

Grafen: największa niespodzianka w fizyce XXI wieku?

Adam Rycerz

*Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego
Uniwersytet Jagielloński*

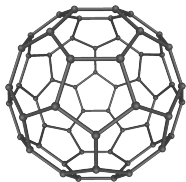


Z CYKLU “BLIŻEJ NAUKI”, WFAIS UJ, 24 KWIETNIA, 2018



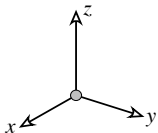
Krystaliczne odmiany alotropowe węgla (w 2004 r.)

$D=0$

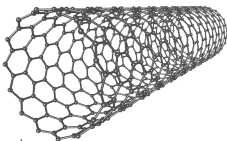


fulereny

1985

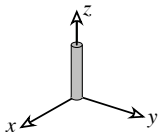


$D=1$

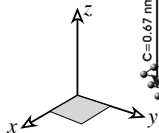


nanorurki

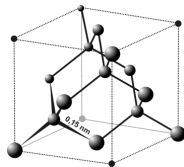
1990



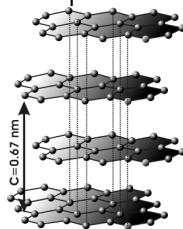
$D=2$



$D=3$



diament



grafit

Jakie niespodzianki sprawił grafen?

O mechanice kwantowej

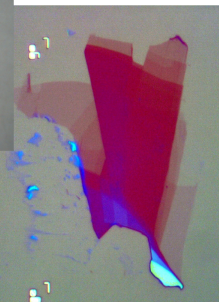
Grafen i równanie Diraca

Po pierwsze: istnieje!

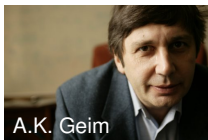
Dlaczego istnienie grafenu zaskakuje?

Elektrony w grafenie można zobaczyć!

Pierwsze próbki grafenu (2004/05)



K.S. Novoselov



A.K. Geim



A lump of **graphite**, a graphene **transistor**, and a **tape dispenser**.
Donated to the **Nobel Museum** in Stockholm by **Andre Geim** and **Konstantin Novoselov** in 2010.



Grafen a twierdzenie Mermin-Wagnera

ABSENCE OF FERROMAGNETISM OR ANTIFERROMAGNETISM IN ONE- OR TWO-DIMENSIONAL ISOTROPIC HEISENBERG MODELS*

N. D. Mermin[†] and H. Wagner[‡]

Laboratory of Atomic and Solid State Physics, Cornell University, Ithaca, New York

(Received 17 October 1966)

Phys. Rev. Lett.
17, 1133(1966)

Crystalline Order in Two Dimensions*

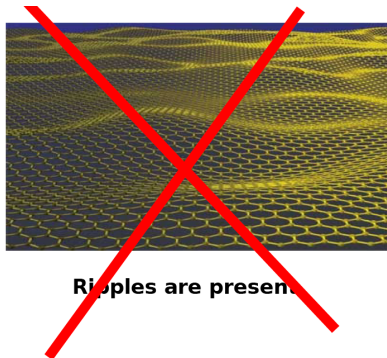
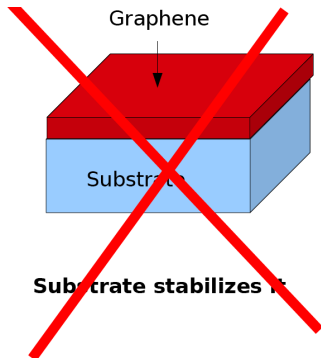
N. D. Mermin[†]

Laboratory of Atomic and Solid State Physics, Cornell University, Ithaca, New York

(Received 1 July 1968)

This result excludes conventional crystalline long-range order in two dimensions

Grafen a twierdzenie Mermin-Wagnera



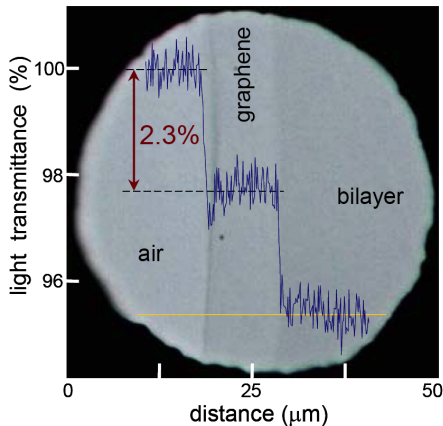
Finite Size!

