# ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

# PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

PACS numbers: 65.80.Ck, 68.65.Pq, 72.80.Vp

## ТРАНСПОРТНІ ЯВИЩА В ГРАФЕНІ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ЛАНДАУЕРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха**

Одеський державний екологічний університет,
факультет комп'ютерних наук,
вул. Львівська, 15, Одеса, Україна
тел. (067) 725 2209, *E-mail: quantumnet@yandex.ua*
* Київський національний університет ім.Т. Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
пр. Глушкова, 4г, Київ, Україна, тел. (044) 526 0532;
Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, Україна, тел. (044) 525 6033,
*E-mail: maksym_strikha@hotmail.com*

**ТРАНСПОРТНІ ЯВИЩА В ГРАФЕНІ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ЛАНДАУЕРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА**

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха*

**Анотація.** У методичній статті, розрахованій на науковців, викладачів та студентів вищої школи, з позицій концепції «знизу – вгору» узагальненої транспортної моделі Ландауера-Датта-Лундстрома обговорюються такі характеристики графену, як густина електронних станів і залежність концентрації носіїв струму від напруги на затворі; залежність числа мод провідності від енергії й величина максимальної провідності; різні механізми розсіяння носіїв у графені,

© Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха, 2016

зумовлена цим рухливість, визначена згідно з формулою Друде; циклотронна частота і ефективна маса носіїв у графені; частоті межі роботи графенового польового транзистора; функція густини фононних станів; порівняльний вклад електронів і фононів у теплопровідність графену; провідність p-n переходу в графеновому каналі; залежність коефіцієнту Зеєбека в графені від напруги на затворі.

**Ключові слова:** графен, транспортні рівняння, транспортні коефіцієнти, моди провідності, циклотронна частота, ефективна маса, теплопровідність

## TRANSPORT PHENOMENA IN GRAPHENE IN GENERALIZED LANDAUER – DATTA – LUNDSTROM MODEL

*Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha*

**Abstract.** On the basis of Landauer – Datta – Lundstrom transport model the following characteristics of graphene such as the density of electronic states and the carriers concentration dependence on gate voltage, the number of modes dependence on energy and maximum conductivity value, different mechanisms of carriers scattering in graphene, and the corresponding mobility in graphene determined through the Drude formula, the cyclotron frequency and the carriers effective mass in graphene, frequency limits for graphene FET, phonon density of states function, conductivity of p-n junction in the graphene channel, the relative contribution of electrons and phonons into the thermal conductivity of graphene, dependence of Seebeck coefficient in graphene on gate voltage are discussed in the tutorial article directed to serve researchers, university teachers and students.

**Keywords:** graphene, transport equations, transport coefficients, conductivity modes, cyclotron frequency, effective mass, thermal conductivity

## ТРАНСПОРТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ГРАФЕНЕ В ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ ЛАНДАУЭРА – ДАТТЫ – ЛУНДСТРОМА

*Ю. А. Кругляк, М. В. Стриха*

**Аннотация.** В методической статье, расчитанной на исследователей, преподавателей, студентов высшей школы с позиций концепции «снизу – вверх» транспортной модели Ландауэра – Датты – Лундстрома обсуждаются такие характеристики графена как плотность электронных состояний и зависимость концентрации носителей тока от напряжения на затворе, зависимость числа мод проводимости от энергии и величина максимальной проводимости, различные механизмы рассеяния в графене и обусловленная ими подвижность, определенная по формуле Друде, циклотронная частота и эффективная масса носителей в графене, частотые пределы работы графенового полевого транзистора. функция плотности фононных состояний, сравнительный вклад электронов и фононов в теплопроводность графена, проводимость p-n перехода в графеновом канале, зависимость коэффициента Зеебека в графене от напряжения на затворе.

**Ключевые слова:** графен, транспортные уравнения, транспортные коэффициенты, моды проводимости, циклотронная частота, эффективная масса, теплопроводность

**1**. **Вступ**

Продовжуючи знайомити вітчизняних викладачів, аспірантів і студентів, які читають курси або навчаються на різних спеціалізаціях фізичного й інженерного профілю, із сучасною концепцією викладання фізики наносистем, автором якої є проф. Супрійо Датта (Supriyo Datta), до певної міри альтернативною традиційній, що відштовхується від розгляду аналогічних явищ у великих об'ємних провідниках, ми розглянули в [1] модель Ландауера – Датта – Лундстрома (ЛДЛ), яка вже знайшла широке застосування при аналізі як електронного, так і фононного транспорту не тільки в режимі лінійного відгуку, але й у високовольтному режимі гарячих електронів, для нелокального і квантового транспорту, транспорту в невпорядкованих і наноструктурованих матеріалах, у резисторах як нанорозмірних, так і довгих чи об'ємних.

При цьому розгляд у [1] здійснювався для випадку, коли температура контактів резистора однакова. У [2] натомість ми розглянули термоелектричні ефекти Зеєбека і Пельт'є в моделі ЛДЛ, а також якісно обговорили закон Відемана – Франца й основні рівняння термоелектрики з відповідними транспортними коефіцієнтами. Потому в [3] ми отримали доведення для результатів, постульованих у [2], причому зробили це для 1D, 2D и 3D провідників з довільним законом дисперсії і будь-яким режимом провідності: балістичним, дифузійним, або ж перехідним.

Узагальнена модель транспорту електронів і тепла в режимі лінійного відгуку, викладена в [2, 3], базується на парі транспортних рівнянь:

$$J_x = \sigma \frac{d\left(E_F / q\right)}{dx} - S\sigma \frac{dT}{dx}, \text{ [А/м}^2\text{]} \qquad (1)$$

$$J_{Qx} = \pi\sigma \frac{d(E_F / q)}{dx} - \kappa_0 \frac{dT}{dx}, \text{ [Вт/м}^2\text{]} \qquad (2)$$

де (1) описує густину струму, (2) – густину потоку тепла; до них входять чотири транспортні коефіцієнти: питома провідність $\sigma$, коефіцієнт Зеєбека $S$, питома теплопровідність у режимі короткого замикання $\kappa_0$, коефіцієнт Пельт'є $\pi$. Насправді незалежними є тільки три коефіцієнти, бо коефіцієнти Зеєбека і Пельт'є пов'язані через співвідношення Кельвіна $\pi = TS$. У (1) і (2) $E_F$ – енергія Фермі, $q$ – елементарний заряд, $T$ – температура. В узагальненій формі ці рівняння записуються як:

$$\frac{d(E_F / q)}{dx} = \rho J_x + S\frac{dT}{dx}, \qquad (3)$$

$$J_{Qx} = \pi J_x - \kappa \frac{dT}{dx}, \qquad (4)$$

де введено питомий опір $\rho = 1/\sigma$ і електронну теплопровідність у режимі незамкнутого кола $\kappa = \kappa_0 - S^2\sigma T$. Транспортні коефіцієнти, які входять до (1 – 4), для двовимірних 2D провідників мають вигляд [1 – 3]:

$$\sigma = 1/\rho = \int \sigma'(E)dE, \qquad (5)$$

куди входить диференціальна питома провідність $\sigma'$:

$$\sigma'(E) = \frac{2q^2}{h}\frac{M(E)}{W}\lambda(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right), \qquad (6)$$

$$S = -\frac{k}{q}\frac{1}{\sigma}\int\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)\sigma'(E)dE = \frac{s_T}{\sigma} = \frac{\pi}{T}, \qquad (7)$$

$$\kappa_0 = T\left(\frac{k}{q}\right)^2\int\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)^2\sigma'(E)dE = \kappa + \pi S\sigma, \qquad (8)$$

де в (6) $h$ – стала Планка, в (7), (8) $k$ – стала Больцмана, в (7) $s_T$ – коефіцієнт Соре. Функцію $M(E)$ залежності числа мод провідності від енергії для різних вимірностей провідника отримано в [1].

Формули (1) – (8) можна застосовувати до дифузійних резисторів будь-якої вимірності й будь-якого масштабу, за будь-якого типу провідності, включаючи біполярну. Вираз (6) записано для 2D провідника; це видно з множника $M(E)/W$, де $W$ – ширина 2D провідника. При розгляді 3D провідників цей множник слід замінити на $M(E)/A$, де $A$ – площа перерізу 3D провідника, а для 1D провідника за-

мінити просто на число мод провідності $M(E)$. При розгляді транспорту у всіх режимах від дифузійного до балістичного середню довжину вільного пробігу $\lambda(E)$ потрібно замінити на формальну довжину вільного пробігу згідно з виразом $1/\lambda^{app} = 1/\lambda + 1/L$, де $L$ – довжина провідника [1]. Фактично ці вирази місять тільки два параметри, $M(E)$ і $\lambda(E)$. Число мод провідності для провідників будь-якої вимірності з параболічним законом дисперсії визначене в [1], але самі вирази (1) – (8) справедливі для будь-якої зонної структури, потрібно тільки коректно визначити число мод провідності. Вигляд залежності $\lambda(E)$ визначається характером розсіяння в провіднику; зазвичай цю залежність апроксимують степеневим законом [1].

У статті [4] ми перейшли від електронного транспорту тепла до фононного, який виявляється у напівпровідниках і діелектриках. У [4] продемонстровано, що концепції, які використовуються для опису електронного транспорту, можуть бути успішно розповсюджені й на фононний транспорт. І в тому, і в другому випадку підхід Ландауера, узагальнений пізніше Датта і Лундстромом, дозволяє кількісно описати транспортні процеси в провідниках будь-якої вимірності і при будь-яких режимах транспорту – від дифузійного до балістичного.

У цій статті ми розглянемо, як узагальнена транспортна модель описує провідність графену.

**2. Поява і розвиток «фізики графену»**

Вперше зразки графену – моноатомного шару вуглецю, запакованого в гексагональну ґратку – було отримано й досліджено в 2004 році в Центрі мезоскопіки й нанотехнологій Манчестерського університету (Велика Британія) [5] групою на чолі з Андре Геймом. Відтоді вивчення графену, а пізніше – й інших моношарових структур – тривало настільки інтенсивно, що стали говорити про появу «фізики графену» - нової інтердисциплінарної області досліджень на стикові фізики конденсованого середовища, фізики високих енергій і матеріалознавства (див. напр. огляди [6 – 12]). У 2010 році відкривачі графену Андре Гейм і Костя Новосьолов стали лауреатами Нобелівської премії з фізики.

Справді, напівметал (або безщілиний напівпровідник) графен багатий на унікальні фізичні характеристики. Йдеться не лише про значно вищу від сталі механічну жорсткість (модуль Юнга становить ~ 1 ТПа) чи про дуже високу теплопровідність ~$5\times10^3$ Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$. Найбільш приголомшливою властивістю нового матеріалу виявилося те, що, на відміну від усіх інших відомих науці твердих тіл, електрони і дірки (ферміони!) мають у графені лінійний за імпульсом (а не квадратичний, як це має випливати з рівняння Шредінгера) енергетичний спектр. Такий спектр досі вважали притаманним лише для квазірелятивістських бозонів – фотонів і нейтрино. Таким чином, графен дозволив вивчати ряд суто релятивістських ефектів (наприклад, парадокс Клейна) в експериментах «на поверхні письмового столу».

Важливо відзначити, що в творенні підвалин фізики графену помітну роль відіграли українські теоретики В.П.Гусинін та С.Г.Шарапов (Ін-т теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України). Вони теоретично передбачили такі неординарні властивості графену, як незвичайний цілочисельний квантовий ефект Холла (КЕХ) [13, 14], зсув фази квантових магнітних осциляцій [15] (зокрема, осциляцій Шубнікова – де Гааза [16]) і концентраційну залежність циклотронної маси [16, 17]. Зокрема, КЕХ для діраківських ферміонів у графені є аномальним (напівцілим) з фактором заповнення $\nu = \pm 4(n+1/2)$, $n$=0,1,… Аномальність КЕХ викликана виродженням найнижчого рівня Ландау, яке дорівнює половині виродження вищих рівнів. Саме на основі експериментального спостереження цих передбачень загальноприйнятим фактом стало те, що квазічастинки у графені поблизу $K$-точки дотикання зони провідності й валентної зони описуються за допомогою рівняння діраківського типу, а не рівняння Шредінгера, як у інших матеріалах з трансляційною симетрією. Передбачена у роботі [17] універсальна оптична провідність та її порогова залежність від густини носіїв також спостерігалася експериментально, що свідчить: керовані оптичні

властивості графену мають великий потенціал застосувань в інфрачервоній оптиці та оптоелектроніці.

