

Графен и его свойства

Соколик Алексей Алексеевич

Институт спектроскопии РАН, г. Троицк

Отдел экспериментальной физики высоких энергий, НИИЯФ МГУ

План доклада

- Изготовление графена
- Эффективное уравнение для электронов
- Производные графена
 - Двухслойный графен
 - Наноленты
 - Химические производные

• Экспериментальные исследования графена

- Транспортные свойства
- Механическая стабильность

• Особенности электронных свойств

- Квантовый эффект Холла
- Клейновское туннелирование, сверхкритический заряд
- Минимум удельной проводимости
- Универсальность фотопоглощения
- Многочастичные явления
 - Маргинальность кулоновского взаимодействия
 - Переход в состояние экситонного диэлектрика
- Перспективы применений графена

Углеродные наноструктуры





A.H. Castro Neto, Materials Today 13(3), 1 (2010)

Попытки изготовления графена

 Во время кристаллизации зародыши графена оказываются неустойчивыми из-за слишком большого отношения периметра к поверхности. Происходит схлопывание к другим аллотропным модификациям углерода (графит, алмаз, фуллерены, нанотрубки)

 Попытки химического расслоения графита (graphite intercalation compounds) – остатки представляли собой слипшиеся и скрученные многоатомные слои





Микромеханическое расщепление

В 2004 году группа ученых из Манчестера (А. Гейм, К. Новоселов) изобрела метод механического расщепления графита

Поверхность графита плотно притирается к поверхности другого вещества, оставляя множество чешуек разной толщины

При помощи оптического и атомного силового микроскопов среди чешуек ищут те, которые имеют одноатомную толщину

Для таких поисков хорошо подходит подложка из окисленного кремния

K.S. Novoselov et al., PNAS 102, 10451 (2005)

Первые образцы графена



K.S. Novoselov et al., Science 306, 666 (2004)

Эпитаксиальный графен

При нагревании SiC до 1300°C в сверхвысоком вакууме происходит сублимация кремния, в результате чего на поверхности кристалла образуются слои графена







W.A. de Heer et al., Solid State Comm. 143, 92 (2007) V.W. Brar et al., Appl. Phys. Lett. 91, 122102 (2007)



Получение больших образцов

микромеханическое расщепление

расщепление графита ультразвуком



газофазное осаждение на Ni

A.K. Geim, Science 324, 1530 (2009)

План доклада

- Изготовление графена
- Эффективное уравнение для электронов
- Производные графена
 - Двухслойный графен
 - Наноленты
 - Химические производные

• Экспериментальные исследования графена

- Транспортные свойства
- Механическая стабильность

• Особенности электронных свойств

- Квантовый эффект Холла
- Клейновское туннелирование, сверхкритический заряд
- Минимум удельной проводимости
- Универсальность фотопоглощения
- Многочастичные явления
 - Маргинальность кулоновского взаимодействия
 - Переход в состояние экситонного диэлектрика
- Перспективы применений графена

Гибридизация электронов



Электрон в периодическом поле

Свободное пространство



Инвариантность по отношению к <u>любым</u> сдвигам

Интеграл движения – <u>импульс</u> $\mathbf{p} \in R^2$

Закон дисперсии электронов:

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$$

Периодический потенциал



Инвариантность по отношению к <u>дискретным</u> сдвигам

Интеграл движения –
 $\underline{\sf k}{\sf Basuumnynbc}$ $p\in BZ$

Закон дисперсии электронов:

 $E = E_n(\mathbf{p})$ – энергетические зоны

Приближение эффективной массы: $E \approx \frac{\mathbf{p}^2}{2m^*}$ 11 из 27

Зонная структура графена

Неэквивалентные значения квазиимпульса р заполняют первую зону Бриллюэна, имеющую форму шестиугольника

Разложение в окрестности углов зоны – точек К и К'





В окрестности **К** и **К'** электроны обладают линейной дисперсией

P.R. Wallace, Phys. Rev. 71, 622 (1947) 12 из 27

Эффективное уравнение

Решетка «пчелиные соты» не является решеткой Бравэ

Ее можно представить как комбинацию двух подрешеток: *А* и *В*

Эффективная волновая функция:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}$$

Эффективное уравнение: $v_F(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma})\Psi = E\Psi$

или
$$v_{\rm F} \begin{pmatrix} 0 & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}$$