"...the bound can be so weak to allow two-dimensional systems of less than astronomic size to display crystalline order."

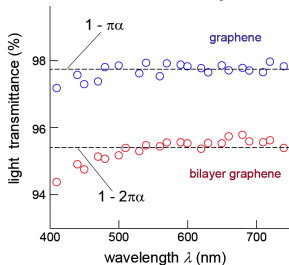
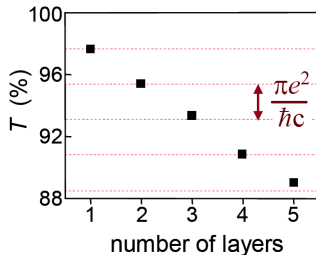
Mermin Phys. Rev. (1966)

⇒ For graphene: $L < 10^{30}$ m (Thompson-Flagg et al., EPL (2009))

Skąd wiemy ile warstw grafenu widać?

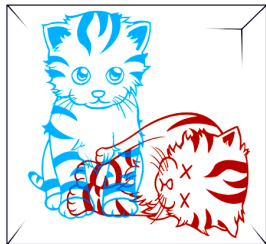
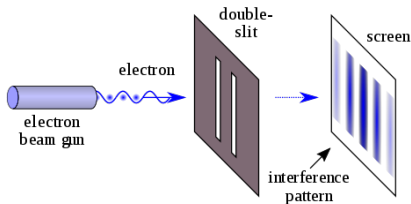


Nair et al., *Science* **320**, 1308 (2008).



Podstawowe zasady mechaniki kwantowej

• Zasada superpozycji



$$\Psi_{\text{kitty}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{\text{alive}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{\text{dead}}$$

• Zasada(-y) nieoznaczoności:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \dots$$

• Kwantowa nierozróżnialność:

Obiekty kwantowe występują w praktycznie nieskończonej liczbie jednakowych kopii (mamy np. 10^{80} identycznych atomów wodoru we Wszechświecie!)

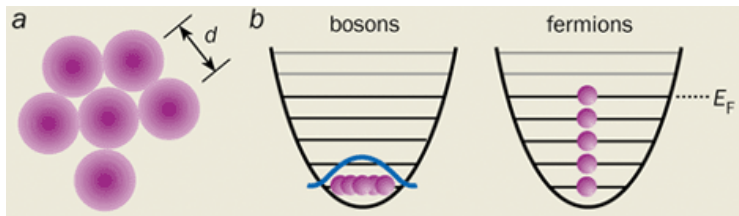
Konsekwencje kwantowej nierozróżnialności

Funkcja falowa dla układu zawierającego N cząstek:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_N) = \pm \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)$$

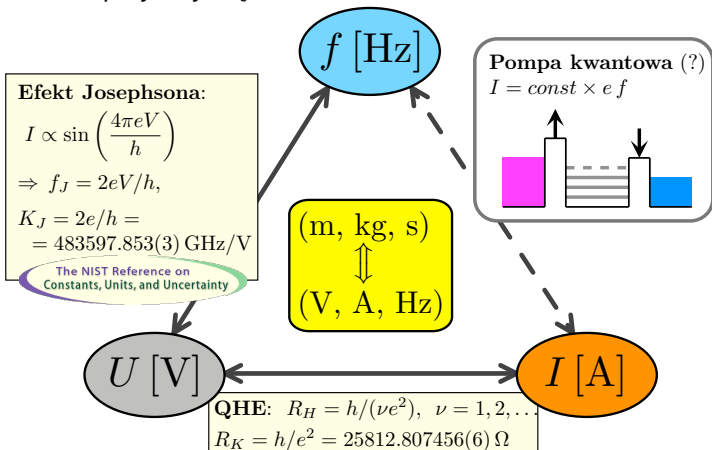
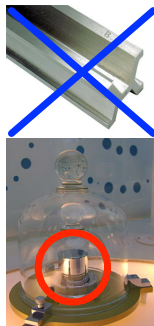
(“+” dla bozonów, “-” dla fermionów)

