

Elektronállapotok szén nanoszerkezetekben

Fizikus BSc szakdolgozat

Kórádi Zoltán



Témavezető: Pályi András

egyetemi adjunktus

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Anyagfizikai Tanszék

Eötvös Loránd Tudományegyetem

2013

Absztrakt

Szakdolgozatomban a grafén elektronszerkezetének elméleti leírását fogjuk tárgyalni szoros kötésű (tight binding) közelítésben. A módszer rövid ismertetése után az irodalomban is megtalálható sáv szerkezeti eredményeket reprodukáljuk tömbi grafénre és nanoszalagokra (armchair, zigzag), majd a spin-pálya kölcsönhatással kiegészített modellel leírjuk az élállapotok megjelenését szalagokban, és röviden tárgyaljuk azok jelentőségét.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Pályi Andrásnak a dolgozat írása közben nyújtott segítségét, irányadását, ötleteit és javaslatait, hogy segített meglátnom a képletek mögött rejlő jelentést, valamint a közös munka során irántam tanúsított türelmét. Köszönettel tartozom tovább családomnak és barátaimnak támogatásukért és megértésükért.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
1.1. Szén nanoszerkezetek	2
1.2. Motiváció, eredmények	3
2. Szoros kötésű közelítés	4
2.1. Egy egyszerű példa	4
2.2. Az általános módszer	5
3. Grafénsík sáv szerkezete	8
3.1. A grafénrács jellemzése	8
3.2. p_z pályák grafénben	9
3.3. Sáv szerkezet s, p_x, p_y, p_z pályákkal	10
3.4. Spin-pálya csatolás s, p pályákkal	12
4. Grafén szalagok elektronszerkezete	15
4.1. Zigzag és armchair szalagok sp^3 sáv szerkezete	15
4.2. Zigzag és armchair szalagok sáv szerkezete spin-pálya csatolással	22
5. Konklúzió	32

1. fejezet

Bevezetés

1.1. Szén nanoszerkezetek

Noha az egyik legrégebben ismert elem allotróp módosulatainak számítanak, és létezésüket már évtizedekkel korábban megjósolták, a szén nanoszerkezetek csak a XX. század végén robbantak be a tudományos köztudatba.

A fulleréneket 1985-ben fedezte fel Harold Kroto, Robert Curl és Richard Smalley [3], melyért 1996-ban kémiai Nobel-díjat kaptak. Ezek az üreges molekulák szén atomokból állnak és többnyire gömbszerűek (pl. C_{60} , C_{72} , ...). Noha jó vezetési tulajdonságokkal rendelkeznek, elsősorban kémiai és orvosi felhasználásuk jelentős.

A következő lépést a nanocsövek 1991-es felfedezése jelentette, mely Sumio Iijima japán fizikus nevéhez fűződik. A nanocsövek kis sűrűségük mellett kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, az egyfalú (single-walled) nanocsövek Young-modulusza elérheti akár az 1 TPa-t is [10], mellyel a világ legerősebb anyagai közé tartoznak. Hasonlóan kiemelkedőek az optikai és elektromos vezetési tulajdonságaik. Sajnos felhasználásukat nagyban korlátozza, hogy a különböző típusú (falak száma, kiralitás) nanocsövek célzott növesztése egyelőre nem megoldott, szétválogatásuk pedig ipari méretekben túl nagy kihívást jelent.

Ezek után a grafén felfedezése sem váratott sokat magára. Noha elméletileg már a XX. század közepén leírták létezését, sokáig nem tartották lehetségesnek a tökéletesen két dimenziós, egyetlen grafit réteg előállítását. Erre cáfolt rá Andre Geim és Konstantin Novoselov 2004-ben, mikor először izoláltak egyetlen grafén réteget, és mérték meg annak elektromos tulajdonságait [9]. A grafén a nanocsövekhez hasonlóan kivételes mechanikai és vezetési tulajdonságokkal rendelkezik, ám nagy előnye a nanocsövekkel szemben, hogy a grafén réteg előállítása után már viszonylag könnyedén kialakítható belőle a kívánt nanoméretű mintázat. A lehetséges felhasználások között szerepelnek grafénből készített (hajlékony és gyors) integrált áramkörök (tranzisztorok), napelemcellák, szuperkapacitások és spintronikai eszközök. Mivel viszonylag új anyag (és költséghatékony előállítása sem teljesen megoldott) egyelőre csak elméleti és kísérleti tudományos vizsgálatok tárgyát képezi, azonban az ipar is igen nagy reményeket fűz hozzá.

1.2. Motiváció, eredmények

A következőkben a grafén elektronszerkezetével fogunk foglalkozni, a számításokat a szoros kötésű közelítés segítségével leegyszerűsítve. Célunk, hogy megvizsgáljuk az élállapotok kialakulását grafén szalagokban, és kiderítsük, hogyan befolyásolhatják ezek az állapotok a grafén vezetőképességét alacsony hőmérsékleteken. Különös tekintettel leszünk a kvantum spin Hall-effektust (QSHE) mutató (spinpolarizált) élállapotokra. Az effektus lényege, hogy a különböző spinű elektronállapotok különböző vezetési iránnyal rendelkeznek a 2 dimenziós rács szélein (spin Hall-effektus), a vezetőképesség pedig kvantált egységekben változik. A QSHE grafénbeli létezését az irodalomban [2] is megjósolták. A spinpolarizált állapotok azért bírnak különös jelentőséggel, mert ha sikerülne kísérletileg is igazolni létezésüket, a grafén szalagok potenciális jelöltté válhatnak spintronikai áramkörök építéséhez.

A számítások eredményeképp azt találjuk, hogy spin-pálya kölcsönhatás jelenléte mellett armchair és zigzag szélű szalagokban is létrejöhetnek ezek az állapotok olyan energiákon, ahol a tömbi grafénnek gapje van (vagyis élállapotok nélkül a szalagoknak sem kéne vezetniük), ráadásul bizonyos élállapotok spinfüggő vezetési iránnyal rendelkeznek (spinpolarizált állapotok). Ugyanakkor a modellünkben utóbbi jelenség csak megnövelt spin-pálya kölcsönhatás mellett jelentkezik, a vezetést adó pályákat pedig a [2]-ben kapott eredménytől eltérően nem a π , hanem a σ sávok adják.

2. fejezet

Szoros kötésű közelítés

2.1. Egy egyszerű példa



2.1. ábra. Az egyatomos lineáris lánc felépítése és elemi rácsvektora (egyben elsőszomszéd-vektora) ($\mathbf{a} = \boldsymbol{\delta}$)

Tekintsük át a szoros kötésű közelítés lényegét az egyatomos lineáris lánc (2.1. ábra) példáján. A módszer során [1] a rácsot leíró Schrödinger-egyenlet megoldását keressük:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

ahol $U(\mathbf{r})$ a kristályrácsban lévő atomok teljes potenciálja:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_j U_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (2.2)$$

(U_a az atomi Coulomb-potenciál).

Az eljárás során egyrészesekes hullámfüggvényekből ($w(\mathbf{r})$) építjük fel a teljes rendszer hullámfüggvényét. Ezek eleget tesznek az egyrészesekes Schrödinger-egyenletnek:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_a(\mathbf{r}) \right] w(\mathbf{r}) = \varepsilon_a w(\mathbf{r}) , \quad (2.3)$$

ahol ε_a az atomi állapot energiája.

Mivel a rácsra felírt Hamilton-függvény a potenciál alakja miatt rácsvektorral való eltolásra invariáns, azaz

$$\mathbf{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) = \mathbf{H}(\mathbf{r}) , \quad (2.4)$$

emiatt a $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ eleget kell tegyen a Bloch-tételnek:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Ha tehát a $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ hullámfüggvényt (most csak adott kvantumszámú) atomi hullámfüggvények lineárkombinációjaként keressük:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N c_j w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.6)$$

(\sqrt{N} a normálás miatt kell), a c_j együtthatókra a Bloch-tétel miatt teljesül a

$$c_{j+n} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} c_j \quad (2.7)$$

összefüggés, vagyis a hullámfüggvény alakja

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.8)$$

lesz. Ha a hullámfüggvények gyors lecsengését figyelembe vesszük, a 2.8-as alak közelítőleg normálnak tekinthető.

Ha a Schrödinger-egyenletbe beírjuk ψ -t, kis átalakítás után [1] a rácsban lévő elektron energiájára a következő kifejezést kapjuk:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_a + \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \int d\mathbf{r} w_\alpha^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) [U(\mathbf{r}) - U_a(\mathbf{r})] w_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_a + \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \gamma_\alpha(\mathbf{R}_l) \quad (2.10)$$

A $\sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \gamma_\alpha(\mathbf{R}_l)$ tag az ún. átugrási (hopping) tag (γ az átugrási integrál), mely az elektronoknak különböző atompályák közötti mozgását írja le. Ha ez nem lenne, az elektronok a rácsatomokon lennének lokalizálva, és energiájuk az atomi energiaszinttel egyezne meg. Az összegzés elvileg az összes $\mathbf{R}_l \neq 0$ rácsvektorra megy, de mivel az atomi hullámfüggvények gyorsan lecsengenek, gyakran elegendő csak a legnagyobb járulékot adó elsőszomszédokra összegezni, vagyis az $\mathbf{R}_l = \boldsymbol{\delta}_l$ elsőszomszédvektorokra:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_a + \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}_l} \gamma_\alpha(\boldsymbol{\delta}_l) \quad (2.11)$$

2.2. Az általános módszer

Az előbbi példa általánosítása az ún. LCAO-módszer (linear combination of atomic orbitals), melyben elnevezésének megfelelően hidrogénszerű atompályák bázisán keressük a rácsperiodikus Schrödinger-egyenlet megoldását. A bázis mérete nyilván meghatározza a modell bonyolultságát illetve a numerikus számítások lefutási idejét, így legegyszerűbb esetben csak a vegyérték elektronhéjat (grafén esetében $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) vesszük figyelembe, a lezárt héjakat az atomtörzsekhez vesszük, a magasabb energiájú pályákat pedig elhagyjuk.

Az egyenletek megoldásához numerikus számítások szempontjából a legegyszerűbb mátrixformalizmust használni, így a továbbiakban a mátrixegyenletek levezetését tekintem át.

Az egyatomos bázisnál használt levezetés [1] könnyen általánosítható többatomos bázisra is, melyet a grafén esetében is használnunk kell. Keressük a hullámfüggvényt az atomi pályák lineárkombinációjaként

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_l \sum_\beta \sum_j c_{l\beta j}(\mathbf{k}) w_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta - \mathbf{R}_l) \quad (2.12)$$

alakban, ahol l index a rácscellákon, β a bázisatomokon, j pedig a különböző hidrogénszerű pályákon ($s, p_x, p_y, p_z \dots$) fut; \mathbf{R}_l az l . cellához mutató rácsvektor; $w_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta - \mathbf{R}_l)$ pedig ezen cellában a β . atomon lévő, j . típusú hidrogénszerű atomi hullámfüggvény. w_j tehát kielégíti az egyatomos Schrödinger-egyenletet:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_a(\mathbf{r}) \right] w_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j w_j(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

ahol $U_a(\mathbf{r})$ az atomi potenciál.

A Bloch-tétel (2.5) miatt az együtthatókra fennáll a következő összefüggés:

$$c_{(l+n)\alpha j} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} c_{l\alpha j}, \quad (2.14)$$

így:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \sum_\beta \sum_j c_{\beta j}(\mathbf{k}) w_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta - \mathbf{R}_l). \quad (2.15)$$

A Schrödinger-egyenletbe behelyettesítve:

$$\hat{H}(\mathbf{r}) \sum_{\beta j} c_{\beta j} \cdot \sum_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} w_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta - \mathbf{R}_l) = E(\mathbf{k}) \sum_{\beta j} c_{\beta j} \cdot \sum_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} w_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta - \mathbf{R}_l). \quad (2.16)$$

Szorozzuk be mindkét oldalt a

$$\Phi_{i\alpha}^* = \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} w_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{R}_m) \quad (2.17)$$

függvénnyel! Ekkor az alábbi mátrixegyenlethez jutunk:

$$\sum_{\beta j} \mathbf{H}_{\alpha i, \beta j} \cdot c_{\beta j} = \sum_{\beta j} E(\mathbf{k}) \mathbf{S}_{\alpha i, \beta j} \cdot c_{\beta j} \quad (2.18)$$

ahol

$$\mathbf{S}_{\alpha i, \beta j} = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \int d\mathbf{r} w_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha + \mathbf{R}_n) \cdot w_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta) \quad (2.19)$$

az átfedési integrálokat tartalmazó mátrix, és

$$\mathbf{H}_{\alpha i, \beta j} = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \int d\mathbf{r} w_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha + \mathbf{R}_n) \hat{H}(\mathbf{r}) w_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta) \quad (2.20)$$

a Hamilton-operátor mátrixreprezentációja. A Hamilton-operátor (2.4) alakját beírva:

$$\mathbf{H}_{\alpha i, \beta j} = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \int d\mathbf{r} w_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha + \mathbf{R}_n) (\varepsilon_j + U(\mathbf{r}) - U_a(\mathbf{r})) w_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta)$$

$$\mathbf{H}_{\alpha i, \beta j} = \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \varepsilon_j \mathbf{S}_{\alpha i, \beta j} + \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \int d\mathbf{r} w_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha + \mathbf{R}_n) (U(\mathbf{r}) - U_a(\mathbf{r})) w_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta)$$

$$\mathbf{H}_{\alpha i, \beta j} = \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \varepsilon_j \mathbf{S}_{\alpha i, \beta j} - \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \gamma_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{R}_n) \quad (2.21)$$

adódik, ahol az n -re vett szumma a szoros közelítésű modellhez hasonlóan már csak az elsőszomszédokra megy, vagyis \mathbf{R}_n az alábbi vektoregyenletet kell kielégítse:

$$\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_\beta - \mathbf{r}_\alpha = \boldsymbol{\delta}_n \quad (2.22)$$

ahol $\boldsymbol{\delta}_n$ elsőszomszéd-vektor. Amennyiben az átfedési integrálokat közel 0-nak vesszük (a hullámfüggvények térben gyorsan lecsengenek), $\mathbf{S}_{\alpha i, \beta j}$ egységmátrixszal közelíthető, így az 2.18. egyenlet egy egyszerű mátrixsajátérték-egyenletre vezet.

