



УДК 544.225.22
ББК 22.37

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЗОННУЮ СТРУКТУРУ ГРАФЕНОВОЙ НАНОЛЕНТЫ¹

Г.С. Иванченко, Ю.В. Невзорова

В приближении времени релаксации учтено влияние тангенциальной компоненты внешнего электрического поля на зонную структуру однослойной и многослойной углеродной наноленты zig-zag-типа. Было показано, что изменением величины электрического поля можно регулировать ширину запрещенной зоны.

Ключевые слова: графен, электрическое поле, зонная структура, нанолента, резонансный интеграл.

Введение

Носители заряда в графене описываются уравнением Дирака, а не привычным в твердотельной физике уравнением Шредингера, что обусловлено симметрией кристаллической решетки графена. Электронные подзоны, образованные симметричной и антисимметричной комбинацией волновых функций на разных подрешетках, пересекаются на краю зоны Бриллюэна, что приводит к конусообразному энергетическому спектру вблизи «дираковских» точек. Как следствие, квазичастицы в графене, подобно безмассовым релятивистским частицам, имеют линейный закон дисперсии $E = \hbar k v_F$, где роль скорости света играет скорость Ферми $v_F \approx c/300$ [4].

При положительных энергиях (выше дираковской точки) токонесущие состояния подобны электронам и заряжены отрицательно. При отрицательных энергиях, если валентная зона не целиком заполнена, квазичастицы ведут себя как положительно заряженные частицы (дырки) и могут рассматриваться как твердотельный аналог позитронов. Электроны и дырки в графене оказываются взаимосвязанными, проявляя свойства зарядово-сопряженной симметрии. Это обусловлено симметрией его кристаллической решетки и тем, что квазичастицы в графене описываются двухкомпонентной волновой функцией. Двухкомпонентное описание аналогично описанию в квантовой электродинамике (КЭД), использующему спинорные волновые функции, но «спин»-индекс в случае графена обусловлен принадлежностью разным подрешеткам, а не «реальному» спину обычных электронов, и поэтому именуется псевдоспином σ .

Конический вид закона дисперсии в графене является результатом пересечения подзон, обусловленного разными подрешетками. В результате, электроны с энергией E , движущиеся в положительном направлении, принадлежат той же ветви спектра, что и дырки с энергией $-E$, движущиеся в противоположном направлении. Это означает, что электроны и дырки, находящиеся на одной и той же ветви спектра, имеют одинаковый псевдоспин σ , который параллелен квазиимпульсу для электронов и антипараллелен для дырок. Это позволяет ввести понятие киральности [5], которая является проекцией псевдоспина на направление движения и имеет положительный знак для электронов и отрицательный для дырок.

Зонная структура графена была исследована и наиболее прямым способом – с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением, позволяющей установить рас-

пределение электронов в импульсно-энергетическом пространстве [6]. Такое исследование показало, что хотя дисперсия вблизи дираковских точек и является приблизительно линейной, но она может искажаться вследствие различных взаимодействий. При сильном допировании графена вследствие электрон-электронного, электрон-фононного и электрон-плазмонного взаимодействий в дисперсионной зависимости при энергиях порядка 1 эВ появляются изломы [7; 8].

1. Зонная структура бислоя графена

Одноатомной толщины графитовый лист с гексагональной структурой, называемый графеном, – пример двумерной системы с трансляционной симметрией. Он характеризуется двумя элементарными векторами трансляций C_1 и C_2 длиной $C = \sqrt{3}a_0 = 2,46\text{Å}$, где $a_0 = 1,42\text{Å}$ – длина связи между соседними атомами углерода (см. рис. 1).

