

# FIZIKA DVODIMENZIONALNIH MATERIALOV

POLONA BOŠTJANČIČ

Fakulteta za matematiko in fiziko  
Univerza v Ljubljani

Dvodimenzionalni materiali so kristalne trdnine, ki so v dveh dimenzijah poljubno razsežne in v tretji omejene na atomski skali. V prvem delu članka je orisana njihova teoretična in eksperimentalna zgodovina. V nadaljevanju sta podrobneje predstavljena dva primerka; grafen in plastoviti prehodno kovinski dihalogenidi. Obravnavana je njihova kristalna in elektronska struktura.

## PHYSICS OF TWO-DIMENSIONAL MATERIALS

Two-dimensional materials are crystalline solids which are arbitrarily large in two dimensions and confined on atomic scale in the third one. In the first part of the article their theoretical and experimental history is outlined. In the following two examples are presented in more detail; graphene and layered transition metal dichalcogenides. Their crystal and electronic structure is discussed.

### 1. Uvod

Dvodimenzionalni materiali so kristalne trdnine, ki jih sestavlja ena do nekaj plasti atomov. Material je v dveh dimenzijah poljubno razsežen in v tretji omejen na atomski skali. Omejenost v tretji dimenziji se izraža v edinstvenih kemijskih in fizikalnih lastnostih, ki se lahko močno razlikujejo od njihovih tridimenzionalnih ustreznikov. Kljub dolgi zgodovini teoretičnih in eksperimentalnih raziskav, je pravi razcvet na področju preučevanja in uporabe 2D materialov sledil po letu 2004 in odkritju grafena.

V sklopu tega članka bom obravnavala 2D materiale na splošno, njihovo teoretično napoved in eksperimentalno potrditev. Podrobneje bom predstavila najbolj znan dvodimenzionalen material – grafen, njegovo strukturo in elektronsko strukturo, in na kratko opisala še en pomemben primer tega razreda materialov, plastovite prehodno kovinske dihalogenide.

#### 1.1 Dvodimenzionalni materiali

V tridesetih letih prejšnjega stoletja sta Landau in Peierls napovedala, da so strogo dvodimenzionalni kristali termodinamično nestabilni in ne morejo obstajati. Za nizkodimenzionalne kristalne rešetke so prispevki termičnih nihanj divergentni. Ti prispevki vodijo do premikov atomov v kristalu, ki so primerljivi z razdaljami med atomi [1], [2]. Domnevni naj bi tako lahko 2D materiali obstajali le kot del tridimenzionalnih: kot vgrajeni med plasti drugih atomov, vzgojeni na vrhnji ploskvi kristala z ujemačo rešetko, ali v suspenziji [3], [4], [5]. Kljub temu se je izkazalo, da samostoječi dvodimenzionalni materiali obstajajo; njihov obstoj je bil potrjen z izolacijo grafena in ga podpira več soobstoječih teorij. Na 2D kristale tako lahko gledamo kot ujete v metastabilnem stanju, saj so pridobljeni iz stabilnih 3D materialov. Njihova majhnost in močne medatomske vezi v plasti preprečujejo, da bi prišlo do defektov, ki bi uničili kristalno ureditev in zagotavljajo obstojnost metastabilnega stanja. Dodatno je v 2D materialih eksperimentalno potrjeno 'mečkanje' v tretji dimenziji. To zvijanje zmanjša termična nihanja v kristalu in jim omogoča stabilnost [4].

Leta 2004 sta Andre Geim in Konstantin Novoselov z uporabo lepilnega traku iz večjega kosa grafita odstranila tanke plasti in dokazala, da so nekatere izmed majhnih lusk, pridobljenih na ta

način, sestavljene iz ene same plasti ogljikovih atomov. To je bil prvi primer nadzorovane izolacije in uspešne karakterizacije lastnosti samostoječega dvodimenzionalnega materiala – grafena [6]. Njuno odkritje je vodilo v t.i. “graphene boom”, razmah zanimanja za grafen in fiziko 2D materialov na splošno, saj se je grafen izkazal za resnično impresiven material. Je namreč najbolj trdna snov, ki jo poznamo, optično prozoren in izvrsten prevodnik toplote in električnega toka. Izolacija in karakterizacija lastnosti grafena je paru leta 2010 prinesla Nobelovo nagrado [4]. A to še zdaleč ni bil prvi poskus pridobivanja tovrstnih materialov. Leta 1924 je bila odkrita plastovita narava grafitu, čemur je leta 1947 sledil prvi teoretični model dvodimenzionalnega grafena (ene plasti grafitu), ki ga je oblikoval P. R. Wallace [7]. Vendar je bil njegov izračun pasovne strukture le izhodišče za razumevanje elektronske strukture grafitu, ne pa obravnava grafena kot samostoječega materiala [5], [8]. V šestdesetih letih prejšnjega stoletja so potekali poskusi, v katerih so grafit izpostavljali močnim kislinam in tako dobili tanke luske grafenovega oksida, prav tako je več skupin poskušalo iz grafitu ločiti eno samo plast z metodami mikromehaničnega luščenja, oziroma uporabo lepilnega traku, a pred 2004 nobeni skupini ni uspelo potrditi, da je res uspela izolirati eno samo plast atomov. Za uspeh Geima in Novoselovega je bil ključen substrat  $\text{SiO}_2$  točno določene debeline, na katerega sta odlagala pridobljene vzorce, ki jima je dovolil, da sta luske sicer prozornega grafena lahko videla z optičnim mikroskopom [4], [5].