A sajátérték-egyenlet megoldásához persze ismernünk kell γ mátrix elemeit, amihez tudnunk kéne a kristálypotenciál pontos alakját. A közelítő számítások helyett én az átugrási integrálok irodalomban megtalálható [5] értékeit használtam.

3. fejezet

Grafénsík sávszerkezete

Ebben a fejezetben az egyrétegű grafén rácsszerkezetének áttekintése után röviden ismertetem, hogyan lehet alkalmazni a bevezetésben leírt módszereket végtelen 2D-s sík rács esetében. Először csak a legrelevánsabb p_z pályák sávszerkezetét számoljuk ki, majd további pályákat veszünk be a modellbe, végül pedig a Hamilton-operátor on-site mátrixelemeinél figyelembe vesszük a spin-pálya kölcsönhatást is.

3.1. A grafénrács jellemzése

A grafén egyetlen grafit réteg, azaz szénatomok 2D-s hatszögrácsa. A hatszögrácsot két bázisatommal (A atom az origóban, B atom pedig az $\mathbf{r}_2 = a(1, 0)$ helyvektor végpontjánál van), és két elemi rácsvektorral jellemezhetjük, amint azt a 3.2. ábra is mutatja. Az elemi rácsvektorokat

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (3.1)$$

alakban írhatjuk, ahol a a szén-szén távolságot jelöli, értéke: $a \approx 0,142 \text{ nm} = 1,42 \text{ \AA}$. A számolások során legtöbbször $a = 1$ egységrendszerben dolgozunk (kivéve szalagoknál, bővebben l. ott).

A rácsban lévő elektronok leírásához szükség van az elsőszomszéd-vektorokra is:

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}), \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}), \quad \boldsymbol{\delta}_3 = -a(1, 0) = -\mathbf{r}_2 \quad (3.2)$$

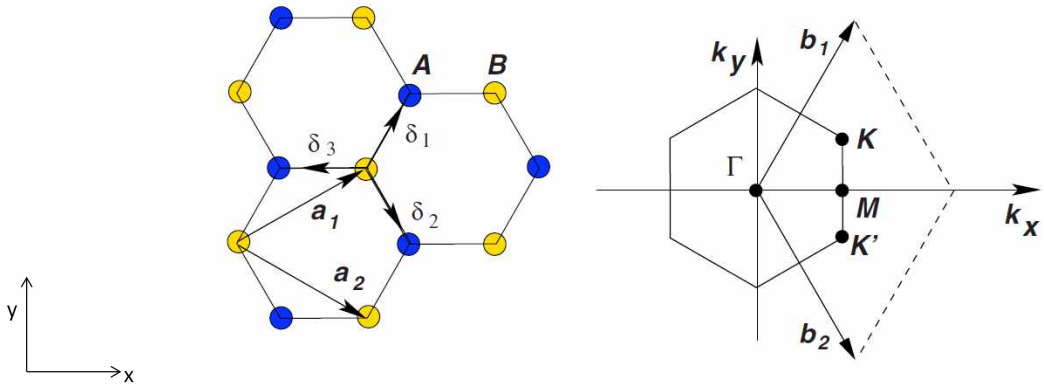
A reciprok rács egy hatszögrács, közepén egy reciprok rácsponttal. Elemi vektorai:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}) \quad (3.3)$$

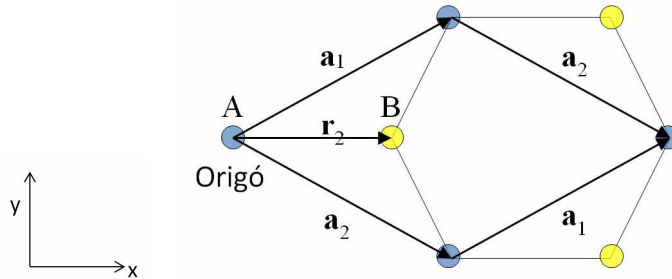
A grafén Brillouin-zónája szintén a 3.2. ábrán látható. A zóna magas szimmetriájú pontjait az irodalomban különböző betűkkel jelölik (Γ , M , K). Ezek közül kiemelkedő szerepe van a K (K' , ...) pontoknak (Dirac-pontoknak), mert mint később látni fogjuk, a sávszerkezetben itt alakulnak ki a Dirac-kúpok. Ezeket a

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad \mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad (3.4)$$

vektorokkal jellemezhetjük.



3.1. ábra. Balra: A grafén hatszöggrácsa az elemi rácsvektorokkal ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$) és elsőszomszéd-vektorokkal ($\delta_1, \delta_2, \delta_3$). Jobbra: a grafén Brillouin-zónája a nevezetes pontokkal. (Az ábra forrása: [7])



3.2. ábra. A két bázisatom elhelyezkedése és grafén egyik alrácsának elemi cellája (\mathbf{a}_1 és \mathbf{a}_2 által kifeszített paralelogramma)

3.2. p_z pályák grafénben

A grafén p_z pályái (mivel a rács síkjára való tükrözésre antiszimmetrikusak) szétcsatolódnak az s , p_x , p_y hibridizálódó rendszertől (e pályák a fenti tükrözésre szimmetrikusak), így sávszerkezetük a legegyszerűbb közelítésben külön is tárgyalható. A spin változót elhagyva a 2 bázisatom miatt így egy 2×2 -es mátrix sajátértékegyenletét kapjuk. Legtöbbször elég csupán a p_z pályákkal foglalkozni, ugyanis ezek vannak a Fermi-szint közelében, így a vezetési elektronok többnyire ezekben a sávokban mozognak. Nagyobb energiájú gerjesztésekre, az s , p_x , p_y pályák hibridizációjából kapott sávok módosulása esetén, illetve a p_z pálya többi pályához való csatolódásakor ez a számolás már nyilván nem elegendő.

A bevezetésben már tárgyaltam a grafénsík szerkezetét, így rácsvektorait és elsőszomszéd-vektorait is. Ezek segítségével meghatározhatjuk az átugrási tagot. Mivel a p_z pályák a síkra merőlegesek, és az $U(\mathbf{r}) - U_a(\mathbf{r})$ -hoz hasonlóan 120° -os forgatási szimmetriájuk van, ezért mindhárom szomszéd irányába ugyanakkora lesz az átugrási integrálok értéke. Ezt a paramétert jelöljük most t -vel, értéke az iroda-

lomból [5]: $t = -3,033$ eV. Így:

$$\Gamma_{\alpha i, \beta j} = t \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \quad (3.5)$$

Már csak azt kell meghatároznunk, hogy mely rácsvektorok elégítik ki az

$$\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_\beta - \mathbf{r}_\alpha = \boldsymbol{\delta}_n \quad (3.6)$$

egyenletet (2.22). Könnyen belátható, hogy ha $\mathbf{r}_\beta = \mathbf{r}_1 = 0$ (**A** atom), akkor a $\boldsymbol{\delta} = \mathbf{r}_2 = a(1, 0)$ elsőszomszéd-vektor és az:

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{a}_2 \quad \mathbf{R}_2 = \mathbf{a}_1 \quad \mathbf{R}_3 = 3a(1, 0) = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \quad (3.7)$$

rácsvektorok; illetve $\mathbf{r}_\beta = \mathbf{r}_2 = a(1, 0)$ (**B** atom) esetén a $\boldsymbol{\delta} = \mathbf{r}_1$ és a $-\mathbf{R}_1, -\mathbf{R}_2, -\mathbf{R}_3$ rácsvektorok jók. A **H** mátrix alakja így:

$$\begin{pmatrix} E_{pz} & t \cdot (e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_3}) \\ t \cdot (e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_3}) & E_{pz} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

ahol E_{pz} a p_z pálya energiája. A rácsvektorokat beírva a sajátértékegyenletbe az energiára:

$$E = E_{pz} \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos(\sqrt{3}k_y a/2) \cos(3k_x a/2)} \quad (3.9)$$

adódik.

A (3.9) diszperziós relációt a 3.3. ábra mutatja, nullszintnek választva az E_{pz} energiát ¹. Látható, hogy a sáv szerkezet szimmetrikus az E_{pz} síkra, a két sáv pont a Brillouin-zóna sarkaiban, a Dirac-pontokban ér össze. A diszperziós reláció itt jól közelíthető lineárisan, ami alkalmassá teszi a grafént ultrarelativisztikus gázok viselkedésének vizsgálatára [8] [7].

3.3. Sáv szerkezet s, p_x, p_y, p_z pályákkal

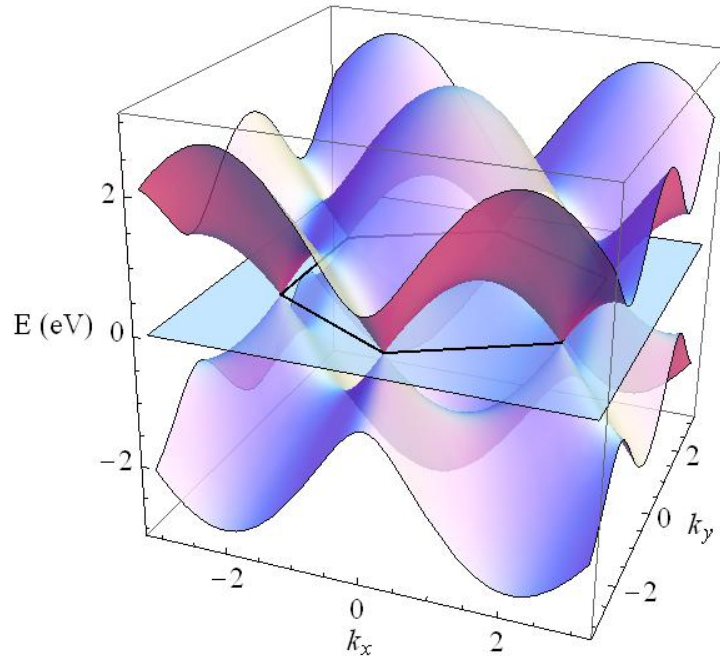
Ahhoz, hogy a spin-pálya kölcsönhatást figyelembe tudjuk venni a későbbiek során, be kell vezetnünk a modellünkbe a σ sávokat (ugyanis a spin-pálya kölcsönhatás csatolást hoz létre a p_z és ezen atomi pályák között). A σ sávokat adó atomi pályákat valós bázisban fogjuk felírni, azaz az s, p_x, p_y reprezentációban. A valós bázis és az impulzuszórány-sajátállapotok között egyszerű az áttérés. Jelölje az l . mellék- és m . mágneses kvantumszámú pályát az $|l, m\rangle$ vektor (a főkvantumszám az általunk figyelembe vett pályákon egységesen 2). Ezzel a jelöléssel a valós hullámfüggvények:

$$s = |0, 0\rangle, \quad p_z = |1, 0\rangle \quad (3.10)$$

$$p_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 1\rangle - |1, -1\rangle), \quad p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(|1, 1\rangle + |1, -1\rangle) \quad (3.11)$$

Elsőre talán úgy tűnik, a további pályák bevétele nem bonyolítja meg a számolásokat, ám az átugrási integrálok felírásakor felmerül egy probléma, mely megérdemli a külön figyelmet. Ez a nehézség abból ered, hogy a síkban fekvő valós p_x és p_y pályák

¹A továbbiakban is ez lesz az ábrákon a nullszint.



3.3. ábra. A grafén p_z pályáinak sávszerkezete a Brillouin-zónával (fekete hatszög)

már nem rendelkeznek a p_z pálya hengersizmetriájával, így különböző irányokban az átfedések és átugrások mértéke eltér.

A probléma megoldása abban rejlik, hogy a p pályák a megfelelő irányú helyvektorral arányosak (pl. $p_x \sim r \sin \theta \cos \varphi$), ezáltal helyvektorokként kezelhetők, ugyanúgy viselkednek forgatásra és ugyanúgy felbonthatóak komponensekre [12]. Így amikor egy átugrási integrált számolunk adott irányban (a lehetséges irányok bázisatomonként változnak), pl. p_x pályák között, azokat egy bázisváltást leíró forgatóoperátorral felbonthatjuk az adott irányra merőleges (p_\perp), és arra párhuzamos (p_\parallel) komponensekre, így az átugrási paraméterek száma lényegesen lecsökkenthető, ebben az esetben pl. elegendő két, egy síkban levő, egymásra merőleges, ill. egymással párhuzamos p pálya közötti integrál értéke.

Szimmetriamegfontolásokkal tovább csökken a paraméterek száma, ugyanis belátható, hogy az s és p_\perp , s és p_z , illetve a p_\perp és p_\parallel pályák közötti átugrás (és átfedés) is 0. A fennmaradó, szükséges paramétereket a 3.1. táblázat tartalmazza.

Paraméter	Energia (eV)
s	-8,868
p	0
$ss\sigma$ ($s - s$)	-6,769
$sp\sigma$ ($s - p_\perp$)	5,580
$pp\sigma$ ($p_\perp - p_\perp$)	5,037
$pp\pi$ ($p_\parallel - p_\parallel$)	-3,033

3.1. táblázat. A pályae energiák a p pályák energiájához viszonyítva és az átugrási integrálok értéke különböző pályák között [5]

Mindezen megfontolások után a paraméterek segítségével felírhatjuk a Hamilton-operátor mátrixát. Látható, hogy a p_z pályák nem keverednek a többi pályával (átugrási elemek 0-k), így ezek valóban külön kezelhetők. Az s, p_x, p_y pályák között ellenben létezik átmenet, ezek energianívói keverednek, ezt nevezik hibridizációnak.

