

Ausarbeitung im Rahmen des Seminars  
ELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN VON GRAPHEN  
zum Vortrag

# Spin-Bahn-Kopplung in Graphen

Adrian Auer

2. Juli 2009

## 1 Motivation

Eine Möglichkeit zur Realisierung eines Quantencomputers bieten Festkörper-Qubits. Für ein Qubit benötigt man ein energetisches Zwei-Niveau-System. Da die Spinzustände  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  eines Elektrons aufgrund der Zeeman-Aufspaltung im Magnetfeld energetisch getrennt sind, kann ein Festkörper-Qubit durch den Elektronenspin verwirklicht werden. Aufgrund des energetischen Unterschieds der Zustände und der Ankopplung an die Umgebung, wird ein solches System nach einer gewissen Zeit in den energetisch niedrigeren Zustand übergehen. Die Leistungsfähigkeit eines auf dieser Basis realisierten Quantencomputers hängt also u.a. von der Lebensdauer des energetisch höheren Zustands ab, da diese größer sein muss als Zeit, die für eine Operation benötigt wird.

Diese Lebensdauer hängt von der Spin-Bahn-Kopplung ab, es können dadurch Spin-Flips induziert werden. Deshalb sucht man nach Materialien, in denen die Spin-Bahn-Kopplung gering ist, was für Graphen vermutet wird.

Dies ist also u.a ein Grund, weshalb man die Spin-Bahn-Kopplung in Graphen verstehen möchte.

## 2 Tight-Binding-Modell

Der Hamilton-Operator der Spin-Bahn-Kopplung soll im Folgenden störungstheoretisch behandelt werden. Dazu verwendet man ein Tight-Binding-Modell, bei dem das  $s$ -Orbital und die drei  $p$ -Orbitale ( $p_x, p_y, p_z$ ) des Kohlenstoffs berücksichtigt werden und nur Hüpfprozesse zwischen nächsten Nachbarn  $\delta_i$  erlaubt sind. Ein Elektron hat also (unter Vernachlässigung des Spins) zwei Freiheitsgrade für das Untergitter (Pseudo-Spin) und vier für das Orbital, in dem es sich befindet. Der Hamiltonoperator für dieses System ist demnach eine  $8 \times 8$ -Matrix, dessen Matrixelemente sich wie folgt ergeben:

$$H_{A,\mu;A,\mu'}(\mathbf{k}) = H_{B,\mu;B,\mu'}(\mathbf{k}) = t_\mu \delta_{\mu,\mu'} , \quad (1)$$

$$H_{A,\mu;B,\mu'}(\mathbf{k}) = H_{B,\mu;A,\mu'}^*(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i} t_{\mu,\mu'}(\delta_i) . \quad (2)$$

Hierbei bezeichnen  $A$  und  $B$  die beiden trigonalen Untergitter von Graphen und  $\mu$  bzw.  $\mu'$  eines der vier Orbitale. Die Diagonalelemente  $t_\mu$  sind die atomaren Energien des  $s$ - bzw.  $p$ -Orbitals, wobei die Energie des  $p$ -Orbitals als Energienullpunkt definiert wird, und  $t_{\mu,\mu'}$  die Hüpfmatrixelemente zwischen den Orbitalen  $\mu$  und  $\mu'$  der nächsten Nachbarn sind. Der Zusammenhang zwischen den Hüpfmatrixelementen und den nächsten Nachbarn wird durch eine Slater-Koster-Approximation [1] gegeben.

