

学位論文

量子輸送理論に基づく  
グラフェンチャンネル電界効果トランジスタに関する研究

平成30年3月

東京理科大学大学院 工学研究科 電気工学専攻

高島 健悟



# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>序論</b>	<b>7</b>
1.1	はじめに	7
1.2	グラフェンについて	8
1.2.1	グラフェンの物性	8
1.2.2	バンドギャップ生成	9
1.3	グラフェンナノリボンの生成方法	12
1.4	グラフェンナノリボンにおける端欠陥についての先行研究	12
1.5	研究目的	15
1.6	本論文の構成	15
<b>第 2 章</b>	<b>理論</b>	<b>17</b>
2.1	グラフェンの構造と電子状態	17
2.2	グラフェンナノリボンの構造と電子状態	21
2.3	ランダウアーの量子輸送理論	26
2.4	ポテンシャル障壁を含む 1 次元物質の電気伝導特性	27
2.5	局在領域における 1 次元物質の電気伝導特性	29
2.6	非平衡グリーン関数法	32
<b>第 3 章</b>	<b>グラフェンナノリボンの基礎電気伝導特性に対する端欠陥の影響</b>	<b>39</b>
3.1	研究概要と目的	39
3.2	端欠陥を含んだ半導体型グラフェンナノリボンのコンダクタンス	40
3.2.1	シミュレーションモデル	40
3.2.2	平均コンダクタンス	40
3.2.3	平均自由行程と局在長	42
3.2.4	コンダクタンスゆらぎ	44
3.3	端欠陥を含む金属的グラフェンナノリボンのコンダクタンス	46
3.3.1	シミュレーションモデル	46

3.3.2	平均コンダクタンスの温度依存性 . . . . .	47
3.3.3	平均コンダクタンスのリボン長依存性 . . . . .	47
3.3.4	局在長の欠陥率依存性 . . . . .	48
3.4	まとめ . . . . .	51
<b>第 4 章</b>	<b>端欠陥を含むアームチェア型グラフェンナノリボンにおける局在長</b>	<b>53</b>
4.1	研究概要と目的 . . . . .	53
4.2	シミュレーションモデル . . . . .	54
4.3	局在長の数値計算 . . . . .	55
4.4	局在長の解析計算 . . . . .	58
4.5	まとめ . . . . .	64
<b>第 5 章</b>	<b>グラフェンナノリボン FET における端構造欠陥の影響とデバイス性能の最適化</b>	<b>67</b>
5.1	研究概要と目的 . . . . .	67
5.2	グラフェンナノリボン FET における端構造欠陥の影響 . . . . .	68
5.2.1	シミュレーションモデル . . . . .	68
5.2.2	端構造欠陥を含んだグラフェンナノリボン FET の $I_d - V_g$ 曲線 . . . . .	69
5.2.3	デバイス特性のばらつき評価 . . . . .	71
5.3	遺伝的アルゴリズムによる端欠陥を含むグラフェンナノリボン FET の性能最適化 . . . . .	75
5.3.1	FET 特性の欠陥配置依存性 . . . . .	75
5.3.2	シミュレーション手法 . . . . .	76
5.3.3	各世代毎の得点の推移と最高得点構造 . . . . .	77
5.3.4	高速動作に向けた性能最適化 . . . . .	78
5.4	まとめ . . . . .	81
<b>第 6 章</b>	<b>結論</b>	<b>83</b>
	<b>参考文献</b>	<b>87</b>
	<b>謝辞</b>	<b>95</b>
<b>付録 A</b>	<b>タイトバインディング法によるグラフェンの電子状態計算</b>	<b>99</b>
<b>付録 B</b>	<b>アームチェア型グラフェンナノリボンにおける局在長の解析計算</b>	<b>105</b>
B.1	はじめに . . . . .	105

---

B.2	バンド計算 . . . . .	105
B.3	局在長計算 . . . . .	110
付録 C	端欠陥の有効ハミルトニアン	117



# 第 1 章

## 序論

### 1.1 はじめに

情報化社会の発展において重要な役割を担う半導体技術は，トランジスタの発明以降，驚異的な速さで成長してきた．中でも，コンピュータの論理演算処理を司る中央処理装置（CPU）は，その構成素子である電界効果トランジスタ（FET）を微細化し，1チップあたりのトランジスタの数を増やすと共に，素子 1 つ 1 つの性能を向上させて成長してきた．その微細化の発展の速度は，「2 年で半導体集積回路のトランジスタ数がおよそ 2 倍になる」というムーアの法則 [1, 2] によって予測されており，その予測は，1965 年にムーアによって提唱されてから 50 年が経った現在でも健在である [3]．

CPU 内のトランジスタ数の増加に注目すると，順調に性能が向上しているように見えるが，近年では，性能向上に限界を迎えている部分もある．例えば，CPU 動作速度の指標であるクロック周波数は，2000 年以降伸びが減速し頭打ちとなっている [3]．また，CPU 内のトランジスタ数の上昇やリーク電流により，CPU の消費電力が右肩上がりである [4]．これらの現象は微細化による短チャネル効果の影響が大きく [5]，今後は，従来より行われてきた微細化のみによる性能向上は難しい．

そのような背景の中，さらなる微細加工を可能にするプロセスの探索に加え，以下に示すテクノロジーブースター技術での高性能化が試みられている [4]．

1. 立体構造などの新構造トランジスタ [6, 7]
2. 新材料による高移動度チャネルトランジスタ [8, 9]
3. 新動作原理を利用した超低消費トランジスタ（トンネル FET など） [10, 11, 12]

本研究は，高性能化を実現させるテクノロジーブースターの 1 つである「新材料を用いた高移動度チャネル FET」を実現するための設計指針および新動作原理を与えるものである．尚，チャネル内におけるキャリアの高速移動を実現する材料としては，グラフェン

に着目して研究を行った。

## 1.2 グラフェンについて

### 1.2.1 グラフェンの物性

1.1 節で述べたように、従来のシリコン材料が微細化や高速化に限界を迎えつつある中、次世代チャネル材料として注目されている材料の1つがグラフェンである。グラフェンは、グラファイト（黒鉛）（図 1.1 (a)）を炭素原子 1 層のみの厚さにした 2 次元材料である（図 1.1 (b)）。グラフェンは、2004 年に Geim らがスコッチテープ法を用いることで単層剥離に成功し、特異な電子構造や驚異的な電気伝導率を有することが明らかとなった。この研究はグラフェンのエレクトロニクス応用に多大な期待を与えたことから 2010 年に Geim らにノーベル物理学賞が与えられた [13, 14, 15]。グラフェンを得る方法としては、スコッチテープによる剥離法以外にも、炭化ケイ素の熱処理による表面再構成や気層成長法（CVD）などの方法がある [16]。

グラフェンの特徴的な物性としては、優れた電気伝導特性、熱伝導特性、機械的強度などが挙げられる。電気伝導特性では、キャリア移動度が室温での実験で  $250,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  とシリコンの  $1,400 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  比べ 100 倍以上と報告され [17]、理論研究からは最大キャリア移動度がシリコンの 1,000 倍にまで到達すると予想されている [18]。次に、熱伝導特性は熱伝導率が  $3,000 \sim 5,500 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$  と、こちらもシリコンの  $168 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$  と比べ大きな値が報告されており、チャネル材料として使用する際に放熱の観点からも利点がある [19, 20]。機械的強度では、1 TPa のヤング率が実験と理論の双方で報告されている [21, 22]。このように多くの優れた特性を持つことから、次世代デバイス材料として期待

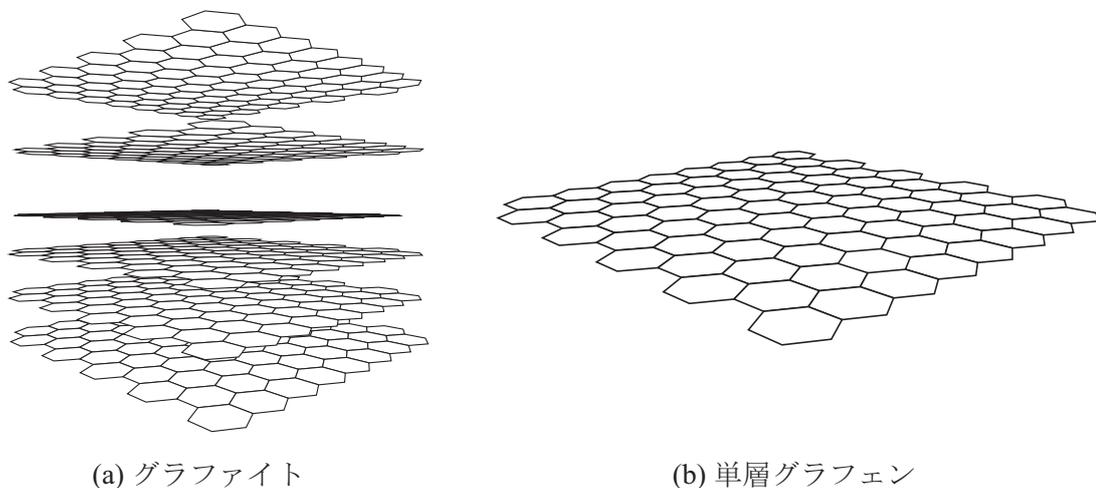


図 1.1 (a) グラファイトと (b) グラフェン

されている.

### 1.2.2 バンドギャップ生成

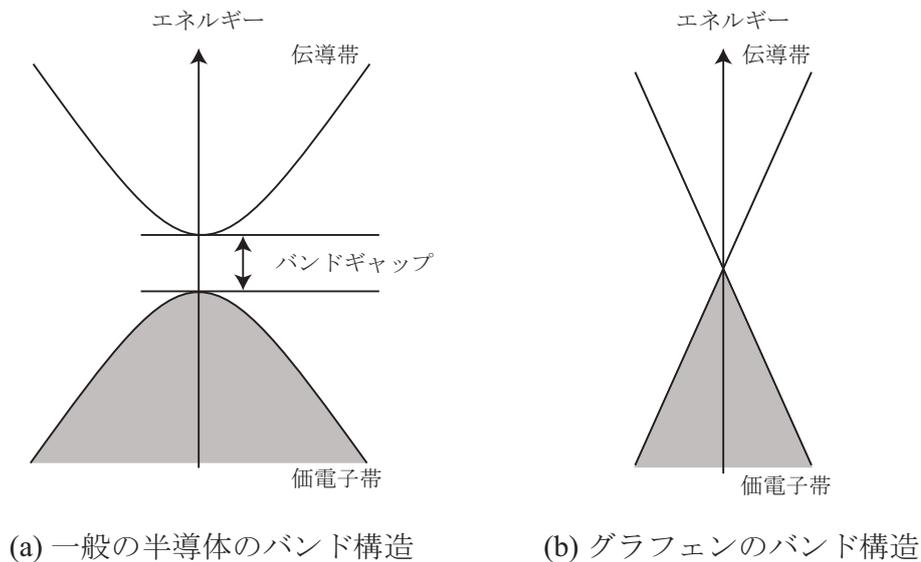


図 1.2 一般的な半導体とグラフェンのバンド構造

グラフェンは  $V_F = 0.971 \times 10^6$  m/s と大きなフェルミ速度をもつが (2.1 節参照), FET としての応用を考える際に問題点もある. それはエネルギーバンドの価電子帯と伝導帯の間にエネルギーギャップが存在しないことである. 図 1.2 は一般的半導体のバンド構造とグラフェンのバンド構造を示す. 例えば GaAs は図 1.2 (a) で示すバンド構造を持ち [24], 伝導帯と価電子帯の間にエネルギーギャップが存在する. したがって FET のチャンネルとして用いた場合に, ゲート電圧を上げ下げすることで, オン状態とオフ状態のスイッチングが可能である. 一方, 図 1.2 (b) に示すグラフェンのバンド構造 (図 2.4 の  $k$  点付近に着目した図である.) には, 価電子帯と伝導帯の間に, バンドギャップが存在しないので, オン状態とオフ状態の 2 状態を実現することができず, このままではスイッチング素子として応用できない [25].

この問題の解決策としては, グラフェンの幅をナノメートルオーダーに微細化することで量子閉じ込め効果を引き起こしバンドギャップを開ける [グラフェンナノリボン (graphene nanoribbon(GNR), 図 1.3) ] [26, 27], グラフェンに周期的に穴を開ける [グラフェンナノメッシュ (graphene nanomesh(GNM), 図 1.4) ] [28, 29], 2 層グラフェン [bilayer graphene(BLG), 図 1.5] に電場を印加する [30, 31], グラフェンを引っ張ることで歪ませる (伸張グラフェン, 図 1.6) [32] などの方法がある. 以下で, それぞれの性能を比較する.

表 1.1 カーボン材料の性能比較

	GNR	GNM	BLG	伸張グラフェン
バンドギャップ (eV)	1 ~ 1.7	0.14	0.2	~ 0.3
キャリア移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	4,900	1,900	~ 1,500	~ 18,000

まず、バンドギャップの大きさを比較する。GNRのバンドギャップは、幅を1.1 nmまで細くすることで1 eVまで開くことが理論的に知られている [27]。実験でも、300 meV程度のギャップをもつGNRが報告されている [33]。また、形状をシェブロン型に変化させることにより、バンドギャップ幅が1.7 eVまで広がるという報告もある [34]。GNMのバンドギャップ幅は、開ける穴の大きさや間隔によって結果が異なるため一概には性能比較は出来ないが、理論研究では2 eV程度のギャップが開くという報告もある [35]。実験では、リソグラフィーによって穴を開け0.14 eV程度のギャップ生成に成功している [36]。BLGに電場を印加する実験では、0.2 eV程度のバンドギャップが報告されている [37]。伸張グラフェンについては、理論研究では図 1.6 の様にアームチェア方向に引っ張ることでギャップが開くことが報告されているが [32, 38]、グラフェンの引っ張り限界強度と同じくらい変形させないとギャップが開かないため、実験でギャップを報告しているものは存在しない。

次に、キャリア移動度を比較する。GNRのキャリア移動度は、端の乱れ具合によって大きく異なる。最近の論文では、室温下の実験で4,900  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  [40] との報告もあり、シリコンの1,350  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  [16] と比べて大きな移動度が実現されている。GNMの移動度は、室温下の実験で1,900  $\pm$  600  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  が報告されている [41]。BLGの移動度は、室温下の実験で1,000 ~ 1,500  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  [42] と報告されている。しかし、BLGにバンドギャップを開けると、有効質量が他の材料に比べ大きくなるため、キャリア移動度が小さくなるのが危惧される。以上の特徴を表 1.1 にまとめた。

加工の簡便さの観点から考えると、従来のリソグラフィー技術を生かすことが出来るGNRが有利である。しかし、GNRは端構造の粗さが電気伝導特性に大きく影響することや一層グラフェンを量産することが現状困難という欠点がある。GNMも従来のリソグラフィー技術を使うことで作製できる。BLGと伸張グラフェンは作製の際にグラフェンの層数を制御する必要がある。

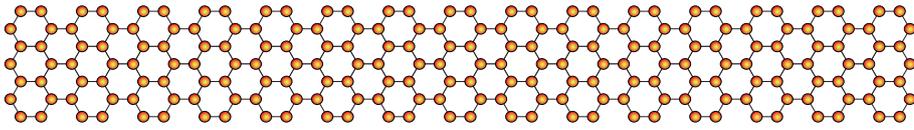


図 1.3 グラフェンナノリボン (GNR) の構造

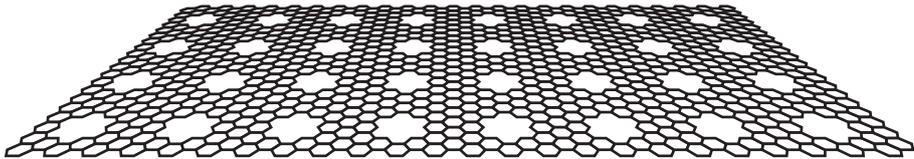


図 1.4 グラフェンナノメッシュ (GNM) の構造

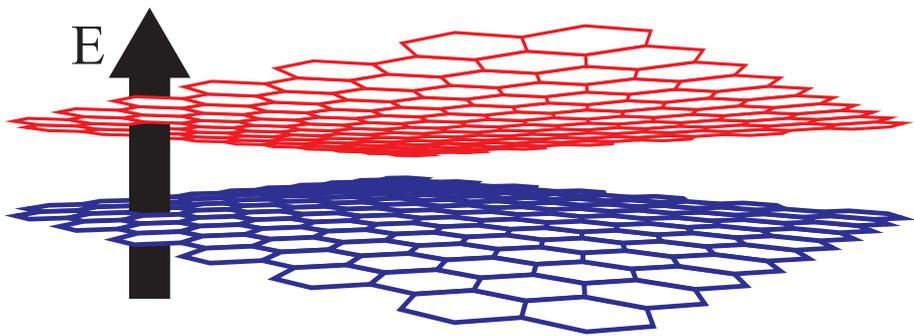


図 1.5 2層グラフェン (BLG) の構造

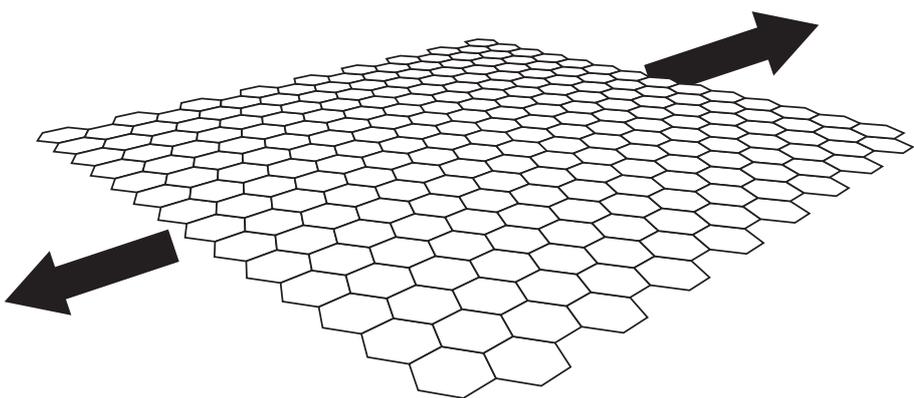


図 1.6 伸張グラフェン

### 1.3 グラフェンナノリボンの生成方法

GNRの電気伝導特性やデバイス特性は、生成方法によって大きく異なる。その原因は、生成方法によってGNR幅や欠陥の存在率に差が生じることに起因する。GNRの主な生成方法は、リソグラフィー法 [43, 44, 45]・結晶成長法 [46, 47, 48]・カーボンナノチューブ (CNT) のアンジップ法 [49, 50, 51] などの方法が報告されている。それぞれの手法で生成できるGNRの幅や構造の状態などを以下で比較する。リソグラフィーでは5nm～100nm幅がほとんどである [43, 45]。中には、2.5nm幅のGNRの作製に成功した報告もある [44] がリソグラフィーで生成したGNRは端構造に乱れが多い。さらに、その乱れの大きさも数ナノメートルオーダーで幅が変動している [45]。結晶成長法では、0.74nmもの細かいGNRが作製可能であり、その端構造も原子レベルで揃っているGNRが報告されている [46]。しかし、この方法では目的の位置にGNRを作製することが現状困難であるため、何かしらの手段を用いて、作製されたGNRを転写する必要がある。そのため、この方法によるGNRの大量合成は困難である。CNTのアンジップ法では、2nm幅のGNRを整列して作製できる [49]。この方法で作製したGNRは、リボン端に欠陥が入るものの、リソグラフィー法と比べて端欠陥が少ないため、高いキャリア移動度が与えられる [49]。

上述のように、リソグラフィーなどのトップダウン加工ではGNRを量産できるメリットがあるものの、端構造が乱れるためにグラフェン特有の優れた電気伝導特性を大きく損ねてしまう。一方、結晶成長法やCNTアンジップ法などのボトムアッププロセスは端に乱れが少ないものの、パターンニングや作製速度面に問題を抱えており、大規模集積回路の作製は困難である。

### 1.4 グラフェンナノリボンにおける端欠陥についての先行研究

1.3節で述べたように、GNR生成時にできる端欠陥は、GNRの電気伝導特性に多大な影響を与える。そのため、GNRの端欠陥の影響は、実験と理論の双方より活発に研究が行われている。本章では、その代表的な先行研究について述べる。図1.7は、室温下かつ真空でのGNRの抵抗の長さ依存性を示す。図1.7(a)はGNRにゲート電圧を印加していないOFF状態での実験結果であり、(b)はゲート電圧を $|V_g - V_{\text{Dirac}}| \sim 30 \text{ V}$  ( $V_{\text{Dirac}}$ はフェルミエネルギーがディラック点のときのゲート電圧) 印加した際の実験結果である。まず、図1.7(a)に着目すると、2つの幅 ( $W = 34 \text{ nm}$  と  $W = 45 \text{ nm}$ ) のGNRとも、リボン長に対して抵抗値がリボン長  $L$  に対して線形ではなく指数関数的 ( $R \propto e^{L/L_0}$ )

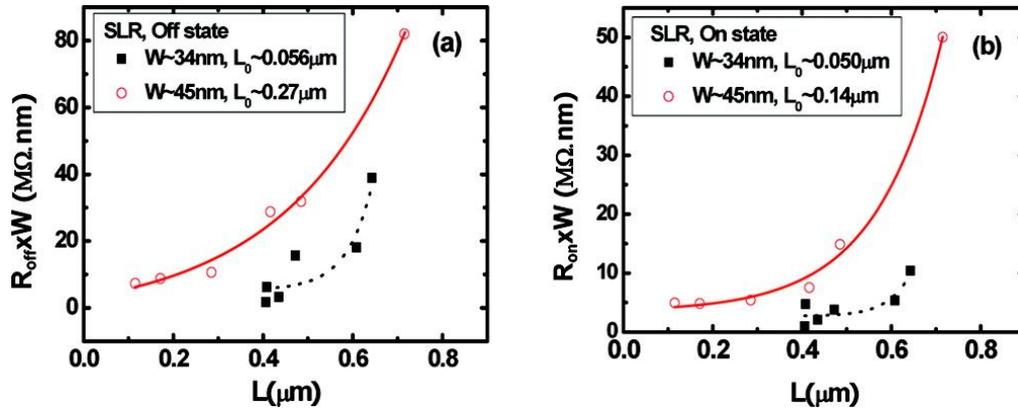


図 1.7 室温下における単層 GNR の抵抗スケージング ( $R_{\text{on}}/R_{\text{off}}$  の長さ依存性). (a)  $R_{\text{off\_SLR}}$  (オフ状態の抵抗値) の長さに対する指数関数的に上昇 ( $R_{\text{off}} \propto e^{L/L_0}$ ). 式 (2.42) のフィッティングより求めた特性長 ( $L_0$ ) は, 幅  $W \sim 45\text{ nm}$  では  $L_0 \sim 0.27\ \mu\text{m}$ ,  $W \sim 34\text{ nm}$  では  $L_0 \sim 0.056\ \mu\text{m}$  である. 尚, サンプル間のばらつき幅は  $5\text{ nm}$  以下である. (b)  $R_{\text{on\_SLR}}$  (オン状態の抵抗値) の長さに対する指数関数的に上昇 ( $R_{\text{on}} \propto e^{L/L_0}$ ). 式 (2.42) のフィッティングより求めた特性長 ( $L_0$ ) は, 幅  $W \sim 45\text{ nm}$  では  $L_0 \sim 0.14\ \mu\text{m}$ ,  $W \sim 34\text{ nm}$  では  $L_0 \sim 0.050\ \mu\text{m}$  である. [55]

に増加しており, オームの法則に従っていないことが分かる. 次に図 1.7 (b) に着目すると, オン状態にしてキャリアを注入した状態でも, 抵抗値が指数関数的 ( $R \propto e^{L/L_0}$ ) に上昇していることが分かる. 指数関数の上昇率を決定しているフィッティングパラメータ  $L_0$  は, GNR の幅が小さいほど小さくなる. これは, リボン幅が細くなればなるほど, 端欠陥の影響が大きくなり, 抵抗の上昇率が大きくなることを表している. 本先行研究により, ナノスケールオーダーの幅の GNR が端欠陥をもつ場合は, 抵抗の振る舞いがオームの法則に従わず, 抵抗値が上昇する事が明らかとなった.

端欠陥の効果は数値計算によっても研究されている. 図 1.8 はタイトバインディング法と非平衡グリーン関数法を組み合わせたシミュレーション手法によって計算された「欠陥を含んだ GNR における電子透過率のリボン長依存性」である. この研究では, 端欠陥の効果を変調幅の変調として取り込んでおり, ポテンシャル  $V(x)$  (ここでは, リボンの長さ方向の  $x$  軸とした) は, 以下のように表される.

$$V(x) = \Delta W^2 \exp\left(-\frac{|x|}{\Delta L}\right), \quad x = n\Delta x \quad (1.1)$$

ここで,  $\Delta W$  は変調幅,  $\Delta L$  をポテンシャルの広がりを表す欠陥の相関長,  $\Delta x$  は  $a_{\text{cc}}/2$  である. 図 1.8 (a) では, リボン長が長くなるにつれ, 平均透過率が単調に減少している. リボン長が短い部分では透過率がべき乗で減衰しており, フィッティング曲線 (式 (2.31) を  $G_0 = \frac{2e^2}{h}$  で割った式) である赤線が数値データをよく表している. 一方, リボン長が

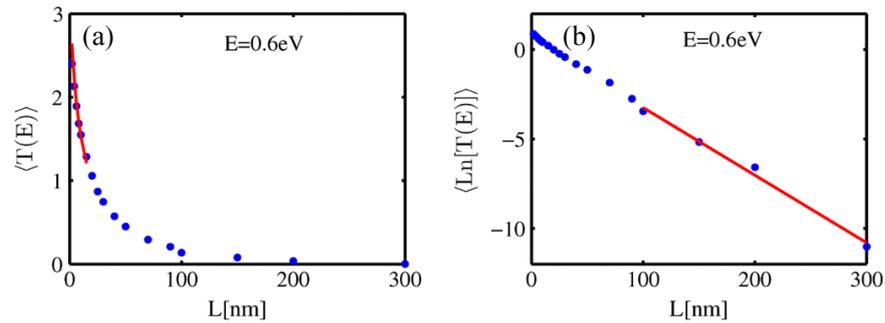


図 1.8 (a) 平均透過率の長さ依存性. (b) 対数スケールでの平均透過率の長さ依存性.  $W = 5 \text{ nm}$ ,  $\Delta W/W = 2\%$ ,  $\Delta L = 3 \text{ nm}$ . 実線は平均透過率と対数スケールでの平均透過率におけるフィッティング曲線を示している. データのフィッティングにより, 平均自由行程  $\lambda$  が  $\lambda \sim 10 \text{ nm}$ , 局在長  $\xi$  が  $\xi \sim 30 \text{ nm}$  であった. 局在長と平均自由行程の比は, モード数 ( $M = 3$ ) と同等の値である. [56]

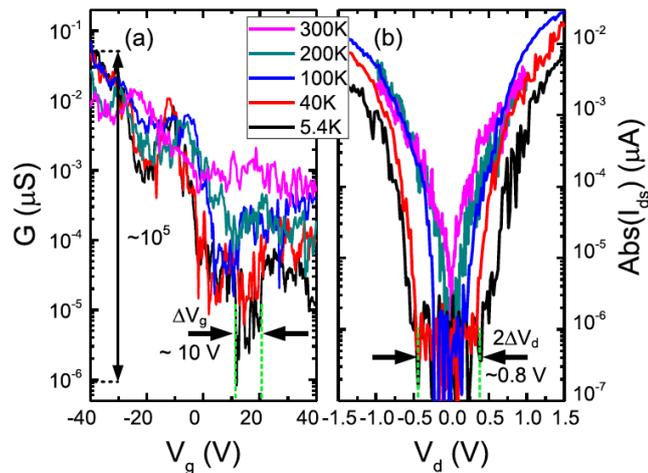


図 1.9 (a) 各温度での GNR におけるコンダクタンスのバックゲート電圧依存性 ( $V_d = 0.75 \text{ V}$ ). (b) 各温度でのドレイン電流 (の絶対値) のドレイン電圧依存性 ( $V_g = 0 \text{ V}$ ). (a) と (b) での矢印と緑の点線は, それぞれ, トランスポートギャップとノンリニアギャップの実測値を示している. [57]

長い部分 ( $L > 100 \text{ nm}$ ) では, 透過率が指数関数的に減衰している.

GNR の基礎物性における端欠陥の影響に加え, デバイス構造での端欠陥の影響も報告されている. 図 1.9 は GNR をチャンネルに用いた FET のコンダクタンスのゲート電圧依存性 (図 1.9 (a)) とドレイン電圧依存性 (図 1.9 (b)) である. 図 1.9 (a) から分かる

ように、温度が低くなるにつれて、熱励起の効果がなくなり、on/off比が大きくなる。温度が5.4Kでの $V_g = 20$  V付近では、トランスポートギャップ $\Delta V_g$ が観測されている。一方、図1.9 (b)から分かるように温度が低くなるにつれて、コンダクタンスの値も小さくなる。(図1.9 (b))においても、 $V_d = 0$  eV付近でトランスポートギャップが観測されている。この実験から、端欠陥はデバイスのスイッチング動作に大きく影響していることが明らかとなった。

## 1.5 研究目的

GNRはグラフェンの有する優れた電気伝導特性に加えバンドギャップを有することから、FETのチャネル材料に用いることで、高いオン電流値によるデバイスの低消費電力化が期待されている。しかし現状では、完全に端欠陥のないGNRを量産することは困難であり、電気伝導特性への端欠陥の影響解明とその制御が大きな課題となっている。端欠陥の影響に関する先行研究では、オームの法則に従わない特異な電気伝導現象やデバイス特性が報告されているが、それらの現象を引き起こすメカニズムやデバイス特性と欠陥量の関係は全く未解明である。そこで、本研究では以下に示す3つの項目を目的とした。

- I. 端欠陥がGNRの電気伝導へ与える影響の解明
- II. 端欠陥を考慮したGNRFETの設計指針取得
- III. GNRFETにおける端欠陥の影響解明とデバイス性能の最適化

## 1.6 本論文の構成

本論文の構成は次のとおりである。2章では、GNRの構造と電子状態ならびに本研究で用いるシミュレーション手法についてを記述する。3章から5章で目的I～IIIを達成するために行った研究成果を述べる。6章では、本研究により得られた結果とその結果より達成できた内容についてまとめる。また、本研究を行う上での詳細な解析計算については付録に記述する。

3章では、目的Iを達成するために、欠陥を含んだGNRにおけるコンダクタンスのリボン長依存性をタイトバインディング法と非平衡グリーン関数法を組み合わせたシミュレーション手法により計算した結果について述べる。本研究では、コンダクタンスのリボン長依存性を調べた結果、先行研究[55, 56]で報告されているコンダクタンスの指数関数的な減衰を確認した。また、サンプル毎のコンダクタンスばらつきの評価を行い、端欠陥がGNRの電気伝導特性に与える影響を明らかにした。

4章では、目的IIを検討するために、3章の研究で得た知識を基に、様々なリボン幅や

欠陥率で GNR の電気伝導特性を計算した。さらに，コンダクタンスの幅依存性と欠陥率依存性より GNR を FET へ応用する際的设计指針を構築した。また，数値計算に加えて，解析計算を行うことにより，幅広い条件で適用できる設計指針を得た。

5 章では，目的 III を達成するために，4 章で得た設計指針に基づき GNR-FET モデルを作成し，ドレイン電流 - ゲート電圧特性 ( $I_d - V_g$  曲線) のシミュレーションを行い，得られた  $I_d - V_g$  曲線より，端欠陥が GNR-FET に与える影響を調べた。また，端欠陥を利用したデバイス性能の向上を試みた。

6 章では，本研究で得られた結果のまとめを行った。

## 第 2 章

# 理論

### 2.1 グラフェンの構造と電子状態

グラフェンの電子状態を理解するために、1つの六員環構造に注目する。炭素原子の外殻の電子軌道は、1つの  $2s$  軌道と3つの  $2p$  軌道 ( $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) からなる。元々炭素は図 2.1 (a) に示す電子配置を作るが、グラフェンの場合、 $2s$  と  $2p_x, 2p_y$  の3つ軌道が  $sp^2$  混成軌道を構成し、図 2.1 (b) に示す電子配置になり、軌道は図 2.1 (c) の形を形成する。 $sp^2$  軌道が炭素原子同士の強い結合である  $\sigma$  結合をすることで、ハニカム格子を構成し、残りの  $2p_z$  軌道にある電子が  $\pi$  電子としてグラフェン上を自由に運動することで電気伝導に寄与する [23]。図 2.2 にグラフェンの  $\pi$  結合と  $\sigma$  結合を示す。

グラフェンの実格子は図 2.2 のに示す六角形のハニカム格子を構成する。図 2.2 の点は炭素原子を表し、線は原子同士の  $\sigma$  結合を表していて、炭素-炭素間の結合距離 ( $a_{cc}$ ) は  $0.142 \text{ nm}$  である。図 2.3 にグラフェンの実格子と逆格子を示す。図 2.3 (a) の点線で囲われた部分がユニットセル、 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  が基本格子ベクトルと呼ばれる。ユニットセルの中には幾何学的に非等価原子が2つあり、通常これらを区別して A 原子および B 原子と呼ぶ。これらは同じ炭素原子であるが、単位格子ベクトル分の移動で重ねることができない

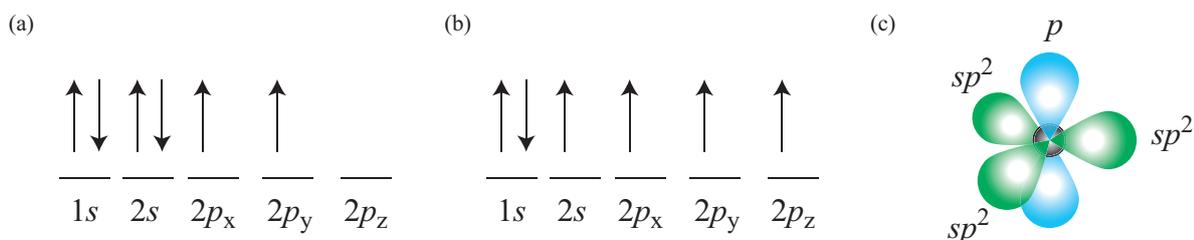


図 2.1 炭素原子とグラフェンの電子軌道。(a) 炭素原子の電子配置。(b) グラフェンの電子配置。(c) グラフェンの電子軌道

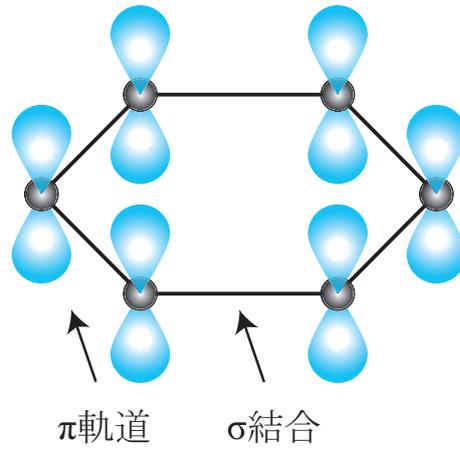
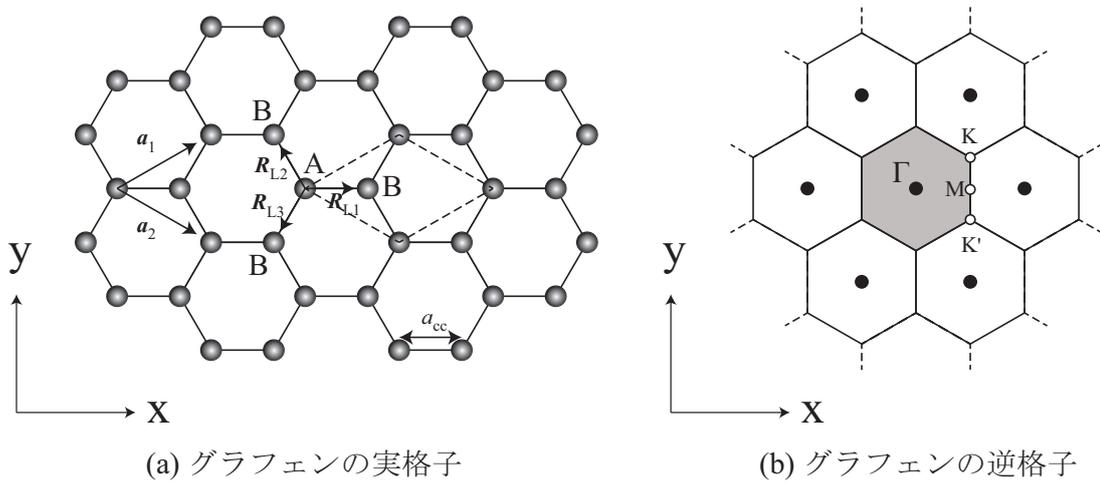
図 2.2 グラフェンの  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合

図 2.3 (a) グラフェンの実格子と (b) 逆格子

ので、区別されている．  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{cc} = 0.246 \text{ nm}$  とすると、単位格子ベクトルは、

$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), \mathbf{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right) \quad (2.1)$$

である．また、1つの A 原子は最近接である 3つの B 原子と結合しており、それらを結

ぶベクトルは,

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_{L1} &= \left( \frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right), \\ \mathbf{R}_{L2} &= -\mathbf{a}_2 + \mathbf{R}_1 = \left( -\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2} \right), \\ \mathbf{R}_{L3} &= -\mathbf{a}_1 + \mathbf{R}_1 = \left( -\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right)\end{aligned}\quad (2.2)$$

で表され,  $|\mathbf{R}_{L1}| = |\mathbf{R}_{L2}| = |\mathbf{R}_{L3}| = a_{cc}$  である. ある格子点と別の格子点を結ぶ格子ベクトル  $\mathbf{R}_L$  は,

$$\mathbf{R}_L = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad (2.3)$$

で表せる. ここで  $n_1, n_2$  は整数である. グラフェンの逆格子も六角形の格子になるが, 実格子を  $90^\circ$  回転させた形になる (図 2.3 (b)). 基本逆格子ベクトルは,

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \mathbf{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.4)$$

で,  $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 4\pi/\sqrt{3}a$  となる. 図 2.3 (b) の灰色の部分 Brillouin ゾーンと呼び, 六角形の中心は  $\Gamma$  点, 各頂点は  $K$  点, 各辺の中点は  $M$  点と呼ばれる. ベクトル  $\Gamma M$  とベクトル  $\Gamma K$  は以下の式で表される.

$$\Gamma M = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0 \right), \quad (2.5)$$

$$\Gamma K = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a} \right) \quad (2.6)$$

グラフェンのバンド構造は以下の式 (2.7) に示すシュレディンガー方程式を解くことで求めることができる.

$$H\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{k})\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.7)$$

ここで,  $\mathbf{k}$  は電子の波数ベクトル,  $\mathbf{r}$  は電子の位置ベクトルである.  $H$  はハミルトニアンで, 電子間の相互作用がない結晶では次のように記述される.

