

# Simetrijos įtaka grafeno energijos spektro pokyčiams

## Symmetry-related effects in graphene energy spectrum

Stepas Toliautas, Jelena Strelcova

Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Teorinės fizikos katedra, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius

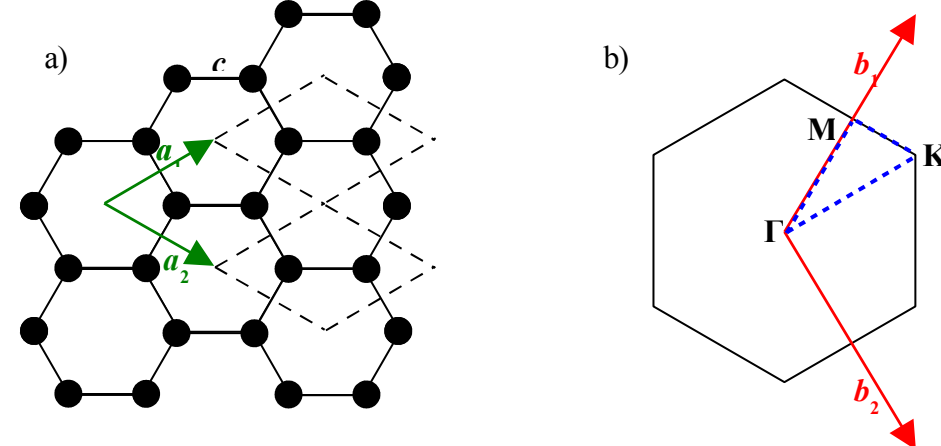
Šiame pranešime nagrinėjami grafeno ir anglies nanovamzdelių elektrono energijos spektrai, įskaitant daugelio elektronų sąveiką (koreliaciją). Skaičiavimai atlikti VASP paketu.

### Grafenas

Grafenas – dvimatė plokštuma, sudaryta iš šešiakampių viršūnėse išsidėčiusių anglies atomų. Grafeno gardelėje yra du anglies atomai. Trys valentiniai anglies elektronai sudaro stiprias kovalentines jungtis su artimiausiais kaimynais plokštumoje, o ketvirtasis  $2p_z$  orbitalės elektronas lieka nesusporuotas. Dėl stiprios sąveikos atstumas tarp artimiausių anglies atomų nedidelis – 1,421 Å. Grafeno sluoksniai sąveikauja tarpusavyje silpnomis Van der Valso jėgomis, todėl tarp sluoksnių atstumas gerokai didesnis – 3,354 Å, ir sluoksniai lengvai atsiskiria vienas nuo kito. Grafite šie sluoksniai yra pastumti vienas kito atžvilgiu (tai vadinama Bernalio išsidėstymu).

Yra žinoma, kad vieno grafito sluoksnio elektrono energijos spektras atitinka puslaidininkio spektrą su nuliniu draustinės juostos tarpu, t.y. valentinė ir laidumo juostos liečiasi ties Fermio lygmeniu, bet lietimosi taške būsenų tankis lygus nuliui. Dvisluoksnio grafeno valentinė ir laidumo juostos kiek persikloja, taigi jis yra metalas. Eksperimentai rodo, kad juostų išsidėstymas priklauso nuo išorinio poveikio, kuris keičia sluoksnių simetriją [2]. Jei dėl išorinio poveikio sluoksniai tampa neekvivalentiški vienas kito atžvilgiu, valentinė ir laidumo juostos išsiskiria ir atsiranda draustinės energijos tarpas. Tokiu išoriniu veiksmu gali būti elektrinis laukas, vieno iš sluoksnių legiravimas priemaisiu atomais ar pagrindas, ant kurio užauginamas grafenas.

Skaičiavimams naudotas grafeno modelis pateiktas 1 pav. a). Grafeno energijos spektras skaičiuotas išilgai simetrijos linijų  $\Gamma$ -K-M- $\Gamma$  (1 pav. b).



