

1 次元物質の数値計算による電子状態および物性評価

1 目的

次のことを数値的に検証することを目的とする：

- (1) フェルミエネルギーがバンドギャップの中にあるときに絶縁体（半導体）になること，および，ギャップの外にあるときに導体になること[1.1]。
- (2) バンドギャップの中の電子状態密度がゼロ（外がノンゼロ）になること[1.2]。
- (3) 1次元物質の場合，電子状態密度が，エネルギー分散の傾きに反比例すること[1.3]。

参考文献

- [1.1] 初歩から学ぶ固体物理学（電気電子材料の教科書），図 10.3(a), (b), (c)
[1.2] 初歩から学ぶ固体物理学，図 14.12(a), (b)
[1.3] 初歩から学ぶ固体物理学，図 9.11(c)

2 実験概要および背景

2.1 実験概要

グラフェン・ナノリボン（GNR）の電子状態を，強束縛（タイトバインディング）近似法に基づいて求める。その際，炭素原子の $2p_z$ 軌道のみを扱い，他の軌道は無視する。さらに，エネルギー分散，電子状態密度（DOS），電気伝導度（コンダクタンス），および電流分布を求める。以上の全てを数値計算で求める。

2.2 GNR

グラフェンとは，炭素原子が蜂の巣状に並んだ 2 次元シート状物質のこと[2.1]。GNR とは，その一部を切り取って出来る 1 次元ワイヤー状物質のこと[2.2]。GNR の電子状態は，グラフェンの切り取り方に依存して変化するため，電気伝導特性も切り取り方に依存する。ここでは，アームチェア型の GNR を使用する。

アームチェア型の GNR とは，図 2.1 のように，ワイヤー断面の両端（エッジ）がアームチェアの形をしている GNR のことである[2.3]。アームチェア型 GNR は，ワイヤー幅に依存して，絶縁体（半導体）になったり，導体になったりすることが知られている[2.4]。

2.3 グラフェンの電子状態[2.5]

グラフェンの単位胞は，図 2.2(a)のように，2 種類の基本格子ベクトル

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a \right), \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a \right) \quad (2.1)$$

$$a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 2.46\text{\AA} \quad (2.2)$$

でつくられるひし形である[2.6]。その中に，2 種類の炭素原子（A と B）が含まれる。単位

胞をタイル状に並べると、グラフェン・シートが出来上がる。全ての A 原子は、3 個の B 原子に囲まれている。同様に、全ての B 原子は、3 個の A 原子に囲まれている。

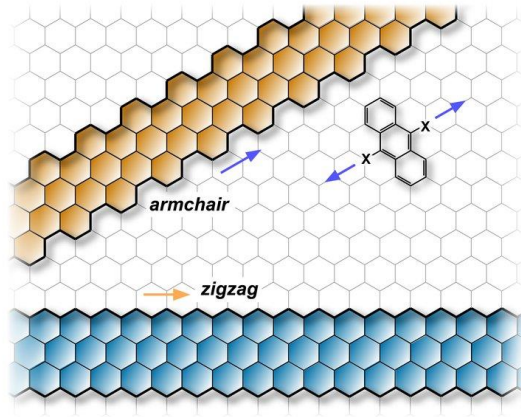


図 2.1 グラフェン・ナノリボン：アームチェアとジグザグ[2.3]。

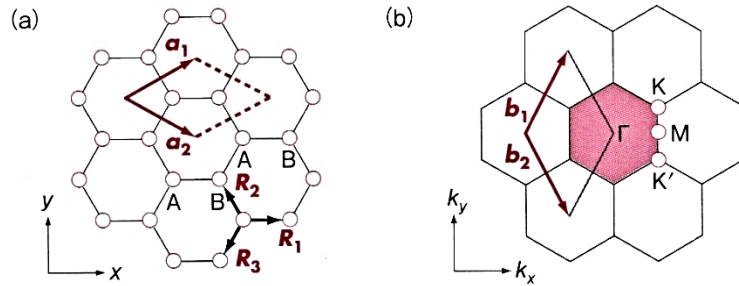


図 2.2 (a)グラフェンの単位胞と(b)ブリルアン領域[2.5]。

タイトバインディング近似を用いると、波動関数 $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は、2 個の未知数 C_A, C_B を用いて、次のように表される。