A sajátértékegyenletet különböző k_x, k_y értékekre numerikusan megoldva megkaphatjuk a sáv szerkezetet. Ennek a Brillouin-zóna nevezetes pontjai (l. 3.2. ábra) között haladó szakaszokra vett vetületét szemlélteti a 3.4. ábra.

3.4. Spin-pálya csatolás s, p pályákkal

A szalagok éllapotainak és a QSHE kimutatásához szükségünk van a spin-pálya csatolás figyelembevételére, ezért a most következő lépésben ezzel a taggal egészítjük ki a tömbi grafént leíró Schrödinger-egyenletet. Mint látni fogjuk, ez elvi szempontból egy igen fontos effektust eredményez, hiszen a p_z pályák eddig nem csatolódtak a "hibridizálódó" sp^2 rendszerhez, a spin-pálya effektus figyelembevételével azonban a $p_z - p_x$ és $p_z - p_y$ kölcsönhatási tagok is járulékot adnak az on-site mátrixelemekbe. Ez a sáv szerkezet módosulásához vezet. A legjelentősebb változás a véges energiájú gap létrejötte a Dirac-pontoknál, ami elvi szinten félvezetővé teszi a tömbi, eddig vezető grafént. Kísérleti szempontból ez a gap nem olyan jelentős, hiszen energiája (l. később) pár μeV -nak felel meg, vagyis transzportkísérleteknél már a néhány mK-es tartományba kéne lehűteni az egész mintát a félvezető jelleg kimutatásához.

A spin-pálya csatolást leíró Hamilton-tag a Dirac-egyenletből [4]:

$$H_{SO} = \frac{e\hbar}{(2m_e c)^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} \quad (3.12)$$

Itt V az elektron által érzett elektromos potenciált jelöli. Kis átalakításokkal:

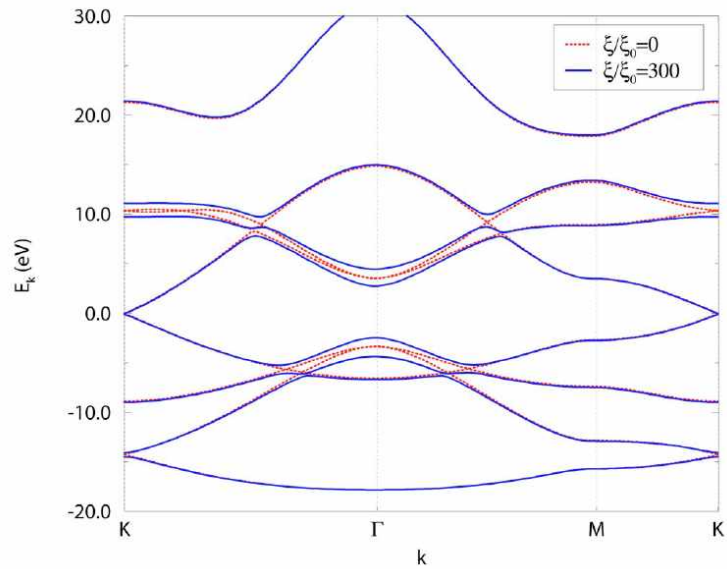
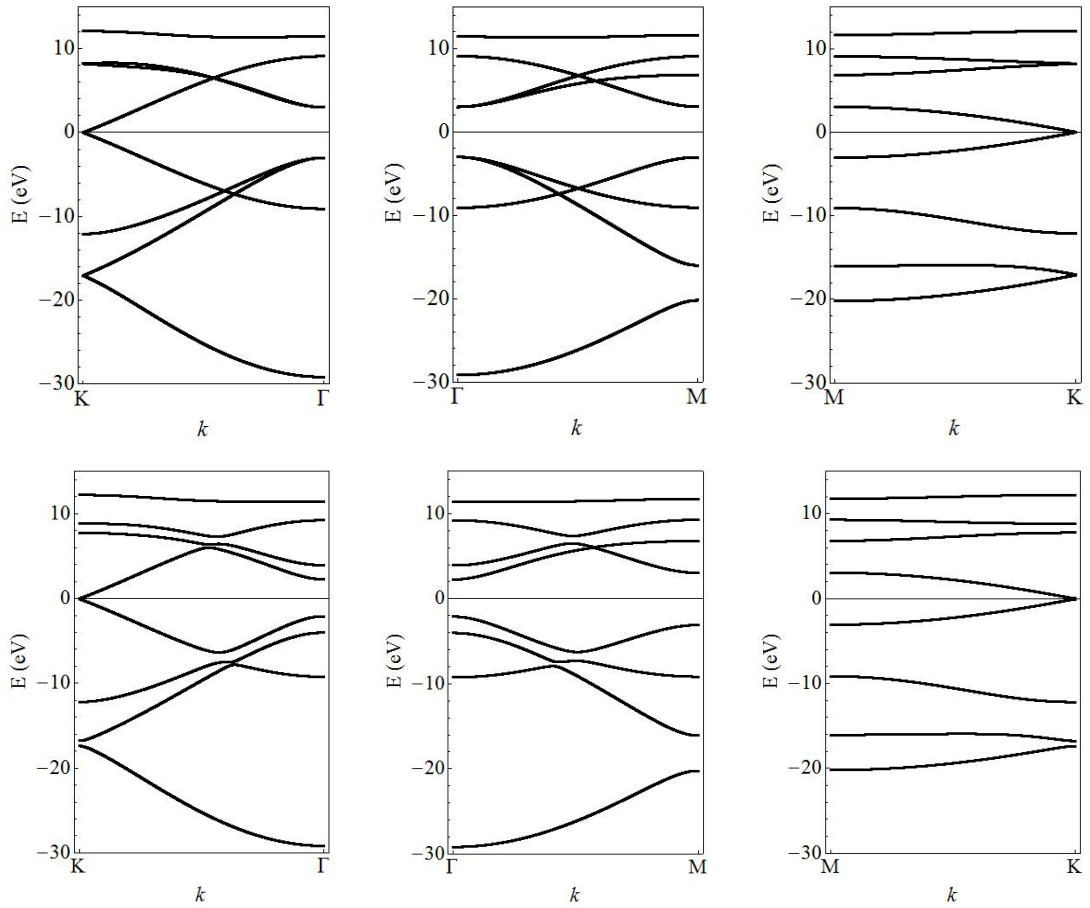
$$H_{SO} = \frac{e\hbar}{(2m_e c)^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} = \Xi(r) \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (3.13)$$

Az operátor r függő részét különböző fő- és mellékkvantumszámú pályák r függő részével szendvicseelve egy paramétert kapunk, így a maradék rész (spin-pálya mátrixelem) már csak a szögektől (mellék- és mágneses kvantumszámoktól) függ. Pl. p pályákra:

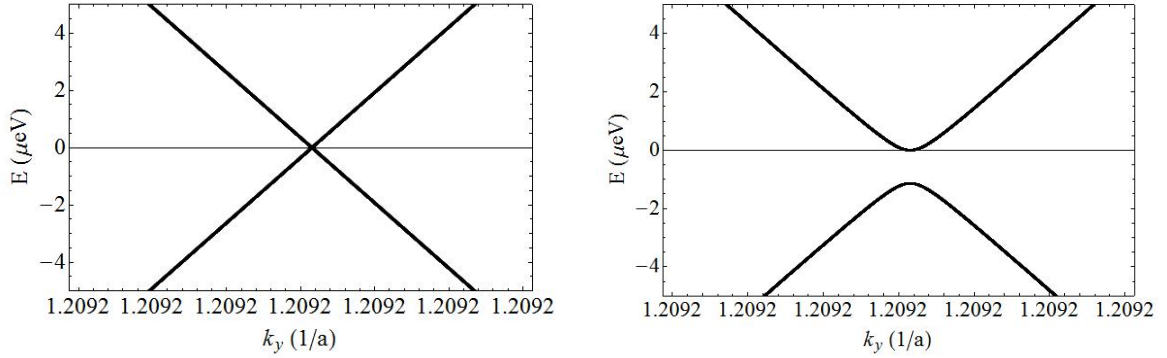
$$\langle \Psi_{21m} | H_{SO} | \Psi_{21m} \rangle = \left(\int \Xi(r) R_{2p}^2(r) dr \right) \langle Y_{1m} | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | Y_{1m} \rangle = \xi_0 \langle Y_{1m} | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | Y_{1m} \rangle \quad (3.14)$$

Szigorúan véve $\Xi(r)$ -be a kristálypotenciált kéne beírunk (most eltekintünk a külső elektromos tér (Rashba-féle spin-pálya kölcsönhatás) jelenlététől), ám a potenciál egy atom körül nagyjából megegyezik az atomi potenciállal, vagyis elhanyagolhatjuk az adott atomon lévő spin másik atom pályája által keltett elektromos térrel való kölcsönhatását (lévén eleve kicsi a ξ_0 csatolási állandó). Így természetesen csak a szoros kötésű Hamilton-operátor on-site mátrixelemeibe kapunk járulékot a spin-pálya kölcsönhatásból.

Bonyolultabb elvi számítások eredményére támaszkodva [5] ξ_0 értéke a p pályákra: $\xi_0 = 6 \text{ meV}$. A számítások során azonban kétféle paramétert is használtunk: a valódi ξ_0 -t, illetve egy megnövelt $\xi = 300\xi_0 = 1,8 \text{ eV}$ csatolási állandót, utóbbit azért, hogy jobban látszódnak az effektusok a sáv szerkezetben.



3.4. ábra. Fent: A tömbi grafén sávszerkezete a Brillouin-zóna nevezetes pontjai között ($K \rightarrow \Gamma$, $\Gamma \rightarrow M$ és $M \rightarrow K$) (saját számolás). Középen: ugyanez spin-pálya csatolással, megnövelt csatolási állandóval (saját számolás, $\xi = 1,8$ eV). Lent: tömbi grafén sávszerkezete az irodalomból spin-pálya kölcsönhatás nélkül (piros vonal), és spin-pálya kölcsönhatással (kék vonal) (forrás: [5])



3.5. ábra. Energiasávok a tömbi grafén Dirac-pontjánál spin-pálya kölcsönhatás nélkül (balra) és a spin-pálya kölcsönhatás létrehozta energiagap ugyanitt ($\xi = \xi_0 = 6$ meV) (jobbra)

Ezek után nincs más dolgunk, mint kiegészíteni az előző számításokban használt 8×8 -as Hilbert-teret egy spin résszel (2×2 -es Hilbert térrel való direkt szorzás), és kiszámolni a fenti taggal kiegészített Hamilton-operátor mátrixelemeit. Ismét szimmetria okokra hivatkozva kijelenthetjük, hogy különböző spinű pályák között nincs átugrás, ugyanis az elhanyagolás miatt a hopping rész nem tartalmaz spinfüggő elemet. Így az "offdiagonális blokkok" (A-B és B-A atom közötti átugrás) nem módosulnak, ami az eddig használt Γ -t leíró mátrix 2×2 -es egységmátrixszal való Kronecker-szorzásának felel meg.

Mivel p_x, p_y, p_z bázison dolgozunk, az $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ operátort a legkényelmesebb az alábbi alakban felírni:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{L_+ \cdot S_- + L_- \cdot S_+}{2} + L_z \cdot S_z . \quad (3.15)$$

Persze a p pályákon még így is végre kell hajtani egy bázistranszformációt (l. 3.11), hiszen valós bázisban vagyunk, és nem L_z sajátbázisban.

A kapott sáv szerkezetet a Brillouin-zóna nevezetes pontjai között ábrázoltam $\xi = 1,8$ eV = $300\xi_0$ -ra (3.4. ábra). A ξ_0 -ra számolt sáv szerkezetet a Dirac-pontnál kinagyítva (3.5. ábra) jól látszik a gap a két sáv között, aminek mérete ≈ 1 μ eV. [5] alapján a gap mérete ξ^2 -el skálázódik, vagyis ξ_0 -ra $E_{gap} = 1,14$ μ eV, ami jól egyezik a szoros kötésű közelítéssel ξ_0 -ra kapott eredménnyel.

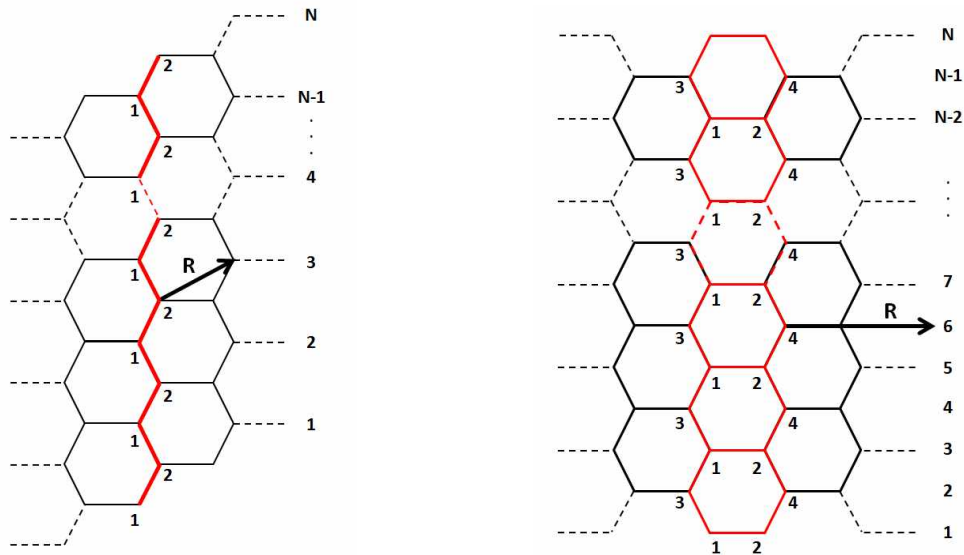
4. fejezet

Grafén szalagok elektronszerkezete

Az eddigi bevezető számítások kiterjesztéseként a következőkben a véges szélességű grafén szalagok (1 dimenziós rács) sávszerkezetét fogom tárgyalni, a speciális geometriájú cikcakk (zigzag) és karosszék (armchair) széltípusokra szorítkozva. Először röviden áttekintjük, milyen új effektusok jelennek meg a tömbi grafénhez képest a spin-pálya kölcsönhatás nélkül (diszperziós reláció változása a Dirac-pontok körül, élállapotok megjelenése), majd a spin-pálya csatolás figyelembevételével megvizsgáljuk a kvantum spin Hall-effektust mutató élállapotok kialakulását. A számolások eredményeképp kiderül, hogy utóbbi állapotok mindkét szalagnál megfigyelhetők, ám kísérleti kimutatásukhoz felerősített spin-pálya kölcsönhatás szükséges.