## 2. Grafen

Ogljik je šesti element periodnega sistema z elektronsko konfiguracijo  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ . Zaradi tvorbe hibridiziranih  $sp$  orbital je tetravalenten. Najpogostejša oblika ogljika je grafit, ki ga sestavljajo plasti s kovinskim in kovalentnim značajem. Trije elektroni tvorijo kovalentne  $\sigma$  vezi, ki nastanejo s prekrivanjem  $sp^2$  hibridiziranih orbital, dolžine  $1,42 \text{ \AA}$  z ravninsko konfiguracijo in medsebojnim kotom  $120^\circ$ , elektron v četrti  $p$  nehibridizirani orbitali tvori kovinsko  $\pi$  vez. Posamezne plasti v grafitu so povezane z van der Waalsovimi interakcijami z ravnovesno razdaljo  $3,35 \text{ \AA}$ , ki so precej šibkejšje od vezi med ogljikovimi atomi v plasti. Minimalna energija ustreza Bernalovemu skladu AB, v katerem so B plasti zavrtene glede na prejšnje za  $60^\circ$  [3].

Grafen je dvodimenzionalni alotrop ogljika in predstavlja eno izolirano plast grafitu. Poleg 2D in 3D so poznane tudi 0D in 1D oblike ogljika, fulereni in nanocevke, ki so pravzaprav grafen zavrt v sferično obliko ali zvit v valj. Pod dvodimenzionalne materiale se ne uvršča le enoplastni grafen, ampak tudi oblike, v katerih je vezanih več plasti. Ločimo tri različne tipe 2D kristalov: eno-, dvo- in več- (3 do  $< 10$ ) plastni grafen. Elektronska struktura se s povečevanjem števila plasti hitro razvija in preide v tridimenzionalno limito grafitu že pri vzorcih debelejših od 10 plasti. Le eno- in dvoplastni grafen imata preprosto elektronsko strukturo in sta (dvoplastni le v približku) brezrežna polprevodnika z enim samim tipom elektronov in vrzeli [4].

### 2.1 Elektronska struktura enoplastnega grafena

Kristalna mreža grafena je oblike satovja. Satovje ni Bravaisova mreža, zato ga opišemo z dvema trikotnima Bravaisovima mrežama, A in B. Mrežna vektorja, s katerima opišemo posamezno trikotno Bravaisovo mrežo, sta

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (1)$$

kjer  $a \approx 1,42 \text{ \AA}$  označuje razdaljo med sosednjima atomoma posamezne mreže. Kristalna mreža in mrežna vektorja sta prikazana na sliki 1a.

Okolico vsakega atoma na mreži sestavljajo trije atomi druge mreže. Osnovna celica vsebuje dva atoma, vsak od njiju pripada eni mreži. Vektorji, ki povezujejo atom z najbližjimi sosedi so

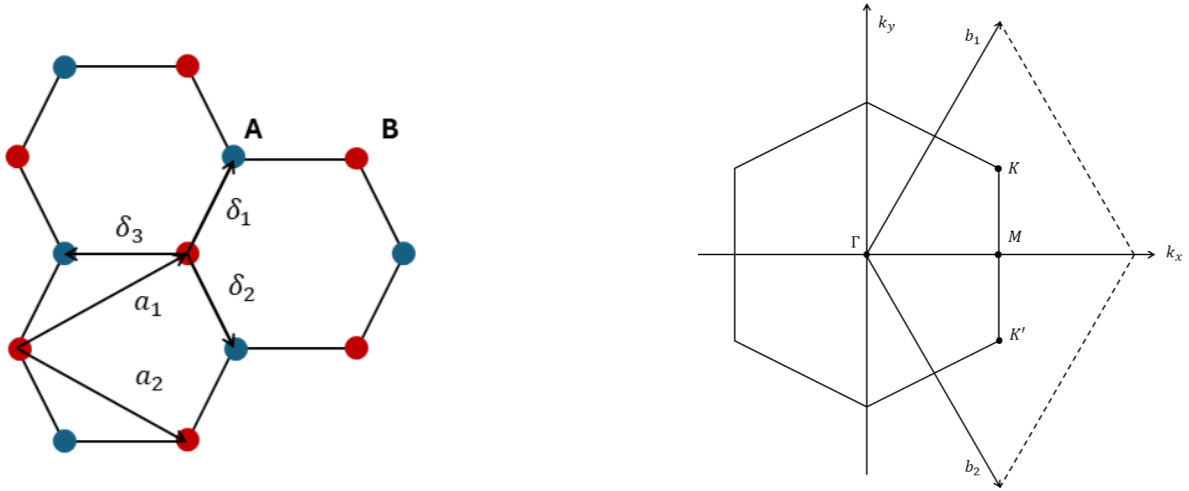
$$\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \boldsymbol{\delta}_3 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad (2)$$

in so prikazani na sliki 1a. Recipročna mreža trikotne Bravaisove mreže je prav tako trikotna. Mrežna vektorja recipročne mreže sta:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (3)$$

Na sliki 1b je prikazana heksagonalna Brillouinova cona grafena, z označenimi posebnimi točkami z visoko stopnjo simetrije,  $\mathbf{K}$ ,  $\mathbf{K}'$  in  $\mathbf{M}$

$$\mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3a}(1, \frac{1}{\sqrt{3}}) \quad \mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a}(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}) \quad \mathbf{M} = \frac{2\pi}{3a}(1, 0). \quad (4)$$



(a) Satovje, mreža grafena, z označenimi z mrežnimi vektorji in vektorji do najbližjih sosedov. Podmreži sta označeni z modro (A) in rdečo (B).

