

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Фізичний факультет

Вступ до фізики одношарового графену

Київ 2017

УДК 535.24; 535.34; 535.37

ББК 22.37я73

Андреев В.О., Губанов В.О.

Вступ до фізики одношарового графену: Навчальний посібник. –К. 2017, 59 с

Викладено основоположні питання фізики одношарового графену. Розглянуто питання про походження та опис геометричної структури, π - електронних зон, фононних гілок, магнітних та оптичних властивостей графену.

Для студентів, аспірантів, викладачів, наукових співробітників

Рецензенти:

чл .- кор. НАН України, доктор фіз – мат. наук, проф. Сугаков В.Й.,
(Інститут ядерних досліджень НАН України), доктор фіз – мат. наук, проф.
Жданов В.І.,(Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

Затверджено
Вченою радою
фізичного факультету
(протокол № від
2017 року)

ЗМІСТ	4
ПЕРЕДМОВА	5
Розділ 1. Структура графену та його просторова симетрія	5
1.1. Стандартне представлення елементарної комірки та комірки Вігнера-Зейтца	5
1.2. Обернена ґратка та перша зона Брилюена у стандартному представленні	9
Розділ 2. Енергетичні зони електронів графену	12
2.1. SP_2 Гібридизація електронних орбіталей атому вуглецю та структура π - електронних зон графену	12
2.2. Оцінка структури π - електронних зон графену поблизу «точок Дірака», у наближенні «сильного зв'язку»	16
2.3. Спектр π - електронних зон графену поблизу точок Дірака у наближенні «найближчих сусідів»	22
2.4. «Спінорне представлення» рівняння для визначення π - електронних зон графену поблизу точок Дірака	24
2. 5. Можливість керування кількістю електронів та положенням рівня Фермі π -електронів графену	26
Розділ 3. Магнітні властивості графену	29
3.1. Циклотронний резонанс	29
3.2. Енергетичний спектр носіїв струму у графені при наявності магнітного поля та пов'язані з ним ефекти	32
Розділ 4. Теоретико - груповий аналіз π - електронних зон та коливань ґратки одношарового графену	39
Розділ 5. Дисперсія електрон-фононних резонансів в одношаровому графені та її прояв в мікрораманівському розсіянні світла	49
Література	58

ПЕРЕДМОВА

Нещодавно, у 2010 році, Андрію Гейму та Костянтину Новосьолову була присуджена Нобелівська премія «За новаторські експерименти, щодо дослідження двовимірного матеріалу графену». Цей новітній матеріал має перспективи, щодо його практичного застосування у різноманітних приладах.

Завдяки відносно простій симетрії, одношаровий графен являє собою одну з найпростіших систем для аналізу якої можна застосовувати методи квантової фізики твердого тіла. При цьому, можна отримати теоретичні результати у аналітичній формі і порівняти їх з експериментальними даними. Така можливість є унікальною. Її можна віднести до «цеглинок» квантової теорії, таких як «атом водню», «молекула водню», «кристал кубічної симетрії». Т. ч. ознайомлення з застосуванням методів квантової фізики твердого тіла та теорії груп до цієї системи може бути корисним для студентів та аспірантів, які спеціалізуються у цій галузі.

На цей час, щодо фізики графену, існують популярні та оглядові статті та декілька монографій (наприклад [1–3]). Для студентів та аспірантів ці джерела можуть бути недоступними, або «складними до розуміння».

Даний Посібник має метою, певною мірою, заповнити цей пробіл. У посібнику головний акцент робиться на обґрунтуванні найпростішої моделі для опису властивостей одношарового графену і їх зв'язку з його симетрією, а також на результатах деяких експериментів, які підтверджують застосовність моделі одношарового графену.

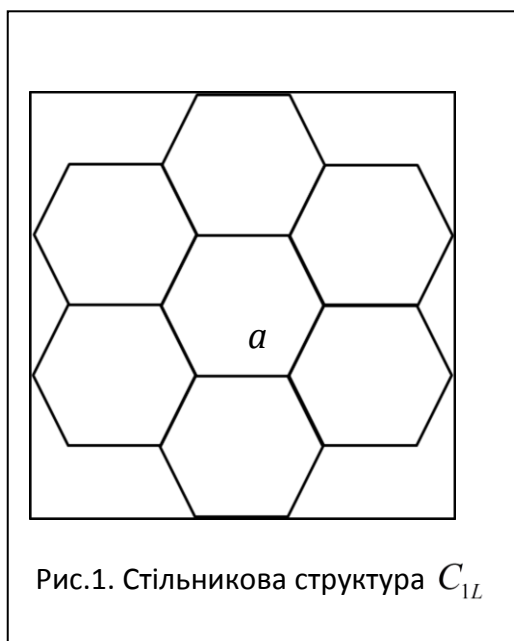
Маємо надію, що цей Посібник буде корисним для наукових співробітників, студентів та аспірантів, які застосовують методи квантової фізики твердого тіла.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРА ГРАФЕНУ ТА ЙОГО ПРОСТОРОВА СИМЕТРІЯ

1.1. Стандартне представлення елементарної комірки та комірки Вігнера-Зейтца.

Одношаровий графен C_{1L} ¹ (графеновий шар або вуглецевий моношар кристала графіту) – плоска двоперіодична² наноструктура (двоперіодичний кристал або нескінченна двоперіодична макромолекула³), яка утворюється повторенням у площині правильних шестикутників – гексагонів зі



стороною a з атомами вуглецю C , що розміщені в їх вершинах (Рис.1.).

Атоми C цієї наноструктури, яка є однією із алотропних структурних форм вуглецю, знаходяться у стані sp^2 -гібридизації і з'єднані σ – та π – зв'язками у плоску стільникову нескінченну диперіодичну структуру з гексагональною просторовою ґраткою. Найменшим за площею елементом, який повторюється у площині графену, є елементарний правильний шестикутник зі стороною a і площею

$$S = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2. \text{ Його вершини належать}$$

одночасно трьом елементарним шестикутникам. Тому тривимірна диперіодична елементарна комірка такої просторової ґратки повинна мати площу перерізу S площиною, що проходить через центри атомів

¹ Для позначення одношарового графену зручно використовувати символ C_{1L} , де індекс $1L$ вказує, що атоми вуглецю належать лише одному шару (layer) і періодично розміщені тільки в одній площині.

² Періодична в напрямках двох неколінеарних базисних векторів або векторів основних трансляцій \vec{a}_1 \vec{a}_2 ($|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$), напрямки яких утворюють кут $\alpha = 2\pi/3$.

³ Термін “макромолекула” є зручним для введення потрібного в подальшому терміну “макромолекулярний клас”, споріднений терміну “кристалічний клас”, кожний з яких визначається точковою групою симетрії еквівалентних напрямків в просторових ґратках, за якою класифікуються фізичні властивості відповідних структур.

вуглецевого моношару, і містити 2 кристалографічно нееквівалентних атоми C ($\sigma = \frac{6}{3} = 2$).

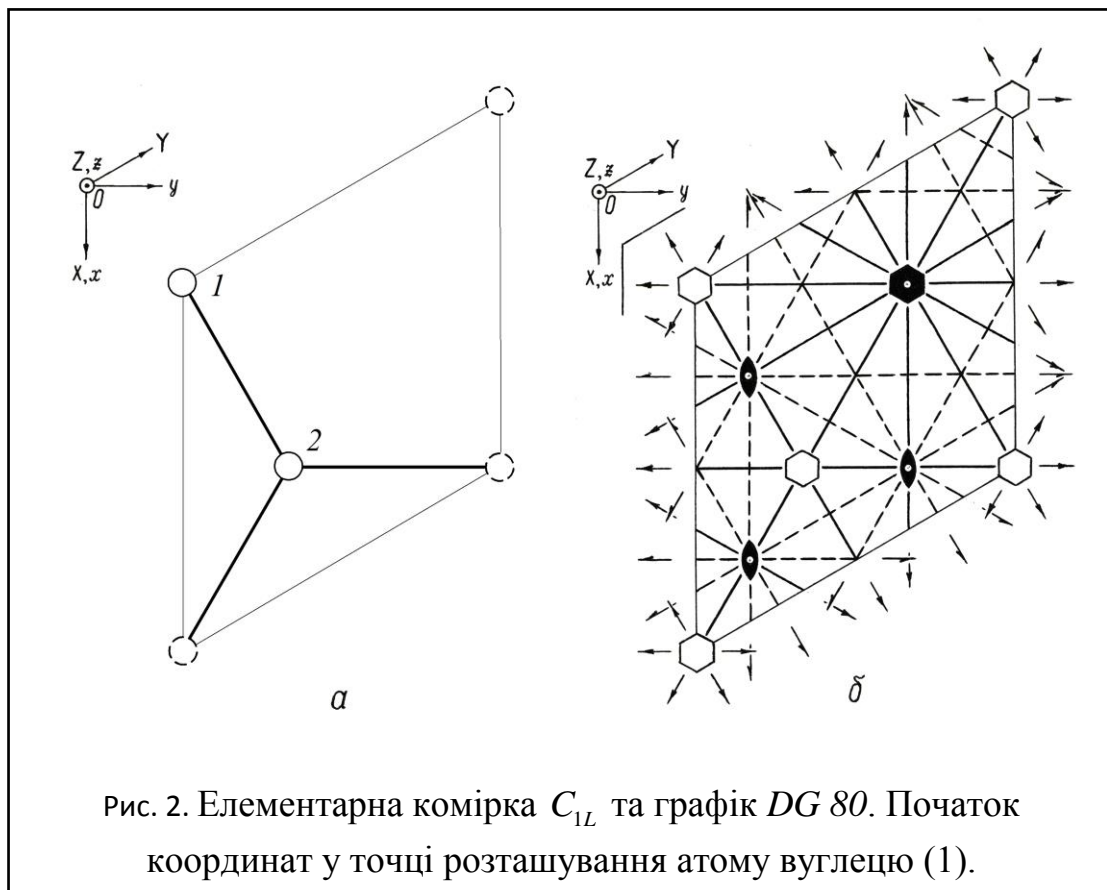
До отримання зразків графену, у первинних роботах [4,5], C_{1L} розглядали, як одноатомний шар кристалу графіту, який є однією із алотропних структурних форм вуглецю. Його симетрія характеризується сімморфною диперіодичною просторовою групою

$$DG\ 80 [P \frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} (P6/m2/m2/m) \hat{=} P6/mmm] [6],$$

графік якої співпадає з графіком триперіодичної просторової групи

$$D_{6h}^1 (P \frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} \text{ або } P6/mmm).$$

Початок координат та базові вектори просторової ґратки не можна визначити однозначно [7,8]. Від вибору залежить графік просторової групи, на якому показують симетрію певних точок елементарної комірки. Два такі вибори зображення структури C_{1L} , показані на Рис. 2. та Рис. 3.



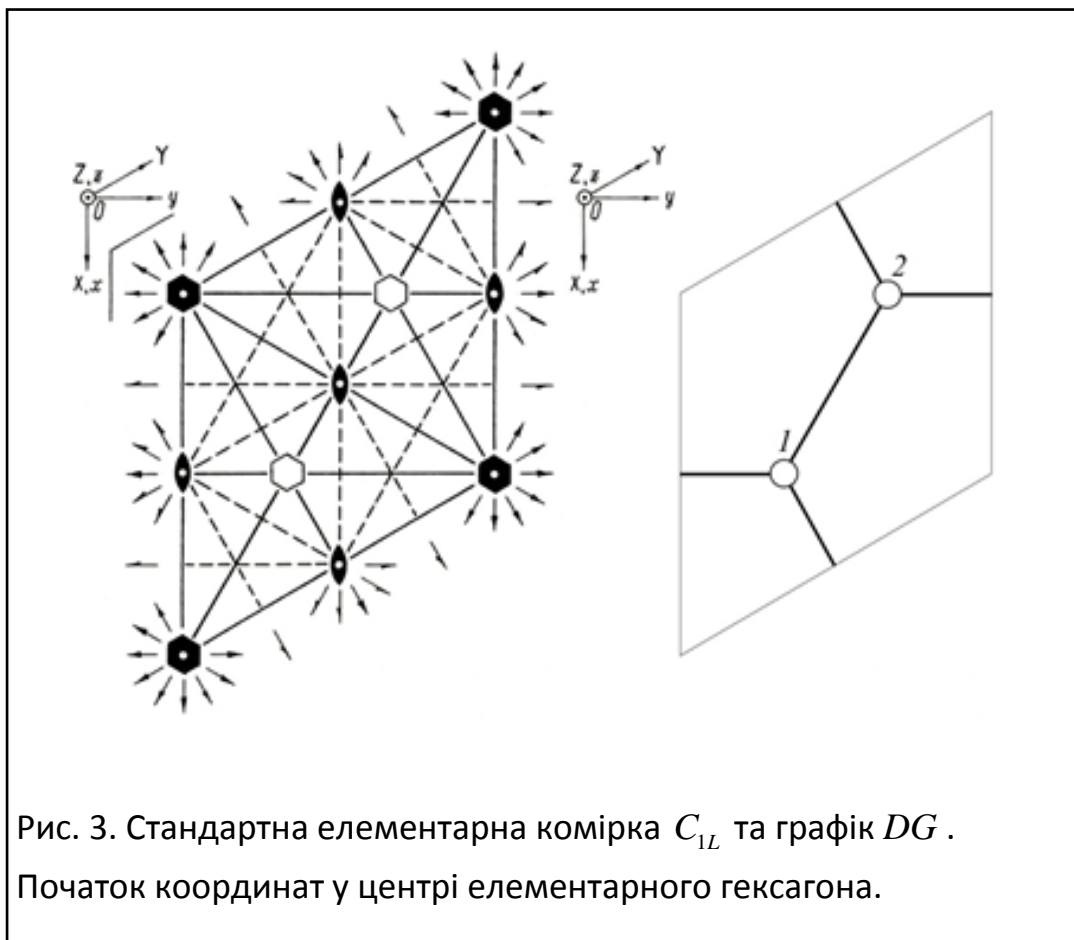


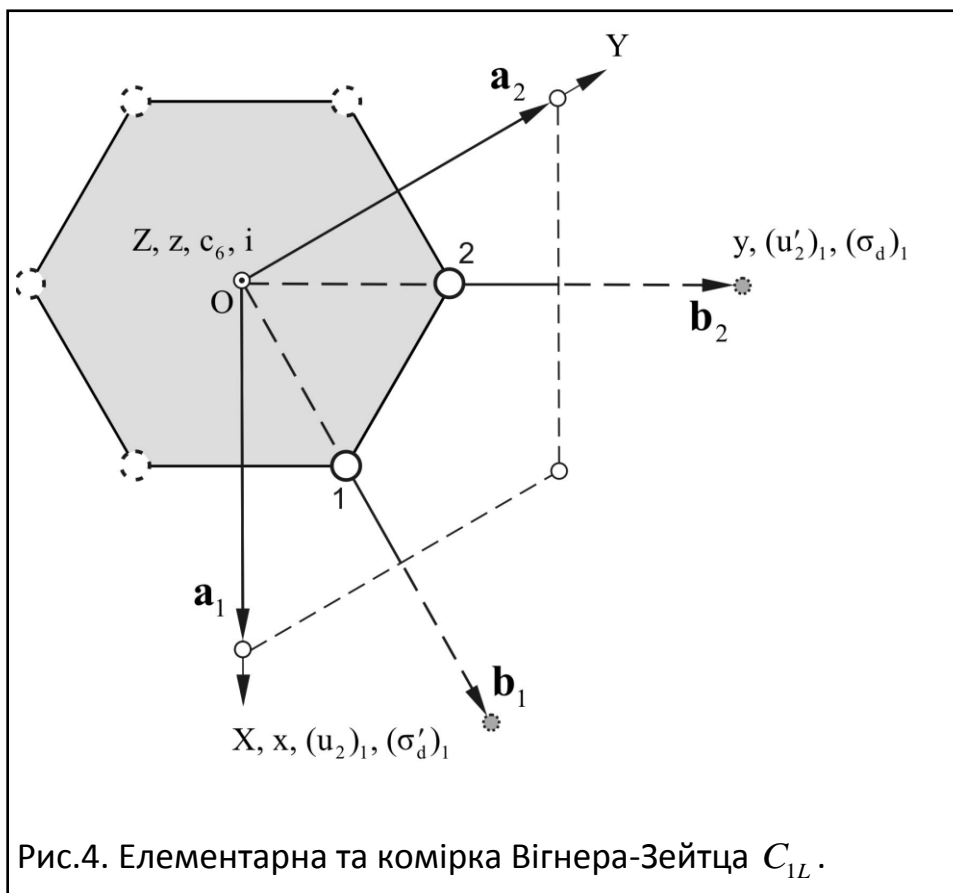
Рис. 3. Стандартна елементарна комірка C_{1L} та графік DG .
Початок координат у центрі елементарного гексагона.

Обі дві комірки (Рис.2. та Рис.3.) мають вигляд ромбів з гострим кутом, який дорівнює $\pi/3$, тупим кутом, який дорівнює $2\pi/3$, та довжиною сторін, яка описується виразом $\sqrt{3}a$.

Стандартний вибір початку координат та базових векторів (Рис.3.) відповідає, прийнятому у кристалографії, стандартному графіку просторової групи симетрії. Цей початок координат зміщений відносно попереднього випадку (Рис.2.) на вектор $\mathbf{l} = -\frac{2\mathbf{a}_1}{3} - \frac{\mathbf{a}_2}{3}$.