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.8)$$

ここで,  $\hbar$  はディラック定数,  $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  は位置  $\mathbf{r}$  の電子が位置  $\mathbf{R}_i$  にある原子から受けるポテンシャルエネルギーである. 式 (2.7) をタイトバインディング近似を用いて解くと (詳しい計算方法は付録 A を参照), エネルギー分散関係  $\epsilon(\mathbf{k})$  は

$$\epsilon(\mathbf{k})^\pm = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}a}{2} k_x \cos \frac{a}{2} k_y + 4 \cos^2 \frac{a}{2} k_y} \quad (2.9)$$

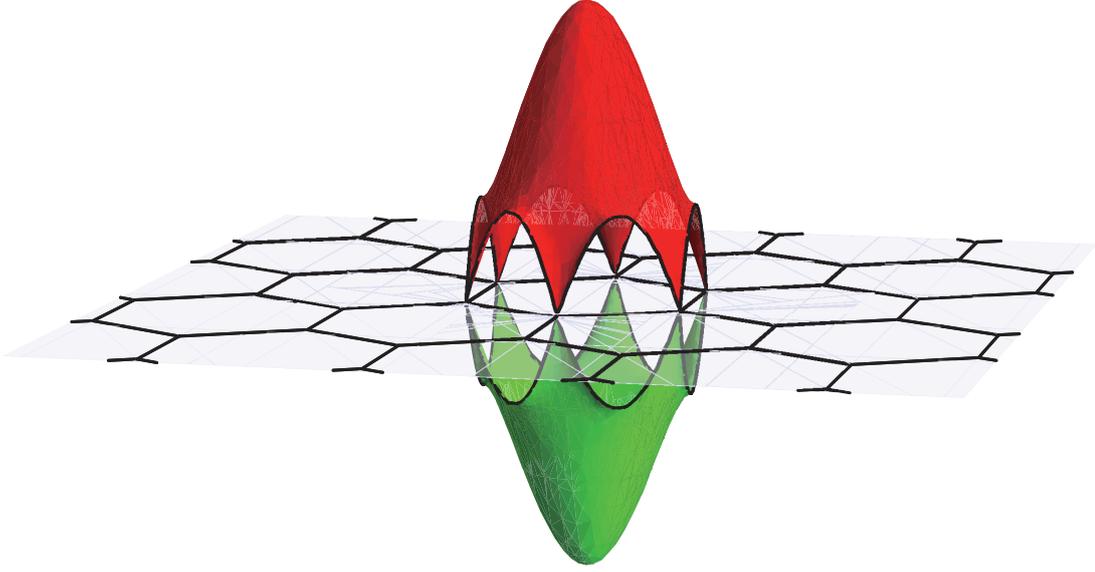


図 2.4 グラフェンのバンド構造

となる．ここで， $\gamma$  はホッピングパラメータであり，電子の飛び移りエネルギーを示している． $\epsilon(\mathbf{k})$  を図示したものが，図 2.4 であり，エネルギーバンドが 6 つの K 点で点接触している．式 (2.9) をブリルアンゾーンの K 点近傍でテイラー展開すると，

$$\epsilon(\mathbf{k})^{\pm} \approx \pm \gamma a \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = \pm \gamma \frac{\sqrt{3}}{2} k \quad (2.10)$$

と近似できる．この近似は  $\epsilon$  が約  $\pm 0.6$  eV の範囲で良い近似であることが実験で確認されている [23]．次にフェルミ速度  $\mathbf{v}_F$  は式 (2.11) で定義される．

$$\mathbf{v}_F = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon = \frac{1}{\hbar} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial k_x}, \frac{\partial \epsilon}{\partial k_y}, \frac{\partial \epsilon}{\partial k_z} \right) \quad (2.11)$$

ここで， $\gamma = 3.0$  eV， $a = 0.246$  nm とすると， $\hbar = 6.5821 \times 10^{-16}$  eV なので，式 (2.10) を式 (2.11) に代入すると，フェルミ速度の大きさは，

$$\mathbf{v}_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma a = 0.971 \times 10^6 \text{ m/s} \quad (2.12)$$

と求まる．また，グラフェンの状態密度  $D(\epsilon)$  とキャリア密度  $n$  は，

$$D(\epsilon) = \frac{2}{\pi} \left| \mathbf{k} (\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon)^{-1} \right|, \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} n &= \int_0^{\epsilon_{\max}} D(\epsilon) f(\epsilon_F) d\epsilon \\ &= \frac{2}{\pi (\hbar \epsilon_F)^2} \int_0^{\epsilon_{\max}} \frac{\epsilon}{1 + e^{(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T}} d\epsilon \end{aligned} \quad (2.14)$$

である．ここで， $f(\epsilon_F)$  はフェルミ-ディラック分布関数である．式 (2.13) は，式 (2.10) と式 (2.11) の変形したものを代入し，式 (2.14) は式 (2.13) を代入してからフェルミエネルギー  $\epsilon_F$  が温度に寄らず常に一定 (0 eV) であると仮定すると，

$$D(\epsilon) = \frac{2}{\pi(\hbar\epsilon_F)^2} |\epsilon| \left[ \frac{1}{\text{eV}\mu\text{m}^{-2}} \right] \quad (2.15)$$

$$n = \frac{\pi}{6} \left( \frac{k_B T}{\hbar\epsilon_F} \right)^2 \approx 9 \times 10^5 T^2 \left[ \frac{\text{electrons}}{\text{cm}^2} \right] \quad (2.16)$$

となり，状態密度は  $|\epsilon|$  に比例し，キャリア密度は  $T^2$  に比例する．

## 2.2 グラフェンナノリボンの構造と電子状態

グラフェンの幅をナノスケールにした系をグラフェンナノリボン (GNR) と呼ぶ [26, 27]．GNR の基本構造を図 2.5 に示す．GNR は，端の形状によって電子状態が異なる．図 2.5 (a) に示す端構造を持った GNR をアームチェア型 GNR (AGNR) と呼び，図 2.5 (b) に示す端構造を持った GNR をジグザグ型 (ZGNR) と呼ぶ．図 2.5 (a) は炭素原子 9 個分の横幅をもつ AGNR (9-AGNR) で，図 2.5 (b) は炭素原子 6 個分の横幅をもつ ZGNR (6-ZGNR) である．一方の端の炭素から他方の端の炭素までの幅  $W$  は，

$$\text{AGNR} : W = \frac{N_a - 1}{2} a \quad (2.17)$$

$$\text{ZGNR} : W = \frac{3N_a - 2}{2\sqrt{3}} a \quad (2.18)$$

と表せる．ユニットセルの長さは  $l_a = \sqrt{3}a, l_z = a (= 0.246) \text{ nm}$  である．

図 2.6 に，(a) AGNR の実格子，(b) AGNR の逆格子，(c) ZGNR の実格子，(d) ZGNR の逆格子を示す．GNR の逆格子は，GNR のユニットセルが長方形のため，逆格子も長方形になる (図 2.6 (b), (d))．図 2.6 (b), (d) の逆格子はブリルアンゾーンのみを表示している． $\Gamma, K, K', M$  点は図 2.3 (b) でのグラフェンにおける対称点と同じものである．図 2.6 で定義している  $M'$  点は  $M$  点の対称点であり， $\bar{K}$  点はグラフェンの  $K$  点を GNR のブリルアンゾーンに射影した点である．グラフェンを有限の幅にすることにより，その方向の波数が閉じ込め効果に起因して離散的な値を持つ．このように横方向 (リボン幅の方向) で離散化された波数を図 2.6 (b), (d) の点線 (カッティングライン) で示す．離散化される幅  $|K_c|$  は GNR のリボン幅に依存し，

$$|K_c| = \frac{N\pi}{W'} \quad (N = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.19)$$

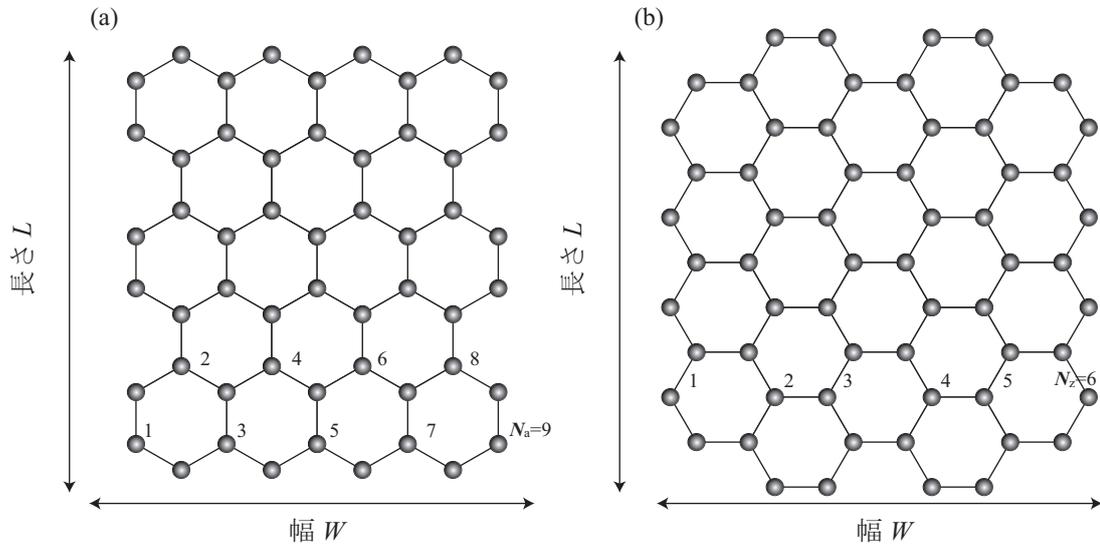


図 2.5 GNR の構造 (a) ジグザグ GNR の構造 (b) アームチェア GNR の構造

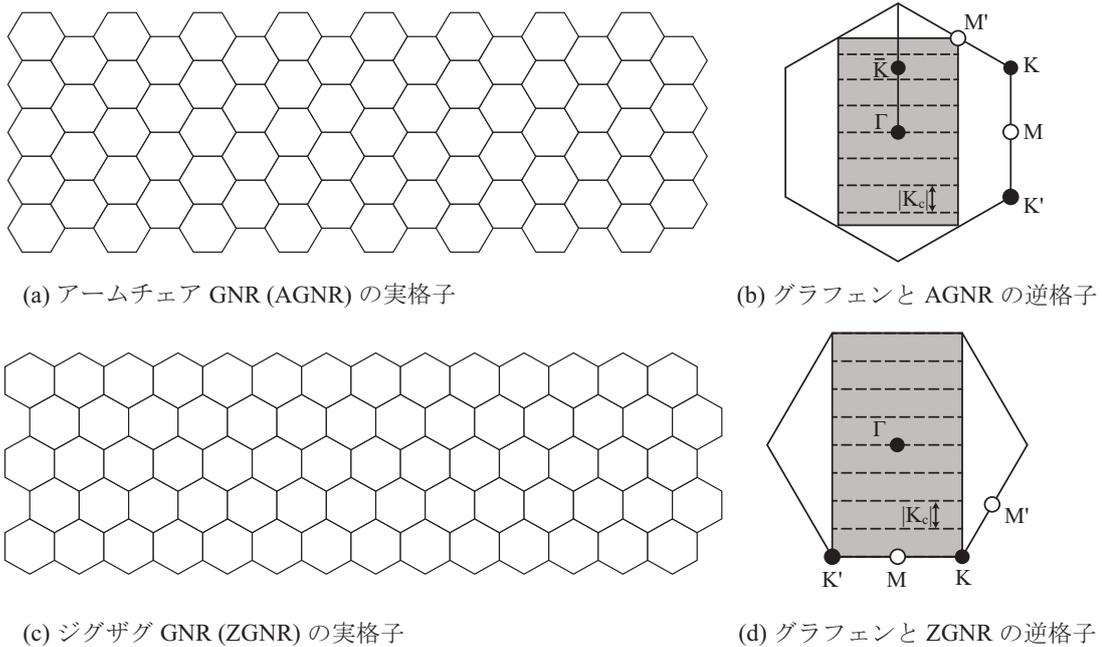


図 2.6 GNR の実格子と逆格子

となる．ここで、 $W'$  は各 GNR の幅である．その離散的な波数が  $\bar{K}$  を通る場合は GNR は金属的、通らない場合はバンドギャップをもつ半導体的な電子状態になる．最近接原子の  $\pi$  軌道間のみを飛び移りを考慮したタイトバインディング法（ヒュッケル近似法）を用いた計算では、ZGNR の場合は、いかなる幅でもいずれかのカットラインが  $K$  点と  $K'$  点を通るので、必ず金属になる．AGNR の場合は、横方向の炭素原子数  $N_a$  が  $m$  を整数として、 $N_a = 3m + 2$  を満たす場合は金属的になり、それ以外は半導体的になる．

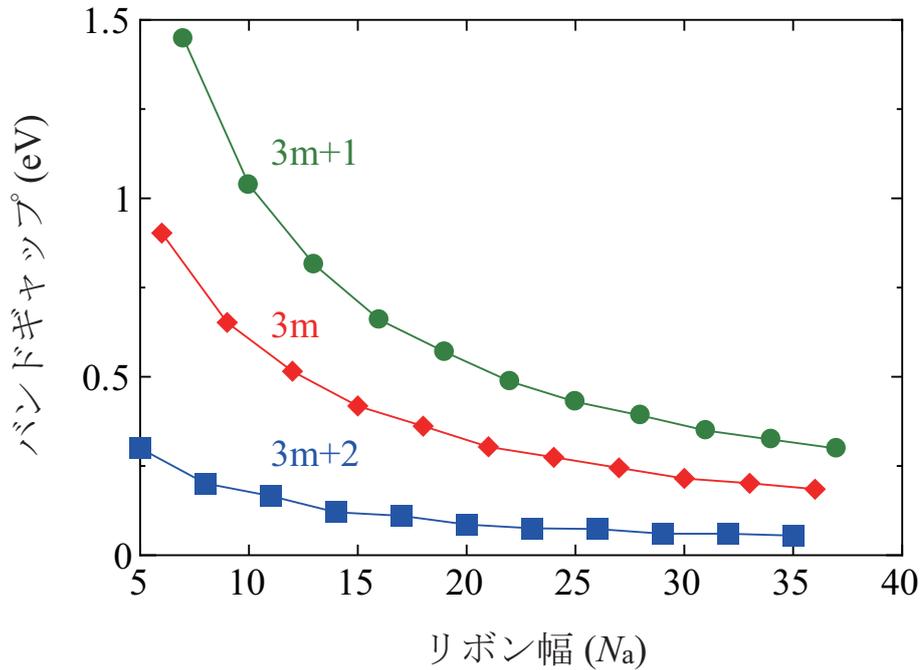


図 2.7 第一原理計算による AGNR のバンドギャップ

AGNR のバンドギャップ  $E_g$  は次式で与えられる [18].

$$E_g = \gamma \left[ 4 \cos \left( \frac{m\pi}{3m+1} \right) - 2 \right] \quad (N_a = 3m) \quad (2.20)$$

$$E_g = \gamma \left[ 2 - 4 \cos \left( \frac{(m+1)\pi}{3m+2} \right) \right] \quad (N_a = 3m+1) \quad (2.21)$$

$$E_g = 0 \quad (N_a = 3m+2) \quad (2.22)$$

このように AGNR は幅によって金属と半導体の両方の性質をもつ特異な物質である。ただし、第一原理計算により最安定構造におけるバンド構造を求めると、リボンの端の 2 原子間の距離がリボン内部の炭素間距離に比べて 3.5 % 程度縮まるために、 $N_a = 3m + 2$  を満たす場合でも小さなバンドギャップ（ナローギャップ）が生じることを注意しておく（図 2.7 の青四角を参照）。図 2.7 に示すように、AGNR のバンドギャップのリボン幅依存性は、金属型と半導体型ともに、リボン幅を太くするにつれて、電子の閉じ込め効果が小さくなり、バンドギャップが小さくなる。

また、第一原理計算から求めたホッピングパラメータを用いたタイトバインディング近似計算でも、AGNR はバンドギャップをもつ [52]。図 2.8 は拡張ヒュッケル近似法（ $\pi$  軌道と  $\sigma$  軌道を含むタイトバインディング近似法）によって計算した AGNR のエネルギーバンドである。この計算ではフェルミエネルギーは 0eV とした。図 2.8 の  $N_a = 8$  ( $3m + 2$  型) では、ナローギャップが開いている。

図 2.9 と図 2.10 は  $N_a = 7$  の半導体型 AGNR と  $N_a = 8$  の金属型 AGNR のエネルギーバンドと状態密度を拡張ヒュッケル近似で計算した結果である。フェルミ準位を  $0 \text{ eV}$  としたので、図 2.9, 図 2.10 の負のエネルギー領域にある電子状態には電子が充満されている。したがって  $N_a = 7$  の場合、負のエネルギー側にあるサブバンドが価電子帯で、正のエネルギー領域にあるサブバンドが伝導帯である。各伝導帯サブバンドの底または価電子帯サブバンドの頂点では状態密度が非常に大きくなり、これらのエネルギー点では、状態密度が発散する。これは、1次元および準1次元物質に特有な性質であり、この点をファン・ホープ特異点と呼ぶ。

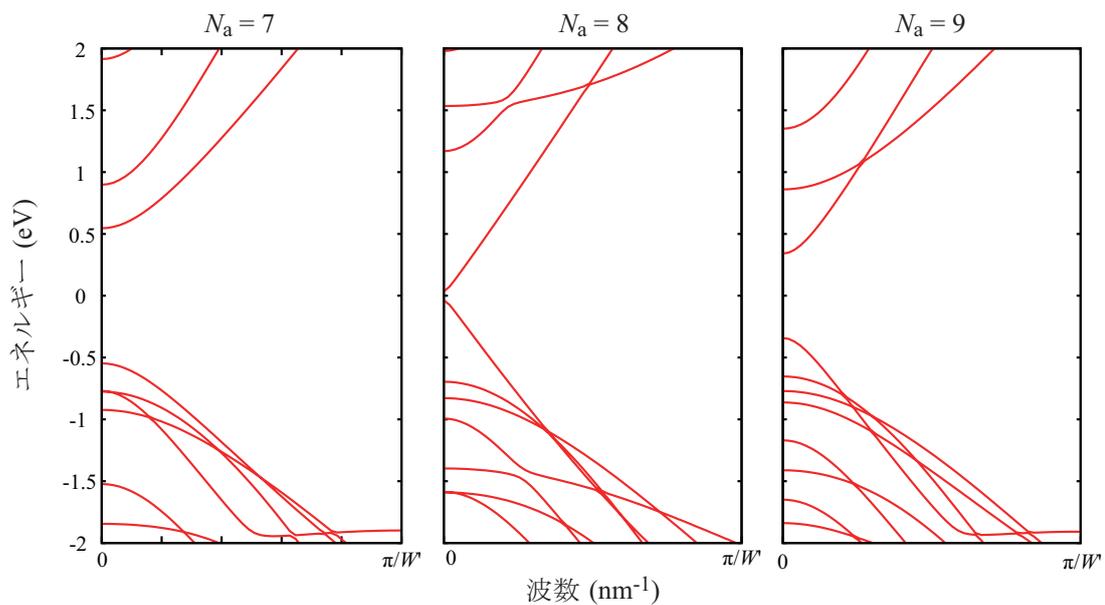
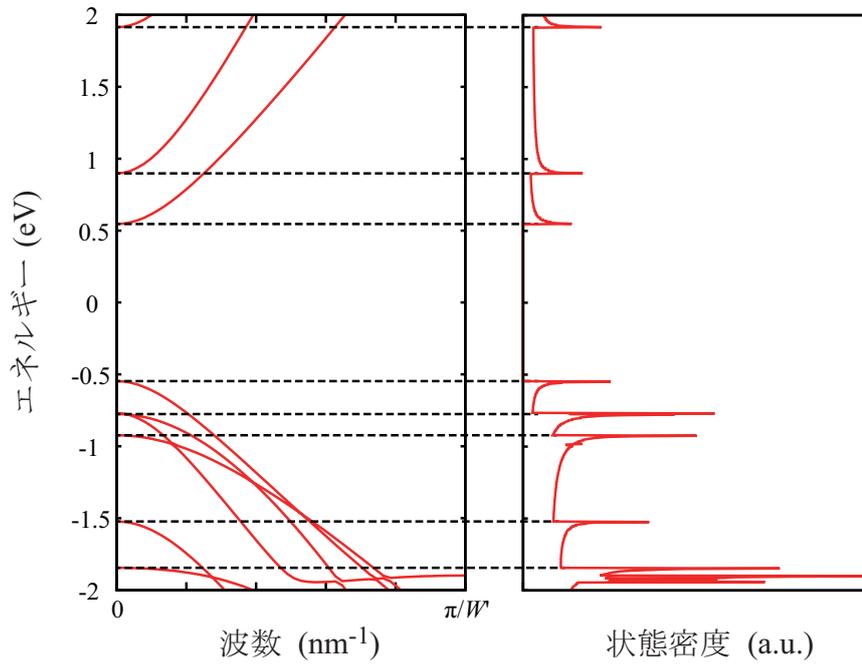
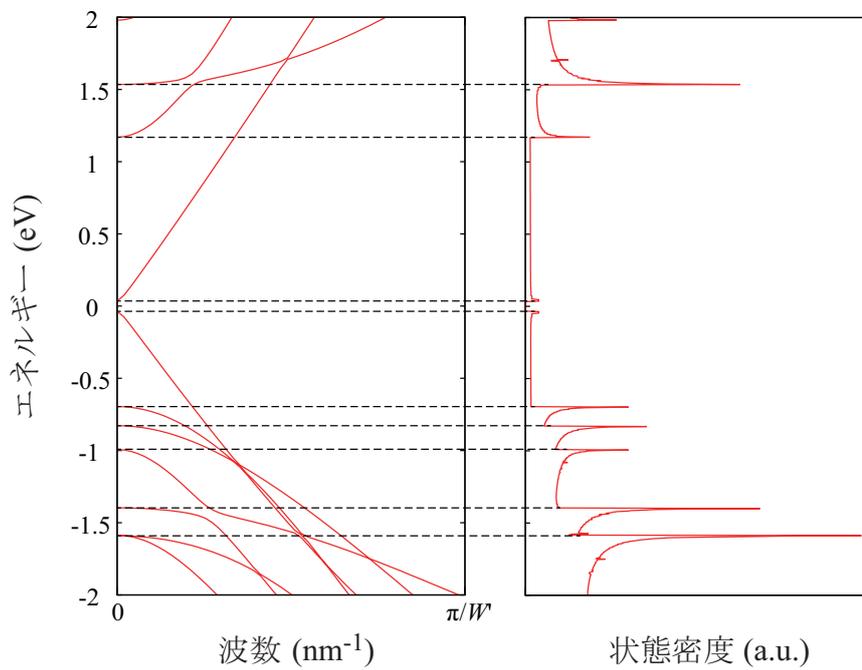


図 2.8  $N_a = 7, 8, 9$  の AGNR のバンド構造比較

図 2.9  $N_a = 7$  の AGNR のバンド図と状態密度図 2.10  $N_a = 8$  の AGNR のバンド図と状態密度

### 2.3 ランダウアーの量子輸送理論

この節では，GNR 等の準 1 次元ナノ構造の電気伝導現象を説明する理論として，ランダウアーの量子輸送理論について述べる [53]．図 2.11 に示すように，2 つの電極に繋がれた準 1 次元構造を考える．ここで，電極 1 の化学ポテンシャルを  $\mu_1$ ，電極 2 の化学ポテンシャルを  $\mu_2$  とし ( $\mu_1 > \mu_2$ )，エネルギー  $\epsilon$  をもつ電子の透過率を  $T(\epsilon)$  とする．このとき，ランダウアー理論では，準 1 次元構造中を流れる電流  $I$  は

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(\epsilon) [f(\epsilon - \mu_1) - f(\epsilon - \mu_2)] d\epsilon \quad (2.23)$$

のように表される． $e$  は素電荷であり， $f(\epsilon - \mu)$  はフェルミ-ディラック分布関数である．また， $T = 0K$  では  $f(\epsilon - \mu_1) = \mu_1 \delta(\epsilon - \epsilon_F)$  より

$$I = \left( \frac{2e}{h} \right) T(\epsilon_F) [\mu_1 - \mu_2] \quad (2.24)$$

となるので，コンダクタンス  $G$  は，

$$G = \frac{I}{V} = \frac{I}{(\mu_1 - \mu_2)/e} = \frac{2e^2}{h} T(\epsilon_F) \quad (2.25)$$

となる．ここで， $G_0 (= 2e^2/h)$  は量子化コンダクタンスである．コンダクタンスは導体の長さに依存せず，オームの法則が成り立たないことが分かる．もし，準 1 次元構造（伝導体）が欠陥や不純物などの散乱体を含まない場合には， $T(\epsilon_F)$  は  $\epsilon = \epsilon_F$  での伝導帯のモード数  $M(\epsilon_F)$ （エネルギーバンドの分枝数に対応）となる．このとき，コンダクタンスは  $G = G_0 M(\epsilon_F)$  となり，コンダクタンス  $G_0$  の整数倍に量子化される．コンダクタンスの量子化現象は，実験でも様々な 1 次元構造で観測されている [54]．

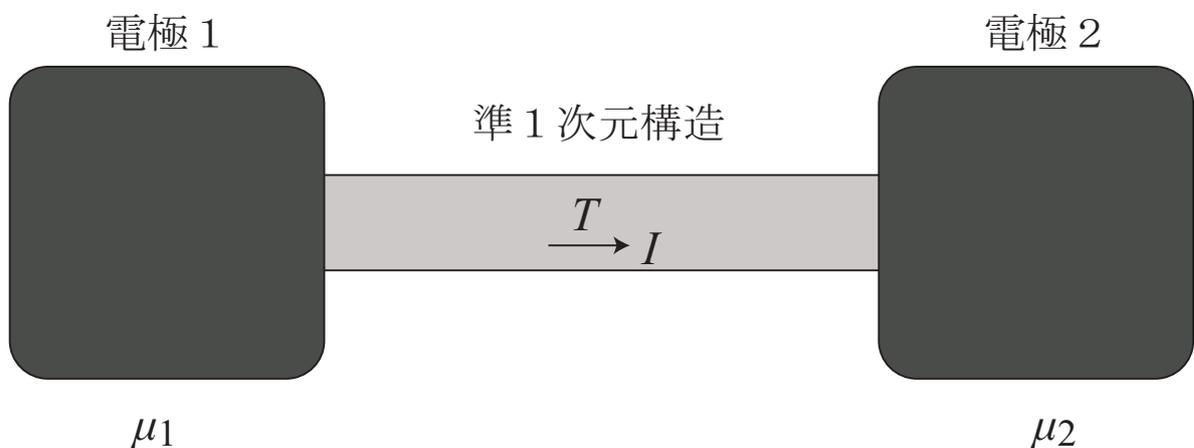


図 2.11 2 電極間における電気伝導

## 2.4 ポテンシャル障壁を含む 1 次元物質の電気伝導特性

この節では、欠陥など乱れを含む 1 次元物質の電気伝導特性について示す。乱れを含む物質の量子輸送特性は、物質のサイズに依存して本質的に変わる [53]。尚、量子輸送とは電子波が位相を保って伝導する場合を指す。乱れた系の量子輸送は、物質の長さ  $L$  と平均自由行程  $\lambda$  と局在長  $\xi$  のそれぞれの関係によって以下の 3 つに分けられる。

1. バリスティック領域 ( $L < \lambda$ )
2. 拡散伝導領域 ( $\lambda < L < \xi$ )
3. 強局在領域 ( $L > \xi$ )

ここで平均自由行程とは電子がポテンシャル障壁に散乱されずに進む平均距離を表し、局在長とは 1 次元物質中の電子の広がり幅を表す特性長である（詳しくは、次ページと 2.5 節参照）。

まず、バリスティック領域では電子が散乱される平均間隔（平均自由行程  $\lambda$ ）に比べて

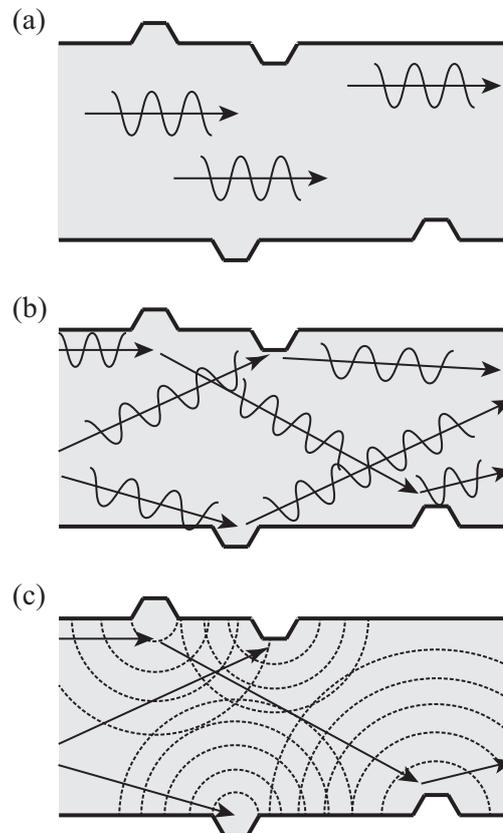


図 2.12 ポテンシャル障壁を含む準 1 次元物質における電気伝導特性。(a) バリスティック領域。(b) 拡散伝導領域。(c) 強局在領域。

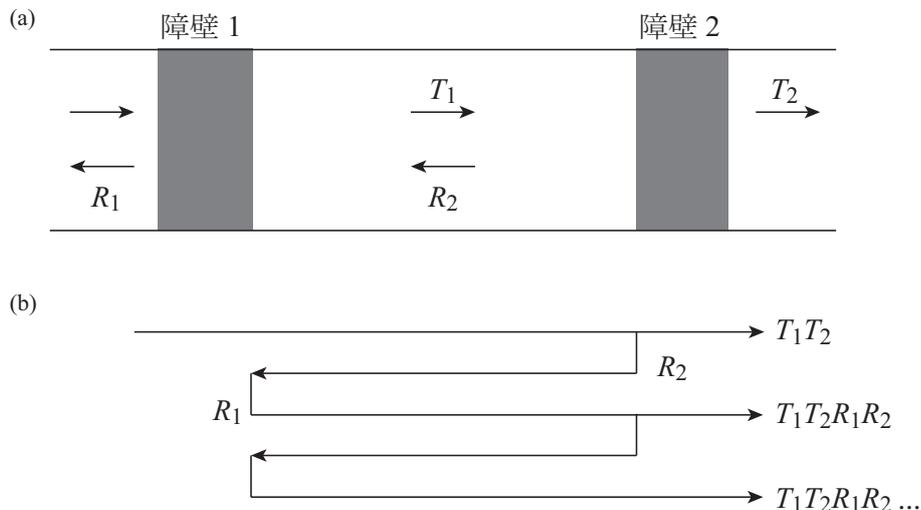


図 2.13 2重障壁をもつ準1次元系の電気伝導. (a) 2重障壁モデル. (b) 伝導プロセス.

$L$  が短い ( $L \ll \lambda$ ) ため, 電子が散乱体に散乱されずに導体中を伝導する. この領域では低温において, コンダクタンスの値は長さに依存せずに電子波のモード数  $M$  のみに依存し,  $G = G_0 M$  となる.

拡散伝導領域 ( $\lambda < L < \xi$ ) の場合には, 図 2.12 (b) に示すように, 電子が不純物障壁の影響を受け, 散乱しながら伝搬する. この領域でのコンダクタンスの  $L$  依存性を以下に示す. 図 2.13 (a) に示す 1次元導体中に 2つの障壁が存在する系を考える. 障壁 1 の電子透過率が  $T_1$  で反射率が  $R_1$ , 障壁 2 の電子透過率が  $T_2$  で反射率が  $R_2$  とすると, 障壁 2 の右側に透過する電子の透過率  $T_{12}$  は  $T_1 T_2$  のみでなく, 障壁 1 と障壁 2 の間で偶数次反射された電子の透過率の考慮しなければならない (図 2.13 (b)). よって  $T_{12}$  は

$$\begin{aligned} T_{12} &= T_1 T_2 + T_1 T_2 R_1 R_2 + T_1 T_2 R_1^2 R_2^2 + \dots \\ &= \frac{T_1 T_2}{1 - R_1 R_2} \end{aligned} \quad (2.26)$$

となる. さらに式 (2.26) を変形すると

$$\frac{1 - T_{12}}{T_{12}} = \frac{1 - T_1}{T_1} + \frac{1 - T_2}{T_2} \quad (2.27)$$

と表される. ここで障壁が  $N$  個あって, すべての障壁による透過率が同じ値  $T$  である場合には,

$$\frac{1 - T_N}{T_N} = N \frac{1 - T}{T} \Rightarrow T(N) = \frac{T}{N(1 - T) + T} \quad (2.28)$$

となる. 障壁の個数  $N$  を障壁密度  $\nu$  と導体の長さ  $L$  で表すと  $N = \nu L$  で表されるので,

表 2.1 不純物障壁を含む 1 次元物質の電気伝導特性

	バリスティック領域	拡散伝導領域	強局在領域
コンダクタンス $G$	$G_0 M(\epsilon_F)$	$G_0 M(\epsilon_F) \frac{1}{1+L/\lambda}$	$\propto \exp\left(-\frac{L}{\xi}\right)$

式 (2.28) より,

$$T(L) = \frac{\lambda}{L + \lambda} \quad \because \lambda \equiv \frac{T}{\nu(1-T)} \quad (2.29)$$

となる.

電子波が 1 つの障壁に反射される確率は  $(1 - T)$  であり,  $L_0$  の長さを移動する間に散乱される確率は  $(1 - T)\nu L_0$  である (ここでは,  $T \approx 1$  と考える). よって, この確率が 1 になる時の長さが平均自由行程なので

$$L_0 = \frac{1}{\nu(1-T)} \approx \frac{T}{\nu(1-T)} = \lambda \quad (2.30)$$

である. 透過率が求まったので, この式を用いるとコンダクタンスは

$$G = G_0 M(\epsilon_F) \frac{\lambda}{L + \lambda} = G_0 M(\epsilon_F) \frac{1}{1 + L/\lambda} \quad (2.31)$$

となり, コンダクタンスの値が長さのべき乗で減衰 (抵抗値が長さに比例して増加) している. よって, 拡散伝導領域のコンダクタンスは, 古典的な拡散伝導 (オームの法則) と同様の  $L$  依存性を示す.

強局在領域 ( $L > \xi$ ) では, ポテンシャル障壁によって散乱した電子波は, 他の散乱波と干渉を起こし定在波を形成する. その結果, 電子は導体中を伝搬できなくなる (図 2.12 (c)). この現象をアンダーソン局在と呼び, 強局在領域でのコンダクタンスは  $G \propto \exp\left(-\frac{L}{\xi}\right)$  のように指数関数的に減衰することが知られている [53] (強局在領域でのコンダクタンスについては次節に詳しく記す). 以上, ポテンシャル障壁を含む準 1 次元物質のコンダクタンスの長さ依存性を表 2.1 にまとめる.

## 2.5 局在領域における 1 次元物質の電気伝導特性

2.4 節では, 図 2.13 のように 1 つの導体内に 2 つポテンシャル障壁がある場合を, 位相情報を考慮しないでコンダクタンスを求めた. しかし, 導体の系が長くなるにつれ, 散乱された電子波同士が干渉を起こすようになる. その場合には, 電子の位相情報を考慮して電気伝導特性を評価する必要がある [53]. そこで本節では, 不純物障壁を含む 1 次元系の抵抗を位相情報を考慮して導く.