До того ж, як виявилося вже в роботі [5], електрони і дірки в графені мають дуже високу рухливість (теоретична верхня межа становить $2\times10^6$ см²·В$^{-1}$·с$^{-1}$, що на чотири порядки перевищує рухливість носіїв у кремнії – основному матеріалі сучасної електроніки [12]). Як відомо, основним елементом електроніки сьогодні залишається польовий транзистор метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) із ізольованим затвором. Гранична частота роботи такого транзистора $f_t$ пов'язана з рухливістю носіїв $\mu$ і довжиною каналу $d$ простим співвідношенням $f_t \sim \mu / d$. Протягом останніх 40 років швидкодію транзисторів підвищували зменшенням розмірів каналу (досягнено робочі величини, що трохи перевищують десять нанометрів). Проте тут, схоже, досягли принципової межі, пов'язаної з наявністю короткоканальних ефектів [18], і тому дальший поступ пов'язують із застосуванням нових матеріалів зі значно більшою, аніж у кремнію, рухливістю. Графен, на думку окремих експертів, міг виявитися ідеальним кандидатом на таку роль.

Коли в 2010 році застосування технологій хімічного осаджування з парової фази (CVD) дозволило отримувати дешеві графенові плівки великих розмірів, поява масової вуглецевої електроніки здавалася питанням найближчого часу. Проте на сьогодні ці прогнози поки не справдилися. На базі графену вже створені газові та біосенсори, світлодіоди, швидкодійні пристрої енергонезалежної пам'яті, прозорі провідні покриття для фотовольтаїки тощо. Проте польових транзисторів на основі графену, які замінили б у комп'ютерах кремнієві, досі немає. Причиною цього стала безщілинна зонна структура графену, яка робить його вольт-амперну характеристику симетричною і відтак ускладнює отримання двох чітко розрізнених станів, які відповідали б логічному «0» і «1». А численні фізичні методи створення в графені забороненої зони (шляхом створення наностріпок, гідрогенізації його поверхні, внесення механічних напружень тощо) залишаються на сьогодні низькотехнологічними.

Тому, хоча можливість широких «нішових» застосувань графену (в електроніці, фотовольтаїці, сенсориці, медицині тощо) ніхто сьогодні не ставить під сумнів, тривають інтенсивні пошуки інших графеноподібних матеріалів, які б могли замінити традиційний кремній у комп'ютерах. До них належать матеріали, об'ємні зразки яких утворено моношарами, з'єднаними слабкими ван дер Ваальсовими силами, подібно до того, як шари графену утворюють графіт (*h*-BN, $MoS_2$, $\alpha$-$MoO_3$, $V_2O_5$), а також, потенційно, низка інших, ще не синтезованих сполук (див. напр. огляди [19, 20]). Водночас графен досі лишається як цікавим самостійним об'єктом для вивчення, так і модельною системою для розгляду інших ідеальних 2D матеріалів.

Хоч як це дивно, теоретичний опис графену було здійснено задовго до експериментального отримання моношарових зразків, у зв'язку з увагою до графіту, зумовленою його використанням в атомних реакторах. Ще в 1947 році канадійський теоретик П.Воллес показав, що в наближенні сильного зв'язку поведінка електрону в моношарі графіту – графені визначається рівнянням типу Дірака – Вейля для безмасових нейтрино [21]. Пізніше ці результати було уточнено з урахуванням слабких міжшарових ван дер Ваальсових зв'язків [22, 23], а також узагальнено на випадок вуглецевих нанотрубок [24].

Транспорт електронів у такій екзотичній системі так само почали моделювати ще до отримання графену в експерименті [25]. Вже в першій роботі з отримання графену методом мікровідшарування піролітичного графіту [5] було показано, що провідність у ньому може мати квазібалістичний характер (що вказувало на високу структурну досконалість зразків). Невдовзі ці результати було підтверджено і вдосконалено в [26]. Експериментальне спостереження [27, 28] особливостей цілочисельного КЕХ з урахуванням наявної вже на той час теорії [13] стало підтвердженням «нейтринного» безмасового характеру носіїв струму в графені.

Упродовж 2000-х років було закладено основи фізики транспортних явищ у графені (див., напр., [9, 28 – 30], а також фундаментальний огляд [12]). При цьому українські теоретики (група Ф.Т.Васька) зробили значний внесок у фізику нерівноважних носіїв у графені (див. огляд [11]). Водночас фізика графену стала частиною навчальних курсів усіх провідних університетів світу: наприклад, Стенфордського [31], Перд'ю [32 – 34], Київського національного університету ім.Т. Г. Шевченка [35].

### 3. Елементарна теорія зонної структури графену

У цій статті ми дамо виклад простої π-моделі графену в рамках теорії сильного зв'язку [21, 35, 36] й наведемо дані про його зонну структуру. Це дасть нам основу для розрахунку транспортних властивостей графену.

Атом вуглецю має шість електронів, розподілених між орбіталями як $1s^2 2s^2 2p^2$. Внутрішні 1*s* електрони інертні й не беруть участі у формуванні хімічних зв'язків. Натомість $2s, 2p_x, 2p_y$ орбіталі гібридизуються і утворюють у площині *xy* три нові $ps^2$ орбіталі, кожна з яких містить один електрон. Ці орбіталі зорієнтовані вздовж ліній, що виходять з ядра і розташовані під кутом 120 градусів одна від одної. Саме ці орбіталі сусідніх атомів формують міцні σ-зв'язки, що зумовлюють гексагональний вигляд ґратки графена. Ці зв'язки визначають, зокрема, механічні властивості графену з його унікальною жорсткістю.

Проте лишається ще $2p_z$ орбіталь, ортогональна до площини атомів вуглецю. Такі орбіталі різних атомів формують π-зв'язки, які в графіті відповідають за слабкі ван-дер-ваальсові сили між площинами. На кожну $2p_z$ орбіталь припадає один електрон і, отже, в ізольованому шарі графену на кожен вузол ґратки припадає цей самий один електрон. Такі системи називають напівзаповненими (бо взагалі в одному енергетичному стані можуть перебувати два електрони, які різняться спінами). Саме $2p_z$ орбіталі зумовлюють дивовижні електронні властивості графену.

Кристалічна ґратка графену є сукупністю двох взаємопроникних ґраток Браве атомів A та B з елементарною коміркою у вигляді правильного ромба (рис. 1).

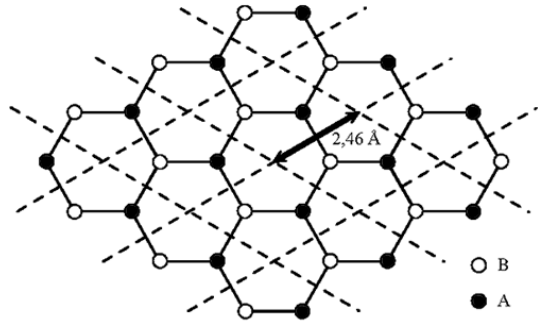


**Рис. 1. Елементарна комірка графену й вектор трансляції ґраток Браве A та B.**

Період цієї ґратки становить $a = a_0\sqrt{3} \approx 2.46$ *Å*, де довжина зв'язку між двома сусідніми атомами вуглецю $a_0 = 1.42$ *Å*. Зона Бріллюена для графену є правильним шестикутником зі стороною $4\pi / 3a$ (рис. 2).

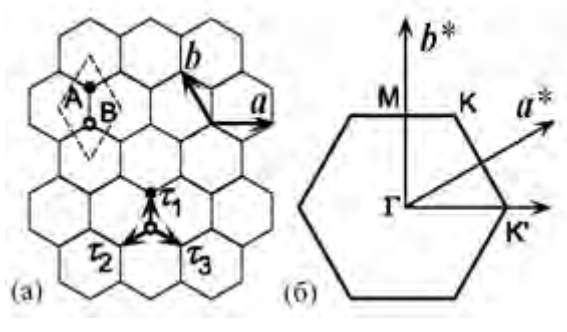


**Рис. 2. Ґратка графену (а) і його перша зона Бріллюена (б).**

Примітивні вектори трансляції (рис. 2) обрано як: $\boldsymbol{a} = a(1,0)$ і $\boldsymbol{b} = a(-1/2, \sqrt{3}/2)$. Вектори, що з'єднують сусідні атоми, є $\tau_1 = a(0, 1/\sqrt{3})$, $\tau_2 = a(-1/2, -1/2\sqrt{3})$, $\tau_3 = a(1/2, -1/2\sqrt{3})$. Вектори оберненої ґрати дорівнюють $\boldsymbol{a}^* = (2\pi/a)(1, 1/\sqrt{3})$ і $\boldsymbol{b}^* = (2\pi/a)(0, 2/\sqrt{3})$. Перша зона Бріллюена має дві вузлові точки K та K′. Хвильові вектори, які їм відповідають,

визначаються виразами $\boldsymbol{K} = (2\pi/a)(-2/3,0)$ і $\boldsymbol{K}' = (2\pi/a)(2/3,0)$. Надалі ми використаємо співвідношення:

$$\exp\left(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_1\right)=\omega,\ \exp\left(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_2\right)=\omega^{-1},\ \exp\left(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_3\right)=1,$$
$$\exp\left(i\boldsymbol{K}'\cdot\boldsymbol{\tau}_1\right)=1,\ \exp\left(i\boldsymbol{K}'\cdot\boldsymbol{\tau}_2\right)=\omega^{-1},\ \exp\left(i\boldsymbol{K}'\cdot\boldsymbol{\tau}_3\right)=\omega, \tag{9}$$

де $\omega = \exp(2\pi i/3)$ і задовольняє умову $1+\omega+\omega^{-1}=0$.

Нехай $\phi(\boldsymbol{r})$ позначає $2p_z$ атомну орбіталь атому вуглецю С. Періодичний потенціал ґратки формують дві зміщені одна щодо одної підґратки А та В. Хвильова функція електрона в такому потенціалі є лінійною комбінацією двох блохівських хвиль, побудованих на цих підґратках:

$$\psi(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{R}_A}\psi_A\left(\boldsymbol{R}_A\right)\varphi\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A\right)+\sum_{\boldsymbol{R}_B}\psi_B\left(\boldsymbol{R}_B\right)\varphi\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_B\right), \tag{10}$$

де амплітуди $\psi_A\left(\boldsymbol{R}_A\right)$ та $\psi_{\boldsymbol{B}}\left(\boldsymbol{R}_B\right)$ беруться в точках $\boldsymbol{R}_A = n_a\boldsymbol{a}+n_b\boldsymbol{b}+\tau_1$ і $\boldsymbol{R}_B = n_a\boldsymbol{a}+n_b\boldsymbol{b}$ при цілочисельних значеннях $n_a$ і $n_b$. Знехтуємо інтегралом перекриття двох сусідніх $2p_z$ орбіталей ( $S\left[2p_z(A),2p_z(B)\right]=0$ ) і врахуємо резонансний інтеграл тільки між сусідніми атомами ( $\gamma_0 \approx 3$ эВ), що дозволить отримати всі розв'язки в аналітичному вигляді. Тоді:

$$\begin{aligned} E\psi_A\left(\boldsymbol{R}_A\right) &= -\gamma_0\sum_{l=1}^{3}\psi_B\left(\boldsymbol{R}_A-\boldsymbol{\tau}_l\right),\\ E\psi_B\left(\boldsymbol{R}_B\right) &= -\gamma_0\sum_{l=1}^{3}\psi_A\left(\boldsymbol{R}_B+\boldsymbol{\tau}_l\right), \end{aligned} \tag{11}$$

де за нуль відліку енергії взято енергію $2p_z$ орбіталі атому С.

Поклавши $\psi_A\left(\boldsymbol{R}_A\right) = f_A(\boldsymbol{k})\exp\left(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_A\right)$ і $\psi_B\left(\boldsymbol{R}_B\right) = f_B(\boldsymbol{k})\exp\left(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_B\right)$, одержимо:

$$\begin{pmatrix} 0 & h_{AB}(\boldsymbol{k}) \\ h_{AB}(\boldsymbol{k})^* & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} f_A(\boldsymbol{k}) \\ f_B(\boldsymbol{k}) \end{pmatrix} = E\begin{pmatrix} f_A(\boldsymbol{k}) \\ f_B(\boldsymbol{k}) \end{pmatrix},$$

$$h_{AB}(\boldsymbol{k}) = -\gamma_0\sum_{l=1}^{3}\exp\left(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_l\right). \tag{12}$$

Тоді для енергії зонних станів маємо:

$$E_{\pm}(\boldsymbol{k}) = \pm\gamma_0\left|\sum_{l=1}^{3}\exp\left(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\tau}_l\right)\right|. \tag{13}$$

У відповідності до (10) маємо $E_{\pm}(\boldsymbol{K}) = E_{\pm}(\boldsymbol{K}') = 0$. Це означає, що в так званих дираківських точках $K$ і $K'$ відсутня енергетична щілина між валентною зоною $\pi$ і зоною провідності $\pi^*$ (рис. 3 і 4).