Для стандартної комірки, по відношенню до неї, твірні елементи симетрії просторової групи не містять нетривіальних трансляцій, і просторова група симетрії, вочевидь, є сімморфною.

Елементарна комірка Вігнера - Зейтца для одношарового графену у стандартному представленні зображена на Рис. 4.



У стандартному представленні комірка Вігнера - Зейтца співпадатиме з елементарним вуглецевим шестикутником. Суцільними лініями на Рис.4. схематично зображено елементарну комірку графену C_{1L} і його вектори основних трансляцій \mathbf{a}_1 і \mathbf{a}_2 , а також вказано використану при розрахунках (Розділ 4) орієнтацію її елементів симетрії в тривимірному просторі. Пунктиром зображено відповідну орієнтацію в довільному масштабі векторів оберненої ґратки \mathbf{b}_1 і \mathbf{b}_2 та положення вузлів оберненої ґратки в оберненому просторі.

Рівноважні положення атомів вуглецю у кристалічній ґратці задаються векторами:

$$\vec{R}_{n\alpha} = \vec{n} + \vec{\rho}_\alpha \quad (1.1.),$$

де

$$\vec{R}_n = \vec{n} = \sum_{j=1}^2 n_j \vec{a}_j, \quad n_j \in \mathbb{Z} \quad (1.2.)$$

- вектор, який визначає положення (початок координат) елементарної комірки, а

$$\vec{\rho}_\alpha = \vec{a}_1 + \alpha(\vec{a}_2 - \vec{a}_1)/3, \quad \alpha = 1, 2 \quad (1.3.)$$

- вектор, який визначає положення α -го атома вуглецю у елементарній комірці
- .

1.2 Обернена ґратка та перша зона Брилюена у стандартному представленні

Обернена ґратка та перша зона Брилюена у стандартному представленні зображені на Рис. 5.

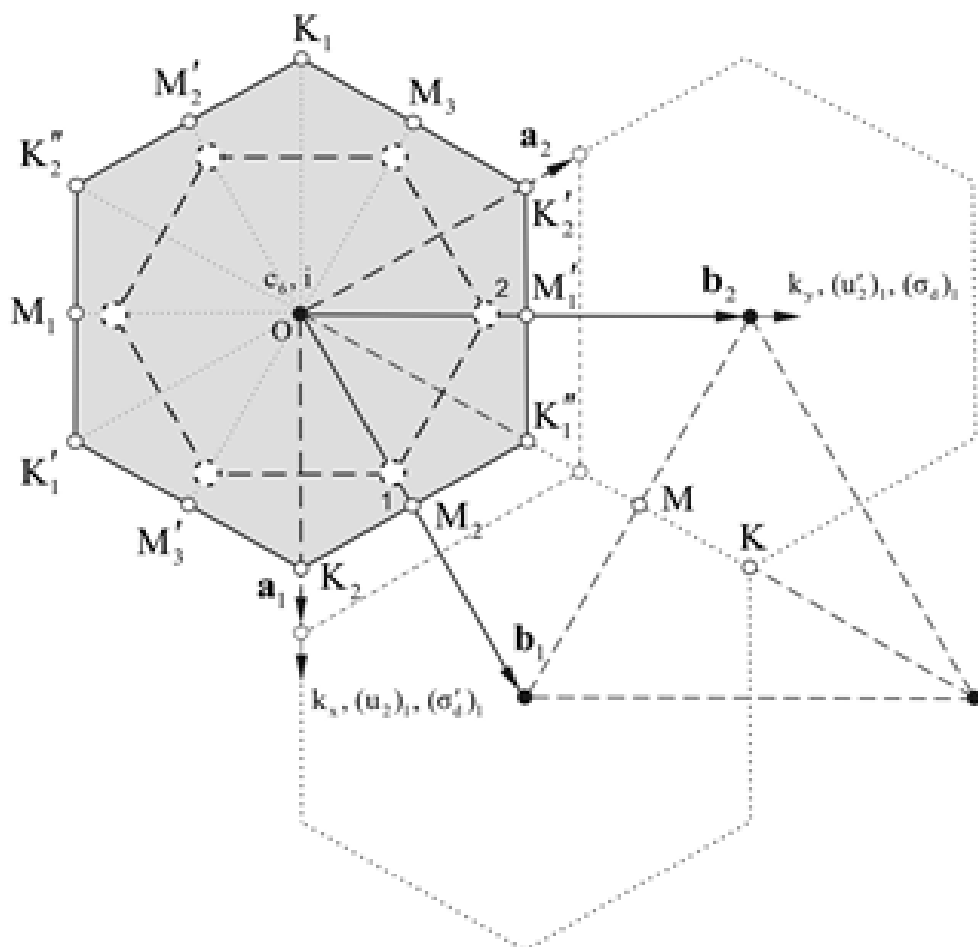


Рис. 5. Обернена ґратка та перша зона Брилюена C_{1L} .

Суцільними лініями зображено вектори оберненої ґратки (\mathbf{b}_1 і \mathbf{b}_2), а пунктиром – вектори прямої ґратки (\mathbf{a}_1 і \mathbf{a}_2). Комірки Вігнера-Зейтца C_{1L} у реальному просторі та в оберненому просторі (Перша зона Брилюена) виділені сірим фоном. Цікаво, що ці комірки повернуті одна відносно іншої на кут $\pi/2$ (або на кут 30° , зважаючи на те, що поворот на кут 60° в обох випадках є елементом симетрії). На Рис. 5. також позначені точки високої симетрії зони Брилюена графену – точки К та М. Еквівалентні точки позначені одним або двома штрихами.

Положення вузлів оберненої ґратки задаються векторами

$$\vec{K}_g = \vec{g} = \sum_{j=1}^2 g_j \vec{b}_j \quad (1.4.),$$

де $g_j \in \mathbb{Z}$.

Базові вектори оберненої ґратки \vec{b}_j визначаються співвідношеннями

$$(\vec{a}_i \vec{b}_j) = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.5.),$$

При $i \neq j$, $\vec{a}_i \perp \vec{b}_j$ (див. Рис. 4. -Рис.5.). При $i = j$,

$$(\vec{a}_j \vec{b}_j) = |\vec{a}_j| |\vec{b}_j| \cos \frac{\pi}{3} = 2\pi. \text{ Звідки випливає, що}$$

$$|\vec{b}_i| = \frac{4\pi}{|\vec{a}_j|} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \quad (1.6).$$

Для подальшого особливе значення мають координати вершин цього шестикутника, які у фізиці графену називають «точками Дірака». На Рис. 5. положення цих точок, відносно точки 0 задаються векторами

$$\vec{K}_L, \vec{K}'_L, \vec{K}''_L \quad (1.7.),$$

де $L = 1, 2$.

Ці вектори можна подати у вигляді лінійних комбінацій базових векторів оберненої ґратки, які легко знайти з геометричного розгляду Рис. 5. Але простіше використати той факт, що «найближчі сусіди» певної вершини отримуються шляхом обертання відносно точки 0, на кут $\pm\pi/3$. Якщо визначити оператор \hat{R} , який описує обертання відносно точки 0, на кут $\pi/3$, то з Рис. 5. випливає, що

$$\begin{aligned}\hat{R}\vec{b}_1 &= \vec{b}_2 \\ \hat{R}\vec{b}_1 &= \vec{b}_2 - \vec{b}_1\end{aligned}\quad (1.8).$$

Оскільки $\vec{K}_1'' = \frac{1}{3}(\vec{b}_2 + \vec{b}_1)$, то $\vec{K}_2' = \hat{R}\vec{K}_1'' = \frac{1}{3}(2\vec{b}_2 - \vec{b}_1)$, $\vec{K}_1 = \hat{R}\vec{K}_2'$ і т.

д. Застосовуючи таку процедуру легко отримати наступні вирази для векторів, які описують положення точок Дірака:

$$\vec{K}_1 = -\vec{K}_2 = \frac{1}{3}(\vec{b}_2 - 2\vec{b}_1) \quad (1.9).$$

$$\vec{K}_1' = -\vec{K}_2' = -\frac{1}{3}(2\vec{b}_2 - \vec{b}_1) = \vec{K}_1 - (\vec{b}_2 - \vec{b}_1) = -[\vec{K}_2 + (\vec{b}_2 - \vec{b}_1)]$$

$$\vec{K}_1'' = -\vec{K}_2'' = \frac{1}{3}(\vec{b}_2 + \vec{b}_1) = \vec{K}_1 + \vec{b}_1 = -(\vec{K}_2 - \vec{b}_1)$$

З співвідношень (1.9) видно, що вектори \vec{K}_L', \vec{K}_L'' можна отримати з векторів \vec{K}_L додаванням до \vec{K}_L певних векторів \vec{g} , які описують координати вузлів оберненої ґратки.

РОЗДІЛ 2

ЕНЕРГЕТИЧНІ ЗОНИ ЕЛЕКТРОНІВ ГРАФЕНУ

2.1. SP_2 Гібридизація електронних орбіталей атому вуглецю та структура π - електронних зон графену

Електронна конфігурація вільного атому вуглецю має вигляд: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Визначення електронної конфігурації відповідає припущенню, що електрони 1-ї та 2-ї оболонок рухаються у сферично симетричному полі. Якщо нехтувати ефектами спин-орбітальної взаємодії, то можна вважати, що для цих електронів зберігаються величини моменту кількості руху (L) та проекції моменту кількості руху на певну вісь (M). Для s орбіталей $L = 0$ і $M = 0$, а для p орбіталей $L = 1$ і $M = 0, \pm 1$.

Для того щоб зрозуміти, як з «кругленьких атомів» можуть утворюватися структури типу графену, потрібно взяти до уваги, що у різних сполуках атом вуглецю може мати різну валентність, наприклад, CO , CO_2 , CH_4 . Це вказує, що в процесі утворення конкретних речовин можуть приймати участь не 2 електрони з $2p$ оболонки, а 4 електрони, які можуть належати до $2s$ та $2p$ оболонок. Для пояснення анізотропії певної сполуки, яка містить атом вуглецю, часто використовують «гібридизовані орбіталі», що складаються з s орбіталі, та певної кількості ($n = 1, 2, 3$) p орбіталей. При цьому кажуть, що відбувається sp , sp^2 або sp^3 гібридизація. Гібридизовані орбіталі не відповідають стаціонарним станам вільного атому вуглецю, але за рахунок збільшення перекриття гібридизованих орбіталей з орбіталями «найближчих сусідів» загальна енергія сполуки зменшується. Т. ч. електронна конфігурація атому вуглецю залежить від того, в яку сполуку він входить [9].

Покажемо, що структуру графену можна пояснити саме sp^2 гібридизацією електронів другої оболонки.

Якщо вважати атом вуглецю «водневоподібним», то (без врахування спінових станів), хвильові функції електрону на 2-й оболонці матимуть вигляд [9]:

$$\psi_{2,L,M}(\vec{r}) = f_{2,L}(r) Y_{LM}(\theta, \varphi),$$

де $Y_{LM}(\theta, \varphi)$ - сферичні функції [10], r, θ, φ - сферичні координати електрону. Якщо використати явний вигляд $Y_{LM}(\theta, \varphi)$, то хвильові функції електрону на 2-й оболонці можна подати у наступній формі:

$$S(\vec{r}) = \psi_{2,0,0}(\vec{r}) = f_{2,0}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) = f_0(r) \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$P_{\pm 1} = \psi_{2,1,\pm 1}(\vec{r}) = f_{2,1}(r) Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = f_1(r) \left(\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \right)$$

$$P_0 = \psi_{2,1,0}(\vec{r}) = f_{2,0}(r) Y_{1,0}(\theta, \varphi) = f_1(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

S функції є дійсними і сферично симетричними і описують стан з рівнем енергії $\varepsilon_S = \varepsilon_{2S}$.

Функції P_M , $M=0, \pm 1$ описують вироджені по енергії стани, тобто положення рівня енергій $\varepsilon_{PM} = \varepsilon_P$ і не залежить від індексу M . Нормовані лінійні комбінації цих функцій типу $\psi = \sum_M a_M P_M$, при $\langle \psi | \psi \rangle = \sum_M |a_M|^2 = 1$ також відповідатимуть станам, які з тим самим значенням енергії ε_P . Т. ч. можна ввести до розгляду дійсні функції

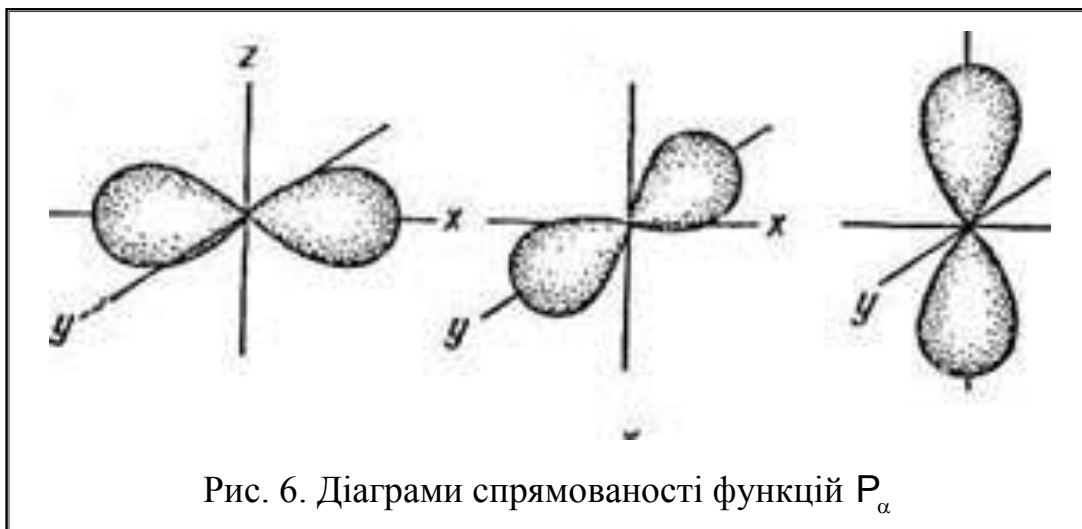
$$P_x(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} f_1(r) (Y_{1,-1} - Y_{1,1}) = f_1(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} f_1(r) (\vec{n}, \vec{e}_x)$$

$$P_y(\vec{r}) = \frac{i}{\sqrt{2}} f_1(r) (Y_{1,-1} + Y_{1,1}) = f_1(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} f_1(r) (\vec{n}, \vec{e}_y),$$

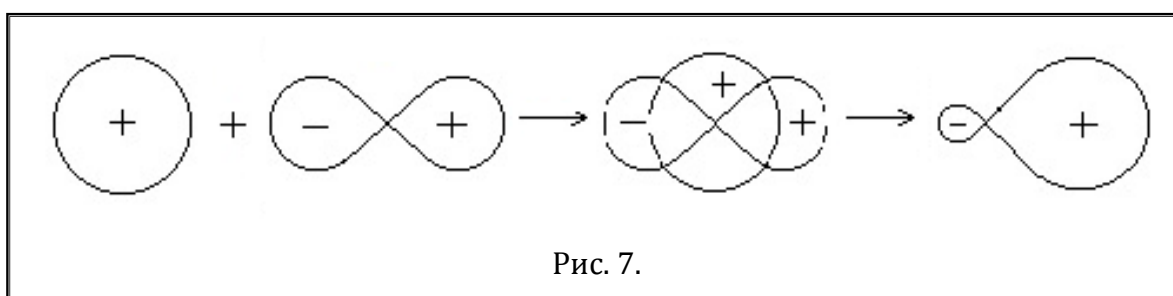
$$P_z(\vec{r}) = f_1(r) Y_{1,0} = f_1(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} f_1(r) (\vec{n}, \vec{e}_z)$$

Де $\vec{n} = \vec{r}/r$, а \vec{e}_α ($\alpha = x, y, z$) - орти обраної Декартової системи координат.

«Діаграми спрямованості» (тобто залежності P_α від кутів між векторами \vec{n} та \vec{e}_α) схематично подані на Рис. 6. Звідки видно, що максимуми P_α відповідають $\vec{n} \parallel \vec{e}_\alpha$



Нехай вісі x, y лежать у площині графену, а вісь z є перпендикулярною до цієї площини. З комбінації векторів \vec{e}_x та \vec{e}_y можна побудувати одиничний вектор \vec{e}_N , який має довільний напрямок у площині графену. Таким чином, можна створити функцію P стану, яка має максимум діаграми спрямованості вздовж вектору \vec{e}_N . Гібридизація такої орбіталі з S орбіталю, приводить до хвильових функцій з діаграмою спрямованості, показаної на Рис. 7.



З S орбіталі та двох P орбіталей (P_x та P_y) можна утворити такі 3 орбіталі, для яких напрямки, що відповідають максимумам діаграм спрямованості, утворюють кут $2\pi/3$ (Рис. 8.).

Очевидно, що ці гібридизовані орбіталі у випадку врахуванні «найближчих сусідів» будуть максимально перекриватися, коли «найближчі сусіди» розташовані по вершинах правильних трикутників, що і відповідає ґратці графену. Оскільки при цьому «перемішуються» S орбіталь та дві P орбіталі, то має місце sp^2 гібридизація.