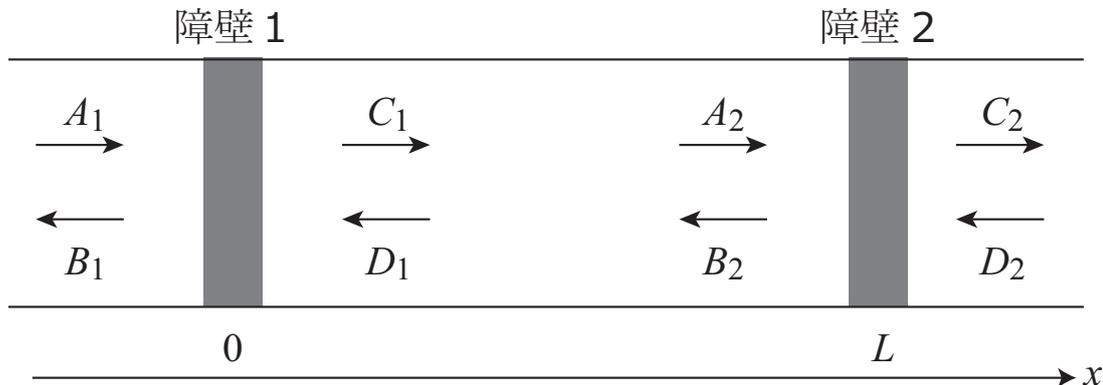


図 2.14 2つの不純物障壁を含む導体

まず，図 2.14 に示す，2つのポテンシャル障壁を含む系を考える．障壁 1 の位置を  $x_1 = 0$  とし，障壁 2 の位置を  $x_2 = L$  とし，障壁 1 に流れ込む電子波と流れ出る電子波の振幅を  $A_1, B_1, C_1, D_1$ ，障壁 2 に流れ込む電子波と流れ出る電子波を  $A_2, B_2, C_2, D_2$  とする．このとき，各領域の波動関数は

$$\begin{aligned} \psi &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} & (x < 0) \\ \psi &= C_1 e^{ikx} + D_1 e^{-ikx} & (0 \leq x \leq L) \\ \psi &= C_2 e^{ikx-L} + D_2 e^{-ikx-L} & (L < x) \end{aligned}$$

と表すことができる．さらに，障壁 2 における，左側の入射波  $A_2$  は  $A_2 = C_1 e^{ikx_2}$ ，反射波  $B_2$  は， $B_2 = D_1 e^{-ikx_2}$  で表すことができる．ここで，障壁  $i$  ( $i = 1$  または， $2$ ) の透過振幅と反射振幅を  $t_i, r_i$  とすると，各波動関数の振幅は散乱行列を用いて，

$$\begin{pmatrix} C_i \\ B_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_i & r_i \\ r_i & t_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_i \\ D_i \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

と表すことができる．ここで，図 2.14 の系全体には左側からのみ電子が入射すると考え， $A_1$  の振幅を 1 とし， $D_2$  の振幅を 0 とする．すると，障壁 1 と障壁 2 において式 (2.32) を使うことで，連立方程式

$$\begin{cases} C_1 = t_1 + r_1 D_1 \\ C_2 = t_2 A_2 \\ B_2 = r_2 A_2 \\ A_2 = C_1 e^{ikL} \\ B_2 = D_1 e^{-ikL} \end{cases} \quad (2.33)$$

を得る．この連立方程式を解くと

$$C_2 = \frac{t_1 t_2}{e^{-ikL} - r_1 r_2 e^{ikL}} \quad (2.34)$$

となる。したがって、この系全体の透過率  $T$  は

$$T = |C_2|^2 = \frac{|t_1|^2 |t_2|^2}{1 + |r_1|^2 |r_2|^2 - 2|r_1 r_2| \cos \theta_p} \quad (2.35)$$

となる。ここで、 $r_1 = |r|e^{i\alpha}$ ,  $r_2 = |r|e^{i\beta}$  であり、 $\theta_p = kL + \alpha + \beta$  は往復の積算位相であるため、反射に伴う位相のずれを含む。

次に、この系の抵抗を計算する。この系の抵抗は  $T$  のによって表せるが、 $T$  の値は位相によって異なる。そこで、系全体の抵抗値を求めるには、 $\theta_p$  に対してアンサンブル平均を計算する必要がある。量子化抵抗  $h/2e^2$  で規格化された全系の抵抗  $\rho_{12}$  のアンサンブル平均は

$$\rho_{12} = \left\langle \frac{1 - T}{T} \right\rangle_{\text{avg}} \quad (2.36)$$

となる。ここで、 $\langle \dots \rangle_{\text{avg}}$  はアンサンブル平均を示す。アンサンブル平均を計算するためには、 $\theta_p$  で積分をして  $2\pi$  で割ればよいので、

$$\begin{aligned} \rho_{12} &= \frac{1}{2\pi} \int \frac{1 + |r_1|^2 |r_2|^2 - |t_1|^2 |t_2|^2 - 2|r_1 r_2| \cos \theta_p}{|t_1|^2 |t_2|^2} d\theta_p \\ &= \frac{1 + |r_1|^2 |r_2|^2 - |t_1|^2 |t_2|^2}{|t_1|^2 |t_2|^2} \end{aligned} \quad (2.37)$$

である。ここで、

$$\rho_1 \equiv \frac{1 - |t_1|^2}{|t_1|^2}, \rho_2 \equiv \frac{1 - |t_2|^2}{|t_2|^2} \quad (2.38)$$

と定義すると、 $|t_1|^2 |t_2|^2 + |r_1|^2 |r_2|^2 = 1$  なので、 $\rho_{12}$  は

$$\rho_{12} = \rho_1 + \rho_2 + 2\rho_1 \rho_2 \quad (2.39)$$

と変形できる。 $\rho_1, \rho_2$  はそれぞれ障壁 1 と障壁 2 の抵抗である。

さらに、抵抗の長さ依存性を調べるために、抵抗が  $\rho(L)$  である長さ  $L$  の導体よりも微少長  $\Delta L$  だけ長い系を考える。ここで、式 (2.39) の関係より、元々の導体部分の抵抗  $\rho(L)$  を  $\rho_1$  とし、微少長  $\Delta L$  の部分の抵抗を  $\rho_2$  とすると、

$$\begin{aligned} \rho(L + \Delta L) &= \rho(L) + \frac{\Delta L}{ML_0} + 2\rho(L) \frac{\Delta L}{ML_0} \\ &= \rho_L + [1 + 2\rho(L)] \frac{\Delta L}{ML_0} \end{aligned} \quad (2.40)$$

となる。ただし、微少長  $\Delta L$  の系は  $L$  に比例するものと考え、抵抗を  $\rho_2(L) = L/ML_0$  とした。ここで、 $M$  はモード数である。式 (2.40) は、

$$\frac{d\rho}{dL} \approx \frac{\rho(L + \Delta L) - \rho(L)}{\Delta} = \frac{1 + 2\rho(L)}{ML_0} \quad (2.41)$$

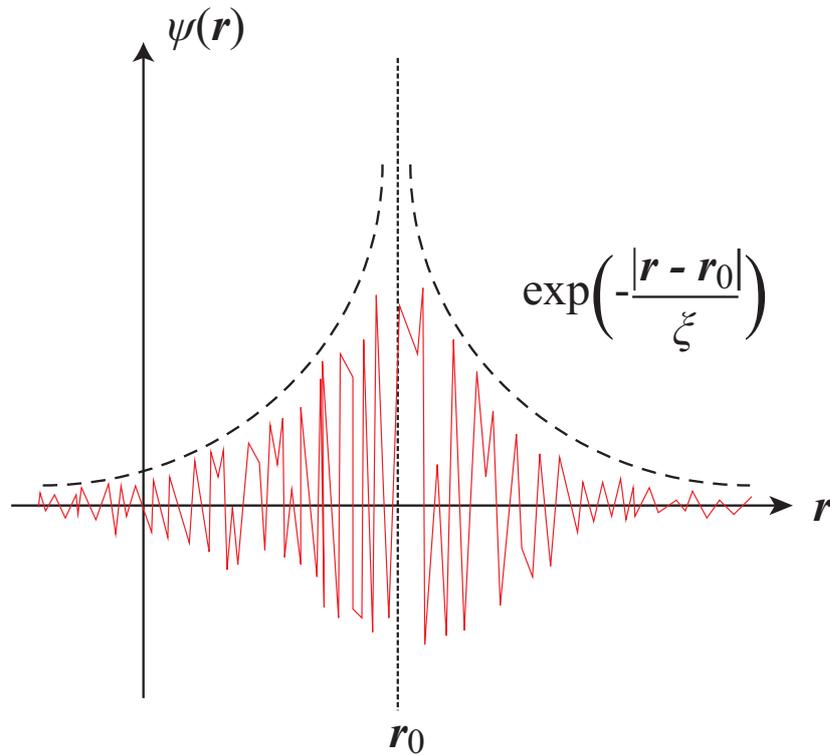


図 2.15 局在状態の波動関数の概略図

と表され. この微分方程式を変数分離法を使って解くと,

$$\rho(L) = Ae^{\frac{L}{\xi}} - \frac{1}{2} \approx Ae^{\frac{L}{\xi}} \quad (2.42)$$

の式を得る. ここで,  $\xi = ML_0/2$  は局在長である. 式 (2.42) により, 位相干渉がある場合, 抵抗値が指数関数で上昇することが分かる (アンダーソン局在). また, コンダクタンスの値は抵抗の逆数なので, 指数関数に比例して減少する. この電気伝導領域を強局在領域 (アンダーソン局在領域) と呼び, このときの波動関数は, ある点  $x_0$  を中心に局在をし, 局在長  $\xi$  程度の有限な幅でのみ振幅が大きくなる. (図 2.15 参照)

## 2.6 非平衡グリーン関数法

この節では, 本研究のシミュレーションに用いる非平衡グリーン関数法について説明する [53]. 物質の電気伝導特性を求めるために, 2.3 節の図 2.11 で説明したランダウアー模型を考える. 図 2.17 に計算モデルの例を示す. 準 1 次元構造 (中央領域) の左端と右端の単位構造 (中央領域の青く塗られた部分) は両リード領域の単位構造と一致するものとし, リード部分は, その単位構造が半無限に繰り返されているものとする. さらに, 左右リード間で直接的な相互作用は無いものとし, 左右の電極は熱平衡状態にあるものとする.

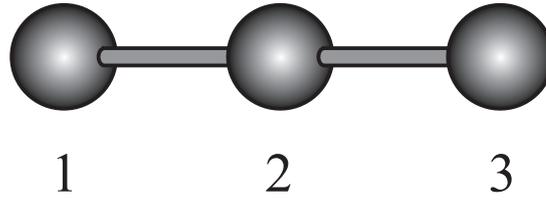


図 2.16 3原子分子

る。左右の電極が熱平衡状態であることにより，化学ポテンシャルが定義できる。基底関数にはいろいろな種類があるが，ここでは，LC(P)AO (Linear combination of (pseudo) atomic orbitals) 近似法の基底関数を使用する。この LC(P)AO 法の基底関数は，

$$\psi_{\sigma i}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \sum_{\mu=1}^{N_s} \sum_{\nu_\mu=1}^{N_\mu} c_{\sigma i, \mu\nu_\mu}^{(\mathbf{k})} \phi_{\mu\nu_\mu}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_\mu - \mathbf{R}_n) \quad (2.43)$$

である。この基底関数を用いて，シュレディンガーの方程式を記述すると，

$$H_{\sigma}^{\mathbf{k}} \mathbf{c}_{\sigma i}^{(\mathbf{k})} = \epsilon_{\sigma i}^{(\mathbf{k})} S^{(\mathbf{k})} \mathbf{c}_{\sigma i}^{(\mathbf{k})} \quad (2.44)$$

となる。\$S^{(\mathbf{k})}\$ は重なり積分行列であり，電子軌道同士における重なりの効果を表すものである。\$S^{(\mathbf{k})}\$ は，図 2.16 で示す 3 原子分子（図中の数字番号を各原子のサイトを示している。）において，

$$S = \begin{matrix} & \begin{matrix} 1 & 2 & 3 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{matrix} & \begin{pmatrix} I & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & I & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & I \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (2.45)$$

となる。対角成分は各軌道同士の重なりを表している。尚，各原子の軌道は 1 つとした。一方，全系のハミルトニアンは

$$H = \begin{pmatrix} H_L & H_{LL} & 0 \\ H_{LL}^\dagger & H_C & H_{RR} \\ 0 & H_{RR}^\dagger & H_R \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

で表され，リード部分 \$H\_{L(R)}\$ と \$H\_{LL(RR)}\$ は

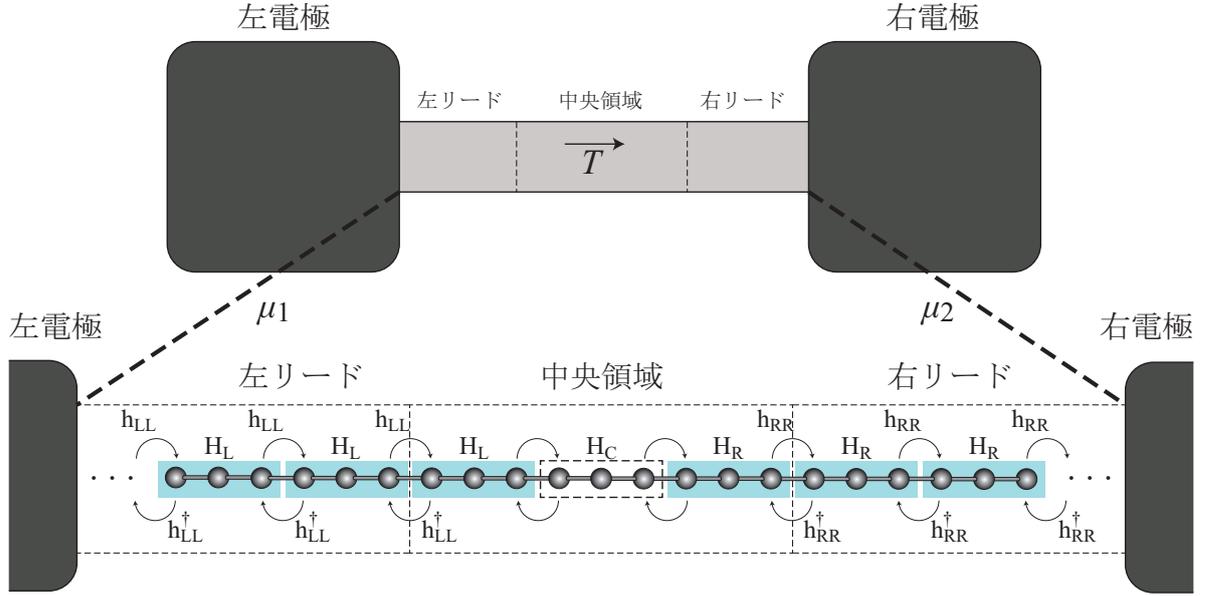


図 2.17 2 電極間における電気伝導

$$\begin{aligned}
 H_L &= \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \ddots & h_L & h_{LL} & 0 \\ \ddots & h_{LL}^\dagger & h_L & h_{LL} \\ \cdots & 0 & h_{LL}^\dagger & h_L \end{pmatrix}, & H_{LL} &= \begin{pmatrix} \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots \\ h_{LL} & 0 & \cdots \end{pmatrix} \\
 H_R &= \begin{pmatrix} h_R & h_{RR} & 0 & \cdots \\ h_{RR}^\dagger & h_R & h_{RR} & \ddots \\ 0 & h_{RR}^\dagger & h_R & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, & H_{RR} &= \begin{pmatrix} \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots \\ h_{RR} & 0 & \cdots \end{pmatrix} \quad (2.47)
 \end{aligned}$$

である。ここで、全系のグリーン関数は以下のダイソン方程式に従う。

$$\begin{aligned}
 & [\epsilon S - H] G = I \iff \\
 & \begin{pmatrix} \epsilon S_L - H_L & \epsilon S_{LL} - H_{LL} & 0 \\ \epsilon S_{LL}^\dagger - H_{LL}^\dagger & \epsilon S_C - H_C & \epsilon S_{RR} - H_{RR} \\ 0 & \epsilon S_{RR}^\dagger - H_{RR}^\dagger & \epsilon S_R - H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_L & G_{LL} & 0 \\ G_{LL}^\dagger & G_C & G_{RR} \\ 0 & G_{RR}^\dagger & G_R \end{pmatrix} = I \quad (2.48)
 \end{aligned}$$

ここで、 $G_C$  について式 (2.48) を解くと、

$$G_C = [\epsilon S_C - (H_C + \Sigma_L(\epsilon) + \Sigma_R(\epsilon))]^{-1} \quad (2.49)$$

となる．ここで， $\Sigma_{L(R)}(\epsilon)$  は両リード領域の自己エネルギーを表していて，

$$\begin{aligned}\Sigma_L(\epsilon) &= (\epsilon S_{LL} - H_{LL})^\dagger (zS_L - H_L)^{-1} (\epsilon S_{LL} - H_{LL}) \\ \Sigma_R(\epsilon) &= (\epsilon S_{RR} - H_{RR}) (zS_R - H_R)^{-1} (\epsilon S_{RR} - H_{RR})^\dagger \\ &\quad (z = \epsilon + i\eta)\end{aligned}\quad (2.50)$$

であり， $\eta$  は微小量である． $(zS_L - H_L)^{-1}$  と  $(zS_R - H_R)^{-1}$  は表面グリーン関数と呼ばれる． $\Sigma_L(\epsilon)$  に注目し，

$$\begin{aligned}(zS_L - H_L)^{-1} &= \begin{bmatrix} zS_L - h_L & zS_{LL} - h_{LL} & 0 & \cdots \\ zS_{LL} - h_{LL}^\dagger & zS_L - h_L & zS_{LL} - h_{LL} & \ddots \\ 0 & zS_{LL} - h_{LL}^\dagger & zS_L - h_L & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}^{-1} \\ &= \begin{bmatrix} g_{00} & g_{01} & g_{02} & \cdots \\ g_{10} & g_{11} & g_{12} & \ddots \\ g_{20} & g_{21} & g_{22} & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}\end{aligned}\quad (2.51)$$

とおく．さらに  $(zS_L - H_L)^{-1} = g_L$  とおき， $(\epsilon S_{LL} - H_{LL})^\dagger g_L (\epsilon S_{LL} - H_{LL})$  を計算すると，式 (2.51) の  $g_{00}$  の成分のみが残る．よって，表面グリーン関数は  $g_{00}$  成分を使って

$$g_L = g_{00} = [(zS_L - h_L) - (zS_{LL} - h_{LL})g_L(zS_{LL} - h_{LL})^\dagger]^{-1}\quad (2.52)$$

という式を得ることができる．式 (2.52) を反復計算し， $g_L$  を求めることで左電極の自己エネルギーが求まる．式 (2.52) の代表的な計算方法を以下に示す．

Recursion method with decimation technique:

F. Guinea, C. Tejedor, F. Flores, and E. Louis, Phys. Rev. B 28, 4397 (1983).

Quick iterative scheme:

M.P. López Sancho, J.M. López Sancho, J. Rubio, J. Phys. F: Met. Phys. 14 1205 (1984).

Mode-matching technique:

T. Ando, Phys. Rev. B 44, 8017 (1991). P.A. Khomyakov, G. Brocks, V. Karpan, M. Zwierzycki, and P.J. Kelly, Phys. Rev. B 72, 035450 (2005).

同様の計算を用いることで右リードの自己エネルギーも求めることができ，最終的に中心領域のグリーン関数が得られる．求めた中心領域のグリーン関数は両リードの電子状態の

情報も含んでおり，元々は左右に無限長である開放系が，この方法を使うことで有限系（有限次元の行列）によって表現できる．さらに電子の透過率は，

$$\begin{aligned} T(\epsilon) &= \text{Tr}[\Gamma_L G_C \Gamma_R G_C^\dagger] \\ \Gamma_{L(R)}(\epsilon) &= i(\Sigma_{L(R)}(\epsilon) - [\Sigma_{L(R)}(\epsilon)]^\dagger) \end{aligned} \quad (2.53)$$

によって与えられる [53]．また，状態密度  $D(\epsilon)$  は

$$D(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[\text{Tr}(G_C S)] \quad (2.54)$$

によって与えられる．例として，1次元鎖の透過率と状態密度を求める．ここでは，タイトバインディング近似で最近接原子へのホッピングのみを考慮し，隣接する原子間の波動関数の重なりは無視できるほど小さいとする．このとき，すべての重なり行列が単位行列になる．さらに，最近接のみのホッピングを考慮するので，1次元鎖の中心領域のハミルトニアン  $H_{1Dc}$  は

$$H_{1Dc} = \begin{bmatrix} \epsilon_C & -t & 0 & \cdots & 0 \\ -t & \epsilon_C & -t & \ddots & \vdots \\ 0 & -t & \epsilon_C & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & -t \\ 0 & \cdots & 0 & -t & \epsilon_C \end{bmatrix} \quad (2.55)$$

のように表される．左右のリード領域ではこのハミルトニアンが半無限に続いている．また，原子1つを単位構造とすると，

$$(zS_L - H_L)^{-1} = \begin{bmatrix} z - \epsilon_L & -t & 0 & \cdots \\ -t & z - \epsilon_L & -t & \ddots \\ 0 & -t & z - \epsilon_L & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}^{-1} \quad (2.56)$$

となるので，表面グリーン関数は

$$\begin{aligned} g_L &= [(zS_L - h_L) - (zS_{LL} - h_{LL})g_L(zS_{LL} - h_{LL})^\dagger]^{-1} \\ &= [(\epsilon - \epsilon_L) - t^2 g_L(\epsilon)]^{-1} \end{aligned} \quad (2.57)$$

となる．この2次方程式を解くことで，左リードの表面グリーン関数が

$$g_L = \frac{1}{t} \left[ \frac{\epsilon - \epsilon_L}{2t} - i\sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon - \epsilon_L}{2t}\right)^2} \right] \quad (2.58)$$

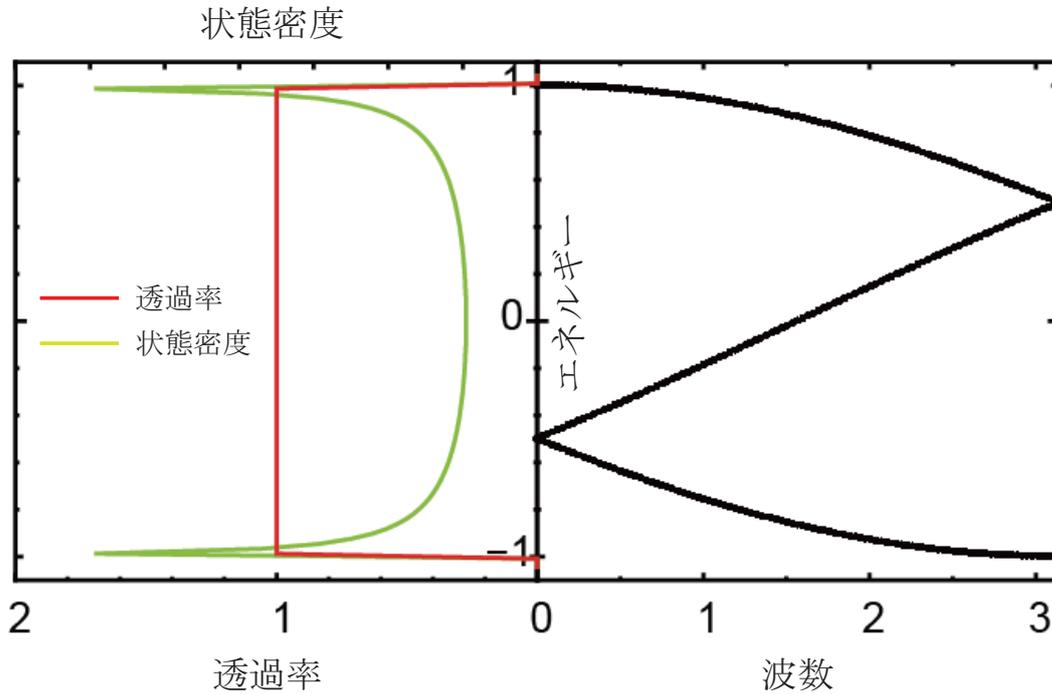


図 2.18 1次元鎖の透過率と状態密度，バンド図の比較

となる．よって自己エネルギーが

$$\begin{aligned} \Sigma_L(\epsilon) &= (\epsilon S_{LL} - H_{LL})^\dagger (z S_L - H_L)^{-1} (\epsilon S_{LL} - H_{LL}) \\ &= t \left[ \frac{\epsilon - \epsilon_L}{2t} - i \sqrt{1 - \left( \frac{\epsilon - \epsilon_L}{2t} \right)^2} \right] \end{aligned} \quad (2.59)$$

と求まる．同様に，右リードの自己エネルギーを求め，式 (2.49) より中心領域のグリーン関数を求めれば，式 (2.53) と式 (2.54) より，透過率と状態密度が計算可能である．以上より求めた最近接ホッピング 1次元鎖の透過率と状態密度，バンド図を図 2.18 に示す．ここで，ホッピングエネルギー  $t$  を 1 eV，オンサイトエネルギー  $\epsilon_C$  を 0 eV とし，両電極の化学ポテンシャル 0 eV とした．図において，エネルギーバンドが存在するエネルギー領域では透過率が 1 となる．これは，2.4 節で述べたバリステック伝導を表している．さらに，エネルギーバンドの底と頂点では状態密度が発散するファン・ホープ特異点が存在する．エネルギーバンドが存在しないエネルギー領域では状態密度も透過率もゼロになる．このように，中心領域のハミルトニアンを与えれば，透過率を非平衡グリーン関数法により求めることができる．



## 第 3 章

# グラフェンナノリボンの基礎電気伝導特性に対する端欠陥の影響

### 3.1 研究概要と目的

GNR は、スイッチング素子や配線材料への応用が期待されている。しかし 1.4 節で述べたように、端構造の乱れ（端欠陥）は GNR の電子状態に大きく影響を与え、絶縁体化を引き起こすことが報告されている [55]。このように、端欠陥により GNR の電気伝導特性が劣化する現象は理論研究 [68, 69, 70, 71, 72, 73] から報告されているが、その詳細なメカニズムは未だに解明されていない。GNR が絶縁体化すると、FET などのデバイス材料や配線材料としては使えない。ゆえに、本メカニズムを解明することは GNR を応用する上で大変重要である。

そこで本研究では、コンダクタンスのゆらぎを調べることで、Xu らが報告した特殊な電気伝導特性のメカニズムを解明することを研究目的とする。また、同程度のリボン幅の金属型 GNR のコンダクタンスを評価することで、配線材料への応用の可能性を模索することも目的とする。

半導体型 GNR の電気伝導特性を評価した結果、リボン長が長い領域（リボン長が 100 nm 以上の領域）では、リボン長に対してコンダクタンスが指数関数的に減少することが分かった。また、コンダクタンスの揺らぎを調べることで、リボン長に対する指数関数的なコンダクタンスの減少はアンダーソン局在が原因であることが明らかとなった。

金属型 GNR でも電気伝導特性を評価した結果、半導体型と同様にアンダーソン局在が起り、リボン長に対してコンダクタンスが指数関数的に減少する事が分かった。また、局在長の濃度依存性を計算することで、リボン幅が 0.861 nm と 2.34 nm の GNR に対して、配線材料への応用指針を与えた。

## 3.2 端欠陥を含んだ半導体型グラフェンナノリボンのコンダクタンス

### 3.2.1 シミュレーションモデル

本シミュレーションで扱う端欠陥を含む AGNR のモデルを図 3.1 に示す．本シミュレーションでは，端欠陥は AGNR の端の炭素原子をペアで欠除させるモデルで表現し，端の欠陥は図 3.1 の中央領域（「Edge-disordered region」）にのみ存在する．端欠陥の位置はメルセンヌ・ツイスター法 [78] を用いることでランダムに選ばれている．長さ  $L_c$  の中央領域は左リードと右リードに繋がれていて，左右のリードには半無限の端欠陥を含まない AGNR を用いた．

### 3.2.2 平均コンダクタンス

本シミュレーションでは，Atomistix ToolKit Semi-Empirical (ATK-SE Ver.12.8.2) [39, 76] を使い，非平衡グリーン関数法 [53] と拡張ヒュッケル近似法により電子の透過率を計算し，さらに，ランダウアー公式を用いて端欠陥を含む AGNR のコンダクタンスの値を計算した．左右電極のバイアス電圧が 0 V，温度が 0 K の場合にはコンダクタンスは，2.3 節で述べたように

$$G(\epsilon, L_c) = \frac{2e^2}{h} g(\epsilon, L_c) \quad (3.1)$$

で与えられる．ここで， $g(\epsilon, L_c)$  はエネルギー  $\epsilon$  での無次元化されたコンダクタンス（透過率）であり， $\epsilon$  は実験的に GNR/FET でゲート電圧を変化させることで制御できる．

まず，リボン幅 1.48 nm ( $N_a = 13$ ) の半導体型 GNR で端の欠陥率が 0.04 の場合のコン

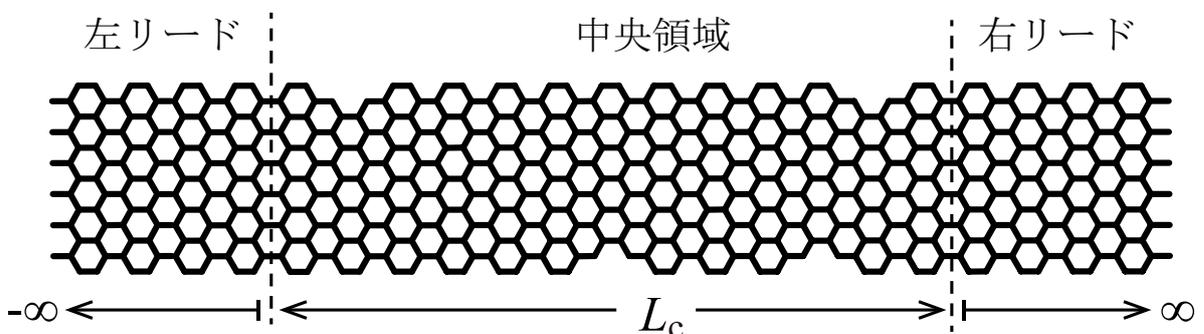


図 3.1 端欠陥を含んだ GNR モデル

ダクタンス  $g(\epsilon, L_c)$  の  $\epsilon$  依存性と  $L_c$  依存性を計算した. 欠陥率  $P$  は,  $P = N_{\text{remove}}/2N_{\text{uc}}$  と定義した. ここで,  $N_{\text{remove}}$  は取り除いた原子数であり,  $N_{\text{uc}}$  は中央領域内のユニットセル数である. また, リボン長  $L_c$  は  $N_{\text{uc}}$  で表すと,  $L_c = 3a_{\text{cc}} \times N_{\text{uc}}$  である. 図 3.2 にコンダクタンスの計算結果を示す. 図 3.2 は, 量子化コンダクタンス  $G_0 = \frac{2e^2}{h}$  で規格化された無次元平均コンダクタンス  $\langle g(\epsilon, L_c) \rangle$  をプロットした. 本シミュレーションの  $\langle g(\epsilon, L_c) \rangle$  は, 同一の端欠陥率  $P$  をもつ 5,000 通りの異なる ED-AGNR から計算される  $g(\epsilon, L_c)$  の平均値を計算したものである. 各エネルギー点の平均コンダクタンスを計算するために用意したサンプル数は,  $L_c \geq 106.5 \text{ nm}$  では 5,000 通りで, 他の GNR 長では 200 通りである. このように GNR 長によってサンプル数を変更した理由は, GNR 長が長い場合は端欠陥を配置するパターン数が多く, 一方, GNR 長が短い場合はパターン数が少ない. よって, 統計性を保つために, GNR が長い場合ではサンプル数を増やした.

図 3.2 の  $L_c = 0$  のときは GNR に欠陥が無い場合を示している.  $L_c = 0$  のときのコンダクタンスのエネルギー依存性では,  $\epsilon$  の値が正 (もしくは負) に大きくなるとコンダクタンスが階段状に上昇し, コンダクタンスが量子化されている. 本シミュレーションでは, フェルミエネルギー  $\epsilon_F$  を 0 eV としているので,  $-0.35 \text{ eV} \leq \epsilon \leq 0.35 \text{ eV}$  がバンドギャップになっていて,  $\epsilon < -0.35 \text{ eV}$  の部分が価電子帯,  $\epsilon > 0.35 \text{ eV}$  の領域が伝導帯

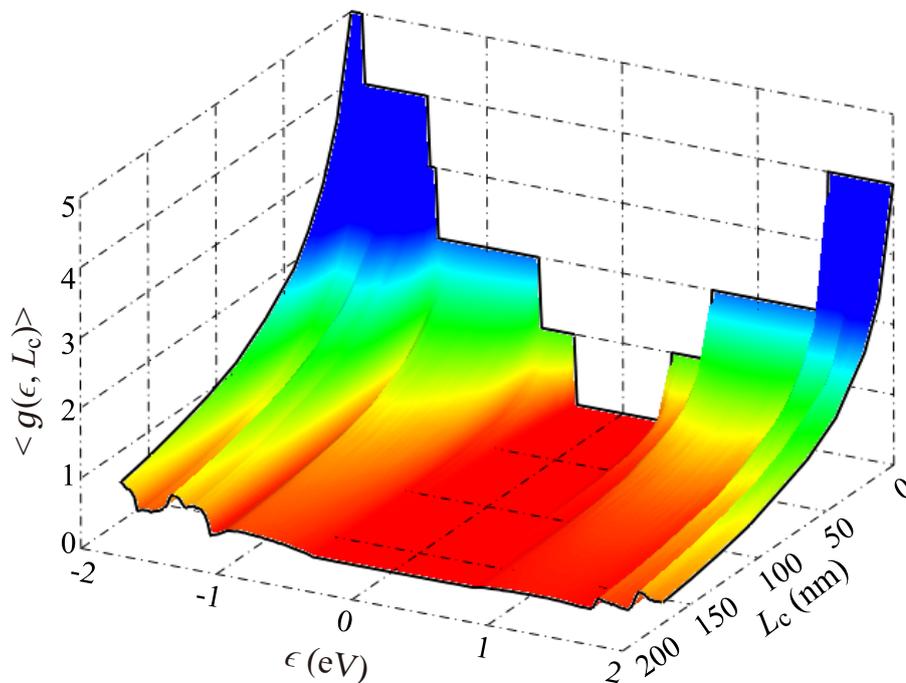


図 3.2  $N_a = 13, P = 0.04$  の ED-AGNR の平均コンダクタンスのエネルギー依存性とリボン長依存性

である。

リボン長依存性に注目すると、 $\langle g(\epsilon, L_c) \rangle$  が  $L_c$  に対して単調に減少している。しかし、図 3.2 の結果だけでは、どの関数で減衰しているかを判断することは難しい。そこで、2.4 節で述べた不純物障壁を含む準 1 次元系の量子輸送理論を用いて、GNR のコンダクタンスの解析を行う。2.4 節で述べたように、 $L_c \ll \lambda(\epsilon)$  のバリスティック領域は、電子波が散乱されないのでコンダクタンスの値は減少しない。しかし、 $\lambda(\epsilon) \ll L_c \ll \xi(\epsilon)$  の拡散伝導領域では、平均コンダクタンスは

$$\langle g(\epsilon, L_c) \rangle = \frac{M(\epsilon)}{1 + L_c/\lambda(\epsilon)} \quad (3.2)$$

のように減少する。ここで、 $\lambda(\epsilon)$  は平均自由行程である。また、 $L_c \gg \xi(\epsilon)$  の強局在領域では、コンダクタンスは長さに対して指数関数的に減少し、

$$\langle \ln g(\epsilon, L_c) \rangle = -L_c/\xi(\epsilon) \quad (3.3)$$

に従う。

### 3.2.3 平均自由行程と局在長

図 3.3 (a) は式 (3.2) を変形し、縦軸を  $M(\epsilon)/\langle g(\epsilon, L_c) \rangle - 1$ 、横軸を  $L_c$  にしてプロットした図である。エネルギーとしては  $-1.68$  eV (丸) と  $-1.14$  eV (四角) の 2 点を例として載せた。図の実線は最小 2 乗法によって直線近似したものである。図より、 $L_c$  が短い場合は、データが直線で良く近似できているが、 $L_c$  が長い領域ではデータが直線から外れる。これは、 $L_c$  が短い場合は、系が拡散伝導領域にあり、 $L_c$  が大きい場合は系が拡散伝導領域に属さないことを示している。この近似直線の傾きと式 (3.2) から  $\lambda(\epsilon)$  を求めることができ、この評価を様々なエネルギーに対して実行することによって、 $\lambda(\epsilon)$  のエネルギー依存性を求めることができる。こうして得られた  $\lambda(\epsilon)$  のエネルギー依存性を図 3.3 (c) の点線で示す。

次に、図 3.3 (a) で直線近似から外れていた  $L_c$  が長い領域の解析を行う。式 (3.3) を用いて平均コンダクタンスのリボン長依存性を表すことができるので、式 (3.3) の左辺を縦軸、横軸を  $L_c$  としてコンダクタンスの GNR 長依存性を図 3.3 (b) にプロットした。図 3.3 (b) の直線は実線は最小 2 乗法による近似直線である。図 3.3 (b) より  $L_c$  が大きい領域ではデータが良く近似でき、 $L_c$  が小さい領域では直線からデータが外れている。ただし、図 3.3 (b) は log スケールのために、データ点の直線からのズレは図 3.3 (a) のようには目立たない。先ほどと同様に、この近似直線の傾きと式 (3.3) を使うことによって、局在長のエネルギー依存性をコンダクタンスのデータから計算する。求めた  $\xi(\epsilon)$  のエネルギー依存性を図 3.3 (c) の実線で示した。図 3.3 は  $\lambda(\epsilon)$  と  $\xi(\epsilon)$  のエネルギー依存

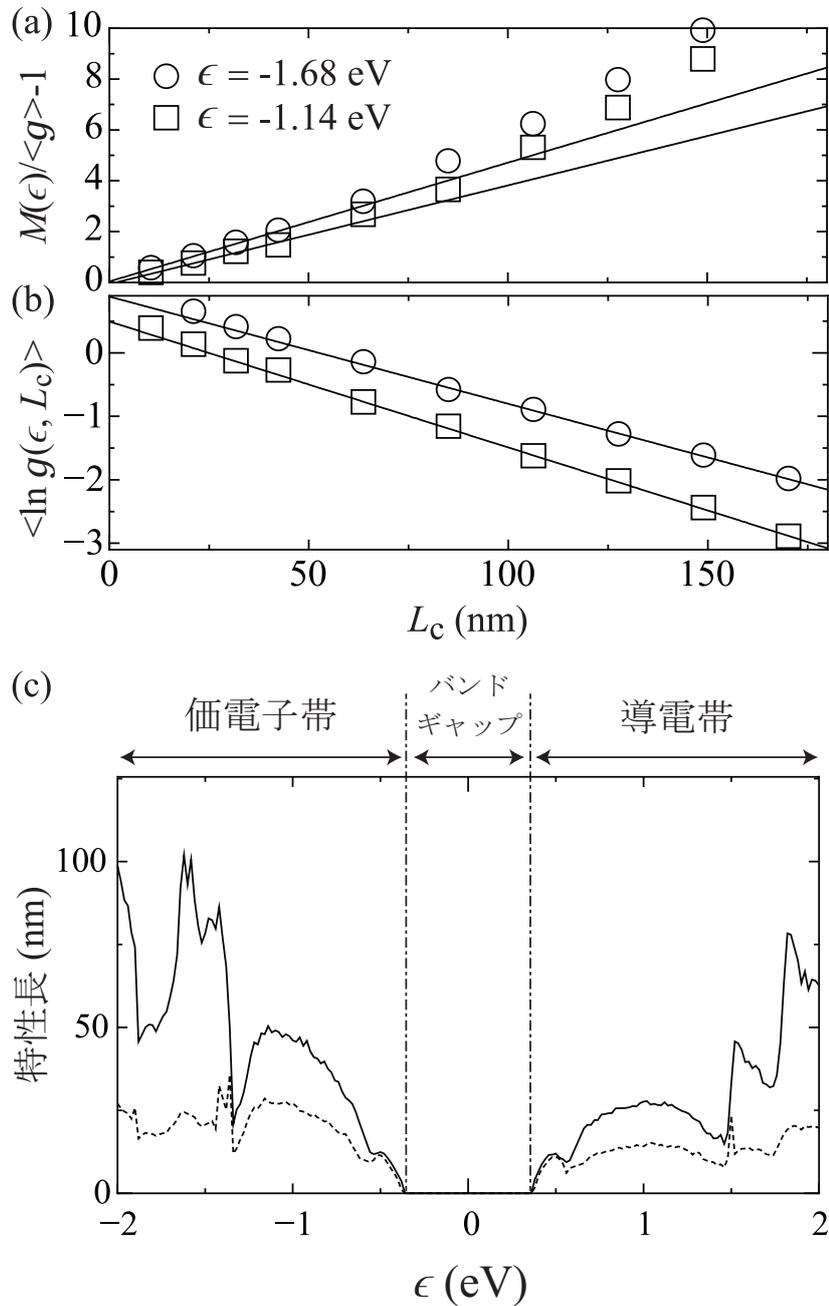


図 3.3  $N_a = 13, P = 0.04$  の ED-AGNR の平均コンダクタンスの  $L_c$  依存性と特性長. (a) 式 (3.2) でプロットしたコンダクタンスの  $L_c$  依存性. (b) 式 (3.3) でプロットしたコンダクタンスの  $L_c$  依存性. (c) 平均自由行程  $\lambda$  (点線) と局在長  $\xi$  (実線) のエネルギー依存性.

