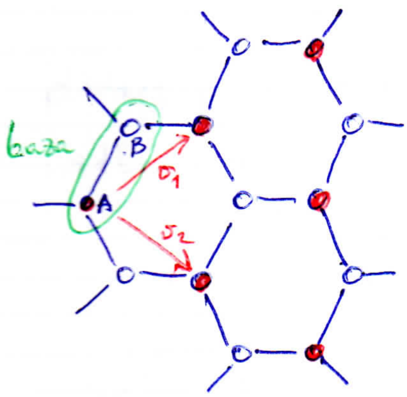
① Rozwiązać model ciasnego wiązania w przypadku grafenu. Znaleźć relację dyspersji dla tego problemu oraz sprawdzić czy dla tego materiału występuje przerwa energetyczna. ~~Policzyć przerwę energetyczną grafenu w punkcie~~ Zapisać hamiltonian grafenu w formie macierzowej rozwijając ~~relację~~ go w pobliżu punktu K w strefie Brillouina. Co mówi nam uzyskany wynik?

Rozwiązanie:



Grafen jest dwuwymiarowym kryształem zbudowanym z atomów węgla ustawionych w strukturę plastra miodu.

Grafen posiada dwa nierównoważne atomy tworzące bazę.

Struktura krystaliczna = sieć + baza

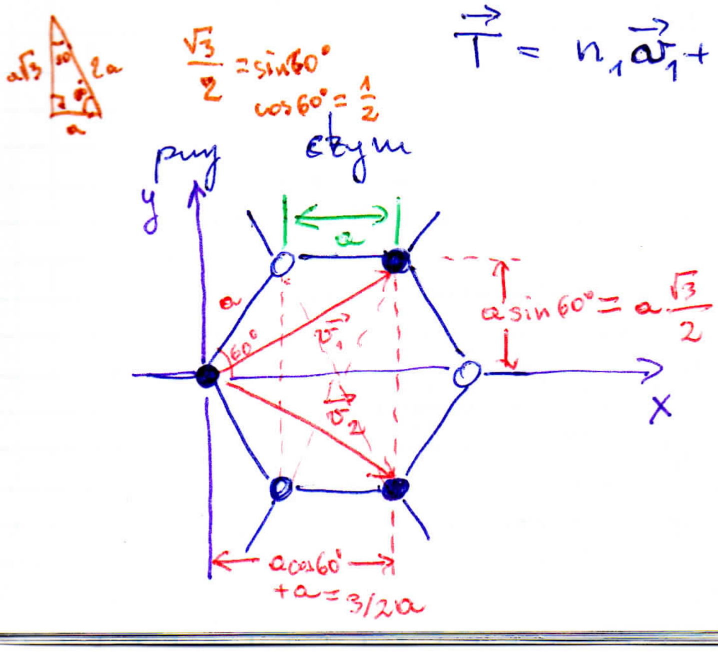
Wektor translacji $\vec{T}$ dla grafenu można przedstawić w postaci wektorów prymitywnych:

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \quad , \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$$

$\frac{\sqrt{3}}{2} = \sin 60°$

$\cos 60° = \frac{1}{2}$

przykładowo



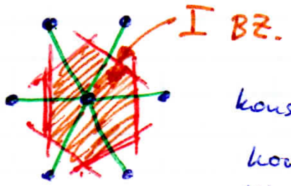
długość wiązania:

$a = 1{,}42\ \text{Å}$

$$\left.\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \begin{pmatrix} \frac{3}{2}a \\ \frac{\sqrt{3}}{2}a \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{a}_2 &= \begin{pmatrix} \frac{3}{2}a \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}a \\ 0 \end{pmatrix}\end{aligned}\right\} \text{wektory prymitywne}$$

Przypomnienie

I strefa Brillouina (BZ) jest komórką Wignera-Seitza w przestrzeni odwrotnej.
Periodyczność i symetria kryształu mają swoje odzwierciedlenie w I strefie Brillouina.