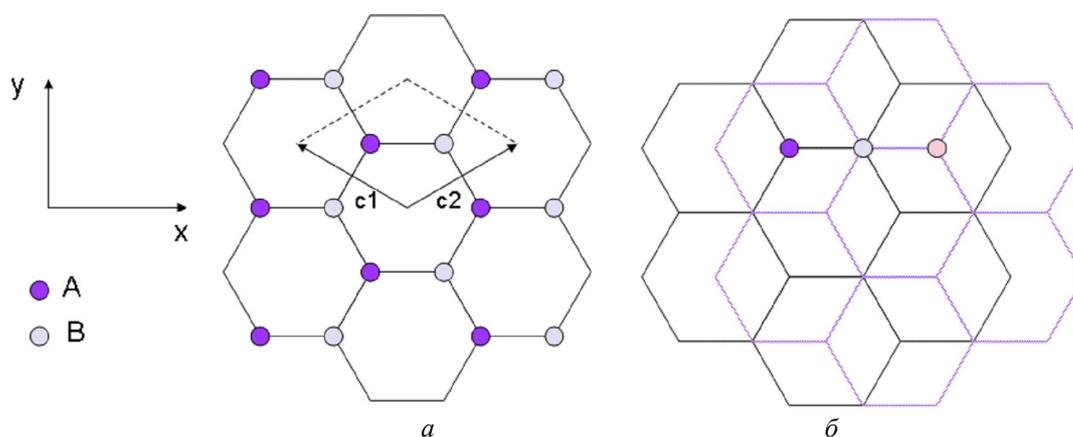


Рис. 1. Фрагмент слоя графена в плоскости XY

При рассмотрении двухслойного графена выбирается геометрическое расположение слоев, соответствующее АВАВ упаковке (графит Бернала).

Как и в однопериодической системе, оператор Гамильтона графена инвариантен относительно трансляций, поэтому его волновая функция должна удовлетворять теореме Блоха [2].

Для расчета зонной структуры бислоя графена предварительно вычислим значения интеграла перекрытия для волновых функций $2p_z$ -орбиталей [3].

Расчет интеграла перекрытия проводился численно методом трапеций с точностью ~0,1 %. Значения резонансных интегралов определяются путем нормировки на величину резонансного интеграла электронного перехода между соседними атомами одного слоя ($\beta_1 = 1,4$ эВ) [2]. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Значение величины интеграла перекрытия и резонансного интеграла в зависимости от смещения вдоль слоя

Δ_y	0	$a_0/2$	$\sqrt{3}a_0/2$	a_0
S_{ab}	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$7,94 \cdot 10^{-6}$
β , эВ	$2,49 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$7,98 \cdot 10^{-4}$	$5,56 \cdot 10^{-4}$

Расчитать волновые функции сложных систем невозможно, поэтому воспользуемся методом МО ЛКАО, то есть волновую функцию записывают в виде детерминанта, построенного из одноэлектронных волновых функций. В кристаллах с трансляционной симметрией волновые функции, зависящие только от координат электрона, называют блоховскими.

Для исследуемой системы базисные блоховские функции имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 \Psi_A(\bar{r}) &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l_1, l_2} \exp\{i(\bar{k}l_1\bar{c}_1 + \bar{k}l_2\bar{c}_2)\} p_A(\bar{r} - l_1\bar{c}_1 - l_2\bar{c}_2) \\
 \Psi_B(\bar{r}) &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l_1, l_2} \exp\{i(\bar{k}l_1\bar{c}_1 + \bar{k}l_2\bar{c}_2)\} p_B(\bar{r} - l_1\bar{c}_1 - l_2\bar{c}_2) \\
 \Psi_C(\bar{r}) &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l_1, l_2} \exp\{i(\bar{k}l_1\bar{c}_1 + \bar{k}l_2\bar{c}_2)\} p_C(\bar{r} - \bar{d}_1 - l_1\bar{c}_1 - l_2\bar{c}_2) \\
 \Psi_D(\bar{r}) &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l_1, l_2} \exp\{i(\bar{k}l_1\bar{c}_1 + \bar{k}l_2\bar{c}_2)\} p_D(\bar{r} - \bar{d}_2 - l_1\bar{c}_1 - l_2\bar{c}_2),
 \end{aligned} \tag{1}$$

где p_A, p_B, p_C, p_D – волновые функции атомных орбиталей; l_1, l_2 – целые числа; c_1, c_2 – векторы трансляций основной решетки; d_1, d_2 – смещения соседних атомов одного слоя графена относительно другого.

