

# ЗОННАЯ СТРУКТУРА ГРАФЕНА. ПАРАДОКС КЛЕЙНА

## § 01 Зонная структура графена

В 1947 году появилась статья Уоллеса, посвященная зонной теории графита. Эта статья имеет несколько тысяч цитирований - причем большая их часть приходится на XXI век - потому что в ней впервые была получена структура зон одинарного слоя графита - который позже, в 1986 году был назван графеном. Простой способ получения графена был предложен в 2004 году в работе А.Гэйма и К.Новоселова (NP2010).

✧ [P.R.Wallace "The Band Theory of Graphite", Phys.Rev. 71, 622 \(1947\)](#)

✧ [Ю.Е.Лозовик, С.П.Меркулова, А.А.Соколик "Коллективные электронные явления в графене", УФН 178, 757 \(2008\)](#)

✧ [A.H.Castro Neto, F.Guinea, N.M.R.Peres, K.S.Novoselov, A.K.Geim "The electronic properties of graphene", Rev.Mod.Phys. 81, 109 \(2009\)](#)

Кристаллическая решетка графена изображена на рис.1. Расстояние между ближайшими атомами  $|\delta_i| = a = 1.42 \text{ \AA}$ . Вектора решетки Браве имеют координаты  $\mathbf{a}_i = (3a/2, \pm\sqrt{3}a/2)$ , а элементарная ячейка содержит два атома - обычно говорят, что кристаллическая решетка состоит из двух подрешеток А и В (изображенные на рис.1 синим и желтым цветом). Соответственно, вектора обратной решетки  $\mathbf{b}_j = (2\pi/3a, \pm 2\pi/\sqrt{3}a)$  (рис.2).

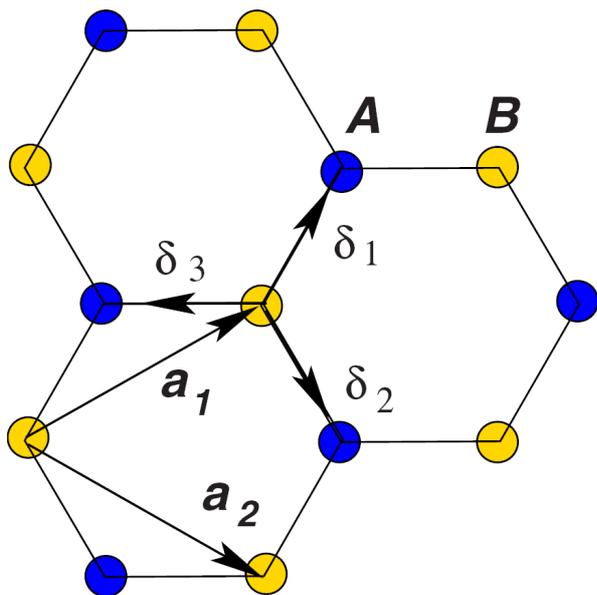


Рис.1. Кристаллическая решетка графена.

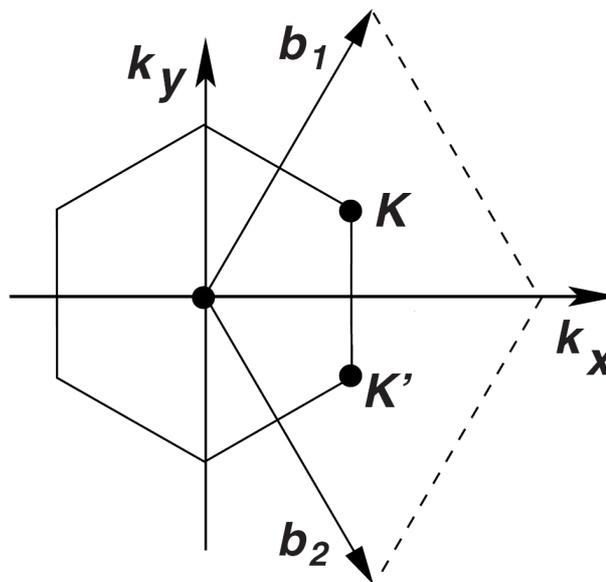


Рис.2. Обратная решетка и 1-я зона Бриллюэна графена.

