

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【ラマン・赤外分光法】

グラファイトにドナー、アクセプターを入れたら G バンドはどちらにシフトしますか？なぜですか？

作成日： 2019 年 1 月 6 日

担当者： 眞鍋 駿

結論・・・ドナー、アクセプター (電子、ホール) のどちらをドーピングしても高波数シフトする。

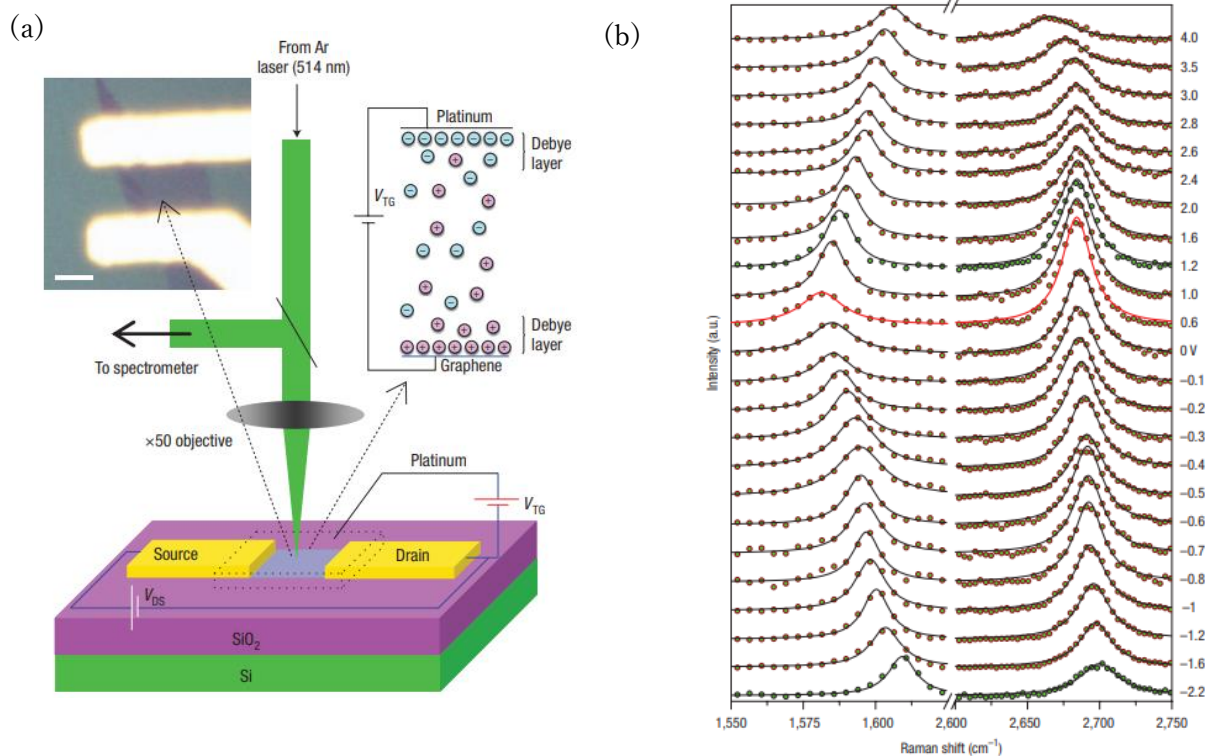


Fig.1 (a) 装置の概要。点線内は高分子電解液層(PEO+LiClO₄)、青色の部分がグラフェン。右上はゲート電圧(V_{TG})を印加したときの Li^+ および ClO_4^- イオンによる層形成を示す。(b) グラフェンに正の電圧(電子ドーピング)及び負の電圧(ホールドーピング)を印加した時のバンドシフト。(右の数字はゲート電圧)

電界効果測定法によってグラフェンに電子もしくはホールをドーピングした時の装置の概要及び測定結果を Fig.1 に示す。グラフェンにゲート電圧を印加することでアニオン(ClO_4^-)及びカチオン(Li^+)層を形成することで、電子またはホールをドーピングしている。Fig.1 (b) よりどちらをドーピングしても G バンドが高波数シフトしていることがわかる。

次に高波数シフトが起こる理由を説明する。まず、自由電子のエネルギー E_k と波数 k の間には、

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \cdots \textcircled{1}$$

($\hbar$: ディラック定数、 m : 電子の質量)

