

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

Conduttività e paradosso di Klein nel grafene

Relatore:

Prof. Cristian Degli Esposti
Boschi

Presentata da:

Paola Caterina Forino

Anno Accademico 2016/2017

Sommario

Lo scopo di questo lavoro è quello di analizzare le proprietà elettriche del grafene. Nel primo capitolo si introducono la struttura cristallina del materiale e, tramite il modello di approssimazione di tight binding, la sua struttura elettronica. Poi, sviluppando la relazione di dispersione intorno ai punti speciali della prima zona di Brillouin, viene evidenziata la particolare presenza dei coni di Dirac.

Nel secondo capitolo si studia la conduttività del grafene partendo dal modello classico e arrivando alla conduttività minima, dimostrata tramite la formula di Landauer.

Nel terzo capitolo viene evidenziato qual è il significato della corrispondenza tra i fermioni senza massa e gli elettroni nel grafene, dimostrando infine il paradosso di Klein.

Indice

Introduzione	2
1 Aspetti generali	7
1.1 Struttura cristallina	7
1.2 Struttura elettronica	10
1.2.1 Approssimazione di Tight Binding	10
1.2.2 Coni di Dirac	16
2 Proprietà elettriche	21
2.1 Trattazione classica	21
2.2 Conduttività minima	25
3 Il paradosso	33
3.1 Particelle di Dirac nel grafene e chiralità	33
3.2 Paradosso di Klein	34
Conclusione	40
Bibliografia	41

Introduzione

Il carbonio si trova in tutte le forme di vita sulla terra ed è alla base della chimica organica. Grazie alla flessibilità dei legami, questo elemento può formare innumerevoli strutture con diverse proprietà fisiche. La proprietà di esistere in varie forme è denominata *allotropia*, mentre le diverse forme sono conosciute come *allotropi* (figura 1). Gli allotropi hanno differenti arrangiamenti di legame tra gli atomi e possiedono quindi diverse proprietà chimiche e fisiche. L'atomo di carbonio C ha sei elettroni ($Z = 6$): due

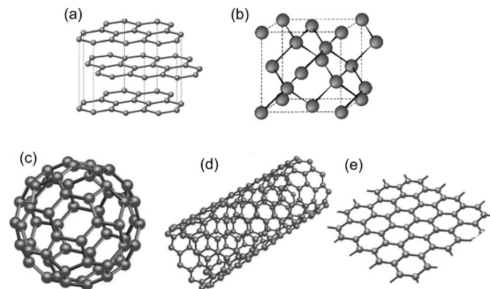


Figura 1: L'immagine mostra le forme allotropiche del carbonio: (a) Grafite, (b) Diamante, (c) Fullerene, (d) Nanotubi, (e) Grafene. Da [17]

si dispongono nella shell $1s^2$ interna, come nell'atomo di elio He , gli altri quattro nelle shell $2s$ e $2p$. Questi ultimi due orbitali hanno energie molto vicine e si verifica perciò il fenomeno dell'*ibridizzazione*: i due orbitali si “uniscono” e i risultati possibili sono diversi.

Ad esempio, si possono formare quattro orbitali ibridi sp^3 che si dispongono in forma

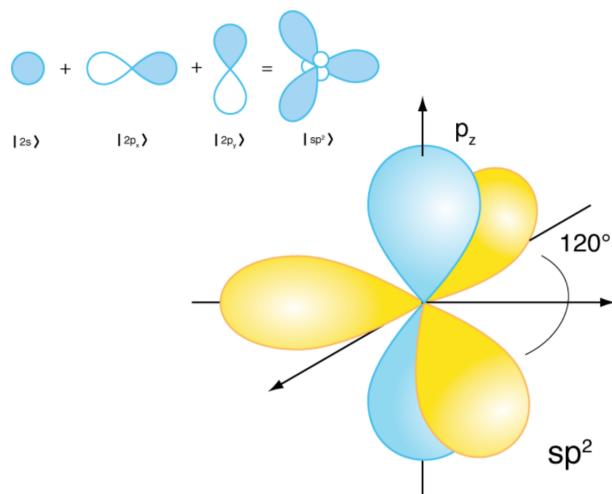


Figura 2: Rappresentazione grafica degli orbitali ibridizzati sp^2 . Da [17]

tetraedrica contenendo i quattro elettroni di valenza, come nel caso del diamante. Un altro risultato è invece quello presente nel grafene, in cui si ha la formazione di tre orbitali ibridi sp^2 (figura 2), che si dispongono in un piano con un angolo di 120° formando una struttura esagonale chiamata reticolo a nido d'ape. Sono gli orbitali planari sp^2 che generano il forte legame covalente, chiamato legame σ , il quale conferisce una notevole stabilità meccanica al grafene. Due orbitali p sono quindi in questo caso impegnati nell'ibridizzazione, il terzo resta escluso. Il restante orbitale $2p_z$ è diretto perpendicolarmente al piano individuato dall'orbitale sp^2 e, legandosi con un orbitale di un altro atomo, forma il legame cosiddetto π . Il legame π è responsabile delle proprietà elettroniche del grafene, data la grande mobilità degli elettroni.

Lo strato di grafene risulta spesso circa 3.37 \AA [1], ed è possibile considerarlo come struttura in due dimensioni. Proprio a causa del suo spessore il grafene è un materiale che è stato scoperto solo recentemente. L'ipotesi della sua esistenza era già stata fatta a metà del '900, ma veniva ritenuta poco probabile a causa delle vibrazioni collettive del reticolo al di fuori del piano, i fononi flessurali. Successivamente nel 1968, alcune simulazioni

riportarono transizioni in stato di ordine cristallino $2D$ e fu allora che sorsero i primi interrogativi sulla possibilità di ottenere simili strutture cristalline, che fossero anche stabili. In una pubblicazione del 1947, Philip Russell Wallace suppose di poter studiare la struttura elettronica a bande della grafite trattandola come formata da singoli strati e trascurando l'interazione tra questi. Venne poi introdotto il termine grafene da S. Mouras, nel 1987: la grafite infatti può essere pensata come più fogli di grafene impilati uno sopra l'altro e tenuti insieme da deboli forze di van der Waals. Il singolo strato di grafene fu ottenuto per la prima volta nel 2004, dai due fisici Andre Geim e Konstantin Novoselov tramite l'esfoliazione meccanica. Il metodo, chiamato dello "scotch tape", permise di ottenere uno strato di grafene che, appoggiato su un substrato di SiO_2 , risultò visibile al microscopio ottico.

Il grafene presenta alcune notevoli proprietà che aprono il campo a molte applicazioni possibili. Data la struttura formata da un singolo strato atomico, il grafene è il materiale più leggero e sottile che sia mai stato sintetizzato: ha una densità di $\sim 0.77 \text{ mg/m}^2$ e uno spessore di $\sim 3.37 \text{ \AA}$ [1]. Questo spessore lo rende trasparente, pur restando visibile al microscopio ottico grazie alla sua capacità di assorbire una frazione di luce incidente. Di conseguenza il coefficiente di trasmissione del grafene è circa il 98% della luce incidente, indipendentemente dalla lunghezza d'onda nell'intervallo tra i 200 ed i 2300 nm [10]. Il grafene coniuga la particolarità di essere un materiale estremamente leggero ad una eccezionale proprietà di resistenza meccanica, che lo rende uno tra i materiali più forti al mondo. Infatti si stima un carico di rottura, il limite cioè di sollecitazione esterna applicabile, intorno a 42 N/m e un modulo effettivo di Young in $3D$, il quale esprime il rapporto tra tensione e deformazione, attorno a 1 TPa , superiore a quello dell'acciaio che è dell'ordine di 0.1 TPa [9]. Questa proprietà è unita all'elasticità: il grafene può subire una deformazione reversibile che arriva fino al 25% della sua lunghezza. Inoltre, si sottolinea che il grafene ha un'ottima conducibilità termica, con la quale si quantifica l'attitudine di una sostanza a trasmettere il calore. La conducibilità termica a tempera-

tura ambiente risulta essere dell'ordine di grandezza dei kW/Km , per quanto riguarda il valore preciso si ottengono tutt'ora valori contrastanti in quanto la misura dipende sensibilmente da diversi fattori quali il supporto, i contatti, la geometria del campione [12]. Comunemente nei materiali una buona conducibilità termica procede di pari passo con un buona conducibilità elettrica. Come verrà successivamente approfondito, a causa della simmetria delle bande di conduzione e di valenza attorno ai punti di Dirac, la carica elettrica, in funzione del potenziale applicato, può essere trasportata sia da elettroni che da lacune, rendendo il trasporto elettronico bipolare. Questa proprietà è stata verificata sperimentalmente in campioni di grafene trasferiti su wafer di silicio con sopra ossido di silicio: la mobilità elettronica è risultata essere di $40000 \text{ cm}^2/V \cdot s$, essenzialmente indipendente dalla temperatura [13].

Per quanto riguarda i campi di applicazione il grafene può essere impiegato in una vasta gamma di settori e per questo viene definito da molti ricercatori come il materiale della prossima era. In particolare in campo elettronico, il grafene è sfruttato per la sua alta mobilità elettronica per produrre transistor ad effetto di campo (FET) che operano ad alte frequenze. Data la sua alta trasmittanza, il grafene può essere impiegato nel campo fotovoltaico e nelle celle solari. Nel gennaio 2014, una cella fotovoltaica al grafene, in combinazione con perossido di titanio e perovskite, ha segnato un record per questo tipo di celle: un valore di efficienza pari a 15.6%[11]. Le potenzialità di questo materiale interessano molte delle più grandi industrie tecnologiche, in quanto può essere anche sfruttato per progettare una nuova classe di dispositivi elettronici flessibili e pieghevoli.

