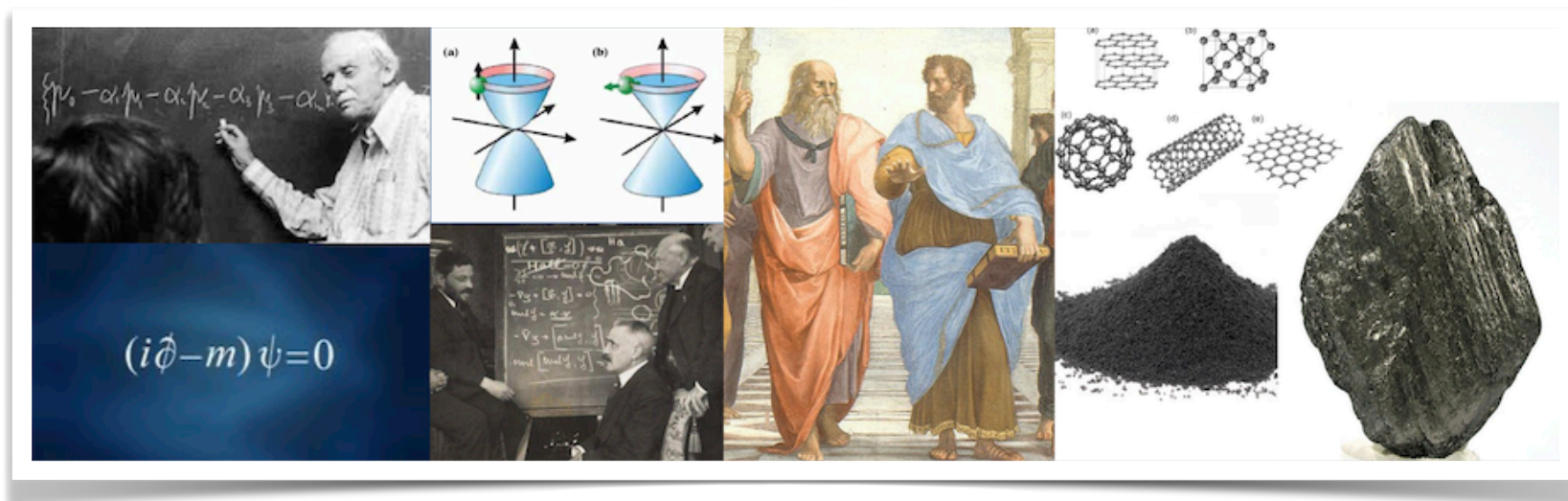


Dalsze niespodzianki w fizyce grafenu: 2016–2025

Adam Rycerz

Instytut Fizyki Teoretycznej, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie



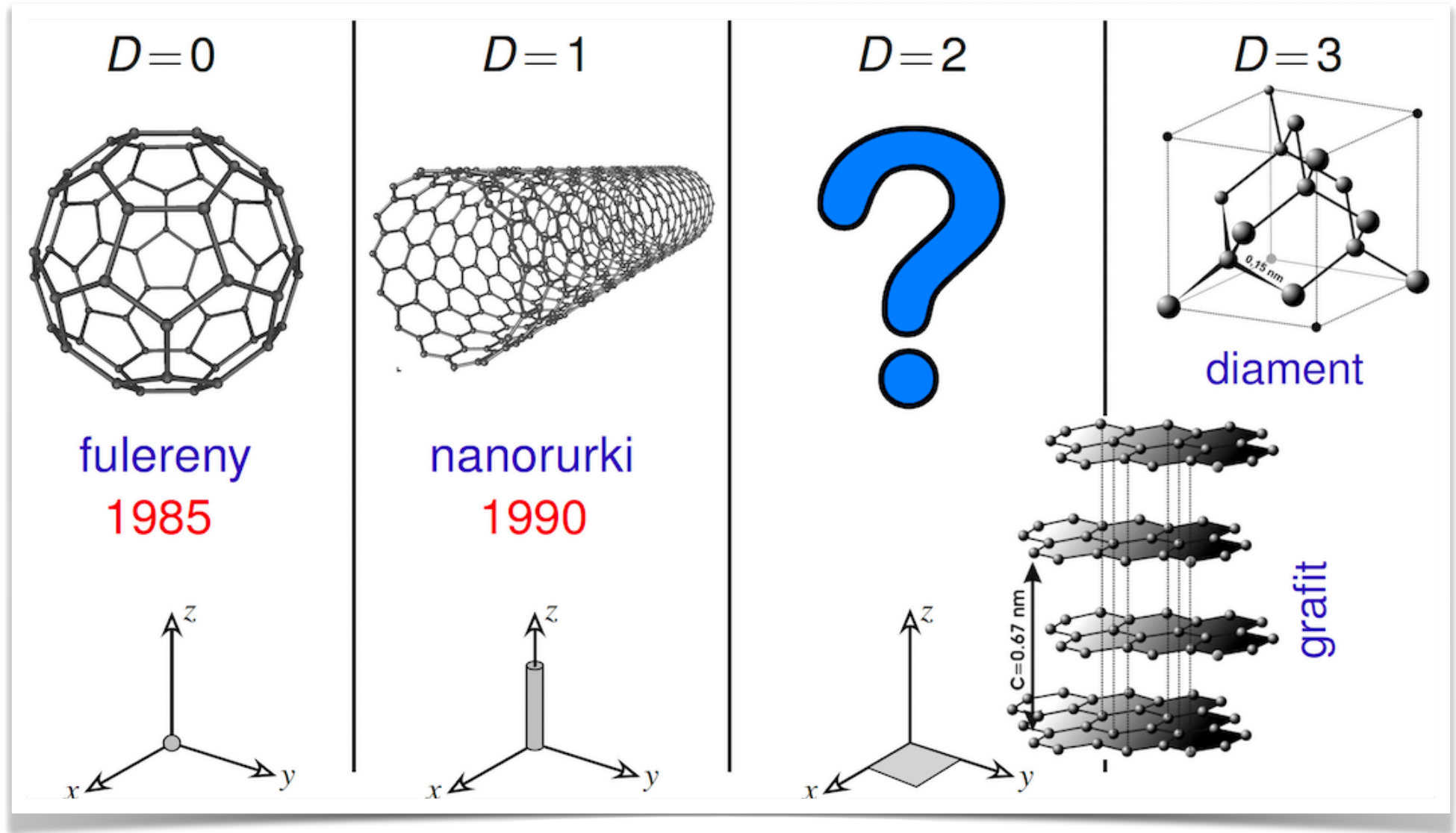
Co nowego w grafenie?

- 2015/16: Nowy wzorzec oma (połówkowy QHE)
- 2016: Łamanie prawa Wiedemanna–Franza [*hydrodynamika?*]
- 2016–18: *Nieharmoniczny* efekt Josephsona
- 2018: Nadprzewodnictwo w czystym węglu (*sic!*)
(*skręcona dwuwarstwa; tzw. “kąty magiczne”*)
- 2018: Kwazikryształy (*dwuwarstwa skręcona o 30°*)
- 2019: Grafen na hBN; ułamkowy *podłużny* QHE w ultraczystych dyskach Corbino

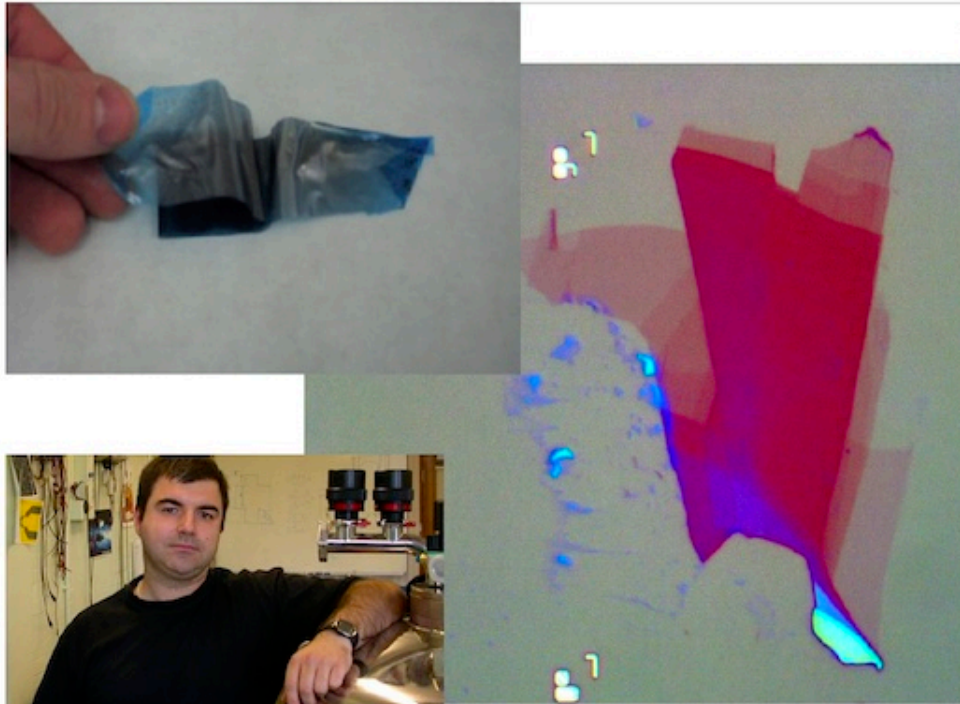
Inne materiały 2D:

- Tranzystory z silicenu (2015) i czarnego fosforu (2019)

Krystaliczne odmiany alotropowe węgla (w 2004 r.)



Nagroda Nobla z fizyki – 2010



K.S. Novoselov

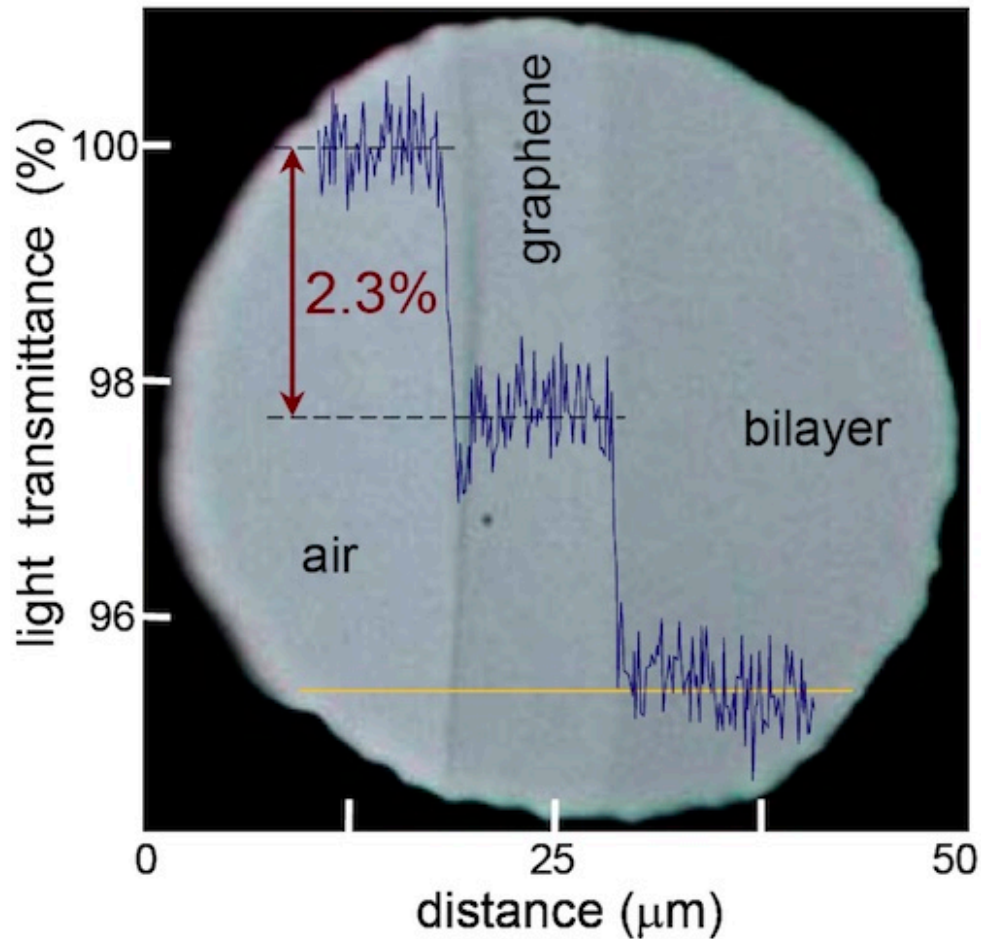


A.K. Geim

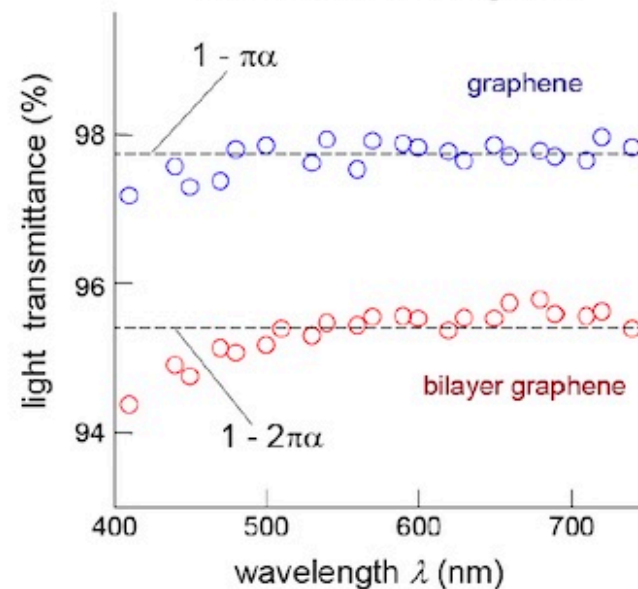
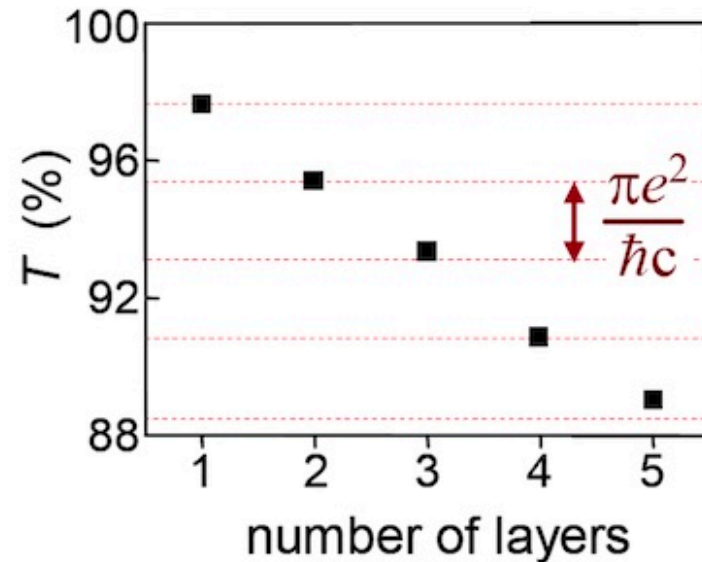


A lump of **graphite**, a graphene transistor, and a tape dispenser. Donated to the **Nobel Museum** in Stockholm by **Andre Geim** and **Konstantin Novoselov** in 2010.

