

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

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

Equazione di Dirac in grafene con deformazioni di reticolo

Relatore:
Prof./Dott. Cristian Degli
Esposti Boschi

Presentata da:
Tommaso Di Tullio

Anno Accademico 2021/2022

Abstract

In questa tesi si sono analizzate le principali conseguenze dovute alle deformazioni nel reticolo cristallino del grafene. Si è fatta innanzitutto, una descrizione generale della struttura cristallina, seguita dal caso specifico del reticolo esagonale del grafene. Si è poi, passati alla struttura elettronica studiata in approssimazione di legame forte tramite il formalismo della seconda quantizzazione, arrivando a descrivere la particolare struttura a bande coniche del grafene, dove i portatori di carica, detti *quasiparticelle*, sono ben descritti dall'equazione di Dirac.

Si sono, in seguito, introdotte le deformazioni del reticolo e i metodi per ottenerle, arrivando ad ampliare l'equazione di Dirac, inserendo in essa gli effetti dei potenziali, pseudo-vettore e scalare, indotti dalla deformazione. Questi potenziali indotti portano con loro alcune conseguenze, si sono analizzate in particolare quelle sulla distribuzione di carica, con particolare attenzione agli effetti di confinamento, e quelle sul trasporto di carica, in particolare riguardanti il filtraggio di valle.

Indice

Abstract	i
Introduzione	1
1 Aspetti generali	3
1.1 Grafene	3
1.2 Proprietà dei cristalli	5
1.2.1 Struttura cristallina	5
1.2.2 Struttura cristallina del grafene	6
1.3 Struttura elettronica	9
1.3.1 Metodo tight-binding	11
1.3.2 Approssimazione di tight-binding nel grafene	12
1.4 Equazione di Dirac	15
2 Grafene deformato	19
2.1 Potenziali dovuti a deformazioni	21
3 Conseguenze delle deformazioni nel grafene	27
3.1 Effetti della deformazione sulla distribuzione di carica	27
3.1.1 Confinamento	30
3.2 Effetti della deformazione sul trasporto di carica	34
3.2.1 <i>Bump geometry</i>	34
3.2.2 <i>Fold geometry</i>	38
Conclusioni	41

A Teorema di Bloch	43
B Formalismo della seconda quantizzazione	45
Bibliografia	49

Introduzione

Il grafene è un materiale estremamente innovativo per quanto riguarda lo sviluppo di dispositivi sempre più piccoli, resistenti e performanti.

Lo scopo di questo lavoro è quello di analizzare le deformazioni del reticolo cristallino del grafene, in particolare tramite due tipi di geometrie “quasi planari”, una localizzata detta *bump* e l'altra estesa, detta *fold* e le conseguenze che derivano da tali deformazioni.

Nel primo capitolo è stata fatta un'introduzione generale alle proprietà fisico chimiche del grafene, ci si è poi concentrati sulle proprietà del reticolo cristallino esagonale, detto a nido d'ape. In seguito tramite l'approssimazione di legame forte, usando il formalismo della seconda quantizzazione, si è ricavata la struttura elettronica del grafene dove le bande energetiche di valenza e di conduzione sono caratterizzate da strutture coniche, dette coni di Dirac, che si toccano tra loro in alcuni punti della superficie di Fermi, punti che corrispondono ai vertici della prima zona di Brillouin, questo fa sì che il grafene venga considerato un semiconduttore a gap nullo. Infine si è introdotta l'equazione di Dirac usata per descrivere fermioni privi di massa, poiché gli elettroni nell'intorno dei punti di Dirac, tramite le dovute sostituzioni, vengono descritti adeguatamente, e in modo efficace, da tale equazione caratteristica della meccanica quantistica relativistica qua trattata in due dimensioni spaziali.

Nel secondo capitolo si sono introdotte le deformazioni del reticolo e i metodi tramite i quali si formano, ma in particolare si sono descritti i potenziali, scalare e pseudo-vettore, che ne derivano.

Nel terzo ed ultimo capitolo si sono analizzati alcuni effetti delle deformazioni nel grafene, in particolare ciò che i potenziali scalari e pseudo-vettore inducono sulla distribuzione di carica, come ad esempio effetti di confinamento e ciò che inducono sul trasporto di carica.

Capitolo 1

Aspetti generali

1.1 Grafene

Gli atomi di carbonio legandosi tra loro possono formare strutture molto differenti, grazie alla flessibilità del legame, questa proprietà è detta *allotropia* e le diverse forme che può assumere il carbonio, sono dette *allotropi* [1]. Tra i vari allotropi del carbonio (Fig.1.1), si ha il *grafene*, il quale, assume una forma planare, dove lo spessore di $\sim 3\text{\AA}$ [2], fa sì che venga considerato una struttura bidimensionale.

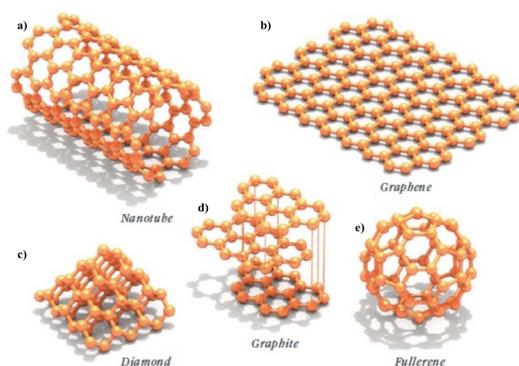


Figura 1.1: Allotropi del carbonio: a) Nanotubi, b) Grafene, c) Diamante, d) Grafite, e) Fullerene.

Il grafene, è un materiale di sintesi relativamente recente, inizialmente si

pensava che non si potesse isolare un unico foglio di grafene poiché questo doveva essere instabile e l'unico modo per esistere in una forma stabile era quello di sovrapporre più fogli formando la grafite, dove gli strati sono tenuti insieme dalle forze di Van der Waals, oppure arrotolandosi formando nanotubi o altre strutture. Ma nel 2004 i due fisici Gejm e Novosëlov, tramite un metodo che denominarono “scotch tape”, ovvero una esfoliazione meccanica ripetuta, riuscirono ad isolarne un “fiocco”. Tramite alcuni esperimenti misurarono una mobilità elettronica $\mu \sim 15000 \frac{cm^2}{Vs}$ [3] in condizioni standard, oggi sappiamo che i limiti teorici sono $\sim 200000 \frac{cm^2}{Vs}$, molto superiori, ad esempio, a quelli del silicio, dove $\mu \sim 1350 \frac{cm^2}{Vs}$ [2]. Il grafene, inoltre, risulta essere il materiale più resistente mai scoperto con una resistenza alla trazione di $\sigma_{int} = 130GPa$ [4], con una conducibilità termica stimata tra $(600 - 3000)W/mK$, uno dei valori più grandi mai misurati fino ad ora in qualsiasi materiale. Inoltre grazie al suo spessore monoatomico, risulta anche una trasmittanza della luce tra l'ultravioletto e l'infrarosso di ~ 0.977 [2], rendendolo un materiale estremamente versatile.

In generale, come si vedrà meglio in seguito, le proprietà di distribuzione di carica e di trasporto del grafene possono essere influenzate da delle deformazioni, accidentali o controllate del reticolo, subendo così delle variazioni nelle proprietà chimiche e fisiche. Nelle regioni deformate compaiono aree di accumulo locale di carica che favoriscono l'occupazione di un solo sottoreticolo, questo fa sì che si possa distinguere ogni atomo di carbonio nella cella unitaria, tramite un fenomeno chiamato *rottura della simmetria del sottoreticolo*. Nei pressi delle pieghe, in regime di basse energie, possono formarsi delle bande piatte, nelle quali, data la ridotta energia cinetica degli elettroni nei livelli energetici, le interazioni elettrone-elettrone potrebbero diventare dominanti.

1.2 Proprietà dei cristalli

1.2.1 Struttura cristallina

Un solido cristallino perfetto consiste in una serie di copie identiche ripetute in modo periodico di una singola unità strutturale, detta cella unitaria. La cella unitaria con il volume più piccolo possibile è detta cella unitaria *primitiva*. I punti equivalenti nelle celle unitarie in un cristallo d-dimensionale giacciono su un reticolo periodico, chiamato reticolo di Bravais, dove ogni punto del reticolo può essere descritto tramite una combinazione lineare di vettori di traslazione $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_d$:

$$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + \dots + l_d \mathbf{a}_d \quad (1.1)$$

dove l indica una particolare cella unitaria e \mathbf{R}_l indica la sua posizione nello spazio. Definiamo anche il vettore reticolo \mathbf{T} che collega punti equivalenti del reticolo

$$\mathbf{T} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'} \quad (1.2)$$

per qualsiasi l e l' .

Per quanto riguarda la scelta della cella unitaria primitiva non esiste un'unica scelta possibile ma solitamente si utilizza la cella unitaria di Wigner-Seitz, ottenuta costruendo le bisettrici perpendicolari a tutti i vettori reticolari emergenti da un dato punto reticolare. Il volume più piccolo racchiuso dai piani così costruiti definisce la cella di Wigner-Seitz [5].

Reticolo reciproco

A qualsiasi reticolo periodico è associato un insieme di piani paralleli equispaziati che contengono tutti i punti del reticolo, ogni insieme di questi piani può essere definito tramite il suo vettore normale \mathbf{G} . Per ogni vettore con un estremo sul piano perpendicolare a \mathbf{G} è soddisfatta $\mathbf{G} \cdot \mathbf{T} = \text{cost}$. Per i vettori detti reticolari, al variare del piano, si prende:

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{T} = 2\pi n \quad (1.3)$$

con n intero, ovvero la proiezioni lungo \mathbf{G} è un multiplo intero di una quantità che varia al variare del piano, convenzionalmente si prende il coefficiente 2π cosicché valga:

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{T}} = 1 \quad (1.4)$$

Ogni punto \mathbf{x}_n nel piano n -esimo soddisfa:

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}_n = 2\pi n \quad (1.5)$$

e la differenza $\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{n-1}$ tra i punti di piani adiacenti soddisfa:

$$\mathbf{G} \cdot (\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{n-1}) = 2\pi \quad (1.6)$$

La distanza l tra piani adiacenti è la componente $\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{n-1}$ parallela a \mathbf{G} . Quindi $l = 2\pi/|\mathbf{G}|$.

Per un qualsiasi insieme di vettori reticolo $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_d$ è sempre possibile costruire un set di vettori reciproci $\mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_d$ che soddisfano

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, d \quad (1.7)$$

Ogni vettore che soddisfa la (1.3) può essere scritto come

$$\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + \dots + n_d\mathbf{b}_d \quad (1.8)$$

I vettori \mathbf{G} , quindi formano un reticolo periodico, detto *reticolo reciproco*, con vettori reticolo $\mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_d$. La cella unitaria di Wigner-Seitz per il reticolo reciproco è chiamata *prima zona di Brillouin*.

1.2.2 Struttura cristallina del grafene

Nel caso del grafene il reticolo cristallino è bidimensionale e le celle unitarie sono biatomiche, composte da due atomi di carbonio, i quali risultano posizionati su due sottoreticoli triangolari differenti A e B, ruotati di π l'uno rispetto all'altro. La struttura del reticolo che ne deriva ha forma esagonale, comunemente detta *a nido d'ape*, dovuta alla compenetrazione dei due sottoreticoli triangolari A e B (Fig.1.2).

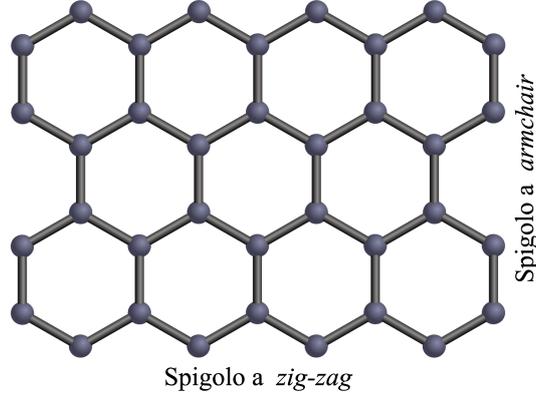


Figura 1.2: Reticolo cristallino a nido d'ape del grafene. In figura sono indicati anche i due tipi di spigoli possibili, in basso e in alto le due direzioni di *zig-zag*, mentre a destra e sinistra le due direzioni denominate ad *armchair*.