1 pav. a) Grafeno modelis, b) atvirktinės gardelės simetrijos linijos

### Anglies nanovamzdeliai

Anglies nanovamzdelis – tuščiaavidurio cilindro formos molekulė, kurios skersmuo yra nanometrų eilės, o ilgis gali siekti kelis milimetrus. Cilindro sienelės sudarytos iš šešiakampių viršūnėse išsidėčiusių anglies atomų; jos būna vieno arba kelių atomų storio. Storesni vamzdeliai sudaryti iš kelių skirtingo skersmens cilindrų arba susukti į ritinį.

Vieno atomo storio vamzdelį galima nagrinėti kaip susuktą į cilindrą grafeno plokštumą (2 pav.). Šioje plokštumoje pažymimas vektorius

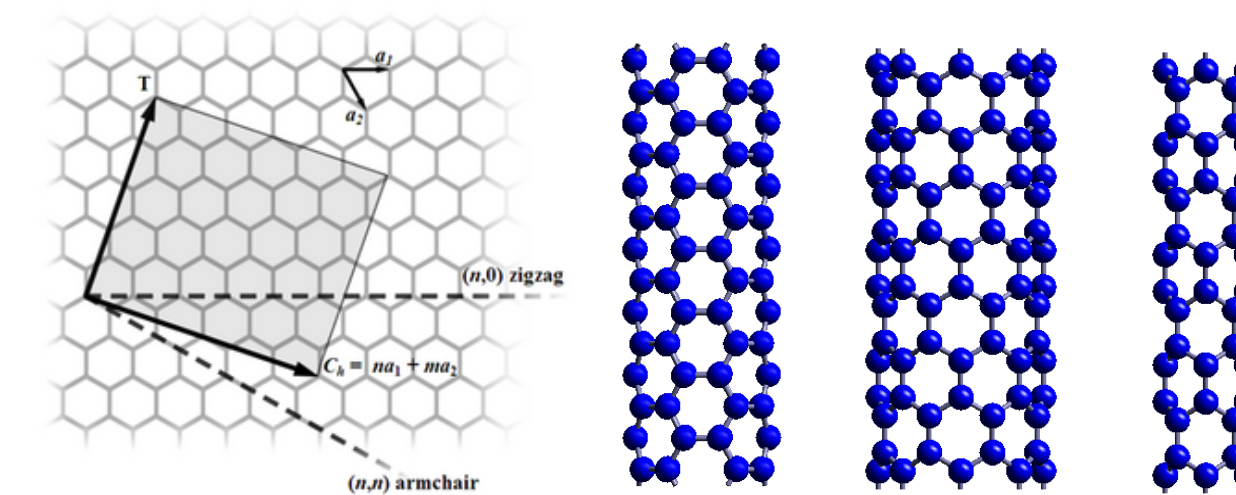
$$\vec{C} = (n\vec{a}_1, m\vec{a}_2), \quad m, n \in 0, 1, 2, \dots;$$

čia  $a_1$  ir  $a_2$  – grafito plokštumos gardelės vektoriai. Sutapdinus tieses, kurios eina per vektorius  $C$  galus ir yra jam statmenos, gaunamas vamzdelis, kuris žymimas indeksais  $(n, m)$ . Egzistuoja du didesnis simetrijos atvejai (2 pav.):

- „Kreslo“ tipo vamzdeliai, žymimi indeksais  $(n, n)$ ,
- „Zigzago“ tipo vamzdeliai, žymimi indeksais  $(n, 0)$ .