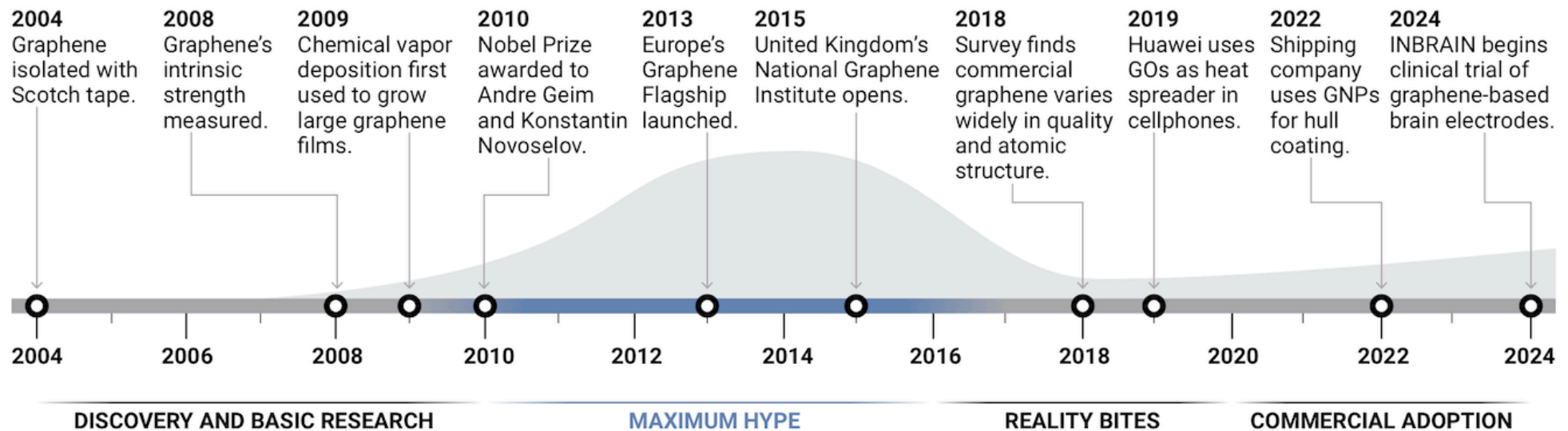
A skąd wiemy, ile warstw grafenu widać?



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

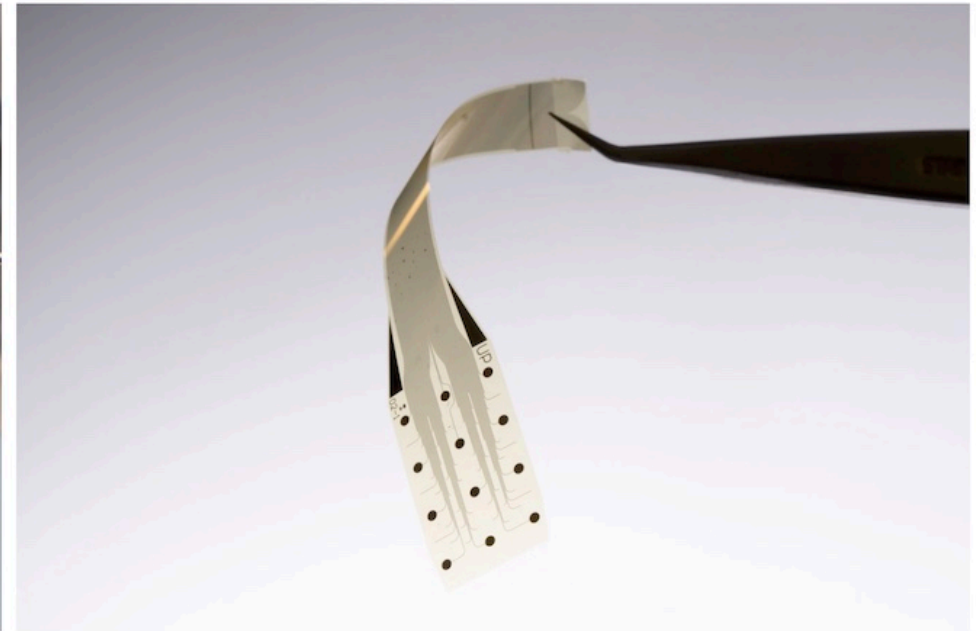
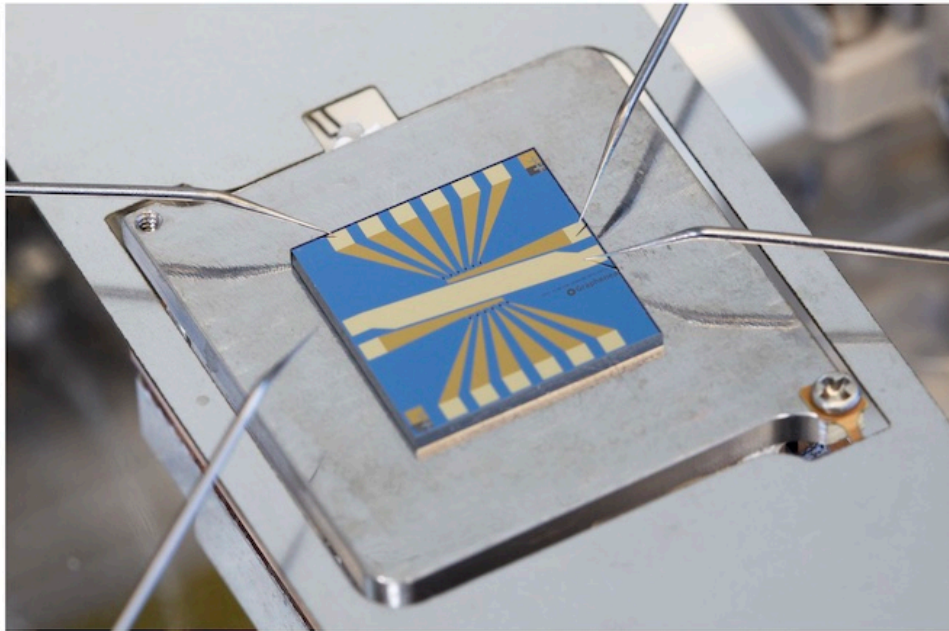


Zastosowania: “grafenowy rollercoaster”



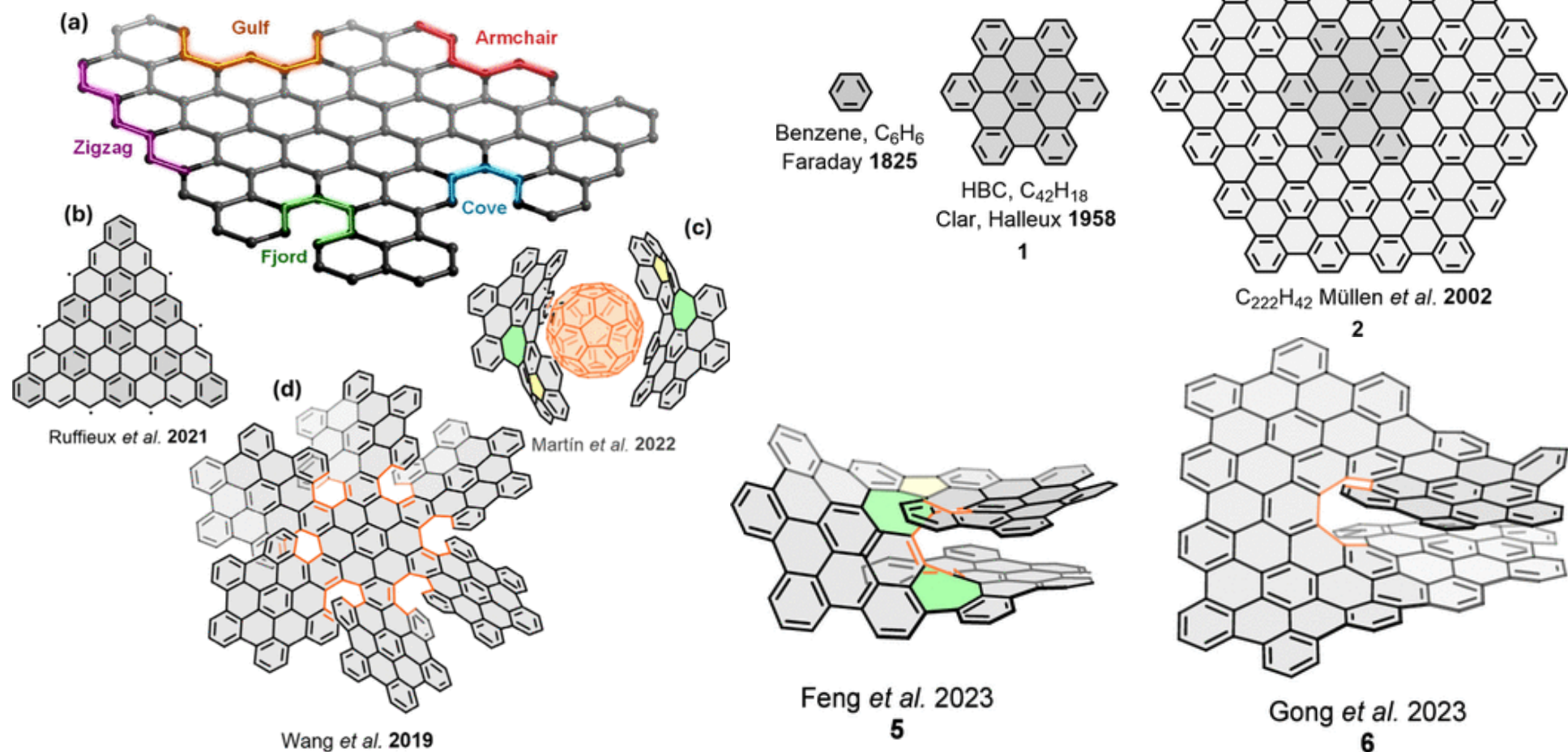
M. Peplov, *Science* (2024); <https://www.science.org/content/article/twenty-years-after-its-discovery-graphene-finally-living-hype>.

Interfejs mózg-komputer (?)



[*Credit: Graphenea / Inbrain Nanoelectronics*]

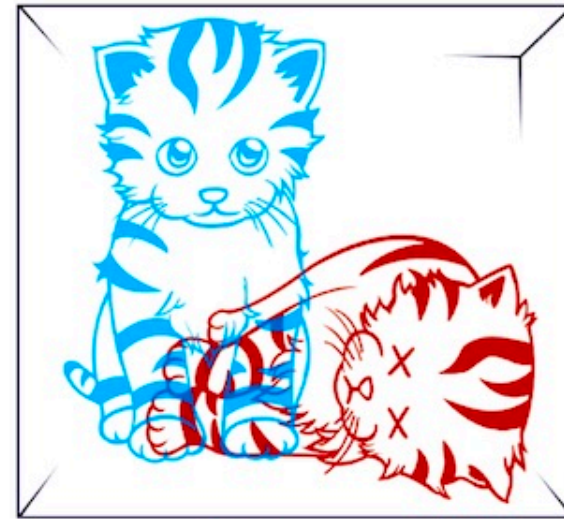
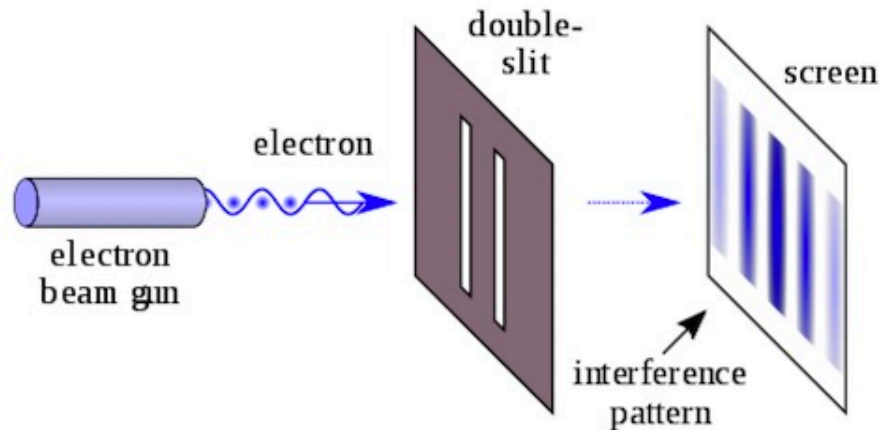
Chemia nanopłatków



[**Patrz:** Izquierdo-García *i in.*, J. Am. Chem. Soc. **146**, 32222 (2024);
<https://doi.org/10.1021/jacs.4c12819>.]