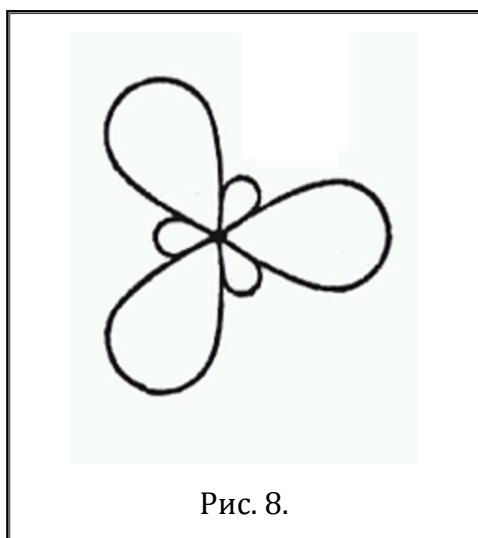


Рис. 8.

Т. ч., вслід за [9], потрібно прийняти, що графені валентні електрони атому вуглецю описуються хвильовими функціями:

$$\sigma_1(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}}(S(\vec{r}) + \sqrt{2}P_x(\vec{r}))$$

$$\sigma_2(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}S(\vec{r}) - P_x(\vec{r}) + \sqrt{3}P_y(\vec{r}))$$

$$\sigma_3(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}S(\vec{r}) - P_x(\vec{r}) - \sqrt{3}P_y(\vec{r}))$$

$$\pi(\vec{r}) = P_z(\vec{r})$$

σ - функції відповідають гібридизованим орбіталям «діаграми спрямленості» яких показані на Рис.8., які «стабілізують» структуру графену.

З властивостей $S(\vec{r})$, та $P_\alpha(\vec{r})$ (), випливає, що $\sigma_i(\vec{r})$ і $\pi(\vec{r})$ є парними і непарними відносно відбиття у площині графену (заміни $Z \rightarrow -Z$), відповідно. Т. ч., якщо застосувати «метод сильного зв'язку», то, з врахуванням того, що у елементарній комірці графену містяться 2 атоми, можна отримати 8 зон: 6 σ - зон та 2 π - зони.

Якщо кристал графену складається з N елементарних комірок то (з врахуванням спіну) кожна зона містить $2N$ станів. При цьому у такому кристалі буде $2N$ атомів вуглецю, кожен з яких «постачає» у зони 4 електрони. Т. ч., при врахуванні Принципу Паулі, $8N$ електронів можуть бути розміщені 4 -х нижніх по енергії σ та π - зонах.

З симетрії графену (див. Розділ 3) випливає, що рівні енергії π - зон, які відповідають «точкам Дірака», є виродженими. Рівень Фермі графену (ϵ_F) повинен знаходитись поблизу цих точок виродження π - зон.

Оскільки енергії σ - електронів лежать далеко від ϵ_F , то, при врахуванні Принципу Паулі, вони не можуть змінювати свій стан при «малих збуреннях» системи. Т. ч. для аналізу багатьох фізичних явищ найбільш істотними є властивості π - електронів (тобто електронів, енергетичні рівні яких лежать у π - зонах), і найбільш істотними є

властивості π - електронів, які мають енергії поблизу ε_F , тобто поблизу «точок Дірака». Які будуть досліджуватись у наступному підрозділі (2.2.).

2.2. Оцінка структури π - електронних зон графену поблизу «точок Дірака», у наближенні «сильного зв'язку»

Для оцінки структури π - електронних зон графену використаємо наближення «сильного зв'язку» [7,8], певна модифікація якого використовувалась у первинній роботі Уоллеса [4].

У цьому наближенні вважається, що спектр енергій та хвильові функції системи можна описати у одночастинковому наближенні. Тобто систему можна розглядати, як ідеальний газ електронів, одночастинкові стани яких визначаються рівнянням Шредінгера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = \varepsilon \Psi(\vec{r}) \quad (2.1),$$

де $V(\vec{r})$ - потенціальна енергія електрона у кристалі. Якщо використати метод Хартрі-Фока, то $V(\vec{r})$ є самоузгодженим потенціалом. Вважається, що симетрія $V(\vec{r})$ відповідає симетрії кристалічної ґратки.

Поблизу рівноважних положень атомів вуглецю, тобто при $\vec{r} \rightarrow \vec{R}_{n\alpha}$, $\Psi(\vec{r}) \rightarrow \psi_{n\alpha}(\vec{r})$, де $\psi_{n\alpha}(\vec{r}) = \psi_{p,z}(\vec{r} - \vec{R}_{n\alpha})$ - атомна орбіталь, центрована на вузлу $\vec{R}_{n\alpha}$. $\psi_{n\alpha}(\vec{r})$ визначається рівнянням Шредінгера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{n\alpha}(\vec{r}) \right] \psi_{n\alpha}(\vec{r}) = \varepsilon_{\pi} \psi_{n\alpha}(\vec{r}),$$

де $U_{n\alpha}(\vec{r}) = U_{\pi}(\vec{r} - \vec{R}_{n\alpha})$ «атомний потенціал», центрований на вузлу $\vec{R}_{n\alpha}$.

При цьому хвильову функцію електрона у кристалі подають у вигляді

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{m\beta} a_{m\beta} \psi_{m\beta}(\vec{r}) \quad (2.2).$$

Останнє можна аргументувати застосуванням теорії збурень вироджених (по $m\beta$) станів, або, з тих самих міркувань, можна ввести «пробну функцію», і застосувати для її визначення варіаційний метод. Надалі вважатимемо також, що

$$\int \bar{\psi}_{n\alpha}(\vec{r}) \psi_{m\beta}(\vec{r}) d\mathbf{v} = \delta_{n,m} \delta_{\alpha,\beta} \quad (2.3)$$

Це припущення означає, що ми будемо нехтувати «перекриттям» функцій $\psi_{n\alpha}(\vec{r})$ та $\psi_{m\beta}(\vec{r})$. Для подальшого це припущення не є необхідним, але воно трохи спрощує подальший аналіз структури електронних зон.

За вказаних умов рівняння (2.1.) можна переписати у вигляді

$$\sum_{m\beta} a_{m\beta} \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + U_{m\beta}(\vec{r}) + V(\vec{r}) - U_{m\beta}(\vec{r}) \right) \psi_{m\beta}(\vec{r}) = \varepsilon \sum_{m\beta} a_{m\beta} \psi_{m\beta}(\vec{r}),$$

т. ч.

$$\sum_{m\beta} a_{m\beta} (V(\vec{r}) - U_{m\beta}(\vec{r})) \psi_{m\beta}(\vec{r}) = (\varepsilon - \varepsilon_\pi) \sum_{m\beta} a_{m\beta} \psi_{m\beta}(\vec{r}).$$

Якщо обидві частини останнього рівняння на $\bar{\psi}_{n\alpha}(\vec{r})$ і проінтегрувати по об'єму системи, то, врахуванням умови (2.3.), отримуємо наступне рівняння для визначення амплітуд $a_{m\beta}$ та спектру енергій

$$\sum_{m\beta} B_{n\alpha;m\beta} a_{m\beta} = (\varepsilon - \varepsilon_\pi) a_{n\alpha} \quad (2.4),$$

де

$$B_{n\alpha;m\beta} = \int \left[\bar{\psi}_{n\alpha}(\vec{r}) (V(\vec{r}) - U_{m\beta}(\vec{r})) \psi_{m\beta}(\vec{r}) \right] d\mathbf{v} \quad (2.5).$$

З трансляційної симетрії графену випливає, що $V(\vec{r}) = V(\vec{r} - \vec{L})$, де $\vec{L} = \sum_j L_j \vec{a}_j$. Звідки випливає, що матриця $B_{n\alpha;m\beta}$ є трансляційно симетричною, тобто $B_{n\alpha;m\beta} = B_{n+L\alpha;m+L\beta}$. Т. ч., для знаходження її власних

значень і власних векторів можна застосувати теорему Блоха [7,8]. При цьому коефіцієнти $a_{m\beta}$ слід шукати у вигляді

$$a_{m\beta}(\vec{k}) = \frac{C_{\beta}(\vec{k})}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\vec{R}_{m\beta}}.$$

Нехай $\vec{K} = \vec{k} + \vec{g}$, де $\vec{k} \in \Omega_B$ (Ω_B - зона Брилюена, \vec{g} - вектор оберненої ґратки). При $\vec{k}_1 \in \Omega_B$

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{n}} e^{i(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1)\vec{n}} = \delta_{\vec{k}, \vec{k}_1} \quad (2.6).$$

Помножимо ліву і праву частини рівняння (2.4) на $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k}_1\vec{R}_{n\alpha}}$ і підсумуємо по $\vec{n} \in \Omega$ (Ω - головна область кристалу).

Оскільки

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}} e^{-i\vec{k}_1\vec{R}_{n\alpha}} e^{i(\vec{k} + \vec{g})\vec{R}_{n\alpha}} &= e^{i(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1)\vec{p}_{\alpha}} \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}} e^{i(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1)\vec{n}} = \delta_{\vec{k}, \vec{k}_1} e^{i\vec{g}\vec{p}_{\alpha}}, \\ \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} e^{-i\vec{k}_1\vec{R}_{n\alpha}} B_{n\alpha; m\beta} e^{i(\vec{k} + \vec{g})\vec{R}_{m\beta}} &= \frac{1}{N} e^{i(\vec{k} + \vec{g})\vec{p}_{\beta} - i\vec{k}_1\vec{p}_{\alpha}} \sum_{(\vec{n} - \vec{m}), \vec{m}} B_{(n-m), \alpha; 0\beta} e^{-i\vec{k}_1(\vec{n} - \vec{m})} e^{i(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1)\vec{m}} = \\ &= \delta_{\vec{k}, \vec{k}_1} e^{i\vec{g}\vec{p}_{\beta} - i\vec{k}(\vec{p}_{\alpha} - \vec{p}_{\beta})} \sum_{\vec{m}} B_{m, \alpha; 0\beta} e^{-i\vec{k}\vec{m}} = \delta_{\vec{k}, \vec{k}_1} e^{i\vec{g}\vec{p}_{\beta}} \sum_{\vec{m}} B_{m, \alpha; 0\beta} e^{-i\vec{k}(\vec{R}_{m\alpha} - \vec{R}_{0\beta})}, \end{aligned}$$

то при $\vec{k} = \vec{k}_1$ з рівнянь (2.3) та (2.4) випливатимуть рівняння

$$\sum_{\beta} B_{\alpha\beta}(\vec{k}) e^{i\vec{g}\vec{p}_{\beta}} C_{\beta}(\vec{k} + \vec{g}) = \varepsilon(\vec{k} + \vec{g}) e^{i\vec{g}\vec{p}_{\alpha}} C_{\alpha}(\vec{k} + \vec{g}),$$

де

$$B_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \sum_{\vec{m}} B_{m, \alpha; 0\beta} e^{-i\vec{k}(\vec{R}_{m\alpha} - \vec{R}_{0\beta})}.$$

Звідки випливає, що при $\vec{k} \in \Omega_B$,

$$\varepsilon(\vec{k} + \vec{g}) = \varepsilon(\vec{k}) \quad (2.7).$$

Тобто спектр енергій повинен бути періодичним, з періодом, який визначається векторами оберненої ґратки, а коефіцієнти $C_\alpha(\vec{k})$ при зміні $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{g}$ перетворюються згідно до співвідношення $e^{i\vec{g}\vec{p}_\alpha} C_\alpha(\vec{k} + \vec{g}) = C_\alpha(\vec{k})$.

Для визначення величин $\varepsilon(\vec{k})$ і $C_\alpha(\vec{k})$ при $\vec{k} \in \Omega_B$ отримуємо рівняння

$$\begin{cases} \left[B_{11}(\vec{k}) - (\varepsilon(\vec{k}_\mu) - \varepsilon_\pi) \right] C_1(\vec{k}_\mu) + B_{12}(\vec{k}) C_2(\vec{k}_\mu) = 0 \\ B_{21}(\vec{k}) C_1(\vec{k}_\mu) + \left[B_{22}(\vec{k}) - (\varepsilon(\vec{k}_\mu) - \varepsilon_\pi) \right] C_2(\vec{k}_\mu) = 0 \end{cases} \quad (2.8).$$

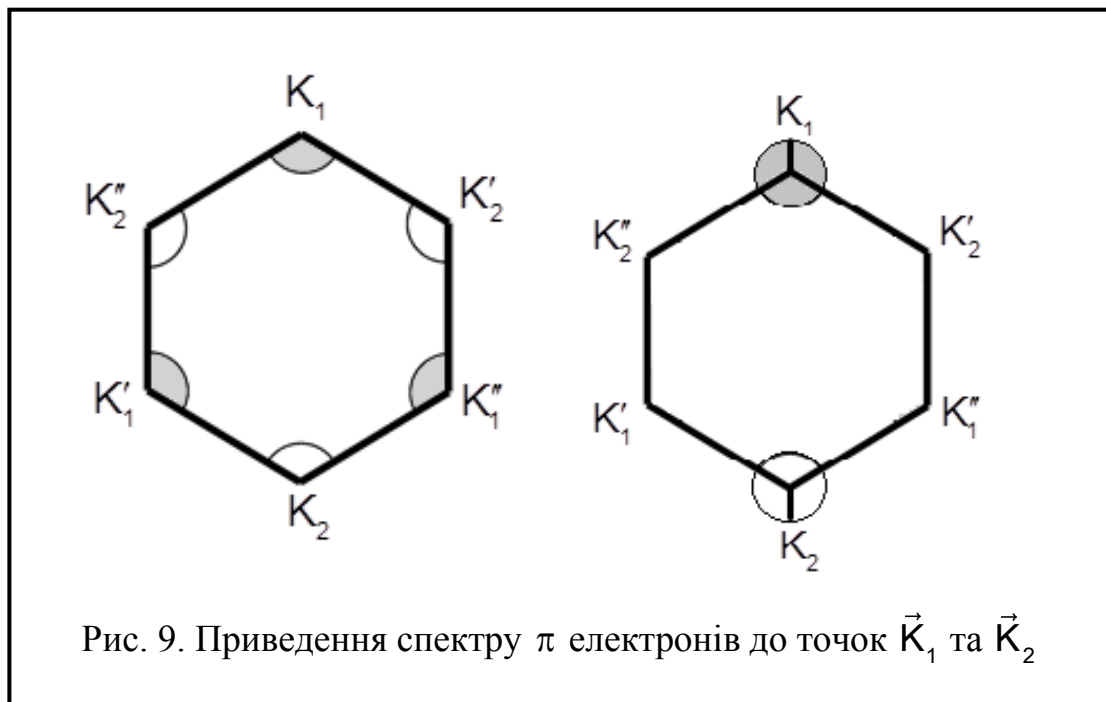
Перетворення (2.6) є унітарним, тому матриця $B_{\alpha\beta}(\vec{k})$ є ермітовою. З цього факту та з еквівалентності вузлів $\alpha = 1, 2$, випливає, що $B_{11}(\vec{k}) = B_{22}(\vec{k})$ і $B_{12}(\vec{k}) = \bar{B}_{21}(\vec{k})$.

Таким чином з рівнянь (2.6) отримуємо вираз для спектру енергій π - електронів графену:

$$\varepsilon(\vec{k}, \mu) = \varepsilon_\pi + B_{11}(\vec{k}) + (-1)^\mu \sqrt{|B_{12}(\vec{k})|^2} = \varepsilon(-\vec{k}, \mu) = \varepsilon(\vec{k} + \vec{g}, \mu) \quad (2.9),$$

де $\mu = 1, 2$.

Нас цікавить спектр енергій поблизу рівня Фермі, що відповідає значенням вектору \vec{k} , які лежать в зоні Брилюена поблизу «точок Дірака», тобто у точках $\vec{K}_L + \vec{q}$, $\vec{K}'_L + \vec{q}$ та $\vec{K}''_L + \vec{q}$, де вектори \vec{q} ($q \ll 1$) лежать в певних секторах, розташованих біля «точок Дірака». Оскільки вектори $\vec{K}_L, \vec{K}'_L, \vec{K}''_L$ відрізняються на вектор оберненої ґратки, то можна «привести» їх значення векторів до околіть точок \vec{K}_1 та \vec{K}_2 (Рис. 9.).



З симетрії системи (наявності у точці 0 та на точках \vec{K}_L висів 3-ого порядку) впливає, що

$$B_{11}(\vec{K}_L + \vec{q}) = B_{11}(\vec{K}_L) + \sum_{i,j=1}^3 \alpha_{ij}(\vec{K}_L) q_i q_j = B + \alpha q^2 \quad (2.10),$$

де $B = B_{11}(\vec{K}_L)$ та $\alpha = \alpha(\vec{K}_L)$ - величини, які не залежать від \vec{q} і приймають однакові значення при $\vec{K}_L = \vec{K}_1, \vec{K}_2$.

З симетрії графену впливає також (Див. Розділ), що при $\vec{k} = \vec{K}_L$ π -електронні зони «злипаються», це означає, що $\varepsilon(\vec{K}_L, 1) = \varepsilon(\vec{K}_L, 2)$. Отже, з виразу для спектру енергій π -електронів графену (2.7) впливає, що $B_{12}(\vec{K}_L) = 0$. При цьому,

$$|B_{12}(\vec{K}_L + \vec{q})|^2 = \sum_{i,j=1}^3 \beta_{ij}(\vec{K}_L) q_i q_j + \sum_{i,j,l,k=1}^3 \gamma_{ijkl}(\vec{K}_L) q_i q_j q_l q_k = \beta q^2 + \gamma q^4 \quad (2.11),$$

де $\beta = \beta(\vec{K}_L)$ та $\gamma = \gamma(\vec{K}_L)$ - величини, які не залежать від \vec{q} і приймають однакові значення при $\vec{K}_L = \vec{K}_1, \vec{K}_2$. Т. ч., з рівнянь (2.10) та (2.11) впливає, що поблизу «точок Дірака»

$$\varepsilon(\vec{K}_L + \vec{q}, \mu) = \varepsilon_\pi + B + \alpha q^2 + (-1)^\mu \left(\sqrt{\beta} q + \frac{\gamma}{\sqrt{\beta}} q^3 \right) \quad (2.12).$$

При $T = 0$, рівень Фермі визначається виразом

$$\varepsilon_F^0 = \varepsilon(\vec{K}_L) = \varepsilon_\pi + B \quad (2.13).$$

Надалі будемо визначати значення енергії π - електронів графену від ε_F^0 , тобто покладемо, що

$$\varepsilon_F^0 = \varepsilon(\vec{K}_L) = \varepsilon_\pi + B = 0 \quad (2.14)$$

Тоді, у лінійному наближенні по q

$$\varepsilon(\vec{K}_L + \vec{q}, \mu) = (-1)^\mu \hbar v_F q \quad (2.15),$$

де $\hbar v_F = \sqrt{\beta}$.