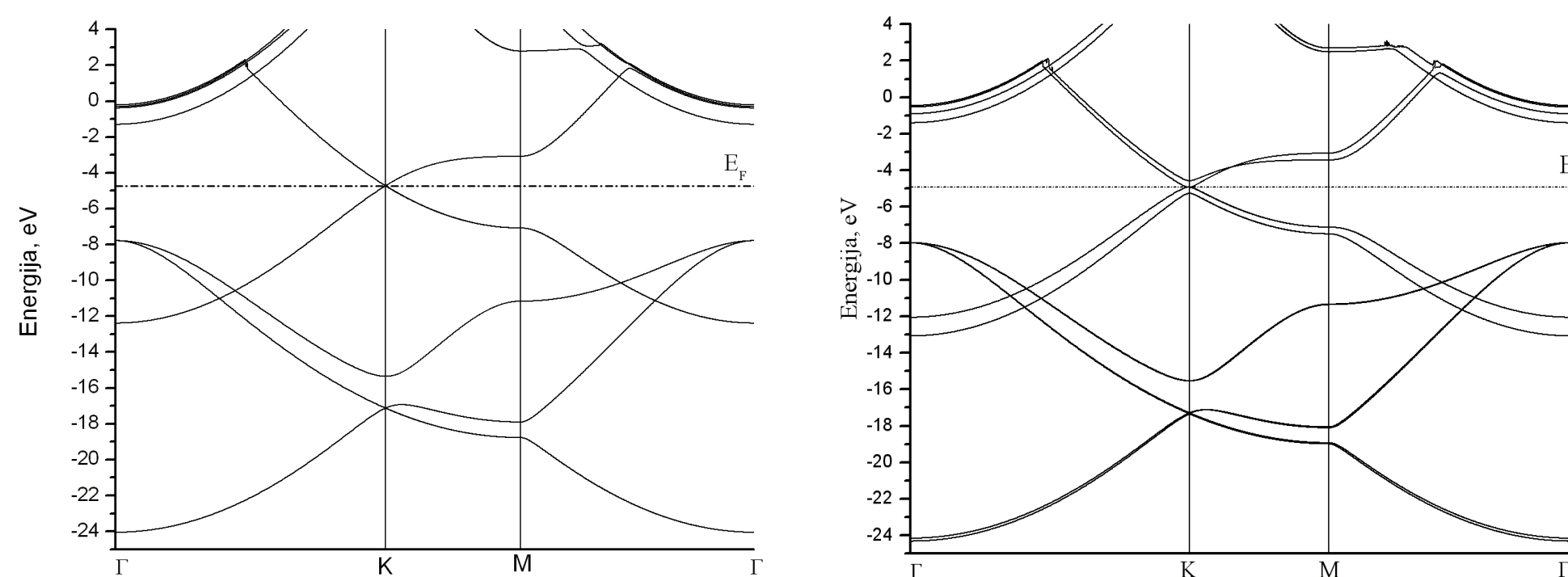
Visi kiti vamzdeliai vadinami chiraliniais (asimetriškais).

Grafeno savybės stebimos ir anglies nanovamzdelių spektruose; nedaug pakeistas grafeno modelis netgi naudojamas kokybiškai nagrinėti šiuos spektrus. Pavyzdžiui, tokiu būdu paaiškinamas skirtingas įvairių vamzdelių laidumas. Skirtumus tarp grafeno ir nanovamzdelių savybių lemia specifinė vamzdelių geometrija.