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!)



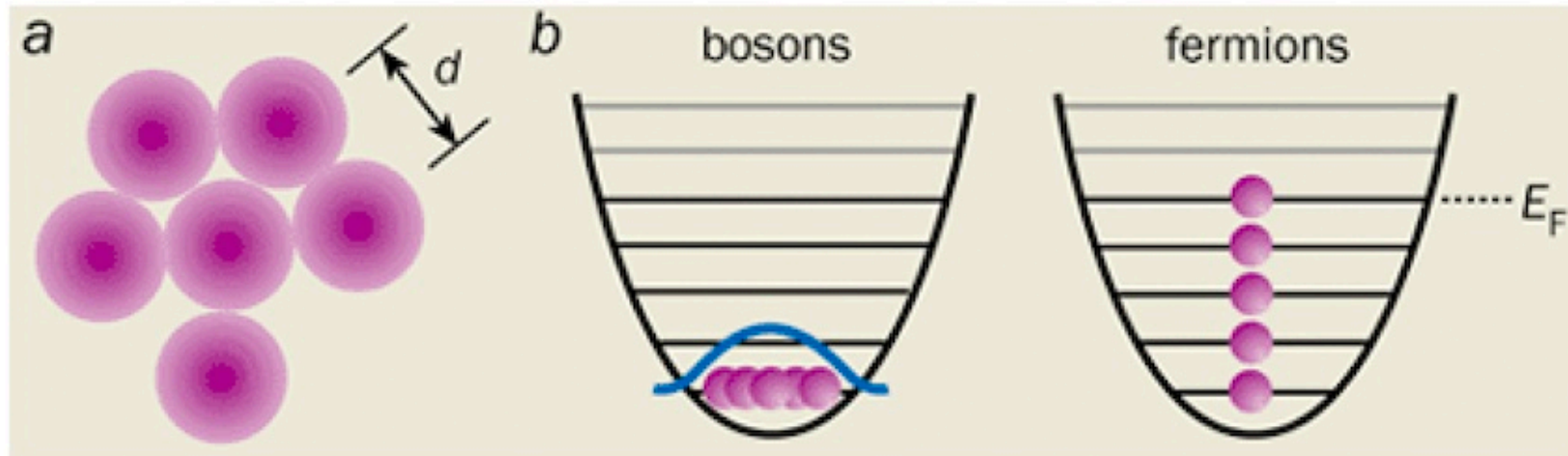
Konsekwencje kwantowej nierozróżnialności

Funkcja falowa dla układu zawierającego N cząstek:

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

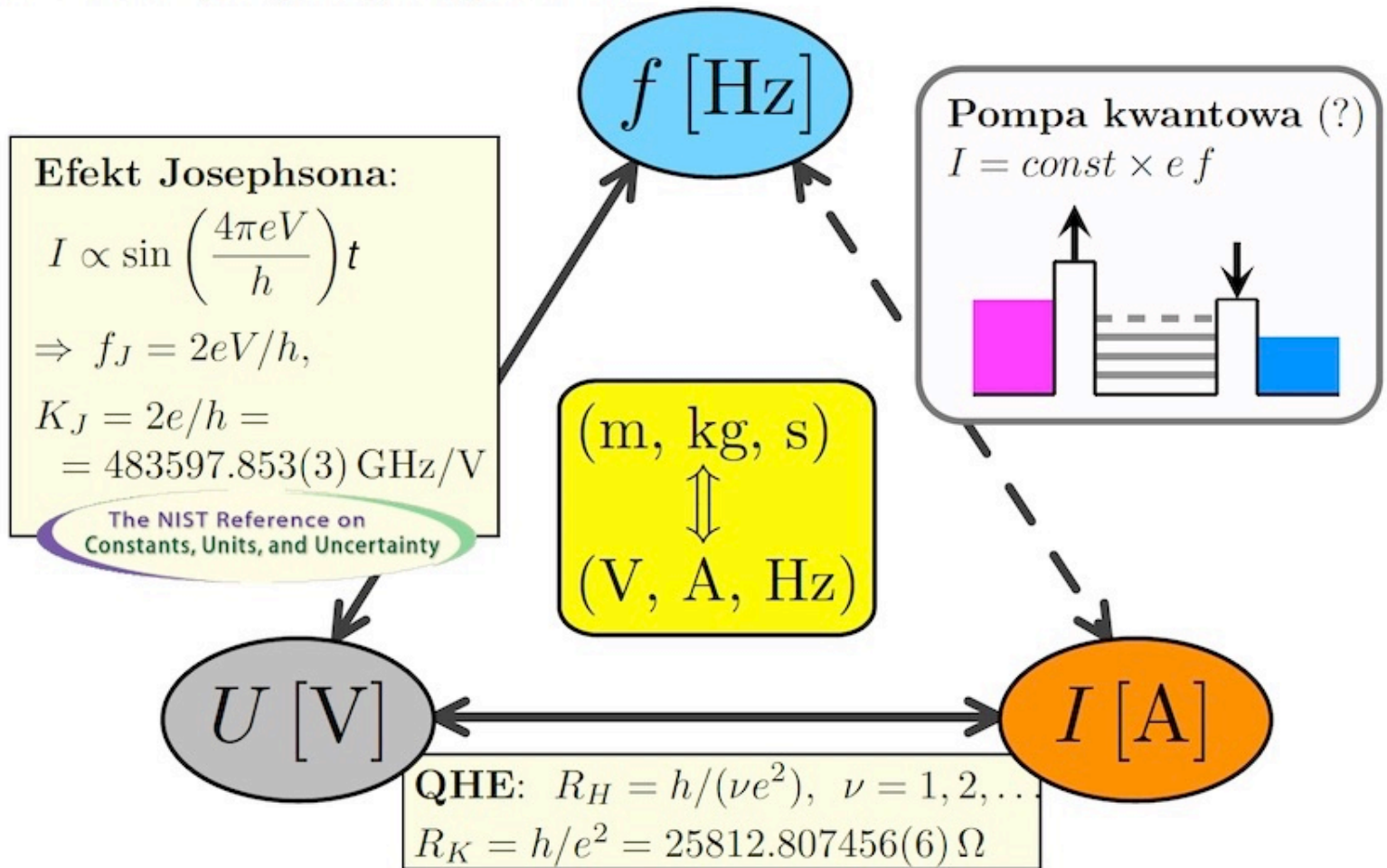
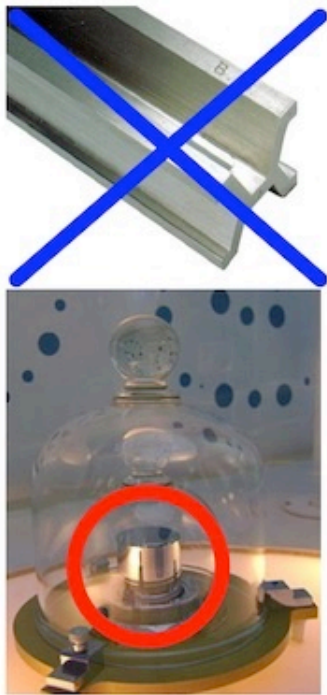
(“+” dla bozonów, “-” dla fermionów)

⇒ **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

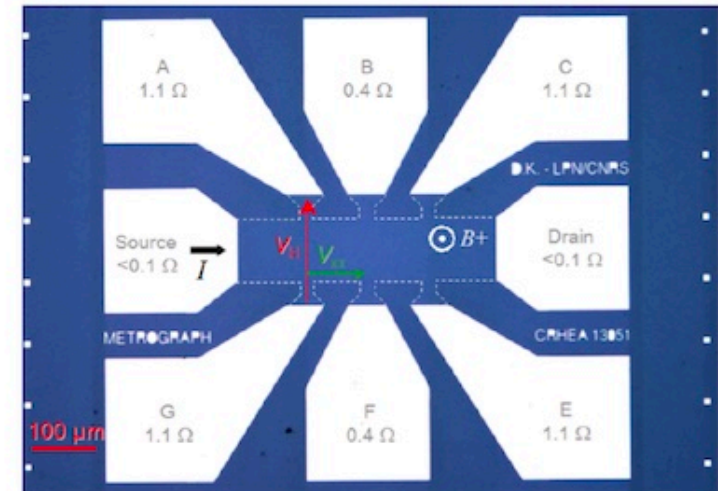
Dlaczego zjawiska, w których wielkości mierzone wyrażają się przez fundamentalne stałe przyrody, są ważne?



Grafen w metrologii

a 1×10^{-9} -accuracy of R_H

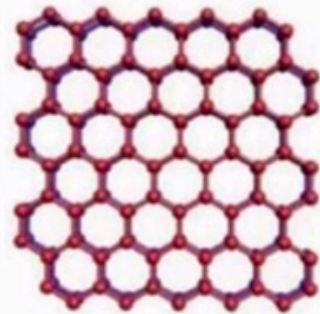
	Usual GaAs/AlGaAs (*)	Graphene previous work (**)	Graphene this work
B	10 T	11.5 T [1.3 K, 60 μ A]	3.5 T (b) [1.3 K, 10 μ A]
T	1.3 K	7.5 K [14 T, 60 μ A]	10 K (c) [8.5 T, 20 μ A]
I	50 μ A	400 μ A [14 T, 0.3 K]	500 μA (d) [8 T, 1.3 K]



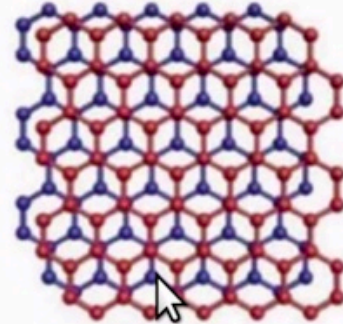
Układ grafenowy jako *wzorzec oporu elektrycznego* (R_H) pozwala osiągnąć **dokładność metrologiczną** (10^{-9}) dla pól magnetycznych $B < 5$ T.

[Lafont i in., *Nat. Commun.* **6**, 6806 (2015);
Kruskopf i in., *Metrologia* **55**, R27 (2018).]