13 из 27

Уравнение Дирака

Две долины К и К' – два «аромата» электронов

Электроны с киральностью +1 и –1

Четырехкомпонентная волновая функция



$$p^{0} = rac{i}{v_{\mathrm{F}}} rac{\partial}{\partial t}$$
 (2+1)-мерное
уравнение Дирака
 $p^{1,2} = p_{x,y}$ \longrightarrow $p_{\mu}\gamma^{\mu}\Psi = 0$

$$\gamma^{0} = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix} \qquad \gamma = \begin{pmatrix} 0 & -\boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$$

Интерес научного сообщества

2004 г. – группа под руководством А.К. Гейма и К.С. Новоселова изготавливают и исследуют первые образцы графена



2010 г. – А.К. Гейма и К.С. Новоселов награждаются Нобелевской премией за открытие графена и исследование его свойств

План доклада

- Изготовление графена
- Эффективное уравнение для электронов
- Производные графена
 - Двухслойный графен
 - Наноленты
 - Химические производные

• Экспериментальные исследования графена

- Транспортные свойства
- Механическая стабильность

• Особенности электронных свойств

- Квантовый эффект Холла
- Клейновское туннелирование, сверхкритический заряд
- Минимум удельной проводимости
- Универсальность фотопоглощения
- Многочастичные явления
 - Маргинальность кулоновского взаимодействия
 - Переход в состояние экситонного диэлектрика
- Перспективы применений графена

Двухслойный графен

Два слоя графена с берналовской (АВ) упаковкой

Эффективный низкоэнергетический гамильтониан:

$$H = \frac{1}{2m^{*}} \begin{pmatrix} 0 & (p_{x} - ip_{y})^{2} \\ (p_{x} + ip_{y})^{2} & 0 \end{pmatrix}$$

 $m^* = 0.033 m_{\rm e}$

Массивные киральные частицы





Управляемая щель

Если между двумя слоями графена есть разность потенциалов, то в энергетическом спектре появляется щель



E. McCann, Phys. Rev. B 74, 161403(R) (2006)

18 из 27

Наноленты из графена

Электронные свойства наноленты определяются типом ее краев и шириной





L. Brey, H.A. Fertig, Phys. Rev. B 73, 235411 (2006)

Графан

Графан – соединение графена с водородом



- высокая стабильность
- щель в спектре
- хранилище водорода



План доклада

- Изготовление графена
- Эффективное уравнение для электронов
- Производные графена
 - Двухслойный графен
 - Наноленты
 - Химические производные

• Экспериментальные исследования графена

- Транспортные свойства
- Механическая стабильность

• Особенности электронных свойств

- Квантовый эффект Холла
- Клейновское туннелирование, сверхкритический заряд
- Минимум удельной проводимости
- Универсальность фотопоглощения
- Многочастичные явления
 - Маргинальность кулоновского взаимодействия
 - Переход в состояние экситонного диэлектрика
- Перспективы применений графена

Управление концентрацией

Управление концентрацией и типом носителей заряда



электроны

чистый графен

дырки

$$0 \le n < (10^{13} - 10^{14}) \,\mathrm{cm}^{-2}$$

K.S. Novoselov et al., Science 306, 666 (2004)







22 из 27

Полевой транзистор





Удельная проводимость: $\sigma = ne\mu$

μ – подвижность носителей заряда

$$R_{\rm H} = \frac{1}{ne} \sim \frac{1}{V_{\rm g}}$$

При комнатной температуре подвижность достигает $200000 \text{ cm}^2/\text{B}\cdot\text{c}$ При гелиевых температурах: $\mu \sim 10^6 - 10^7 \text{ cm}^2/\text{B}\cdot\text{c}$

K.S. Novoselov et al., Nature 438, 197 (2005)

Механическая стабильность

Теорема Мермина-Вагнера: в двумерных системах не существует дальнего порядка из-за расходимости тепловых флуктуаций

Графен как, двумерная мембрана в трехмерном пространстве, должен превращаться в смятый комок

Ангармоническое взаимодействие плоских и изгибных фононов – стабилизация графеновой мембраны





A. Fasolino et al., Nature Materials 6, 858 (2007) J.C. Meyer et al., Nature 446, 60 (2007) 24 из 27

«Рипплы» на графене



Изучение графена при помощи электронной дифракции показало, что нормали к поверхности отклоняются от вертикали в среднем на 10°

J.C. Meyer et al., Nature 446, 60 (2007)



План доклада

- Изготовление графена
- Эффективное уравнение для электронов
- Производные графена
 - Двухслойный графен
 - Наноленты
 - Химические производные

• Экспериментальные исследования графена

- Транспортные свойства
- Механическая стабильность

• Особенности электронных свойств

- Квантовый эффект Холла
- Клейновское туннелирование, сверхкритический заряд
- Минимум удельной проводимости
- Универсальность фотопоглощения
- Многочастичные явления
 - Маргинальность кулоновского взаимодействия
 - Переход в состояние экситонного диэлектрика
- Перспективы применений графена