4.1. Zigzag és armchair szalagok sp^3 sávszerkezete

A zigzag és armchair geometriájú szalagok felépítését a 4.1. ábra mutatja.



4.1. ábra. A zigzag (balra) és armchair (jobbra) szalagok atomszerkezete. \mathbf{R} a rácsvektort jelöli ($\mathbf{R}_z = a/2 (3, \sqrt{3})$, $\mathbf{R}_a = a (3, 0)$), N pedig a szalag szélességét (atompárok száma az elemi cellában). A rácson lévő számok az atomok pozíciójának típusát jelölik (l. később).

Atomi pozíció	α (szomszéd indexe)	Szomszéd típusa	Rácsvektor
1	$n - 1$	2	0
	$n + 1$	2	0
	$n + 1$	2	$-\mathbf{R}_z$
2	$n - 1$	1	0
	$n - 1$	1	\mathbf{R}_z
	$n + 1$	1	0

4.1. táblázat. Az egyes pozíciókban lévő (n.) atomok szomszédjai a hozzájuk tartozó rácsvektorokkal zigzag szalagra

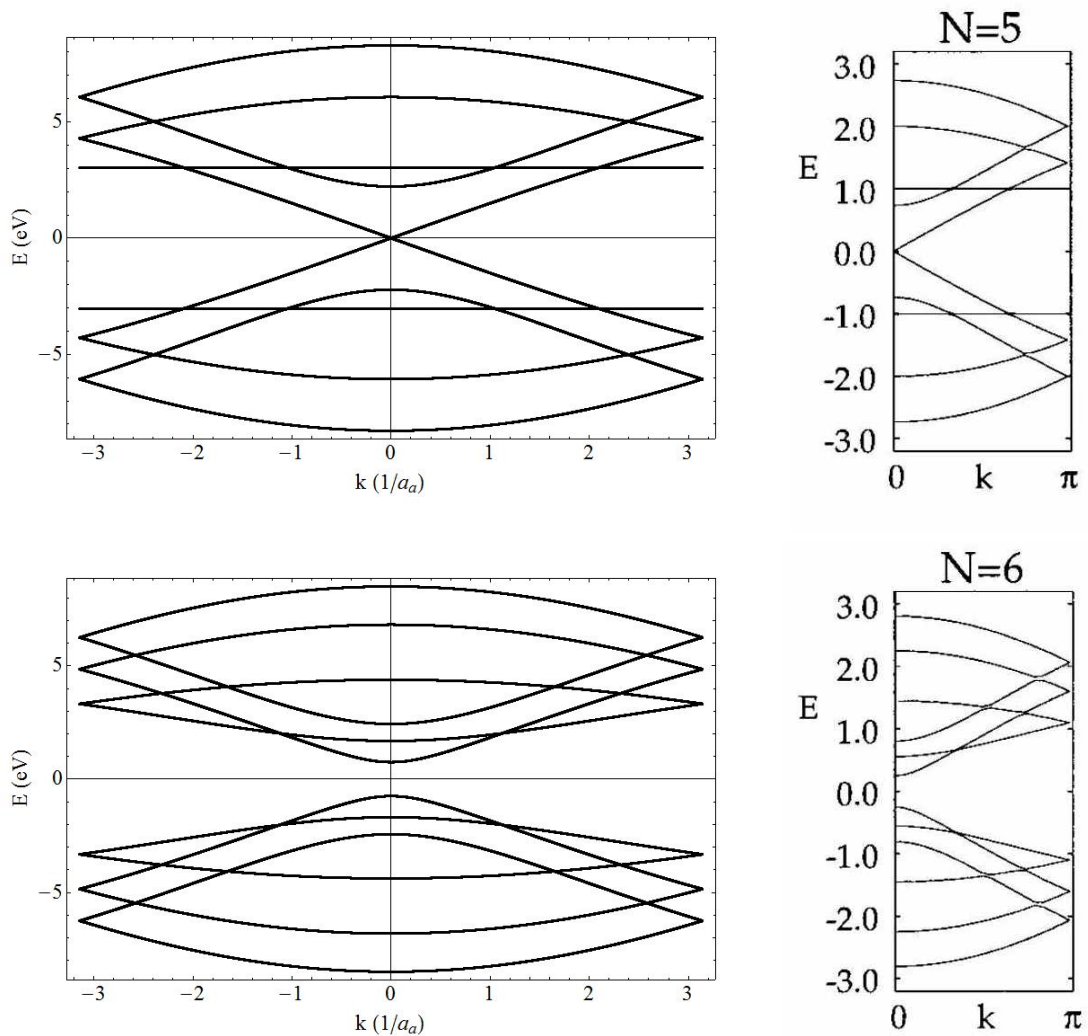
Atomi pozíció	α (szomszéd indexe)	Szomszéd típusa	Rácsvektor
1	$n - 2$	3	0
	$n + 1$	2	0
	$n + 2$	3	0
2	$n - 2$	4	0
	$n - 1$	1	0
	$n + 2$	4	0
3	$n - 2$	1	0
	$n + 1$	4	$-\mathbf{R}_a$
	$n + 2$	1	0
4	$n - 2$	2	0
	$n - 1$	3	\mathbf{R}_a
	$n + 2$	2	0

4.2. táblázat. Az egyes pozíciókban lévő (n.) atomok szomszédjai a hozzájuk tartozó rácsvektorokkal armchair szalagra

Zigzag szalag esetén az ábrán x tengelynek a vízszintes irányt, y tengelynek a függőleges irányt választva a rácsvektor $\mathbf{R}_z = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$, ahol a a grafénbeli szén-szén távolságot ($a = 0,142$ nm) jelöli. Érdeemes olyan egységrendszerben dolgozni, ahol a rácsvektorok 1-re normáltak, vagyis: $\mathbf{R}_z = \frac{1}{2}(\sqrt{3}, 1)$ (tehát $a_z = a\sqrt{3} \equiv 1$). Ekkor azonban a \mathbf{k} hullámszámvektort is úgy kell felvenni, hogy \mathbf{R}_z irányú legyen ($\mathbf{k} = k\mathbf{R}_z$). Armchairre hasonlóan $\mathbf{R}_a = (1, 0)$ (tehát $a_a = 3a \equiv 1$), itt \mathbf{k} x irányú.

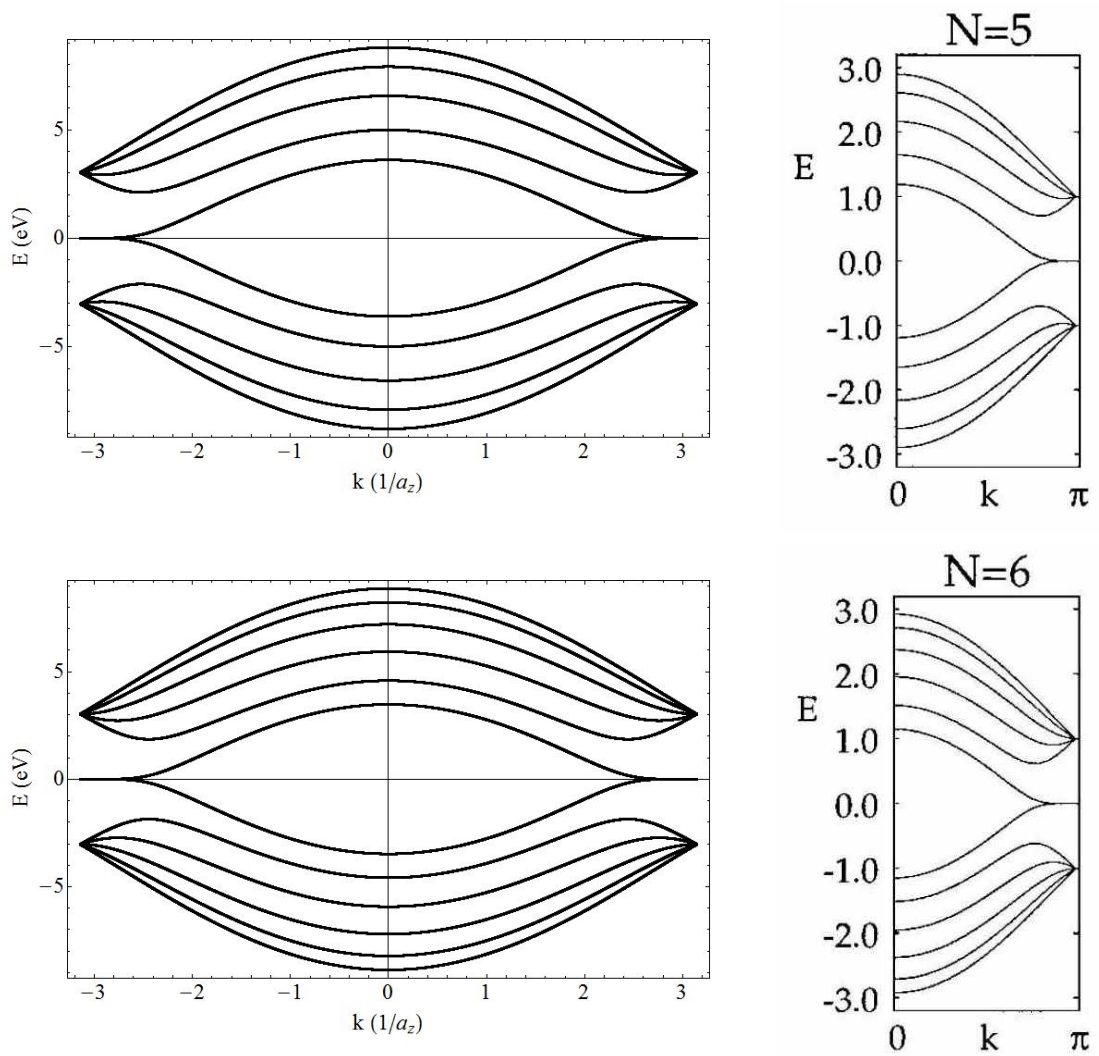
A tömbi grafénnél elmondottakhoz képest annyi a változás, hogy a szalagok 1D-s rácsok, véges számú ($2N$ db) atommal elemi cellánként. Természetesen a hopping tagokhoz az egyes atompozíciókra külön-külön meg kell határozni a szomszédokat (milyen típusú atomok lehetnek elsőszomszédok, és mekkora rácsvektorral (l. 2.22. egyenlet)). Ezt a 4.1. és 4.2. táblázatok tartalmazzák. A szélen lévő atomoknak kevesebb szomszédjuk van, ezt a számítások során figyelembe is vettem.

Az armchair szalagra kapott eredményt, egyelőre csak a p_z pályákat figyelembe véve a 4.2. ábra mutatja. Összehasonlítva az ábrát ($N = 5$ -re) az irodalomban [6] megtalálható számítások eredményeivel jó egyezést tapasztalunk. Láthatjuk, hogy armchair szalagnál az elektronszerkezetet erősen befolyásolja a szalag szélessége (szigetelő illetve fémes jellegű sáv szerkezet), és $N = 5$ -re a vezetési és valenciasáv a $k = 0$ pontban összeér.

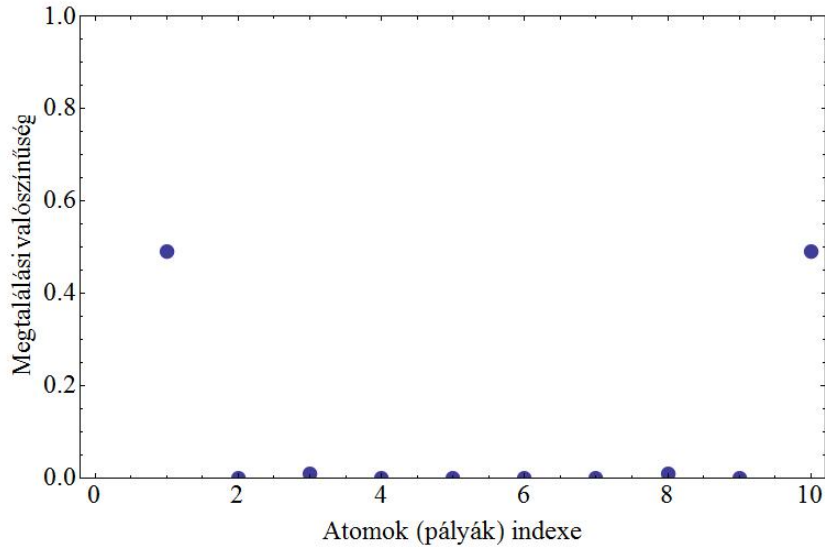


4.2. ábra. Az armchair szalag sávszerkezete. Balra felül a saját számolás eredménye látható $N=5$ -re, mellette ugyanez az [6] cikkből. Balra alul az $N=6$ szélességű szalag szerkezete (saját ábra), mellette $N=6$ -ra az [6] cikkben megtalálható ábra.