⇒ **Statystyki kwantowe:** $f_{\text{BE}} = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} - 1}$, $f_{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}$

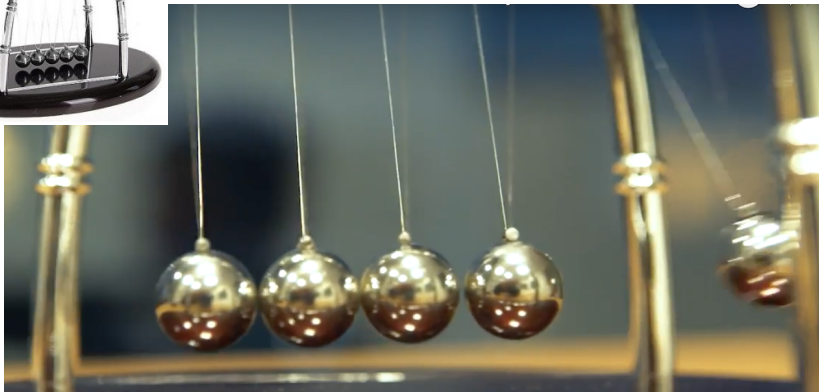


Kwantowy trójkąt metrologiczny

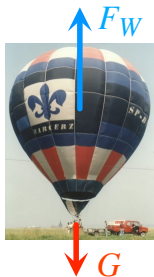
Dlaczego zjawiska, w których wielkości mierzone wyrażają się przez fundamentalne stałe przyrody, są ważne?



Koncepcja efektywnych kwazicząstek



Masy efektywne i dynamika efektywna



$F_W - G \equiv F > 0 \Rightarrow$ balon startuje.

Jeśli $F = ma$, gdzie m – masa balonu z zawartością, wówczas: $a = 8 - 10 g$ (!)
(gdzie $g = 9.8 \text{ m/s}^2$)

W rzeczywistości: $a \approx 1.5 g$, co oznacza, że $m \rightarrow m_{\text{eff}} \approx 5 - 6 m$.

(\Rightarrow Balon startuje wraz z otaczającym powietrzem)



Pływanie wypornościowe:

$$F_W = G.$$

Nieprzekraczalna prędkość: $v \leq v_{\text{gr}}$,
gdzie v_{gr} to prędkość najdłuższej fali generowanej przez statek.

Jeśli $F = m_{\text{eff}} a$, to

$$m_{\text{eff}} \xrightarrow{v \rightarrow v_{\text{gr}}} \infty (!!)$$



Philip Russell Wallace
(1915-2006)

W Montrealu: 1943-46



Struktura elektronowa grafenu: Wprowadzenie

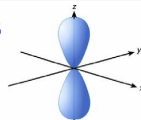
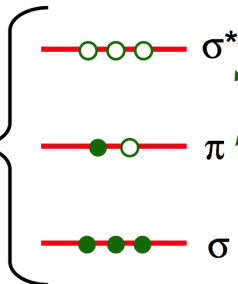
Carbon: $Z=6$; 4 valence electrons

3s,3p,3d
(18 states)

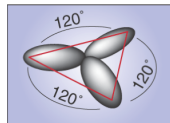
2s,2p
(8 states)

