-n)
parameter(pi=3.1415926535d0)
real*8 en(nband),xk(3)
real*8 ento(nabnd,isepax,isepay)
real*8 ent(2,3),xkt(2,3,2)
real*8 xen(3),xxk(3,2)
real*8 xenin(3),xxkin(3,2)
real*8 dos(isepa)
c read parameter
open(55,file='param.gra')
read(55,*)g01,g1,s0,s1,ag,cg
close(55,status='keep')
c define some constant values
nb = nband
nl = m
isx = isepax
isy = isepay
it = itot
is = isepa
sq3 = sqrt(3.0d0)
c mesh of energy
emin = -10.0d0
emax = 15.0d0
de = (emax - emin)/float(isepa)
c mesh of k-vector
xmaxkx = 4.0d0*pi/(sq3*ag)
xminkx = 0.0d0
dkx = (xmaxkx - xminkx)/float(isepax-1)
xmaxky = 2.0d0*pi/ag
xminky = 0.0d0
dky = (xmaxky - xminky)/float(isepay-1)
c calculate eigen value against all k-point on mesh
write(*,*)'caleig start'
do j=1,isepay
do i=1,isepax
c
xk(1) = dkx*float(i-1)
xk(2) = dky*float(j-1)
xk(3) = 0.0d0

```

```
c
    call caleig(xk,en,nl,nb)
    do iband=1,nband
    ento(iband,i,j) = en(iband)
    end do
c
    end do
    end do
c
    write(*,*)'caleig fin'
c initialization 'dos'
    do i=1,isepa
    dos(i) = 0.0d0
    end do
c
    write(*,*)'caldos start'
c
    do iband=1,nband
c
        ddd = float(iband)/float(nband)*100d0
        write(*,70)ddd,'% fin'
c
        do j=1,isepay-1
        do i=1,isepax-1
c generate 2 triangles
            call gen2tri(xkt,ent,dkx,dky,nb,lsx,lsy,iband,i,j,ento)
c
            do l=1,2
c
                do li=1,3
                do lj=1,2
                    xxk(li,lj) = xkt(l,li,lj)
                end do
                xen(li) = ent(l,li)
            end do
c to sequence from maximum eigen value
            call sequ(xen,xxk,xenin,xxkin)
c to calculate absrut of 'b'vector
            call calb(xenin,xxkin,absb)
c to calculate density of state for one triangle
            call caldosa(xenin,xxkin,absb,dos,emin,emax,is)
c
        end do
c
    end do
    end do
c
    end do
c
    write(*,*)'caldos fin'
c output
    write(*,*)'go output'
c calculate integration of DOS
    do i=1,isepa,2
```

```

        sum = sum + (dos(i) + 4.0d0*dos(i+1) + dos(i+2))/3.0d0*de
    end do
    write(*,*)'sum=',sum
c compare with number of band
    comp = 2.0d0*float(nband)/sum
    write(*,*)'comp=',comp
c
    open(66,file='flg3-3.dat')
    do i=1,isepa
        ue = emin + de*float(i-1)
        write(66,50)ue,dos(i)
    end do
    close(66)
c
50  format(f10.5,2x,f10.5)
60  format(a8,2x,f10.5,2x,f10.5,2x,f10.5)
70  format(f6.2,a5)
c
    end
c
c #####
c
    subroutine caleig(xk,e,m,n)
c #####
c
c 各 k 点における固有エネルギーを計算するサブルーチン。
c
c 入力
c   xk : k 点の座標
c   m : 層数
c   n : バンド数
c   パラメーターファイル param.gra から
c   g01~g03,g1~g5,s0~s2 : 飛び移り行列要素、重なり行列要素
c   e0 : オンサイトエネルギー
c   dg : ドープによる因子
c   ag : 格子定数
c   cg : 層間距離
c   (参照 : Phys.Rev.B78,205425(2008))
c
c 主要変数
c   h : ハミルトニアン行列
c   s : 重なり行列
c
c サブルーチン zhegv は行列の対角化を行う lapack のサブルーチン
c
c 出力
c   e : 固有エネルギー
c
c #####
    implicit complex*16(z)
    implicit real*8(a-h,o-y)
    implicit integer*4(i-n)
    parameter(pi=3.1415926535d0)

```