В таком базисе, используя приближение ближайших соседей, определим секулярное уравнение четвертого порядка для законов дисперсии π -электронов:

$$\det \begin{vmatrix} \alpha - E & \langle \Psi_A | H | \Psi_B \rangle & \langle \Psi_A | H | \Psi_C \rangle & \langle \Psi_A | H | \Psi_D \rangle \\ \langle \Psi_B | H | \Psi_A \rangle & \alpha - E & \langle \Psi_B | H | \Psi_C \rangle & \langle \Psi_B | H | \Psi_D \rangle \\ \langle \Psi_C | H | \Psi_A \rangle & \langle \Psi_C | H | \Psi_B \rangle & \alpha - E & \langle \Psi_C | H | \Psi_D \rangle \\ \langle \Psi_D | H | \Psi_A \rangle & \langle \Psi_D | H | \Psi_B \rangle & \langle \Psi_D | H | \Psi_C \rangle & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \tag{2}$$

Положение уровня Ферми совпадает с энергией p -орбитали α в свободном атоме углерода. Недиagonальные матричные элементы записываются в приближении ближайших соседей:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_A | H | \Psi_B \rangle &= \beta_1 (1 + e^{-i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{i\bar{k}\bar{c}_2}) & \langle \Psi_C | H | \Psi_A \rangle &= \beta_3 (1 + e^{i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{-i\bar{k}\bar{c}_2}) \\
 \langle \Psi_A | H | \Psi_C \rangle &= \beta_3 (1 + e^{-i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{i\bar{k}\bar{c}_2}) & \langle \Psi_C | H | \Psi_B \rangle &= \beta_2 \\
 \langle \Psi_A | H | \Psi_D \rangle &= \beta_3 (e^{-i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{i\bar{k}\bar{c}_2} + e^{i\bar{k}(\bar{c}_2 - \bar{c}_1)}) & \langle \Psi_C | H | \Psi_D \rangle &= \beta_1 (1 + e^{-i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{i\bar{k}\bar{c}_2}) \\
 \langle \Psi_B | H | \Psi_A \rangle &= \beta_1 (1 + e^{i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{-i\bar{k}\bar{c}_2}) & \langle \Psi_D | H | \Psi_A \rangle &= \beta_3 (e^{i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{-i\bar{k}\bar{c}_2} + e^{-i\bar{k}(\bar{c}_2 - \bar{c}_1)}) \\
 \langle \Psi_B | H | \Psi_C \rangle &= \beta_2 & \langle \Psi_D | H | \Psi_B \rangle &= \beta_3 (1 + e^{i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{-i\bar{k}\bar{c}_2}) \\
 \langle \Psi_B | H | \Psi_D \rangle &= \beta_3 (1 + e^{-i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{i\bar{k}\bar{c}_2}) & \langle \Psi_D | H | \Psi_C \rangle &= \beta_1 (1 + e^{i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{-i\bar{k}\bar{c}_2})
 \end{aligned}$$

где $\beta_1 = 1,4$ эВ; $\beta_2 = 2,49 * 10^{-3}$ эВ; $\beta_3 = 5,56 * 10^{-4}$ эВ – резонансные интегралы.

Подставив матричные элементы в секулярное уравнение, получим дисперсионное уравнение для бислюя графена:

$$\det \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_1 (1 + e^{-i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{i\bar{k}\bar{c}_2}) & \beta_3 (1 + e^{-i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{i\bar{k}\bar{c}_2}) & \beta_3 (e^{-i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{i\bar{k}\bar{c}_2} + e^{i\bar{k}(\bar{c}_2 - \bar{c}_1)}) \\ \beta_1 (1 + e^{i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{-i\bar{k}\bar{c}_2}) & \alpha - E & \beta_2 & \beta_3 (1 + e^{-i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{i\bar{k}\bar{c}_2}) \\ \beta_3 (1 + e^{i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{-i\bar{k}\bar{c}_2}) & \beta_2 & \alpha - E & \beta_1 (1 + e^{-i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{i\bar{k}\bar{c}_2}) \\ \beta_3 (e^{i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{-i\bar{k}\bar{c}_2} + e^{-i\bar{k}(\bar{c}_2 - \bar{c}_1)}) & \beta_3 (1 + e^{i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{-i\bar{k}\bar{c}_2}) & \beta_1 (1 + e^{i\bar{k}\bar{c}_1} + e^{-i\bar{k}\bar{c}_2}) & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Сдвигая энергию на уровень Ферми ($\alpha = 0$), получаем уравнение четвертого порядка относительно собственного значения E :