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C_A(\mathbf{k})\Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + C_B(\mathbf{k})\Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.3)$$

$$\Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A) \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (2.4)$$

$$\Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_B} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B) \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \quad (2.5)$$

ここで、 $\varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ は、 \mathbf{R}_A を中心とする炭素原子の $2p_z$ 軌道である。 $\varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$ も同様である。 N は、結晶全体の中に含まれる単位胞の個数である。 \mathbf{k} は波数ベクトルであるが、これは解く者が指定すべきパラメータである。ただし、独立に与えられる \mathbf{k} は、図 2.2(b)のように、ブリルアン領域内に限られる[2.6]。

未知数 C_A, C_B は、 $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ をシュレディンガー方程式に代入することによって、求めることが

できる。代入を実行すると、次のような行列方程式が得られる。

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = E\mathbf{S}\mathbf{C} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \langle \Phi_A | \hat{H} | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_A | \hat{H} | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | \hat{H} | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_B | \hat{H} | \Phi_B \rangle \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

$$\mathbf{C}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

\mathbf{k} を指定すると、行列 $\mathbf{H}(\mathbf{k}), \mathbf{S}(\mathbf{k})$ は既知となる。よって、未知量は、 $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を決定する係数ベクトル $\mathbf{C}(\mathbf{k})$ 、および、それに対応するエネルギー $E(\mathbf{k})$ である。(2.6)を解くと、これらの未知量が得られる。

Φ_A, Φ_B が規格化されているとすると、各行列要素は、次のとおりである。

$$\langle \Phi_A | \hat{H} | \Phi_A \rangle = \langle \Phi_B | \hat{H} | \Phi_B \rangle = \varepsilon_{2pz}(\text{定数}) \quad (2.10)$$

$$\langle \Phi_A | \Phi_A \rangle = \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle = 1 \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_A | \hat{H} | \Phi_B \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'}^N \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] \langle \varphi_A(i\mathbf{r} - i\mathbf{R}') | \hat{H} | \varphi_B(i\mathbf{r} - i\mathbf{R}) \rangle \\ &= t(\exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1] + \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2] + \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_3]) \equiv tf(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'}^N \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] \langle \varphi_A(i\mathbf{r} - i\mathbf{R}') | \varphi_B(i\mathbf{r} - i\mathbf{R}) \rangle \\ &= s(\exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1] + \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2] + \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_3]) \equiv sf(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.12)$$

ただし、 $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$ は、図 2.2(a)にあるように、任意の A 原子を囲む 3 個の最隣接 B 原子の相対座標である。また、 t, s は、以下の積分を実行して得られる定数である（順に、「飛び移り積分」、「重なり積分」とよぶ）。

$$\begin{aligned} t &\equiv \langle \varphi_B(i\mathbf{r} - i\mathbf{R}_1) | \hat{H} | \varphi_A(i\mathbf{r}) \rangle = \langle \varphi_B(i\mathbf{r} - i\mathbf{R}_2) | \hat{H} | \varphi_A(i\mathbf{r}) \rangle \\ &= \langle \varphi_B(i\mathbf{r} - i\mathbf{R}_3) | \hat{H} | \varphi_A(i\mathbf{r}) \rangle \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} s &\equiv \langle \varphi_B(i\mathbf{r} - i\mathbf{R}_1) | \varphi_A(i\mathbf{r}) \rangle = \langle \varphi_B(i\mathbf{r} - i\mathbf{R}_2) | \varphi_A(i\mathbf{r}) \rangle \\ &= \langle \varphi_B(i\mathbf{r} - i\mathbf{R}_3) | \varphi_A(i\mathbf{r}) \rangle \end{aligned} \quad (2.14)$$

