

# グラフェン状の系における秩序現象と相構造

荒木 康史\*  
(東京大学)

## 1 はじめに

グラフェン (graphene) は炭素原子が六角格子状に結合することによって構成される層状物質であり、2004 年に実験的に単離が成功して以降 [1]、実験室で扱いやすい 2 次元電子系として大きな注目を集めている。単層グラフェンの特徴として、伝導電子・正孔のバンド構造が特定の波数の周囲で線形となる、「ディラック・コーン構造」を示すことが挙げられる [2]。すなわち、グラフェンの電子の性質は 2 次元における無質量ディラック粒子として記述することが可能であり [3]、これは高エネルギー物理との類似性からも興味深い点である。

電子間のクーロン相互作用を考えると、この系は量子電磁気学 (QED) に類似した理論で記述できると期待される。グラフェンにおいて電子が伝播する速度 (フェルミ速度:  $v_F$ ) は光速の約 300 分の 1 ときわめて遅いため、電子が実効的に感じるクーロン相互作用の強さは、通常の QED の場合に比べて  $v_F^{-1}$  倍だけ強くなる。クーロン相互作用が十分強い場合、系の持つ何らかの対称性が自発的に破れ、バンドギャップを生じる (絶縁体となる) 可能性が指摘されている [4]。これは量子色力学 (QCD) におけるカイラル対称性の自発的破れに類似したメカニズムであり、グラフェン系においても Schwinger–Dyson 方程式 [5, 6]、large- $N$  展開 [7, 8]、厳密繰り込み群 [9]、ハートリー・フォック法 [10, 11]、格子モンテカルロ計算 [12, 13, 14, 15]、強結合展開 [16] などの手法によりこのメカニズムが検証されている。

ただし、グラフェンは六角格子構造を持つため、それに起因する様々な対称性の破れのパターンが考えられる:

- 電荷密度波 (CDW): 一方の部分格子 (六角格子を構成する 2 つの三角格子のうちの 1 つ) が多くの電子によって占められ、他方の部分格子が多くの正孔によって占められるものであり、部分格子対称性を破る。相互作用の効果によって自発的に誘起されうるほか、炭化ケイ素 (SiC) や窒化ホウ素 (BN) といった六角格子をもつ別の物質と接触させることで外部からも誘起されうる [17, 18]。
- スピン密度波 (SDW): 一方の部分格子が特定の向きのスピン、他方が逆向きのスピンによって占められるものであり、系は反強磁性を示す。部分格子対称性だけでなく、スピン対称性も破る。
- Kekulé 歪み (KD): 隣接サイト間のホッピングの強さが一定のパターンで非一様となるものであり、並進対称性を部分的に破る [19, 20]。相互作用の効果以外にも、特定の原子をグラフェンに吸着させることにより外部からも誘起されうる [21, 22]。
- 異常量子ホール状態 (QAH): 第二隣接サイト間のホッピングが誘起され、見かけ上六角格子を貫くような磁束が現れた状態 [23]。トポロジカル絶縁体の有効模型の一つとしても知られている [24]。

このように自発的に、および外部から誘起されうる様々な秩序が存在し、それらの競合について様々な研究が行われている [25, 26, 27, 28] が、未だ完全な理解には至っていない。筆者は、グラフェン (およびそれに関連した系) における複数の秩序の間の競合に関して、いくつかの観点から、それぞれに有効な手法を用いて議論を行った。本稿ではそれらの手法、および結果について解説する。

## 2 部分格子対称性の破れと Kekulé 歪み

筆者の論文 [29, 30] では、自発的な部分格子対称性の破れ (電化密度波およびスピン密度波) と Kekulé 歪みの間の競合について、格子 QED の強結合展開の手法を用いて考察した。出発点とするモデルとして、電磁場の効果を  $U(1)$  ゲージ場として取り入れた、六角格子上の有効作用を用いる。分配関数に関して結合定数の逆数  $\beta \equiv v_F \epsilon_0 / e^2$  に関する摂動展開 (強結合展開) を適用し、各次数においてリンク変数 (ゲージ場の自由度) を積分することにより、フェルミオンの 4 点相互作用の形

