

УДК 535.24

А. А. Кожевников

Институт математики им. С. Л. Соболева СО РАН
пр. Акад. Коптюга, 4, Новосибирск, 630090, Россия

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: kozhev@math.nsc.ru

ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР ГРАФЕНА

В рамках приближения сильной связи для уровней энергии электрона в периодическом поле находится электронный спектр графена, являющегося двумерной кристаллической модификацией углерода. Разобрана задача о нахождении уровней Ландау графена в магнитном поле.

Ключевые слова: графен, приближение сильной связи, уровни Ландау, квантовый целочисленный эффект Холла.

Введение

Базовыми элементами курса «Введение в физику твердого тела» (ВФТТ) для студентов отделения информатики ФФ НГУ являются основы нерелятивистской квантовой механики (часть 1) и статистической физики (часть 2). Вместе с тем очевидно, что возникновение новых направлений в фундаментальном материаловедении, появившихся в течение последних лет, делает совершенно необходимым ознакомление студентов с достижениями в этой области. В настоящей работе освещается одна из тем, которая в последние несколько лет так или иначе входила в материал лекций и семинарских занятий в рамках курса ВФТТ, но не нашла своего отражения в основном пособии по данному курсу [1]. Речь идет о графене – плоском аллотропе углерода, открытом совсем недавно [2]. Графен обладает уникальными свойствами как с точки зрения фундаментальной физики (эффективно безмассовые носители, квантовый эффект Холла при комнатных температурах и т. д.), так и в качестве перспективного вещества для нужд нанoeлектроники. В основе

большинства публикаций, посвященных физике графена, лежит работа об электронном спектре плоского графита (графена), выполненная Уоллесом. Далее будет найден электронный спектр графена в приближении сильной связи, в том числе и во внешнем магнитном поле. Но сначала на примере решаемой точно модели разберем само указанное приближение.

Приближение сильной связи

Как правило, задача о нахождении уровней энергии электрона в периодическом поле реальных кристаллов не может быть решена точно. Приходится применять различные приближенные методы. Одним из таких методов является *приближение сильной связи*. Рассмотрим его идею на примере нахождения уровней энергии $E < 0$ в одномерном периодическом поле:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - G \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - an)\psi = E\psi. \quad (1)$$

Точное решение этого уравнения Шредингера приводит к зависимости энергии от квазиимпульса q ¹ в виде $E(q) = -\frac{\hbar^2 \varkappa^2}{2m}$, где \varkappa определяется решением трансцендентного уравнения

$$\cos qa = \operatorname{ch} \varkappa a - \frac{mG}{\hbar^2 \varkappa} \operatorname{sh} \varkappa a.$$

При $mGa / \hbar^2 \gg 1$ можно найти приближенный явный вид зависимости энергии от квазиимпульса (закон дисперсии)

$$E(q) \approx -\frac{mG^2}{2\hbar^2} \left(1 + 4e^{-mGa/\hbar^2} \cos qa\right). \quad (2)$$

Допустим, однако, что мы не знаем точного решения этой задачи. Попытаемся найти приближенный ответ. При условии $mGa / \hbar^2 \gg 1$ в нулевом приближении можно пренебречь влиянием всех других δ -ям на какую-то выделенную. Уровень энергии и волновая функция электрона в одиночной δ -яме имеют вид

$$E_0 = -mG^2 / 2\hbar^2, \quad \Psi_0(x) = \sqrt{\varkappa_0} e^{-\varkappa_0 |x|}, \\ \varkappa_0 = mG / \hbar^2.$$

Очевидно, что волновая функция

$$\Psi_0(x - an)$$

описывает электрон, локализованный при $x = an$. Попытаемся найти решение уравнения Шредингера с волновой функцией вида

$$\Psi(x) = \sum_n C_n \Psi_0(x - an). \quad (3)$$

Согласно общим принципам квантовой механики, $|C_n|^2$ задает вероятность оказаться в состоянии $\Psi_0(x - an)$, т. е. C_n является амплитудой вероятности того, что электрон локализован вблизи точки $x = an$. Подставим волновую функцию указанного вида в (1) и учтем, что Ψ_0 является решением уравнения Шредингера в одиночной δ -яме, $-\hbar^2 \Psi_0'' / 2m - G\delta(x)\Psi_0 = E_0\Psi_0$. Получим уравнение

$$(E - E_0) \sum_n C_n \Psi_0(x - na) = \\ = -G \sum_n \sum_{l \neq n} C_n \delta(x - la) \Psi_0(x - na).$$

Умножим его слева на $\Psi_0^*(x - n'a)$ и проинтегрируем по x . При этом возникнет,

во-первых, выражение для так называемого *интеграла перекрытия*

$$I_{nn'} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_0^*(x - an') \Psi_0(x - an) = \\ = (1 + \varkappa_0 a |n - n'|) e^{-\varkappa_0 a |n - n'|}.$$

При $\varkappa_0 a \gg 1$ в нулевом порядке по экспоненциально малому параметру $e^{-\varkappa_0 a}$ имеем приближенно $I_{nn'} \approx \delta_{nn'}$.

Во-вторых, появляются матричные элементы потенциальной энергии взаимодействия

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_0^*(x - an') [-G\delta(x - al)] \Psi_0(x - an) = \\ = -G \varkappa_0 e^{-\varkappa_0 (|l - n'| + |l - n|)}.$$

Вместо дифференциального уравнения Шредингера получим алгебраическое уравнение для нахождения уровней энергии и коэффициентов разложения C_n :

$$(E - E_0) C_{n'} \approx -G \varkappa_0 \sum_{n \neq n'} e^{-\varkappa_0 a |n - n'|} C_n \approx \\ \approx -G \varkappa_0 e^{-\varkappa_0 a} (C_{n'-1} + C_{n'+1}). \quad (4)$$

Учтено, что слагаемые с $|n - n'| \geq 2$ экспоненциально подавлены, поэтому их можно отбросить. Ищем решение (4) в виде плоской волны $C_n = \alpha e^{iqan}$. Получаем

$$E(q) = E_0 - \frac{2mG^2}{\hbar^2} e^{-mGa/\hbar^2} \cos qa.$$

Ответ получен в пределе $\varkappa_0 a \gg 1$. Он совпал с соответствующим пределом точного решения (2). Заметим, что найденная волновая функция (3) удовлетворяет условию $\Psi(x + a) = e^{iqa} \Psi(x)$, т. е. является правильной волновой функцией с точки зрения теоремы Блоха.