konstrukcje komórki Wignera-Seitza

Konstruujemy wektory ze strefy Brillouina (BZ):

$$\vec{b}_i = 2\pi \,\epsilon_{ijk} \frac{\vec{v}_j \times \vec{v}_k}{\Omega_0}, \quad \Omega_0 = |\vec{v}_i \cdot (\vec{v}_j \times \vec{v}_k)| -$$

objętość komórki elementarnej

dodajemy wektor jednostkowy wzdłuż osi z, czyli

$$\vec{v}_3 = (0,0,1)$$

$$\Omega_0 = |\vec{v}_1 \cdot (\vec{v}_2 \times \vec{v}_3)| = \left| -\frac{3}{2}\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 - \frac{3}{2} a \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \right| = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$$

$$\vec{v}_2 \times \vec{v}_3 = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \frac{3}{2}a & -\frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \hat{i}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}a\right) - \hat{j}\left(\frac{3}{2}a\right)$$

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{v}_2 \times \vec{v}_3}{\Omega_0} = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a^2} \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2}a \\ -\frac{3}{2}a \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 3 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{v}_3 \times \vec{v}_1 = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{3}{2}a & +\frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 \end{vmatrix} = \frac{3}{2}a\,\hat{j} - \frac{\sqrt{3}}{2}a\,\hat{i}$$

$$\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a^2} \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2}a \\ \frac{3}{2}a \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \begin{pmatrix} -\sqrt{3} \\ 3 \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -3 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Chcemy skonstruować hamiltonian w postaci II kwantyzacji. W tym celu posłużymy się operatorem pola:

$$\hat{\psi}_\sigma = \underbrace{\sum_k^{\cancel{\psi}} \psi_k(\vec{r})\, c_{k\sigma}}_{\substack{\text{anihilacja}\\ \text{pełnej bazy}}} = \underbrace{\hat{\psi}_\sigma^A(\vec{r}) + \hat{\psi}_\sigma^B(\vec{r})}_{\substack{\text{operatory pola}\\ \text{dla podsieci}}}$$

~~Za~~ Przy czym stosujemy przybliżenie ciasnego wiązania, tj. możliwe jest przekrywanie się ~~do~~ orbitali tylko dla najbliższych sąsiadów, czyli

$$\hat{\psi}_\sigma(\vec{r}) = \hat{\psi}_\sigma^A(\vec{r}) + \hat{\psi}_\sigma^B(\vec{r}) = \sum_{k\in A} \varphi_k^A(\vec{r})\, a_{k\sigma} + \sum_{k\in B} \varphi_k^B(\vec{r})\, b_{k\sigma}$$

zlokalizowane funkcje falowe.

Zatem nasz hamiltonian możemy zapisać w II kwantyzacji w następujący sposób:

$$\hat{H} = \sum_\sigma \int d^3r\, \hat{\psi}_\sigma^+(\vec{r})\, \hat{\mathcal{H}}\, \hat{\psi}_\sigma(\vec{r}) = \sum_\sigma \Big[\int d^3r\, \hat{\psi}_\sigma^{A+}(\vec{r})\, \hat{H}\, \hat{\psi}_\sigma^A(\vec{r}) +$$

$$+ \int d^3r\, \hat{\psi}_\sigma^{B+}(\vec{r})\, \hat{H}\, \hat{\psi}_\sigma^B(\vec{r}) + \int d^3r\, \hat{\psi}_\sigma^{A+}(\vec{r})\, \hat{H}\, \hat{\psi}_\sigma^B(\vec{r}) + \int d^3r\, \hat{\psi}_\sigma^{B+}(\vec{r})\, \hat{H}\, \hat{\psi}_\sigma^A(\vec{r}) \Big] =$$

