

Вопрос по выбору

“Получение графена и его физические свойства”

Елесин Леонид Б02- 927н

План

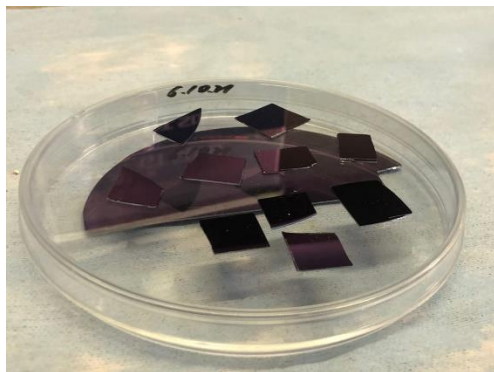
1. Кристаллическая решетка графена
2. Получение графена (эксперимент)
3. Уравнение Шредингера
4. Зонная структура графена
5. Линейный спектр
6. Обсуждение результатов
7. Приложение

1. Получение графена методом механической эксфолиации

Графен является двумерным материалом, состоящим из одного слоя атомов углерода (т.н. аллотропная модификация углерода). За новаторские эксперименты по исследованию графена в 2010 Константин Новосёлов и Андрей Гейм получили нобелевскую премию по физике. Метод получения такого материала основывается на том, что графит можно рассматривать как стопку листов графена, которые относительно слабо связаны между собой силами Ван-дер Ваальса (но в то же время межатомные силы внутри слоя довольно сильные).

Алгоритм получения графена методом механического отслаивания:

1. Нарезать кремниевые подложки



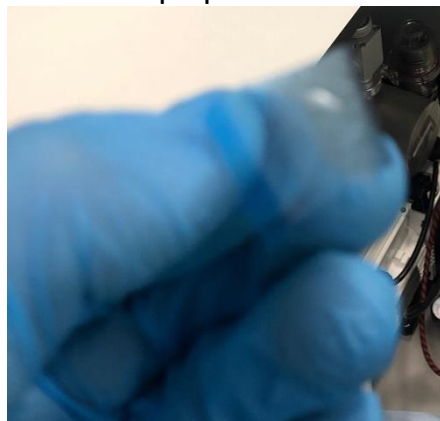
2. Промыть подложки (изопропанолом, ацетоном, дистиллированной водой)



3. Высушить и обработать в плазменном шкафу



4. Нанести графит скотч



5. Нанести скотч с графитом на подложку, предварительно её прогреть. После этого опять прогреть на плитке.



6. Отделить скотч

7. Найти графен при помощи микроскопа, убедиться в монослойности на Рамановском спектрометре или атомно-силовом микроскопе

Первичный поиск графена на подложке, после процедуры эксфолиации, осуществляется при помощи обычного микроскопа.

Дальше, чтобы убедиться в монослойности полученного материала нужно проводить анализ при помощи АСМ или Рамановской спектроскопии. Ширина монослоя графена $h = 0.345 \text{ \AA}$.