Теперь можно сделать обобщение, состоящее в том, что не обязательно считать, что потенциал отдельного одномерного «атома» представляет собой δ -функцию. Единственное требование состоит в том, что в нем должно быть по крайней мере одно связанное состояние. Как известно, в симметричной одномерной яме такое состояние всегда есть. Матричный элемент «атомного» потенциала между состояниями $\Psi_0(x - an)$ и $\Psi_0(x - a(n \pm 1))$ называется *параметром перескока* (*hopping parameter* в англоязычной литературе). Будем обозначать его $-\gamma$. В рассмотренном выше примере

$$\gamma = G \varkappa_0 e^{-\varkappa_0 a}.$$

Ввиду экспоненциальной зависимости от расстояния между атомами в решетке при-

¹ Строго говоря, квазиимпульсом следует называть величину $\hbar q$, а q будет тогда квазиволновым числом. Ниже в целях экономии места не будем делать различия между этими величинами.

ближение, в котором пренебрегают пере-скоком на атомы, следующими за ближай-шими, работает очень хорошо. В реальных ситуациях параметр γ определяется экспери-ментально.

Сформулируем теперь суть приближения сильной связи. Сначала сделаем это в одно-мерном случае для одного атома в элемен-тарной ячейке [3]. Пусть $C_n \equiv C_n(t)$ есть амплитуда вероятности оказаться электрону локализованным на «атоме» с координатой $x = an$ в момент времени t в одномерном «кристалле» с постоянной решетки a . Если пренебречь влиянием остальных атомов, энергия электрона будет E_0 . В следующем приближении электрон может перепрыгнуть направо или налево на соседний «атом» с амплитудой вероятности $-\gamma$. Если пренеб-речь возможностью перескока на атомы, следующими за ближайшими, уравнение Шредингера для такой ситуации можно пе-реписать в виде

$$i\hbar \frac{dC_n}{dt} = E_0 C_n - \gamma(C_{n-1} + C_{n+1}).$$

Волновая функция стационарного состояния с энергией E подчиняется уравнению $(E - E_0)C_n = -\gamma(C_{n-1} + C_{n+1})$, имеющему решение $C_n \propto e^{iqan}$, где $E(q) = E_0 - 2\gamma \cos qa$.

Можно переписать C_n как $C(x_n = an)$. Если ввести одномерные «векторы» $\delta_1 = a$, $\delta_2 = -a$ от данного атома, находящегося в точке $x = an$, к его ближайшим соседям, то приведенное уравнение можно переписать в виде

$$i\hbar \frac{dC(x_n)}{dt} = E_0 C(x_n) - \gamma[C(x_n + \delta_1) + C(x_n + \delta_2)],$$

который допускает обобщение на случаи двух и трех пространственных измерений. В предположении, что параметр перескока одинаков для прыжков электрона ко всем ближайшим соседям, указанное обобщение приближения сильной связи на случай большего числа пространственных измерений можно записать в виде уравнения

$$i\hbar \frac{dC(\mathbf{R}_n)}{dt} = E_0 C(\mathbf{R}_n) - \gamma \sum_l C(\mathbf{R}_n + \delta_l).$$

\mathbf{R}_n пробегает по атомам кристаллической решетки, l нумерует ближайших соседей. Подстановка решения в виде плоской волны

$C(\mathbf{R}_n) \propto e^{iq\mathbf{R}_n}$ приводит к закону дисперсии электрона

$$E(\mathbf{q}) = E_0 - \gamma \sum_l e^{iq\delta_l}.$$

Здесь снова предполагалось, что в элемен-тарной ячейке кристалла имеется один атом. Выбор начала отсчета энергии произволен, поэтому обычно полагают $E_0 = 0$. В случае более чем одного атома необходимо вводить свою амплитуду вероятности пребывания электрона на каждом из них.

Закон дисперсии электронов в графене

Кристаллическая решетка графена явля-ется треугольной решеткой с двумя атомами в элементарной ячейке. Обычно ее эквива-лентно представляют в форме сотовой шес-тиугольной структуры, состоящей из двух подрешеток A и B (рис. 1).

Базисными векторами решетки являются векторы

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3).$$

Здесь и далее $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ есть расстояние между соседними атомами углерода в графене. В приближении сильной связи требу-

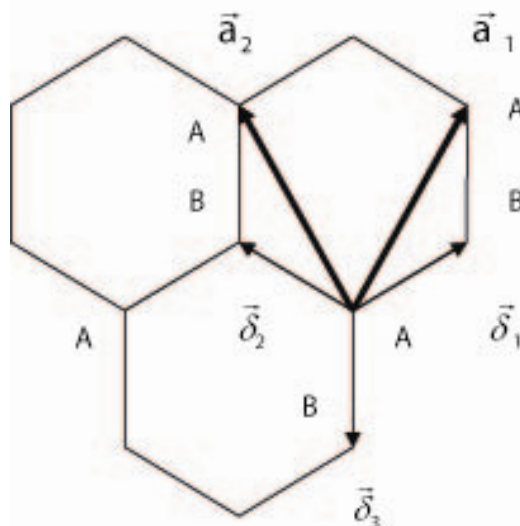


Рис. 1. Кристаллическая структура графена: $\mathbf{a}_{1,2}$ – базисные векторы решетки; $\delta_{1,2,3}$ – векторы в направлении ближайших соседей