La struttura presenta, quindi, una periodicità lungo le due direzioni, non ortogonali, individuate dai vettori di base (Fig.1.3):

$$\mathbf{a}_1 = (3, \sqrt{3})\frac{a}{2}, \quad \mathbf{a}_2 = (3, -\sqrt{3})\frac{a}{2} \quad (1.9)$$

con $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| \simeq 2,46 \text{ \AA}$ [6]. Per convenzione gli atomi di ogni singola cella si posizionano uno nell'origine e l'altro spostato verso il centro, per quanto visto in (1.1) possiamo scrivere i due vettori posizione come:

$$\mathbf{R}_1 = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2, \quad \mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_1 + \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \quad (1.10)$$

Riprendiamo ora il *reticolo reciproco* nel caso bidimensionale, definito dai vettori d'onda \mathbf{K} , ovvero i vettori che sono stati definiti come \mathbf{G} nel caso generale, tali che l'onda piana $e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$ abbia la stessa periodicità del reticolo

$$e^{i\mathbf{K}(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \iff e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} = 1 \quad (1.11)$$

Ma si ha che \mathbf{K} soddisfa la (1.3) e quindi grazie alla (1.8) può essere scritto come:

$$\mathbf{K} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 \quad (1.12)$$

dove \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 sono vettori reciproci e per tanto devono soddisfare la relazione (1.7).

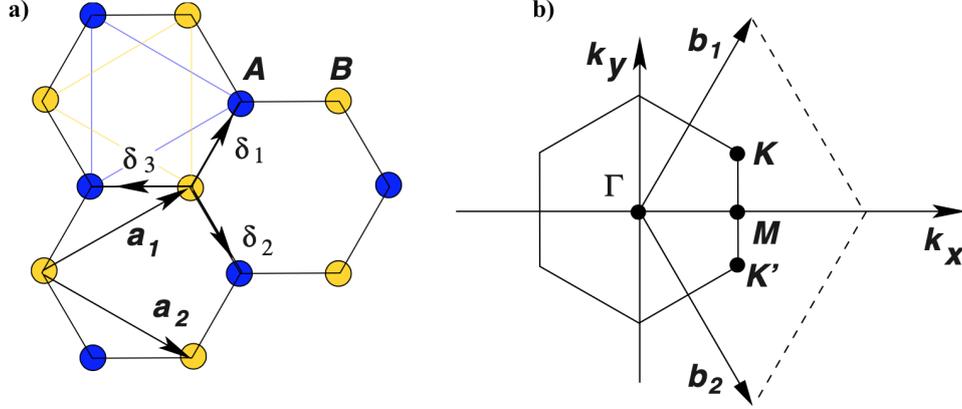


Figura 1.3: a) Reticolo cristallino a nido d'ape del grafene: in blu il sottoreticolato triangolare A e in giallo B, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 vettori di base e $\delta_{1,2,3}$ vettori primi vicini. b) Zona di Brillouin: \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 vettori reciproci e K e K' punti di Dirac. Immagine adottata da [7].

Una scelta della base del reticolo può essere data dai vettori:

$$\mathbf{b}_1 = (1, \sqrt{3}) \frac{2\pi}{3a}, \quad \mathbf{b}_2 = (1, -\sqrt{3}) \frac{2\pi}{3a} \quad (1.13)$$

tali per cui la prima zona di Brillouin è definita dalla relazione:

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 \quad 0 \leq k_1, k_2 < 1. \quad (1.14)$$

Per comodità, i sei angoli che si ottengono dal ripetere periodicamente la prima zona di Brillouin nello spazio reciproco, si possono raccogliere in due gruppi da tre elementi equivalenti, così da considerare solo due elementi K e K' dove esplicitandoli si ottiene:

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad \mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad (1.15)$$

Si definiscono inoltre, per un atomo appartenente al sottoreticolato A, i tre vettori primi vicini che individuano i tre atomi più vicini appartenenti al sottoreticolato B:

$$\delta_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}), \quad \delta_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}), \quad \delta_3 = -a(1, 0), \quad (1.16)$$

viceversa per atomi appartenenti al sottoreticolo B , invertendo i segni, i vettori primi vicini individuano gli atomi del sottoreticolo A

1.3 Struttura elettronica

La struttura elettronica per un atomo isolato di carbonio è $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ dove in generale si ha che gli elettroni del $2s$ e del $2p$ ibridizzano. Nel caso più noto, il diamante, si avranno quattro orbitali sp^3 che si disporranno in una forma tetraedrica, che coinvolge tutti gli elettroni di valenza, infatti il diamante risulta essere un ottimo isolante (band gap $\sim 5eV$) [8]. Nel caso del grafene invece, si formano tre orbitali sp^2 , lasciando l'orbitale $2p_z$ singolarmente occupato. In questo caso gli orbitali tendono naturalmente a disporsi in un piano con angoli di 120° , formando così il reticolo *a nido d'ape*. L'orbitale di nostro interesse è il $2p_z$ poiché forma legami π che, nonostante siano più deboli rispetto ai legami σ formati dagli orbitali ibridi sp^2 , contribuiscono maggiormente alle proprietà di conduttività dalle quali ricaveremo la struttura elettronica del grafene (Fig.1.4).

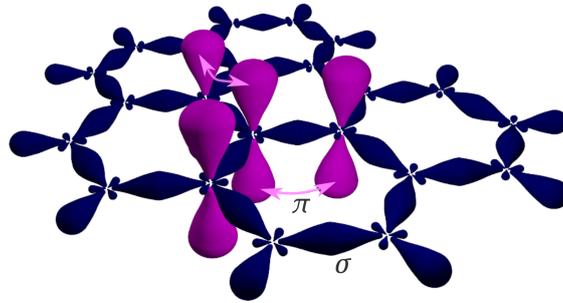


Figura 1.4: In blu, gli orbitali ibridi sp^2 che si sovrappongono tra loro formando legami σ con angoli di 120° . In viola, gli orbitali liberi $2p_z$, che formano legami π .

Per fare ciò, in base alle proprietà del materiale in questione, in particolare, alla natura del legame tra ioni, si caratterizzano due classi di materiale, per le quali si usano due approcci differenti. Nel caso di materiali come i

metalli nelle prime quattro colonne della tavola periodica, gli elettroni di conduzione tenuti insieme dalle forze elettrostatiche del legame metallico sono praticamente privi di interazione sia elettrone-elettrone, sia elettrone-ione e grazie a queste caratteristiche vengono definiti *elettroni liberi* o *quasi-liberi*. Nel caso invece, di materiali come il grafene, dove gli ioni del reticolo cristallino sono poco concentrati, ovvero sono separati da una distanza maggiore del raggio di Bohr ($a_0 = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \simeq 0,53 \text{ \AA}$), gli elettroni risultano fortemente legati agli ioni, da cui il nome *tight-binding*, e le funzioni d'onda degli elettroni risultano concentrate nei pressi dei siti reticolari. In questa situazione si parla di *metodo tight-binding* o *approssimazione di legame forte*.

Per studiare la struttura a bande del grafene in approssimazione di *tight-binding* useremo il *formalismo della seconda quantizzazione* esposto in Appendice B, nel quale le stesse funzioni d'onda vengono sostituite da *operatori ladder*, in particolare operatori di *creazione* e *distruzione*, agenti sugli stati dei sistemi a più corpi, che permettono di manipolare tali stati, rappresentati all'interno dello spazio di Fock.

Si è scelto di usare questo formalismo piuttosto che il formalismo della prima quantizzazione, poiché si risolvono alcune complicazioni quali [6]:

- Considerando ogni stato formato da N particelle identiche, il calcolo di una sovrapposizione tra due stati porterebbe a dover valutare a priori $(N!)^2$ prodotti scalari differenti.
- Per convenienza si vorrebbe usare un formalismo gran-canonic a N variabile, essendo il numero di particelle molto elevato, il che risulta problematico da fare in prima quantizzazione dove N è fissato.
- Intuitivamente risulta complicato immaginarsi l'aggiunta o l'annichilazione di una particella tenendo conto dei numeri quantici complessivi di tutto il sistema.

1.3.1 Metodo tight-binding

Nello sviluppo dell'approssimazione di legame forte, assumiamo che nelle vicinanze di ogni punto del reticolo l'Hamiltoniana completa del reticolo cristallino H possa essere approssimata dall'Hamiltoniana H_{at} di singolo atomo posizionato nel punto del reticolo preso in considerazione. Inoltre all'espressione dell'Hamiltoniana H si aggiunge un termine il quale introduce tutte le correzioni al potenziale atomico necessarie per produrre il potenziale periodico del reticolo di Bravais:

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \Delta\hat{U}(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

Inoltre le funzioni d'onda devono soddisfare il teorema di Bloch, esposto in Appendice A, e quindi si scrivono nella forma:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad \longrightarrow \quad \psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_R e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (1.18)$$

dove k varia tra gli N valori nella prima zona di Brillouin, il pedice n indica il livello energetico nella banda n -esima e ϕ non è necessariamente una funzione d'onda atomica stazionaria. Se il prodotto $\Delta U(r)\psi_n(r)$ è non nullo ma è abbastanza piccolo allora ci aspettiamo che la funzione d'onda $\phi(r)$ sia abbastanza simile a $\psi(r)$, e sia allora nella forma:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

funzioni di questo tipo prendono il nome di *funzioni di Wannier*.

Integrando su tutto \mathbf{r} il prodotto tra l'equazione di Schrödinger $H\psi(r)$ e la funzione d'onda atomica ψ_m^* , si ricava un'espressione, in questo caso riscritta tramite notazione di Dirac, con la quale è possibile determinare i coefficienti b_n e le energie di Bloch $\mathcal{E}(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m)b_m &= -(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m) \sum_n \left(\sum_{R \neq 0} \langle \psi_{m\mathbf{r}} | \psi_{n(\mathbf{r}-\mathbf{R})} \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \right) b_n \\ &+ \sum_n \langle \psi_{m\mathbf{r}} | \Delta U(\mathbf{r}) | \psi_{n\mathbf{r}} \rangle b_n \\ &+ \sum_n \left(\sum_{R \neq 0} \langle \psi_{m\mathbf{r}} | \Delta U(\mathbf{r}) | \psi_{n(\mathbf{r}-\mathbf{R})} \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \right) b_n \end{aligned} \quad (1.20)$$

La differenza tra le energie di Bloch $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ e tra gli autovalori E_m di un atomo è piccola quando non lo è b_m e viceversa, inoltre se preso un qualsiasi livello energetico, ad esempio E_0 , tale per cui le energie di Bloch $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ sono simili alle energie del livello allora:

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \sim E_0 \Rightarrow b_m \sim 0 \text{ a meno che } E_m \sim E_0$$

Dalla (1.20) si possono ricavare i valori dell'energia degli elettroni che non sono più divisi a livelli discreti ma diventano *bande*.

1.3.2 Approssimazione di tight-binding nel grafene

Utilizzando il metodo tight-binding appena visto e il formalismo della seconda quantizzazione, esposto in Appendice B, si può passare al calcolo delle bande energetiche nel caso del grafene.

Inizialmente si vuole passare dalle funzioni di Bloch, utili per risolvere l'equazione di Schrödinger per un potenziale periodico, alle *funzioni di Wannier* che descrivono stati fortemente localizzati che, in approssimazione, rappresentano gli orbitali atomici vicino ai nuclei ma differiscono nelle regioni di sovrapposizione degli orbitali relativi a atomi diversi.

Per effettuare questo passaggio si deve effettuare una trasformazione matematica, tramite *trasformata di Fourier*, da una base di stati di Bloch $|\psi_{\mathbf{k}n}\rangle$ a una base di *stati di Wannier* $|\phi_{\mathbf{R}n}\rangle$:

$$|\phi_{\mathbf{R}n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{\mathbf{k}n}\rangle, \quad (1.21)$$

dove \mathbf{R} denota i punti del reticolo, N_c è il numero di celle unitarie del reticolo e \mathbf{k} variabile in una zona di Brillouin.

Gli stati ottenuti hanno allora tutti la stessa energia di singola particella e sono degeneri tra loro con degenerazione N_c . Ma passando dal caso ideale al caso reale, le interazioni interatomiche non possono essere considerate totalmente trascurabili e tutti gli N_c livelli, idealmente degeneri, risultano separati, dando origine ad una banda energetica.

