

Rozprawa Doktorska

Chiralność w układach wielowarstwowych grafen,  
heksagonalny azotek boru

Andrzej Molenda

Uniwersytet Łódzki

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej w Łodzi  
promotor prof. dr hab. Ilona Zasada

Łódź  
2019

Pracę tą dedykuję mojej żonie i rodzicom. Chciałbym szczególnie podziękować Pani Profesor Ilonie Zasadzie za cierpliwość i wsparcie, pomimo wielu trudnych sytuacji, oraz Panu Profesorowi Pawłowi Maślance za nieocenioną pomoc matematyczną.

## Streszczenie

Odkrycie i wyprodukowanie grafenu, nowego materiału dwuwymiarowego, zapoczątkowało erę badań nad topologicznie płaskimi strukturami fizycznymi. Materiały dwuwymiarowe, a w szczególności grafen, okazały się mieć własności, które predysponują je do szerokiego użycia w elektronice i do przeprowadzania badań nad relatywistyczną mechaniką kwantową. Grafen, nie oddziałujący z innymi materiałami, posiada zerową przerwę energetyczną i zerową masę efektywną – można go więc zakwalifikować jako półprzewodnik o liniowej zależności dyspersyjnej. Idealne własności tego materiału zmieniają się w momencie próby zbudowania urządzenia elektronicznego. Oddziaływanie z podłożem modyfikuje własności elektronowe grafenu. Jednym z najlepszych materiałów, który stosuje się jako podłoże dla warstw grafenowych jest heksagonalny azotek boru (h-BN). Ten dwuwymiarowy materiał o strukturze plastra miodu posiada stałą sieci bardzo podobną do stałej sieci grafenu. Ponadto jest to materiał, który w porównaniu do innych materiałów mogących służyć z podłożem, jest stosunkowo płaski. Heksagonalny azotek boru nadaje się więc bardzo dobrze do urządzeń elektronicznych – w małym stopniu wpływając na własności elektronowe grafenu. Do tej pory h-BN był używany jako podłoże, bierny element układu, wpływający w małym stopniu na jego działanie. Ze względu na specyficzne własności h-BN zdecydowałem się w mojej rozprawie zbadać jak, za pomocą heksagonalnego azotku boru, można modelować własności elektronowe wielowarstw grafenowych. Podczas przeprowadzania badań rozszerzyłem i uogólniłem procedurę podziału chiralnego, stosowaną dla układów grafenowych, na układy wielowarstwowe grafen – h-BN. Analiza położenia warstwy h-BN względem wielowarstw grafenowych pokazuje, że h-BN może z powodzeniem pełnić aktywną rolę w kształtowaniu własności warstw grafenowych, a nie tylko być izolatorem słabo zakłócającym te własności. Najciekawsze wydają się hybrydy typu grafen/h-BN/grafen z nieparzystą liczbą monowarstw grafenu po obu stronach h-BN. W układzie takim można wydzielić podukład o własnościach swobodnej monowarstwy, czyli z liniową dyspersją i brakiem przerwy energetycznej. Rezultaty te stanowią główną tezę rozprawy doktorskiej. W rozprawie przeprowadziłem również analizę zjawiska znanego z kwantowej teorii pola zwanego tunelowaniem Kleina. Moje badania rozszerza wiedzę o tunelowaniu Kleina w materiałach dwuwymiarowych o przypadki tunelowania w dwuwarstwach grafenowych w opisie czteropasmowym, i o tunelowanie w układach hybrydowych grafen – heksagonalny- azotek boru. Moje badania nad tunelowaniem Kleina stanowią uzupełnienie dotychczasowego stanu wiedzy i mogą zostać wykorzystane w praktyce. Omówiona wielomodowość tunelowania może mieć praktyczne zastosowanie przy konstrukcji urządzeń elektronicznych, w szczególności przy projektowaniu tranzystorów polowych z efektem tunelowania międzywarstwowego (ITFET).

## Abstract

Discovery and manufacturing of a graphene, new two dimensional material, begun the period of research on the topologically flat surfaces. It turned out that the two dimensional structures, especially the graphene, have properties which make them excellent candidates for use in electronics and making research in the field of relativistic quantum mechanics. Graphene, not being influenced by any other material, doesn't have a band gap and effective mass of charge carriers is equal to zero. Due to these properties one can classify graphene as a semiconductor with linear dispersion. These ideal properties are changed while attempting to build the physical electronic device, as an effect of interaction with substrate. One of the best commonly used substrate for graphene is a hexagonal boron nitride (h-BN). This two dimensional material with the structure of the honeycomb has a lattice constant very similar to the graphene's lattice constant. Moreover it is more flat in comparison with others materials which can serve as a substrate. Summing up the hexagonal boron nitride is a perfect candidate for electronic devices based on graphene, since as a substrate it doesn't influence the electronic structure of graphene much. Up to this moment this was the main use of the h-BN in two dimensional electronic devices. Due to the specific properties of h-BN I decided to make the research in which I ask how with the use of h-BN it is possible to model the electronic structure of graphene multilayers. In order to do this I broadened the procedure of chiral division, used commonly for the multilayers of graphene to the multilayers consisting of graphene and hexagonal boron nitride. Analyze of the electronic properties of examined multilayers in dependence of the position of h-BN and graphene shows that h-BN can be an active modeling factor. That is being an insulator is only one of the properties for which we can use h-BN layer. Most intriguing are graphene/h-BN/graphene multilayers with the odd number of graphene monolayers on the both side of h-BN. In such system one can distinguish subsystem with the linear dispersion and zero gap band. This means in such system there exist free graphene monolayer. Moreover in my thesis I made a research on the Klein tunneling the phenomenon known from the quantum field theory. My research provide the description of tunneling in the bilayer graphene in the four band approach and gives the description of the Klein tunneling in the cases of hybrid structures consisting of graphene and h-BN. Described in my thesis multimode tunneling can have a practical implication in construction of the electrical devices especially the IFET (inter layer field effect transistor) devices.



# Spis treści

<b>1</b>	<b>Wstęp</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Grafen jako materiał testujący teorię pola</b>	<b>7</b>
2.1	Kwantowa teoria pola - chiralność	7
2.2	Hamiltonian Diraca - Hamiltonian grafenu	13
2.3	Chiralność w grafenie	17
2.4	Paradoks Kleina: elektrodynamika kwantowa - grafen	18
<b>3</b>	<b>Metody badawcze</b>	<b>23</b>
3.1	Metoda ciasnego wiązania	23
3.2	Tunelowanie Kleina	27
<b>4</b>	<b>Układy hybrydowe: grafen-heksagonalny azotek boru</b>	<b>30</b>
4.1	Heksagonalny azotek boru (h-BN)	30
4.2	Struktura geometryczna wielowarstw grafen h-BN	31
<b>5</b>	<b>Podział chiralny układów hybrydowych grafen h-BN</b>	<b>35</b>
5.1	Grafen	35
5.2	Układy grafen/h-BN	40
5.3	Wielowarstwy grafen/h-BN/grafen/h-BN	46
<b>6</b>	<b>Tunelowanie Kleina</b>	<b>58</b>
6.1	Grafen	58
6.2	Układy grafen/h-BN	67
6.3	Wielowarstwy grafen/h-BN/grafen/h-BN	69
<b>7</b>	<b>Zakończenie</b>	<b>73</b>

# Rozdział 1

## Wstęp

Rewolucja związana z materiałami dwuwymiarowymi została zapoczątkowana przez materiał stworzony z jednego z najbardziej niesamowitych pierwiastków na ziemi - węgla ułożonego w dwuwymiarowej strukturze plastra miodu. Grafen, chociaż jest synonimem nowych materiałów, został pierwszy raz opisany ponad siedemdziesiąt lat temu. W roku 1947 P. R. Wallace w pracy pod tytułem "The band theory of Graphite" podał opis poziomów energetycznych pojedynczej warstwy grafitu czyli, wówczas tak nienazwanego, grafenu [1]. Ponieważ w tamtych latach panował pogląd (np. twierdzenie Mermina-Wagnera), że materiały dwuwymiarowe mogą istnieć tylko w teorii, przez długi czas praca Wallace nie była przedmiotem zainteresowania eksperymentatorów. Dopiero w 2004 roku zostały opublikowane dwie prace eksperymentalne dotyczące grafenu. Pierwsza z nich pod tytułem "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films" powstała w grupie z Manchesteru pod kierunkiem Konstantina Novoselov'a i Andreja Geim'a [2] a druga, kilka miesięcy później, w zespole z Georgii pod tytułem "Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics" [3]. Ciekawy jest fakt, że w pracy noblistów K.S. Novoselova i A. K. Geima nie ma odnośników do pracy Wallace. Obie wymienione prace stały się początkiem ery badań materiałów dwuwymiarowych [4–10].

Głównym nurtem badań grafenu, ze względu na liniową dyspersję (półprzewodnik z zerową przerwą energetyczną i zerową masą efektywną) jest zastosowanie go w nowoczesnej elektronice. Szybko okazało się, że grafen w realnych urządzeniach elektronicznych, położony na jakimś podłożu zmienia swoje specyficzne własności [4, 11–20]. Zaczęto szukać materiałów, które byłyby odpowiednim podłożem dla warstw grafenowych. Jednym z pierwszych materiałów jaki rozważano do budowania urządzeń był dwutlenek krzemu [21–25]. Z czasem okazało się jednak, że dużo ciekawszym materiałem jest heksagonalny azotek boru [26–36]. Ten dwuwymiarowy materiał o strukturze plastra miodu i stałej sieci niewiele różniący się od stałej sieci grafenu jest izolatorem z szeroką przerwą energetyczną. Ponadto materiały hybrydowe grafenu z heksagonalnym azotkiem boru są łatwiejsze w produkcji niż materiały w których substratem jest dwutlenek krzemu [35]. Do chwili obecnej powstało wiele prac, zarówno teoretycznych, jak i doświadczalnych, opisujących różne aspekty układów wielowarstwowych grafen - heksagonalny azotek boru, od podstawowych własności [37–41], warunków wytwarzania [41–46], do budowy prototypowych urządzeń elektronicznych [47–58]. Należy jednak zwrócić uwagę, że w większości tych prac rola heksagonalnego azotku boru sprowadzana jest do biernego „asystenta”, niezakłócającego w sposób istotny własności grafenu. Wydaje się jednak, że właśnie z powodu tej bierności, heksagonalny azotek boru może być wykorzystany do modelowania własności wielowarstw grafenowych. Sprawdzenie takiej możliwości stanowi główna tezę niniejszej rozprawy.

Podział chiralny [59, 60] z sukcesem stosowany do opisu zjawisk obserwowanych w wielowarstwach grafenowych został tutaj uogólniony i zastosowany do układów hybrydowych grafen - heksagonalny azotek boru.

Wyjątkowo interesującym aspektem istnienia grafenu jest również możliwość badania efektów znanych z teorii pola, np. paradoksu Kleina [61]. Jest to związane z chiralnością sieci grafenowej i zostało po raz pierwszy opisane w pracy [62]. Bariera potencjału powoduje, że elektrony, które do tej pory zapełniały pasmo przewodnictwa, przechodzą do pasma walencyjnego zostawiając stany nieobsadzone w paśmie przewodnictwa. To właśnie te stany są analogiem antycząstek kreowanych w tunelowaniu Kleina [61, 63]. Dotychczasowe badania tego zjawiska skupiają się na opisie tunelowania dla monowarstw grafenowych oraz dwuwarstw grafenowych przy czym dla tych ostatnich stosuje się przybliżenie dwupasmowe [61, 62]. Szczegółowa analiza tunelowania Kleina dla czteropasmowego opisu dwuwarstw grafenowych, porównanie z opisem dwupasmowym oraz analiza tunelowania Kleina dla układów hybrydowych grafen - heksagonalny azotek boru stanowi oryginalny wynik niniejszej rozprawy.

W nadziei, że układ materiału pozwoli czytelnikowi w sposób jasny odtworzyć drogę badawczą, jaką przebyłem pisząc rozprawę doktorską, w kolejnych rozdziałach przedstawiam: związki pomiędzy teorią pola a grafenem (Rozdział 2), zastosowane metody badawcze (Rozdział 3), opis układów hybrydowych grafen - heksagonalnego azotku boru (Rozdział 4), procedurę podziału chiralnego układów hybrydowych (Rozdział 5) oraz tunelowanie Kleina (Rozdział 6). Ze względu na wygodę czytelnika w całości pracy posługuję się następującymi akronimami: MLG - monowarstwa grafenowa (ang. monolayer graphene), BLG - dwuwarstwa grafenowa (ang. bilayer graphene), TLG - trójwarstwa grafenowa (ang. threelayer graphene) oraz h-BN - heksagonalny azotek boru (hexagonal boron nitride).

## Rozdział 2

# Grafen jako materiał testujący teorię pola

### 2.1 Kwantowa teoria pola - chiralność

Struktura sieci krystalicznej grafenu czyni z niego doskonałą realizację 2+1 wymiarowej teorii pola, w szczególności elektrodynamiki kwantowej. Aby pokazać relację "grafen - teoria pola" należy przypomnieć pojęcia kwantowej teorii pola związane z podstawowymi własnościami równania Diraca [64]- [66].

Funkcja falowa swobodnej cząstki o spinie 1/2 spełnia równanie Diraca:

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - mI)\Psi = 0, \quad (2.1)$$

gdzie:

$$\mu = 0, 1, 2, 3$$

$$\partial_\mu = \frac{\partial}{\partial x^\mu}$$

$\gamma^\mu$  jest zbiorem macierzy Diraca tj.  $\gamma^0, \gamma^1, \gamma^2, \gamma^3$ , a  $\Psi$  jest bispinorem Diraca :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

Macierze Diraca spełniają następujące reguły antykomutacyjne wynikające z żądania, aby rozwiązanie równania Diraca spełniało równanie Kleina-Gordona:

$$\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = \{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = 2g^{\mu\nu} I \quad (2.3)$$

gdzie

$$g^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = g_{\mu\nu} \quad (2.4)$$

jest tensorem metrycznym.

Powyższe macierze Diraca często nazywamy kontrawariantnymi. Macierze kowariantne definiujemy wzorem:

$$\gamma_\mu = g_{\mu\nu}\gamma^\nu \quad (2.5)$$

Związki antykomutacyjne nie wyznaczają jednoznacznie postaci macierzy Diraca. Każda reprezentacja, która je spełnia jest dobra. Jedną z popularniejszych reprezentacji jest reprezentacja Pauliego-Diraca:

$$\begin{aligned} \gamma^0 &= \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, & \gamma^1 &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma^1 \\ -\sigma^1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \gamma^2 &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma^2 \\ -\sigma^2 & 0 \end{pmatrix}, & \gamma^3 &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma^3 \\ -\sigma^3 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.6)$$

gdzie  $\sigma^i, i = 1, 2, 3$ , są macierzami Pauliego:

$$\sigma^1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Równie często stosowana jest reprezentacja Weyla (chiralna):

$$\begin{aligned} \gamma^0 &= \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}, & \gamma^1 &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma^1 \\ -\sigma^1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \gamma^2 &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma^2 \\ -\sigma^2 & 0 \end{pmatrix}, & \gamma^3 &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma^3 \\ -\sigma^3 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

w której operatory rzutu na składowe bispinora mają prostą postać.

Poszukujemy rozwiązania równania Diraca w postaci fali płaskiej:

$$\Psi(x) = e^{-ipx}u(p) \quad (2.9)$$

i po podstawieniu do równania (2.1) otrzymujemy:

$$(\gamma^\mu p_\mu - mI)u(p) = 0 \quad (2.10)$$

Pomnożenie powyższego równania przez  $(\gamma^\mu p_\mu + mI)$  daje  $(p^2 - m^2)u(p) = 0$ , co oznacza, że równanie Diraca dopuszcza rozwiązania zarówno o dodatniej, jak i ujemnej energii,  $E = p^0 = \pm\sqrt{\vec{p}^2 + m^2}$ .

W reprezentacji Pauliego-Diraca i po podstawieniu:

$$u(p) = \begin{pmatrix} \varphi(p) \\ \chi(p) \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

równanie Diraca przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} (\gamma^\mu p_\mu - mI)u(p) &= (\gamma^0 p_0 - \vec{\gamma}\vec{p} - mI)u(p) = \\ &= \begin{pmatrix} E - m & -\vec{\sigma}\vec{p} \\ \vec{\sigma}\vec{p} & -E - m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi(p) \\ \chi(p) \end{pmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

czyli

$$\varphi = \frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{E-m}\chi \quad \chi = \frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{E+m}\varphi. \quad (2.13)$$

Wykorzystając równość:

$$\vec{\sigma}\vec{p} = \begin{pmatrix} p_3 & (p_1 - ip_2) \\ (p_1 + ip_2) & -p_3 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

łatwo skonstruować cztery niezależne rozwiązania równania Diraca:

$$\begin{aligned} \text{gdy } \varphi_1 &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} & \text{to } \chi &= \frac{1}{E+m} \begin{pmatrix} p_3 \\ p_1 + ip_2 \end{pmatrix} \\ \text{gdy } \varphi_2 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} & \text{to } \chi &= \frac{1}{E+m} \begin{pmatrix} p_1 - ip_2 \\ -p_3 \end{pmatrix} \\ \text{gdy } \chi_1 &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} & \text{to } \varphi &= \frac{1}{E-m} \begin{pmatrix} p_3 \\ p_1 + ip_2 \end{pmatrix} \\ \text{gdy } \chi_2 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} & \text{to } \varphi &= \frac{1}{E-m} \begin{pmatrix} p_1 - ip_2 \\ -p_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Pierwsze i drugie rozwiązanie odpowiada dodatniej energii (dla ujemnej energii  $\chi$  rozbiega się gdy  $\vec{p} \rightarrow 0$ ) i analogicznie, rozwiązania trzecie i czwarte odpowiadają ujemnej energii (dla dodatniej energii  $\varphi$  rozbiega się gdy  $\vec{p} \rightarrow 0$ ).

Biorąc pod uwagę normalizację  $u^+u = 2|E|$  otrzymujemy cztery rozwiązania:

$$\begin{aligned} u_1 &= N \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{p_3}{E+m} \\ \frac{p_1+ip_2}{E+m} \end{pmatrix} & u_2 &= N \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{p_1-ip_2}{E+m} \\ \frac{-p_3}{E+m} \end{pmatrix} \\ & \text{(dla } E = \sqrt{m^2 + \vec{p}^2}) & & \\ u_3 &= N \begin{pmatrix} \frac{p_3}{E-m} \\ \frac{p_1+ip_2}{E-m} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} & u_4 &= N \begin{pmatrix} \frac{p_1-ip_2}{E-m} \\ \frac{-p_3}{E-m} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ & \text{(dla } E = -\sqrt{m^2 + \vec{p}^2}), & & \end{aligned} \quad (2.16)$$

gdzie  $N = \sqrt{|E| + m}$ .

Rozwiązania dla ujemnej energii interpretujemy zgodnie z interpretacją Feynmana-Stuckelberga jako opisujące cząstkę poruszającą się w czasie do tyłu lub równoważnie, antycząstkę o dodatniej energii poruszającą się w czasie do przodu. Zgodnie z powyższą interpretacją przepisujemy rozwiązania o ujemnej energii tak, aby reprezentowały one antycząstki, tzn. w rozwiązaniach  $u_3$  i  $u_4$  zmieniamy znak  $E$  i  $p$  zgodnie z konwencją Feynmana-Stuckelberga:

$$v_1(E, \vec{p})e^{-i(Et - \vec{p}\vec{x})} = u_4(-E, -\vec{p})e^{i(Et - \vec{p}\vec{x})} \quad (2.17)$$

$$v_2(E, \vec{p})e^{-i(Et - \vec{p}\vec{x})} = u_3(-E, -\vec{p})e^{i(Et - \vec{p}\vec{x})}$$

Dla cząstek Diraca macierz spinu ma postać:

$$\vec{S} = \frac{1}{2}\vec{\Sigma} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

W przypadku fermionu z pędem  $p$  wzdłuż osi  $z$ ,  $\Psi = u_1(p)e^{-ipx}$  opisuje spin do góry a  $\Psi = u_2(p)e^{-ipx}$  opisuje spin w dół. W przypadku antyfermionu z pędem  $p$  wzdłuż osi  $z$ ,  $\Psi = v_1(p)e^{-ipx}$  opisuje antyfermion o spinie skierowanym do góry, a  $\Psi = v_2(p)e^{-ipx}$  opisuje antyfermion o spinie skierowanym do dołu. Rzeczywiście, gdy pęd jest skierowany wzdłuż osi  $z$ , tzn.  $p_1 = p_2 = 0$ ,  $p_3 = \pm |p|$  wówczas:

$$\begin{aligned} u_1 &= N \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{\pm|p|}{E+m} \\ 0 \end{pmatrix} & u_2 &= N \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \frac{\pm|p|}{E+m} \end{pmatrix} \\ v_1 &= N \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{\pm|p|}{E-m} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} & v_2 &= N \begin{pmatrix} \frac{\pm|p|}{E-m} \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Są to stany własne  $S_z$  :

$$\begin{aligned} S_3 u_1 &= \frac{1}{2} u_1 & S_3^{anti} v_1 &= -S_3 v_1 = \frac{1}{2} v_1 \\ S_3 u_2 &= -\frac{1}{2} u_2 & S_3^{anti} v_2 &= -S_3 v_2 = -\frac{1}{2} v_2 \end{aligned} \quad (2.20)$$

W ogólnej sytuacji  $u_1, u_2, v_1$  i  $v_2$  nie są stanami własnymi operatora spinu i składowe operatora spinu nie komutuje z Hamiltonianem:  $[H, S_3] \neq 0$ .  $k$ -ta składowa spinu komutuje z Hamiltonianem tylko w przypadku, gdy cząstka porusza się wzdłuż  $k$ -tej osi. Sugeruje to, że operatorem komutującym z Hamiltonianem jest operator rzutu spinu na kierunek pędu. Operator ten nosi nazwę helicyty i ma postać:

$$\hat{h} = \frac{\vec{S} \cdot \vec{p}}{|\vec{p}|} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix} \frac{\vec{p}}{|\vec{p}|}. \quad (2.21)$$

Stan, w którym wektor spinu jest skierowany w kierunku ruchu cząstki nazywamy prawoskrętnym i ma on helicity  $+\frac{1}{2}$ , natomiast stan, w którym wektor spinu jest przeciwny do pędu cząstki nazywamy lewoskrętnym i jego helicity wynosi  $-\frac{1}{2}$ . Dużym problemem, jest to, że w przypadku masywnej cząstki helikalność nie jest Lorentzowsko niezmiennicza. Jeśli cząstka jest masywna, możliwe jest znalezienie inercjalnego układu odniesienia, w którym cząstka porusza się w przeciwnym kierunku. Nie zmienia to kierunku wektora spinu, tak więc helicity zmienia znak. Helicity jest niezmiennikiem Lorentza tylko w przypadku cząstek bezmasowych. Wielkością Lorentzowsko niezmienniczą, która,

jak zostanie pokazane później, dla cząstek bezmasowych pokrywa się z helicity jest tzw. chiralność. Chiralność cząstki jest wielkością bardziej abstrakcyjną niż helicity i zależy od tego, czy cząstka przekształca się według prawej czy lewej reprezentacji grupy Poincaré. Reprezentacja Diraca ma elementy zarówno prawe, jak i lewe. Operatorem chiralności jest operator  $\gamma^5$  :

$$\gamma^5 = i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3 \quad (2.22)$$

W reprezentacji Pauliego-Diraca przyjmuje ona postać:

$$\gamma^5 = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

a w reprezentacji chiralnej Weyla:

$$\gamma^5 = \begin{pmatrix} -I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Macierz  $\gamma^5$  jest hermitowska i  $(\gamma^5)^2 = I$ , zatem posiada cztery wektory własne należące do wartości własnych  $\pm 1$ . Wprowadźmy spinory:

$$\begin{aligned} \Psi_R &= \frac{1}{2}(I + \gamma^5)\Psi \\ \Psi_L &= \frac{1}{2}(I - \gamma^5)\Psi \end{aligned} \quad (2.25)$$

Wówczas:

$$\begin{aligned} \gamma^5\Psi_R &= \Psi_R \\ \gamma^5\Psi_L &= -\Psi_L \\ \Psi_R + \Psi_L &= \Psi \end{aligned} \quad (2.26)$$

Pokażemy, że dla cząstek bezmasowych chiralność i helicity pokrywają się. Rozważmy bezmasowe równanie Diraca:

$$\gamma^0 p_0 u(p) = \vec{\gamma} \vec{p} u(p) \quad (2.27)$$

czyli

$$u(p) = \frac{\gamma^0 \vec{\gamma} \vec{p} u(p)}{p_0} \quad (2.28)$$

Mnożąc powyższe równanie przez  $\gamma^5$  i zauważając, że operator helicity ma postać  $\hat{h} = \frac{\gamma^5 \gamma^0 \vec{\gamma} \vec{p}}{p_0}$  otrzymujemy:

$$\gamma^5 u(p) = \hat{h} u(p) \quad (2.29)$$



Zatem w przypadku cząstek bezmasowych wektory własne operatora chiralności i helicyty pokrywają się. Dla cząstek masowych masa sprzęga obie wielkości. Rzeczywiście:

$$\begin{aligned}\gamma^\mu p_\mu \Psi_R &= mI\Psi_L \\ \gamma^\mu p_\mu \Psi_L &= mI\Psi_R\end{aligned}\tag{2.30}$$

Przepiszmy lewo i prawo skrętno bispinory w postaci:

$$\begin{aligned}\Psi_R &= \frac{1}{2}(I + \gamma^5)\Psi = \begin{pmatrix} \varphi_R \\ 0 \end{pmatrix} \\ \Psi_L &= \frac{1}{2}(I - \gamma^5)\Psi = \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_L \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{2.31}$$

wówczas równanie Diraca przyjmuje postać:

$$\begin{aligned}(p_0I + \vec{\sigma}\vec{p})\varphi_L &= m\varphi_R \\ (p_0I - \vec{\sigma}\vec{p})\varphi_R &= m\varphi_L\end{aligned}\tag{2.32}$$

W przypadku cząstek bezmasowych równania te rozdzielają się w następujący sposób:

$$\begin{aligned}\frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{p_0}\varphi_L &= -\varphi_L \\ \frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{p_0}\varphi_R &= \varphi_R\end{aligned}\tag{2.33}$$

Z powyższych równań wynika, że  $\varphi_R, (\Psi_R)$  opisuje cząstkę o dodatniej helicyty (chiralności - prawoskrętne) a  $\varphi_L, (\Psi_L)$  o ujemnej (lewoskrętne). W celu opisanie cząstek masowych o spinie 1/2 musieliśmy użyć macierzy  $4 \times 4$  i w konsekwencji bispinorów. Jednak, jak pokazują równania (2.33), w przypadku cząstek bezmasowych wystarczy dwuwymiarowe równanie i cząstka jest opisana spinorem. W 1929 roku Weyl zaproponował dwuwymiarowe równanie do opisu bezmasowych cząstek o spinie 1/2 (neutrino):

$$\vec{\sigma}\vec{p}\varphi = p_0\varphi.\tag{2.34}$$

Mnożąc powyższe równanie przez  $\vec{\sigma}\vec{p}$  i wykorzystując równość  $(\vec{\sigma}\vec{p})^2 = (\vec{p})^2$  stwierdzamy, że niezerowe rozwiązanie istnieje tylko wtedy, gdy:

$$E = p_0 = \pm |\vec{p}|.\tag{2.35}$$

Przepiszmy równanie (2.34) w postaci

$$\frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{\pm |\vec{p}|}\varphi = \varphi.\tag{2.36}$$

Dla stanów o dodatniej energii ( $E = p_0 = |\vec{p}|$ ) mamy rozwiązania tylko o dodatniej helicyty (prawoskrętne), a dla stanów o ujemnej energii tylko o ujemnej helicyty (lewoskrętne). Zauważmy, że w teorii dziur funkcja falowa o ujemnej energii, ujemnym pędzie i przeciwnie skierowanym spinem jest interpretowana jako antycząstka o dodatniej energii, dodatnim pędzie i dodatnio skierowanym spinie. Aby opisać lewostronne bezmasowe cząstki musimy rozważyć równanie:

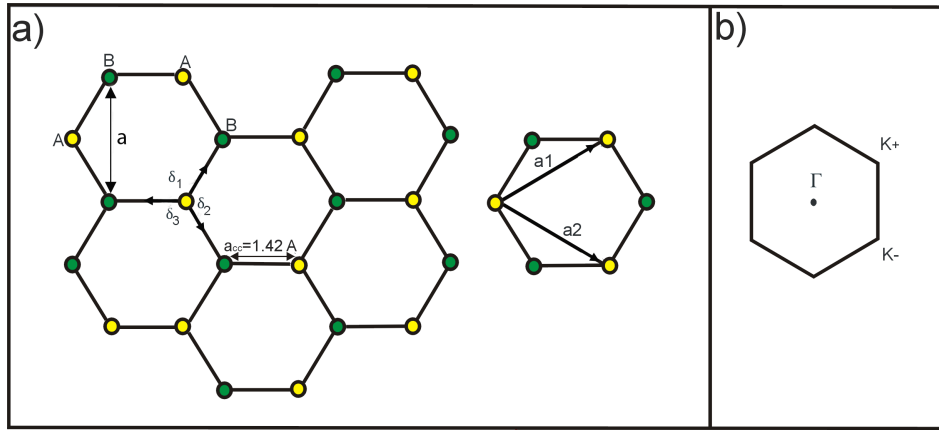
$$-\vec{\sigma}\vec{p}\varphi = p_0\varphi\tag{2.37}$$

Zamiana  $\vec{\sigma}$  na  $-\vec{\sigma}$  nie zmienia algebry macierzy  $\gamma$ , więc równanie (2.37) jest równie dobre jak (2.34). Teraz stany o dodatniej energii opisują lewoskrętne cząstki, a stany o ujemnej mają dodatnie helicyty.