A zigzag típusú szalagra kapott eredmény már nem mutat ilyen minőségi változást különböző szélességű szalagokra (4.3. ábra). Azonban megjelenik egy újfajta jelenség, amit armchairnél az előbb nem láttunk: a p_z pálya energiája (az ábrákon $E = 0$) körül a Brillouin-zóna végein összeérő vonalak. Ha megnézzük, hogy milyen sajátvektorok tartoznak ezekhez az állapotokhoz (2 ilyen állapot van), azt tapasztaljuk, hogy a Brillouin-zóna széléhez közeledve a hullámfüggvény egyre jobban a szalag szélein lévő atomokra lokalizálódik (4.4. ábra) (mindkét állapot mindkét szélre lokalizálódik). Az irodalomban ezeket nevezik élállapotoknak. Az élállapotokról a következő részben fogok bővebben beszélni.



4.3. ábra. A zigzag szalag sávszerkezete. Balra felül a saját számolás eredménye látható $N=5$ -re, mellette ugyanez a Nakada-féle [6] cikkből. Balra alul az $N=6$ szélességű szalag szerkezete (saját ábra), mellette $N=6$ -ra a Nakada-féle [6] cikkben megtalálható ábra.



4.4. ábra. Zigzag szalagnál ($N = 5$) az egyik élállapothoz ($k = 3$ pontban) tartozó sajátvektorból számolt megtalálási valószínűségek az egyes atomokon.

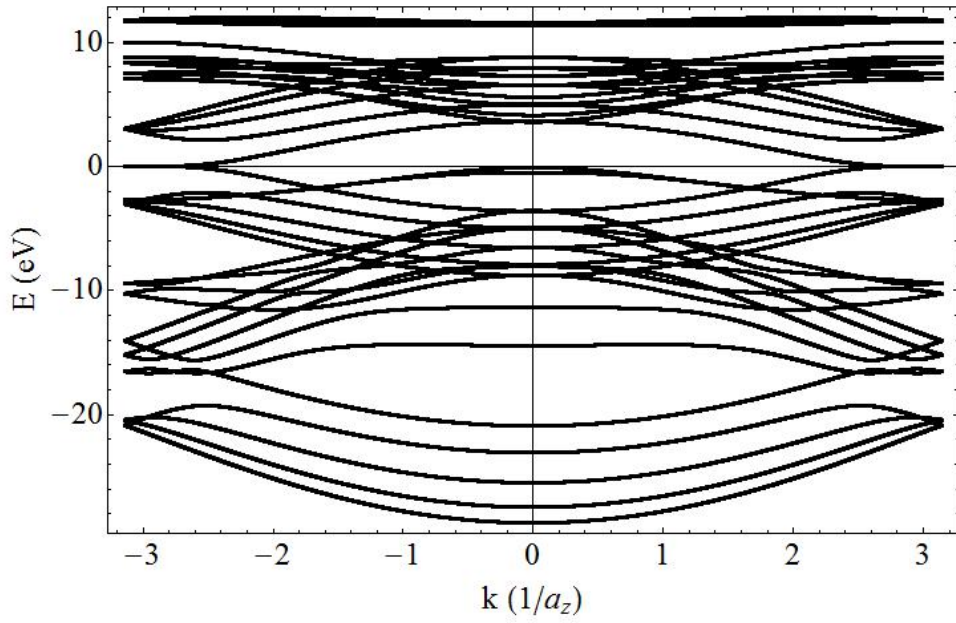
Mielőtt a spin-pálya kölcsönhatással kiegészített modellre rátérnénk, érdemes megemlíteni pár dolgot.

Az egyik az élek szerepe. A [6] cikkben megvizsgálták, hogy egy általános (zigzag és armchair élek váltakozásából felépíthető) szalag megfelelő zigzag-él sűrűségénél továbbra is mutatja az élállapotokat. Ez többek között azt is jelenti, hogy a mintának nem kell tökéletesen tiszta zigzag szalagnak lennie a jelenség vizsgálatához.

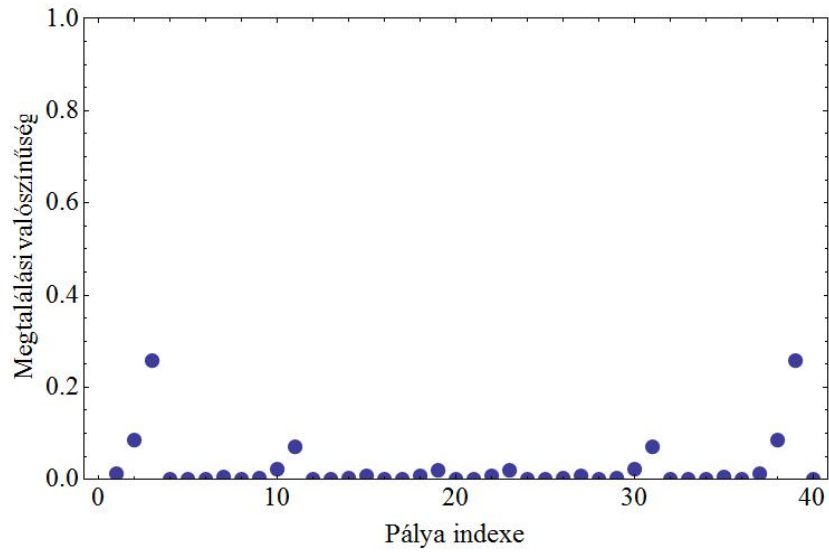
A másik természetesen az s, p_x, p_y pályákkal való kiegészítés, mely előfeltétele a spin-pálya csatolás figyelembevételének. Egy ilyen sáv szerkezetet mutat zigzag szalagra ($N = 5$) a 4.5. ábra. Új effektusként megjelennek az s, p_x, p_y pályákon létező élállapotok is a Brillouin-zóna közepén ($k = 0$ -nál). Ezt mutatja a 4.6 ábra.

Armchair szalagra p_z pályákkal nem kaptunk élállapotokat, a σ sávokkal kiegészítve azonban itt is látunk szélekre lokalizált állapotokat, melyek az s, p_x, p_y atomi pályákon élnek. Ezt mutatja a 4.8. ábra.

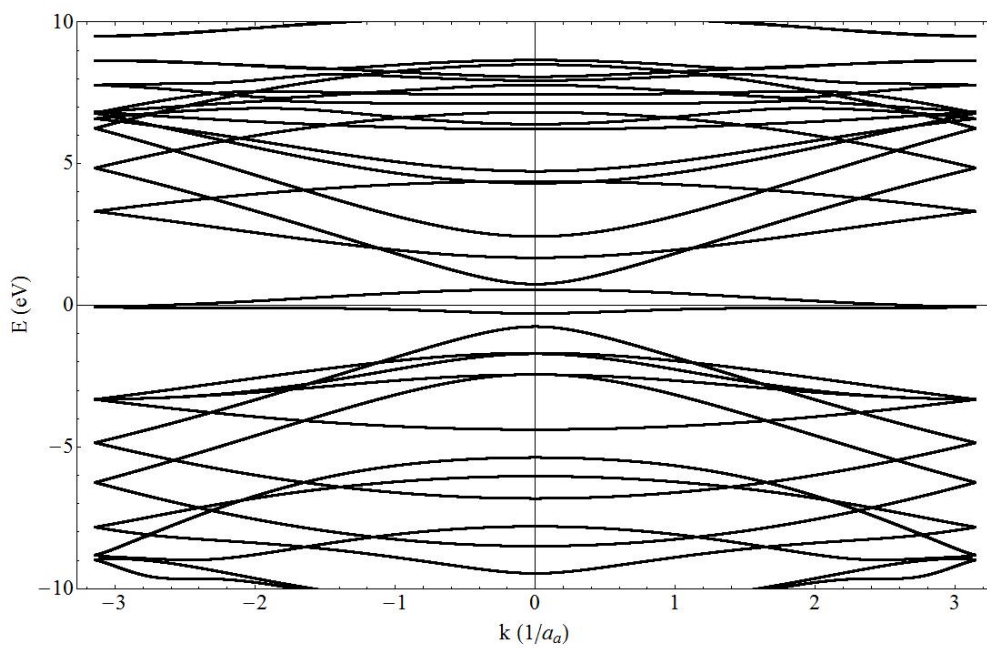
Az eredmények meglepőek annak a fényében, hogy az irodalomban (pl. [6], [2]) többnyire csak a p_z pályákkal foglalkoznak, és az élállapotokat is ezen atomi pályáknak tulajdonítják.



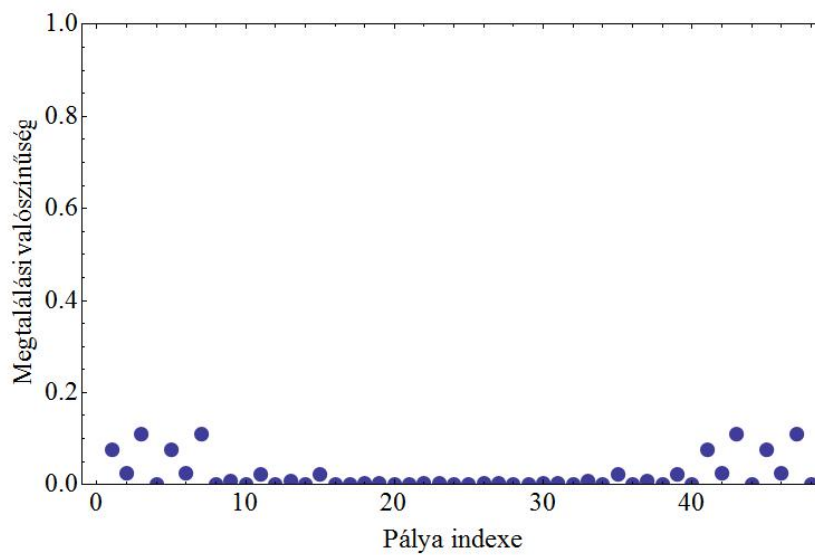
4.5. ábra. Zigzag szalag ($N = 5$) sávszerkezete s, p_x, p_y pályákkal



4.6. ábra. Zigzag szalag ($N = 5$) σ élállapota $k = 0$ -nál ($E \approx -0,1$ eV a 4.5. ábrán) (1-4: 1. atom, ... 37-40: 10. atom)



4.7. ábra. Armchair szalag ($N = 6$) sávszerkezete s, p_x, p_y pályákkal



4.8. ábra. Armchair szalag ($N = 6$) σ élállapota $k = 3$ -nál ($E \approx -0,045$ eV a 4.6. ábrán) (1-4: 1. atom, ... 45-48: 12. atom)

4.2. Zigzag és armchair szalagok sávszerkezete spin-pálya csatolással

A spin-pálya csatolással való kiegészítés a 3.4. résznél tárgyaltakhoz hasonlóan történik, de természetesen sokkal nagyobb ($N = 5$ pár atomnál 80-as (atomonként 2×4 pálya) méretű) bázisra.

Mielőtt az eredményekre rátérnénk gondoljuk át, hogy milyen tartományban érdemes vizsgálni az élállapotokat. Erre a következő kvalitatív gondolatmenet szolgál. A szalagok sávszerkezetére tekinthetünk úgy, hogy a grafénsík esetén kapott megoldások közül kiválogatjuk azokat, melyek a nyílt határfeltételnek (szalag széle) eleget tesznek, és ezekből keverjük ki az új megoldásokat (ahogy a dobozba zárt részecskénél is kvantált síkhullámok szuperpozíciója adja az állóhullám megoldásokat). Emiatt olyan helyeken várunk sávokat és energiákat, ahol a tömbi esethnél is kaptunk. Ezzel szemben az élállapotok létezése a tömbi esetből nem vezethető le ilyen módon, ezek megjelenhetnek más energiákon is. A legkézenfekvőbb ezért a spin-pálya kölcsönhatás által nyitott gapben vizsgálandó, hiszen itt biztos nem kaphatunk a tömbi grafénből származó állapotokat, még a szalag szélességének növelésekor sem (mint láttuk, ilyenkor a tömbi sávok ráhúzódnak a gapre, annak környezetében gyakorlatilag minden energián jelen vannak). Így transzport kísérleteknél az ilyen energiájú vezetés egyértelműen az élállapotok létezésére (vagy egyéb nem várt effektusra) utal.

Hogy a spin-pálya kölcsönhatás együtthatóját mekkorának választjuk a szimulációkban, az meghatározza a gap nagyságát, így a szalagok esetén vizsgálandó k tartományt is (meg kell nézni, hogy az élállapotok sávjai mely k értékeknél esnek bele ebbe az energiatartományba)¹. A továbbiakban felnagyított kölcsönhatási együtthatóval ($\xi = 1,8$ eV) számolunk, hiszen így markánsabban megjelennek az effektusok az ábrákon, de szót ejtünk a ξ paraméter változtatásáról is. A gap nagysága erre az értékre nagyjából 0,1 eV.

Először nézzük meg, mi történik a **zigzag** szélű szalag elektronszerkezetével. A sávok torzulását a Fermi-szint közelében a 4.11. ábra mutatja. Látható, hogy egyéb változások mellett az élállapotokat adó sávok elmozdulnak az $E = E_{pz}$ energiáról (4.12. ábra). Ami kevésbé látszik, hogy ezek az állapotok kétszeresen degenerálttá válnak, vagyis a spin szabadsági fok miatt már 4 élállapotot kapunk.