Se si utilizzano le funzioni di Wannier come base per gli stati di singola particella caratterizzata da un singolo parametro di *hopping*, $-t$, di interazione solo tra atomi primi vicini, ovvero l'energia necessaria per "saltare" da un sito reticolare a quello vicino, per il grafene questa energia è stimata a $t \simeq 2.8eV$, l'Hamiltoniana di singola particella considerando solo gli orbitali $2p_z$:

$$\hat{H}_0 = -t \sum_{\langle \mathbf{R}\mathbf{R}' \rangle \sigma} (c_\sigma^\dagger(\mathbf{R})c_\sigma(\mathbf{R}') + c_\sigma^\dagger(\mathbf{R}')c_\sigma(\mathbf{R})) \quad (1.22)$$

Dove con le parentesi angolari si vuole indicare che le coppie di atomi primi vicini \mathbf{R}, \mathbf{R}' vengono prese solo una volta, per cui il processo di hopping da \mathbf{R} a \mathbf{R}' è equivalente a quello da \mathbf{R}' a \mathbf{R} , mentre con l'indice σ si indica lo spin dell'elettrone ($\sigma = \uparrow, \downarrow$).

Il parametro di hopping t è anche esprimibile come elemento di matrice dell'Hamiltoniana \hat{H}_0 espressa come *operatore a un corpo* (B.12) tramite l'utilizzo delle funzioni di Wannier come base per gli stati di singola particella:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\sigma} t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} c_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}'\sigma}. \quad (1.23)$$

Gli operatori $c_\sigma^\dagger(\mathbf{R})$ ($c_\sigma(\mathbf{R})$) creano (distruggono) un elettrone nell'orbitale $2p_z$ dell'atomo con spin σ , posizionato in \mathbf{R} .

Riprendendo le due espressioni per gli atomi di carbonio in ogni singola cella (1.10), notando che quelli in \mathbf{R}_1 interagiscono solo con gli atomi vicini, ovvero quelli nella medesima cella in posizione \mathbf{R}_2 o quelli nelle due celle precedenti nelle direzioni \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , si introducono allora, degli indici 1 e 2 negli operatori di creazione e distruzione per distinguere gli atomi nella cella unitaria con posizioni \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 e riscriviamo le posizioni degli atomi in funzione di \mathbf{R} e dei vettori traslazione, così facendo diventano $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}$ e $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R} + \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$, mentre gli operatori di creazione diventano:

$$c_\sigma^\dagger(\mathbf{R}) = c_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{R}), \quad c_\sigma^\dagger(\mathbf{R} + (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3) = c_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{R}) \quad (1.24)$$

Il ragionamento è analogo per gli operatori di distruzione.

Cosicché l'Hamiltoniana si può esprimere nella forma:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = -t \sum_{\mathbf{R}\sigma} [& c_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{R})c_{2\sigma}(\mathbf{R}) + c_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{R})c_{2\sigma}(\mathbf{R} - \mathbf{a}_1) + c_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{R})c_{2\sigma}(\mathbf{R} - \mathbf{a}_2) \\ & + c_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{R})c_{1\sigma}(\mathbf{R}) + c_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{R} - \mathbf{a}_1)c_{1\sigma}(\mathbf{R}) + c_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{R} - \mathbf{a}_2)c_{1\sigma}(\mathbf{R})] \end{aligned} \quad (1.25)$$

Si vuole ora tornare, verso la base di stati di Bloch sfruttando l'invarianza dell'Hamiltoniana rispetto a traslazioni di \mathbf{R} del reticolo, tramite una trasformata di Fourier sui siti reticolari:

$$\begin{aligned} c_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k}} e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}), & \tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{R}), \\ c_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k}} e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k}), & \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (1.26)$$

separiamo l'Hamiltoniana in blocchi indipendenti per ogni \mathbf{k} :

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\tilde{c}_{1\sigma}^\dagger(\mathbf{k}), \tilde{c}_{2\sigma}^\dagger(\mathbf{k})) \begin{pmatrix} 0 & -tf(\mathbf{k}) \\ -tf(\mathbf{k})^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{c}_{1\sigma}(\mathbf{k}) \\ \tilde{c}_{2\sigma}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

con

$$f(\mathbf{k}) = 1 + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} = 1 + e^{i2\pi k_1} + e^{i2\pi k_2}.$$

Infine per ottenere la relazione di dispersione si diagonalizzano le matrici 2×2 , ottenendo così gli autovalori per ogni singolo \mathbf{k} :

$$\epsilon_{\mathbf{k}}^{(\pm)} = \pm |t| \sqrt{3 + 2\cos(2\pi k_1) + 2\cos(2\pi k_2) + 2\cos(2\pi(k_1 - k_2))} \quad (1.28)$$

definendo due bande energetiche, ϵ^- di valenza e ϵ^+ di conduzione, le quali si “toccano” in corrispondenza di due punti, ovvero i *punti di Dirac* (Fig.1.5), posizionati proprio sulla superficie di Fermi dove per semplicità si prende $\epsilon_F = 0$.

Considerando che per ogni coppia di atomi di carbonio si hanno due elettroni, uno per atomo, per ogni cella elementare, si avrà una configurazione in cui

la banda inferiore, negativa, è occupata dai due elettroni con spin antiparallelo, risultando quindi piena, mentre quella superiore, positiva, sarà vuota. È interessante notare come la superficie di Fermi, in questa situazione sia ridotta a due soli punti per ogni zona di Brillouin, corrispondenti proprio ai due punti K e K' , inoltre studiando le superfici energetiche nell'intorno dei punti di contatto si notano delle strutture coniche a due falde che prendono il nome di *coni di Dirac*.

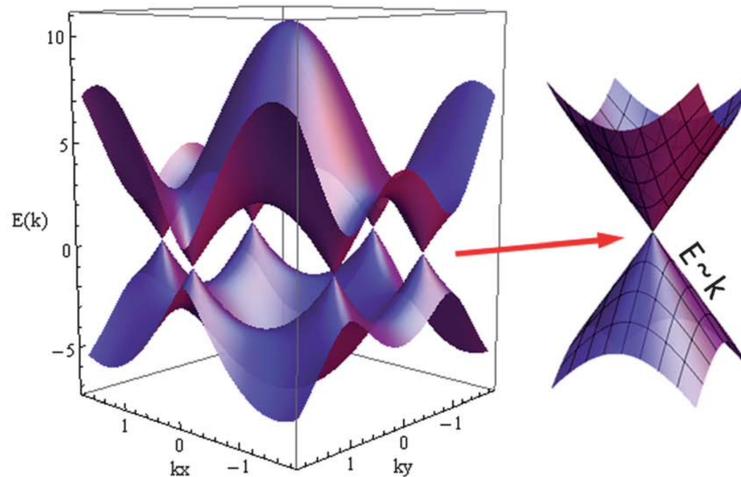


Figura 1.5: Struttura a bande del grafene, bande di conduzione (sopra) e di valenza (sotto) si toccano in corrispondenza dei *punti di Dirac*, andando a formare strutture coniche a due falde, dette *coni di Dirac*.

Immagine adottata da [9].

1.4 Equazione di Dirac

La struttura conica delle bande è la stessa prevista dall'*equazione di Dirac* bidimensionale per fermioni privi di massa, come il neutrino, derivante dall'equazione di Dirac relativistica, alla quale si sostituisce la velocità di Fermi v_F alla velocità del neutrino c , pari alla velocità della luce. In realtà,

nel grafene le particelle nei punti di Dirac non sono prive di massa ma questa risulta trascurabile data la sua struttura cristallina.

Tale Hamiltoniana è definita come:

$$\hat{H}_{K,K'} = \hbar v_F \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{p} = -i\hbar v_F \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \nabla = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & p_1 + ip_2 \\ p_1 - ip_2 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

dove K e K' , in questo caso, prendono il nome di *indici di valle*, indicando le due valli coniche negli intorno dei punti di Dirac K e K' . Con $\hbar\mathbf{p}$ si indica l'operatore bidimensionale quantità di moto, agente nel piano xy :

$$\hbar\mathbf{p} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}\right) \quad (1.30)$$

Gli autovalori dell'energia sono una funzione del solo modulo di \mathbf{p} e non della sua direzione nello spazio bidimensionale:

$$\epsilon_{\mathbf{p}}^{(\pm)} = \pm\hbar v_F |p|. \quad (1.31)$$

La velocità di Fermi indica la velocità approssimativa di un elettrone nell'intorno dei punti di Dirac ed è definita come:

$$v_F = \frac{\sqrt{3}at}{2\hbar} \quad (1.32)$$

con un modulo di circa $10^6 m/s$ [10], valore ~ 300 volte più piccolo della velocità della luce c .

Le componenti del vettore $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ sono le matrici di Pauli che nel caso bidimensionale del grafene sono esprimibili come:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.33)$$

In generale il vettore $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = (\sigma_1, \sigma_2)$ prende il nome di *pseudo-spin*, analogo allo spin dei fermioni, un grado di libertà del grafene, introdotto per descrivere la struttura del reticolo a nido d'ape composta dai due sottoreicoli A e B , i pedici 1 e 2 sono gli stessi pedici che indicizzano gli operatori di creazione e distruzione. Grado di libertà quindi, relativo ai due autovalori

energetici $\epsilon_{\mathbf{k}}^{(\pm)}$, che porta con sé informazioni rispetto alla banda energetica considerata, di conduzione o di valenza.

Il livello di Fermi ϵ_F è situato esattamente tra le due bande, nel punto in cui queste si toccano. Si può pensare, allora, che il livello di Fermi si trovi a metà di una banda semipiena, come nei materiali conduttori, ma anche tra due bande distinte, di cui una piena, come nei materiali isolanti, dove però in questo caso, il gap di energie proibite risulta nullo. Il grafene, infatti, viene definito come un *semiconduttore "gapless"*.

Negli intorno dei punti K e K' , a basse energie, i portatori di carica del grafene soddisfano l'equazione di Dirac, che rimpiazza in modo effettivo l'equazione di Schrödinger, come se gli elettroni in questo contesto siano approssimabili a particelle quantistiche a massa nulla di spin $\frac{1}{2}$, ovvero particelle quantistiche relativistiche. Grazie a queste caratteristiche si definiscono *quasiparticelle*, il termine *quasi* deriva dal fatto che queste non esistono come particelle libere ma nei sistemi a molte particelle interagenti, sono caratterizzate dalle stesse proprietà delle particelle effettive.

Inoltre si ha che il comportamento delle quasiparticelle del grafene, in determinate condizioni, si possa ricondurre a quello degli elettroni o delle lacune: ad energie maggiori di zero se la banda di conduzione non è completamente vuota, gli stati elettronici agiranno come quasiparticelle di carica negativa, comportamento riconducibile a quello degli elettroni, se le energie sono invece, minori di zero e la banda di valenza non è completamente piena allora gli stati vuoti si comporteranno come quasiparticelle di carica positiva, analoghe alle lacune.

Capitolo 2

Grafene deformato

Si introducono ora, gli effetti che le deformazioni, in particolare extra-planari, inducono nel grafene. Le deformazioni che si trovano naturalmente sulla superficie del grafene, sono necessarie per stabilizzare il sistema, poiché un sistema bidimensionale idealmente piatto, risulterebbe instabile. Oltre le alterazioni che si formano naturalmente sulla superficie, queste possono anche essere indotte, per fare ciò, esistono due approcci differenti.

Approccio basato sul substrato

A questa classe appartengono tutte quelle alterazioni della superficie indotte dal substrato stesso. Uno dei metodi appartenente a questo approccio, ad esempio, consiste nella fabbricazione tramite dielettrici di una struttura con una forma ben definita (cilindri, coni...), sulla quale viene poi depositato uno strato di grafene che si adatterà alla forma sottostante, la geometria della deformazione può essere modificata tramite variazioni nella forma, nelle dimensioni o nella densità delle strutture sottostanti [11].

Un altro metodo basato sul substrato consiste nello sfruttare i coefficienti di dilatazione termica, essendo quello del grafene negativo, in controtendenza rispetto alla maggior parte dei substrati, come ad esempio il rame. Il grafene tenderà a comprimersi quando sottoposto ad alte temperature e a dilatarsi se sottoposto a basse temperature. Posizionando quindi, grafene e substrato

to a contatto e riscaldando (raffreddando) il sistema, il grafene tenderà a comprimersi (dilatarsi) mentre il substrato si dilaterà (comprimerà). Queste due forze con versi opposti, unite al rilassamento della membrana, portano al formarsi di pieghe extraplanari [12].