Dopo questa generica panoramica sull'argomento, si elencano di seguito gli argomenti trattati nel lavoro di tesi.

Nel primo capitolo verrà introdotta la struttura cristallina del grafene, definendo una base per il reticolo tramite i vettori primitivi e studiandone il reticolo reciproco, con particolare riferimento alla prima zona di Brillouin. Avendo definito la geometria del re-

ticolo, si ricaverà successivamente la struttura elettronica del materiale e la relazione di dispersione caratteristica in approssimazione di cosiddetto tight binding (legame forte). Si analizzerà poi in particolare la forma di tale relazione nei pressi di punti speciali, che coincidono con i vertici della prima zona di Brillouin.

Nel secondo capitolo si tratterà il problema della conduzione nel grafene, confrontando la formulazione classica della conduttività con la conduttività minima, cercando di comprendere cosa dà origine a questo fenomeno.

Nel terzo capitolo ci si focalizzerà infine sulla natura quantistico-relativistica delle particelle di Dirac nel grafene, studiando in particolare il fenomeno relativistico del paradosso di Klein.

Capitolo 1

Aspetti generali

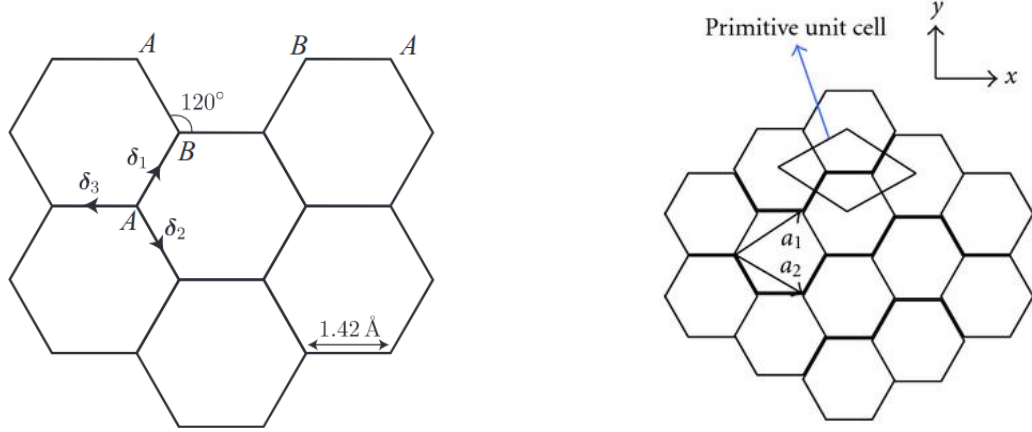
1.1 Struttura cristallina

Il reticolo cristallino del grafene presenta una struttura esagonale a nido d'ape (figura 1.1). Ogni atomo si lega con i tre atomi adiacenti, la lunghezza di legame a risulta $a = 1,42\text{\AA}$ [2]. Un reticolo è la disposizione di punti nello spazio. Nel caso del grafene il reticolo è bidimensionale e questo ne facilita la comprensione. Il reticolo più semplice per descrivere la struttura di un cristallo è il reticolo di Bravais, uno strumento matematico che permette di sintetizzare la geometria della struttura periodica del reticolo. Si può definire equivalentemente come [5]:

- una disposizione infinita di punti discreti che appare esattamente con lo stesso arraggiamento e orientazione da qualsiasi punto del reticolo
- un reticolo, nel caso bidimensionale, formato da tutti i punti con vettore posizione

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$$

dove \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 sono due vettori linearmente indipendenti, n_1 e n_2 numeri interi. I due vettori, chiamati vettori primitivi, sono base per le combinazioni lineari che formano il reticolo di Bravais in due dimensioni.



(a) Atomo in sito tipo A e atomo in sito di tipo B, vettori primi vicini per l'atomo A

(b) Vettori primitivi base per la cella unitaria

Figura 1.1: In figura si mostra la struttura a nido d'ape del reticolo cristallino del grafene, con particolare riferimento ai vettori primi vicini δ_1 , δ_2 e δ_3 e ai vettori primitivi \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Da [2]

Osservando la struttura del grafene è evidente che presenta due tipi diversi di siti, A e B (figura 1.1); questi due atomi di carbonio non sono equivalenti: il reticolo visto sito B appare ruotato di π rispetto al punto A. Si immagina allora la struttura a nido d'ape come la compenetrazione di due sottoreticoli triangolari. I vettori primitivi \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 (figura 1.1) si ottengono tramite i vettori primi vicini δ_1 , δ_2 e δ_3 , (figura 1.1), che collegano nello spazio reale un atomo di tipo A, preso come origine, ai tre atomi di tipo B più vicini.

$$\begin{aligned}
 \delta_1 &= a \left(\sin \frac{\pi}{6}, \cos \frac{\pi}{6} \right) = a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \\
 \delta_2 &= a \left(\sin \frac{\pi}{6}, -\cos \frac{\pi}{6} \right) = a \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \\
 \delta_3 &= a(\cos \pi, \sin 0) = a(-1, 0)
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

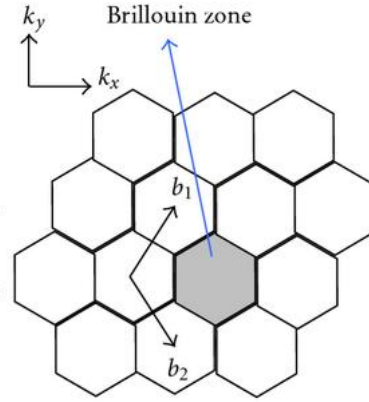


Figura 1.2: In figura si mostrano il reticolo reciproco e i vettori \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 base per questo reticolo nello spazio dei momenti. Da [2]

Applicando la regola del parallelogramma:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \boldsymbol{\delta}_1 - \boldsymbol{\delta}_2 = a \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \\ \mathbf{a}_2 &= \boldsymbol{\delta}_2 - \boldsymbol{\delta}_3 = a \left(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right)\end{aligned}\tag{1.2}$$

I due vettori primitivi ottenuti descrivono la cella unitaria e ogni punto del reticolo del grafene si ottiene tramite una loro combinazione lineare.

Si definisce *reticolo reciproco* (figura 1.2) il reticolo formato dai punti la cui distribuzione indica la frequenza spaziale con cui si incontra la struttura periodica lungo una direzione del reticolo di Bravais. Il reticolo reciproco è formato dai vettori d'onda \mathbf{k} tali per cui l'onda piana ha la stessa periodicità del reticolo. Considerando S matrice di rotazione di $\frac{\pi}{2}$, i vettori \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 base per il reticolo reciproco sono dati da:

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{S\mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot S\mathbf{a}_2} = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{S\mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot S\mathbf{a}_1} = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3})\end{aligned}\tag{1.3}$$

Il reticolo reciproco è descritto da tutti i vettori tali per cui:

$$\tilde{\mathbf{K}} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2$$

con m_1 e m_2 coefficienti interi; se questi coefficienti sono compresi tra 0 e 1, il vettore $\tilde{\mathbf{K}}$ identifica la prima zona di Brillouin, la quale si ottiene dal piano di bisezione dei vettori $\boldsymbol{\delta}_1$, $\boldsymbol{\delta}_2$ e $\boldsymbol{\delta}_3$. La prima di zona di Brillouin (First Brillouin Zone) ha la stessa forma esagonale del reticolo a nido d'ape, ma appare ruotata di $\frac{\pi}{2}$. I sei angoli della FBZ si possono dividere in due gruppi formati da tre angoli equivalenti; si considerano dunque solo due angoli la cui posizione nello spazio dei momenti è data da:

$$\begin{aligned} \mathbf{K} &= \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \\ \mathbf{K}' &= \frac{2\pi}{3a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \end{aligned} \tag{1.4}$$

1.2 Struttura elettronica

1.2.1 Approssimazione di Tight Binding

Per studiare la struttura elettronica del grafene si considera solo l'elettrone descritto dall'orbitale $2p_z$ che dà luogo alle cosiddette bande π ; gli altri tre elettroni, pur essendo impegnati nella formazione del legame coplanare, non hanno infatti rilevanza nelle proprietà di conduttività.

Il modello di tight binding permette di ricavare la struttura elettronica del reticolo. Si considerano gli elettroni come fortemente legati nei singoli atomi e perturbati dai potenziali creati quando le particelle vengono avvicinate per la formazione dei legami del reticolo. La descrizione degli orbitali molecolari si ottiene tramite combinazione lineare dei singoli orbitali atomici (LCAO). Questa approssimazione è efficace quando si è in

presenza di un limite quasi atomico: la funzione d'onda elettronica è concentrata sui centri reticolari, gli ioni del reticolo cristallino risultano rarefatti e gli atomi più vicini sono separati tra loro da una distanza maggiore del raggio di Bohr. Grazie a questa distanza inoltre, si considerano le interazioni solo con gli atomi più vicini, identificati dai vettori primi vicini (1.1). L'approssimazione di tight binding si applica quando l'overlap delle funzioni d'onda atomiche è abbastanza grande da richiedere correzioni alla rappresentazione di singolo atomo, ma sufficientemente piccola da rendere la descrizione rilevante.