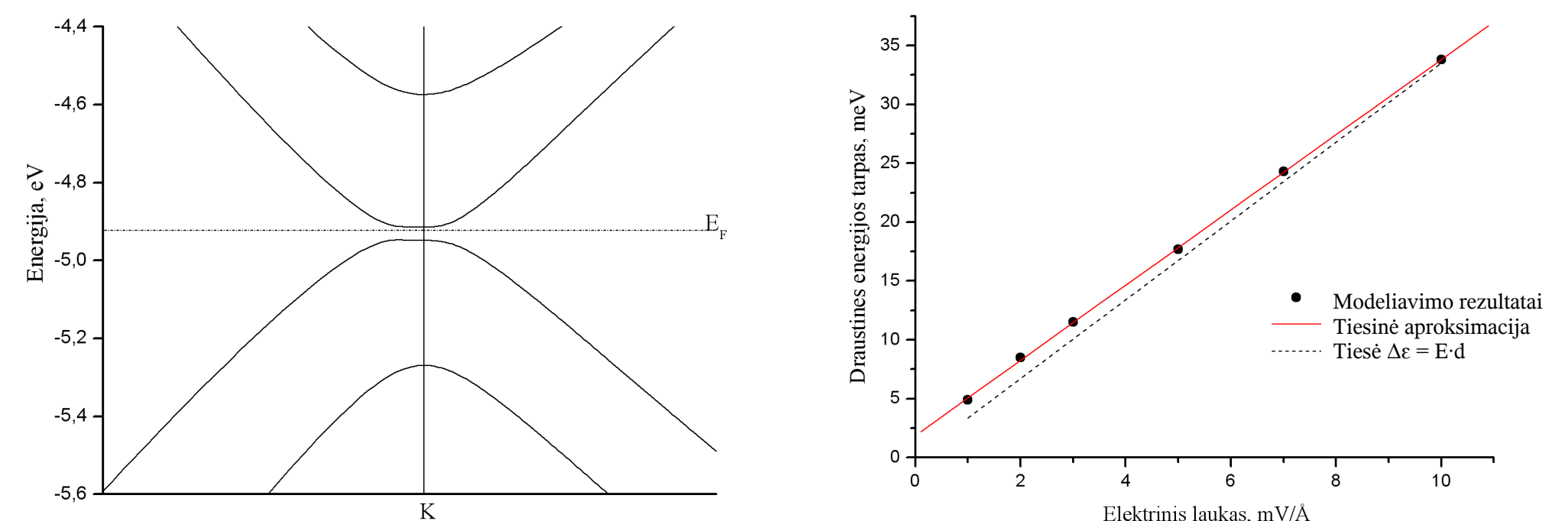
2 pav. Anglies vamzdelio geometrija bei vamzdelių tipai (iš kairės): „kreslo“ tipo (4,4), „zigzago“ tipo (8,0) ir „zigzago“ tipo (4,0) vamzdeliai

### Grafeno elektrono energijos spektras

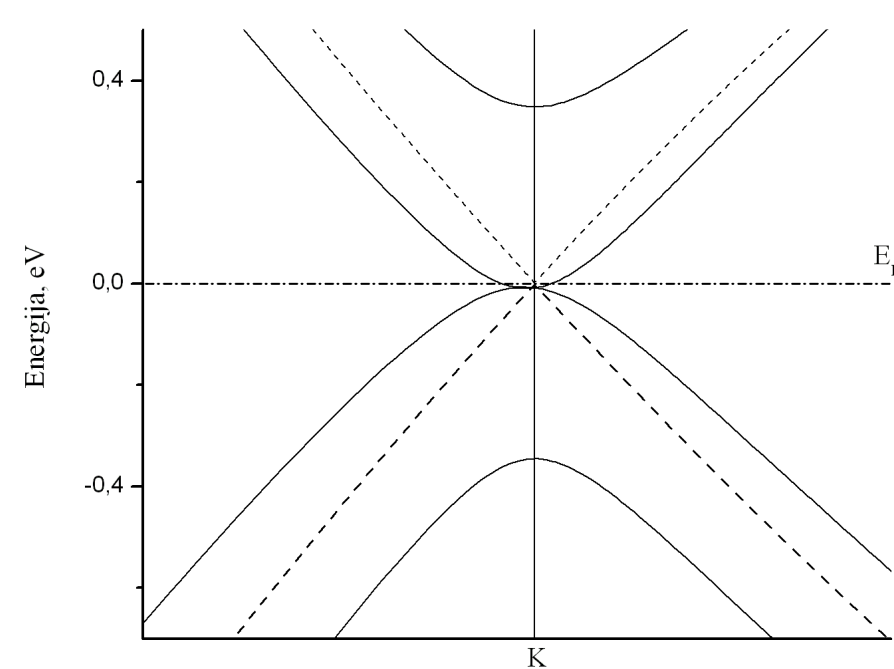


3 pav. Vienasluoksnio (kairėje) ir dvisluoksnio grafeno energijos spektrai. Apačioje – spektrai K taške ties Fermio lygmeniu

