

Электроны вблизи края графена

В.А. Волков, И.В. Загороднев

Институт радиоэлектроники им. В.А. Котельникова РАН, ул. Моховая, 11, корп. 7, г. Москва, 125009, Россия
E-mail: VoVA@cplire.ru

Статья поступила в редакцию 29 июля 2008 г.

Для описания поведения $2D$ -электрона вблизи края графена необходимо знать граничные условия для эффективной (огинающей) волновой функции, подчиняющейся уравнениям типа Вейля–Дирака. Эти условия, выведенные из общих соображений, представляют собой линейную связь на компоненты спинора, составленного из огинающих функций. В пренебрежении междолинным взаимодействием граничные условия зависят только от одного действительного параметра, характеризующего границу общего типа. Получен спектр краевых состояний электрона для линейной границы.

Для опису поведження $2D$ -електрона поблизу краю графену необхідно знати граничні умови для ефективної (огинаючої) хвильової функції, що підкоряється рівнянням типу Вейля–Дірака. Ці умови, які виведено із загальних розумінь, являють собою лінійний зв'язок на компоненти спінора, який складено з функцій, що огинають. У зневазі міждолинної взаємодії граничні умови залежать тільки від одного дійсного параметра, що характеризує границю загального типу. Отримано спектр крайових станів електрона для лінійної границі.

PACS: 73.20.–r Электронные состояния на поверхностях и границах раздела;
72.80.Rj Фуллерены и родственные материалы;
68.47.Fg Поверхность полупроводников.

Ключевые слова: графен, краевые состояния, уравнение Дирака, уравнение Вейля, граничные условия, огинающая функция.

1. Введение

Графен — плоский монокристаллический слой углерода, атомы которого сидят в узлах гексагональной двумерной ($2D$) решетки (см. рис. 1) — является строительным блоком для образования $3D$ -графита, $1D$ -нанотрубок и $0D$ -фуллеренов. Кристаллическая решетка состоит из двух эквивалентных подрешеток: A и B . Электроны в графене имеют бесщелевой и линейный по $2D$ -импульсу энергетический спектр, двукратно вырожденный по спину и двукратно — по номеру долины (см. рис. 2), причем валентная зона и зона проводимости касаются в двух точках K и K' . В свободном состоянии чешуйки графена были получены совсем недавно [1,2]. Удивительные свойства, которые продемонстрировал графен в первых же экспериментах, вызвали бурно нарастающий поток работ (см., например, обзоры [2–4]).

Первоначальный интерес к графену был связан с ультрарелятивистским видом одночастичного электронного спектра. Огибающие волновые функции

электронов в каждой долине описываются двухкомпонентным уравнением Вейля, применяемым обычно для описания нейтрино. Это уравнение может быть получено преобразованием четырехкомпонентного уравнения Дирака при занулении массы (т.е. ширины запрещенной зоны). Поэтому часто говорят, что электроны в графене подчиняются уравнению Дирака (или Вейля–Дирака, или просто Вейля) и имеют без-

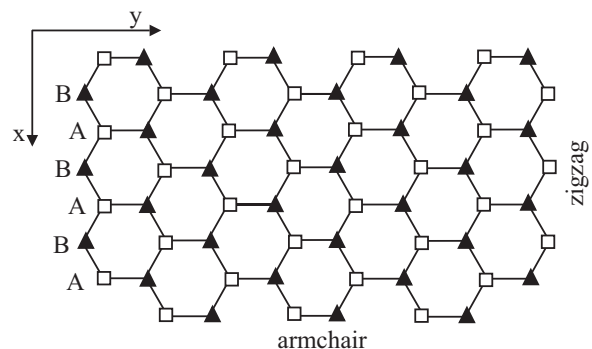


Рис. 1. Кристаллическая решетка графена.

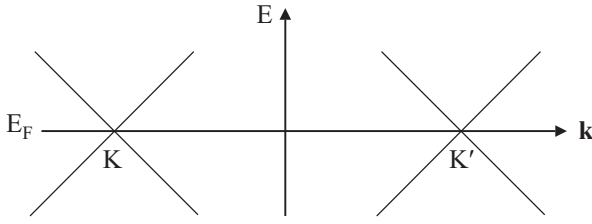


Рис. 2. Энергетический спектр электронов в графене вблизи точек K и K'

массовый дираковский спектр в виде пары конусов. Для описания ряда эффектов, включая аномальный квантовый эффект Холла, обнаруженный в первых же экспериментальных работах, необходимо знать поведение электрона или дырки вблизи края образца [5,6]. Для решения этой задачи необходимо решить проблему граничных условий (ГУ) для огибающих функций на краю образца. Исследованию этой проблемы и посвящена настоящая работа.