Hogy megbizonyosodjunk róla, hogy ezek valóban élállapotok, ábrázoljuk ismét az állapotokhoz tartozó megtalálási valószínűségeket a pályaindex függvényében (4.13. ábra) $k = \pm 2,6$ -ra (ez beleesik a tömbi grafén gapje által kijelölt energiatartományba). A 2-2 állapot a szélekre lokalizálódik, de mindkét spinű állapot mindkét élen jelen van (4.9. ábra).

Egy pillanatra lépünk ki a tömbi gap tartományából, és nézzük meg, milyenek a zigzag szalag élállapotai a sávok találkozásánál (0,15 eV körül, $k = \pm 3$). Ha közelebbről megnézzük a megtalálási valószínűségeket (4.14. ábra), látható, hogy a 4 állapot nemcsak hogy a szélekre lokalizálódik (p_z pályákon), de az egyes széleken különböző spinű állapotok vannak, melyek ellenkező irányokban (a végtelen szalagon "körbe") haladnak (a haladási irány a csoportsebességből ($v_{cs} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$) ha-

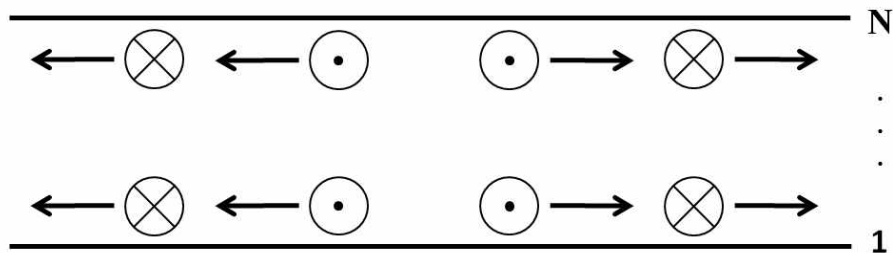
¹A spin-pálya kölcsönhatás nélküli esetben ezért sem szóltunk a vizsgálandó tartományról: ha kísérleti módszerekkel szeretnénk kimutatni az élállapotok létezését, figyelembe kell vennünk a spin-pálya kölcsönhatást, egyébként tömbi esetben sem kapunk gapet.

tározható meg). Ez az ún. kvantum spin Hall-effektus (továbbiakban QSHE) [2], ezt szemlélteti a 4.10. ábra.

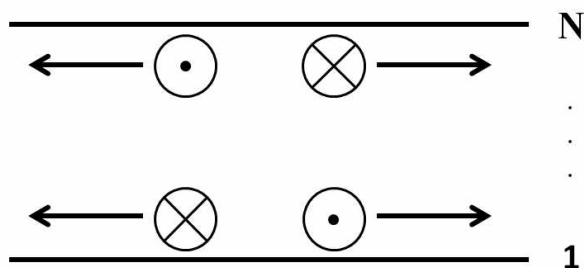
A 4.12. ábrán látható, hogy $N = 5$ -nél vannak még a gap tartományába eső állapotok $k = \pm 0,4$ -nél. Ezeket az állapotokat a 4.15. ábra mutatja. Láthatjuk, hogy ezek az állapotok az s, p_x, p_y pályákon vannak, de ugyanúgy mutatják a QSHE-t, mint az előbb említett p_z állapotok, ráadásul kísérleti szempontból a megfelelő energiatartományban.

A szalag szélenek növelésekor a sáv szerkezet is változik. Látható, hogy a QSHE-t mutató σ állapotok $N = 20$ -ra még továbbra is jelen vannak (4.18. ábra). Érdekesként a $k = \pm 2,3$ -nál lévő p_z pályákon élő állapotok is QSHE-szerű viselkedést mutatnak, azonban nem kizárólag a szalag szélére lokalizálódnak. Érdekes lenne megvizsgálni még nagyobb zigzag szalagokra, hogy vajon hogyan változnak utóbbi "élállapotok" (tudnak-e a szalag szélére lokalizálni), ám ehhez nagyobb számítási kapacitásra lenne szükség.

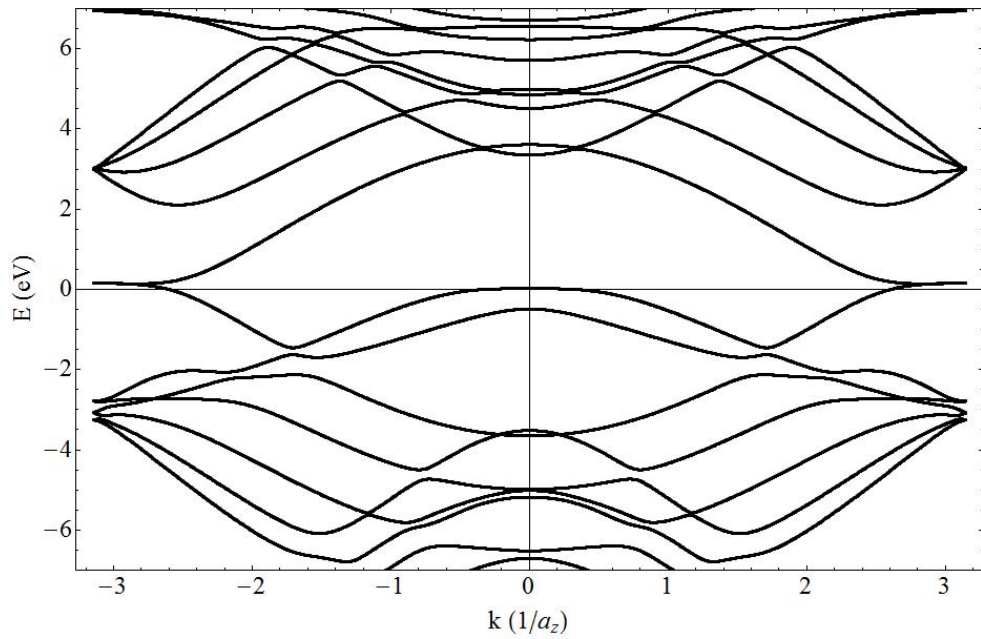
Ha a spin-pálya csatolási állandót lecsökkentjük eredeti értékére ($\xi_0 = 6$ meV), azt tapasztaljuk, hogy a gap tartományából (ez is változik, ξ_0 -ra $E_{gap} \approx 1 \mu eV$) kicsúsznak a QSHE-t mutató σ sávok. Noha a Brillouin-zóna szélén lévő, QSHE-t mutató p_z élállapotok a gap széléhez kerülnek (közelítenek az E_{pz} energiához), véges csatolási állandóra nem érik el, és a szélesség növelésekor keveredhetnek a tömbi állapotokkal. Maradnak tehát a mindkét élre lokalizált, de nem spinpolarizált állapotok.



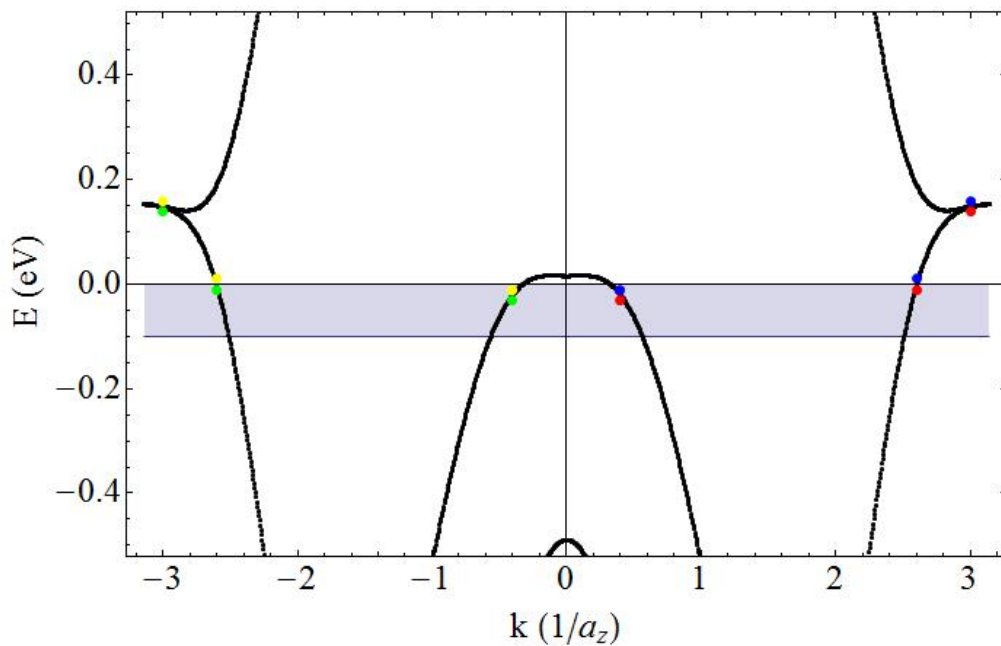
4.9. ábra. A QSHE-t nem mutató élállapotok szemléltetése (\odot : fel-spin, \otimes : le-spin)



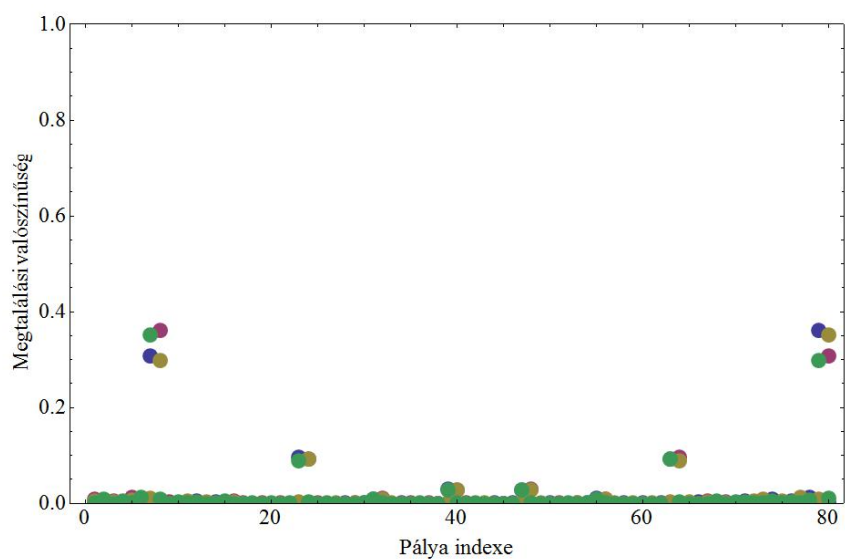
4.10. ábra. A QSHE-t mutató élállapotok szemléltetése (\odot : fel-spin, \otimes : le-spin)



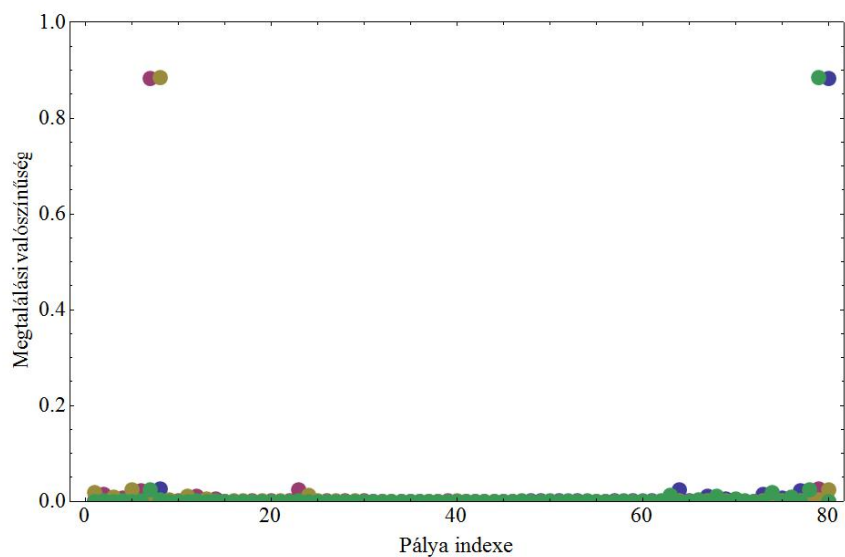
4.11. ábra. Zigzag szalag ($N = 5$) sávszerkezete spin-pálya csatolással ($\xi = 300 \cdot \xi_0 = 1,8$ eV)



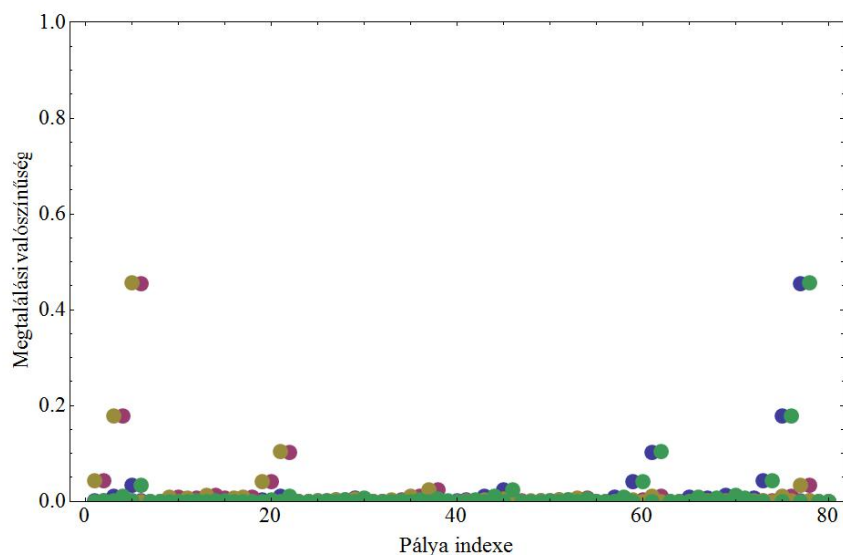
4.12. ábra. Az élállapotok spin-pálya kölcsönhatás mellett zigzag szalagra (a vonalak kétszeresen degeneráltak, $N = 5$) és a tömbi grafén gapje által kijelölt energiataromány ($\xi = 1,8$ eV). A színes pontok a 4.13., 4.14. és 4.15. ábrákon látható állapotok helyeit szemléltetik, a valóságban ugyanolyan energián ($E \approx -0,003$ eV, $E \approx 0,147$ eV, illetve $E \approx -0,021$ eV) vannak.