При цьому, спектр енергій π - електронів графену поблизу точок \vec{K}_L матиме вигляд двох конусів, зображених на Рис. 10.

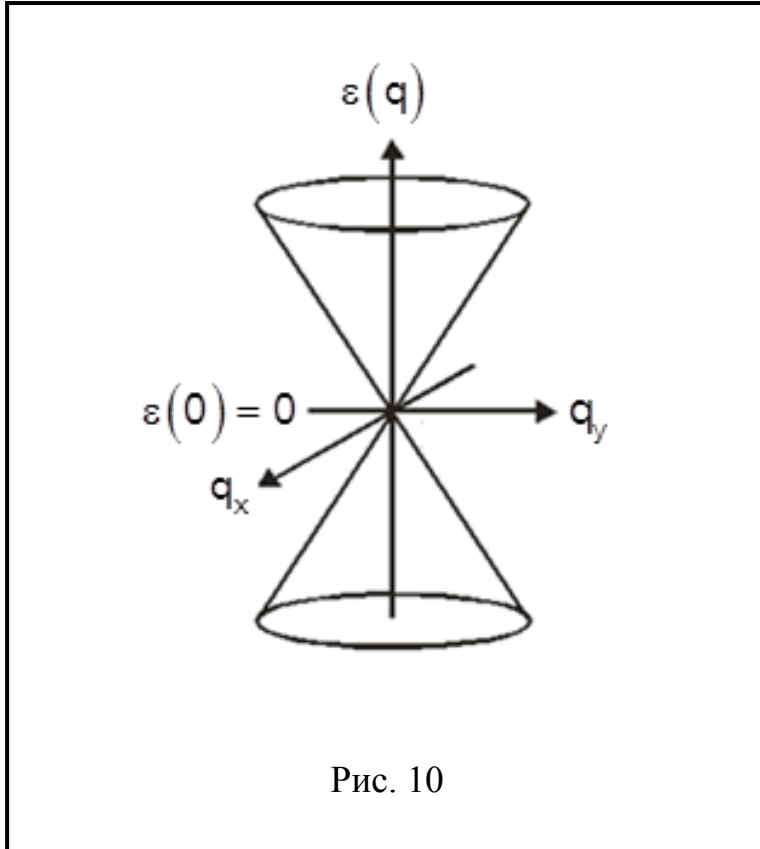


Рис. 10

Отже графен можна розглядати, як напівпровідник із забороненою зоною $\varepsilon_g = 0$, або, як напівметал. При цьому, «верхній конус» відповідає «зоні провідності», «нижній конус» - «валентній зоні». Нульовий рівень енергії, який відповідає $\vec{k} = \vec{K}_L$, визначає енергію Фермі при $T = 0$. При врахуванні квадратичних та кубічних членів (по q) ці конуси деформуються

і втрачається симетрія, щодо відбиття відносно площини $\varepsilon = 0$.

2.3. Спектр π - електронних зон графену поблизу точок Дірака у наближенні «найближчих сусідів»

Для оцінки величини v_F , розглянемо рівняння (2.8) у «наближенні найближчих сусідів».

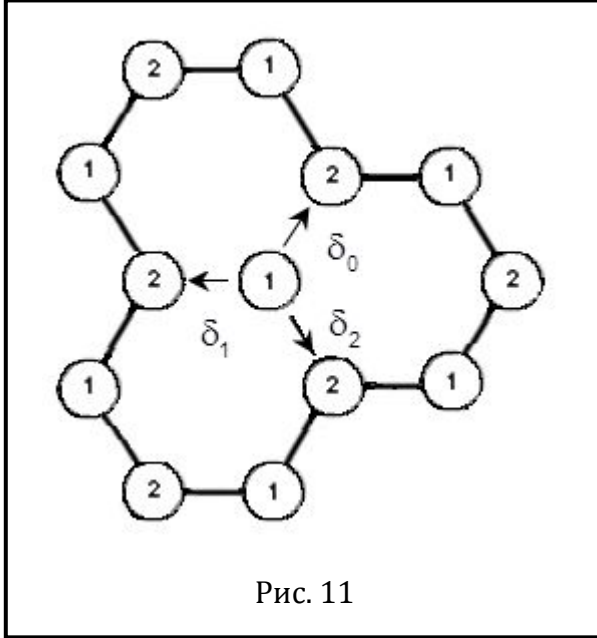


Рис. 11

З Рис.11 видно, що «найближчими сусідами» вузла кристалічної ґратки 01, положення якого визначаються вектором \vec{r}_1 , є вузли типу $\vec{m}2$, які розташовані у точках $\vec{r}_1 + \vec{\delta}_j$, де $j = 0, 1, 2$. де

$$\begin{aligned}\vec{\delta}_0 &= \frac{1}{3}(\vec{a}_2 - \vec{a}_1) \\ \vec{\delta}_1 &= -\vec{a}_2 + \frac{1}{3}(\vec{a}_2 - \vec{a}_1) \\ \vec{\delta}_2 &= \vec{a}_1 + \frac{1}{3}(\vec{a}_2 - \vec{a}_1)\end{aligned}\quad (2.16).$$

З виразів (1.5), (1.9) та (2.16) випливає, що

$$\vec{K}_L \vec{\delta}_j = \eta_L \frac{2\pi}{3} (j-1), \text{ де } \eta_L = (-1)^L, L = 1, 2, j = 0, 1, 2.$$

Тоді

$$B_{12}(\vec{K}_L) = t e^{i\alpha} e^{i\eta_L \frac{2\pi}{3}} \sum_{j=0}^2 e^{-i\eta_L \frac{2\pi}{3} j} = 0, \text{ де } B_{m,2;01} = t e^{i\alpha} \text{ і } t = |B_{m,2;01}|.$$

Оскільки підсумовуються комплексні числа, які відповідають вершинам правильного трикутника. Звідси випливає, в точках Дірака $\varepsilon(\vec{K}_L, \mu) = 0$, тобто π - електронні зони графену у цих точках зникаються. Що відповідає симетрії графену (Див. Розділ 3).

$$\text{При } |\vec{q}\vec{\delta}_j| \ll 1, B_{12}(\vec{K}_L + \vec{q}) = B \sum_{j=0}^2 e^{-i(\vec{K}_L + \vec{q})\vec{\delta}_j} \approx -iB \sum_{j=0}^2 e^{-i\vec{K}_L \vec{\delta}_j} (\vec{q}\vec{\delta}_j).$$

Якщо позначити $q^{\pm} = q_x \pm iq_y$ і $\delta_j^{\pm} = \delta_{jx} \pm i\delta_{jy} = ae^{\pm i\varphi_j}$, де $\varphi_j = \varphi_0 + \frac{2\pi}{3}j$,
, $\varphi_0 = \frac{5\pi}{6}$, і взяти до уваги, що

$$(\vec{q}\vec{\delta}_j) = \frac{1}{2}(q^+\delta_j^- + q^-\delta_j^+) = \frac{a}{2}\left(q^+e^{-i\left(\varphi_0+\frac{2\pi}{3}j\right)} + q^-e^{i\left(\varphi_0+\frac{2\pi}{3}j\right)}\right),$$

то легко отримати вирази

$$B_{12}(\vec{K}_L + \vec{q}) = -\frac{ita}{2}e^{i\alpha}\left[q^+e^{-i\varphi_0+i\eta_L\frac{2\pi}{3}}\sum_{j=0}^2e^{-i\frac{2\pi}{3}(\eta_L+1)j} + q^-e^{i\varphi_0+i\eta_L\frac{2\pi}{3}}\sum_{j=0}^2e^{-i\frac{2\pi}{3}(\eta_L-1)j}\right]$$

(2.17),

де $\eta_L = (-1)^L$.

Оскільки $\sum_{j=0}^2e^{\pm i\frac{4\pi}{3}j} = 0$, то, при з рівняння (2.15) отримуємо

$$\begin{cases} B_{12}(\vec{K}_1 + \vec{q}) = \frac{3at}{2}e^{i\alpha}q^+ = \hbar v_F e^{i\alpha}q^+ \\ B_{12}(\vec{K}_2 + \vec{q}) = -\frac{3at}{2}e^{i\alpha}q^- = -\hbar v_F e^{i\alpha}q^- \end{cases} \quad (2.18),$$

де

$$v_F = \frac{3at}{2\hbar} \quad (2.19).$$

При обертанні Декартової системи координат на кут φ , $q^{\pm} \rightarrow q^{\pm}e^{\pm i\varphi}$. Отже, при

$$\varphi = \pi - \alpha \quad (2.20).$$

$$\begin{cases} B_{12}(\vec{K}_1 + \vec{q}) = -\frac{3at}{2}q^+ = -\hbar v_F q^+ \\ B_{12}(\vec{K}_2 + \vec{q}) = \frac{3at}{2}q^- = \hbar v_F q^- \end{cases} \quad (2.21).$$

2.4. «Спінорне представлення» рівняння для визначення π - електронних зон графену поблизу точок Дірака

З співвідношень (2.8, 2.18, 2.20, 2.21), при $\varphi_{\alpha}^{\vec{K}_L}(\vec{q}) = C_{\alpha}(\vec{K}_L + \vec{q})$, впливають рівняння

$$\begin{pmatrix} 0 & -\hbar v_F q^+ \\ -\hbar v_F q^- & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1^{\vec{K}_1}(\vec{q}) \\ \varphi_2^{\vec{K}_1}(\vec{q}) \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \varphi_1^{\vec{K}_1}(\vec{q}) \\ \varphi_2^{\vec{K}_1}(\vec{q}) \end{pmatrix} \quad (2.22),$$

та

$$\begin{pmatrix} 0 & \hbar v_F e^{i\alpha} q^- \\ \hbar v_F e^{-i\alpha} q^+ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1^{\vec{K}_2}(\vec{q}) \\ \varphi_2^{\vec{K}_2}(\vec{q}) \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \varphi_1^{\vec{K}_2}(\vec{q}) \\ \varphi_2^{\vec{K}_2}(\vec{q}) \end{pmatrix} \quad (2.22).$$

Кожне з рівнянь (2.21) - (2.22) є двовимірним. Якщо ввести двовимірні функції стану, або «дворядні спінори»

$$\psi^{\vec{K}_L} = \begin{pmatrix} \varphi_1^{\vec{K}_L}(\vec{q}) \\ \varphi_2^{\vec{K}_L}(\vec{q}) \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

і двовимірні векторні оператори

$$\vec{\sigma} = \sigma_x \vec{e}_x + \sigma_y \vec{e}_y \quad (2.24),$$

де $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ - матриці Паулі [], то рівняння (2.21),

(2.22) можна переписати у вигляді:

$$\begin{cases} -\hbar v_F \vec{\sigma}^* \vec{q} \psi^{\vec{K}_1} = \varepsilon \psi^{\vec{K}_1} \\ \hbar v_F \vec{\sigma} \vec{q} \psi^{\vec{K}_2} = \varepsilon \psi^{\vec{K}_2} \end{cases} \quad (2.25),$$

або

$$\hbar v_F \begin{pmatrix} -\vec{\sigma}^* \vec{q} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \vec{q} \end{pmatrix} \Psi(\vec{q}) = \varepsilon \Psi(\vec{q}) \quad (2.26),$$

де

$$\Psi(\vec{q}) = \begin{pmatrix} \psi^{\vec{k}_1}(\vec{q}) \\ \psi^{\vec{k}_2}(\vec{q}) \end{pmatrix} \quad (2.27),$$

- «чотирирядний спіно́р».

Якщо за допомогою перетворення Фур'є перейти від \vec{q} -представлення до координатного представлення, то рівняння (2.26) отримає вигляд:

$$v_F \begin{pmatrix} -\vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \end{pmatrix} \Psi(\vec{r}) = \varepsilon \Psi(\vec{r}) \quad (2.28),$$

де $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ - оператор імпульсу у координатному представленні, а

$$\Psi(\vec{r}) = \int e^{i\vec{q}\vec{r}} \Psi(\vec{q}) d^3q \quad (2.29).$$

Рівняння (2.27) нагадує рівняння Дірака $\begin{bmatrix} & \\ & \end{bmatrix}$ для ферміону з масою спокою, яка дорівнюється 0 і «швидкістю світла», яка дорівнюється v_F . Тому для дослідження властивостей рівняння (2.28) часто використовують аналогію з добре вивченими властивостями рівняння Дірака. При цьому потрібно пам'ятати, що ця аналогія не є повною.

- 1) Рівняння (2.28) є наближеним і виконується функцій $\Psi(\vec{r})$, які повільно змінюються у просторі. Так що для головних Фур'є - компонент цих функцій виконується «довгохвильове» співвідношення $qa \ll 1$. Фактично, це є рівняння Ваньє – Мотта [11], у цьому наближенні.
- 2) При обертанні системи координат закони перетворення спіно́рів, які фігурують у теорії Дірака, відрізняються від законів перетворення «спіно́рів) графену.

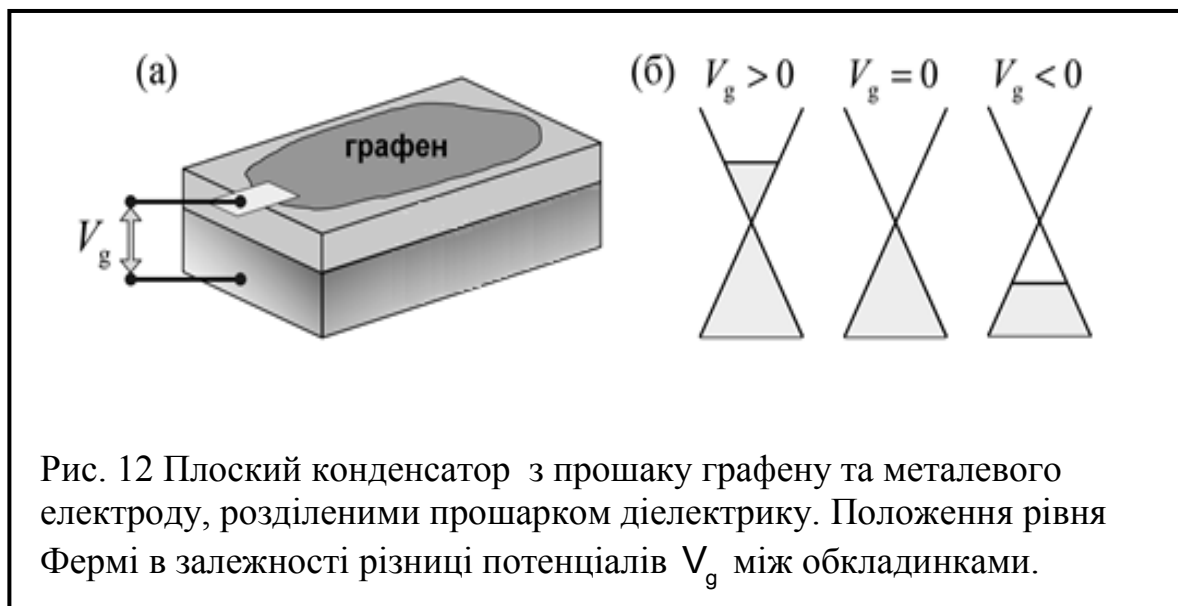
3) Матриці Паулі $\vec{\sigma}$ (2.24), які фігурують у рівнянні (2.28) ніяк не зв'язані зі спіном електрону у теорії Дірака. Тут вони виникають з добре відомого факту [9], що довільний двовимірний оператор \hat{A} можна

подати у вигляді розкладу по матрицях Паулі, тобто $\hat{A} = \sum_{\alpha=0}^3 A_{\alpha} \sigma_{\alpha}$.

Тому оператори $\vec{\sigma}$ часто називають «псевдоспіном».

2. 5. Можливість керування кількістю електронів та положенням рівня Фермі π -електронів графену.

Вільний графен у природі не існує. На ділі графен певним чином фіксують на певній підкладці. Розглянемо випадок, коли прошарок графену розташований на верхній поверхні діелектрику до нижньої поверхні якого приладнаний металевий електрод Рис. 12а .



Якщо товщина прошарку діелектрика є достатньо велика, то можна нехтувати квантовими ефектами і прилад, показаний на Рис. 12а можна розглядати як плоский конденсатор, в якому між обкладинками є різниця потенціалів V_g . Заряд обкладинок визначається формулою

$$Q = SCV_g \quad (2.30),$$

де S - площа обкладинок конденсатору, а C - ємність плоского конденсатору на одиницю площі, а V_g - різниця потенціалів між електродом та графеном.