## 2.2 Hamiltonian Diraca - Hamiltonian grafenu

Grafen to dwuwymiarowy układ atomów węgla tworzących płaską strukturę plastra miodu (Rysunek 2.1) [61]. Struktura elektronowa atomu węgla to  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ . W otoczeniu innych atomów węgla elektrony  $1s$  pozostają w stanie podstawowym, podczas gdy elektrony  $2s$  i  $2p$  ulegają hybrydyzacji. Jedną z możliwości jest powstanie czterech orbitali  $sp^3$ , co oczywiście prowadzi do utworzenia struktury tetrahedralnej, w której wykorzystane są wszystkie elektrony walencyjne. Z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku najbardziej znanej fazy stałej węgla, mianowicie diamentu, który jest bardzo dobrym izolatorem z przerwą energetyczną  $\sim 5$  eV. Inna możliwość to utworzenie trzech orbitali  $sp^2$ , czyli pozostawienie jednego "swobodnego" orbitala  $p$ . W tym przypadku orbitale  $sp^2$  dążą do ułożenia w płaszczyźnie pod kątem  $120^\circ$  tworząc strukturę plastra miodu. W takiej konfiguracji pomiędzy atomami w warstwie istnieje silne wiązania kowalencyjne typu  $\sigma$ , odpowiedzialne za mechaniczną wytrzymałość pojedynczej warstwy grafenu. Najważniejszym orbitalem odpowiedzialnym za strukturę elektronową grafenu, jest orbital  $\pi$ , który nie jest wypełniony elektronami wiążącymi i, który jest prostopadły do płaszczyzny warstwy grafenowej. Zwykle ten orbital może pomieścić dwa elektrony ze spinem  $\pm \frac{1}{2}$ .

Sieć krystalograficzna grafenu jest siecią złożoną z dwóch nierównoważnych trójkątnych sieci Bravais, takich, że otoczenie atomów podsieci  $A$  jest lustrzanym odbiciem otoczenia atomów podsieci  $B$  (Rysunek 2.1 a). Komórka elementarna zawiera dwa atomy i może być opisana wektorami bazowymi:



Rysunek 2.1: a) Struktura plastra miodu. b) Pierwsza strefa Brillouina.

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

gdzie  $a = 2.46 \text{ \AA}$  jest stałą sieci określającą odległość pomiędzy komórkami elementarnymi, podczas gdy  $a_{CC} = 1.42 \text{ \AA}$  jest odległością najbliższych sąsiadów. Warto zauważyć, że trzech najbliższych sąsiadów atomu z podsieci  $A$  można znaleźć przesuwając się wzdłuż wektorów:

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \left(0, \frac{a}{\sqrt{3}}\right), \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2}\left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad \boldsymbol{\delta}_3 = -\frac{a}{2}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad (2.39)$$

Wektory sieci odwrotnej określone przez warunek  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  wyglądają następująco:

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right)\end{aligned}\tag{2.40}$$

Pierwsza strefa Brillouina (Rysunek 2.1 b), zdefiniowana standardowo jako obszar ograniczony przez płaszczyzny dzielące na pół odcinki łączące najbliższe wybranemu punkty sieci odwrotnej, ma taki sam kształt jak podstawowe sześciokąty struktury plastra miodu, ale jest obrócona o kąt  $\frac{\pi}{2}$ . Sześć punktów narożnych pierwszej strefy Brillouina dzieli się na dwie równoważne grupy po 3 punkty, a więc można rozpatrywać tylko dwa narożniki, których pozycje w przestrzeni odwrotnej są dane przez wektory:

$$\mathbf{K}_{\pm} = \pm \left(\frac{4\pi}{3a}, 0\right)\tag{2.41}$$

Zobaczmy teraz, w jaki sposób równanie Diraca-Weyla wynika ze specyficznej symetrii oraz ilości elektronów w grafenie. Zdefiniujmy w zwyczajowy sposób operatory kreacji  $c^\dagger$  i anihilacji  $c$ :

$$\begin{aligned}c^\dagger |n\rangle &= \sqrt{n+1} |n+1\rangle \\ c |n\rangle &= \sqrt{n} |n-1\rangle \\ c |0\rangle &= 0,\end{aligned}\tag{2.42}$$

gdzie  $n$  jest liczbą stanów. Hamiltonian monowarstwy grafenu wyrażony przez kombinację tych operatorów ma następującą postać:

$$H = -\gamma_0 \sum_{i \in A} \sum_{a=1,2,3} [(c_{i+a}^B)^\dagger (c_i^A) + (c_i^A)^\dagger (c_{i+a}^B)]\tag{2.43}$$

gdzie sumowanie po  $i$  przebiega podsieć  $A$ , podczas gdy sumowanie po  $a$  obejmuje 3 najbliższych sąsiadów atomu  $i$ . Hamiltonian ten opisuje "przeskok" elektronu z podsieci  $A$  do podsieci  $B$  (i odwrotnie) kontrolowany przez parametr  $\gamma_0$ . Przyjęcie takiego modelu nie jest konieczne do wyprowadzenia równania Diraca-Weyla, niemniej jednak powoduje, że wyprowadzenie to jest bardzo proste, a co więcej, model ten bardzo dobrze opisuje grafen. Korzystając z twierdzenia Blocha możemy zapisać funkcję falową dla układu opisanego Hamiltonianem (2.43):

$$|\Psi_s^{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i \in s} e^{i\mathbf{k}r} (c_i^s)^\dagger |0\rangle\tag{2.44}$$

a następnie policzyć odpowiednie elementy macierzowe:

$$\begin{aligned}\langle \psi_A^{\mathbf{k}} | H | \psi_B^{\mathbf{k}} \rangle &= -\gamma_0 \sum_{a=1,2,3} e^{i\mathbf{k}\delta_a} = -\gamma_0 f(\mathbf{k}) \\ \langle \psi_B^{\mathbf{k}} | H | \psi_A^{\mathbf{k}} \rangle &= -\gamma_0 f^*(\mathbf{k}) \\ \langle \psi_A^{\mathbf{k}} | H | \psi_A^{\mathbf{k}} \rangle &= \langle \psi_B^{\mathbf{k}} | H | \psi_B^{\mathbf{k}} \rangle = 0.\end{aligned}\tag{2.45}$$

Ostatnia zależność wynika z faktu, że atomy w podsieciach  $A$  i  $B$  są nierozróżnialne oraz z zastosowania przesunięcia skali energii o stałą wartość. Biorąc pod uwagę zależności (2.44) i (2.45) możemy zapisać równanie Schrödingera dla Hamiltonianu (2.43) w postaci:

$$-\gamma_0 \begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\Psi_A^k\rangle \\ |\Psi_B^k\rangle \end{pmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} |\Psi_A^k\rangle \\ |\Psi_B^k\rangle \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

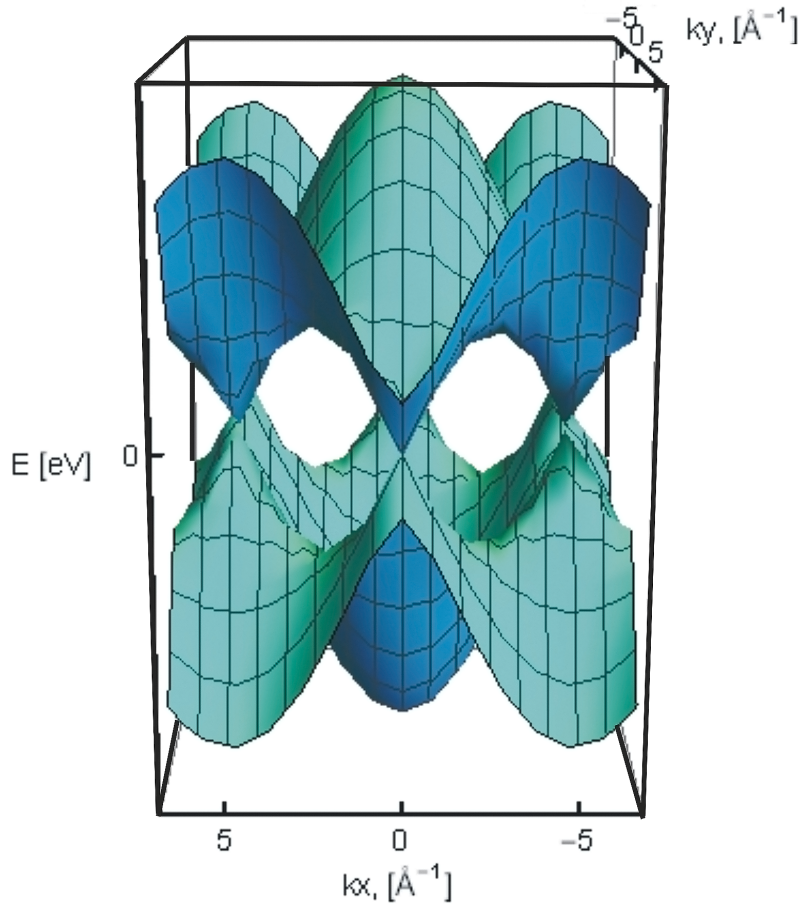
Łatwo znaleźć wartości własne:

$$E(\mathbf{k}) = \pm\gamma_0 |f(\mathbf{k})| \quad (2.47)$$

gdzie znak  $\pm$  odnosi się odpowiednio do pasma przewodnictwa i do pasma walencyjnego. Aby zrozumieć co to oznacza, należy obliczyć  $|f(\mathbf{k})|$  korzystając z zależności (2.38) i (2.39). Otrzymujemy następującą funkcję:

$$|f(\mathbf{k})| = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ak_x}{2}\right)}, \quad (2.48)$$

która wstawiona do równania (2.47) pozwala na wykreślenie struktury pasmowej grafenu (Rysunek 2.2). We wszystkich obliczeniach niniejszej rozprawy przyjmujemy, że parametr oddziaływania  $\gamma_0 = 3.033\text{eV}$ . Wyraźnie widać, że pasma odpowiadające  $\pm\gamma_0 |f(\mathbf{k})|$  stykają się w kilku punktach, które odpowiadają narożnikom strefy Brillouina, czyli dwóm nierównoważnym zbiorom punktów oznaczonych na Rysunku 2.1b jako  $K_+$  i  $K_-$ .



Rysunek 2.2: Struktura pasmowa grafenu. Wykres funkcji (2.47).

Poziom Fermiego grafenu jest dokładnie na styku tych pasm i łatwo zauważyć, że niskoenergetyczne spektrum jest zależnością liniową. Biorąc pod uwagę, że dla swobodnych elektronów spektrum jest zależnością kwadratową, widzimy, że niskoenergetyczne wzbudzenia (elektron - dziura) w grafenie są zupełnie różne od przypadku swobodnych elektronów. Przyjrzyjmy się, jak wygląda efektywny niskoenergetyczny Hamiltonian opisujący zachowanie elektronów w otoczeniu punktów  $K_+$  i  $K_-$ . W tym celu należy rozwinąć funkcję  $f(\mathbf{k})$  w szereg Taylora w otoczeniu tych punktów i ograniczyć go do dwóch pierwszych wyrazów:

$$f(\mathbf{K} + \mathbf{k}) = f(\mathbf{K}) + \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}') \Big|_{\mathbf{k}'=\mathbf{K}+\mathbf{k}} \quad (2.49)$$

Następnie korzystając ze wzoru na  $f(\mathbf{k})$  (2.45) oraz określeń wektorów  $\mathbf{K}$  (2.41) i  $\delta_i$  (2.40) możemy zapisać Hamiltonian w otoczeniu punktu  $K_\xi$  ( $\xi = \pm$ ):

$$H_{K_\xi} = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2} \begin{pmatrix} 0 & \xi k_x - ik_y \\ \xi k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

Biorąc teraz pod uwagę, że  $k_x = -i\hbar\partial_x$  i  $k_y = -i\hbar\partial_y$ , możemy zapisać równanie Schrödingera dla Hamiltonianu (2.50) jako:

$$v_F \boldsymbol{\sigma}_\xi \cdot \mathbf{p} \Psi = E \Psi \quad (2.51)$$

gdzie prędkość Fermiego  $v_F = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar}$  a  $\boldsymbol{\sigma}_\xi = (\xi\sigma_x, \sigma_y)$ . Jest to postać równania Diraca-Weyla (2.34) opisująca swobodne relatywistyczne elektrony, które poruszają się z prędkością Fermiego. Oznacza to, że niskoenergetyczne wzbudzenia w pobliżu punktów  $K_\xi$  nie są opisane równaniem Schrödingera tylko równaniem, którego zwykle używa się do opisu neutrin. Wzbudzenia te mają więc efektywny stopień swobody, który naśladuje spinowy stopień swobody obecny w prawdziwym równaniu Diraca-Weyla. Nazywamy go pseudospinem. Każda jego składowa jest rzutem funkcji falowej na podsić  $A$  (spin do góry) lub na podsić  $B$  (spin w dół). Zwróćmy również uwagę, że tak naprawdę mamy dwa równania ( $\xi = \pm$ ) opisujące cząsteczki chiralne w stosunku do siebie.

Podsumowując, fizyczny obraz uzyskany dla małych wartości  $k$  jest całkowicie różny od tego, który wynika z opisu makroskopowego. Wychodząc od modelu nierelatywistycznych elektronów (2.43) doszliśmy do wniosku, że niskoenergetyczne zachowanie elektronów w tym problemie odpowiada relatywistycznym fermionom (2.51). Jest to wyjątkowo interesujące, ponieważ możemy użyć grafenu jako materiału testującego efekty relatywistyczne, które nigdy nie mogły być zmierzone w eksperymentach fizyki cząstek elementarnych. Jednym z przykładów jest paradoks Kleina. Zmierzono, że elektrony grafenowe, spełniające równanie Diraca-Weyla, padając na barierę potencjału tunelują w 100% [67].

## 2.3 Chiralność w grafenie

Chiralność w grafenie jest związana z jego strukturą krystalograficzną (Rysunek 2.1), w szczególności z istnieniem dwóch podsieci. Analogia pomiędzy Hamiltonianem opisującym grafen w zakresie niskich energii (równanie 2.50) a Hamiltonianem z równania Diraca-Weyla (2.34) pozwala na przypisanie spinom z ostatniego równania podsieci grafenowych - "pseudospinów". Oznacza to, że elektrony w grafenie posiadają dodatkowy stopień swobody analogiczny do spinu o wartości  $1/2$  ( $\pm 1/2$  - podsić  $A/B$ ). Konsekwencją proporcjonalności operatora Hamiltona do operatora helicity (2.21) jest zachowanie tej wartości. Helicity (chiralność) w przypadku grafenu jest rzutem operatora pseudospinu na kierunek pędu, co oznacza, że zmienia znak przy przejściu z punktu Diraca  $K_-$  do  $K_+$ . Jeżeli w otoczeniu punktu  $K_-$  chiralność jest dodatnia, to chiralność w punkcie  $K_+$  jest ujemna i zachowuje się.

W pracy [59] pokazano, że niskoenergetyczna struktura pasmowa dowolnych wielowarstw grafenowych, w przybliżeniu najbliższych sąsiadów, składa się ze zbioru niezależnych od siebie dubletów pseudospinowych. Pasma każdego dubletu opisane są Hamiltonianem w postaci:

$$H_J(\mathbf{k}) \propto k^J [\cos(J\phi_k)\sigma_x \pm \sin(J\phi_k)\sigma_y], \quad (2.52)$$

gdzie  $\sigma_{x,y}$  to macierze Pauliego,  $\mathbf{k}$  to wektor falowy, którego wartość jest mierzona w punkcie  $K_+$  albo  $K_-$ ,  $k = |\mathbf{k}|$ , a  $\phi_k$  oznacza kierunek wektora falowego  $\mathbf{k}$ . Znak  $\pm$  zakłada przeciwne znaki w otoczeniu  $K_+$  i  $K_-$ , natomiast  $J$  jest indeksem chiralności dla danego dubletu:  $J = 1$  opisuje chiralność dla monowarstwy,  $J = 2$  dla dwuwarstwy etc. [70]. Efektywny Hamiltonian dla  $N$ -warstwowego układu grafenowego można więc przedstawić w postaci:

$$H_N^{eff} \approx H_{J_1} \oplus H_{J_2} \oplus \dots \oplus H_{J_{N_D}} \quad (2.53)$$

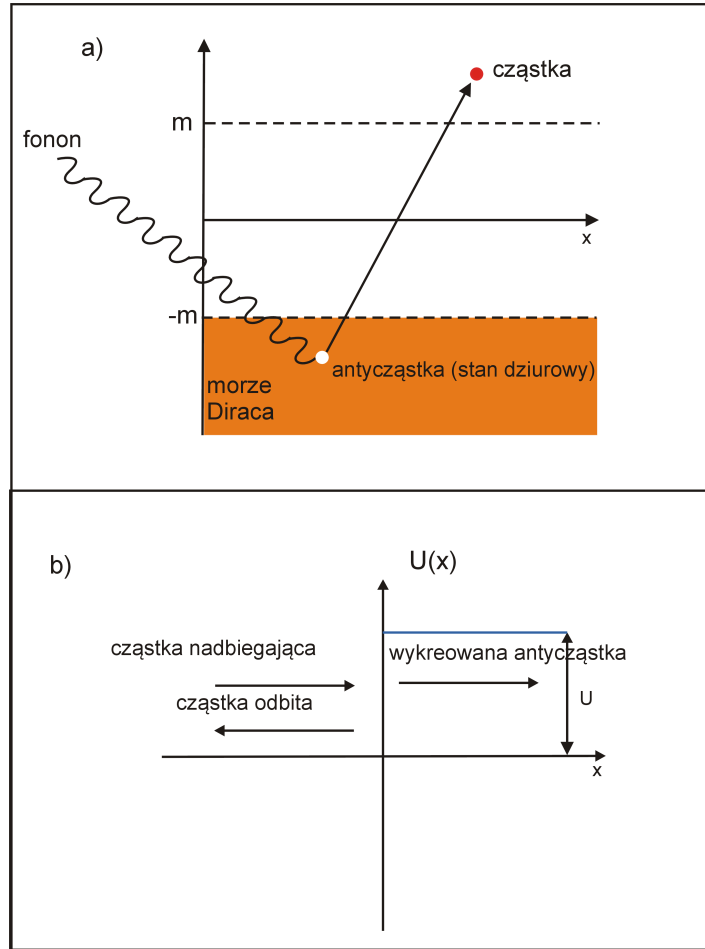
z następującą regułą sumacyjną:

$$\sum_{i=1}^{N_D} J_i = N, \quad (2.54)$$

gdzie  $N_D$  zależy od sekwencji ułożenia monowarstw i jest liczbą dubletów pseudospinowych. Przykładowo dla trójwarstwy ułożonej w sekwencji ABA mamy chiralność  $J = 2 + 1$ , a dla ułożonej w sekwencji ABC chiralność  $J = 3$ . Szczegóły i konsekwencje podziału chiralnego omówione zostaną w Rozdziale 5.

## 2.4 Paradoks Kleina: elektrodynamika kwantowa - grafen

Grafen ze wszystkimi swoimi własnościami daje możliwość testowania różnych efektów z zakresu elektrodynamiki kwantowej, spośród których szczególnie interesujący jest paradoks Kleina nieobserwowalny w fizyce cząstek elementarnych. W 1929 roku Oskar Klein zaproponował eksperyment myślowy, aby zbadać paradoksalne implikacje równania Diraca, czyli stuprocentowe tunelowanie relatywistycznych fermionów przez barierę potencjału o dowolnej wysokości i szerokości (bez wykładniczego tłumienia charakterystycznego dla procesów tunelowania kwantowego) [69]. Rozważył elektron o energii  $E$ , masie  $m$  i pędzie  $k$  padający na barierę potencjału w postaci stopnia o wysokości  $U$  (Rysunek 2.3b).



Rysunek 2.3: Schemat kreacji pary elektron-pozyton w idei oceanu Diraca (a). Schemat eksperymentu myślowego Kleina (b).

Rozwiązania równania falowego w obszarach I (przed barierą) i II (wewnątrz bariery) mają następującą postać:

$$\begin{aligned}\psi_I(t, x) &= e^{-iEt+ik_1x} + Re^{-iEt-ik_1x}, \\ \psi_{II}(t, x) &= Te^{-iEt+ik_2x}\end{aligned}\quad (2.55)$$

gdzie

$$\begin{aligned}k_1 &= \sqrt{E^2 - m^2}, \\ k_2 &= \sqrt{(E - U)^2 - m^2}\end{aligned}\quad (2.56)$$

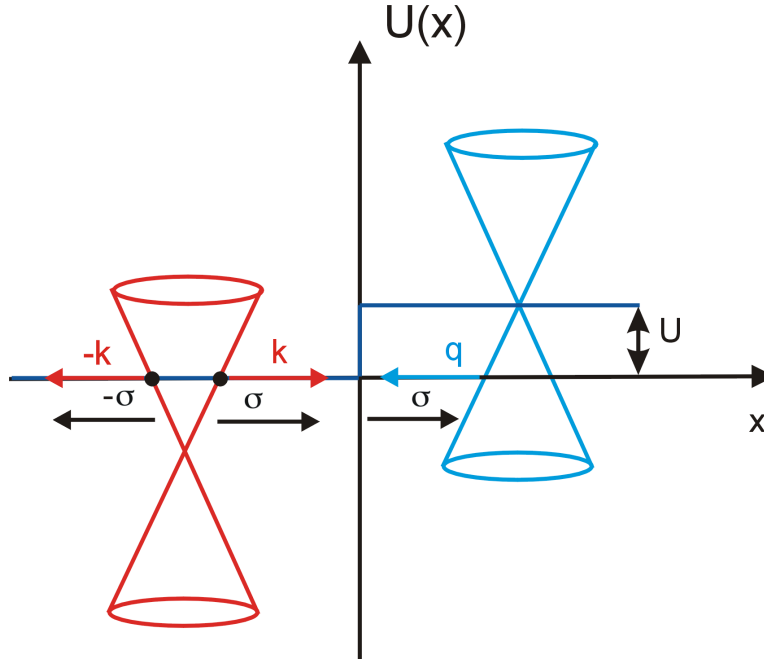
opisują pęd elektronu, odpowiednio, na zewnątrz i wewnątrz bariery. Stałe  $R$  i  $T$  oblicza się zszycując rozwiązania na granicy  $x = 0$ . Z warunków:  $\psi_I(t, 0) = \psi_{II}(t, 0)$  oraz  $\partial_x \psi_I(t, 0) = \partial_x \psi_{II}(t, 0)$  otrzymujemy:



$$R = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}, \quad (2.57)$$

$$T = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}$$

Na pierwszy rzut oka wydaje się, że zachowanie elektronu będzie podobne do przypadku niere-  
latywistycznego. Jeżeli energia kinetyczna jest większa niż  $U$ , to będziemy obserwować zarówno falę  
odbitą, jak i przechodzącą. Natomiast, jeżeli energia kinetyczna jest mniejsza niż  $U$ , zaobserwujemy  
tylko falę odbitą, podczas gdy fala przechodząca zaniknie wykładniczo na dystansie równym dłu-  
gości fali Comptona wewnątrz bariery. I rzeczywiście tak się dzieje: i) dla  $E - m > U$  - pędy  $k_1$   
i  $k_2$  są rzeczywiste i otrzymujemy dwie fale: częściowo odbitą oraz częściowo przechodzącą; ii) dla  
 $U - 2m < E - m < U$  - pęd  $k_2$  jest urojony i mamy całkowite odbicie. Jednak w przypadku, kiedy  
 $U > 2m$  a energia padającego elektronu mieści się w zakresie  $0 < E - m < U - 2m$ , mamy zupełnie  
inną sytuację. Łatwo sprawdzić, że wtedy  $k_1$  i  $k_2$  są rzeczywiste, czyli fala padająca jest częściowo  
odbita, a częściowo przenika przez barierę potencjału. Wynik ten jest zaskakujący, ponieważ ozna-  
cza, że istnieje niezerowe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu o ujemnej energii kinetycznej  
( $E - m - U < 0$ ) w dowolnym punkcie bariery. Dirac zauważył opisany tu problem niestabilności  
rozwiązań swojego równania i zaproponował wyjaśnienie związane z faktem, że opisuje ono fermiony,  
czyli cząstki podlegające zakazowi Pauliego. Stąd, każdy stan w spektrum energii może być zajęty  
przez co najwyżej jedną cząstkę, czyli stany z  $E = m$  można ustabilizować zakładając, że wszystkie  
stany z ujemną energią są obsadzone. Jeżeli idea Diraca przywraca stabilność spektrum poprzez  
wprowadzenie stabilnej próżni, gdzie wszystkie stany o ujemnej energii są obsadzone, jest to tzw.  
ocean Diraca (Rysunek 2.3 a), to oznacza to, że jedno-cząstkowa interpretacja równania Diraca nie  
jest możliwa. Czyli dziwny wynik opisanego eksperymentu myślowego, paradoks Kleina, bierze się  
z założenia jedno-cząstkowego rozwiązania relatywistycznego równania falowego. Dopiero analiza  
wielocząstkowa pozwala zrozumieć, że odbiciu nadbiegającego elektronu towarzyszy kreacja pary  
elektron-pozyton. Można powiedzieć, że nagle pojawienie się bariery potencjału lokalizuje biegnący  
elektron o masie  $m$  w odległości mniejszej niż długość fali Comptona  $\lambda = 1/m$ . Kreacja występuje  
zawsze, gdy próbujemy zlokalizować cząstkę o masie  $m$  w obszarze o rozmiarach jego fali Comp-  
tonowskiej. Rzeczywiście, z nieoznaczoności Heisenberga wynika, że jeżeli  $\Delta x \sim 1/m$  to fluktuacja  
pędu będzie rzędu  $\Delta p \sim m$ , a fluktuacja energii rzędu  $\Delta E \sim m$ . W związku z tym, w teorii relatywi-  
stycznej, fluktuacja energii jest wystarczająca dla kreacji cząstek z próżni. W przypadku fermionów  
konceptcja oceanu Diraca jasno pokazuje, w jaki sposób elektrony z oceanu mogą być wzbudzone do  
stanów o dodatniej energii, kreując parę elektron-pozyton (Rysunek 2.3 a).  
Liniowa zależność dyspersyjna mówi, że elektrony w grafenie zachowują się jak bezmasowe cząst-  
ki relatywistyczne poruszające się z prędkością Fermiego  $v_F \approx c/300$ . Ponadto, niskoenergetyczne  
spektrum elektronów w grafenie doskonale naśladuje zachowanie fermionów Diraca, można się więc  
spodziewać, że jest możliwy eksperyment podobny do analizowanego przez Kleina.



Rysunek 2.4: Grafen - schemat tunelowania Kleina przez barierę w postaci stopnia o wysokości  $U$ .

Rozważmy tunelowanie Kleina dla elektronu z pasma przewodnictwa padającego na barierę potencjału w postaci stopnia o wysokości  $U$  (Rysunek 2.4). Wewnątrz bariery elektron zostaje przesunięty do pasma walencyjnego, i aby poruszać się w tym samym kierunku musi odwrócić kierunek swojego pędu. Warto zwrócić uwagę, że zmiana kierunku pędu nie jest związana z odbiciem od bariery potencjału. W przypadku odbicia elektron musiałby również odwrócić swój pseudospin, co nie jest możliwe ze względu na zasadę zachowania pseudospinu. Załóżmy, że w stanie początkowym elektron posiada  $k_x > 0$  i  $k_y = 0$  i pada na translacyjnie niezmienną w kierunku  $y$  barierę potencjału. Sytuację taką opisuje następujący Hamiltonian:

$$H = k_x \sigma_x + k_y \sigma_y + U(x). \quad (2.58)$$

Zmiana w czasie prędkość  $v_x = -i[x, H] = \sigma_x$  opisana jest równaniem ruchu:

$$\dot{v}_x = -i[\sigma_x, H] = 2\sigma_z k_y. \quad (2.59)$$

ponieważ pęd w kierunku  $y$  jest zachowany  $k_y(t) = k_y(0)$ . Jeżeli stan początkowy elektronu jest stanem o zerowej wartości pędu w kierunku  $y$ , to w dowolnym czasie  $t > 0$  mamy:

$$\langle \Psi(t) | \dot{v}_x(0) | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(0) | \dot{v}_x(t) | \Psi(0) \rangle = 2 \langle \Psi(0) | \sigma_z(t) k_y(0) | \Psi(0) \rangle = 0, \quad (2.60)$$

co oznacza, że prędkość (pseudospin) jest stałą ruchu:

$$\langle \Psi(t) | v_x | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(0) | v_x | \Psi(0) \rangle = +1. \quad (2.61)$$

Elektron porusza się tak, jakby nie było żadnej bariery. Przy padaniu prostopadłym na translacyjnie niezmienną barierę potencjału jest ona przezroczysta dla bezmasowych elektronów Diraca.