1s
(2 states)

sp^2 bonding



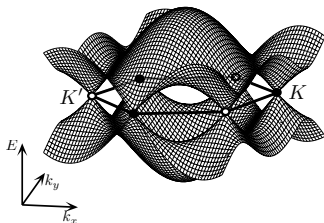
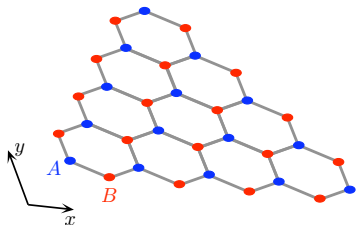
π orbital (\perp to plane)
derived from p_z



σ orbital (in plane)
derived from s, p_x , p_y

- σ bonds: exceptional structural rigidity
- π electrons: allow conduction

Adapted from: www.physics.upenn.edu/~kane/pedagogical/295lec3.pdf



- **Wallace** 1947: opis grafenu jako półmetal
- **Slonczewski-Weiss-McClure** 1957/8: model struktury pasmowej grafitu i grafenu

Niech $\delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$, $|\delta\mathbf{k}|a \ll 1$: $|E| = \hbar v_F |\delta\mathbf{k}|$ gdzie
 $v_F \equiv \frac{1}{2} \sqrt{3} \tau a / \hbar \approx 10^6$ m/s, $a = 0.246$ nm, $\tau \approx 3$ eV.

{ **Koncepcja relacji dyspersji:** Elektron w kryształ zachowuje się niemal jak cząstka swobodna; zależność energii od pędu $E = p^2/(2m)$ zastąpiona bardziej skomplikowaną funkcją $E(p)$. }

Efektywne równanie Diraca dla grafenu



PHYSICAL REVIEW LETTERS

24 DECEMBER 1984



Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly

Gordon W. Semenoff

*The Institute for Advanced Study, Princeton, New Jersey 08540, and Department of Physics,^(a)
University of British Columbia, Vancouver, British Columbia V6T 2A6, Canada*

(Received 4 September 1984)

A condensed-matter analog of $(2+1)$ -dimensional electrodynamics is constructed, and the consequences of a recently discovered anomaly in such systems are discussed.

PACS numbers: 05.50.+q

“... it may be possible to fabricate a graphite monolayer where the effects which we describe may be observable.”

Czym jest równanie Diraca?

Mechanika kwantowa: Operatory, wartości własne, wektory własne (funkcje falowe)

$$H\Psi = E\Psi, \quad H = \frac{p^2}{2m}, \quad p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}.$$

Jak *skwantować* relatywistyczny związek energii i pędu

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + (mc^2)^2} \quad ?$$

Pomysł Diraca: Poszukajmy A i B , takich aby

$$\sqrt{p^2 c^2 + (mc^2)^2} = Apc + Bmc^2.$$

Odpowiedź (w 1 wymiarze przestrzennym):

$$A = \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad B = \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$



W przestrzeni trójwymiarowej:

$$\sqrt{p^2 c^2 + (m c^2)^2} = \alpha_1 c p_x + \alpha_2 c p_y + \alpha_3 c p_z + \beta m_0 c^2 \equiv H,$$

przykładowa reprezentacja:

$$\alpha_j = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_j \\ \sigma_j & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 \end{pmatrix},$$

gdzie

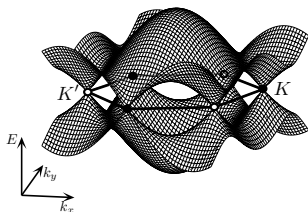
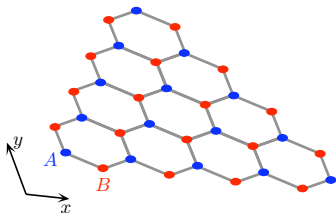
$$\sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Konsekwencje (ogólne): Istnienie *antycząstek*, wewnętrzne stopnie swobody (*spin* elektronu).

Konsekwencje dla fizyki materii skondensowanej:

$m_e c^2 = 511 \text{ keV}$, typowe energie w kryształach $\sim 1 \text{ eV}$ (!?)