Approccio meccanico

Il secondo approccio consiste nel creare meccanicamente le deformazioni, il metodo più semplice consiste nel sollevare la membrana con la punta di un *microscopio a scansione a tunnel (STM)*, portando così alla formazione di una “bolla” causata dall’attrazione elettrostatica tra il grafene e la punta, ma nonostante sia possibile modificare la posizione della deformazione semplicemente spostando la punta, risulta complicato controllarne le dimensioni e la forma [13].

Un altro approccio meccanico consiste nel posizionare il grafene su un substrato elastico, applicando in seguito delle forze esterne compressive o estensive sul substrato, queste creeranno modifiche nella superficie del grafene [10]. Un altro metodo consiste nel modificare il substrato affinché in esso compaiano delle piccole buche che verranno poi riempite di gas, una volta depositato lo strato di grafene, si aumenterà la pressione del gas così da “gonfiare” il grafene soprastante [14].

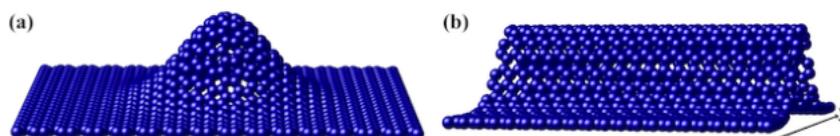


Figura 2.1: Geometrie più comuni nelle deformazioni. a) *bump geometry*: a simmetria circolare b) *fold geometry*: estesa lungo una direzione.

Tendenzialmente le deformazioni extraplanari più comuni sono caratterizzate due geometrie principali, a bolla o *bump geometry* (Fig.2.1a), caratterizzata da una forma approssimativamente circolare e completamente localizzata

nel piano e l'altra a piega o *fold geometry* (Fig.2.1b), con una geometria estesa lungo una sola direzione. Successivamente ci si concentrerà maggiormente su queste due geometrie.

Questi due tipi di deformazioni extraplanari possono essere ben descritte matematicamente da delle distribuzioni gaussiane:

$$h(\mathbf{r}) = \begin{cases} h_0 e^{-\mathbf{r}^2/b^2} & \text{Bump} \\ h_0 e^{-y^2/b^2} & \text{Fold} \end{cases} \quad (2.1)$$

dove con b si indica la larghezza caratteristica della deformazione e con h_0 la sua altezza.

Nel modello a seguire, si terrà conto solamente delle deformazioni extraplanari trascurando gli effetti delle deformazioni planari, in accordo con le osservazioni sperimentali [10], in quanto a fronte del rilassamento della membrana, le posizioni finali degli atomi solitamente, mostrano variazioni planari relativamente minori e quindi trascurabili.

2.1 Potenziali dovuti a deformazioni

Una prima conseguenza delle deformazioni, si può notare nella variazione della distanza tra i due atomi di carbonio appartenenti alla stessa cella unitaria, questo porta alla variazione nei tre vettori primi vicini $\boldsymbol{\delta}_n$, con $n = 1, 2, 3$, scrivibile come:

$$|\boldsymbol{\delta}'_n| \approx a + \frac{1}{a} \boldsymbol{\delta}_n \cdot \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\delta}_n \quad (2.2)$$

dove ϵ_{ij} indica il *tensore infinitesimo di deformazione*, definito come:

$$\epsilon_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial h}{\partial x_j} \frac{\partial h}{\partial x_i} \right) \quad (2.3)$$

dove con u_{ij} si indicano i campi di deformazione planari mentre con h quelli extraplanari, inoltre si anticipa che le componenti del tensore di deformazione nella forma ϵ_{ii} indicano le componenti *diagonali* del tensore che forniscono la variazione relativa di lunghezza di un segmento allineato lungo un asse

coordinato, mentre le componenti ϵ_{ij} con ($i \neq j$) sono dette componenti di *taglio*, ovvero deformazioni che agiscono fuori dalla diagonale.

La variazione del modulo dei vettori primi vicini, causa una modifica nella dinamica degli elettroni che si riflette in una conseguente variazione esponenziale del parametro di hopping t , ovvero l'elemento di matrice del termine a un corpo esposto nell'Eq.1.23, descritta da:

$$t_n = te^{-\beta\left(\frac{|\delta'_n|}{a}-1\right)} \quad (2.4)$$

dove $\beta \approx 3$ [10].

Queste modifiche del parametro di hopping si riflettono all'interno dell'equazione di Dirac (1.29), tramite l'introduzione di un *potenziale pseudo-vettore* bidimensionale \mathbf{A} definito come:

$$\mathbf{A} = (A_x, A_y) = -\frac{\hbar\beta}{2ae}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}, -2\epsilon_{xy}) \quad (2.5)$$

dove con e indichiamo la carica dell'elettrone.

Inserendo il contributo del potenziale pseudo-vettore all'interno dell'equazione di Dirac, otteniamo:

$$\hat{H}_\tau = \hbar v_F \hat{\sigma} \cdot (\mathbf{p} + \tau e \mathbf{A}) \quad (2.6)$$

dove ($\tau = \pm$), indica rispettivamente le due valli K e K' . Si ricorda che il potenziale vettore \mathbf{A} ha, per definizione, associato un campo magnetico definito come $\mathbf{B}_\tau = \nabla \times (\tau \mathbf{A})$, si noti che questo campo magnetico e il potenziale vettore hanno segni opposti nelle due valli, grazie alla presenza di τ , di conseguenza B_τ nel suo complesso, ovvero considerando gli effetti su entrambe le valli $\tau = \pm$, non rompe la *simmetria di inversione temporale*, ovvero l'invarianza delle leggi fisiche rispetto all'inversione del segno del tempo, come farebbe un vero e proprio campo magnetico, per questa differenza il campo magnetico \mathbf{B}_τ indotto dalla deformazione viene definito come *campo pseudo-magnetico* e \mathbf{A} come *potenziale pseudo-vettore*.

Se la deformazione contiene anche delle componenti diagonali, queste si riflettono nell'equazione di Dirac tramite l'introduzione di un *potenziale scalare*

Φ , definito come:

$$\Phi(\mathbf{r}) = g_s \Delta(\mathbf{r}) = g_s (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \quad (2.7)$$

indipendente dagli indici di valle K e K' , ma dipendente dalle componenti diagonali del tensore infinitesimo di deformazione, che porta a una contrazione o dilatazione locale $\Delta(\mathbf{r})$, è quindi originato dalle variazioni di area che portano a variazioni di densità di carica. Per quanto riguarda il valore della costante di accoppiamento g_s , chiamata *potenziale di deformazione*, è ancora dibattuto, il valore della costante oscilla tra $g_s \approx 3eV$ [15] e $g_s \approx 16eV$ [16]. Per capirne meglio l'origine possiamo introdurre il seguente ragionamento [16]: in presenza di una deformazione, l'area subirà una variazione da $S \rightarrow S(1 + \delta S(\mathbf{r}))$, di conseguenza la densità di carica elettronica varierà da $n_0 \rightarrow n_0(1 - \Delta(\mathbf{r}))$. Definendo la densità degli stati nel livello di Fermi come $D(\epsilon_F)$, allora l'energia potenziale $\delta\epsilon(\mathbf{r})$ corrispondente alla variazione di densità deve soddisfare: $\delta\epsilon(\mathbf{r})D(\epsilon_F) = n_0\Delta(\mathbf{r})$ ma generalmente n_0 è esprimibile come il prodotto tra $D(\epsilon_F)E$ e così si ottiene:

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}) = E\Delta(\mathbf{r}) = E(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}). \quad (2.8)$$

Sostituendo E con g_s e $\delta\epsilon(\mathbf{r})$ con $\Phi(\mathbf{r})$ si riottiene l'equazione (2.7).

Invece, per capirne meglio le conseguenze, si può prendere l'equazione agli autovalori relativa al potenziale scalare: $v_F \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{p} \Psi = (E - \Phi) \Psi$, dalla quale si può notare che l'effetto del potenziale scalare è quello di "shiftare" il valore dell'energia come segue: $E \rightarrow E - \Phi$ (Fig.2.2), se non ci fosse il potenziale scalare, il numero di stati nei livelli $\pm E$ sarebbe lo stesso, risultando una quantità di stati simmetrica tra le due bande (Fig.2.2 a sinistra), ma grazie alla presenza di Φ l'energia all'interno dei coni varia e il numero di stati in $\pm E$ non è più equivalente, portando a ciò che viene definita *asimmetria buca-particella* (Fig.2.2 a destra).

Aggiornando l'equazione di Dirac (2.6), aggiungendo anche il potenziale scalare Φ si ottiene:

$$\hat{H}_\tau = \hbar v_F \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\mathbf{p} + \tau e \mathbf{A}) + \Phi(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

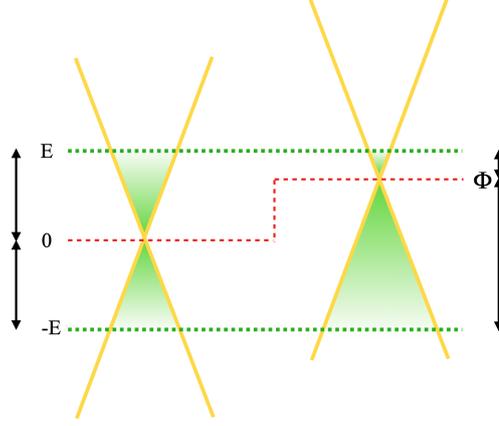


Figura 2.2: Rappresentazione schematica dell'effetto del potenziale scalare Φ (linea rossa tratteggiata). A sinistra il cono di Dirac imperturbato, centrato con il livello di energia pari a $E = 0$. A destra lo stesso cono a seguito di una perturbazione che lo ha elevato di una quantità di energia Φ , risultando asimmetrico rispetto al livello di energia $E = 0$.

Riprendendo le due espressioni in (2.1), si possono definire potenziale pseudo-vettore e potenziale scalare per quanto riguarda le deformazioni di tipo *bump*:

$$\begin{aligned}\mathbf{A}(\mathbf{r}) &= -\frac{g_v\eta^2}{ev_F}g\left(\frac{\mathbf{r}}{b}\right)(\cos 2\theta, -\sin 2\theta) \\ \Phi(\mathbf{r}) &= g_s\eta^2g\left(\frac{\mathbf{r}}{b}\right)\end{aligned}\quad (2.10)$$

dove $g_v = \frac{\hbar\beta v_F}{2a}$, $\eta = \frac{h_0}{b}$ è il rapporto tra altezza e larghezza della deformazione, θ è l'angolo polare misurato rispetto alla direzione di *zig-zag* e infine $g(z) = 2z^2e^{-2z^2}$.

Analogamente per le deformazioni di tipo *fold*:

$$\begin{aligned}\mathbf{A}(\mathbf{r}) &= -\frac{g_v\eta^2}{ev_F}g\left(\frac{\mathbf{y}}{b}\right)(1, 0) \\ \Phi(\mathbf{r}) &= g_s\eta^2g\left(\frac{\mathbf{y}}{b}\right).\end{aligned}\quad (2.11)$$

Quanto detto fin'ora si può verificare tramite Fig.2.3, dove sono descritti il comportamento del campo pseudo-magnetico \mathbf{B} e il comportamento del po-

tenziale scalare Φ per entrambe le geometrie nella valle K , il comportamento nella valle K' è ottenibile invertendo il segno del campo pseudo-magnetico. In Fig.2.3(a) è descritto il comportamento di \mathbf{B}_K indotto da una deformazione di tipo *bump*, si può notare una distribuzione a “fiore”, con simmetria sferica, dove le regioni positive e negative sono alternate, in Fig.2.3(b) a indurre il campo magnetico è una deformazione di tipo *fold*, con una distribuzione estesa e un comportamento ondulatorio dove si alternano regioni positive e negative nella direzione verticale \mathbf{y} . Passando al comportamento del potenziale scalare invece, in Fig.2.3(c) per la deformazione *bump*, si ha una distribuzione isotropa toroidale a simmetria sferica, mentre in Fig.2.3(d) per la deformazione di tipo *fold*, si ha una struttura a doppia barriera in direzione \mathbf{y} .