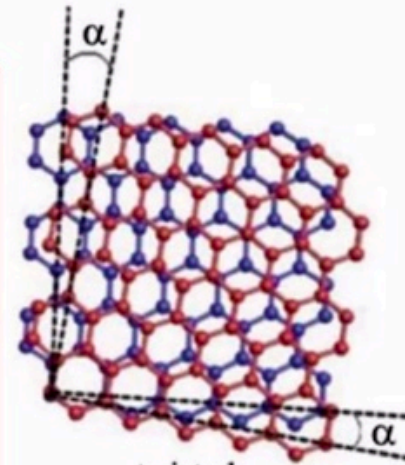
Bilayer graphene



AA-stacked
bilayer-graphene

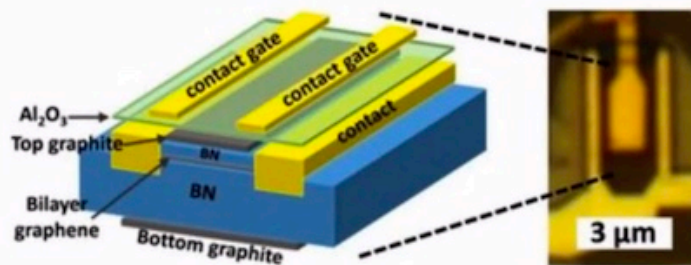


AB-stacked
bilayer-graphene

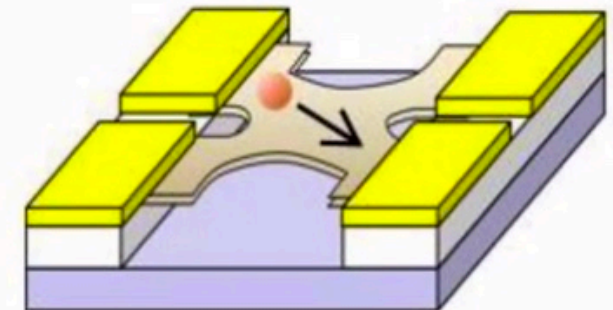


twisted
bilayer-graphene

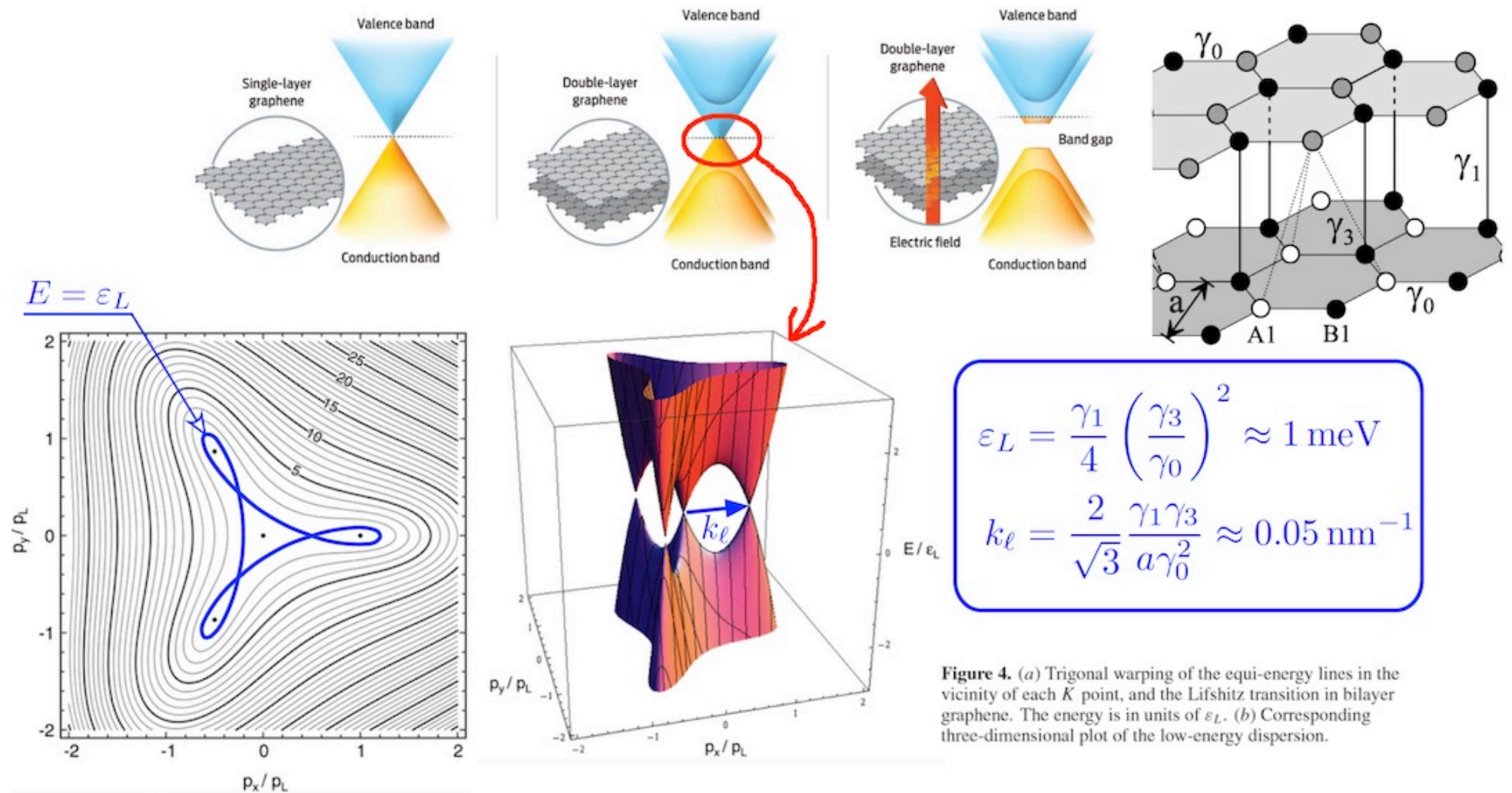
BLG on substrate/encapsulated



suspended BLG



Co dwie warstwy... to nie 2 x jedna



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

H		ambient pressure superconductor										high pressure superconductor					He	
Li 0.0004 14 30	Be 0.026											B 11 250	C	N	O 0.6 100	F	Ne	
Na	Mg											Al 1.14	Si 8.2 15.2	P 13 30	S 17.3 190	Cl	Ar	
K	Ca 29 217	Sc 19.6 106	Ti 0.39 3.35 56.0	V 5.38 16.5 120	Cr	Mn	Fe 2.1 21	Co	Ni	Cu	Zn 0.875	Ga 1.091 7 1.4	Ge 5.35 11.5	As 2.4 32	Se 8 150	Br 1.4 100	Kr	
Rb 2.5 55	Sr 7 50	Y 19.5 115	Zr 0.546 11 30	Nb 9.50 9.9 10	Mo 0.92	Tc 7.77	Ru 0.51	Rh .00033	Pd	Ag	Cd 0.56	In 3.404	Sn 3.722 5.3 11.3	Sb 3.9 25	Te 7.5 35	I 1.2 25	Xe	
Cs 1.3 12	Ba 5 18	insert La-Lu	Hf 0.12 8.6 62	Ta 4.483 4.5 43	W 0.012	Re 1.4	Os 0.655	Ir 0.14	Pt	Au	Hg- α 4.153	Tl 2.39	Pb 7.193	Bi .00053 8.5 9.1	Po	At	Rn	
Fr	Ra	insert Ac-Lr	Rf	Ha														
		La-fcc 6.00 13 15	Ce 1.7 5	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb 4.8 180	Lu 12.4 174		
		Ac	Th 1.368	Pa 1.4	U 0.8(β) 2.4(α) 1.2	Np	Pu	Am 0.79 2.2 6	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

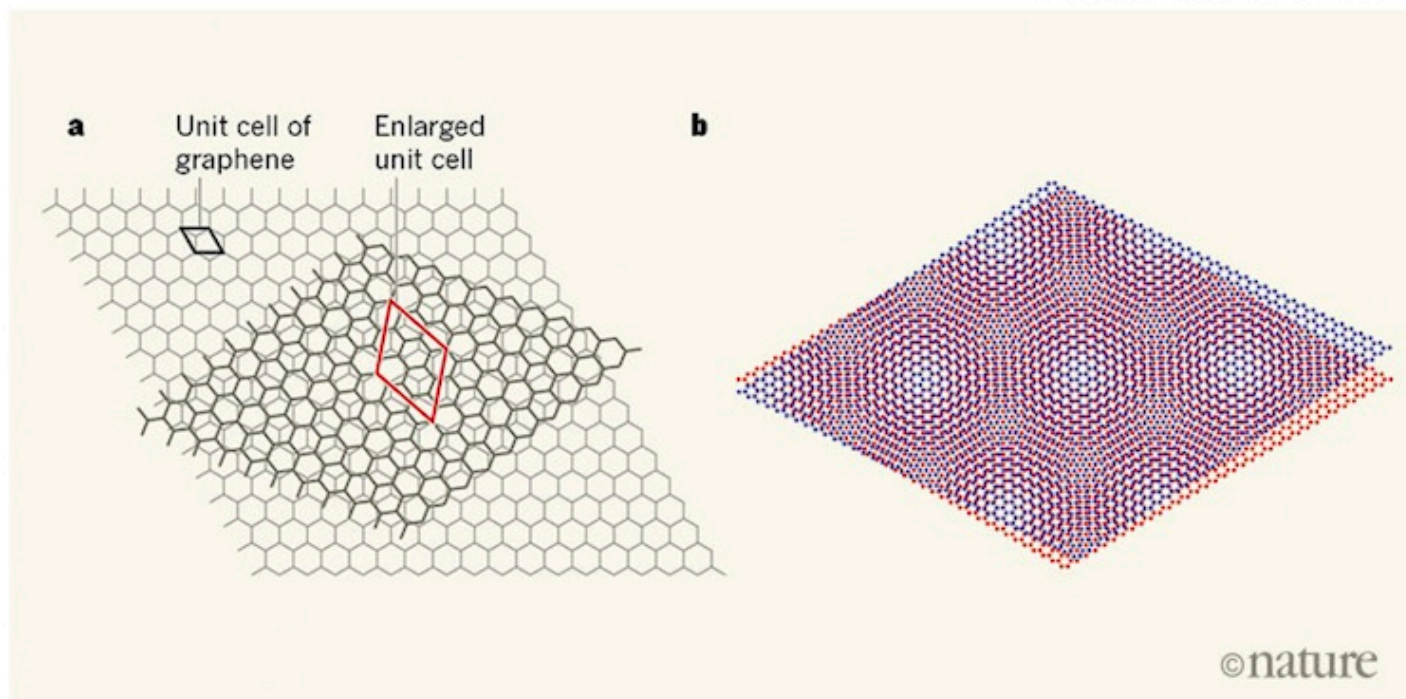
[From: web.physics.wustl.edu, ca. 2017]

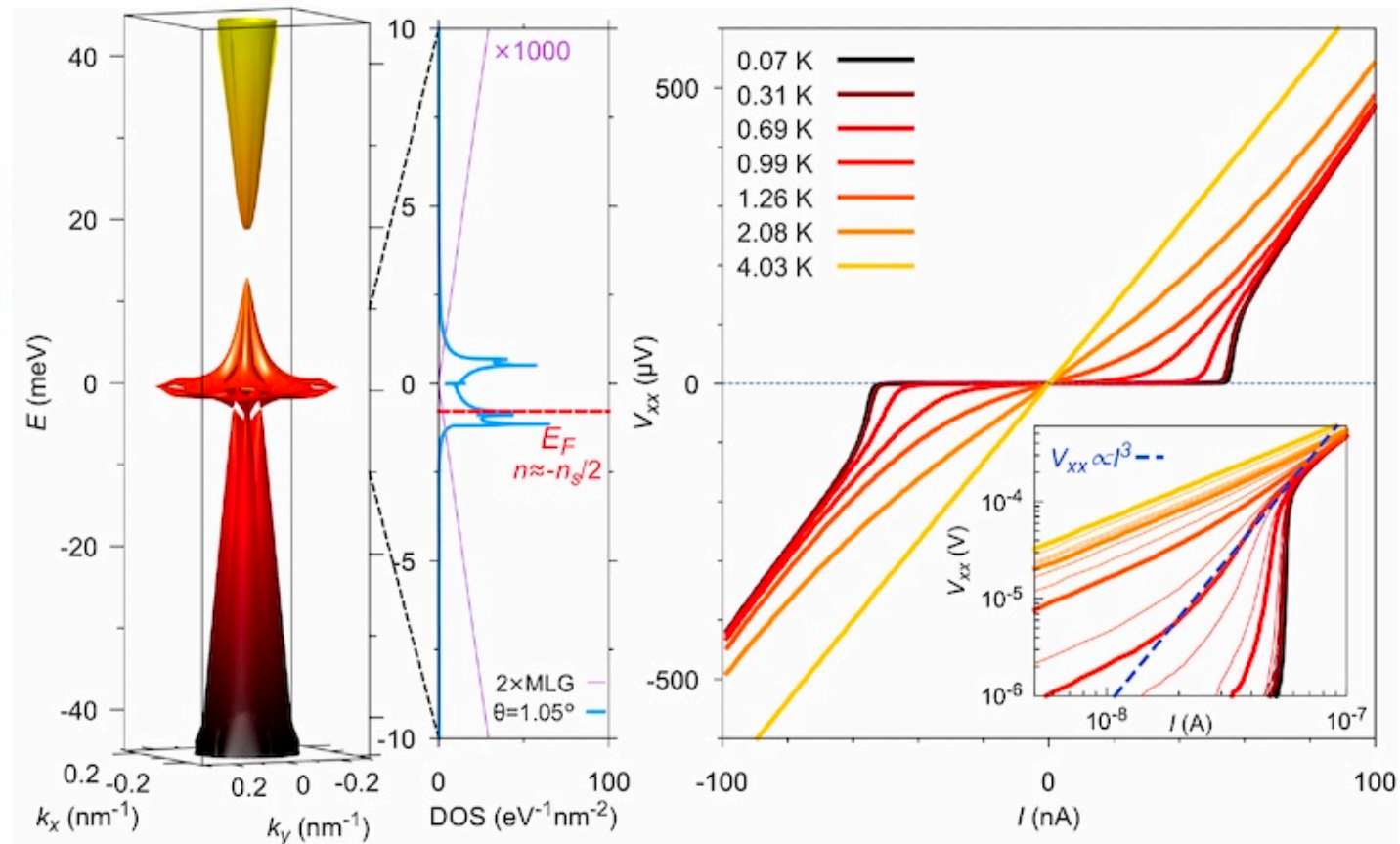
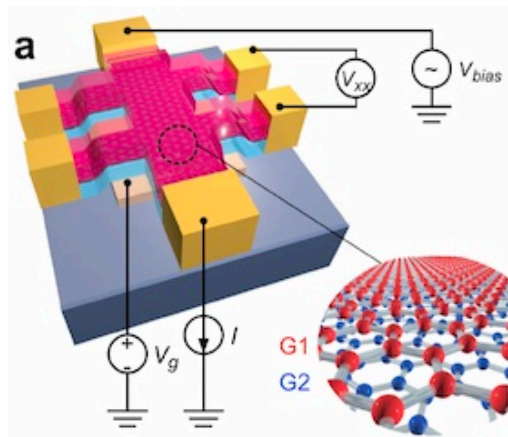
Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices

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

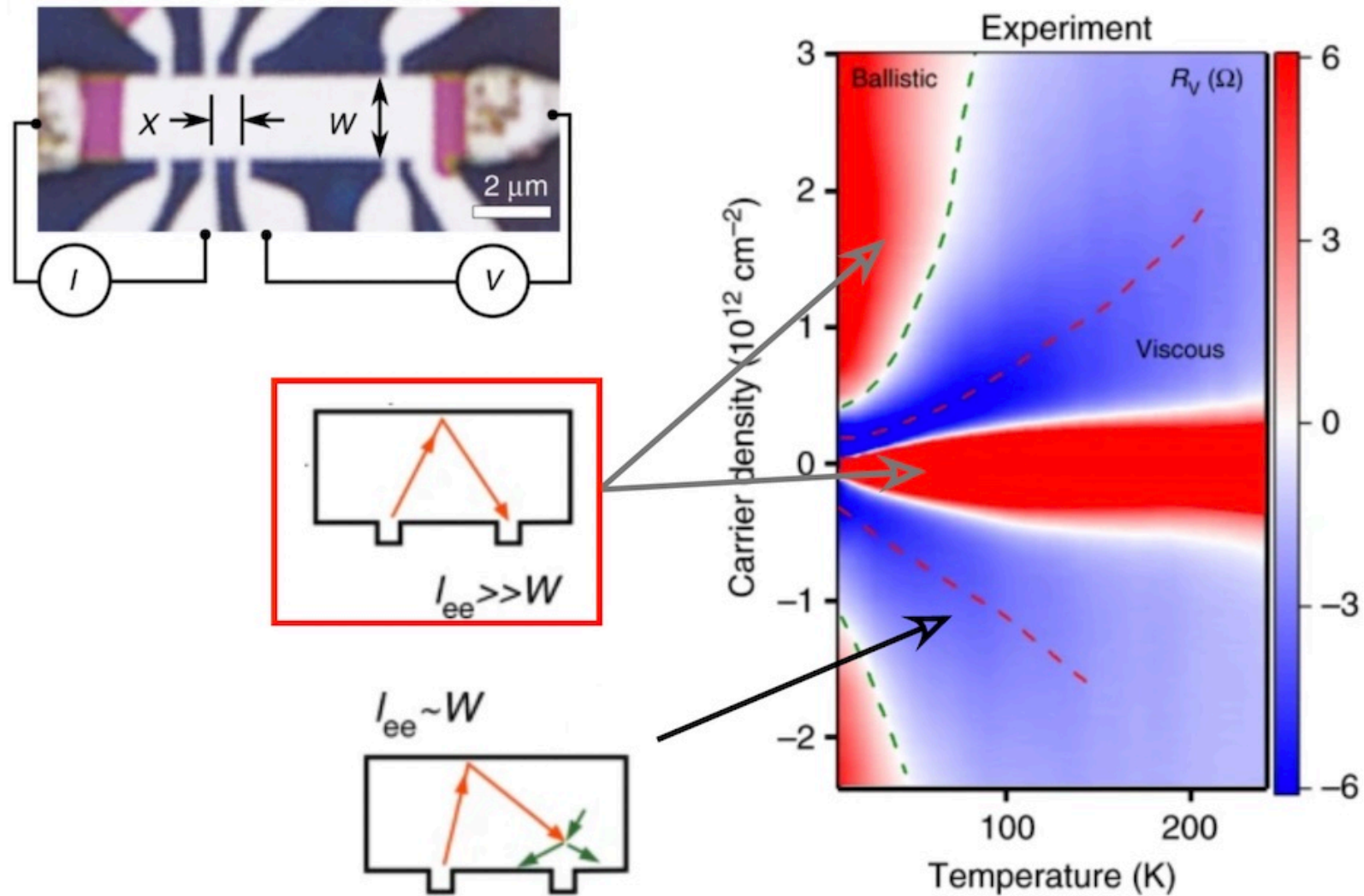




Eksperyment: Cao *i in.*, Nature **556**, 43 (2018).

Ciekawy opis teoret.: Fidrysiak *i in.*, Phys. Rev. B **98**, 085436 (2018).

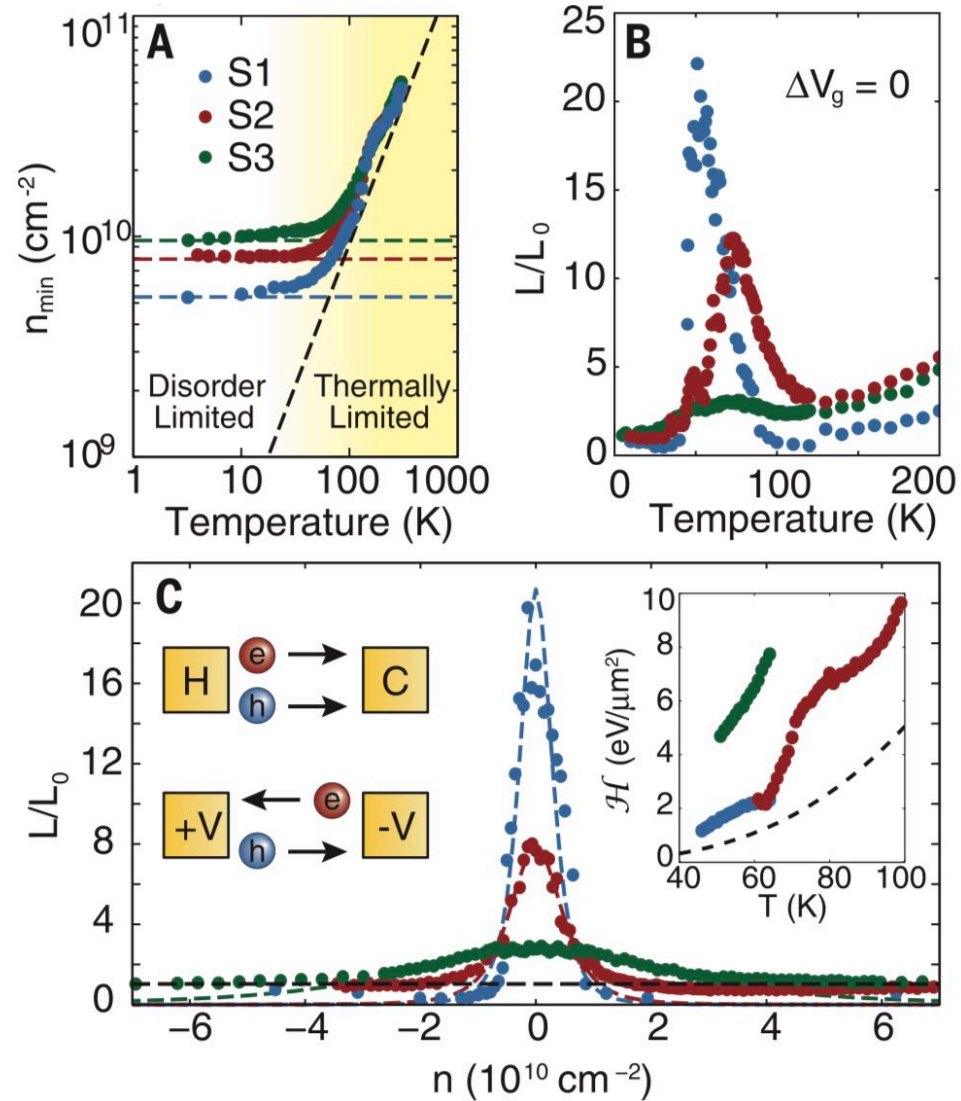
Hydrodynamika elektronów w grafenie



[Bandurin i in., *Nat. Commun.* **9**, 4533 (2018).]

Fig. 3. Disorder in the DF. (A)

Minimum carrier density as a function of temperature for all three samples. At low temperatures, each sample is limited by disorder. At high temperatures, all samples become limited by thermal excitations. Dashed lines are a guide for the eye. **(B)** Lorentz ratio of all three samples as a function of bath temperature. The largest WF violation is seen in the cleanest sample. **(C)** The gate dependence of the Lorentz ratio is well fit to the hydrodynamic theory of (5, 6). Fits of all three samples are shown at 60 K. All samples return to the FL value (black dashed line) at high density. The inset graph shows the fitted enthalpy density as a function of temperature and the theoretical value in clean graphene (black dashed line). The schematic inset illustrates the difference between heat and charge current in the neutral Dirac plasma.



$$L = \frac{\kappa_{el}}{\sigma T}, \quad L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 2.44 \times 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2} \quad [\text{Crossno i in., Science (2016)}]$$

Liczba Lorentza dla grafenu (*teoria*)

2003 — Rachunki dla gazu elektronów w nadprzewodniku z symetrią typu d (gęstość stanów: $\rho(E) \propto |E - E_0|$) dają maks.

I.Lorentza $L_{\max} \approx 2.37 L_0$. [Sharapov *i in.*, Phys. Rev. B **67**, 144509 (2003)]

2007 — Analogiczny wynik pojawia się w kontekście grafenu [Saito *i in.*, Phys. Rev. B **76**, 115409 (2007)]

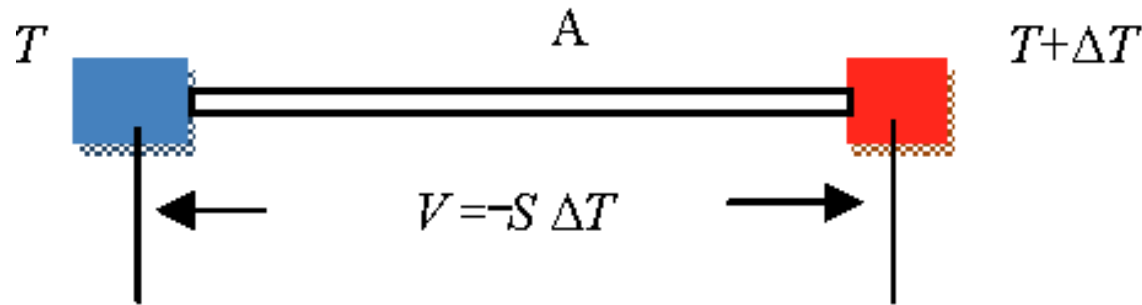
2015 — Pełna zależność L od potencjału chemicznego (μ), dodatkowe minima $L_{\min} \approx 0.91 L_0$ [Yoshino *i in.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 024601 (2015); Inglot *i in.*, Phys. Rev. B **91**, 115410 (2015)]

[**2016** — Doświadczenie Crossno *i in.*]

2023 — Tu i Das Sarma pokazują, że odpowiednio skonstruowane modele nieporządku w grafenie również dają $L_{\max} > 10 L_0$ [Phys. Rev. B **107**, 085401 (2023)].

[*Rachunek w ramach kinet. teorii gazów*: $L_{\max} \approx 2.77 L_0$; AR, FOTON 2020]

Zjawiska termoelektryczne (*metale a grafen*)



Jeśli materiał A zawiera gaz elektronów swobodnych, opisany gęstością stanów $\rho(E)$, wówczas — po podgrzaniu jednego końca z do $T + \Delta T$, ruch nośników ustaje, gdy zmiana energii kinet. jest równoważona przyrostem el.-stat. en. potencjalnej, tj. $\Delta\mu = -eV$.

Dodatkowo, poj. elektrostatyczna układu ($C_{\text{el.stat.}}$) wiąże napięcie (V) ze zmianą gęstości nośników w każdej części (Δn):

$$V = C_{\text{el.stat.}} \Delta Q = -e C_{\text{el.stat.}} L^3 \Delta n,$$

gdzie L^3 oznacza (umownie) objętość. Ponieważ $C_{\text{el.stat.}} \sim L$ (rozmiar liniowy), skończona wartość V oznacza $\Delta n \sim L^{-4}$. Dla układu makroskopowego przyjmujemy zatem $\Delta n \approx 0$, i piszemy

$$0 = \int dE \rho(E) [f(\mu + \Delta\mu, T + \Delta T; E) - f(\mu, T; E)] = \int dE \rho(E) \left[\left. \frac{\partial f}{\partial \mu} \right|_T \Delta\mu + \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{\mu} \Delta T \right]$$

gdzie $f(\mu, T; E) = \frac{1}{\exp(\frac{E - \mu}{k_B T}) + 1}$ to **funkcja Fermiego-Diraka**.

Łącznie, **termosiła**:

$$S = - \frac{V}{\Delta T} = \frac{1}{e} \frac{\Delta\mu}{\Delta T} = - \frac{1}{e} \frac{\int dE \rho(E) \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{\mu}}{\int dE \rho(E) \left. \frac{\partial f}{\partial \mu} \right|_T}.$$

Pochodna f. Fermiego-Diraka zanika poza wąskim przedziałem o szerokości $\approx 3.5 k_B T$; dla metali możemy zatem przybliżyć

$$\rho(E) \approx \rho_0 + \rho_1(E - E_F) \quad (\text{dla } \rho_0 \gg |\rho_1| k_B T, k_B T \ll E_F),$$

gdzie ρ_0, ρ_1 to wartość i pochodna $\rho(E)$ w $E = E_F$. Stąd

$$S = - \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\rho_1}{\rho_0} = - \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left. \frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F}.$$

Otrzymaliśmy **wzór Motta dla metali**.

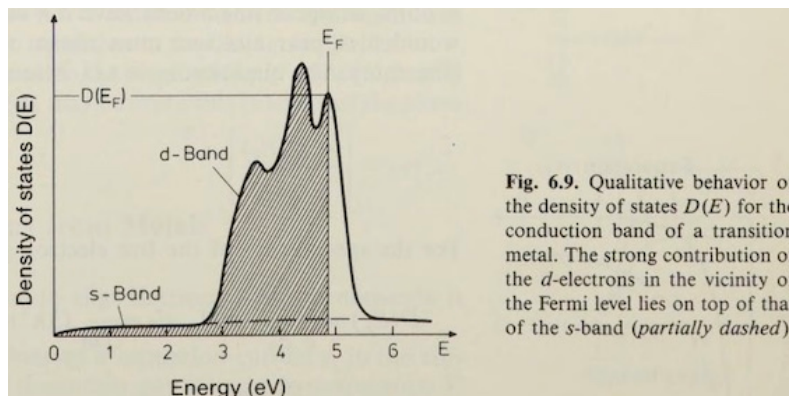


Fig. 6.9. Qualitative behavior of the density of states $D(E)$ for the conduction band of a transition metal. The strong contribution of the d -electrons in the vicinity of the Fermi level lies on top of that of the s -band (partially dashed)

Jeśli $\rho(E) \propto E^\gamma$, mamy $S = - \frac{\pi^2}{3} \gamma \frac{k_B}{e} \frac{k_B T}{E_F}$. Dla gazu doskonałego

Fermiego (w 3D): $\gamma = 1/2$, dla grafenu (o ile $|\mu| \gg k_B T$) wynik należy pomnożyć przez 2. [*“Kwant termosity”*: $k_B/e = 86.17 \mu\text{V/K}$]

Typowe wartości S dla metali ($T = 300$ K) są rzędu $\sim 10^{-2} k_B/e$.