### Dvisluoksnis grafenas elektriniame lauke



4 pav. Dvisluoksnio grafeno energijos spektras, kai elektrinio lauko stipris 10 mV/Å (kairėje) ir 50 mV/Å (apačioje). Dešinėje – draustinės energijos tarpo priklausoma nuo elektrinio lauko stiprio



Vieno ir dviejų sluoksnių grafeno energijos spektrai pusiausvyros būsenoje pateikti 3 pav. Dėl sluoksnių tarpusavyje sąveikos dvisluoksnio grafeno valentinė ir laidumo juostos suskyla į dvi.

Vienasluoksnio ir dvisluoksnio grafeno spektrai labiausiai skiriasi ties Fermio lygmeniu. Vieno grafeno sluoksnio valentinė ir laidumo juostos apie susilietimo tašką yra tiesės. Tiesinis energijos spektras

$$E(k) = \pm \hbar v_f k,$$

čia  $k$  yra elektrono banginis vektorius, o  $v_f$  – Fermio greitis ( $v_f \approx 10^6$  m/s), t.y. elektronų judėjimas grafene aprašomas reliatyvistine Dirako lygtimi.

Dvisluoksnio grafeno juostos yra parabolės formos, t.y. apie K tašką energijos spektras atitinka elektrono spektrą įprastame kristale:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}},$$

čia  $m_{eff}$  – elektrono efektyvi masė.

Elektrinis laukas nukreiptas statmenai grafeno plokštumai. Dėl jo poveikio grafeno valentinė ir laidumo juostos išsiskiria ir atsiranda draustinės energijos tarpas, tačiau Fermio lygmuo nesikeičia. Stiprėjant elektriniam laukui, juostos išsiskiria tiek, kad Fermio lygmuo atsiduria draustinės energijos tarpe – grafenas iš metalo virsta puslaidininkiu (4 pav. kairėje).

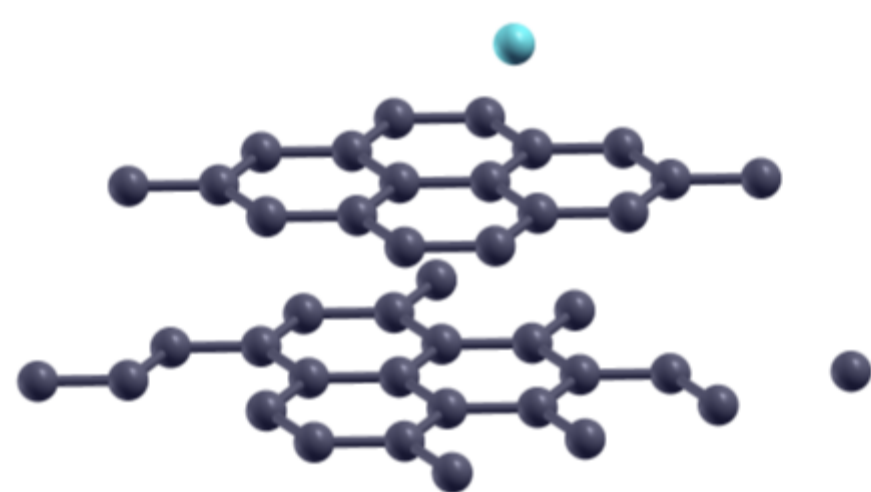
Gauta draustinės energijos  $\Delta\epsilon$  priklausoma nuo lauko stiprio  $E$  beveik atitinka įtampos kritimą tarp grafeno sluoksnių:

$$\Delta\epsilon = E \cdot d,$$

čia  $d$  – atstumas tarp grafeno plokštumų ( $d = 3,354$  Å).