$$O(\beta^0): \quad -\frac{1}{4} \left[ \sum_{\mathbf{r}_A, \tau'} n_a(\mathbf{r}_A, \tau') n_a(\mathbf{r}_A, \tau' + a) + \sum_{\mathbf{r}_B, \tau'} n_b(\mathbf{r}_B, \tau') n_b(\mathbf{r}_B, \tau' + a) \right] \quad (1)$$

$$O(\beta^1): \quad -\frac{\sqrt{3}\beta}{8} \sum_{\mathbf{r}_A, \tau'} \sum_{i=1}^3 [a^\dagger(\mathbf{r}_A, \tau') b(\mathbf{r}_A + \mathbf{s}_i, \tau') b^\dagger(\mathbf{r}_A + \mathbf{s}_i, \tau' + a) a(\mathbf{r}_A, \tau' + a) + \text{H.c.}] \quad (2)$$

\*araki@nt.phys.s.u-tokyo.ac.jp

が得られる（ここで  $a^{(\dagger)}, b^{(\dagger)}$  は各部分格子の各サイトにおける生成/消滅演算子、 $s_{1,2,3}$  は A サイトから見た隣接 B サイトの位置ベクトル、 $\tau'$  は虚時間）。このうち、0 次の相互作用 [式 (1)] は各サイトの電荷密度に依存するため部分格子対称性を破る秩序を誘起し、1 次の相互作用 [式 (2)] は隣接サイト間の相関に依存するためホッピングの強さの繰り込み、および Kekulé 歪みを誘起する可能性がある。一方、Kekulé 歪みは前節で述べた通り、吸着原子などにより外部から誘起される可能性もある。ここでは、外的および自発的な Kekulé 歪みそれぞれについて、自発的な部分格子対称性の破れとの競合の効果を説明する。

## 2.1 外的な Kekulé 歪みを導入した場合

電子間相互作用の無い系において外部から Kekulé 歪み

$$\delta H = \frac{\Delta}{3} \sum_{\mathbf{r}_A} \sum_{i=1}^3 \left[ e^{i(\mathbf{K}_+ \cdot \mathbf{s}_i + \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_A)} + e^{i(\mathbf{K}_- \cdot \mathbf{s}_i - \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_A)} \right] a^\dagger(\mathbf{r}_A) b(\mathbf{r}_A + \mathbf{s}_i) + \text{H.c.} \quad (3)$$

を導入した場合 ( $\mathbf{K}_\pm$  は運動量空間内での 2 つのディラック点の位置、 $\mathbf{G} \equiv \mathbf{K}_+ - \mathbf{K}_-$ ) 各ディラック点において  $|\Delta|$  の大きさのバンドギャップが開き、1 部分格子分の平行移動に関して系は不変ではなくなる。

強結合極限 ( $\beta = 0$ ; 0 次の相互作用のみを考慮した場合) における系の振舞いを考えるために、部分格子対称性を破るような平均場  $\sigma \equiv \langle a^\dagger a - b^\dagger b \rangle$  を導入し、フェルミオンの自由度を積分して有効ポテンシャル  $F_{\text{eff}}(\sigma; \Delta)$  を導出する。Kekulé 歪みが無い場合 ( $\Delta = 0$ )、有効ポテンシャルは  $\sigma$  のみの関数となり、停留点をとることにより部分格子対称性が自発的に破れている ( $\sigma \neq 0$ ) ことが分かる。これは  $F_{\text{eff}}(\sigma)$  のうち、フェルミオンの 1 ループ積分の  $\sigma = 0$  における対数発散によるものである。ここで  $\Delta$  を 0 からずらすと、この対数発散が抑えられるため  $\sigma$  は減少する。特に  $\Delta_C/3t = 0.485$  に達すると  $\sigma = 0$  となり、部分格子対称性が完全に回復される。各ディラック点におけるバンドギャップの大きさは  $\sqrt{(v_F \sigma/2a)^2 + \Delta^2}$  となるため、 $|\Delta| < \Delta_C$  の場合、バンドギャップの大きさは Kekulé 歪みの強さ  $|\Delta|$  に比例しない形となる (図 1) [29]。