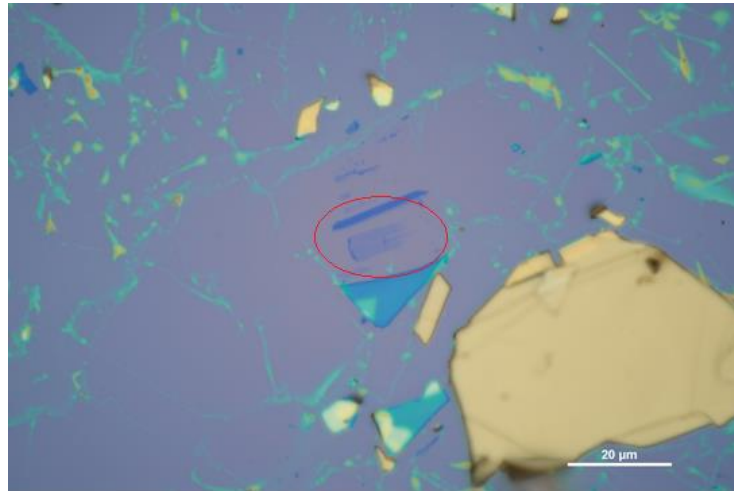


Рисунок 1. Графен на кремниевой подложке



Рисунок 2. Изображение графена в АСМ

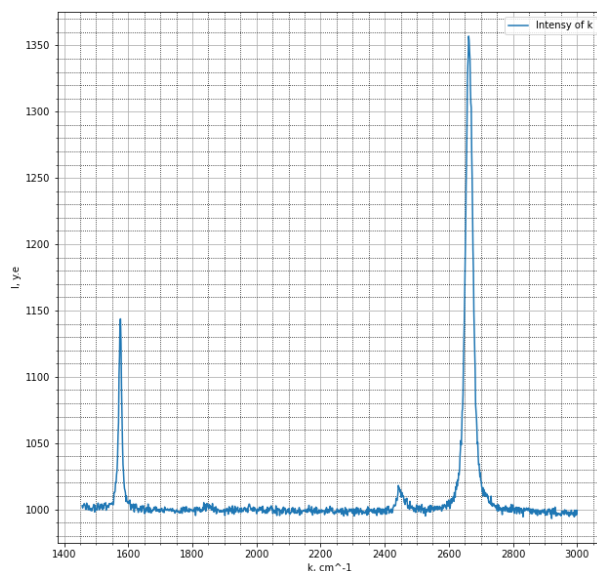


Рисунок 3. Спектр комбинационного рассеивания

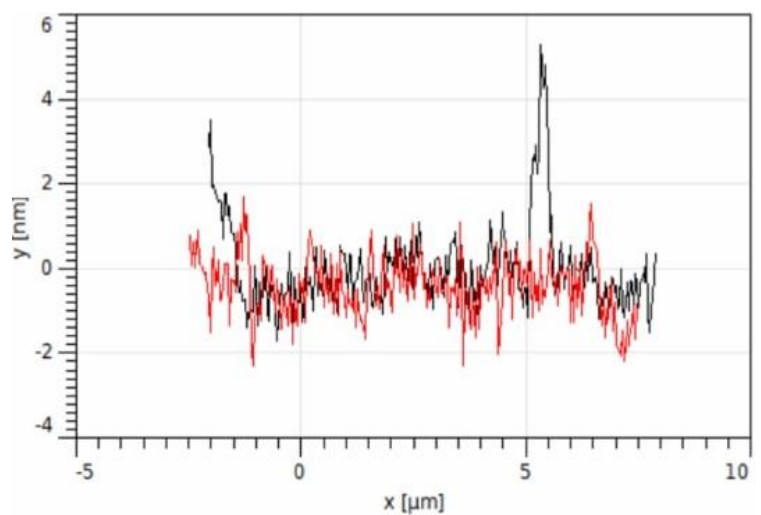
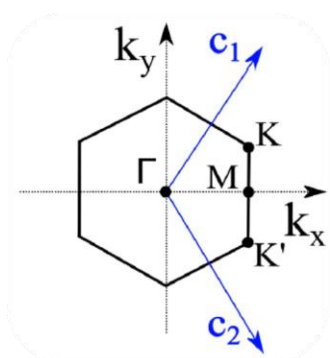


Рисунок 4. Профиль высот в АСМ

II. Кристаллическая решетка графена

Кристаллическая решетка графена выглядит как гексагональная структура в виде пчелиных сот. Каждый атом связан с тремя соседями. Главное, что можно сказать о такой решетке, что это *кристаллическая решетка* в 2D, которая не является решеткой Браве, она состоит из двух подрешеток А и В, которые, в свою очередь, являются треугольными решетками Браве, то есть каждый элемент подрешетки может быть получен как трансляции одного элемента в заданном базисе:

$$\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \quad (0)$$



где n_i любые целые числа. Легко видеть, что для описания такой решетки недостаточно одного базиса, поскольку существует два вида атомов, с точки зрения которых, решетка выглядит “по-разному”.

В пространстве импульсов решетка, естественно, тоже гексагональная. Точки К, К', М, Γ *первой зоны Бриллюэна* называются точками высокой симметрии.

Рисунок 5. Первая зона Бриллюэна графена

Приведем основные характеристики кристаллической и обратной решеток:

$a_0, \text{\AA}$	1.42
$a_{1,2}$	$\frac{a}{2}(\sqrt{3}, \pm 1)$
a	$\sqrt{3}a_0$
b_1	$\frac{a_0}{2}(0, -1)$
$b_{2,3}$	$\frac{a_0}{2}(\sqrt{3}, \pm 1)$
$c_{1,2}$	$\frac{2\pi}{3a}(\sqrt{3}, \pm 1)$