性を示し、縦軸の単位は nm, 横軸は eV である. また,  $\epsilon$  が負の領域は電子の平均自由行程と局在長を示し,  $\epsilon$  が正の領域は正孔の平均自由行程と局在長を示す. 図 3.3 (c) では,  $\lambda$  と  $\xi$  の値が急激に下がるエネルギー領域がある. これは, そのエネルギー付近にファ

ン・ホープ特異点があり，状態密度が大きくなることに起因した現象である．

この節の結果より，コンダクタンスの長さ依存性は拡散伝導領域と強局在領域で，仮定通り振舞うことが分かった．尚，今回のシミュレーションで計算した系では  $\lambda(\epsilon)$  が著しく短いため，バリスティック領域の確認が困難であった．

### 3.2.4 コンダクタンスゆらぎ

3.2.3 項の結果より，端欠陥を含む GNR のコンダクタンスは，拡散伝導領域ではべき乗に比例し，強局在領域では指数関数的に減衰することが明らかとなった．この項では，背景物理を理解するために，拡散伝導領域と強局在領域のコンダクタンスゆらぎを調べる．

図 3.4 に拡散伝導領域 ( $\lambda(\epsilon) \ll L_c \ll \xi(\epsilon)$ ) である  $L_c = 42.6$  nm のコンダクタンスのヒストグラムを示す．縦軸が頻度で，横軸がコンダクタンス  $g$  である．エネルギー点は  $L_c = 42.6$  nm の GNR が拡散伝導領域となるエネルギー  $\epsilon = -2.00$  eV (丸)， $\epsilon = -1.85$  eV (三角)， $\epsilon = -1.58$  eV (四角) を選んだ．図 3.4 では，いずれのエネルギー  $\epsilon$  に対してもガウス型のヒストグラムになっており，エネルギーを変化させると分布の中心位置は変化するが，分布の幅は一定である．さらに，拡散伝導領域における各エネルギー点でのガウス分布の標準偏差

$$\Delta g = \sqrt{\langle g(\epsilon, L_c)^2 \rangle - \langle g(\epsilon, L_c) \rangle^2} \quad (3.4)$$

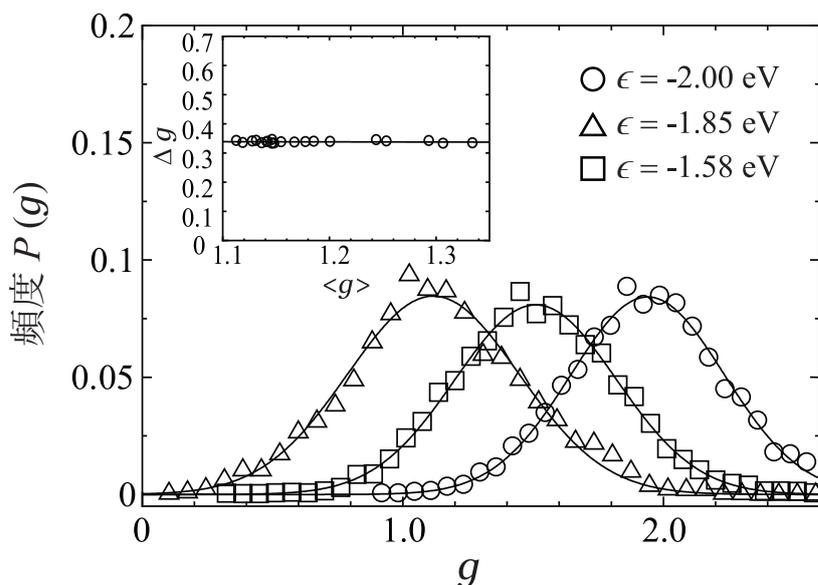


図 3.4  $N_a = 13, P = 0.04$  の ED-AGNR の拡散伝導領域におけるコンダクタンスのヒストグラム．挿図はコンダクタンスの標準偏差を示す．

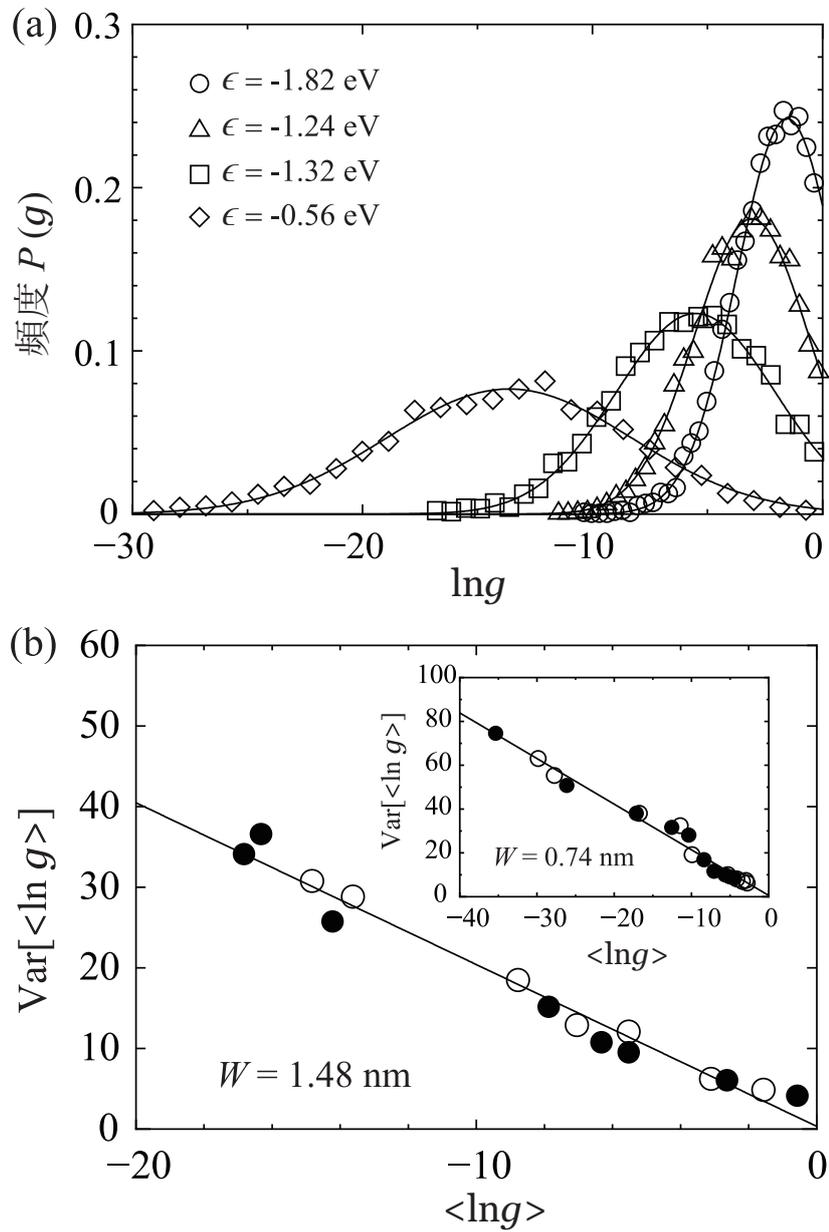


図 3.5  $N_a = 13, P = 0.04$  の ED-AGNR の (a) 強局在領域におけるコンダクタンスのヒストグラム. (b) 強局在領域における分散のコンダクタンス依存性. 白丸が正孔のデータであり, 黒丸が電子のデータである.

を求め、図 3.4 中の挿図に示した。図 3.4 の縦軸は標準偏差  $\Delta g$ 、横軸は平均コンダクタンス  $\langle g(\epsilon, L_c) \rangle$  である。この挿図から分かるように、 $\epsilon$  を変化させてもガウス分布の標準偏差  $\Delta g$  は変化しない。さらに、 $\Delta g$  は  $\Delta g = 0.338 \pm 0.001$  であり、準 1 次元系における普遍的コンダクタンスゆらぎ (universal conductance fluctuation) として知られる値と一致する。

一方、強局在領域でのコンダクタンスのヒストグラムは拡散伝導領域のヒストグラムを図 3.5 (a) に示す。図 3.5 (a) には  $L_c \gg \xi(\epsilon)$  である  $L_c = 170.4$  nm の GNR のコンダクタンスヒストグラムを示す。図 3.5 (a) より、ヒストグラムはガウス分布ではなく、横軸を log スケールにすることでガウス分布と同じ形になる対数正規分布になることが明らかとなった。さらに、 $\Delta g$  の値も拡散伝導領域のときのように一定にならず、分布の幅が変化する。ED-AGNR の幅が 1.48 nm、リボン長が 170.4 nm のときのコンダクタンスの分散を図 3.5 (b) に示す。図 3.5 (b) は、縦軸をコンダクタンスの分散 ( $\text{Var}[\langle \ln g \rangle] = (\Delta \ln g)^2$ ) 横軸を  $\langle \ln g \rangle$  でプロットした図である。右上の挿図は幅が 0.74 nm、長さが 170.4 nm の ED-AGNR に対するものを示している。両図の実線はデータを最小 2 乗法で直線近似したものであり、両図とも傾きが -2 であることが分かる。この、 $\text{Var}[\langle \ln g \rangle] \approx -2[\langle \ln g \rangle]$  の振る舞いはアンダーソン局在の特徴として良く知られており、ED-AGNR がアンダーソン局在を起こしている強力な証拠である。

### 3.3 端欠陥を含む金属的グラフェンナノリボンのコンダクタンス

#### 3.3.1 シミュレーションモデル

図 3.6 に本研究のシミュレーションモデルを示す。橙色の球が炭素原子、白い球が水素原子を表す。リボン幅は  $W = 0.861$  nm ( $N_a = 8$ ) で、リボン長は  $L_c = 3a_{cc} \times N_{uc}$  とした。ここで、 $a_{cc} = 0.142$  nm は炭素原子同士の距離、 $N_{uc}$  は中央領域内のユニットセル数である。本シミュレーションでは、端欠陥は、中央領域内リボン端の炭素原子をペア (炭素ダイマー) で加えたものとペアで取り除いたもので表現する (図 3.6)。端欠陥率  $P$  は  $P = (C_{\text{add}} + C_{\text{remove}})/2N_{uc}$  で定義されており、本研究では中央領域の平均リボン幅が一定のもとで端欠陥の効果を調べるために  $C_{\text{add}} = C_{\text{remove}}$  の条件を課して端欠陥を入れた。 $C_{\text{add}}$  は加えた炭素原子数であり、 $C_{\text{remove}}$  は取り除いた炭素原子数である。端欠陥を入れる箇所はランダムに選び、すべての幅、長さ、欠陥率に対して 1,000 通りの構造を用意し、シミュレーションを行った。尚、乱数を発生させる方法はメルセンヌ・ツイスター法を使用した [78]。尚、左右のリードは無欠陥の GNR とした。

本研究では、拡張ヒュッケル近似と非平衡グリーン関数法を用いることにより、フェル

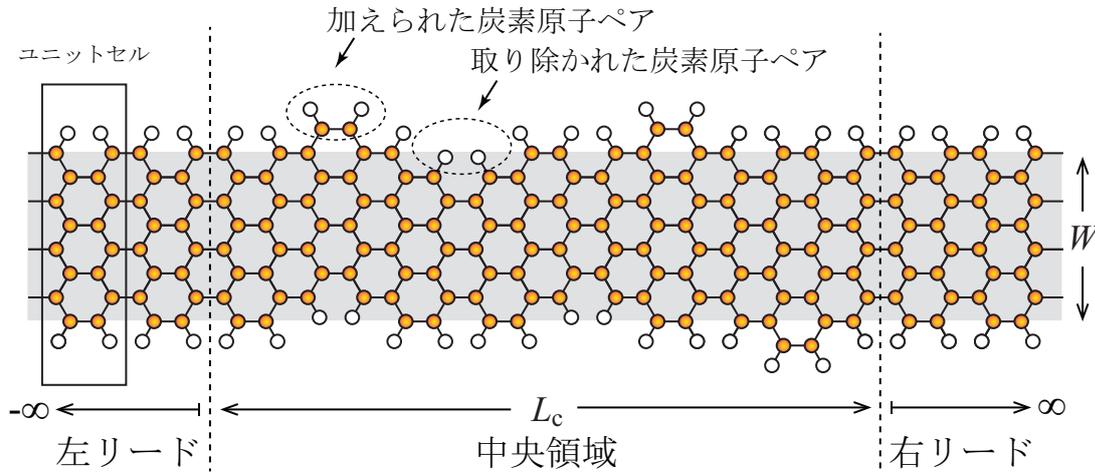


図 3.6 中央領域に端欠陥を含んだ金属型アームチェアグラフェンナノリボンモデル

フェルミエネルギー付近 ( $\epsilon_F = 0$  eV とした) の透過係数を計算した. さらに, ランダウアー公式を用い, コンダクタンスへのキャリアの熱励起効果 (有限温度効果) を調査した.

### 3.3.2 平均コンダクタンスの温度依存性

図 3.7 に  $W = 0.861$  nm,  $L_c = 17.04$  nm,  $P = 0.2$  の場合の平均コンダクタンスを示す. この系は, 0.04 eV 程度のバンドギャップをもつので  $T = 0$  K では  $\mu = 0$  eV 近傍 (バンドギャップ内) では電流は流れない. しかし, 有限温度では, キャリアが熱励起することでコンダクタンスが有限となる. いずれの温度でも,  $\mu = 0$  eV から価電子帯 (もしくは伝導帯) に向かうにつれ, コンダクタンスが上昇し, 価電子帯のバンドトップ (伝導帯のバンドボトム) 付近でおおよそ一定値となる.

### 3.3.3 平均コンダクタンスのリボン長依存性

図 3.8 に各温度毎のフェルミエネルギー (図 3.7 の  $\mu = 0$  eV) におけるコンダクタンスのリボン長依存性を示す. 温度が高くなると, キャリアの熱励起効果により, コンダクタンスの値が大きくなる. 図の実線は, 最小 2 乗法でフィッティングしたものであり, すべてのデータを良くフィッティングしている事から, コンダクタンスはリボン長  $L_c$  に対して

$$\langle \ln g \rangle \propto -\frac{L_c}{\xi} \quad (3.5)$$

のように振る舞うことが分かる. カイラル対称性を保ったシンプルな系で行われた先行研究では [64, 65], 異常局在現象が起き, コンダクタンスの長さ依存性は,  $\langle \ln g \rangle \propto -L_c^\alpha$  ( $\alpha < 1$ ) となった. 一方, 本シミュレーションの結果では, 式 (3.5) のようにアンダーソン局在

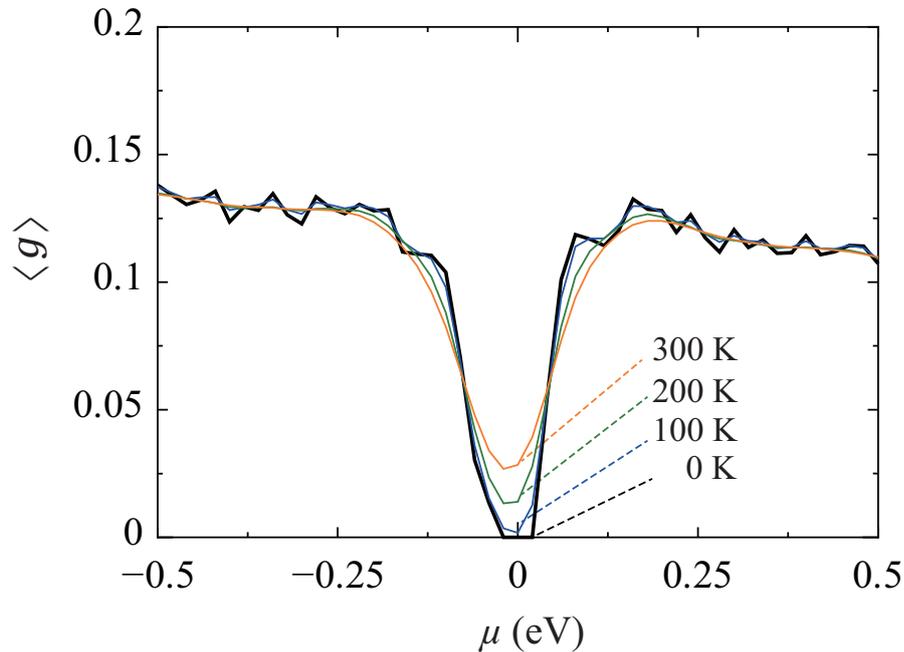


図 3.7  $W = 0.861$  nm,  $L_c = 17.04$  nm,  $P = 0.2$  の AGNR の平均コンダクタンスの各温度における長さ依存性

を示す結果となった。この違いは、系を現実的なモデルに近づけ、カイラル対称性が破れたことに起因する。

### 3.3.4 局在長の欠陥率依存性

この項では、式 (3.5) を用いたフィッティングにより、局在長  $\xi$  の欠陥率依存性を調べる。図 3.9 (a) と図 3.9 (b) は、 $W = 0.861$  nm と  $W = 2.34$  nm の場合の  $\xi$  を示している。両方の幅の結果とも、局在長は欠陥率が高くなるにつれ、電子の散乱頻度が大きくなるため、局在長が小さくなる。また、金属型の AGNR では、リボン幅が太いほうが局在長の値が大きくなった。局在長の温度依存性に注目すると、欠陥率が低い 0.04 のときは温度依存性があるものの、欠陥率が高くなるにつれ温度依存性が少なくなる。

また、局在長が拡散伝導領域とアンダーソン局在領域の境目を示すことを念頭に置くと (3.2 章より)、図 3.9 の結果より、 $W = 0.861$  nm の金属型 AGNR を配線材料として応用する場合は、欠陥率を 0.04 まで抑えたとしても、リボン長が 20 nm 以上の長さになると、電子が局在現象を起こし、抵抗値が大きくなることが予想される。リボン幅を 2.34 nm まで太くすれば、局在長が長くなり、 $P = 0.04$  かつ室温下 (300 K) であれば、100 nm まで端構造乱れによる局在現象が起きない金属配線の設計が可能である。

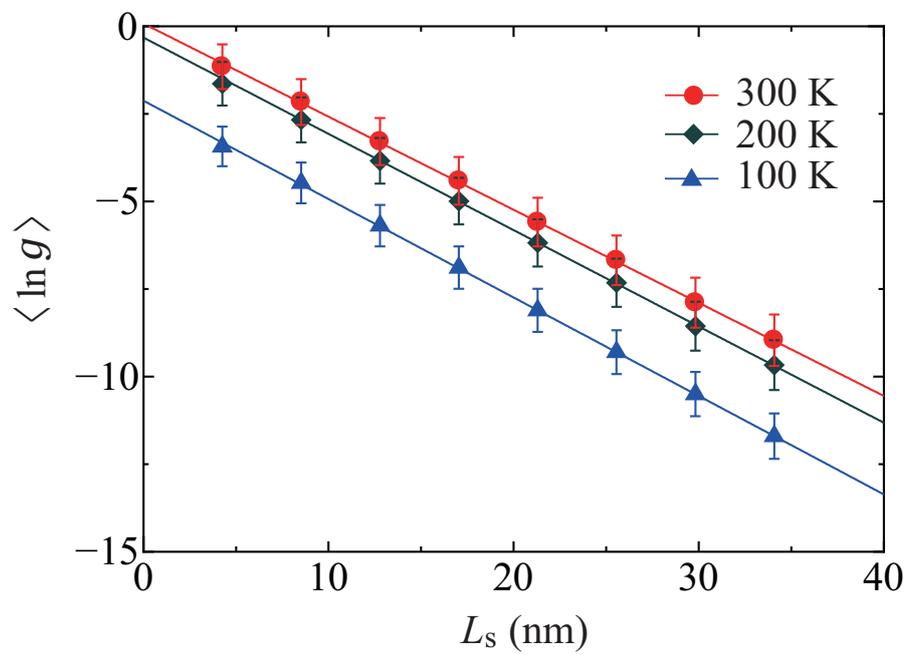


図 3.8  $W = 0.861$  nm,  $L_c = 17.04$  nm,  $P = 0.2$  の AGNR の平均コンダクタンスの温度依存性

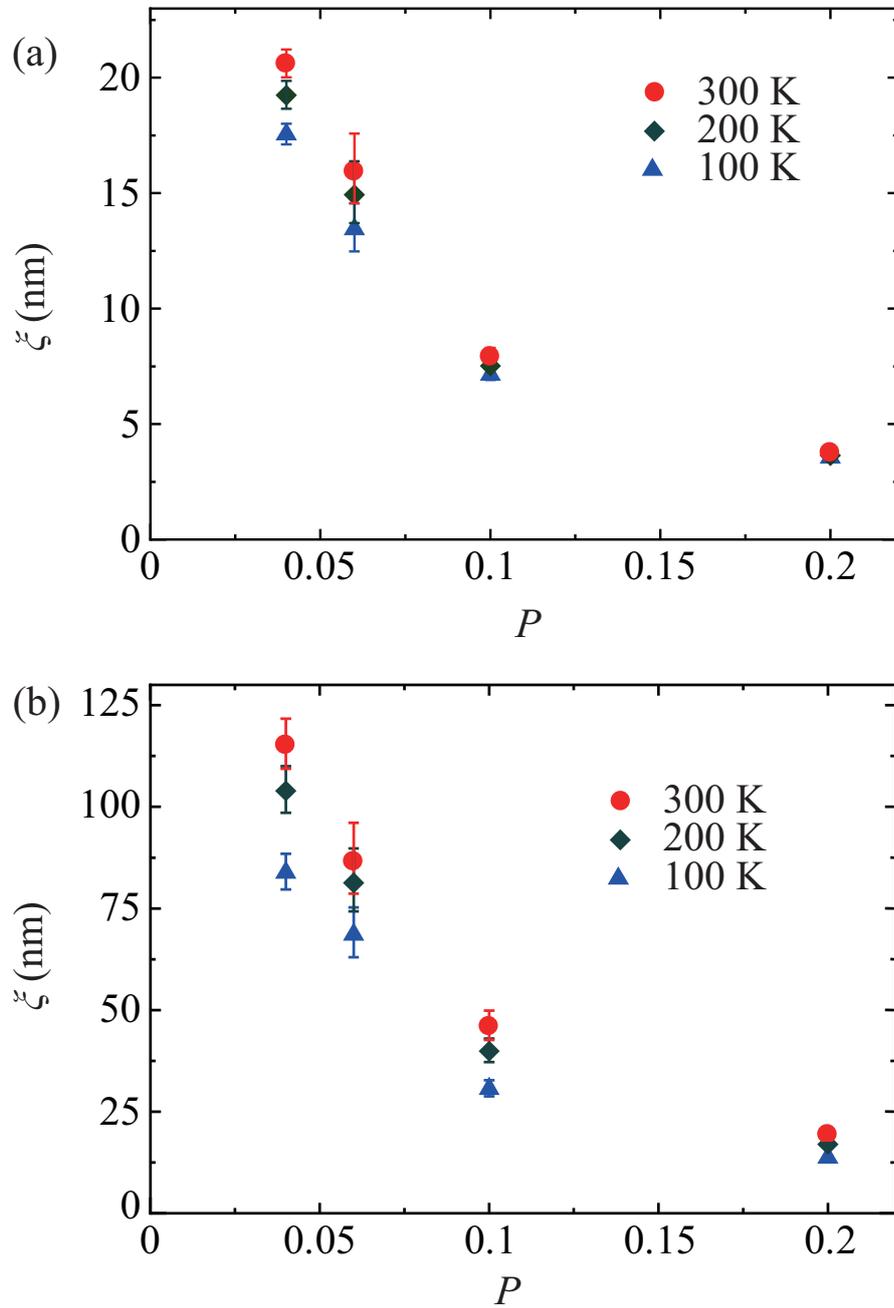


図 3.9 (a)  $W = 0.861$  nm, (b)  $W = 2.34$  nm の金属型 AGNR における局在長  $\xi$  の欠陥率  $P$  依存性

### 3.4 まとめ

本研究により，端欠陥を含む半導体と金属のアームチェアグラフェンナノリボン (AGNR) のコンダクタンスのエネルギー依存性とリボン長依存性を非平衡グリーン関数法と拡張ヒュッケル近似を使うことで評価した．さらに，数値シミュレーションより得られたコンダクタンスの長さ依存性から，GNR が短い領域ではコンダクタンスが長さのべき乗で減少するオームの法則に従うのに対して，GNR が長い領域ではコンダクタンスが指数関数で減少する結果が得られた．これは，1.4 章で述べた，室温下における実験結果 (図 1.7) を示している．さらに，リボン長が長い領域でのコンダクタンスゆらぎを調べることで，GNR の絶縁体化はアンダーソン局在が原因であることを明らかにした．これにより，端欠陥を含む GNR では，2.4 章で示した，バリスティック伝導領域・拡散伝導領域・強局在領域の 3 領域をもつことを明らかにした．以上より，GNR を FET に応用する際に局在長  $\xi$  とリボン長  $L_c$  の関係に注意し，電気伝導特性を悪化させるアンダーソン局在を避けるためには， $L_c < \xi$  とする必要があることを理論的かつ定量的に示せた [75]．

また，金属型 AGNR のシミュレーションでは，端欠陥構造を含んだ場合 ( $P = 0.2$ ) のコンダクタンスの温度依存性を調べた．その結果，図 2.2 で示したように，絶対零度の場合はカイラル対称性の破れによりバンドギャップが生成されることを示した．また，温度が上がるにつれて，キャリアの熱励起効果が大きくなるので，フェルミエネルギー付近のコンダクタンスが上昇した．このとき，フェルミエネルギーでのコンダクタンスのリボン長依存性を調べた結果，あらゆる温度においてコンダクタンスが指数関数的に減少した．これにより，カイラル対称性を保存する場合，金属型 AGNR フェルミエネルギー付近では異常局在現象が起こることが先行研究で報告されていたが，カイラル対称性が破れると，異常局在現象ではなくアンダーソン局在が起こることが判明した．

さらに，局在長の欠陥率依存性と温度依存性を調べることにより，金属型 AGNR でどの程度のリボン長からアンダーソン局在が起きるかを定量的に評価した．300 K において局在長を見積もると，リボン幅が 0.861 nm では，欠陥率  $P$  が 0.04 を超えると  $\xi$  が 20 nm を下回る結果となった．局在現象を回避するためには， $L_c < \xi$  とする必要があるため，この幅では，欠陥率を 0.04 まで抑えても 20 nm 以上の配線として応用することが困難である．一方，リボン幅を 2.34 nm とすれば， $P = 0.1$  で  $\xi \sim 50$ ， $P = 0.04$  で  $\xi \sim 120$  となり，配線材料として使える GNR の長さがより長くなる．



## 第 4 章

# 端欠陥を含むアームチェア型グラ フェンナノリボンにおける局在長

### 4.1 研究概要と目的

GNR は優れたキャリア移動度をもつが、その電気伝導特性は端欠陥の影響を大きく受ける。端欠陥を含む GNR はリボン長  $L_c$  に依存して電気伝導特性が異なり、 $L_c$  が局在長  $\xi$  より十分に長くなると伝導領域が強局在領域になり、アンダーソン局在が起こる。アンダーソン局在が起こると、GNR が絶縁体化して電気伝導特性が悪化する [55]。従って、GNR を FET などの高速動作デバイスとして応用するためには  $L_c$  と  $\xi$  の関係を注意深く設計しなければならない。しかし、 $\xi$  はエネルギーやリボンの幅、さらに欠陥率にも依存するので、定量的かつ系統的に GNR の  $\xi$  を調べる必要がある。

そこで、本章では、半導体型 GNR の  $\xi$  のリボン幅依存性と欠陥率依存性を調べることにより、GNR をチャンネル材料として応用する際の設計指針の取得を目的とする。

端に欠陥を含んだ AGNR の局在長を調べた結果、リボン幅が太くなると局在長は長くなり、欠陥率が大きくなると局在長が短くなることが分かった。この数値計算のデータより、リボン幅が 2.95 nm の場合は欠陥率を 0.2、リボン幅が 2.21 nm の場合は欠陥率を 0.1 以下にすることで GNR-FET のチャンネル材料（チャンネル長 20 nm を想定）として応用の可能性があることが分かった。また、摂動論に基づく計算を行うことで、局在長の解析式を得た。これにより、すべてのリボン幅と欠陥率で局在現象を起こさない GNR-FET の設計指針を与えることに成功した。

## 4.2 シミュレーションモデル

図 4.1 に本シミュレーションモデルを示す. 本シミュレーションでは水素終端した GNR を対象に計算を行ったが, 図 4.1 では, 終端の水素原子は描いていない. 基本的には, 3.2 章で行った計算と同じモデルを使用した, 今回のモデルでは, 端の乱れを GNR の端の炭素原子をペア (炭素ダイマー) で取り除くことと炭素ダイマーを加えることで表現している. 炭素ダイマーを加える箇所と取り除く箇所はメルセンヌ・ツイスター法 [78] によりランダムに選ばれ, 長さ  $L_c$  の中央領域内のみが存在している. 端欠陥の比率を  $P$  は  $P = (N_{\text{add}} + N_{\text{remove}})/N_{\text{uc}}$  と定義した. ここで,  $N_{\text{add}}$  ( $N_{\text{remove}}$ ) は端に加えた炭素原子 (端から取り除いた炭素原子) の数であり,  $N_{\text{uc}}$  は長さ方向のユニットセル数である. 本シミュレーションでは取り除かれる炭素原子の数と追加される炭素原子の数は等しいものとし,  $N_{\text{add}} = N_{\text{remove}}$  となるようにした. 欠陥を含んでいる GNR の中心領域の幅は平均幅で定義し, その平均幅と同じ幅の GNR を左右のリードとして用いた. リボン長は  $L_c = 3a_{\text{cc}} \times N_{\text{uc}}$  で定義した. ここで,  $a_{\text{cc}} = 0.142 \text{ nm}$  は炭素 - 炭素間距離である. 今回, モデルを 3.2 章のモデルから変更したのは, 炭素の原子数を欠陥を入れる前と後で同じにすることで, 炭素原子数が一定の条件のもとで端欠陥が GNR の電気伝導に与える影響を調べるためである.

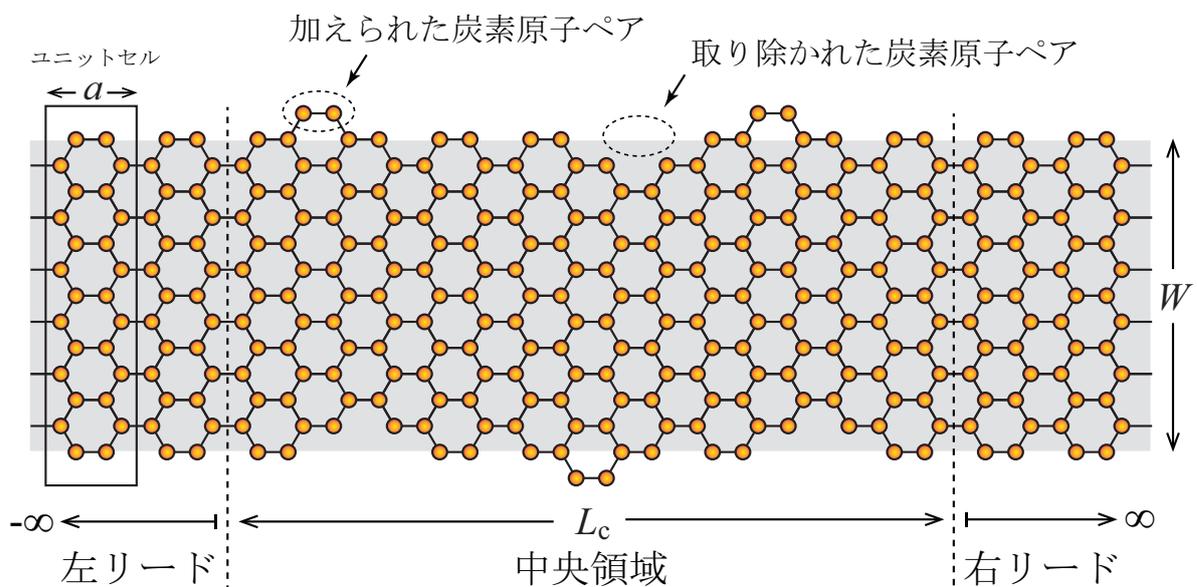


図 4.1 端欠陥を含む AGNR のシミュレーションモデル.

### 4.3 局在長の数値計算

本シミュレーションでは、非平衡グリーン関数法と Slater-Koster パラメータ [39, 77] を用いた拡張ヒュッケル近似タイトバインディング法により GNR の透過率を計算し、ランダウアーの公式よりコンダクタンス  $G(\epsilon, L_c)$  を求めた。今回の数値シミュレーションで用意したサンプル数は 5,000 通りで、3.2 章と同様な手順で局在長  $\xi$  を見積もった。今回のシミュレーションでも無次元のコンダクタンスを  $g(\epsilon, L_c) \equiv G(\epsilon, L_c)/G_0$  (ただし、 $G_0 = 2e^2/h$ ) として、局在領域での  $G(\epsilon, L_c)$  の  $L_c$  依存性より  $\xi$  を求めた。局在領域 ( $L_c \gg \xi$ ) での  $G(\epsilon, L_c)$  の  $L_c$  依存性は

$$\langle \ln g(\epsilon, L_c) \rangle_{\text{ave}} = -L_c/\xi(\epsilon), \quad (4.1)$$

で表すことができる。ここで  $\langle \dots \rangle_{\text{ave}}$  は端欠陥の構造に対するランダム平均を示す。

図 4.2 は  $W = 2.21$  nm,  $P = 0.2$  の AGNR のエネルギー  $\epsilon = -0.36$  eV (丸) と  $\epsilon = -0.50$  eV (四角) の場合の  $G(\epsilon, L_c)$  の  $L_c$  依存性を示す。数値データは式 (4.1) の直線で良く近似できる。この直線の傾きを調べることによって、式 (4.1) からそれぞれのエネルギーに対する局在長  $\xi(\epsilon)$  を見積もることができる。この手順を様々なエネルギー  $\epsilon$  に対して行うことで、 $\xi(\epsilon)$  の  $\epsilon$  依存性を得られる。

図 4.3 (a) - (c) はそれぞれリボン幅  $W = 1.48$  nm, 2.21 nm, 2.95 nm の AGNR にたいして、欠陥率  $P$  を  $P = 0.04$  (黒丸), 0.06 (四角), 0.1 (ダイヤモンド), 0.2 (三角), 0.3

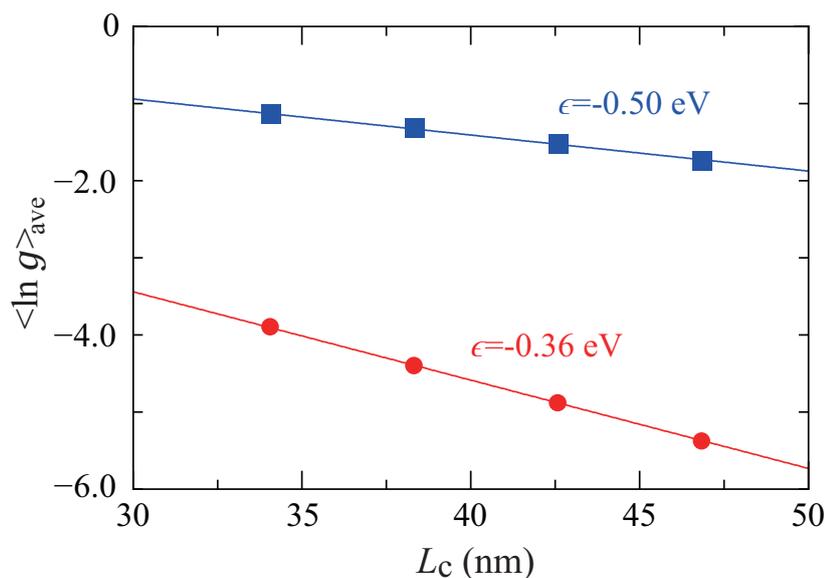


図 4.2  $W = 2.21$  nm,  $P = 0.2$  の AGNR の強局在領域におけるコンダクタンスの  $L_c$  依存性

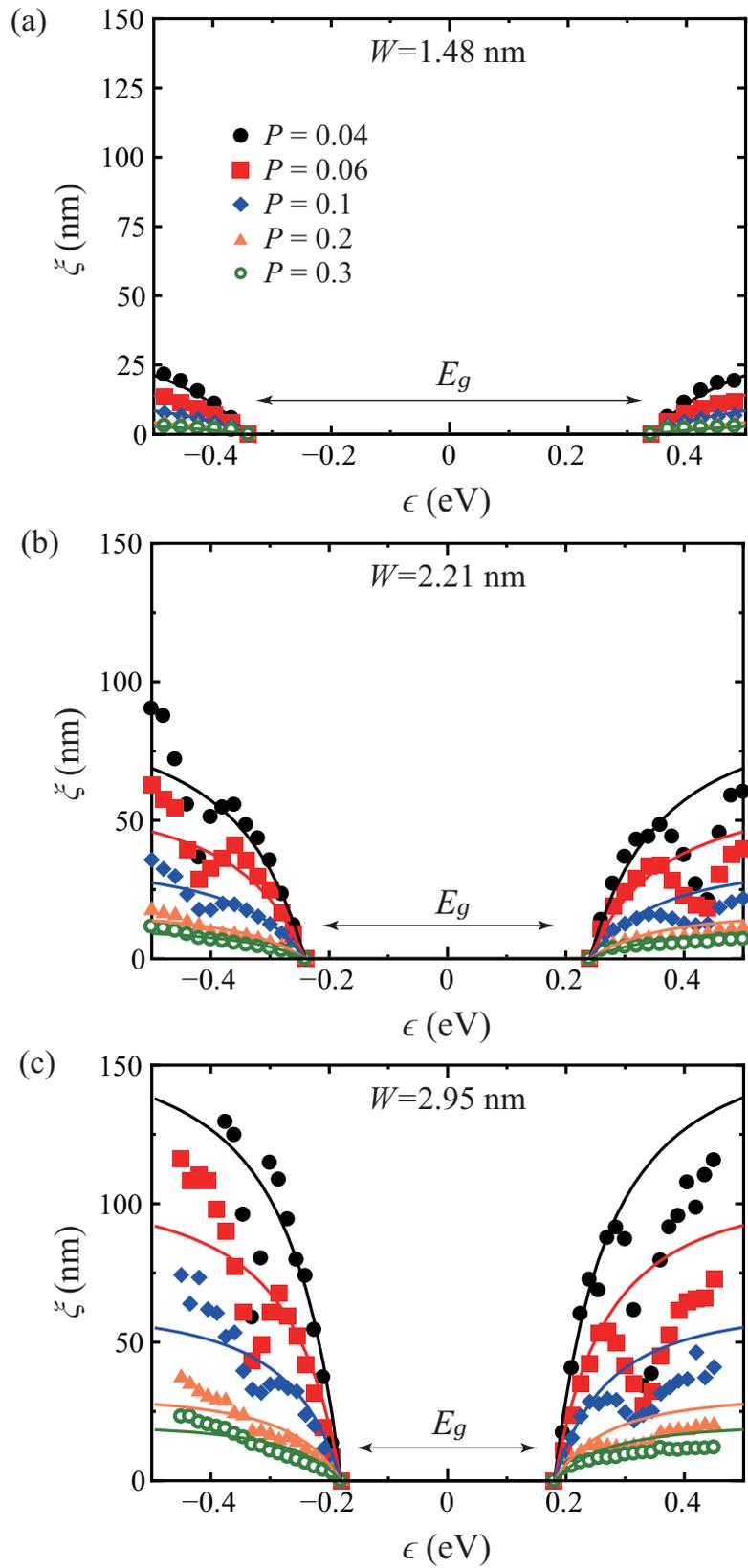


図 4.3 局在長の幅依存性と欠陥率依存性. (a) $W = 1.48$  nm (b) $W = 2.21$  nm (c) $W = 2.95$  nm の AGNR.