Si consideri $X(r)$ funzione d'onda normalizzata dell'orbitale $2p_z$ dell'atomo isolato. Allora la funzione d'onda totale nell'approssimazione di tight binding risulta:

$$\psi = \phi_1 + \lambda\phi_2 \quad (1.5)$$

La forma delle due funzioni d'onda orbitali ϕ_1 e ϕ_2 è data dal teorema di Bloch:

In un potenziale periodico di periodo \mathbf{R} le autofunzioni dell'energia sono nella forma:

$$\phi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}u_k(\mathbf{r})$$

con $u_k(\mathbf{r})$ funzione periodica di periodo \mathbf{R} . Da cui:

$$\begin{cases} \phi_1 = \sum_A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_A} X(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) \\ \phi_2 = \sum_B e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_B} X(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) \end{cases} \quad (1.6)$$

In entrambi i casi si somma sull'atomo A o B e tutti i punti del reticolo generati da questi tramite traslazione dei vettori primitivi (1.2).

Si assuma che, dato $d\tau$ insieme delle coordinate:

$$\int X(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)X(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) d\tau = 0 \quad (1.7)$$

in modo tale da trascurare la sovrapposizione delle funzioni d'onda relative a p_z centrate su atomi diversi.

Per procedere nel calcolo degli autovalori dell'energia si considera l'equazione d'onda:

$$H\psi = E\psi \quad (1.8)$$

con

$$\begin{aligned} H &= H_0 + (V - U) \\ H - H_0 &= V - U < 0 \end{aligned} \quad (1.9)$$

Si considerano infatti un termine H_0 relativo all'atomo di carbonio isolato e un termine perturbativo $(V - U)$, dove V è il potenziale periodico del reticolo e U il potenziale per l'atomo isolato. Si sostituisce (1.5) in (1.8), si moltiplica prima per ϕ_1 e ϕ_2 e si integra sullo spazio delle coordinate ottenendo il sistema:

$$\begin{cases} H_{11} + \lambda H_{12} = ES \\ H_{21} + \lambda H_{22} = \lambda ES \end{cases} \quad (1.10)$$

con

$$H_{11} = \int \phi_1^* H \phi_1 d\tau \quad (1.11)$$

$$H_{12} = H_{21}^* = \int \phi_1^* H \phi_2 d\tau \quad (1.12)$$

$$H_{22} = \int \phi_2^* H \phi_2 d\tau \quad (1.13)$$

$$S = \int \phi_1^* \phi_1 d\tau = \int \phi_2^* \phi_2 d\tau \quad (1.14)$$

Dal sistema (1.10), eliminando il parametro λ , si determina l'espressione dell'energia, risolvendo l'equazione secolare:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES & H_{22} \\ H_{21} & H_{22} - ES \end{vmatrix} = 0 \quad (1.15)$$

da cui risolvendo l'equazione di secondo grado:

$$E^2 - E(H_{22} + H_{11}) + \frac{H_{11}H_{22}}{S^2} - \frac{|H_{12}|^2}{S^2} = 0 \quad (1.16)$$

si ricava l'espressione per E :

$$E = \frac{1}{2S} \{H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2}\} \quad (1.17)$$

Per simmetria $H_{11} = H_{22}$, dunque:

$$E = \frac{H_{11}}{S} \pm \frac{|H_{12}|}{S} \quad (1.18)$$

Per la condizione (1.7) si pone $S = N$, con N numero di celle unitarie del cristallo, così da trascurare gli integrali di sovrapposizione, da cui:

$$E = H'_{11} \pm |H'_{12}| \quad (1.19)$$

con

$$H'_{11} = H'_{22} = \frac{1}{N} H_{11} = \frac{1}{N} H_{11} \quad (1.20)$$

$$H'_{12} = \frac{1}{N} H_{12} \quad (1.21)$$

Il segno negativo nell'espressione (1.19) si riferisce all'interno della zona esagonale, il segno positivo, viceversa, all'esterno. A questo punto occorre determinare i valori di H_{11} e H_{12} per avere l'effettiva espressione dell'autovalore dell'energia nella banda di conduzione e nella banda di valenza all'interno del grafene.

$$H'_{11} = \frac{1}{N} H_{11} = \frac{1}{N} \sum_{AA'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'})} \times \int X^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) H X(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{A'}) d\tau \quad (1.22)$$

L'espressione per H_{11} si ottiene sostituendo (1.6) in (1.11). La sommatoria su AA' indica la somma su tutti i vettori che collegano un atomo di tipo A ai sei atomi dello stesso tipo più vicini, sono cioè vettori del tipo $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ (1.2). Pertanto:

$$H'_{11} = E_0 - 2\gamma'_0 \left(\cos \sqrt{3}k_y a + 2 \cos \frac{3}{2}k_x a \cos k_x a \frac{\sqrt{3}}{2}k_x a \right) \quad (1.23)$$

dove k_x e k_y sono le due componenti del vettore d'onda \mathbf{k} nello strato bidimensionale di grafene. In particolare, E_0 rappresenta l'energia di un elettrone nello stato $2p_z$ per l'atomo isolato:

$$E_0 = \int X^*(\mathbf{r})HX(\mathbf{r})d\tau \quad (1.24)$$

Il fattore γ'_0 è:

$$\gamma'_0 = - \int X^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)HX(\mathbf{r})d\tau \quad (1.25)$$

con \mathbf{r}_1 vettore che unisce i sei atomi di tipo A più vicini ad A stesso. Si evidenzia da da (1.9) che il fattore γ'_0 risulta sempre positivo. Inoltre, grazie al modello in cui si opera, che prevede che gli elettroni siano perturbati dalla condizione di localizzazione attorno al proprio nucleo, il fattore γ'_0 risulta minore del fattore γ_0 che verrà introdotto successivamente. Il termine γ'_0 rappresenta la sovrapposizione di orbitali di atomi vicini, è dunque poco influente nella determinazione dei livelli energetici e verrà successivamente trascurato.

H'_{12} , analogamente:

$$H'_{12} = \frac{1}{N}H_{12} = \frac{1}{N} \sum_{AB} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A)} \times \int X^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)(V - U)X(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B)d\tau \quad (1.26)$$

Ricordando l'espressione per H_{12} (1.12). Sommare su AB significa considerare solo l'interazione tra i primi vicini del reticolo (1.1): i primi vicini per l'atomo A sono tre atomi di

tipo B e viceversa. Sviluppando il calcolo ponendosi nel sistema di riferimento dell'atomo B , $\mathbf{r}_B = 0$, $\mathbf{r}_A = \boldsymbol{\delta}_1, \boldsymbol{\delta}_2, \boldsymbol{\delta}_3$, si ottiene:

$$H'_{12} = -\gamma_0 e^{-ik_x a} \left(1 + 2e^{i\frac{3k_x a}{2}} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \right) \quad (1.27)$$

con

$$\gamma_0 = \int X^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)(U - V)X(\mathbf{r})d\tau \quad (1.28)$$

dove \mathbf{r}_1 è un vettore che unisce un atomo di tipo A a uno di tipo B . Ricordando la (1.19), è necessario calcolare il modulo di H'_{12} :

$$\left| H'_{12} \right| = \pm \gamma_0 \left(1 + 4 \cos \frac{3}{2} k_x a \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \right)^{1/2} \quad (1.29)$$

Si trascura il termine γ'_0 per le considerazioni precedenti e si determina così l'espressione definitiva per l'energia:

$$E = E_0 \pm \gamma_0 \left(1 + 4 \cos \frac{3}{2} k_x a \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \right)^{1/2} \quad (1.30)$$

che si può esprimere anche con il vettore \mathbf{k} invece che con le sue componenti (x, y) :

$$E = E_0 \pm \gamma_0 \sqrt{3 + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1))} \quad (1.31)$$

La (1.30) rappresenta la relazione di dispersione per gli elettroni nel grafene. Si trovano quindi i valori di energia possibili per gli elettroni che non sono più livelli discreti, ma bande di energia che nascono dalla sovrapposizione di orbitali atomici di energie degeneri. Il segno negativo si riferisce alla banda di valenza e quello positivo alla banda di conduzione.

1.2.2 Coni di Dirac

Una volta trovata l'espressione (1.30) e ponendo arbitrariamente $E_0 = 0$, si osserva che questa espressione dipende esclusivamente dal modulo di H'_{12} ; si può infatti trascurare il fattore γ'_0 per le considerazioni fatte precedentemente.

$$E = \pm |H'_{12}| \quad (1.32)$$

Si trova la stessa espressione per l'energia se si considera l'operatore hamiltoniano in approssimazione di tight binding come una matrice 2×2 nello spazio \mathbf{k} dei vettori d'onda e se ne calcolano gli autovalori:

$$\hat{H}_k = \begin{pmatrix} 0 & \Delta_k \\ \Delta_k^* & 0 \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

$$E = \pm |\Delta_k| \quad (1.34)$$

Si ricercano allora i valori di \mathbf{k} per i quali l'energia si annulla, che rappresentano i punti in cui le due bande di energia sono in contatto. Questo accade per i valori tali che:

$$\frac{3}{2}k_x a = 2n\pi \quad \frac{3}{2}k_x a = 2(n+1)\pi \quad (1.35)$$

$$\left| \cos \frac{\sqrt{3}}{2}k_y a \right| = \frac{1}{2} \quad (1.36)$$

da cui, esprimendo i valori in $1/\text{\AA}$: $(k_x, k_y) = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$, $(k_x, k_y) = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$, $(k_x, k_y) = (-\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$, $(k_x, k_y) = (-\frac{2}{3}, -\frac{1}{3})$, $(k_x, k_y) = (\frac{1}{3}, -\frac{1}{3})$ e $(k_x, k_y) = (-\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$. I sei punti elencati coincidono con i vertici della prima zona di Brillouin.