$$= \hat{H}_{AA} + \hat{H}_{BB} + \hat{H}_{AB} + \hat{H}_{BA}$$

~~Wy~~ Wykorzystamy teraz funkcje Wanniera jako wygodny wybór zlokalizowanej bazy funkcji falowych:

$$\int_{\text{kryształ}} d^3r\, \phi_i^*(\vec{r})\, \phi_j(\vec{r}) = \delta_{ij}$$, gdzie $\phi_i(\vec{r})$ – funkcje Wanniera

$$\begin{cases} \phi_i(\vec r) = \frac{1}{\sqrt N}\sum_{\vec k} e^{-i\vec k\cdot\vec R_i}\,\psi_{\vec k}(\vec r) \\ \psi_{\vec k}(\vec r) = \frac{1}{\sqrt N}\sum_{\vec R_i} e^{i\vec k\cdot\vec R_i}\,\phi_i(\vec r) \end{cases}$$

N – liczba węzłów

$\vec R_i$ – położenie i-tego węzła

$\psi_{\vec k}(\vec r)$ – funkcja falowa Blocha

Przypomnienie: Twierdzenie Blocha

Funkcje falowe będące rozwiązaniem równania Schrödingera dla hamiltonianu $\hat H$:

$$\hat H = \frac{\hat{\vec p}^{\,2}}{2m} + \hat V(\vec r),$$

gdzie $V(\vec r)$ jest potencjałem periodycznym są postaci:

$$\psi_{\vec k}(\vec r) = u_{\vec k}(\vec r)\, e^{i\vec k\cdot\vec r}, \quad \text{gdzie} \quad u_{\vec k}(\vec r) = u_{\vec k}(\vec r + \vec R_n)$$

$\vec R_n$ – wektor sieci.

Hamiltonian w reprezentacji II kwantyzacji:

$$\int d^3r\, \hat\psi^+(\vec r)\,\hat H\,\hat\psi(\vec r) = \sum_{i,j\in A}\int d^3r\,\phi_i^*(\vec r)\,\hat H\,\phi_j(\vec r)\; a_i^+ a_j +$$

$$+ \sum_{i,j\in B}\int d^3r\,\phi_i^*(\vec r)\,\hat H\,\phi_j(\vec r)\; b_i^+ b_j +$$

$$+ \sum_{\substack{i\in A\\ j\in B}}\int d^3r\,\phi_i^*(\vec r)\,\hat H\,\phi_j(\vec r)\; a_i^+ b_j +$$

przybliżenie ciasnego wiązania f. Wanniera są zlokalizowane

$$+ \sum_{\substack{i\in A\\ j\in B}}\int d^3r\,\phi_i^*(\vec r)\,\hat H\,\phi_j(\vec r)\; b_i^+ a_j =$$

$$\simeq \sum_{i\in A}\varepsilon_A\, a_i^+ a_i + \sum_{j\in B}\varepsilon_B\, b_j^+ b_j + \sum_{\substack{i\in B\\ \langle ij\rangle}}\left(t_{ij}\, a_i^+ b_j + t_{ji}\, b_i^+ a_j\right)$$

Przechodzimy do przestrzeni odwrotnej wykorzystując funkcje Blocha:

$$\begin{cases}\hat{\psi}_A(\vec r) = \sum\limits_{i\in A}\frac{1}{\sqrt N}\sum\limits_{\vec k} e^{-i\vec k\cdot\vec R_i}\,\psi_{\vec k}(\vec r)\,a_{\vec k}\\[2mm] \hat{\psi}_B(\vec r) = \sum\limits_{i\in B}\frac{1}{\sqrt N}\sum\limits_{\vec k} e^{-i\vec k\cdot\vec R_i}\,\psi_{\vec k}(\vec r)\,b_{\vec k}\end{cases}$$