Квантовый эффект Холла



Холловская удельная проводимость:

$$\sigma_{xy} = \frac{j_x}{E_y} = \frac{e^2}{h} \times n$$

Уровни Ландау:

вни Ландау.
$$E_n = n\omega_c$$

 $n = 1, 2, \dots$ $\omega_c = eH / mc$

 $\boldsymbol{\Gamma}$

Макроскопическое вырождение:



$$N = \frac{\Phi}{eh/c}$$

27 из 27

КЭХ в графене



В графене – «релятивистские» уровни Ландау

$$E_n = \operatorname{sgn}(n) \sqrt{2 |n|} \frac{v_F \sqrt{eH}}{\sqrt{\hbar c}}$$

n = 0,±1,±2,...



«Полуцелое» квантование холловской удельной проводимости

$$\sigma_{xy} = \frac{4e^2}{h} \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

K.S. Novoselov et al., Nature 438, 197 (2005)

Клейновское туннелирование

Если поток электронов падает на потенциальную ступеньку высотой $V > E + 2mc^2$, то прошедший поток оказывается отрицательным, а отраженный поток больше падающего

В случае потенциального барьера коэффициент прохождения равен

$$T = \frac{1}{1 + \frac{m^2 V^2}{p^2 q^2} \sin^2(2qL)}$$

При $2qL = \pi n$ барьер полностью прозрачен





Туннелирование в графене



При нормальном падении все барьеры абсолютно прозрачны

90°

0.8

0.6

0.4

0.2

0

0.2

0.4

0.6

0.8

-90°

60°

-60°

30°

0°

-30°



M.I. Katsnelson et al., Nature Phys. 2, 620 (2006)

Двухслойный графен

Коэффициент прохождения через высокий барьер $T = \frac{E}{V} \sin^2 2\varphi$

При нормальном падении барьеры полностью непрозрачны



M.I. Katsnelson et al., Nature Phys. 2, 620 (2006)

Сверхкритический заряд

 $\alpha = -$

ħc

 $-\approx \frac{1}{137}$

Критический заряд атомного ядра, при котором нижний уровень входит в нижний континуум --Z~170

Постоянная тонкой структуры:

Аналог постоянной тонкой структуры в графене:

В графене заряд Z = 2 – уже сверхкритический



 $lpha_{
m graphene}$

 $\mathcal{E}\hbar v_{\mathrm{F}}$

A.V. Shytov et al., Phys. Rev. Lett. 99, 246802 (2007)

Минимум удельной проводимости

Удельная проводимость графена никогда не падает ниже кванта проводимости $4e^2 / h$, независимо от дефектов и количества слоев



Y.-W. Tan et al., Phys. Rev. Lett. 99, 246803 (2007)K.S. Novoselov et al., Nature 438, 197 (2005)



33 из 27

Универсальность фотопоглощения

Коэффициент фотопоглощения для одного слоя графена равен в точности πα

Для N слоев – N $\times \pi \alpha$



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



План доклада

- Изготовление графена
- Эффективное уравнение для электронов
- Производные графена
 - Двухслойный графен
 - Наноленты
 - Химические производные

• Экспериментальные исследования графена

- Транспортные свойства
- Механическая стабильность

• Особенности электронных свойств

- Квантовый эффект Холла
- Клейновское туннелирование, сверхкритический заряд
- Минимум удельной проводимости
- Универсальность фотопоглощения
- Многочастичные явления
 - Маргинальность кулоновского взаимодействия
 - Переход в состояние экситонного диэлектрика
- Перспективы применений графена

Кулоновское взаимодействие



Сила кулоновского взаимодействия в графене не зависит от концентрации и вообще от масштабных переменных



Отсутствие вигнеровской кристаллизации, трудности в построении теории ферми-жидкости

36 из 27

Экситонный диэлектрик



 $E_{\rm bound}$ – энергия связи экситона

 $E_{\rm bound} > E_{\rm g}$ – спонтанное образование конденсата экситонов, перестройка основного состояния, возникновение щели



Л.В. Келдыш, Ю.В. Копаев, ФТТ 6, 2791 (1964) Y. Nambu, G. Jona-Lasinio, Phys. Rev. 122, 345 (1961)



В графене:

$$E = \pm v_{\rm F} p$$



37 из 27

План доклада

- Изготовление графена
- Эффективное уравнение для электронов
- Производные графена
 - Двухслойный графен
 - Наноленты
 - Химические производные

• Экспериментальные исследования графена

- Транспортные свойства
- Механическая стабильность

• Особенности электронных свойств

- Квантовый эффект Холла
- Клейновское туннелирование, сверхкритический заряд
- Минимум удельной проводимости
- Универсальность фотопоглощения
- Многочастичные явления
 - Маргинальность кулоновского взаимодействия
 - Переход в состояние экситонного диэлектрика
- Перспективы применений графена

Углеродная электроника?