(b) Recipročni mrežni vektorji in Brillouinova cona kristalne mreže grafena z označenimi posebnimi točkami.

Slika 1. Mreža grafena in Brillouinova cona.

Za izračun elektronske strukture grafena se poslužimo modela tesne vezi [3], [9], [10], [11]. Elektronska konfiguracija ogljika v osnovnem stanju je  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Orbitale  $1s$  so močno lokalizirane in ne prispevajo k pasovni strukturi. Preostale orbitale tvorijo hibridizirane orbitale  $sp^2$  ( $\sigma$ ), ki tvorijo zasedene in prazne pasove z veliko režo, orbitale  $p_z$  ( $\pi$ ) pa tvorijo le en pas, ki nima energijske reže, ampak se pri točki z visoko stopnjo simetrije  $\mathbf{K}$  Brillouinove cone (in simetrično pri  $\mathbf{K}'$ ) križa sam s seboj. Pri njej se v nedopiranem grafenu nahaja Fermijeva energija, ki ločuje do vrha napolnjen valenčni pas ter prazen prevodni pas, med katerima ni energijske reže.

V opisu z metodo tesne vezi je upoštevan samo prispevek orbital  $p_z$  blizu Fermijeve energije (na sliki 2). Osnovno celico sestavljata dva atoma, en iz podmreže A in en iz podmreže B. Osnova za elektronska stanja sta dve orbitali  $p_z$  v osnovni celici, ena na atom. Grafen obravnavamo v približku najbližjih sosedov, upoštevamo le člene, ki opisujejo preskakovanje elektronov med sosednjimi atomi, torej med eno in drugo podmrežo. V tem primeru je Hamiltonian enak

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle} (\hat{a}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_j^\dagger \hat{a}_i), \quad (5)$$

kjer  $i(j)$  označuje mesta na podmreži A(B), parameter  $t$  opisuje preskakovanje med najbližjimi sosedi, fermionski operator  $\hat{a}_i^\dagger$  ( $\hat{a}_i$ ) pa ustvari (izniči) elektron na mestu  $\mathbf{r}_i$  na A in enako za  $\hat{b}_j^\dagger$  ( $\hat{b}_j$ ) na B. Vsota po najbližjih sosedih se prepíše v

$$\sum_{\langle ij \rangle} (\hat{a}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_j^\dagger \hat{a}_i) = \sum_{i \in A} \sum_{\boldsymbol{\delta}} (\hat{a}_i^\dagger \hat{b}_{i+\boldsymbol{\delta}} + \hat{b}_{i+\boldsymbol{\delta}}^\dagger \hat{a}_i), \quad (6)$$

kjer vsoto po  $\delta$  izračunamo po vektorjih med posameznimi atomi in njihovimi najbližjimi sosedi  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  in  $\delta_3$  in operator  $\hat{b}_{i+\delta}^\dagger$  ( $\hat{b}_{i+\delta}$ ) ustvari (izniči) fermion na mestu  $\mathbf{r}_i + \delta$ . Uporabimo nastavek ravnih valov

$$\hat{a}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger, \quad (7)$$

kjer je  $N/2$  število mest na podmreži A. Za  $\hat{b}_{i+\delta}^\dagger$  uporabimo podoben nastavek.

Hamiltonian preoblikujemo v matrično obliko

$$\hat{H}(\mathbf{k}) = - \begin{pmatrix} 0 & tS(\mathbf{k}) \\ tS^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

kjer je

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} = 2 \exp\left(\frac{ik_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a \sqrt{3}}{2}\right) + \exp(-ik_x a), \quad (9)$$

kjer je  $a$  mrežna razdalja.

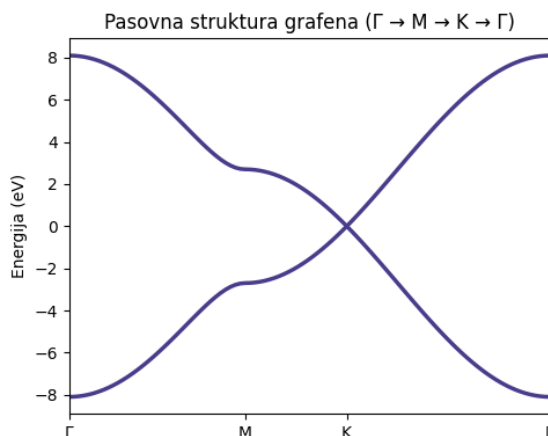
Energijski spekter določata lastni vrednosti dobljenega Hamiltoniana

$$E(\mathbf{k}) = \pm t|S(\mathbf{k})| = \pm t\sqrt{3 + f(\mathbf{k})}, \quad (10)$$

kjer je

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right). \quad (11)$$

Pasovna struktura izračunana z metodo tesne vezi je prikazana na sliki 2.



**Slika 2.** Pasovna struktura grafena izračunana z metodo tesne vezi v približku najbližjih sosedov (ob upoštevanju le členov, ki opisujejo preskakovanje elektronov med sosednjimi atomi), za vrednost parametra  $t = 2,7$  eV.