W zjawisku tym tunelujące elektrony są transformowane w barierze potencjału w stany dziurowe. Elektrony, które przed barierą potencjału były w paśmie przewodnictwa, w barierze potencjału znajdują się w paśmie walencyjnym. Jednocześnie w paśmie przewodnictwa zostają stany nieobsadzone, które są stanami dziurowymi. Stany dziurowe są porównywane do antycząstek znanych z kwantowej teorii pola [67].

# Rozdział 3

## Metody badawcze

### 3.1 Metoda ciasnego wiązania

Analiza własności układów hybrydowych grafenu z h-BN przedstawiona w dalszych częściach pracy opiera się na wyliczeniach w przybliżeniu ciasnego wiązania i dlatego zostaną omówione i przedstawione główne cechy tej metody oraz przedstawimy jej zastosowanie do układów hybrydowych. Struktura poziomów energetycznych elektronów w ciałach stałych ma postać pasm. Zbliżenie do siebie  $N$  atomów na odległość, przy której funkcje falowe ich elektronów zaczynają na siebie zachodzić prowadzi do powstania pasma złożonego z  $N$  blisko siebie położonych dyskretnych poziomów. Do wyjaśnienia powstania takiej struktury niezbędne jest uwzględnienie oddziaływania elektronów między sobą oraz z jonami sieci krystalicznej. Jednym z najbardziej znanych podejść do obliczania struktury pasmowej jest metoda ciasnego wiązania (Tight Binding Approximation), zaproponowana w roku 1954 [71] i znana też jako metoda liniowej kombinacji orbitali atomowych (Linear Combination of Atomic Orbitals - LCAO). Przybliżenie ciasnego wiązania zakłada, że elektrony są silnie zlokalizowane w sieci i w dużym stopniu zachowują własności, które miały w atomach swobodnych. Ich stany są tylko zaburzone przez obecność sąsiednich atomów. Periodyczny potencjał sieci jest przybliżany przez superpozycję potencjałów atomowych. Można zastosować rachunek zaburzeń dla określenia różnicy pomiędzy rzeczywistym potencjałem a potencjałem atomowym.

Niech  $\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  będzie atomową funkcją falową atomu w węźle sieci  $\mathbf{R}_j$ . Równanie Schrödingera dla elektronu w atomie wygląda następująco:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) - E^0\right]\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = 0, \quad (3.1)$$

gdzie  $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  jest potencjałem atomowym a  $E^0$  jest atomową wartością własną. Zakładamy teraz, że atomy tworzą kryształ z periodycznym potencjałem  $V(\mathbf{r})$ , oraz że  $\Psi(\mathbf{r})$  i  $E(\mathbf{k})$  są odpowiednio funkcją falową i wartością własną elektronu w kryształce:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E\right]\Psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.2)$$

Zgodnie z założeniami metody ciasnego wiązania potencjał  $V(\mathbf{r})$  zapisujemy jako sumę potencjałów atomowych:

$$V(\mathbf{r}) \simeq \sum_j U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (3.3)$$

a Hamiltonian jako atomowy  $H^0$  z zaburzeniem  $H'$ :

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + [V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)] + U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\ H &= H^0 + H' \\ H^0 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\ H' &= V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Skonstruujmy teraz funkcje falowe elektronów w kryształach jako kombinację liniową funkcji atomowych  $\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ . Załóżmy, że w każdym węźle  $j$  mamy orbitale o takiej samej symetrii (np.  $ns$ ,  $np$ , itd) oraz, dla uproszczenia, że w komórce elementarnej znajduje się tylko jeden atom. Tak zbudowana funkcja falowa jest stanem własnym Hamiltonianu z równania (3.2) i wygląda następująco:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N C_j(\mathbf{k})\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (3.5)$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich atomach sieci w węzłach  $\mathbf{R}_j$ . Funkcja (3.5) musi spełniać twierdzenie Blocha mówiące o funkcji falowej w układzie periodycznym, kryształach. Aby tak było, współczynniki  $C_j(\mathbf{k})$  muszą być postaci:

$$C_j(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j}. \quad (3.6)$$

Wówczas:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (3.7)$$

Aby obliczyć energie elektronów należy utworzyć elementy macierzowe jednocząstkowego Hamiltonianu  $H$  zawierające oddziaływania pomiędzy orbitalami różnych atomów:

$$H = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int \Phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) H \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}. \quad (3.8)$$

Całki w powyższym równaniu są parametrami metody. Dla  $i = j$  jest to całka wewnątrzatomowa i w pierwszym przybliżeniu przyjmuje się, że jej wartość jest energią elektronu na danym orbitalu atomowym. Dla  $i \neq j$  całki reprezentują parametry oddziaływania między najbliższymi, drugimi, itd. sąsiadami. Następnie należy wyznaczyć elementy macierzy przekrywania orbitali:

$$S = \langle \Psi | \Psi \rangle = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int \Phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}. \quad (3.9)$$

Funkcje falowe atomów izolowanych cechuje mały stopień nakładania się, i w pierwszym przybliżeniu można założyć, że całki w powyższym równaniu znikają z wyjątkiem gdy  $i = j$ , czyli:

$$S \approx \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \delta_{ij} = 1. \quad (3.10)$$

A zatem energia elektronu może być wyznaczona ze wzoru:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \gamma_{ij}, \quad (3.11)$$

gdzie pozostaje do policzenia suma, w pierwszym przybliżeniu po najbliższych sąsiadach, która zależy od rodzaju sieci i nosi nazwę czynnika strukturalnego.

Opisana metoda została uogólniona na przypadek układu z  $n$  orbitalami atomowymi  $\Phi_i$  w komórce elementarnej [72]. Zakłada się, że układ jest niezmienniczy na operację translacji, co pozwala na użycie  $n$  różnych funkcji Blocha  $\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  postaci (3.7) z orbitalami  $\Phi_i$ . Elektronowa funkcja falowa jest wtedy dana przez kombinację liniową  $n$  różnych funkcji Blocha:

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{l=1}^n c_{l,i}(\mathbf{k}) \Psi_l(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (3.12)$$

i możemy policzyć energię:

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} = \frac{\sum_{jl} c_{j,i}^* c_{l,i} \langle \Psi_j | H | \Psi_l \rangle}{\sum_{jl} c_{j,i}^* c_{l,i} \langle \Psi_j | \Psi_l \rangle}. \quad (3.13)$$

Wprowadzając teraz definicje odpowiednich elementów macierzowych:

$$H_{jl} = \langle \Psi_j | H | \Psi_l \rangle, \quad S_{jl} = \langle \Psi_j | \Psi_l \rangle \quad (3.14)$$

minimalizujemy energię (3.13) względem współczynników  $c_{im}^*$  w standardowy sposób:

$$\frac{\partial E_i}{\partial c_{im}^*} = \frac{\sum_l H_{ml} c_{il}}{\sum_{jl} S_{jl} c_{j,i}^* c_{l,i}} - \frac{\sum_{jl} H_{jl} c_{j,i}^* c_{l,i} \sum_l S_{ml} c_{il}}{(\sum_{jl} S_{jl} c_{j,i}^* c_{l,i})^2} = 0. \quad (3.15)$$

Drugi wyraz w powyższym równaniu zawiera czynnik równy energii  $E_i$  (równanie (3.13)). Możemy więc napisać następujące równanie:

$$\sum_{l=1}^n H_{ml} c_{il} = E_i \sum_{l=1}^n S_{ml} c_{il}, \quad (3.16)$$

które można przedstawić w postaci macierzowej:

$$\begin{pmatrix} H_{1,1} & H_{1,2} & \dots & H_{1,n} \\ H_{2,1} & H_{2,2} & \dots & H_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n,1} & H_{n,2} & \dots & H_{n,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i,1} \\ c_{i,2} \\ \dots \\ c_{i,n} \end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} S_{1,1} & S_{1,2} & \dots & S_{1,n} \\ S_{2,1} & S_{2,2} & \dots & S_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{n,1} & S_{n,2} & \dots & S_{n,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i,1} \\ c_{i,2} \\ \dots \\ c_{i,n} \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

Wprowadzając odpowiednie oznaczenia, równanie (3.16) może być wyrażone w poniższy sposób:

$$H \phi_i = E_i S \phi_i. \quad (3.18)$$

Energję znajdujemy rozwiązując równanie wiekowe:

$$\det(H - E_i S) = 0. \quad (3.19)$$

W przypadku monowarstwy grafenu (równanie (2.46)) dla przybliżenia najbliższych sąsiadów macierz przekrywania orbitali może być bez większego błędu pominięta. Energię  $E$  wyznacza się wtedy z równania:

$$\det(H - EI) = 0, \quad (3.20)$$

gdzie  $I$  jest macierzą jednostkową.

Uogólnienie przedstawionej metody (w przybliżeniu najbliższych sąsiadów) dla układu składającego się z  $N$  monowarstw o strukturze plastra miodu prowadzi do Hamiltonianu, który jest macierzą o wymiarach  $(2N \times 2N)$  [73]:

$$H_N = \begin{pmatrix} ML_1 & \Gamma_{1,2} & 0 & \dots & & & \\ \Gamma_{2,1} & 0 & ML_2 & \Gamma_{2,3} & 0 & \dots & \\ 0 & 0 & \Gamma_{2,3} & ML_3 & \Gamma_{3,4} & 0 & \dots \\ & & & \dots & & & \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \dots & ML_{N-1} & \Gamma_{N-1,N} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \dots & \Gamma_{N,N-1} & ML_N \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

gdzie:

$$ML_i = \begin{pmatrix} \epsilon_{i,\alpha} & -\gamma_{0,i} f_i(\vec{k}) \\ -\gamma_{0,i} f_i^*(\vec{k}) & \epsilon_{i,\beta} \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3.22)$$

$$\Gamma_{i,i+1} = \gamma_i \begin{pmatrix} 0 & s_i \\ 1 - s_i & 0 \end{pmatrix} \quad i = 1, 2, \dots, N - 1, \quad (3.23)$$

$$\Gamma_{i+1,i} = \Gamma_{i,i+1}^T. \quad (3.24)$$

Parametr  $s_i = 0, 1$  pozwala na ułożenie monowarstw w pożądanej sekwencji, na przykład Bernala, romboedrycznej lub mieszanej. Parametr  $\epsilon_{i,\alpha(\beta)}$  oznacza energię elektronu na rozpatrywanym orbitalu atomowym  $2p_z$  z warstwy  $i$  i odpowiedniej podsieci  $A(B)$ . Parametry  $\gamma$  odpowiadają siłę wiązania pomiędzy poszczególnymi atomami, a dokładniej:  $\gamma_{0,i}$  opisuje oddziaływanie pomiędzy dwoma najbliższymi sąsiadami w monowarstwie, podczas gdy  $\gamma_i$  opisuje oddziaływanie pomiędzy atomami w sąsiadujących warstwach. Czynniki strukturalny  $f(\vec{k})$ , dany wzorem (2.48) można przybliżyć w otoczeniu punktów  $K_\xi$  zgodnie z opisem zawartym w podrozdziale 2.2:

$$f(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}a}{2\hbar}(\xi p_x - i p_y), \quad (3.25)$$

gdzie:  $\vec{p} = \hbar\vec{k} - \hbar\vec{K}_\xi$ . Otrzymujemy następującą relację rekurencyjną dla policzenia wyznacznika (3.20) z Hamiltonianem (3.21) [73]:

$$\det(H_N - EI) = D_N = \det(\mathbf{ML}_N) \cdot D_{N-1} \quad (3.26)$$

$$+ (\epsilon - E) \left\{ \sum_{k=1}^{N-2} (-1)^k (\epsilon_{N-k,\alpha} - E) \prod_{i=N-k}^{N-1} (1 - s_i)^2 \gamma_i^2 D_{N-k-1} \right. \quad (3.27)$$

$$\left. + (-1)^{N-1} (\epsilon_{N,\alpha} - E) \prod_{i=1}^{N-1} (1 - s_i)^2 \gamma_i^2 \right\} \quad (3.28)$$

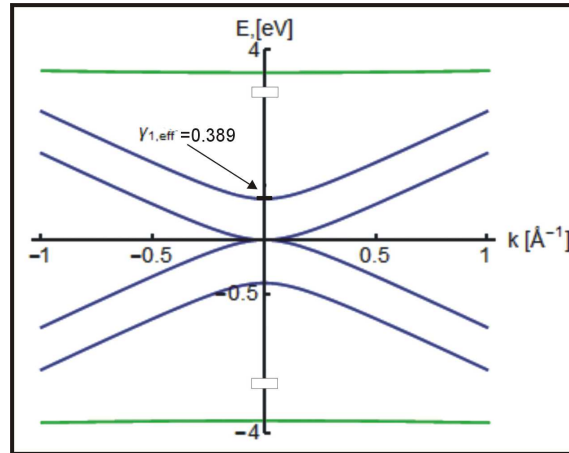
$$+ (\epsilon_{N,\alpha} - E) \left\{ \sum_{k=1}^{N-2} (-1)^k (\epsilon_{N-k,\beta} - E) \prod_{i=N-k}^{N-1} s_i^2 \gamma_i^2 D_{N-k-1} \right. \quad (3.29)$$

$$\left. + (-1)^{N-1} (\epsilon_{1,\beta} - E) \prod_{i=1}^{N-1} s_i^2 \gamma_i^2 \right\}, \quad (3.30)$$

Przykładowo macierz Hamiltonianu dla układu składającego się z dwuwarstwy grafenowej (BLG) i monowarstwy heksagonalnego azotku boru (h-BN) ułożonych w sekwencji Bernala wygląda następująco [73]:

$$H_{\text{BLG/h-BN}} = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,C-C} & 0 & 0 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 \\ \gamma_{1,C-C} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,C-N} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_{1,C-N} & \epsilon_N & -\gamma'_0 f(\vec{k}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma'_0 f^*(\vec{k}) & \epsilon_B \end{pmatrix}, \quad (3.31)$$

przy czym przeskalowano energię tak aby  $\epsilon_C = 0$ . Symbolami  $\gamma_0$  i  $\gamma'_0$  oznaczono oddziaływania, odpowiednio: w warstwach grafenowych i warstwie h-BN. Symbole te są używane we wszystkich kolejnych wzorach, chyba że wzory zapisywane będą w postaci ogólnej. Ponadto, w tych i we wszystkich kolejnych obliczeniach przyjmujemy następujące wartości parametrów:  $\gamma_0 = 3.033\text{eV}$ ,  $\gamma'_0 = 2.36\text{eV}$ ,  $\gamma_{1,C-C} = \gamma_1 = 0.39\text{eV}$ ,  $\gamma_{1,C-N} = 0.25\text{eV}$ ,  $\epsilon_N = 3.36\text{eV}$ ,  $\epsilon_B = -3.66\text{eV}$ ,  $\epsilon_C = 0$ . Obliczona struktura pasmowa dla układu (3.31) przedstawiona jest na Rysunku 3.1.



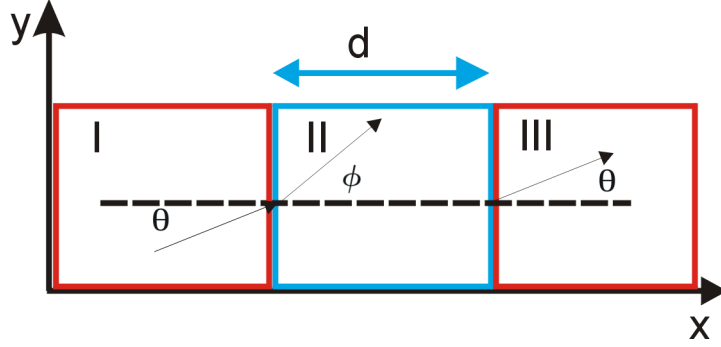
Rysunek 3.1: Struktura pasmowa układu BLG/h-BN.

## 3.2 Tunelowanie Kleina

Własności układów hybrydowych grafen h-BN zilustrowane zostaną analizą zjawiska tunelowania Kleina. Rozważmy problem tunelowania elektronów przez prostokątną barierę potencjału o wysokości  $U$  oraz szerokości  $d$  (Rysunek 3.2) w układzie składającym się z  $N$  monowarstw. Taką barierę



można uzyskać na przykład przez domieszkowanie chemiczne [67]. Elektrony nadbiegające z minus nieskończoności (obszar *I*) padają na barierę potencjału i po opuszczeniu jej obszaru (*II*) biegną do plus nieskończoności (obszar *III*). Kąt padania elektronów jest oznaczony jako  $\theta$ , a kąt ugięcia jako  $\phi$ .



Rysunek 3.2: Tunelowanie elektronów przez barierę potencjału. Obszary: przed, wewnątrz, oraz za barierą potencjału oznaczone są odpowiednio *I*, *II*, *III*. Kąt  $\theta$  jest kątem padania, a kąt  $\phi$  oznacza kąt ugięcia.

Do rozwiązania problemu tunelowania potrzebne są funkcje falowe oraz postaci pędów nośników ładunku. Aby je uzyskać należy rozwiązać równanie Schrödingera dla  $N$ wymiarowego Hamiltonianu (3.21):

$$\begin{pmatrix} ML_1 & \Gamma_{1,2} & 0 & \dots & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \Gamma_{2,1} & ML_2 & \Gamma_{2,3} & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \Gamma_{2,3} & ML_3 & \Gamma_{3,4} & 0 & \dots \\ & & & \dots & & & \dots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \dots & ML_{N-1} & \Gamma_{N-1,N} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \dots & \Gamma_{N,N-1} & ML_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \Psi_N \end{pmatrix} = (E - U) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \Psi_N \end{pmatrix}, \quad (3.32)$$

gdzie:

$$\Psi_i = \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix}, \quad (3.33)$$

odpowiadają składowym funkcji falowej podsieci  $A$  oraz podsieci  $B$ . Wektory własne liczy się rozwiązując rekurencyjny układ równań postaci:

$$\begin{aligned} & \delta_{1,k} [(\epsilon_{1,\alpha} - E)A_1 - \gamma_{0,1}f_1(\vec{k})B_1 + s_1\gamma_1B_2] \\ & + (1 - \delta_{1k})(1 - \delta_{Nk}) [(1 - s_k)\gamma_k B_{k-1} + (\epsilon_{k,\alpha} - E)A_k - \gamma_{0,k}f_k^*(\vec{k})B_k + s_k\gamma_k B_{k+1}] \\ & + \delta_{Nk} [(1 - s_N)\gamma_N B_{N-1} + (\epsilon_{N,\alpha} - E)A_N - \gamma_{0,N}f_N(\vec{k})B_N] = 0 \\ & \delta_{1k} [-\gamma_{0,1}f_1^*(\vec{k})A_1 + (\epsilon_{1,\beta} - E)B_1 + (1 - s_1)\gamma_1A_2] \\ & + (1 - \delta_{1k})(1 - \delta_{Nk}) [s_k\gamma_k A_{k-1} + (\epsilon_{k,\beta} - E)B_k - \gamma_{0,k}f_k^*(\vec{k})A_k + (1 - s_k)\gamma_k A_{k+1}] \\ & + \delta_{Nk} [s_N\gamma_N A_{N-1} + (\epsilon_{N,\beta} - E)B_N - \gamma_{0,N}f_N^*(\vec{k})A_N] = 0, \end{aligned} \quad (3.34)$$

dla  $k = 1, 2, \dots, N$ .

Funkcje falowe można w prosty sposób przedstawić jako  $2N$ -wymiarowy spinor:

$$\Psi_R = (c_1^R \Psi_{k_x} e^{-ik_x x} + c_2^R \Psi_{-k_x} e^{-ik_x x} + c_3^R \Psi_{i\kappa_x} e^{\kappa_x x} + c_4^R \Psi_{-i\kappa_x} e^{-\kappa_x x}) e^{ik_y y}, \quad (3.35)$$

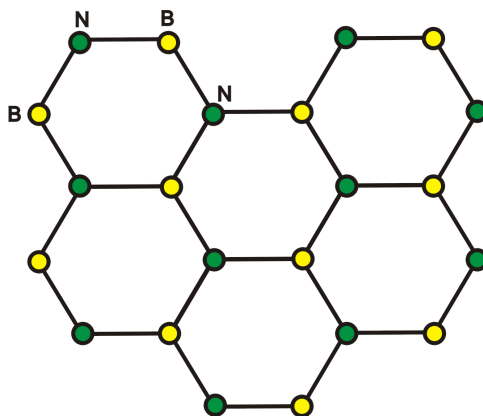
gdzie indeks  $R$  odpowiada poszczególnym obszarom z Rysunku 3.2. Współczynniki  $c_i^R$  są gęstościami prawdopodobieństwa znalezienia elektronów w poszczególnych obszarach. I tak, w obszarze  $I$   $c_4^I = 0$ , w obszarze  $II$  żaden ze współczynników nie jest równy zeru, a w obszarze  $III$   $c_2^{III} = c_3^{III} = 0$ . Niech  $k^2 = 2mE/\hbar^2$  będzie kwadratem wektora falowego w obszarach  $I$  i  $III$ , a  $(k^{II})^2 = 2m|E-U|/\hbar^2$  kwadratem wektora falowego w obszarze  $II$ . Należy zauważyć, że zarówno energia, jak i składowa pędu  $k_y$  nie ulegają zmianie podczas tunelowania. Mamy wtedy  $k_x = k \cos \theta$ ,  $k_y = k \sin \theta$  w obszarach  $I$  i  $III$ , oraz  $k_x = k^{II} \cos \phi$ ,  $(k^{II})_y = k^{II} \sin \phi = k \sin \theta$  w obszarze  $II$ . Funkcja falowa (3.35) jest sumą fal propagujących się oraz fal zanikających. Fale propagujące się mają pęd rzeczywisty  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ , podczas gdy fale zanikające mają pęd czysto urojony  $k_x = i\kappa_x$  z  $\kappa_x = \sqrt{k_y^2 - k^2}$ . Aby rozwiązać zagadnienie tunelowania należy porównać ze sobą funkcje falowe na granicy obszarów  $I$  oraz  $II$  i  $III$ . Po rozwiązaniu układu równań otrzymuje się współczynniki  $c_{1,2,3,4}^R$ , gdzie  $c_2^{III}$  jest gęstością prawdopodobieństwa tunelowania elektronu przez barierę potencjału.

## Rozdział 4

# Układy hybrydowe: grafen-heksagonalny azotek boru

### 4.1 Heksagonalny azotek boru (h-BN)

Heksagonalny azotek boru (h-BN) jest warstwowym kryształem o stałej sieci  $a = 2.51\text{\AA}$  niewiele różniącej się od grafenowej ( $\approx 2\%$ ), w którym poszczególne warstwy zawierają atomy azotu i boru ułożone w strukturze plastra miodu (4.1) [35].



Rysunek 4.1: h-BN struktura plastra miodu.

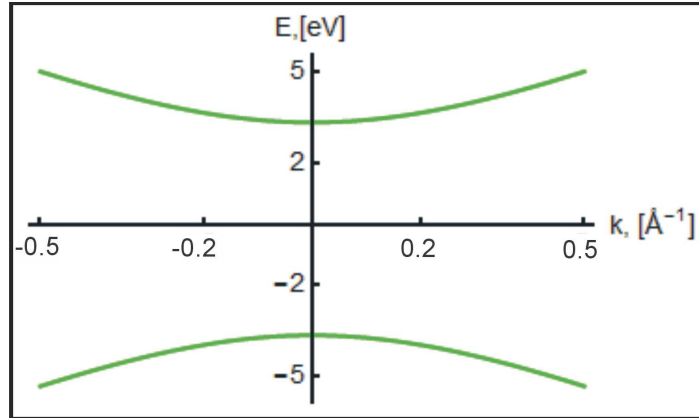
Hamiltonian monowarstwy h-BN można zapisać w takiej samej postaci jak dla monowarstwy grafenu (2.50), przy czym należy teraz uwzględnić trzy parametry: oddziaływanie pomiędzy najbliższymi sąsiadami  $\gamma'_0$ , energię elektronu na orbitalu  $p_z$  azotu  $\epsilon_N$  i energię elektronu na orbitalu  $p_z$  boru  $\epsilon_B$ :

$$H_{hBN} = \begin{pmatrix} \epsilon_N & -\gamma'_0 f(\mathbf{k}) \\ -\gamma'_0 f^*(\mathbf{k}) & \epsilon_B \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Łatwo znaleźć wartości własne:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_B + \epsilon_N}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\epsilon_B - \epsilon_N)^2 + 4(\gamma'_0 |f(\mathbf{k})|)^2}, \quad (4.2)$$

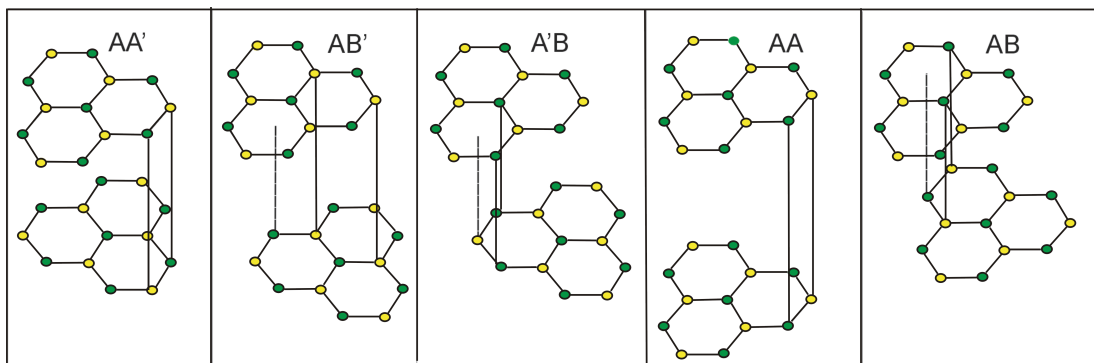
gdzie znak  $\pm$  odnosi się odpowiednio do pasma przewodnictwa i do pasma walencyjnego. Wykres struktury pasmowej (4.2) pokazuje, że mimo podobieństwa strukturalnego z grafenem, h-BN jest izolatorem z przerwą energetyczną  $E_g = \epsilon_B - \epsilon_N$ .



Rysunek 4.2: Struktura pasmowa h-BN. Wykres funkcji (4.2).  $\epsilon_B = -3.66 \text{ eV}$  i  $\epsilon_N = 3.36 \text{ eV}$ .

## 4.2 Struktura geometryczna wielowarstw grafen h-BN

Rozpatrzmy możliwe ułożenia monowarstw w dwuwarstwie. Wiadomo, że grafit jest złożeniem warstw grafenowych w porządku AB podczas gdy masywny h-BN preferuje ułożenie AA' (B nad N (N nad B) bez przesunięcia sieci) [74]. Jednak warunki produkcji cienkich warstw mogą doprowadzić do innych ułożeń. W przypadku dwuwarstw grafenowych możliwa jest jeszcze jedna sekwencja AA, a w przypadku dwuwarstw h-BN można wyróżnić cztery dalsze możliwości AA (N nad N oraz B nad B), AB (B nad N z przesunięciem sieci), A'B (N nad N z przesunięciem sieci) oraz AB' (B nad B z przesunięciem sieci) [75, 76]. Wszystkie wymienione ułożenia przedstawione są na Rysunku 4.3.



Rysunek 4.3: Możliwe ułożenia monowarstw w dwuwarstwie.