Вторая половина XX века – наши дни: «кремниевая эра»

2022 г. – прогнозируемый конец развития технологии КМОП

На размерах меньше 10 нм кремний перестает существовать как кристалл

Химические связи углерода гораздо короче и жестче, чем у кремния

Уникальные свойства графена:

- химическая стабильность
- высочайшая подвижность носителей
- высокая теплопроводность
- исключительная прочность и упругость
- непроницаемость
- почти полная прозрачность

A.H. Castro Neto, Materials Today 13(3), 1 (2010)



Однако, в ближайшее время углерод вряд ли заменит кремний

Графеновый транзистор





Из-за отсутствия щели в спектре графена транзистор не может быть полностью заперт

Радиочастотные транзисторы на основе графена – частоты порядка 10 ГГц



Способы создания щели

Способы создания щели в графене:

- пространственный конфайнмент (использование нанолент шириной < 30 нм)
- открытие щели в двухслойном графене под действием электрического поля
- воздействие соизмеримой подложки, нарушающей симметрию подрешеток
- натяжение листа графена



Другие возможные применения

Альтернативы электронике:

- Баллистическая электроника
- Спинтроника
- Оптоэлектроника и наноплазмоника

Графен как проводник:

- Почти прозрачные проводящие электроды и покрытия
- НЭМС (наноэлектромеханические системы)
- Квантовые точки
- Суперконденсаторы
- Холодные катоды

Графен как конструкционный материал:

- Графеновые мембраны
- Композитные материалы

Химические применения:

- Хранение водорода
- Газовые сенсоры

A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nature Matrerials 6, 183 (2007)

Заключение

Графен как двумерный материал атомарной толщины представляет интерес с точки зрения разнообразных приложений, в частности, для создания наноэлектронных устройств

Интерес к исследованию графена с фундаментальной точки зрения вызван возможностью изучать поведение безмассовых заряженных частиц «на лабораторном столе»

Эффективно ультрарелятивистская динамика электронов в графене приводит к ряду электронных явлений, не имеющих аналогов в других физических системах

Исследования графена находятся на стыке физики конденсированных сред и физики высоких энергий

A.H. Castro Neto et al., Rev. Mod. Phys. 80, 109 (2009)
A.K. Geim, cond-mat/0906.3799
A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nature Materials 6, 183 (2007)
Ю.Е. Лозовик, С.П. Меркулова, А.А. Соколик, УФН 178, 757 (2008)

Спасибо за внимание!

Особенности



Электроны в графене: заряженные **киральные** безмассовые частицы с эффективной «скоростью света» ≈с/300

Нет аналогов в природе (исключение – электроны на поверхности трехмерного топологического изолятора) 45 из 27

Фаза Берри

При обходе вокруг дираковской точки в импульсном пространстве волновая функция электрона приобретает фазу *π*



Интерпретация: сохранение квазиспина $\,{f \sigma}$ и спиральности $\,{f \sigma p}\,/\,p$

В двухслойном графене фаза Берри равна 2*π*

T. Ando, T. Nakanishi, R. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 67, 2857 (1998)

Отсутствие сильной локализации

В одно- и двухслойном графене потенциальные барьеры прозрачны (по крайней мере, под некоторыми углами)

Это приводит к отсутствию сильной локализации



Рассмотрение в рамках модели дираковского гамильтониана показывает, что электроны в графене не образуют локализованных состояний вне зависимости от величины беспорядка

K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov et al., Nature 438, 197 (2005)

K. Nomura, M. Koshino, S. Ryu, Phys. Rev. Lett. 99, 146806 (2007)

Отсутствие слабой локализации

Фаза Берри π приводит к деструктивной интерференции между амплитудами движения электрона по встречным траекториям

в противоположность слабой локализации, в графене возникает слабая <u>анти</u>локализация

> это выражается в положительном магнитосопротивлении (или отрицательной магнитопроводимости)

X. Wu et al., Phys. Rev. Lett. 98, 136801 (2007)

48 из 27



Слабая антилокализация



F.V. Tikhonenko et al., Phys. Rev. Lett. 100, 056802 (2008)

49 из 27