Die Matrixelemente des Hamiltonoperators, wie sie sich am  $\mathbf{K}$ - und  $\mathbf{K}'$ -Punkt berechnen, gibt Tabelle 1 wieder. Für die Dirac-Punkte  $\mathbf{K}$ - und  $\mathbf{K}'$  und die nächsten Nachbarn  $\delta_i$

Orbital	$A, s$	$A, p_x$	$A, p_y$	$A, p_z$	$B, s$	$B, p_x$	$B, p_y$	$B, p_z$
$A, s$	$s$	0	0	0	0	$\pm i\alpha$	$\alpha$	0
$A, p_x$	0	0	0	0	$\mp i\alpha$	$-\beta$	$\mp i\beta$	0
$A, p_y$	0	0	0	0	$-\alpha$	$\mp i\beta$	$\beta$	0
$A, p_z$	0	0	0	0	0	0	0	0
$B, s$	0	$\mp i\alpha$	$-\alpha$	0	$s$	0	0	0
$B, p_x$	$\mp i\alpha$	$-\beta$	$\pm i\beta$	0	0	0	0	0
$B, p_y$	$\alpha$	$\pm i\beta$	$\beta$	0	0	0	0	0
$B, p_z$	0	0	0	0	0	0	0	0

**Tabelle 1:** *Matrizelemente des Tight-Binding-Hamiltonians am  $\mathbf{K}(\mathbf{K}')$ -Punkt. Das obere(untere) Vorzeichen steht für den  $\mathbf{K}(\mathbf{K}')$ -Punkt. Aus [2].*

wurden folgende Werte verwendet:

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

$$\mathbf{K} = \left( \frac{4\pi}{3a}, 0 \right), \quad \mathbf{K}' = -\mathbf{K} = \left( -\frac{4\pi}{3a}, 0 \right). \quad (4)$$

$a$  ist hier die Gitterkonstante von Graphen. Da die Energie der  $p$ -Orbitale als Energienullpunkt definiert wurde, gibt  $s$  nun die Energie des  $s$ -Orbitals in Bezug zu den  $p$ -Orbitalen an. Desweiteren sind  $\alpha$  und  $\beta$  Parameter des verwendeten Tight-Binding-Modells und kommen aus der Slater-Koster-Approximation.

Die Orbitale sind keine Eigenvektoren des Hamilton-Operators, da er in diesen Zuständen nicht diagonal ist. Für die Störungsrechnung werden aber die Eigenwerte und Eigenvektoren benötigt. Sie sind in Tabelle 2 angegeben.

Hier bezeichnet  $E$  die Eigenenergie und waagrecht stehen die Eigenvektoren. Z.B. gehört zur Eigenenergie  $E = -2\beta$  der Eigenvektor  $|\psi\rangle = \pm i|A, p_x\rangle - |A, p_y\rangle \pm i|B, p_x\rangle - |B, p_y\rangle$ . Die einzigsten zwei reinen Orbital-Zustände sind die  $p_z$ -Orbitale mit dem Eigenwert  $E = 0$ . Dieser ist somit, unter Vernachlässigung des Spins, zweifach entartet. Da die  $p_z$ -Orbitale für die elektronischen Eigenschaften von Graphen verantwortlich sind, wird im Folgenden die Auswirkung der Spin-Bahn-Kopplung auf diese Zustände störungstheoretisch behandelt.

#	$E$	$A, s$	$A, p_x$	$A, p_y$	$A, p_z$	$B, s$	$B, p_x$	$B, p_y$	$B, p_z$
1	$-\gamma_-$	$-\gamma_-$	0	0	0	0	$\mp i\alpha$	$\alpha$	0
2	$-\gamma_-$	0	$\mp i\alpha$	$-\alpha$	0	$-\gamma_-$	0	0	0
3	$-2\beta$	0	$\pm i$	$-1$	0	0	$\pm i$	1	0
4	0	0	0	0	1	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	1
6	$\gamma_+$	$\gamma_+$	0	0	0	0	$\mp i\alpha$	$\alpha$	0
7	$\gamma_+$	0	$\mp i\alpha$	$-\alpha$	0	$\gamma_+$	0	0	0
8	$2\beta$	0	$\mp i$	1	0	0	$\pm i$	1	0

**Tabelle 2:** Nicht-normierte Eigenvektoren des Hamilton-Operators. Das obere(untere) Vorzeichen steht für den  $\mathbf{K}(\mathbf{K}')$ -Punkt und  $\gamma_{\pm} = \frac{\sqrt{s^2+8\alpha^2}\pm s}{2}$ . Aus [2].