Огибающие функции в графене подчиняются уравнению Вейля–Дирака [7]:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1)$$

где гамильтониан

$$\hat{H} = \gamma \begin{pmatrix} \sigma \hat{p} & 0 \\ 0 & \sigma \hat{p}' \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$\hat{p} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, 0)$ — двумерный оператор импульса, $\hat{p}' = (\hat{p}_x, -\hat{p}_y, 0)$, $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ — вектор матриц Паули в стандартном представлении, $\gamma = 10^6$ м/с — скорость электронов на поверхности Ферми (аналог скорости света в релятивистском уравнении Вейля), координатные оси выбраны так, как показано на рис. 1. В этом представлении гамильтониан действует на столбец из огибающих волновой функции $(\psi_A, \psi_B, \psi'_A, \psi'_B)^T$, при этом полная волновая функция электрона в графене в модели сильной связи имеет вид

$$\sum_A (\psi_A e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}_a} + \psi'_A e^{i\mathbf{K}'\mathbf{R}_a}) \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + \sum_B (-\psi_B e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}_b} + \psi'_B e^{i\mathbf{K}'\mathbf{R}_b}) \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b), \quad (3)$$

где $\chi(r)$ — волновая функция p_z -орбитали атома углерода, $\mathbf{R}_a, \mathbf{R}_b$ — положение атомов типа A и B , суммирование ведется по всем атомам подрешетки. В дальнейшем единичную матрицу 2×2 будем обозначать σ_0 и выберем начало отсчета так, что $\mathbf{K}' = -\mathbf{K}$.

Унитарным преобразованием

$$U = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & i\sigma_2 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

примененным к (2), можно получить другое представление гамильтониана:

$$\hat{H} = \gamma \begin{pmatrix} \sigma \hat{p} & 0 \\ 0 & -\sigma \hat{p} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Это представление будет использовано нами в данной работе. В дальнейшем положим $\gamma = 1$.

Обсудим теперь вопрос о ГУ на краю образца графена. В работе [8] введением «достаточно мощной» дельта-функции, прижатой к бесконечно высокому барьеру, для гамильтониана (5) было получено общее ГУ для «жесткой стенки»:

$$(1 - M)\psi|_S = 0, \quad (6)$$

где M — матрица 4×4 , удовлетворяющая следующим условиям:

$$\begin{aligned} M^2 &= 1, \\ M^+ &= M, \\ \{\mathbf{n} \times \Sigma, M\} &= 0, \\ \Sigma &= \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & -\sigma \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (7)$$

$\mathbf{n} = (n_x, n_y, 0)$ — вектор нормали к границе S .

В работе [9] было дополнительно потребовано, чтобы матрица M коммутировала с оператором обращения времени. Матрица M , входящая в ГУ (6), в таком случае определяется двумя единичными векторами $\nu, \mathbf{m}, \mathbf{m} \perp \mathbf{n}$ (всего три параметра):

$$M = (\nu \sigma) \otimes (\mathbf{m} \sigma), \quad \mathbf{m} \perp \mathbf{n}, \quad (8)$$

\otimes — прямое произведение матриц.

В работе [10] в рамках приближения ближайших соседей (модель сильной связи) были рассмотрены два типа границ: armchair и zigzag, см. рис. 1. Для этих типов границ были предложены следующие граничные условия:

armchair —

$$\begin{aligned} (\psi_A e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} + \psi'_A e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}})|_S &= 0, \\ (-\psi_B e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} + \psi'_B e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}})|_S &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

zigzag для границы из атомов типа A —

$$\begin{aligned} \psi_A|_S &= 0, \\ \psi'_A|_S &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Отметим, что представление (2), вообще говоря, справедливо в медленно меняющихся (на межатомных расстояниях) внешних полях, поэтому внешние потенциалы должны быть плавными и не перемешивать огибающие, относящиеся к разным долинам. В случае резкого изменения потенциала на границе, ГУ может перемешивать огибающие, относящиеся к разным долинам. Такое ГУ называют запутывающим. Так, выписанное выше ГУ для границы типа armchair — запутывающее ГУ.