Velja  $S(\mathbf{K}) = S(\mathbf{K}') = 0$ , zato se pasova na teh mestih sekata. Z razvojem okoli točk  $\mathbf{K}$  in  $\mathbf{K}'$  in eliminacijo konstantnega faktorja dobimo Hamiltonian v bližini teh dveh točk

$$\hat{H}_{\mathbf{K}}(\mathbf{q}) \approx \frac{3at}{2} \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

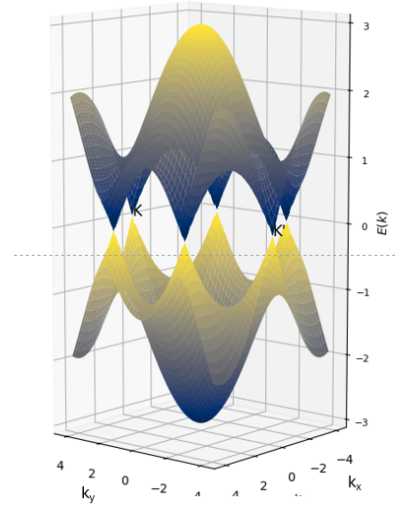
kjer je  $\mathbf{q} = (q_x, q_y) = \mathbf{k} - \mathbf{K}$  oddaljenost od točke  $\mathbf{K}$  in velja  $\hat{H}_{\mathbf{K}'}(\mathbf{q}) = [\hat{H}_{\mathbf{K}}(\mathbf{q}')]^T$  s  $\mathbf{q}' = \mathbf{k} - \mathbf{K}'$ . Točki  $\mathbf{K}$  in  $-\mathbf{K}'$  sta ekvivalentni, saj se razlikujeta za vektor recipročne mreže  $\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$ , kar je vidno na sliki 3.

Faktor pred matriko v enačbi (12) lahko interpretiramo kot  $\hbar v$ , kjer je  $v$  Fermijeva hitrost elektronov. Fermijeva hitrost je grupna hitrost elektronov v bližini Fermijeve energije, ki se nahaja pri stožčastih točkah, definirana kot  $v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial q}$  [12] in je v grafenu enaka

$$v = \frac{3at}{2\hbar} \approx \frac{c}{300} \approx 10^6 \text{ m/s}, \quad (13)$$

kjer je  $c$  hitrost svetlobe v vakuumu [3].

Obstoj stožčastih Diracovih točk je posledica dveh diskretnih simetrij v grafenu: inverzije prostora in obrata časa, in ni odvisen od predpostavk, ki so bile narejene pri izpeljavi. Inverzija prostora je v 2D enakovredna rotaciji za  $180^\circ$  ( $C_2$ ). Če naredimo inverzijo na mreži grafena, se njena oblika ne spremeni, le podmreža A preslika v podmrežo B in obratno. Obrat časa je ob neupoštevanju spina enak kompleksni konjugaciji. S kombinacijo obeh preslikav in zahtevo, da je Hamiltonian za grafen nanju invarianten, pridemo do pogojev, ki so ključni za obstoj Diracovih točk. Če porušimo simetrijo npr. z odlaganjem grafena na substrat s kristalno mrežo, ki je neinvariantna na inverzijo, pride do porušitve simetrije in odpiranja energijske reže na mestu zdaj neobstoječe Diracove točke [13].



**Slika 3.** Spekter energije elektronov v grafenu v približku najbližjih sosedov, s K in K' sta označeni Diracovi toči.

## 2.2 Nosilci naboja v grafenu

Giblјivost nosilcev naboja v grafenu  $\eta$  je zelo visoka in lahko preseže  $15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (v siliciju je giblјivost  $\leq 1400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [14]) ter šibko odvisna od temperature. V primerjavi z marsikaterimi drugimi polprevodniki, ta ostane visoka tudi v električno in kemično dopiranih vzorcih, kar na submikronskih skalah vidimo kot balističen transport, torej velja, da je transport nosilcev naboja praktično neoviran in je njihova povprečna prosta pot večja od karakterističnih dolžin v napravah npr. dolžina kanala v tranzistorju [4], [15].

V grafenu z razvojem enačbe (8) okrog točk  $\mathbf{K}$  in  $\mathbf{K}'$  pridemo do Hamiltoniana, ki ustreza Diracovi relativistični valovni enačbi. Elektroni in vrzeli se v tem režimu efektivno obnašajo kot relativistični kvazidelci, brezmasni Diracovi fermioni, delci brez mase s spinom  $\frac{1}{2}$ , ki so različni od svojih antidelcev. Te kvazidelce lahko interpretiramo kot elektrone, ki so izgubili svojo mirovno maso  $m_0$  ali kot nevtrine, ki so pridobili naboj  $e_0$ .

Nosilce naboja v bližini Diracove točke, pri kateri se nahaja Fermijeva energija opišemo tako, da efektivni Hamiltonian v bližini točk  $\mathbf{K}$  in  $\mathbf{K}'$ , enačba (12), z uporabo Paulijevih matrik prepisemo v obliko

$$\hat{H}_K(\mathbf{q}) = \hbar v(q_x \sigma_x + q_y \sigma_y), \quad (14)$$

kjer sta

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

Paulijevi matriki in  $q_x$  in  $q_y$  komponenti vektorja  $\mathbf{q}$ , oziroma

$$\hat{H}_K(\mathbf{q}) = \hbar v \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q}, \quad (16)$$

kjer  $\boldsymbol{\sigma}$  označuje vektor Paulijevih matrik [16].

Diracova enačba v dveh dimenzijah je

$$\hat{H}(\mathbf{q}) = \hbar c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q} + mc^2 \sigma_z, \quad (17)$$

kjer je  $c$  svetlobna hitrost. Enačba (16) je analog te enačbe za brezmasne fermione z efektivno svetlobno hitrostjo  $v \approx c/300 \approx 10^6$  m/s [3], [16].