### 3 Spin-Bahn-Kopplung

Der Hamilton-Operator der atomaren Spin-Bahn-Kopplung für ein Potential  $V(\mathbf{r})$  ergibt sich aus der Dirac-Gleichung als eine der relativistischen Korrekturen zur Pauli-Gleichung:

$$H_{\text{SO}} = \frac{1}{2(m_e c)^2} \left( [\nabla V(\mathbf{r})] \times \mathbf{p} \right) \cdot \mathbf{S}. \quad (5)$$

Für kugelsymmetrische Potentiale ( $V(\mathbf{r}) = V(r)$ ) gilt:  $\nabla V(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \mathbf{r}$ , sodass Gleichung (5) umgeschrieben werden kann zu:

$$H_{\text{SO}} = \frac{1}{2(m_e c)^2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \mathbf{r} \times \mathbf{p} \right) \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2(m_e c)^2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (6)$$

Die Dirac-Gleichung ist eine Einteilchen-Gleichung. Graphen ist ein Festkörper, der aus vielen Atomen besteht. Da  $\partial V(r)/\partial r$  nur in der Nähe der Atomkerne groß ist, nähert man den Spin-Bahn-Hamiltonian durch lokale atomare Beiträge:

$$H_{\text{SO}} = \sum_{i,l} P_{il} \xi_l \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i. \quad (7)$$

Hierbei wird über die Gitterplätze  $i$  und die im Tight-Binding-Modell berücksichtigten Orbitale  $l$  summiert.  $\mathbf{L}_i$  und  $\mathbf{S}_i$  bezeichnen Drehimpuls und Spin am Gitterplatz  $i$ ,  $\xi_l$  ist die atomare Spin-Bahn-Kopplungskonstante für den Drehimpuls  $l$  und  $P_{il}$  ist ein Projektionsoperator, der dafür sorgt, dass nur lokale Beiträge berücksichtigt werden und es keinen Überlapp zwischen den Untergittern  $A$  und  $B$  gibt.

$H_{\text{SO}}$  wird als intrinsischer Teil der Spin-Bahn-Kopplung (Dresselhaus-Term) bezeichnet.

Die (relevanten) Matrixelemente von  $H_{\text{SO}}$  sind ( $X \in A, B; i = x, y, z$ ):

$$\langle X, p_i | H_{\text{SO}} | X, s \rangle = 0 \quad , \quad \langle X, p_z | H_{\text{SO}} | X, p_x \rangle = -i\xi S_y \quad (8)$$

$$\langle X, p_z | H_{\text{SO}} | X, p_y \rangle = i\xi S_x \quad , \quad \langle X, p_z | H_{\text{SO}} | X, p_z \rangle = 0 \quad (9)$$

Hierbei ist  $\xi \equiv \xi_1$ , da die atomare Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\xi_0$  für die  $s$ -Orbitale nicht mehr auftritt. Alle anderen Matrixelemente werden für die Störungsrechnung nicht benötigt.

Der extrinsische Teil der Spin-Bahn-Kopplung (Rashba-Term), der durch einen Symmetriebruch zustande kommt (Bulk Inversion Asymmetry), wird durch ein transversales elektrisches Feld  $E$  modelliert, dessen Hamilton-Operator gegeben ist durch:

$$H_{\text{EF}} = eE \sum_i z_i \quad , \quad (10)$$

mit  $z_i$  als  $z$ -Koordinate am Gitterplatz  $i$ . Das einzigste nicht-verschwindende Matrixelement von  $H_{\text{EF}}$  ist das zwischen  $s$ - und  $p_z$ -Orbitalen ( $X \in A, B; i, j = x, y, z$ ):

$$\langle X, p_i | H_{\text{EF}} | X, p_j \rangle = 0, \quad \langle X, p_z | H_{\text{EF}} | X, s \rangle = eE z_0 \quad , \quad (11)$$

für das man den Wert  $eE z_0$  annimmt und  $z_0$  von der Größenordnung der Ausdehnung eines Kohlenstoffatoms ist [2]. Die restlichen Matrixelemente werden ebenfalls nicht für die Störungsrechnung benötigt.