$$\begin{aligned}
 E^4 - (\beta_2^2 + 2\beta_1^2\xi + 3\beta_3^2\xi)E^2 - 4\beta_1\beta_2\beta_3\xi E - 4\beta_1\beta_3^2 E \left(6\cos\left(\frac{\bar{k}\bar{c}_1 - \bar{c}_2}{2}\right)\cos\left(\frac{\bar{k}\bar{c}_1 + \bar{c}_2}{2}\right) + 2\cos^2\left(\frac{\bar{k}\bar{c}_1 - \bar{c}_2}{2}\right) - \right. \\
 \left. - 1 + 12\cos^2\left(\frac{\bar{k}\bar{c}_1 + \bar{c}_2}{2}\right) + 8\cos^3\left(\frac{\bar{k}\bar{c}_1 - \bar{c}_2}{2}\right)\cos\left(\frac{\bar{k}\bar{c}_1 + \bar{c}_2}{2}\right) \right) + \beta_1^4\xi^2 + \beta_3^4\xi^2 - 2\beta_1^2\beta_3^2\xi^2 + \beta_2^2\beta_3^2\xi - \\
 - (\beta_1^2\beta_2\beta_3 + \beta_2\beta_3^3) \left(6\cos\left(\frac{\bar{k}\bar{c}_1 - \bar{c}_2}{2}\right)\cos\left(\frac{\bar{k}\bar{c}_1 + \bar{c}_2}{2}\right) + 2\cos^2\left(\frac{\bar{k}\bar{c}_1 - \bar{c}_2}{2}\right) - 1 + 12\cos^2\left(\frac{\bar{k}\bar{c}_1 + \bar{c}_2}{2}\right) + \right. \\
 \left. + 8\cos^3\left(\frac{\bar{k}\bar{c}_1 - \bar{c}_2}{2}\right)\cos\left(\frac{\bar{k}\bar{c}_1 + \bar{c}_2}{2}\right) \right) = 0
 \end{aligned}$$

где

$$\xi = 1 + 4\cos\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{c}_1 - \vec{c}_2}{2}\right)\cos\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{c}_1 + \vec{c}_2}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{c}_1 + \vec{c}_2}{2}\right).$$

Полученное уравнение описывает электронные переходы в бислое графена. Из уравнения видно, что переходы вдоль слоев и между ними взаимосвязаны. Учет электронных переходов между слоями приводит к расщеплению энергетических уровней по сравнению с зонной структурой монослоя графена. Это расщепление незначительно и его величина порядка резонансных интегралов β_2, β_3 . Зонная структура бислоя графена показана на рисунке 2.

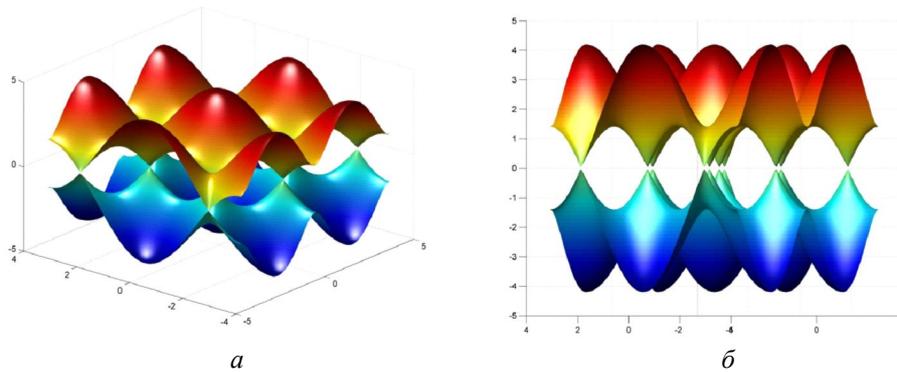


Рис. 2. Зонная структура двойного графенового слоя:

a – по вертикальной оси отложена энергия,

по горизонтальным – проекции волнового вектора k_x, k_y ; b – ось абсцисс – k_x , ось ординат – энергия

2. Влияние внешнего электрического поля на зонную структуру графеновой наноленты

Будем рассматривать ленты конечной ширины. В связи с этим на проекцию волнового вектора накладываются граничные условия. В итоге для лент zig-zag-типа проекция волнового вектора на ось X принимает дискретный набор значений:

$$\frac{2\pi}{a_0(3N-1)} \leq k_x \leq \frac{2\pi}{3a_0}, \quad (4)$$

$$k_x = \frac{2\pi n}{a_0(3N-1)}, \text{ где } n = 1 \div (N-1),$$

а для лент arm-chair-типа, соответственно:

$$\frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0N} \leq k_y \leq \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0}, \quad (5)$$

$$k_y = \frac{2\pi n}{\sqrt{3}a_0N}, \text{ где } n = 1 \div N,$$

где N определяет ширину графеновой наноленты. Для расчетов использовались значения $N = 5, 10, 15$ гексагонов.