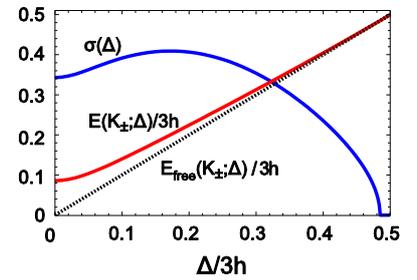


図 1: Kekulé 歪みの大きさ  $\Delta$  に対する、カイラル対称性の破れの大きさ  $\sigma$ 、およびそれらに伴うギャップの大きさ  $E(\mathbf{K}_\pm; \Delta)$  の振舞い。  $E_{\text{free}}(\mathbf{K}_\pm; \Delta) = |\Delta|$  は電子間に相互作用が無い場合のギャップの大きさである。

## 2.2 自発的な Kekulé 歪みを考慮した場合

強結合展開の 1 次の効果 [式 (2)] を考慮すると自発的な Kekulé 歪みが誘起される可能性があるため、0 次の効果によって生じる部分格子対称性の破れとの競合を考える必要がある。ここでは相互作用の間の競合をより詳しく扱うため、0 次の相互作用 [式 (1)] に係数  $z$  を補い、2 つの係数  $z, \xi (\equiv \sqrt{3}\beta/8)$  を独立に動かして考える。

0 次の項については、強結合極限の場合と同様に平均場  $\sigma \equiv \langle a^\dagger a - b^\dagger b \rangle$  を導入して考える。一方 1 次の項に関しては、以下のように 2 成分に分解して記述されると仮定する:

$$\langle a^\dagger(\mathbf{r}_A) b(\mathbf{r}_A + \mathbf{s}_i) \rangle \equiv \lambda_\sigma + \lambda_\Delta e^{2\pi i/3} \left[ e^{i(\mathbf{K}_+ \cdot \mathbf{s}_j + \mathbf{G} \cdot \mathbf{r})} + e^{i(\mathbf{K}_- \cdot \mathbf{s}_j - \mathbf{G} \cdot \mathbf{r})} \right] \quad (4)$$

ここで第 1 項はフェルミ速度を空間一様に  $Z_\sigma \equiv 1 - \xi \lambda_\sigma/3$

倍だけ繰り込む効果を与え、第 2 項は  $\Delta = 3\xi \lambda_\Delta$  の大きさの自発的な Kekulé 歪みに相当する。これらの平均場を導入してフェルミオンの自由度を積分することにより、この系の性質は有効ポテンシャル  $F_{\text{eff}}(\sigma, \lambda_\sigma, \lambda_\Delta)$  によって記述される。有効ポテンシャルの最小値を与えるような  $(\sigma, \lambda_\sigma, \lambda_\Delta)$  を秩序変数の期待値とみなして、相互作用の強さ  $z, \xi$  を動かして相図を描くと図 2 のようになる。すなわち、0 次の相互作用が支配的な領域では部分格子対称性の破れ (SLSB) が現れ、一方 1 次の相互作用が支配的な領域では Kekulé 歪み (KD1/KD2) が現れる。これら 2 つの相の間の相境界上では、秩序変数の 2 次の効果まで考えた場合 2 つの秩序が共存することが可能である。一方、Kekulé 歪みが支配的な場合でも、 $\xi = 10.67$  と十分大きな値に達すると  $\lambda_\Delta$  の符号を逆転させるような相転移

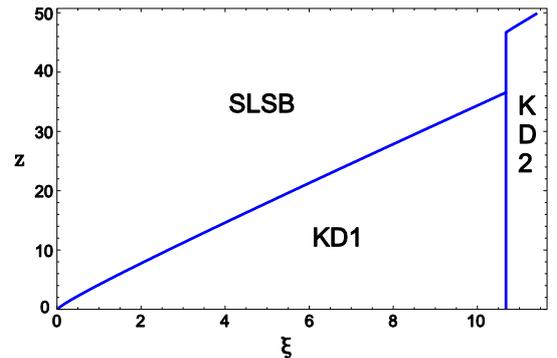


図 2: 強結合展開の 0 次および 1 次に現れる相互作用の強さ  $(z, \xi)$  を動かして得られる相図。部分格子対称性の破れ (SLSB) および Kekulé 歪み (KD) からなる。KD 相は  $\lambda_\Delta$  の符号の違いにより、KD1 と KD2 の 2 つの相に分かれる。

が起こる。以上3つの相の間の相転移は全て1次相転移である。強結合展開は  $z = 1$  に固定して  $\xi$  を0から徐々に大きくしていくことに相当するため、この相図上では  $\xi = 0.20$  で SLSB から KD1 への、 $\xi = 10.67$  で KD1 から KD2 への相転移が起こる。