V enačbi (16)  $\sigma$  za nosilce naboja v grafenu ne opisuje spina, kot bi ga za 'običajne' Diracove fermione, ampak Diracov 'spinor' podaja razporeditev elektronov na pod mrežah A in B. To prostostno stopnjo imenujemo psevdospin, kjer 'gor' oziroma 'dol' pomeni, da se delec nahaja na pod mreži A oziroma B. Poleg psevdospina lahko nosilcem naboja pripišemo pripadnost posamezni točki v Brillouinovi coni ( $\mathbf{K}$  ali  $\mathbf{K}'$ ) (izospin).

Elektrone in vrzeli v grafenu opišemo z linearnimi kombinacijami stanj iz pod mrež A in B. Enačbo (16) diagonaliziramo z unitarno transformacijo

$$\hat{U}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + i\mathbf{m}_{\mathbf{k}}\sigma), \quad (18)$$

kjer je  $\mathbf{m}_{\mathbf{k}} = (\cos\phi_{\mathbf{k}}, -\sin\phi_{\mathbf{k}})$  in  $\phi_{\mathbf{k}}$  polarni kot  $\mathbf{k}$ . Lastni funkciji

$$\psi_{e,v}^{(K)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \exp(-i\phi_{\mathbf{k}}/2) \\ \pm \exp(i\phi_{\mathbf{k}}/2) \end{pmatrix} \quad (19)$$

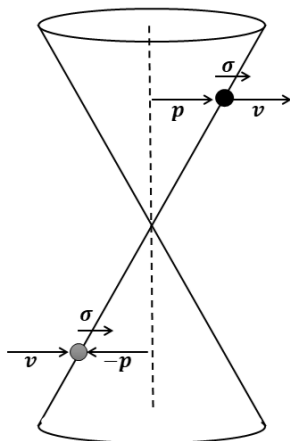
opisujeta stanja elektronov (e) in vrzeli (v) z linearno disperzijo energije

$$E_{e,v} = \pm \hbar v k. \quad (20)$$

Stanja v bližini Fermijeve energije so sestavljena iz stanj iz ene in druge pod mreže. Zato je za opis stanj delcev potrebna dvokomponentna valovna funkcija, kjer vsaka izmed komponent opiše prispevek ene ali druge pod mreže. Ta valovna funkcija je podobna spinorju, a tu namesto spina nastopa psevdospin, ki opiše pripadnost delca eni ali drugi pod mreži [4], [17].

Za ovojno funkcijo elektronskih (vrzelnih) stanj velja

$$\frac{\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}}{k} \psi_{e,v} = \pm \psi_{e,v}, \quad (21)$$



**Slika 4.** Shematični prikaz določene sučnosti stanj elektronov in vrzeli v grafenu.

torej sta smeri psevdospina za elektrone oziroma vrzeli povezani s smerjo gibanja in sta paralelni oziroma antiparalelni nanjo, kot vidno na sliki 4. Stanja imajo določeno sučnost, kar je pričakovano za brezmasne Diracove fermione. Ta lastnost nosilcev naboja je ključnega pomena pri relativističnih efekih v grafenu [3], [4].

Zaradi svojih edinstvenih lastnosti je grafen uporaben material, ne le v fiziki kondenzirane snovi, ampak tudi za demonstracijo številnih pojavov iz drugih področij. Nosilci naboja v grafenu se obnašajo kot brezmasni Diracovi fermioni z linearno disperzijo. Za doseg tega ultrarelativističnega režima so v fiziki delcev potrebne zelo visoke energije, ki so veliko višje od mirovne mase delcev, v grafenu pa je to običajno stanje. Nosilci naboja se gibljejo s Fermijevo hitrostjo, ki nastopa kot efektivna svetlobna hitrost v Diracovi enačbi in je 300 krat manjša od svetlobne hitrosti v vakuumu. Zaradi posebnih lastnosti nosilcev naboja je v grafenu možno ponazoriti nekatere kvantne relativistične pojave, ki so sicer težko dosegljivi. Eden izmed njih, ki je bil tudi eksperimentalno ponazorjen, je Kleinovo tuneliranje [4], [18].

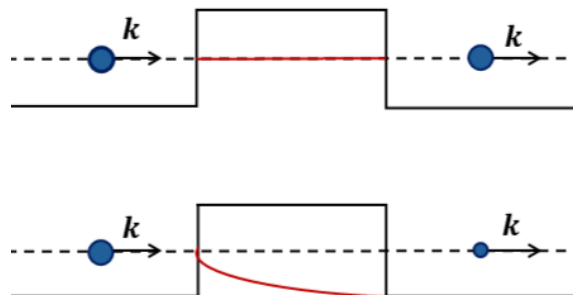
V običajnih polprevodnikih se v primeru, da je potencialna bariera manjša od energijske reže med stanji elektronov in vrzeli, verjetnost za njeno prehajanje eksponentno manjša z njeno debelino in višino. V grafenu, kjer vlada ultrarelativistični režim, temu ni tako. Razlika med materialoma je shematično ponazorjena na sliki 5. Kleinov paradoks opisuje kontraintuitiven proces,

pri katerem elektron začne prodirati skozi potencialno oviro, če je ta višja od dvakratnika njegove mirovne energije  $mc^2$ . Prepustnost se večja z višino ovire in se pri zelo visokih ovirah bliža popolni prosojnosti, kar je v nasprotju s pričakovanim pri 'običajnem' nerelativističnem tuneliranju.