Таблица 1. Основные характеристики

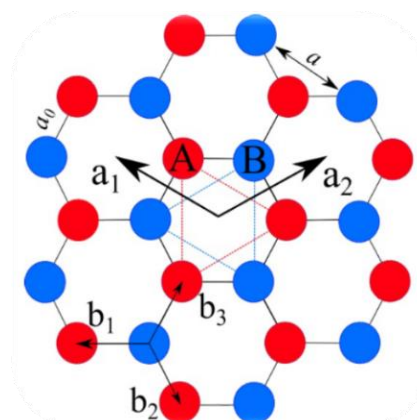


Рисунок 6. Кристаллическая решетка графена

III. Уравнение Шрёдингера

Запишем волновую функцию электрона в поле *одного ядра*:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(r) + V(r)\phi(r) = E\phi(r) \quad (1)$$

где $V(r)$ – потенциал одного ядра, $\phi(r)$ – решение уравнения Шредингера для электрона в поле одного ядра. Тогда решения УШ для *одной* подрешетки (периодического потенциала в 2D), будто второй нет, и одного электрона, связанного со всеми ядрами этой подрешетки, можно найти по *теореме Блоха*:

$$\varphi_A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_A} e^{i(\vec{k}\vec{R}_A)} \phi(\vec{r} - \vec{R}_A) \quad (2)$$

$$\varphi_B = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_B} e^{i(\vec{k}\vec{R}_B)} \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) \quad (3)$$

Где \sqrt{N} – нормировочный множитель пропорциональный количеству элементарных ячеек.

Тогда исходя из принципа суперпозиции волновую функцию электрона, связанного со всеми ядрами, можно представить как вектор

$$\psi = C_A \varphi_A + C_B \varphi_B \quad (5)$$

что является решением УШ в общем потенциале:

$$W(\vec{r}) = \sum_{A,B} (V(\vec{r} - \vec{R}_A) + V(\vec{r} - \vec{R}_B)) \quad (6)$$

Подставляя нашу ВФ в УШ с полным потенциалом, получим систему:

$$H_{AA}C_A + H_{AB}C_B = EC_A \quad (7)$$

$$H_{BA}C_A + H_{BB}C_B = EC_B \quad (8)$$

Из таких соображений:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (9)$$

$$\langle \varphi_A | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \varphi_A | E | C_A \varphi_A + C_B \varphi_B \rangle = EC_A \quad (10)$$

$$C_A \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_A \rangle + C_B \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_B \rangle = EC_A \quad (11)$$

Аналогично:

$$C_A \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_A \rangle + C_B \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_B \rangle = EC_B \quad (12)$$

То есть приходим к *матричному* УШ, где элементы матрицы соответственно:

$$H_{AA} = \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_A \rangle \quad (13)$$

$$H_{BB} = \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_B \rangle \quad (14)$$

$$H_{AB} = \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_B \rangle \quad (15)$$

$$H_{BA} = \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_A \rangle \quad (16)$$

Тогда решая матричное уравнение, получим:

$$E = H_{AA} \pm |H_{AB}| \quad (17)$$

Далее расписываем матричные элементы:

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{\bar{R}_A, \bar{R}_{A'}} e^{i\bar{k}(\bar{R}_A - \bar{R}_{A'})} \int \phi^*(\bar{r} - \bar{R}_A) \hat{H} \phi(\bar{r} - \bar{R}_A) d^3\bar{r} \quad (18)$$

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{\bar{R}_A, \bar{R}_B} e^{i\bar{k}(\bar{R}_A - \bar{R}_B)} \int \phi^*(\bar{r} - \bar{R}_B) \hat{H} \phi(\bar{r} - \bar{R}_A) d^3\bar{r} \quad (19)$$

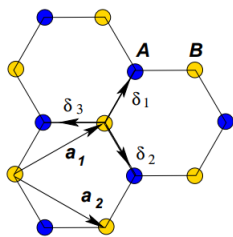
Решаем методом сильной связи, который позволяет несколько упростить интеграл перекрытия, смысл его в том, что мы пренебрегаем взаимодействием связанного электрона с атомами которые дальше ближайших соседей:

$$H_{AA} \approx 0 \quad (20)$$

Формула (20) выполняется из численных расчетов интегралов перекрытия для графена.

$$H_{AB} \approx (e^{i\bar{k}\bar{\delta}_1} + e^{i\bar{k}\bar{\delta}_2} + e^{i\bar{k}\bar{\delta}_3})\gamma_0 \quad (21)$$

$$\gamma_0 = \int \phi^*(\bar{r} - \bar{\delta}_1) (W(\bar{r}) - V(\bar{r})) \phi(\bar{r}) d^3\bar{r} \approx 2.8 \text{ эВ} \quad (22)$$



Отметим, что для атомов углерода в графене потенциал можно, например, представить как псевдопотенциал водородоподобного атома, в общем численное значение сильно на физику не повлияет.