Цель настоящей работы — ответить на вопрос, какие ГУ, удовлетворяющие общим требованиям (эрмитовость и t — инвариантность гамильтониана), в принципе, возможны. В работе рассматривается граница в отсутствие междолинного взаимодействия (компоненты спинора, отвечающие разным долинам, не перемешиваются на границе). Показано, что в этом случае задача о возможных ГУ на краю графена, описываемым гамильтонианом (5), сводится к нахождению ГУ для одного уравнения Вейля, а спектр для графена можно получить с использованием симметричных соображений. В разд. 2 показано, что только из эрмитовости задачи [11,12] можно получить ГУ, связывающее две компоненты спинора на краю системы и зависящее только от одного параметра, характеризующего границу. Используя найденное ГУ, легко решить $2D$ -уравнение Вейля на полуплоскости и найти спектр краевых состояний на прямолинейной границе. В разд. 3 дополнительно (кроме эрмитовости) использована симметрия задачи по отношению к инверсии времени и получены ГУ и спектр краевых состояний в графене. Показано, что зона краевых состояний линейна по импульсу, киральна и имеет дисперсию, зависящую от параметра, характеризующего границу. В разд. 4 результаты, полученные для графена в разд. 3, сравниваются с известными результатами для безмассового уравнения Дирака [11].

2. ГУ для двумерного уравнения Вейля

Рассмотрим гамильтониан Вейля:

$$H_w = \sigma \mathbf{p}. \quad (11)$$

Потребуем, чтобы гамильтониан (11) был эрмитов в области с границей S и вектором нормали к границе $\mathbf{n} = (\cos \alpha, \sin \alpha)$, т.е. для любой пары спиноров $\varphi = (\varphi_1, \varphi_2)$, $\psi = (\psi_1, \psi_2)$ должно быть выполнено:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | H_w | \psi \rangle &= \int_V \varphi^+ (\mathbf{r}) \hat{H}_w \psi (\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \\ &= \langle \psi | H_w | \varphi \rangle^* - i \hbar c \int_S \varphi^+ (\mathbf{r}) \sigma \mathbf{n} \psi (\mathbf{r}) dS = \langle \psi | H_w | \varphi \rangle^*. \end{aligned} \quad (12)$$

Отсюда следует, что:

$$\varphi^+ (\mathbf{r}) \sigma \mathbf{n} \psi (\mathbf{r}) \Big|_S = 0, \quad (13)$$

из которого получаем ГУ:

$$(\psi_1 + i a e^{-i\alpha} \psi_2) \Big|_S = 0, \quad (14)$$

где a — действительный параметр, полностью определяющий границу. ГУ можно записать и в виде

$$\begin{pmatrix} 1 & i a e^{-i\alpha} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \Big|_S = 0. \quad (15)$$

Решим уравнение Вейля на полуплоскости, граница которой задана вектором нормали \mathbf{n} , для частицы с заданным импульсом k вдоль границы при некотором значении параметра a . На бесконечном удалении от границы мы предполагаем конечность волновой функции. Среди решений будут такие, которые отвечают объемному спектру уравнения Вейля (закрашенная область на рис. 3), и решения, отвечающие краевым состояниям (КС) (жирная прямая). КС описываются дисперсионным уравнением:

$$1 - a/E(\sqrt{k^2 - E^2} + k) = 0. \quad (16)$$

Из которого следует следующий закон дисперсии:

$$\begin{aligned} E &= \frac{2a}{a^2 + 1} k, \\ k(1 - a^2) &\geq 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Спектр (17) можно переписать в другом виде, введя новый параметр β : $\sin \beta = 2a/(a^2 + 1)$ и договорившись, что при $a = \infty$, $\beta = 0$ и $a = 0$, $\beta = \pi$. Тогда вместо уравнения (17) получим:

$$\begin{aligned} E &= k \sin \beta, \\ k \cos \beta &\leq 0. \end{aligned} \quad (18)$$

Спектр КС представлен на рис. 3. В зависимости от значения параметра β КС существуют в разных квадрантах плоскости (E, k) : $\beta \in (-\pi, -\pi/2)$ на рис. 3,а $\beta \in (-\pi/2, 0)$ на рис. 3,б, $\beta \in (0, \pi/2)$ на рис. 3,в, $\beta \in (\pi/2, \pi)$ на рис. 3,а.