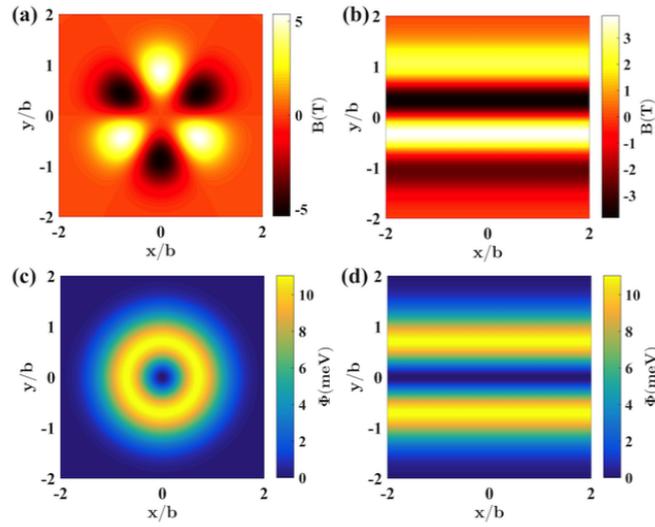


Figura 2.3: Campo pseudo-magnetico e potenziale scalare nella valle K indotti dalla deformazione. a) Campo pseudo-magnetico per la *bump geometry*. b) Campo pseudo-magnetico per la *fold geometry*. c) Potenziale scalare per la *bump geometry*. d) Potenziale scalare per la *fold geometry*. I parametri usati sono: $\eta = 0.1$ e $b = 15nm$.

Immagine adottata da [10].

Capitolo 3

Conseguenze delle deformazioni nel grafene

3.1 Effetti della deformazione sulla distribuzione di carica

In questa sezione si vedranno i principali effetti che le deformazioni e quindi il campo pseudo-magnetico e il potenziale scalare inducono sulla distribuzione di carica, ovvero manipolando il grado di libertà di pseudo-spin e di conseguenza, ottenendo un accumulo di carica nei sottoreticoli, ossia il *confinamento* di particelle, utile per costruire dispositivi elettronici a base di grafene.

È noto che per *effetto Zeeman*, un campo magnetico \mathbf{B} e lo spin di un elettrone, soggetto al campo, tendono ad accoppiarsi, ovvero lo spin dell'elettrone tende ad allinearsi al campo affinché si minimizzi l'energia.

Nel caso del grafene, però, $\hat{\sigma}$ rappresenta lo pseudo-spin e nell'Hamiltoniana appare accoppiato al campo pseudo-magnetico tramite quindi, un termine che si definisce di *pseudo-Zeeman*, la polarizzazione dello pseudo-spin porta alla rottura della simmetria del sottoreticolo che si manifesta nella *densità locale degli stati (LDOS)*, con conseguente possibilità di distinguere i due atomi identici di carbonio all'interno di ogni cella.

Se si prende l'equazione di Schrödinger relativa all'Hamiltoniana (2.6):

$v_F \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\mathbf{p} + \tau e \mathbf{A}) \Psi_\tau = E \Psi_\tau$ elevandola al quadrato si ottiene l'equazione di Pauli:

$$v_F^2 [(\mathbf{p} + \tau e \mathbf{A})^2 + \tau \hbar e \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B}] \Psi_\tau = E^2 \Psi_\tau \quad (3.1)$$

La precedente equazione esplicita il termine di pseudo-Zeeman $\tau \hbar e \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B}$, nonostante quest'ultimo abbia segno opposto tra le due valli, il suo effetto sulla carica non si annulla tra di esse. Poiché la stessa componente dello pseudo-spin in ognuna delle due valli rappresenta l'occupazione del sottoreticolo, allora lo stato di energia minore si raggiunge quando pseudo-spin e campo pseudo-magnetico sono antiparalleli in ciascuna delle due valli. Questo porta a uno squilibrio di carica, tra i due sottoreticoli che si manifesta tramite la rottura della simmetria del sottoreticolo.

Se invece, si usasse un campo magnetico “reale” nell'equazione di Dirac, si avrebbe sempre un termine di pseudo-Zeeman che però, allineerebbe lo pseudo-spin nella stessa direzione in ognuna delle due valli, questo porterebbe ad avere un contributo totale nullo. La rottura della simmetria del sottoreticolo conferma quindi la profonda differenza tra un campo magnetico “reale” e un campo pseudo-magnetico.

Per verificare la rottura della simmetria del sottoreticolo, si può studiare la variazione di densità locale degli stati nella zona deformata in regime di piccole deformazioni così da poter utilizzare l'approssimazione di Born ^[1]. Le variazioni nella LDOS portano ad avere segni opposti nei due sottoreticoli A e B , infatti si ha $\Delta \rho_{K,A}^v = -\Delta \rho_{K,B}^v$, dove i pedici indicano la valle K e il sottoreticolo, mentre l'apice indica il carattere vettoriale del potenziale.

Come si può vedere in Fig.3.1, dove è rappresentata la densità degli stati $\Delta \rho_{K,A}^v$ normalizzata rispetto alla densità ideale ρ_0 del grafene puro, per deformazioni di tipo *bump* (Fig.3.1a) e deformazioni di tipo *fold* (Fig.3.1b), le

¹Approssimazione di Born: In teoria dello scattering e in meccanica quantistica consiste nel considerare, invece del campo totale, solamente il campo incidente come campo guida per ogni punto dove agisce il potenziale dispersivo. Si tratta di un metodo perturbativo applicabile quando il campo di scattering è piccolo comparato al campo incidente all'interno della regione di dispersione.

due distribuzioni della densità degli stati sono facilmente riconducibili alle distribuzioni dovute al campo pseudo-magnetico viste in Fig.2.3, dimostrando che la variazione di densità locale degli stati è originata dall'effetto di pseudo-Zeeman.

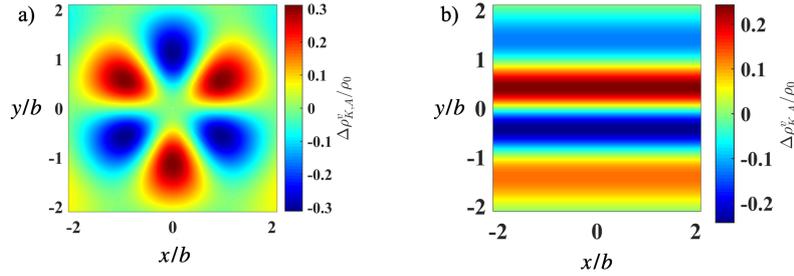


Figura 3.1: Variazione della densità locale degli stati (LDOS) nella valle K per il sottoreticolo A. a) $\Delta\rho_{K,A}^v$ dovuta a deformazione di tipo *bump*. b) $\Delta\rho_{K,A}^v$ dovuta a deformazione di tipo *fold*.

Immagine adottata da [17].

La redistribuzione delle cariche dovuta alla rottura della simmetria del sottoreticolo, risulta fortemente dipendente dal campo pseudo-magnetico sottostante, può essere sfruttata per determinare il campo di deformazione dovuto a sforzi differenti. O viceversa, si può utilizzare il campo pseudo-magnetico per modificare lo pseudo-spin affinché si ottenga un passaggio di carica da un sottoreticolo all'altro all'interno della zona deformata, causando un accumulo di carica in uno dei due, ottenendo così, effetti di confinamento, anche se la mancanza nel grafene di un *gap* energetico tra le due bande e il *paradosso di Klein* [2] sembrano ostacolare il confinamento di particelle.

²Paradosso di Klein: Effetto di *tunneling* per elettroni che si comportano come ultra-relativistici nel grafene, per i quali una barriera di potenziale, che schermerebbe dei “classici” portatori di carica, risulta totalmente trasparente e viene attraversata da questi. Tuttavia risulta che il campo pseudo-magnetico e determinate variazioni della barriera di potenziale, rompendo la simmetria del sottoreticolo, fanno sì che il coefficiente di trasmissione, diretto responsabile dell'effetto di *tunneling*, risulti dipendente dall'indice di valle, potendo così manipolarlo ottenendo il confinamento desiderato.

3.1.1 Confinamento

Il confinamento dei portatori di carica nel grafene, come si è visto, risulta problematico a causa degli elettroni che si comportano come fermioni di Dirac privi di massa. In questo capitolo si affronta l'effetto di confinamento originato dai potenziali pseudo-vettoriali nel grafene deformato. Si useranno solo deformazioni estese, ovvero con geometrie di tipo *fold*, che come si vedrà nella sezione successiva, risulta una geometria più versatile. Inoltre nelle discussioni seguenti si trascura l'effetto del potenziale scalare poiché la sua maggiore conseguenza è quella di rompere la simmetria buca-particella.

In Fig.3.2(a) è mostrata la struttura a bande del grafene sotto una deformazione di tipo *fold* in regime di basse energie, ovvero la relazione di dispersione intorno ai punti di Dirac lungo la direzione di *zig-zag*, mentre in Fig.3.2(b,c) si possono apprezzare le distribuzioni di probabilità per gli stati a energia $E = 0.15eV$ rispettivamente per k_1 e k_2 (valle K) e per k_3 e k_4 (valle K'), si noti come in generale le distribuzioni di probabilità nei due sottoreticoli A e B siano diverse, come descritto dalla rottura della simmetria del sottoreticolo. Anche se la distribuzione di probabilità non svanisce completamente in prossimità dei bordi a causa del contributo degli stati in quella zona, le conseguenze di questo effetto risultano trascurabili, infatti la maggior parte della funzione d'onda è localizzata in prossimità della piega, indicando così che è possibile effettuare un confinamento di particelle nel grafene, in seguito ad una deformazione.

L'aspetto più interessante degli stati confinati è che le funzioni d'onda sono localizzate nella regione dove è presente il potenziale, per descrivere questo effetto si vuole richiamare l'Eq.2.11, dove il potenziale pseudo-vettore per una deformazione di tipo *fold*, crea una struttura a doppia barriera dovuta alla funzione $g(y/b)$, approssimabile in generale con una geometria a doppia barriera quadrata. Nel caso sviluppato di seguito si può portare un'ulteriore approssimazione e considerare un modello a singola barriera quadrata: $\mathbf{A} = (A_x = \text{cost}, A_y = 0)$ nella regione $0 \leq y \leq b$. Una particella libera con un vettore d'onda \mathbf{k} e energia $E = \hbar v_F |\mathbf{k}|$, ha componenti del momento della

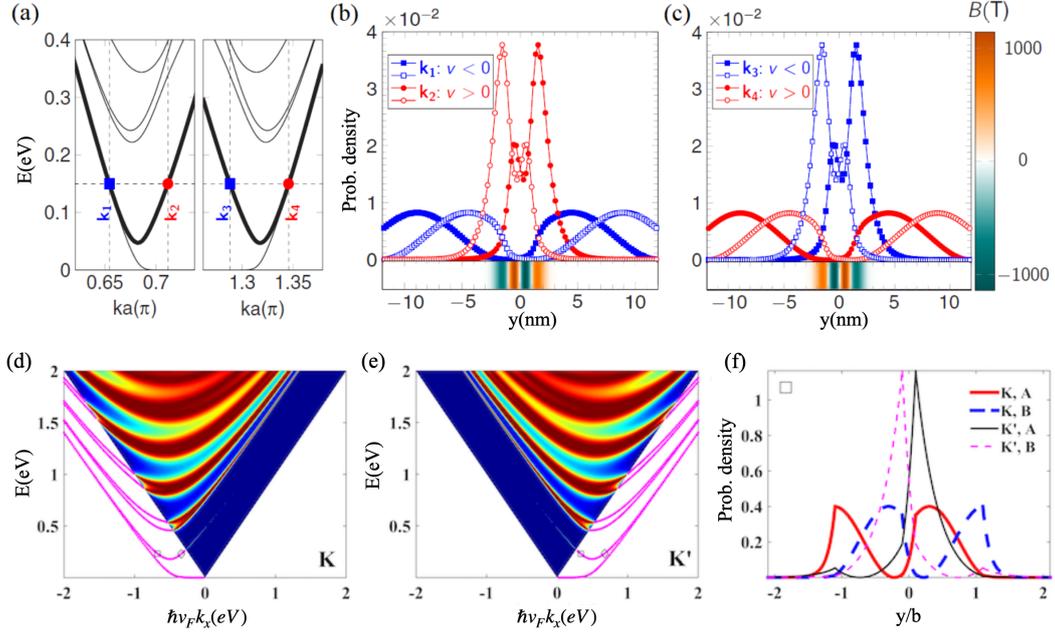


Figura 3.2: (a) Struttura a bande in regime di basse energie per una deformazione di tipo *fold*, rispettivamente a sinistra per la valle K (k_1 e k_2) e a destra per la valle K' (k_3 e k_4). (b,c) Densità di probabilità per gli stati ad energia $E = 0.15eV$.