При цьому кількість і тип носіїв струму графену буде залежати від величини і знаку V_g (Рис. 12б). При $V_g > 0$ носіями струму будуть електрони провідності, а при $V_g < 0$ - дірки. При $V_g = 0$ - носії струму будуть відсутні.

Відповідно до цього, положення рівня Фермі буде висче або нижче точки злипання π -зон.

Якщо «кристал» графену, складається з N елементарних комірок і кожна з цих комірок містить 2 атоми вуглецю, то загальна кількість π - електронів $N_e = 2N$. Якщо до графенової обкладинки додається заряд Q , то кількість π - електронів буде змінюватись на величину

$$\Delta N_e = \frac{Q}{e} = \frac{SCV_g}{e} \quad (2.31).$$

У стані рівноваги

$$N_e + \Delta N_e = \int_{-E_m}^{E_m} \frac{G(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (2.32)$$

де $G(\varepsilon)$ густина станів π - електронів, $\pm E_m$ - максимальне та мінімальне значення енергії π - електрона, μ - хімічний потенціал, $\beta = 1/k_B T$.

$$G(\varepsilon) = 2 \sum_{\mu=1}^2 \frac{S}{(2\pi)^2} \int \delta(\varepsilon - \varepsilon(k, \mu)) d^2k \quad (2.33),$$

тут S - площа кристалу графену, а множник «2» виникає з урахування спінових станів електрону.

У наближенні «найближчих сусідів» $\varepsilon(k, \mu) = (-1)^\mu |B_{12}(\vec{k})|$. Т. ч. в цьому наближенні

$$G(\varepsilon) = \frac{S}{2\pi^2} \sum_{\mu=1}^2 \int \delta(\varepsilon - (-1)^\mu |B_{12}(\vec{k})|) d^2k = \frac{S}{2\pi^2} \int \delta(|\varepsilon| - |B_{12}(\vec{k})|) d^2k = G(|\varepsilon|).$$

Оскільки у кожній з зон є $2N$ місць для $2N$ електронів, то

$$N_e = \int_{-E_m}^0 G(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{E_m} G(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.33).$$

Т. ч. з рівнянь (2.32) та (2.33) випливає, що

$$\Delta N_e = \int_{-E_m}^{E_m} \frac{G(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} - \int_{-E_m}^0 G(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.34).$$

Це співвідношення, у неявній формі, визначає залежність хімічного потенціалу від величини ΔN_e та температури T $\mu = \mu(T, \Delta N)$. Визначимо енергію Фермі через значення хімічного потенціалу при $T = 0$, тобто

$$\varepsilon_F = \mu(0, \Delta N_e). \text{ При } \Delta N_e > 0, \varepsilon_F > 0, \text{ і } |\Delta N_e| = \int_0^{|\varepsilon_F|} G(|\varepsilon|) d\varepsilon. \text{ При } \Delta N_e < 0, \\ \varepsilon_F < 0, \text{ і } \Delta N_e = -|\Delta N_e| = - \int_{-|\varepsilon_F|}^0 G(|\varepsilon|) d\varepsilon = - \int_0^{|\varepsilon_F|} G(|\varepsilon|) d\varepsilon.$$

Т. ч. отримуємо співвідношення

$$|\Delta N_e| = \int_0^{|\varepsilon_F|} G(|\varepsilon|) d\varepsilon \quad (2.35)$$

Якщо $|\varepsilon_F| \ll E_m$, тобто ε_F розташований поблизу «точок Дірака», то

$$G(|\varepsilon|) \Rightarrow 2 \frac{S}{2\pi^2} \int \delta(|\varepsilon| - \hbar v_F q) d^2 q = \frac{2S}{\pi(\hbar v_F)^2} |\varepsilon| \quad (2.36),$$

(множник «2» виникає з існування 2-х долин, при $\vec{k} = \vec{K}_L + \vec{q}$, $L = 1, 2$). В цьому разі рівняння (2.35) отримує вигляд

$$|\Delta N_e| \approx \int_0^{|\varepsilon_F|} G(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{|\varepsilon_F|} \frac{2S}{\pi(\hbar v_F)^2} |\varepsilon| d\varepsilon = \frac{S}{\pi} \left(\frac{\varepsilon_F}{\hbar v_F} \right)^2 \quad (2.36).$$

Звідки випливає

$$\varepsilon_F = \hbar v_F \sqrt{\frac{\pi |\Delta N_e|}{S}} \text{sign}(\Delta N) = \hbar v_F \sqrt{\pi n} \text{sign}(n) \quad (2.37),$$

де $n = \Delta N_e / S$ - концентрація носіїв струму, або

$$\varepsilon_F = \hbar v_F \sqrt{\frac{\pi C}{|e|}} |V_g| \text{sign}(V_g) \quad (2.38).$$

РОЗДІЛ 3

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФЕНУ

3.1. Циклотронний резонанс

Циклотронний резонанс – явище поглинання, або відбиття електромагнітних хвиль провідниками, або напівпровідниками, до яких прикладено постійне однорідне магнітне поле, на частотах рівних, або кратних циклотронній частоті носіїв заряду. Циклотронний резонанс широко використовується у фізиці твердого тіла дослідження енергетичних зон. У випадку графену результати вимірювань циклотронних частот дають підтвердження лінійності закону дисперсії енергії поблизу точок Дірака.

В теорії твердого тіла для опису циклотронного резонансу часто застосовують «квазікласичне наближення» [8]. В цьому наближенні рух частинок розглядають як рух хвильових пакетів. Рівняння руху цих пакетів співпадають з рівняннями руху класичної частинки, якщо в останніх вектор імпульсу замінити на вектор «квазіімпульсу» $\hbar\vec{k}$, де хвильовий вектор \vec{k} відповідає центру пакету, тобто покласти

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

і замість швидкості частинки використовувати групову швидкість пакету

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}).$$

При такому описі, замість рівняння руху мають вигляд

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = e\vec{E} + e[\vec{v}, \vec{B}] \quad (3.1).$$

Для того щоб зрозуміти, що таке циклотронний резонанс розглянемо рух електрону у постійному однорідному магнітному полі \vec{B} та змінному однорідному електричному полі $\vec{E}(t)$, при наявності сили тертя $\vec{F}_T = -m\gamma\vec{v}$, де $\gamma \geq 0$. Вважатимемо, що у Декартовій системі координат $\vec{B} = (0, 0, B)$, $\vec{E}(t) = (E_0 \cos \omega t, E_0 \sin \omega t, 0)$.

При цьому рівняння (3.1) матимуть вигляд

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = e\vec{E} - [\vec{p}, \vec{\Omega}] - \gamma\vec{p} \quad (3.2)$$

де $\vec{p} = m\vec{v}$ - імпульс частинки, а

$$\vec{\Omega} = (0, 0, -\omega_B) \quad (3.3),$$

де

$$\omega_B = \frac{|e|B}{m} \quad (3.5).$$

Якщо ввести циклічні змінні $p_{\pm} = p_x \pm ip_y$, то рівняння (3.2) можна спростити

$$\begin{aligned} \frac{dp_{\pm}}{dt} &= \mp i\omega_B p_{\pm} - \gamma p_{\pm} = eE_0 e^{\pm i\omega t} \\ \frac{dp_z}{dt} + \gamma p_z &= 0 \end{aligned}$$

і їх розв'язки матимуть вигляд

$$\begin{aligned} p_{\pm}(t) &= p_{\pm}(0) e^{-\gamma t} e^{\mp i\omega_B t} \mp \frac{eE_0 e^{\pm i\omega t}}{\omega_B - \omega \mp i\gamma} \quad (3.6) \\ p_z(t) &= p_z(0) e^{-\gamma t} \end{aligned}$$

З виразу (3.6) видно, що при $\omega = \omega_B$ відбувається резонанс. Цей резонанс називають циклотронним резонансом, а частоту – частотою діаманітного резонансу, або циклотронною частотою.

Можна показати [8] для напівпровідників з анізотропною ефективною масою електронів, тобто при

$$\varepsilon(\vec{k}) = \sum_{j=1}^3 \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m_j} \quad (37.),$$

Частота резонансу описується виразом

$$\omega_B = \frac{|e|B}{m_c} \quad (3.8),$$

де

$$m_c = \sqrt{\frac{\cos^2 \alpha_1}{m_2 m_3} + \frac{\cos^2 \alpha_2}{m_3 m_1} + \frac{\cos^2 \alpha_3}{m_1 m_2}} \quad (3.9),$$

де через α_j ($j=1,2,3$) позначені кути між вектором \vec{B} та відповідною віссю власної системи координат тензора ефективної маси. Цю величину прийнято називати «циклотронною масою». У випадку кристала кубічної симетрії, коли $m_j = m$ ($j=1,2,3$), з формули (3.9) випливає, що циклонтронна маса співпадає з ефективною масою частинки, тобто $m_c = m$.

У випадку графену, поблизу точок Дірака $\varepsilon_{L,\mu}(\vec{q}) = \hbar v_F q$, отже групова швидкість (3.10) описується виразом

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{q}} \varepsilon_{L,\mu}(\vec{q}) = (-1)^\mu v_F \frac{\vec{q}}{q} \quad (3.10).$$

Якщо взяти до уваги, що рух відбувається на «поверхні Фермі», то в цій формулі слід покласти $q = q_F$, де q_F - хвильовий вектор Фермі, який визначається співвідношенням $\varepsilon_F = \hbar v_F q_F$. При цьому рівняння (3.10) отримує такий самий вигляд, як рівняння (3.9), якщо покласти $\vec{p} = \hbar \vec{q}$ і

$$\vec{\Omega} = (-1)^\mu e \frac{v_F}{q_F} \vec{B}.$$

Очевидно, що в цьому разі циклонтронна частота буде описуватись виразом

$$\omega_B = \frac{|e| v_F}{\hbar q_F} B = \frac{|e| B}{m_c} \quad (3.11).$$

при

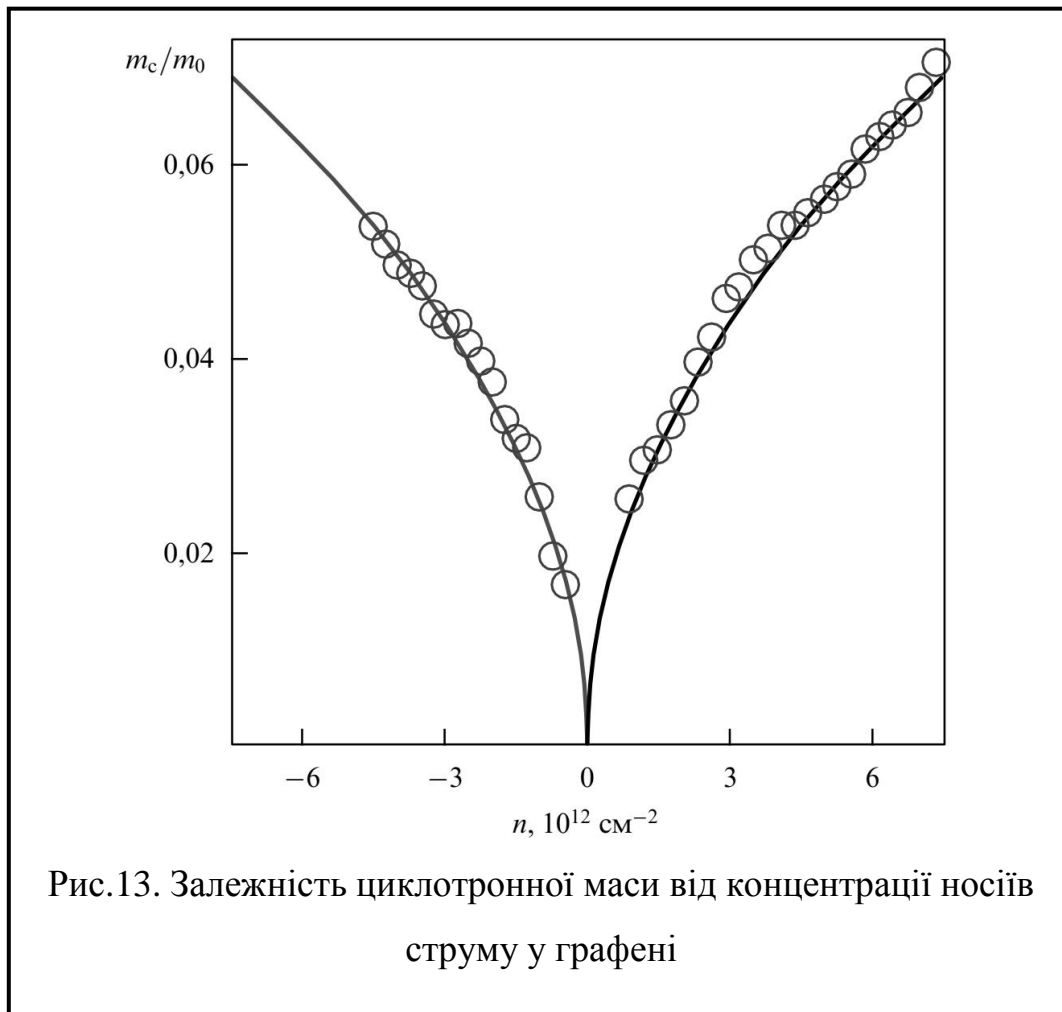
$$m_c = \frac{\hbar q_F}{v_F} \quad (3.12).$$

Використовуючи результати попереднього розділу, отримуємо

$$q_F = \sqrt{\frac{\pi |\Delta N|}{S}} = \sqrt{\pi C \left| \frac{V_g}{e} \right|} \quad (3.13).$$

Отже

$$m_c = \frac{\hbar}{v_F} \sqrt{\pi C |V_g|} = \frac{\hbar}{v_F} \sqrt{\pi n} \quad (3.14).$$



На Рис. 13. [2] приведені теоретичні та експериментальні залежності циклотронної маси від концентрації носіїв струму (або –від затворної напруги) . Порівняння цих залежностей підтверджує лінійність закону дисперсії енергії носіїв заряду поблизу точок Дірака.

Більш детальний розгляд руху носіїв струму у графені вимагає послідовного квантового опису і буде розглянутий нижче..

3.2. Енергетичний спектр носіїв струму у графені при наявності магнітного поля та пов'язані з ним ефекти

Для виявлення особливостей графену спочатку розглянемо рівні Ландау у напівпровіднику з ізотропною ефективною масою

Розглянемо кристал, в якому «дно» певної зони лежить в точці $\vec{k} = 0$ і закон дисперсії має вигляд

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (3.15),$$

При цьому має місце рівняння Ваньє – Мотта [11]

$$\frac{\vec{p}_0^2}{2m^*} \Phi(\vec{r}) = E \Phi(\vec{r}) \quad (3.16),$$

де

$$\vec{p}_0 = -i\hbar\nabla \quad (3.17).$$

З теорії рівнянь Ваньє – Мотта [] випливає, що при наявності магнітного поля, рівняння (3.116) отримує вигляд

$$\frac{\vec{p}^2}{2m^*} \Phi(\vec{r}) = E \Phi(\vec{r}) \quad (3.18),$$

де

$$\vec{p} = \vec{p}_0 - q_{el} \vec{A} \quad (3.19),$$

Вважається, що заряд електрону визначається співвідношенням $q_{el} = -e$, де $e > 0$

\vec{A} є векторним потенціалом, який обирається так, щоб вектор індукції магнітного поля визначався співвідношенням

$$\vec{B} = \text{rot} \vec{A} \quad (3.20).$$

Як відомо з курсу електродинаміки, векторний потенціал визначається не однозначно. При $\vec{B} = (0, 0, B)$ цей потенціал можна задати у калібровці Ландау, тобто покласти

$$\vec{A} = (-yB, 0, 0) \quad (3.21).$$

В цьому разі рівняння (3.16) матиме вигляд

$$\frac{1}{2m^*} \left[(p_{0x} - eBy)^2 + p_{0y}^2 + p_{0z}^2 \right] \Phi(\vec{r}) = E \Phi(\vec{r}) \quad (3.22).$$

Розв'язки цього рівняння можна подати у вигляді

$$\Phi(\vec{r}) = e^{ik_z z} e^{ik_x x} \varphi(y) \quad (3.23),$$

при $B \neq 0$, функція $\varphi(y)$ повинна задовольняти рівнянню

$$\left[\frac{p_{0y}^2}{2m^*} + \frac{m^* \omega_B^2}{2} (y - y_0) \right] \varphi(y) = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \right) \varphi(y) \quad (3.24),$$

де

$$\omega_B = \frac{eB}{m^*} \quad (3.25).$$

$$y_0 = \frac{\hbar k_x}{eB}$$

Рівняння (3.24) є рівнянням Шредінгера для лінійного осцилятора, центр рівноваги якого зміщений на величину y_0 . Таким чином

$$E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} = \hbar \omega_B \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.26),$$

де $n = 0, 1, 2, \dots$

Функція стану (3.23) визначається величинами k_x, k_z, n , але положення рівня енергії такого стану

$$\mathcal{E}_{k_x, k_z, n} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \hbar \omega_B \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.27),$$

від величини k_x не залежить, тобто має місце виродження стану за енергією.