Tabela 4.1: Różnice energii względem sekwencji AB oraz wartości przerw energetycznych dla różnych ułożeń dwuwarstwy h-BN. [75]

sekwencja	E(meV)	$\Delta_g$ (eV)
AA	13.5	4.23
AA'	0.4	4.69
AB	0.0	4.60
A'B	10.5	4.52
AB'	3.0	4.29

Wymienione sekwencje mogą być uzyskiwane jedna z drugiej przez przesunięcie translacyjne jednej z warstw wzdłuż boku podstawowego sześciokąta (od AA' przez AB' do A'B) lub przez obrót jednej z warstw wokół osi  $z$  i przsuniecie (od AB do AA). Aby otrzymać ich Hamiltoniany z wzoru (3.21) należy uogólnić wielkość  $\Gamma_{i,i+1}$  w następujący sposób:

$$\Gamma_{i,i+1} = \gamma_i \begin{pmatrix} (1 - \delta_{s_i,1})(1 - \delta_{(1-s_i),1}) & s_i(1 - \delta_{s_i,2}) \\ (1 - s_i)\delta_{s_i,2} & (1 - \delta_{s_i,1})(1 - \delta_{(1-s_i),1}) \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

przy czym teraz parametr  $s_i = 0, 1, 2$  pozwala na uzyskanie sekwencji typu AB jeżeli  $s_i = 0$  lub  $s_i = 1$  (dwie wartości  $s_i$  są potrzebne do konstruowania wielowarstw) oraz sekwencji typu AA jeżeli  $s_i = 2$ . Tak więc ogólna postać Hamiltonianu dla dwuwarstwy typu AB jest następująca:

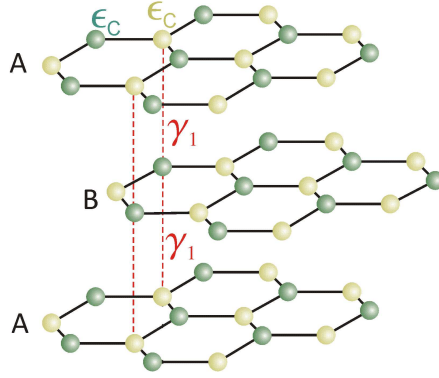
$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{1,\alpha} & -\gamma_{0,1}f_1(\vec{k}) & 0 & 0 \\ -\gamma_{0,1}f_1^*(\vec{k}) & \epsilon_{1,\beta} & \gamma_1 & 0 \\ 0 & \gamma_1 & \epsilon_{2,\alpha} & -\gamma_{0,2}f_1(\vec{k}) \\ 0 & 0 & -\gamma_{0,2}f_1^*(\vec{k}) & \epsilon_{2,\beta} \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

a dla dwuwarstwy typu AA:

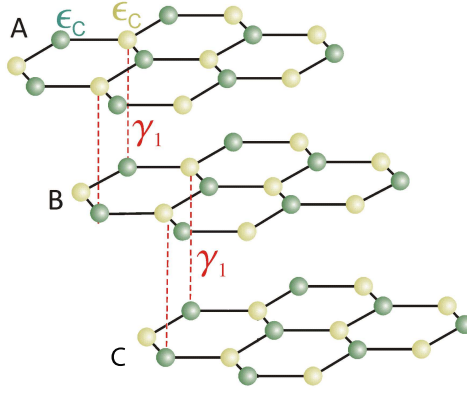
$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{1,\alpha} & -\gamma_{0,1}f_1(\vec{k}) & \gamma_1 & 0 \\ -\gamma_{0,1}f_1^*(\vec{k}) & \epsilon_{1,\beta} & 0 & \gamma'_1 \\ \gamma_1 & 0 & \epsilon_{2,\alpha} & -\gamma_{0,2}f_1(\vec{k}) \\ 0 & \gamma'_1 & -\gamma_{0,2}f_1^*(\vec{k}) & \epsilon_{2,\beta} \end{pmatrix}. \quad (4.5)$$

Na podstawie obliczeń DFT dla dwuwarstw h-BN [75, 76] stwierdzono, że istnieje tylko niewielka różnica energii pomiędzy dwoma ułożeniami AA' i AB pokazując, że obie te konfiguracje są stabilne i możliwe do wyprodukowania, co przedstawia Tabela 4.1. Warto zauważyć, że w pracy [76] strukturą o najniższej energii jest dwuwarstwa typu AA', przy czym różnice energii dla ułożenia AB zmieniają się od 0.12 eV do 0.93 eV w zależności od funkcjonału zastosowanego w obliczeniach DFT.

Grafen może być uzyskiwany dwiema podstawowymi metodami: zdzieraniem kolejnych warstw z kryształu grafitu (eksfoliacja) oraz wzrostem na SiC. W zależności od sposobu tworzenia tego materiału inna będzie geometria wielowarstw grafenowych. I tak dla zdzierania kolejnych warstw uzyskuje się ułożenie typu ABA, czyli tak zwaną sekwencję Bernala (Rysunek 4.4), podczas gdy druga metoda prowadzi zwykle do ułożenia ABC [60], czyli do struktury romboedrycznej (Rysunek 4.5).



Rysunek 4.4: Ustawienie typu ABA. Linie przerywane pomiędzy atomami w poszczególnych warstwach oznaczają oddziaływania, najbliższych sąsiadów.



Rysunek 4.5: Ustawienie typu ABC. Linie przerywane pomiędzy atomami w poszczególnych warstwach oznaczają oddziaływania, najbliższych sąsiadów.

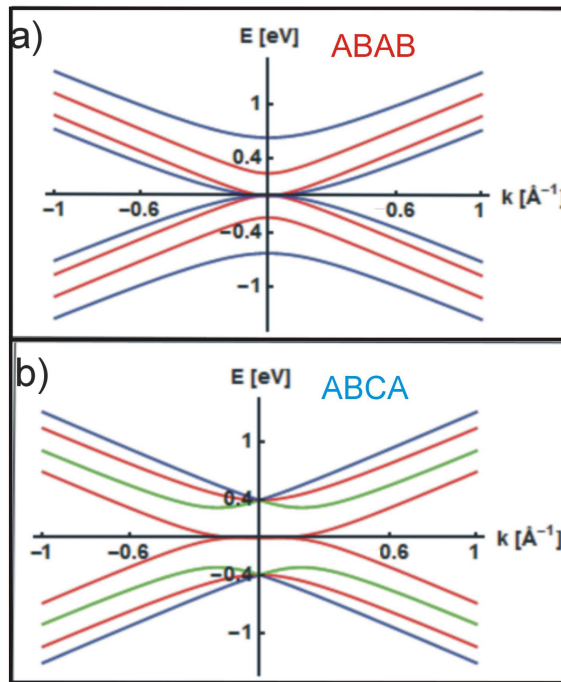
Z powyższych rozważań wynika, że zarówno sytuacja eksperymentalna, jak i wyniki obliczeń teoretycznych upoważniają do skoncentrowania się na dwóch typach sekwencji wielowarstw. Korzystając z ogólnego wzoru (3.21) łatwo zapisać Hamiltoniany dla wielowarstw grafenowo/h-BN'owych typu ABAB...:

$$H_N = \begin{pmatrix} \epsilon_{1,\alpha} & -\gamma_{1,0}f_1(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma_{1,0}f_1^*(\vec{k}) & \epsilon_{1,\beta} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{2,\alpha} & -\gamma_{2,0}f_2(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{1,2} & 0 & -\gamma_{2,0}f_2^*(\vec{k}) & \epsilon_{2,\beta} & \gamma_{2,3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_{2,3} & \epsilon_{3,\alpha} & -\gamma_{3,0}f_3(\vec{k}) & 0 & \gamma_{3,4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_{3,0}f_3^*(\vec{k}) & \epsilon_{3,\beta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{3,4} & 0 & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

oraz typu ABCABC...:

$$H_N = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1,\alpha} & -\gamma_{1,0}f_1(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma_{1,0}f_1^*(\vec{k}) & \varepsilon_{1,\beta} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{2,\alpha} & -\gamma_{2,0}f_2(\vec{k}) & 0 & \gamma_{2,3} & 0 & 0 \\ \gamma_{1,2} & 0 & -\gamma_{2,0}f_2^*(\vec{k}) & \varepsilon_{2,\beta} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{3,\alpha} & -\gamma_{3,0}f_3(\vec{k}) & 0 & \gamma_{3,4} \\ 0 & 0 & \gamma_{2,3} & 0 & -\gamma_{3,0}f_3^*(\vec{k}) & \varepsilon_{3,\beta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{3,4} & 0 & \ddots & \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Przykładowo na Rysunku 4.6 przedstawiono strukturę pasmową dla czterowarstwy grafenowej w ułożeniu ABAB (panel a) oraz w ułożeniu ABCA (panel b).



Rysunek 4.6: Struktura pasmowa czterowarstwy grafenowej a) w ułożeniu ABAB b) w ułożeniu ABCA.

## Rozdział 5

# Podział chiralny układów hybrydowych grafen h-BN

### 5.1 Grafen

Dla policzenia różnych wielkości fizycznych charakteryzujących układy wielowarstwowe wygodnie jest zredukować wyjściowy Hamiltonian (3.21) do zbioru efektywnych Hamiltonianów o mniejszej liczbie elementów macierzowych. Procedura podziału dla wielowarstw grafenowych została zaproponowana w pracach [70] oraz [77] i polega na znalezieniu Hamiltonianu  $H_N^{eff}$ , który ma takie same wartości własne jak Hamiltonian  $H_N$ , czyli:

$$\det(H_N - EI) = \det(H_N^{eff} - EI) = 0. \quad (5.1)$$

Weźmy pod uwagę układ składający się z  $N$  monowarstw ułożonych w sekwencji Bernala [77]. Jeżeli  $N$  jest liczbą parzystą, to w wyniku podziału otrzymuje się układ złożony z  $N/2$  efektywnych dwuwarstw. Każda z otrzymanych dwuwarstw efektywnych będzie miała chiralność  $J = 2$ . To znaczy, że chiralność układu AB wynosi  $J = 2$ , a układu ABAB  $J = 2 + 2$  i dalej w sposób analogiczny [59]. Dla  $N$ , które jest liczbą nieparzystą, sytuacja wygląda trochę inaczej. Jeżeli  $N$  jest liczbą nieparzystą, to po podziale dostajemy  $(N - 1)/2$  zmodyfikowanych dwuwarstw grafenowych i monowarstwę grafenową. To oznacza, że chiralność jest zawsze sumą chiralności efektywnych dwuwarstw grafenowych i chiralności monowarstwy grafenowej, która wynosi jeden. Dla przykładu układ typu ABA ma chiralność równą  $J = 2 + 1$ , a dla układu ABABA wynosi ona  $J = 2 + 2 + 1$  [59]. Jest to dokładne odwzorowanie równania (4.6), które przyjmuje postać:

$$H_N^{eff} = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,eff} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{1,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{N/2,eff} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \gamma_{N/2,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.2)$$

dla parzystej liczby  $N$ , oraz postać:



$$H_N^{eff} = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,eff} & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{1,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{(N-1)/2,eff} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \gamma_{(N-1)/2,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.3)$$

dla nieparzystej liczby  $N$ .

Oznacza to, że wyjściowy Hamiltonian (3.21) może być zdiagonalizowany do postaci blokowej z efektywnymi parametrami oddziaływania wewnątrz każdego podukładu:

$$\gamma_{i,eff} = 2\gamma_i \sin[i\pi/2(N+1)] \quad (5.4)$$

gdzie indeks  $i$  jest numerem podukładu (efektywnej dwuwarstwy). W Tabeli 5.1 podane są wartości oddziaływań efektywnych dla wielowarstw od  $N = 2$  do  $N = 5$  [60].

Tabela 5.1: Oddziaływania efektywne pomiędzy monowarstwami grafenowymi występujące w  $i$ -tej dwuwarstwie grafenowej  $\gamma_{i,eff}$  [60].

ilość warstw $N$	$\gamma_{1,eff}/\gamma_1$	$\gamma_{2,eff}/\gamma_1$
2	1	...
3	$\sqrt{2}$	...
4	$\frac{\sqrt{5}-1}{2}$	$\frac{\sqrt{5}+1}{2}$
5	1	$\sqrt{3}$

Rozważmy teraz układ składający się z  $N$  monowarstw ułożonych w sekwencji romboedrycznej [70]. W tym przypadku podział chiralny zaprezentowany powyżej nie jest możliwy. Chiralność takiego układu odpowiada liczbie warstw w układzie - nie ma możliwości podziału. Przykładowo dla układu ABC chiralność wynosi  $J = 3$ , a dla układu ABCA jest ona równa  $J = 4$  [59]. Niemniej jednak, jeżeli rozpatrzmy pasma energetyczne w otoczeniu punktu o zerowej energii (poziom Fermiego), to Hamiltonian (4.7) może być zapisany w postaci macierzy 2x2:

$$H_N^{eff} = \frac{1}{\gamma_1^{N-1}} \begin{pmatrix} 0 & -(\gamma_0 f(\vec{k}))^N \\ -(\gamma_0 f^*(\vec{k}))^N & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.5)$$

co oznacza zastosowanie modelu dwupasmowego do opisu wielowarstw grafenowych. Oczywiście przybliżenie to może być również użyte do opisu wielowarstw typu Bernala. W najprostszym przypadku, czyli dla dwuwarstwy, otrzymujemy:

$$H = \frac{1}{\gamma_1} \begin{pmatrix} 0 & -(\gamma_0 f(\vec{k}))^2 \\ -(\gamma_0 f^*(\vec{k}))^2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.6)$$

Macierz (5.6) ma dwie zdegenerowane wartości własne dane równaniem:

$$E_{\pm} = \pm \frac{|f(\vec{k})|^2}{\gamma_1}. \quad (5.7)$$

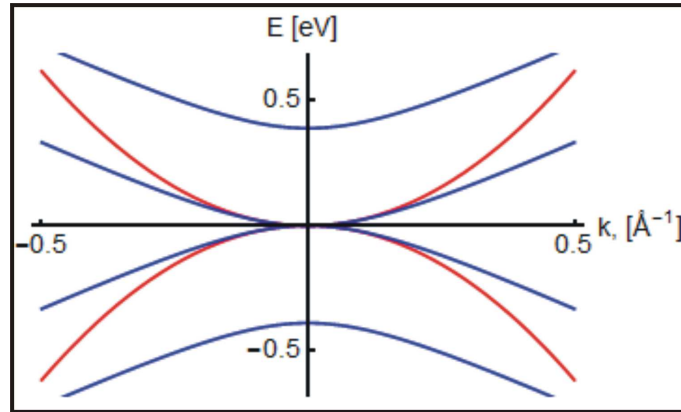
Pełny Hamiltonian dla dwuwarstwy ma postać:

$$H_{\text{BLG}} = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_1 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) \\ \gamma_1 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

a jego wartości własne są dane równaniem:

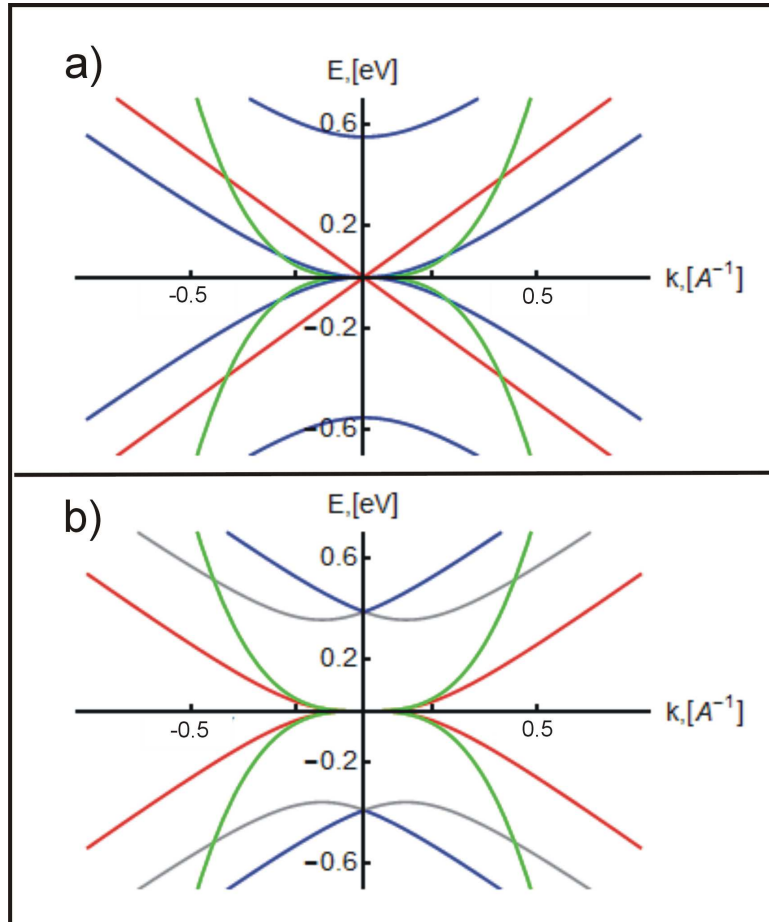
$$E_{\pm} = \pm \frac{\gamma_1}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4\gamma_0 |f(\vec{k})|^2}{\gamma_1^2}} + \eta \right) \quad \eta = \pm 1. \quad (5.9)$$

Na Rysunku 5.1 przedstawione jest porównanie struktury pasmowej dla obu postaci Hamiltonianu. Niebieskim kolorem zaznaczona jest struktura pasmowa dla czterowymiarowego hamiltonianu. Kolorem czerwonym przedstawiono strukturę pasmową dla hamiltonianu sprowadzonego do dwuwymiarowej postaci. Wyraźna różnica w kształcie pasm pojawia się dla energii nieco wyższych od poziomu Fermiego, co jest całkowicie zgodne z przyjętym założeniem dla przybliżenia dwupasmowego.



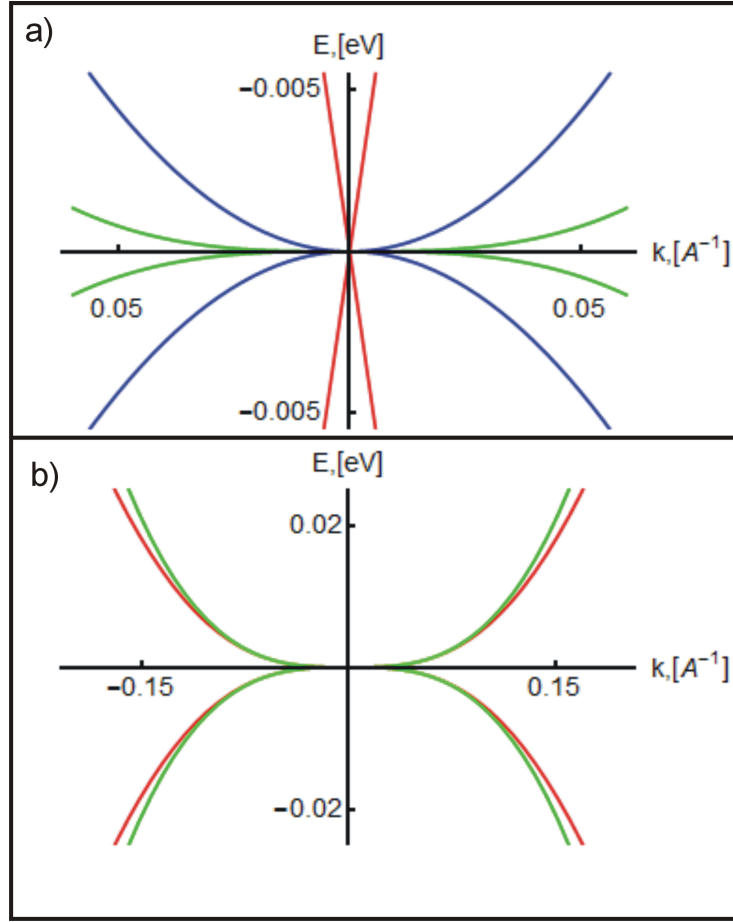
Rysunek 5.1: Struktura pasmowa dwuwarstwy grafenowej opisanej Hamiltonianem (5.8) - kolor niebieski oraz Hamiltonianem przybliżonym (5.6) - kolor czerwony.

Na Rysunku 5.2 przedstawiona jest struktura pasmowa dla trójwarstwy grafenowej w ułożeniu Bernala (panel (a)) oraz w ułożeniu romboedrycznym (panel (b)). Dla obu struktur przedstawiono również strukturę pasmową w przybliżeniu dwupasmowym (5.5).



Rysunek 5.2: a) Struktura pasmowa trójwarstwy grafenowej a) w ułożeniu Bernala (ABA)  $J = 2 + 1$  b) w ułożeniu romboedrycznym (ABC)  $J = 3$ . Struktura pasmowa opisana przybliżonym Hamiltonianem zaznaczona jest kolorem zielonym.

Warto zauważyć, że pokazane na Rysunku 5.2 przybliżenie dwupasmowe w lepszy sposób opisuje trójwarstwą grafenową w ułożeniu romboedrycznym niż trójwarstwą grafenową w ułożeniu Bernala. Przykładowo różnica w wartościach energii na poziomie trzech procent pomiędzy przybliżeniem dwupasmowym a czteropasmowym dla układu typu ABA jest widoczna już dla pędów o wartości  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$ . Dla układu typu ABC różnica taka występuje dopiero dla pędów o wartości  $0.07 \text{ \AA}^{-1}$ . Na Rysunku 5.3 przedstawiono porównanie struktur pasmowych dla układów typu ABA i ABC dla małych wartości pędów.



Rysunek 5.3: Porównanie struktury pasmowej trójwarstwy grafenowej w przybliżeniu dwupasmowym ze strukturą pasmową trójwarstwy grafenowej dla małych wartości pędów a) w ułożeniu Bernala (ABA) b) w ułożeniu romboedrycznym (ABC). Struktura pasmowa opisana przybliżonym Hamiltonianem zaznaczona jest kolorem zielonym.

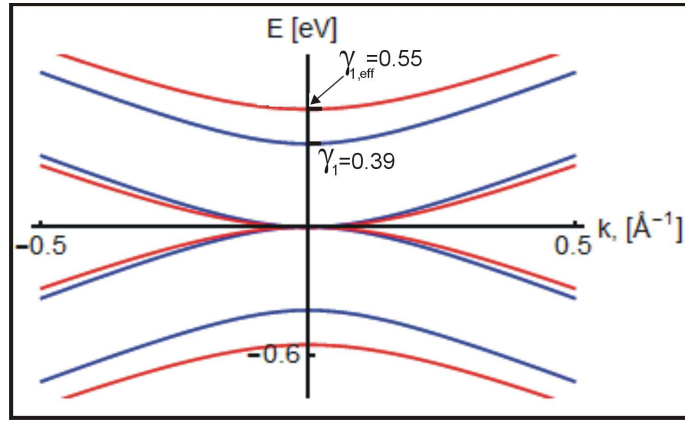
Rozpatrzmy podział chiralny trójwarstwy grafenowej. Zwróćmy uwagę, że w wyniku podziału otrzymujemy dwa podukłady: efektywną dwuwarstwę i monowarstwę. Hamiltonian trójwarstwy dany jest wzorem:

$$H_{\text{TLG}} = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_1 & 0 & 0 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 \\ \gamma_1 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_1 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.10)$$

a po podziale otrzymuje się następującą jego postać:

$$H_{\text{TLG}}^{\text{eff}} = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,\text{eff}} & 0 & 0 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 \\ \gamma_{1,\text{eff}} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.11)$$

Na Rysunku 5.4 przedstawione jest porównanie struktury pasmowej dla swobodnej dwuwarstwy grafenowej (kolor niebieski) i dla efektywnej dwuwarstwy grafenowej pochodzącej z układu trójwarstwowego (kolor czerwony). Widoczna różnica pokazuje możliwość kształtowania własności dwuwarstw przez odpowiednią konstrukcję układów wielowarstwowych.



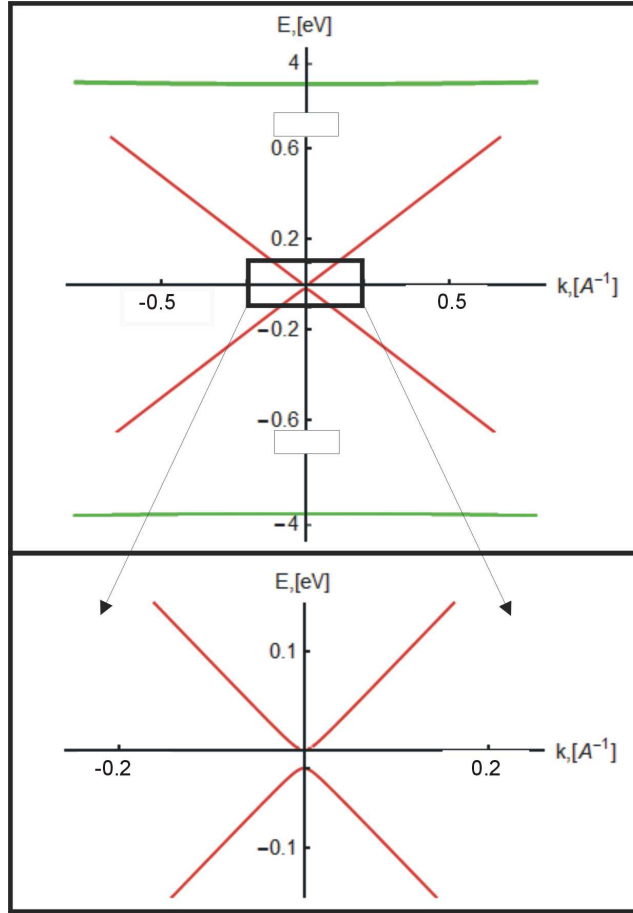
Rysunek 5.4: Porównanie struktur pasmowych swobodnej dwuwarstwy grafenowej (kolor niebieski) i efektywnej dwuwarstwy z układu trójwarstwowego (kolor czerwony).

## 5.2 Układy grafen/h-BN

Rozważmy układy składające się z warstw grafenowych położonych na heksagonalnym azotku boru (G/h-BN). Najprostszym przykładem takiego układu jest monowarstwa grafenowa położona na heksagonalnym azotku boru. Hamiltonian takiej struktury jest dany wzorem:

$$H_{\text{MLG/h-BN}} = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,C-N} & 0 \\ 0 & \gamma_{1,C-N} & \epsilon_N & -\gamma'_0 f(\vec{k}) \\ 0 & 0 & -\gamma'_0 f^*(\vec{k}) & \epsilon_B \end{pmatrix}. \quad (5.12)$$

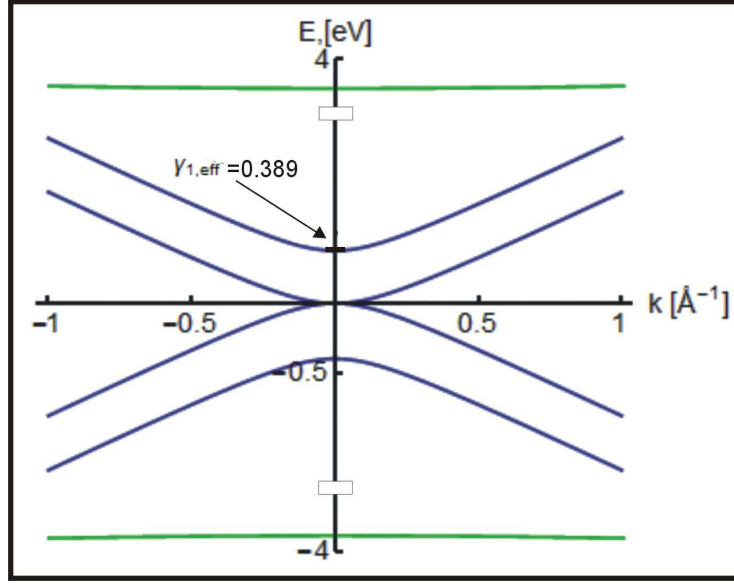
Heksagonalny azotek boru otwiera przerwę energetyczną w grafenie. Przerwa pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa wynosi około 0.019 eV. Powstawanie przerwy energetycznej jest również widoczne w obliczeniach typu DFT [78], oraz potwierdzone eksperymentalnie [79]. Rysunek 5.5 pokazuje strukturę pasmową takiego układu. Podobnie jak w przypadku prostej dwuwarstwy grafenowej układ taki nie podlega podziałowi. Stanowi więc dublet, ale o odmiennym charakterze. Złamanie symetrii indukuje przerwę energetyczną prowadząc do utraty chiralności układu  $J = 0$ .



Rysunek 5.5: Struktura pasmowa monowarstwy grafenu położonej na monowarstwie heksagonalnego azotku boru. Na górnym rysunku kolorem czerwonym są zaznaczone pasma pochodzące od monowarstwy grafenu, zielonym pasma pochodzące od heksagonalnego azotku boru. Na zbliżeniu widać przerwę energetyczną zaindukowaną przez h-BN.

Rozważmy teraz dwuwarstwę grafenową położoną na heksagonalnym azotku boru. Hamiltonian takiego układu jest dany przez:

$$H_{\text{BLG/h-BN}} = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_1 & 0 & 0 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 \\ \gamma_1 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,C-N} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_{1,C-N} & \epsilon_N & -\gamma'_0 f(\vec{k}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma'_0 f^*(\vec{k}) & \epsilon_B \end{pmatrix}. \quad (5.13)$$



Rysunek 5.6: Struktura pasmowa dwuwarstwy grafenowej położonej na heksagonalnym azotku boru. Pasma pochodzące z warstwy heksagonalnego azotku boru są zaznaczone kolorem zielonym.

Jak widać z Rysunku 5.6, struktura pasmowa dwuwarstwy grafenowej położonej na heksagonalnym azotku boru - podobnie jak w przypadku swobodnej dwuwarstwy grafenowej - nie ma przerwy energetycznej. Daje nam to powody do przypuszczenia, że dwuwarstwa grafenowa na heksagonalnym azotku boru zachowuje się w sposób chiralny.

Dwuwarstwa grafenowa położona na heksagonalnym azotku boru nie będzie zachowywała się dokładnie tak jak swobodna dwuwarstwa, ale procedura podziału chiralnego powinna "odkryć" parametry efektywne dla takiego układu.

Odkrycie parametrów efektywnych oznacza wyznaczenie takich ich wartości (5.1), które użyte w konstrukcji swobodnej dwuwarstwy efektywnej spowodują, że jej struktura pasmowa będzie taka sama jak struktura dla dwuwarstwy położonej na heksagonalnym azotku boru.

Zastosowanie procedury podziału chiralnego dla układów grafenowych położonych na heksagonalnym azotku boru jest oryginalnym pomysłem przedstawionym w tej rozprawie. Należy zauważyć, że w porównaniu do podziału układów czysto grafenowych złożoność obliczeniowa zagadnienia jest większa.