Efektywne równanie Diraca dla grafenu



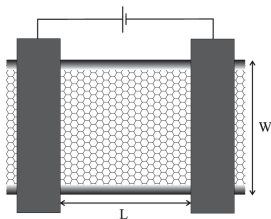
Parametryzacja funkcji falowej: $\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} + \begin{pmatrix} \psi'_A \\ \psi'_B \end{pmatrix} e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{r}}$.

Dla otoczenia p-ktu K :
$$\frac{\hbar v_F}{i} \begin{pmatrix} 0 & \partial_x - i\partial_y \\ \partial_x + i\partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix},$$

gdzie $v_F \equiv \frac{\sqrt{3}}{2} ta/\hbar \approx 10^6$ m/s, $t \approx 3$ eV, $a = 0.246$ nm.

Inny zapis: $H_0\Psi = E\Psi$, gdzie $H_0 = v_F\sigma \cdot \mathbf{p}$, $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$, zaś $\mathbf{p} = -i\hbar(\partial_x, \partial_y)$. Dla $B \neq 0$: $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$.

Uniwersalne przewodnictwo monowarstwy



$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\cosh^2[\pi(n + \alpha)L/W]}$$
$$\underset{\approx}{w \gg L} \frac{4e^2}{\pi h} \frac{W}{L},$$

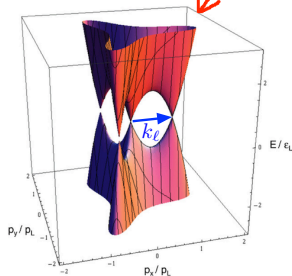
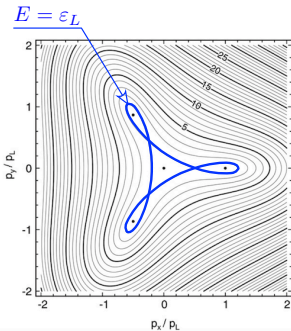
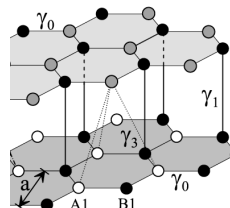
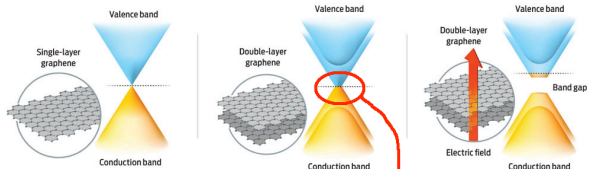
gdzie $\alpha = \frac{1}{2}$ dla tzw. uwięzienia masowego ($\Psi_A|_{y=0} = \Psi_B|_{y=0}$,
 $\Psi_A|_{y=W} = -\Psi_B|_{y=W}$).

Przewodnictwo właściwe: $\sigma = GL/W = 4e^2/(\pi h) \equiv \sigma_0$.

Teoria: Katsnelson (2006); Tworzydło et al. (2006)

Eksperyment: Miao et al., (2007); Danneau et al., (2008).

Co dwie warstwy . . . to nie $2 \times$ jedna !



$$\varepsilon_L = \frac{\gamma_1}{4} \left(\frac{\gamma_3}{\gamma_0} \right)^2 \approx 1 \text{ meV}$$

$$k_\ell = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\gamma_1 \gamma_3}{a \gamma_0^2} \approx 0.05 \text{ nm}^{-1}$$

Figure 4. (a) Trigonal warping of the equi-energy lines in the vicinity of each K point, and the Lifshitz transition in bilayer graphene. The energy is in units of ε_L . (b) Corresponding three-dimensional plot of the low-energy dispersion.