Оскільки $0 < y_0 < L_y$, де L_y - розмір системи у напрямку y , то існує максимальне можливе значення $k_{x, \max}$, яке визначається з співвідношення

$$L_y = \frac{\hbar k_{x, \max}}{eB} \quad (3.28).$$

Т. ч. ступень виродження можна оцінити за формулою

$$g = \sum_{k_x=0}^{k_x=k_{x, \max}} 1 = \frac{L_x}{2\pi} \int_0^{k_{x, \max}} dk_x = \frac{L_x}{2\pi} k_{x, \max} \quad (3.29).$$

З формул (3.25) та (3.26) випливає, що

$$g = \frac{eB}{2\pi\hbar} S \quad (3.30),$$

де $S = L_x L_y$ - площа системи у напрямку перпендикулярному магнітному полю.

У при наявності магнітного у графені рівнянь Ваньє – Мотта (2.28) отримує вигляд

$$v_F \begin{pmatrix} -(\vec{\sigma}^*, \vec{p} + e\vec{A}) & 0 \\ 0 & (\vec{\sigma}, \vec{p} + e\vec{A}) \end{pmatrix} \Psi = \varepsilon \Psi \quad (3.31)$$

або

$$v_F \begin{pmatrix} 0 & -P^+ & 0 & 0 \\ -P^- & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & P^- \\ 0 & 0 & P^+ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A^{K_1} \\ \Psi_B^{K_1} \\ \Psi_A^{K_2} \\ \Psi_B^{K_2} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \Psi_A^{K_1} \\ \Psi_B^{K_1} \\ \Psi_A^{K_2} \\ \Psi_B^{K_2} \end{pmatrix} \quad (3.32),$$

де $\vec{P} = \vec{p} + e\vec{A}$ і $P^\pm = P_x \pm iP_y$.

Якщо вважати, що поле \vec{B} є перпендикулярним до площини графену, тобто покласти $\vec{B} = (0, 0, B)$, визначити векторний потенціал у калібровці Ландау $\vec{A} = (-yB, 0, 0)$, то

$$P^\pm = p_x - eBy \pm ip_y \quad (3.33),$$

Зважаючи на блочну структуру рівняння, для визначення $\Psi_\alpha^{K_L}$ та ε отримуємо два блоки рівнянь, які відповідають точкам \vec{K}_1 та \vec{K}_2 :

$$\begin{pmatrix} 0 & -P^+ \\ -P^- & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A^{K_1} \\ \Psi_B^{K_1} \end{pmatrix} = \xi \begin{pmatrix} \Psi_A^{K_1} \\ \Psi_B^{K_1} \end{pmatrix}, \text{ тобто } \begin{cases} \xi \Psi_A^{K_1} = -P^+ \Psi_B^{K_1} \\ \xi \Psi_B^{K_1} = -P^- \Psi_A^{K_1} \end{cases} \quad (3.33),$$

та

$$\begin{pmatrix} 0 & P^- \\ P^+ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A^{K_2} \\ \Psi_B^{K_2} \end{pmatrix} = \xi \begin{pmatrix} \Psi_A^{K_2} \\ \Psi_B^{K_2} \end{pmatrix}, \text{ тобто } \begin{cases} \xi \Psi_A^{K_2} = P^- \Psi_B^{K_2} \\ \xi \Psi_B^{K_2} = P^+ \Psi_A^{K_2} \end{cases} \quad (3.34),$$

де $\xi = \varepsilon/v_F$.

З рівнянь блоку (3.33) отримуємо

$$\begin{cases} \Psi_B^{K_1} = -\xi^{-1} P^- \Psi_A^{K_1} \\ \xi^2 \Psi_A^{K_1} = P^+ P^- \Psi_A^{K_1} \end{cases},$$

Оскільки $[y, p_y] = i\hbar$, то

$$\begin{aligned} P^+ P^- &= (p_x - eBy + ip_y)(p_x - eBy - ip_y) = (p_x - eBy)^2 + p_y^2 + i[p_y, p_x - eBy] = \\ &= (p_x - eBy)^2 + p_y^2 + eB\hbar \end{aligned}$$

То рівняння $\xi^2 \Psi_A^{K_1} = P^+ P^- \Psi_A^{K_1}$ отримує вигляд

$$[p_y^2 + (p_x - eBy)^2] \Psi_A^{K_1} = [\xi^2 - eB\hbar] \Psi_A^{K_1} \quad (3.35)$$

При цьому, розв'язок рівняння (3.35) можна шукати у вигляді

$$\Psi_A^{K_1} = e^{ik_x x} \varphi_1(y) \quad (3.36)$$

Тоді, при $B \neq 0$, для $\varphi_1(y)$ отримуємо

$$\frac{1}{2} [p_y^2 + \Omega^2 (y - y_0(k_x))^2] \varphi_1(y) = \lambda \varphi_1(y) \quad (3.37),$$

$$\text{де } y_0(k_x) = \frac{k_x}{eB}, \quad \Omega = eB \quad \text{і} \quad \lambda = \frac{1}{2} (\xi^2 - \hbar\Omega).$$

Спектр значень λ відповідає спектру власних значень лінійного осцилятора з зміщеною точкою рівноваги, т. ч. $\lambda_{n_1} = \hbar\Omega \left(n_1 + \frac{1}{2} \right)$, де

$n_1 = 0, 1, 2, \dots$. Відповідно

$$\xi_n^2 = \hbar\Omega(2n+1) + \hbar\Omega = 2\hbar\Omega(n+1) \quad (3.38)$$

Або

$$\varepsilon_{n_1}^{K_1} = \pm v_F \sqrt{2\hbar eB(n_1 + 1)} \quad (3.39),$$

При $n_1 = 0, 1, 2, \dots$

З рівнянь другого блоку (3.34) отримуємо

$$\xi^2 \Psi_A^{K_2} = P^- P^+ \Psi_A^{K_2} \quad (3.40)$$

Оскільки

$$\begin{aligned} P^- P^+ &= (p_x - eBy - ip_y)(p_x - eBy + ip_y) = (p_x - eBy)^2 + p_y^2 - i[p_y, p_x - eBy] = \\ &= (p_x - eBy)^2 + p_y^2 + eB\hbar \end{aligned}$$

То рівняння (3.40) матиме вигляд

$$\left[p_y^2 + (p_x - eBy)^2 \right] \Psi_A^{K_2} = \left[\xi^2 + eB\hbar \right] \Psi_A^{K_2} \quad (3.41),$$

Звідки, шляхом розрахунків, які співпадають з попередніми, отримуємо

$$\varepsilon_{n_2}^{K_2} = \pm v_F \sqrt{2\hbar eB(n_2 - 1)} \quad (3.42),$$

Але, в цьому разі, $n_2 = 1, 2, \dots$

Оскільки з рівняння (3.42) випливає, що при $n_2 = 1$ $\xi = 0$ то цей випадок вимагає особливого розгляду. З рівнянь (3.34) в цьому разі випливають рівняння

$$P^- \Psi_B^{K_2} = 0 \quad (3.43),$$

$$P^+ \Psi_A^{K_2} = 0 \quad (3.44).$$

Легко бачити, що лише рівняння (3.44) має розв'язок, який задовольняє умов і $\Psi_A^{K_2}(\vec{r}) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$.

З рівняння (3.39) та (3.42) випливає, що спектр носіїв струму у графені можна записати у вигляді

$$\varepsilon_n^{K_L} = v_F \sqrt{2\hbar eB|n|} \text{sign}(n) \quad (3.45),$$

де $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $n_2 = 1, 2, \dots$ і $L = 1, 2$.

При цьому ступень виродження рівнів Ландау у графені визначається співвідношеннями

$$G_g = \frac{eB}{\pi\hbar} S \quad (3.46),$$

при $n \neq 0$, і

$$G_g = \frac{eB}{2\pi\hbar} S \quad (3.47),$$

при $n = 0$.

Для розгляду магнітних властивостей потрібно у рівняннях (3.27) та (3.45) врахувати взаємодію спіну носія струму з магнітним полем, тобто додати до цих виразів величину

$$\varepsilon_M = 2\mu_B M \quad (3.48),$$

де μ_B – магнетон Бора, а $M = \pm \frac{1}{2}$ – власне значення оператора проєкції спіну на напрямок магнітного поля.

Для випадку носіїв струму у напівпровідниках або для вільних електронів квантування Ландау приводить до діамagnetизму Ландау, а складова (3.48) – до парамагнетизму Паулі, які мають порівняні величини.

У випадку графену при звичайних полях $B \sim 10$ тесла величина $v_F \sqrt{2\hbar eB}$ на два порядки більша за величину $2\mu_B B$. Тому внеском (3.48) можна нехтувати. При цьому, на відміну від попереднього випадку, діамagnetизм графену значно більший від парамагнетизму.

Інша особливість графену з'являється при розгляді квантового ефекту Холла. Для двовимірного газу електронів напівпровідниках холлівський опір при певних значеннях магнітного поля приймає

дискретні значення $R_H = \frac{2\pi\hbar}{e^2\nu}$, при $\nu = 1, 2, \dots$. Значення поля визначаються

співвідношенням $\nu G = N$, де N – кількість електронів у системі. З

врахуванням виразів (3.46), (3.47) та додаткового виродження по спіну, для графену $R_H = \frac{2\pi\hbar}{4e^2 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)}$. Цей ефект спостерігається на експерименті [2].

РОЗДІЛ 4

ТЕОРЕТИКО - ГРУПОВИЙ АНАЛІЗ π - ЕЛЕКТРОННИХ ЗОН ТА КОЛИВАНЬ ГРАТКИ ОДНОШАРОВОГО ГРАФЕНУ

Представлення фундаментальних коливань ($\Gamma_{lat\ vibr}$) та електронних π -зон при $\mathbf{k} = 0$ (Γ_{π}) одношарового графену (C_{1L}), симетрія макромолекулярного класу або група симетрії еквівалентних напрямків якого описується точковою групою $6/mmm$ (D_{6h}), можна визначити з формул:

$$\Gamma_{lat\ vibr} = \Gamma_{eq} \otimes \Gamma_{vector} \quad (4.1)$$

та

$$\Gamma_{\pi} = \Gamma_{eq} \otimes \Gamma_z, \quad (4.2)$$

відповідно, де Γ_{eq} – представлення еквівалентності атомів в точці Γ , Γ_{vector} – представлення полярного вектору \mathbf{r} з компонентами x , y та z . Для визначення Γ_{π} ми використовуємо тільки Γ_z , що є незвідним представленням для вектору, направленою вздовж осі z , оскільки електронні π -зони в графені формуються електронними орбіталями p_z .

Для будь-якої точки зони Брилюена кристалічної структури характер представлення еквівалентності атомів $\chi_{eq}(R_{\alpha})$ для елемента симетрії R_{α} можна визначити за формулою:

$$\chi_{eq}(R_{\alpha}) = \sum_j \delta_{R_{\alpha}\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{K}_m \mathbf{r}_j}, \quad (4.3)$$

де операція R_{α} переводить кожний атом в еквівалентний, тобто, задовольняє умові:

$$R_{\alpha} \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j + \mathbf{R}_n, \quad (4.4)$$

в якій $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$ ($n_1, n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; а \mathbf{a}_i – базисні вектори або вектори основних трансляцій кристалічної решітки) є вектором кристалічної решітки,

та

$$R_{\alpha}^{-1} \mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{K}_m, \quad (4.5)$$

де $\mathbf{K}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2$ ($m_1, m_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; а \mathbf{b}_i – базисні вектори оберненої решітки) є вектором оберненої решітки. Зрозуміло, що, як це завжди вважається, базисні вектори прямої та оберненої решіток зв'язані співвідношеннями:

$$\mathbf{b}_j \mathbf{a}_i = 2\pi \delta_{ij}. \quad (4.6)$$

Обчислимо розподіл нормальних коливань за типами симетрії для різних точок зони Брилюена одношарового графену C_{1L} і визначимо симетрії його електронних зон – вищої за енергією з валентних зон валентної π -зони (позначимо її літерою π) та нижчої за енергією π -зони провідності (позначимо її значком π^*).

Точка Γ .

Фактор-група диперіодичної просторової групи хвильового вектору за двовимірною інваріантною підгрупою трансляцій ізоморфна точковій групі симетрії $6/mmm (D_{6h})$, яка є групою макромолекулярного класу наноструктури C_{1L} . Характери однозначних векторних незвідних представлень або, що те саме, проєктивних представлень проєктивного класу K_0 групи $6/mmm (D_{6h})$ наведені в табл.1 (Доданок 1).

В табл. 3.1 наведено характери представлень $\Gamma_{eq}(r)$,

$$\Gamma_{vector}(r) \equiv \Gamma_r(r) \equiv \Gamma_{ac}(r), \Gamma_z(r), \Gamma_{lat\ vibr}(r) \equiv \Gamma_{vibr}(r) \text{ та } \Gamma_{\pi}(r).$$

З табл.3.1 та 1.7 легко бачити, що 6 фундаментальних коливальних мод одношарового графену C_{1L} розділяються за типами симетрії групи $6/mmm (D_{6h})$ таким чином:

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_2^+ + \Gamma_3^- + \Gamma_5^+ + \Gamma_6^- \text{ або } \Gamma_{vib} = A_2^+ + A_3^- + E_1^+ + E_2^-,$$

$$\Gamma_{ac} = \Gamma_3^- + \Gamma_6^- \text{ або } \Gamma_{ac} = A_3^- + E_2^-,$$

$$\Gamma_{opt} = \Gamma_2^+ + \Gamma_5^+ \text{ або } \Gamma_{opt} = A_2^+ + E_1^+.$$

З оптичні фундаментальні коливальні моди одношарового графену C_{1L} розділяються на 2 (E_1^+), активні в спектрах комбінаційного розсіяння світла (КРС), і 1 (A_2^+), не активну ні в інфрачервоному (ІЧ) поглинанні, ні в КРС (“німу” моду).

Для наочного уявлення про коливальні стани (фонони) одношарового графену побудуємо форми коливань для різних типів симетрії в точці Γ .

На Рис. 14. представлені симетризовані координати для одношарового графену C_{1L} , які співпадають з його нормальними коливаннями. Цей збіг обумовлений тим, що в кожному з дозволених для них типів симетрії симетризовані координати одношарового графену C_{1L} відносяться тільки до одного його нормального коливання.

Симетризовані координати і співпадаючі з ними форми нормальних коливань графену C_{1L} виглядають таким чином:

$$S^{(A_2^+)} = Q^{(A_2^+)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_2),$$

$$S^{(A_3^-)} = Q^{(A_3^-)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 + z_2),$$

$$S_{1,1}^{(E_1^+)} = Q_{\alpha}^{(E_1^+)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1 - y_2),$$

$$S_{2,1}^{(E_1^+)} = Q_{\beta}^{(E_1^+)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-x_1 + x_2),$$

$$S_{1,1}^{(E_2^-)} = Q_{\alpha}^{(E_2^-)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2),$$

$$S_{2,1}^{(E_2^-)} = Q_{\beta}^{(E_2^-)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1 + y_2).$$

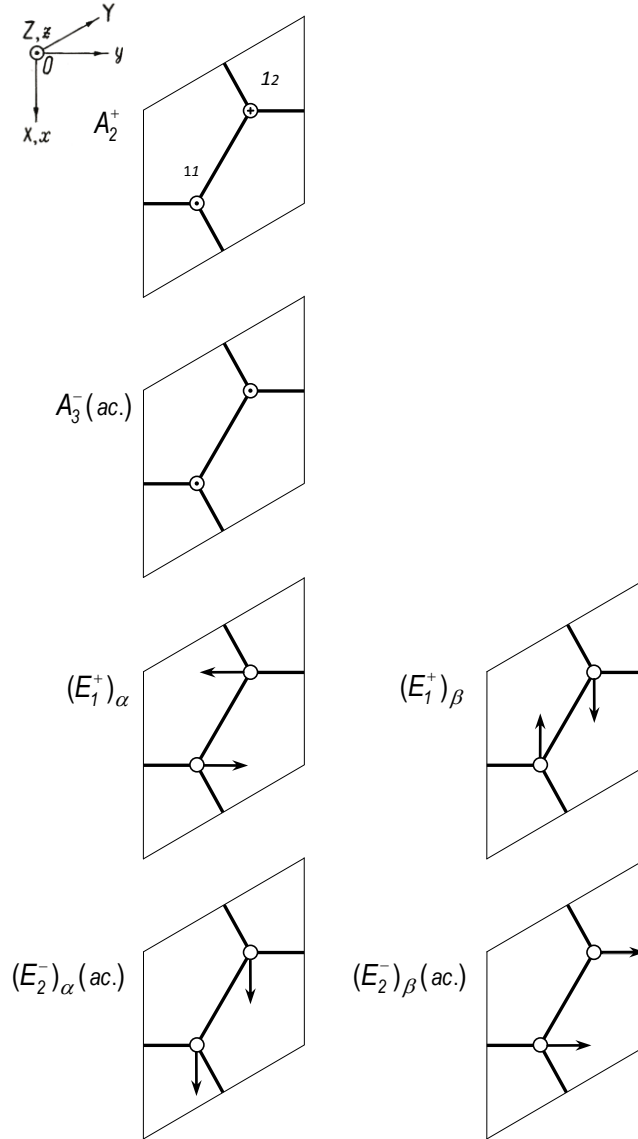


Рис.14. Симетризовані зміщення і співпадаючі з ними форми нормальних коливань одношарового графену або елементарного шарового пакету (шару) ґратки $\gamma - C$ (для кожного коливання зліва вказано тип симетрії і порядковий номер коливальної моди).