(緑丸) の場合の局在長の  $\epsilon$  依存性である。尚, 本シミュレーションでフェルミエネルギーは  $0\text{eV}$  とした。図 4.3 の  $E_g$  はバンドギャップを示しており,  $W$  が大きくなるにつれ,  $E_g$  が小さくなる。まず,  $\xi$  の  $P$  依存性を  $W$  を固定して考察する。例えば  $W = 1.48\text{ nm}$  (図 4.3 (a)) に注目すると,  $\xi(\epsilon)$  は欠陥率  $P$  が大きくなるにつれて単調に減少する。この振る舞いは  $W = 2.21\text{ nm}$  や  $W = 2.95\text{ nm}$  でも同様である。電子は欠陥率が増える(すなわち欠陥数が増える)につれ散乱頻度が上がるので, この結果は物理的に妥当である。次に  $P$  を固定することで  $\xi(\epsilon)$  の  $W$  依存性を議論したい。例えば, 図 4.3 (a) - (c) の黒丸が示す  $P = 0.04$  では, すべてのエネルギーにおいて  $\xi(\epsilon)$  は  $W$  と共に大きくなる。幅が太くなることで電子が GNR の端の状態に影響されにくくなるので, この結果も物理的に妥当である。

さらに, このシミュレーション結果に基づいて, GNR-FET の設計指針を与えることができる。ここでは, チャネル長  $20\text{ nm}$  で室温動作可能な GNR-FET を目標とする。この場合, アンダーソン局在が起こることを避けるために, 局在長よりもチャネル長を短く設計する必要があるので,  $\xi > 20\text{ nm}$ , そして室温下で FET として動作するためにバンドギャップが  $0.4\text{ eV}$  以上という条件が課せられる。図 4.3 (a) の  $W = 1.48\text{ nm}$  の場合, 欠陥率を  $0.04$  にしたとしても,  $\xi(\epsilon)$  は  $20\text{ nm}$  と比べ十分に大きくない。したがって, 欠陥率  $P = 0.04$  以上で  $W = 1.48\text{ nm}$  幅の GNR をチャネル材料として FET を作製すると, バンド端でアンダーソン局在が生じるため, オン状態にするためのゲート電圧を高くする必要があり, 消費電力が上がってしまう。すなわち, 欠陥率が  $0.04$  以上,  $W = 1.48\text{ nm}$  幅の条件では, GNR を FET に応用できない。一方, 図 4.3 (c) のように  $W = 2.95\text{ nm}$  の幅の GNR では, 欠陥率を  $0.2$  以下にすれば, チャネル長の  $20\text{ nm}$  と比べて  $\xi(\epsilon)$  の値が十分に大きいため, FET 応用の可能性がある。さらに, この幅の GNR はバンドギャップが  $0.4\text{ eV}$  程度であり, 室温下でオン状態とオフ状態を切り替えることが可能となり FET として動作する。

上述のように,  $\xi$  について幅  $W$  や欠陥率  $P$  に対して包括的調べることは, GNR を FET やその他のデバイスに応用する際に重要である。本研究の最終目標は, 端欠陥のある GNR のあらゆる  $W$  と  $P$  に対する  $\xi$  の振る舞いを明らかにすることである。しかしながら, 数値シミュレーションのみでは,  $\xi$  の  $W$  や  $P$  に対しての解析的な関数形を決めることは難しい。そこで, 次節では摂動論に基づいて  $\xi$  を計算することで, 以下に示される解析的な式を得る。

$$\xi(\epsilon) = C \frac{W^2}{Pa_{cc}} \left( 1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2} \right) \quad (4.2)$$

ここで,  $C$  は無次元の定数である。また, 式 (4.2) は, 伝導帯の底と価電子帯の頂点近傍の低エネルギー領域で有効な式である。式 (4.2) より,  $\xi$  は  $W^2$  に比例し,  $P$  に反比例

することが分かる. また,  $C$  をフィティングパラメーターとして図 4.3 のデータをフィットすることで  $C = 0.1$  を得る (図 4.3 の実線). 伝導帯の底と価電子帯の頂点近傍の低エネルギー付近では数値データを良く表している.

#### 4.4 局在長の解析計算

この節では式 (4.2) の導出を行う. 式 (4.2) を導出するにあたり, 端欠陥の無い AGNR を最近接の  $\pi$  軌道のみを考慮したタイトバインディングモデルを考える (図 4.4 参照). この GNR のハミルトニアンは

$$H = -\gamma \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m=1}^M \left[ c_{n,m}^{B\dagger} c_{n,m}^A + c_{N/2-n+1,m-1}^{B\dagger} c_{n,m}^A + c_{N/2-n,m-1}^{B\dagger} c_{n,m}^A \right] + \text{H.c.}, \quad (4.3)$$

で表せる [74]. ここで,  $\gamma = 2.71$  eV は最近接の  $\pi$  軌道のホッピングパラメーターであり,  $c_{n,m}^\tau (c_{n,m}^{\tau\dagger})$  は  $m$  レイヤー,  $n$  番目の  $\tau (=A, B)$  サイトにおける消滅 (生成) 演算子である. すべての水素原子の位置は  $n = 0$  で示され,  $m$  が奇数の場合は紙面に向かって上端に水素原子があるが,  $m$  が偶数の場合は下端に水素原子があるため,  $m = \text{odd}$  のときは上端から番号を付け, 反対に  $m = \text{even}$  のときには下端から番号を付けた. GNR 本来のユニットセルはレイヤーを 2 つ含んでいて, 炭素原子は  $2N$  個含んでいる.

次に GNR の端に関する境界条件を課す. 水素原子上には  $\pi$  電子が存在しないので  $m$  レイヤーの  $\tau (=A, B)$  サイトに対して

$$c_{0,m}^{\tau\dagger} |0\rangle = 0, \quad (4.4)$$

$$c_{N/2+1,m}^{\tau\dagger} |0\rangle = -c_{N/2,m}^{\tau\dagger} |0\rangle, \quad (4.5)$$

の条件を課す. ただし,  $|0\rangle$  は真空状態を示す. これらの条件を満足する消滅演算子は

$$c_{n,m}^\tau = \frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{p=1}^{N/2} \sin \frac{2np\pi}{N+1} c_{p,m}^\tau, \quad (4.6)$$

によって与えられる. ここで,  $p$  は幅方向の定在波の波数を指標付ける量子数である.

さらに, GNR の長さ方向に周期境界条件:

$$c_{p,m+M}^{\tau\dagger} |0\rangle = c_{p,m}^{\tau\dagger} |0\rangle. \quad (4.7)$$

を課し,  $c_{p,m}^\tau$  をフーリエ表示で表すと

$$c_{p,m}^\tau = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\kappa} e^{-i\kappa m} c_{p,\kappa}^\tau. \quad (4.8)$$

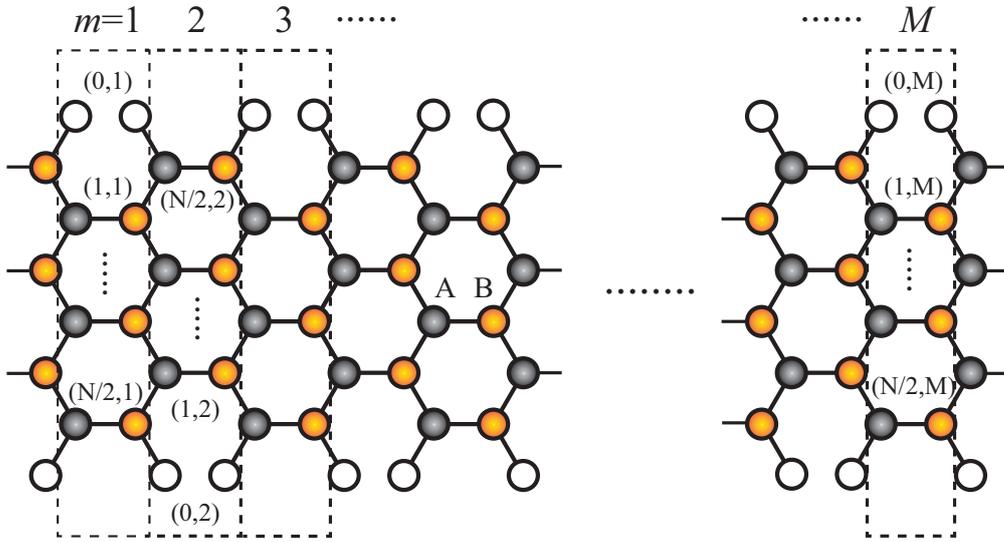


図 4.4 解析計算の AGNR モデル．四角の点線はユニットセルの半分の長さのレイヤーを示している．白丸は水素原子を表し，ほかの色丸は炭素原子を表している．それぞれのレイヤーは  $N$  個の炭素原子と 2 個の水素原子を含んでいる．炭素原子と水素原子は  $(n, m)$  によって位置を指定され， $n$  はレイヤー中の原子位置を示し， $m$  はレイヤー番号を示している．すべての水素原子の位置は  $n = 0$  で示される．

となるので，ハミルトニアンは

$$H = -\gamma \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{\kappa} [\eta_p e^{i\kappa} + 1] c_{p,\kappa}^{B\dagger} c_{p,\kappa}^A + \text{H.c.}, \quad (4.9)$$

となる．ただし， $\eta_p = (-1)^{p-1} 2 \cos \{p\pi/(N+1)\}$  である．ここで，無次元の波数  $\kappa$  は波数  $k$  と  $\kappa = 3ka_{cc}/2$  の関係がある．レイヤーのサイズが GNR のユニットセルの半分であるため，波数  $k$  は AGNR のブリルアンゾーンである  $[-\pi/a, \pi/a]$  の 2 倍の範囲  $[-2\pi/a, 2\pi/a]$  である．式 (4.9) は解析的に対角化でき，以下の様にエネルギー分散を得る．

$$\epsilon_p^{\pm}(\kappa) = \pm \gamma \sqrt{\eta_p^2 + 1 + 2\eta_p \cos \kappa}, \quad (4.10)$$

ここで， $\epsilon_p^+(\kappa)$  は伝導帯のエネルギー分散， $\epsilon_p^-(\kappa)$  は価電子帯のエネルギー分散を示している． $N = 4$  の場合のエネルギー分散を図 4.5 に示す．エネルギー  $\epsilon_p^{\pm}(\kappa)$  の固有ベクトルも解析的に求めることができ，

$$|p, \kappa\rangle_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( c_{p,\kappa}^{A\dagger} \pm e^{i\theta(\kappa)} c_{p,\kappa}^{B\dagger} \right) |0\rangle. \quad (4.11)$$

となる [79, 80]． $\theta(\kappa)$  は波数  $\kappa$  に対して奇関数である．

伝導帯の底近傍や価電子帯の頂点近傍のエネルギー領域は FET がスイッチング動作を行う際に重要である. そこで, 我々は価電子頂点近傍の電子状態のみに注目するために,  $p = p_0 \equiv [N + 2 - \text{mod}(N - 1, 3)]/3$  とした. さらに, 式 (4.11) を以下の様に簡略的に表現する.

$$|\kappa\rangle \equiv |p_0, \kappa\rangle \quad (4.12)$$

$p_0$  は幅の広い AGNR では  $p_0 \approx (N + 1)/3$  と近似できる. 式 (4.12) の状態  $|\kappa\rangle$  はエネルギー縮退していないので, 価電子帯の頂点近傍では価電子帯のチャンネルが 1 本のみ存在する. チャンネルが 1 本のみの場合,  $\xi(\epsilon)$  は平均自由行程  $\lambda(\epsilon) = |v(\epsilon)|\tau(\epsilon)$  と等しくなることが知られているので [53],

$$\xi(\epsilon) = |v(\epsilon)|\tau(\epsilon) \quad (4.13)$$

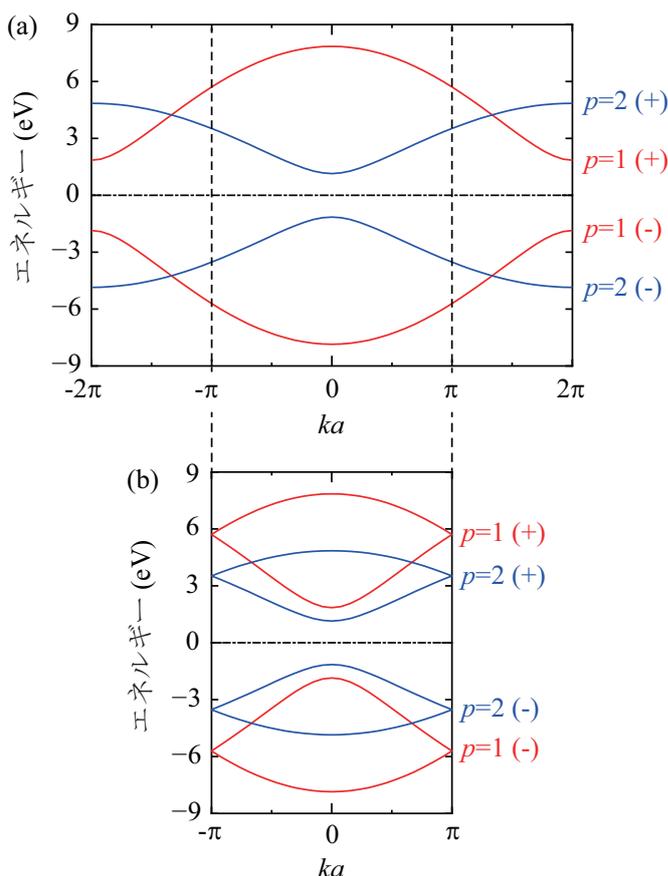


図 4.5 (a)  $N = 4$  の場合の式 (4.10) によるエネルギー分散. (b) エネルギー分散を AGNR の第 1 ブリルアンゾーンの  $-\pi/a < k \leq \pi/a$  で還元表記したもの. ただし  $a = 4.26\text{\AA}$  は AGNR の格子定数であり, フェルミエネルギーは  $0\text{ eV}$  に指定してある. それぞれの分散曲線は幅方向の定在波の波数を特徴付ける量子数  $p$  で番号付けされており, (±) は (+) が伝導帯, (-) が価電子帯を示している.

となる． $v(\epsilon) = \hbar^{-1}(d\epsilon/dk)$  は群速度であり， $\tau(\epsilon)$  は弾性後方散乱現象の平均散乱時間である．フェルミの黄金律によると弾性後方散乱時間  $\tau(\epsilon)$  は

$$\tau(\epsilon)^{-1} = \frac{\pi}{\hbar} \rho(\epsilon) \langle |\langle -\kappa | V | \kappa \rangle|^2 \rangle_{\text{avg}} \quad (4.14)$$

によって表される．ここで， $V$  は端欠陥の摂動ハミルトニアンである． $\rho(\epsilon) = (2/Ma) \sum_{k=\pm k_F} |d\epsilon/dk|^{-1}$  は非摂動系の全状態密度である．幅の大きい AGNR における群速度  $v(\epsilon)$  を価電子帯の頂点近傍で近似的に求めると

$$v(\epsilon) \approx \frac{3a_{cc}\gamma}{2\hbar} \sqrt{1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2}} \quad (4.15)$$

となる．さらに同じ状況での状態密度は

$$\rho(\epsilon) \approx \frac{M}{\pi\gamma} \left(1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2}\right)^{-1/2} \quad (4.16)$$

となる．式 (4.15) と式 (4.16) の群速度と状態密度は有効質量近似よりも高次のオーダーまでエネルギー  $\epsilon$  を含んだ近似である．式 (4.15) と式 (4.16) を式 (4.13) に代入すると端欠陥を含む AGNR の  $\xi(\epsilon)$  は

$$\xi(\epsilon)^{-1} = \frac{2M}{3a_{cc}\gamma^2} \left(1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2}\right)^{-1} \langle |\langle -\kappa | V | \kappa \rangle|^2 \rangle_{\text{avg}} \quad (4.17)$$

となる．したがって， $\xi(\epsilon)$  の解析的な表式を得るためには，式 (4.17) の行列要素  $\langle -\kappa | V | \kappa \rangle$  を計算する必要がある． $\langle -\kappa | V | \kappa \rangle$  を計算するために，GNR 端の炭素原子をペアで欠陥させる，もしくは加える効果を表す摂動ハミルトニアンの  $V$  を次のように導入する．

$$V = \sum_{m=1}^M \left[ -t' c_{N/2, m-1}^{B\dagger} c_{N/2, m+1}^A \delta_{X_m, 1}^{(a)} + \text{H.c.} \right] - \sum_{m=1}^M \left[ -t' c_{1, m-1}^{B\dagger} c_{1, m+1}^A \delta_{X_m, 1}^{(r)} + \text{H.c.} \right] \quad (4.18)$$

これは，端欠陥の含まない AGNR 端の炭素原子に図 4.6 に示すように，新たな相互作用のパスを加えることで，端欠陥を表現している．ここで， $t'$  は新たに加えたホッピングの大きさを表している．式 (4.18) の右辺の第 1 項は炭素原子を加える効果（図 4.6 (a) の右側の点線を参照）を表し，第 2 項は炭素原子を取り除く効果（図 4.6 (b) の右側の点線を参照）を表している． $\delta_{X_m, 1}^{(a/r)}$  はクロネッカーデルタであり， $X_m = 1$  となるとき  $m$  番目のレイヤーには炭素原子を加える（もしくは取り除く）ことで欠陥が入り， $X_m = 0$  の場合は  $m$  番目のレイヤーには欠陥が入らない．さらに，4.3 節の数値シミュレーションと同じく  $P_{\text{add}} = P_{\text{remove}}$  であるとすると  $\delta_{X_m, 1}^{(a/r)}$  は  $\sum_{m=1}^M \delta_{X_m, 1}^{(a/r)} = MP/2$  となる．式 (4.18) の詳しい導出は付録 B に記す．

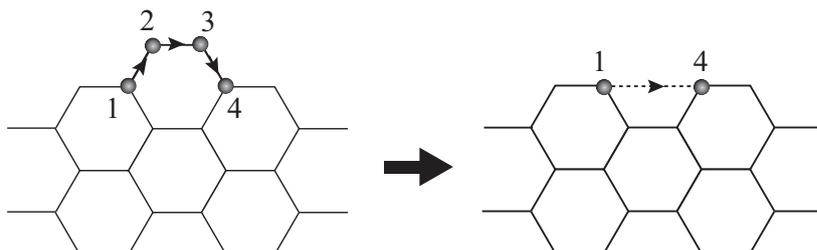
式 (4.18) の摂動ハミルトニアンを用いて行列要素  $\langle -\kappa|V|\kappa\rangle$  を計算すると

$$\langle -\kappa|V|\kappa\rangle = \frac{3t'}{2NM} \sum_{m=1}^M e^{-i[2\kappa m - \theta(\kappa)]} \left[ \delta_{X_m,1}^{(a)} - \delta_{X_m,1}^{(r)} \right] \quad (4.19)$$

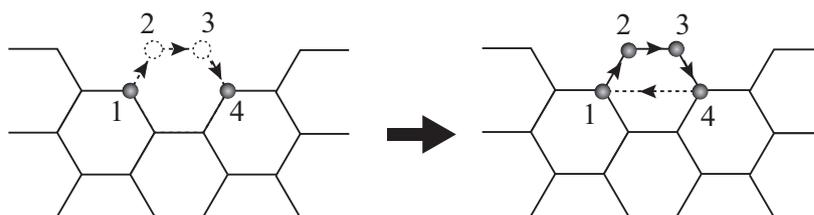
を得る. 式 (4.19) を式 (4.17) に代入すると,  $\xi(\epsilon)$  は

$$\xi(\epsilon)^{-1} = \frac{3t'^2}{2a_{cc}\gamma^2 N^2 M} \left( 1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2} \right)^{-1} \sum_{m,m'=1}^M \times \left| \langle \delta_{X_m,1}^{(a)} \delta_{X_{m'},1}^{(a)} \rangle_{\text{avg}} - \langle \delta_{X_m,1}^{(a)} \delta_{X_{m'},1}^{(r)} \rangle_{\text{avg}} \right. \\ \left. - \langle \delta_{X_m,1}^{(r)} \delta_{X_{m'},1}^{(a)} \rangle_{\text{avg}} + \langle \delta_{X_m,1}^{(r)} \delta_{X_{m'},1}^{(r)} \rangle_{\text{avg}} \right| \quad (4.20)$$

となる. ここで, 価電子帯の頂点で有効な  $e^{-i[2\kappa m - \theta(\kappa)]} \approx 1 - 2ikm$  の近似を使った. ま



(a) 炭素ペアを加えた効果



(b) 炭素ペアを取り除いた効果

図 4.6 式 (4.18) の有効摂動ハミルトニアンのイメージ図. (a) 炭素原子をペアで加える効果: 元々のホッピングパス  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$  を加える代わりに  $1 \rightarrow 4$  を有効的に加えている. (b) 炭素原子をペアで取り除く効果: ホッピング  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$  を  $1 \rightarrow 4$  で表せることを利用し,  $1 \rightarrow 4$  のホッピングパスを有効的に引く (つまり,  $4 \rightarrow 1$  のホッピングを加える) ことで,  $1$  から  $4$  のホッピングが無くなる効果を表している.

た、式 (4.20) の  $\langle \delta_{X_m,1}^{(a/r)} \delta_{X_{m'},1}^{(a/r)} \rangle_{\text{avg}}$  は以下のように計算できて、

$$\begin{aligned} \langle \delta_{X_m,1}^{(a)} \delta_{X_{m'},1}^{(a)} \rangle_{\text{avg}} &= \langle \delta_{X_m,1}^{(r)} \delta_{X_{m'},1}^{(r)} \rangle_{\text{avg}} \\ &= \frac{M-2 \mathbf{C}_{MP_{\text{add}}-2}}{M \mathbf{C}_{MP_{\text{add}}}} \\ &= M^2 \left( \frac{P}{2} \right)^2 - M \left( \frac{P}{2} \right) \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} \langle \delta_{X_m,1}^{(a)} \delta_{X_{m'},1}^{(r)} \rangle_{\text{avg}} &= \langle \delta_{X_m,1}^{(r)} \delta_{X_{m'},1}^{(a)} \rangle_{\text{avg}} \\ &= \frac{M-1 \mathbf{C}_{MP_{\text{remove}}-1}}{M \mathbf{C}_{MP_{\text{remove}}}} \frac{M-1 \mathbf{C}_{MP_{\text{add}}-1}}{M \mathbf{C}_{MP_{\text{add}}}} \\ &= M^2 \left( \frac{P}{2} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.22)$$

となる。式 (4.21) と式 (4.22) を式 (4.20) に代入すると、 $\xi(\epsilon)$  の以下の様な解析的な

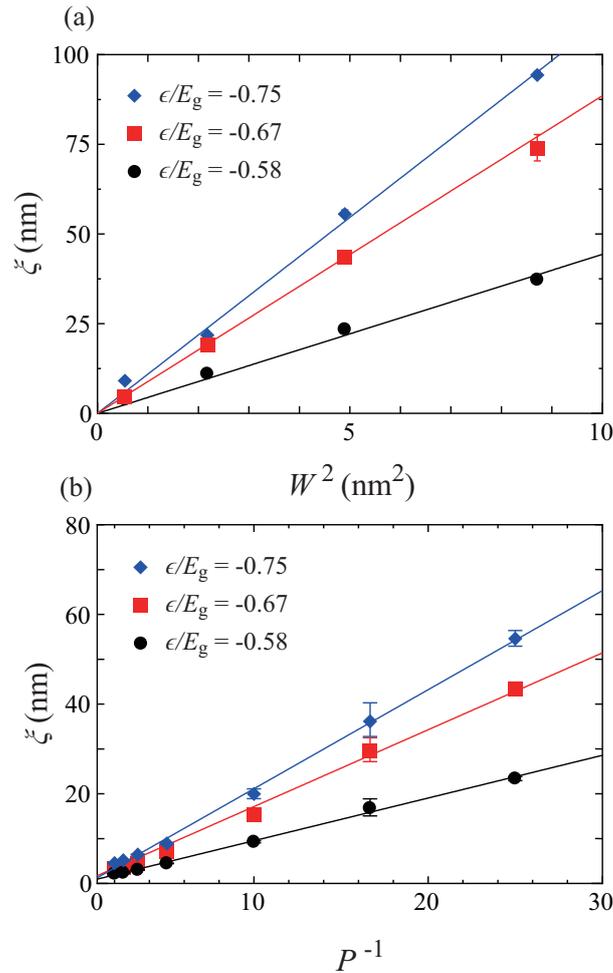


図 4.7  $\epsilon/E_g$  が  $-0.55$  (丸),  $-0.67$  (四角),  $-0.75$  (菱形) ときの AGNR の  $\xi(\epsilon)$  の (a) 幅と (b) 欠陥率依存性.

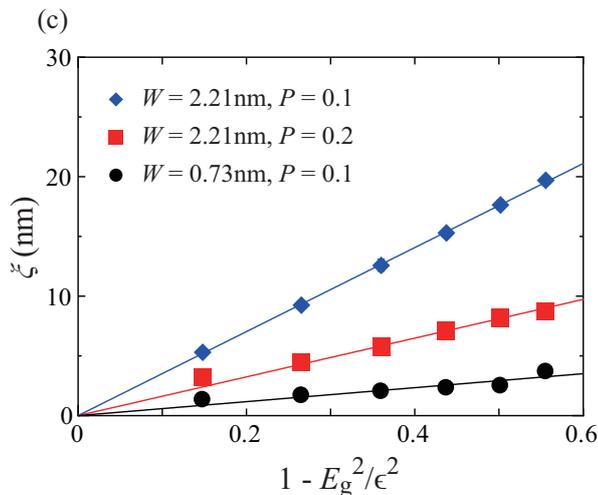


図 4.8  $\xi(\epsilon)$  の  $\epsilon$  依存性のエネルギー依存性.

式を得ることができる.

$$\xi(\epsilon) = \frac{8}{9a_{cc}} \frac{W^2}{P} \frac{\gamma^2}{t'^2} \left( 1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2} \right) \quad (4.23)$$

ここで、 $W \approx N\sqrt{3}a_{cc}/2$  は AGNR の幅である. 式 (4.23) と式 (4.2) を比較することで、 $C = 8\gamma^2/9t'^2$  を得る. 伝導帯の状態  $|p_0, \kappa\rangle_+$  から式 (4.23) と同じ結果が得られ. 式 (4.23) を求めるにあたり、 $\xi(\epsilon)$  の  $W$  依存性と  $P$  依存性は端欠陥の摂動効果から生じるが、 $\xi(\epsilon)$  の  $\epsilon$  依存性は端欠陥を含まない AGNR の群速度 (式 (4.15)) と状態密度 (式 (4.16)) から生じる. つまり、端欠陥の情報を含んでいるのは  $\xi(\epsilon)$  の  $W$  依存性と  $P$  依存性だけであり、 $\epsilon$  依存性には含まれていない. 図 4.7 (a) と図 4.7 (b) はエネルギー  $\epsilon/E_g = -0.55$  eV (丸),  $-0.67$  eV (四角),  $-0.75$  eV (菱形) における  $\xi(\epsilon)$  の  $W$  依存性と  $P$  依存性を示す. 図 4.7(a) より、 $\xi(\epsilon)$  は  $W^2$  に比例し、図 4.7 (b) より  $P$  に反比例することが分かる. さらに、図 4.8 は、AGNR の  $\xi(\epsilon)$  の  $\epsilon$  依存性を様々な幅や欠陥率に対して示しており、 $(W, P) = (2.21 \text{ nm}, 0.2)$ ,  $(2.21 \text{ nm}, 0.2)$ ,  $(0.73 \text{ nm}, 0.1)$  に対して  $1 - E_g^2/(4\epsilon^2)$  の関数でプロットした. これらのデータに対して直線近似を行うことで式 (4.2) の  $C$  の値を得ることができて、 $C = 0.1$  となる. 図 4.7 と図 4.8 の点が数値計算のデータを示し、実線が解析式の値を示している.

## 4.5 まとめ

本節では、非平衡グリーン関数法とタイトバインディング法を組み合わせたシミュレーション手法を用いて、端欠陥を含む半導体 AGNR の局在長  $\xi(\epsilon)$  を求めた. 半導体型 AGNR において、端欠陥によってアンダーソン局在が生じる条件を明らかにした. これ

らの結果から、アンダーソン局在を引き起こすことの無い AGNRFET の設計指針を得た。すなわち、図 4.3 (b) より、2.21 nm 幅の GNR は欠陥率を 0.1 以下にすると、 $\xi$  が 20 nm より大きくなることから、欠陥率を 0.1 以下にすることで 20 nm の GNR では、アンダーソン局在を引き起こさない状況になることを示した。また、2.21 nm 幅の GNR は  $E_g > 0.4$  eV であることから、室温下でも FET としてスイッチング動作をすることが予想される（同様の考察から 2.95 nm 幅の GNR では欠陥率が 0.2 以下であれば室温下でも FET として動作をする）。さらに、摂動論に基づいて  $\xi$  の解析式 (4.2) を与えることで、あらゆる幅と欠陥率に対して設計指針を与えることに成功した。



## 第 5 章

# グラフェンナノリボン FET における端構造欠陥の影響とデバイス性能の最適化

### 5.1 研究概要と目的

半導体 GNR は次世代 FET のチャネル材料として有望視され、盛んに研究が行われている [33, 40, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 66, 67]. しかし、現在の技術では無欠陥の GNR FET を大量生成することは困難であり、端欠陥が FET 特性に与える影響を調べる必要がある。端欠陥の影響については、数値シミュレーションによっても研究が行われているが、少ないサンプル数であったり、平均値のみに注目しており、FET の歩留まりに大きく影響を与える特性ばらつきについては十分議論されていない。

そこで本章では、異なる欠陥配置の GNR FET 構造を多数用意し計算することで、FET のデバイス特性を包括的に評価する。今回の研究では、FET 特性ばらつきの評価と端欠陥を利用したデバイス性能の最適化を目標とする。

デバイス特性としては、オン電流  $I_{on}$ 、閾値電圧  $V_t$ 、サブスレッショルド係数  $SS$  を計算した。平均値に注目すると、欠陥率が大きくなるにつれて  $I_{on}$  が減少したが、 $V_t$  と  $SS$  の値に大きな変化は無かった。しかし、個々のデータに着目すると欠陥率が上昇するにつれて、各特性のばらつきが大きくなることが分かった。各特性のばらつきは欠陥率が 0.1 よりも大きくなると顕著になった。4 章のデータと状況を照らし合わせることで、この大きなばらつきはアンダーソン局在に起因すると分かった。

次に、遺伝的アルゴリズムを利用し端欠陥の配置を最適化することにより、オフ状態の時のみアンダーソン局在を引き起こす構造を探索した。この結果、無欠陥の GNR FET では達成し得なかった目標値までオフ電流が到達すると分かった。

## 5.2 グラフェンナノリボン FET における端構造欠陥の影響

### 5.2.1 シミュレーションモデル

図 5.1 に本シミュレーションモデルを示す．本研究では，半導体型 GNR を FET のチャンネル材料に用いる．端構造欠陥は図に示すように，炭素原子をペア（炭素ダイマー）で取り除いたものとペアで加えたもので表現する．欠陥位置はメルセンヌ・ツイスター法を用いてランダムに決定する．欠陥の配置が異なる 100 通りのサンプルに対して計算を行った [78]．リボン幅は  $W = \sqrt{3}a_{cc} \times (N_a - 1)/2$ ，リボン長は  $L_c = 3a_{cc} \times N_{uc}$  と定義する．ここで， $a_{cc} = 0.142$  nm は炭素原子同士の距離， $N_{uc}$  は長さ方向のユニットセル数である．端欠陥率  $P$  は  $P = (N_{add} + N_{remove})/2N_{uc}$  で定義されており，4 章と同様に  $N_{add} = N_{remove}$  の条件のもと端欠陥を入れた． $N_{add}$  は加えた炭素原子数であり， $N_{remove}$  は取り除いた炭素原子数である．本研究では，リボン幅 2.21 nm（バンドギャップが 0.50 eV），リボン長 21.3 nm の GNR をチャンネル部分に用いた．また，酸化膜の厚さは 1.5 nm，比誘電率は  $\text{HfO}_2$  を想定した 16 とした．本モデルの中央領域（欠陥を挿入している領域）は無欠陥 AGNR で構成されているソース電極とドレイン電極につながれ

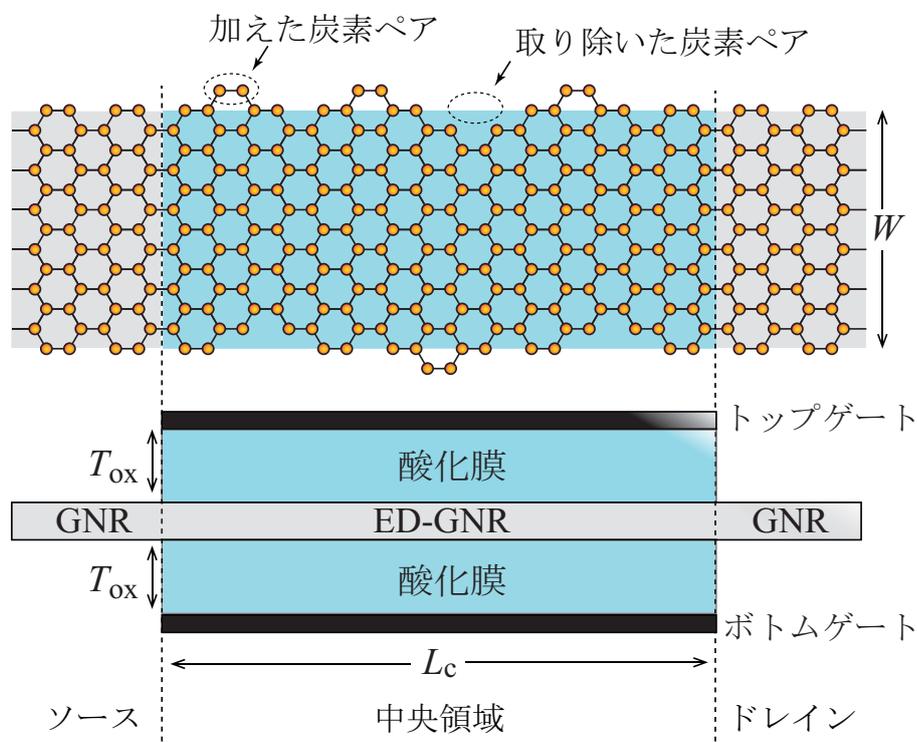


図 5.1 欠陥を含んだ AGNR をチャンネル材料に用いた FET モデル

ていて、ソース・ドレイン間電圧  $V_{sd}$  は 0.05 V とした。  $I_d$  はランダウアー公式

$$I_d = \frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(\epsilon) [f(\epsilon + V_{sd}) - f(\epsilon)] d\epsilon, \quad (5.1)$$

を用いて計算した。ここで、 $q$  は電荷、 $h$  はプランク定数、 $T(\epsilon)$  は電子の透過係数、 $f(\epsilon)$  はフェルミ・ディラック分布である。本研究で  $T(\epsilon)$  は、タイトバインディング近似 (Slater-Koster パラメータ [77]) と非平衡グリーン関数を組み合わせた手法 (ATK-SE (Ver.2015.1) [39]) によって計算した。また、トップゲートとボトムゲートによるキャリアの誘起効果はポアソン方程式を解くことにより求めた。

### 5.2.2 端構造欠陥を含んだグラフェンナノリボン FET の $I_d - V_g$ 曲線

図 5.2 に端構造欠陥を含んだ GNR-FET の  $I_d - V_g$  曲線を各欠陥率毎に示す。この計算では、端欠陥率は 0 ~ 0.3 とした。赤線が無欠陥の場合の  $I_d - V_g$  曲線、黄色線が 100 通りの平均値、黒線が各サンプルの  $I_d - V_g$  曲線である。今回のモデルでは GNR は npn 型にドーピングされており、その不純物濃度は  $9.9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  とし、 $V_g = 0 \text{ V}$  のときの電流 (オフ電流、 $I_{off}$ ) が最小となるように設定した。 $V_g$  が 0 V のときは、キャリアが誘起されず、 $\epsilon_f = 0 \text{ eV}$  となる。 $V_g$  を増加していくと、 $\epsilon_f$  が伝導帯のバンドボトムに近づいて行き、熱励起の効果によって流れる  $I_d$  が増加する。 $V_g = 0.3 \text{ eV}$  付近で、上側バイアスウィンドウの  $\epsilon + V_{sd}$  の値が伝導帯の第 1 サブバンドボトムに到達し、 $I_d$  の増加が飽和し始める ( $M(\epsilon) = 0$  から  $M(\epsilon) = 1$  へと変化する)。また、 $V_g = 0.8 \text{ eV}$  付近で、上側バイアスウィンドウの  $\epsilon + V_{sd}$  の値が伝導帯の第 2 サブバンドボトムに到達する ( $M(\epsilon) = 1$  から  $M(\epsilon) = 2$  へと変化する)。図 5.2 に示したサブスレッショルド係数 ( $SS$ ) は平均値を示しており、0 eV から 0.2 eV までの点をフィッティングによって求めた。

$I_d - V_g$  曲線の平均値に注目すると、欠陥率の上昇に伴い、すべての  $V_g$  で  $I_d$  が減少している。欠陥率が 0.3 のオン電流  $I_{on}$  ( $V_g = 0.75 \text{ V}$  のときの  $I_d$ ) は欠陥が無い場合と比較して 5 分の 1 まで減少した。一方、オン/オフ比 ( $I_{on}/I_{off}$ ) や  $SS$  は、欠陥率の上昇に伴い、 $I_{off}$  も減少するため、一定の値となり、欠陥率に依存性せず、 $I_{on}/I_{off} \approx 10^4$ 、 $SS \approx 68 \text{ mV/decades}$  となった。平均値とは対照的に、サンプル毎の振る舞いは欠陥率によって大きく変化している。個々の  $I_d - V_g$  曲線は 0.1 までの欠陥率ではそれほどばらつきが大きくないものの、0.2 以上の欠陥率ではサンプルごとのばらつきが非常に大きくなった。