(2.6)の解は、次のように永年方程式 $\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$ から得られる。

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = \begin{vmatrix} \varepsilon_{2pz} - E(\mathbf{k}) & tf(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})sf(\mathbf{k}) \\ tf^*(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})sf^*(\mathbf{k}) & \varepsilon_{2pz} - E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0 \quad (2.15)$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2pz} \pm tw(\mathbf{k})}{1 \pm sw(\mathbf{k})} \quad (2.16)$$

$$w(\mathbf{k}) = |f(\mathbf{k})| = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (2.17)$$

$\varepsilon_{2pz} = 0$ として $E(\mathbf{k})$ を図示すると、図 2.3 が得られる[2.5]

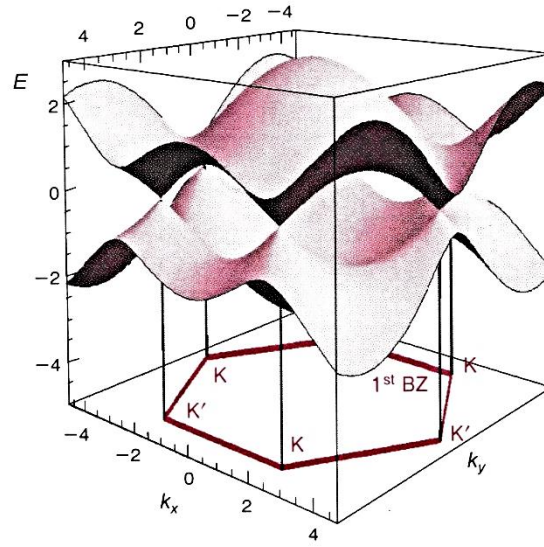


図 2.3 グラフェンのエネルギー $E(\mathbf{k})$ [2.5]。

図 2.3 において、 $E < 0$ は価電子帯であり、温度 0K では、電子に占有されている。一方、 $E > 0$ は伝導帯であり、温度 0K では空である。価電子帯と伝導帯は、各 K 点や K'点において接している。よって、2 次元シート状のグラフェンには、バンドギャップは存在しない。

2.4 GNR の電子状態[2.4]

GNR は、2 次元シート状のグラフェンを切り取って出来る 1 次元ワイヤーである。よって、エネルギー分散は、図 2.3 の $E(\mathbf{k})$ 曲面の一部であることが推察できる。原理的には、グラフェンと全く同様の手法で求めることができるが、グラフェンに比べて対称性が低いため、単位胞が大きくなるため、計算過程は複雑である。

文献 2.4 によると、エネルギー分散 $E(k)$ は、次のようになる[2.4]。

$$E(k) = \pm \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{n}{N+1}\pi\right)\cos\left(\frac{k}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{n}{N+1}\pi\right)} \quad (2.18)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots, N$$

ただし、 N は、ワイヤーに平行で、なおかつ炭素原子上を通る直線の本数である。例えば、図 2.4 の場合は、 $N = 5$ である。ワイヤー幅は N に比例する。