Рассмотрим постоянное тангенциальное электрическое поле, направленное поперек ленты. Гамильтониан системы электронов, в этом случае, в присутствии внешнего электрического поля, записанного в калибровке Кулона $E = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t}$, в общем виде записывается:

$$H = \sum_{ps} \varepsilon_s \left(p - \frac{e}{c} A(t) \right) a_{ps}^+ a_{ps}, \quad (6)$$

где a_{ps}^+, a_{ps} – операторы рождения, уничтожения электронов с квазиимпульсом (p, s) , $A(t) = cEt$ – вектор-потенциал электрического поля, который имеет одну компоненту и направлен поперек графеновых нанолент; ε_s – закон дисперсии электронов [1].

Используя приближение времени релаксации ($\tau \approx 10^{-13}$ с), поправка к импульсу преобразуется к виду $eE\tau$, следовательно, учет внешнего электрического поля производится с помощью поправки к проекции волнового вектора на ось X :

$$k_x \rightarrow k_x + \frac{eE\tau}{\hbar}. \quad (7)$$

Влияние тангенциального поля на зонную структуру однослойной углеродной наноленты zigzag-типа показано на рисунке 3.

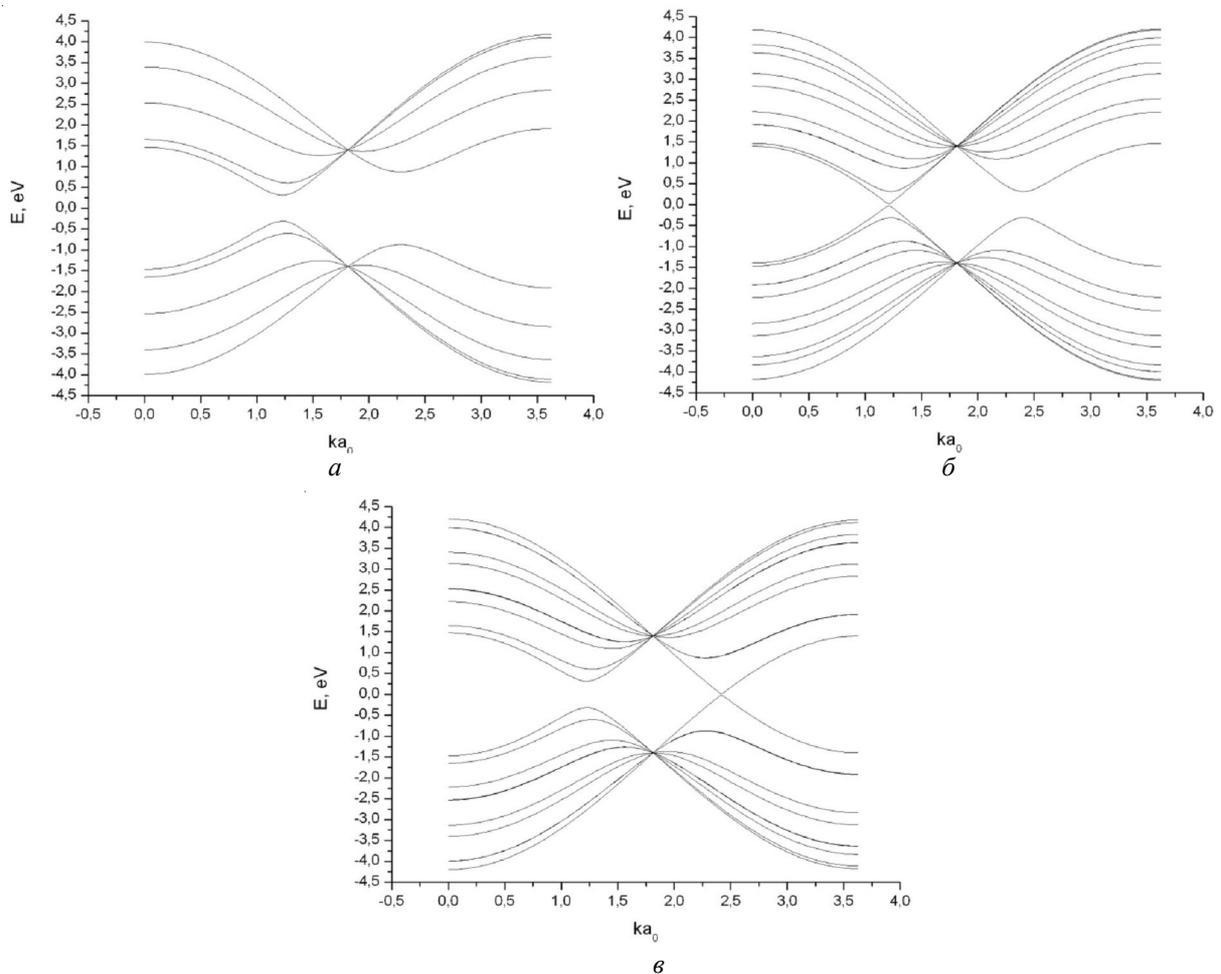


Рис. 3. Дисперсионные кривые графеновой наноленты шириной $N = 5$ гексагонов с учетом тангенциальной компоненты внешнего электрического поля:

$$a - E_x = 0 \text{ В/мкм}; \quad б - E_x = 13,8 \text{ В/мкм}; \quad в - E_x = 41,4 \text{ В/мкм}$$

С увеличением тангенциального электрического поля происходит изменение квазиимпульса электронов, что приводит к смещению разрешенных значений волнового вектора в зоне Бриллюэна и их периодическому прохождению через дираковские точки. В результате, это отражается на ширине запрещенной зоны, которая варьируется полем от 0 до 1 эВ.

В случае двухслойной графеновой наноленты зонная структура с учетом внешнего тангенциального поля показана на рисунке 4.