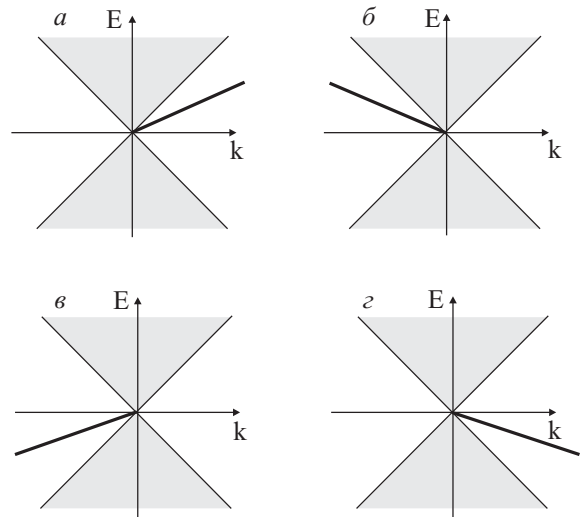


Рис. 3. Электронный спектр $E(k)$ для $2D$ -уравнения Вейля на полуплоскости. Закрашенная область отвечает непрерывному спектру (объемные решения), жирные прямые — краевым состояниям, экспоненциально затухающим вдали от границы. Последние существуют в разных квадрантах в зависимости от параметра β : $\beta \in (\pi/2, \pi)$ (а), $\beta \in (0, \pi/2)$ (б), $\beta \in (-\pi/2, 0)$ (в), $\beta \in (-\pi, -\pi/2)$ (г).

3. ГУ для графена

В пренебрежении междолинным взаимодействием общее ГУ для графена можно записать через граничную 4×4 матрицу $\hat{\Gamma}$, действующую на биспинор, являющийся собственным вектором гамильтониана (5):

$$\hat{\Gamma} \begin{pmatrix} \psi \\ \psi' \end{pmatrix}_S = \begin{pmatrix} b & 0 \\ 0 & b' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi \\ \psi' \end{pmatrix}_S = 0, \quad (19)$$

где b, b' — искомые матрицы 2×2 .

Из эрмитовости гамильтониана (5) так же, как и в п.2, для матриц b и b' получим выражения

$$b = \begin{pmatrix} 1 & iae^{-i\alpha} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (20)$$

$$b' = \begin{pmatrix} 1 & ide^{-i\alpha} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (21)$$

Оператор инверсии времени (отвечающий комплексному сопряжению полной волновой функции) в выбранном нами представлении (5):

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix} \hat{K}_0, \quad (22)$$

\hat{K}_0 — оператор комплексного сопряжения.

Из симметрии ГУ по отношению к инверсии времени можно получить связь коэффициентов a и d в (20), (21) и окончательное выражение для матрицы $\hat{\Gamma}$:

$$\hat{\Gamma} = \begin{pmatrix} 1 & iae^{-i\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & ie^{-i\alpha}/a \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Решим уравнение Шредингера (1) с гамильтонианом (5) на полуплоскости графена, латеральная граница которой задана $2D$ -вектором нормали \mathbf{n} , для частицы с заданным импульсом k вдоль границы. Так же, как и в п.2, среди решений будут решения, отвечающие объемному спектру (закрашенная область рис. 4), и решения, отвечающие КС (жирная прямая). Так же, как и в п.2, введя граничный параметр β , для КС получим решения

в одной долине:

$$E = k \sin \beta, \quad (24)$$

$$k \cos \beta \leq 0,$$

в другой долине:

$$E = -k \sin \beta, \quad (25)$$

$$k \cos \beta \geq 0.$$

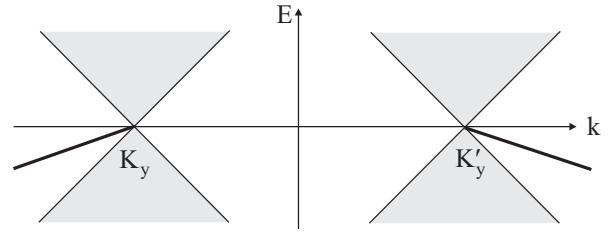


Рис. 4. Электронный спектр $E(k)$ для полуплоскости графена $x = 0$, K_y и K'_y — проекции центров долин на ось y . Закрашенная область отвечает непрерывному спектру, жирные прямые — крайевым состояниям. Наклон спектра крайевых состояний по отношению к осям определяется граничным параметром β .

Сравнение рис. 3 и рис. 4 показывает, что спектр КС в графене в пренебрежении междолинным взаимодействием представляет собой естественное обобщение спектра КС для гамильтониана Вейля.

4. Обсуждение результатов. Заключение

Сравним полученные результаты по КС с известными. Для графена они получены в приближении ближайших соседей (модель сильной связи). Было показано [3,4,9,10], что такие состояния существуют для границы типа zigzag, которой отвечает $\mathbf{n} = (1, 0)$. Зона таких состояний $E(k) = 0$ не имеет дисперсии и связывает между собой центры двух долин. Такую зону можно получить из нашего спектра в частном случае $\beta = 0$ ($a = \infty$).