Ta relativistični učinek je mogoče pripisati dejstvu, da je potencial, ki odbija elektrone, za pozitrone privlačen in so v potencialni oviri posledično prisotna pozitronska stanja, ki se energijsko ujema s kontinuumom elektronskih stanj zunaj ovire. Ujemanje valovnih funkcij za elektrone in positrone prek ovire vodi v visoko verjetnost za tuneliranje, ki jo opisuje Kleinov paradoks.

Glavna lastnost, ki omogoča ta učinek, je, da so stanja pri pozitivnih in negativnih energijah (elektroni in pozitroni) v kvantni elektrodinamiki tesno povezana, opisana z različnima komponentama iste valovne funkcije.

V kristalih so običajno elektroni in vrzeli opisani z ločenima Schrödingerjevima enačbama. V grafenu so stanja vrzeli in elektronov povezana in izhajajo iz iste valovne enačbe. Simetrija med stanji je posledica kristalne simetrije, zaradi katere je za njihov opis potrebna dvokomponentna valovna funkcija, ki definira prispevek podrež A in B. Ker kvazidelci v grafenu natančno posnemajo Diracove fermione v kvantni elektrodinamiki, je v njem mogoče ponazoriti Kleinovo tuneliranje [17], [18], [19].



**Slika 5.** Kleinovo tuneliranje v grafenu in polprevodniku. Amplituda valovne funkcije za elektron se v grafenu ne spremeni, v običajnem polprevodniku pa eksponentno upade. Velikost krogle ponazarja amplitudo vpadne in prepuščene valovne funkcije.

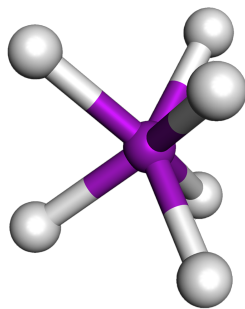
### 3. Plastoviti prehodno kovinski dihalkogenidi

Prehodno kovinski dihalkogenidi so polprevodniki tipa  $MX_2$ , kjer je M atom prevodne kovine in X atom halkogenida. So tip plastovitih dvodimenzionalnih materialov, kar kot pri grafenu omogoča enostavno pridobivanje z luščenjem. V nasprotju z grafenom imajo v elektronski strukturi energijsko režo, kar bi se lahko s pridom izkoriščalo v številnih napravah. Prehodno kovinski dihalkogenidi so raztegljivi, njihove elektronske in optične lastnosti so močno odvisne od raztezka, prav tako so v enoplastni obliki piezoelektrični. Te lastnosti jih delajo zelo zanimive za t.i. inženiring prek raztezka, spreminjanje njihovih elektronskih in optičnih lastnosti z uporabo raztezka in napetosti, in odpirajo vrata za številne potencialne aplikacije [20], [21], [22].

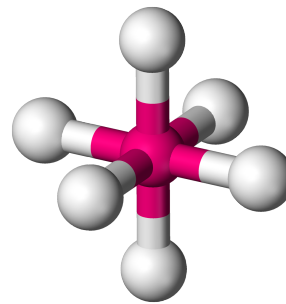
Prehodno kovinske dihalkogenide sestavljajo elementi prehodnih kovin različnih skupin periodnega sistema (IV, V, VI, VII, IX in X), kot so npr. Nb, Mo, Ta, W in drugi, in elementi 6. skupine, halkogeni, to so S, Se in Te. Obstajajo v različnih strukturnih fazah, ki so posledica različne ureditve atomov halkogenov okoli centralnega atoma prehodne kovine. Najpogostejši sta dve razporeditvi, prikazani na slikah 6a, 6b: trigonalna prizmatična, ki se označuje z 2H, in oktaedrična, označevanje z 1T, ki so lahko razumljene tudi kot različno skladanje ravnin posameznih atomov.

Eno plast kristala sestavljajo tri ravnine atomov, notranja ravnina M atomov, razporejenih na trikotni mreži, se nahaja med dvema ravninama atomov elementa X. Faza 2H ustreza skladu ABA, torej se atomi halkogenov nahajajo en nad drugim, in faza 1T ustreza ABC skladu, kjer je druga plast halkogenov zavrtena glede na prvo.

Za določeno kombinacijo prehodne kovine in halkogena je termodinamično stabilna faza 2H ali 1T, druga pa je običajno dosegljiva kot metastabilna faza [21], [22].



(a) Trigonalna prizmatična molekulska geometrija, ki ustreza 2H fazi prehodno kovinskih dihalkogenidov. Vir slike: [23].



(b) Oktaedrična molekulska geometrija, ki ustreza 1T fazi prehodno kovinskih dihalkogenidov. Vir slike: [24].