### 3 電荷密度波とスピン密度波

筆者は G. W. Semenoff 氏との共同研究 [31] において、電荷密度波 (CDW) とスピン密度波 (SDW) 秩序の間の競合を六角格子構造を保った変分法を用いて考察した。CDW は前述のように外的なものや自発的なものの2種類があり、これらのどちらか一方と SDW の間の競合は既にいくつかの研究があるが [25, 26, 28]、両方を取り入れた競合現象を取り扱ったものは本研究が初めてである。本研究ではこれら全ての要素を扱うことができるモデルとして、拡張 Hubbard 模型を用いる。これは電子間相互作用のうち支配的なものだけを明示的に局所相互作用の形で書いたものであり、ここでは同一サイト上の反発 (結合定数  $U$ )、隣接2サイト間の反発 (結合定数  $V$ ) の2種類を導入する。 $U$  または  $V$  が十分大きくサイト間ホッピングの強さ  $t$  が無視できる場合、定性的議論により、これらの相互作用はそれぞれ自発的な SDW および CDW を誘起する。また、外部から CDW を誘起する要因として、一方の部分格子における化学ポテンシャルを上げ、他方を下げるような項  $m \sum_r [a^\dagger a - b^\dagger b]$  を導入する。電子間相互作用を無視した場合、このポテンシャル項は  $|m|$  の大きさのバンドギャップを生成する。これら3つの項の競合によって起こりうる新奇な現象について、以下で解説する。

相互作用の入ったハミルトニアン  $H$  の性質を考えるため、性質が既知である (容易に対角化可能である) 「仮の」ハミルトニアン  $H_0$  をとる。ここでは  $H_0$  を特徴付けるパラメータとして、各スピン自由度 ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) に関するフェルミ速度の繰り込み定数  $Z_\sigma$ 、およびバンドギャップの大きさ  $\Delta_\sigma$  をとる。その上で、 $H$  をできる限り近似できるように最適な  $H_0$  を探すことを目標とする。 $H$  と  $H_0$  の間には Jensen–Peierls 不等式

$$\ln \text{Tr} e^{-\beta H} \leq \ln \text{Tr} e^{-\beta H_0} + \langle H - H_0 \rangle_0 \equiv F' \quad (5)$$

が常に成り立つため ( $\langle \cdot \rangle_0$  は  $e^{-\beta H_0}$  によるアンサンブル平均)、 $H$  をできる限り近似するためには  $F'$  を最小とする、すなわち  $\delta F' / \delta H_0 = 0$  となるような  $H_0$  を探せばよい。これは平均場近似

のギャップ方程式に相当するものであるが、様々な秩序を扱えるという点で平均場近似を拡張したものといえる。

このギャップ方程式を解き、 $\Delta_\sigma$  の振舞いをもとに系の相図を描くと図3のようになる。外部ポテンシャル  $m$  が存在せず、相互作用  $U, V$  が十分小さい場合は対称性は破れず、系は半金属 ( $\Delta_\uparrow = \Delta_\downarrow = 0$ ) のままとなる。同一サイト上相互作用  $U$  が支配的な領域では、SDW ( $\Delta_\uparrow \neq \Delta_\downarrow$ ) の秩序が生成され、系は反強磁性を示す。一方、隣接サイト間相互作用  $V$  が支配的な領域では、系は CDW ( $\Delta_\uparrow = \Delta_\downarrow \neq 0$ ) を示す。外部ポテンシャル  $m$  は CDW を誘起するため、 $m$  を増加させると相境界は SDW の領域を抑制する方向に動く。これらの間の相転移は、 $V = 0$  の場合のみ2次相転移であるのを除くと全て1次相転移である。