$$\hat H_{AA} = \underbrace{\sum_{i\in A}\frac{1}{N}\sum_{\vec k\vec k'} e^{i(\vec k-\vec k')\cdot\vec R_i}}_{N\delta_{\vec k,\vec k'}}\int d^3r\,\psi^*_{\vec k}(\vec r)\,\hat H\,\psi_{\vec k'}(\vec r)\,a^\dagger_{\vec k}\,a_{\vec k'} =$$

tylko jedna suma, bo korzystamy z przybliżenia ciasnego wiązania

$$= \sum_{kk'}\delta_{kk'}\int d^3r\,\psi^*_{\vec k}(\vec r)\,\hat H\,\psi_{\vec k'}(\vec r)\,a^\dagger_{\vec k}\,a_{\vec k'} = \sum_{\vec k}\varepsilon_{\vec k}\,a^\dagger_{\vec k}a_{\vec k}$$

Analogicznie:

$$\hat H_{BB} = \sum_{\vec k}\varepsilon_{\vec k}\,b^\dagger_{\vec k}\,b_{\vec k}$$

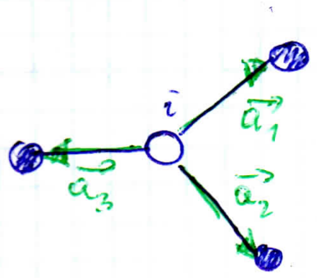
$$\hat H_{AB} = \sum_{\substack{i\in A\\ \langle j\rangle\in B}}\frac{1}{N}\sum_{kk'} e^{i\vec k\cdot\vec R_i^A}\,e^{-i\vec k'\cdot\vec R_j^B}\int d^3r\,\psi^*_{\vec k}(\vec r)\,\hat H\,\psi_{\vec k'}(\vec r)\,a^\dagger_{\vec k}\,b_{\vec k'} =$$

$$\cancel{= \sum_{\substack{i\in A\\ \langle j\rangle\in B}}\frac{1}{N}\sum_{\vec k\vec k'} e^{i\vec k(\vec R_i^A-\vec R_j^B)}\,e^{-i(\vec k'-\vec k)\cdot\vec R_j^B}\int d^3r\,\psi^*_{\vec k}(\vec r)\,\hat H\,\psi_{\vec k'}(\vec r)\,a^\dagger_{\vec k}\,b_{\vec k'}} =$$

$$= \sum_{\substack{i\in A\\ \langle j\rangle\in B}}\frac{1}{N}\sum_{\vec k,\vec k'}\underbrace{e^{i(\vec k-\vec k')\vec R_i^A}}_{N\delta_{\vec k\vec k'}}\,e^{-i(\vec R_j^B-\vec R_i^A)\cdot\vec k'}\int d^3r\,\psi^*_{\vec k}(\vec r)\,\hat H\,\psi_{\vec k'}(\vec r)\,a^\dagger_{\vec k}\,b_{\vec k'} =$$

$$= \sum_{\langle j\rangle}\sum_{\vec k} e^{i\vec k(\vec R_i^A-\vec R_j^B)}\underbrace{\int d^3r\,\psi^*_{\vec k}(\vec r)\,\hat H\,\psi^*_{\vec k}(\vec r)}_{t_{\vec k}}\,a^\dagger_{\vec k}\,b_{\vec k} =$$

$$= \sum_{\vec k} \sum_{\langle j \rangle} e^{i\vec k\cdot(\vec R_i^A - \vec R_j^B)}\, t_{\vec k}\, a^+_{\vec k} b_{\vec k}$$



$$\vec a_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt3}{2}a, 0\right)$$

$$\vec a_2 = \left(\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt3}{2}, 0\right)$$

$$\vec a_3 = (-a, 0, 0)$$

zatem

$$\hat H_{AB} = \sum_{\vec k} \cancel{\ } \sum_{\langle j \rangle} e^{i\vec k\cdot(\vec R_i^A - \vec R_j^B)}\, t_{\vec k}\, a^+_{\vec k} b_{\vec k} =$$

$$= \sum_{\vec k} e^{ik_x a}\left[1 + 2e^{-i\frac{3}{2}k_x a}\cos\left(\frac{\sqrt3}{2}ak_y\right)\right] t_{\vec k}\, a^+_{\vec k} b_{\vec k},$$