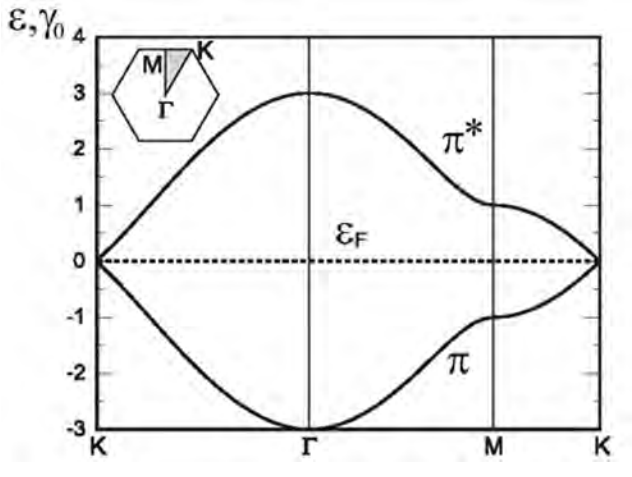


**Рис. 3. Симетричний зонний спектр графену в наближенні Гюккеля (інтеграли перекриття S = 0; $\gamma_0 \neq 0$).**

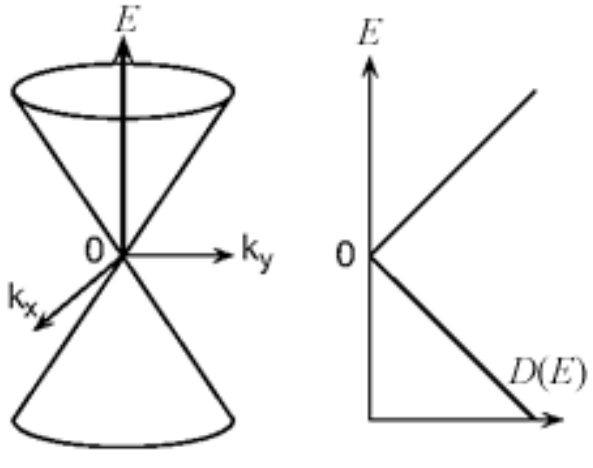


**Рис. 4. Зонний спектр і густина станів $D(E)$ в околі K і K′.**

Розгляньмо поведінку енергії в околі точки $K$. Перепишемо $\boldsymbol{k}$ як $\boldsymbol{K}+\boldsymbol{k}$ і розкладемо енергію $E_{\pm}(\boldsymbol{k})$ за степенями $|\boldsymbol{k}|a$. В найнижчому, першому порядку одержимо:

$$-\gamma_0\sum_{l=1}^{3}\exp\left[-i\left(\boldsymbol{K}+\boldsymbol{k}\right)\cdot\boldsymbol{\tau}_l\right]=-\omega^{-1}\gamma\left(k_x-ik_y\right), \quad (14)$$

$$\gamma=\frac{\sqrt{3}}{2}a\gamma_0. \quad (15)$$

Тому, перевизначивши $f_A\left(\boldsymbol{K}+\boldsymbol{k}\right)=\tilde{f}_A\left(\boldsymbol{k}\right)$ і $f_B\left(\boldsymbol{K}+\boldsymbol{k}\right)=-\omega\,\tilde{f}_B\left(\boldsymbol{k}\right)$, одержимо:

$$\gamma\begin{pmatrix}0 & k_x-ik_y\\ k_x+ik_y & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\tilde{f}_A\left(\boldsymbol{k}\right)\\ \tilde{f}_B\left(\boldsymbol{k}\right)\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}\tilde{f}_A\left(\boldsymbol{k}\right)\\ \tilde{f}_B\left(\boldsymbol{k}\right)\end{pmatrix}. \quad (16)$$

Використавши матриці Паулі

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\ \sigma_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix},\ \sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}, \quad (17)$$

перепишемо (16) як:

$$\gamma\left(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{k}\right)\tilde{\boldsymbol{f}}\left(\boldsymbol{k}\right)=E\,\tilde{\boldsymbol{f}}\left(\boldsymbol{k}\right),\ \ \tilde{\boldsymbol{f}}\left(\boldsymbol{k}\right)=\begin{pmatrix}\tilde{f}_A\left(\boldsymbol{k}\right)\\ \tilde{f}_B\left(\boldsymbol{k}\right)\end{pmatrix}, \quad (18)$$

де $\sigma=\left(\sigma_x,\sigma_y\right)$. Аналогічно можна одержати вираз для точки $K'$. Фактично, для цього досить замінити $\sigma$ у (18) на $\sigma^*$.

Таким чином, в околі точок $K$ і $K'$ зонний спектр графену визначається простим лінійним виразом,

$$E_s\left(\boldsymbol{k}\right)=s\gamma\left|\boldsymbol{k}\right|,\ \ s=\pm1, \quad (19)$$

що й зображено на рис.4. Валентна зона й зона провідності вироджені в точці $E=0$. Тому графен розглядають як двовимірний безщілинний напівпровідник, або ж як напівметал.

У використаному наближенні ефективної маси (або ж у так званому $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ наближенні), рух електрона поблизу точок $K$ і $K'$ описується рівнянням Шредингера, в якому вектор $\boldsymbol{k}$ замінено оператором

$$\hat{\boldsymbol{k}}=-i\vec{\nabla}. \quad (20)$$

Така заміна призводить до рівнянь:

$$\gamma\left(\boldsymbol{\sigma}\cdot\hat{\boldsymbol{k}}\right)\boldsymbol{F}^K\left(\boldsymbol{r}\right)=E\,\boldsymbol{F}^K\left(\boldsymbol{r}\right),$$
$$\gamma\left(\boldsymbol{\sigma}^*\cdot\hat{\boldsymbol{k}}\right)\boldsymbol{F}^{K'}\left(\boldsymbol{r}\right)=E\,\boldsymbol{F}^{K'}\left(\boldsymbol{r}\right), \quad (21)$$

де $\boldsymbol{F}^K\left(\boldsymbol{r}\right)$ і $\boldsymbol{F}^{K'}\left(\boldsymbol{r}\right)$ - двокомпонентні хвильові функції:

$$\boldsymbol{F}^K\left(\boldsymbol{r}\right)=\begin{pmatrix}F_A^K\left(\boldsymbol{r}\right)\\ F_B^K\left(\boldsymbol{r}\right)\end{pmatrix},\ \ \boldsymbol{F}^{K'}\left(\boldsymbol{r}\right)=\begin{pmatrix}F_A^{K'}\left(\boldsymbol{r}\right)\\ F_B^{K'}\left(\boldsymbol{r}\right)\end{pmatrix}. \quad (22)$$

Рівняння (21) цілком тотожні до рівнянь Дірака – Вейля для нейтрино, за винятком того, що швидкість світла в них замінено на ізотропну швидкість

$$v_F=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}=\frac{\gamma}{\hbar}, \quad (23)$$

яка визначається силою енергетичного зв'язку між двома сусідніми атомами вуглецю й менша від швидкості світла приблизно в 300 разів. Цю швидкість зазвичай називають «швидкістю Фермі», хоча правильніше було б називати її «швидкістю Воллеса» на честь теоретика, який вперше її отримав [21]. Така велика швидкість і стала підставою для високих очікувань щодо надзвичайної швидкодії потенційних польових транзисторів із балістичним графеновим каналом.

Ще раз перепишемо вираз (21) для спектру поблизу точки Дірака у зручному для користування вигляді.

$$E(k)=\pm\hbar v_F k=\pm\hbar v_F\sqrt{k_x^2+k_y^2}. \quad (24)$$

Важливою особливістю графену є те, що він може змінювати свій тип провідності. На рис.5 зображено реальну графенову структуру на діелектричній підкладці (як матеріал для неї найчастіше використовують $SiO_2$, хоч протягом останніх років тривають пошуки інших підкладок для практичних застосувань – від діелектриків з високим значенням проникності й до сегнетоелектриків; гістерезисні явища, які виникають при цьому виникають у провідності графенового каналу, використовують для створення пристроїв швидкодійної енергонезалежної пам'яті [37]). Прикладаючи до затвору (на рисунку для нього використано сильно легований *n*-кремній) позитивну або негативну напругу, можемо інжектувати з контактів у графеновий канал відповідно електро-

ни, або дірки, які заповнюють конус енергій, зображений на рис. 4, до певної енергії Фермі, величина якої залежать від напруги на затворі, діелектричної проникності і товщини підкладки [12]. Якщо $E_F > 0$, графен є *n*-провідником, а $E_F < 0$ – *p*-провідником. Таким чином, графен є не тільки єдиним справжнім 2D матеріалом (інші квантові ями мають скінченну довжину вздовж осі *z*, що є одного порядку з довжиною хвилі де Бройля, і тільки графен має товщину атомного моношару – найменшу можливу з усіх товщин), але, на відміну від квантових ям (де тип провідності визначається умовами виготовлення) змінює тип провідність простою зміною полярності напруги на затворі.

**Рис. 5. Реальний польовий транзистор з графеновим каналом на підкладці $SiO_2$, поміщеній на електричний затвор – сильно легований кремній.**

Електрони в графені описуються двокомпонентною хвильовою функцією (22), яку можна переписати як:

$$\begin{pmatrix}\psi_A\\ \psi_B\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{L_xL_y}}\begin{pmatrix}1\\ se^{i\theta}\end{pmatrix}e^{i\left(k_xx+k_yy\right)}, \quad (25)$$

де $L_xL_y = A$ – площа графену, $\theta = \mathrm{arctg}(k_y / k_x)$. Такий вигляд хвильової функції тягне за собою важливі фізичні наслідки: наприклад, оскільки електрони з квазіхвильовими векторами $+k_x$ і $-k_x$ мають ортогональні хвильові функції, то ймовірність розсіяння на 180º (строго назад) у графені дорівнює нулю. І навпаки, має місце парадокс Клейна: електрон з імовірністю 1 проходить бар'єр *p-n*-переходу в графені [12]. На описі цього явища ми докладніше зупинимося нижче.

**4. Густина станів і концентрація носіїв у графені**

Функція густини станів $N(k)dk$ визначає число станів в енергетичному проміжку від $k$ до $k + dk$. Для її знаходження треба площу цього проміжку в 2D просторі квазіхвильових векторів $[k_x, k_y]$, яка дорівнює $2\pi kdk$, помножити на спінове виродження $g_s = 2$, долинне виродження $g_v = 2$, і поділити результат на об'єм елементарної комірки зони Бріллюена, що відповідає фазовому простору, який припадає на один стан, $(2\pi)^2 / L_xL_y$ [38, 39]. В результаті одержуємо:

$$N(k)dk = g_sg_v\frac{2\pi kdk}{(2\pi / L_x)(2\pi / L_y)}, \quad (26)$$

Для лінійного закону дисперсії (24) цей вираз перепишеться як:

$$N(k)dk = A\frac{2EdE}{\pi(\hbar v_F)^2}. \quad (27)$$

Визначаючи $D(E)dE$ як густину станів на одиницю поверхні графену в інтервалі енергій між $E$ і $E + dE$, і враховуючи, що енергія може бути як додатною, так і від'ємною, з урахуванням (24) остаточно одержуємо:

$$D(E) = \frac{2|E|}{\pi\hbar^2v_F^2}. \quad (28)$$

Концентрація електронів у зоні провідності (їх число, віднесене до площі поверхні графену *A*), дорівнює:

$$n_s(E_F) = \int_0^\infty D(E)f_0(E)dE, \quad (29)$$

Тут індексом $s$ (від англійського *surface* – поверхня) ми нагадуємо про те, що йдеться про 2D електрони, концентрація яких має вимірність [1/м$^2$]. Оскільки газ безмасових носіїв струму в графені сильно вироджений вже за дуже малих напруг на затворі [12], то східчастий вигляд функції розподілу ( $f_o(E) = 1, E \le E_F;\quad f_o(E) = 0, E > E_F$ ) може вважатися задовільним наближенням навіть для кімнатної температури. Тому перепишемо (29) як:

$$n_S(E_F) = \int_0^{E_F} D(E)dE = \frac{2}{\pi\hbar^2 v_F^2}\int_0^{E_F} dE, \quad (30)$$