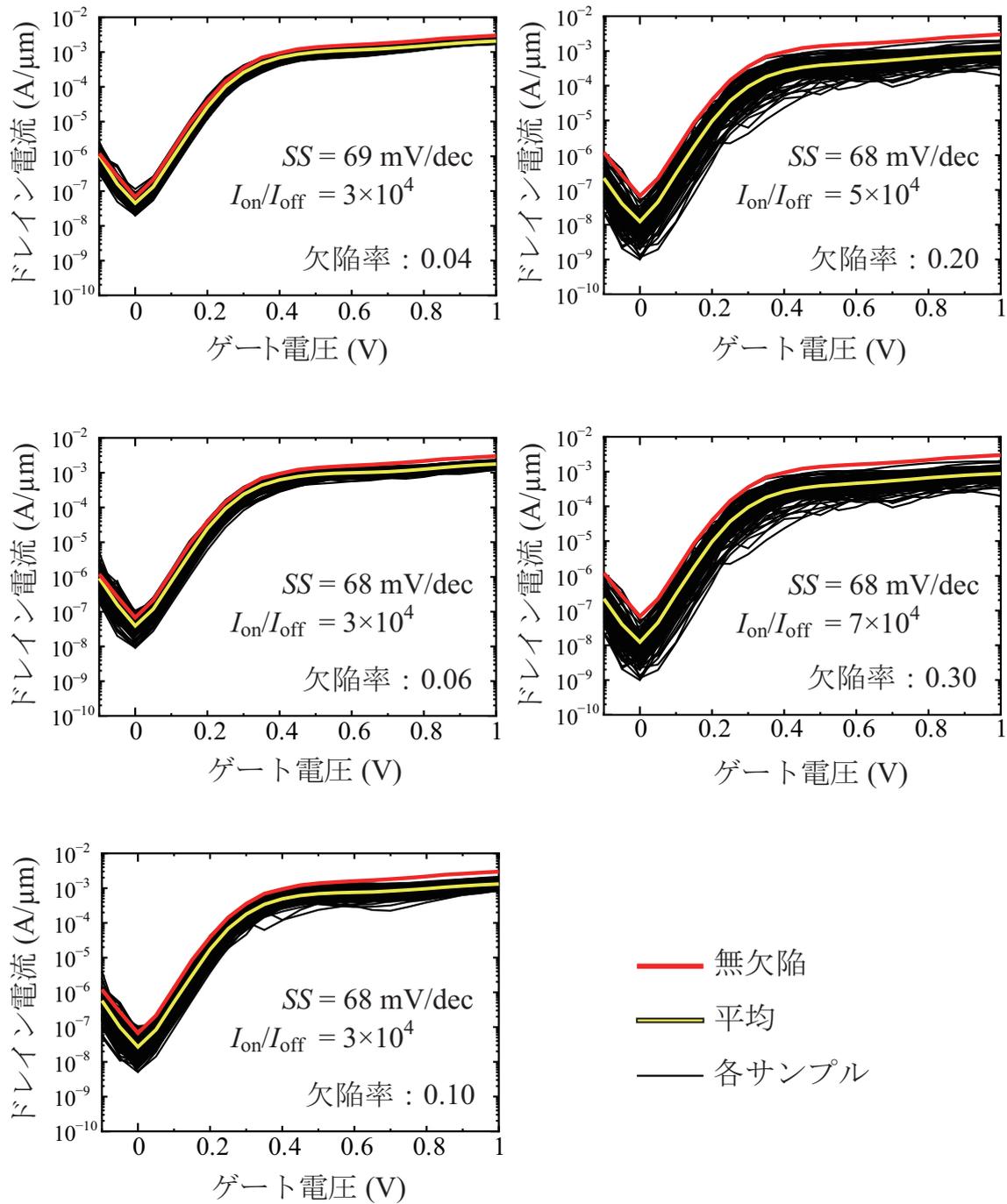


図 5.2 各欠陥率毎の  $I_d - V_g$  曲線

### 5.2.3 デバイス特性のばらつき評価

ばらつきを詳細に調べるために、図 5.2 の各  $I_d - V_g$  曲線から、オン電流  $I_{on}$ 、閾値電圧  $V_t$ 、サブスレッショルド係数  $SS$  を抽出し、そのヒストグラムを図 5.3 にまとめた。図 5.3 (a) は  $I_{on}$  のヒストグラムを示す。ヒストグラムの頂点は、欠陥が多くなるにつれて電子の散乱頻度が高くなるため、位置が左側にシフトすることが分かる。さらに、欠陥率が変化するとヒストグラムが異なる形に変化する。欠陥率が 0.1 以下のヒストグラムは、式 (5.2) で表されるガウス分布で数値データをフィッティングすると、数値データが良く表される。

$$F(I_{on}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[ -\frac{(I_{on} - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (5.2)$$

ここで、 $\mu$  と  $\sigma$  は、それぞれ  $I_{on}$  の平均値とヒストグラムの分散である。一方、欠陥率が 0.2 以上のときは、式 (5.3) で表される対数正規分布によって数値データが表される。

$$F(I_{on}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma I_{on}} \exp \left[ -\frac{\{\ln(I_{on}) - \mu\}^2}{2\sigma^2} \right] \quad (5.3)$$

図 5.3 (b) は閾値電圧  $V_t$  のヒストグラムを示している。本研究では、閾値電圧は  $I_d$  が  $I_{off}$  (図 5.2 の黄色線における最小電流値) の 2,000 倍の値になるゲート電圧と定義した。欠陥率  $P$  が増加するにつれて、 $V_t$  におけるヒストグラムの形もガウス型から対数正規型に変化している。図 5.3 (a) と同様に、 $P \leq 10$  ではガウス分布でフィッティングでき、 $P \geq 20$  では対数正規分布でフィッティングできた。図 5.3 (c) は  $SS$  のヒストグラムであり、図 5.3 (a) や図 5.3 (b) と同様に、 $P \leq 10$  ではガウス分布でフィッティングし、 $P \geq 20$  では対数正規分布でフィッティングを行った。また、興味深いことに図 5.3 (c) では、 $SS$  が、本 FET モデルでの室温下における限界値である 60 mV/decades より値が下回った。これは、欠陥を GNR 端に入れたことで、 $I_{off}$  のみが減少したことが原因であると考えられる。メカニズムとしては、 $\epsilon$  が小さいとき ( $V_g = 0$  のとき) の電子がアンダーソン局在によって散乱され、 $V_g$  を有限にしたときに、この局在現象が緩和されたため、 $I_{off}$  のみが減少し、 $SS$  が 60 mV/decades を下回ったと考えられる。本現象を利用すれば、欠陥が無い場合よりも優れた FET が作製できる (詳細は、5.3 節参照)

図 5.3(a)-(c) のデバイス特性では、ヒストグラムの形が  $P = 0.1$  付近を境に変化している。これは、3 節で説明したアンダーソン局在によるものであると予想される。本研究モデルの AGNR の電気伝導領域を調べるために、リボン幅 2.21 nm の AGNR の局在長  $\xi$  を図 4.3 より見積もると、欠陥率が 0.1 のときに  $\xi \approx 20$  nm となる。これにより、本モデルの AGNR は、チャンネル長が 20 nm であることを考慮すると、 $P \leq 0.1$  のときに拡散伝

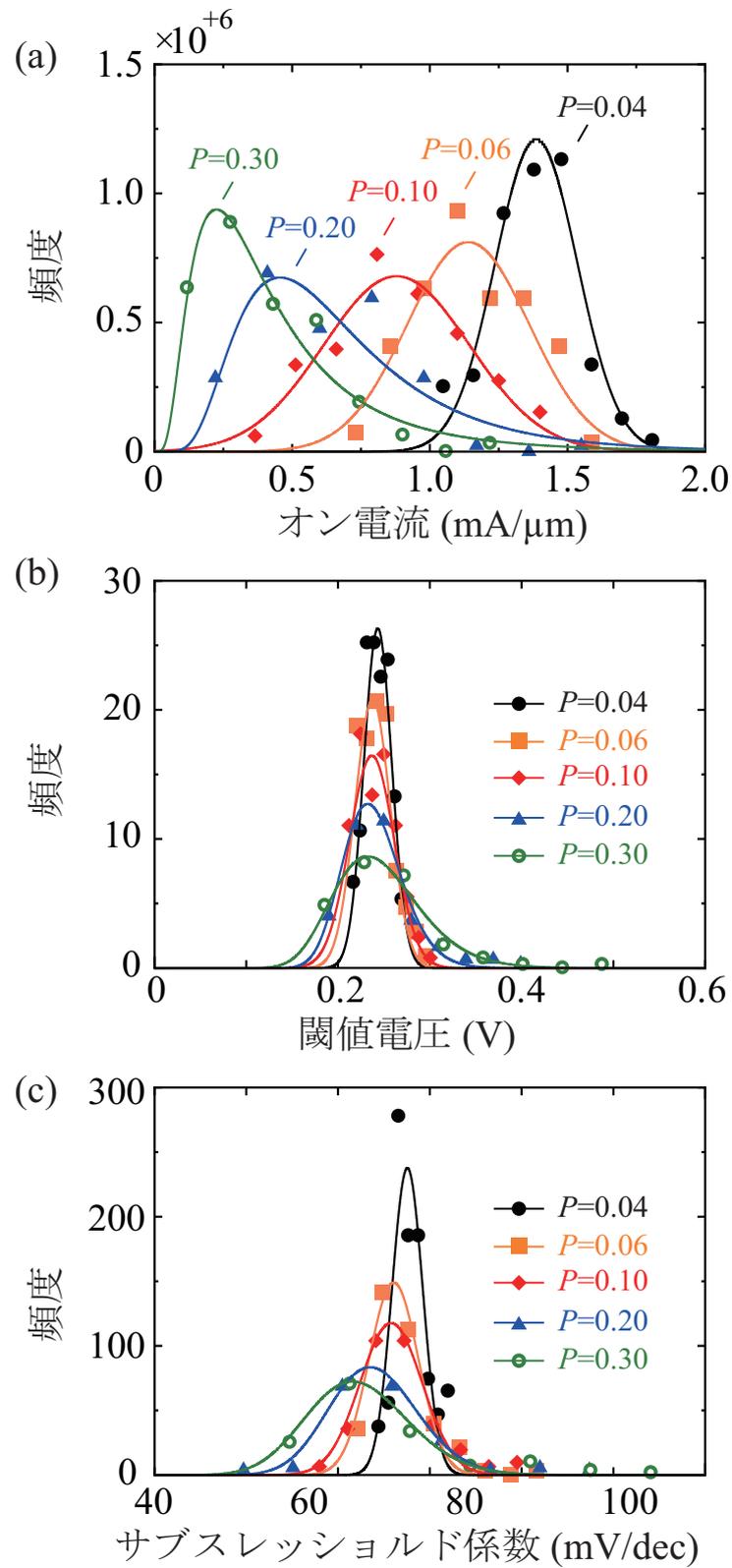


図 5.3 各欠陥率におけるデバイス特性のヒストグラム. (a) オン電流のヒストグラム, (b) 閾値電圧のヒストグラム, (c) サブスレッシュヨルド係数のヒストグラム

導領域であり、 $P \geq 0.2$  のときにはアンダーソン局在領域である。ゆえに、 $P \geq 0.2$  のときの著しい性能ばらつきの大きさや対数正規型のヒストグラムは、アンダーソン局在が原因である。

次に、各デバイス特性 ( $I_{\text{on}}$ ,  $V_t$ ,  $SS$ ) の標準偏差と平均値を評価する。図 5.4 (a) は  $I_{\text{on}}$  の標準偏差と平均値である。赤線の平均値に注目すると、欠陥率が上昇するにつれ、電子の散乱が頻繁におこるため、 $I_{\text{on}}$  の平均値が単調に減少する。しかし、標準偏差は付近まで増加するが、以降は減少に転じている。これは、欠陥率が増え、平均値が小さくなることによって、デバイス特性の揺らぎも小さくなるためである。

図 5.4 (b) は  $V_t$  の標準偏差と平均値を表しており、 $I_{\text{on}}$  の結果とは違い、平均値が一定となる。さらに、標準偏差は単調に増加していることが分かる。図 5.4 (c) は  $SS$  の標準偏差と平均値を表しており、 $V_t$  の結果と類似して平均値が一定となった。さらに、標準偏差も単調に増加する。これにより、GNRFET における端構造欠陥によるばらつきを定量的に評価できた。

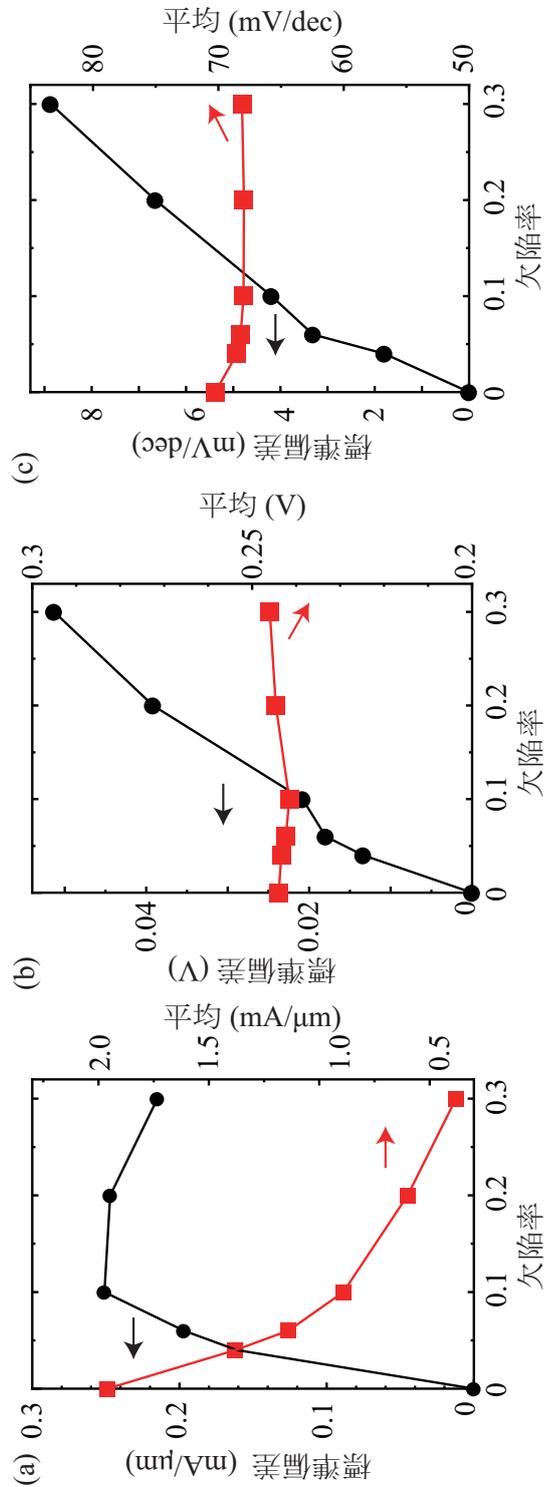


図 5.4 FET 特性の標準偏差と平均値. (a) オン電流の標準偏差と平均値, (b) 閾値電圧の標準偏差と平均値, (c) サブスレッシュコールド係数の標準偏差と平均値

## 5.3 遺伝的アルゴリズムによる端欠陥を含むグラフェンナノリボン FET の性能最適化

### 5.3.1 FET 特性の欠陥配置依存性

図 5.2 の欠陥率 0.3 で扱った 100 通りのサンプルを解析した結果、図 5.5 の黒線で示すようなサンプルがあることが分かった。このサンプルの  $I_d - V_g$  曲線を平均値の  $I_d - V_g$  曲線と比較すると、 $I_{off}$  は平均値より低い値が  $I_{on}$  は平均値と比べて高い。これは、本サンプルにおいて、 $V_g = 0$  V の場合はアンダーソン局在が起こるため  $I_{off}$  が低く、 $V_g$  が有限の値になると電子状態が変化して電子が局在しなくなったために起こる。本サンプルの FET 特性を無欠陥なものと比較しても、 $I_{off}$ 、On/Off 比と  $SS$  の特性が改善している。この現象を利用し、オフ状態のときには電流を流さず、オン状態のときには無欠陥 GNR と同量の電流を流す構造を洗い出せば、無欠陥 GNR よりも欠陥を入れた GNR をチャネル材料に用いたほうが性能が向上することが予想される。そこで、本研究では遺伝的アルゴリズムを用いて上記の最適な端欠陥配置を探索する事で GNR FET の性能向上を行った。

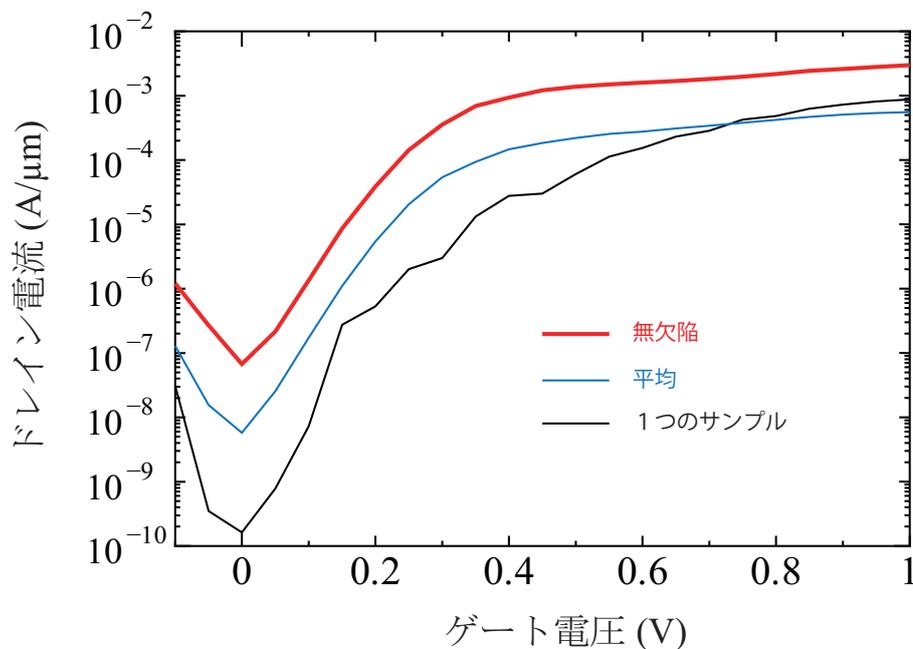


図 5.5 遺伝的アルゴリズムの得点推移

### 5.3.2 シミュレーション手法

本探索では，5.2 節で用意した 100 通りのサンプルを初期構造として，そのサンプルにおいて， $I_{\text{off}}$ ， $SS$ ， $\text{On/Off}$  比の 3 項目を向上させる欠陥配置を調べた．図 5.6 に遺伝的アルゴリズムの概要を示す．探索の流れとしては，1 周目で，

1. 初期構造を用意
2. 各構造の性能評価
3. 高得点サンプルの選択
4. 構造を組み合わせたによる新構造作製

を行い，2 週目以降は新サンプルを評価に回し，項目 2～項目 4 を繰り返す．

性能評価の方法としては，まず， $I_{\text{off}}$  を評価するために， $V_g = 0 \text{ V}$  の時の電流値が低いほど高得点とした．次に， $SS$  を評価するために， $V_g = 0.2 \text{ V}$  の時の電流値を計算し， $V_g = 0 \text{ V}$  の時の電流値からの増加率が高いサンプルを高得点とした．最後に  $\text{On/Off}$  比

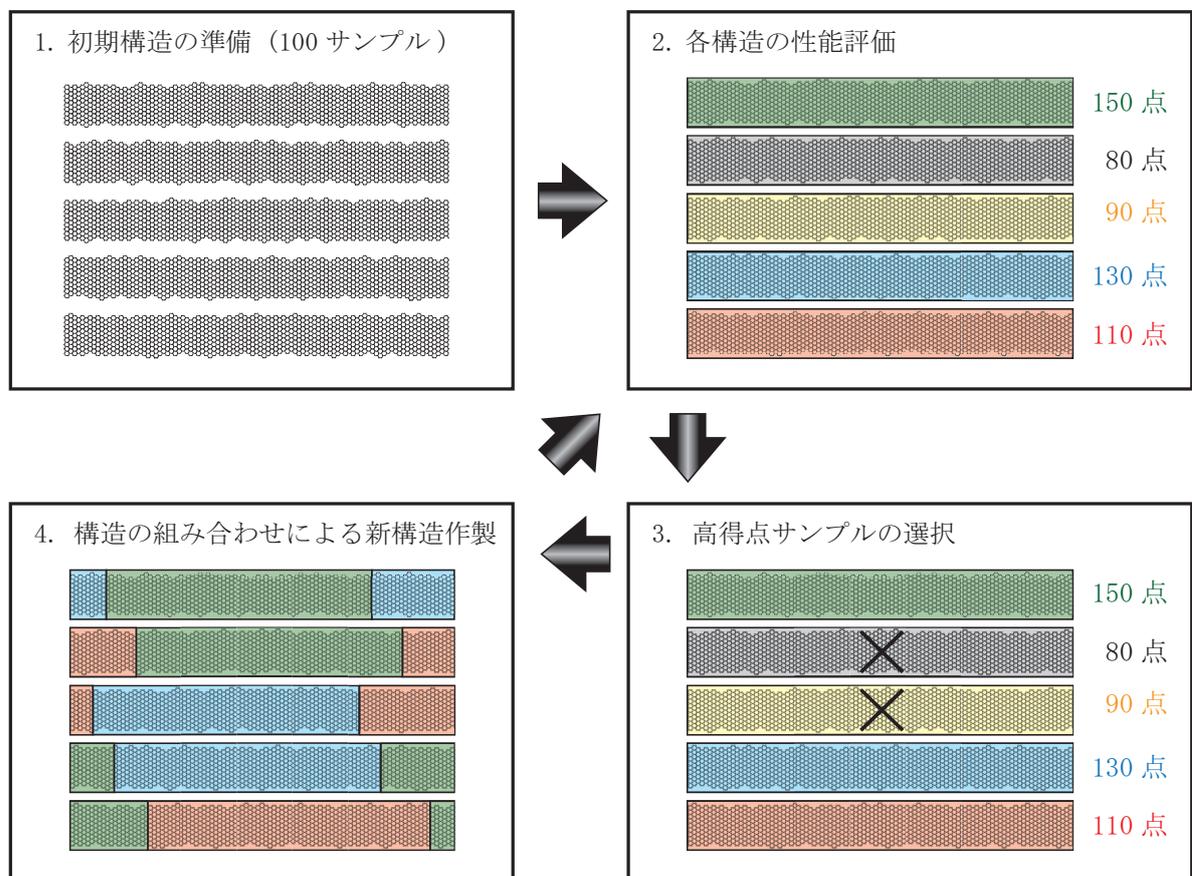


図 5.6 遺伝的アルゴリズムの手法概要

を評価するために、 $V_g = 0 \text{ V}$  のときの、電子のエネルギー  $\epsilon$  が  $0.5 \text{ eV}$  の部分の透過係数が大きいサンプルを好成績と定めた。  $\epsilon = 0.5 \text{ eV}$  の透過係数はゲートに電圧を印加し、 $V_g = 1 \text{ V}$  のときに一番大きく影響を及ぼす電子の透過率であるので、この条件で好成績なサンプルはオン状態のときに電流をより多く流すことが予想できる。 今回の探索で、5.2 節の研究のようにすべてのゲート電圧で電流値を計算せずに、 $V_g = 0 \text{ V}$  と  $V_g = 0.2 \text{ V}$  の 2 つのゲート電圧値のデータから得点付けをした理由は、1 構造あたりの評価に掛かる時間を短縮するためである。 本研究で取り扱ったデバイスシミュレーションでは、計算時間がゲート電圧の参照点数にほぼ比例する。 そこで、今回の得点付けで行ったように、ゲート電圧の値を 2 つのみにすることによって、1 サンプルあたりの評価時間が 5.2 節の計算方法に比べ、およそ 10 倍速くなる。 また、今回の得点付けでは、得点の上限は設けずに探索を行った。

親となる構造の選択方法は、エリート保存法とルーレット選択法を組み合わせた手法を採用した。 新サンプルを作製する際には、構造の 8 割を次世代に引き継ぐメインの親構造と構造の 2 割を次世代の引き継ぐサブの親構造を組み合わせることによって作製している。 まず、メイン構造の決定はエリート保存法によって行われ、得点が高い構造から順に選択した。 次に、サブ構造の決定法はルーレット法で行い、すべてのサンプルからランダムで選出した。

構造の組み合わせ方は、先ほど述べたように、メインの親構造から構造をランダムで 8 割を抽出し、サブの親構造からは 2 割を抽出、この 2 つの構造を図 5.6(d) で示すように組み合わせた。 この際に、欠陥濃度が 30% から変化する場合があるので、その場合には欠陥濃度が 30% になるようにランダムで欠陥を追加（または削除）した。

### 5.3.3 各世代毎の得点の推移と最高得点構造

図 5.7 に各世代毎の得点を示す（0 世代は初期構造を示す）。 赤線は各世代の最高得点であり、黒線が各世代の平均得点である。 図 5.7 の得点は 4.2 節で述べた 3 項目で付けた得点を合計した値である。 図を見ると、最高得点と平均得点がともに世代を重ねる毎に、上昇している。 平均得点が増えていることから、計算したサンプルが増えて統計性が上がっただけでなく、当初の狙い通りに良い遺伝子を次世代に引き継ぐことで欠陥配置の最適化が行われている。 最高得点に注目すると、11 世代以降は値の上昇が飽和している。 このことから、遺伝的アルゴリズムを使用によって、端欠陥構造が最適化されたことが分かる。

次に、各世代毎における最高得点構造の on/off 比とサブスレッショルド係数の推移を図 5.8 にプロットした。 世代を重ねるにつれて、on/off 比が増え、サブスレッショルド係数が減少している。 on/off 比は大きいほど性能が高く、サブスレッショルド係数は小さい

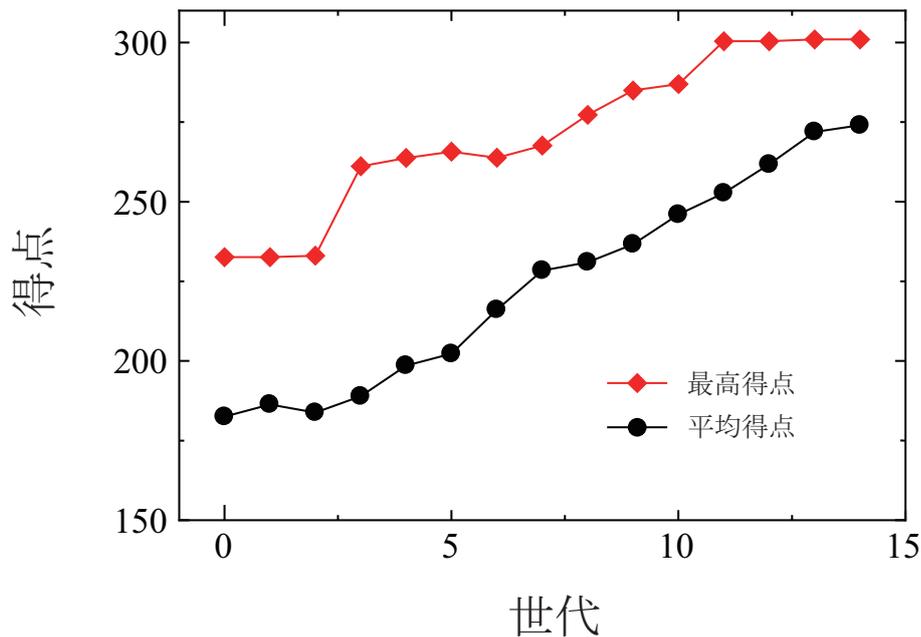


図 5.7 遺伝的アルゴリズムの得点推移

ほど優秀な値なので、遺伝的アルゴリズムを適用により、欠陥配置を制御することで、デバイスの性能を向上に成功していることが分かる。両デバイス特性の推移において、第5世代あたりでは、デバイス特性が前の世代と比べて劣化している。これは、サンプルを評価する際に、簡易的な得点付けを行ったために起きてしまったと考えられる。しかし、11世代以降では、両特性とも値が飽和しているため、結果は正しく収束していると言える。

最後に、今回の探索で得ることができた最高得点構造（第14世代における最高得点構造）と無欠陥のAGNRをそれぞれチャンネル材料として使用したFETのデバイス特性を比較する（図5.9）。特性を比較すると、最高得点構造のオフ電流は1034分の1と3桁程度の減少しているのに対して、オン電流は0.211倍であり1桁も減少せず、on/off比が約216倍改善した。また、 $SS$ は約39mV/decadesとプレーナー型FETの室温下における下限である60mV/decadesよりも小さい値となった。

このように、遺伝的アルゴリズムを用いてGNRFETの端欠陥構造を最適化することにより、無欠陥のGNRFETよりも性能が高くなることが分かった。

### 5.3.4 高速動作に向けた性能最適化

5.2項までの計算では、 $V_{sd} = 0.05$  Vとして端欠陥がデバイス特性に与える影響を調べた。しかし、LSIなどの論理演算回路に使われているFETでは、動作を高速化するために $V_{sd} > V_t$ の状況で使用することが求められる場合もある。そこで、本節では $V_{sd} > V_t$ の状況である $V_{sd} = 0.15$  Vにおいて端欠陥配置の最適化を行った。端欠陥構造の最適化

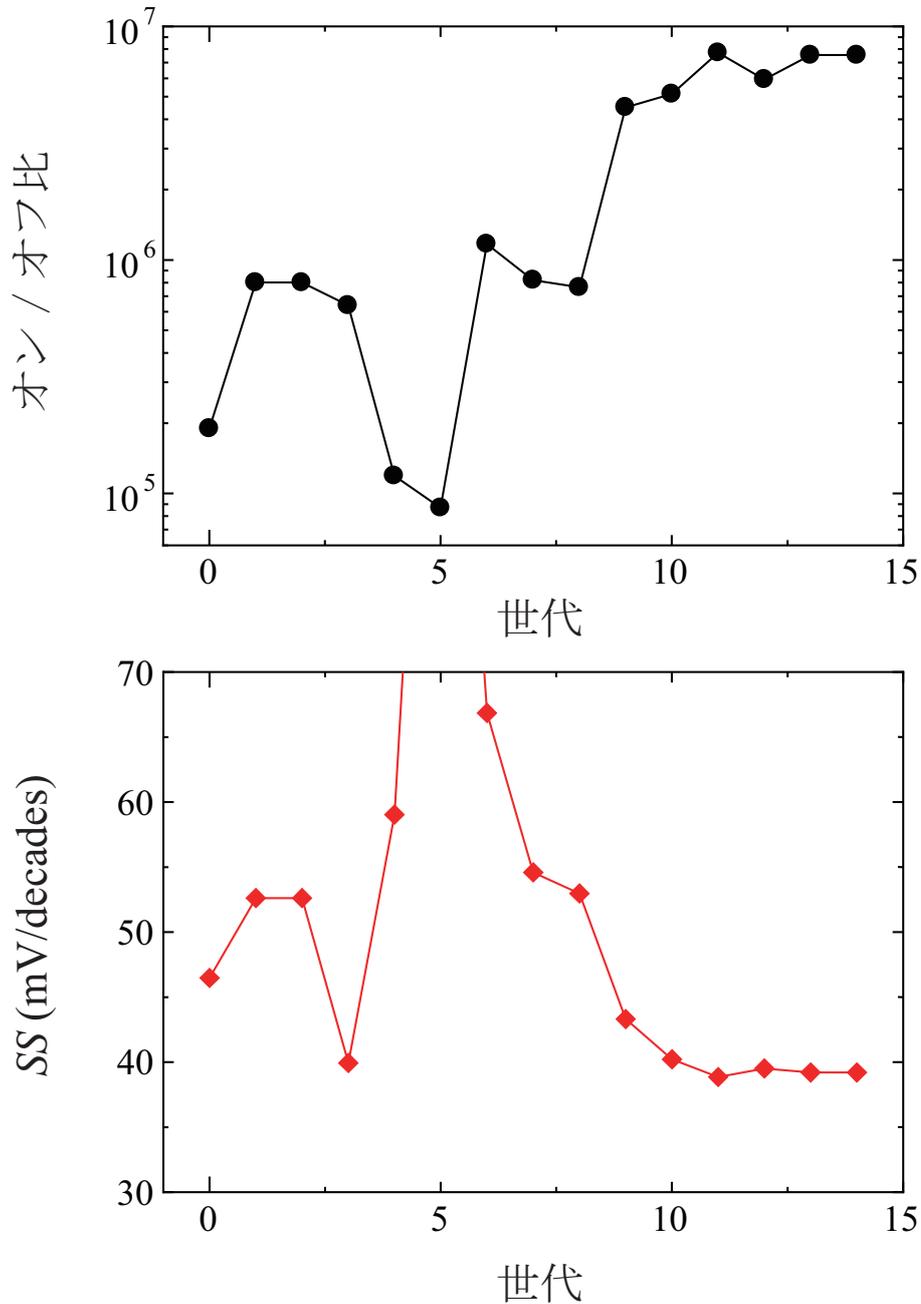


図 5.8 各世代毎のオン/オフ比とサブスレシヨルド係数

の方法は 4.2 項と同様だが、 $V_{sd}$  を 0.15 V に変更すると共に  $I_{on}$  を増やすために欠陥率を 0.1 に変更した. 図 5.10 に無欠陥 GNR FET (赤丸) と端構造最適化後の GNR FET (青い四角) の  $I_d - V_g$  を示す. 図中の破線 ( $2.4 \times 10^{-3} \text{ A}/\mu\text{m}$ ) と点線 ( $1.0 \times 10^{-7} \text{ A}/\mu\text{m}$ ) は半導体ロードマップにおける 2030 年の  $I_{on}$  の目標値と  $I_{off}$  の目標値である [81]. 無欠陥の GNR FET の結果に注目すると, GNR の電気伝導特性の良さから原子 1 層分の厚さで  $I_{on}$  の目標値に到達している. しかし, GNR 中の電子は有効質量が Si に比べて軽いた

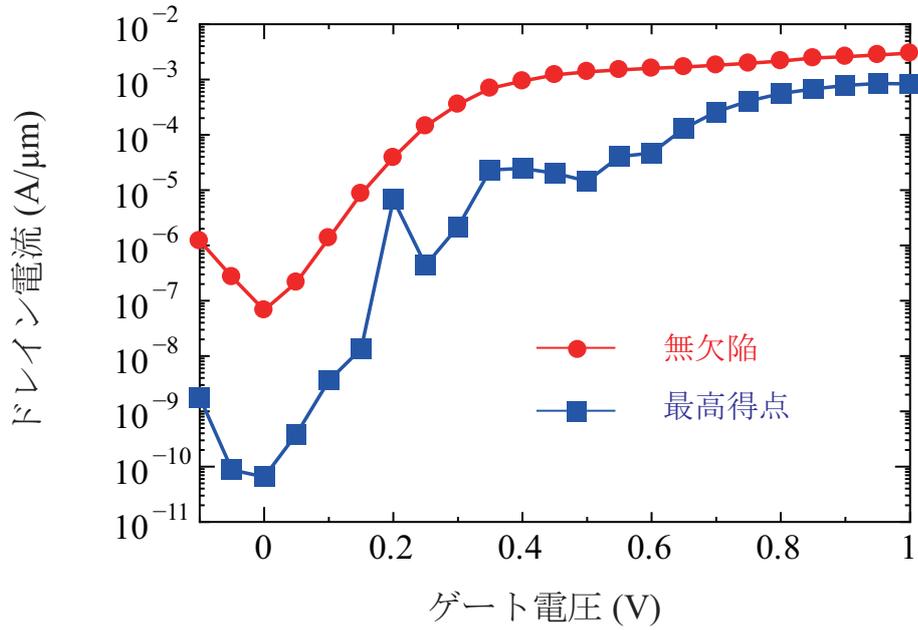


図 5.9  $V_{dd} = 0.05$ ,  $P = 0.3$  での最高得点構造における  $I_d$ - $V_g$  曲線

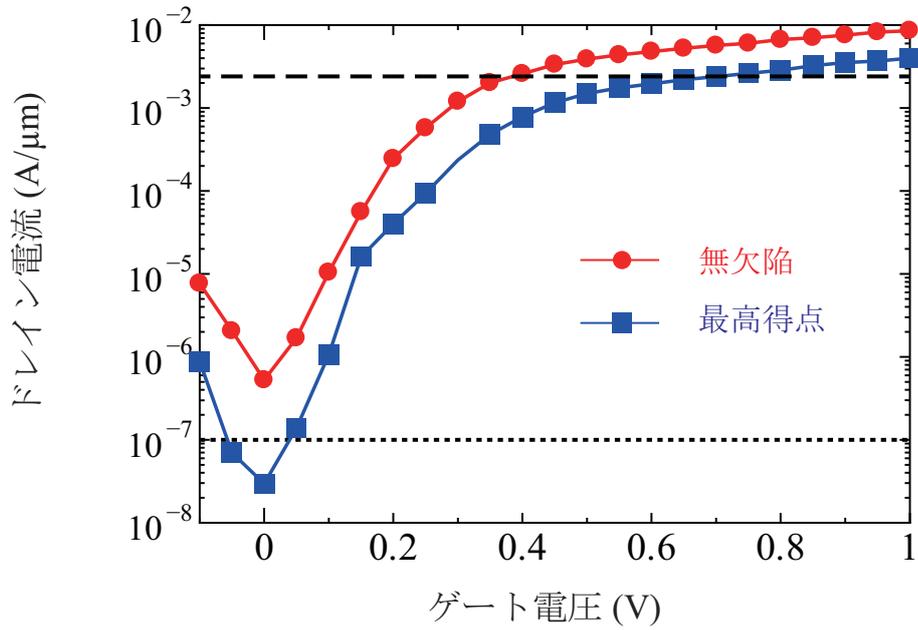


図 5.10  $V_{dd} = 0.15$ ,  $P = 0.1$  での最高得点構造における  $I_d$ - $V_g$  曲線

め、 $I_{off}$  の値が目標値に到達していない。一方、端構造最適化後の GNR-FET では、 $I_{on}$  の目標値を満たしたまま、 $I_{off}$  のみをアンダーソン局在によって減少させるため両方の目標値を達成している。本項の内容により、端欠陥は配置の制御を行うことができれば、無欠陥の状態では成し得なかった高い性能の FET を作成することができると分かった。

## 5.4 まとめ

5.2 節では、非平衡グリーン関数法とタイトバインディング近似を組み合わせたシミュレーション手法を用いて、端構造欠陥を含む半導体型 AGNR をチャネルとして使用した電界効果トランジスタのデバイス特性を評価した。数値計算の結果より、欠陥率を 0.3 にするとドレイン電流の値が無欠陥の場合と比較して 5 分の 1 程度になる。一方、欠陥が多くなるにつれ、オフ電流も減少することから、閾値電圧  $V_t$  とサブスレッショルド係数  $SS$  は一定の値となった。平均値のみに着目すると端欠陥の影響はドレイン電流値のみに現れるように見えるが、個々のデータに着目すると、欠陥が多くなるにつれ、ばらつきが大きくなり、 $I_d$ ,  $V_t$ ,  $SS$  のヒストグラム幅は大きくなることが明らかになった。特に、 $P = 0.1$  を超えたあたりからは、ヒストグラムの形がガウス型から対数正規分布型に変化した。この現象は、本モデルのリボン長と 3.2 章で計算した局在長の関係調べることにより、アンダーソン局在が原因であることが明らかとなった。