```

real*8 e(n),xk(3)
real*8 work(3*n-1),rwork(3*n-1)
complex*16 h(n,n),s(n,n),fk1,fk2,fk3
c
  n1 = n
  n2=(3*n)-1
  zi=(0.0d0, 1.0d0)
  sq3=sqrt(3.0d0)
c read the parameter
  open(55,file='param.gra')
  read(55,*)g01,g1,s0,s1,ag,cg
  read(55,*)g3,g4
  read(55,*)g02,g03,s2,s3,e0,dg
  read(55,*)g2,g5
  close(55,status='keep')
c initialization of matrix
  do k=1,n
    do i=1,n
      h(i,k)=(0.0d0,0.0d0)
      s(i,k)=(0.0d0,0.0d0)
    end do
  end do
c fk1 for first neighbour
  fk1 = exp(zi*xk(1)*ag/sq3)+2.0d0*exp((-zi)*xk(1)*ag/(2.0d0*sq3))
  &      *cos(xk(2)*ag/2.0d0)
c fk2 for second neighbour
  fk2 = 2.0d0*cos(xk(2)*ag)
  &      + 4.0d0*cos(sq3*xk(1)*ag/2.0d0)*cos(xk(2)*ag/2.0d0)
c fk3 for third neighbour
  fk3 = exp((-zi)*2.0d0*xk(1)*ag/sq3)
  &      + 2.0d0*exp(zi*xk(1)*ag/sq3)*cos(xk(2)*ag)
c
  do i=1,m
c
  iq = int((1-(-1)**i)/2)
c
  if(m == 1)then
    h(2*i-1,2*i-1) = e0 + g02*fk2
  else
    h(2*i-1,2*i-1) = e0 + dg + g02*fk2
  end if
  h(2*i-1,2*i) = float(iq)*(g01*fk1 + g03*fk3)
  &      + float(1-iq)*conjg(g01*fk1 + g03*fk3)
  h(2*i,2*i) = e0 + g02*fk2
c
  if (i+1 <= m)then
    h(2*i-1,2*(i+1)-1) = g1
    h(2*i-1,2*(i+1)) = g4*(float(iq)*conjg(fk1) + float(1-iq)*fk1)
    h(2*i,2*(i+1)-1) = h(2*i-1,2*(i+1))
    h(2*i,2*(i+1)) = g3*(float(iq)*fk1 + float(1-iq)*conjg(fk1))
  end if
c
  if (i+2 <= m)then
    h(2*i-1,2*(i+2)-1) = g5

```



```

h(2*i-1,2*(i+2)) = (0.0d0,0.0d0)
h(2*i,2*(i+2)-1) = h(2*i-1,2*(i+2))
h(2*i,2*(i+2)) = g2
end if
c
s(2*i-1,2*i-1) = (1.0d0, 0.0d0) + s2*fk2
s(2*i-1,2*i) = float(iq)*(s0*fk1 + s3*fk3)
& + float(1-iq)*conjg(s0*fk1 + s3*fk3)
s(2*i,2*i) = s(2*i-1,2*i-1)
c
end do
c
call zhegv(1,'N','U',n1,h,n1,s,n1,e,work,n2,rwork,info)
c
return
c
end
c
c #####
c
subroutine gen2tri(xkt,ent,dkx,dky,nband
&,isepax,isepay,iband,i,j,ento)
c
c #####
c
c メッシュで分割された四角形を2つの三角形に分割するサブルーチン。
c
c 入力
c
c dkx : kx の刻み幅
c dky : ky の刻み幅
c nband : バンド数
c isepax : kx 軸のメッシュの刻み数
c isepay : ky 軸のメッシュの刻み数
c iband : エネルギーバンドを指定するパラメーター
c i,j : 分割された四角形を指定するパラメーター
c ento : 全 k 点における固有エネルギー
c
c 主要変数
c
c 出力
c
c xkt : 三角形の各頂点の座標
c ent : 三角形の各頂点におけるエネルギー
c
c #####
c
implicit complex*16(z)
implicit real*8(a-h,o-y)
implicit integer*8(i-n)
real*8 xkt(2,3,2),ent(2,3)
real*8 ento(nband,isepax,isepay)
c pattern 1
xkt(1,1,1) = dkx*float(i-1)
xkt(1,1,2) = dky*float(j-1)
ent(1,1) = ento(iband,i,j)
c

```