Pomiędzy parametrami przed podziałem i po podziale występują związki wynikające z (5.1). Dla rozpatrywanego przypadku można je zapisać w formie układu równań:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_N &= \epsilon'_N + 2\epsilon & (5.14) \\
 \gamma_1^2 + \gamma_{1,C-N}^2 &= -2\epsilon\epsilon'_N - (\epsilon^2 - \gamma_{1,eff}^2) \\
 -\epsilon_N\gamma_1^2 &= \epsilon'_N(\epsilon^2 - \gamma_{1,eff}^2).
 \end{aligned}$$

Rozwiązując układ równań (5.14) otrzymujemy następujące wartości parametrów efektywnych:

$$\gamma_{1,eff} = 0.389 \text{ eV} \quad (5.15)$$

$$\begin{aligned}\epsilon &= -0.0094 \text{ eV} \\ \epsilon'_N &= 3.3766 \text{ eV}.\end{aligned}$$

Hamiltonian układu po podziale wygląda następująco:

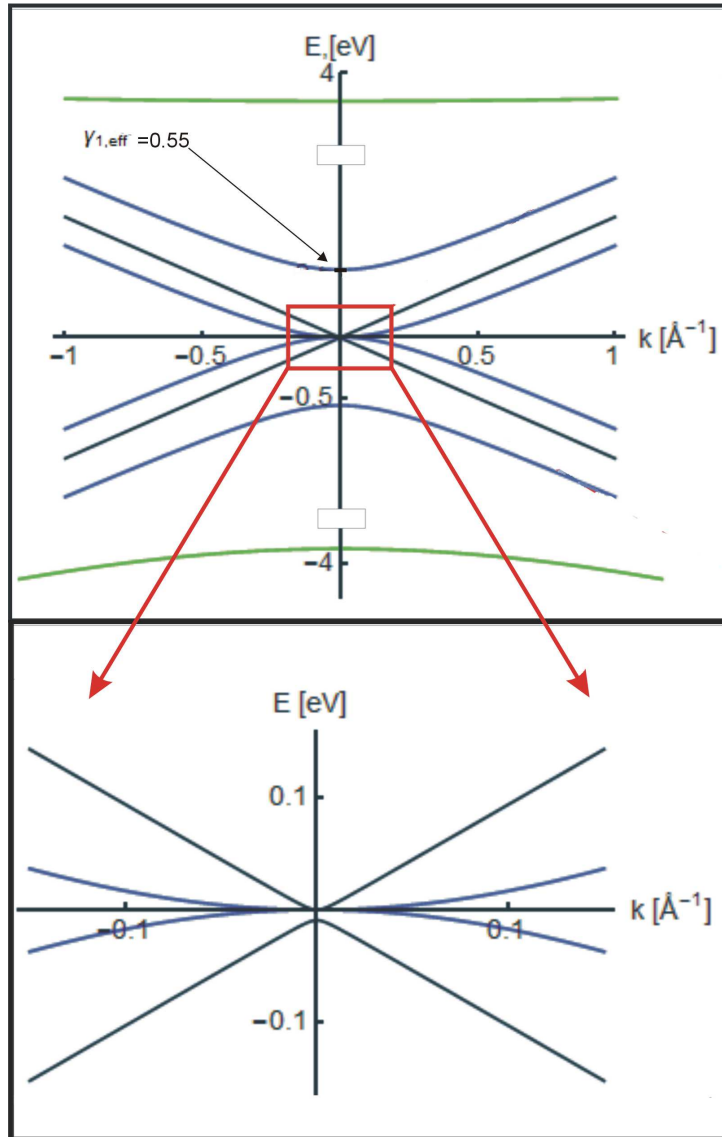
$$H_{\text{BLG/h-BN}}^{\text{eff}} = \begin{pmatrix} \epsilon & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,\text{eff}} & 0 & 0 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 \\ \gamma_{1,\text{eff}} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon'_N & -\gamma'_0 f(\vec{k}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma'_0 f^*(\vec{k}) & \epsilon_B \end{pmatrix}. \quad (5.16)$$

Po podziale pojawiają się oddziaływania efektywne wewnątrz dwuwarstwy, analogicznie do oddziaływań efektywnych pojawiających się w przypadku podziału chiralnego układów czysto grafenowych. Dodatkowo ze względu na oddziaływanie z monowarstwą heksagonalnego azotku boru zmodyfikowane zostają energia  $\epsilon$  oraz energia w monowarstwie heksagonalnego azotku boru  $\epsilon'_N$ . Należy zauważyć, że pojawienie się energii  $\epsilon$  nie powoduje otwarcia przerwy energetycznej, jak należałoby się tego spodziewać. Należy to raczej interpretować jako kompensację asymetrii narzuconej przez obecność h-BN. Wartość  $\gamma_{1,\text{eff}} = 0.389 \text{ eV}$  jest bardzo zbliżona do wartości oddziaływania  $\gamma_1 = 0.39 \text{ eV}$  dla swobodnej dwuwarstwy grafenowej. Struktury pasmowe dla takich dwóch układów będą więc prawie identyczne.

Rozważmy układ trójwarstwy grafenowej położonej na heksagonalnym azotku boru. Hamiltonian takiej struktury wygląda następująco:

$$H_{\text{TLG/h-BN}} = \begin{pmatrix} 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_1 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & \gamma_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_1 & 0 & -\gamma_0 f & 0 & \gamma_{1,C-N} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_B & -\gamma'_0 f_0(\vec{k}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{1,N-C} & 0 & -\gamma'_0 f^*(\vec{k}) & \epsilon_N \end{pmatrix}.$$





Rysunek 5.7: Struktura pasmowa trójwarstwy grafenowej położonej na heksagonalnym azotku boru. Pasma pochodzące z warstwy heksagonalnego azotku boru są zaznaczone kolorem zielonym. Na zbliżeniu widać przerwę energetyczną zaindukowaną przez h-BN.

Struktura pasmowa pokazana jest na Rysunku 5.7. Można rozpoznać pasma pochodzące od dwuwarstwy grafenu oraz układu MLG/h-BN. Na zbliżeniu widać przerwę energetyczną w monowarstwie grafenowej. Wielkość przerwy wynosi: 0.0092 eV. Wartość przerwy energetycznej jest mniejsza niż w układzie monowarstwa grafenu na heksagonalnym azotku boru 0.019 eV. Obserwowany efekt zmniejszenia się przerwy energetycznej może być użyteczny w projektowaniu urządzeń elektronicznych opartych na grafenie.

Pomiędzy parametrami przed podziałem i po podziale występują związki wynikające z (5.1). Dla

rozpatrywanego przypadku można je zapisać w formie układu równań:

$$\begin{aligned}
\epsilon'_N &= \epsilon_N - 2\epsilon & (5.17) \\
2\gamma_1^2 + \gamma_{1,C-N}^2 &= -2\epsilon'_N\epsilon - (\epsilon^2 - \gamma_{1,eff}) + \gamma_{1,C-N,eff}^2 \\
-2\epsilon_N\gamma_1^2 &= \epsilon'_N(\epsilon^2 - \gamma_{1,eff}) - 2\epsilon\gamma_{1,C-N,eff}^2 \\
-\gamma_{1,C-N}^2\gamma_1^2 &= \gamma_{C-N,eff}^2(\epsilon^2 - \gamma_{1,eff}^2).
\end{aligned}$$

Rozwiązując układ równań (5.17) otrzymujemy następujące wartości parametrów:

$$\begin{aligned}
\gamma_{1,eff} &= 0.5509 \text{ eV} & (5.18) \\
\epsilon &= -0.0047 \text{ eV} \\
\epsilon'_N &= 3.3674 \text{ eV.} \\
\gamma_{1,C-N,eff} &= 0.17 \text{ eV.}
\end{aligned}$$

Hamiltonian układu po podziale wygląda następująco:

$$H_{TLG/h-BN}^{eff} = \begin{pmatrix} \epsilon & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{1,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & \epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,C-N,eff} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_B & -\gamma'_0 f(\vec{k}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{1,C-N,eff} & 0 & -\gamma'_0 f^*(\vec{k}) & \epsilon'_N \end{pmatrix}.$$

Na podstawie dwóch przykładów podziału chiralnego rozpatrywanych powyżej, tzn. podziału układu BLG/hBN i TLG/hBN, można wnioskować o ogólnych regułach podziału tego typu układów zawierających parzystą lub nieparzystą liczbę warstw grafenowych. Jeśli  $N$  jest liczbą parzystą, to w wyniku podziału otrzymujemy  $N/2$  efektywnych dwuwarstw grafenowych oraz monowarstwę heksagonalnego azotku boru, ze zmodyfikowaną energią  $\epsilon_N$ . Jeśli  $N$  jest liczbą nieparzystą, to otrzymujemy  $(N-1)/2$  efektywnych dwuwarstw grafenowych oraz monowarstwę grafenową zmodyfikowaną przez heksagonalny azotek boru.

W dość prosty sposób można otrzymać ogólne związki rekurencyjne do wyznaczania efektywnych parametrów. Oznaczmy liczbę efektywnych dwuwarstw grafenowych jako  $N_0$ . Dla parzystej liczby warstw grafenowych  $N = 2N_0$  otrzymujemy następujące związki rekurencyjne:

$$\begin{cases} \epsilon_N B_l^{2N_0} = \epsilon'_N A_{2l}^{2N_0} - A_{2l+1}^{2N_0} \\ \gamma_{1,C-N}^2 B_l^{N_0-1} - B_{l+1}^{2N_0} = \epsilon'_N A_{2l+1}^{2N_0} - A_{2l+2}^{2N_0} \\ \epsilon_N B_{N_0}^{2N_0} = \epsilon'_N A_{2N_0}^{2N_0} \end{cases} \quad \text{dla } l = 0, 1, 2, \dots, N_0 - 1. \quad (5.19)$$

Dla nieparzystej liczby warstw  $N = 2N_0 + 1$  otrzymujemy następujące związki rekurencyjne:

$$\begin{cases} \epsilon_N B_l^{2N_0+1} = \epsilon'_N A_{2l}^{2N_0} - A_{2l+1}^{N_0} \gamma_{1,C-N_{eff}}^2 - A_{2l-1}^{2N_0} \\ \gamma_{1,C-N}^2 B_l^{2N_0} - B_{l+1}^{2N_0+1} = \epsilon'_N A_{2l+1}^{2N_0} - A_{2l+2}^{2N_0} + \gamma_{1,C-N_{eff}}^2 A_{2l}^{2N_0} \\ \epsilon_N B_{N_0}^{2N_0+1} = \epsilon'_N A_{N_0}^{2N_0} + \gamma_{1,C-N_{eff}}^2 A_{2N_0}^{2N_0} \\ \epsilon_N = \epsilon'_N - A_1^{2N_0} \end{cases} \quad \text{dla } l = 0, 1, 2, \dots, N_0 - 1. \quad (5.20)$$

W (5.19) i (5.20) zostały użyte następujące relacje:

$$B_l^N = \begin{cases} \sum_{P_l^{[n/2]}} \prod_{i \in P_l^{[N/2]}} (-\lambda_{N,N+1-2i}^2) & \text{jeżeli } l > 0 \\ 1 & \text{jeżeli } l = 0 \end{cases}, \quad (5.21)$$

gdzie

$$\lambda_{N_1, N_2} = 2\gamma \sin \frac{N_2}{2(N_1 + 1)} \pi, \quad (5.22)$$

oraz

$$A^{2N_0} = \begin{cases} \sum_{P_l^{2N_0}} \prod_{i \in P_l^{2N_0}} (-\lambda_i) & \text{jeżeli } l > 0 \\ 1 & \text{jeżeli } l = 0 \end{cases} \quad (5.23)$$

gdzie

$$\lambda_i = \begin{cases} \epsilon_i - \gamma_{i,C-N_{eff}} & \text{jeżeli } i = 2k \\ \epsilon_i + \gamma_{i,C-N_{eff}} & \text{jeżeli } i = 2k + 1 \end{cases}. \quad (5.24)$$

$P_l^N$  w (5.21) i (5.23) oznacza  $l$ -elementowy podzbiór zbioru  $\{1, 2, \dots, N\}$ , a sumowanie  $\sum_{P_l^N}$  jest wykonywane po wszystkich  $l$  elementach podzbioru.

W dotychczasowych rozważaniach wielowarstwy grafenu są położone na pojedynczej warstwie heksagonalnego azotku boru. Aby uzasadnić ten wybór porównano parametry efektywne dla dwuwarstwy grafenowej położonej na pojedynczej warstwie heksagonalnego azotku boru oraz położonej na sześciu warstwach heksagonalnego azotku boru. Różnice pomiędzy parametrami są bardzo niewielkie i wynoszą one około 4% dla  $\epsilon_{eff}$ , oraz nie ujawniają różnic pomiędzy efektywnymi oddziaływaniami  $\gamma_{eff}$ , biorąc pod uwagę cztery kolejne miejsca po przecinku. Również porównanie graficzne struktur pasmowych dwuwarstw grafenowych pochodzących z obu układów pokazuje, że krzywe nakładają się na siebie.

### 5.3 Wielowarstwy grafen/h-BN/grafen/h-BN

Rozważmy podział chiralny wielowarstw hybrydowych zawierających grafen i heksagonalny azotek boru. Procedura podziału takich układów jest analogiczna do procedury podziału chiralnego układów typu: G/h-BN opisanej w poprzednim podrozdziale. Z tego względu zamieszczam jedynie postaci efektywnych Hamiltonianów układów (już po podziale) i koncentruję się na analizie wyników procedury podziału dwóch typów układów hybrydowych. Wielowarstw grafenowych z monowarstwą heksagonalnego azotku boru pomiędzy nimi (G/h-BN/G) i wielowarstw grafenowych z dwiema lub więcej monowarstwami heksagonalnego azotku boru, jedną rozmieszczoną pomiędzy warstwami grafenu, drugą będącą podłożem (G/h-BN/G/h-BN).

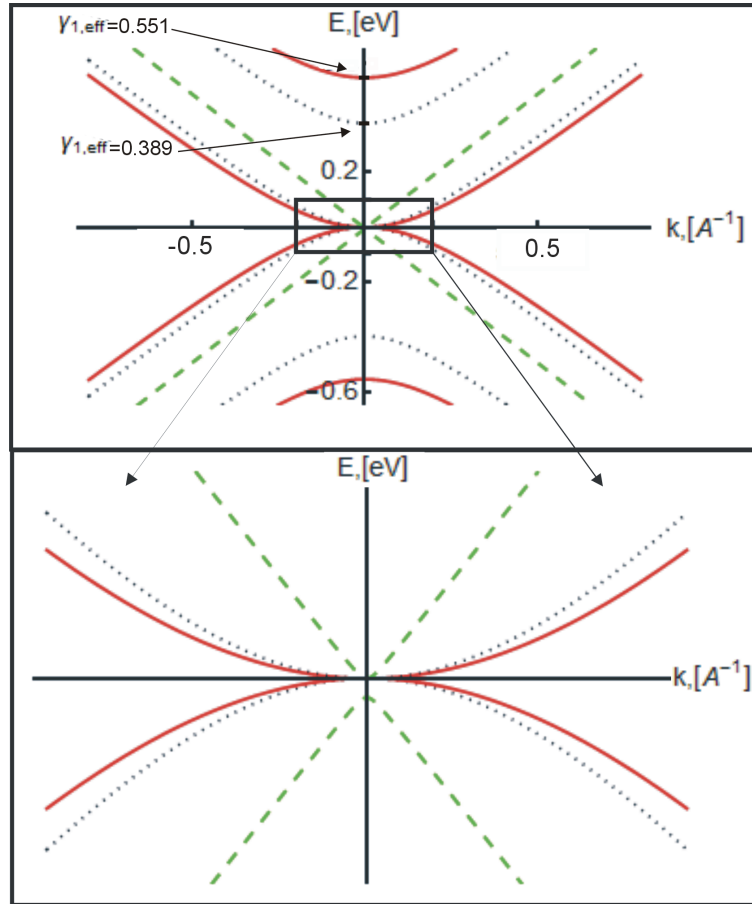
Układy, pierwszego typu (G/h-BN/G) można podzielić na trzy przypadki, w zależności od liczby warstw grafenowych  $N_i$ :

- (a)  $N_{1,parzyste}/h\text{-BN}/N_{2,nieparzyste}$
- (b)  $N_{1,parzyste}/h\text{-BN}/N_{2,parzyste}$
- (c)  $N_{1,nieparzyste}/h\text{-BN}/N_{2,nieparzyste}$ .

Jako przykład układu (a) rozpatrzmy pięciowarstwę grafenową zawierającą monowarstwę heksagonalnego azotku boru: TLG/h-BN/BLG. Hamiltonian efektywny takiego układu wygląda następująco:

$$H_{\text{TLG/h-BN/BLG}}^{eff} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1,eff} & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{1,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & \varepsilon_{1,eff} & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{C-N,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_B & -\gamma'_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{C-N,eff} & 0 & -\gamma'_0 f^*(\vec{k}) & \varepsilon_{N,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{2,eff} & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{2,eff} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{2,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & \varepsilon_{2,eff} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.25)$$

Układ dzieli się na dwie grafenowe dwuwarstwy efektywne i układ monowarstwa grafenowa na h-BN (Rysunek 5.8). Wartość bezwzględna przerwy energetycznej zaindukowanej przez h-BN wynosi  $\Delta_g = 0.0093$  eV.



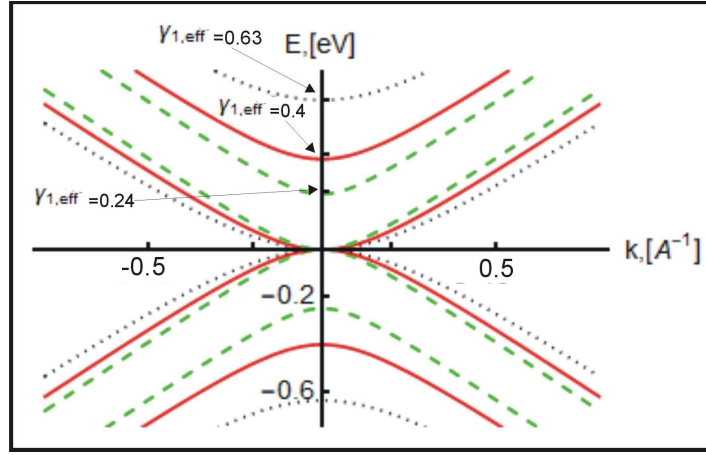
Rysunek 5.8: Struktura pasmowa układu: TLG/h-BN/BLG. Ze względu na czytelność rysunku nie zaznaczono pasm pochodzących od heksagonalnego azotku boru. Na zbliżeniu widać przerwę energetyczną zaindukowaną przez h-BN.

Dołóżmy jeszcze jedną warstwę grafenową do rozpatrywanego układu. Możemy to zrobić na dwa sposoby, tak aby powstały układy typu (b) lub (c). Rozważmy układ typu (b) o parzystej liczbie warstw  $N_1$  i parzystej liczbie warstw  $N_2$ : 4GL/h-BN/BLG. Hamiltonian efektywny takiego układu ma następującą postać:

$$H_{4LG/h-BN/BLG}^{eff} =$$

$$\begin{pmatrix}
\varepsilon_{1,eff} & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\gamma_{1,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & \varepsilon_{1,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{2,eff} & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{2,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{2,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & \varepsilon_{2,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{N,eff} & -\gamma'_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma'_0 f^*(\vec{k}) & \varepsilon_B & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{3,eff} & \gamma_{3,eff} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{3,eff} & \varepsilon_{3,eff} & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0
\end{pmatrix}. \quad (5.26)$$

W przypadku 4LG/h-BN/BLG można wydzielić trzy grafenowe dwuwarstwy efektywne. Na Rysunku 5.9 przedstawiono strukturę pasmową tego układu. Ze względu na czytelność rysunku nie zaznaczono pasm pochodzących od heksagonalnego azotku boru.



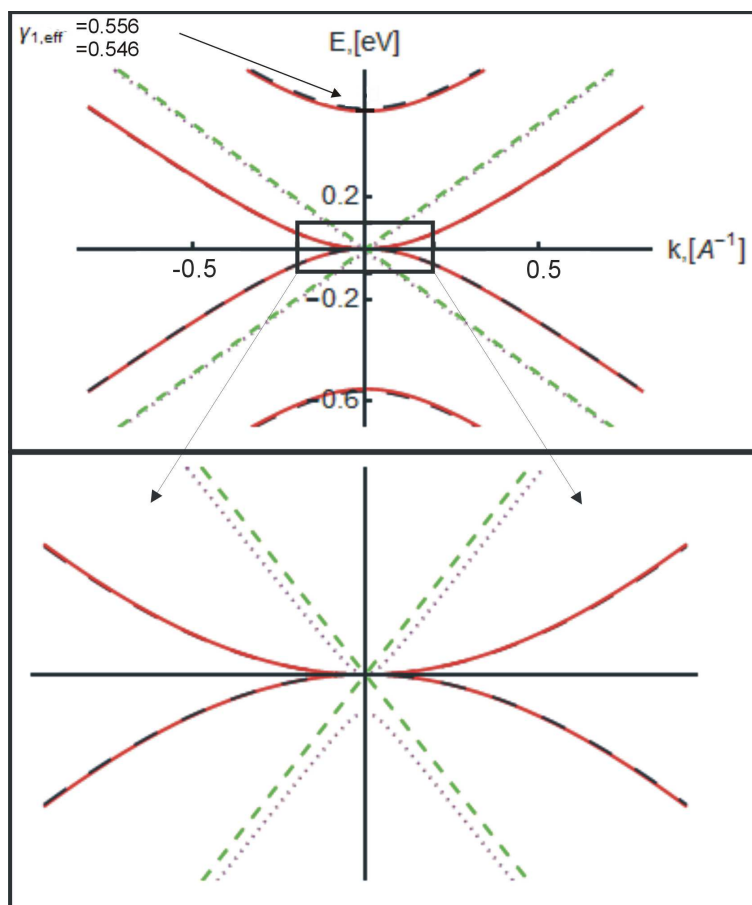
Rysunek 5.9: Struktura pasmowa układu: 4LG/h-BN/BLG. Na wykresie nie zaznaczono pasm pochodzących od heksagonalnego azotku boru.

Rozważmy układ typu (c): TLG/h-BN/TLG, Hamiltonian efektywny takiego układu ma postać:

$$H_{TLG/h-BN/TLG}^{eff} =
\begin{pmatrix}
\varepsilon_{1,eff} & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\gamma_{1,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & \varepsilon_{1,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{C-N,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_B & -\gamma'_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{C-N,eff} & 0 & -\gamma'_0 f^*(\vec{k}) & \varepsilon_{N,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{2,eff} & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{2,eff} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{2,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & \varepsilon_{2,eff} & 0
\end{pmatrix}. \quad (5.27)$$

W przypadku TLG/h-BN/TLG można wydzielić dwie efektywne dwuwarstwy grafenowe (BLG), monowarstwę grafenową położoną na heksagonalnym azotku boru (MLG/h-BN) i swobodną monowarstwę grafenową (MLG). Występowanie swobodnej monowarstwy grafenowej w układzie hybrydowym jest ciekawym rezultatem, który może być użyteczny w projektowaniu urządzeń elektronicznych wykorzystujących grafen.

Wartości zmodyfikowanych oddziaływań podane są w Tabeli 5.2, a na Rysunku 5.10 pokazana jest struktura pasmowa układu. Wartość bezwzględna przerwy energetycznej zaindukowanej przez h-BN wynosi  $\Delta_g = 0.0185$  eV. Warto zauważyć, że symetria układu pozwala na otrzymanie dwóch niemal identycznych efektywnych dwuwarstw.



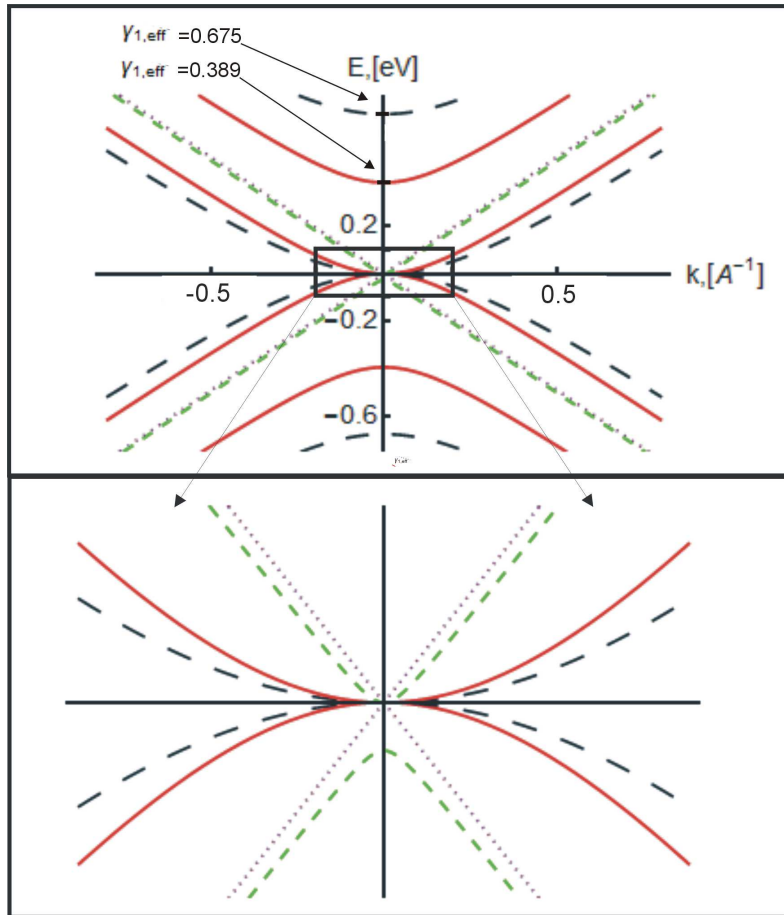
Rysunek 5.10: Struktura pasmowa układu TLG/h-BN/TLG. Ze względu na czytelność rysunku nie zaznaczono pasm pochodzących od heksagonalnego azotku boru. Na dolnym rysunku pokazane jest zbliżenie na którym widać przerwę energetyczną otwierającą się w monowarstwie grafenowej ułożonej na heksagonalnym azotku boru, oraz liniową dyspersję dla swobodnej monowarstwy grafenowej.

Jako inny przykład struktury typu (c) możemy rozważyć: 5LG/h-BN/MLG. Hamiltonian takiego układu jest postaci:

$$H_{5\text{LG}/\text{h-BN}/\text{MLG}}^{eff} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1,eff} & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{1,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_{1,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & \varepsilon_{1,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{2,eff} & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{2,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{2,eff} & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & \varepsilon_{2,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 & \gamma_{C-N,eff} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_B & -\gamma'_0 f(\vec{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_{C-N,eff} & 0 & -\gamma'_0 f^*(\vec{k}) & \varepsilon_{N,eff} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f(\vec{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\gamma_0 f^*(\vec{k}) & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.28)$$

Podobnie jak w poprzednim przypadku, dla układu 5LG/h-BN/MLG można wydzielić dwie efektywne dwuwarstwy grafenowe (BLG), monowarstwę grafenową położoną na heksagonalnym azotku boru (MLG/h-BN) i swobodną monowarstwę grafenową (MLG). Wartości zmodyfikowanych oddziaływań podane są w Tabeli 5.2, a na Rysunku 5.11 pokazana jest struktura pasmowa układu. Na zbliżeniu widać przerwę energetyczną zaindukowaną przez h-BN. Wartość bezwzględna przerwy wynosi  $\Delta_g = 0.0246$  eV.





Rysunek 5.11: Struktura pasmowa układu 5LG/h-BN/MLG. Ze względu na czytelność rysunku nie zaznaczono pasm pochodzących od heksagonalnego azotku boru. Na dolnym rysunku pokazane jest zbliżenie na którym widać przerwę energetyczną otwierającą się w monowarstwie grafenowej ułożonej na heksagonalnym azotku boru, oraz liniową dyspersję dla swobodnej monowarstwy grafenowej.

Ogólne zasady podziału dla układów typu G/h-BN/G są następujące:

1.  $N_{1,parzyste}/h\text{-BN}/N_{2,nieparzyste}$  ( $N_{1,nieparzyste}/h\text{-BN}/N_{2,parzyste}$ ) rodzaje struktur dzielą się na  $(N - 1)/2$  BLG oraz MLG/h-BN. Układ zachowuje się analogicznie do przypadku nieparzystej liczby warstw grafenowych położonej na monowarstwie hBN.
2.  $N_{1,parzyste}/h\text{-BN}/N_{2,parzyste}$  rodzaje struktur dzielą się na  $N/2$  BLG oraz monowarstwę h-BN. Układ zachowuje się analogicznie do przypadku parzystej liczby warstw grafenowych położonej na monowarstwie h-BN.
3.  $N_{1,nieparzyste}/h\text{-BN}/N_{2,nieparzyste}$  rodzaje struktur dzielą się na  $(N - 2)/2$  BLG oraz jedną MLG i dodatkowo MLG/h-BN. Jest to zupełnie nowa sytuacja, która nie ma swojego odpowiednika w układach omawianych we wcześniejszym podrozdziale. Występowanie czystej monowarstwy grafenowej w układach typu G/h-BN jest ciekawym rezultatem, który może być wykorzystany podczas projektowania nowego typu urządzeń elektronicznych.

Wartości zmodyfikowanych oddziaływań dla układów typu: G/h-BN/G są podane w tabelach. Dla wybranych układów typu  $N_{1, \text{nieparzyste}}/\text{h-BN}/N_{2, \text{nieparzyste}}$  w Tabeli 5.2, a dla wybranych układów typu:  $N_{1, \text{nieparzyste}}/\text{h-BN}/N_{2, \text{parzyste}}$  w Tabeli 5.3.