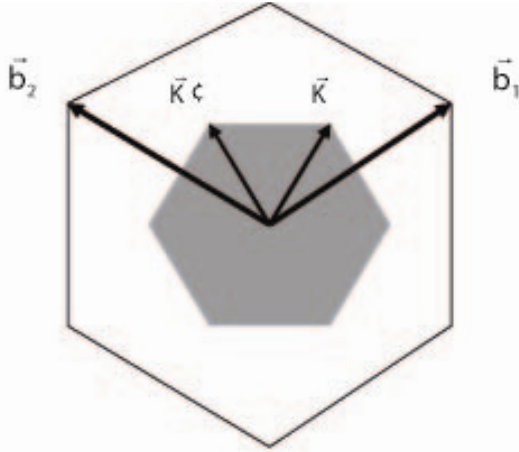


Рис. 2. Обратная решетка в графене: $\mathbf{b}_{1,2}$ – базисные векторы обратной решетки; заштрихована первая зона Бриллюэна; \mathbf{K}, \mathbf{K}' – векторы дираковских точек обратной решетки

ется задать векторы в направлении ближайших соседей. Из рис. 1 очевидно, что таких векторов три:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}),$$

$$\delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}),$$

$$\delta_3 = \frac{a}{2}(-2, 0).$$

Из определения векторов обратной решетки $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \times N$, где N – целое число, можно найти базисные векторы обратной решетки графена

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}),$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}).$$

Вся обратная решетка задается векторами $\mathbf{b}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2$, где $m_{1,2}$ – целые числа. Для построения первой зоны Бриллюэна нужно в обратной решетке из данного узла нарисовать векторы в направлении ближайших соседей и провести перпендикулярные им линии, проходящие через середину этих векторов. Получается гексагональная (шестиугольная) зона Бриллюэна, показанная на рис. 2. Только два из углов, обозначенные как \mathbf{K} и \mathbf{K}' , независимы. Как видно из рис. 2, векторы в направлении неэквива-

лентных углов первой зоны Бриллюэна имеют вид

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right), \quad \mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3a} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right). \quad (5)$$

Остальные получаются из \mathbf{K} и \mathbf{K}' добавлением линейных комбинаций базисных векторов обратной решетки (5) с целочисленными коэффициентами.

В данном случае имеется две подрешетки A и B , поэтому необходимо ввести две амплитуды вероятности: C_A, C_B , описывающие амплитуды вероятности пребывания электрона соответственно на узле A или B . Будем отсчитывать энергию от энергии электрона, локализованного на атоме при $a \rightarrow \infty$, $E_0 = 0$. Уравнение Шредингера для этих амплитуд в приближении сильной связи эквивалентно двум уравнениям:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dC_A(\mathbf{r}_n)}{dt} &= -\gamma \times \\ &\times [C_B(\mathbf{r}_n + \delta_1) + C_B(\mathbf{r}_n + \delta_2) + C_B(\mathbf{r}_n + \delta_3)], \\ i\hbar \frac{dC_B(\mathbf{r}_n)}{dt} &= -\gamma \times \\ &\times [C_A(\mathbf{r}_n - \delta_1) + C_A(\mathbf{r}_n - \delta_2) + C_A(\mathbf{r}_n - \delta_3)]. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь через \mathbf{r}_n обозначен радиус-вектор атома в решетке, $\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$, $n_{1,2}$ – целые числа. Для графена параметр перескока $\gamma \approx 2,8$ эВ. Ищем решения уравнений (6) в виде

$$\begin{pmatrix} C_A(\mathbf{r}_n) \\ C_B(\mathbf{r}_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \exp\left(-i \frac{Et}{\hbar} + i \mathbf{r}_n \mathbf{q}\right). \quad (7)$$

Тогда постоянные α и β будут удовлетворять уравнениям

$$\begin{aligned} E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} &= -\gamma \times \\ &\times \begin{pmatrix} 0, & e^{iq\delta_1} + e^{iq\delta_2} + e^{iq\delta_3} \\ e^{-iq\delta_1} + e^{-iq\delta_2} + e^{-iq\delta_3}, & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (8)$$

Условие разрешимости этой системы является равенство нулю ее определителя, откуда получаем спектр (Уоллес, 1947):

$$\begin{aligned} E(\mathbf{q}) &= \pm \gamma \left| e^{iq\delta_1} + e^{iq\delta_2} + e^{iq\delta_3} \right| = \\ &= \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos^2 q_y a \frac{\sqrt{3}}{2} + 4 \cos q_y a \frac{\sqrt{3}}{2} \cos q_x a \frac{3}{2}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Знаки энергии интерпретируются аналогично тому, как это делается в случае полупроводников. Свободные состояния с $E \geq 0$ отвечают электронам. Состояния с энергией $E < 0$ заполнены. Если «вынуть» электрон из состояния с отрицательной энергией, то образуется дырка с положительной энергией. В силу того что

$$e^{iK\delta_1} + e^{iK\delta_2} + e^{iK\delta_3} = 0 \quad (10)$$

(аналогично для K'), энергия в двух независимых углах первой зоны Бриллюэна обращается в нуль, $E(K(K')) = 0$. Если провести разложение энергии (9) вблизи $K(K')$,

$$q = K(K') + \frac{p}{\hbar}, \quad (11)$$

то получим выражение

$$\begin{aligned} E(p_x, p_y) &= \pm \frac{3}{2\hbar} a\gamma \sqrt{p_x^2 + p_y^2} = \\ &= \pm \frac{3}{2\hbar} a\gamma |p| \end{aligned} \quad (12)$$

для *обеих точек K и K'* . Знак «плюс-минус» в данном случае отвечает электронам (дыркам). Оказывается, что вблизи указанных точек закон дисперсии имеет такой же вид как для безмассовых частиц, а роль скорости света играет скорость

$$v = \frac{3}{2\hbar} a\gamma.$$

Поверхность постоянной энергии вблизи указанных точек представляет собой окружность, а геометрическое место точек (E, p_x, p_y) образует конус. Сами точки K и K' называются *коническими*. По причине, которая будет указана ниже, в литературе их называют еще *дираковскими* точками.