```

      xkt(1,2,1) = dkx*float(i)
      xkt(1,2,2) = dky*float(j-1)
      ent(1,2) = ento(iband,i+1,j)
c
      xkt(1,3,1) = dkx*float(i-1)
      xkt(1,3,2) = dky*float(j)
      ent(1,3) = ento(iband,i,j+1)
c pattern 2
      xkt(2,1,1) = dkx*float(i)
      xkt(2,1,2) = dky*float(j-1)
      ent(2,1) = ento(iband,i+1,j)
c
      xkt(2,2,1) = dkx*float(i-1)
      xkt(2,2,2) = dky*float(j)
      ent(2,2) = ento(iband,i,j+1)
c
      xkt(2,3,1) = dkx*float(i)
      xkt(2,3,2) = dky*float(j)
      ent(2,3) = ento(iband,i+1,j+1)
c
      return
c
      end
c
c #####
c
      subroutine sequ(en,xk,ec,xkc)
c
c #####
c
c エネルギーが大きい物から順に E1,E2,E3 と並べるサブルーチン。
c
c 入力
c   en : 三角形の各頂点におけるエネルギー
c   xk : 三角形の各頂点の座標
c
c 主要変数
c
c 出力
c   ec : 並べ換えられた三角形の各頂点におけるエネルギー
c        ec(1) > ec(2) > ec(3) となっている
c   xkc : 並べ換えられた三角形の各頂点の座標
c
c #####
      implicit complex*16(z)
      implicit real*8(a-h,o-y)
      implicit integer*8(i-n)
      real*8 en(3),ec(3),xk(3,2),xkc(3,2),xmaxk(2)
c
      do i=1,3
         ec(i) = en(i)
      do j=1,2
         xkc(i,j) = xk(i,j)
      end do

```

```

        end do
c
do i=1,3
  xmax = ec(i)
do l=1,2
  xmaxk(l) = xkc(i,l)
end do
  maxi = i
do j=i+1,3
  if(ec(j) > xmax )then
    xmax = ec(j)
    do l=1,2
      xmaxk(l) = xkc(j,l)
    end do
    maxi = j
  end if
end do
  if(maxi /= i)then
    ec(maxi) = ec(i)
    ec(i) = xmax
    do l=1,2
      xkc(maxi,l) = xkc(i,l)
      xkc(i,l) = xmaxk(l)
    end do
  end if
end do
c
return
c
end
c
c #####
c
c   subroutine calb(xenin,xxkin,absb)
c
c #####
c
c   微小三角形における|b|を計算するサブルーチン。
c
c   入力
c     xenin : 三角形の各頂点におけるエネルギー
c     xxkin : 三角形の各頂点の座標
c
c   主要変数
c     xk13 : k_1' ベクトル
c     xk23 : k_2' ベクトル
c     xk4  : k_3' ベクトル
c     r3d  : 3次元の r ベクトル
c     r2d  : 2次元の r ベクトル
c     b    : b ベクトル
c
c   出力
c     absb : |b|の値
c

```

```

c #####
c implicit complex*16(z)
c implicit real*8(a-h,o-y)
c implicit integer*8(i-n)
c real*8 xenin(3),xxkin(3,2)
c real*8 xk13(3),xk23(3),xk4(3)
c real*8 r3d(2,3),r2d(2,2),b(3)
c
c do i=1,2
c   xk13(i) = xxkin(1,i) - xxkin(3,i)
c   xk23(i) = xxkin(2,i) - xxkin(3,i)
c   xk4(i) = 0.0d0
c end do
c
c   xk13(3) = 0.0d0
c   xk23(3) = 0.0d0
c   xk4(3) = 1.0d0
c
c   xk1234 = xk13(1)*(xk23(2)*xk4(3) - xk4(2)*xk23(3))
c &         + xk13(2)*(xk23(3)*xk4(1) - xk4(3)*xk23(1))
c &         + xk13(3)*(xk23(1)*xk4(2) - xk4(1)*xk23(2))
c
c   r3d(1,1) = (xk23(2)*xk4(3) - xk4(2)*xk23(3))/xk1234
c   r3d(1,2) = (xk23(3)*xk4(1) - xk4(3)*xk23(1))/xk1234
c   r3d(1,3) = (xk23(1)*xk4(2) - xk4(1)*xk23(2))/xk1234
c
c   r3d(2,1) = (xk4(2)*xk13(3) - xk13(2)*xk4(3))/xk1234
c   r3d(2,2) = (xk4(3)*xk13(1) - xk13(3)*xk4(1))/xk1234
c   r3d(2,3) = (xk4(1)*xk13(2) - xk13(1)*xk4(2))/xk1234
c
c   r2d(1,1) = r3d(1,1)
c   r2d(1,2) = r3d(1,2)
c
c   r2d(2,1) = r3d(2,1)
c   r2d(2,2) = r3d(2,2)
c
c do i=1,2
c   b(i) = (xenin(1) - xenin(3))*r2d(1,i)
c &       + (xenin(2) - xenin(3))*r2d(2,i)
c end do
c
c   absb = sqrt(b(1)**2 + b(2)**2)
c
c   return
c
c   end
c
c #####
c
c   subroutine caldosa(xenin,xxkin,absb,dos,emin,emax,isepa)
c
c #####
c
c   各微小三角形における状態密度への寄与を計算するサブルーチン。

```