の関係がある。(Fig.2)

実際の金属結晶では、波として運動する電子は原子の作る電場の影響によって、原子の位置で散乱される。Fig.3のように、一次元の結晶でこれを考える。原子間の距離が a のとき、波長が $2a$ (波数 $k=\frac{\pi}{a}$)の波は各原子で反射される。各原子で発生した反射波は同じ位相を持つため、干渉して強度が強くなる。この波は逆方向に進む際に再び反射される。この過程が繰り返されることで、 $k=\frac{\pi}{a}$ (及び $-\frac{\pi}{a}$)の波は互いに逆方向に進む波長と振幅の等しい波の重ね合わせとなり、速さがゼロの定常波となる。式①より、

$$\frac{1}{\hbar} \frac{dE_k}{dk} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} \dots ②$$

P は電子の運動量である。よって $k=\pm\frac{\pi}{a}$ では

$$\frac{dE_k}{dk} = 0 \dots ③$$

となる。よって、 $k=\pm\frac{\pi}{a}$ 、 $\pm\frac{2\pi}{a} \dots$ では電子のエネルギーは不連続に変化し、ギャップが生じる。(Fig.4)

次に、結晶内に a より長い周期的なひずみが存在する場合を考える。このひずみの周期に対応する波数を持つ電子は、先述のような定常波をつくる。これにより、ひずみの周期に対応する波数においてエネルギーギャップが生じる。この波数がフェルミ波数 k_F (フェルミ準位での電子の波数)に等しければ、ギャップによって電子のエネルギーが下がって安定化し、絶縁体になる。(Fig.5) これをパイエルス転移という。

ここで、一次元電子系の外場での安定性を調べる。

外場のポテンシャル $\varphi(x)$ における電子のハミルトニアンは、

$$H = H_e + H_a \dots ④$$

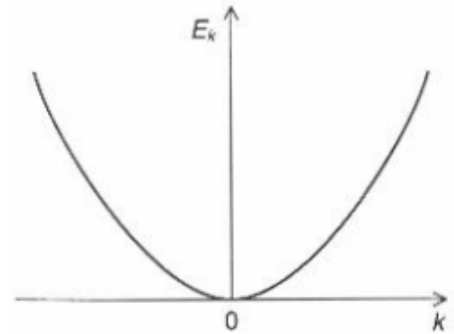


Fig.2 自由電子における波数とエネルギーの関係

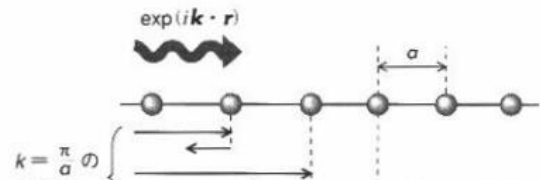


Fig.3 1次元結晶における電子の運動

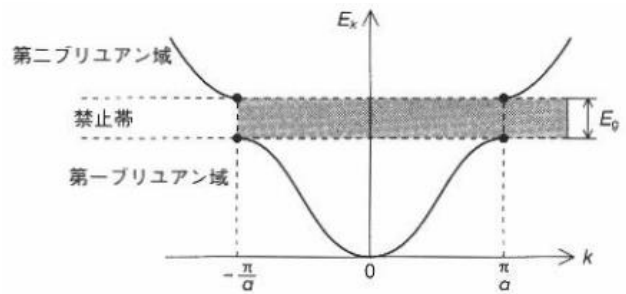


Fig.4 1次元結晶の電子の波数とエネルギー

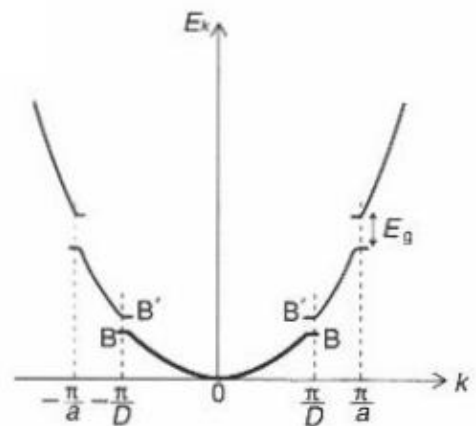


Fig.5 格子歪によるギャップの生成

$$H_e = \sum_k \epsilon_k a_k^\dagger a_k \cdots \textcircled{5}$$

$$H_a = \sum_i e \varphi(x_i) = \int dx e \varphi(x) \rho(x) \cdots \textcircled{6}$$