Dodatkowo w Tabeli 5.2 zamieszczono również wartości efektywnych parametrów dla dwóch układów typu G/h-BN. Analiza parametrów efektywnych przykładowych układów pozwala zaobserwować kilka interesujących zależności. Przede wszystkim efektywne podukłady występujące w strukturach hybrydowych typu G/h-BN/G mają własności analogiczne do własności struktur typu: G/h-BN. Przykładowo dwie dwuwarstwy, które obserwujemy w układzie 5LG/h-BN/TLG są charakteryzowane przez te same parametry efektywne jak dla dwuwarstw z układu 5LG/h-BN, albo: trzecia dwuwarstwa ze struktury 5LG/h-BN/TLG, jest analogiczna do dwuwarstwy, którą możemy znaleźć w TLG/h-BN. Można też zauważyć, że podukłady ułożone symetrycznie względem heksagonalnego azotku boru mają bardzo podobne efektywne oddziaływania.

Tabela 5.2: Efektywne parametry ( $\gamma_{\text{eff}}, \varepsilon_{\text{eff}}$ ) i przerwy energetyczne  $\Delta_g$  indukowane przez obecność h-BN dla układów typu  $N_{1, \text{nieparzyste}}/\text{h-BN}/N_{2, \text{nieparzyste}}$ .

Przed podziałem	Po podziale	$\gamma_{\text{eff}}$ [eV]	$\varepsilon_{\text{eff}}$ [eV]	$\Delta_g$ [eV]
5LG/h-BN	BLG	0.675	-0.0016	
	BLG	0.389	-0.0047	
	MLG/h-BN	0.145	3.3704	0.0062
5LG/h-BN/MLG	BLG	0.675	-0.0016	
	BLG	0.389	-0.0047	
	MLG/h-BN	0.288	3.3700	0.0246
5LG/h-BN/TLG	BLG	0.675	-0.0016	
	BLG	0.389	-0.0047	
	BLG	0.551	-0.0047	
	MLG/h-BN	0.229	3.3798	0.0154
5LG/h-BN/5LG	BLG	0.677	-0.0014	
	BLG	0.673	-0.0018	
	BLG	0.394	-0.0043	
	BLG	0.385	-0.0050	
	MLG/h-BN	0.204	3.3828	0.0123
TLG/h-BN	BLG	0.551	-0.0047	
	MLG/h-BN	0.177	3.3670	0.0093
TLG/h-BN/MLG	BLG	0.551	-0.0047	
	MLG			
	MLG/h-BN	0.306	3.367	0.027
TLG/h-BN/TLG	BLG	0.556	-0.0041	
	BLG	0.546	-0.0053	
	MLG			
	MLG/h-BN	0.250	3.3760	0.0185

Tabela 5.3: Efektywne parametry ( $\gamma_{eff}, \varepsilon_{eff}$ ) i przerwa energetyczna  $\Delta_g$  indukowana przez obecność h-BN dla układów typu  $N_{1,nieparzyste}/h\text{-BN}/N_{2,parzyste}$ .

Przed podziałem	Po podziale	$\gamma_{eff}$ [eV]	$\varepsilon_{eff}$ [eV]	$\Delta_g$ [eV]
TLG/h-BN/BLG	BLG	0.551	-0.0046	
	BLG	0.389	-0.009	
	MLG/h-BN	0.177	3.385	0.0092
5LG/h-BN/BLG	BLG	0.675	-0.0016	
	BLG	0.396	-0.006	
	BLG	0.382	-0.008	
	MLG/h-BN	0.145	3.389	0.0062
5LG/h-BN/4LG	BLG	0.675	-0.0016	
	BLG	0.631	-0.003	
	BLG	0.39	-0.005	
	BLG	0.241	-0.007	
	MLG/h-BN	0.145	3.389	0.0062

Rozważmy teraz podział wielowarstw grafenowych z dwiema lub więcej monowarstwami heksagonalnego azotku boru, jedną rozmieszczoną pomiędzy warstwami grafenu, drugą będącą podłożem (G/h-BN/G/h-BN). Tak jak poprzednio, układy możemy uporządkować ze względu na liczbę warstw grafenowych  $N_i$ :

- (i)  $N_{1,parzyste}/h\text{-BN}/N_{2,parzyste}/h\text{-BN}$ ,
- (ii)  $N_{1,nieparzyste}/h\text{-BN}/N_{2,nieparzyste}/h\text{-BN}$ ,
- (iii)  $N_{1,parzysta}/h\text{-BN}/N_{2,nieparzysta}/h\text{-BN}$ .

Ogólne zasady podziału chiralnego dla tych układów można zapisać następująco:

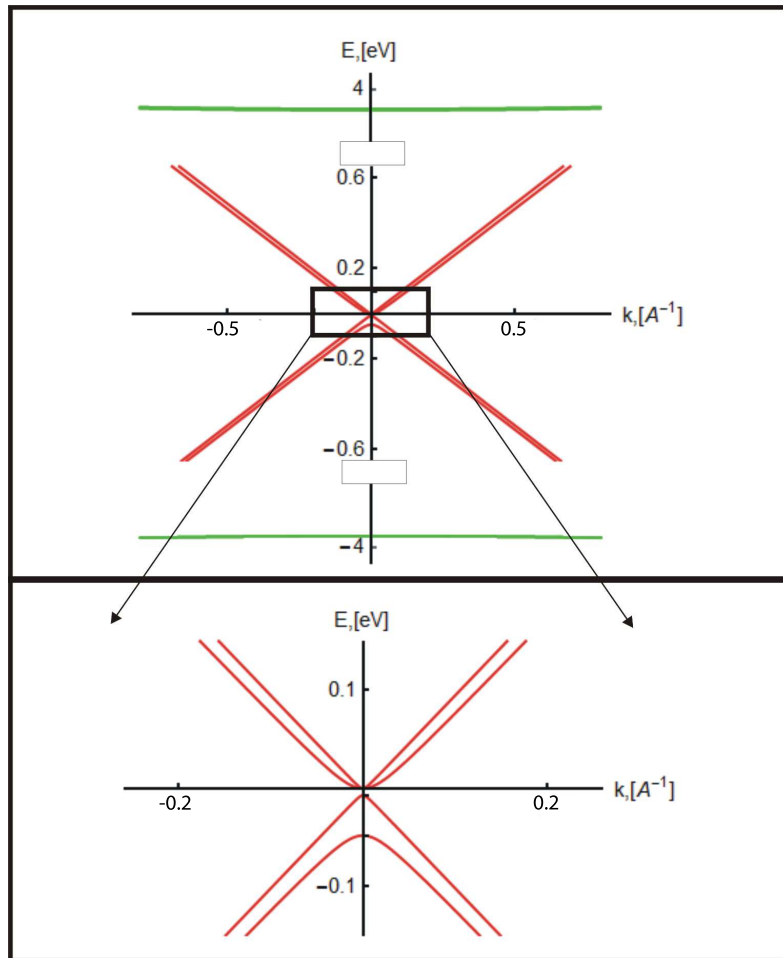
- (I)  $N_{1,parzyste}/h\text{-BN}/N_{2,parzyste}/h\text{-BN}$  dzielą się  $N/2$  BLG i dwie monowarstwy heksagonalnego azotku boru,
- (II)  $N_{1,nieparzyste}/h\text{-BN}/N_{2,nieparzyste}/h\text{-BN}$  dzielą się na  $(N-2)/2$  BLG i dwie monowarstwy grafenowe na heksagonalnym azotku boru,
- (III)  $N_{1,parzysta}/h\text{-BN}/N_{2,nieparzysta}/h\text{-BN}$  dzielą się na  $(N-1)/2$  BLG, MLG/h-BN i monowarstwę heksagonalnego azotku boru.

Parametry efektywne dla wybranych układów typu  $N_{1,nieparzyste}/h\text{-BN}/N_{2,nieparzyste}/h\text{-BN}$  są podane w Tabeli 5.4.

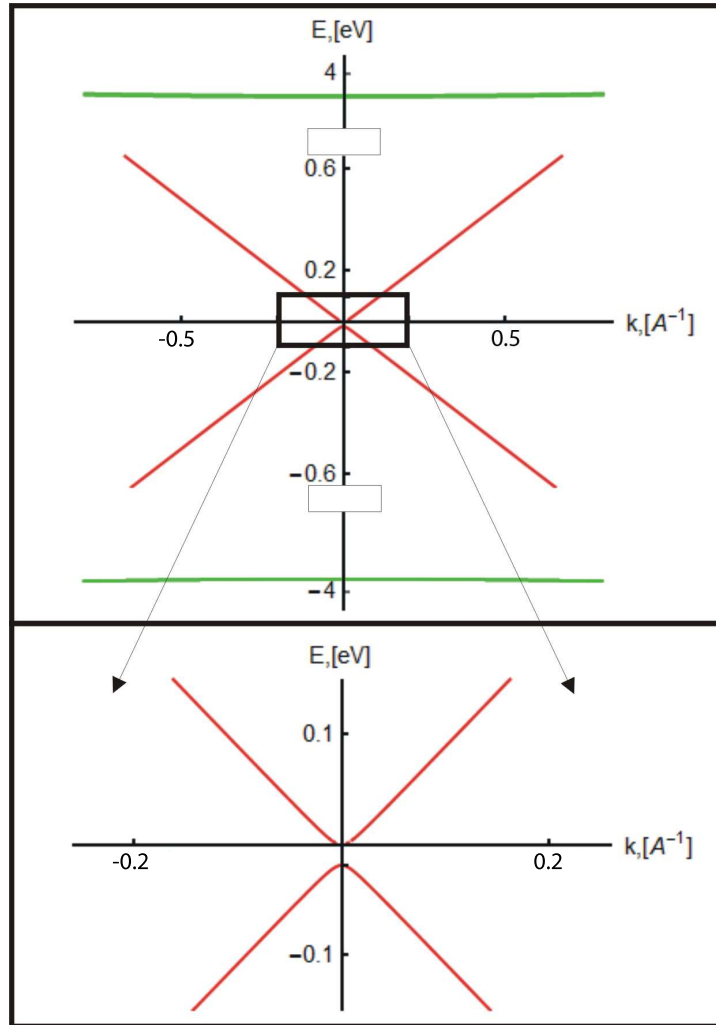
Porównując z układami z Tabeli 5.2 widzimy, że nie zmieniają się oddziaływania efektywne pomiędzy monowarstwami grafenowymi tworzącymi poszczególne pary chiralne (dwuwarstwy). Ulegają zmianie parametry dla monowarstw grafenowych położonych na heksagonalnym azotku boru. W porównaniu do układów  $N_{1,nieparzyste}/h\text{-BN}/N_{2,nieparzyste}$  (Tabela 5.2) powiększa się przerwa energetyczna w monowarstwie grafenowej położonej na heksagonalnym azotku boru. Na przykład dla układu 5LG/h-BN/MLG przerwa energetyczna w monowarstwie grafenowej na heksagonalnym azotku boru wynosi  $\Delta_g = 0.0246$  eV, a dla 5LG/h-BN/MLG/h-BN ma wartość  $\Delta_g = 0.0400$  eV.

Istotną zmianą jest również powstanie stosunkowo niewielkiej przerwy energetycznej w swobodnych monowarstwach grafenowych. Swobodna w układach  $N_{1, \text{nieparzyste}}/\text{h-BN}/N_{2, \text{nieparzyste}}$  warstwa grafenowa (Tabela 5.2) łączy się w układ efektywny z warstwą heksagonalnego azotku boru. Jest to zgodne z regułami dotyczącymi kolejności łączenia się układów [59]. Na przykład dla układu 5LG/h-BN/MLG/h-BN w monowarstwie grafenowej położonej na heksagonalnym azotku boru indukuje się przerwa energetyczna o wartości:  $\Delta_g = 0.0028 \text{ eV}$ .

Porównajmy najprostszy układ typu G/h-BN- monowarstwę grafenową położoną na heksagonalnym azotku boru z najprostszym układem typu: G/h-BN/G/h-BN, czyli MLG/h-BN/MLG/h-BN. Przerwa energetyczna w MLG/h-BN wynosi:  $\Delta_g = 0.019 \text{ eV}$ . W bardziej skomplikowanym układzie MLG/h-BN/MLG/h-BN, posiadającym dwa efektywne podukłady MLG/hBN przerwy energetyczne wynoszą odpowiednio  $\Delta_g = 0.007 \text{ eV}$  oraz  $\Delta_g = 0.048 \text{ eV}$ . Porównanie struktur pasmowych jest przedstawione na Rysunkach 5.12 i 5.13:



Rysunek 5.12: Struktura pasmowa układu MLG/h-BN/MLG/h-BN. W zbliżeniu pokazano przerwy energetyczne otwierające się w warstwach grafenowych. Kolorem zielonym są zaznaczone dwa pasma pochodzące z heksagonalnego azotku boru.



Rysunek 5.13: Struktura pasmowa układu MLG/h-BN. W zbliżeniu pokazano przerwę energetyczną otwierającą się w monowarstwie grafenowej. Kolorem zielonym są zaznaczone dwa pasma pochodzące z heksagonalnego azotku boru.

Warto zauważyć, że przerwa energetyczna w swobodnych monowarstwach występujących w układach typu  $N_{1, \text{nieparzyste}}/\text{h-BN}/N_{2, \text{nieparzyste}}$  może być indukowana również przez dodanie kilku warstw heksagonalnego azotku boru pomiędzy warstwy grafenowe. Przykładowo dla układu TLG/BL(h-BN)/MLG przerwy energetyczne w efektywnych układach MLG/h-BN wynoszą  $\Delta_g = 0.0197$  eV, oraz  $\Delta_g = 0.004$  eV. Porównując to z układem TLG/h-BN/MLG (Tabela 5.2) widzimy, że otwiera się przerwa w swobodnej do tej pory MLG. Warto jednak zauważyć, że w stosunku do TLG/h-BN/MLG nie zwiększa się przerwa energetyczna w efektywnym podukładzie MLG/h-BN. Dodanie kilku dodatkowych warstw h-BN pomiędzy grafen nie zmienia w sposób znaczący wartości przerw energetycznych. Dla przykładu różnice w wielkości przerw energetycznych dla układów: TLG/BL(h-BN)/MLG i TLG/4L(h-BN)/MLG są na poziomie trzech procent.

Warto zaznaczyć, że dodanie kilku warstw heksagonalnego azotku boru jako podłoża nie zmienia

znacząco badanych układów. Przykładowo dla układu MLG/h-BN/MLG/3L(h-BN) przerwy energetyczne w efektywnych podukładach MLG/h-BN są takie same jak w przypadku układu MLG/h-BN/MLG/h-BN.

Tabela 5.4: Parametry efektywne ( $\gamma_{eff}, \varepsilon_{eff}$ ) oraz przerwy energetyczne  $\Delta_g$  indukowane przez h-BN w układach  $N_{nieparzyste}/h\text{-BN}/N_{nieparzyste}/h\text{-BN}$

Przed podziałem	Po podziale	$\gamma_{eff}$ [eV]	$\varepsilon_{eff}$ [eV]	$\Delta_g$ [eV]
5LG/h-BN/MLG/h-BN	BLG	0.675	-0.0016	
	BLG	0.389	-0.0047	
	MLG/h-BN	0.098	3.4033	0.0028
	MLG/h-BN	0.367	3.3250	0.0400
5GL/h-BN/TLG/h-BN	BLG	0.6753	-0.0016	
	BLG	0.5502	-0.0094	
	BLG	0.389	-0.0047	
	MLG/h-BN	0.0936	3.3740	0.0026
	MLG/h-BN	0.02736	3.3732	0.0221
TLG/h-BN/TLG/h-BN	BLG	0.5502	-0.0094	
	BLG	0.5453	-0.0078	
	MLG/h-BN	0.1094	3.3731	0.0036
	MLG/h-BN	0.2865	3.3710	0.0242

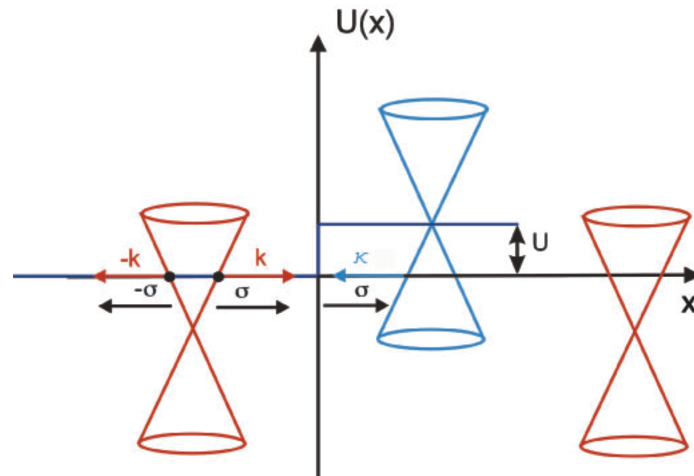
Podsumowując, dokładna analiza własności układów hybrydowych grafen - h-BN pokazuje, że odpowiednie umieszczenie warstw h-BN pozwala na modelowanie własności elektronowych podukładów czysto grafenowych.

## Rozdział 6

# Tunelowanie Kleina

### 6.1 Grafen

W 2006 roku ukazała się praca [62] pokazująca, że zjawisko tunelowania Kleina może być rzeczywiście testowane w monowarstwie grafenowej. Na Rysunku 6.1 przedstawiono ogólny schemat zaproponowanego tam eksperymentu.



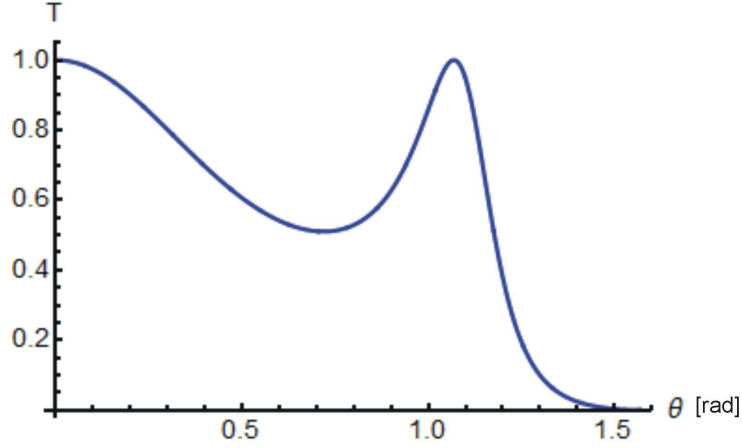
Rysunek 6.1: Schemat tunelowania Kleina w monowarstwie grafenowej przez prostokątną barierę potencjału o szerokości  $d$  i wysokości  $U$ . Przedstawiona sytuacja odpowiada złączu typu:  $npn$ .

Gęstość prawdopodobieństwa tunelowania elektronu można wyznaczyć analitycznie stosując metodę opisaną w Rozdziale 3.2. Dla bariery dużo wyższej niż energia padających elektronów wzór wygląda następująco:

$$T = \frac{\cos^2 \theta}{1 - \cos^2(\kappa_x d) \sin^2 \theta}. \quad (6.1)$$

z którego wynika, że dla warunku rezonansowego  $\kappa_x d = \pi N$ ,  $N = 0, \pm 1, \dots$  bariera staje się przezroczysta ( $T = 1$ ). Co więcej, bariera jest zawsze przezroczysta dla kątów padania bliskich

padaniu prostopadłemu  $\theta = 0$ , czyli otrzymujemy zachowanie charakterystyczne dla bezmasowych fermionów Diraca i bezpośrednio odniesienie do paradoksu Kleina z elektrodynamiki kwantowej. Na Rysunku 6.2 przedstawione jest prawdopodobieństwo tunelowania dla swobodnej monowarstwy grafenowej dla energii nośników wynoszącej  $E = 0.017$  eV oraz dla bariery potencjału o wysokości  $U = 0.05$  eV i szerokości  $d = 100$  nm. Kąt padania elektronu zmienia się w zakresie  $0 < \theta < \pi/2$ .



Rysunek 6.2: Prawdopodobieństwo tunelowania przez barierę potencjału w zależności od kąta padania elektronów  $\theta$  dla swobodnej monowarstwy grafenowej. Energia tunelujących nośników wynosi  $E = 0.017$  eV, wysokość bariery  $U = 0.05$  eV, a jej szerokość  $d = 100$  nm.

Widać charakterystyczną dla tunelowania typu Kleina pełną przezroczystość dla zerowego kąta padania  $T(\theta = 0) = 1$ , oraz drugi pik rezonansowy  $T(\theta \neq 0) = 1$ . Aby wytłumaczyć istnienie tego ostatniego należy rozważyć efekty interferencyjne [67]. Bariery potencjału można potraktować jak podwójny interfejs (pierwszy dla  $x = 0$ , drugi dla  $x = d$ ), a w związku z tym jako analog interferometru Fabry-Pérot. Wnętrze bariery jest wnęką rezonansową - nadbiegające fale mogą pomiędzy dwoma interfejsami interferować ze sobą. Jeżeli interferują konstruktywnie, to mamy tunelowanie rezonansowe  $T(\theta \neq 0) = 1$ . Warunek wystąpienia takich rezonansów jest po prostu warunkiem, że wzdłuż  $x$ , wewnątrz bariery, mieści się całkowita liczba połówek fali o długości  $2\pi/\kappa_x$  i wygląda następująco [62]:

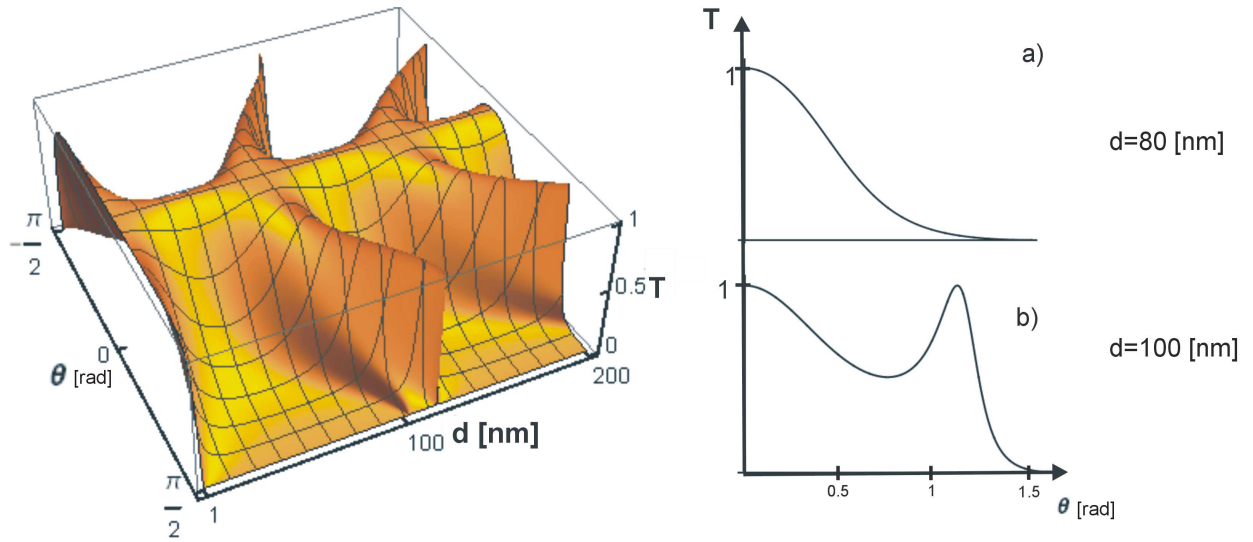
$$\kappa_x d = \pi \times Int \quad (6.2)$$

gdzie  $Int$  jest liczbą całkowitą. Biorąc pod uwagę, że [67]:

$$\kappa_x d = -Ud\sqrt{(1 - 2E/U + (E/U)^2 \cos^2 \theta)} \quad (6.3)$$

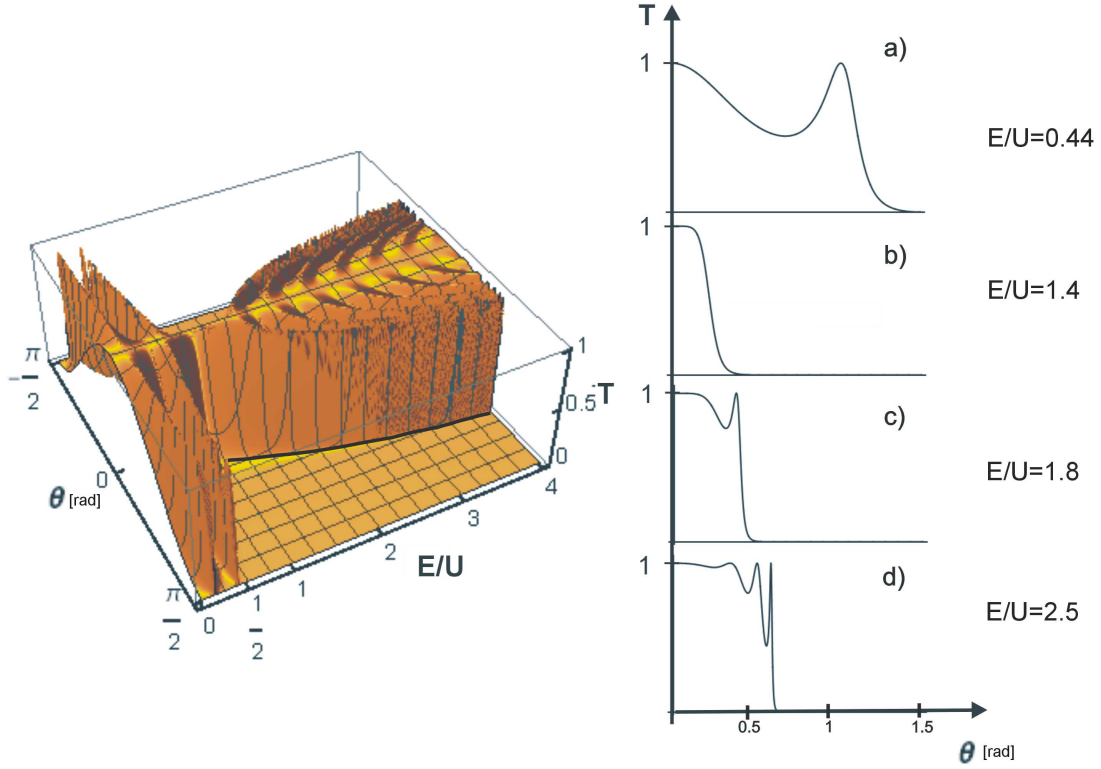
warunek rezonansowy zawiera zarówno energię podających elektronów  $E$ , jak i charakterystyki bariery: wysokość  $U$  oraz szerokość  $d$ . Warto więc prześledzić zachowanie prawdopodobieństwa tunelowania  $T$  w zależności od wartości tych parametrów.





Rysunek 6.3: Prawdopodobieństwo tunelowania dla monowarstwy grafenowej w zależności od kąta padania elektronów i szerokości bariery potencjału. Energia początkowa nośników ładunku wynosi  $E = 0.017$  eV, bariera potencjału ma wysokość  $U = 0.05$  eV, szerokość bariery zmienia się w granicach  $0 < d < 200$  nm. Widoczne są dwa różne, powtarzające się obszary tunelowania. Pierwszy (profil a), w którym  $T = 1$  dla  $\theta = 0$  oraz drugi (profil b), w którym  $T = 1$  dla  $\theta = 0$  i dla  $\theta \neq 0$

Na Rysunku 6.3 pokazane jest prawdopodobieństwo tunelowania elektronów w zależności od szerokości bariery potencjału i kąta padania. Energia nośników ładunku wynosi  $E = 0.017$  eV, wysokość bariery  $U = 0.05$  eV, a szerokość bariery zmienia się w zakresie  $0 < d < 200$  nm. Łatwo można wyróżnić dwa obszary. W pierwszym nie obserwujemy dodatkowego piku rezonansowego (Rysunek 6.3 a). Krzywa łagodnie przechodzi od  $T = 1$  dla  $\theta = 0$  do  $T = 0$  dla  $\theta = \pi/2$ . Ten przypadek pokazuje sytuację, w której propagujące się fale interferują ze sobą destruktywnie wewnątrz bariery potencjału. W drugim obszarze (Rysunek 6.3 b) krzywa osiąga wartość maksymalną  $T = 1$  dla zerowego kąta padania oraz dla  $\theta \neq 0$ , czyli interferencja jest konstruktywna i mamy do czynienia ze zjawiskiem analogicznym do rezonansu Fabrego-Pérot. Warto zwrócić uwagę, że położenie piku rezonansowego zależy od szerokości bariery. Dla przypadku pokazanego na Rysunku 6.3b  $\theta = 1.07$  [rad].



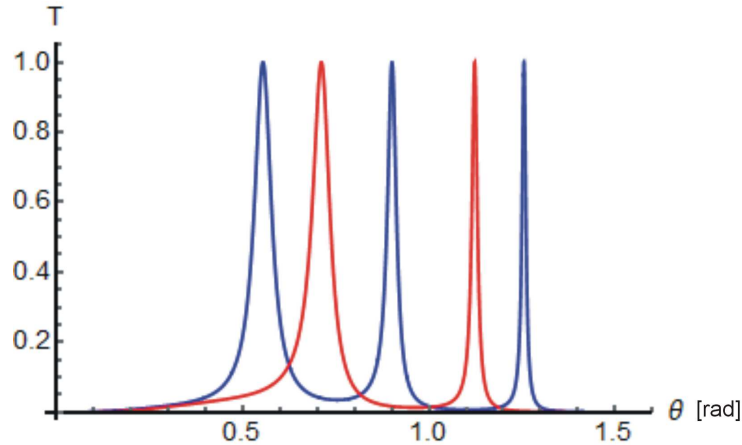
Rysunek 6.4: Prawdopodobieństwo tunelowania dla monowarstwy grafenowej w zależności od kąta padania elektronów i parametru  $E/U$ . Wysokość bariery potencjału  $U = 0.05$  eV, szerokość  $d = 100$  nm. Profile (a-d) charakterystyczne dla różnych zakresów parametru  $E/U$  omówione są w tekście.