Dla półprzewodników mamy nieliniową zależność S od T (i μ), przy czym $|S|_{\max} \approx E_g/2eT$, gdzie to szerokość pasma wzbronionego.

Dla grafenu w okolicy pkt-u Diraka ($|\mu| \lesssim k_B T$) jest podobnie z tym, że wartości ekstremalne dane są przez stałe fundamentalne:

$$|S|_{\max} = 1.0023 k_B/e, \quad \text{dla } \mu_{\max} = \pm 1.9488.$$

W dwuwarstwowym grafenie poprzeczne pole elektryczne otwiera przerwę energetyczną, zachowanie podobne do półprzewodnika.

[**Teoria:** Suszalski, AR, PRB 97, 125403 (2018); J. Phys.: Condens. Matter **31**, 415501 (2019). **Eksperyment:** Jayaraman i in., Nano Lett. **21**, 1221 (2021).]

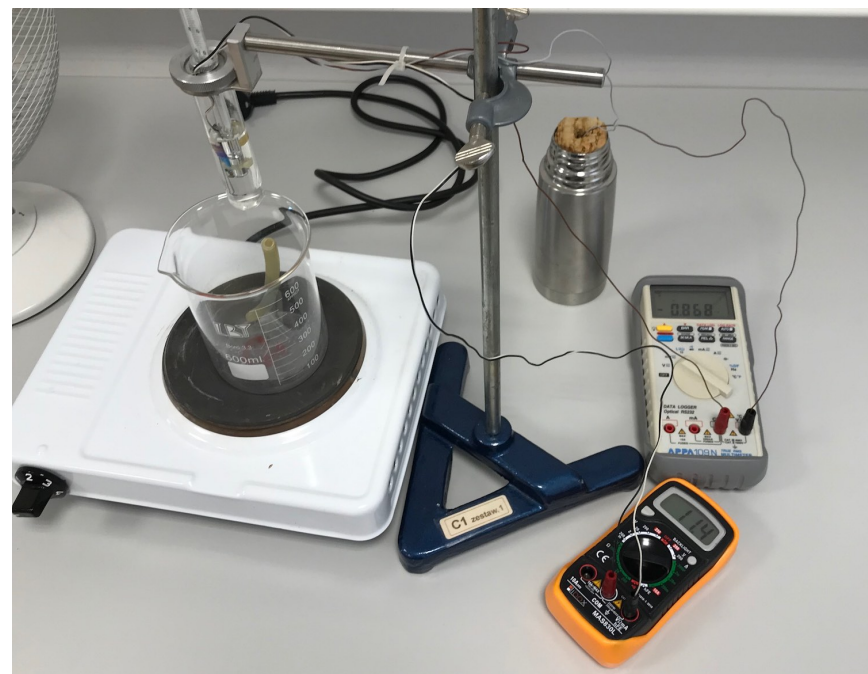
Pomiar (j.w.) **termosiły absolutnej** dla danego materiału wymaga pomiaru napięcia bez kontaktu cieplnego i jest bardzo trudny.

Zazwyczaj termosiłę mierzymy w układzie 3 przewodników (A–B–A); połączenia (A/B, B/A) umieszczamy w różnych temperaturach (T_1, T_2).

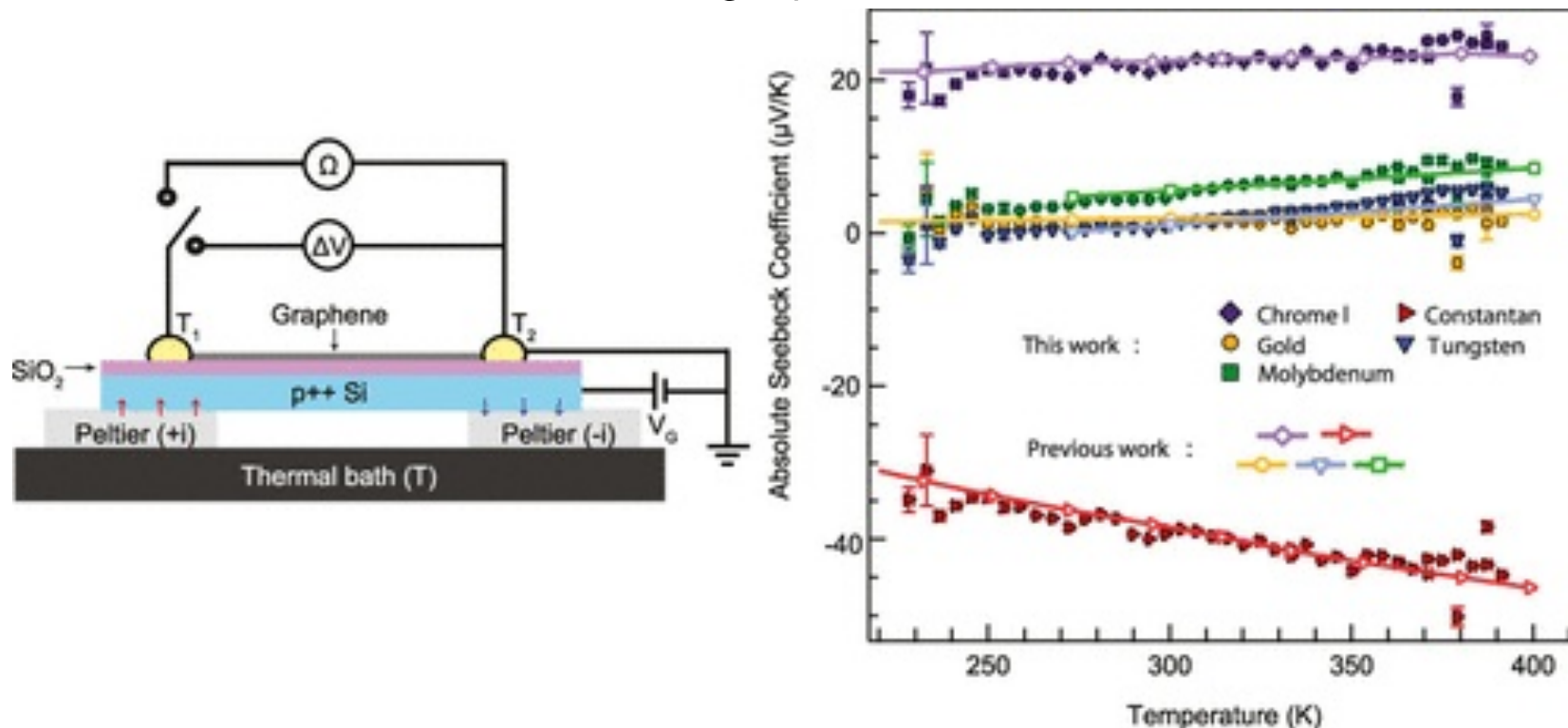
Otrzymujemy wówczas:

$$S_A - S_B = - \frac{V}{T_1 - T_2}.$$

Jeśli np. materiał B jest **nadprzewodnikiem** (zerowa entropia par *Coopera*), mamy $S_B = 0$ i pomiar daje termosiłę absolutną S_A , wymaga jednak zastosowania b. niskich temperatur.



W przypadku grafenu, wspomniana wartość $|S|_{\max} = 1.0023 k_B/e$ pozostaje ciekawostką teoretyczną; niedawno zaproponowano jednak metodą pomiaru **termosił absolutnych** opartą na fakcie, że dla grafenu w p.Diraca mamy $S_{\text{gra}, \mu=0} = 0$ [symetria $\rho(-E) = \rho(E)$].



Gagnon *in.*, *J. Phys. Chem. C* (2024); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c02739>.

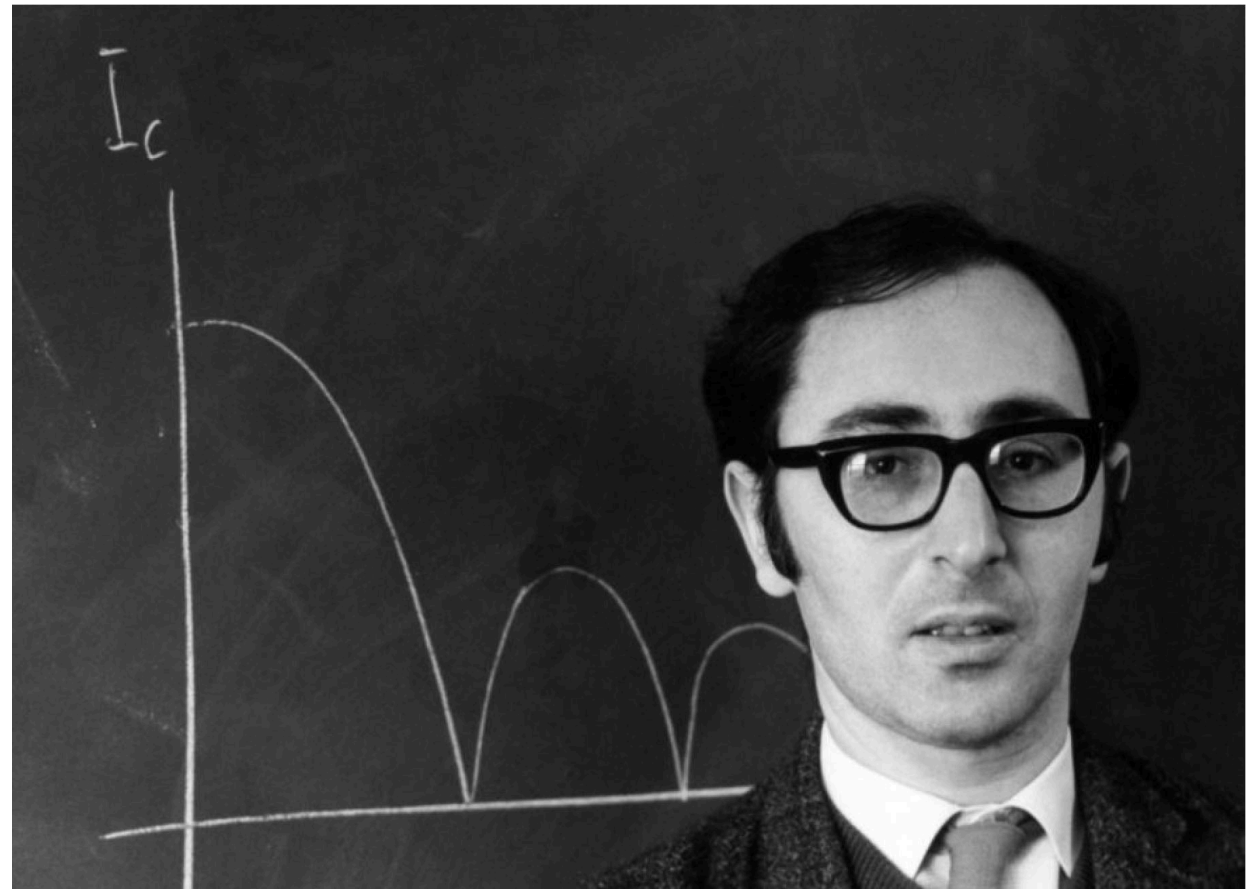
Zjawisko Josephsona

— Przewidziane teoretycznie 22-letniego studenta z Anglii.

[*B.D. Josephson, Physics Letters 1, 251 (1962).*]

Szkic na tablicy pokazuje prąd krytyczny jako funkcję strumienia magnetycznego przez przekrój złącza,

$$I_c \propto \frac{\sin \pi\Phi/\Phi_0}{\pi\Phi/\Phi_0}.$$



Zjawisko Josephsona

– **Potwierdzone teoretycznie w kolejnym roku.**

[*P.W. Anderson, J.M. Rowell, Phys. Rev. Lett. 10, 230 (1963).*]

– Josephson otrzymał 1/2 Nagrody Nobela z Fizyki w 1973 r., wraz nim Leo Esaki (1/4) i Ivar Giaever (1/4). Nastąpiło zaledwie rok po Nagrodzie Nobla dla Bardeen'a, Cooper'a i Schrieffer za teorię BSC (!)

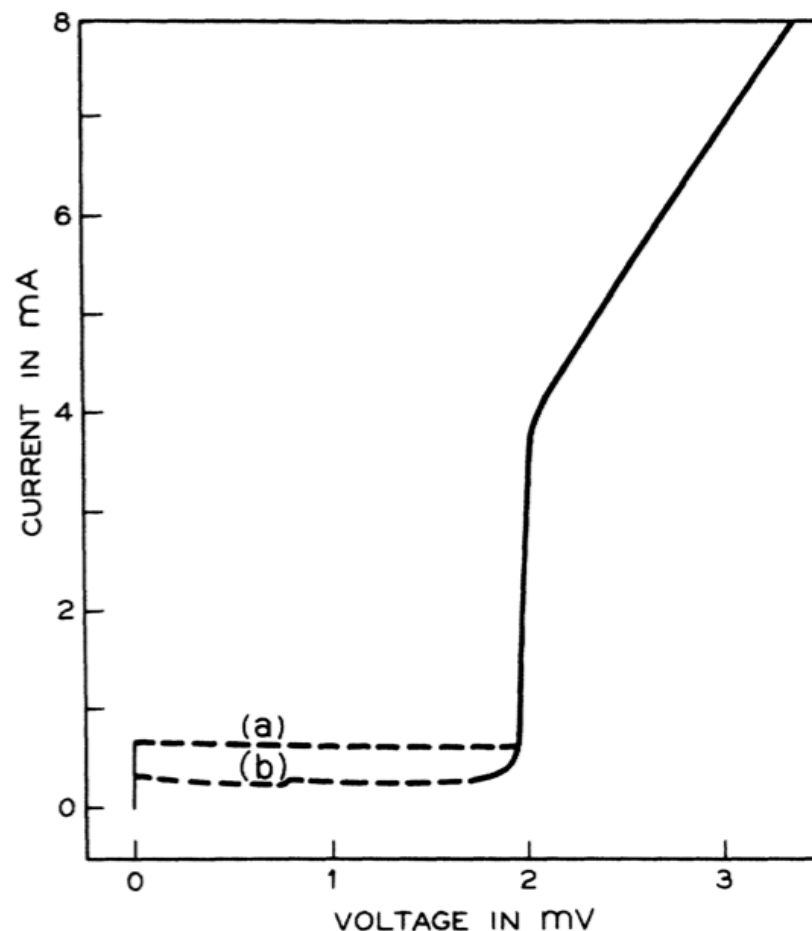


FIG. 1. Current-voltage characteristic for a tin-tin oxide-lead tunnel structure at $\sim 1.5^\circ\text{K}$, (a) for a field of 6×10^{-3} gauss and (b) for a field 0.4 gauss.