Essendo la banda energetica completamente simmetrica, si tratta la condizione $E = 0$ solo nei due punti (1.4).

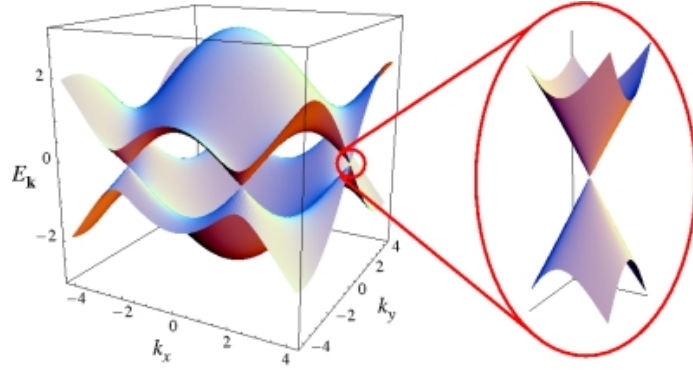


Figura 1.3: Rappresentazione dei punti di Dirac in corrispondenza dei sei vertici dell'esagono della prima zona di Brillouin. L'ingrandimento mostra l'andamento conico della relazione di dispersione. Da [7]

Si vuole ora analizzare la natura dello spettro energetico intorno al punto \mathbf{K} , che per le proprietà che emergeranno dall'analisi prende il nome di *punto di Dirac*. Si definisce per comodità il vettore \mathbf{q} in due dimensioni come:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K} \quad (1.37)$$

Si ricorda che \mathbf{k} è il vettore d'onda e \mathbf{K} è un vertice della prima zona di Brillouin, entrambi i vettori appartengono allo spazio dei momenti. Sviluppando (1.26) intorno a $\mathbf{q} = 0$, cioè $\mathbf{k} = \mathbf{K}$, si ottiene:

$$\begin{aligned} H'_{12} &\simeq -2e^{-iK_x a} \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \left(e^{3ik_x a/2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} = \\ &= -\frac{3}{2} \gamma_0 a (e^{-iK_x a}) (iq_x - q_y) \end{aligned} \quad (1.38)$$

La relazione di dispersione (1.30) intorno ai punti di Dirac (1.38) è conica e forma strutture chiamate infatti *coni di Dirac* (figura 1.3).

Si può inoltre raccogliere e trascurare il fattore costante $-ie^{-iK_x a}$ che rappresenta solo una fase e non modifica il risultato dal punto di vista fisico.

Definita la velocità dell'elettrone nel punto conico come:

$$v_F \equiv \frac{3|\gamma_0|a}{2\hbar} \quad (1.39)$$

e trascurando $O(q/k_1)^2$, l'espressione (1.38) diventa:

$$H'_{12} = \hbar v_F (q_x + iq_y). \quad (1.40)$$

Vicino a \mathbf{K}' si ha il complesso coniugato dell'espressione (1.40), essendo da (1.4) $K'_x \equiv K_x$ e $K'_y \equiv -K_y$, lo sviluppo di H'_{12} risulta infatti:

$$H'_{12} = \hbar v_F (q_x - iq_y) \quad (1.41)$$

L'hamiltoniana effettiva vicino ai punti di Dirac ha la forma:

$$\hat{H}_k = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & q_x + iq_y \\ q_x - iq_y & 0 \end{pmatrix} \equiv \hbar v_F \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{q} \quad (1.42)$$

dove $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ sono le matrici di Pauli.

Si deduce che gli autovalori sono unicamente funzioni del modulo di \mathbf{q} :

$$E(q) = \pm \hbar v_F |q| \quad (1.43)$$

L'hamiltoniana ha formalmente la stessa forma dell'hamiltoniana che si usa in Meccanica Relativistica per una particella fermionica senza massa: la velocità della luce c è sostituita con la velocità di Fermi che risulta da (1.39) pari a circa $10^6 m/s$, 300 volte più piccola della velocità della luce c , dati $\gamma_0 \sim eV$ e $a \sim 10^{-10} m$ [2]. Le particelle non obbediscono cioè alle equazioni della meccanica quantistica ordinaria, ma alla particolare classe dei fermioni a massa nulla, particelle quantistiche relativistiche. Data l'analogia si definiscono *quasiparticelle*, entità usate nella descrizione di un sistema a molte particelle interagenti che sono caratterizzate dalle stesse proprietà delle particelle effettive, ma non

esistono come particelle libere [14]. In realtà le particelle del grafene che si trovano nei punti di Dirac non sono del tutto prive di massa. La massa risulta però trascurabile data la struttura cristallina del grafene.

Nei coni di Dirac, i livelli della banda di conduzione e della banda di valenza si toccano e il gap risulta nullo. Per via dell'esatto bilancio che deriva da un elettrone di conduzione per ogni atomo in condizioni di non drogaggio, il grafene ha infatti la banda di conduzione totalmente riempita, come nel caso degli isolanti, ma nei punti in cui le bande si toccano si genera una banda singola e il grafene acquista il comportamento tipico dei metalli. Questo materiale viene dunque definito come *semiconduttore a gap nullo*.

Data l'analogia tra fermioni senza massa ed elettroni nel grafene, si definisce dunque l'autofunzione effettiva che descrive il sistema trattato. Nel caso dei fermioni di Dirac lo spin è il grado di libertà interno, nel caso del grafene, invece, risulta essere l'indice relativo al sottoreticolo. Lo spinore di Dirac è formato da due componenti che descrivono la distribuzione degli elettroni nei sottoreticoli A e B . Si definisce allora il numero quantico di *pseudospin*, in modo cioè che lo pseudospin 'up' sia relativo al sottoreticolo A e lo pseudospin 'down' al sottoreticolo B .

Nel caso dei "veri" fermioni di Dirac nello spazio $3D$ l'hamiltoniana è una matrice 4×4 , in quanto si considerano le due proiezioni dello spin e i due valori del grado di libertà relativo alla carica, particella e antiparticella. Nel caso bidimensionale lo spin e la carica non sono indipendenti, dunque gli elettroni e e le lacune h sono combinazioni lineari degli stati del sottoreticolo A e B .

Le autofunzioni relative a \mathbf{K} e \mathbf{K}' , cioè i due punti considerati della prima zona di Brillouin, risultano essere:

$$\begin{aligned}
\psi_{e,h}^{(K)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{(-i\phi_{\vec{k}}/2)} \\ \pm e^{(i\phi_{\vec{k}}/2)} \end{pmatrix} \\
\psi_{e,h}^{(K')} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{(i\phi_{\vec{k}}/2)} \\ \pm e^{(-i\phi_{\vec{k}}/2)} \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{1.44}$$

con $\phi_{\vec{k}}$ angolo polare del vettore \mathbf{k} . Gli elettroni e le lacune nel grafene hanno una direzione definita per quanto riguarda lo pseudospin, le due direzioni sono dette parallela e antiparallela rispetto alla direzione del moto: questi stati sono dunque stati chirali. Queste considerazioni verranno riprese e approfondite nel paragrafo 2.2.

Capitolo 2

Proprietà elettriche

2.1 Trattazione classica

La prima analisi del fenomeno di conduzione nel grafene fu fatta da P.R. Wallace, quando ancora non si avevano evidenze sperimentali dell'esistenza di questo materiale. Wallace suppose di poter studiare il fenomeno di trasporto della carica elettrica nella grafite considerandone un solo strato e discutendo solo successivamente l'interazione tra i piani. Tale interazione, chiamata *interazione di Van Der Waals*, è all'origine del legame molto debole dei piani grafitici.

La conduzione ha luogo quando gli elettroni eccitati passano nella banda di conduzione e si creano lacune nella banda di valenza. Partendo dall'espressione dell'energia (1.30), ricavata tramite l'approssimazione di tight binding, e sviluppandola vicino al punto \mathbf{K} della zona di Brillouin, si ottiene l'espressione:

$$|E - E_{\mathbf{K}}| \approx \sqrt{3}\pi\gamma_0|\mathbf{k} - \mathbf{K}|a \quad (2.1)$$

$E_{\mathbf{K}}$ rappresenta E_0 nel punto \mathbf{K} , per il fattore γ_0 si fa riferimento all'espressione (1.28). Nella notazione sono stati riscalati k_x k_y con un fattore di 2π ed a , lunghezza del legame, con un fattore pari a $\sqrt{3}$.

La banda di valenza, allo zero assoluto, è completamente riempita e la banda successiva è invece vuota. A temperature maggiori, ci sarà un flusso di cariche che passano nella banda di conduzione, con un valore in energia dell'ordine di kT , con k costante di Boltzmann. La curva di energia $E = E_{\mathbf{K}} + kT$ avrà circa la forma circolare con un raggio pari a $r = kT/(\sqrt{3}\pi\gamma_0 a)$, considerando le temperature ordinarie in cui $kT \gg \gamma_0$.