Обе дираковские точки импульсного пространства вносят одинаковый вклад в энергию, т. е. имеется *вырождение*. В нулевом магнитном поле каждое состояние с импульсом p имеет кратность вырождения $4 = 2 \times 2$. Один множитель 2 есть вырождение по проекции спина электрона на ось z , второй множитель учитывает вклад обеих дираковских точек. Поверхность Ферми отделяет занятые электронные состояния от свободных. В рассматриваемом случае она вырождается в две дираковские точки. В ферми-системе энергия, отсчитанная от поверхности Ферми, линейно зависит от импульса, отсчитанного от импульса Ферми:

$$E - E_F \approx \left. \frac{\partial E}{\partial |p|} \right|_{p=p_F} (|p| - p_F) = v_F (p - p_F).$$

Ввиду того что закон дисперсии в графене линеен по импульсу, можно считать, что скорость Ферми v_F связана с параметрами кристаллической решетки графена соотношением

$$v_F = \frac{3}{2\hbar} a\gamma.$$

Поскольку $a = 1,42 \text{ \AA}$, $\gamma = 2,8 \text{ эВ}$, $v_F \approx 9 \times 10^7 \text{ см/с}$, т. е. $v_F \approx c/300$, где c – скорость света.

«Уравнение Дирака» для электронов в графене

Произведем в уравнении нахождение электронного спектра графена (8) разложение (11). Сделаем это вначале вблизи K . Для этого учтем соотношение (10) и выражение

$$\sum_a \delta_a e^{iK \cdot \delta_a} = \frac{3ai}{2} e^{i\pi/3} (1, -i).$$

Получим систему уравнений

$$\begin{aligned} E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} &= v_F \times \\ &\times \begin{pmatrix} 0 & e^{i\pi/3} (p_x - ip_y) \\ e^{-i\pi/3} (p_x + ip_y) & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (13)$$

Найдем значения энергии E , приравняв нулю определитель матрицы в правой части (13). Получим

$$E = \pm v_F \sqrt{p_x^2 + p_y^2},$$

что совпадает с (12). *Постулируем* условие нормировки амплитуд вероятности α и β в виде $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Нормированные таким условием решения системы уравнений (13) запишутся следующим образом. Вблизи дираковской точки K имеем

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\pm} \\ \beta_{\pm} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i(\varphi_p - \pi/3)} \end{pmatrix}, \quad (14)$$

где верхний (нижний) знак следует брать для энергии $E = +v_F |p|$ ($E = -v_F |p|$). Здесь и далее

$$\varphi_p = \arctg \frac{p_y}{p_x}$$

есть азимутальный угол в плоскости (p_x, p_y) двумерного импульсного пространства.

Двумерное пространство решений задачи об электронном спектре графена (7) вызывает ассоциации с пространством состояний частицы со спином $1/2$. Такие состояния описываются в квантовой механике двухрядными спинорами, т. е. столбцами из двух комплексных чисел, определенным образом преобразующихся при поворотах системы координат. Именно, при повороте на угол θ вокруг оси, характеризуемой единичным вектором \mathbf{v} , спинор преобразуется как

$$\begin{pmatrix} \Psi'_1 \\ \Psi'_2 \end{pmatrix} = e^{-i\theta(\mathbf{v}\cdot\boldsymbol{\sigma})/2} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Здесь $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ обозначает тройку матриц Паули. В квантовой механике обычного спина $1/2$ верхняя (нижняя) компонента спинора есть амплитуда вероятности обнаружить проекцию спина на ось $s_z = +1/2$ ($s_z = -1/2$).

В случае графена физика задачи описывается столбцом также из двух комплексных чисел $C_{A,B}$ (7). Однако они, вообще говоря, не обязаны подчиняться спинорному закону преобразования (15) при поворотах в плоскости xy . Тем не менее физики, которые занимаются теоретическим и экспериментальным исследованием свойств графена, предложили буквально связать это формальное свойство решений с так называемым *псевдоспином*. Однако в рассматриваемом случае псевдоспина в графене верхняя (нижняя) компонента спинора описывает амплитуду вероятности обнаружить электрон на узле A (B) кристаллической решетки. Поскольку закон преобразования спиноров при поворотах (15) содержит половинные углы, псевдоспинорное решение в графене (14) удобно переписать в эквивалентной форме через половинный угол. Для этого можно воспользоваться тем, что комплексные амплитуды вероятности $C_{A,B}$ можно умножить на общий фазовый множитель. Умножая решение (14) на $e^{-i(\varphi_p/2 - \pi/6)}$, получим

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\pm} \\ \beta_{\pm} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i(\varphi_p/2 - \pi/6)} \\ e^{i(\varphi_p/2 - \pi/6)} \end{pmatrix}.$$

От слагаемого $\pi/6$ в показателе экспоненты можно избавиться, совершив поворот в xy -плоскости на угол $\pi/6$. Действитель-

но, в соответствии с (15) вводим новый спинор

$$\begin{pmatrix} \alpha'_{\pm} \\ \beta'_{\pm} \end{pmatrix} = e^{-i\sigma_z \pi/6} \begin{pmatrix} \alpha_{\pm} \\ \beta_{\pm} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi_p/2} \\ \pm e^{i\varphi_p/2} \end{pmatrix}$$

и убеждаемся, что он удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} \pm |E| \begin{pmatrix} \alpha'_{\pm} \\ \beta'_{\pm} \end{pmatrix} &= \\ &= v_F \begin{pmatrix} 0 & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha'_{\pm} \\ \beta'_{\pm} \end{pmatrix} = \\ &= v_F (p_x \sigma_x + p_y \sigma_y) \begin{pmatrix} \alpha'_{\pm} \\ \beta'_{\pm} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (16)$$