5.3 節では、遺伝的アルゴリズムを用いることにより GNRFET のデバイス特性を最適化する端欠陥構造を探索した。その結果、欠陥率が 0.3 の場合、無欠陥の GNRFET と比較して、オフ電流は 1034 分の 1 と 3 桁の減少しているのに対して、オン電流は 0.211 倍であり 1 桁も減少せず、on/off 比が約 216 倍改善した。さらに、 $SS$  は約 39mV/decades とプレーナー型 FET の室温下における下限である 60mV/decades よりも小さい値となった。また、欠陥率が 0.1 の場合、 $V_{sd}$  を 0.15 V とすることで、無欠陥の GNRFET では成し得なかった導体ロードマップにおける 2030 年の  $I_{on}$  の目標値と  $I_{off}$  の目標値を達成した。



## 第 6 章

# 結論

本研究は、以下の内容を目的として研究を行った。

1. 端欠陥がグラフェンナノリボンの電気伝導特性へ与える影響の解明
2. 端欠陥を考慮したグラフェンナノリボン FET の設計指針取得
3. グラフェンナノリボン FET における端欠陥の影響解明とデバイス性能の最適化

以下より、各章の研究内容をまとめると共に上記に掲げる研究内容を達成できたかを検討する。

3 章の研究では、欠陥を含んだ GNR の基礎電気伝導特性を評価するために、量子力学に基づく電気伝導計算を行い、欠陥を含んだ半導体型 GNR 及び金属型 GNR のコンダクタンスを評価した。シミュレーション手法は、タイトバインディング法（拡張ヒュッケルパラメータ）と非平衡グリーン関数法を用いた。平均コンダクタンスのリボン長依存性  $L_c$  を調べることで、GNR が短い場合 ( $L_c < 50$  nm) はコンダクタンスがリボン長の逆数に比例していたのに対して、GNR が長い場合 ( $L_c > 100$  nm) はリボン長に対して指数関数的に減少する結果を得た。これは 1.4 章の先行研究が示している室温真空状態下での実験データや過去の理論研究によって示されているデータと一致する。

次に、5,000 通りのサンプル間のコンダクタンス揺らぎを評価した結果、リボン長が短い領域ではコンダクタンスのヒストグラムが正規分布に従うのに対して、リボン長が長い領域ではコンダクタンスのヒストグラムが対数正規分布で表せた。リボン長が長い領域で得られた、指数関数的なコンダクタンスの減少と対数正規分布に従うヒストグラムは、欠陥を含む GNR (ED-GNR) がアンダーソン局在を起こしている強力な証拠である。これにより、先行研究で報告されていたリボン長に対して指数関数的な平均コンダクタンスの減少および絶縁体化はアンダーソン局在が原因であることが明らかとなった。

この結果により、GNR の電気伝導領域を明確に分けることができるようになり、4 章で行う GNR をデバイス応用する際の設計指針取得に大きく貢献した。また、上記の内容

は金属型 GNR でも同様の現象が起こることが3章より分かった。以上の内容により、本章の研究で研究目的1に掲げていた「端欠陥がグラフェンナノリボンの電気伝導特性へ与える影響の解明」が達成された。

3章より、リボン長  $L$  が局在長よりも長い状況では、電気伝導領域が強局在領域になってしまい、アンダーソン絶縁体化が起こることが分かった。GNR がアンダーソン局在を起こすと、抵抗値が大きくなり、コンダクタンスのばらつきも大きくなってしまう。GNR の FET 応用を考えると、 $L < \xi$  の状況を作り出し、この現象は避けなければならない。しかし、 $\xi$  はリボン幅や欠陥率によって変化するため、 $\xi$  の依存性を求めることで、安定した動作を実現し得る GNR-FET の設計指針が得られる。

そこで、4章では、3章と同様にタイトバインディング法 (Slater-Koster パラメータ) と非平衡グリーン関数法を用いて、局在長のリボン幅依存性と欠陥率依存性を評価した。計算した局在長は、リボン幅が大きくなると大きくなり、欠陥率が大きくなると小さくなる。 $\xi$  の幅依存性について考察すると、幅が大きくなると、端の電子が電気伝導に寄与する割合が減少するため、端欠陥の効果が小さくなり、電子が広がりやすくなって局在長が長くなる。一方、欠陥率依存性では、比率が高くなると欠陥の個数が多くなるので電子の散乱頻度が増え、より電子が局在し易くなって局在長が短くなる。

また、フェルミの黄金律と呼ばれる手法 (摂動論による手法) の解析計算を実行することで、局在長をあらゆるリボン幅と欠陥率で与える式 (4.2) の導出に成功した。この解析式により、あらゆるリボン幅と欠陥濃度で GNR-FET の設計指針が得られた。

4章により、先行研究で報告されていた端欠陥によるアンダーソン局在現象を回避する条件を求めることに成功し、目的に掲げていた「端欠陥を考慮したグラフェンナノリボン FET の設計指針取得」が達成できた。

5章では、端欠陥が GNR-FET のデバイス特性に与える影響を調べるために、ED-GNR をチャンネル材料として用いた FET モデルを作成し、3章・4章と同様の手法を用いてデバイス特性の評価を行なった。デバイス特性としては、ドレイン電流 ( $I_d$ ) -ゲート電圧 ( $V_g$ ) 特性を計算し、 $I_d$ - $V_g$  曲線からオン電流値 ( $I_{on}$ )・サブスレッショルド係数 ( $SS$ )・閾値電圧 ( $V_t$ ) のデバイス特性を評価した。数値計算によって得られた結果の平均値に着目すると、欠陥率が大きくなるにつれて、 $I_{on}$  が小さくなることが分かる。これは、欠陥率が増え散乱頻度が上昇したことに起因している。一方、 $SS$ 、 $V_t$  や on/off 比などの値は、 $I_{on}$  の減少と共に、オフ電流も減少しているため、変化しなかった。

このように、端欠陥の効果は平均値に着目すると電流値が全体的に減少する。次に、個々のサンプルデータに注目すると、それぞれのデバイス特性は欠陥率が大きくなるにつれてばらつきが大きくなった。特に、欠陥率が 0.2 以上になるとばらつきが著しく大きくなった。GNR の電気伝導領域を調べると、本 FET モデルに用いた GNR では、欠陥率が 0.2 以上になると GNR の電気伝導領域が強局在領域であることが4章の計算より分

かった。よって、欠陥率が 0.2 以上の場合の大きなデバイス特性ばらつきはアンダーソン局在が原因だと判明した。また、本計算より、アンダーソン局在の影響はデバイス特性にも強く影響を与えることが分かり、4 章で述べた設計指針は妥当であったと言える。以上の内容により、端欠陥がデバイス特性に与える影響が本研究で議論できた。

さらに、遺伝的アルゴリズムを用いて端欠陥構造を最適化することで、 $I_{\text{on}}$  を保ったまま  $I_{\text{off}}$  を下げることに成功した。この現象は、オフ状態では欠陥によりアンダーソン局在を引き起こし、オン状態ではゲート電圧による電子状態の変調により局在現象を緩和させることで実現した。さらに、 $V_{\text{sd}} = 0.15 \text{ V}$ 、欠陥率を 0.1 に調節して端欠陥の最適化を行ったところ、半導体ロードマップにおける 2030 年の  $I_{\text{on}}$  と  $I_{\text{off}}$  の目標値を達成することに成功した。以上より、序章で本章の研究内容で目標に掲げていた「グラフェンナノリボン FET における端欠陥の影響解明とデバイス性能最適化」を達成する事ができた。

総括すると、3 章の研究により端欠陥が GNR の電子状態に及ぼす影響を調べ、その背景知識の理解により 4 章でアンダーソン局在が起こる条件を与えることに成功した。さらに、5 章の研究では、アンダーソン局在が FET 構造でも起こると分かった。そこで、3 章と 4 章で調べたアンダーソン局在の影響と起きる条件を駆使し、端欠陥の配置を最適化することで、GNRFET のデバイス特性を向上させて半導体ロードマップにおける 2030 年の  $I_{\text{on}}$  と  $I_{\text{off}}$  の目標値を達成することに成功した。本研究では、電子の波動性を利用したデバイス特性の最適化を行っており、理学的にも工学的にも意義のある研究であると言える。

本研究により、グラフェンは原子 1 層分という究極的な薄さで半導体ロードマップにおける 2030 年の目標に到達することが分かった。よって、本材料は今後 LSI が目指している 3 次元積層構造との相性も抜群である。今後の課題としては、素子が増加したことによる発熱問題や基板との相互作用を取り入れたデバイスシミュレーションが挙げられる。



## 参考文献

- [1] G. E. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits”, *Electronics*, **38**, 8, 19 (1965)
- [2] G. E. Moore, “Progress in Digital Integrated Electronics” *IEDM Tech. Digest* 11 – 13 (1975)
- [3] M. M. Waldrop, “MORE THAN MOORE”, *Nature*, **530**, 144 (2016)
- [4] 土屋 英昭 “ナノ構造エレクトロニクス入門” コロナ社 (2013).
- [5] K. Roy, S. Mukhopadhyay, and H. M. Meimand, “Leakage Current Mechanisms and Leakage Reduction Techniques in DeepSubmicrometer CMOS Circuits”, *Proceedings of the IEEE*, **91**, 2, 305 (2003).
- [6] B. S. Doyle, S. Datta, M. Doczy, S. Harelend, B. Jin, J. Kavalieros, T. Linton, A. Murthy, R. Rios and R. Chau, “High Performance Fully-Depleted Tri-Gate CMOS Transistors”, *IEEE Electron Device Letters*, **24**, 4, 263 (2003)
- [7] N. Singh, A. Agarwal, L. K. Bera, T. Y. Liow, R. Yang, S. C. Rustagi, C. H. Tung, R. Kumar, G. Q. Lo, N. Balasubramanian, and D.-L. Kwong, “High-Performance Fully Depleted Silicon Nanowire (Diameter  $\leq 5$  nm) Gate-All-Around CMOS Devices”, *IEEE Electron Device Letters*, **27**, 5, 383 (2006)
- [8] F. Schwierz, “Graphene transistors”, *Nature Nanotechnology*, **5**, 487 (2010)
- [9] M. L. Lee, E. A. Fitzgerald, M. T. Bulsara, M. T. Currie, and A. Lochtefeld, “Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors”, *Journal of Applied Physics*, **97**, 011101 (2005)
- [10] J. Appenzeller, Y.-M. Lin, J. Knoch, and Ph. Avouris, “Band-to-Band Tunneling in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors”, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 19, 196805, (Nov. 2004)
- [11] K. Tomioka, M. Yoshimura and T. Fukui, “Tunneling Field-Effect Transistors (TFETs) With Subthreshold Swing (SS) Less Than 60 mV/dec”, *IEEE Electron Device Letters*, **28**, 8 743-745 (2007)

- [12] K. Tomioka, M. Yoshimura and T. Fukui, “Steep-slope Tunnel Field-Effect Transistors using III-V Nanowire/Si Heterojunction” Technical Digest of 2012 Symposium on VLSI Technology, 47-48 (2012)
- [13] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science*, 306, 666 (2004)
- [14] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”, *Nature*, 438, 197 (2005)
- [15] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene”, *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, 81, 109 (2009)
- [16] 家近 泰, “グラフェンの高速トランジスタ応用への注目と課題”, 科学技術動向, 2010年5月号 p.29.
- [17] M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D. K. Maude, A.-L. Barra, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, and M. Potemski, “Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene”, *Phys. Rev. Lett.*, 101, 267601 (2008)
- [18] 相馬 聡文, 小川 真人, 山本 貴博, 渡辺 一之, 長汐 晃輔, “グラフェンナノエレクトロニクス素子開発に向けて”, *固体物理*, **45**, 1, 63-76(2010).
- [19] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau, “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene”, *Nano Letters*, **8**, 3, 902-907 (2008)
- [20] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau, “In-Plane Thermal Conductivity of Polycrystalline Chemical Vapor Deposition Graphene with Controlled Grain Sizes”, *Nano Letters*, **17**, 4, 2361-2366 (2017)
- [21] C. Lee, X. Wei, J. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”, *Science*, **321**, 5887, 385 (2008).
- [22] J. W. Jiang, J. S. Wang, and B. Li, “Young’s modulus of graphene: A molecular dynamics study”, *Phys Rev B*, **80**, 11, 113405 (2009).
- [23] H. -S. P. Wong and D. Akinwande, “Carbon Nanotube and Graphene Device Physics” (Cambridge University Press, 2011)
- [24] G.-X. Qian, R. M. Martin, D. J. Chadi “First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga- and As-stabilized GaAs(100) surfaces”, *Phys.*,

- Rev., B, **38**, 11, 7649 (1988)
- [25] S. Reich, J. Maultzsch, and C. Thomsen, “Tight-binding description of graphene”, Phys., Rev., B, **66**, 3, 035412 (2002)
- [26] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe, “Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge”, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920 (1996).
- [27] K. Nakada, F. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence”, Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996).
- [28] T. G. Pedersen, C. Flindt, J. Pedersen, N. A. Mortensen, A-P. Jauho and K. Pedersen, “Graphene Antidot Lattices: Designed Defects and Spin Qubits”, Phys. Rev. Lett. **100**, 136804 (2008).
- [29] M. Dvorak, W. Oswald and Z. Wu, “Bandgap Opening by Patterning Graphene”, SCIENTIFIC REPORTS, **3**, 2289 (2013).
- [30] T. Ohta, A. Bostwick<sup>1</sup>, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg, “Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene”, Science. **313**, 5789, 951, (2006).
- [31] E. Sano and T. Otsuji, “Theoretical Evaluation of Channel Structure in Graphene Field-Effect Transistors”, Jpn. J. Appl. Phys., **48**, 4, 041202 (2009).
- [32] V. M. Pereira and A. H. Castro Neto, “Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene”, Phys. Rev. B **80**, 045401 (2009).
- [33] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang and P. Kim “Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons”, Phys. Rev. Lett. **98**, 206805 (2007).
- [34] J. Cai, C. A. Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. Söde, L. Liang, V. Meunier, R. Berger, R. Li, X. Feng, K. Müllen and R. Fasel, “Graphene nanoribbon heterojunctions”, nature nanotechnology, **9**, 896, (Nov. 2014)
- [35] V. Hung Nguyen, M. Chung Nguyen, H.-V. Nguyen, and P. Dollfus, “Disorder effects on electronic bandgap and transport in graphene-nanomesh-based structures”, Appl. Phys. Lett., **113**, 013702 (2013).
- [36] X. Liang, Y.-S. Jung, S. Wu, A. Ismach, D. L. Olynick, S. Cabrini and J. Bokor, “Formation of Bandgap and Subbands in Graphene Nanomeshes with Sub-10 nm Ribbon Width Fabricated via Nanoimprint Lithography”, Nano Lett., **10**, 2454 (2010).
- [37] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen and F. Wang, “Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene”, Nature , **459**, 820 (2009).
- [38] M. Farjam, H. Rafii-Tabar, “Uniaxial strain on gapped graphene”, Physica E:

- Lowdimensional Systems and Nanostructures., **42**, 2109 (2010).
- [39] 臼井信志, 井上鑑考, “Atomistix ToolKit によるナノデバイスシミュレーション” 日本化学情報化学部会誌 **26**, 118(2008).
- [40] Y.-S. Shin, J. Y. Son, M.-H. Jo, Y.-H. Shin and H. M. Jang, “High-Mobility Graphene Nanoribbons Prepared Using Polystyrene Dip-Pen Nanolithography”, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5623, (2011).
- [41] M. Kim, N. S. Safron, E. Han, M. S. Arnold and P. Gopalan, “abrication and Characterization of Large-Area, Semiconducting Nanoperforated Graphene Materials”, *Nano Lett.*, **10**, 1125 (2010).
- [42] T. Fang, A. Konar, H. Xing, and D. Jena, “Mobility in semiconducting graphene nanoribbons: Phonon, impurity, and edge roughness scattering,” *Physical Review B*, **78**, 20, 205403 (2008).
- [43] C. Kang, J. Kang, S. Lee, S. Lee, C. Cho, H. Hwang, Y. Lee, J. Heo, H.-J. Chung, H. Yang, S. Seo, S.-J. Park, K. Ko, J. Ahn, and B. Lee, “Characteristics of CVD graphene nanoribbon formed by a ZnO nanowire hardmask”, *Nanotechnology*, **22**, 29, 295201 (2011).
- [44] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin, and L. Biró, “Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography”, *Nature Nanotechnology*, **3**, 7, 397 (2008).
- [45] Wentao Xu and Tae-Woo Lee, “Recent progress in fabrication techniques of graphene nanoribbons”, *Mater. Horiz.*, **3**, 187 (2016)
- [46] Y. C. Chen, D. de Oteyza, Z. Pedramrazi, C. Chen, F. Fischer, and M. Crommie, “Tuning the Band Gap of Graphene Nanoribbons Synthesized from Molecular Precursors”, *ACS Nano*, **7**, 7, 6123 (2013).
- [47] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, “Chemically Derived, UltrasMOOTH Graphene Nanoribbon Semiconductors,” *Science*, **319**, 5867, 1229 (2008).
- [48] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, “Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons,” *Nature*, **466**, 7305, 470 (2010).
- [49] L. Jiao, L. Zhang, L. Ding, J. Liu, and H. Dai, “Aligned graphene nanoribbons and crossbars from unzipped carbon nanotubes”, *Nano Res*, **3**, 6, 387 (2010).
- [50] A. M.-Gómez, S. V.-Díaz, V. González, F. T.-López, R. C.-Silva, K. Fujisawa, H. Muramatsu, T. Hayashi, X. Mi, Y. Shi, H. Sakamoto, F. Khoerunnisa, K. Kaneko, B. Sumpter, Y. Kim, V. Meunier, M. Endo, E. Muñoz-Sandoval, and M. Terrones, “Clean Nanotube Unzipping by Abrupt Thermal Expansion of

- Molecular Nitrogen: Graphene Nanoribbons with Atomically Smooth Edges,” *Acs Nano*, **6**, 3, 2261 (2012).
- [51] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, “Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes,” *Nature*, **458**, 7240, 07919 (2009).
- [52] Y.-W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie “Energy Gaps in Graphene Nanoribbons”, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 2168803 (2006).
- [53] S. Datta, “*Electronic Transport in Mesoscopic Systems*” (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995).
- [54] D. Wharam, T. J. Thornton, R. Newbury, M. Pepper, H. Ahmed, J. E. F. Frost, D. G. Hasko, D. C. Peacockt, D. A. Ritchie and G. A. C. Jones , “One-dimensional transport and the quantisation of the ballistic resistance”, *J. Phys. C*, **21**L209 (1988).
- [55] G. Xu, C. M. Torres, J. Tang, J. Bai, E. B. Song, Y. Huang, X. Duan, Y. Zhang, and K. L. Wang, “Edge Effect on Resistance Scaling Rules in Graphene Nanostructures”, *Nano Lett.*, **11**, 1082 (2011).
- [56] A. Yazdanpanah, M. Pourfath, M. Fathipour, H. Kosina and S. Selberherr, “A Numerical Study of Line-Edge Roughness Scattering in Graphene Nanoribbons”, *IEEE Trans. Electron Devices*, **54**, 9, 2079 (2012)
- [57] J. Sun, T. Iwasaki, M. Muruganathan and H. Mizuta, “Lateral plasma etching enhanced on/off ratio in graphene nanoribbon field-effect transistor”, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, **106**, 033509 (2015)
- [58] L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, and H. Dai, “Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons”, *Nanotech.* **5**, 321 (2010).
- [59] P. B. Bennett, Z. Pedramrazi, A. Madani, Y.-C, Chen, D. G. de Oteyza, C. Chen, F. R. Fischer, M. F. Crommie, and J. Bokor, “Bottom-up graphene nanoribbon field-effect transistors”, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 253114 (2013).
- [60] W. S. Hwang, K. Tahy, X. Li, H.G. Xing, A. C. Seabaugh, C. Y. Sung, and D. Jena, “Transport properties of graphene nanoribbon transistors on chemical-vapor-deposition grown wafer-scale graphene”, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 203107 (2012).
- [61] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, “Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206803 (2008).
- [62] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, “Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors”, *Science* **319**, 1229 (2008).

- [63] C. Stampfer, J. Güttinger, S. Hellmüller, F. Molitor, K. Ensslin, and T. Ihn, “Energy Gaps in Etched Graphene Nanoribbons”, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056403 (2009).
- [64] I. Amanatidis, I. Kleftogiannis, F. Falseto, and V. Gopar, “Conductance of one-dimensional quantum wires with anomalous electron wave-function localization”, *Phys Rev B*, **85**, 23, 235450 (2012).
- [65] I. Kleftogiannis, I. Amanatidis, and V. Gopar, “Conductance through disordered graphene nanoribbons: Standard and anomalous electron localization”, *Phys. Rev. B*, **88**, 20, 205414 (2013).
- [66] J. Bai, X. Duan, and Y. Huang, “Rational Fabrication of Graphene Nanoribbons Using a Nanowire Etch Mask”, *Nano Lett.*, **9**, 2083 (2009).
- [67] J. Bai, R. Cheng, F. Xiu, L. Liao, M. Wang, A. Shailos, K. L. Wang, Y. Huang, and X. Duan, “Very large magnetoresistance in graphene nanoribbons”, *Nat. Nanotech.* **5**, 655 (2010).
- [68] K. Saloriotta, Y. Hancock, A. Kärkkäinen, L. Kärkkäinen, M. J. Puska, and A.-P. Jauho, “Electron transport in edge-disordered graphene nanoribbons”, *Phys. Rev. B* **83**, 205125 (2011).
- [69] G. P. Zhang, M. Gao, Y. Y. Zhang, N. Liu, Z. J. Qin, and M. H. Shangguan, “Effect of disorder with long-range correlation on transport in graphene nanoribbon”, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 235303 (2012).
- [70] D. Gunlycke, D. A. Areshkin, and C. T. White, “Semiconducting graphene nanostrips with edge disorder”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 142104 (2007).
- [71] A. Yazdanpanah, M. Pourfath, M. Fathipour, H. Kosina, S. Selberherr, “Atomistic Simulation of Realistically Sized Nanodevices Using NEMO 3-D—Part I: Models and Benchmarks”, *IEEE Trans. Electron Devices*, **54**, 2079 (2007).
- [72] D. Querlioz, Y. Apertet, A. Valentin, K. Huet, A. Bournel, S. Galdin-Retailleau, and P. Dollfus, “Suppression of the orientation effects on bandgap in graphene nanoribbons in the presence of edge disorder”, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 042108 (2008).
- [73] M. Evaldsson, I. V. Zozoulenko, H. Xu and T. Heinzel, “Edge-disorder-induced Anderson localization and conduction gap in graphene nanoribbons”, *Phys. Rev. B* **78**, 161407(R) (2008).
- [74] D. Gunlycke and C. T. White, “Scaling of the localization length in armchair-edge graphene nanoribbons”, *Phys. Rev. B* **81**, 075434 (2010).
- [75] K. Takashima and T. Yamamoto, “Conductance fluctuation of edge-disordered

- 
- graphene nanoribbons: Crossover from diffusive transport to Anderson localization”, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 093105 (2014).
- [76] K. Stokbro, D. E. Petersen, S. Smidstrup, A. Blom, M. Ipsen and K. Kaasbjerg, “Semiempirical model for nanoscale device simulations”, *Phys. Rev. B* **82**, 075420 (2010).
- [77] P. Koskinen and V. Mäkinen, “Density-functional tight-binding for beginners”, *Comput. Mater. Sci.* **47**, 237 (2009).
- [78] M. Matsumoto and T. Nishimura, “Mersenne Twister: A 623-Dimensionally Equidistributed Uniform Pseudo-Random Number Generator”, *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation* **8**, 3 (1998).
- [79] K. Wakabayashi, K. Sasaki, T. Nakanishi, and T. Enoki, “Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 054504 (2010).
- [80] H. Zheng, Z. F. Wang, T. Luo, Q. W. Shi, and J. Chen, “Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons”, *Phys. Rev. B* **75**, 165414 (2007).
- [81] “INTERNATIONAL ROADMAP FOR DEVICES AND SYSTEMS 2016 EDITION, MORE MOORE” ([https://irds.ieee.org/images/files/pdf/2016\\_MM.pdf](https://irds.ieee.org/images/files/pdf/2016_MM.pdf))



# 謝辞

本学位論文を執筆するにあたり、大変多くの方々にご指導とご助力をいただきました。以下に感謝の意を表させていただきます。

東京理科大学大学院工学研究科電気工学専攻 山本貴博先生には、指導教官として研究に向かう姿勢から学会での発表の仕方や論文の書き方など数え切れない程のことを丁寧に教えていただきました。研究室に配属された頃には、博士課程の存在すら知らなかった私が博士号を取り、研究者になりたいと思うようになったのは間違いなく先生がいてくださったからです。また、研究以外にも多くのことを親身になってご指導してくださり、毎日が楽しく、1点の悔いもない6年間を過ごすことができました。深く感謝いたします。

東京理科大学大学院工学研究科電気工学専攻 西川英一先生には、主査を務めていただき、本論文に暖かくご教示をくださいました。また、主査として本学位審査を取り仕切ってくださいました。お陰様でスムーズに審査を進行することができました。本審査だけでなく、日頃より学会会場であった時は声を掛けていただきとても励みになりました。心よりお礼申し上げます。

東京理科大学大学院理学研究科物理学専攻 本間芳和先生には、副査を務めていただき、本論文に理学の観点から貴重なご教示をくださいました。本間研究室と山本研究室は共同研究していることもあり、セミナーや学会等でご一緒させていただき、多くのことを学ばせていただきました。また、私の学術論文がスムーズに受理されずに、島根で落ち込んでいる時に励ましの言葉をかけてくださり、とても励みになりました。深謝申し上げます。

東京理科大学大学院工学研究科電気工学専攻 安藤静敏先生には、副査を務めていただき、本論文が良くなるように様々なご教示をくださいました。複数の論文をまとめて1つの論文を構成するのは、今回が初めてだったので安藤先生に大変親身にご指南いただき本当に有り難く感じております。深く感謝いたします。

東京理科大学大学院工学研究科電気工学専攻 河原尊之先生には、副査を務めていただき、工学研究科としての応用を意識したご教示をくださいました。予備審査と本審査で、本論文を執筆するにあたり私が一番悩んでいた GNR-FET の研究パートについての的確に

ご指摘をくださり、そのお陰で論文のまとめ方を再度考えることができました。本論文を執筆できたのは先生にお力添えいただいたからです。心よりお礼申し上げます。

神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻 相馬聡文先生には、修士1年次に神戸大学でセミナーを開いていただくと共に、ナノデバイスシミュレーションの技術をご教示いただきました。本論文のGNRFETのパートはこの経験なしには成し得ませんでした。深謝申し上げます。

日本シノプシス合同会社 臼井信志様には、研究室に配属されて間もない頃からソフトウェアの使い方やプログラムの書き方、さらにはサーバの管理方法など様々な技術的指導をしていただきました。臼井様の指導なしには本研究の成果を出すことはできませんでした。コンピュータ技術以外にも、化学的なものの見方や研究の進め方など研究に必要な知識を教えてくださいました。深く感謝いたします。

名古屋大学大学院工学研究科計算理工学専攻 洗平昌晃先生には、現在の山本研究室のサーバ環境を構築していただきました。また、計算機の追加購入や計算機環境を変更する際は大変お世話になりました。サーバ環境に加え、洗平先生には非平衡グリーン関数についてのセミナーをしていただき、プログラミングのご指導までしていただきました。本論文で非平衡グリーン関数を扱えたのは洗平先生のおかげです。心よりお礼申し上げます。

東京理科大学研究推進機構総合研究院 小鍋哲先生には、日頃より論文執筆や研究のご指導をしていただきました。特に、局在長の解析計算の部分で大変お世話になりました。台湾の出張中にも関わらずホテルでディスカッションをさせていただいたことは思いで深く残っております。このディスカッションがあったおかげで、局在長の解析計算を成し遂げることができました。深謝申し上げます。

東京理科大学研究推進機構総合研究院 笹岡健二先生には、修士1年次に神戸大学のセミナーでプログラミング指導をして頂いてから日頃より研究について相談させていただきました。シミュレータについて悩みを相談すると、いつも優しくアドバイスを下さいました。また、研究以外でも笹岡先生との思い出は斬新で刺激的なものばかりでした。深く感謝いたします。

東京理科大学理学部応用物理学科 伊藤雅浩先生には、私が行っているシミュレーション研究に対し実験家からの貴重なご意見を頂きました。伊藤先生には、学会やセミナーなどで声をかけて頂き、また、今年度は短い間でしたが、同じ研究室のメンバーとして本当にお世話になりました。困ったとき、いつも相談に乗って頂き、心よりお礼申し上げます。

東京理科大学研究推進部研究推進課 小森未奈子様には、数々の申請でお世話になりました。特に、学振特別研究員の申請書では大変お世話になりました。お陰様で、無事に学振特別研究員に採択され、充実した研究生生活を送ることができました。深謝申し上げます。

古川寛子様、森田まな実様、熊澤雅代様、大隅晃枝様には学会や出張などの際、申請に

---

ついでに助言や申請書を作成して頂きました。最終年度だけは自分で書類を提出していたのですが、書類作成の量に驚きました。これまで、不自由なく研究が続けられたのは秘書の皆様のご助力があったからだと改めて実感いたしました。深く感謝いたします。

山本研究室のOB、OG、現役メンバーの皆様。山本研究室に配属されてからの6年間、本当に楽しく過ごさせて頂きました。それも、苦楽を共にするメンバーが居てくれたからだと感じております。至らない点も多かったかとは思いますが、支えて頂きありがとうございました。

親族の皆様。博士課程の卒業まで多大なサポートをして頂き、本当にありがとうございます。このサポートなしには博士課程への進学は実現しませんでした。心よりお礼申し上げます。

最後に、改めて謝辞を見返すと、博士課程を卒業するまでに数えきれないお力添えを皆様から受けたことを実感いたします。本研究に関わってくださった皆様方に改めて深く深く感謝申し上げます。



## 付録 A

# タイトバインディング法によるグラ フェンの電子状態計算

本付録では，グラフェンの電子状態をタイトバインディング近似法を用いて計算する c グラフェンの場合には，フェルミエネルギー近傍の波動関数は A 原子と B 原子のブロッホ波の線形結合として記述できるので

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = C_A \phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + C_B \phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{A.1})$$

である．ここで， $C_A, C_B$  は定数である．タイトバインディング (TB) 法では A 原子と B 原子の電子の波動関数はそれぞれ

$$\phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{Aj}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Aj}) \quad (\text{A.2})$$

$$\phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{Bj}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Bj}) \quad (\text{A.3})$$

と表すことができる．ここで  $N$  はユニットセルの数， $\phi$  は  $\pi$  軌道関数  $\mathbf{R}_{Aj}, \mathbf{R}_{Bj}$  は A 原子，B 原子の格子ベクトルで  $j$  番目の A 原子，B 原子の位置を表す．ブロッホ波はブロッホの定理を満たすので

$$\phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Aj}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{Aj}} \phi_A(\mathbf{r}) \quad (\text{A.4})$$

となる．ここで逆格子ベクトルを  $\mathbf{k} = k_x \mathbf{e}_x + k_y \mathbf{e}_y$ ，格子ベクトルを  $\mathbf{S} = aN_o \mathbf{e}_x + aN_o \mathbf{e}_y$  ( $N_o = \sqrt{N}$ ) とすると周期境界条件より，

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{S}} = \cos [ak_x N_o + ak_y N_o] + i \sin [ak_x N_o + ak_y N_o] \quad (\text{A.5})$$

これを満たす  $k_x, k_y$  は

$$k_x = \frac{2\pi p}{aN_o}, k_y = \frac{2\pi p}{aN_o}, \quad p = 0, 1, 2, \dots, N_o - 1 \quad (\text{A.6})$$

となる．グラフェンのエネルギーバンドを得るために，式 (A.1) をシュレディンガーの方程式に代入して，

$$C_A H \phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + C_B H \phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) C_A \phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + E(\mathbf{k}) C_B \phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{A.7})$$

式 (A.7) に  $\phi_A$  の複素共役  $\phi_B$  の複素共役をかけたものを別々に用意すると

$$C_A \phi_A^\dagger H \phi_A + C_B \phi_A^\dagger H \phi_B = E(\mathbf{k}) C_A \phi_A^\dagger \phi_A + E(\mathbf{k}) C_B \phi_A^\dagger \phi_B \quad (\text{A.8})$$

$$C_A \phi_B^\dagger H \phi_A + C_B \phi_B^\dagger H \phi_B = E(\mathbf{k}) C_A \phi_B^\dagger \phi_A + E(\mathbf{k}) C_B \phi_B^\dagger \phi_B \quad (\text{A.9})$$

さらに，格子内の全空間 ( $\Omega$ ) で積分すると，

$$\begin{aligned} C_A \int_{\Omega} \phi_A^\dagger H \phi_A d\mathbf{r} + C_B \int_{\Omega} \phi_A^\dagger H \phi_B d\mathbf{r} \\ = E(\mathbf{k}) C_A \int_{\Omega} \phi_A^\dagger \phi_A d\mathbf{r} + E(\mathbf{k}) C_B \int_{\Omega} \phi_A^\dagger \phi_B d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} C_A \int_{\Omega} \phi_B^\dagger H \phi_A d\mathbf{r} + C_B \int_{\Omega} \phi_B^\dagger H \phi_B d\mathbf{r} \\ = E(\mathbf{k}) C_A \int_{\Omega} \phi_B^\dagger \phi_A d\mathbf{r} + E(\mathbf{k}) C_B \int_{\Omega} \phi_B^\dagger \phi_B d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

ここで，式を扱いやすくするために，

$$H_{ij} = \int_{\Omega} \phi_i^\dagger H \phi_j d\mathbf{r}, \quad S_{ij} = \int_{\Omega} \phi_i^\dagger \phi_j d\mathbf{r} \quad (\text{A.12})$$

とする． $H_{ij}$  はハミルトニアン of the 行列要素である． $S_{ij}$  は  $i$  番目と  $j$  番目の原子軌道の重なり行列要素であり，単位を持たない．ユニットセル内の 2 つの原子はすべてのユニットセルで同じなので，すべての A 原子同士の重なりとすべての B 原子同士の重なりは等しい．よって， $H_{AA} = H_{BB}$ ， $S_{AA} = S_{BB}$  である．さらにエルミート行列なので， $H_{BA} = H_{AB}^\dagger$ ， $S_{BA} = S_{AB}^\dagger$  となる．式 (A.12) を使って式 (A.11) を書き直すと，

$$C_A (H_{AA} - E S_{AA}) = C_B (E S_{AB} - H_{AB}) \quad (\text{A.13})$$

$$C_A (H_{AB}^\dagger - E S_{AB}^\dagger) = C_B (E S_{AA} - H_{AA}) \quad (\text{A.14})$$

この 2 つを連立方程式として解くと，

$$E(\mathbf{k})^\pm = -\frac{E_0(\mathbf{k}) \pm \sqrt{E_0(\mathbf{k})^2 - 4(S_{AA}(\mathbf{k})^2 - |S_{AB}(\mathbf{k})^2|)(H_{AA}(\mathbf{k})^2 - |H_{AB}(\mathbf{k})^2|)}}{2(S_{AA}(\mathbf{k})^2 - |S_{AB}(\mathbf{k})^2|)} \quad (\text{A.15})$$

$$E_0(\mathbf{k}) = (2H_{AA}(\mathbf{k})S_{AA}(\mathbf{k}) - S_{AB}(\mathbf{k})H_{AB}^\dagger(\mathbf{k}) - H_{AB}(\mathbf{k})S_{AB}^\dagger(\mathbf{k})) \quad (\text{A.16})$$

である。エネルギーが正のとき  $\pi^*$  バンドを表し、エネルギーが負のとき  $\pi$  バンドを表す。最近接ホッピングの TB 法 (nearest neighbor tight binding method, NNTB 法) では炭素の  $p_z$  軌道の波動関数は最近接の炭素の  $p_z$  軌道の波動関数としか重なっていないので、

$$\begin{aligned} H_{AA}(\mathbf{k}) &= \int_{\Omega} \phi_A^\dagger H \phi_A d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{Aj}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{Al}} \times \int_{\Omega} \phi^\dagger(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Aj}) H \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Al}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

$$H_{AA}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{Aj} - \mathbf{R}_{Al})} E_{2p} \delta_{jl} = E_{2p} \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned} S_{AA}(\mathbf{k}) &= \int_{\Omega} \phi_A^\dagger \phi_A d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{Aj}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{Al}} \times \int_{\Omega} \phi^\dagger(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Aj}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Al}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

$$S_{AA}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{Aj} - \mathbf{R}_{Al})} \delta_{jl} = 1 \quad (\text{A.20})$$

$\delta_{jl}$  はクロネッカーデルタ関数である。フェルミエネルギー近傍の K 点では電子と正孔の数が等しいとすると、 $\pi$  バンドと  $\pi^*$  バンドは対称になる。そのため、 $S_{AB} = 0$  となる必要があるので、

$$E(\mathbf{k})^\pm = E_{2p} \pm \sqrt{H_{AB}(\mathbf{k})H_{AB}^\dagger(\mathbf{k})} \quad (\text{A.21})$$

となる。 $E_{2p}$  はフェルミエネルギーでありグラフェンの場合  $E_{2p} = 0$  eV としてもよいので、

$$E(\mathbf{k})^\pm = \pm \sqrt{H_{AB}(\mathbf{k})H_{AB}^\dagger(\mathbf{k})} \quad (\text{A.22})$$

次に  $H_{AB}(\mathbf{k})$  を計算すると、

$$\begin{aligned} H_{AB}(\mathbf{k}) &= \int_{\Omega} \phi_A^\dagger H \phi_B d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_l^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{Aj}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{Bl}} \times \int_{\Omega} \phi^\dagger(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Aj}) H \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Bl}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

ここで、A 原子は NNTB 法だと隣接する 3 つの B 原子としか波動関数の重なりを起こさないので  $j, (j+1), (j-1)$  を単位格子番号とし、最近接距離を  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{Aj} - \mathbf{R}_{Bj}$ ,  $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_{Aj} - \mathbf{R}_{B(j+1)}$ ,  $\mathbf{R}_3 = \mathbf{R}_{Aj} - \mathbf{R}_{B(j-1)}$  (図 2.3 (a) 参照) とすると、

$$H_{AB}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{m=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} E_m. \quad (\text{A.24})$$

ここで、 $E_m$  はワニエ関数を積分して出てくる値であり、最近接距離が対象なので、 $E_1 = E_2 = E_3$  であり、ここでは  $E_m = \gamma$  と置く。  $\gamma$  は一般的に飛び移り (ホッピング) エネルギーなどと呼ばれている。式 (A.24) を計算すると、

$$H_{AB}(\mathbf{k}) = \gamma (e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_3}) \quad (\text{A.25})$$

となるので、

$$\begin{aligned} H_{AB}(\mathbf{k})H_{AB}^\dagger(\mathbf{k}) &= \gamma^2 (e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_3}) (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_3}) \\ &= \gamma^2 \left( 3 + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3)} \right. \\ &\quad \left. + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3)} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3)} \right) \\ &= \gamma^2 (3 + 2 \cos [\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)] + 2 \cos [\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3)] + 2 \cos [\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3)]) \\ &= \gamma^2 \left( 1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}a}{2} k_x \cos \frac{a}{2} k_y + 4 \cos^2 \frac{a}{2} k_y \right) \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

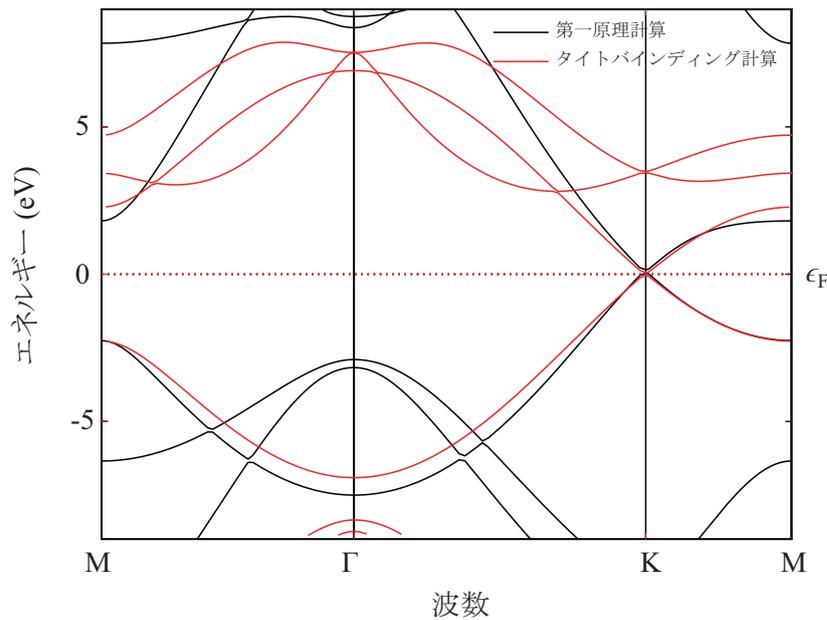


図 A.1 グラフェンのバンド構造における第一原理計算とタイトバインディング近似の比較

となる。よって

$$E(\mathbf{k}) = \pm\gamma\sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x\cos\frac{a}{2}k_y + 4\cos^2\frac{a}{2}k_y} \quad (\text{A.27})$$

とエネルギーを計算できる。この近似方法はフェルミエネルギー近傍ではよい近似ができる。第一原理計算とタイトバインディング近似の計算結果を比較したものを図 A.1 に示す。図 A.1 において、タイトバインディング近似は K 点近傍で良く一致していることが分かる。



## 付録 B

# アームチェア型グラフェンナノリボン における局在長の解析計算

### B.1 はじめに

本付録にはアームチェアグラフェンナノリボン (AGNR) の解析的なバンド計算及びシングルチャネル領域での局在長について記す. バンド計算までの流れは [D. Gunlycke and C. T. White, Phys. Rev. B **81**, 075434 (2010)] に記されているものと同じであるが, 本付録ではタイトバインディング近似の際, 最近接原子のホッピングのみを考慮している. 第 2 近接, 第 3 近接を考慮したい場合は先ほどの論文に記してあるので参考にして欲しい.