Per calcolare il numero di stati elettronici $N(E)$ si integra la densità degli stati, espressa in funzione di A - area del reticolo -, nell'intervallo di energia dE :

$$N(E) = 2A \int \frac{d\sigma}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} = \frac{4A\pi r}{\sqrt{3}\pi\gamma_0 a} = \frac{4A|E - E_{\mathbf{K}}|}{3\pi\gamma_0^2 a^2} \quad (2.2)$$

avendo sostituito nell'espressione del raggio: $r = kT/(\sqrt{3}\pi\gamma_0 a) = |E - E_{\mathbf{K}}|$. Data la densità degli stati $2A$ e l'area atomica $\sqrt{3}a^2/4$, si definisce N_a il numero di atomi nel reticolo: $N_a = 4A/\sqrt{3}a^2$, da cui:

$$\frac{N(E)}{N_a} = \frac{1}{\sqrt{3}\pi\gamma_0 a} |E - E_{\mathbf{K}}| \quad (2.3)$$

Per calcolare il numero di elettroni che passano nella banda di conduzione e il numero di lacune che si creano nella banda di valenza, è necessario conoscere la distribuzione di Fermi, che determina la distribuzione statistica dei fermioni negli stati di energia. Data $\epsilon = |E - E_{\mathbf{K}}|$, la funzione di Fermi risulta:

$$f(E) = f(\epsilon) \frac{1}{e^{\epsilon/kT} + 1} \quad (2.4)$$

Segue che il numero di elettroni e il numero di lacune per atomo è:

$$n = 2 \int_0^\infty \frac{N(E)}{N_a} f(E) dE = \frac{\pi}{6\sqrt{3}} \left(\frac{kT}{\gamma_0} \right)^2 \quad (2.5)$$

Per determinare la conduttività si applica un campo elettrico esterno, che viene indicato con \mathbf{F} per evitare di confonderlo con l'energia E , e si studia il moto degli elettroni.

Si utilizza il modello *semiclassico* per esprimere le equazioni del moto degli elettroni. Avendo delle funzioni d'onda in cui è già contenuto il potenziale periodico del reticolo, infatti, non è possibile applicare il modello classico di Drude, che descrive il moto degli elettroni come accelerato per effetto del campo e decelerato a causa degli urti con il reticolo. Il modello semiclassico prevede di trattare classicamente i potenziali esterni e quantisticamente il potenziale periodico del reticolo. Le espressioni per la velocità \mathbf{v} e la quantità di moto \mathbf{p} possono essere scritte tramite questo modello come:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (2.7)$$

con \hbar costante di Planck.

Applicando il campo elettrico \mathbf{F} statico, la forza $\tilde{\mathbf{F}}$ di cui risentono gli elettroni è:

$$\tilde{\mathbf{F}} = -e\mathbf{F} \quad (2.8)$$

con e carica elettrica dell'elettrone. La forza è costante, allora la quantità di moto (2.7) cresce linearmente con il passare del tempo t :

$$\tilde{\mathbf{F}} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \quad \implies \quad \mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(t=0) + \tilde{\mathbf{F}}t \quad (2.9)$$

da cui:

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(t=0) + \frac{\tilde{\mathbf{F}}}{\hbar}t \quad (2.10)$$

Occorre però tenere in considerazione che la forza totale $\tilde{\mathbf{F}}$ è ridotta dalla collisione degli elettroni tra loro e con gli ioni durante il moto degli elettroni stessi. Si considera allora un termine correttivo al vettore d'onda:

$$\delta \mathbf{k} = -\frac{e\tau}{\hbar} \mathbf{F} \quad (2.11)$$

τ è il tempo medio tra due collisioni e rappresenta l'inverso della probabilità di scattering per unità di tempo. La distribuzione di Fermi $f(\mathbf{k})$ in presenza di un campo esterno è pari alla funzione di Fermi nel caso imperturbato (2.4) ma traslata del termine (2.11):

$$f(\mathbf{k}) = f_0\left(\mathbf{k} - \frac{e\tau}{h}\mathbf{F}\right) \quad (2.12)$$

Per campi non eccessivamente elevati, si può espandere la (2.12):

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) - \frac{e\tau}{h}\mathbf{E}\nabla f_0 = f_0(\mathbf{k}) + g(\mathbf{k}) \quad (2.13)$$

Si calcola la densità di corrente \mathbf{j} per ricavarsi poi la conduttività σ tramite:

$$\mathbf{j} = \sigma\mathbf{F} \quad (2.14)$$

Per procedere al calcolo della densità di corrente, si ricorda che \mathbf{j} dipende dal numero di cariche per unità di volume e dalla velocità delle stesse. Allora:

$$\mathbf{j} = 2 \int e\mathbf{v}f(\mathbf{k})d\tau_k \cdot (2/c) \quad (2.15)$$

Il fattore $2/c = 3.37 \text{ \AA}$ è la distanza tra gli strati di grafite e viene aggiunto per esigenze dimensionali.

Scrivendo:

$$\begin{aligned} \nabla f_0 &= \frac{df_0}{dE} \nabla_k E \\ d\tau_k &= d\sigma_k \frac{dE}{|\nabla E|} \end{aligned} \quad (2.16)$$

con $d\sigma_k$ elemento di lunghezza sulla curva $E = \text{cost}$. L'espressione per la densità di corrente assume la forma:

$$\mathbf{j} = -\frac{4e^2\tau}{h^2c} \int \frac{df_0}{dE} \left[\int (\mathbf{F} \cdot \nabla E) \frac{\nabla E}{|\nabla E|} d\sigma_k \right] dE \quad (2.17)$$

dove l'integrale in $d\sigma_k$ è calcolato su tutta la superficie di energia E costante.

La componente della densità di corrente lungo la direzione del campo esterno \mathbf{j}_F risulta:

$$\mathbf{j}_F = -\frac{4e^2\tau}{h^2c} \int \frac{df_0}{dE} \left[\frac{1}{\mathbf{F}} \int \frac{(\mathbf{F} \cdot \nabla E)^2}{|\nabla E|} d\sigma_k \right] dE \quad (2.18)$$

Mediando su tutte le direzioni del campo nel piano in cui si trova lo strato considerato:

$$\sigma_{\parallel} = -\frac{2e^2\tau}{h^2c} \int \frac{df_0}{dE} [|E| d\sigma_k] dE \quad (2.19)$$

tramite l'espressione (2.1) la conduttività nello strato di grafene ha la forma:

$$\sigma_{\parallel} = -\frac{8\pi e^2\tau}{h^2c} \int |\epsilon| \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\epsilon = \frac{16\pi e^2\tau}{h^2c} kT \ln 2 \quad (2.20)$$

Dalla (2.20) risulta che la conduttività diventa nulla allo zero assoluto. Questa ipotesi è valida nel modello del gas di elettroni, poiché per $T = 0$, cioè quando il livello di Fermi è in corrispondenza dei punti di Dirac, la densità di portatori di carica diventa nulla. Nel grafene bisogna invece prendere in considerazione anche gli effetti della minima conducibilità metallica, di cui si tratterà nel paragrafo successivo.

2.2 Conduttività minima

Si verifica sperimentalmente [3] che la conduttività σ del grafene tende a un valore minimo dell'ordine di e^2/h quando la concentrazione dei portatori di carica tende a zero, questo è dovuto a una proprietà intrinseca dei fermioni di Dirac in due dimensioni. Come dimostrato nel paragrafo 2.1, in assenza di impurità a temperatura molto basse e prossime allo zero K, ci si aspetta che la conduttività elettrica sia nulla. Tramite la formula di trasmissione di Landauer invece, si ottiene un limite quantico per la conduttività. L'idea alla base del formalismo di Landauer è quella di trattare il trasporto di carica come un problema di scattering: gli elettroni incidenti vengono riflessi oppure trasmessi. Da considerazioni precedenti, infatti, gli elettroni nel grafene possono essere considerati come

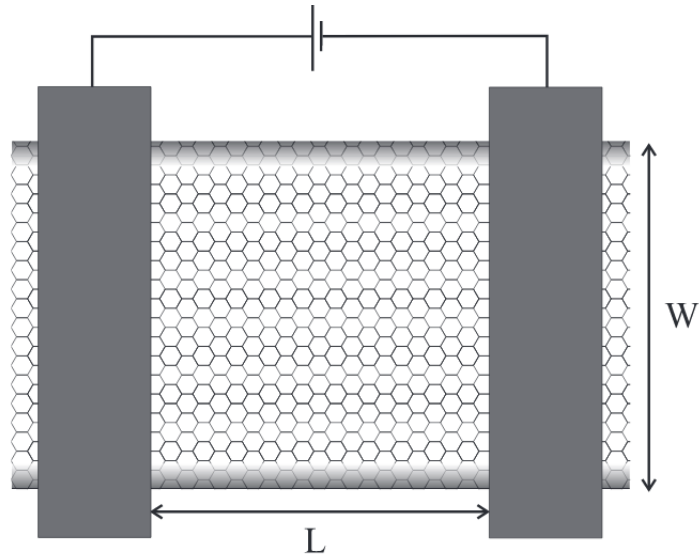


Figura 2.1: Strato di grafene di lunghezza L e larghezza W con elettrodi per applicare una certa differenza di potenziale. Da [3]

privi di massa, dunque si considerano come liberi e in moto con moto di tipo balistico, poiché l'interazione con il reticolo ideale è già incorporata nei fermioni effettivi. Si calcola dunque il coefficiente di trasmissione dell'onda da cui dipende la probabilità di trasmissione, legata, come verrà successivamente mostrato, alla conduttanza G , che rappresenta l'attitudine di un conduttore ad essere percorso da corrente elettrica.