(ϵ_k : 波数 k での電子のエネルギー $a_k^\dagger$ 、 a_k : 波数 k の電子の生成、消滅演算子, x_i : i 番目の電子の座標, ρ : 電子密度, H_e : 自由電子のエネルギー, H_a : 外場 φ によるポテンシャルエネルギー)

電子密度 $\rho = |\psi|^2$ を平面波に分解して、

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k a_k e^{ik \cdot x} \cdots \textcircled{7}$$

上四式を用いて計算すると、電子密度 ρ のゆらぎの波数 q 成分 $\langle \rho_q \rangle$ の値が求まる。(q は外場の波数)

$$\langle \rho_q \rangle = \sum_k \langle \rho_{k,q} \rangle = \left(\sum_k \frac{f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+q})}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q} - \hbar\omega} \right) \varphi_q \cdots \textcircled{8}$$

($f(\epsilon)$: フェルミ分布関数)

ここで⑧の係数

$$\chi(q) = \sum_k \frac{f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+q})}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q} - \hbar\omega} \cdots \textcircled{9}$$

を密度応答関数という。ここで角振動数 $\omega=0$ として調べる。絶対零度では

$$f(\epsilon_k) = \begin{cases} 0 & k > k_F \\ 1 & k < k_F \end{cases} \cdots \textcircled{10}$$

であることを使うと、1次元系では

$$\chi(q) \propto \frac{1}{q} \ln \left| \frac{q+2k_F}{q-2k_F} \right| \cdots \textcircled{11}$$

となる。つまり波数 $q = 2k_F$ のとき $\chi(q)$ は対数発散するため、波数 $q=2k_F$ のとき、電子密度は変調を受ける。(不安定になる) Fig.6 のように、発散するのは一次元物質

のみであり、二次元、三次元では発散しない。

ここまでは一次元の電子系が波数 $2k_F$ で不安定であることを示した。次に電子系にフォノンとの相互作用を取り入れて考える。

一次元格子上的電子エネルギーは、tight binding 近似を用いて、

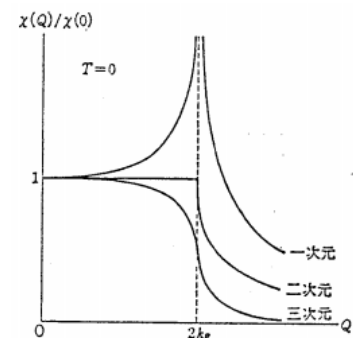


Fig.6 絶対零度での密度応答関数

$$H_e = -\sum_j t(j, j+1)(a_j^* a_{j+1} + a_{j+1}^* a_j) = \sum_k (-2t_{//}) \cos kd_{//} a_k^* a_k \cdot \cdot \cdot \quad (12)$$

$$(t(j, j+1) = t_{//} : \text{とびうつり積分、} d_{//} : \text{格子定数})$$

フォノンのエネルギーは、フォノンの生成消滅演算子 b_q^* 、 b_q を用いて

$$H_p = \sum_q \hbar \omega_q b_q^* b_q \cdot \cdot \cdot \quad (13)$$

と書ける。電子・フォノン相互作用は、原子の変位 u_j によるとびうつり積分の変化

$$t_{//} \rightarrow t_{//} + t_{//}^{(1)}(u_{j+1} - u_j) \cdot \cdot \cdot \quad (14)$$

として表される。⑭式による電子エネルギーの変化 H_{ep} は u_j を b_q^* 、 b_q で表すことによって、

$$H_{ep} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,q} g(k, q) a_{k+q}^* a_k (b_q + b_q^*) \cdot \cdot \cdot \quad (15)$$

$$g(k, q) = i t_{//}^{(1)} \sqrt{\frac{2\hbar}{m_I \omega_q}} (\sin kd_{//} - \sin(k+q)d_{//})$$

と書ける。簡単のため g は k 及び q によらないとすると、⑮式は

$$H_{ep} = \frac{g}{\sqrt{N}} \sum_q a_{k+q}^* a_k (b_q + b_q^*) \cdot \cdot \cdot \quad (16)$$