Рисунок 7. Ближайшие соседи

IV. Зонная структура графена

В итоге получим желанное дисперсионное соотношение, исходя из (17), (20), (21) и (22):

$$E \approx \pm \gamma_0 \sqrt{3 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a_0 k_x\right) \cos\left(\frac{3}{2} a_0 k_y\right) + 2 \cos(\sqrt{3} a_0 k_y)} \quad (*)$$

Заметим, что тут нет симметрии относительно x и y , поскольку это не равнозначные направления. Корень, который “лианезирует” спектр, появляется вследствие взятия модуля матричного элемента гамильтониана.

Найдем минимум этой функции, и оказывается, что он равен 0 в точках:

$$K = \left(0, \frac{4\pi}{3a}\right) \quad (22)$$

$$K' = \left(0, -\frac{4\pi}{3a}\right) \quad (23)$$

То есть в точности в углах шестиугольника первой зоны Бриллюэна.

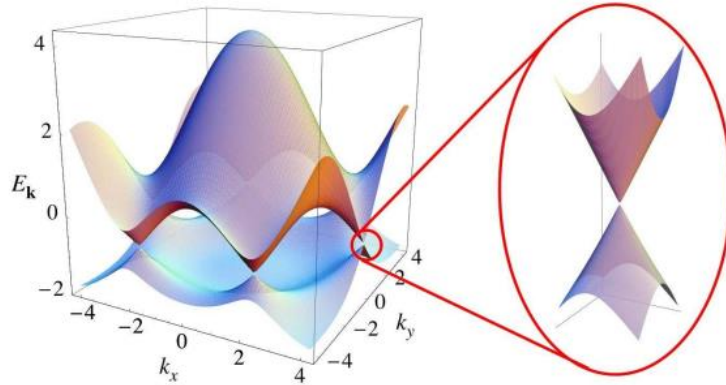


Рисунок 8. Спектр электрона

V. Линейный спектр

Проанализируем более подробно спектр в точках минимума, разложив в ряд Тейлора около K или K' :

$$\bar{k} = \bar{K} + \bar{q} \quad (24)$$

где $|\bar{q}| \ll |\bar{K}|$. Получим:

$$E \approx \pm \hbar v_F |\bar{q}| \quad (**)$$

где $v_F = 3a\gamma_0/2 \approx 10^6$ м/с. Эффективная масса частиц с таким спектром равна 0, и в целом линейность энергии по импульсу говорит о том, что частицы могут двигаться в графене с релятивистскими скоростями.

Обсуждение результатов

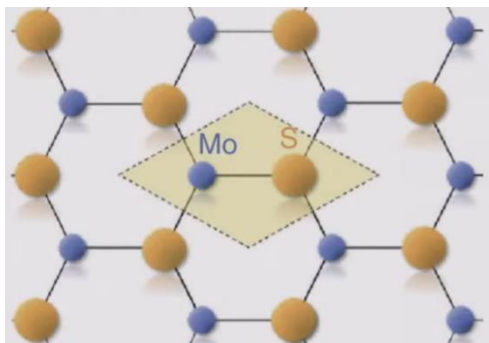


Рисунок 9. Кристаллическая решетка MoS

Главный результат, который мы получили, это то, что спектр в точках соприкосновения зоны проводимости с валентной зоной линейен. И это является следствием некоторой нетривиальной симметрии решетки: наличие идентичных подрешеток, что ведет к “симметричному” гамильтониану, который можно представить через матрицы Паули. Например, если нарушить симметрию и сделать подрешетки из разных элементов (например дисульфид молибдена MoS), то спектр перестает быть линейным, а также появляется запрещенная зона, что само по себе иногда полезно. Отметим, что линейный спектр встречается и в 3D материалах, например полуметаллы Вейля, у них эффективный гамильтониан очень похож на гамильтониан графена, однако содержит все три матрицы Паули. Сам факт того, что спектр становится линейным у такой относительно простой системы как графен очень ценно, поскольку в такой системе мы можем изучать *релятивистские* или *квазирелятивистские* эффекты, например необычный квантовый эффект холла. Также, Гамильтониан вблизи Дираковских точек приобретает вид матричного гамильтониана Дирака, однако не из-за наличия спина у электронов, а из-за наличия двух подрешеток, иногда это называют псевдоспином. В приложениях графен активно используется благодаря высокой подвижности электронов в нем, что позволяет его использовать в различной электронике (напр. транзисторы на основе графена), фотодетекторах (из-за возможности уменьшить время отклика), что в целом открывает путь к оптоэлектронике. Например, для меди при комнатной температуре подвижность электронов составляет $30-50 \text{ см}^2/\text{В}^*\text{с}$, для кремния $1400 \text{ см}^2/\text{В}^*\text{с}$ а для графена может достигать $250\,000 \text{ см}^2/\text{В}^*\text{с}$. Из парадокса Клейна также следует, что при наличии примесей на поверхности графена, проводимость и подвижность электронов не сильно пострадает. Корневое квантование энергии в магнитном поле связано с линейным законом дисперсии.