**Slika 6.** Tipa molekulskih geometrij v prehodno kovinskih dihalkogenidih.

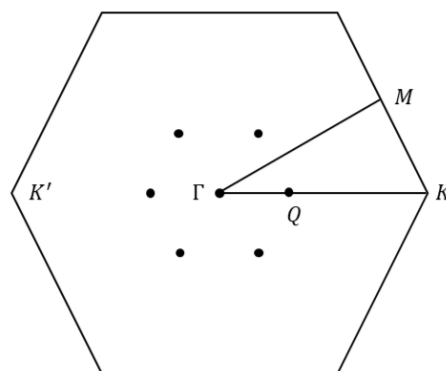
### 3.1 Elektronska struktura prehodno kovinskih dihalkogenidov

Podrobneje bom predstavila elektronsko strukturo za fazo 2H, ki predstavlja termodinamično stabilno fazo za spojine prehodnih kovin VI skupine, molibdena Mo ali volframa W, z žveplom S ali selenom Se. V tej fazi so atomi halkogenov (X) okoli centralnega atoma kovine (M) razporejeni v ogliščih trigonalne prizme, kjer je  $b = \sqrt{7/12}a$  razdalja med atomoma M in X in  $u = a/2$  razdalja med ravninami posameznih atomov. Mrežno razdaljo med atomi M-M in X-X označimo z  $a$  [22].

V primerjavi z grafenom, kjer je za izpeljavo elektronske strukture dovolj upoštevati le eno orbitalo na atom, je za prehodno kovinske dihalkogenide orbitalni prispevek bogatejši. Valenčni in prevodni pasovi so rezultat hibridizacije orbital  $d$  atomov prehodne kovine M in orbital  $p$  atomov halkogenov X. Prispevek k pasovom v večini predstavlja pet orbital  $4d$  kovine M in šest orbital  $3p$  halkogena (tri za vsako plast). Spojine  $MX_2$  imajo heksagonalno Brillouinovo cono s posebnimi točkami z visoko stopnjo simetrije [22]

$$\Gamma = (0, 0) \quad \mathbf{M} = \frac{4\pi}{3}(0, \frac{\sqrt{3}}{2}) \quad \mathbf{K} = \frac{4\pi}{3}(1, 0). \quad (22)$$

Za prehodno kovinske dihalkogenide je značilna izrazita sprememba elektronske strukture pri prehodu iz mnogoplastnih vzorcev na nekaj- in enoplastne. Za vse enoplastne vzorce velja, da so polprevodniki z direktno režo (velikosti  $\approx 1,9$  eV), za katere se minimum prevodnega in maksimum valenčnega pasu nahajata pri istem  $\mathbf{k}$ , za prehod iz valenčnega v prevodni pas (in obratno) je potrebna le sprememba energije. Energijska reža leži pri neenakovrednih točkah  $\mathbf{K}$  in  $\mathbf{K}'$  Brillouinove cone. Zaradi neenakovrednosti točk je v plastovitih prehodno kovinskih dihalkogenidih prisotna dodatna prostostna stopnja, ki označuje pripadnost nosilca naboja eni ali drugi točki. Večplastni vzorci so polprevodniki z indirektno režo (velikosti  $\approx 1,3$  eV), minimum prevodnega pasu in maksimum valenčnega pasu se nahajata pri različnih  $\mathbf{k}$ , torej je za prehod med pasovoma poleg spremembe energije potrebna tudi sprememba gibalne količine ( $\mathbf{k}$ ) elektrona. Maksimum valenčnega pasu se nahaja pri točki  $\Gamma$  Brillouinove cone. Rob prevodnega pasu za večplastne vzorce se nahaja pri točki  $\mathbf{Q}$ , ki leži na polovici daljice med točkama  $\Gamma$  in  $\mathbf{K}$  in ni točka z visoko sto-



**Slika 7.** Brillouinova cona  $MX_2$  z označenimi posebnimi točkami.

pnjo simetrije, zato se položaj minimuma prevodnega pasu spreminja za vzorce z različnim številom plasti [21], [22].

Ker so atomi v prehodno kovinskih halkogenidih težji kot npr. atomi ogljika v grafenu, sklopitev spin-tir predstavlja pomemben prispevek k njihovi pasovni strukturi, saj je ta, kot relativističen pojav, za težje atome močnejša. Posledica sklopitve spin-tir je znaten razcep valenčnega pasu v točkah  $\mathbf{K}$  in  $\mathbf{K}'$ . Razcep prevodnega pasu pri minimumu v  $\mathbf{K}$  in sekundarnemu minimumu v  $\mathbf{Q}$  je dosti manjši. Zaradi teže elementov se torej izkaže, da je razcep valenčnega pasu za spojine tipa  $\text{MoX}_2$  manjši kot za  $\text{WX}_2$  [21], [22].

Model tesne vezi za enoplastne prehodno kovinske dihalkogenide [22] se razlikuje od modela za grafen, saj mora vključevati prispevek številnih orbital, tako nad kot pod energijsko režo. Elektronsko strukturo lahko opišemo s Slater-Kosterjevim modelom tesne vezi, ki vključuje 11 pasov. Ti pasovi ustrezajo petim orbitalam  $d$  atoma kovine M in šestim orbitalam  $p$  dveh atomov halkogenov X. Baza je enaka

$$(p_x^t, p_y^t, p_z^t, d_{3z^2-r^2}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, p_x^b, p_y^b, p_z^b), \quad (23)$$

kjer  $t$  označuje zgornjo plast atomov X,  $b$  pa spodnjo. Hilbertov prostor za ta model je velik, a ga je mogoče poenostaviti. Z izvedbo unitarne transformacije, ki transformira orbitale  $p$  zgornje in spodnje plasti atomov X v njihove simetrične in antisimetrične kombinacije glede na os  $z$ , lahko ločimo model z 11 pasovi na dva bloka: blok šestih pasov z liho simetrijo glede na inverzijo  $z \rightarrow -z$  in blok petih pasov s sodo simetrijo. Za nizke energije, pri katerih so vse vzbuditve vezane na prvi blok, lahko pasove pod in nad energijsko režo, ki ustrezajo modelu, opišemo z reduciranim Hilbertovim prostorom