тож остаточно для концентрації носіїв струму маємо:

$$n_S(E_F) = \frac{E_F^2}{\pi\hbar^2 v_F^2}. \quad (31)$$

**5. Провідність графену**

Провідність графену визначається виразами (5), (6). Вона залежить від енергії Фермі $E_F$, а та, згідно з (31), визначається концентрацією носіїв. Як було показано в [1], число мод провідності в 2D провіднику дорівнює:

$$M(E) = WM_{2D}(E) = W\frac{h}{4}\left\langle v_x^+(E)\right\rangle D_{2D}(E), \quad (32)$$

де $W$ – ширина провідника (для нашого випадку вважаємо $W = L_y$), $\left\langle v_x^+(E)\right\rangle$ – усереднена швидкість руху електронів у графеновому каналі вздовж позитивного напрямку осі $x$. Для графену після необхідних усереднень легко показати, що (див. вирази (28), (29) роботи [1])

$$\left\langle v_x^+(E)\right\rangle = \frac{2}{\pi}v_F. \quad (33)$$

Оскільки густина станів, що входить до (32), визначається виразом (28), то для числа мод провідності в графені остаточно одержуємо:

$$M(E) = W\frac{2|E|}{\pi\hbar v_F}. \quad (34)$$

На відміну від випадку параболічного закону дисперсії, для якого функції густини станів і числа мод провідності мають різну залежність від енергії (див. рис.3 роботи [1]), у графені обидві ці функції залежать від енергії лінійно:

$$D(E), M(E) \propto E. \quad (35)$$

Тепер можемо обчислити провідність. Використовуючи в (6) східчасту апроксимацію для функції розподілу при $T$ = 0° $K$, одержуємо:

$$\sigma'(E) = \frac{2q^2}{h}\frac{M(E)}{W}\lambda(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) = \frac{2q^2}{h}\frac{M(E)}{W}\lambda(E)\delta(E-E_F), \quad (36)$$

тож остаточно 2D провідність (5) для графену становить:

$$\sigma_S = \int\sigma'(E)dE = \frac{2q^2}{h}\left(\frac{2E_F}{\pi\hbar v_F}\right)\lambda(E_F). \quad (37)$$

Якщо середня довжина вільного пробігу в графені не залежить від енергії, то провідність графену лінійно залежить від енергії Фермі, а, отже, згідно з (31) пропорційна $\sqrt{n_S}$.

**6. Розсіювання носіїв у графені**

Характер залежності провідності від енергії Фермі чи від 2D концентрації носіїв струму визначається залежністю середнього шляху вільного пробігу від енергії $\lambda(E)$, що в свою чергу визначається часом релаксації імпульсу (див. [1]):

$$\lambda(E) = \frac{\pi}{2}v_F\tau_p. \quad (38)$$

Як відомо (див. [12]), у графені можуть конкурувати декілька найважливіших механізмів розсіяння: на короткодійних потенціалах (важливий для структурно недосконалого графену з великою кількістю порушень правильної ґратки, зображеної на рис.1; слово «короткодійний» означає те, що цей потенціал локалізований на відстанях порядку сталої ґратки); на акустичних фононах (реалізується для дуже досконалого «простягнутого» графену, що «висить» над затвором); на кулонівському потенціалі іонізованих домішок підкладки (реалізується в більшості експериментів на достатньо досконалому графені при кімнатних температурах). Показано (див. [12, 40]), що для розсіяння на короткодійних потенціалах структурних недосконалостей і на акустичних фононах швидкість розсіяння пропорційна густині станів:

$$\frac{1}{\tau_p} \propto D(E) \propto E, \quad (39)$$

що в означає: час релаксації імпульсу і довжина вільного пробігу обернено пропорційні енергії:

$$\tau_p \propto \lambda(E) \propto E^{-1}. \qquad (40)$$

Відтак, відповідно до (37), за домінування розсіяння на структурних недосконалостях і на акустичних фононах провідність графену $\sigma_S$ повинна бути константою, не залежною ні від $E_F$ , ані від $n_S$ (рис. 6). Але оскільки

$$\sigma_S = qn_S\mu, \qquad (41)$$

то це означає, що рухливість $\mu$ повинна бути обернено пропорційною до концентрації $n_S$. Це – фізично вельми неординарна ситуація. Адже на інтуїтивному рівні ми звикли вважати: чим більша кількість носіїв струму, тим більша й провідність.

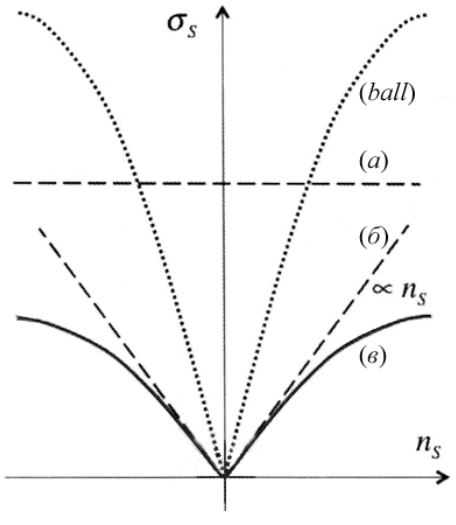


**Рис. 6. Якісна картина залежності провідності графену від концентрації носіїв струму: (а) для короткодійних потенціалів розсіювання й для розсіювання на акустичних фононах провідність стала, (б) розсіювання на іонізованих заряджених домішках дає лінійну залежність, (в) сумарна залежність за умови одночасної дії зазначених вище механізмів. Окремо показано також залежність для балістичного режиму провідності.**

У випадку розсіювання на екранованих та неекранованих іонізованих домішках, які неминуче наявні в діелектричній підкладці, має місце лінійна залежність $\lambda(E)$ від енергії [12]:

$$\lambda(E) = \lambda_{ii}E, \qquad (42)$$

що після підстановки в (37) дає квадратичну залежність провідності від $E_F$. А, з урахуванням (31), ще означає, що провідність у цьому випадку лінійно залежить від концентрації носіїв $n_S$. Згідно з (41), рухливість у цьому випадку не є функцією концентрації.

На рис. 6 якісно проілюстровано два розглянуті вище випадки: (а) розсіювання на короткодійних потенціалах і на акустичних фононах; (б) розсіювання на іонізованих заряджених домішках. Якщо ці механізми діють одночасно, то ймовірності процесів додаються, й для середньої довжини вільного пробігу маємо:

$$\frac{1}{\lambda_{tot}} = \frac{1}{\lambda_{ii}} + \frac{1}{\lambda_{sr}} \qquad (43)$$

і для провідності має місце відомий закон Матіессена:

$$\frac{1}{\sigma_{tot}} = \frac{1}{\sigma_{ii}} + \frac{1}{\sigma_{sr}}. \qquad (44)$$

Отже, для обраного значення $n_S$ діє принцип «вузької горловини»: менший з двох вкладів обмежує сумарне значення $\sigma_S$, а сумарна залежність $\sigma_S(n_S)$ робиться нелінійна.

Проте в графені можуть виявлятися ще й інші канали розсіювання носіїв струму. У багатьох випадках важливим виявляється розсіяння на полярних оптичних фононах у $SiO_2$, або в іншому матеріалі підкладки [12].

Звернімо увагу на те, що в експерименті вимірюють не залежність провідності від концентрації $\sigma_s(n_s)$, а зазвичай – залежність провідності від напруги на затворі $\sigma_s(V_g)$. При цьому концентрація і напруга на затворі пов'язані поміж собою лінійно простим співвідношенням для плоского конденсатора, зображеного на рис.5, обкладинками для якого є графеновий канал і затвор: $qn_s = CV_g$, де $C$ –

ємність конденсатора. Таким чином, з урахуванням явного вигляду $C$, концентрація у «легованому затвором» графені лінійно залежить від напруги на затворі $V_g$, діелектричної проникності затвору к, і обернено пропорційна до товщини затвору $d$:

$$n_s(\mathrm{cm}^{-2}) = 7.2\cdot 10^{10}\left(\frac{300}{d(\mathrm{nm})}\right)\left(\frac{\kappa}{3.9}\right)V_g(\mathrm{V}). \quad (45)$$

Цифри в (45) нормовано до характеристик кварцової $SiO_2$ підкладки завтовшки 300 нм, яку використовували в перших роботах на графенову тематику (див. [5]). Тому гранично можливі значення концентрації (й провідності) графенового каналу визначаються полем пробою діелектричної підкладки, яке для $SiO_2$ становить близько 0.5 В/нм. У більшості випадків ці значення не перевищують $10^{13}$ см$^{-2}$.

**7. Рухливість у графені й формула Друде**

Рухливість у графені знаходимо, прирівнюючи (37) і (41):

$$\mu = \frac{2q}{h}\frac{1}{n_S}\left(\frac{2E_F}{\pi\hbar v_F}\right)\lambda(E_F). \quad (46)$$

Після підстановки сюди виразу для $n_S$ (31) одержуємо:

$$\mu = \frac{2qv_F}{\pi E_F}\lambda(E_F). \quad (47)$$

Прийнято говорити, що електрони й дірки в графені «безмасові». Очевидну підставу для такого твердження дає те, що лінійний закон дисперсії електронів у графені (24) нагадує так само лінійну частотну дисперсію фотонів $\omega(k)$. Тому для рухливості не варто використовувати формулу Друде з певною визначеною ефективною масою

$$\mu = \frac{q\tau_p}{m^*}, \quad (48)$$

натомість слід відразу використовувати вираз (47). Але, разом і з тим, можна встановити зв'язок між двома підходами. Для цього виразимо довжину вільного пробігу в (47) через час релаксації згідно з (38). Тоді

$$\mu = \frac{q}{E_F/v_F^2}\tau_p(E_F), \quad (49)$$

що нагадує формулу Друде для рухливості (48), якщо під ефективною масою в графені розуміти

$$m^* = \frac{E_F}{v_F^2}, \quad (50)$$

що вочевидь нагадує релятивістський вираз для енергії $E = mc^2$, в якому швидкість світла замінено на $v_F$. Проте введена так ефективна маса вже не є сталою, а залежить від енергії Фермі.

**8. Циклотронна частота в графені**

При вміщенні графену в магнітне поле, направлене перпендикулярно до його площини, електрони починають обертатися навколо вектора магнітного поля з циклотронною частотою

$$\omega_c = 2\pi/T, \quad (51)$$

де $T$ – період обертання по коловій орбіті (рис.7) навколо вектора

$$\vec{B} = B_z\hat{z}, \quad (52)$$

Для слабких полів виконується співвідношення:

$$\omega_c\tau_p << 1, \quad (53)$$

де $\tau_p$ – середній час вільного пробігу електрона.

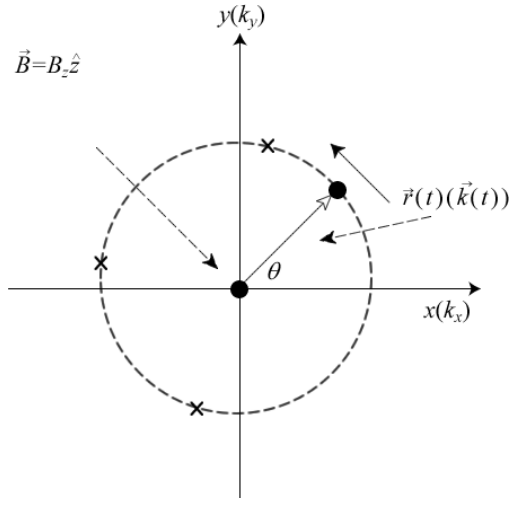


**Рис. 7. До розрахунку циклотронної частоти. Хрестиками на траєкторії позначено акти розсіяння.**

Для параболічного закону дисперсії носіїв з ефективною масою $m^*$, як відомо (див. напр. [40])

$$\omega_c = \frac{qB_z}{m^*} . \quad (54)$$

Тоді умову для слабких полів (53) з урахуванням (48) можна переписати як:

$$\mu B_z << 1 . \quad (55)$$

З (51) та (53) випливає, що для слабких полів

$$T >> \tau_p , \quad (56)$$

тобто період обертання набагато перевищує час між зіткненнями. Іншими словами, більшість орбіт виявляються незамкненими, й можна спостерігати класичний ефект Холла. В протилежному випадку

$$\omega_c \tau_p >> 1 , \quad (57)$$

що відповідає класично сильним магнітним полям, відбувається ефективне поглинання зовнішнього електромагнітного випромінювання на циклотронній частоті – циклотронний резонанс.