Con il blu (rosso) si indicano gli stati k_1 e k_3 (k_2 e k_4) dotati di velocità di gruppo negativa (positiva), mentre i simboli pieni (vuoti) indicano il sottoreticolo A (B). La scala colorata indica il modulo del campo pseudo-magnetico. (d,e) Dispersione degli stati confinati separatamente per le due valli K e K' in presenza di una doppia barriera di potenziale pseudo-vettore. Le curve magenta rappresentano i luoghi dei punti per gli stati confinati in \mathbf{y} . (f) Densità di probabilità degli stati nelle due valli e nei due sottoreticoli calcolate nei punti indicati dal quadrato nelle immagini (d,e).

L'altezza della barriera è data da: $|v_F A_x| = 0.64eV$, mentre la larghezza della barriera è data da: $b = 5nm$.

Immagini adottate da [10].

quantità di moto k_x e k_y , legate dalla relazione $k_y = \sqrt{k^2 - k_x^2}$. Gli stati corrispondenti a $|k_x| \leq \mathbf{k}$, ovvero le regioni relative ai coni di Dirac, hanno funzioni d'onda estese in tutto lo spazio e gli elettroni associati a questi stati hanno una probabilità di trasmissione finita. Si noti anche che, nel caso in cui valga $|k_x| > \mathbf{k}$, l'argomento della radice diventa negativo e k_y non può che assumere un valore immaginario, allora le funzioni d'onda decadono esponenzialmente al di fuori della barriera, localizzandosi nella regione dove è presente il potenziale, creando così effetti di confinamento per gli stati confinati solamente lungo la direzione \mathbf{y} , mentre questi possono muoversi liberamente lungo \mathbf{x} . Per vedere esplicitamente quanto detto, si può definire $\kappa = \sqrt{k_x^2 - k^2}$ per $|k_x| > \mathbf{k}$, così che valga $k_y = i\kappa$. Si possono ora definire le tre funzioni d'onda nelle tre regioni indicate in Fig.3.3(a):

$$\begin{aligned} \Psi^{(1)} &= C_1 \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{k_x + \kappa}{k} \end{pmatrix} e^{ik_x x} e^{\kappa y}, & \Psi^{(3)} &= C_3 \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{k_x - \kappa}{k} \end{pmatrix} e^{ik_x x} e^{-\kappa y} \\ \Psi^{(2)} &= C_2 \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{q_x + iq_y}{k} \end{pmatrix} e^{iq_y y} e^{ik_x x} + C_2' \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{q_x - iq_y}{k} \end{pmatrix} e^{-iq_y y} e^{ik_x x} \end{aligned} \quad (3.2)$$

dove C_1, C_2, C_2', C_3 sono le costanti di normalizzazione, ($q_x = k_x \pm eA_x$, q_y) sono le componenti del vettore d'onda nella barriera di potenziale che indicano il vettore d'onda dopo lo *shifting* del cono dovuto al potenziale pseudo-vettore e i segni \pm corrispondono alle due valli K e K' , entrambi i due stati sono confinati nella direzione \mathbf{y} e liberi di muoversi in \mathbf{x} .

Si noti che anche nel caso della doppia barriera di potenziale esistono funzioni d'onda simili che descrivono il comportamento delle particelle.

Come conseguenza del fatto che gli stati confinati hanno $|k_x| > \mathbf{k}$, le bande discrete esistono solo all'esterno dei coni di Dirac. La linea nera, corrispondente al cono di Dirac traslato definita da $q_y = 0$ all'interno della barriera di potenziale (Fig.3.3b), divide gli stati confinati in due gruppi in base al carattere reale o immaginario di q_y , nella regione a energie più basse, vicino ai punti di Dirac, q_y è immaginario, di conseguenza la funzione d'onda corrispondente ha una dipendenza esponenziale che indica la localizzazione degli stati confinati vicino ai due bordi della barriera. Mentre nella regione ad alte

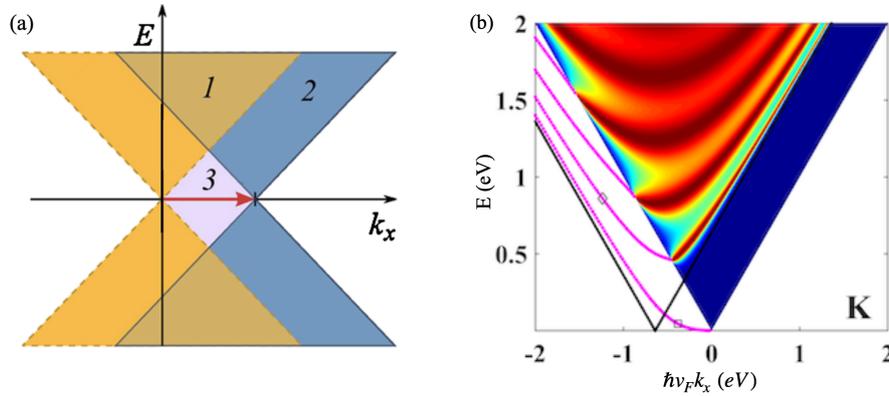


Figura 3.3: (a) Cono di Dirac traslato, con indicate le regioni 1, 2 e 3 su cui si presentano le funzioni d'onda. (b) Dispersione degli stati confinati (curve magenta) in funzione dell'energia E e $\hbar v_F k_x$ per la valle K (la figura per la valle K' è analoga ma specchiata rispetto allo zero dell'asse x), in presenza di una barriera di potenziale pseudo-vettore.

Immagine (a) adottata da [18], immagine (b) adottata da [10].

energie, lontano dai punti di Dirac, q_y è reale, questo porta la funzione d'onda nella barriera ad essere estesa e ad avere una dipendenza trigonometrica, che porta ad un profilo oscillatorio riconducibile a quello di funzioni sinusoidali. In Fig.3.2(d,e) si ha il confronto nel caso di una doppia barriera quadrata che mostra la dispersione degli stati confinati separatamente per ognuna delle due valli, grazie alla presenza della seconda barriera le bande di stati confinati si dividono in coppie ai confini dei coni di Dirac e si riuniscono per alte energie e grandi $|k_x|$. Si noti anche come, la dispersione alle basse energie in Fig.3.2(d,e) sia molto simile alla Fig.3.2(a). La Fig.3.2(f) indica la relativa densità di probabilità per le due valli K e K' e per i due sottoreticoli A e B . I triangoli blu scuro sullo sfondo in Fig.3.2(d,e) e in Fig.3.3(b) rappresentano i coni di Dirac "originali".

Quanto detto fin'ora è in buon accordo con le recenti osservazioni sperimentali, ad esempio tramite correnti a basse energie introdotte nella direzione perpendicolare alla piega si è riuscito ad ottenere il confinamento di singoli elettroni [19].

3.2 Effetti della deformazione sul trasporto di carica

È noto che la corrente incidente è composta da una quantità uguale di portatori di carica provenienti da entrambe le valli K e K' , ma poiché la deformazione induce un campo pseudo-magnetico di segno opposto nelle due valli, si prevede che le correnti polarizzate di valle si possano ottenere facendo passare la corrente attraverso una deformazione, cosicché i portatori di carica delle due diverse valli subiscano traiettorie distinte.

In questa sezione si analizzano quindi, le proprietà di trasporto di carica dovute alle deformazioni del grafene, in termini di *polarizzazione di valle* risultante dalle correnti incidenti nella regione deformata. Verranno distinti i due casi di geometrie delle deformazioni affrontati in precedenza.

3.2.1 *Bump geometry*

Per studiare l'effetto di una deformazione con una geometria di tipo *bump* si userà la teoria dello scattering con un formalismo continuo. Per valutare l'efficienza di questa geometria nella produzione di correnti polarizzate a valle e valutare le condizioni per la sua rilevazione, si descrivono in dettaglio i suoi effetti di diffusione su una corrente di elettroni composta da stati di entrambe le valli. In questo caso si hanno due risultati principali: il primo è che la corrente nell'intorno della bolla può essere amplificata ed esiste una polarizzazione di valle che dipende dalla direzione angolare. Il secondo invece, è che la polarizzazione di valle deriva dal campo pseudo-magnetico ed è fortemente dipendente dalla direzione incidente.

Inizialmente si considera il solo campo pseudo-magnetico, dove si può dimostrare che gli elettroni provenienti dalle due valli hanno una sezione d'urto di diffusione differente al secondo ordine dell'approssimazione di Born:

$$\sigma^{(2),\tau} = \frac{k}{2\pi\hbar^2v_F^2} |\tau A_{k,k'} + (AGA)_{k,k'}|^2 \approx \sigma^{(1)} + \tau \frac{1}{2} \Delta, \quad (3.3)$$

dove gli apici tra parentesi indicano l'ordine dell'approssimazione, i pedici \mathbf{k} e \mathbf{k}' indicano la funzione d'onda uscente e entrante, G è la funzione di Green ritardata e in modulo è indicato il fattore di forma. Inoltre si ha che la differenza tra la sezione differenziale delle due valli è:

$$\Delta = \sigma^{(2),+} - \sigma^{(2),-} = \frac{2k}{\pi \hbar^2 v_F^2} \text{Re}[A_{k,k'} \cdot (AGA)_{k,k'}]. \quad (3.4)$$

Studiando sperimentalmente la sezione d'urto differenziale con diverse direzioni incidenti e in regime di alte ($\sim 300\text{meV}$) o di basse energie ($\sim 20\text{meV}$) si è notato che variando opportunamente la direzione incidente si può modificare l'ampiezza della polarizzazione.

Per poter quantificare il grado di polarizzazione di valle si definisce il *coefficiente di polarizzazione* P come:

$$P = \frac{\sigma^{(2),+} - \sigma^{(2),-}}{\sigma^{(2),+} + \sigma^{(2),-}} \approx \frac{\Delta}{2\sigma^{(1)}}. \quad (3.5)$$

Da quest'ultima si deduce che, una maggior polarizzazione può essere ottenuta tramite una maggior deformazione, affinché si ottenga un buon filtro di valle è necessario che il prodotto σP sia grande, così da avere sia una buona polarizzazione, sia un buon segnale misurabile.

Tuttavia, sperimentalmente, in regime di basse energie si ottengono alti valori di polarizzazione in ampie regioni angolari ma una piccola sezione d'urto differenziale, dovuta a una debole diffusione, che rende il prodotto σP piccolo. Mentre in regime di alte energie la sezione d'urto differenziale raggiunge valori significativi, ma la diffusione è confinata in regioni angolari ristrette, imponendo serie difficoltà per la rivelazione di una corrente diffusa, poiché la corrente incidente non polarizzata rischia di "sovrastare" le correnti debolmente polarizzate.

Si immagini ora di aggiungere alla trattazione anche il potenziale scalare, trascurato fino ad ora. Grazie alla sua natura indipendente dalle valli, il potenziale scalare, da solo, non dà origine a correnti polarizzate di valle, ma se accoppiato con il potenziale pseudo-vettore τA , si ottiene un potenziale totale di diffusione pari a $\Phi + \tau A$, differente nelle due valli grazie alla variazione di segno di A .

I risultati per uno scattering simile a questo, ovvero al primo ordine dell'approssimazione di Born e che includano sia il potenziale pseudo-vettore sia quello scalare sia l'effetto combinato tra i due, sono esposti in Fig.3.4, dove Fig.3.4(a) mostra il confronto tra l'effetto del potenziale pseudo-vettore e quello del potenziale scalare in regime di basse energie, Fig.3.4(b) mostra gli stessi risultati ma in regime di alte energie. Le Fig.3.4(c,d) mostrano rispettivamente il regime di basse e di alte energie per il potenziale totale di scattering $\Phi + \tau A$ nelle due valli K e K' , Infine la Fig.3.4(e), che descrive polarizzazione P e σP nelle due valli in regime di basse energie, evidenzia come si possano ottenere grandi valori di polarizzazione in ampie regioni angolari, mentre Fig.3.4(f) analoga, ma in regime di alte energie, si ottengono dei picchi in regioni angolari molto ristrette.