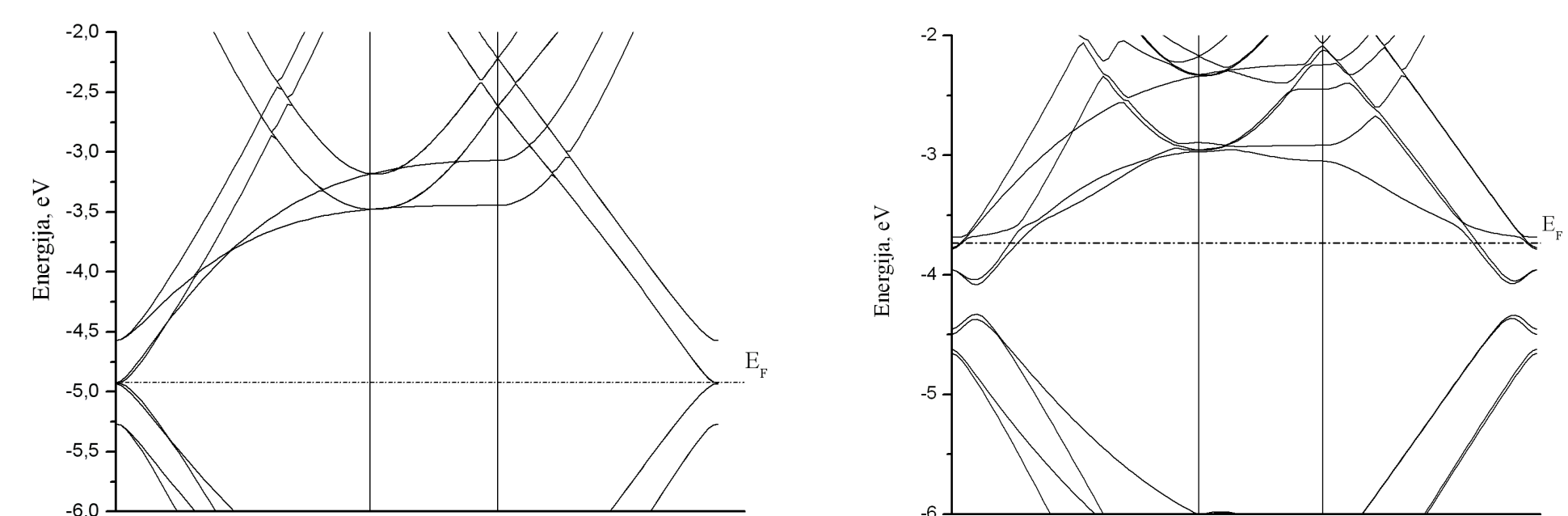
Esant stipriam elektriniam laukui, valentinė ir laidumo juostos apie Fermio lygmenį nukrypsta nuo parabolės formos (4 pav. apačioje). Draustinės juostos plotis ties K tašku yra didesnis nei ties išilkiniais. Galima šio nuokrypio priežastis – elektronų ir fononų sąveika, dėl kurios pasikeičia elektrono efektyvi masė.