次に、電子のバンド構造 (すなわち  $Z_\sigma$  と  $\Delta_\sigma$ ) の振舞いを具体的に見るために、相互作用の強さを固定し外部ポテンシャルを動かすことを考える。ここでは SDW-CDW 相転移の周辺での振舞いを調べるため、 $U = 6.0t$ ,  $V = 0.5t$  に固定して  $m$  を動かす (図4)。 $m$  が十分小さな領域では、 $\Delta_\uparrow, \Delta_\downarrow$  とも  $m$  とともに増加する。そのため、 $m \neq 0$  の場合は  $|\Delta_\uparrow| \neq |\Delta_\downarrow|$  となる。 $\Delta_\sigma$  と  $Z_\sigma$  はギャップ方程式によって互いに依存しているため、フェルミ速度についても  $Z_\uparrow \neq Z_\downarrow$  が成り立つ。すなわち、SDW 領域で外部ポテンシャル  $m$  を導入すると、2つのスピン状態間のバンドの縮退が解け、バンドギャップの大きさとフェルミ速度は異なる値をとる。 $m$  を十分大きくすると系は CDW 相に転移し、スピン対称性が回復されるため、

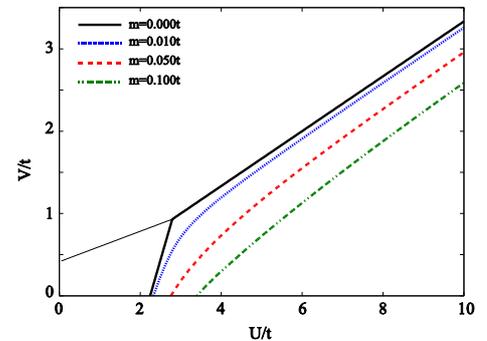


図3: 局所相互作用の強さ  $U, V$ 、および格子ポテンシャル  $m$  を動かした場合の相図。太線は SDW と CDW の相境界。細線は半金属と CDW の相境界。半金属相は  $m = 0$  の場合のみ現れる。

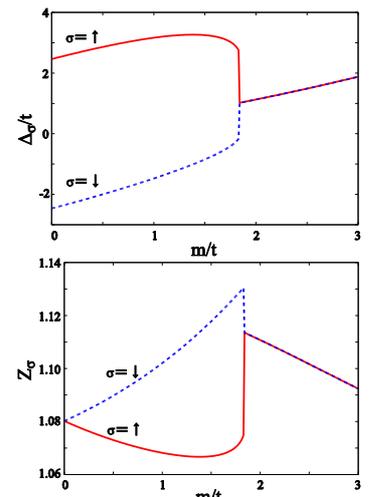


図4:  $U = 6.0t$ ,  $V = 0.5t$  に固定し、 $m$  を動かした場合の、各スピン状態 ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) におけるギャップの大きさ  $\Delta_\sigma$  (上) およびフェルミ速度の繰り込み定数  $Z_\sigma$  (下) の振舞い。

これらのバンドギャップの縮退も回復される。このようなバンド構造の振舞いは角度分解型光電子分光 (ARPES) によって直接観測したり、輸送現象への影響を調べることによって実験的に確かめられることが期待される。

## 4 結論

以上のように、グラフェン等六角格子を持つ系においては、格子構造に起因する様々な秩序間の競合現象が期待される。本稿では取り上げなかったが、第二隣接サイト間相互作用を考えた場合は異常量子ホール状態が自発的に生成される可能性も指摘されており [25, 26]、グラフェンでトポロジカル絶縁体の実現可能か否かについても注目されている。クーロン相互作用を長距離まで取り入れた場合は秩序の空間一様性が破綻する可能性があり [32]、平均場の仮定によらない解析が要求される。また、平均場からの揺らぎを取り入れた場合は半金属相と SDW 相の間にスピン液体相が現れる可能性も指摘されている [33] が、一方で六角格子の場合は現れないという主張もあり [34]、注意深く解析を行う必要がある。最近では 2 層グラフェン系においてバンドギャップが自発的に開いた相が実験的に確認されており [35, 36]、このような系へ本研究の手法を適用することも期待される。