Si consideri ora uno strato di grafene rettangolare (figura 2.1) di lunghezza L e di altezza W , il risultato dipende dalla proporzione L e W e la trattazione si limita al caso in cui $W/L \gg 1$, si considera una striscia corta e larga. Si applica agli estremi della striscia una differenza di potenziale e si studia lo scattering degli elettroni contro gli elettrodi.

In entrambe le bande, di valenza e di conduzione, la funzione d'onda ψ del grafene eccitato dal potenziale V applicato, ha due componenti $\psi = (\psi_1, \psi_2)$ che si riferiscono ai due sottoreticoli che formano reticolo a nido d'ape. Si trascura la degenerazione sullo spin perché non ha alcun contributo quando si tratta l'eccitazione degli elettroni. Come dimostrato precedentemente, il comportamento degli elettroni nel grafene è descritto

dall'equazione di Dirac. Data l'hamiltoniana imperturbata nella forma (1.42), si aggiunge al sistema la perturbazione data dal potenziale applicato.

L'equazione d'onda di Dirac è:

$$\frac{\hbar v}{i}(\sigma_x \partial_x + \sigma_y \partial_y)\psi(\mathbf{r}) + eV\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

dove v è la velocità dei fermioni senza massa, le derivate parziali sono date all'operatore momento angolare $\mathbf{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ con $\mathbf{r} = (x, y)$ posizione e σ_i sono le matrici di Pauli.

In modo consistente con la forma (1.44), la soluzione per $\psi(\mathbf{r})$ può essere scritta nella forma:

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \chi_{n,k}(y)e^{ikx} \quad (2.22)$$

I pedici n e k fanno riferimento ai modi e ai vettori d'onda considerati.

Lungo x si tratta l'onda come piana, mentre lungo y l'onda $\chi_{n,k}(y)$ ha la forma:

$$\chi_{n,k}(y) = a_n \begin{pmatrix} 1 \\ z_{n,k} \end{pmatrix} e^{iq_n y} + b_n \begin{pmatrix} z_{n,k} \\ 1 \end{pmatrix} e^{-iq_n y} \quad (2.23)$$

L'introduzione del numero complesso di modulo unitario z_n, k :

$$z_{n,k} = \pm \frac{k + iq_n}{\sqrt{k^2 + iq_n^2}} \quad (2.24)$$

è necessaria per descrivere contemporaneamente il comportamento in entrambe le bande, il segno negativo si riferisce alla banda di valenza e quello positivo alla banda di conduzione. È bene specificare inoltre che \mathbf{q} è il vettore d'onda trasverso, dipendente dal modo di propagazione n , e dovrà essere opportunamente quantizzato essendo W una lunghezza finita oltre la quale la funzione d'onda si annulla. Il vettore d'onda longitudinale \mathbf{k} invece, assume valori reali o immaginari a seconda del tratto in cui si considera la propagazione dell'onda.

Nel tratto $x < 0$ e $x > L$, dove il potenziale applicato si pone $V = V_{\text{inf}}$, l'autovalore dell'energia è nella forma:

$$E = eV_{\text{inf}} \pm \hbar v \sqrt{k^2 + q_n^2} \quad (2.25)$$

in questo caso il valore del vettore \mathbf{k} è esclusivamente reale.

Nel tratto interno invece, in cui $0 < x < L$ e la differenza di potenziale applicata è $V = V_{\text{gate}}$, il vettore \mathbf{k} può assumere valori reali o immaginari a seconda dei modi di propagazione e viene denotato \tilde{k} , se l'onda è evanescente il valore di \mathbf{k} è immaginario. L'autovalore dell'energia è nella forma:

$$E = eV_{\text{gate}} \pm \hbar v \sqrt{\tilde{k}^2 + q_n^2} \quad (2.26)$$

La tensione applicata sugli elettrodi determina la concentrazione dei portatori di carica nella striscia. Un valore del potenziale elettrostatico pari a zero corrisponde a una carica neutra, è dunque un punto in cui vi è degenerazione tra l'eccitazione dell'elettrone e quella della buca, corrispondente a un punto di Dirac.

Le condizioni al contorno lungo y : $y = 0$ e $y = W$ permettono di determinare il valore dei coefficienti $a_n b_n$, così come il valore del vettore d'onda trasverso q_n , che verrà determinato successivamente. È possibile trattare le condizioni al contorno lungo x in modo separato perché la classe di parametri utilizzata lungo y non dipende in alcun modo dai modi di trasmissione lungo x , non dipende cioè dai vettori k e \tilde{k} e il valore di q_n è lo stesso nella striscia e sugli elettrodi.

Partendo dalla funzione d'onda (2.22) si considera dunque il problema come un problema di scattering, l'onda $\psi(\mathbf{r})$ incidente viene in parte riflessa e in parte trasmessa:

$$\psi = \begin{cases} \chi_{n,k} e^{ikx} + r_n \chi_{n,-k} e^{-ikx} & x < 0 \\ \alpha_n \chi_{n,\tilde{k}} e^{i\tilde{k}x} + \beta_n \chi_{n,-\tilde{k}} e^{-i\tilde{k}x} & 0 < x < L \\ t_n \chi_{n,k} e^{ik(x-L)} & x > L \end{cases} \quad (2.27)$$

Per il vettore reale k si sceglie il segno negativo per la banda di valenza e il segno positivo per quella di conduzione. L'ampiezza del coefficiente di trasmissione $t_{n,k}$, così come l'ampiezza degli altri coefficienti, si trova richiedendo la continuità della funzione d'onda in $x = 0$ e $x = L$.

Dalle equazioni in cui si impone la continuità:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 \\ z_{n,k} \end{pmatrix} + r_n \begin{pmatrix} 1 \\ z_{n,-k} \end{pmatrix} &= \alpha_n \begin{pmatrix} 1 \\ z_{n,\tilde{k}} \end{pmatrix} + \beta_n \begin{pmatrix} 1 \\ z_{n,-\tilde{k}} \end{pmatrix} \\ t_n \begin{pmatrix} 1 \\ z_{n,k} \end{pmatrix} &= \alpha_n \begin{pmatrix} 1 \\ z_{n,\tilde{k}} \end{pmatrix} e^{i\tilde{k}L} + \beta_n \begin{pmatrix} 1 \\ z_{n,-\tilde{k}} \end{pmatrix} e^{-i\tilde{k}L} \end{aligned} \quad (2.28)$$

si ricava dunque l'espressione per t_n , utilizzando l'identità $z_{n,k}z_{n,-k} = -1$:

$$t_n = \frac{(1 + z_{n,k}^2)(1 + z_{n,\tilde{k}}^2)}{e^{i\tilde{k}L}(z_{n,k} - z_{n,\tilde{k}})^2 + e^{-i\tilde{k}L}(1 + z_{n,k}z_{n,\tilde{k}})^2} \quad (2.29)$$

Per ogni modo di trasmissione n si trova un diverso valore di t_n , dal momento che le condizioni al contorno non mescolano i modi.

Si calcola ora la probabilità di trasmissione T_n al livello di Fermi a $E = 0$, limitandosi al caso in cui $|V_\infty \rightarrow \infty|$:

$$T_n = |t_n|^2 = \left| \frac{2 + 2z_{n,\tilde{k}}^2}{e^{i\tilde{k}L}(1 - z_{n,\tilde{k}})^2 + e^{-i\tilde{k}L}(1 + z_{n,\tilde{k}})^2} \right|^2 \quad (2.30)$$

avendo svolto il prodotto a numeratore e avendo diviso per $z_{n,k}$. Si utilizza la definizione di seno e coseno data dalla formula di Eulero, ricavando:

$$T_n = \left| \frac{\tilde{k}}{\tilde{k} \cos \tilde{k}L + i(eV_{gate}/\hbar v) \sin(\tilde{k}L)} \right|^2 \quad (2.31)$$

dove $\tilde{k} = \sqrt{(eV/\hbar v)^2 - q_n^2}$ da (2.26).

Dal momento che \tilde{k} dipende dal vettore d'onda trasverso q_n , si ricerca un'espressione per determinarne il valore.

Si considerano le condizioni al contorno su y :

$$\begin{aligned}\psi|_{y=0} &= \sigma_x \psi|_{y=0} \\ \psi|_{y=W} &= -\sigma_x \psi|_{y=W}\end{aligned}\tag{2.32}$$

che, ricordando che la funzione d'onda ha due componenti, una per ogni sottoreticolo, si possono esprimere come:

$$\begin{aligned}\psi_1|_{y=0} &= \psi_2|_{y=0} \\ \psi_1|_{y=W} &= -\psi_2|_{y=W}\end{aligned}\tag{2.33}$$

Esplicitamente, da (2.23)

$$\begin{cases} a_n + b_n z_{n,k} = a_n z_{n,k} + b_n \\ a_n e^{iq_n W} + b_n z_{n,k} e^{-iq_n W} = -a_n z_{n,k} e^{iq_n W} - b_n e^{-iq_n W} \\ a_n = b_n \\ \cosh(iq_n W) - z_{n,k} \cosh(iq_n W) = 0 \end{cases}\tag{2.34}$$

Da cui:

$$q_n = \frac{1}{W} \pi \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots,\tag{2.35}$$

n distingue i modi di trasmissione.

Il momento trasverso, dipendendo dal vettore d'onda trasverso, risulta dunque quantizzato.

Si noti come la condizione di quantizzazione per una particella di Dirac è diversa di un fattore $1/2$, rispetto a quella relativa a un elettrone confinato da un potenziale infinito. Questo fattore deriva dallo sfasamento di π nelle condizione al contorno (2.33).