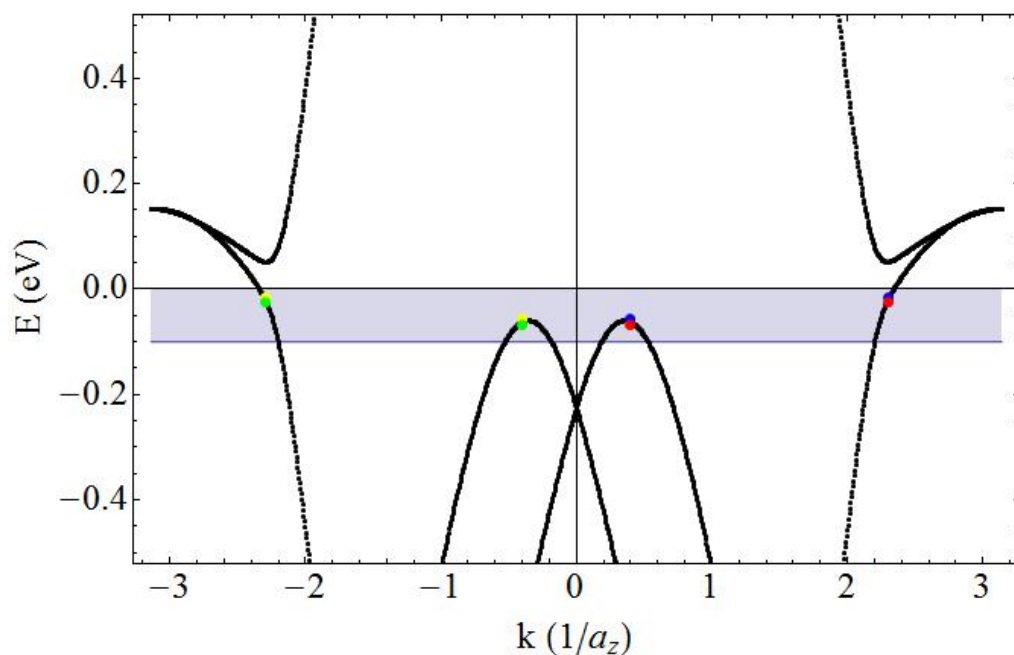
4.13. ábra. A megtalálási valószínűségek zigzag szalagra ($N = 5$) spin-pálya csatolás jelenlétében $k = 2,6$ -nál a pályaindex függvényében (1-8: 1. atom, 73-80: 10. atom) ($\xi = 1,8$ eV)



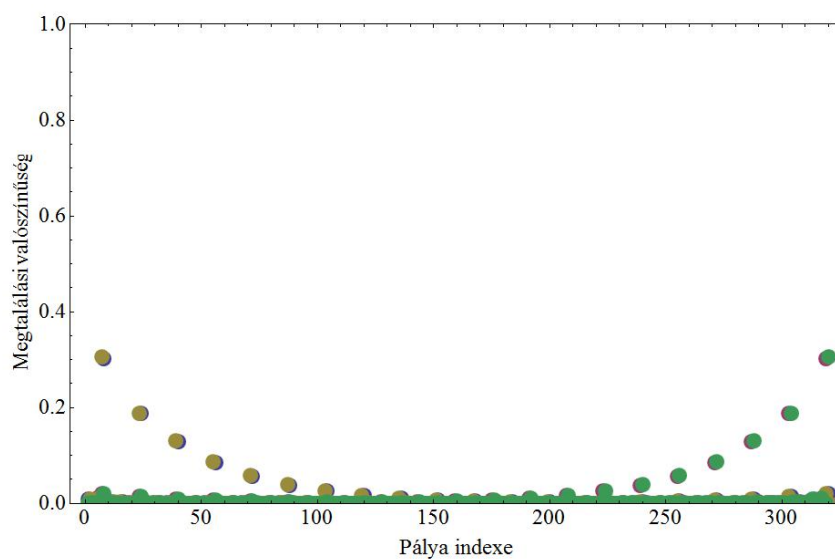
4.14. ábra. A megtalálási valószínűségek zigzag szalagra ($N = 5$) spin-pálya csatolás jelenlétében $k = 3$ -nál a pályaindex függvényében (1-8: 1. atom, 73-80: 10. atom) ($\xi = 1,8$ eV)



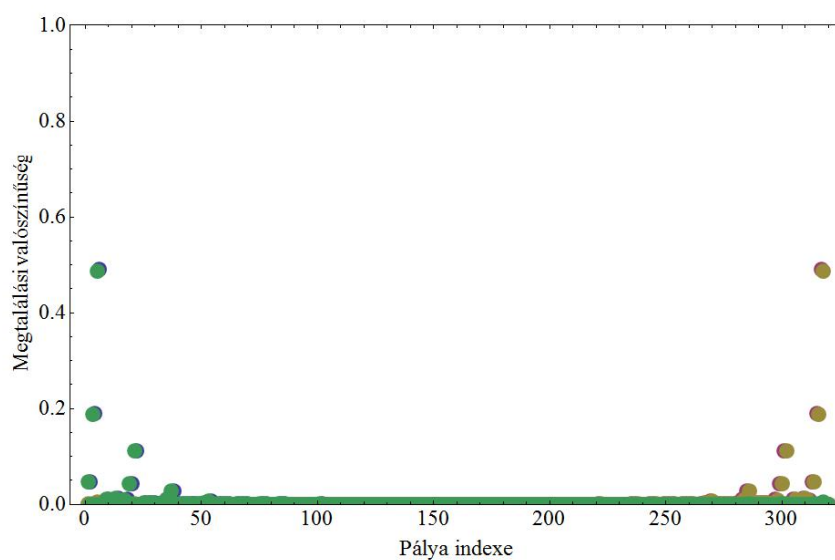
4.15. ábra. A megtalálási valószínűségek zigzag szalagra ($N = 5$) spin-pálya csatolás jelenlétében $k = 0,4$ -nél a pályaindex függvényében (1-8: 1. atom, 73-80: 10. atom) ($\xi = 1,8$ eV)



4.16. ábra. A sávszerkezet módosulása zigzag szalagra a szalag szélességének növekedésekor a gap tartományával ($N = 20$, $\xi = 1,8$ eV). A színes pontok a 4.17. és 4.18. ábrákon látható állapotok helyeit szemléltetik, a valóságban ugyanolyan energián ($E \approx -0,019$ eV, illetve $E \approx -0,063$ eV) vannak.



4.17. ábra. A megtalálási valószínűségek zigzag szalagra ($N = 20$) spin-pálya csatolás jelenlétében $k = 2,3$ -nál a pályaindex függvényében (1-8: 1. atom, ...) ($\xi = 1,8$ eV)



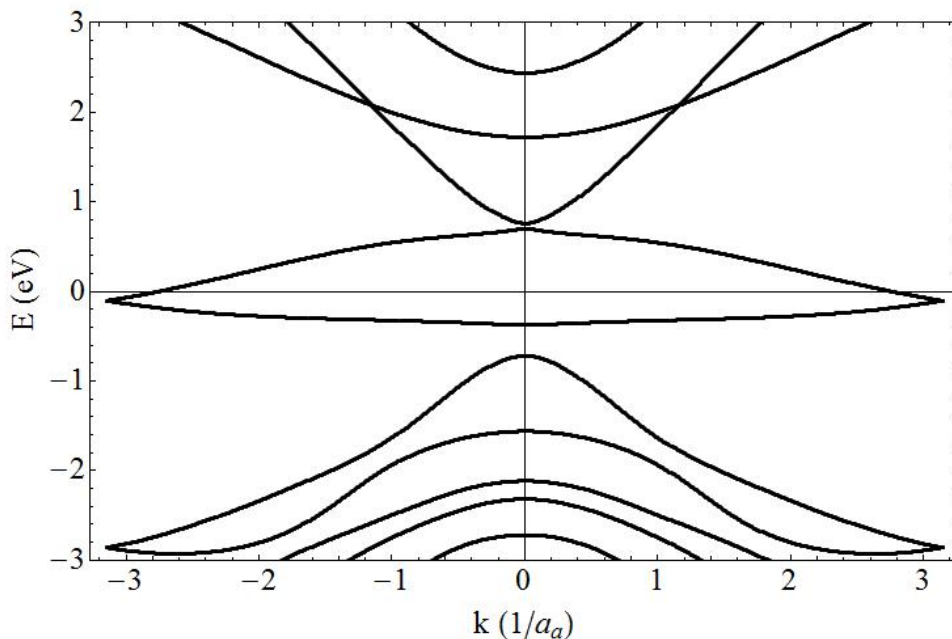
4.18. ábra. A megtalálási valószínűségek zigzag szalagra ($N = 20$) spin-pálya csatolás jelenlétében $k = 0,4$ -nél a pályaindex függvényében (1-8: 1. atom, ...) ($\xi = 1,8$ eV)

Egy **armchair** szélű szalag sávszerkezete látható a 4.19. ábrán. A számunkra fontos, Fermi-szint közelében lévő állapotokat mutatja a tömbi grafén spin-pálya gapjének tartományával a 4.20. ábra. A gapen belül ($N = 6$ -ra) $k = \pm 2,8$ -nál találhatunk állapotokat. Ezek együtthatóit megvizsgálva (4.21. ábra) látható, hogy ezek is az s, p_x, p_y pályákon vannak a szalag széleire lokalizálódva, és adott élen a 2 különböző spinű megoldás különböző irányba halad, vagyis QSHE-t mutatnak.

Az armchair szalag szélességének növelésével a 4.22. ábrán látható sávszerkezetet kapunk. Látható, hogy új sávok kerülnek be a gapbe $k = \pm 0,4$ -nél. Az eddigi sávokhoz hasonlóan (4.23. ábra) ezek is mutatják a QSHE-t. Ez látható a 4.24. ábrán. A szimulációkból látszik, hogy az állapotok még jobban a szélekre lokalizálódnak.

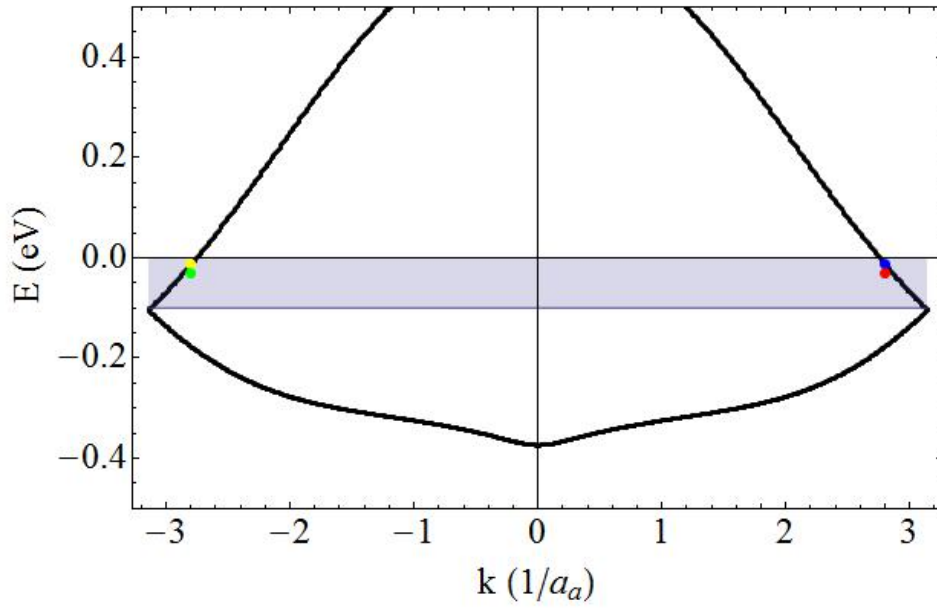
A spin-pálya csatolás gyengítésével ξ_0 felé haladva azt tapasztaljuk, hogy az állapotok egyszerre mindkét szélre lokalizálódnak (4.25. ábra), ismét nem kapunk QSHE-t.

Az eredményeket összegezve tehát azt találtuk, hogy amennyiben transzportkísérletekben pár mK-es hőmérsékletig le tudnánk menni, az élállapotok észlelése elvileg mindkét szalagban lehetséges lenne. Ezzel szemben a kvantum spin Hall-effektust mutató állapotok kiméréséhez mindenképpen megnövelt spin-pálya csatolás szükséges. További érdekesség, hogy QSHE-t az irodalom várakozásaival ellentétben lényegében csak a σ sávok mutatnak ², ezek azonban a szalag szélességének növelésére robusztusak.

