

2層ジグザググラフェンナノリボンのエッジ状態間相互作用

Interaction between the edge-states of two zigzag graphene nano-ribbons

電通大院情報理工, [○](M1) 浅野 大造, 中村 淳

Dep. of Engineering Science, The Univ. of Electro-Communications (UEC-Tokyo)

E-mail: asano@natori.ee.uec.ac.jp

グラフェンを短冊状にしたグラフェンナノリボン (GNR) は、エッジの形状により、様々な特異な電子状態を示すことが、古くから理論的に示されてきた[1,2]。近年、実験的にも GNR が作製可能となり[3]、その特異な物性が改めて注目されている。GNR は、そのエッジの形状により、大きく分けてジグザグ型、アームチェア型の 2 種類に分類される。このうち特にエッジの形状がジグザグの場合には、エッジにスピンの局在するいわゆるエッジ状態が存在することが知られている。このエッジ状態は、面内の π 共役ネットワークとは独立に現れる、非結合性の p_z 軌道により構成されている。本研究では、エッジ状態がファンデルワールス (vdW) 力を介した GNR 間の相互作用に大きな影響を及ぼすことを報告する。

本研究では、GNR を積層させた 2 層ジグザググラフェンナノリボン (ZZGNR) について、通常の密度汎関数理論に基づく第一原理計算に vdW 相互作用のパラメータ[4]を組み込む計算方法を用いて、その構造安定性、電子状態を評価した。ZZGNR に加えて、エッジ状態を有しないアームチェアグラフェンナノリボン (ACGNR) も比較のために計算した。

2 層 ACGNR では、リボン幅に依らず、グラファイトと同様 AA より AB 積層の方が安定であった。一方、 $4C_2$ 分子列 (N=4) の幅の 2 層 ZZGNR では、AB よりも AA 積層の方が極めて安定であった ($\Delta E=32.8\text{meV/C atom}$)。Figs.1(a)、1(b)は、それぞれ反強磁性 (基底状態) の単層 ZZGNR と AA 積層 ZZGNR のバンド図を示す(N=4)。単層 ZZGNR では、バンドギャップを有する 2 つのフラットバンドが各スピン毎に E_F 近傍に見えているが、AA 積層によって、これらのバンドが相互作用し金属的なバンドが現れ、非磁性状態が基底状態になった。Fig.1(c)は、2 層 GNR 間の軌道相互作用の模式図と Fig.1(b)の”1”と”2”(X 点)における波動関数の確率密度分布を示す。この 2 つの状態は、ZZGNR のエッジ状態を構成する非結合性の p_z 軌道同士による反結合性軌道と結合性軌道であるかのように見える。実際、Fig.1(c)中の最適化された 2 層 GNR の原子位置を見ると、エッジ部分で層間距離が短くなっており、エッジ部分で引力的な相互作用が生じている。ただし、通常の共有結合の共鳴エネルギーに比べると、その大きさは極めて小さい(-0.1eV)。従って、リボン幅が広がるにつれて AA 積層と AB 積層のエネルギー差は小さくなり、あるリボン幅以上で AB 積層の方が安定になる。

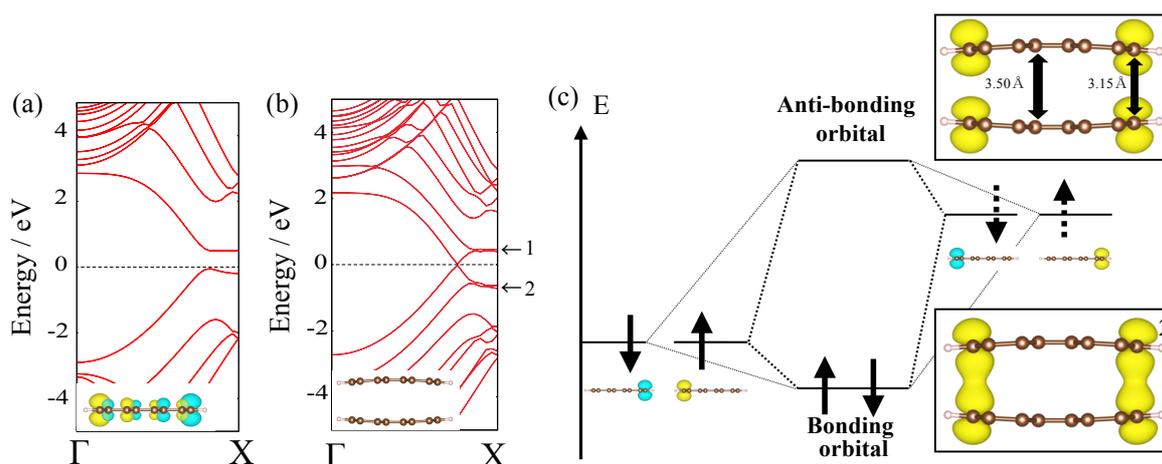


Fig.1 Band structures of (a) the antiferro-magnetic monolayer and (b) the AA stacking ZZGNRs. (c) Schematic of the orbital interaction between the edge states and probability densities of wave functions at “1” and “2”.

[1] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996)

[2] J. Nakamura, T. Nitta, A. Natori, *Phys. Rev. B* **72**, 205429 (2005)

[3] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, *Nature* **458**, 872 (2009)

[4] J. Klimes, D. R Bowler, A. Michaelides, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 022201 (2010)