Analogicznie dla $\hat H_{BA}$.

więc

$$\cancel{H}\ \hat H_{\vec k} = (a^+_{\vec k}, b^+_{\vec k}) \begin{pmatrix} \varepsilon_{\vec k} & V_{\vec k} \\ V^*_{\vec k} & \varepsilon_{\vec k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\vec k} \\ b_{\vec k} \end{pmatrix},$$

gdzie $V_{\vec k} = t_{\vec k}\, e^{ik_x a}\left[1 + 2e^{-i\frac{3}{2}ak_x}\cos\left(\frac{\sqrt3}{2}k_y a\right)\right]$

Jeżeli zdiagonalizujemy tą formę kwadratową dostaniemy wartości własne dla każdego $\vec k$, ~~cz~~ czyli pasmo energetyczne.

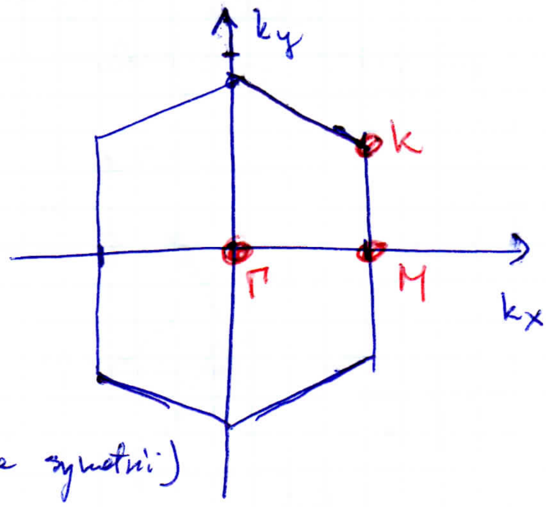
$$(\varepsilon_{\vec k} - \lambda)^2 - |V_{\vec k}|^2 = 0 \Rightarrow \varepsilon_{\vec k}^2 - 2\lambda\varepsilon_{\vec k} - \lambda^2 - |V_{\vec k}|^2 = 0$$

$$\Rightarrow \varepsilon_\pm(\vec k) = \varepsilon_{\vec k} \pm |V_{\vec k}|$$

Przerwa energetyczna:

$\Delta\varepsilon_{\pm}(\vec k) = 2|V_{\vec k}|$, bo $\varepsilon_\pm(\vec k) = \varepsilon_{\vec k} \pm \left|\left(1+2e^{-i\frac{3}{2}k_x a} \cdot \cos\left(\frac{\sqrt3}{2}ak_y\right)\right) t_{\vec k}\right|$

Heksagonalna strefa Brillouina posiada 3 punkty o podwyższonej symetrii, które odzwierciedlają symetrię grafenu.



$\vec{\Gamma} = (0,0,0)$ – identyczności (~~symetria~~ (odbicie względem środka symetrii)

$$\vec{M} = \frac{2\pi}{\Omega_0}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, 0, 0\right) = \frac{2\pi}{3a}(1,0,0)$$ – symetria zwierciadlana

obrót o 60°

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{\Omega_0}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}, 0\right) = \frac{2\pi}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}, 0\right) = \frac{2\pi}{3a}\left(1, \frac{\sqrt{3}}{3}, 0\right)$$

K jest najciekawszym punktem w strefie Brillouina, bo:

$$V_{\vec{k}}(\vec{K}) = \left|\left(1 + \underbrace{2e^{-i\frac{3}{2}a\frac{2\pi}{3a}}}_{-1} \underbrace{\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right)}_{\frac{1}{2}}\right) t_{\vec{k}}\right| = 0$$