Отримаємо загальний вираз для циклотронної частоти, придатний для довільного закону дисперсії. Для сили Лоренца, яка діє на електрон у магнітному полі, запишемо:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -q\vec{v} \times \vec{B} . \quad (58)$$

Врахуємо також те, що квазіімпульс зв'язаний з квазіхвильовим вектором

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} , \quad (59)$$

і запишемо (58) покомпонентно:

$$\hbar \frac{dk_x}{dt} = -qv_y B_z , \quad (60а)$$

$$\hbar \frac{dk_y}{dt} = +qv_x B_z , \quad (60б)$$

що дає (рис. 7):

$$\hbar k \frac{d(\sin\theta)}{dt} = -q(v\sin\theta)B_z , \quad (61а)$$

$$\hbar k \frac{d(\sin\theta)}{dt} = +q(v\cos\theta)B_z . \quad (61б)$$

Диференціюючи (61а) за часом і використовуючи (61б), одержуємо:

$$\frac{d^2(\cos\theta)}{dt^2} = -\omega_c^2 \cos\theta , \quad (62)$$

де циклотронна частота для довільного ізотропного зонного спектру дорівнює:

$$\omega_c = \frac{qv}{\hbar k} B_z . \quad (63)$$

Для параболічного закону дисперсії

$$v = \frac{\hbar k}{m^*} , \quad (64)$$

що й призводить до відомого виразу (54).

Але для графену $v = v_F$ і $E = \hbar v_F k$; тому для циклотронної частоти в графені з (63) одержуємо:

$$\omega_c = \frac{qB_z}{E_F / v_F^2} . \quad (65)$$

Таким чином, і тут справедливий отриманий нами раніше вираз (50) для ефективної маси.

**9. Ефективна маса – загальний підхід**

Тотожність виразів для ефективної маси в графені, отриманих з формул для рухливості (50) й для циклотронної частоти (65), вказує, що повинен існувати підхід до визначення ефективної маси, загальніший від традиційного, коли її вводять через другу похідну від зонного спектру поблизу його екстремуму:

$$m^* = \hbar^2 / \left( \frac{d^2E}{dk^2} \right)_{k=0} . \quad (66)$$

Модель ЛДЛ припускає дві еквівалентні форми запису провідності [1, 41, 42]. У першому випадку провідність записується через добуток густини станів $D(E)$ й коефіцієнта дифузії $\bar{D}$:

$$\sigma(E) = q^2 \bar{D} \frac{D(E)}{L} \left\{ 1, \ \frac{1}{W}, \ \frac{1}{A} \right\} , \quad (67)$$

а в другому – через добуток числа мод $M(E)$ в каналі провідності й середньої довжини вільного пробігу $\lambda(E)$:

$$\sigma(E)=\frac{q^2}{h}M(E)\lambda(E)\left\{1,\ \frac{1}{W},\ \frac{1}{A}\right\}. \quad (68)$$

У фігурних дужках у (67), (68) – множники для провідників 1D, 2D. 3D вимірності відповідно.

Застосовність моделі Друде обмежена, на той час як вирази для провідності (67) і (68) мають загальне значення. Фундаментальна різниця між цими виразами й теорією Друде полягає в тому що усереднення (5), (6)

$$\sigma=\int_{-\infty}^{+\infty}\sigma(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE \quad (69)$$

робить провідність властивістю поверхні Фермі: провідність визначається рівнями енергії, близькими до $E=E_{F0}$. Натомість у моделі Друде провідність фактично залежить від загальної електронної густини, підсумованої за всім спектром енергій, що й накладає обмеження на застосовність цієї моделі. Адже від діелектриків до металів провідність змінюється на десятки порядків, хоча загальне число електронів і там і там приблизно однакове. Прийнято вважати, що в металі значно більше число «вільних» електронів, – проте саме поняття «вільних» електронів є значною мірою інтуїтивне. Правильна відповідь полягає в тому, що для діелектриків притаманні вельми низька густина станів і число мод провідності саме в околі $E=E_{F0}$.

Можна показати (див. напр. [41, 42]), що для довільних провідників – не лише кристалічних, а й аморфних, чи навіть молекулярних, - незалежно від конкретного вигляду закону дисперсії $E(p)$, густина станів $D(E)$, швидкість $v(E)$ та імпульс $p(E)$ зв'язані з повним числом електронних станів $N(E)$ з енергією, меншою від значення $E$, фундаментальним співвідношенням

$$D(E)v(E)p(E)=N(E)\cdot d, \quad (70)$$

де $d$ – вимірність проводника, а повне число станів $N(E)$ записується як:

$$N(E)=\int_{-\infty}^{E}D(E)dE. \quad (71)$$

Використовуючи (70) для обчислення провідності (67) з урахуванням значення коефіцієнта дифузії [1, 42]

$$\bar{D}=\left\langle v_x^2\tau_p\right\rangle, \quad (72)$$

для 3D-провідника одержуємо:

$$\sigma(E)=q^2\frac{N(E)}{A\cdot L}\frac{\tau_p(E)}{m(E)}, \quad (73)$$

де масу визначено як:

$$m(E)=\frac{p(E)}{v(E)}. \quad (74)$$

Фундаментальне співвідношення (70) справедливе як для параболічної дисперсії, так і для лінійної. При цьому, виходячи з (73), лише для квадратичного спектру маса носіїв струму не залежить від енергії; для інших законів дисперсії, зокрема й для лінійного, як у графені, це вже не так.

Вираз (73) виглядає точнісінько як у моделі Друде, якщо $N/A\cdot L$ вважати концентрацією електронів $n$. При низьких температурах це справді так, оскільки усереднення (69) при $E=E_{F0}$ дає

$$\sigma=\left(q^2\frac{N(E)}{A\cdot L}\frac{\tau_p}{m}\right)_{E=E_{F0}}=q^2n\tau_p/m, \quad (75)$$

де $N(E)$ при $E=E_{F0}$ є повним числом електронів. Однак при ненульовій температурі ситуація складніша й потребує ретельнішого розгляду.

### 10. Густина фононних станів у графені

Густину фононних станів і фононні моди в моделі ЛДЛ розглянуто нами в [4, 43, 44]. У графені можуть реалізуватися поздовжні LA та поперечні TA акустичні коливання в площині $x,y$, а також так звані «вигинні» (flexural/ZA) моди, за яких атоми зміщуються з цієї площини по осі $z$ ([45]). Якісно хід цих мод зображено на рис.8.

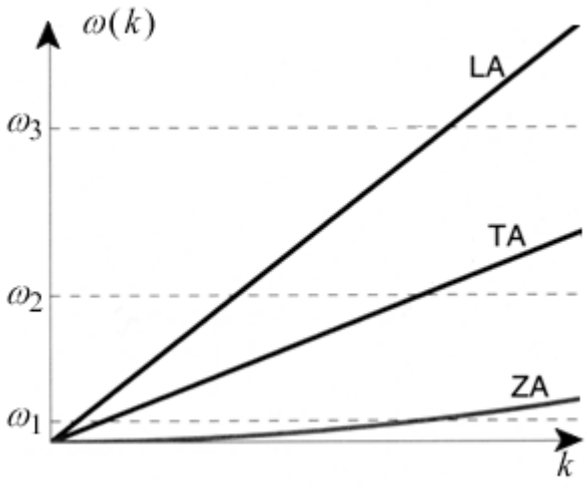


**Рис. 8. До обчислення густини фононних станів на різних частотах.**

Обчислимо густину фононних станів на певних конкретних частотах $\omega_1$, $\omega_2$ і $\omega_3$. Якщо поздовжні LA і поперечні TA акустичні моди можна апроксимувати лінійною залежністю $\omega(k)$:

$$\omega = v_g^{\mathrm{LA}} k, \qquad (76а)$$
$$\omega = v_g^{\mathrm{TA}} k,$$

то вигинні моди ZA найкраще апроксимуються квадратичною залежністю вигляду:

$$\omega \propto Const^{ZA} \cdot k^2, \qquad (76б)$$

де для графену $v_g^{\mathrm{LA}} \approx 2\times 10^4$,

$v_g^{\mathrm{TA}} \approx 1.5\times 10^4$ м/с,

$Const^{ZA} \approx 5\times 10^{-7}$ м$^2$/с [45, 46].

Використовуючи (76а) і застосовуючи стандартний формалізм [44], для густини фононних LA і TA мод отримаємо:

$$D_{2D}^{LA}(\omega) = \frac{\omega}{2\pi (v_g^{\mathrm{LA}})^2}, D_{2D}^{TA}(\omega) = \frac{\omega}{2\pi (v_g^{\mathrm{TA}})^2}. \qquad (77а)$$

Для ZA натомість маємо:

$$D_{2D}^{ZA}(\omega) = \frac{1}{L^2}\frac{dN_{2D}(k)}{dk}\frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{4\pi \cdot Const^{ZA}}. \qquad (77б)$$

На частоті $\omega_1$ (рис.8) вклад у густину фононних станів роблять усі три моди:

$$D_{2D}^{tot}(\omega_1) = D_{2D}^{LA}(\omega_1) + D_{2D}^{TA}(\omega_1) + D_{2D}^{ZA}(\omega_1) = \\ = \frac{\omega_1}{2\pi (v_g^{\mathrm{LA}})^2} + \frac{\omega_1}{2\pi (v_g^{\mathrm{TA}})^2} + \frac{1}{4\pi \cdot Const^{ZA}}, \qquad (78а)$$

на частоті $\omega_2$ – тільки моди LA і TA:

$$D_{2D}^{tot}(\omega_2) = D_{2D}^{LA}(\omega_2) + D_{2D}^{TA}(\omega_2) = \\ = \frac{\omega_2}{2\pi (v_g^{\mathrm{LA}})^2} + \frac{\omega_2}{2\pi (v_g^{\mathrm{TA}})^2}, \qquad (78б)$$

а на частоті $\omega_3$ – тільки мода LA:

$$D_{2D}^{tot}(\omega_3) = D_{2D}^{LA}(\omega_3) = \frac{\omega_3}{2\pi (v_g^{\mathrm{LA}})^2}. \qquad (78в)$$

### 11. Вклад електронів і фононів у теплопровідність графену

Вивчення термічних властивостей графену розпочалося дещо пізніше від вивчення його унікальних електрофізичних чи оптичних властивостей. Проте на цей час їм теж присвячено велику кількість робіт (див. напр. огляд [45]). Оцінимо вклад електронів і фононів у теплопровідність графену. Як відомо, теплопровідність діелектриків визначається фононами, теплопровідність металів – електронами [4]. Для напівметалу графену відповідь на питання про те, який вклад у теплопровідність домінує, не очевидна.

Згідно з (34), число мод електронної провідності в графені складає:

$$M_{2D}(E) = \frac{2|E|}{\pi \hbar v_F}.$$

Натомість для числа мод фононів можна записати [43, 44]:

$$M_{2D}(\omega) = 2v_g(\omega) D_{2D}(\omega) = \frac{k(\omega)}{\pi}. \qquad (79)$$

Для LA і TA акустичних фононів знову використаємо лінійне дебаївське наближення (76а), а для ZA фонів – квадратичну апроксимацію (76б). Тоді для числа фононних мод маємо:

$$M_{2D}^{LA}(\omega) = \frac{\omega}{\pi v_g^{LA}}, \\ M_{2D}^{TA}(\omega) = \frac{\omega}{\pi v_g^{TA}}, \qquad (80) \\ M_{2D}^{ZA}(\omega) = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\omega}{Const^{ZA}}},$$

де чисельні значення параметрів $v_g^{LA}$, $v_g^{TA}$ і $Const^{ZA}$ наведено в попередньому параграфі.

Порівнюючи число електронних мод провідності в графені (34) з числом фононних LA і TA мод (80), ми з урахуванням рівності $E = \hbar\omega$ фактично маємо за структурою той самий вираз, за винятком того, що (34) містить ще й двійку, яка описує спінове виродження. Але чисельні значення швидкостей, що входять до (34) і до (80), суттєво різні: швидкість електронів $v_F$ на два порядки вища від групової швидкості фононів $v_g$. Як наслідок, число електронних мод провідності набагато менше від числа фононних мод. Це наочно видно з рис.9, де залежність числа всіх акустичних фононних мод відкладена разом з густиною електронних мод провідності в інтервалі $0 < E \le 50$ меВ (цей енергетичний інтервал відповідає на верхній межі значенню $\approx 2kT$ при кімнатній температурі).