Если считать матрицы Паули σ_x, σ_y компонентами двумерного матричного вектора $\boldsymbol{\sigma}_{\perp} = (\sigma_x, \sigma_y)$ и ввести спинор

$$\phi_K \equiv \phi_K(p) = \begin{pmatrix} \phi_{A,K}(p) \\ \phi_{B,K}(p) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \alpha'_{\pm} \\ \beta'_{\pm} \end{pmatrix}$$

и двумерный вектор $p = (p_x, p_y)$, то полученное уравнение (16) для обоих знаков энергии можно переписать в виде

$$E\phi_K = v_F (\boldsymbol{\sigma}_{\perp} \mathbf{p}) \phi_K. \quad (17)$$

Здесь индекс K у спинора ϕ явно указывает на то, что уравнение справедливо при достаточно малых отклонениях квазиимпульса от дираковской точки K . Можно повторить проведенное рассмотрение в окрестности второй дираковской точки K' и показать, что соответствующее уравнение имеет вид

$$E\phi_{K'}(p) = v_F (-p\boldsymbol{\sigma}_{\perp}^*) \phi_{K'}(p). \quad (18)$$

Отсюда видно, что единственное изменение по сравнению с разложением около точки K состоит в замене $p_x \rightarrow -p_x$.

Уравнения для двухрядных спиноров (17) и (18) можно объединить в одно уравнение для четырехрядного спинора:

$$\Phi(p) = \begin{pmatrix} \phi_{A,K}(p) \\ \phi_{B,K}(p) \\ -\phi_{B,K'}(p) \\ \phi_{A,K'}(p) \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Оно имеет вид

$$v_F (\boldsymbol{\Sigma}_{\perp} \mathbf{p}) \Phi(p) = E\Phi(p), \quad (20)$$

где 4×4 вектор-матрица $\boldsymbol{\Sigma}_{\perp}$ есть

$$\boldsymbol{\Sigma}_{\perp} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma}_{\perp} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma}_{\perp} \end{pmatrix}.$$

Удобство такой записи состоит в том, что уравнение (20) для спинора Φ имеет точно такой же вид, как уравнение Дирака для безмассового электрона в релятивистской квантовой теории в случае движения, ограниченного двумя пространственными измерениями. По этой причине точки импульсного пространства K и K' называются дираковскими точками. Отличие от истинного безмассового электрона состоит в том, что роль скорости света в случае графена играет скорость Ферми v_F , а роль спина играет *псевдоспин*, оператор которого и представляется матрицей Σ_{\perp} .

А как быть с обычным электронным спином? Разумеется, эта квантовая характеристика никуда не исчезает и в случае графена. Для ее учета каждую из компонент квазиспинора Φ (19) следует, в свою очередь, считать двухкомпонентным спинором, описывающим амплитуду вероятности электрону иметь проекцию спина на ось z , равную $+1/2$ или $-1/2$. Следовательно, для полного описания состояния электрона в графене необходимо указать, во-первых, на каком из узлов кристаллической решетки, A или B , он локализуется в приближении, запрещающем его перескок на соседний узел. Во-вторых, от какой из двух дираковских точек импульсного пространства, K или K' следует отсчитывать его импульс в приближении длинных волн $|p| \ll \hbar/a$ ². В-третьих, необходимо указать значения проекции на ось z его спина. Итого, требуется восемь комплексных чисел.

Аналогия задачи о нахождении уровней энергии электрона в графене с релятивистской квантовой механикой безмассового заряженного фермиона породила большое число теоретических работ, в которых предлагалось моделировать в графене эффекты взаимодействий такого фермиона с внешними полями. Интерес к подобным задачам подогревался тем обстоятельством, что для исследования взаимодействий реальных ультрарелятивистских электронов нужны дорогостоящие ускорители заряженных частиц, тогда как изготовление и

исследование графена не требует столь значительных затрат, как в физике высоких энергий.

Вернемся к двумерному представлению квазиспинора вблизи точки K и вспомним, что его компоненты ϕ_A и ϕ_B являются амплитудами вероятности (волновыми функциями) в импульсном представлении, отвечающими амплитудам вероятности найти электрон, локализованный на узле решетки A и B соответственно. Поэтому будем считать уравнение (17) уравнением в импульсном представлении. Если ввести спинор в координатном представлении

$$\Psi_K(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \Psi_{A,K}(\mathbf{x}) \\ \Psi_{B,K}(\mathbf{x}) \end{pmatrix},$$

где $\mathbf{x} = (x, y) \equiv \mathbf{r}_n$, то можно записать эквивалент уравнения (17) в координатном пространстве:

$$E\Psi_K(\mathbf{x}) = -i\hbar v_F (\boldsymbol{\sigma}_{\perp} \nabla_{\perp}) \Psi_K(\mathbf{x}),$$

$$\nabla_{\perp} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y} \right).$$

Было учтено, что оператор импульса в двух пространственных измерениях равен

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y} \right).$$

Графен в магнитном поле. Уровни Ландау

Удивительным фактом оказалось то, что, несмотря на формальный способ введения псевдоспина, эта степень свободы совершенно недвусмысленно проявилась в экспериментах с графеном, помещенным в постоянное однородное магнитное поле. Рассмотрим поэтому задачу о нахождении волновых функций и уровней энергии (уровней Ландау) в этой ситуации. Влияние магнитного поля, описываемого векторным потенциалом \mathbf{A} , на стационарные состояния частицы учитывается путем замены оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}$ на оператор $\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$, где e – заряд частицы. Для электрона $e = -|e|$. Будем считать, что графен расположен в плоскости (x, y) , а напряженность магнитного поля $\mathbf{B} = [\nabla \times \mathbf{A}]$ направлена вдоль оси z . Будем рассматривать состояния электрона в окрестности дираковской точки K и для краткости опустим этот индекс у ква-

² Это условие эквивалентно условию $E \ll \gamma$. Хотя экспериментальное значение $\gamma \approx 3$ эВ, в экспериментах с графеном не наблюдалось отклонений от линейного закона дисперсии вплоть до напряжений порядка нескольких десятков вольт.