Из четырех электронов на внешней оболочке углерода три находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и обеспечивают связи с соседними атомами, поэтому можно считать, что на каждый атом приходится один электрон, который может давать вклад в проводимость. Будем искать волновую функцию этих электронов в приближении сильной связи. Пусть  $\varphi_j(r)$  - ВФ электрона, находящегося в поле  $V(r)$  одного ядра:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_j(r) + V(r) \varphi_j(r) = E_j \varphi_j(r).$$

Тогда ВФ электрона, связанного со всеми ядрами одной подрешетки, можно записать в виде  $\varphi_A(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ , где суммирование идет по координатам всех ядер этой подрешетки (и аналогично для  $\varphi_B(\mathbf{r})$ ). Полную ВФ электрона будем искать в виде суперпозиции этих функций  $\psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$ . Подставляя ее в УШ с полным потенциалом  $W(\mathbf{r}) = \sum \{V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)\}$ , получаем

$$\begin{cases} H_{AA}c_A + H_{AB}c_B = Ec_A \\ H_{BA}c_A + H_{BB}c_B = Ec_B, \end{cases}$$

где матричные элементы  $H_{AA} \equiv H_{BB} = \int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A d^3r$  и  $H_{AB} = H_{BA}^* = \int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_B d^3r$ . Отсюда  $E = H_{AA} \pm |H_{AB}|$ . Приближение сильной связи мы, по сути, еще не использовали - оно потребуется, чтобы найти вид матричных элементов  $H_{AA}$  и  $H_{AB}$ :

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_{A'}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{A'})} \int \varphi_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A'}) \hat{H} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) d^3r = \\ &= E_j + \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A} \int \varphi_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \{W(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})\} \varphi_j(\mathbf{r}) d^3r \end{aligned}$$

Произведение функций  $\varphi_j(\mathbf{r})$  и  $\varphi_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$  тем меньше, чем больше расстояние между ядрами  $|\mathbf{R}_A|$ , поэтому мы сохраним в сумме только члены, соответствующие шести ближайшим соседям атома в его подрешетке:  $H_{AA} \approx E_j + \gamma_1 f(\mathbf{k})$ , где  $\gamma_1 = \int \varphi_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{a}_1) \{W(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})\} \varphi_j(\mathbf{r}) d^3r$  и  $f(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)} + \text{к.с.}$  Аналогично, в выражении для  $H_{AB}$  нужно оставить только три ближайших соседа из второй подрешетки:

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)} \int \varphi_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \hat{H} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) d^3r = \\ &= \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A} \int \varphi_j^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A) \{W(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})\} \varphi_j(\mathbf{r}) d^3r \approx (e^{i\mathbf{k}\delta_1} + e^{i\mathbf{k}\delta_2} + e^{i\mathbf{k}\delta_3}) \gamma_0, \end{aligned}$$

где  $\gamma_0 = \int \varphi_j^*(\mathbf{r} - \delta_1) \{W(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})\} \varphi_j(\mathbf{r}) d^3r$ . Оценки показывают, что  $\gamma_1 \approx 0.2\gamma_0$ . Находя модуль  $|H_{AB}|$ , получаем закон дисперсии графена в виде  $E(\mathbf{k}) = \gamma_1 f(\mathbf{k}) \pm \gamma_0 \sqrt{3 + f(\mathbf{k})}$  (если отсчитывать энергию от уровня  $E_j$ ).