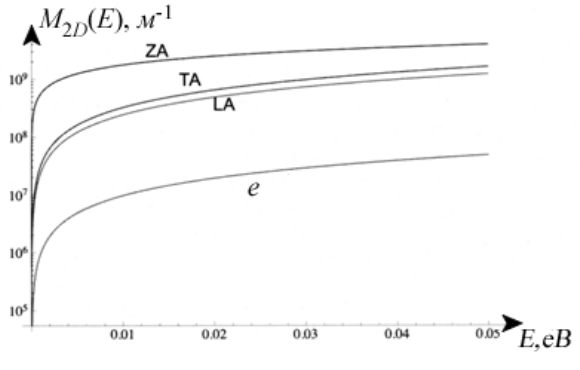


**Рис. 9. Залежність числа електронних і фононних мод у графені в інтервалі 50 меВ [46].**

Відтак фонони роблять суттєво більший вклад у процес переносу тепла в графені, аніж електрони. А серед усіх фононних акустичних мод найбільший внесок у процес теплоперенесення, принаймні до кімнатних температур, роблять «вигинні» ZA моди [45].

### 12. Максимальна провідність графену і максимальна частота роботи графенового транзистора

Розгляньмо ідеально чистий графен без дефектів і заряджених домішок підкладки, які розсіюють електрони. Експериментально таку ситуацію реалізують для так званого «простягнутого» (*stretched*) графену – дуже досконалого графену, отриманого методом мікромеханічного відшарування, під яким витравлено певну ділянку підкладки, і, отже, ділянку самого графену «простягнуто» над підкладкою і затвором [7,8]. Якої провідності при цьому можна очікувати? Оскільки розсіяння на короткодійних розсіювальних потенціалах недосконалостей ґратки і кулонівських потенціалах заряджених домішок у такій системі немає за означенням, то залишається розсіяння на акустичних фононах. Швидкість такого розсіяння пропорційна густині станів, а для часу розсіяння справедливий вираз [12]:

$$\tau_p(E) = \frac{4\hbar^3 \rho_m v_F^2 v_S^2}{D_A^2 kT}\left(\frac{1}{E}\right), \qquad (81)$$

де $\rho_m$ – масова густина графену на одиницю поверхні, $v_S$ – швидкість звуку, $D_A$ – акустичний деформаційний потенціал, який є мірою електрон-фононного зв'язку. Тоді для довжини вільного пробігу, згідно з (38), одержуємо:

$$\lambda(E) = \frac{2\pi\hbar^3 \rho_m v_F^3 v_S^2}{D_A^2 kT}\left(\frac{1}{E}\right). \qquad (82)$$

Далі з виразу (37) для поверхневої провідності маємо:

$$\sigma_S = \frac{4q^2\hbar \rho_m v_F^2 v_S^2}{\pi D_A^2 kT}. \qquad (83)$$

Підставляючи значення параметрів графену [29]

$v_S \approx 2.1\times10^4$ м/с, $\rho_m \approx 7.6\times10^{-7}$ кг/м$^2$, $D_A \approx 18$ еВ,

одержуємо значення:

$$\rho_S = \frac{1}{\sigma_S} \approx 30\ \text{Ом}/\square. \qquad (84)$$

Оцінка (84) дає очікувану нижню межу для питомого поверхневого опору (або верхню межу для питомої поверхневої провідності). Однак у реальному графені на підкладці завжди є й інші механізми розсіяння, якими ми в нашій простій оцінці знехтували; й вони не-

минуче збільшать поверхневий опір. Реальні найкращі досягнуті значення для великих графенових плівок, використовуваних як прозорі покриття в фотовольтаїці (при цьому використовувалося «легування» графену диполями сегнетоелектрика PVDF-TrFE, що дозволяло одержати рекордно високі значення концентрацій електронів [47]) становить порядку 100 Ом/□.

Як це співвідноситься з поверхневим опором інших матеріалів? У сучасних MOSFET польових транзисторах на Si з $n_S \approx 10^{13}\,\text{см}^{-3}$ рухливість в інверсійному шарі становить $\mu_{eff} \approx 250\,\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Отже, для цього 2D провідника $\rho_S \approx 2500$ Ом/□. Для високопровідного InGaAs з $n_S \approx 2\times10^{12}\,\text{см}^{-3}$ і рухливістю $\mu_{eff} \approx 1\times10^5\ \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ опір становить $\rho_S \approx 300$ Ом/□. Нарешті, опір найбільш досконалих ITO (індій – оксид олова) плівок, які використовуються сьогодні як прозорі покриття в фотовольтаїці, є порядку 100 Ом/□. Отже, прогнозована максимальна провідність графену є справді вельми високою.

Верхню частотну межу для графенового польового транзистора в балістичному режимі легко оцінити з очевидного співвідношення:

$$f = v_F / L. \qquad (85)$$

Для мікронної довжини графенового каналу *L* це приводить до терагерцової частоти, що вже було реалізовано експериментально, щоправда, для значно коротших каналів довжиною в 10 нм (див. [48] і посилання в ній). Проте графенові польові транзистори, які працюють у дрейфовому режимі, характеризуються значно нижчими частотами, які залежать від рухливості носіїв у каналі. Задачу про частотні межі для таких транзисторів було розв'язано в [49] з використанням формалізму квантової ємності й кінетичної індуктивності, розвинутого в [50]. Показано, що в цьому випадку:

$$f \sim \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} / L. \qquad (86)$$

Для довгого вирощеного методом CVD графенового каналу, де рух електрона має дифузійний характер, а $\sqrt{\langle v_x^2 \rangle} \sim \mu \bar{E}_{SD}$, де $\mu$ – рухливість електрона, а $\bar{E}_{SD}$ – усереднене в часі електричне поле між контактами витоку і стоку, для поля $\bar{E}_{SD} \sim 10^3$ В/м і для рухливості $\mu \sim$ 1 м$^2$/В·с (що є типовим значенням для не надто досконалого CVD графену) частота матиме порядок мегагерців. Для ще менших полів і менших значень рухливості легко отримати й кілогерцові частоти. Таким чином, варіюючи довжину каналу (від сотень мікронів до міліметрів) і рухливість (у характерному для CVD графену інтервалі 0.1 – 1 м$^2$/В·с), можна сподіватися отримати ефективні фільтри для відповідного частотного діапазону.

**13. p-n Перехід і парадокс Клейна у графені**

Одним із надзвичайно цікавих об'єктів фізики графену, де цей ідеальний двовимірний матеріал повною мірою виявляє свої нетривіальні властивості, є p-n перехід між областями графенового каналу з різними типами провідності. У графені для його створення непотрібно хімічно легувати різні області донорними й акцепторними домішками (як це роблять у «звичайних» напівпровідниках). Для цього досить прикласти до графенового каналу два різні заізольовані один від одного затвори (рис.10а). Якщо до лівого затвору буде прикладено позитивну напругу +U, а для правого – негативну –U, то ліва частина виявиться «легована» електронами, а права – дірками. Але, оскільки в стані термодинамічної рівноваги рівень Фермі для всього каналу єдиний, це означає, що енергія точки Дірака ліворуч від'ємна, а праворуч – додатна, а, отже, для електронів, які рухаються зліва направо (такий струм має місце, коли до витоку прикладено мінус, а до стоку плюс), виникає потенційний бар'єр, висота якого дорівнює подвоєній енергії Фермі, що пов'язана з концентрацією носіїв виразом (31). Для простоти ми вважаємо напругу U на правому й лівому затворах рівною за величиною і протилежною за знаком.

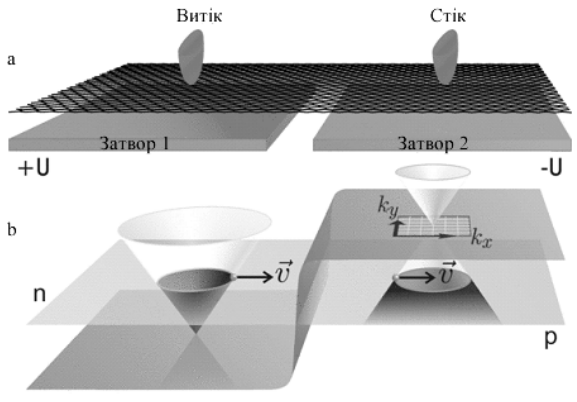


**Рис.10. (a) Схематичне зображення p-n переходу в графеновому каналі. Згори до каналу під'єднані електроди витоку й стоку, а знизу – прикладені два затвори, які забезпечують легування каналу різними типами носіїв. (b) Формування потенціального бар'єру p-n переходу для електронів, які рухаються зліва направо [51].**

Теорію провідності такого p-n переходу було вперше побудовано в [52]. Для цього вигляд потенціального бар'єру для електрона (рис.10b) було апроксимовано простою функцією

$$e\phi(x) \approx \hbar v_F k_F \theta(x/d). \qquad (87)$$

Тут функцію $\theta(x/d)$ введено як комбінацію трьох ділянок, двох сталих, і однієї лінійної: $\theta(\pm\infty; \pm d/2) = \pm 1$ за межами переходу, і $\theta(|x|/d) = 2x/d$ в області самого p-n переходу $d/2 < x < d/2$. Обґрунтованість такої апроксимації добре ілюструє рис. 10. Хвильовий вектор, який відповідає енергії Фермі, при цьому з урахуванням (31) пов'язаний з концентрацією носіїв в області далеко від p-n переходу очевидним виразом:

$$k_F = E_F/\hbar v_F = \sqrt{\pi n}\,. \qquad (88)$$

«Розмір» самого p-n переходу $d$ при цьому визначається як геометрією задачі (напр., відстанню між затворами на рис.10), так і довжиною екранування в графеновому каналі [52, 53].

Обчислимо ймовірність того, що електрон, стартувавши зліва, з $n$-області з хвильовим вектором $k$, спрямованим під кутом $\vartheta$ до осі $x$, перейде в $p$-область (рис.11). При цьому розглянемо балістичний випадок, без розсіяння носіїв.

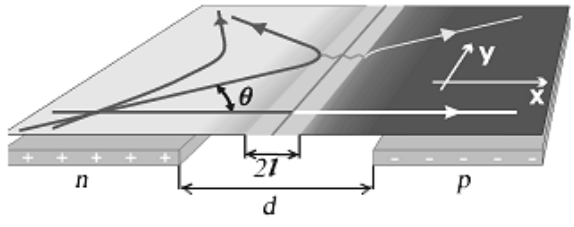


**Рис. 11. Проходження електроном p-n переходу.**

В центрі p-n переходу, при $x = 0$, кінетична енергія електрона дорівнює $v_F\hbar\sqrt{k_x^2 + k_y^2}$, де $k_x^2 + k_y^2 = k_F^2$. В цій точці потенціальна енергія, описувана (87), дорівнює нулю. Протягом переходу $y$-компонента хвильового вектора $k_y = k_F \sin\vartheta$ зберігається. Натомість $x$-компонента визначається виразом:

$$k_x(x) = \sqrt{\frac{\left(e\phi(x)\right)^2}{v_F^2\hbar^2} - k_y^2}\,. \qquad (89)$$

Таким чином, класично дозволена область руху електрона визначається умовою додатності підкореневого виразу в (89), або ж:

$$e\phi(x) > v_F\hbar k_y\,. \qquad (90)$$

Це означає, що електрон, рухаючись зліва, не може перейти за точку повороту, розташовану на відстані $l$ зліва від центру p-n-переходу ($x = 0$, рис.11). З урахуванням виразів (87), (90) одержуємо:

$$l = d\sin\vartheta\,. \qquad (91)$$

Якщо $\vartheta = 0$ (електрон рухається строго вздовж осі $x$), то з (91) випливає те, що класично заборонена область руху взагалі відсутня, і електрон долає бар'єр з імовірністю $w(0) = 1$. Отже, рухаючись «в лоб» на потенціальний бар'єр, електрон не відчуває його взагалі, незалежно від величини своєї кінетичної енергії! Таким чином, ми отримали можливість реалізації в умовах експерименту «на поверхні

письмового столу» суто релятивістського парадоксу Клейна, зумовленого виглядом двохкомпонентної хвильової функції у графені (25). Однак, для малих кутів лінійна апроксимація потенціалу (87) в області p-n переходу (–*d*/2, +*d*/2) призводить у наближенні Вейцмана – Крамерса – Бріллюена до результату:

$$w \sim e^{-2S}, \quad S = i\int_{-l}^{l} p_x(x)dx = \frac{\pi}{2}\hbar k_F d \sin^2 \vartheta \,. \quad (92)$$

У кінцевому підсумку для ймовірності долання електроном бар'єру одержуємо:

$$w(\vartheta) = \exp\left(-\pi\hbar k_F d \sin^2 \vartheta\right). \quad (93)$$

Зазначмо, що вираз (93) справедливий для порівняно плавного p-n переходу ($k_F d > 1$), і для малих кутів $\vartheta < \pi/2$. Це означає, що струм через p-n перехід обумовлений носіями, які рухаються у відносно вузькому конусі навколо осі $x$ у межах кутів, для яких $\vartheta \le 1/\sqrt{\pi k_F d}$.