La probabilità di trasmissione nei punti di Dirac, con $N \gg W/L$:

$$T_n = \frac{1}{\cosh^2[\pi(n + 1/2)L/W]} \quad (2.36)$$

L'espressione è valida ricordando l'assunzione per cui le condizioni al contorno sul vettore d'onda longitudinale e su quello trasverso possono essere trattate separatamente.

Tramite la formula di Landauer [3], si calcola la conduttanza G sommando sugli N modi:

$$G = g_0 \sum_{n=0}^{N-1} T_n, \quad (2.37)$$

con $g_0 = 4e^2/h$, il fattore 4 è dato dalla degenerazione sullo spin e dal fatto che si stanno considerando sia la banda di valenza che quella di conduzione contemporaneamente. Nei pressi dei coni di Dirac, la probabilità di trasmissione ha la forma (2.36). Considerando $N \rightarrow \infty$ si dimostra che la sommatoria su tutte le probabilità di trasmissione converge a 1, tramite il criterio integrale infatti:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} T_n &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\cosh^2[\pi(n + 1/2)L/W]} \\ &\Rightarrow \int_0^{\infty} \frac{1}{\cosh^2[\pi(n + 1/2)L/W]} dx \end{aligned} \quad (2.38)$$

considerando $\cosh^2 t = \frac{1}{2}[\cosh 2t + 1]$, tramite un cambio di variabile si ottiene che l'integrale converge a 1.

La conduttività σ è il coefficiente di proporzionalità tra la densità di corrente locale \mathbf{j} , la cui continuità è assicurata dal fatto che le condizioni al contorno per l'equazione di Dirac sono applicate alle due componenti della funzione d'onda ψ , e l'intensità del campo elettrico applicato. La conduttività è legata alla conduttanza:

$$\sigma = G \times L/W \quad (2.39)$$

Si ha dunque il limite quantico per la conduttività $\approx 4e^2/h$ nei punti di carica neutra, nei pressi cioè dei coni di Dirac. Questo limite per la conduttività è indipendente dalla concentrazione di portatori di carica, che siano elettroni o lacune, e dipende dalla fisica del materiale, dalla natura quantica relativistica delle particelle considerate. Si evidenzia come questa conduttività minima non sia prevista dalla formulazione classica della conduttività che risulta nulla in assenza di portatori di carica, come spiegato nel paragrafo precedente.

Capitolo 3

Il paradosso

3.1 Particelle di Dirac nel grafene e chiralità

L'hamiltoniana che descrive il sistema relativo al singolo strato di grafene (1.42), sviluppata attorno ai coni di Dirac, ha dunque formalmente le caratteristiche dell'hamiltoniana di Dirac, per via della struttura cristallina del grafene. Le particelle hanno un comportamento quantistico relativistico. L'analogia formale tra le particelle ultrarelativistiche, descritte dall'equazione di Dirac, e gli elettroni nel grafene fa sì che questo materiale sia utilizzato spesso per studiare vari effetti relativistici.

Come trattato nel paragrafo 1.2.2, il fatto che i portatori di carica nel grafene sono descritti dall'equazione di Dirac invece che dall'equazione libera di Schrödinger può essere visto come conseguenza della struttura cristallina del grafene. L'intersezione delle bande relative ai due sottoreticoli porta alla formazione di uno spettro energetico conico in cui la banda di valenza e la banda di conduzione si toccano (figura 3.1).

È necessario sottolineare che gli elettroni e le lacune non sono, come nel caso comune della fisica dello stato solido, descritti da due equazioni di Schrödinger separate e sconnesse. Date le due bande relative ai due sottoreticoli (figura 3.1), un elettrone con energia E che

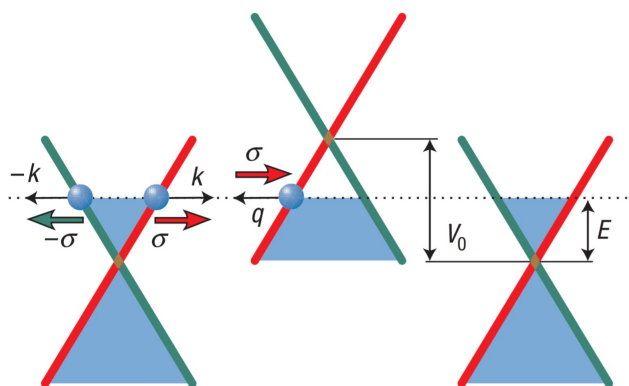


Figura 3.1: Diagramma dello spettro delle particelle nel singolo strato di grafene, la linea rossa e la linea verde indicano come i coni siano determinati dall'incrocio tra le bande energetiche relative ai sottoreticoli A e B . Da [4]

si propaga nella direzione positiva si origina dallo stesso ramo dello spettro elettronico da cui si origina una lacuna con energia $-E$ che si propaga nella direzione opposta. Gli elettroni e le lacune che appartengono allo stesso ramo hanno rispettivamente lo pseudospin parallelo e antiparallelo al momento. Si introduce la chiralità, intesa formalmente come la proiezione dello pseudospin nella direzione del moto, positiva e negativa per elettroni e lacune.

3.2 Paradosso di Klein

Il fenomeno del *paradosso di Klein* è un processo relativistico per cui un elettrone penetra attraverso una barriera di potenziale se la sua l'altezza V_0 è maggiore dell'energia a riposo mc^2 dell'elettrone. La probabilità di trasmissione dipende in questo caso debolmente dall'altezza della barriera, a differenza del caso trattato in meccanica quantistica per cui la probabilità di penetrazione decresce esponenzialmente con l'aumento dell'altezza della barriera. Si studia quindi ora il problema di tunnelling attraverso una barriera di potenziale.

Si consideri una barriera di potenziale di forma rettangolare (figura 3.2), infinita lungo l'asse y :

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & 0 < x < D, \\ 0 & \text{altrove} \end{cases} \quad (3.1)$$

Questa barriera di potenziale inverte i portatori di carica che la oltrepassano creando lacune, che vengono trattate come positroni. Sperimentalmente si può ottenere una barriera di questo tipo, ad esempio, tramite doping chimico o dall'effetto di campo elettrico usando un materiale isolante sottile. Si consideri ora un elettrone che si propaga attraverso questa barriera con un angolo di incidenza arbitrario ϕ rispetto all'asse x , $\phi = \arctan \frac{k_y}{k_x}$. Si suppone che l'energia $E = \hbar v k$ sia positiva. Una volta che l'onda entra nella seconda zona si considera anche l'angolo di rifrazione θ , che si determina imponendo la conservazione della componente y della quantità di moto, imponendo cioè la conservazione della componente y del vettore d'onda fuori e dentro il materiale.

$$k_y = k \sin \phi = q_y = q \sin \theta \implies \theta = \arctan \frac{k_y}{q_y} \quad (3.2)$$

dove il vettore d'onda \mathbf{k} è relativo alla zona esterna alla barriera, il vettore \mathbf{q} a quella interna. La lunghezza del vettore d'onda all'interno della barriera è:

$$q = \frac{|E - V_0|}{\hbar v} \quad (3.3)$$

Considerando la funzione d'onda che descrive il sistema, questa è formata dalle due componenti dello spinore ψ_1 e ψ_2 si pone dunque l'ipotesi che lungo l'asse y l'onda sia un'onda piana, come conseguenza di (3.2) :

$$\begin{aligned} \psi_1(x, y) &= \psi_1(x) e^{ik_y y} \\ \psi_2(x, y) &= \psi_2(x) e^{ik_y y} \end{aligned} \quad (3.4)$$

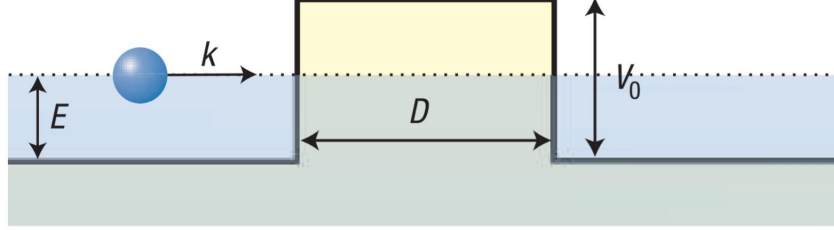


Figura 3.2: Barriera di potenziale di larghezza D lungo l'asse x e di altezza V_0 , la linea tratteggiata mostra la posizione del livello di Fermi E nelle tre zone della barriera: dal confronto con l'immagine precedente si osserva che il livello di Fermi è nella banda di conduzione fuori dalla barriera e si trova invece nella banda di valenza all'interno della barriera. Da [4]

Inoltre si ricorda la forma dell'equazione di Dirac (2.21):

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{d\psi_2}{dx}(x) &= (E - V(x))\psi_1(x) \\ -i\hbar \frac{d\psi_1}{dx}(x) &= (E - V(x))\psi_2(x) \end{aligned} \quad (3.5)$$

La cui soluzione è del tipo:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\phi} \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.6)$$

Da queste considerazioni si deduce che la relazione tra le due componenti dello spinore è:

$$\psi_2 = \psi_1 e^{i\phi} \operatorname{sgn} E \quad (3.7)$$

Assumendo che la funzione d'onda sia incidente da sinistra sulla barriera descritta precedentemente, nelle tre regioni (figura 3.2) le due componenti dello spinore avranno la forma:

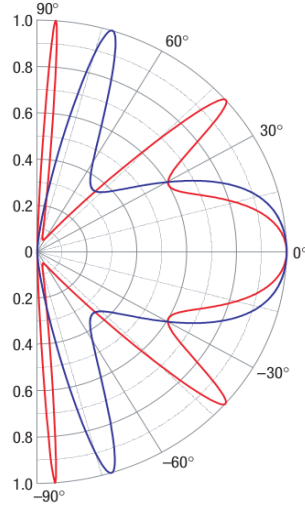


Figura 3.3: Probabilità di trasmissione T attraverso una barriera di potenziale spessa 10 nm, in funzione dell'angolo di incidenza ϕ . La curva rossa si riferisce a una barriera di potenziale alta $V_0 = 200$ meV, quella blu è relativa a $V_0 = 285$ meV. Da [4]

$$\psi_1(x, y) = \begin{cases} (e^{ik_x x} + r e^{-ik_x x}) e^{ik_y y} & x < 0, \\ (a e^{iq_x x} + b e^{-iq_x x}) e^{ik_y y} & 0 < x < D, \\ t e^{ik_x x} e^{ik_y y} & x > D, \end{cases} \quad (3.8)$$

$$\psi_2(x, y) = \begin{cases} s(e^{ik_x x} e^{i\phi} - r e^{-ik_x x} e^{-i\phi}) e^{ik_y y} & x < 0, \\ s'(a e^{iq_x x} e^{i\theta} - b e^{-iq_x x} e^{-i\theta}) e^{ik_y y} & 0 < x < D, \\ t e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{i\phi} & x > D, \end{cases}$$

In particolare: $k_x = \cos \phi$, $q_x = \sqrt{(E - V_0)^2 / \hbar^2 v_F^2 - k_y^2}$, $s = \text{sgn} E$, $s' = \text{sgn}(E - V_0)$. Si tiene in considerazione il fatto che la particella riflessa si muove dell'angolo $\pi - \phi$, per cui $e^{i(\pi - \phi)} = -e^{-i\phi}$. La situazione nota come paradosso di Klein è quella per cui l'energia ha segni opposti dentro e fuori dalla barriera di potenziale. Come affermato precedentemente, si suppone che l'energia E sia positiva e per studiare il fenomeno del

paradosso di Klein si considera $|V_0| \gg |E|$; allora le variabili s e s' hanno segni opposti: $ss' = -1$.

Si ricavano le espressioni dei coefficienti a , b , r e t imponendo la continuità in $x = 0$ e $x = D$ per entrambe le componenti ψ_1 e ψ_2 della funzione d'onda:

$$\begin{cases} 1 + r = a + b \\ se^{i\phi} - re^{-i\phi} = s'ae^{i\theta} - s'be^{-i\theta} \\ ae^{iq_x D} + be^{-iq_x D} = te^{ik_x D} \\ s'ae^{i\theta}e^{iq_x D} - s'be^{-i\theta}e^{-iq_x D} = ste^{i\phi}e^{ik_x D} \end{cases} \quad (3.9)$$

L'espressione per il coefficiente di riflessione r risulta:

$$r = 2e^{i\phi} \sin(q_x D) \times \frac{\sin \phi - ss' \sin \theta}{ss'[e^{-iq_x D} \cos(\phi + \theta) + e^{iq_x D} \cos(\phi - \theta) - 2i \sin(q_x D)]} \quad (3.10)$$

La probabilità di trasmissione T si calcola tramite la probabilità di riflessione:

$$T = |t|^2 = 1 - |r|^2 \quad (3.11)$$

da cui:

$$T = \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{\cos^2(Dq_x \cos^2 \phi \cos^2 \theta + \sin^2(Dq_x)(1 - ss' \sin \phi \sin \theta)^2)} \quad (3.12)$$

Si osserva il valore di T nel limite di una barriera di potenziale infinita, $V_0 \rightarrow \infty$:

$$T = \frac{\cos^2 \phi}{1 - \cos^2(q_x D) \sin^2 \phi} \quad (3.13)$$

Sotto condizioni di risonanza, le equazioni (3.10) e (3.13) mostrano che si ha completa trasmissione per valori tali che $q_x D = \pi N$, con $N = 0, \pm 1, \dots$

La barriera di potenziale risulta inoltre trasparente, $T = 1$ per angoli vicini all'incidenza normale, cioè con $\phi = 0$ (figura 3.3). Quest'ultimo è un comportamento unico dei fermioni senza massa di Dirac, il tunnelling perfetto si comprende in termini di conservazione dello pseudospin. Infatti, in assenza di processi per cui si inverte lo pseudospin un elettrone che si muove verso destra può essere diffuso solo in un elettrone che si muove verso destra o in una lacuna che si muove verso sinistra. Dalla figura 3.1 si osserva come un portatore di carica che appartiene al ramo "rosso" del diagramma a bande può essere diffuso in stati nello stesso ramo, per trasformarsi invece in uno stato del ramo "verde" occorre che lo pseudospin si inverta. La corrispondenza delle direzioni dello pseudospin per le particelle all'interno e all'esterno della barriera dà origine al fenomeno del tunnelling.

L'analisi fatta mostra che il paradosso di Klein associato a fenomeni relativistici può essere testato sperimentalmente usando dispositivi in grafene, [15]. Si sottolinea che questo fenomeno si manifesta solo nel caso di un monostrato di grafene; considerando infatti un doppio strato di grafene, il coefficiente t decade esponenzialmente e non si osserva la trasparenza della barriera in corrispondenza dell'incidenza normale.

Il paradosso di Klein fornisce infine un'ulteriore conferma al fenomeno della conduttività minima [4].

Conclusione

In questo lavoro sono state studiate le particolari proprietà elettriche del grafene. Partendo dall'analisi della struttura elettronica si è visto che la relazione di dispersione, ricavata in approssimazione di tight binding, si annulla in determinati punti che corrispondono ai vertici della prima zona di Brillouin, in cui il gap energetico tra la banda di conduzione e la banda di valenza si annulla. Sviluppando poi la relazione di dispersione intorno a questi punti è emersa una struttura conica determinata dalla geometria del reticolo, e in particolare dall'intersezione delle bande energetiche relative ai due sottoreticoli. Inoltre l'hamiltoniana vicino a questi punti è risultata essere, da un punto di vista formale, la stessa di una particella ultra-relativistica di spin $1/2$, il fermione senza massa, di cui si descrive il comportamento tramite l'equazione di Dirac. In seguito si è analizzata la conduttività del materiale studiandone il comportamento a bassa temperatura quando il livello di Fermi raggiunge un cono di Dirac. Partendo da una trattazione classica e dimostrando che questa prevede conduttività nulla in assenza di portatori di carica, si è passati poi all'analisi del fenomeno della conduttività minima. Si è trattato il problema del trasporto di carica come un problema di scattering, ricordando che le particelle in questione sono descritte da una funzione d'onda di Dirac; tramite la formula di trasmissione di Landauer è stato possibile ricavare, a partire dalla conduttanza, questa conduttività minima pari a $\sim e^2/h$. L'analogia tra particelle nel grafene e fermioni senza massa ha permesso inoltre di definire il concetto di chiralità per gli elettroni e le lacune nel grafene, e di studiare un fenomeno relativistico come quello del paradosso di Klein. Si è ricavato il manifestarsi di questo fenomeno studiando la probabilità di trasmissione di elettroni e lacune in funzione dell'altezza della barriera di potenziale, dimostrando che per via della chiralità si ha una completa trasmissione anche se l'altezza della barriera tende ad infinito.

Bibliografia

- [1] Wallace P.R., *The Band Theory of Graphite*, Phys. Rev. vol. 71, n. 9, 1947
- [2] Leggett A.J., *Graphene: Electronic band structure and Dirac fermions*, Phys. Rev. 769, 2010
- [3] Tworzydło J., et al., *Sub-Poissonian Shot Noise in Graphene*, Phys. Rev. Lett. 96, 246802, 2006
- [4] Katsnelson M.I., et al., *Chiral tunnelling and Klein paradox in graphene*, Nature, vol 2, 620, 2006
- [5] Ashcroft N.W., Mermin N.D., *Solid state physics*, Brooks/Cole, 2009
- [6] Katsnelson M.I., *Graphene, Carbon in Two Dimensions*, Cambridge, 2012
- [7] Castro Neto A.H., *The electronic properties of graphene*, Phys. Rev. 81, 109, 2009
- [8] Marder M.P., *Condensed matter physics*, Wiley, 2010
- [9] Changgu Lee et al., *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, Science vol. 321, pag. 385, 2008
- [10] Bonaccorso F., et al., *Graphene photonics and optoelectronics*, Nature photonics vol. 4, 611, 2010

- [11] Juan Tse-Wei Wang, *Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells*, Nano Lett. 14(2), 724-730, 2014
- [12] Balandin A. A. et al., *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, Nano Letters ASA, 902-907, 2008
- [13] Chen J. H. et al., *Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO₂*, Nature Nanotechnology, 206-9, 2008
- [14] McGraw, Hill, *Dizionario enciclopedico scientifico*, Zanichelli, 1985
- [15] Stander N., Huard B., *Evidence for Klein Tunneling in Graphene p-n Junctions*, Phys. Rev., 102, 026807, 2009
- [16] Bagatti, *La chimica del carbonio*, cap. 12, Zanichelli, 2005
- [17] *Dizionario delle scienze fisiche*, in Enciclopedia delle scienze fisiche, Istituto della enciclopedia italiana, vol. 7, 1996