[Źródło: IEEE Spectrum, 2009; McCann & Koshino, 2013]



Wpływ $\gamma_3 \neq 0$ na transport kwantowy

Zasada nieoznaczoności a **rozdzielczość energetyczna**:

$$\Delta E \geq \frac{\hbar}{\Delta t} \sim \frac{\hbar v_F}{L},$$

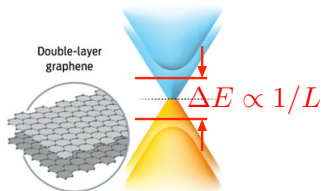
gdzie przyjęto $\Delta t \sim t_{\text{flight}} \approx L/v_F$.

Warunek $\Delta E \lesssim 2\varepsilon_L$ prowadzi do

$$L \gtrsim \frac{\hbar v_F}{2\varepsilon_L} = \sqrt{3} \frac{\gamma_0^3}{\gamma_1 \gamma_3^2} a \approx 400 \text{ nm},$$

gdzie $\gamma_0 = 3.16 \text{ eV}$, $\gamma_1 = 0.38 \text{ eV}$, $\gamma_3 = 0.3 \text{ eV}$, $a = 0.246 \text{ nm}$.

⇒ **Wpływ $\gamma_3 \neq 0$ na transport kwantowy zależy od rozmiaru próbki; ujawnia się w przedziale: $100 \text{ nm} < L < 1 \mu\text{m}$.**



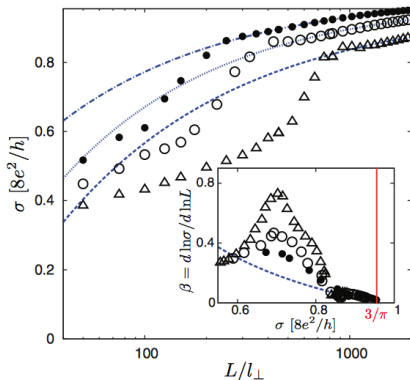


Fig. 3: (Colour on-line) Minimal conductivity of an unbiased graphene bilayer as a function of the sample length L (specified in units of $l_{\perp} = \hbar v_F / t_{\perp} \simeq 1.60$ nm). Different datapoints correspond to different values of the next-nearest neighbor interlayer hopping: $t' = 0.1$ eV (Δ), 0.2 eV (\circ), and 0.3 eV (\bullet).

[Oznaczenia: $t_{\perp} \equiv \gamma_1$, $t' \equiv \gamma_3$]

Nieprzemienne granice:

($\gamma_3/\gamma_0 \rightarrow 0 \Leftrightarrow d \rightarrow \infty$, gdzie d – odległość między w-wami)

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \lim_{d \rightarrow \infty} \sigma_{\text{BLG}} = 2\sigma_0$$

$$\lim_{d \rightarrow \infty} \lim_{L \rightarrow \infty} \sigma_{\text{BLG}} = 6\sigma_0 (!)$$

**Zaskakująca analogia
 z układami wykazującymi
 spontaniczne łamanie
 symetrii !**

Grzegorz Rut & AR:

⇒ PRB **89**, 045421 (2014)

⇒ EPL **107**, 47005 (2014)