Die atomare Spin-Bahn-Kopplung  $H_{\text{SO}}$  und das externe elektrische Feld  $H_{\text{EF}}$  werden nun störungstheoretisch behandelt, um zu sehen, welche Auswirkungen sie auf die physikalisch interessanten Zustände  $|A, p_z\rangle$  und  $|B, p_z\rangle$  haben. Die gesamte Störung  $\Delta H$  ist somit:

$$\Delta H = H_{\text{SO}} + H_{\text{EF}} \quad . \quad (12)$$

Ziel ist es, einen effektiven Hamilton-Operator zu erhalten, dessen Matrixelemente Energiekorrekturen aus der Störungsrechnung sind. Da in der Energiekorrektur 1. Ordnung nur Terme proportional zu den Matrixelementen  $\langle X, p_z | H_{\text{SO/EF}} | X, p_z \rangle$  auftauchen, verschwindet diese und man muss dazu quasi-entartete Störungsrechnung 2. Ordnung verwenden. Der effektive Hamilton-Operator hat folgende Gestalt:

$$H_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} H_{A,p_z;A,p_z}^{(2)} & H_{A,p_z;B,p_z}^{(2)} \\ H_{B,p_z;A,p_z}^{(2)} & H_{B,p_z;B,p_z}^{(2)} \end{pmatrix} \quad . \quad (13)$$

Hierbei wird der Spin noch nicht berücksichtigt, d.h. im effektiven Hamilton-Operator sind noch Spin-Operatoren enthalten. Die Korrekturen 2. Ordnung ergeben sich folgen-

dermaßen [2]:

$$H_{m,n}^{(2)} = \sum_{j \neq 4,5} \frac{\langle m^{(0)} | \Delta H | j^{(0)} \rangle \langle j^{(0)} | \Delta H | n^{(0)} \rangle}{E_{4,5}^{(0)} - E_j^{(0)}} , \quad (14)$$

es wird demnach über alle ungestörten Eigenzustände  $j$  des Tight-Binding-Hamiltonians (Tabelle 2), außer den ungestörten Eigenzuständen der  $p_z$ -Orbitale ( $j = 4, 5$ ), summiert. Führt man die Störungsrechnung durch, so ergibt sich der effektive Hamilton-Operator zu:

$$H_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} -\lambda_{\text{SO}} \pm 2\lambda_{\text{SO}}S_z & 2i\lambda_{\text{R}}S_{\pm} \\ -2i\lambda_{\text{R}}S_{\pm} & -\lambda_{\text{SO}} \mp 2\lambda_{\text{SO}}S_z \end{pmatrix} , \quad (15)$$

wobei hier das obere(untere) Vorzeichen für den  $\mathbf{K}(\mathbf{K}')$ -Punkt steht.  $S_{\pm}$  sind die Stufenoperatoren für den Spin. Die beiden Kopplungskonstanten für die intrinsische ( $\lambda_{\text{SO}}$ ) und extrinsische ( $\lambda_{\text{R}}$ ) Spin-Bahn-Kopplung ergeben sich zu:

$$\lambda_{\text{SO}} = \frac{|s|\xi^2}{8\alpha^2}, \quad \lambda_{\text{R}} = \frac{eEz_0\xi}{2\alpha} . \quad (16)$$

Der effektive Hamilton-Operator kann auch wie folgt geschrieben werden:

$$H_{\text{eff}} = -\lambda_{\text{SO}} + \lambda_{\text{SO}}\sigma_z\tau_zs_z + \lambda_{\text{R}}(\sigma_x\tau_zs_y - \sigma_y\tau_zs_x) , \quad (17)$$

wobei hier  $\sigma_{\alpha}$  Pauli-Matrizen sind, die auf den Pseudo-Spin wirken,  $s_{\alpha}$  sind Pauli-Matrizen die auf den Spin wirken und  $\tau_z = \pm 1$  für den  $\mathbf{K}$ - bzw.  $\mathbf{K}'$ -Punkt.

Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung entsteht eine Energielücke  $\Delta = 2(\lambda_{\text{SO}} - \lambda_{\text{R}})$  in der Bandstruktur, die den Elektronen eine effektive Masse verleiht. Min *et al.* [2] geben die intrinsische Energielücke für  $\lambda_{\text{R}} = 0$  an zu:

$$2\lambda_{\text{SO}} \approx 1 \text{ } \mu\text{eV} . \quad (18)$$

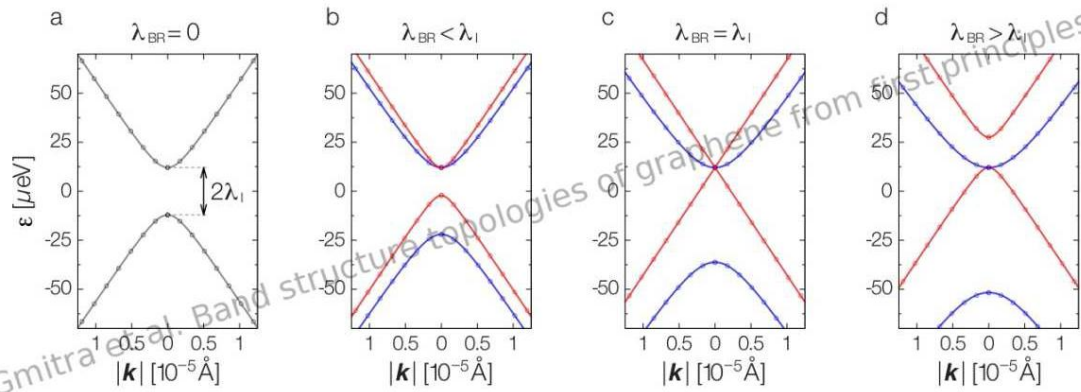
## 4 Neueste Ergebnisse

Der Artikel von Gmitra *et al.* [3] stellt die oben gewonnenen Ergebnisse quantitativ in Frage. Dort wurden für die Berechnung der Bandstruktur nicht nur  $s$ - und  $p$ - Orbitale berücksichtigt, sondern zusätzlich die  $d$ -Orbitale. Die intrinsische Energielücke wird auf

$$2\lambda_{\text{SO}} \approx 24 \text{ } \mu\text{eV} \quad (19)$$

abgeschätzt. Wichtig ist hierbei, dass die  $d$ -Orbitale zu 96% zu dieser Aufspaltung beitragen [3].

Letztlich wird die Bandstruktur vom Zusammenspiel zwischen intrinsischer und extrinsi-



**Abbildung 1:** Bandstruktur von Graphen nahe  $\mathbf{K}(\mathbf{K}')$ . Die roten und blauen Zweige gehören zu den beiden Spin-Bahn-Eigenzuständen. Aus [3].

scher Spin-Bahn-Kopplung beeinflusst, wie Abbildung 1 zeigt.  $\lambda_I$  bezeichnet hier die intrinsische,  $\lambda_{BR}$  die extrinsische Kopplungskonstante. Das externe Feld wird von (a) nach (d) größer. Dabei wird die Energielücke immer kleiner und schließt sich für  $\lambda_{BR} = \lambda_I$ .

## 5 Zusammenfassung

Zur Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung wird ein Tight-Binding-Modell verwendet, in dem  $s$ - und  $p$ -Orbitale berücksichtigt werden. Die störungstheoretische Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung liefert die Kopplungskonstanten  $\lambda_{SO} = \frac{|s|\xi^2}{8\alpha^2}$  und  $\lambda_R = \frac{eEz_0\xi}{2\alpha}$ . Durch die Spin-Bahn-Kopplung entsteht eine Energielücke, die in diesem Modell auf ca.  $1 \mu\text{eV}$  für den intrinsischen Teil abgeschätzt wird. Neuere Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass hauptsächlich die  $d$ -Orbitale zur Energielücke beitragen.

## Literatur

- [1] J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954)
- [2] Min *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 165310 (2006)
- [3] Gmitra *et al.*, arXiv:0904:3315v1 [cond-mat.mtrl-sci] 21 Apr 2009