Na Rysunku 6.4 pokazana jest zależność prawdopodobieństwa tunelowania elektronów w zależności od kąta padania i bezwymiarowego parametru  $E/U$  z zakresu  $0 < E/U < 4$  dla bariery o wysokości  $U = 0.05$  eV i szerokości  $d = 100$  nm. Można tutaj wyróżnić cztery obszary. W pierwszym (Rysunek 6.4 a) dla  $0 < E/U < \frac{1}{2}$  obserwujemy rezonans typu Fabrego-Pérot. W drugim (Rysunek 6.4 b) dla  $\frac{1}{2} < E/U < 1.5$  maksimum występuje jedynie dla zerowego kąta padania  $T(\theta = 0) = 1$ . Następny obszar z zakresu  $1.5 < E/U < 2$  jest analogiem sytuacji złącza typu  $nn'n$  (Rysunek 6.4 c) i tak jak w pierwszym obszarze mamy rezonans typu Fabrego-Pérot. W ostatnim obszarze  $E/U > 2$  (Rysunek 6.4 d) mamy do czynienia z szybkimi oscylacjami prawdopodobieństwa tunelowania i pojawianiem się coraz większej liczby pików rezonansowych. Warto zauważyć, że dla wszystkich obszarów  $E/U > \frac{1}{2}$  zakres kątów padania, przy których obserwujemy tunelowanie jest ograniczony. Korzystając z prawa zachowania prądu [67] można ustalić kąt krytyczny, powyżej którego nie występuje zjawisko tunelowania:

$$\theta_c = \arcsin(|U - E|/E). \quad (6.4)$$

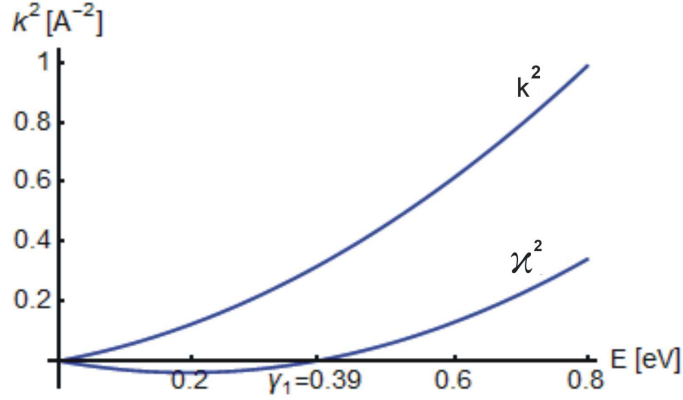
Zależność (6.4) jest przestawiona na Rysunku (6.4) jako krzywa czarnego koloru. Jest to sytuacja analogiczna do istnienia granicznego kąta odbicia w optyce:  $\theta_c = \arcsin \frac{n_2}{n_1}$ , gdzie  $n_1$  oraz  $n_2$  to współczynniki załamania w różnych ośrodkach z warunkiem  $n_1 < n_2$  [67].

W pracy [62] przedyskutowano również problem tunelowania w dwuwarstwie grafenowej. Do opisu dwuwarstwy przyjęto model dwupasowy (wzór 5.6) i od razu widać, że mamy cztery możliwe rozwiązania dla danej energii (wzór 5.7). Dwa z nich odpowiadają falom biegnącym, a dwa pozostałe falom zanikającym. Prowadzi to do równie intrygującego zachowania jak w przypadku monowarstwy: wewnątrz bariery następuje kreacja pary. Jednak zależność prawdopodobieństwa tunelowania od kąta padania elektronów jest diametralnie różna (Rysunek 6.5 - krzywa czerwona) od bezmasowych fermionów Diraca obecnych w monowarstwie. Jest to sytuacja odwrotna do tunelowania typu Kleina. Dla  $\theta = 0$  zawsze  $T = 0$ , i z tego powodu o takim tunelowaniu mówi się, że jest to anty-tunelowanie Kleina. Anty-tunelowanie Kleina jest zjawiskiem znanym w teorii pola. Występuje dla cząstek o spinie całkowitym. Pseudospin w dwuwarstwie grafenowej jest więc kwasi - cząstką o spinie całkowitym.



Rysunek 6.5: Prawdopodobieństwo tunelowania w zależności od kąta padania elektronów dla dwuwarstw grafenowych. Kolorem czerwonym jest zaznaczone prawdopodobieństwo tunelowania dla dwuwarstwy w przybliżeniu dwupasowym. Kolorem niebieskim jest zaznaczone prawdopodobieństwo tunelowania dla dwuwarstwy w ujęciu czteropasmowym. Energia tunelujących nośników ładunku wynosi  $E = 0.017$  eV, bariera ma szerokość  $d = 100$  nm oraz wysokość  $U = 0.05$  eV.

Granica stosowalności przybliżenia dwupasowego określona jest przez założenie, że pasma wysokoenergetyczne nie są obsadzone, co zwykle w dwuwarstwie jest spełnione. Jednak warto sprawdzić, co się dzieje przy opisie czteropasmowym. Wartości własne (5.9) Hamiltonianu (5.8) dają: i) dwa pasma przesunięte w stosunku do energii zerowej w punkcie  $K$  o  $\pm\gamma_1$  (jest to zrozumiałe jeżeli zauważymy, że atomy leżące nad sobą w odległości najbliższych sąsiadów tworzą dimer o sprzężeniu  $\gamma_1$  prowadząc do dwóch orbitali, wiążącego i antywiążącego), ii) dwa pasma, które są złożeniem liniowej dyspersji dla dużych pędów ( $\gamma_1 \ll \frac{\sqrt{3}a\gamma_0}{2\hbar}p < \gamma_0$ ) oraz parabolicznej dyspersji w otoczeniu zerowej energii, gdzie pasma się stykają (te pasma są wynikiem efektywnego sprzężenia pomiędzy orbitalami, które nie mają swoich symetrycznych odpowiedników). Oznacza to, że dwuwarstwa grafenowa jest półprzewodnikiem o zerowej przerwie energetycznej z masowymi fermionami. Na Rysunku 6.6 pokazane są kwadraty pędów w funkcji energii dla dwuwarstwy grafenowej w podejściu czteropasmowym. Widać wyraźnie, że kwadraty pędów  $\kappa^2$  dla zakresu energii  $0 < E < \gamma_1$  są ujemne, co znaczy, że pędy są urojone. Czyli w takim zakresie energii mamy dwie fale biegnące i dwie fale zanikające, tak jak w przybliżeniu dwupasowym. Zakładając więc, że energia padających elektronów jest z przedziału  $0 < E < \gamma_1$ , można rozpatrzeć ponownie problem tunelowania.



Rysunek 6.6: Kwadraty pędów w zależności od energii dla dwuwarstwy grafenowej. Rozwiązania ujemne odpowiadają pędowi urojonym.

Z zasady zachowania pędu w kierunku  $y$  wynika, że  $\kappa_x = \sqrt{k_y^2 - \kappa^2}$ , co w przypadku dwuwarstwy grafenowej daje:

$$\kappa_x = \sqrt{k_y^2 - [4/\alpha(1 - \sqrt{1 + \alpha k^2}) + k^2]}, \quad (6.5)$$

gdzie  $\alpha = 3\gamma_0 a^2 / \gamma_1$ . Dla przybliżenia dwupasmowego wzór redukuje się do postaci znanej z pracy [62]:

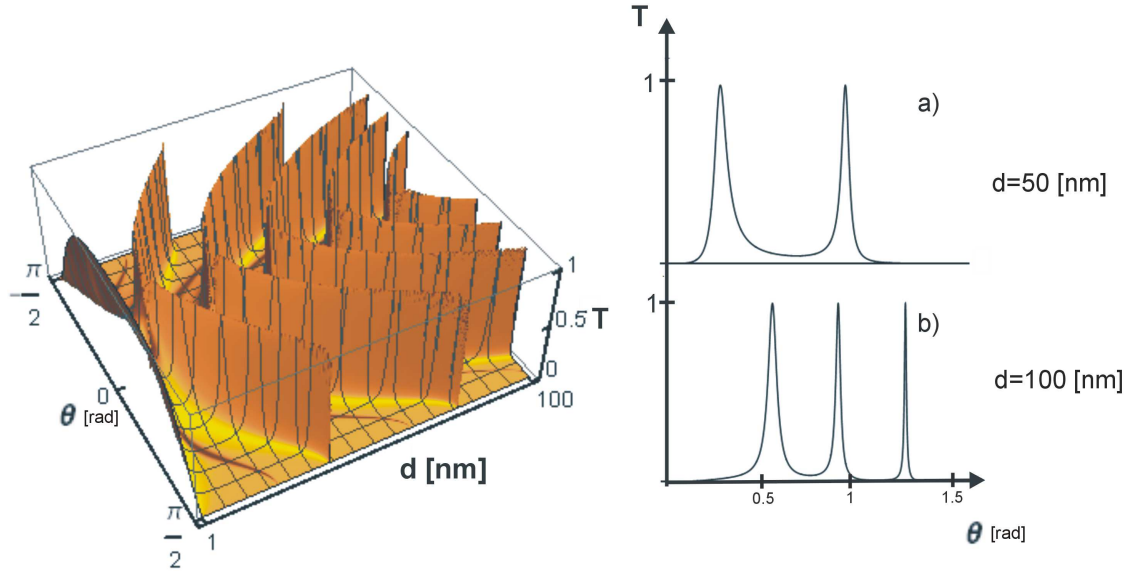
$$\kappa_x = \sqrt{2k_y^2 + k_x^2}. \quad (6.6)$$

Na Rysunku 6.5 widoczne jest porównanie prawdopodobieństw tunelowania w zależności od kąta padania elektronów dla dwuwarstwy grafenowej w przybliżeniu dwupasmowym i czteropasmowym. Wysokość bariery wynosi:  $U = 0.05$  eV, energia tunelujących elektronów  $E = 0.017$  eV, a szerokość bariery to 100 nm. W obu przypadkach widać anty-tunelowanie Kleina  $T(\theta = 0) = 0$  oraz szereg maksimum  $T(\theta \neq 0) = 1$  występujących dla kątów padania zwanych w literaturze kątami magicznymi [62, 80–83]. Dla dwuwarstwy w opisie czteropasmowym występuje o jedno maksimum tunelowania więcej niż dla dwuwarstwy w podejściu dwupasmowym. Maksima zachowują podobny kształt, jednak są względem siebie przesunięte.

Maksima dla kątów magicznych charakteryzują się stosunkowo małą szerokością i ze względu na swój kształt są porównywane do maksimum znanych z rozkładu Lorentza-Breirta-Wignera [83]. Badając symetrię rozwiązań funkcji własnych hamiltonianu grafenu znaleziono warunki na występowanie kątów magicznych dla symetrycznej bariery potencjału [83]. Warunki te są prawdziwe również jeżeli symetryczność bariery potencjału będzie zaburzona w sposób nieznaczny. Należy jednak zwrócić uwagę, że w przypadku potencjału, który jest lekko asymetryczny, nie mamy do czynienia z pełnym tunelowaniem. Dokładna analiza numeryczna takich przypadków [83] ujawnia, że prawdopodobieństwo tunelowania jest bliskie, ale nigdy nie równe jedności. Należy zauważyć, że symetryczność bariery nie implikuje występowania kątów magicznych, można znaleźć symetryczną barierę, dla której dla żadnego kąta nie jest osiągnięte pełne tunelowanie [83].

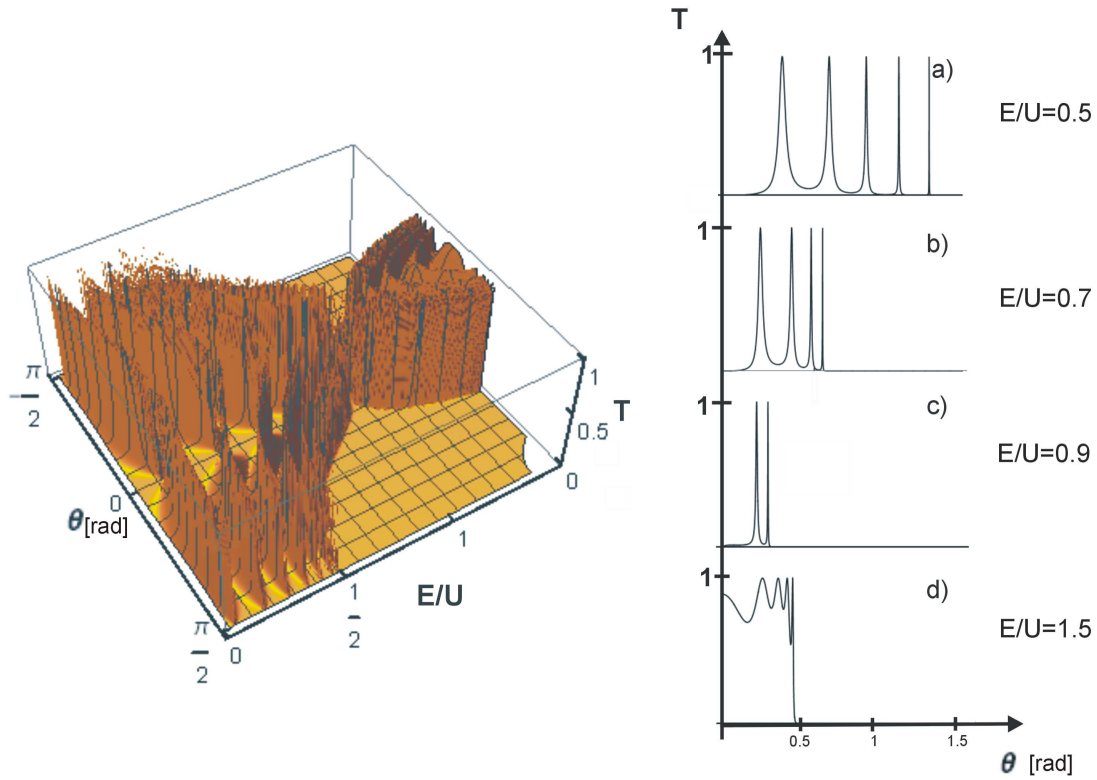
Przeanalizujemy teraz dla podejścia czteropasmowego zachowanie prawdopodobieństwa tunelowania w zależności od dwóch parametrów: szerokości bariery  $d$  oraz parametru  $E/U$ . Na Rysunku 6.7 pokazane jest prawdopodobieństwo tunelowania w zależności od kąta padania elektronów i szerokości bariery potencjału. Energia elektronów wynosi  $E = 0.017$  eV, wysokość bariery  $U = 0.05$  eV, a

jej szerokość zmienia się w zakresie:  $0 < d < 100$  nm. Jest to sytuacja analogiczna do złącza typu *pn*p. Dla zwiększających się szerokości bariery zwiększa się liczba maksimum prawdopodobieństwa tunelowania (Rysunek 6.7 profile a i b).



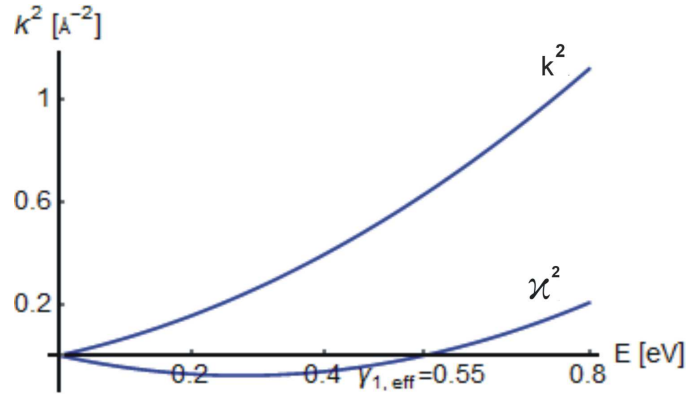
Rysunek 6.7: Prawdopodobieństwo tunelowania elektronów dla dwuwarstwy grafenowej w podejściu czteropasmowym, w zależności od kąta padania elektronu oraz szerokości bariery  $d$ . Energia tunelujących elektronów wynosi  $E = 0.017$  eV, bariera potencjału ma wysokość  $U = 0.05$  eV, a jej szerokość zmienia się w zakresie  $0 < d < 100$  nm. Profile a i b pokazują jak zwiększa się liczba maksimum prawdopodobieństwa tunelowania ze wzrostem szerokości bariery.

Rysunek 6.8 pokazuje z kolei prawdopodobieństwo tunelowania dla dwuwarstwy grafenowej w zależności od parametru  $E/U$  i kąta padania elektronów. Szerokość bariery wynosi  $d = 100$  nm, a jej wysokość  $U = 0.05$  eV. Z prawej strony rysunku (profile a-d) widoczne są przekroje trójwymiarowego wykresu dla wybranych wartości parametru  $E/U$ . Im większa jest wartość  $E/U$ , tym bardziej piki przezroczystości zwężają się, zbliżają do siebie i przesuwiają się w stronę małych kątów  $\theta$ . Jednocześnie maleje ich liczba. Sytuacja ta przedstawiona jest na trzech pierwszych profilach (a-c) z prawej strony Rysunku 6.8. Od wartości  $E/U = 1$  wąskie maksima zamieniają się w szybkie oscylacje, charakterystyczne dla zagadnienia tunelowania elektronów nadbiegających z energią większą niż wysokość bariery potencjału.



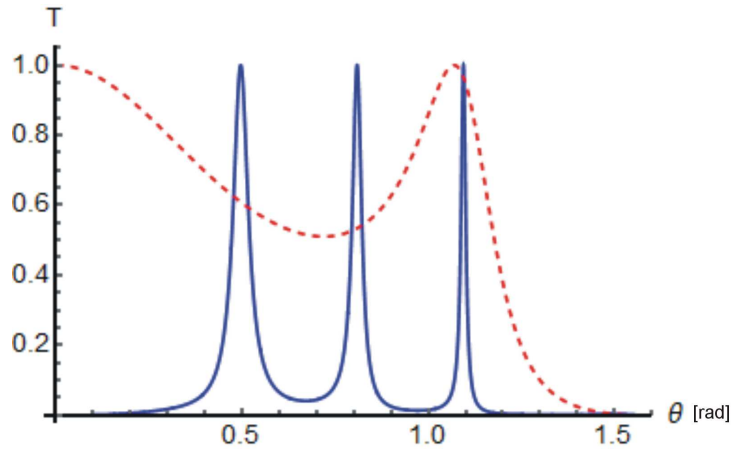
Rysunek 6.8: Prawdopodobieństwo tunelowania dla dwuwarstwy grafenowej w podejściu czteropasmowym w zależności od kąta padania elektronów i parametru  $E/U$ . Bariera potencjału ma wysokość  $U = 0.05$  eV, szerokość  $d = 100$  nm, a parametr  $E/U$  zmienia się w zakresie  $0 < E/U < 1.5$ . Profile (a-d) charakterystyczne dla różnych zakresów parametru  $E/U$  omówione są w tekście.

Rozważmy teraz zjawisko tunelowania dla układu składającego się z trzech warstw grafenowych. Podział chiralny takiego układu jest opisany w podrozdziale (5.1). Trójwarstwa grafenowa dzieli się na dwa podukłady: efektywną dwuwarstwę i monowarstwę grafenową. Na Rysunku 6.9 pokazane są kwadraty pędów w zależności od energii dla efektywnej dwuwarstwy pochodzącej z trójwarstwowego układu grafenowego. Widoczne kwadraty pędów  $\kappa^2$  o wartościach ujemnych, odpowiadające pędom urojonym. Miejsce zerowe dla krzywej  $\kappa^2$  odpowiada efektywnej energii oddziaływania pomiędzy monowarstwami grafenowymi  $\gamma_{1,eff}$ .



Rysunek 6.9: Kwadraty pędów w zależności od energii dla efektywnej dwuwarstwy pochodzącej z układu trójwarstwowego (TLG).

Na Rysunku 6.10 zaprezentowano prawdopodobieństwo tunelowania w zależności od kąta padania elektronu dla układu trójwarstwowego. Energia tunelujących elektronów wynosi  $E = 0.017$  eV, bariera ma szerokość  $d = 100$  nm i wysokość  $U = 0.05$  eV. Tunelowanie w tym układzie obserwowane jest w dwóch modach: typu Kleina dla monowarstwy (czerwona przerywana linia) oraz typu anty-Kleina dla efektywnej dwuwarstwy (niebieska linia). Oznacza to, że wybierając pewien kąt  $\theta$  można obserwować z pewnym prawdopodobieństwem  $P_1(\theta)$  tunelujące elektrony pochodzące z pasm monowarstwy, a z innym  $P_2(\theta)$  tunelujące elektrony pochodzące z pasm dwuwarstwy. Jasno widać również, że odpowiedni wybór kątów pozwala na rejestrowanie tunelowania jednomodowego dla monowarstwy.

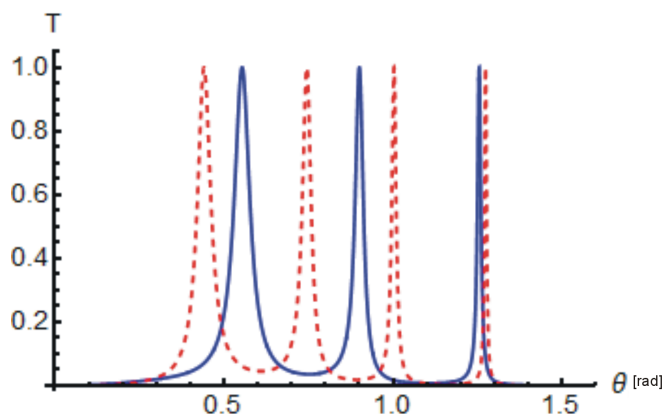


Rysunek 6.10: Prawdopodobieństwo tunelowania w zależności od kąta padania elektronu dla efektywnej dwuwarstwy i monowarstwy stanowiących podukłady trójwarstwy grafenowej. Niebieską linią są zaznaczone prawdopodobieństwa tunelowania dla efektywnej dwuwarstwy grafenowej a czerwoną przerywaną linią dla monowarstwy grafenowej (tunelowanie dwumodowe). Energia tunelujących elektronów wynosi  $E = 0.017$  eV, bariera ma szerokość  $d = 100$  nm i wysokość  $U = 0.05$  eV.

Ciekawe jest (Rysunek 6.11) porównanie prawdopodobieństw tunelowania dla swobodnej dwu-



warstwy grafenowej (niebieska linia) i dla efektywnej dwuwarstwy pochodzącej z układu trójwarstwego (czerwona przerywana linia). Energia elektronów padających na barierę  $E = 0.017$  eV, wysokość bariery potencjału  $U = 0.05$  eV, szerokość bariery  $d = 100$  nm. Jak widać z Rysunku 6.11, w przypadku dwuwarstwy efektywnej zwiększa się ilość maksimum prawdopodobieństwa tunelowania. Kształt trzech z nich jest praktycznie identyczny z pikami dla swobodnej dwuwarstwy, ale są one przesunięte w kierunku mniejszych kątów padania elektronów na barierę. Spektrum zamyka się w większym zakresie kątów magicznych, a ostatni pik jest wąski i pojawia się dla większej wartości niż ostatni pik w spektrum dla swobodnej dwuwarstwy.



Rysunek 6.11: Prawdopodobieństwo tunelowania w zależności od kąta padania elektronu dla swobodnej dwuwarstwy grafenowej (niebieska linia) oraz efektywnej dwuwarstwy pochodzącej z układu trójwarstwowego (czerwona przerywana linia). Energia tunelujących elektronów  $E = 0.017$  eV, szerokość bariery  $d = 100$  nm, wysokość bariery  $U = 0.05$  eV.

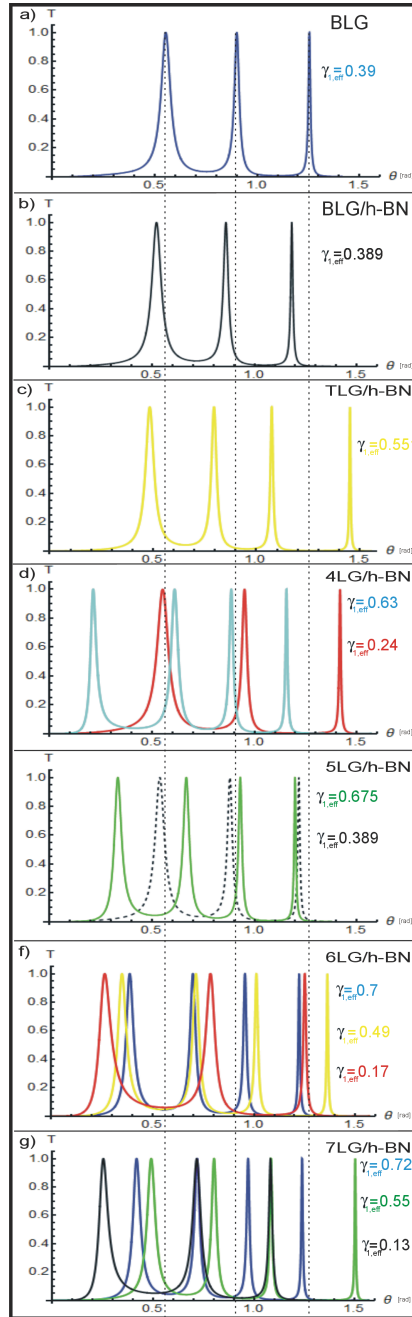
Tunelowanie Kleina w wielowarstwach grafenowych w ułożeniu typu ABC nie jest rozpatrywane ze względu na brak możliwości podziału chiralnego. Warto zauważyć, że w układach grafenowych w ułożeniu typu ABC otrzymujemy zespolone rozwiązania dla  $k^2$  w zakresie energii  $0 < E < \gamma_1$ , co utrudnia fizyczną interpretację i stanowi inny aspekt problemu tunelowania przez barierę potencjału dyskutowany w literaturze [84].

## 6.2 Układy grafen/h-BN

W podrozdziale (5.2) opisany został podział chiralny wielowarstw składających się z grafenu na h-BN. W sposób oczywisty postaci pędów w dwuwarstwach efektywnych różnią się od postaci pędów w swobodnej dwuwarstwie grafenowej. Wynika to z innych zależności dyspersyjnych dla różnych dwuwarstw efektywnych. Tunelowanie zależy w sposób jakościowy od parametrów opisujących barierę oraz postaci wektora falowego, tzn: jego składowych i postaci pędów. Jeżeli parametry bariery oraz postać wektora falowego zostają takie same, tunelowanie w różnych układach efektywnych powinno się różnić od siebie ze względu na różną postać pędów. Interesujące jest zatem zbadanie, jak zachowuje się tunelowanie w poszczególnych układach efektywnych.

Na Rysunku 6.12 przedstawiono prawdopodobieństwo tunelowania w zależności od kąta padania elektronów dla dwuwarstw efektywnych pochodzących z różnych układów typu grafen/h-BN.





Rysunek 6.12: Porównanie prawdopodobieństw tunelowania w zależności od kąta padania elektronu dla swobodnej dwuwarstwy grafenowej (niebieski) oraz efektywnych dwuwarstw pochodzących z układów: BLG/h-BN (czarny), TLG/h-BN (żółty), 4LG/h-BN (czerwony i seledynowy) 5LG/h-BN (zielony i czarny przerywany) 6LG/hBN (niebieski, czerwony i żółty) i 7LG/hBN (niebieski, zielony i czarny). Energia tunelujących elektronów  $E = 0.017$  eV, szerokość bariery  $d = 100$  nm, wysokość bariery  $U = 0.05$  eV.

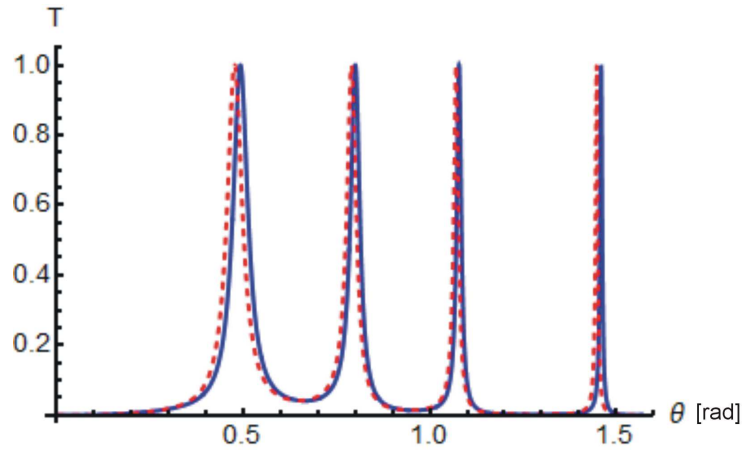
Analiza Rysunku 6.12 pozwala potwierdzić, że tunelowanie Kleina jest całkowicie zdeterminowane przez strukturę pasmową, przy czym warto zauważyć (Rysunek 6.12a i b oraz c i g (krzywa w kolorze zielonym)), że niewielkie różnice w parametrach efektywnych, dające prawie identyczne struktury pasmowe (np. Rysunek 5.10), prowadzą do całkiem znacznych różnic w położeniach pików rezonansowych (kątown magicznych). Ponadto wyraźnie widać, że przy wartościach  $\gamma_{1,eff} > \gamma_1$  wzrasta do czterech liczba pików rezonansowych, podczas gdy dla  $\gamma_{1,eff} \leq \gamma_1$  mamy zawsze trzy piki. Niestety, nie udało się związać wyglądu spektrów (szerokości, kątown magicznych, wzajemnych przesunięć itp), z parametrami opisującymi efektywne dwuwarstwy. Można się tylko pokusić o jakościową analizę przedstawioną poniżej.