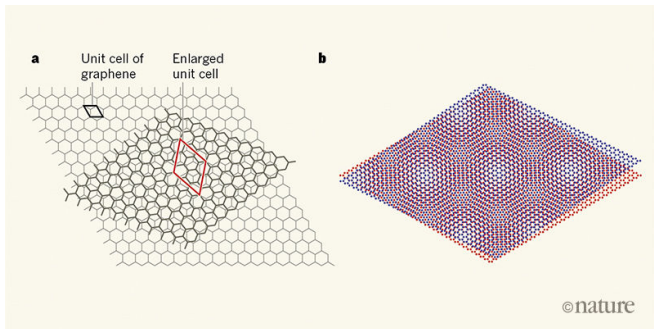
Zjawisko fizyczne w grafenie	Zw. z r.Diraca
Połówkowy QHE: $G_H = \nu e^2/h$, gdzie $\nu = 4 \times (0, \pm 1/2, \pm 3/2, \dots)$ Novoselov <i>et al.</i> ; Zhang <i>et al.</i> , 2005: $T \sim 10$ K Novoselov <i>et al.</i> , 2007: $T = 300$ K (!)	TAK
Uniwersalne przewodnictwo właściwe Novoselov <i>et al.</i> , 2005: $\sigma_{\min} \sim e^2/h = (26 \text{ k}\Omega)^{-1}$ Miao <i>et al.</i> , 2007: $\sigma_{\min} \approx (4/\pi) e^2/h$	TAK
Kwantowanie absorpcji światła: Nair <i>et al.</i> , 2008: $P_a/P_i = \pi\alpha \approx 2.3\%$	TAK
Rekordowe przewodnictwo cieplne Balandin <i>et al.</i> , 2008: $K \approx 5 \times 10^3 \text{ W/mK}$	TAK
Wytrzymałość na rozciąganie; moduł Younga Lee <i>et al.</i> , 2008: 130.5 GPa; 1 TPa	NIE
Odwracalne przejście grafen-grafan Elias <i>et al.</i> , 2009	NIE

Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices

Yuan Cao¹, Valla Fatemi¹, Shiang Fang², Kenji Watanabe³, Takashi Taniguchi³, Efthimios Kaxiras^{2,4} & Pablo Jarillo-Herrero¹

¹Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA. ²Department of Physics, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA. ³National Institute for Materials Science, Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan. ⁴John A. Paulson School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA.

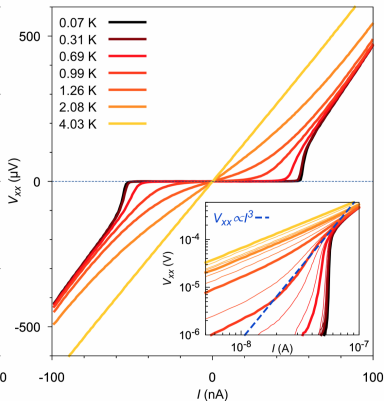
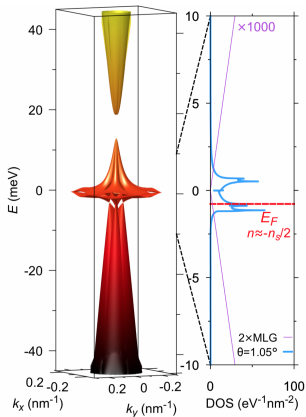
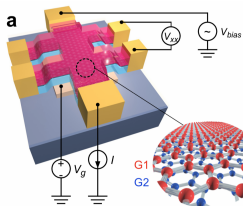
5 APRIL 2018 | VOL 556 | NATURE | 43



©nature

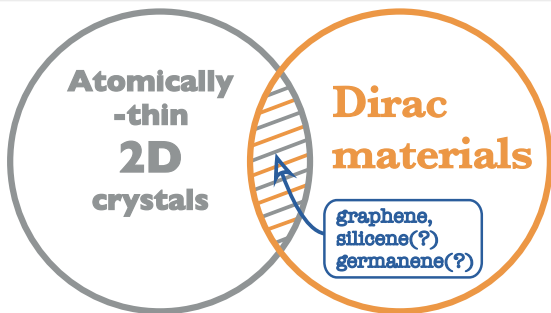


Nadprzewodnictwo w dwuwarstwowym grafenie



⇒ Cao *et al.*, Nature **556**, 43 (05 April 2018).

Nie tylko grafen



- h-BN, h-AlN(?)
- MoS₂, HfSe₂, ...
- Black-P
- Artificial graphenes & analogs
- Topolog. insulators: HgTe/CdTe, Bi_{1-x}Sb_x, Bi₂Se₃, Bi₂Te₃, ...
- *d*-wave superconductors
- Weyl semimetals

For a review of the topic, see: [Wehling et al., Adv. Phys. 76, 1 \(2014\)](#)