Знак "±" в полученном выражении означает наличие двух зон, нижняя из которых является валентной зоной, а верхняя - зоной проводимости. Член  $\gamma_1 f(\mathbf{k})$  для них одинаков, поэтому расстояние между зонами  $\Delta E(\mathbf{k}) = 2\gamma_0 \sqrt{3 + f(\mathbf{k})}$ . Исследуем подкоренное выражение:

$$3 + f(\mathbf{k}) = 3 + 2(\cos 2k_y a_y + 2 \cos k_x a_x \cos k_y a_y) = 1 + 4 \cos k_y a_y (\cos k_x a_x + \cos k_y a_y),$$

где  $(a_x, a_y)$  - координаты вектора решетки Браве  $\mathbf{a}_1$ . Несложно показать, что минимум этого выражения равен нулю, и находится он в точках  $\mathbf{K}, \mathbf{K}'(2\pi/3a, \pm 2\pi/3\sqrt{3}a)$  - т.е. лежащих в

вершинах периметра первой зоны Бриллюэна (рис.2). Таким образом, ширина запрещенной зоны равна нулю.

Найдем поведение закона дисперсии вблизи точки касания зон:  $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ ,  $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$ .

Тогда  $\cos k_x a_x \approx -1 + (q_x a_x)^2 / 2$  и  $\cos k_y a_y \approx 1/2 + \sqrt{3} q_y a_y / 2 - (q_y a_y)^2 / 4$ . Раскладывая выражение  $3 + f(\mathbf{k})$  в ряд и сохраняя члены вплоть до 2-го порядка малости, получаем

$$3 + f(\mathbf{k}) \approx (q_x a_x)^2 + 3(q_y a_y)^2 = 9a^2 (q_x^2 + q_y^2) / 4.$$

Другими словами, поведение закона дисперсии вблизи точек соприкосновения зон имеет вид конусов  $E \approx \pm \hbar v_F |\mathbf{k} - \mathbf{K}| + O(\gamma_1)$ , где  $v_F = 3\gamma_0 a / 2\hbar \approx 10^6$  м/с, а эффективная масса электронов равна нулю. Хотя мы получили этот результат в приближении сильной связи, можно показать, что учет взаимодействия с более дальними атомами, которым мы пренебрегли, не изменит вывода о конических точках, т.к. их наличие - следствие симметрии решетки.

## § 02 Аналог уравнения Дирака

Для описания движения электронов в графене снова запишем волновую функцию в виде  $\psi(\mathbf{r}) = c_A(\mathbf{r})\varphi_A(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + c_B(\mathbf{r})\varphi_B(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ , где теперь, однако, коэффициенты  $c_j(\mathbf{r})$  - медленно меняющиеся функции координаты. Подставляя ВФ снова в УШ и пренебрегая вторыми производными  $\nabla^2 c_j(\mathbf{r})$ , получаем:

$$\begin{cases} -(\hbar^2/m) \left\{ \nabla c_A \int \varphi_A^* \nabla \varphi_A d^3 r + \nabla c_B \int \varphi_A^* \nabla \varphi_B d^3 r \right\} = (E - H_{AA})c_A - H_{AB}c_B \\ -(\hbar^2/m) \left\{ \nabla c_B \int \varphi_B^* \nabla \varphi_B d^3 r + \nabla c_A \int \varphi_B^* \nabla \varphi_A d^3 r \right\} = (E - H_{BB})c_B - H_{BA}c_A \end{cases}$$

Учитывая, что  $2 \int \varphi_A^* \nabla \varphi_A d^3 r = \nabla \int \varphi_A^* \varphi_A d^3 r \equiv 0$ , и уже найденный нами закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$ , получаем два уравнения вида:

$$\begin{cases} -(\hbar^2/m) \nabla c_B \int \varphi_A^* \nabla \varphi_B d^3 r = (E - E(\mathbf{k}))c_A \\ -(\hbar^2/m) \nabla c_A \int \varphi_B^* \nabla \varphi_A d^3 r = (E - E(\mathbf{k}))c_B \end{cases}$$