зиспинора. Пренебрежем на время взаимодействием обычного спина электрона с магнитным полем. Чуть ниже мы убедимся, что при напряженности магнитного поля, используемого в экспериментах с графеном, это приближение справедливо. Тогда уровни энергии и волновые функции стационарных состояний даются решением системы уравнений

$$E\psi = v_F \left(\sigma_{\perp}, -i\hbar\nabla_{\perp} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi. \quad (21)$$

Двумерный вектор-потенциал магнитного поля удобно выбрать в калибровке Ландау $\mathbf{A} = B(-y, 0)$. Тогда уравнение (21) для $\psi \equiv \psi(x, y)$ запишется в виде

$$E\psi = \hat{H}\psi \equiv v_F \times \left[\sigma_x \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{|e|By}{c} \psi \right) - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial y} \right].$$

Учтено, что для электрона $e = -|e|$. Оператор \hat{H} (гамильтониан) в правой части уравнения, действующий на спинор ψ , не зависит от координаты x , поэтому коммутатор его с оператором x -компоненты импульса равен нулю, $[\hat{H}, \hat{p}_x] = 0$. Следовательно, собственное значение p_x , $\hat{p}_x \psi = p_x \psi$, сохраняется. В этом случае ψ можно искать методом разделения переменных:

$$\psi \equiv \psi(x, y) = e^{ip_x x / \hbar} \begin{pmatrix} \Phi_1(y) \\ \Phi_2(y) \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Для Φ_1 и Φ_2 получается система уравнений

$$E\Phi_1 = v_F \left(p_x - \frac{|e|B}{c} y - \hbar \partial_y \right) \Phi_2, \\ E\Phi_2 = v_F \left(p_x - \frac{|e|B}{c} y + \hbar \partial_y \right) \Phi_1. \quad (23)$$

Если $E \neq 0$, то можно выразить Φ_1 из первого уравнения и подставить во второе. Приходим к уравнению

$$\frac{d^2 \Phi_2}{dy^2} + \left[\left(\frac{E}{\hbar v_F} \right)^2 + \frac{|e|B}{\hbar c} - \left(\frac{|e|B}{\hbar c} \right)^2 \left(y - \frac{cp_x}{|e|B} \right)^2 \right] \times \Phi_2 = 0, \quad (24)$$

которое по своей математической структуре совпадает со стационарным уравнением Шредингера для нерелятивистского гармонического осциллятора

$$\frac{d^2 \Psi}{dy^2} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} - \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^2 (y - y_0)^2 \right] \Psi = 0.$$

Это уравнение имеет решение

$$\Psi(y) = \Psi_n^{\text{osc}}(y - y_0), \\ E = E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \\ n = 0, 1, \dots,$$

где

$$\Psi_n^{\text{osc}}(y - y_0) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(y-y_0)^2} H_n \left((y - y_0) \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right),$$

H_n -полином Эрмита порядка n . Уравнение (24) сводится к уравнению Шредингера для гармонического осциллятора с помощью подстановок

$$\omega \rightarrow \frac{|e|B}{mc}, \\ \frac{2mE}{\hbar^2} \rightarrow \left(\frac{E}{\hbar v_F} \right)^2 + \frac{|e|B}{\hbar c}, \\ y_0 \rightarrow \frac{cp_x}{|e|B}. \quad (25)$$

Получаем $E_n^2 = \frac{2|e|B\hbar}{c} v_F^2 n$, откуда находим уровни энергии

$$E_n = \pm v_F \sqrt{\frac{2|e|\hbar B}{c} n^{1/2}}, \quad (26)$$

$n = 1, 2, \dots$. Отметим, что $n = 0$ исключено, ввиду того что ищутся решения с $E \neq 0$. Знак «плюс» отвечает электронам, знак «минус» – дыркам. Нижняя компонента псевдоспинора выражается через волновую функцию гармонического осциллятора как

$$\Phi_{2,n}(y) = \Psi_n^{\text{osc}}(y - y_0),$$

где

$$y_0 = \frac{cp_x}{|e|B}. \quad (27)$$

Верхняя компонента псевдоспинора при $E \neq 0$ вычисляется из второго уравнения (23)

$$\Phi_{1,n} = -\frac{v_F}{E_n} \left[\frac{|e|B}{c} (y - y_0) + \hbar \frac{d}{dy} \right] \Phi_{2,n}.$$

Результат действия оператора в квадратных скобках можно получить с использованием метода операторов рождения и уничтожения гармонического осциллятора. Действительно, с помощью уже выписанных подстановок (25) и выражения для оператора уничтожения

тожения гармонического осциллятора с массой m и частотой ω

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \left(m\omega y + \hbar \frac{d}{dy} \right),$$

убеждаемся в том, что указанный выше оператор с точностью до постоянного множителя совпадает с оператором уничтожения осциллятора с положением равновесия y_0 :

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{c}{2|e|\hbar B}} \left[\frac{|e|B}{c} (y - y_0) + \hbar \frac{d}{dy} \right].$$

Результат действия оператора \hat{a} на собственные функции оператора Гамильтона осциллятора известен: $\hat{a}\Psi_n^{\text{osc}} = \sqrt{n}\Psi_{n-1}^{\text{osc}}$. Поэтому верхняя компонента псевдоспинора φ_1 принимает вид

$$\begin{aligned} \varphi_{1,n} &= -\frac{v_F}{E_n} \left[\frac{|e|B}{c} (y - y_0) + \hbar \frac{d}{dy} \right] \varphi_{2,n} = \\ &= \mp \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}\Psi_n^{\text{osc}} = \mp \Psi_{n-1}^{\text{osc}}, \end{aligned}$$

где знак \mp соотносится со знаком \pm в выражении для уровней энергии (26). Если по аналогии со спином в квантовой механике электрона нормировать псевдоспинор условием

$$\int_0^{L_x} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy (|\Psi_{1n}|^2 + |\Psi_{2n}|^2) = 1,$$