Zjawisko Josephsona: *najważniejsze cechy*

— Prąd nadprzewodzący płynie przez cienką (~ 1 nm) warstwę izolatora pomiędzy dwoma nadprzewodnikami [zerowe napięcie dla $|I| \leq I_c$], różnica faz θ pomiędzy nadprzewodnikami:

$$I = I_c \sin \theta, \quad \text{gdzie prąd krytyczny } I_c \approx \frac{\pi \Delta_0}{2eR_N} \quad (T \rightarrow 0),$$

gdzie Δ_0 to przerwa nadprzewodząca, zaś R_N to opór elektryczny w stanie normalnym. [\Rightarrow *stałoprądowe zjawisko Josephson*]

— Po przyłożeniu napięcia (V), płynie prąd naprzemienny o częstotliwości $(2e/\hbar)V$. [\Rightarrow *zmiennoprądowe zj. Josephson*]

Nobel Prize in Physics 2025



Ill. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach

John Clarke

Prize share: 1/3



Ill. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach

Michel H. Devoret

Prize share: 1/3



Ill. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach

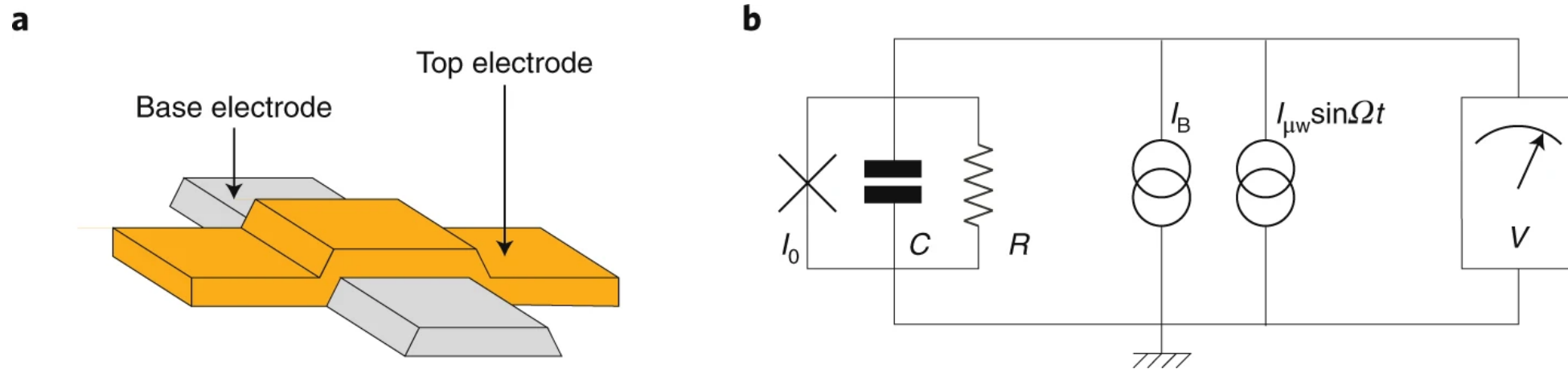
John M. Martinis

Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Physics 2025 was awarded jointly to John Clarke, Michel H. Devoret and John M. Martinis "for the discovery of macroscopic quantum mechanical tunnelling and energy quantisation in an electric circuit"

[<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2025/summary/>]

Urządzenie noblowskie...



a, Schematic of a cross-strip Josephson superconducting tunnel junction. Our devices consist of a Nb base electrode and a top PbIn alloy electrode separated by a ~1-nm thick Nb-oxide layer formed by plasma-oxidation of the base electrode. **b**, Circuit schematic of a Josephson element (cross) shunted by a capacitance C and resistance R , and connected to both static bias (I_B) and microwave ($I_{\mu w}$) current sources. The voltage V across the junction is measured by a low-noise audio-frequency amplifier chain represented symbolically. Panel **b** adapted with permission from ref. [2](#), APS.

[Patrz: *Martinis, Devoret, Clarke, Nature Physics* **16**, 234–237 (2020)]

Martinis i in., *PRL* 1985

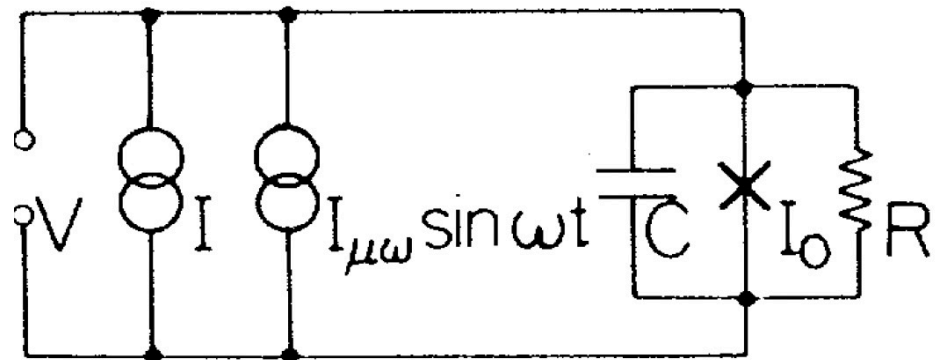
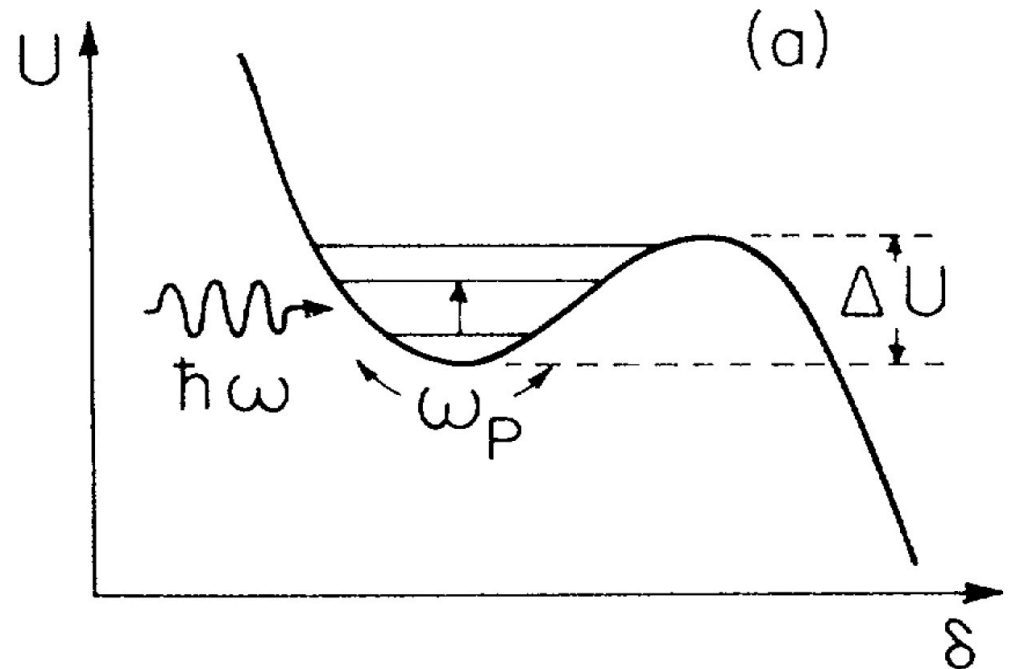
Czas ucieczki (τ_{esc}) to średni czas, po którym na złączu pojawia się napięcie.

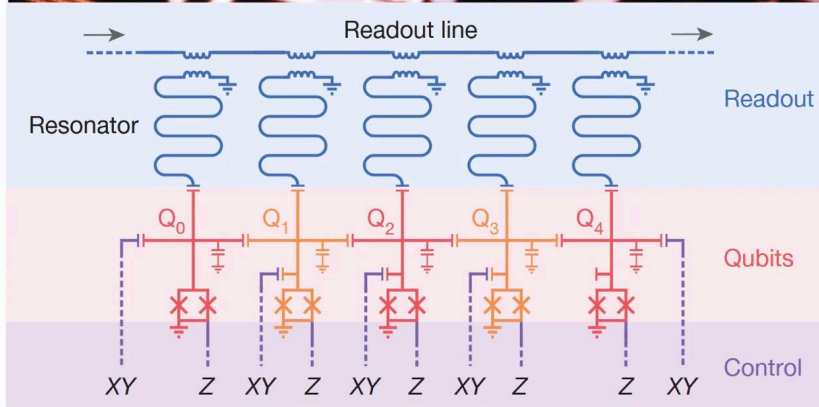
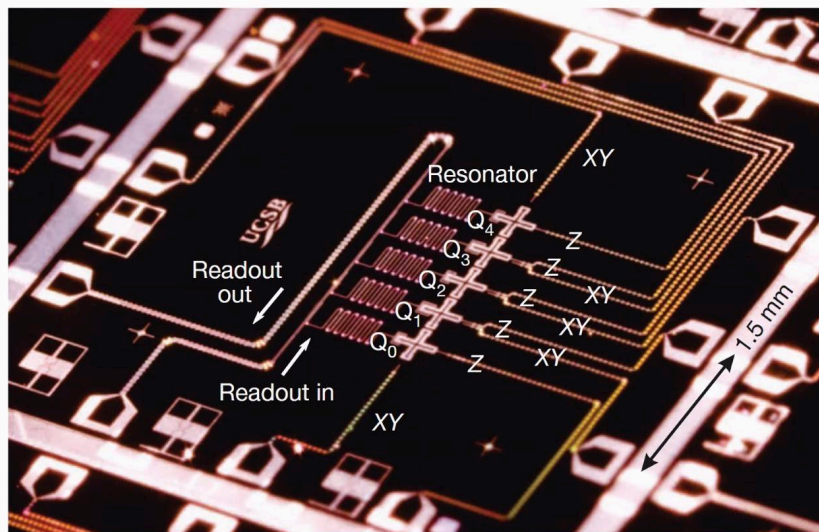
– Potencjał 3-go stopnia okazuje się wystarczająco dobrze modelować zachowanie złącza.

– R. faz (δ) makroskopowej f. falowej po obu stronach złącza zachow. się jak zm. kwantowomech.; **zasada nieoznaczoności dla ładunku i różnicy faz:**

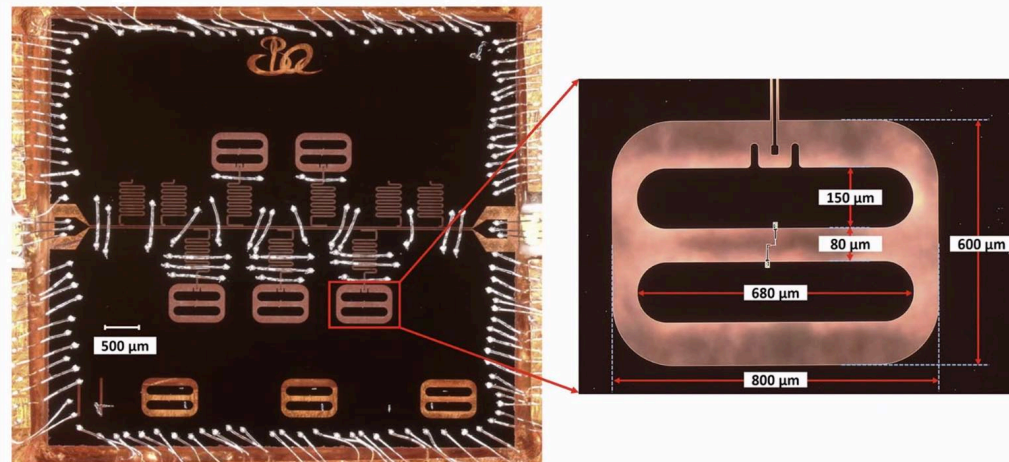
$$[\hat{Q}, \hat{\delta}] \propto -2e i.$$

Gdy częstota mikrofal dopasowana do odstępu pomiędzy kolejnymi poziomami energetycznymi złącza — τ_{esc} *wyraźnie maleje*.