Источники

1. Wallace, P.R. (1947). "The Band Theory of Graphite". Physical Review
2. Applications of Quantum Mechanics University of Cambridge Part II Mathematical Tripos
3. <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
4. http://qopt.org/speckurs/condmat/condmat_graphene.pdf
5. <https://www.youtube.com/watch?v=ikvljrLa9VU&t=1814s>
6. <https://arxiv.org/pdf/0709.1163.pdf>

Приложение

Аналог уравнения Дирака в графене

Вернемся к нашему гамильтониану (13)-(16) и проанализируем его вид вблизи Дираковских точек:

$$\begin{pmatrix} 0 & H_{AB}(k) \\ H_{BA}(k) & 0 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = E(k) \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \quad (25)$$

где

$$H_{AB} \approx (e^{i\bar{k}\bar{\delta}_1} + e^{i\bar{k}\bar{\delta}_2} + e^{i\bar{k}\bar{\delta}_3})\gamma_0 \quad (26)$$

Подставив $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$, получим гамильтониан вида:

$$H_{AB} \approx \hbar v_F (iq_x - q_y) \quad (27)$$

То есть

$$H = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & iq_x - q_y \\ -iq_x - q_y & 0 \end{pmatrix} = -\hbar v_F (q_x \sigma^y + q_y \sigma^x) \quad (28)$$

Но это гамильтониан Дирака для безмассовых частиц в 2D. Если изначально повернуть базис на 90° получим более красивый вид:

$$H = \hbar v_F \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (29)$$

Интересно, что уравнение Дирака получает матричную структуру из-за наличия спина у электрона, а в нашей задаче из-за наличия двух подрешеток, иногда это называют *псевдоспином*.

Уровни Ландау в графене

Рассмотрим графен с приложенным магнитным полем вдоль оси Z. При наличии магнитного поля:

$$\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q} - \frac{e}{c\hbar} \mathbf{A} \quad (30)$$

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} \quad (31)$$

$$l_B = \sqrt{\frac{\hbar c}{|eB|}} \quad (32)$$

Возведём (29) в квадрат и получим:

$$H^2 = (\hbar v_f)^2 (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q})^2 = (\hbar v_f)^2 [q_x^2 + q_y^2 - \sigma_z l_B^{-2}] \quad (33)$$

Для него собственные значения возводятся в квадрат, а собственные функции не поменяются. Для гамильтониана, зависящего от импульсов квадратично, мы знаем из решения для уровней Ландау, но поскольку наш гамильтониан по импульсу линеен, нужно взять корень из известного спектра (т. к. собственные значения для него возведены в квадрат). Впервые данный спектр был измерен в 2009 году. Примечательно, что есть уровень $n = 0$.

$$E_n = \pm \sqrt{2n} \frac{\hbar v_F}{l_B} \quad (***)$$

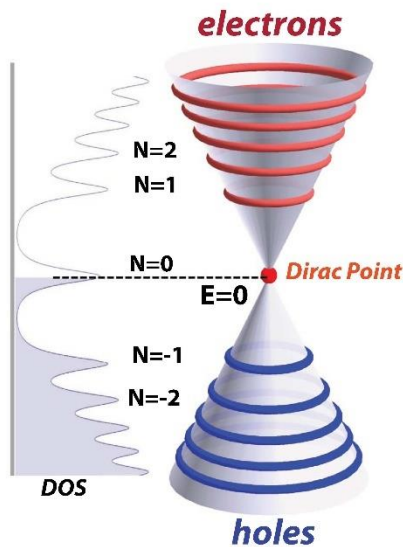


Рисунок 10. Спектр уровней Ландау в графене

Парадокс Клейна в графене

Решение уравнения (25) с учетом (29) имеет вид:

$$C = \frac{e^{ikr}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\theta} \end{pmatrix} \quad (34)$$

$$\theta = \arctg \left(\frac{k_y}{k_x} \right) \quad (35)$$

Рассмотрим электрон, налетающий на потенциальный барьер в графене:

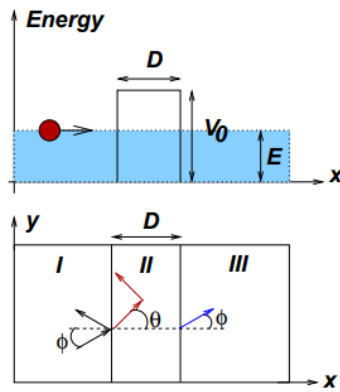


Рисунок 11. Электрон в графене налетает на потенциальный барьер

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

$$C_I = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ S e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{ik_x x + ik_y y} + \frac{r}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ S e^{i(\pi - \theta)} \end{pmatrix} e^{-ik_x x + ik_y y} \quad (36)$$

$$C_{II} = \frac{a}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ S' e^{i\theta'} \end{pmatrix} e^{iq_x x + ik_y y} + \frac{b}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ S' e^{i(\pi - \theta')} \end{pmatrix} e^{-iq_x x + ik_y y} \quad (37)$$

$$C_{III} = \frac{t}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ S e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{ik_x(x-D) + ik_y y} \quad (38)$$

Где

$$\theta' = \arctg \left(\frac{k_y}{q_x} \right) \quad (39)$$

$$S = \text{sgn}(E) \quad (40)$$

$$S' = \text{sgn}(E - V_0) \quad (41)$$

$$q_x = \sqrt{\frac{(V_0 - E)^2}{\hbar^2 v_F^2} - k_y^2}$$

Запишем граничные условия:

$$1 + r = a + b \quad (42)$$

$$S(e^{i\theta} + re^{i(\theta-\pi)}) = S'(ae^{i\theta'} + be^{i(\pi-\theta')}) \quad (43)$$

$$ae^{iq_x D} + be^{-iq_x D} = t \quad (44)$$

$$S'(ae^{i\theta'+iq_x D} + be^{i(\pi-\theta')-iq_x D}) = Ste^{i\theta} \quad (45)$$

В отличие от УШ нам интересует непрерывность волновых функций, но не их производных.

Решая систему, получаем коэффициент прохождения:

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

Если рассмотреть случай $k_y = 0$, $\theta = \theta' = 0$, получим так называемый *парадокс Клейна*, который заключается в туннелировании релятивистской частицы без рассеяния и экспоненциального затухания через потенциальный барьер любой высоты:

$$T \equiv 1 \quad (46)$$

То есть безмассовые частицы в графене, описываемые уравнением

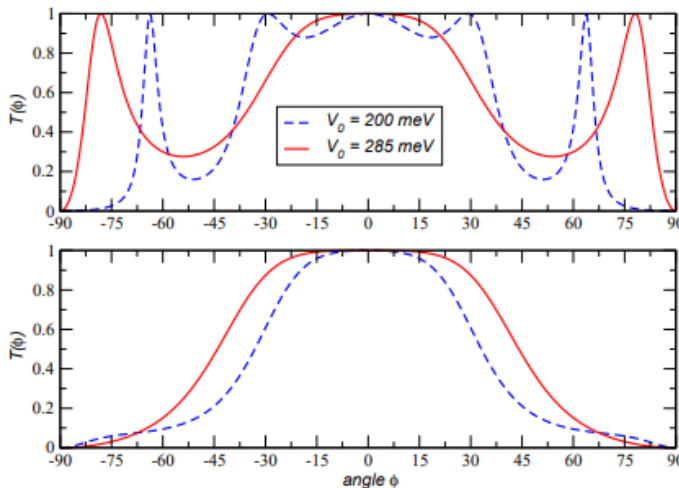


Рисунок 12. Коэффициент прохождения от угла для разных высот и толщин ямы

Дирака, проходят через потенциальный барьер без отражения, падая под прямым углом. Это объясняет высокую подвижность электронов даже при наличии примесей на поверхности. В обычных же материалах, будет также отражение, а при

бесконечно большой высоте барьера, экспоненциальное

затухание прошедшей волны.