Essendo la sezione d'urto differenziale dipendente dal quadrato del fattore di forma, è chiaro che le due valli mostreranno un comportamento diverso già al primo ordine dell'approssimazione di Born. Sperimentalmente, in regime di bassa energia si ottiene una sezione d'urto differenziale dovuta al potenziale scalare, molto maggiore rispetto a quella ottenuta da quello pseudo-vettoriale, mentre in regime di alte energie le sezioni d'urto ottenute hanno valori simili. Il sistema mostra ancora la capacità di filtrare rispetto alla valle anche se con dettagli diversi rispetto ai risultati derivanti dal solo potenziale pseudo-vettoriale.

L'uso di una deformazione di tipo *bump* porta con sé alcuni svantaggi per realizzare una polarizzazione di valle nel grafene, come la forte sensibilità all'energia incidente nell'efficienza della polarizzazione di valle, infatti gli effetti maggiori sono stati ottenuti sperimentalmente usando l'energia di risonanza, ovvero quel valore di energia per il quale in presenza di una deformazione, viene a formarsi un picco nella densità degli stati, ma anche solo spostandosi di poco dal valore di tale energia, l'efficienza della polarizzazione crolla, tale energia risulta però molto difficile da ottenere, essendo collegata ai parametri geometrici della deformazione.

O ad esempio, come la struttura fortemente localizzata consenta correnti non

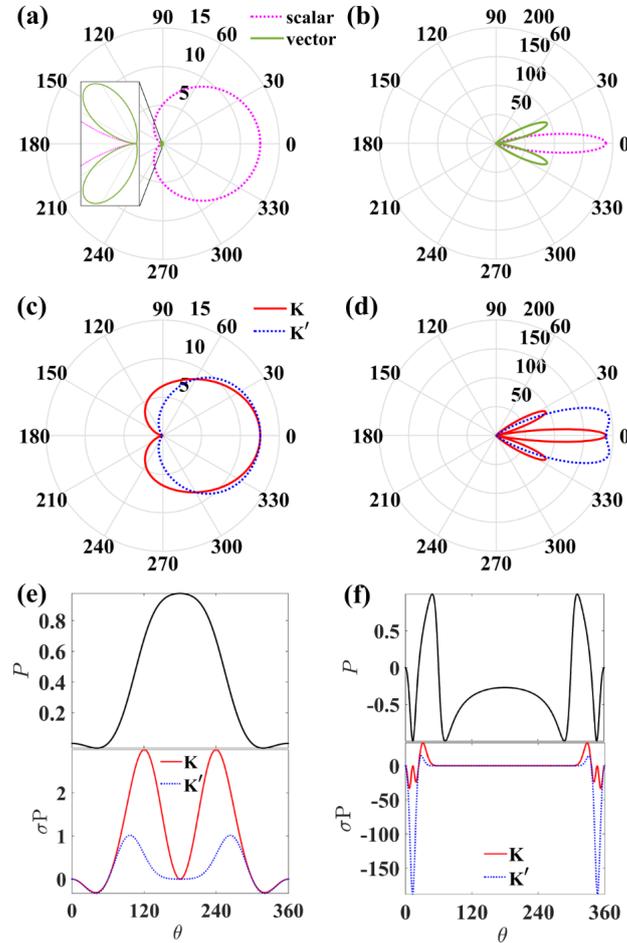


Figura 3.4: a,b,c,d) Distribuzione polare della sezione d'urto differenziale in \AA (i valori sono indicati in obliquo vicino alle circonferenze concentriche), con un angolo di incidenza $\theta = 0$. e,f) Polarizzazioni P e σP . La linea rosa tratteggiata indica il potenziale scalare, la verde continua il potenziale pseudo-vettore, la rossa la valle K e la linea blu tratteggiata la valle K' . A sinistra regime di basse energie e a destra quello per alte energie. a,b) Confronto tra potenziale scalare e pseudo-vettore, l'ingrandimento fa si che sia apprezzabile il contributo del potenziale vettore. c,d) Sezione d'urto differenziale in ognuna delle due valli per il potenziale totale $\Phi + \tau A$. e,f) Polarizzazione P (sopra) e σP (sotto) nelle due valli. Gli altri parametri sono $b = 15nm$, $\eta = 0.1$ e $g_s = 3eV$.

Immagine adottata da [17].

perturbate intorno all'area della deformazione, di conseguenza, il valore della corrente trasmessa dipenda fortemente dalla posizione in cui viene misurata la corrente, creando complicazioni nella costruzione dei dispositivi.

3.2.2 *Fold geometry*

Deformazioni con questo tipo di geometria, dotata di invarianza traslazionale lungo la direzione x , ovvero la direzione di *zig-zag*, hanno caratteristiche migliori per effettuare un filtraggio di valle in termini di grado di polarizzazione e di corrente trasmessa grazie alla geometria estesa e non locale, le onde incidenti non possono circolare intorno ad essa e grazie al forte confinamento imposto dalla struttura, si ottiene una separazione spaziale ottimale tra le correnti di valle.

Considerando che il potenziale pseudo-vettoriale ha segni opposti nelle due valli, allora anche i vettori d'onda differiranno in queste e come si può vedere in Fig.3.5(a,b), c'è una polarizzazione di valle per un ampia gamma di θ data da:

$$T_K(E, \theta) \neq T_{K'}(E, \theta), \quad (3.6)$$

dove $T(E, \theta)$ indica il coefficiente di trasmissione.

Dato che il potenziale pseudo-vettore soddisfa la simmetria di inversione temporale allora il coefficiente di trasmissione, come evidenziato anche in Fig.3.5, deve soddisfare:

$$T_K(E, \theta) = T_{K'}(E, 180^\circ - \theta), \quad (3.7)$$

Analogamente a quanto fatto per la geometria a bolla, si può definire il coefficiente di polarizzazione con dipendenza angolare, in termini di coefficienti di trasmissione:

$$P = \frac{T_K - T_{K'}}{T_K + T_{K'}} \quad (3.8)$$

dove P presenta una simmetria speculare rispetto a $\theta = 90^\circ$ dovuta alla simmetria di inversione temporale (Fig.3.5c). Si noti che il grado di polarizzazione non è abbastanza per assicurare una corrente di polarizzazione

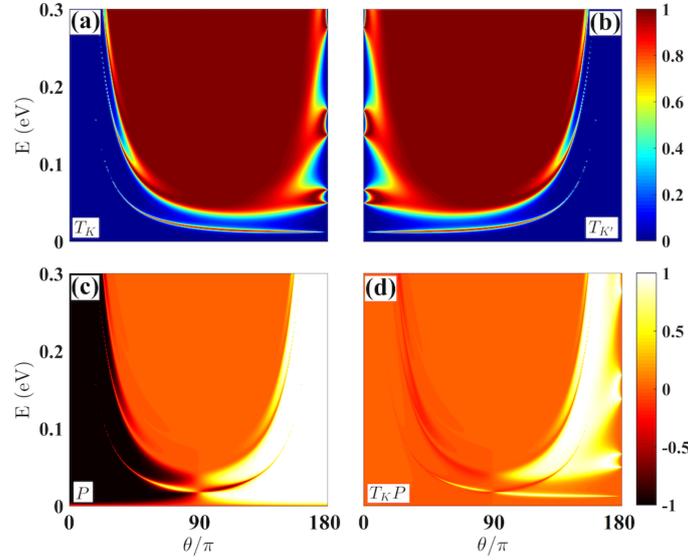


Figura 3.5: Angolo incidente θ sull'asse x ed energia sull'asse y . (a,b) Probabilità di trasmissione rispettivamente per le valli T_K e $T_{K'}$. (c,d) rispettivamente polarizzazione di valle P e $T_K P$. Gli altri parametri sono $b = 50nm$, $\eta = 0.1$.

Immagine adottata da [10].

misurabile, oltre ad un alto valore di polarizzazione P un segnale deve avere anche una grande probabilità di trasmissione T affinché sia misurabile. In Fig.3.5(d) è illustrato il prodotto tra la probabilità di trasmissione T e la polarizzazione P per la valle K . La regione dorata indica valori elevati sia di T che di P , ovvero un'elevata efficienza per un'ampia gamma di energie. Il risultato del prodotto di T e P per la valle K' è ottenibile applicando la relazione $T_{K'}P(180^\circ - \theta) = -T_K P(\theta)$ che risulta con un profilo antisimmetrico rispetto a $\theta = 90^\circ$.

Anche le deformazioni con questa geometria non sono esenti da svantaggi nel realizzare una polarizzazione di valle, il primo fra tutti è che la polarizzazione e l'ampiezza della corrente trasmessa dipendono fortemente dall'orientamento dell'asse della piega, infatti le pieghe lungo la direzione di zig-zag ($\theta = 0^\circ$) produrranno l'effetto di polarizzazione di valle maggiore, mentre le pieghe

lungo la direzione di “armchair” ($\theta = 30^\circ$) non produrranno nessuna corrente con polarizzazione di valle, mostrando quanto questa geometria sia dipendente dalla direzione angolare.

Conclusioni

Questo lavoro di tesi è iniziato analizzando le proprietà fisiche e in particolare elettroniche del grafene cristallino, si è arrivati a descrivere il comportamento dei portatori di carica tramite l'equazione di Dirac, che rimpiazza effettivamente l'equazione di Schrödinger, come se gli elettroni negli intorno dei punti di Dirac fossero assimilabili a particelle quantistiche a massa nulla con spin $\frac{1}{2}$, ovvero particelle quantistiche relativistiche, definite come *quasi-particelle*.

In seguito si è arrivati a presentare le deformazioni di reticolo e i potenziali effettivi che ne conseguono, il primo definito potenziale pseudo-vettore derivante dalla variazione della distanza interatomica a seguito di una deformazione che, per definizione, è associato a uno pseudo campo magnetico. Questo campo, per effetto pseudo-Zeeman porta alla rottura della simmetria del sottoreticolo, ovvero una squilibrio di carica tra i due sottoreticoli che può essere utilizzato per ottenere effetti di confinamento di particelle. Il secondo è un potenziale scalare derivante dalla componenti diagonali del tensore di deformazione, originato dalle variazioni locali di area che portano a variazioni di densità di carica, il suo effetto principale è quello di alzare o abbassare il valore dell'energia di una certa quantità, questo fa sì che l'energia all'interno dei coni di Dirac vari e il numero di stati in due coni adiacenti non sia più equivalente, portando a ciò che viene definito asimmetria buca-particella. Infine si sono analizzati gli effetti di filtraggio di valle derivanti dalle due geometrie di deformazione più ragionevoli e trattate nella letteratura, mostrando come una deformazione a piega estesa dia risultati migliori

in termini di filtraggio di valle.

Tuttavia ad oggi, il grafene deformato rimane ancora nell'ambito della ricerca scientifica non avendo ancora ottenuto un riscontro applicativo vero e proprio ma, dato il grande potenziale e grazie al rapido progresso delle tecniche sperimentali per la produzione di campioni di alta qualità, ci si aspetta che in un futuro non troppo lontano questo materiale diventi fondamentale per l'innovazione tecnologica. Il confinamento dei portatori di carica nel grafene potrebbe portare alla costruzione di transistor a singolo elettrone con vantaggi in termini di dimensioni, peso e consumo. Tramite una struttura a doppia piega, in cui la prima piega funge da polarizzatore, mentre la seconda da rivelatore, si prevede, scegliendo correttamente la direzione della corrente incidente, che l'intensità della corrente si riduca della metà dopo il passaggio attraverso la prima piega a causa dell'effetto di filtraggio di valle. La corrente trasmessa è completamente polarizzata a valle e la seconda piega consentirà la trasmissione completa. Modificando la direzione dell'asse della seconda piega si può ottenere anche una trasmissione parziale o nulla. Inoltre aumentando il numero di barriere di potenziale si potrebbero ottenere ancora più stati confinati, incrementando l'effetto di confinamento e portando l'energia cinetica degli elettroni a diminuire notevolmente, rendendo così dominanti le interazioni elettrone-elettrone. Questo può gettare le basi per estendere la ricerca nel campo della fisica della correlazione elettronica. Ovvero quella branca della fisica che si occupa di studiare quanto un elettrone è influenzato dalla presenza di altri elettroni, all'interno della struttura elettronica di un sistema quantistico.

Appendice A

Teorema di Bloch

Considerando un solido cristallino si ha che la struttura degli ioni è caratterizzata da una periodicità, questo si riflette in una periodicità dell'Hamiltoniana. L'effetto principale è quello di modificare l'ampiezza della funzione d'onda della particella libera tale che, invece di avere una ampiezza costante, abbia una ampiezza variabile che cambia con il periodo del reticolo.