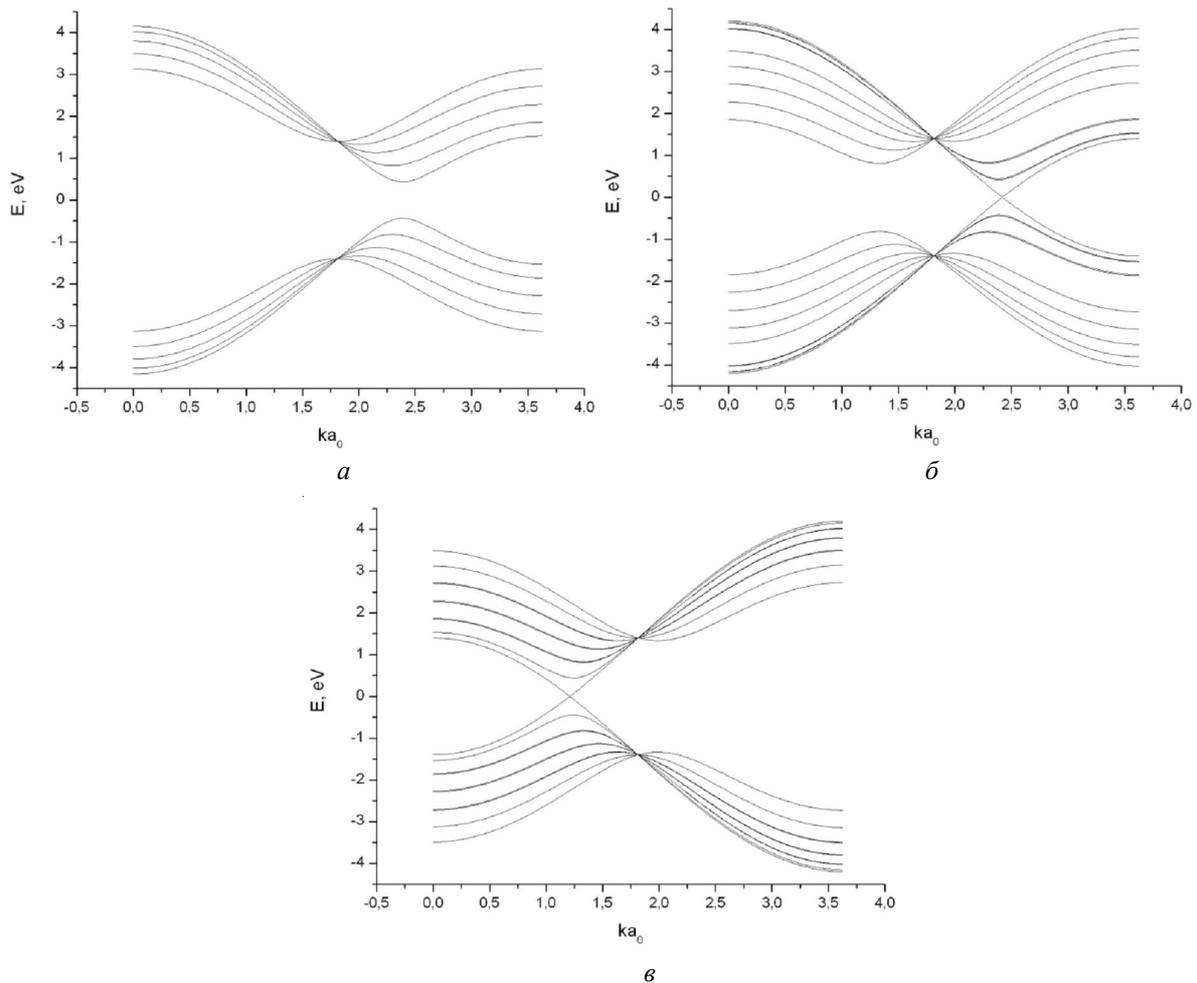


Рис. 4. Дисперсионные кривые двухслойной графеновой наноленты шириной $N = 5$ гексагонов с учетом тангенциальной компоненты внешнего электрического поля:

$$a - E_{\perp} = 0 \text{ В/мкм}; \text{ б} - E_{\perp} = 29,2 \text{ В/мкм}; \text{ в} - E_{\perp} = 87,4 \text{ В/мкм}$$

Заключение

Приложение внешнего электрического поля в тангенциальном направлении по отношению к наноленте приводит к смещению разрешенных значений волнового вектора в зоне Бриллюэна. В результате уровни энергии периодически проходят через дираковские точки. Таким образом, происходит варьирование ширины запрещенной зоны в пределах от 0 до 1 эВ. Такое поведение должно существенно отражаться на проводящих свойствах объекта. В итоге мы получаем материал с переменными свойствами, управляемыми внешним электрическим полем.

Изменяя ширину лент, можно регулировать амплитуду и период изменения ширины запрещенной зоны.

В случае двухслойных нанолент также наблюдается дополнительное расщепление дисперсионных кривых за счет внешнего поля.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (Государственный контракт № П892).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоненко, М. Б. Влияние магнитного поля на распространение предельно коротких импульсов в углеродных нанотрубках / М. Б. Белоненко, Н. Г. Лебедев, Е. Н. Галкина, О. Ю. Тузалина // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 110, № 4. – С. 598–602.