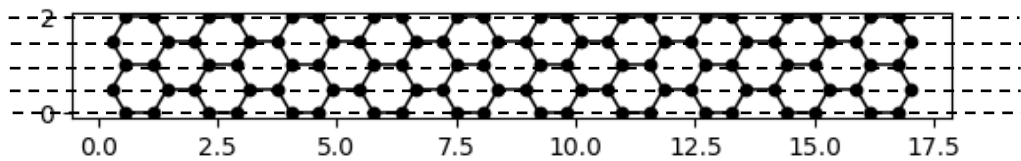


図 2.4 (2.18)の $N = 5$ に対応するワイヤー[2.4]。

$N = 5$ に対する $E(k)$ を図示すると、図 2.5 が得られる。これは、図 2.3 の縦軸(E)に平行

で等間隔な平面の集合によって $E(\mathbf{k})$ を切断したときに、それらの断面上に生じる曲線の集合である。その様子を図 2.6 に示す。

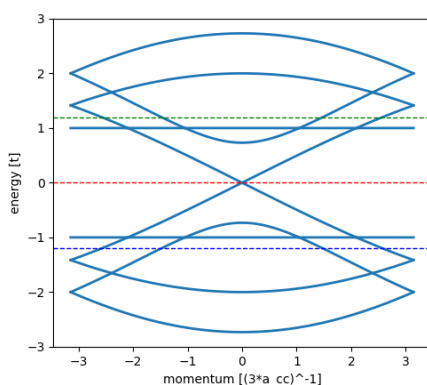


図 2.5 $N = 5$ に対する $E(k)$ 。

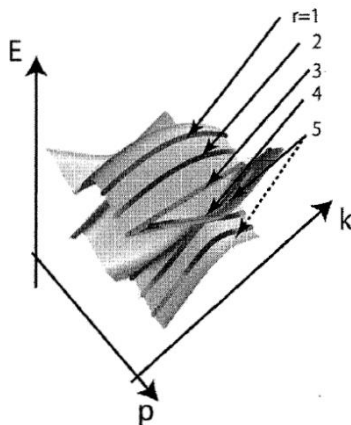


図 2.6 グラフェンと GNR のエネルギーバンドの関係[2.4]

もし切断平面集合の中に、 K 点や K' 点を通る平面が含まれている場合は、バンドギャップになる。一方、集合内に、 K 点や K' 点を通る平面が存在しない場合は、バンドギャップが形成される。

参考文献

- [2.1] <https://ja.wikipedia.org/wiki/グラフェン>
- [2.2] <http://db.graphenewiki.org/jp/グラフェンの応用分野/グラフェン・ナノリボン/>
- [2.3] https://www.mpip-mainz.mpg.de/4567880/PM2016_4
- [2.4] 若林 克法, 物性研究(2012),97(5):977-1004
- [2.5] 日本化学会, 二次元物質の科学

3 実験方法

図 3.1 のような 4 種類の太さの GNR を作成し、それらのエネルギー分散、電子状態密度 (DOS)、電気伝導度 (コンダクタンス)、および電流分布を求める。全ての計算には、

タイトバインディング計算用の `python` ライブラリ `KWANT` を使用して記述されたソースコードを使用する[3.1]。ソースコード、および計算環境は、担当教員によって、あらかじめ用意されている。計算を実行するマシンは、担当教員の研究室に存在する `Linux` マシンであるが、実験室にある端末 (`Windows` ノート PC) からネットワーク接続して計算実行する。使用方法の詳細は、実験当日に説明する。

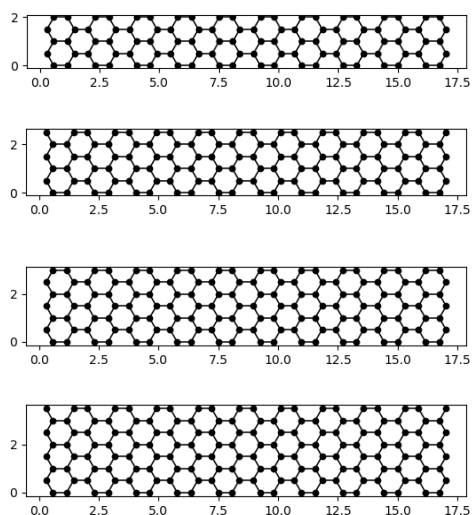


図 3.1 GNR の結晶構造。上から順に、(a)W2, (b)W2.5, (c)W3, (d)W3.5 と名付ける。

参考文献

[3.1] <https://kwant-project.org/>

4 実験結果および考察

4 種類の GNR のエネルギー分散，電子状態密度 (DOS)，電気伝導度 (コンダクタンス)，および電流分布を比較し，冒頭の目的に掲げたことの検証を中心に考察する。

さらに，エネルギー分散の傾きがゼロのところでは DOS が発散している理由や，コンダクタンスがステップ構造をとる理由について考察して正しい結論を導けると，高い評価を与える。