В точке  $\mathbf{K}$   $E(\mathbf{K}) = 0$ , а интеграл раскрываем снова в приближении сильной связи:

$$\begin{aligned} \int \varphi_B^* \nabla \varphi_A d^3 r &\approx e^{i\mathbf{K}\delta_1} \int \varphi_j^*(\mathbf{r}) \nabla \varphi_j(\mathbf{r} + \delta_1) d^3 r + \\ &+ e^{i\mathbf{K}\delta_2} \int \varphi_j^*(\mathbf{r}) \nabla \varphi_j(\mathbf{r} + \delta_2) d^3 r + e^{i\mathbf{K}\delta_3} \int \varphi_j^*(\mathbf{r}) \nabla \varphi_j(\mathbf{r} + \delta_3) d^3 r \end{aligned}$$

Суммируя отдельно  $x$  и  $y$  компоненты этих интегралов, можно получить  $\int \varphi_B^* \nabla \varphi_A d^3 r = (\mathbf{e}_x, i\mathbf{e}_y) \tilde{\gamma}$ , где  $\mathbf{e}_x$  и  $\mathbf{e}_y$  - единичные вектора, а точное выражение  $\tilde{\gamma} \sim \int \varphi_j^*(\mathbf{r}) (\partial_x + i\partial_y) \varphi(\mathbf{r} + \delta_3) d^3 r$  для нас не существенно. Теперь уравнения для функций  $c_j(\mathbf{r})$  можно записать в виде:

$$\mp i\hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & \partial_x - i\partial_y \\ \partial_x + i\partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$$

или для двумерного вектора  $c$ :  $\pm v_F (\boldsymbol{\sigma} \hat{p}) c = E c$ , где  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$  - вектор, составленный из матриц Паули, а знаки "+" и "-" соответствуют точкам  $K$  и  $K'$ . Таким образом, движение электронов в графене описывается двухкомпонентным уравнением, аналогичным уравнению Дирака (а если объединить уравнения для обеих конических точек - то получится четырехкомпонентное уравнение, еще более похожее на уравнение Дирака).

Если искать решение полученного уравнения в форме гармонической волны, то мы снова получаем закон дисперсии для безмассовых частиц  $E = \pm \hbar v_F k$ , а само решение имеет вид

$$c = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{ikr}, \text{ где } \theta = \arctg(k_y/k_x).$$

### § 03 Парадокс Клейна

Рассмотрим прохождение электрона в графене через прямоугольный потенциальный барьер - который соответствует изменению уровня, от которого отсчитывается энергия (рис.3).

Как и при решении обыкновенного стационарного УШ, запишем решения в каждой из трех областей:

$$\begin{cases} c_I = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{ik_x x + ik_y y} + \frac{r}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s e^{i(\pi-\theta)} \end{pmatrix} e^{-ik_x x + ik_y y} \\ c_{II} = \frac{a}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s' e^{i\theta'} \end{pmatrix} e^{iq_x x + ik_y y} + \frac{b}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s' e^{i(\pi-\theta')} \end{pmatrix} e^{-iq_x x + ik_y y} \\ c_{III} = \frac{t}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{ik_x(x-D) + ik_y y} \end{cases}$$

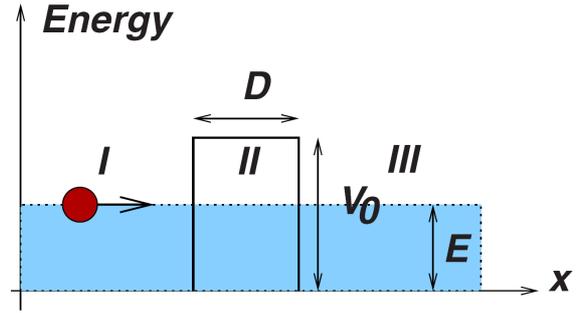


Рис.3. Прямоугольный потенциальный барьер в графене.