と書き直すことができる。ここで、全系のエネルギーを表すハミルトニアンは

$$H = H_e + H_p + H_{ep} \cdot \cdot \cdot \quad (17)$$

電子・フォノン相互作用によるフォノン振動数の変化を調べる為に、フォノン座標 $Q_q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_I \omega_q}} (b_q + b_q^*)$ の対する運動方程式を解く。

$$\ddot{Q}_q = -\omega_q^2 Q_q - g \sqrt{\frac{2\omega_q}{N\hbar m_I}} \cdot \cdot \cdot \quad (18)$$

⑲式の第二項は電子による遮蔽を表している。⑧、⑨式より

$$\rho_q = \chi(q) \phi_q \cdot \cdot \cdot \quad (19)$$

このときのポテンシャル ϕ_q は H_{ep} の形から

$$\phi_q = \frac{1}{\sqrt{N}} g (b_q + b_q^*) = g \sqrt{\frac{2m_I \omega_q}{N\hbar}} Q_q \cdot \cdot \cdot \quad (20)$$

と置ける。これらを⑱に代入し、さらにフォノンの振動数 Ω_q は $\ddot{Q}_q = -\Omega_q^2 Q_q$ より

$$\Omega_q^2 = \omega_q^2 + \left(\frac{2g^2 \omega_q}{N\hbar} \right) \chi(q) \cdots \textcircled{21}$$

⑪、⑫式より $q=2k_F$ において $\chi(q)$ が発散するため、フォノンの振動数 Ω_q にも異常なふるまいが起こることがわかる。実際、 $q=2k_F$ の時のフォノンの振動数は

$$\Omega_{2k_F}^2 = \omega_{2k_F}^2 - \left(\frac{2g^2 \omega_{2k_F}}{N\hbar} \right) \frac{D(E_F)}{2} \ln\left(\frac{1.14\epsilon_B}{k_B T}\right) \cdots \textcircled{22}$$

($D(E_F)$: フェルミ準位での状態密度、 k_B : ボルツマン定数、 T : 温度)

となり、ある温度 T_{PMF} で $\Omega_{2k_F}=0$ となってしまう。このとき格子には波数 $2k_F$ の振幅を持つひずみが生じ、同様に電子密度にも同じ波数の変調が起こる。この状態の変化がパイエルス転移であり、その転移温度 T_{PMF} がパイエルス転移温度と呼ばれている。

ここまでは1次元の電子-格子系は、 $q=2k_F$ において異常をきたすことを述べた。一方で Fig.6 より、2次元、3次元の系でも $q=2k_F$ で密度応答関数の急激な変化が起こることから、やはり $q=2k_F$ 付近でフォノンの振動数 Ω_q が異常をきたす。これにより、Fig.7 のように、 $q=2k_F$ 付近では、フォノン振動数 Ω_q が低下するという異常が起こる。これをコーン異常という。

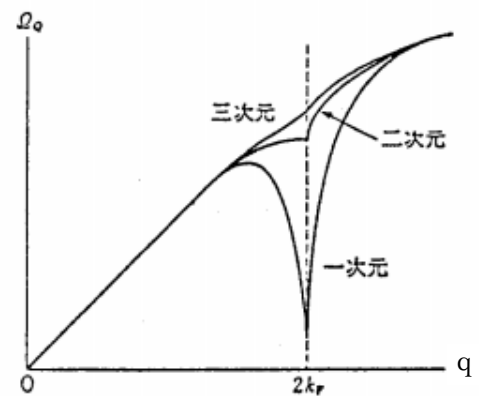


Fig.7 各次元におけるコーン異常

以上より、グラファイトのような二次元物質もコーン異常によってフォノンの振動数の低下（フォノンのソフト化）が起きており、これによって観測されるラマンスペクトルも低波数シフトしている。ところが、グラファイトに電荷移動が起こるとフェルミ準位の変動が起こる。これによって k_F の値が変動するために、コーン異常が起こるフォノンの波数がシフトする。これによってフォノンのソフト化が解かれ、高波数シフトが起こる。これが、Gバンドの高波数シフトが起こる理由である。

[1] 擬一次元導体の物性（講義ノート） 京都大学 三本木 孝

file:///C:/Users/Owner/Desktop/Gband%E3%82%B7%E3%83%95%E3%83%886.pdf

[2] 電子構造と電気伝導

file:///C:/Users/Owner/Desktop/%E3%82%B3%E3%83%BC%E3%83%B3%E7%95%B0%E5%B8%B8.pdf

[3] Nat. Nanotech. 2008, 3 (4), 210–215