## 謝辞

J. E. Drut 氏、初田哲男氏、木村太郎氏、G. W. Semenov 氏には、有益な議論や助言をいただいたことを感謝する。本研究は、日本学術振興会の特別研究員奨励費 (DC1, No.22.8037) の補助によるものである。

## 参考文献

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] P. E. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [3] G. W. Semenov, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2449 (1984).
- [4] Reviewed in A. H. Castro Neto, *Physics* **2**, 30 (2009).
- [5] D. V. Khveshchenko, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 246802 (2001); D. V. Khveshchenko and H. Leal, *Nucl. Phys. B* **687**, 323 (2004); D. V. Khveshchenko, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 075303 (2009).
- [6] E. V. Gorbar, V. P. Gusynin, V. A. Miransky and I. A. Shovkovy, *Phys. Rev. B* **66**, 045108 (2002); O. V. Gamayun, E. V. Gorbar and V. P. Gusynin, *Phys. Rev. B* **81**, 075429 (2010).
- [7] I. F. Herbut, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146401, (2006).
- [8] D. T. Son, *Phys. Rev. B* **75**, 235423 (2007); J. E. Drut and D. T. Son, *Phys. Rev. B* **77**, 075115 (2008).
- [9] A. Giuliani, V. Mastropietro and M. Porta, *Ann. Henri Poincaré* **11**, 1409 (2010); *Phys. Rev. B* **82**, 121418 (2010).
- [10] G. Borghi, M. Polini, R. Asgari and A. H. MacDonald, *Solid State Commun.* **149**, 1117 (2009); J. Jung and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **84**, 085446 (2011).
- [11] A.H. MacDonald, J. Jung, and F. Zhang, *Phys. Scr.* **T146**, 014012 (2012).
- [12] J. E. Drut and T. A. Lähde, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 026802 (2009); *Phys. Rev. B* **79**, 165425 (2009); J. E. Drut, T. A. Lähde and L. Suoranta, arXiv:1002.1273.
- [13] S. Hands and C. Strouthos, *Phys. Rev. B* **78**, 165423 (2008); W. Armour, S. Hands and C. Strouthos, *Phys. Rev. B* **81**, 125105 (2010); *Phys. Rev. B* **84**, 075123 (2011).
- [14] P. V. Buividovich, E. V. Luschevskaya, O. V. Pavlovsky, M. I. Polikarpov and M. V. Ulybyshev, *Phys. Rev. B* **86**, 045107 (2012); P. V. Buividovich and M. I. Polikarpov, arXiv:1206.0619.
- [15] E. Shintani and T. Onogi, arXiv:1203.1091.
- [16] Y. Araki and T. Hatsuda, *Phys. Rev. B* **82**, 121403(R) (2010); Y. Araki, *Annals Phys. (N. Y.)* **326**, 1408 (2011).
- [17] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara, *Nature Materials* **6**, 770 (2007).
- [18] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly, J. van den Brink, *Phys. Rev. B* **76**, 073103 (2007).
- [19] N. A. Viet, H. Ajiki and T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3036 (1994).
- [20] C.-Y. Hou, C. Chamon and C. Mudry, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 186809 (2007); *Phys. Rev. B* **81**, 075427 (2010).
- [21] M. Farjam and H. Rafii-Tabar, *Phys. Rev. B* **79**, 045417 (2009).
- [22] V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko, O. Syljuasen and B. L. Altshuler, *Solid State Communications* **149**, 1499 (2009).
- [23] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015 (1988).
- [24] C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).
- [25] S. Raghu, X.-L. Qi, C. Honerkamp and S.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 156401 (2008).
- [26] C. Weeks and M. Franz, *Phys. Rev. B* **81**, 085105 (2010).
- [27] R. Dillenschneider, *Phys. Rev. B* **78**, 115417 (2008).
- [28] D. Soriano, J. Fernández-Rossier, *Phys. Rev. B* **85**, 195433 (2012).
- [29] Y. Araki, *Phys. Rev. B* **84**, 113402 (2011).
- [30] Y. Araki, *Phys. Rev. B* **85**, 125436 (2012).
- [31] Y. Araki and G. W. Semenov, *Phys. Rev. B* **86**, 121402(R) (2012).
- [32] J. Sabio, F. Sols and F. Guinea, *Phys. Rev. B* **82**, 121413 (2010).
- [33] Z. Y. Meng, T. C. Lang, S. Wessel, F. F. Assaad and A. Muramatsu, *Nature* **464**, 847 (2010).
- [34] S. Sorella, Y. Otsuka, S. Yunoki, arXiv:1207.1783.
- [35] R. Thomas Weitz, M. T. Allen, B. E. Feldman, J. Martin and A. Yacoby, *Science* **330**, 812 (2010).
- [36] A. S. Mayorov, D. C. Elias, M. Mucha-Kruczynski, R. V. Gorbachev, T. Tudorovskiy, A. Zhukov, S. V. Morozov, M. I. Katsnelson, V. I. Fal'ko, A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Science* **333**, 860 (2011).