O ile w przypadku tunelowania w dwuwarstwie efektywnej pochodzącej z układu BLG/h-BN przesunięte kąty magiczne są podobne do kątown magicznych dla czystej dwuwarstwy, o tyle dla układów o większej liczbie warstw grafenowych maksima te nie tylko są dość znacznie przesunięte, ale również zmieniają swoją szerokość, i to niezależnie czy  $\gamma_{1,eff}$  jest większa czy mniejsza od parametru wyjściowego  $\gamma_1$ . We wszystkich rozpatrywanych tutaj przypadkach trzy pierwsze maksima przesunięte są w kierunku kątown o mniejszych wartościach niż te dla BLG. Wyjątek stanowi dwuwarstwa z układu 4LG/h-BN scharakteryzowana parametrem  $\gamma_{1,eff} = 0.24\text{eV}$ . Wydaje się, że położenie czwartego pików dla dwuwarstw efektywnych z  $\gamma_{1,eff} > \gamma_1$  przesuwa się w kierunku mniejszych kątown ze wzrostem wartości  $\gamma_{1,eff}$ , ale znowu wyjątek stanowi dwuwarstwa scharakteryzowana parametrem  $\gamma_{1,eff} = 0.49\text{eV}$ . W miarę zwiększania liczby warstw grafenowych maksima prawdopodobieństwa tunelowania dla poszczególnych podukładów efektywnych zbliżają się do siebie, a nawet na siebie zachodzą (Rysunku 6.12g), co może niepokoić w kontekście wykorzystania odpowiednich modów tunelowania w urządzeniach elektronicznych. Lepszym rozwiązaniem wydaje się modelowanie własności przez wprowadzenie warstwy h-BN pomiędzy warstwy grafenowe w taki sposób, aby otrzymać dobrze pokrywające się spektra, a więc wzmocnienie efektywności tunelowania dla całego układu.

### 6.3 Wielowarstwy grafen/h-BN/grafen/h-BN

Opracowanie procedury podziału chiralnego dla układów hybrydowych typu grafen/h-BN/grafen (Podrozdział 5.3) pozwoliło pokazać, że h-BN może być traktowany jako modulator własności efektywnych podukładów, w tym przerwy enegetycznej w grafenie. Nie tylko ją otwiera, ale również ma możliwość zamknąć lub zminimalizować przerwę enegetyczną. Biorąc pod uwagę, że istnieją możliwości stworzenia perfekcyjnych monowarstw w strukturach składających się z grafenu i heksagonalnego azotku boru [85] jest to rezultat, który może mieć praktyczne zastosowanie podczas projektowania takich układów. Ze względu na możliwość otwierania i zamykania przerwy enegetycznej w zależności od liczby warstw i położenia heksagonalnego azotku boru możemy obserwować tunelowanie pochodzące nie tylko z efektywnych dwuwarstw, ale również z monowarstwy. Przedstawione poniżej przykłady pokazują dwie możliwości wykorzystania układów hybrydowych. Pierwsza dotyczy wzmocnienia efektywności anty-tunelowania kleina dla układu z dwiema efektywnymi dwuwarstwami, a druga uzyskania czystego tunelowanie Kleina w pewnym zakresie kątown padania elektronów na barierę potencjału.

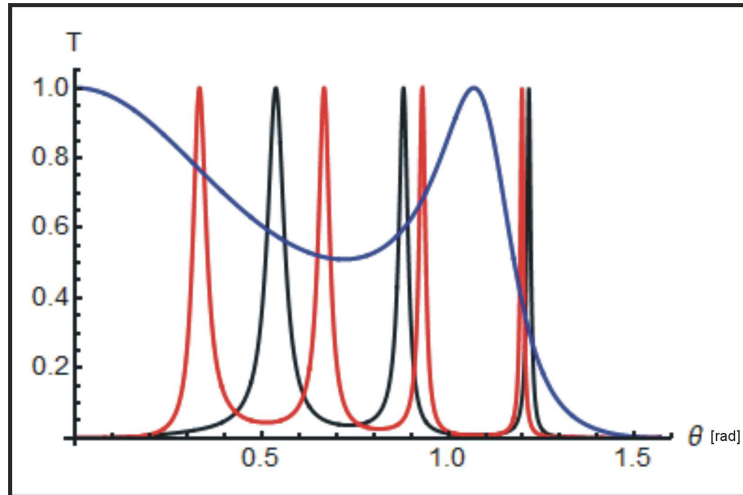
Jak zostało opisane w podrozdziale (5.3) dwuwarstwy grafenowe położone symetrycznie względem heksagonalnego azotku boru wykazują podobne właściwości (Tabela 5.2). Porównajmy tunelowanie zachodzące w dwuwarstwach grafenowych pochodzących z układu trójwarstwa grafenowa - monowarstwa heksagonalnego azotku boru - trójwarstwa grafenowa (3LG/hBN/3LG). Na rysunku (6.13) przedstawiono prawdopodobieństwo tunelowania dla rozważanych dwuwarstw dla energii



Rysunek 6.13: Prawdopodobieństwo tunelowania dla efektywnych dwuwarstw grafenowych pochodzących z układu trójwarstwy grafenowa - monowarstwa heksagonalnego azotku boru - trójwarstwy grafenowa. Energia tunelujących elektronów wynosi  $E = 0.017$  eV, szerokość bariery  $d = 100$  nm, a jej wysokość  $U = 0.05$  eV. Kolorem niebieskim zaznaczone są prawdopodobieństwa tunelowania dla pierwszej dwuwarstwy efektywnej, kolorem czerwonym dla drugiej. Prawdopodobieństwa tunelowania mają podobny kształt, taką samą ilość maksimów, są jednak względem siebie przesunięte.

$E = 0.017$ eV elektronów padających na barierę o wysokości  $U = 0.05$  eV i szerokości  $d = 100$  nm. Jasno widać, że tunelowanie jest praktycznie nierozróżnialne.

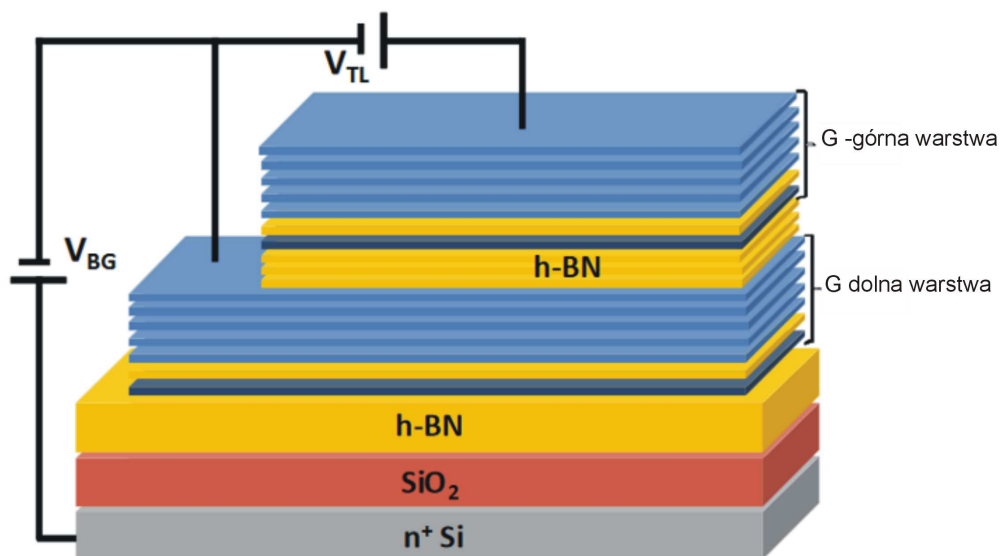
Dla układu 5LG/h-BN/MLG (Tabela 5.2) sytuacja jest całkowicie inna. Mamy dwie różne dwuwarstwy i czystą monowarstwę. Na Rysunku 6.14 pokazane jest tunelowanie elektronów w zależności od kąta padania dla tych trzech podukładów.



Rysunek 6.14: Prawdopodobieństwa tunelowania elektronów w zależności od kąta padania dla podukładów efektywnych pochodzących z układu 5LG/h-BN/MLG: monowarstwy grafenowej (niebieski kolor) i dwóch efektywnych dwuwarstw grafenowych (kolor czerwony i czarny). Energia tunelujących elektronów  $E = 0.017$  eV, szerokość bariery  $d = 100$  nm, wysokość bariery  $U = 0.05$  eV.

Dla małych kątów  $\theta < 0.2$  rad oraz kątów z przedziału  $1.0 < \theta < 1.15$  rad obserwuje się tunelowanie dla elektronów pochodzących jedynie z monowarstwy grafenowej. Jest to interesujący rezultat, który można wykorzystać w projektowaniu urządzeń typu ITFET.

Urządzenia typu ITFET (ang. Interlayer Tunneling Field Effect Transistor), czyli tranzystory polowe działające poprzez efekt tunelowania międzywarstwowego stanowią być może przyszłość spintroniki. Eksperyment, w którym zbudowane zostało tego typu urządzenie, bazujące na wielowarstwach grafenowych przedzielonych wielowarstwą h-BN, jest opisany w pracy [86], a w pracy [87] główni autorzy tej konstrukcji testują różne kombinacje wielowarstw grafenowych i h-BN'owych o różnych grubościach. Głównym celem tej ostatniej pracy było opracowanie przewodnika pokazującego, jaki rodzaj struktury pasmowej jest korzystny dla wzmocnienia wydajności ITFET, tzn. dla zwiększenia stosunku maksimum/minimum prądu oraz uzyskania jak najwęższych pików rezonansowych. Głównym wnioskiem przeprowadzonej analizy jest konieczność pracy z układami o małej liczbie dobrze rozdzielonych pasm energetycznych, tak aby wyeliminować blisko leżące piki rezonansowe. Ciekawe wydaje się więc zastosowanie układów hybrydowych grafen/h-BN/grafen. Schemat takiego urządzenia, analogicznego do tego przedstawionego w pracy [86], jest pokazany na Rysunku 6.15 [90]. Zamiast czysto grafenowych pięciowarstw zaproponowano użycie układów 5LG/h-BN/MLG, co powinno zapewnić powstanie w układzie monowarstwy grafenowej o bardzo małej przerwie energetycznej (0.098eV versus 0.145 dla układu 5LG/h-BN użytego w pracy [33]). Modulowanie przerwy energetycznej na poziomie projektowania urządzenia daje możliwość do zwiększenia efektywności takiego tranzystora.



Rysunek 6.15: Schemat urządzenia typu ITFET składającego się z wielowarstw grafenowych rozdzielonych heksagonalnym azotkiem boru [90]. Urządzenie to jest hipotetycznym tranzystorem analogicznym do urządzenia zbadanego eksperymentalnie i opisanego w pracach [86][33].

Równie interesujące może być zastosowanie hybrydy TLG/h-BN/TLG. Tym razem piki rezonansowe obu podukładów praktycznie pokrywają się i należy się spodziewać konstruktywnej interferencji wzmacniającej sygnał prądowy. Obliczenia teoretyczne dotyczące tunelowania Kleina w poszczególnych strukturach efektywnych mogą więc mieć praktyczne zastosowanie. Mogą być wykorzystane przez eksperymentatorów i inżynierów jako swojego rodzaju przewodnik po możliwościach sterowania własnościami wielowarstw hybrydowych stosowanych przy konstrukcji urządzeń elektronicznych.

## Rozdział 7

# Zakończenie

Realizując omówione we wstępie zadania badawcze uogólniłem procedurę podziału chiralnego dla układów hybrydowych grafen – heksagonalny azotek boru i zastosowałem ją do analizy własności układów typu grafen/h-BN oraz grafen/h-BN/grafen w ułożeniu geometrycznym Bernala. Analiza położenia warstwy h-BN względem wielowarstw grafenowych pokazuje, że h-BN może z sukcesem pełnić aktywną rolę w kształtowaniu własności warstw grafenowych, a nie tylko być izolatorem słabo zakłócającym te własności. Najciekawsze wydają się hybrydy typu grafen/h-BN/grafen z nieparzystą liczbą monowarstw grafenu po obu stronach h-BN. W układzie takim można wydzielić podukład o własnościach swobodnej monowarstwy, czyli z liniową dyspersją i brakiem przerwy energetycznej. Warto podkreślić, że uogólnienie procedury podziału chiralnego pozwoli na jej stosowanie dla praktycznie wszystkich układów wielowarstwowych, których składnikami są struktury o geometrii plastra miodu. W szczególności dla układów dichalkogenków metali przejściowych i ich hybryd z grafenem i/lub h-BN'em. Sama procedura może być również dalej rozwijana w kierunku możliwości analizowania subtelnych efektów, np. poprzez wprowadzanie oddziaływań dalszych sąsiadów czy uwzględnienie struktur Moire.

Szczegółowa analiza tunelowania i anty-tunelowania Kleina w wielowarstwach hybrydowych stanowi dobre uzupełnienie wielu aspektów transportu dyskutowanych w literaturze ostatniej dekady. Rozważane były między innymi transport poprzez pole magnetyczne w grafenie [92], zjawiska typu Feby-Perot w układach grafen heksagonalny azotek boru z uwzględnieniem efektu Moire [93], zanikanie efektu anty-tunelowania Kleina [94], tunelowanie przez potencjał Poschla-Tellera [84], tunelowanie przez barierę potencjału zależącą od czasu [95], przejście od tunelowania Kleina do anty-tunelowania Kleina [96], efekty typu Fabry-Perot w skręconych względem siebie warstwach grafenowych [97]. W kontekście transportu elektronowego w grafenie rozważa się zjawiska związane z kropkami kwantowymi [98, 99] i istnieniem efektów Aharonova-Bohma [100]. Zjawisko typu Fabry-Perot było rozważane również w dwuwymiarowym HgTe [101]. Omówiona wielomodowość tunelowania może mieć praktyczne zastosowanie przy konstrukcji urządzeń elektronicznych, w szczególności przy projektowaniu tranzystorów polowych z efektem tunelowania międzywarstwowego (ITFET).

# Bibliografia

- [1] P.R. Wallace, Phys. Rev. 71, 622 (1947).
- [2] K.S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov Science 306, 666 (2004).
- [3] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, J. Phys. Chem. B 108, 52, 19912-19916 (2004).
- [4] J. Wang, F. Ma, M. Sun, RSC Adv. 7, 16801 (2007).
- [5] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg, Science 313, 951–954 (2006).
- [6] J. Chen, Nature, 487, 77–81 (2012).
- [7] X. Geng, L. Niu, Z. Xing, R. Song, G. Liu, M. Sun, G. Cheng, H. Zhong, Z. Liu and Z. Zhang, Adv. Mater. 22, 638– 642. (2010).
- [8] R. Dagani, Nat. Nanotechnol. 2, 605–615 (2007).
- [9] Y. B. Tang, C. S. Lee, Z. H. Chen, G. D. Yuan, Z. H. Kang, L. B. Luo, H. S. Song, Y. Liu, Z. B. He and W. J. Zhang, Nano Lett. 9, 1374–1377 (2007).
- [10] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, Science 321, 385–388 (2008).
- [11] J. C. Hamilton and J. M. Blakely, Surf. Sci. 91, 199– 217 (1980).
- [12] A. M. Shikin, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk, F. Moresco and K. H. Rieder, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 62, 13202–13208 (2000).
- [13] R. Rosei, M. De Crescenzi, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia and P. Perfetti, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 28, 1161–1164 (1983).
- [14] Y. S. Dedkov, A. M. Shikin, V. K. Adamchuk, S. L. Molodtsov, C. Laubschat, A. Bauer and G. Kaindl, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 64, 0354051–0354056 (2001).
- [15] T. Brugger, S. Gunther, B. Wang, J. H. Dil, M. L. Bocquet, J. Osterwalder, J. Wintterlin and T. Greber, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 79, 0454071–0454076 (2009).
- [16] W. Moritz, B. Wang, M. L. Bocquet, T. Brugger, T. Greber, J. Wintterlin and S. Gunther, Phys. Rev. Lett. 104, 1361021–1361024 (2010).
- [17] D. E. Starr, E. M. Pazhetnov, A. I. Stadnichenko, A. I. Boronin and S. K. Shaikhutdinov, Surf. Sci. 600, 2688–2695 (2006).

- [18] I. Forbeaux, J. M. Themlin and J. M. Debever, *Phys. Rev. B*, **58**, 16396 (1998).
- [19] T. G. Mendes-De-Sa, A. M. Goncalves, M. J. Matos, P. M. Coelho, R. Magalhaes-Paniago and R. G. Lacerda, *Nanotechnology*, **23**, 475602 (2012).
- [20] J. Hass, F. Varchon, J. E. Millan-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud and E. H. Conrad, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 125504 (2008).
- [21] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami and M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 206–209 (2008).
- [22] S. L. Dong, C. Riedl, B. Krauss, K. V. Klitzing, U. Starke and J. H. Smet, *Nano Lett.* **8**, 4320–4325 (2008).
- [23] V. Geringer, M. Liebmann, T. Echtermeyer, S. Runte, M. Schmidt, R. Ruckamp, M. C. Lemme and M. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 076102 (2008).
- [24] C. Sevik, *Phys. Rev. B* **89**, 035422 (2014).
- [25] R. Decker, Y. Wang, V. W. Brar, W. Regan, H. Z. Tsai, Q. Wu, W. Gannett, A. Zettl and M. F. Crommie, *Nano Lett.* **11**, 2291–2295 (2011).
- [26] X. Gao, Z. Zhou, Y. Zhao, S. Nagase, S. B. Zhang and Z. Chen, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12677–12682 (2008).
- [27] P. B. Wheelock, B. C. Cook, J. L. Haringa and A. M. Russell, *J. Mater. Sci.*, **39**, 343–347 (2004).
- [28] C. Lorrette, P. Weisbecker, S. Jacques, R. Pailler and J. M. Goyhen'eeche, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 2737–2743 (2007).
- [29] G. E. Lei, J. Yang and T. Qiu, *Electron. Compon. Mater.* **27**, 22–29 (2008).
- [30] K. Watanabe, T. Taniguchi and H. Kanda, *Nat. Mater.* **3**, 404–409 (2004).
- [31] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda and T. Taniguchi, *Science* **38**, 932–934 (2007).
- [32] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang and C. Zhi, *ACS Nano* **4**, 2979–2993 (2010).
- [33] C. Lee, Q. Li, W. Kalb, X. Z. Liu, H. Berger, R. W. Carpick and J. Hone, *Science* **328**, 76–80 (2010).
- [34] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai and C. Oshima, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3918–3921 (1995).
- [35] M. Yankowitz, J. Xue, B. J. LeRoy, *J. Phys. Condens Matter* **26**, 303201 (2014).
- [36] J. Ravichandran, A. G. Manoj, J. Liu, I. Manna and D. L. Carroll, *Nanotechnology* **19**, 085712 (2008).
- [37] L. Guan, *Nano Lett.* **8**, 459–462 (2008).
- [38] D. E. Starr, E. M. Pazhetnov, A. I. Stadnichenko, A. I. Boronin and S. K. Shaikhutdinov, *Surf. Sci.* **600**, 2688–2695 (2006).



- [39] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami and M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 206–209 (2008).
- [40] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly and J. V. D. Brink, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **76**, 3009–3014 (2007).
- [41] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim and K. L. Shepard, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 722 (2010).
- [42] L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, A. A. Zhukov, R. Jalil, S. V. Morozov, K. S. Novoselov, I. V. Grigorieva, E. H. Hill, V. V. Cheianov and V. I. Fal’Ko, *Nat. Phys.* **7**, 958–961 (2011).
- [43] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. I. Katsnelson, L. Eaves and S. V. Morozov, *Science*, **335**, 947–950 (2012).
- [44] S. J. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil, S. Romani, L. Britnell, D. C. Elias, K. S. Novoselov, L. A. Ponomarenko, A. K. Geim and R. Gorbachev, *Nat. Mater.* **11**, 764 (2012).
- [45] C. Dean, A. F. Young, L. Wang, I. Meric, G. H. Lee, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Shepard, P. Kim and J. Hone, *Solid State Commun.* **152**, 1275–1282 (2012).
- [46] L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, G. L. Yu, D. C. Elias, R. Jalil, A. A. Patel, A. Mishchenko, A. S. Mayorov, C. R. Woods and J. R. Wallbank, *Nature* **497**, 594–597 (2013).
- [47] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim and K. L. Shepard, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 722–726 (2010).
- [48] R. Decker, Y. Wang, V. W. Brar, W. Regan, H. Z. Tsai, Q. Wu, W. Gannett, A. Zettl and M. F. Crommie, *Nano Lett.* **11**, 2291–2295.
- [49] K. H. Lee, H. J. Shin, J. Lee, I. Y. Lee, G. H. Kim, J. Y. Choi and S. W. Kim, *Nano Lett.* **12**, 714 (2012).
- [50] J. Lee, T. J. Ha, K. N. Parrish and S. F. Chowdhury, *IEEE Electron Device Lett.* **34**, 172–174 (2013).
- [51] M. Iqbal, M. Iqbal, X. Jin, J. Eom and C. Hwang, *J. Mater. Chem. C* **2**, 7776–7784 (2014).
- [52] X. Song, G. Teng, Y. Nie, J. Zhuang, J. Sun, D. Ma, J. Shi, Y. Lin, D. Feng and Y. Zhang, *Nano Lett.* **16**, 6109–6116 (2016).
- [53] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. I. Katsnelson, L. Eaves and S. V. Morozov, *Science* **335**, 947–950 (2011).
- [54] C. Chun-Chung, Zhen and S. Cronin, *Nano Res.* **8**, 666–672 (2015).
- [55] F. Withers, P. Z. O. Del, S. Schwarz, S. Dufferwiel, P. Walker, T. Godde, A. P. Rooney, A. Gholinia, C. Woods and P. Blake, *Nano Lett.* **15**, 8223–8228 (2015).
- [56] X. Wang and F. Xia, *Nat. Mater.* **14**, 264–265 (2015).
- [57] X. Li, S. Lin, X. Lin, Z. Xu, P. Wang, S. Zhang, H. Zhong, W. Xu, Z. Wu and F. Wei, *Opt. Express* **24**, 134 (2016).

- [58] Y. Xu, Z. Guo, H. Chen, Y. Yuan, J. Lou, X. Lin, H. Gao, H. Chen and B. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 99, 133109 (2011).
- [59] Hongki Min, A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* 77, 155416, 5pp (2008).
- [60] M. Nakamura, L. Hirasawa, *Phys. Rev. B* 77, 045429 10pp (2008).
- [61] L. E. F. Foa Torres, S. Roche, J. C. Charlier, *Introduction to Graphene- Based Nanomaterials*, Cambridge University Press (2014).
- [62] M. Katsnelson, K. Novoselov, A. Geim *Nat. Phys.* 2, 620-625 (2006).
- [63] P. Strange *Relativistic Quantum Mechanics with application in condensed matter and atomic physics*, Cambridge University Press (1998).
- [64] W. Greiner, *Relativistic Quantum Mechanics*, 3rd Edition Springer (2000)
- [65] W. Greiner, J. Reinhard, *Field Quantization*, Springer (1996)
- [66] D. Griffiths, *Introduction to elementary particle*, John Wiley and Sons,(1987).
- [67] P. E. Allain, J. N. Fuchs, *Eur. Phys. J. B.* 83, 301-17 (2011).
- [68] V. Klepstin, A. Okunev, I. Schurov, D. Zubov, M.I. Katsnelson, *Phys. Rev. B* 92, 165407, 12pp (2015).
- [69] Luis Álvarez-Gaumé, Miguel Á. Vázquez-Mozo, *An Invitation to Quantum Field Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2012).
- [70] E. Mccan, V. Fal'ko, *Phys. Rev. Lett.* 96, 086805 (2006).
- [71] J. C. Slater, G. F. Koster, *Phys. Rev.* 94, 1498 (1954).
- [72] R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (Imperial College Press, London, 1998)
- [73] I. Zasada, A. Molenda, P. Maślanka, K Łuczak, *J. Phys.: Condens. Matter* 30 055501 (11pp), 2018
- [74] J. H. Warner, M.H. Ruemmeli, A. Bachmatiuk, and B.Buechner, *ACS Nano* 4, 1299 (2010).
- [75] R. Ribeiro, N. Peres, *Phys. Rev. B* 83, 235312, 6pp (2011).
- [76] G. Constantinescu, A. Kuc, T. Heine, *Phys. Rev. Lett.* 111, 036104 (2013).
- [77] Koshino M, Ando T *Phys. Rev. B* 75, 235333 (2007).
- [78] G. Giovannetti, P. K. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly, J. van den Brink, *Phys. Rev. B.* 76, 073103, 4pp (2007).
- [79] J. Sławińska, I. Zasada, Z. Klusek *Phys. Rev. B.* 81, 155433 9pp (2010).
- [80] T. Tudorovskiy, K. J. A. Reijnders, and M. I. Katsnelson, *Phys. Scr. T146*, 014010 (2012).
- [81] N. Gu, M. Rudner, and L. Levitov, *Phys. Rev. Lett.*107, 156603 (2011).
- [82] B. Van Duppen and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B*87, 205427 (2013).

- [83] V. Kleptsyn, A. Okunev, I. Schurov, D. Zubov, M.I. Katsnelson, Chiral tunneling through generic one-dimensional potential barriers in bilayer graphene, *Phys. Rev. B* 92 165407 (2015).
- [84] C. Park, *Phys. Rev. B* 92, 165422 (2015).
- [85] S.J. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil, S. Romani, L. Britnell, D.C. Elias, K.S. Novoselov, L.A. Ponomarenko, A.K. Geim, R. Gorbachev, *Nature Materials* 11, 764 (2012).
- [86] S. Kang, B. Fallahazad, K. Lee, H. Movva, K. Kim, C.M. Corbet, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. Colombo, L. F. Register, E. Tutuc, S. K. Banerjee, *IEEE Electron Device Lett.* 36, 405-407 (2015).
- [87] S. Kang, N. Prasad, H. C. P. Movva, A. Rai, K. Kim, X. Mou, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. F. Register, E. Tutuc, S. K. Banerjee, *Nano Lett.* 16, 4975-4981 (2016).
- [88] H. Rezania, M. Yarmohammadi, *Superlattices and Microstructures* 89, 15 (2016).
- [89] Tsuneya Ando, *Physica E: Low-dim. Sys. and Nanostr.* 58, 6 (2014).
- [90] A. Molenda, I. Zasada, P. Maślanka, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 107, March 2019, Pages 160-169, Volume 107, Pages 160-169 (2019).
- [91] S.J. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil, S. Romani, L. Britnell, D.C. Elias, K.S. Novoselov, L.A. Ponomarenko, A.K. Geim, R. Gorbachev, *Nature Materials* 11, 764 (2012).
- [92] S. Maiti, A. Panigrahi, R. Biswas, C. Sinha, *Phys. E: Low-dim. Sys. and Nanostr.* 99, 330-334 (2018).
- [93] C. Handschin, P. Makk, P. Rickhaus, Ming-Hao Liu, K. Watanabe, T. Taniguchi, Klaus Richter, and Christian Schonenberger, *Nano Lett.* 17, 328333, (2017).
- [94] W. Lu, W. Li, C. Xu and C. Ye, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 285102 (6pp) (2015).
- [95] D. Zambrano, L. Rosales, A. Latge, M. Pacheco, and P. A. Orellana, *Phys. Rev. B* 95, 035412 (2017).
- [96] R. Du, M.-H. Liu, J. Mohrmann, F. Wu, R. Krupke, H. von Löhneysen, K. Richter, and R. Danneau, *Phys. Rev. Lett.* 121, 127706 (2018).
- [97] P. Rickhaus, J. Wallbank, S. Slizovskiy, R. Pisoni, H. Overweg, Y. Lee, M. Eich, M.-H. Liu, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Ihn, K. Ensslin, *Nano Lett.* 18, 67256730 (2018).
- [98] M. Eich, R. Pisoni, A. Pally, H. Overweg, A. Kurzmann, Y. Lee, P. Rickhaus, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Ensslin, and Thomas Ihn, *Nano Lett.* 18, 50425048 (2018).
- [99] J. Velasco, J. Lee, D. Wong, S. Kahn, H.-Z. Tsai, J. Costello, T. Umeda, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Zettl, F. Wang, and M. F. Crommie, *Nano Lett.* 18, 51045110 (2018).
- [100] P. Makk, C. Handschin, E. Tóvári, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Richter, M.-H. Liu and C. Schönenberger, *Phys. Rev. B.* 98, 035413 (2018).
- [101] B. Xu, R. Li and H. Fu, *Chin. Phys. B* Vol. 26, No. 5 057303, (2017).