W punkcie K znika przerwa energetyczna, tj. $\varepsilon_+(\vec{k}) = \varepsilon_-(\vec{k})$

Co więcej:

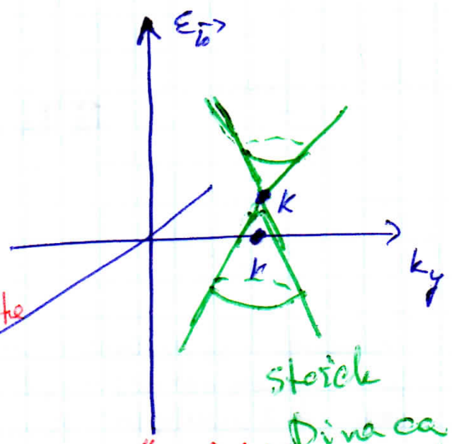
$$\varepsilon_\pm(\vec{k}) = \varepsilon_\pm(\vec{K} + \vec{q}) \cancel{= \pm|t_{\vec{k}}|}$$

$$= \pm|t_{\vec{k}}|\sqrt{\left(3 + 2\cos\left[\sqrt{3}\left(\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} + q_x\right)a\right] + 4\cos\left[\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}\right)a\right]\cos\left[\frac{3}{2}q_y a\right]\right)} =$$

$$\simeq \pm\frac{3}{2}|t|a\sqrt{q_x^2 + q_y^2} + \mathcal{O}(q^2) = \pm\frac{3}{2}|t_{\vec{k}}|aq + \mathcal{O}(q^2)$$

dla małych $\vec{q}$

zatem w pobliżu punktu K dostajemy stożek (tzw. stożek Diraca).



Zapisując hamiltonian w pobliżu punktu K dostajemy:

μ_0 ↙ oddziaływanie typu spin-orbita $k\cdot\sigma$

$$\hat{H}(\vec{K}+\vec{q}) = \frac{3}{2}|t_{\vec{n}}|a\begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix} + \mathcal{O}(q^2) =$$

$-\mu_0$

prędkość ~~światła~~ Fermiego

$$\simeq \frac{3}{2}|t_{\vec{n}}|a\,(q_x\sigma_x + q_y\sigma_y) = v_F\,\vec{q}\cdot\vec{\sigma}$$

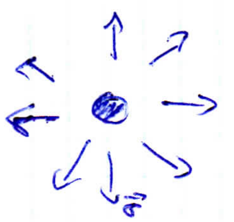
czyli fermiony te spełniają równanie Weyla

$$i\hbar\,\partial_t\,\psi = \hbar\begin{pmatrix} 0 & v_F\vec{q}\cdot\vec{\sigma} \\ v_F\vec{q}\cdot\vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}\psi \quad \cancel{\text{gdzie}}$$

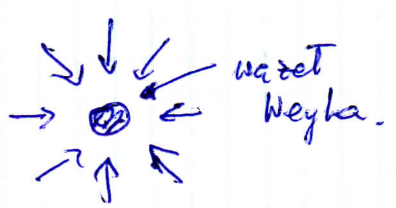
elektrony propagujące się w grafenie w pobliżu ~~stożka Diraca~~ $\vec{K}$ zachowują się jak bezmasowe, „relatywistyczne" fermiony Weyla o spinie $1/2$.

$$\hat{H} = \hbar v_F\,\vec{p}\cdot\vec{\sigma} = \cancel{\hbar}\,\mathrm{sgn}(v_F)\,|E|\,\underbrace{\frac{\vec{p}\cdot\vec{s}}{|\vec{p}|\cdot|\vec{s}|}}_{\hat{\chi}}$$

$\hat{\chi}$ – operator chiralności



$\hat{H} = \hbar v_F\,\vec{p}\cdot\vec{\sigma}$



$\hat{H} = -\hbar v_F\,\vec{p}\cdot\vec{\sigma}$