В работе [11] найдено граничное условие и спектр КС для $3D$ -уравнения Дирака на полупространстве. Использована эрмитовость гамильтониана Дирака 4×4 и инвариантность задачи по отношению к инверсии времени. Важно отметить, что в безмассовом пределе уравнение Дирака можно свести к паре уравнений Вейля, при этом оператор инверсии времени имеет вид

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} i\sigma_2 & 0 \\ 0 & i\sigma_2 \end{pmatrix} \hat{K}_0. \quad (26)$$

Приведем основные результаты работы [11] к виду, удобному для сравнения с результатами, полученными в настоящей работе. Уравнение Дирака запишем в форме

$$\begin{pmatrix} \sigma \hat{\mathbf{p}} & m \\ m & -\sigma \hat{\mathbf{p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_c \\ \psi_v \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_c \\ \psi_v \end{pmatrix}, \quad (27)$$

ψ_c, ψ_v — спиноры, составленные из огибающих волновой функции зоны проводимости (c) и валентной зоны (v) с учетом спин-орбитального взаимодействия.

В 2D-случае в безмассовом (бесщелевом) пределе $m=0$ гамильтониан уравнения (27) сводится к гамильтониану (5).

Полученное в [11] ГУ преобразовывается в этом представлении к виду

$$(\psi_c + e^{i\beta\sigma n}\psi_v)|_S = 0, \quad (28)$$

где β — параметр, характеризующий границу. Спектр КС имеет вид

$$E = m \cos \beta - k \sin \beta, \quad (29)$$

если

$$\begin{cases} \beta \in (-\pi/2, \pi/2), & k \geq -m \sin \beta, \\ \beta \in (\pi/2, 3\pi/2), & k \leq -m \sin \beta. \end{cases} \quad (30)$$

и

$$E = m \cos \beta + k \sin \beta, \quad (31)$$

если

$$\begin{cases} \beta \in (-\pi/2, \pi/2), & k \leq m \sin \beta, \\ \beta \in (\pi/2, 3\pi/2), & k \geq m \sin \beta. \end{cases} \quad (32)$$

В безмассовом пределе спектр КС для уравнения Дирака изображен на рис. 5. Его можно получить из спектра КС в графене, рис. 4, при стремлении междолинного расстояния к нулю.

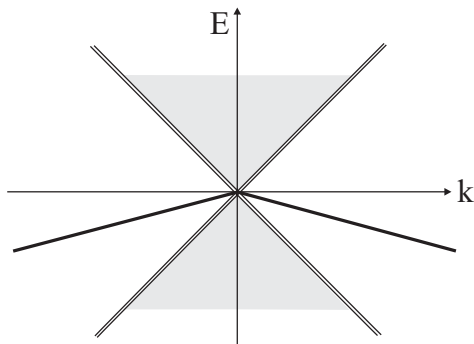


Рис. 5. Электронный спектр краевых состояний (жирные прямые) $E(k)$ для уравнения Дирака на полупространстве в безмассовом пределе.

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Gregorieva, and A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
2. A.K. Geim and K.S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
3. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, *arXiv:0709.1163v1* (2007).
4. C.W.J. Beenakker, *arXiv:0710.3848* (2007).
5. D.A. Abanin, P.A. Lee, and L.S. Levitov, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 176803 (2006).
6. D.A. Abanin, K.S. Novoselov, U. Zeitler, P. A. Lee, A.K. Geim, and L.S. Levitov, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196806 (2007).
7. T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 777 (2005).
8. E. McCann and V.I. Fal'ko, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 2371 (2004).
9. A.R. Akhmerov and C.W.J. Beenakker, *Phys. Rev.* **B77**, 085423 (2008).
10. L. Brey and H.A. Fertig, *Phys. Rev.* **B73**, 195408 (2006).
11. В.А. Волков, Т.Н. Пинскер, *ФТТ* **23**, 1756 (1981).
12. M.V. Berry and R.J. Mondragon, *Proc. R. Soc. Lond.* **A412**, 53 (1987).

Electrons near graphene edge

V.A. Volkov and I.V. Zagorodnev

To describe the behavior of a 2D-electron near the edge of graphene, needs a knowledge of boundary conditions for the effective wave function (envelope function) obeying the Weyl–Dirac equation. These general boundary conditions present a linear connection rule for spinor’s components composed of envelope wave functions. Neglecting the inter-valley interaction, the boundary conditions depend on only a single real parameter, that characterizes the edge of a general type. Electron spectra of edge states for the linear edge were obtained.

PACS: **73.20.-r** Electron states at surfaces and interfaces;
72.80.Rj Fullerenes and related materials;
68.47.Fg Semiconductor surfaces.

Keywords: graphene, edge states, Dirac equation, Weil equation, boundary conditions, envelope function.