### Dvisluoksnio grafeno legiravimas kalio atomais



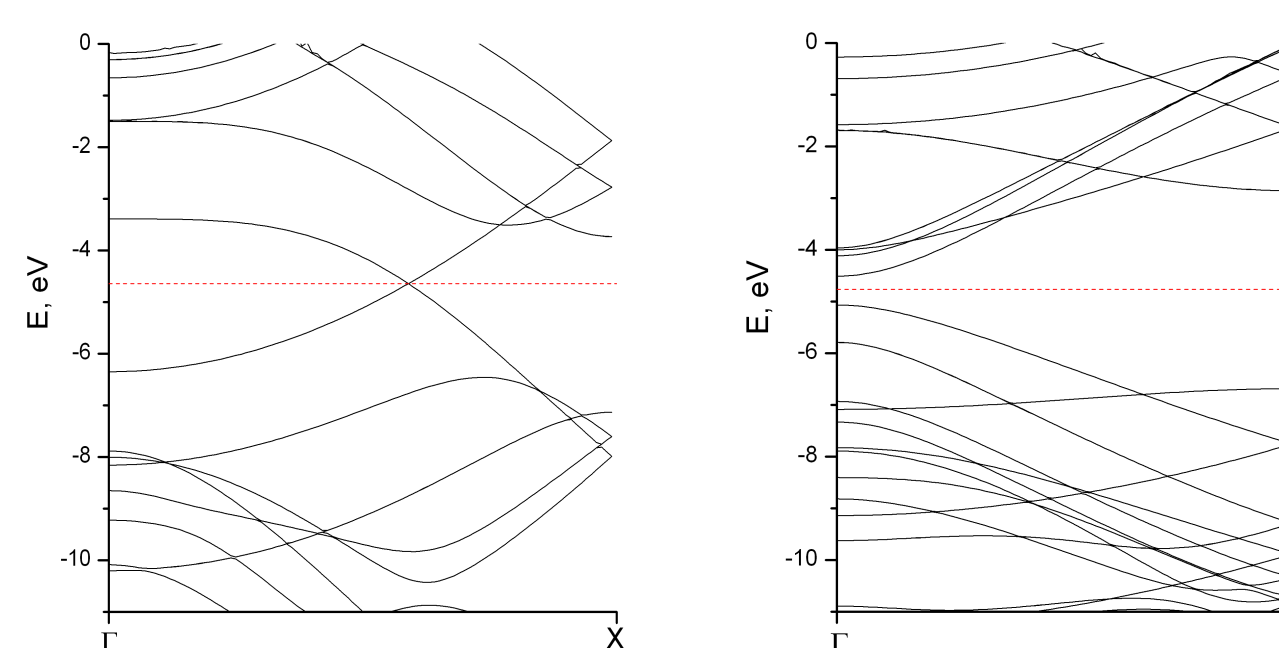
5 pav. Kaliumi legiruoto dvisluoksnio grafeno modelis

Šiame modelyje ant dvisluoksnio grafeno nusodinti kalio atomai. Šiuo atveju taip pat atsiranda elektrinis laukas tarp grafeno sluoksnių, indukuojantis draustinės energijos tarpą. Be to, dėl valentinių kalio elektronų, kurie pereina į viršutinį grafeno sluoksnį, Fermio lygmuo gerokai pakyla ir atsiduria laidumo juostoje, t.y. grafenas virsta metalu.