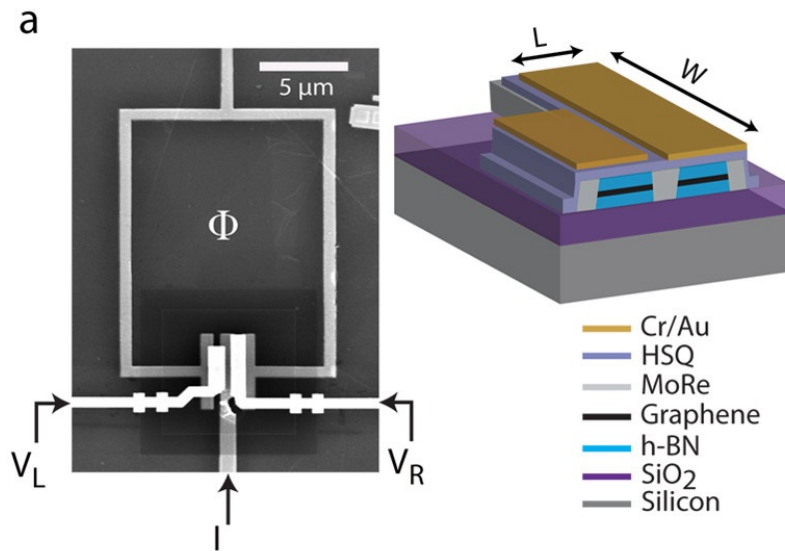
[R. Barends et al. Nature, 2014, 508(7497), 500]



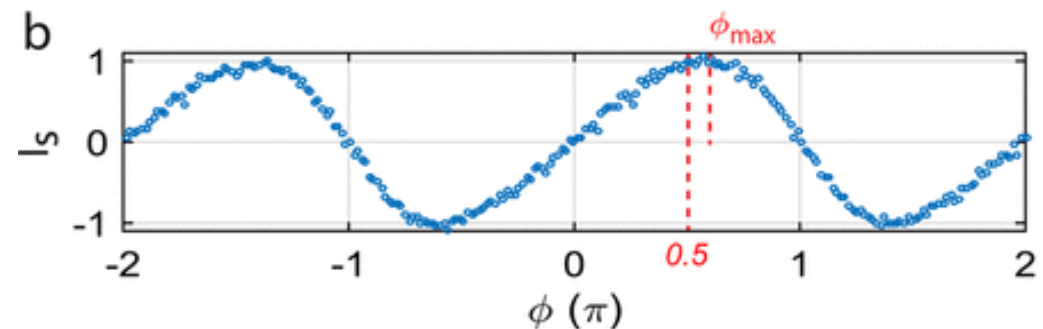
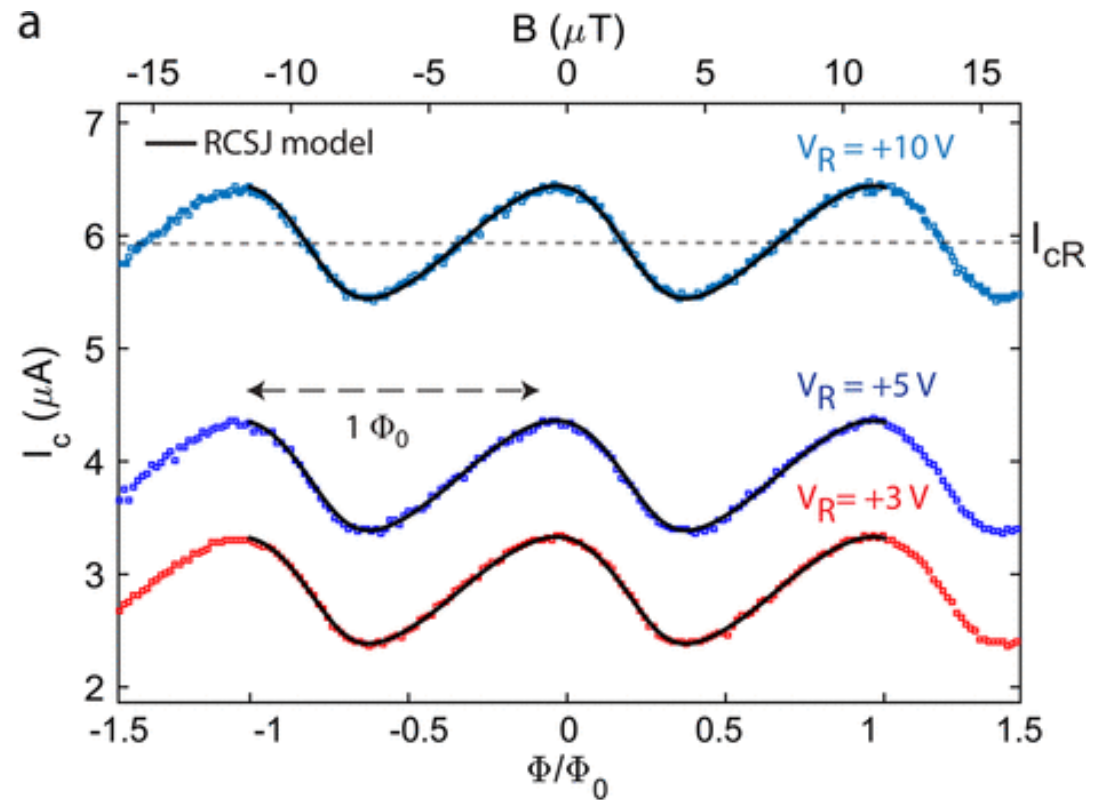
[C. Wang et al. Npj Quantum Information, 8(1), 3, 2022]

Wykład o Noblu z fizyki 2025: <https://www.youtube.com/watch?v=aBs004nksjl>.

Zjawisko Josephsona w grafenie



Nanda *et al.*,
 Nano Lett. **17**, 3396 (2017).



Zjawisko Josephsona w grafenie: nieco teorii

1) Pkt Diraca ($\mu = 0$): $I(\theta) = \frac{e\Delta_0}{\hbar} \frac{2W}{\pi L} \cos(\theta/2) \operatorname{artanh}[\sin(\theta/2)],$

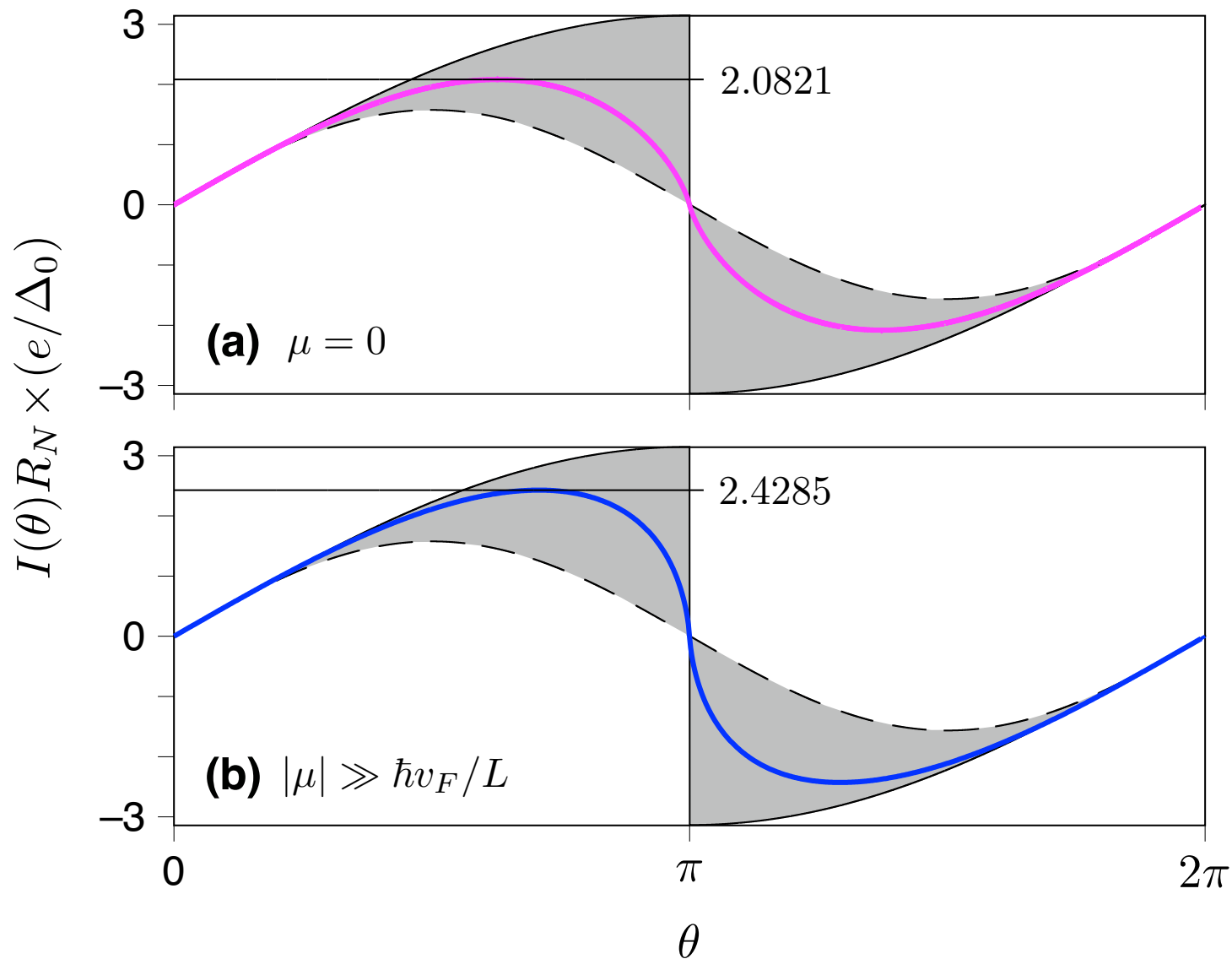
$$\Rightarrow I_c R_N \frac{e}{\Delta_0} = 2.0821. \quad [\text{Titov, Beenakker, PRB, 2006}]$$

2) Silne wypełnienie ($|\mu| \gg \hbar v_F/L$):

$$I(\theta) \simeq \frac{e\Delta_0}{\hbar} \frac{W}{\pi} \int_0^{k_F} dk_y \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\varphi \frac{T_{k_y, \varphi} \sin \theta}{\sqrt{1 - T_{k_y, \varphi} \sin^2(\theta/2)}},$$

(gdzie $T_{k_y, \varphi} = \left[1 + \frac{k_y^2}{k_F^2 - k_y^2} \sin^2 \varphi \right]^{-1}$), co prowadzi do

$$I_c \simeq 2.4285 \frac{\Delta_0}{e} (\pi/4) G_{\text{Sharvin}}, \quad \Rightarrow I_c R_N \frac{e}{\Delta_0} \simeq 2.4285.$$

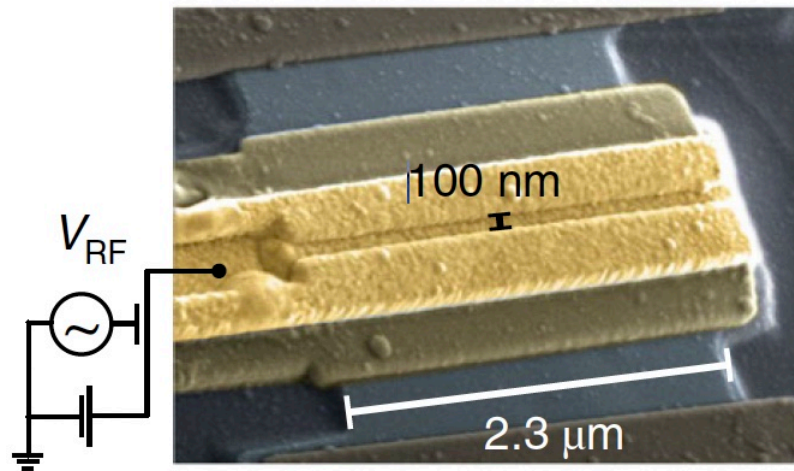
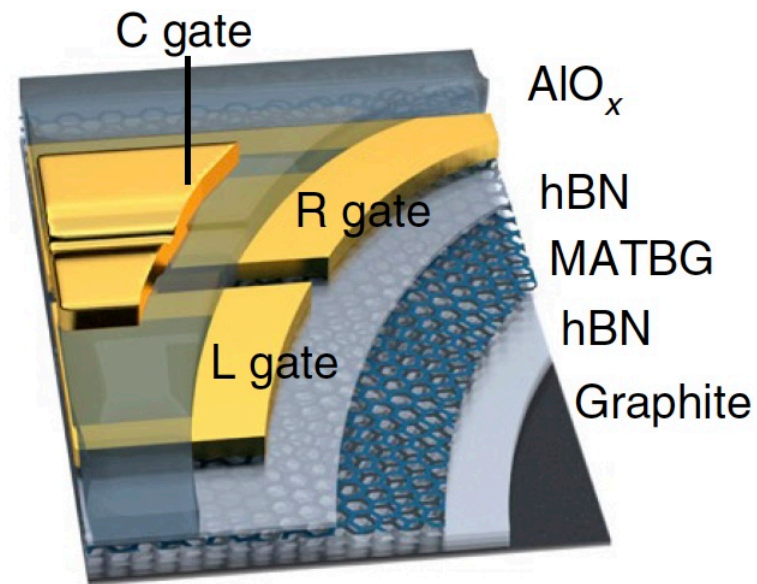


[AR, [arXiv:2603.01269](https://arxiv.org/abs/2603.01269) (unpublished)]



Gate-defined Josephson junctions in magic-angle twisted bilayer graphene

Folkert K. de Vries ¹✉, Elías Portolés ¹, Giulia Zheng¹, Takashi Taniguchi ², Kenji Watanabe ³, Thomas Ihn ¹, Klaus Ensslin ¹ and Peter Rickhaus ¹✉

a**b**

PODSUMOWANIE

Obok szeroko dyskutowanych w prasie zastosowań praktycznych (“inteligentna” odzież, elektrody podczaszkowe, itp) grafen — po roku 2015 — wniósł także sporo do badań podstawowych.

- **Nowy wzorzec oma** oparty na kwantowym efekcie Halla
- **Nadprzewodnictwo** w układzie zawierającym wyłącznie węgiel
- Dalsze możliwości testowania fizyki materii skondensowanej dla cząstek bezmasowych (***anomalne przewodnictwo cieplne***)
- *Obiecująca metoda wyznaczania absolutnych wsp. Seebecka*
- *Anomalny (nieharmoniczny) efekt Josephsona*