### B.2 バンド計算

AGNR のバンド計算を行うにあたり, 最近接のみのタイトバインディング近似かつ  $\pi$  軌道のみを考慮して計算を行う. ユニットセルは解析計算を行い易くするために図 4.7 の様に定めた. このようにユニットセルを定めることによって  $\Gamma$  点以外のバンド構造も求めることが出来る. 灰色と橙色の丸が炭素原子を表し, 白い丸が水素原子を表す. 炭素原子の色の違いは A 原子と B 原子の違いである. この AGNR の  $\pi$  軌道の最近接ハミルトニアンは

$$H = -\gamma \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m=1}^M \left[ c_{n,m}^{B\dagger} c_{n,m}^A + c_{N/2-n+1,m-1}^{B\dagger} c_{n,m}^A + c_{N/2-n,m-1}^{B\dagger} c_{n,m}^A \right] + \text{H.c.}, \quad (\text{B.1})$$

で表せる．ここで， $\gamma = 3.0 \text{ eV}$  は最近接の  $\pi$  軌道のホッピングパラメーターであり， $c_{n,m}^\tau (c_{n,m}^{\tau\dagger})$  は  $m$  レイヤー， $n$  番目の  $\tau (=A, B)$  サイトにおける消滅（生成）演算子である．ここでの A, B サイトとは A 原子と B 原子を表す [74]．すべての水素原子の位置は  $n = 0$  で示され， $m$  が奇数の場合は紙面に向かって上端に水素原子があるが， $m$  が偶数の場合は下端に水素原子があるため， $m = \text{odd}$  のときは上端から番号を付け，反対に  $m = \text{even}$  のときには下端から番号を付けた．GNR 本来のユニットセルはレイヤーを 2 つ分含んでいて，炭素原子は  $2N$  個含んでいる．次に GNR の端に関する境界条件を課す．水素原子上に電子が存在しないとすると生成演算子は  $m$  レイヤーの  $\tau (=A, B)$  サイトにおいて

$$c_{0,m}^{\tau\dagger} |0\rangle = 0, \quad (\text{B.2})$$

$$c_{N/2+1,m}^{\tau\dagger} |0\rangle = -c_{N/2,m}^{\tau\dagger} |0\rangle, \quad (\text{B.3})$$

の条件を満たすはずである．2 番目の条件は  $(N/2+1/2)$  番目の位置に本来有るはずの水素が特殊なユニットセル構造のために存在しないので，その位置に水素原子があると仮定して， $(N/2+1/2)$  番目の位置が節になる境界条件を与えている．次にこの条件を満たす波動関数を考える．この消滅演算子をバンド毎に分解して表示すると

$$c_{n,m}^\tau = \alpha \sum_{p=1}^{N/2} e^{ip'n} c_{p,m}^\tau \quad (\text{B.4})$$

のように表せるが，最初の条件により  $n = 0$  で  $c_{n,m}^\tau = 0$  なので  $\sin$  項のみの

$$c_{n,m}^\tau = \alpha \sum_{p=1}^{N/2} \sin p'n c_{p,m}^\tau \quad (\text{B.5})$$

で表すことができる．さらに 2 番目の境界条件により  $n = (N+1)/2$  で  $c_{n,m}^\tau = 0$  となるので

$$\begin{aligned} c_{n,m}^\tau &= \alpha \sin p' \left( \frac{N+1}{2} \right) c_{p,m}^\tau = 0 \\ &\iff \sin p' \left( \frac{N+1}{2} \right) = 0 \\ &\iff p' \frac{N+1}{2} = p\pi \\ &\iff p' = \frac{2p\pi}{N+1} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

となる．次に規格化を行う．今回は 1 ユニットセルあたりに A 原子と B 原子が 1 つずつ存在するように規格化を行う．まず，ユニットセル内の原子の個数を数えるには波動関数

の絶対値の 2 乗を足し合わせれば良いので,  $|n, m\rangle_\tau = c_{n,m}^\tau |0\rangle$  とすると,

$$\begin{aligned} & \sum_\tau \sum_{n=1}^{N/2} \tau \langle n, m | n, m \rangle_\tau \\ &= |A|^2 \sum_\tau \sum_{p_1=1}^{N/2} \sum_{p_2=1}^{N/2} \sin(p'_1 n) \sin(p'_2 n) \tau \langle p'_1, m | p'_2, m \rangle_\tau = 2 \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

となるように  $A$  の値を選べばよい.  $\sum_\tau \tau \langle p'_1, m | p'_2, m \rangle_\tau = 2\delta_{p'_1 p'_2}$  かつ  $\sin(p' n) = (e^{ip' n} - e^{-ip' n})/2i$  なので式 (B.7) に代入すると

$$\begin{aligned} & 2|A|^2 \sum_{p_1=1}^{N/2} \sum_{p_2=1}^{N/2} \frac{(e^{ip'_1 n} - e^{-ip'_1 n})}{2i} \frac{(e^{ip'_2 n} - e^{-ip'_2 n})}{2i} \delta_{p'_1 p'_2} = 2 \\ & \iff |A|^2 \sum_{p_1=1}^{N/2} \left[ \frac{(e^{ip'_1 n} - e^{-ip'_1 n})}{2i} \right]^2 = 1 \\ & \iff |A|^2 \sum_{p_1=1}^{N/2} \left[ \frac{1}{2} - \frac{(e^{2ip'_1 n} - e^{-2ip'_1 n})}{4} \right] = 1 \\ & \because \frac{1}{N} \sum_0^{N-1} e^{ilx_n} = \begin{cases} 0 & (l \neq 0) \\ 1 & (l = 1) \end{cases} \quad \left( x_n = \frac{2n\pi}{N+1} \right) \\ & \iff |A|^2 \sum_{p_1=1}^{N/2} \left[ \frac{1}{2} \right] = 1 \\ & \iff |A|^2 = \frac{2}{N} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

となり, 規格化の条件より  $A$  の値が求まる. よって

$$c_{n,m}^\tau = \frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{p=1}^{N/2} \sin \frac{2np\pi}{N+1} c_{p,m}^\tau \quad (\text{B.9})$$

となる. この演算子を式 (B.1) に代入すると,

$$\begin{aligned} H = \gamma \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m=1}^M & \left[ \frac{4}{N} \sum_{p_1=1}^{N/2} \sum_{p_2=1}^{N/2} \sin \frac{2np_1\pi}{N+1} \sin \frac{2np_2\pi}{N+1} c_{p_1,m}^{B\dagger} c_{p_2,m}^A \right. \\ & + \frac{4}{N} \sum_{p_1=1}^{N/2} \sum_{p_2=1}^{N/2} \sin \frac{2(N/2-n+1)p_1\pi}{N+1} \sin \frac{2np_2\pi}{N+1} c_{p_1,m-1}^{B\dagger} c_{p_2,m}^A \\ & \left. + \frac{4}{N} \sum_{p_1=1}^{N/2} \sum_{p_2=1}^{N/2} \sin \frac{2(N/2-n)p_1\pi}{N+1} \sin \frac{2np_2\pi}{2N+1} c_{p_1,m-1}^{B\dagger} c_{p_2,m}^A \right] + \text{H.c.} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

となる．この式を整理すると

$$\begin{aligned} & \frac{4}{N} \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{p_1=1}^{N/2} \sum_{p_2=1}^{N/2} \sin \frac{2np_1\pi}{N+1} \sin \frac{2np_2\pi}{N+1} \\ &= \frac{4}{N} \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{p_1=1}^{N/2} \sum_{p_2=1}^{N/2} -\frac{1}{4} \left[ e^{i(p_1+p_2)x_n} - e^{i(p_1-p_2)x_n} - e^{-i(p_1-p_2)x_n} + e^{-i(p_1+p_2)x_n} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

となるが， $p_1 = 0$  または  $p_2 = 0$  となることはないので，先ほどの離散フーリエの公式を使うと，第 1 項と第 4 項は 0 となる．さらに  $p_1 = p_2$  のときのみ値をもつので，

$$\frac{4}{N} \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{p_1=1}^{N/2} \sum_{p_2=1}^{N/2} \sin \frac{2np_1\pi}{N+1} \sin \frac{2np_2\pi}{N+1} = \frac{4}{N} \frac{N}{4} \sum_{p_1=1}^{N/2} = \sum_{p_1=1}^{N/2} \quad (\text{B.12})$$

となる．今回，式 (B.11) で離散フーリエの公式を使うには半周期分の周期が足りていないが全体が  $\cos$  型の関数なので，公式の適用が可能である．さらに，ハミルトニアン の 2 項目の 1 項目と違う部分を変形すると，

$$\begin{aligned} & \sin \frac{2(N/2 - n + 1)p_1\pi}{N+1} \\ &= \sin \left( p_1\pi + \frac{1-2n}{N+1} p_1\pi \right) = (-1)^{p_1} \sin \left( -\frac{2n-1}{N+1} \right) p_1\pi \\ &= (-1)^{p_1-1} \sin \left( \frac{2n-1}{N+1} \right) p_1\pi = (-1)^{p_1-1} \sin \left( \frac{2n}{N+1} - \frac{1}{N+1} \right) p_1\pi \\ &= (-1)^{p_1-1} \left\{ \sin \left( \frac{2np_1\pi}{N+1} \right) \cos \left( \frac{p_1\pi}{N+1} \right) - \cos \left( \frac{2np_1\pi}{N+1} \right) \sin \left( \frac{p_1\pi}{N+1} \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

となる．同じように 3 項目の 1 項目と違う部分を変形すると，

$$\begin{aligned} & \sin \frac{2(N/2 - n)p_1\pi}{N+1} \\ &= \sin \left( p_1\pi - \frac{2n+1}{N+1} p_1\pi \right) = (-1)^{p_1} \sin \left( -\frac{2n+1}{N+1} \right) p_1\pi \\ &= (-1)^{p_1-1} \sin \left( \frac{2n+1}{N+1} \right) p_1\pi = (-1)^{p_1-1} \sin \left( \frac{2n}{N+1} + \frac{1}{N+1} \right) p_1\pi \\ &= (-1)^{p_1-1} \left\{ \sin \left( \frac{2np_1\pi}{N+1} \right) \cos \left( \frac{p_1\pi}{N+1} \right) + \cos \left( \frac{2np_1\pi}{N+1} \right) \sin \left( \frac{p_1\pi}{N+1} \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

となり，2 項目の後半部分と 3 項目の後半部分が足すと消えるようになる．式 (B.13) 式 (B.14) をハミルトニアンの式に代入すると，

$$H = \gamma \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{m=1}^M \left[ c_{p,m}^{B\dagger} c_{p,m}^A + (-1)^{p-1} 2 \cos \left( \frac{p\pi}{N+1} \right) c_{p,m-1}^{B\dagger} c_{p,m}^A \right] + \text{H.c.} \quad (\text{B.15})$$

と表すことができる ( $p_1$  を  $p$  に置き換えた). さらに長さ方向の境界条件を周期境界条件にすると

$$c_{p,m+M}^{\tau\dagger} |0\rangle = c_{p,m}^{\tau\dagger} |0\rangle. \quad (\text{B.16})$$

となるので, 長さ方向に対してフーリエ変換ができる. フーリエ変換をして演算子を書き換えると

$$c_{p,m}^{\tau} = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\kappa} e^{-i\kappa m} c_{p,\kappa}^{\tau}, \quad (\text{B.17})$$

$$\sum_m c_{p,m}^{B\dagger} c_{p,m}^A = \frac{1}{M} \sum_m \sum_{\kappa} \sum_{\kappa'} e^{-i(\kappa' - \kappa)m} c_{p,\kappa}^{B\dagger} c_{p,\kappa}^A = \sum_{\kappa} c_{p,\kappa}^{B\dagger} c_{p,\kappa}^A \quad (\text{B.18})$$

となる.  $\eta_p = (-1)^{p-1} 2 \cos\left(\frac{p\pi}{N+1}\right)$  として, ハミルトニアンを書き換えると

$$H = -\gamma \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{\kappa} [\eta_p e^{i\kappa} + 1] c_{p,\kappa}^{B\dagger} c_{p,\kappa}^A + \text{H.c.} \quad (\text{B.19})$$

このハミルトニアンを行列表記にすると,

$$\hat{H} = \gamma \sum_{\kappa} \begin{pmatrix} c_{\kappa}^{A\dagger} & c_{\kappa}^{B\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 + \eta_p e^{i\kappa} \\ 1 + \eta_p e^{-i\kappa} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\kappa}^A \\ c_{\kappa}^B \end{pmatrix} \quad (\text{B.20})$$

となる. ここで, このハミルトニアンを対角化するユニタリ行列  $U$  を  $\det(\hat{H} - ES) = 0$  により求めると

$$U = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{|A|\sqrt{2}} & \frac{1}{|A|\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.21})$$

となる. ここで,  $A = 1 + \xi_p e^{i\kappa}$  である. 次に  $U$  を使って  $\hat{H}$  を対角化すると

$$U^\dagger \hat{H} U = \begin{pmatrix} -|A| & 0 \\ 0 & |A| \end{pmatrix} \quad (\text{B.22})$$

これによりエネルギー固有値は

$$\epsilon_p^\pm(\kappa) = \pm \gamma \sqrt{\eta_p^2 + 1 + 2\eta_p \cos\kappa} \quad (\text{B.23})$$

となる.  $\epsilon_p^\pm(\kappa)$  の固有値ベクトルは

$$|p, \kappa\rangle_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( c_{p,\kappa}^{A\dagger} \pm e^{i\theta(\kappa)} c_{p,\kappa}^{B\dagger} \right) |0\rangle. \quad (\text{B.24})$$

で表すことができる.

### B.3 局在長計算

さて、今度は局在長の計算に移りたい。ここではデバイス動作に重要なフェルミレベル近傍のみを考える。そこで、我々は価電子頂点近傍の状態のみに注目するために、 $p = p_0 \equiv [N + 2 - \text{mod}(N - 1, 3)]/3$  とした。さらに、式 (B.24) を以下の様に簡略的に表現する。

$$|\kappa\rangle \equiv |p_0, \kappa\rangle_- \quad (\text{B.25})$$

$p_0$  は幅の広い AGNR では  $p_0 \approx (N + 1)/3$  と近似できる。式 (B.25) の状態  $|\kappa\rangle$  はエネルギー縮退していないので、価電子帯の頂点近傍では価電子帯のチャンネルが 1 本のみ存在する。チャンネルが 1 本のみの場合、 $\xi(\epsilon)$  は平均自由行程  $\lambda(\epsilon) = |v(\epsilon)|\tau(\epsilon)$  と等しくなることが知られているので、

$$\xi(\epsilon) = |v(\epsilon)|\tau(\epsilon) \quad (\text{B.26})$$

となる。 $v(\epsilon) = \hbar^{-1}(d\epsilon/dk)$  は群速度であり、 $\tau(\epsilon)$  は弾性後方散乱現象の平均散乱時間である。フェルミの黄金律によると弾性後方散乱時間  $\tau(\epsilon)$  は

$$\tau(\epsilon)^{-1} = \frac{\pi}{\hbar} \rho(\epsilon) \langle | \langle -\kappa | V | \kappa \rangle |^2 \rangle_{\text{avg}} \quad (\text{B.27})$$

で見積もることができる。 $V$  は端欠陥の摂動ハミルトニアンを表している。 $\rho(\epsilon) = (2/Ma) \sum_{k=\pm k_F} |d\epsilon/dk|^{-1}$  は非摂動系の全状態密度である。幅の大きい AGNR における群速度  $v(\epsilon)$  を状態  $|\kappa\rangle$  の価電子帯の頂点近傍で求めると

$$\begin{aligned} |\epsilon| &= \gamma \sqrt{\eta_p^2 + 1 + 2\eta_p \cos \kappa} \\ &\approx \gamma \sqrt{\eta_p^2 + 2\eta_p + 1 - \eta \kappa^2} \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

と近似できるので,

$$\begin{aligned}
\left| \frac{d\epsilon}{\hbar dk} \right| &= \left| \frac{3dd\epsilon}{2\hbar d\kappa} \right| \\
&\approx \frac{3a_{cc}\gamma}{2\hbar} \left| \frac{d}{d\kappa} \sqrt{\eta_{p_0}^2 + 2\eta_{p_0} + 1 - \eta_{p_0}\kappa^2} \right| \\
&= \frac{3a_{cc}\gamma}{2\hbar} \left| \frac{\eta\kappa}{\sqrt{\eta_{p_0}^2 + 2\eta_{p_0} + 1 - \eta_{p_0}\kappa^2}} \right| \\
&= \frac{3a_{cc}\gamma}{2\hbar} \left| \frac{\eta\kappa}{\epsilon} \right| \\
\therefore \kappa &= \sqrt{\epsilon^2 - \frac{E_g^2}{4}} \\
&= \frac{3a_{cc}\gamma}{2\hbar} \sqrt{1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2}} \tag{B.29}
\end{aligned}$$

となり, エネルギー  $\epsilon$  の微分を求めることができる. ただし, この計算中ではある程度の幅を持つ AGNR を想定して  $p_0 \approx (N+1)/3$  ( $\eta = 1$  となる.) と近似した. これにより  $v(\epsilon)$  を

$$v(\epsilon) \approx \frac{3a_{cc}\gamma}{2\hbar} \sqrt{1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2}} \tag{B.30}$$

と近似的に求めることができる. さらに状態密度は

$$\rho(\epsilon) \approx \frac{M}{\pi\gamma} \left( 1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2} \right)^{-1/2} \tag{B.31}$$

となる. 式 (B.30) と式 (B.31) の群速度と状態密度は有効質量近似よりも高次のオーダーを含んだ近似である. 式 (B.26), 式 (B.27), 式 (B.30), 式 (B.31) より, 端欠陥を含む AGNR の  $\xi(\epsilon)$  は

$$\xi(\epsilon)^{-1} = \frac{2M}{3a_{cc}\gamma^2} \left( 1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2} \right)^{-1} \langle | \langle -\kappa | V | \kappa \rangle |^2 \rangle_{\text{avg}} \tag{B.32}$$

で表すことができる. 摂動ハミルトニアン  $V$  は

$$V = \sum_{m=1}^M \left[ -t' c_{N/2, m-1}^{B\dagger} c_{N/2, m+1}^A \delta_{X_m, 1}^{(a)} + \text{H.c.} \right] - \sum_{m=1}^M \left[ -t' c_{1, m-1}^{B\dagger} c_{1, m+1}^A \delta_{X_m, 1}^{(r)} + \text{H.c.} \right] \tag{B.33}$$

で表わせる (付録 C 参照)  $V$  の基底を  $|\kappa\rangle$  と同じにすると,

$$V = -t' \sum_{m=1}^M \left[ \frac{4}{NM} \sum_{p_1, p_2}^{N/2} \sum_{\kappa_1, \kappa_2}^M \sin \frac{Np_1\pi}{N+1} \sin \frac{Np_2\pi}{N+1} e^{i\kappa_1(m-1)} e^{-i\kappa_2(m+1)} c_{p_1, \kappa_1}^{B\dagger} c_{p_2, \kappa_2}^A \delta_{X_m, 1}^{(a)} \right] + \text{H.c.} \\ + t' \sum_{m=1}^M \left[ \frac{4}{NM} \sum_{p_3=1}^{N/2} \sum_{p_4=1}^M \sin \frac{2p_3\pi}{N+1} \sin \frac{2p_4\pi}{N+1} e^{i\kappa_3(m-1)} e^{i\kappa_4(m+1)} c_{p_3, \kappa_3}^{B\dagger} c_{p_4, \kappa_4}^A \delta_{X_m, 1}^{(r)} \right] + \text{H.c.} \quad (\text{B.34})$$

となる.  $\langle -\kappa|V|\kappa\rangle$  を計算する際に  $\langle -\kappa|$  と  $|\kappa\rangle$  によって演算されるのは  $V$  の  $c_{p_1, \kappa_1}^{B\dagger} c_{p_2, \kappa_2}^A$  と  $c_{p_3, \kappa_3}^{B\dagger} c_{p_4, \kappa_4}^A$  の部分のみである. なので, まず  $\langle -\kappa|c_{p_1, \kappa_1}^{B\dagger} c_{p_2, \kappa_2}^A|\kappa\rangle$  の計算を行いたい. 右側の  $c_{p_2, \kappa_2}^A|\kappa\rangle$  部分を計算すると,

$$c_{p_2, \kappa_2}^A|\kappa\rangle = c_{p_2, \kappa_2}^A \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{p_0, \kappa}^{A\dagger} - e^{i\theta(\kappa)} c_{p_0, \kappa}^{B\dagger} |0\rangle) \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{p_2, \kappa_2}^A c_{p_0, \kappa}^{A\dagger} - e^{i\theta(\kappa)} c_{p_2, \kappa_2}^A c_{p_0, \kappa}^{B\dagger} |0\rangle) \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{p_2, p_0} \delta_{\kappa_2, \kappa}) |0\rangle \quad (\text{B.35})$$

次に, 左側の  $\langle -\kappa|c_{p_1, \kappa_1}^{B\dagger}$  部分を計算すると,

$$\langle -\kappa|c_{p_1, \kappa_1}^{B\dagger} = (c_{p_1, \kappa_1}^B |-\kappa\rangle)^\dagger \\ = \left( c_{p_1, \kappa_1}^B \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{p_0, -\kappa}^{A\dagger} - e^{i\theta(-\kappa)} c_{p_0, -\kappa}^{B\dagger} |0\rangle) \right)^\dagger \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -e^{i\theta(-\kappa)} \delta_{p_1, p_0} \delta_{\kappa_1, -\kappa} |0\rangle \right)^\dagger \\ = -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\theta(\kappa)} \delta_{p_1, p_0} \delta_{\kappa_1, -\kappa} \langle 0| \quad (\text{B.36})$$

となる. よって  $\langle -\kappa|c_{p_1, \kappa_1}^{B\dagger} c_{p_2, \kappa_2}^A|\kappa\rangle$  は

$$\langle -\kappa|c_{p_1, \kappa_1}^{B\dagger} c_{p_2, \kappa_2}^A|\kappa\rangle = -\frac{1}{2} e^{i\theta(\kappa)} \delta_{p_1, p_0} \delta_{p_2, p_0} \delta_{\kappa_1, -\kappa} \delta_{\kappa_2, \kappa} \quad (\text{B.37})$$

式 (B.34) の H.c. の部分を計算すると

$$c_{p_2, \kappa_2}^{A\dagger}|\kappa\rangle = c_{p_2, \kappa_2}^{A\dagger} \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{p_0, \kappa}^{A\dagger} - e^{i\theta(\kappa)} c_{p_0, \kappa}^{B\dagger} |0\rangle) = 0 \quad (\text{B.38})$$

なので,

$$\langle -\kappa|c_{p_1, \kappa_1}^B c_{p_2, \kappa_2}^{A\dagger}|\kappa\rangle = 0 \quad (\text{B.39})$$

である．ここで，摂動ポテンシャル  $V$  の炭素を加える効果のみを  $V_{\text{add}}$  として， $\langle -\kappa | V_{\text{add}} | \kappa \rangle$  を計算すると，

$$\begin{aligned} \langle -\kappa | V_{\text{add}} | \kappa \rangle &= -t' \frac{4}{NM} \sum_{m=1}^M \sum_{p_1, p_2}^{N/2} \sum_{\kappa_1, \kappa_2}^M \sin \frac{Np_1\pi}{N+1} \sin \frac{Np_2\pi}{N+1} e^{i\kappa_1(m-1)} e^{-i\kappa_2(m+1)} e^{i\theta(\kappa)} \\ &\quad \times \left( -\frac{1}{2} e^{i\theta(\kappa)} \delta_{p_1, p_0} \delta_{p_2, p_0} \delta_{\kappa_1, -\kappa} \delta_{\kappa_2, \kappa} \right) \delta_{X_m, 1}^{(a)} \quad (\text{B.40}) \end{aligned}$$

クロネッカーデルタより， $p_1 = p_2 = p_0, -\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa$  のとき以外は値が残らないので，

$$\langle -\kappa | V_{\text{add}} | \kappa \rangle = \frac{2t'}{NM} \sum_{m=1}^M \sin \frac{N\pi}{3} \sin \frac{N\pi}{3} e^{-i[2\kappa m - \theta(\kappa)]} \delta_{X_m, 1}^{(a)} \quad (\text{B.41})$$

となる．ここで， $p_0$  元々  $[N+2 - \text{mod}(N-1, 3)]/3$  であったことを考慮して， $\sin(N\pi/3) = \sqrt{3}/2$  とする．よって，

$$\langle -\kappa | V_{\text{add}} | \kappa \rangle = \frac{3t'}{2NM} \sum_{m=1}^M e^{-i[2\kappa m - \theta(\kappa)]} \delta_{X_m, 1}^{(a)} \quad (\text{B.42})$$

同様に  $\langle -\kappa | V_{\text{remove}} | \kappa \rangle$  を計算すると，

$$\langle -\kappa | V_{\text{remove}} | \kappa \rangle = -\frac{3t'}{2NM} \sum_{m=1}^M e^{-i[2\kappa m - \theta(\kappa)]} \delta_{X_m, 1}^{(r)} \quad (\text{B.43})$$

となり， $\langle -\kappa | V | \kappa \rangle$  は

$$\langle -\kappa | V | \kappa \rangle = \frac{3t'}{2NM} \sum_{m=1}^M e^{-i[2\kappa m - \theta(\kappa)]} \left[ \delta_{X_m, 1}^{(a)} - \delta_{X_m, 1}^{(r)} \right] \quad (\text{B.44})$$

と求めることができる．さらに， $(\langle -\kappa | V | \kappa \rangle)^\dagger$  の場合は  $(\langle -\kappa | V | \kappa \rangle)^\dagger = \langle \kappa | V^\dagger | -\kappa \rangle$  となり，

$$V^\dagger = \sum_{m=1}^M \left[ -t' c_{N/2, m-1}^{A\dagger} c_{N/2, m+1}^B \delta_{X_m, 1}^{(a)} + \text{H.c.} \right] - \sum_{m=1}^M \left[ -t' c_{1, m-1}^{A\dagger} c_{1, m+1}^B \delta_{X_m, 1}^{(r)} + \text{H.c.} \right] \quad (\text{B.45})$$

であることに注意しながら計算すると，

$$(\langle -\kappa | V | \kappa \rangle)^\dagger = \frac{3t'}{2NM} \sum_{m=1}^M e^{i[2\kappa m + \theta(-\kappa)]} \left[ \delta_{X_m, 1}^{(a)} - \delta_{X_m, 1}^{(r)} \right] \quad (\text{B.46})$$

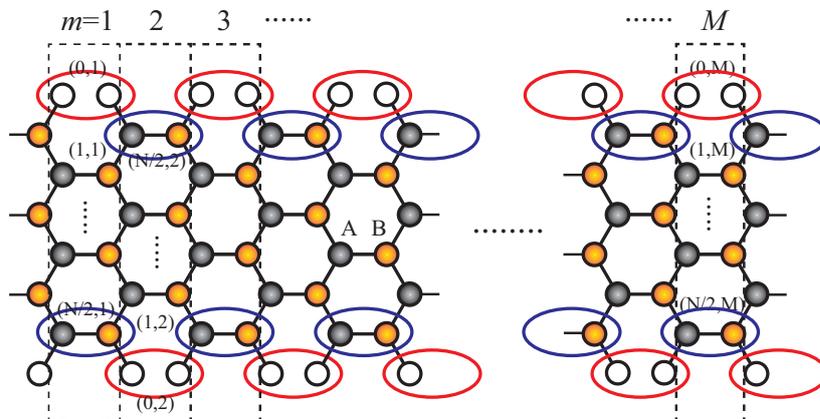


図 B.1 本モデルにおける欠陥を配置できる箇所. 赤丸が炭素原子を加えることのできる箇所を示し, 青丸が原子を取り除くことのできる箇所を示している.

を得ることができる. よって, 式 (B.32) を計算ができ,

$$\begin{aligned}
 \xi(\epsilon)^{-1} &= \frac{2M}{3a_{cc}\gamma^2} \left(1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2}\right)^{-1} \langle |(-\kappa|V|\kappa)|^2 \rangle_{\text{avg}} \\
 &= \frac{2M}{3a_{cc}\gamma^2} \left(1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2}\right)^{-1} \langle \langle (-\kappa|V|\kappa) \rangle \langle (-\kappa|V|\kappa) \rangle^\dagger \rangle_{\text{avg}} \\
 &= \frac{3t'^2}{2a_{cc}\gamma^2 N^2 M} \left(1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2}\right)^{-1} \sum_{m,m'=1}^M \\
 &\quad \times \left| \langle \delta_{X_m,1}^{(a)} \delta_{X_{m'},1}^{(a)} \rangle_{\text{avg}} - \langle \delta_{X_m,1}^{(a)} \delta_{X_{m'},1}^{(r)} \rangle_{\text{avg}} \right. \\
 &\quad \left. - \langle \delta_{X_m,1}^{(r)} \delta_{X_{m'},1}^{(a)} \rangle_{\text{avg}} + \langle \delta_{X_m,1}^{(r)} \delta_{X_{m'},1}^{(r)} \rangle_{\text{avg}} \right| \quad (\text{B.47})
 \end{aligned}$$

となる. ここでは価電子帯トップで有効な  $e^{-i[2\kappa m - \theta(\kappa)]} \approx 1 - 2ikm$  の近似を使うことで,  $\sum_{m,m'}^M$  で和を計算すると,  $e^{-i[2\kappa m - \theta(\kappa)]} \approx 1 - 2ikm = 1$  となるので省略した.  $\langle \delta_{X_m,1}^{(a)} \delta_{X_{m'},1}^{(a)} \rangle_{\text{avg}}$  は位置  $m$  と  $m'$  に原子を加えた欠陥がある確率を計算することで求めることができ, 今回の場合, 図 B.1 の赤丸の位置のどこかに原子を加えることになる. その場合, 欠陥を加えることのできる箇所は  $M$  個あるので位置  $m$  と  $m'$  に欠陥がある平均確率は, 「 $(M-2)$  箇所から  $(MP-2)$  箇所を選ぶ場合の数」を「 $M$  箇所から  $MP$  箇所を選ぶ場合の数」で割ればよい.  $\langle \delta_{X_m,1}^{(a)} \delta_{X_{m'},1}^{(r)} \rangle_{\text{avg}}$  も同様の計算で求めることができるが, 加える箇所を選ぶときと取り除く箇所を選ぶのは独立な事象であることに注意して欲しい.

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{X_m,1}^{(a)} \delta_{X_{m'},1}^{(a)} \rangle_{\text{avg}} &= \langle \delta_{X_m,1}^{(r)} \delta_{X_{m'},1}^{(r)} \rangle_{\text{avg}} \\
&= \frac{M-2 \mathbf{C}_{MP_{\text{add}}-2}}{M \mathbf{C}_{MP_{\text{add}}}} \\
&= M^2 \left( \frac{P}{2} \right)^2 - M \left( \frac{P}{2} \right) \tag{B.48}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta_{X_m,1}^{(a)} \delta_{X_{m'},1}^{(r)} \rangle_{\text{avg}} &= \langle \delta_{X_m,1}^{(r)} \delta_{X_{m'},1}^{(a)} \rangle_{\text{avg}} \\
&= \frac{M-1 \mathbf{C}_{MP_{\text{remove}}-1}}{M \mathbf{C}_{MP_{\text{remove}}}} \frac{M-1 \mathbf{C}_{MP_{\text{add}}-1}}{M \mathbf{C}_{MP_{\text{add}}}} \\
&= M^2 \left( \frac{P}{2} \right)^2 \tag{B.49}
\end{aligned}$$

となる. 式 (B.48) と式 (B.49) を式 (B.47) に代入すると,  $\xi(\epsilon)$  の以下の様な解析的な式を得ることができる.

$$\xi(\epsilon) = \frac{8}{9a_{\text{cc}}} \frac{W^2}{P} \frac{\gamma^2}{t'^2} \left( 1 - \frac{E_g^2}{4\epsilon^2} \right) \tag{B.50}$$



## 付録 C

# 端欠陥の有効ハミルトニアン

この付録 C では、4.4 節で炭素原子を加える（または取り除く）を表している有効ハミルトニアン式 (4.18) を導けることを証明したい。図 4.6 (a) で示されている炭素原子を加えることで新たに追加される局所的なハミルトニアンは  $H^{\text{add}} = H_0 + H'$  のように分けることができ、それぞれ

$$H_0 = -\gamma \left( c_2^\dagger c_3 + \text{H.c.} \right), \quad (\text{C.1})$$

$$H' = -t \left( c_1^\dagger c_2 + c_3^\dagger c_4 + \text{H.c.} \right) \quad (\text{C.2})$$

となる。ここで  $\gamma$  は図 4.6 (a) のサイト 2 とサイト 3 の間のホッピングパラメーターで、 $t$  は図 4.6 (a) サイト 1 とサイト 2, サイト 1 とサイト 2 間のホッピングパラメーターである。ここで、 $t$  を  $\gamma$  より小さいもとして、 $H_0$  を非摂動ハミルトニアン、 $H'$  を摂動ハミルトニアンをして扱う。非摂動ハミルトニアン  $H_0$  は以下の固有値方程式を満たす。

$$H_0 |\psi_\pm\rangle = \pm\gamma |\psi_\pm\rangle \quad (\text{C.3})$$

ここで、 $|\psi_\pm\rangle$  は固有状態であり、高エネルギー状態の  $+\gamma$  と、低エネルギー状態の  $-\gamma$  の 2 つの状態があり、

$$|\psi_\pm\rangle = a_\pm \left( c_2^\dagger |0\rangle \pm c_3^\dagger |0\rangle \right) \equiv c_\pm^\dagger |0\rangle \quad (\text{C.4})$$

と表現ができる。ここで新しく、高エネルギー状態  $|\psi_+\rangle$  もしくは低エネルギー状態  $|\psi_-\rangle$  を生成する生成演算子  $c_\pm^\dagger$  を導入する。もともとの演算子  $c_2^\dagger$  と  $c_3^\dagger$  は、新しく導入した演算子  $c_+^\dagger$  と  $c_-^\dagger$  を使うことで、次のように表現できる。

$$c_2^\dagger = \frac{1}{a_+ + a_-} (c_+^\dagger + c_-^\dagger) \rightarrow \frac{1}{a_+ + a_-} c_-^\dagger \quad (\text{C.5})$$

$$c_3^\dagger = \frac{1}{a_+ + a_-} (c_+^\dagger - c_-^\dagger) \rightarrow \frac{-1}{a_+ + a_-} c_-^\dagger \quad (\text{C.6})$$

すると、式 (C.5) と式 (C.6) より式 (C.2) の摂動ハミルトニアンが

$$H' = \tilde{t} \left[ c_1^\dagger (c_+ + c_-) + (c_+^\dagger - c_-^\dagger) c_4 + \text{h.c.} \right] \quad (\text{C.7})$$

と表すことができる。ただし、 $\tilde{t} \equiv t/(a_+ + a_-)$  である。一般的に、有効ハミルトニアン  $H_{\text{eff}}$  は  $H'$  の 2 次のオーダーまでを考慮して

$$H_{\text{eff}} = H' \frac{1}{\epsilon - H_0} H' \quad (\text{C.8})$$

で与えることができる。ここで、 $\epsilon$  は非摂動状態の固有エネルギー（今回の場合は、 $\epsilon = 0$  である。）である。よって、炭素をペアで加えた欠陥の有効ハミルトニアン  $H_{\text{eff}}^{\text{add}}$  は

$$H_{\text{eff}}^{\text{add}} = -\frac{2\tilde{t}^2}{\gamma} \left( c_4^\dagger c_1 + \text{H.c.} \right) \quad (\text{C.9})$$

で与えることができる。ただし、今回は式 (C.9) のオンサイトエネルギー項は省いている。同様の手順で、GNR 端の炭素をペアで取り除く欠陥を表した有効ハミルトニアン  $H_{\text{eff}}^{\text{rm}}$  も

$$H_{\text{eff}}^{\text{rm}} = \frac{2\tilde{t}^2}{\gamma} \left( c_4^\dagger c_1 + \text{H.c.} \right) \quad (\text{C.10})$$

で得ることができる。よって、式 (4.18) は GNR 端の原子をペアで加える欠陥とペアで取り除く欠陥の有効ハミルトニアンを示している。