У статті [1] ми показали, що балістична провідність 2D провідника при низьких температурах, коли «вікно провідності» в формулі Ландауера можна апроксимувати δ-функцією, дорівнює

$$G^{ball} = \frac{2q^2}{h} M(E_F). \quad (94)$$

Для графена це наближення «низьких температур», як було показано вище, добре застосовне і при кімнатній температурі, оскільки електронний газ у ньому сильно вироджений вже при найнижчих напругах на затворі [12]. Тому, з урахуванням явного вигляду числа мод провідності (34), одержуємо:

$$G^{ball} = \frac{4q^2}{h} W k_F \,. \quad (95)$$

Принагідно відзначмо, що з (88), (95) випливає коренева залежність балістичної провідності в графені від концентрації носіїв (і, відповідно, на легуючому затворі. Така залежність зображена на рис. 6. Однак у реальних експериментах вона спостерігається достатньо рідко і лише для достатньо коротких і структурно досконалих графенових каналів.

Для одержання провідності p-n переходу вираз (95) потрібно помножити на ймовірність того, що електрон подолає потенціальний бар'єр (93), і усереднити за кутами:

$$G_{pn}^{ball} = \frac{4q^2}{h} W \int \frac{k_F w(\vartheta)}{2\pi} d\vartheta \approx \frac{2q^2}{\pi\hbar} W \sqrt{\frac{k_F}{d}} \,. \quad (96)$$

Звернімо увагу на важливу обставину: електрон, який рухається через p-n перехід у протилежному напрямку, справа наліво, взагалі не відчуває ніякого бар'єру (рис.10), і, отже, для протилежної полярності напруг на витоку (плюс) й на стоку (мінус) провідність графенового каналу з p-n переходом у балістичному режимі визначатиметься стандартним виразом (94).

Таким чином, для протилежних полярностей подачі напруги на графеновий канал має місце співвідношення провідностей:

$$G^{+}/G^{-} \sim \sqrt{k_F d} \,. \quad (97)$$

Отже, для достатньо «розмитого» переходу співвідношення може виявитися великим (порядку 10 й більше), а сам p-n перехід може претендувати на роль ідеального випростувача струму. Як було показано в [54], такий ефект можна реалізувати, створивши в графені p-n перехід шляхом нанесення його на підкладку сегнетоелектрика в області доменної стінки. При цьому «легування» графену затвором уже не потрібне: з одного боку від доменної стінки самі диполі сегнетоелектрика «легують» графеновий канал електронами, а по другий бік – дірками. «Плавність» p-n переходу при цьому забезпечується великим значенням діелектричної проникності сегнетоелектрика (100 і вище) і зумовленим нею сильним «згладжуванням» електричного потенціалу. Експериментально p-n перехід на доменній стінці використаного як підкладка сегнетоелектрика $LiNiO_3$ вже було реалізовано експериментально в [55].

**14. Термоелектричні властивості графену**

В силу своїх унікальних властивостей графен може бути не тільки дуже добрим провідником, але й ефективним матеріалом для термоелектричних пристроїв. Одним із важливих завдань для термоелектрики є отримання високого значення коефіцієнта Зеєбека *S*. З виразу (7) випливає, що коефіцієнт Зеєбека визначає в основному різниця між енергією Фермі й енергією дна зони провідності. Мірою того, як рівень Фермі наближається до дна зони провідності знизу, а потім рухається вгору в зоні провідності, коефіцієнт Зеєбека зменшується [2, 44].

Яких значень коефіцієнта Зеєбека слід очікувати в графені? Коли рівень Фермі в графені проходить через точку Дірака, в якій дотикаються валентна зона і зона провідності, «легування» графену затвором відсутнє, зумовлена ним концентрація носіїв нульова. Проте за $T > 0$ існують «теплові» електрони і дірки, народжені термічним перекиданням з валентної зони в зону провідності. В силу абсолютної симетричності станів цих «теплових» електронів і дірок, що описуються виразом (24), коефіцієнт Зеєбека, виходячи з виразу (7), нульовий (внесок станів, розташованих над рівнем Фермі, рівний за величиною і протилежний за знаком внескові станів, розташованих під рівнем Фермі).

Однак коли напруга на затворі ненульова, у «легованому» таким чином графені, коли рівень Фермі віддалений від точки Дірака на кілька *kT* (цього легко досягнути експериментально), можна очікувати значення коефіцієнта Зеєбека, близького до $S \approx 2\frac{k}{q}$, оскільки має місце різка асиметрія внесків станів «над» і «під» рівнем Фермі у формулі (7). Справді, експериментально вимірювані значення *S* у графені для кімнатних температур можуть досягати порядку 100 мкВ/К [56], тобто близько 60% граничної величини $S \approx 2\frac{k}{q}$. При ще дальшому зростанні рівня Фермі коефіцієнт Зеєбека зменшується в силу того, що графен набуває більш металічних характеристик і асиметрія станів «над» і «під» хімпотенціалом у виразі (7) зменшується.

Як видно з рис.12, змінюючи напругу на затворі, можна отримати зміну типу провідності графену і, як наслідок, зміну знаку його коефіцієнту Зеєбека. При цьому загальна залежність коефіцієнту Зеєбека від напруги на затворі $V_g$ матиме вигляд антисиметричної функції ($S(V_g) = -S(-V_g)$).

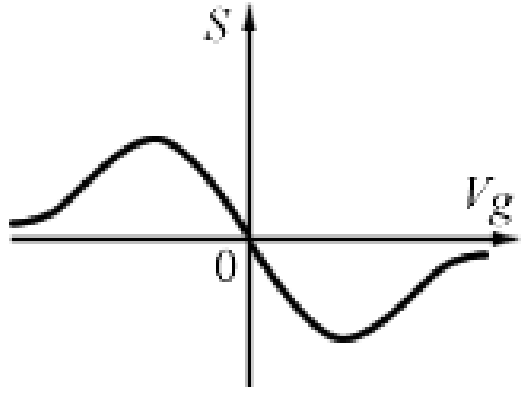


**Рис.12. Залежність коефіцієнту Зеєбека у графені S від напруги на затворі $V_g$. Від'ємним напругам відповідає діркова провідність графену, додатним – електронна.**

Зрозуміло, що для отримання найкращих термоелектричних характеристик графену слід працювати в області помірних напруг на затворі (яким відповідає віддаленість рівня Фермі від точки Дірака на кілька значень *kT*).

У роботі [57] теоретично показано, що коефіцієнт Зеєбека в графені можна додатково суттєво збільшити, внісши у спектр щілину заборонених станів і зробивши напівметал вузькощілинним напівпровідником (експериментально це досягається шляхом внесення дефектів і деформацій, формування графенових нанострічок, гідрогенізації поверхні тощо). При цьому у відповідності до міркувань, викладених у [2, 44], має спостерігатися максимум коефіцієнту Зеєбека при наближенні рівня Фермі до краю щілини.

Зведення аналітичних виразів для термоелектричних коефіцієнтів графену в балістичному й дифузійному режимі наведено в [58].

Підіб'ємо підсумки: в нашій статті з позицій концепції «знизу – вгору» узагальненої транспортної моделі Ландауера – Датта – Лундстрома [1 – 3, 59, 60] ми обговорили такі важливі характеристики графену, як густина електронних станів і залежність концентрації носіїв струму від напруги на затворі; залежність числа мод провідності від енергії й величина максимальної провідності; різні механізми розсіяння носіїв у графені, зумовлена цим рухливість, визначена згідно з формулою Друде; циклотронна частота і ефективна маса носіїв у графені; частоті межі роботи графенового польового транзистора; функція густини фононних станів; порівняльний вклад електронів і фононів у теплопровідність графену; провідність графенового каналу з p-n переходом і парадокс Клейна; залежність коефіцієнта Зеєбека в графені від напруги на затворі. При цьому поза межами статті залишилися велика кількість явищ, також пов'язаних з провідністю графену (наявність мінімальної квантової провідності, особливості квантового ефекту Холла тощо). Автори сподіваються, що отримані в статті відомості стануть корисними і при дальшому ознайомленні читачів з «фізикою графену».

На завершення наголосімо: стаття є наслідком прослуховування одним з нас (ЮОК) курсів лекцій «Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications», прочитаних онлайн в 2011 році проф. Марком Лундстромом (Mark Lundstrom), а також «Fundamentals of Nanoelectronics, Part I: Basic Concepts», прочитаних он-лайн в 2012 і 2015 роках проф. Супрійо Датта (Supriyo Datta) в рамках ініціативи Purdue University / nanoHUB-U [www.nanohub.org/u]. В ній також використано напрацювання авторського курсу «Фізика конденсованого середовища», який інший автор (МВС) упродовж останніх років читає для магістрів радіофізичного факультету Київського національного університету імені Т. Г. Шевченка.

Авторі щиро вдячні Н.Ю.Кругляк за допомогу в роботі над статтею і в підготовці її до друку.

**Список використаної літератури**

[1]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Uzahal′nena model′ elektronnoho transportu v mikro- i nanoelektronici. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol*. **12**, *3*, 4 – 27 (2015) (*in Ukrainian)*.

[2]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Termoelektrychni yavyshcha ta prystroi z pozytsii uzahalnenoi modeli transportu elektroniv. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol*. **12**, *4*, 5 – 18 (2015) (*in Ukrainian)*.

[3]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Termoelektrychni koefitsiienty v uzahalnenii modeli transportu elektroniv. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol*. **13**, *1*, 5 – 24 (2016) (*in Ukrainian)*.

[4]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Perenos tepla fononamy v uzahalnenii modeli Landauera-Datta-Lundstroma. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol*. **13,** *2,* 16 – 35 (2016) (*in Ukrainian)*.

[5]. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306**, 666 – 669 (2004).

[6]. M. V. Strikha. Fizyka hrafenu: stan i perspektyvy. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol*. **7**, *3*, 5 – 13 (2010) (*in Ukrainian)*.

[7]. A. K. Geim. Graphene: Status and Prospects. *Science*. **324**, 1530 – 1534 (2009).

[8]. K. S. Novoselov. Beyond the wonder material. *Physics World.* **22**, *8*, 27 – 30 (2009).

[9]. S. V. Morozov, K. S. Novoselov, A. K. Geim. Elektronnyy transport v grafene. *Usp. fiz. nauk.* **178**, *7*, 776 – 780 (2008) (*in Russian)*.

[10]. A. K. Geim, K. S. Novoselov. The Rise of Graphene. *Nature Mater*. **6**, 183 – 191 (2007).

[11]. M. V. Strikha. Nerivnovazhni elektrony y dirky v hrafeni (ohliad). *Sensor Electronics Microsys. Tech*. **8**, *1,*10 – 19 (2011) (*in Ukrainian)*.

[12]. S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, E. Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Rev. Mod. Phys*. **83**, 407 – 470 (2011).

[13]. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov. Unconventional Integer Quantum Hall Effect in Graphene. *Phys. Rev. Lett*., **95**, 146801 (2005).

[14]. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov. Transport of Dirac quasiparticles in graphene: Hall and optical conductivities. *Phys. Rev. B*, **73**, 245411 (2006).

[15]. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, H. Beck. Magnetic oscillations in planar systems with the Dirac-like spectrum of quasiparticle excitations. *Phys. Rev. B*. **69**, 075104 (2004).

[16]. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov. Magnetic oscillations in planar systems with the Dirac-like spectrum of quasiparticle excitations. II. Transport properties *Phys. Rev. B*. **71**, 125124 (2005).

[17]. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov. Unusual Microwave Response of Dirac Quasiparticles in Graphene. *Phys. Rev. Lett*. **96**, 256802 (2006).

[18]. V. P. Dragunov, I. G. Neizvestnyy. *Nanostruktury: fizika, tekhnologiya, primeneniya*. Novosibirsk: NGTU (2008) (*in Russian)*.