то нормированный псевдоспинор $\Psi_n(x, y)$, отвечающий энергии $E_n \neq 0$ (26), запишется в виде

$$\Psi_n(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2L_x}} e^{ip_x x/\hbar} \begin{pmatrix} \mp \Psi_{n-1}^{\text{osc}}(y - y_0) \\ \Psi_n^{\text{osc}}(y - y_0) \end{pmatrix}.$$

Одной из наиболее ярких особенностей уровней Ландау в графене, отличающей его от ситуации квазичастиц с квадратичным законом дисперсии, является наличие уровня с энергией, равной нулю. Для того чтобы найти псевдоспинор, отвечающий $E = 0$, возьмем первое из уравнений (23), подставим в него $E = 0$ и получим уравнение первого порядка для $\varphi_{2,0}(y)$:

$$\left[\frac{d}{dy} + \frac{|e|B}{\hbar c} (y - y_0) \right] \varphi_{2,0} = 0.$$

Его решение имеет вид

$$\varphi_{2,0}(y) = \Psi_0^{\text{osc}}(y - y_0),$$

т. е. совпадает с волновой функцией основного состояния гармонического осциллятора. При этом необходимо потребовать, чтобы верхняя компонента псевдоспинора

обратилась в нуль, $\varphi_{1,0}(y) = 0$. В противном случае из второго уравнения (23) при $E = 0$ находим физически бессмысленное решение $\varphi_{1,0}(y) \propto e^{eB(y^2 - 2y_0)/2\hbar c}$, которое невозможно нормировать. Итак, псевдоспинор, отвечающий уровню Ландау с энергией $E = 0$, имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi_0(x, y) &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{L_x}} e^{ip_x x/\hbar} \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_0^{\text{osc}}(y - y_0) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (28)$$

Найденные в графене уровни Ландау (26) сильно вырождены. Найдем кратность вырождения этих уровней. Поскольку в исходном приближении предполагалось, что энергия и квазиимпульс электрона малы, детали кристаллической структуры несущественны ввиду большой длины волны электрона. Поэтому для нахождения кратности вырождения можно использовать те же соображения, что и в задаче об уровнях Ландау в квантовой механике нерелятивистского электрона. Будем считать, что графеновый лист имеет размеры $L_x \times L_y$. Как принято в физике твердого тела, конечные размеры кристалла учтем с помощью периодических граничных условий для волновой функции: $\Psi(x + L_x, y) = \Psi(x, y)$. Поскольку x -компонента импульса постоянна и зависимость псевдоспинора от x известна (22), получаем

$$e^{ip_x(x+L_x)/\hbar} = e^{ip_x x/\hbar},$$

откуда следует условие квантования

$$p_x = 2\pi\hbar n_x / L_x,$$

где $n_x = 0, \pm 1, \dots$. С учетом (27) это эквивалентно квантованию «центра орбиты»

$$y_0 = n_x \Delta y_0, \Delta y_0 = \frac{2\pi\hbar c}{|e|BL_x}.$$

Уровни Ландау не зависят от y_0 , тогда как волновая функция (псевдоспинор) различна для разных y_0 . Другими словами, различные состояния имеют одну и ту же энергию. Число различных состояний равно числу квантов

$$L_y / \Delta y_0 = \frac{|e|B}{2\pi\hbar c} L_x L_y,$$

укладывающихся на длине L_y .

Для вычисления кратности вырождения g надо учесть следующее. Во-первых, уровень энергии электрона расщепляется в магнитном поле на два магнитных подуровня, состояние между которыми равно

$$\Delta E_{\text{магн}} = 2|\mu_B|B = \frac{|e|\hbar}{m_e c} B,$$

$\mu_B = e\hbar / 2m_e c$ – магнетон Бора. Между тем величина расщепления уровней Ландау с $n \sim 1$ составляет величину порядка

$$\Delta E \sim v_F \sqrt{2|e|\hbar B / c}.$$

Типичные значения напряженности магнитного поля в экспериментах с графеном составляет $B \sim 10$ тесла, или 10^5 гаусс. Отношение расщепления магнитных подуровней к разности энергий соседних уровней Ландау при не слишком больших n оценивается как $\Delta E_{\text{магн}} / \Delta E \sim 10^{-2} \ll 1$. Поэтому с хорошей точностью можно пренебречь расщеплением магнитных подуровней и считать, что спиновая кратность вырождения равна двум. Во-вторых, вспомним, что рассматривается ситуация в окрестности дираковской точки K в пространстве квазиимпульсов. Переход к окрестности дираковской точки K' сводится к замене в решении $p_x \rightarrow -p_x$. Эта замена дает другую волновую функцию, отвечающую той же энергии $E_n \neq 0$ (26), что и решение в окрестности K , и, следовательно, приводит к дополнительному двукратному вырождению. Фактически оно связано с двумя подрешетками A и B в графене, т. е. с псевдоспином. По аналогии с (приближенным) спиновым вырождением его можно назвать псевдоспиновым вырождением.

Итак, с учетом квантования координаты центра орбиты кратность вырождения уровней Ландау с $E_n \neq 0$ в графене равна

$$g_{n \neq 0} = \frac{eB}{2\pi\hbar c} L_x L_y \times 2 \times 2. \quad (29)$$

Однако в случае уровня энергии $E = 0$ псевдоспиновое вырождение отсутствует, поскольку электрон занимает только состояние с локализацией на подрешетке B : верхняя компонента псевдоспинора (28) обращается в нуль. Поэтому кратность вырождения уровня $E = 0$ в два раза меньше:

$$g_{n=0} = \frac{eB}{2\pi\hbar c} L_x L_y \times 2 \times 1. \quad (30)$$

Указанное различие в кратности вырождения уровней Ландау (29) и (30) является ключевым фактором в объяснении аномального квантового эффекта Холла в графене.