Здесь  $q_x = \sqrt{(V_0 - E)^2 / \hbar^2 v_F^2 - k_y^2}$  - продольная компонента волнового вектора в области потенциального барьера (поперечная компонента при этом меняться не может),  $\theta = \arctg(k_y/k_x)$ ,  $\theta' = \arctg(k_y/q_x)$ ,  $s = \text{sgn}(E)$ ,  $s' = \text{sgn}(E - V_0)$ . Коэффициент прохождения  $t$ , коэффициент отражения  $r$  и промежуточные коэффициенты  $a$  и  $b$  должны быть определены из граничных условий - как и для обычного УШ, решение должно оставаться непрерывным на границах прямоугольного барьера:

$$\begin{cases} 1 + r = a + b \\ s(e^{i\theta} + r e^{i(\pi-\theta)}) = s'(a e^{i\theta'} + b e^{i(\pi-\theta')}) \\ a e^{iq_x D} + b e^{-iq_x D} = t \\ s'(a e^{i\theta' + iq_x D} + b e^{i(\pi-\theta') - iq_x D}) = s t e^{i\theta} \end{cases}$$

Решая эту систему уравнений, получаем коэффициент прохождения

$$T = |t|^2 = \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \theta'}{(\cos \theta \cos \theta' \cos q_x D)^2 + \sin^2 q_x D (s s' - \sin \theta \sin \theta')^2}.$$

В частности, при нормальном падении  $k_y = 0$ , поэтому  $\theta = \theta' = 0$ , откуда получаем парадокс Клейна:  $T \equiv 1$ , т.е. безмассовые частицы, описываемые уравнением Дирака, проходят через потенциальный барьер без отражения. Это объясняет высокую подвижность электронов в пленке графене даже при наличии посторонних примесей на ее поверхности.

#### § 04 Уровни Ландау в графене

Рассмотрим движение электронов в графене в присутствии постоянного магнитного поля. Как известно, для учета магнитного поля следует сделать замену  $\hat{p} \rightarrow \hat{p} - e\hat{A}/c$ . Подставляя векторный потенциал для постоянного магнитного поле  $A = (By, 0, 0)$  в наше уравнение Дирака, получаем:

$$\begin{pmatrix} 0 & -i\hbar v_F \partial_x - \hbar v_F \partial_y + eByv_F/c \\ -i\hbar v_F \partial_x + \hbar v_F \partial_y + eByv_F/c & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$$

Искать решение будем в виде  $c_j(x, y) = e^{ikx} \psi_j(y)$ :

$$\begin{cases} (\hbar v_F k + eByv_F/c - \hbar v_F \partial_y) \psi_B = E \psi_A \\ (\hbar v_F k + eByv_F/c + \hbar v_F \partial_y) \psi_A = E \psi_B \end{cases}$$

Подставляя  $\psi_B$  из одного уравнения в другое, получаем уравнение гармонического осциллятора:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_A}{\partial y^2} + \frac{1}{2} \left( \frac{eB}{\hbar c} y + k \right)^2 \psi_A = \frac{1}{2} \left( \frac{E^2}{\hbar^2 v_F^2} + \frac{eB}{\hbar c} \right) \psi_A,$$

откуда выражение для энергии уровней Ландау  $E = \pm \sqrt{2\hbar v_F^2 eBn/c}$ , где  $n$  - любое целое число.

В отличие от уровней Ландау обычного двумерного электронного газа, в графене энергия пропорциональна корню из номера уровня, а  $1/2$  в ней отсутствует - поэтому существует уровень с нулевым значением энергии. Эти особенности уровней Ландау могут проявляться в различных эффектах, связанных с наличием магнитного поля. Например, измерение Холловской проводимости в графене в виде  $\rho_{xy} = (4e^2/h)(n+1/2)$  стало одним из первых доказательств безмассового поведения электронов проводимости в графене. Отметим, что благодаря аномально большой величине энергии уровней Ландау в графене квантовый эффект Холла в нем можно наблюдать даже при комнатной температуре.