```

c
c 入力
c   xenin : 三角形の各頂点におけるエネルギー
c   xxkin : 三角形の各頂点の座標
c   absb  : |b|の値
c   emin  : 状態密度を計算するエネルギーの最小値
c   emax  : 状態密度を計算するエネルギーの最大値
c   isepa : エネルギーのメッシュの刻み数
c
c 主要変数
c   ecp  : 着目するエネルギー
c   xkout : エネルギーが ecp である k 空間中の直線が微小な
c           三角形を横切る座標
c   ibeg : 微小三角形中の最小エネルギーからくる do ループを
c           開始する点
c   ifin : 微小三角形中の最大エネルギーからくる do ループを
c           終了する点
c   dl   : 微小三角形内のエネルギーが ecp である線分の長さ
c
c 出力
c   dos  : 状態密度
c
c #####
c
c   implicit complex*16(z)
c   implicit real*8(a-h,o-y)
c   implicit integer*8(i-n)
c   parameter(pi=3.1415926535d0)
c   real*8 xenin(3),xxkin(3,2),dos(isepa)
c   real*8 xkout(3,2)
c   sq3 = sqrt(3.0d0)
c   ag = 2.46d0
c 'omega' is UnitCell-volum
c   omega = sq3/2.0d0*ag**2
c   de = (emax - emin)/float(isepa-1)
c to consider only few energy in small triangle
c   ibeg = int((xenin(3)-emin)/de) - 1
c   ifin = int((xenin(1)-emin)/de) + 1
c
c   do i=ibeg,ifin
c     do i=1,isepa
c       ecp = emin + de*float(i-1)
c for en(3) <= ecp < en(2)
c   if(xenin(3) <= ecp .and. ecp < xenin(2))then
c     d = (ecp - xenin(3))/(xenin(1) - xenin(3))
c     do j=1,2
c       xkout(1,j)=d*(xxkin(1,j) - xxkin(3,j)) + xxkin(3,j)
c     end do
c     d = (ecp - xenin(3))/(xenin(2) - xenin(3))
c     do j=1,2
c       xkout(2,j)=d*(xxkin(2,j) - xxkin(3,j)) + xxkin(3,j)
c     end do
c
c     dl = sqrt((xkout(1,1) - xkout(2,1))**2

```

```
      &          + (xkout(1,2) - xkout(2,2))**2)
      dos(i) = dos(i) + 2.0d0*omega/(2.0d0*pi)**2*d1/absb
c
      end if
c for en(2) <= ecp <= en(1)
      if(xenin(2) <= ecp .and. ecp <= xenin(1))then
      d = (ecp - xenin(3))/(xenin(1) - xenin(3))
      do j=1,2
      xkout(1,j)=d*(xxkin(1,j) - xxkin(3,j)) + xxkin(3,j)
      end do
      d = (ecp-xenin(2))/(xenin(1) - xenin(2))
      do j=1,2
      xkout(2,j)=d*(xxkin(1,j) - xxkin(2,j)) + xxkin(2,j)
      end do
c
      d1 = sqrt((xkout(1,1) - xkout(2,1))**2
      &          + (xkout(1,2) - xkout(2,2))**2)
      dos(i) = dos(i) + 2.0d0*omega/(2.0d0*pi)**2*d1/absb
c
      end if
c
      end do
c
      return
c
      end
c
c #####
```