Квантовый эффект Холла в полупроводниковых гетероструктурах и графене

При пропускании электрического тока с плотностью j_x (имеющего смысл заряда, проходящего через единицу поверхности, перпендикулярной потоку, в единицу времени), текущего в x -направлении, через полупроводник, помещенный в однородное магнитное поле напряженностью B в z -направлении, в y -направлении возникает электрическое поле с напряженностью E_y такой, что выполняется соотношение $j_x = \sigma_{xy} E_y$, где

$$\sigma_{xy} = \frac{1}{R_H} = \frac{enc}{B}.$$

Явление называется эффектом Холла и служит одним из методов экспериментального определения заряда e и плотности n носителей в полупроводниках (имеющей смысл числа зарядов в единице объема). Здесь σ_{xy} – холловская проводимость, R_H – холловское сопротивление. Зависимость холловского сопротивления от магнитного поля линейна: $R_H = B / enc$. Открытие К. фон Клитцинга [4] состояло в том, что холловское сопротивление (равно как и холловская проводимость) двумерного электронного газа в полупроводниковых гетероструктурах при определенных значениях напряженности магнитного поля выходит на плоские участки, переставая зависеть от B . Электронный газ в этих экспериментах был эффективно двумерным в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, благодаря тому, что возбужденные уровни энергии движения вдоль магнитного поля отделены от основного уровня большой щелью. Это достигалось при температурах $T \sim 10^{-2}$ К при наложении электрического поля, перпендикулярного поверхности.

Для электронов в полупроводнике в зоне проводимости приближенно справедлив квадратичный закон дисперсии

$$E(\mathbf{p}) = E_0 + \mathbf{p}^2 / 2m^*,$$

где m^* обозначает эффективную массу. В этом случае уровни Ландау поперечного движения в однородном магнитном поле квантуются в соответствии с выражением

$$E_n = \frac{|e|\hbar}{m^*c} \left(n + \frac{1}{2} \right) B - \mu_B B \sigma,$$

$n = 0, 1, \dots$, $\sigma = \pm 1/2$ – проекция спина электрона на направление магнитного поля. Кратность вырождения равна

$$g_n = \frac{|e|B}{2\pi\hbar c} L_x L_y.$$

Если менять напряженность магнитного поля B в двумерном электронном газе, имеющем поверхностную плотность n , то при некоторых значениях B все $N = nL_x L_y$ электронов могут разместиться на ν нижних уровнях Ландау, по g_n электронам на каждом из уровней. Это возможно при напряженности, удовлетворяющей условию

$$nL_x L_y = \nu \frac{|e|B}{2\pi\hbar c} L_x L_y. \quad (31)$$

Отсюда видно, что холловское сопротивление при поверхностной плотности (31) перестает зависеть от напряженности магнитного поля и принимает квантованные значения

$$R_H = \frac{2\pi\hbar}{e^2\nu}, \quad (32)$$

$\nu = 1, 2, \dots$ Наличие примесей приводит к тому, что условие (31) выполняется не при одном значении B , а в некотором интервале. Тем самым в зависимости $R_H(B)$ получаются плато при квантованных значениях (32). Это и было обнаружено в экспериментах фон Клитцинга с сотрудниками. Ввиду того что явление происходит при целых ν , эффект получил название квантового целочисленного эффекта Холла. Квант сопротивления численно равен 25848,562 Ом. Квант выражается только через фундаментальные физические постоянные и не зависит от деталей электронного спектра в двумерном полупроводнике, таких как эффективная масса электрона, величина взаимодействия электронов друг с другом и т. д.

Для электронов в графене картина квантового целочисленного эффекта Холла радикально меняется как из-за модификации выражения для спектра (26), так и из-за присутствия уровня Ландау с энергией, равной нулю. Если напряженность магнитного поля такова, что заполнены ν уров-

ней Ландау с $E_n \neq 0$ и уровень Ландау с $E = 0$, то с учетом (29), (30) вместо (31) будем иметь соотношение

$$nL_x L_y = 4 \times \frac{|e|B}{2\pi\hbar c} L_x L_y \left(\nu + \frac{1}{2} \right).$$

Отсюда видно, что правило квантования холловской проводимости в графене будет иметь вид

$$\sigma_{xy} = \frac{4e^2}{2\pi\hbar c} \left(\nu + \frac{1}{2} \right),$$

отвечающий как бы полуцелым числам. Этот результат был теоретически предсказан [5] незадолго до открытия графена и экспериментально подтвержден в опытах с этим веществом [2].

Заключение

В заключение можно сказать, что теоретические и экспериментальные исследования в области физики графена в настоящее время развиваются очень быстрыми темпами. Здесь осталось много нерешенных задач – и теоретических, и практических. Применение графена как перспективного материала в нанoeлектронике вообще находится в самой начальной стадии. С относительно свежим обзором по применению графена и других аллотропов углерода (нанотрубок и т. д.) в устройствах нанoeлектроники можно познакомиться в обзорной статье [6].

Список литературы

1. Гинзбург И. Ф. Введение в физику твердого тела. СПб.: Изд-во «Лань», 2007. 544 с.
2. Castro Neto A. H., Guinea F., N. Peres M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The Electronic Properties of Graphene // Reviews of Modern Physics. 2009. Vol. 81. P. 109–139.
3. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1967. Т. 9.
4. Klitzing K. von. The Quantized Hall Effect // Reviews of Modern Physics. 1986. Vol. 58. P. 519–531.

5. *Gusynin V. P., Sharapov S. G.* Unconventional Integer Quantum Hall Effect in Graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95. P. 146801(1)–146801(4).

6. *Avouris P., Chen Zh., Perebeinos V.* Carbon-Based Electronics // *Nature Nanotechnology.* 2007. Vol. 2. P. 605–615.

Материал поступил в редколлегию 17.06.2010

A. A. Kozhevnikov

THE ELECTRONIC SPECTRUM OF GRAPHENE

Based on the tight binding approximation for the energy levels of the electron in periodic potential, the electronic spectrum is found of the two-dimensional allotrope of the carbon called graphene. The problem of finding the Landau energy levels of graphene in external magnetic field is solved.

Keywords: graphene, tight binding approximation, Landau levels, quantum integer Hall effect.