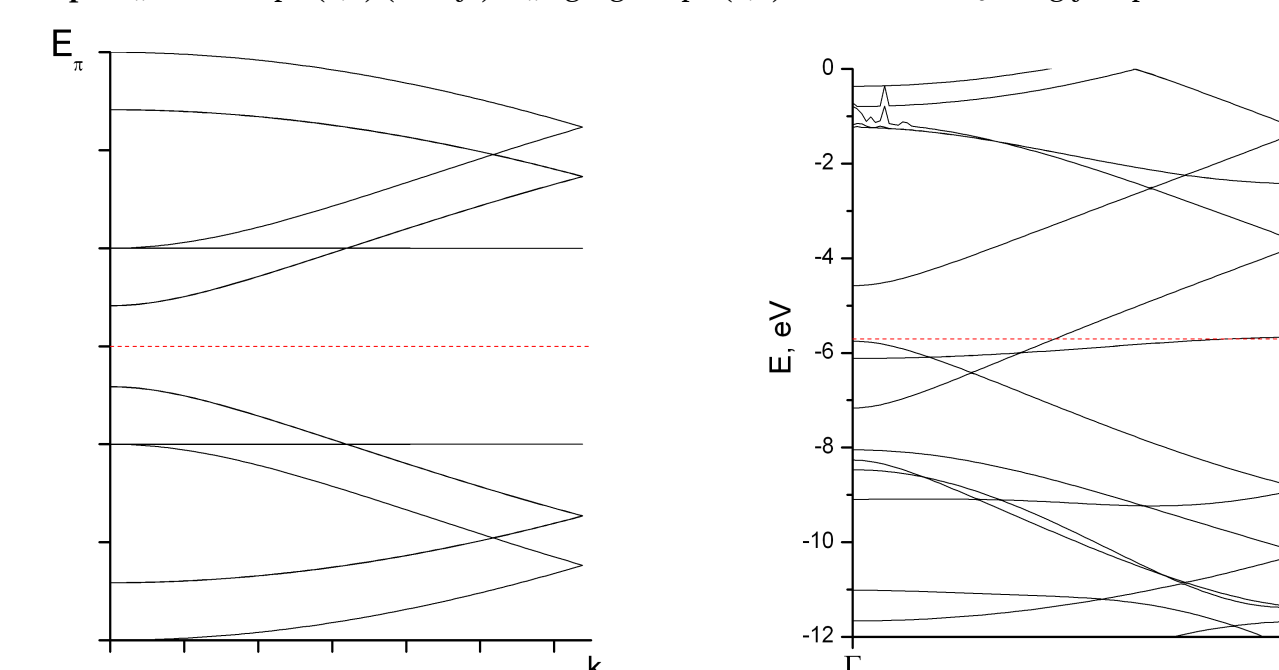


6 pav. Dvisluoksnio grafeno energijos spektras, kai skaičiavimų gardelė sudaro 9 grafeno gardelės: kairėje – be kalio, dešinėje – vienas kalio atomas tenka 36 anglies atomams

### Grafeno savybės nanovamzdelių spektruose



7 pav. „Kreslo“ tipo (4,4) (kairėje) ir „zigzago“ tipo (8,0) nanovamzdelių energijos spektrai



8 pav. „Zigzago“ tipo (4,0) vamzdelio energijos spektras: kairėje – analizinis modelis, dešinėje – VASP skaičiavimų rezultatai

Nanovamzdelių  $k$  vektorius vertės tolydžios tik pagal vamzdelio ašį; statmena vamzdeliui kryptimi  $k$  vektorių atitinka diskretinių verčių rinkinys, t.y. pjūviai grafeno energijos paviršiuje. Jei šie pjūviai eina per K tašką, vamzdelis pasižymi metalo savybėmis (7 pav. kairėje). Jei nei viena  $k$  vektorius vertė nesutampa su K tašku, vamzdelio spektre egzistuoja draustinės energijos tarpas – jis yra puslaidininkis (7 pav. dešinėje). Bendroju atveju metaliniai vamzdeliai tenkina sąlygą:

$$n - m = 3q, \quad q = 0, 1, 2, \dots$$

Dėl cilindro sienelės kreivumo sąveika tarp elektronų nanovamzdelyje skiriasi nuo grafeno [3]. Šis efektas stipriausias, jei vamzdelio skersmuo labai mažas; jis lemia, kad visi siauriausi nanovamzdeliai yra metalai. 8 pav. palyginti (4,0) vamzdelio  $\pi$  lygmenys, apskaičiuoti naudojant stiprio ryšio artinį bei geometrinį modelį (kuris neįskaito sienelės kreivumo), ir VASP skaičiavimų rezultatai.

### Išvados

Dvisluoksnio grafeno elektroninė struktūra priklauso nuo sluoksnių simetriškumo; ji galima keisti išoriniu elektriniu lauku arba legiruojant grafeną priemaisiomis. Erdvinės simetrijos poveikis grafeno elektrinei struktūrai stebimas anglies nanovamzdelių spektruose. Išmokus valdyti grafeno savybes, galima jį panaudoti itin mažų matmenų elektroniniams prietaisams gaminti.

### Literatūra

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, Science **306**, 666 (2004).
- [2] T. Ohta, A. Bostwick, E. Rotenberg, Science **313**, 951 (2006).
- [3] C. D. Spataro, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, Appl. Phys. A **78**, 1129 (2004).