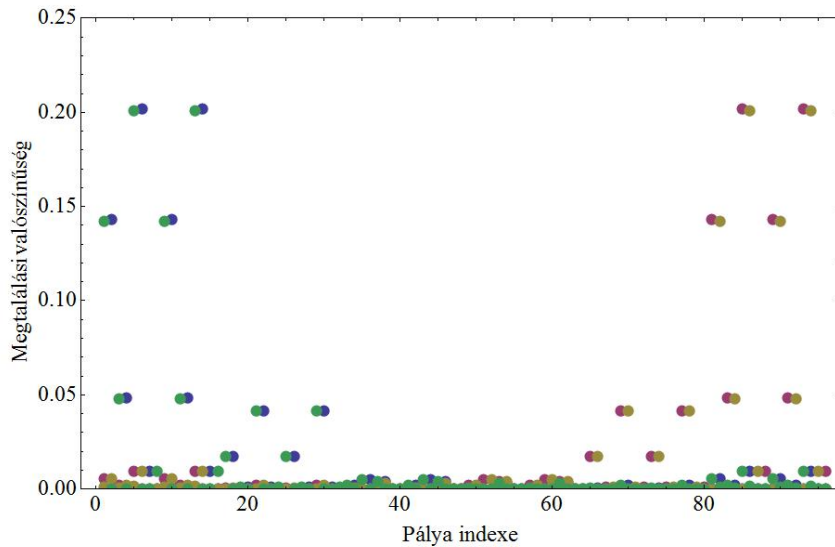


4.19. ábra. Armchair szalag ($N = 6$) sávszerkezete spin-pálya csatolással ($\xi = 300 \cdot \xi_0 = 1,8$ eV)

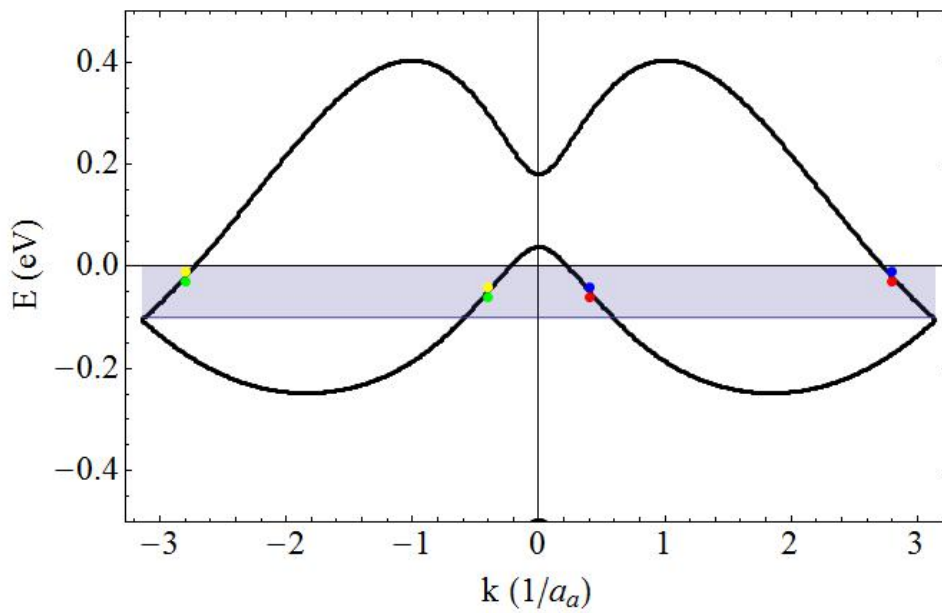
²kis lokalizáltság mellett szélesebb zigzag szalagokban π sávok is



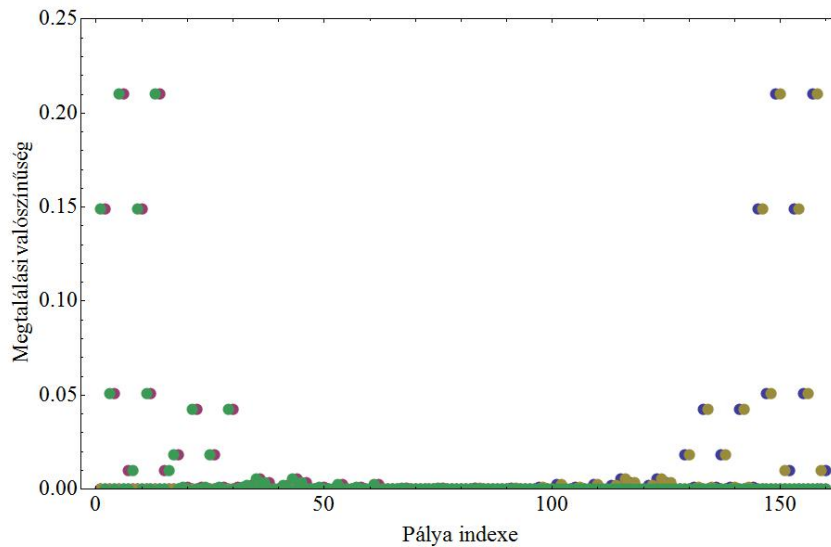
4.20. ábra. Az élállapotok spin-pálya kölcsönhatás mellett armchair szalagra és a tömbi grafén gapje által kijelölt energiatartomány ($\xi = 1,8$ eV). A színes pontok a 4.21. ábrán látható állapotok helyeit szemléltetik, a valóságban ugyanolyan energián ($E \approx -0,013$ eV) vannak.



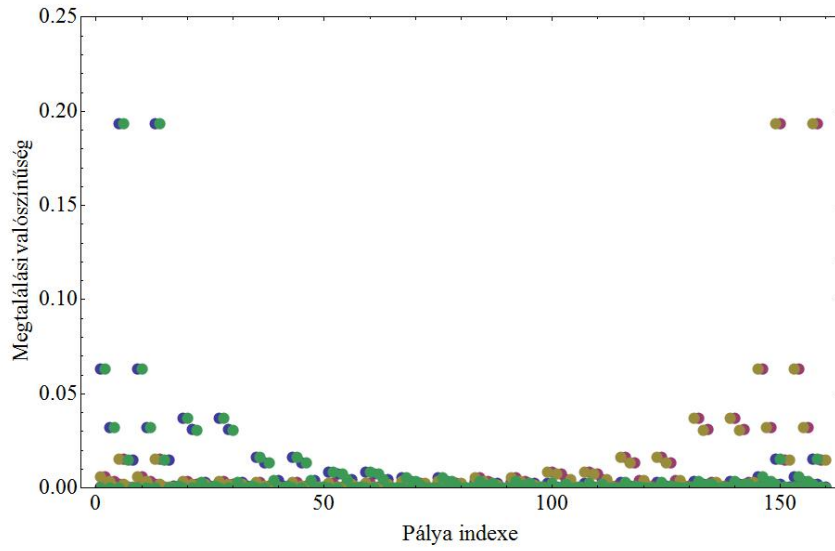
4.21. ábra. A megtalálási valószínűségek armchair szalagra ($N = 6$) spin-pálya csatolás jelenlétében $k = 2,8$ -nál ($\xi = 1,8$ eV)



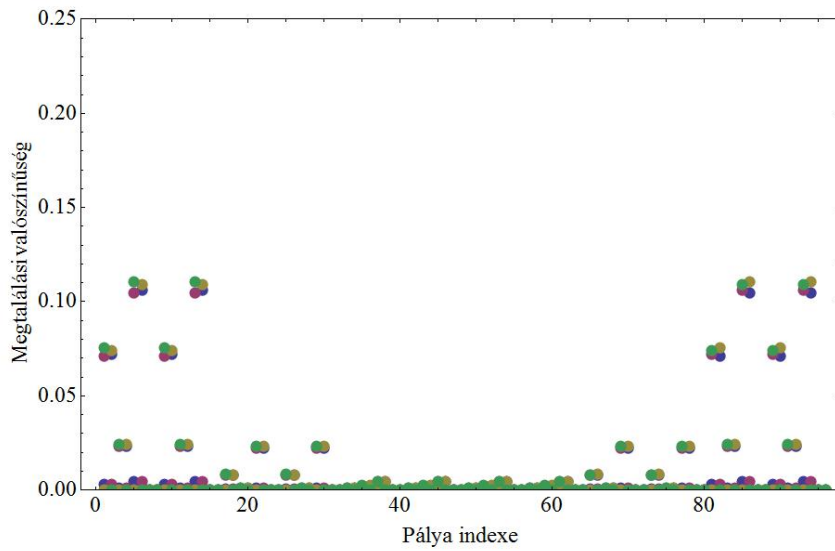
4.22. ábra. A sáv szerkezet módosulása armchair szalagra a szalag szélességének növelésekor a gap tartományával ($N = 10$, $\xi = 1,8$ eV). A színes pontok a 4.23. és 4.24. ábrákon látható állapotok helyeit szemléltetik, a valóságban ugyanolyan energián ($E \approx -0,02$ eV, illetve $E \approx -0,05$ eV) vannak.



4.23. ábra. A megtalálási valószínűségek armchair szalagra ($N = 10$) spin-pálya csatolás jelenlétében $k = 2,8$ -nál a pályaindex függvényében ($\xi = 1,8$ eV)



4.24. ábra. A megtalálási valószínűségek armchair szalagra ($N = 10$) spin-pálya csatolás jelenlétében $k = 0,4$ -nél a pályaindex függvényében ($\xi = 1,8$ eV)



4.25. ábra. A megtalálási valószínűségek armchair szalagra ($N = 6$) spin-pálya csatolás jelenlétében $k = 2,7$ -nél a pályaindex függvényében ($\xi = \xi_0 = 6$ meV)

5. fejezet

Konklúzió

A dolgozatban megvizsgáltuk az élállapotok kialakulásának folyamatát, és azt találtuk, hogy spin-pálya kölcsönhatás jelenlétében mind armchair, mind zigzag szalagban megtalálhatóak ezek az állapotok. A spinpolarizált (QSHE-t mutató) állapotokra azonban azt kaptuk, hogy az irodalommal [2] ellentétben a σ sávok adják ezeket az állapotokat a széles nanoszalagokra kísérletileg releváns energiatartományban, vagyis a tömbi grafén gapjében.

Jogosan felmerülhet a kérdés, hogy mennyire pontosak az irodalmi, illetve a dolgozatban végzett számítások. Az idézett [2] cikkben a modell alapja a Haldane-modell egy módosított változata, a Dirac-pontokra lokalizált szoros kötésű Hamilton-operátor egy spinfüggő másodsomszéd-hopping taggal kiegészítve, p_z pályákra szorítkozva. A másodsomszéd-hopping tag bevezetése fenomenologikusnak tűnik, a használt Hamilton-operátor Dirac-pontoktól távol való alkalmazása pedig kérdéseket vet fel. Továbbá jelen dolgozat eredményeinek figyelembevételével a σ pályák bevétele is szükségesnek tűnik.

A dolgozatban végzett számításokhoz irodalomból [5] vett paramétereket használtunk. Hogy ezeket pontosan milyen megfontolások alapján kapták (mekkora árnyékolt magtöltéssel számoltak, ...), az idézett cikkből nem derül. Ezek pontossága nyilván a saját számítások pontosságát is befolyásolja. További pontatlanságokat okozhat, hogy a valódi spin-pálya csatolási állandó használatakor a releváns energiatartomány és a sávok változásai (pl. anti-crossingok) nehezen kivehetőek voltak (emiatt a k értékek is nehezen meghatározhatóvá váltak). A dolgozatban kapott eredményeket ellenőrizni lehetne kifinomultabb sáv szerkezet számítási módszerekkel, például sűrűségfüggvény-elmélettel.

A 4.2. részben azt is láttuk, hogy a spinpolarizált élállapotok alacsony hőmérsékletű transzportkísérletekben való kimutatásához, nagyobb spin-pálya csatolásra lenne szükség. Ennek egy lehetséges (intrinsic) megvalósítását jelenthetné a hullámos [11] (nagy görbülettel rendelkező) grafénsík/szalagok vizsgálata. A görbület következtében ugyanis a p_z pályákról is lehet átugrás az s, p_x, p_y pályákra, ami felerősíti a spin-pálya kölcsönhatást. Ekkor már a nagyobb átfedések miatt lényeges lenne az átfedési integrálok bevétele is. A csatolási állandó megnövelésére másfajta (extrinsic) megoldást jelent a külső elektromos tér alkalmazása (Rashba-féle spin-pálya kölcsönhatás), melyet kondenzátorlemezekkel vagy egyszerűen a grafénminta hordozójában lévő extra töltésekkel lehetne megvalósítani. Mindez a modellünk egy lehetséges kiterjesztését jelentené.

Irodalomjegyzék

- [1] Sólyom Jenő. *A modern szilárdtestfizika alapjai II*. ELTE Eötvös Kiadó, 2003.
- [2] C. L. Kane and E. J. Mele. Quantum Spin Hall Effect in Graphene. *Physical Review Letters*, 95:226801, 2005.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [4] L. D. Landau and E. M. Lifsic. *Elméleti fizika IV.: Relativisztikus kvantumelmélet*. Tankönyvkiadó Vállalat, 1979.
- [5] Hongki Min, J.E. Hill, N. A. Sinitsyn, B. R. Sahu, Leonard Kleinman, and A.H. MacDonald. Intrinsic and Rashba spin-orbit interactions in graphene sheets. *Physical Review B*, 74:165310, 2006.
- [6] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, 54:17954–17961, 1996.
- [7] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K.S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81:109–162, 2009.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438:197–200, 2005.
- [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [10] Bei Peng, Mark Locascio, Peter Zapol, Shuyou Li, Steven L. Mielke, George C. Schatz, and Horacio D. Espinosa. Measurement of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nature Nanotechnology*, 3:626–631, 2008.
- [11] Levente Tapasztó, Traian Dumitrică, Sung Jim Kim, Péter Nemes-Incze, Chaenyong Hwang, and László P. Biró. Breakdown of continuum mechanics for nanometre-wavelength rippling of graphene. *Nature Physics*, 8:739–742, 2012.
- [12] Peter Y. Yu and Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, 2010.

NYILATKOZAT

Név: Kórádi Zoltán

ELTE Természettudományi Kar, szak: Fizika BSc, fizikus szakirány

NEPTUN azonosító: A37BXB

Szakedolgozat címe:

Elektronállapotok szén nanoszerkezetekben

A **szakedolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 2013. május 30.

a hallgató aláírása