Цікаво відзначити, що двократно вироджене коливання симетрії E_1^+ виявилось представленим двома коливальними модами або функціями-партнерами $Q_{\alpha}^{(E_1^+)}$ і $Q_{\beta}^{(E_1^+)}$ з ортогональними по відношенню один до одного

зміщеннями атомів, які, як компоненти виродженого коливання, характеризуються однією і тією ж коливальною частотою. При цьому коливальна мода $Q_{\alpha}^{(E_1^+)}$ відповідає валентному розтягуванню одного С-С – зв’язку і квазідеформаційному (з часткою валентності) вигину двох інших С-С – зв’язків атомів С, а мода $Q_{\beta}^{(E_1^+)}$ – деформаційному вигину одного С-С – зв’язку, квазівалентному (з часткою деформаційності) стисненню другого С-С – зв’язку і квазівалентному (з часткою деформаційності) розтягуванню третього С-С – зв’язку.

Для електронних π -зон

$\Gamma_{\pi} = \Gamma_2^+ + \Gamma_3^-$ або $\Gamma_{\pi} = A_2^+ + A_3^-$ причому симетрія валентної π -зони визначається представленням $\Gamma_3^-(A_3^-)$ {зв’язуюча орбіталь з $\psi_v(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r})]$ }, а π^* -зони провідності {антизв’язуюча орбіталь з $\psi_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(\mathbf{r}) - \varphi_2(\mathbf{r})]$ } – представленням $\Gamma_2^+(A_2^+)$, де $\varphi_1(\mathbf{r})$ і $\varphi_2(\mathbf{r})$ – атомні орбіталі першого і другого кристалографічно нееквівалентних атомів С.

Таблиця 4.1.

Характери представлень,

Γ_{eq} , Γ_{ac} , Γ_z , Γ_{vib} та Γ_{π}

$6/mmm (D_{6h})$	e	$2c_3$	$3u_2$	c_2	$2c_6$	$3u'_2$	i	$2ic_3$	$3\sigma_d$	σ_h	$2ic_6$	$3\sigma'_d$
\tilde{A}_{eq}	2	2	0	0	0	2	0	0	2	2	2	0
\tilde{A}_{ac}	3	0	-1	-1	2	-1	-3	0	1	1	-2	1
\tilde{A}_z	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1
\tilde{A}_{vib}	6	0	0	0	0	-2	0	0	2	2	-4	0
\tilde{A}_{π}	2	2	0	0	0	-2	0	0	2	-2	-2	0

Точка К.

Фактор-група групи хвильового вектору за інваріантною підгрупою трансляцій в точці K ізоморфна точковій групі симетрії $\bar{m}2(D_{3h})$. Її незвідні представлення наведено в табл.4.2.

Зірка хвильового вектору точки К містить 2 промені:
 $(\mathbf{k}_K)_1 = -(1/3)(2\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$ і $(\mathbf{k}_K)_2 = (1/3)(2\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$.

Розглянемо точку зони Брилюена C_{1L} з хвильовим вектором $(\mathbf{k}_K)_1 = -(1/3)(2\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$. Для $r = c_3$ одержуємо рівність:

$$c_3^{-1}(\mathbf{k}_K)_1 = (\mathbf{k}_K)_1 + \mathbf{b}_1.$$

Отже маємо

$$\chi_{K_{eq,1}}(c_3) = e^{i\mathbf{b}_1(\frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{b}_1(\frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{a}_2)} = -1.$$

Для $r = c_3^2$ одержуємо:

$$(c_3^2)^{-1}(\mathbf{k}_K)_1 = c_3^{-2}(\mathbf{k}_K)_1 = (\mathbf{k}_K)_1 + (\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$$

та також маємо $\chi_{K_{eq,1}}(c_3^2) = e^{i(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)(\frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2)} + e^{i(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)(\frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{a}_2)} = -1.$

Таблиця 4.2.

Характери незвідних представлень фактор-групи

групи хвильового вектору в точці К.

$\bar{m}2(D_{3h})$	e	$2c_3$	$3u_2$	σ_h	$2ic_6$	$3\sigma'_v$
K_1	1	1	1	1	1	1
K_2	1	1	1	-1	-1	-1
K_3	1	1	-1	1	1	-1
K_4	1	1	-1	-1	-1	1
K_5	2	-1	0	2	-1	0
K_6	2	-1	0	-2	1	0

Розглянемо тепер точку зони Брилюена C_{1L} з хвильовим вектором $(\mathbf{k}_K)_2 = (1/3)(2\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$. Для $r = c_3$ одержуємо рівність

$$c_3^{-1}(\mathbf{k}_K)_2 = (\mathbf{k}_K)_2 - \mathbf{b}_1.$$

Отже, маємо

$$\chi_{K_{eq,2}}(c_3) = e^{i(-\mathbf{b}_1)(\frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2)} + e^{i(-\mathbf{b}_1)(\frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{a}_2)} = -1.$$

Для $r = c_3^2$ одержуємо:

$$(c_3^2)^{-1}(\mathbf{k}_K)_2 = c_3^{-2}(\mathbf{k}_K)_2 = (\mathbf{k}_K)_2 - (\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$$

та також маємо

$$\chi_{K_{eq,2}}(c_3^2) = e^{i[-(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)](\frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2)} + e^{i[-(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)](\frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{a}_2)} = -1.$$

Оскільки в кожному з випадків $\chi_{K_{eq,1}} = \chi_{K_{eq,2}} = \chi_{K_{eq}}$, остаточно

$$\chi_{K_{eq}}(c_3) = \chi_{K_{eq}}(c_3^2) = -1.$$

З аналогічного розрахунку також маємо

$$\chi_{K_{eq}}(ic_6) = \chi_{K_{eq}}(ic_6^5) = -1.$$

В табл.3.3 наведено характери представлень $K_{eq}(r)$, $K_r(r)$, $K_z(r)$, $K_{vib}(r)$ та $K_\pi(r)$.

Таблица 3.4.

Характери представлень K_{eq} , K_r , K_z , K_{vib} , K_π

та фактор-групи групи хвильового вектору в точці К.

$\bar{6}m2(D_{3h})$	e	$2c_3$	$3u_2$	σ_h	$2ic_6$	$3\sigma'_v$
K_{eq}	2	-1	0	2	-1	0
K_r	3	0	-1	1	-2	1
K_z	1	1	-1	-1	-1	1
K_{vib}	6	0	0	2	2	0
K_π	2	-1	0	-2	1	0

З табл.4.2 і 4.3 неважко помітити, що

$$K_r = K_4 + K_5,$$

$$K_{vib} = K_1 + K_3 + K_5 + K_6$$

(в інших позначеннях $K_{vib} = K_1^+ + K_2^+ + K_3^+ + K_3^-$ або $K_{vib} = A_1' + A_2' + E' + E''$)

і

$$K_\pi = K_6$$

(в інших позначеннях $K_\pi = K_3^-$ або $K_\pi = E''$).

Симетрія координатних функцій π -електронних станів K_π в точці К, тобто симетрія π -орбіталей без врахування спіну описується представленням K_6 , яке є двовірним. Це означає, що в точці К орбіталі без врахування спіну повинні бути двократно виродженою, тобто, верхня валентна π (π^-)-зона і нижня π^* (π^+)-зона провідності енергетично повинні співпадати, інакше кажучи, торкатись одна одної.

Точка М.

Фактор-група групи хвильового вектору за інваріантною підгрупою трансляцій в точці М ізоморфна точковій групі $mmm (D_{2h})$. Незвідні представлення цієї групи наведені в табл.3.4. Зірка хвильового вектора

точки М містить 3 промені: $(\mathbf{k}_M)_1 = -\frac{\mathbf{b}_2}{2}$, $(\mathbf{k}_M)_2 = \frac{\mathbf{b}_1}{2}$ та $(\mathbf{k}_M)_3 = -\frac{\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2}{2}$.

Таблиця 4.4.

Характери незвідних представлень фактор-групи
групи хвильового вектору в точці М (обрано точку M_1).

$mmm(D_{2h})$	e	u_2	c_2	$(u'_2)_1$	i	$(\sigma_v)_1$	σ_h	$(\sigma'_v)_1$
M_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1
M_1^-	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
M_2^+	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
M_2^-	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
M_3^+	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
M_3^-	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
M_4^+	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
M_4^-	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

В табл.4.5 наведено характери представлень $M_{eq}(r)$, $M_r(r)$,
 $M_z(r)$, $M_{vib}(r)$ та $M_\pi(r)$.

Таблиця 4.5.

Характери представлень $M_{eq}(r)$, $M_r(r)$, $M_z(r)$, $M_{vib}(r)$ та $M_\pi(r)$

(обрано точку M_1).

$mmm(D_{2h})$	e	$(u_2)_1$	c_2	$(u'_2)_1$	i	$(\sigma_v)_1$	σ_h	$(\sigma'_v)_1$
M_{eq}	2	0	0	2	0	2	2	0
M_r	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
M_z	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
M_{vib}	6	0	0	-2	0	2	2	0
M_π	2	0	0	-2	0	2	-2	0

З табл.4.4 і 4.5 маємо, що коливальні збудження в точці М характеризуються симетрією

$$M_{vib} = M_1^+ + M_2^+ + M_2^- + M_3^+ + M_3^- + M_4^-,$$

а симетрія електронних π -зон

$$M_{\pi} = M_2^+ + M_3^-.$$

Точки $T, T' \rightarrow \Sigma$.

Для точок $T, T' \rightarrow \Sigma$ фононні моди та електронні зони графена класифікуються за незвідними представленнями групи $2mm(C_{2v})$. Фононні моди мають симетрію

$$T_{vib} = 2T_1 + T_2 + 2T_3 + T_4, T'_{vib} = 2T'_1 + T'_2 + 2T'_3 + T'_4 \text{ та } \Sigma_{vib} = 2\Sigma_1 + 2\Sigma_3 + 2\Sigma_4,$$

а електронні π -зони – симетрію

$$T_{\pi} = T_2 + T_4, T'_{\pi} = T'_2 + T'_4 \text{ та } \Sigma_{\pi} = 2\Sigma_4.$$

Серед співвідношень сумісності для одношарового графену C_{1L} випишемо найбільш принципове

$$\Gamma_5^+ + \Gamma_6^- \rightarrow 2T_1 + 2T_3 \rightarrow K_1 + K_3 + K_5$$

РОЗДІЛ 5

ДИСПЕРСІЯ ЕЛЕКТРОН-ФОНОННИХ РЕЗОНАНСІВ В ОДНОШАРОВОМУ ГРАФЕНІ ТА ЇЇ ПРОЯВ В МІКРОРАМАНІВСЬКОМУ РОЗСІЯННІ СВІТЛА

Незвичайні електронні властивості одношарового графену C_{1L} , які виникають внаслідок лінійної дисперсії валентної зони та зони провідності, що торкаються одна одної в точці K двовимірної зони Брилюена, обумовлюючи за прямою до нуля площею поверхні Фермі віднесення графену до класичних напівметалів, дозволяють провести детальне дослідження електрон-фонових резонансів в оптичній ділянці збуджень [13-15].

Елементарна комірка плоскої диперіодичної кристалічної решітки C_{1L} зі стільниковою структурною містить два кристалічних нееквівалентних атоми вуглецю. Дві π -орбіталі атомів вуглецю, що належать елементарній комірці, формують дисперсійні зв'язуючі (валентна зона) та антизв'язуючі (зона провідності) орбітальні стани. Ці стани для кожного хвильового вектору \mathbf{k} зони Брилюена є компонентами обумовлених давидівським розщепленням дублетів, які формують валентну π -зону та π -зону провідності.

Для дослідження електрон-фонових резонансів в графені нами використано мікроскопію спектроскопію, методи якої широко застосовуються для досліджень мікроструктури, електронних та фонових збуджень і дефектних станів у матеріалах на основі вуглецю. Явище подвійного електрон-фонових резонансів (резонансу електронної та фонових підсистем) у вуглецевих структурах з sp^2 -гібридизованими зв'язками надає можливість вивчення коливальних процесів навіть у моноатомному вуглецевому шарі [15] або навіть у ізольованих одиночних вуглецевих нанотрубках. Використано також методику оцінки ефективної температури фононів за відношенням відповідних стоксових та антистоксових смуг в мікроскопічних спектрах.

Зразки досліджуваних графенів були виготовлені методом механічного розшарування високо орієнтованого піролітичного графіту. Шари графенів розміщувались на кремнієвих підкладках, вкритих плівкою SiO_2 товщиною ~ 300 нм. На такому зразку товщину графену можна

визначити за допомогою оптичного мікроскопу візуально за кольорами інтерференційних картин. Одну з таких картин зображено на рис.3.1.

Для підтвердження ідентифікації кількості шарів в зразку графену використовувався аналіз смуги КРС 2D.

Спектри мікроскопівського розсіяння вимірювались за допомогою потрійного раманівського спектрометра T64 000 Horiba Jobin-Yvon з ССД детектором. Для збудження КРС використовувалось випромінювання *Ar-Kr* іонного лазера з довжинами хвиль 454,5; 457,9; 476,5; 488,0; 496,5; 514,5; 520,8; 530,9; 568,2 та 647,1 нм та випромінювання *He-Cd* лазера з довжиною хвилі 325 нм. Збуджуюче випромінювання фокусувалось на поверхні зразка оптичним об'єктивом 50х. Потужність випромінювання варіювалася в межах 0,2÷14,0 мВт.

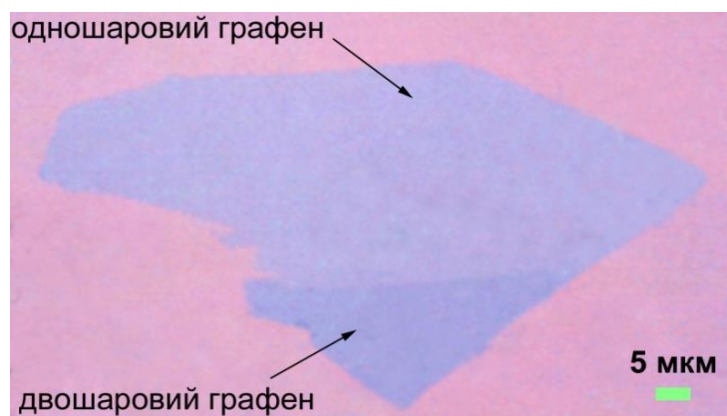


Рис. 15. Зображення шарів графену на кремнієвій підкладці з шаром оксиду кремнію товщиною 300 нм, отримане з допомогою оптичного мікроскопу.

При дослідженні дисперсії смуг КРС рівень потужності лазерного випромінювання на поверхні зразка дорівнював 1 мВт, що дозволило отримати спектри з достатнім співвідношенням “сигнал-шум”, уникнути нагріву досліджуваного зразка та процесів генерації в ньому структурних дефектів.

На рис.3.2 представлено мікроскопівські спектри стоксової та антистоксової ділянок одношарового графену C_{1L} при різних потужностях лазерного збудження фотонами з довжиною хвилі 514,5 нм. Смуга спектру КРС, що відповідає розсіянню на фононах центра зони Брилюєна (смуга G)

та смуги, обумовлені процесами реалізації подвійного електрон-фононного резонансу (смуги $2D$ та $D + D''$), спостерігаються в спектрах при низьких потужностях збуджуючого випромінювання [107]. Оскільки тонка структура смуги $2D$ є надзвичайно чутливою до кількості вуглецевих шарів в графені [17], перш за все, було досліджено її форму для того, щоб була впевненість, що виміри спектрів КРС ми проводимо саме на одношаровому графені. Типову форму смуги $2D$ та відносні інтенсивності смуг G і $2D$ для одношарового графену представлено на рис.3.2. Відомо [16–18], що смуга $2D$ зумовлена процесами подвійного електрон-фононного резонансу з міждолинним розсіянням резонансно збуджених електронів зони провідності.

Аналіз форми смуги $2D$ дозволяє відділяти зразки одношарового графену C_{1L} від зразків двошарового графену C_{2L} та багатошарового графену C_{ML} . Форма смуги $2D$, а також відношення інтенсивностей G та $2G$ смуг (вставка на рис.3.2 для стоксових спектрів), є типовими для розсіяння світла в одношаровому графені C_{1L} . Цікаво відзначити, що смуга $2D$ на антистоксовій ділянці спектру КРС в межах потужностей лазерного збудження, зазначених на рис.3.2, не спостерігається. Це означає, що має місце генерація гарячих фононів, задіяних в процесі виникнення смуги $2D$. Смуга $2D$ виникає завдяки електронному резонансному переходу з наступним резонансним між долинним розсіянням на фононах з великим моментом імпульсу [16--18]. Таким чином інтенсивність цієї смуги відображає конкуренцію між електрон-фононним та електрон-електронним розсіянням. Спостережуваний ефект, ймовірно, спричиняє велика швидкість електрон-електронного розсіяння.