Le autofunzioni dell'Hamiltoniana possono essere scelte come il prodotto tra un'onda piana di particella libera e di una funzione con la stessa periodicità del reticolo:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1})$$

il pedice n indica la n -esima soluzione dell'equazione di Schrödinger per un dato vettore d'onda \mathbf{k} , ovvero per un dato n anche gli autovalori $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ sono funzioni periodiche di \mathbf{k} . Ogni autovalore prende il nome di *banda di energia*, nel caso del grafene si hanno due autovalori distinti $\epsilon_{\pm\mathbf{k}}$ che corrispondono alle due bande di conduzione e di valenza.

Inoltre si dimostra facilmente che il vettore d'onda \mathbf{k} , può sempre essere riferito alla prima zona di Brillouin, poiché preso un \mathbf{k}' che non vi appartiene, quest'ultimo può essere scritto come:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$$

dove \mathbf{k} giace nella prima zona di Brillouin e \mathbf{G} è un vettore del reticolo reciproco, che soddisfa l'equazione (1.4) per ogni vettore del reticolo reciproco,

allora se il teorema di Bloch vale per \mathbf{k}' , varrà anche per \mathbf{k} appartenente alla prima zona di Brillouin.

Per il teorema di Bloch, se la periodicità spaziale del reticolo è \mathbf{R} , si avrà:

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2})$$

per tutti gli \mathbf{R} del reticolo.

Allora le equazioni (A.1) e (A.2) implicano la relazione:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

per ogni \mathbf{R} del reticolo.

Appendice B

Formalismo della seconda quantizzazione

La seconda quantizzazione si ottiene associando un operatore di creazione a_λ^\dagger che agisce sugli stati ad ogni stato di base di singola particella:

$$\begin{cases} a_\lambda^\dagger |\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle = \sqrt{n_\lambda + 1} |\lambda, \lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle \\ a_\lambda^\dagger |0\rangle = |\lambda\rangle \quad \text{con } |0\rangle \text{ stato vuoto,} \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

dove con *stato vuoto* si intende uno stato con zero particelle, che genera uno spazio unidimensionale \mathcal{F}_0 (da non confondersi con il vettore nullo).

Ovvero l'operatore di creazione aggiunge una particella nello stato in cui opera con i numeri quantici λ , questa definizione contiene implicitamente le proprietà di simmetria dello stato, infatti nel caso le particelle fossero fermioni:

$$a_\lambda^\dagger |\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle = \begin{cases} |\lambda, \lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle & \text{se } \lambda \text{ non è presente nello stato} \\ 0 & \text{se } \lambda \text{ è già presente nello stato} \end{cases}$$

Si trova quindi che gli operatori di creazione a_λ^\dagger operano come segue:

$$a_\lambda^\dagger : \mathcal{F}_N \longrightarrow \mathcal{F}_{N+1}$$

Possiamo allora definire lo spazio dove operano gli operatori di creazione come lo *spazio di Fock*:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 \oplus \mathcal{F}_1 \oplus \mathcal{F}_2 \oplus \dots = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{F}_N \quad (\text{B.2})$$

Tramite un cambio di notazione che non influisce in alcun modo sulla forma degli stati stessi ma che consente di non dover specificare a priori il numero di particelle, riscriviamo la rappresentazione dei numeri di occupazione come:

$$|\lambda_1, \dots, \lambda_N\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle, \quad N = \sum_j n_j \quad (\text{B.3})$$

potendo ridefinire gli operatori di creazione a_λ^\dagger :

$$a_\lambda^\dagger |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle = \zeta^{s_j} \sqrt{n_j + 1} |n_1, \dots, n_j + 1, \dots\rangle, \quad s_j = \sum_{k=1}^{j-1} n_k \quad (\text{B.4})$$

dove ζ è un numero che può assumere solo due valori ± 1 , descrivendo rispettivamente una statistica bosonica o fermionica. Si possono, infine, scrivere gli *stati di Fock*:

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = \prod_j \frac{(a_j^\dagger)^{n_j}}{\sqrt{n_j!}} |0\rangle \quad (\text{B.5})$$

che forniscono una base univoca per tutto lo spazio di Fock \mathcal{F} .

Gli operatori aggiunti degli operatori di creazione a_j^\dagger sono detti *operatori di distruzione* a_j e agiscono come segue:

$$\begin{cases} a_j |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle = \zeta^{s_j} \sqrt{n_j} |n_1, \dots, n_j - 1, \dots\rangle, & s_j = \sum_{k=1}^{j-1} n_k \\ a_j |0\rangle = 0 \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

Gli operatori di distruzione operano $a_j : \mathcal{F}_N \longrightarrow \mathcal{F}_{N-1}$.

È interessante notare come le proprietà di simmetria o antisimmetria degli stati vengano espresse in maniera estremamente semplice tramite gli operatori di commutazione $[A, B]_\pm = AB \pm BA$, infatti:

$$[a_j, a_k^\dagger]_{-\zeta} = \delta_{jk}, \quad [a_j, a_k]_{-\zeta} = 0, \quad [a_j^\dagger, a_k^\dagger]_{-\zeta} = 0. \quad (\text{B.7})$$

Nel caso di fermioni, ad esempio, si avrebbe $\zeta = -1$, il pedice del commutatore $-\zeta$ assume il valore $+1$ e quindi:

$$[a_j, a_k]_+ = a_j a_k + a_k a_j = 0 \quad (\text{B.8})$$

rispettando così, il principio di esclusione di Pauli.

Operatori a un corpo

È utile introdurre gli *operatori a un corpo* o *one-body*, che in prima quantizzazione sono espressi come somma di operatori che agiscono sulle singole particelle e operano come trasformazioni che agiscono sugli stati a N particelle:

$$\hat{O}_1 = \sum_{n=1}^N \hat{o}(n) \quad (\text{B.9})$$

con $\hat{o}(n)$ agente sulla particella n , ovvero sugli stati $|\lambda_n\rangle$ che descrivono la particella n -esima del sistema.

Nel caso del grafene, questi saranno l'energia cinetica per quanto riguarda le singole particelle e il termine che rappresenta l'interazione di ogni singolo elettrone con il reticolo per quanto riguarda i gradi di libertà di posizione.

Considerando particelle identiche si può affermare che, questi operatori sono espressi tramite la loro azione sugli stati:

$$|\lambda_1\rangle \otimes |\lambda_2\rangle \otimes \dots \otimes |\lambda_N\rangle \in \mathcal{H}^{(N)} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}, \quad (\text{B.10})$$

espressi come semplici prodotti senza richiesta di simmetria, dove utilizzando gli elementi di matrice $\langle \mu | \hat{o} | \lambda \rangle$ in una base di singola particella dello spazio \mathcal{H} si ottiene:

$$\begin{aligned} \hat{O}_1 |\lambda_1\rangle \otimes \dots \otimes |\lambda_n\rangle \otimes \dots \otimes |\lambda_N\rangle &= \\ \sum_{n=1}^N |\lambda_1\rangle \otimes \dots \otimes \left(\hat{o} |\lambda_n\rangle \right) \otimes \dots \otimes |\lambda_N\rangle &= \\ \sum_{n=1}^N \sum_{\mu_n} |\lambda_1\rangle \otimes \dots \otimes |\mu_n\rangle \otimes \dots \otimes |\lambda_N\rangle \langle \mu_n | \hat{o} | \lambda_n \rangle. & \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Si può porre $\hat{o}(n) = \hat{o}$ come conseguenza dell'indistinguibilità delle particelle poiché sia gli spazi di Hilbert sia gli operatori $\hat{o}(n)$ sono identici.

Ritornando agli spazi di Fock \mathcal{F} , risulta utile esprimere l'*operatore one-body* \hat{O}_1 tramite gli operatori di creazione e distruzione, questo è possibile utilizzando gli elementi di matrice degli operatori $\hat{o}(n) = \hat{o}$, indipendenti da n , che complessivamente in seconda quantizzazione sarà espresso in una forma del tipo:

$$\hat{O}_1 = \sum_{\mu,\lambda} \langle \mu | \hat{o} | \lambda \rangle a_\mu^\dagger a_\lambda. \quad (\text{B.12})$$

Tra gli operatori a un corpo si definisce, per completezza, l'*operatore numero*, il quale definisce il numero di particelle presenti come una proprietà del sistema:

$$\hat{N} = \sum_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda, \quad (\text{B.13})$$

operatore autoaggiunto, i cui autovalori sono numeri interi N , derivanti dalla somma dei singoli autovalori n_λ degli *operatori numero di occupazione*, che definiscono la rappresentazione dei numeri di occupazione e sono definiti come:

$$\hat{n}_\lambda = a_\lambda^\dagger a_\lambda. \quad (\text{B.14})$$

Bibliografia

- [1] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

- [2] Cooper, D. R., D'Anjou, B., Ghattamaneni, N., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., Majlis, N., Massicotte, M., Vandsburger, L., Whiteway, E., & Yu, V. (2012). Experimental Review of Graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012, 1–56. <https://doi.org/10.5402/2012/501686>

- [3] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696). <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

- [4] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>

- [5] Chaikin, P. M., & Lubensky, T. C. (2013). *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press.

- [6] F. Ortolani , (2016). *Appunti di Teoria Quantistica della Materia*, dispense. Università di Bologna.

- [7] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109–162. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.81.109>
- [8] Leggett A.J.,(2010). Graphene: Electronic band structure and Dirac fermions. <http://web.physics.ucsb.edu/phys123B/w2015/leggett-lecture.pdf>
- [9] Biró, L. P., Nemes-Incze, P., & Lambin, P. (2012). Graphene: Nanoscale processing and recent applications. *Nanoscale*, 4(6), 1824–1839. <https://doi.org/10.1039/c1nr11067e>
- [10] Zhai, D., & Sandler, N. (2019). Electron Dynamics in strained graphene. *Modern Physics Letters B*, 33(28). <https://doi.org/10.1142/s0217984919300011>
- [11] Tomori, H., Kanda, A., Goto, H., Ootuka, Y., Tsukagoshi, K., Moriyama, S., Watanabe, E., & Tsuya, D. (2011). Introducing nonuniform strain to graphene using dielectric Nanopillars. *Applied Physics Express*, 4(7), 075102. <https://doi.org/10.1143/apex.4.075102>
- [12] Meng, L., Su, Y., Geng, D., Yu, G., Liu, Y., Dou, R.-F., Nie, J.-C., & He, L. (2013). Hierarchy of graphene wrinkles induced by thermal strain engineering. *Applied Physics Letters*, 103(25), 251610. <https://doi.org/10.1063/1.4857115>
- [13] Georgi, A., Nemes-Incze, P., Carrillo-Bastos, R., Faria, D., Viola Kuzminskiy, S., Zhai, D., Schneider, M., Subramaniam, D., Mashoff, T., Freitag, N. M., Liebmann, M., Pratzner, M., Wirtz, L., Woods, C. R., Gorbachev, R. V., Cao, Y., Novoselov, K. S., Sandler, N., & Morgenstern, M. (2017). Tuning the Pseudospin polarization of graphene by a pseudomagnetic field. *Nano Letters*, 17(4), 2240–2245. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04870>

-
- [14] Boddeti, N. G., Liu, X., Long, R., Xiao, J., Bunch, J. S., & Dunn, M. L. (2013). Graphene blisters with switchable shapes controlled by pressure and adhesion. *Nano Letters*, 13(12), 6216–6221. <https://doi.org/10.1021/nl4036324>
- [15] Guinea, F., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2010). Generating quantizing pseudomagnetic fields by bending graphene ribbons. *Physical Review B*, 81(3). <https://doi.org/10.1103/physrevb.81.035408>
- [16] Suzuura, H., & Ando, T. (2002). Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 65(23). <https://doi.org/10.1103/physrevb.65.235412>
- [17] Zhai, D. (2018). Studies on electron dynamics in deformed graphene (Doctoral dissertation, Ohio University). <http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc-num=ohiou1540985604827894>
- [18] Pereira, V. M., & Castro Neto, A. H. (2009). Strain engineering of Graphene's electronic structure. *Physical Review Letters*, 103(4). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.103.046801>
- [19] Wu, Y., Zhai, D., Pan, C., Cheng, B., Taniguchi, T., Watanabe, K., Sandler, N., & Bockrath, M. (2017). Quantum wires and waveguides formed in graphene by strain. *Nano Letters*, 18(1), 64–69. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03167>