2. Дьячков, П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. – М. : БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010. – 488 с.
3. Иванченко, Г. С. Температурная зависимость удельной проводимости бислоя графена / Г. С. Иванченко, Ю. В. Невзорова // Вестн. ВолГУ. Сер. 1, Мат. Физ. – 2010. – Вып. 13. – С. 102–106.
4. Морозов, С. В. Электронный транспорт в графене / С. В. Морозов, К. С. Новоселов, А. К. Гейм // УФН. 2008. – Т. 178, № 7. – С. 776–780.
5. Blake, P. / P. Blake [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2007. – 91. – 063124.
6. Bostwick, A. / A. Bostwick [et al.] // Nature Phys. – 2007. – 3. – 36.
7. Bostwick, A. / A. Bostwick [et al.] // New J. Phys. – 2007. – 9. – 385.
8. Wu, X. / X. Wu [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2007. – 98. – 136801.

**THE INFLUENCE OF EXTERNAL ELECTRIC FIELD
ON ZONAL STRUCTURE OF GRAPHENE NANORIBBON**

G.S. Ivanchenko, Yu.V. Nevzorova

In approach of time of a relaxation influence tangential components of external electric field on zonal structure single-layered and multilayered carbon nanoribbon of zig-zag type is considered. It has been shown that change of size of electric field it is possible to regulate width of the forbidden zone.

Key words: *graphene, electric field, zonal structure, nanoribbon, resonance integral.*