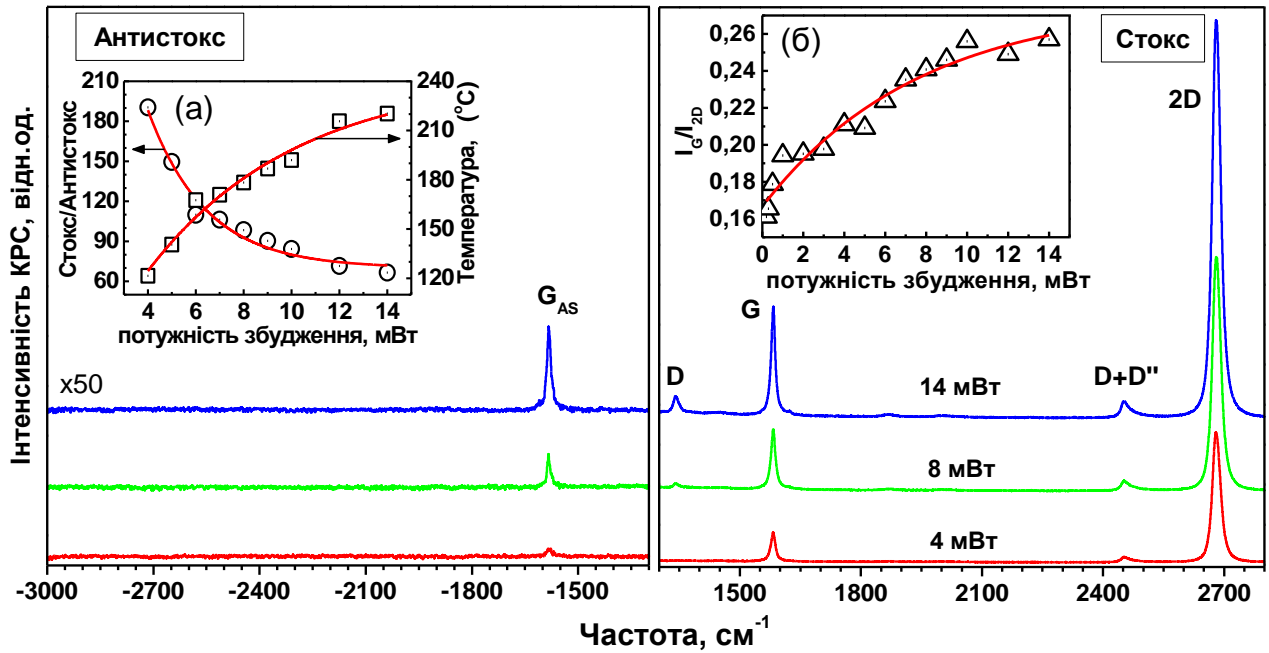


Рис.16. Стоксовий та антистоксовий спектри КРС одношарового графену. На вставці (а) та (б) наведено співвідношення інтенсивності компонент стокс/антистокс для G -смуги, температура оптичних фононів ($T_{\text{опт}}$), і співвідношення інтенсивностей G та $2D$ -смуг в залежності від потужності лазерного випромінювання. $\lambda_{36} = 514,5$ нм. $T=300$ К.

Більш детально еволюцію фононних мод на стоксовій ділянці спектру одношарового графену C_{1L} в залежності від інтенсивності лазерного збудження зображено на рис. 3.3. З підвищенням потужності збудження спостерігається поява та швидке зростання інтенсивності смуг КРС, яке відбувається на оптичних фонах середини та краю зони Бриллюена. Зареєстровано цілу низку коливальних мод, подібних до забороненої за симетрією смуги D . Походження цих дискретних мод в одношаровому графені пояснюється індукованим дефектами подвійним електрон-фононним розсіянням.

Участь в процесах КРС структурних дефектів анулює правила відбору, що витікають із закону збереження квазіімпульсу, і надає можливість прояву в спектрах КРС однофононних переходів за участю фононів з ненульовим квазіімпульсом.

Смуга D , що відповідає хвильовому вектору 1350 cm^{-1} , обумовлена відповідно до механізму подвійного електрон-фононного резонансу

процесами міждолинного розсіювання електронів на фононах точки K з подальшим або попереднім розсіюванням на дефектах структури, в той час яке смуга D' , що відповідає хвильовому вектору 1620 cm^{-1} , характеризує процес однофононного внутрішньодолинного розсіювання також за участю розсіювання на дефектах структури [15]. Експериментально спостерігається

збільшення відношення інтенсивностей $\frac{I_G}{I_{2D}}$ (рис.3.2, б), яке пов'язане із

зменшенням інтенсивності смуги $2D$ при збільшенні концентрації дефектів. Однофононна смуга на антистоксовій ділянці спектру КРС світла, G_{AS} , з'являється при потужності лазерного збудження, що перевищує 4 мВт, і із збільшенням потужності різко зростає за інтенсивністю. Оцінка фононної температури, проведена з відношення

інтенсивностей $\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}}$ з використанням зазначених в роботі

потужностей збудження спектрів КРС лежала в межах $120 \div 220^\circ \text{C}$.

Зростання з часом інтенсивності смуги G_{AS} по відношенню до інтенсивностей дефектних смуг при постійному рівні лазерного збудження може бути пов'язана, на нашу думку, із зменшенням термічної провідності графенового шару при введенні дефектів структури.

Також при великих потужностях лазерного збудження в спектральній області між смугами G та $2D$ спостерігається завдяки механізму подвійного електрон-фононного резонансу серія смуг, які відповідають комбінаціям фононів краю зони Брилюєна, тобто комбінаціям процесів D, D', D'', D^3, D^4 до D^5 (рис.3.3 та рис.3.4, б).

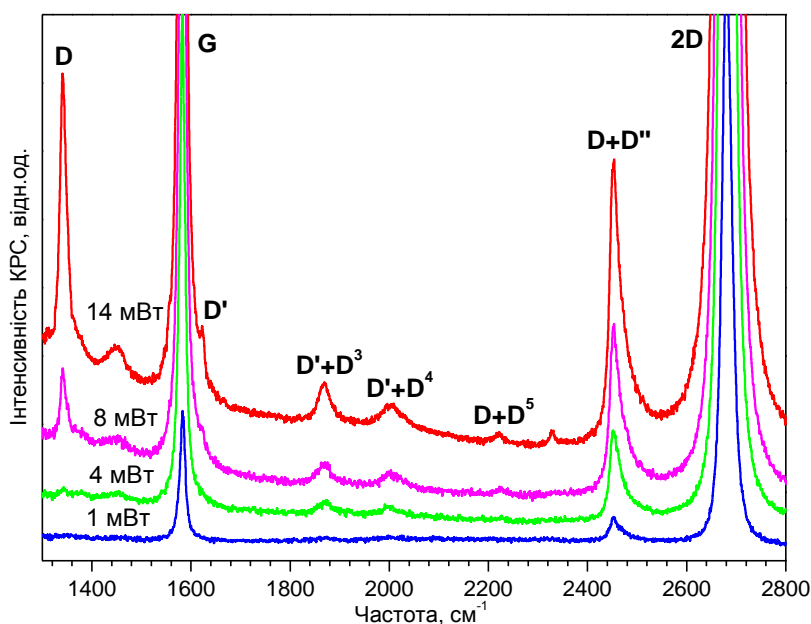


Рис. 17. Спектри КРС одношарового графену отримані при різних потужностях збуджуючого випромінювання. $\lambda_{36} = 514.5$ нм. $T=300$ К.

На рис.3.4, а зображено результати розрахунків структур валентної зони π та зони провідності π^* одношарового графену [118]. Для кожного із значень хвильового вектору \mathbf{k} ці зони є компонентами давідівського дублету, який відповідає симетричній (зв'язуючій) та антисиметричній (антизв'язуючій) лінійним комбінаціям атомних π -орбіталей. Симетрія π -зон на рис.3.4, а представлена позначеннями [5]. В точках К (точках Дірака) π і π^* зони торкаються одна одної і їх симетрія без врахування спіну описується двомірним представленням K_6 (K_3^- або E'') групи хвильового вектору, фактор-група за інваріантною підгрупою трансляцій якої ізоморфна точковій групі $\bar{6}m2(D_{3h})$.

Хвильові вектори електронів і дірок, які генеруються при резонансному поглинанні квантів збуджуючого випромінювання і беруть участь в процесах подвійного електрон-фононного резонансу, визначались з енергетичної відстані між валентною зоною і зоною провідності одношарового графену в напрямку К–Г його зони Брилюена у відповідності до енергетичної діаграми, наведеної на рис.3,4, а. Заштрихованою ділянкою на цьому рисунку відмічена область енергій квантів збуджуючого випромінювання, яке використовувалось в наших дослідженнях дисперсії подвійного електрон-фононного резонансу.

На рис.3.4, б зображено розраховані в [19] криві дисперсії фононних станів одношарового графену. На цьому рисунку позначено результати виконаної нами класифікації фононних станів за типами симетрії

електронних і коливальних збуджень для всіх точок зони Бриллюена одношарового графену.

На рис.3.5 та рис.3.6 зображено дисперсійні залежності спектрального положення смуг КРС $D + D''$ і $2D$, тобто дисперсійні залежності процесів подвійних електрон-фононних резонансів за участю коливань $D + D''$ і $2D$, від енергії фотонів збуджуючого випромінювання. Для дослідження цих залежностей ми обирали такі потужності збудження, при яких в спектрах КРС ніяких смуг, зумовлених дефектами, не спостерігалось.

Легко помітити, що дисперсійні залежності фононних смуг $D + D''$ і $2D$ майже на всьому інтервалі збуджуючих енергій добре апроксимуються лінійним залежностями з відповідними нахилами – 39,7 та 88,2 $\text{см}^{-1}/\text{eV}$. Треба відмітити, що енергія $2D$ -фонона при збудженні квантами з енергією 3,81 eV відхиляється від лінійної залежності в сторону більш високих енергій.

Хвильовий вектор \mathbf{q} фонона в процесах подвійного електрон-фононного резонансу приблизно (з точністю до тригональної дисторсії електронних смуг) повинен бути рівним подвійному хвильовому вектору електронів і дірок. Особливою рисою процесів подвійного електрон-фононного резонансу є те, що хвильовий вектор фонону, на відміну від хвильових векторів електронів, що відносяться до напрямку К–Г, повинен розглядатись в напрямку К–М [6]. Якщо ми відкладемо енергії фононів для хвильового вектора \mathbf{q} гілки i -ТО (D -смуга), яку ми визначаємо із спектрального положення смуги $2D$, ми отримаємо точки, що відкладені в інтервалі К–М на рис.3.4, б.

Легко побачити, що отримані з експериментальних вимірювань значення фононних частот i -ТО гілки відповідають значно нижчим енергіям фононів, ніж обраховано у [19] теоретичним методом функціоналу густини. В роботі [19] також показано, що розрахунки аномалій Кона поблизу точки К методами функцій Гріна, які враховують екранування електрон-електронної взаємодії, приводять до низькочастотного зсуву фононної i -ТО гілки в околі точки К.

обумовленої аномалією Кона лінійної залежності частот фононів $D + D''$ і $2D$ від енергії фотонів збуджуючого випромінювання.

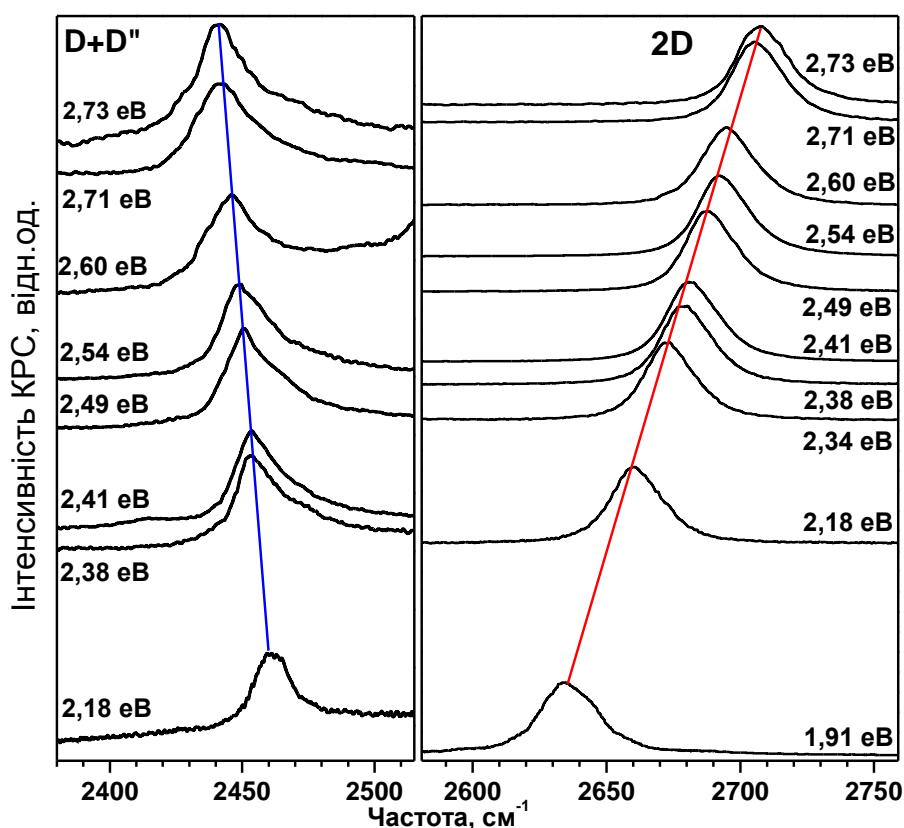


Рис.19. Спектри КРС одношарового графену в області смуги $2D$ при різних енергіях збуджуючого випромінювання.

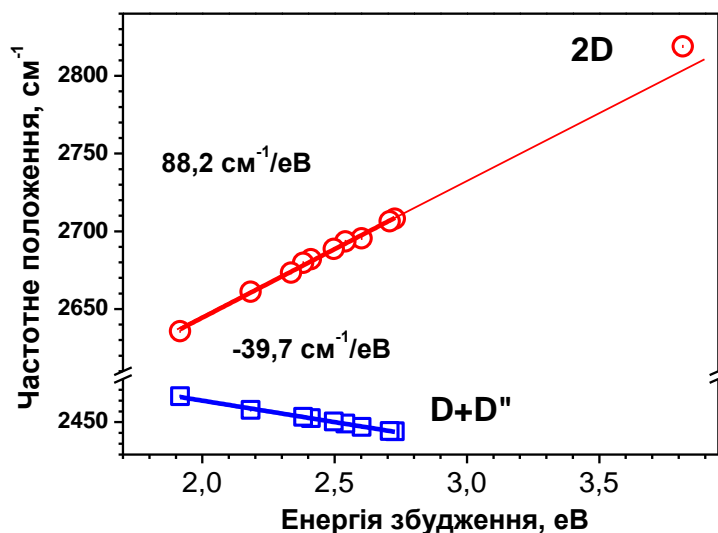


Рис.20. Дисперсійна залежність положення смуг $2D$ та $D + D''$ одношарового графену.

Гарне узгодження експериментальних результатів з теоретичними розрахунками дисперсійних кривих за методом функцій Гріна, на відміну від розрахунків за методом функціонала густини, отримано для області енергій 1.91–3.81 eV.

Література

1. Гусинін В., Локтєв В., Шарапов С. Графен: неймовірне стало можливим // Вісник НАН України. – 2010. № 12.
2. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M., Novoselov K.S., and Geim A.K. The electronic properties of graphene // Rev. Mod. Phys. – 2009 – Vol. 80. P. 109.
3. Katsnelson M.I. Graphene: Carbon in Two Dimensions, Cambridge University Press, 2012.
4. Wallace P.R. The Band Theory of Graphite // Phys. Rev.- 1947- Vol.11, №.9,.
5. Dresselhaus M.S. Group Theory. Application to the Physics of Condensed Matter/ M/S/ Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio//Spinger, 2008. – 582 p.
6. Wood E.A. The 80 Dieriodic Groups in Three Dimension /E.A. Wood//Bell System Techn. J. - 1964 – Vol 43. - № 1 - P. 541-559.
7. Давидов А.С. Теория твердого тела. - М.: Наука, 1979.
8. Пінкевич І.П., Сугаков В.Й, Теорія твердого тіла. - К.: Видавничо - поліграфічний центр «Київський університет», 2006.
9. Давыдов А.С. Квантовая механика. - М.: Наука, 1973.
10. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. - Л.: Наука, 1975.
11. Каллуэй Дж. Теория энергетической зонной структуры. - М.: МИР, 1969.
12. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене // УФН – 2008 -т. 178, №7, с. 776-780.
13. Strelchuk V.V., Nikolenko A.S., Gubanov V.O., Biliy M.M., and Bulavin L.A. Dispersion of Electron-Phonon Resonance in One-Layer Graphene and Its Demonstration in Micro-Raman Scattering // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012.-Vol/12, 8671-8675/
14. Electric Field in Atomically Carbon Films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [et al.] // Science.-2004.-Vol.306.-P.666-669.
15. Raman spectroscopy in graphene / [L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus] // phys. Rep.-2009.-Vol. 473.-№. 5-6.-P. 51-87.
16. Maultzsch J. Double-resonant Raman Scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion / J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen // Phys. Rev. B.-2004.-Vol.70.- №. 15. – P. 155403/1-155403/9.
17. Basko D. M. Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene / D. M. Basko, S. Piscanec, A. C. Ferrari // Phys. Rev. B.-2009-Vol.80.- №.16.-P. 165413/1-165413/10.

18. Group-theory analysis of electrons and phonons in N-layer graphene systems / L. M. Malard, M. H. D. Guimaraes, D. L. Mafra [et. al.] // Phys. Rev. B.-2009.-Vol.79.-№. 12.-P125426/8.
19. Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functions in graphene and graphite / [M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirts, F. Mauri] // Phys. Rev. B.-2008.-Vol.78.-№.8.-P. 081406/1(R)-081406/4(R).
20. Maeda M. Phonon Dispersion Relations of Graphite / M. Maeda, Y. Kuramoto, C. Norie // J. Phys. Soc. Jap.-1979.-Vol.47.-№.1.-P. 337-338.
21. Leung S. Y. Infrared and Raman Spectroscopy of Graphite Intercalation Compounds / S. Y. Leung, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // Physica.-1981.-Vol. 105B.-№. 1-3.-P. 375-380.