[19]. Mingsheng Xu, Tao Liang, Minmin Shi, Hongzheng Chen. Graphene-Like Two-Di mensional Materials. *Chem. Rev.* **113**, n 5, 3766 – 3798 (2013).

[20]. Qing Tang, Zhen Zhou, and Zhongfang Chen. Innovation and discovery of graphene-like materials via density-functional theory computations. In: *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. **5**, issue 5, 360 – 379 (2015).

[21]. P. R. Wallace. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev*. **71**, 622 – 629 (1947).

[22]. J. W. McClure. Diamagnetism of Graphite, *Phys. Rev*. **104**, 666 – 671 (1956).

[23]. J. C. Slonczewski, P. R. Weiss. Band Structure of Graphite, *Phys. Rev*. **109**, 272 – 279 (1958).

[24]. T. Ando. Theory of electronic states and transport in carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Japan* **74**, 777 – 817 (2005).

[25]. N. H. Shon, T. Ando. Quantum transport in two-dimensional graphite system, *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 2421 – 2429 (1998).

[26]. R. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I.V., Dubonos S. V., Firsov A. A. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature* **438**, 197 – 200 (2005).

[27]. Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **438**, 201 – 204 (2005).

[28]. N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes dos Santos, T. Stauber. Phenomenological study of the electronic transport coefficients of graphene. *Phys.Rev. B*, **76**, 073412 (2007).

[29]. W. Zhu, V. Perebeinos, M. Freitag, P. Avouris. Carrier scattering, mobilities, and electrostatic potential in monolayer, bilayer, and trilayer graphene. *Phys. Rev. B,* **80**, 235 – 402 (2009).

[30]. V. Perebeinos, P. Avouris. Inelastic scattering and current saturation graphene, *Phys. Rev. B,* **81**, 195442 (2010).

[31]. Robert B. Laughlin. Condensed Matter Theory (II): Graphene Band Structure / Graphene Density of States: http://large.stanford.edu/courses/.

[32]. Supriyo Datta. Graphene Bandstructures (Purdue University, 2008: www.nanohub.org/resources/5710).

[33]. Supriyo Datta. Graphene Density of States I (Purdue University, 2008: www.nanohub.org/resources/5721).

[34]. Supriyo Datta. Graphene Density of States II (Purdue University, 2008: www.nanohub.org/resources/5722).

[35]. E. V. Horbar, S. H. Sharapov. *Osnovy fizyky hrafenu*, Kyiv (2013) (*in Ukrainian)*.

[36]. Yu. O. Kruglyak, N. Ye. Kruglyak. Metodicheskie aspekty rascheta zonnoy struktury grafena s uchetom $\sigma$-ostova. Teoreticheskie osnovy. *Vestnik Odes. gos. ekolog. un-ta 13*, 207 – 218 (2012) (*in Russian)*.

[37]. Maksym V. Strikha. Non Volatile Memory of New Generation and Ultrafast IR Modulators Based on Graphene on Ferroelectric Substrate. In: *Functional Nanomaterials and Devices for Electronics, Sensors and Energy Harvesting*. Editors A. Nazarov, F. Balestra,

V. Kilchytska, D. Flandre. Springer, 163 – 178 (2014).

[38]. Mark Lundstrom. Sums in *k*-space / Integrals in Energy Space (Purdue University, 2009: www.nanohub.org/resources/7296).

[39]. Dionisis Berdebes, Tony Low, Mark Lundstrom. Lecture Notes on Low Bias Transport in Graphene: An Introduction (Purdue University, 2009: www.nanohub.org/resources/7435).

[40]. M. Lundstrom, C. Jeong. Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications (Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company: 2013; www.nanohub.org/resources/11763).

[41]. Yu. Krugliak, M. Strikha. Landauer – Datta – Lundstrom generalized electron transport model for micro- and nanoelectronics. In: *2015 IEEE International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). Conference Proceedings*. Kyiv: NTUU "KPI", 70 – 74 (2015).

[42]. Yu. O. Kruglyak, N. Yu. Kruglyak, M. V. Strikha. Uroky nanonelektroniky: vynyknennia strumu, formuliuvannia zakonu Oma i mody providnosti v kontseptsii «znyzu vhoru». *Sensor Electronics Microsys. Tech*. **9**, *4*, 5 – 30 (2012) (*in Ukrainian)*.

[43]. Yu. Krugliak, M. Strikha. Heat flow by phonons in Landauer – Datta – Lundstrom transport model for micro- and nanoelectronics. In: *2015 IEEE International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). Conference Proceedings*. Kyiv: NTUU "KPI", 75 – 80, 2015.

[44]. Yu. O. Kruglyak, N. Yu. Kruglyak, M. V. Strikha. Uroky nanonelektroniky: termoelektrychni yavyshcha v kontseptsii «znyzu-vhoru». *Sensor Electronics Microsys. Tech*. **10**, *1*, 6 – 21 (2013) (*in Ukrainian)*.

[45]. Denis Nika and Alexander A Balandin. Two-dimensional phonon transport in graphene. *J. Phys.: Condens. Matter*, **24,** 233203 (2012)

[46]. D. Singh, J. Y. Murthy, T. S. Fisher. Spectral phonon conduction and dominant scattering pathways in graphene. *J. Appl. Phys*. **110**, 094312 (2011).

[47]. A. I. Kurchak, M. V. Strikha. Providnist hrafenu na sehnetoelektryku PVDF-TrFE. *UFJ* **59**, 623 – 628 (2014) (*in Ukrainian)*.

[48]. J. Zheng, L. Wang, R. Quhe, Q. Liu, H. Li, D. Yu, W.N. Mei, J. Shi, Z. Gao, J. Lu. Sub-10 nm gate length graphene transistors: operating at terahertz frequencies with current saturation. *Sci. Rep.* 3, 1314 – 1322 (2013).

[49]. M. V. Strikha. Chastotni mezhi dlia hrafenovoho providnoho kanalu, zumovleni naiavnistiu kvantovoi yemnosti ta kinetychnoi induktyvnosti, *UFJ* **60**, No 4. 355 – 359 (2015) (*in Ukrainian)*.

[50]. S. Salahuddin, M. Lundstrom, S. Datta. Transport effects on signal propagation in quantum wires. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **52**: N 8, 1734 – 1742 (2005).

[51]. J. R. Williams, L. DiCarlo, C. M. Marcus, Quantum Hall effect in a gate-controlled p−n junction of graphene. *Science*, **317**, 638 (2007).

[52]. V. Cheianov, V. Falko, Selective transmission of Dirac electrons and ballistic magnetoresistance of n−p junctions in graphene." *Phys.Rev. B*, **74**, 041403 (2006).

[53]. N. M. Zhang, M. M. Fogler, Nonlinear screening and ballistic transport in a graphene p-n junction. *Phys. Rev. Lett*., **100**, 116804 (2008).

[54]. Anna N. Morozovska, Eugene A. Eliseev, and Maksym V. Strikha. Ballistic conductivity of graphene channel with p-n junction at ferroelectric domain wall. *Applied Physics Letters*. **108**, 232902 (2016).

[55]. C. Baeumer, D. Saldana-Greco, J. M. P. Martirez, A. M. Rappe, M. Shim, L. W. Martin. Ferroelectrically driven spatial carrier density modulation in graphene. *Nature communications* **6**, 6136 (2015).

[56]. A. F. Varlamov, A. V. Kavokin, I. A. Lukyanchuk, S. G. Sharapov. Anomalnye termoelektricheskie i termomagnitnye svoystva grafena. *Uspekhi fizicheskikh nauk.* **182**, 1229-1234 (2012) (*in Russian)*.

[57]. S. G. Sharapov and A. A.Varlamov. Anomalous growth of thermoelectric power in gapped graphene. *Phys. Rev. B* **86**, 035430 (2012).

[58]. Yu. A. Kruglyak. Grafen v transportnoy modeli Landauera – Datty – Lundstroma. *ScienceRise* №2(7), 93 – 106 (2015) (*in Russian)*.

[59]. Yu. O. Kruglyak, M. V. Strikha. Uzahalnena model Landauera – Datta – Lundstroma v zastosuvanni do transportnykh yavyshch u hrafeni. *Ukrainskyi fizychnyi zhurnal. Ohliady*. **10**, 3 – 32 (2015) (*in Ukrainian)*.

[60]. Supriyo Datta. *Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport.* Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company, 2012; www.nanohub.org/courses/FoN1.

Стаття надійшла до редакції 16.07.2016 р.

PACS numbers: 65.80.Ck, 68.65.Pq, 72.80.Vp

## TRANSPORT PHRNOMENA IN GRAPHENE IN GENERALIZED LANDAUER – DATTA – LUNDSTROM MODEL

*Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha**

*Odessa State Environmental University*
*E-mail: quantumnet@yandex.ua*
** Taras Shevchenko National University of Kyiv*
*V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine*
*E-mail: maksym_strikha@hotmail.com*

### Summary

On the basis of Landauer – Datta – Lundstrom transport model the following characteristics of graphene such as the density of electronic states and the carriers concentration dependence on gate voltage, the number of modes dependence on energy and maximum conductivity value, different mechanisms of carriers scattering in graphene, and the corresponding mobility in graphene determined through the Drude formula, the cyclotron frequency and the carriers effective mass in graphene, frequency limits for graphene FET, phonon density of states function, conductivity of p-n junction in the graphene channel, the relative contribution of electrons and phonons into the thermal conductivity of graphene, dependence of Seebeck coefficient in graphene on gate voltage are discussed in the tutorial article directed to serve researchers, university teachers and students.

The article also presents a brief review of the development of a graphene physics, the references for the main works both theoretical and experimental in the field of graphene studies are presented. It is stressed, that the examination within the generalized Landauer – Datta – Lundstrom transport model enables the non-contradictory description of plentitude of physical phenomena in graphene, which obviously can not be described within a traditional approach, based on Drude model. The theoretical examination in the article is always followed with a comparison with available experimental data. It is demonstrated how graphene due to its unique physical characteristics permits to reveal relativistic effects, typical for a high energy physics in the 'writing desk top' experiments. Finally, the perspectives of the application of graphene and graphene-like materials in modern nanoelectronics devices are discussed.

**Keywords:** graphene, transport equations, transport coefficients, conductivity modes, cyclotron frequency, effective mass, thermal conductivity

PACS numbers: 65.80.Ck, 68.65.Pq, 72.80.Vp

# ТРАНСПОРТНІ ЯВИЩА В ГРАФЕНІ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ ЛАНДАУЕРА – ДАТТА – ЛУНДСТРОМА

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха**

Одеський державний екологічний університет,
*E-mail: quantumnet@yandex.ua*
* Київський національний університет ім.Т.Шевченка,
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України,
*E-mail: maksym_strikha@hotmail.com*

## Реферат

У методичній статті, розрахованій на науковців, викладачів та студентів вищої школи, з позицій концепції «знизу – вгору» узагальненої транспортної моделі Ландауера-Датта-Лундстрома обговорюються такі характеристики графену, як густина електронних станів і залежність концентрації носіїв струму від напруги на затворі; залежність числа мод провідності від енергії й величина максимальної провідності; різні механізми розсіяння носіїв у графені, зумовлена цим рухливість, визначена згідно з формулою Друде; циклотронна частота і ефективна маса носіїв у графені; частоті межі роботи графенового польового транзистора; функція густини фононних станів; порівняльний вклад електронів і фононів у теплопровідність графену; провідність p-n переходу в графеновому каналі; залежність коефіцієнту Зеєбека в графені від напруги на затворі.

У статті також дано огляд розвитку фізики графену, наведено посилання на основні експериментальні й теоретичні роботи із розглянутих аспектів графенової тематики. Наголошується на тому, що розгляд у рамках узагальненої транспортної моделі Ландауера-Датта-Лундстрома дозволяє несуперечливо описати набір фізичних явищ у графені, для яких очевидно незастосовний традиційний підхід, базований на моделі Друде. Теоретичний опис постійно супроводжується порівнянням із наявними у літературі експериментальними даними. Показано, яким чином графен завдяки своїм унікальним фізичним властивостям дозволяє виявити в експериментах «на поверхні письмового столу» суто релятивістські ефекти, властиві для фізики високих енергій. Обговорено перспективи подальшого застосування графену і графеноподібних матеріалів у пристроях сучасної наноелектроніки.

**Ключові слова:** графен, транспортні рівняння, транспортні коефіцієнти, моди провідності, циклотронна частота, ефективна маса, теплопровідність