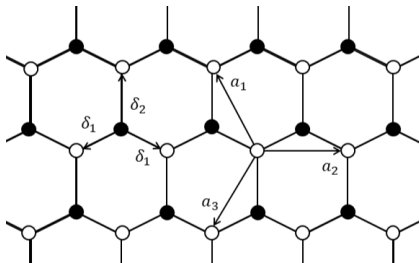
$$\psi = (d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, p_x^A, p_y^S, p_z^A), \quad (24)$$

kjer se  $S$  in  $A$  nanašata na simetrične in antisimetrične kombinacije orbital  $p$  atomov halkogenov,  $p_i^S = 1/\sqrt{2}(p_i^t + p_i^b)$  in  $p_i^A = 1/\sqrt{2}(p_i^t - p_i^b)$ , kjer je  $i = x, y, z$  in  $t(b)$  označuje zgornjo (spodnjo) plast.

Hamiltonian, definiran v bazi (23), ki vključuje lokalno sklopitev spin-tir, se v  $\mathbf{k}$  prostoru izraža kot

$$\hat{H} = \sum_{i,\mu\nu} \epsilon_{\mu,\nu} \hat{c}_{i,\mu}^\dagger \hat{c}_{i,\nu} + \sum_{ij,\mu\nu} [t_{ij,\mu\nu} \hat{c}_{i,\mu}^\dagger \hat{c}_{j,\nu} + c.c.], \quad (25)$$

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_M + 2 \sum_{i=1,2,3} t_i^{MM} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) & \sum_{i=1,2,3} t_i^{MX} e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_i} \\ \sum_{i=1,2,3} t_i^{MX} e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_i} & \epsilon_X + 2 \sum_{i=1,2,3} t_i^{XX} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) \end{pmatrix}, \quad (26)$$



**Slika 8.** Mrežna struktura enoplastnega  $\text{MX}_2$ . Črni (beli) krogi označujejo atome M (X). Prikazani so vektorji med najbližjimi sosedi ( $\boldsymbol{\delta}_i$ ) in naslednjimi najbližjimi sosedi ( $\mathbf{a}_i$ ).

interakcije zviša, preostale pa se degeneracije [25], [26], [27].

kjer so  $\boldsymbol{\delta}_i$  vektorji do najbližjih sosedov (M-X) in  $\mathbf{a}_i$  vektorji do naslednjih najbližjih sosedov (M-M in X-X), ki so prikazani na sliki 8 v kristalni mreži  $\text{MX}_2$ . Parameter  $t$  opisuje preskakovanje med orbitalami in atomi. Uvedena sta bila tudi parametra  $\epsilon_M$  in  $\epsilon_X$ , ki vsebujeta spin-tir sklopitev, vertikalno preskakovanje med ravninami atomov in kristalna polja. Kristalna polja opisujejo elektrostatsko interakcijo med orbitalami atomov v spojnini. Elektronske lastnosti prehodno kovinskih dihalkogenidov narekujejo orbitale  $d$  centralnega atoma prehodne kovine. Zaradi interakcije med elektroni v orbitalah  $d$  centralnega atoma prehodne kovine in ligandi pride do razcepa energijskih nivojev orbital  $d$  na stanja z višjo in nižjo energijo. Glede na geometrijo spojine se določene orbitale iztegnejo proti ligandu in se njihova energija zaradi Coulombske

usmerijo stran od liganda, zaradi česar pride do delne izgube

#### 4. Zaključek

V članku so predstavljene osnove fizike dvodimenzionalnih kristalnih struktur na primeru grafena in prehodno kovinskih dihalogenidov. Leta 2004 je bil izoliran prvi samostojec dvodimenzionalni material – grafen. Ta je eden izmed alotropov ogljika, ki ga je mogoče pridobiti iz njegove 3D oblike, grafita. Njegova energijska disperzija, ki je bila izpeljana v modelu tesne vezi v približku najbližjih sosedov, ima v bližini točk z visoko stopnjo simetrije obliko stožcev, ki se stikata v Diracovi točki. Nosilci naboja v grafenu se obnašajo kot relativistični kvazidelci, brezmasni Diracovi fermioni z linearno disperzijo energije. Zaradi simetrije kristalne mreže v grafenu se lahko nosilec naboja pripiše psevdospin, količino, ki opisuje pripadnost eni ali drugi podmreži. V grafenu je zaradi posebnih lastnosti nosilcev naboja mogoče ponazoriti kvantno elektrodinamske pojave, kot je Kleinov paradoks. Plastoviti prehodno kovinski dihalogenidi so še en pomemben primer 2D materialov, ki se pojavljajo v dveh različnih strukturnih fazah in odpirajo vrata za številne potencialne aplikacije. Pri spremembi števila plasti se spreminjajo iz polprevodnikov z direktno režo v polprevodnike z indirektno. Pri opisu elektronske strukture z metodo tesne vezi je potrebno upoštevati sklopitev spin-tir in kristalna polja.

Izkaže se, da omejenost snovi v tretji dimenziji odpira vrata v svet unikatnih fizikalnih pojavov. Edinstvene lastnosti dvodimenzionalnih materialov jih delajo zanimive za prihodnje raziskave in odkrivanje novih pojavov. Njihove elektronske, mehanične in kemijske značilnosti omogočajo uporabo le teh in obljublajo številne potencialne aplikacije na številnih področjih, v elektroniki, optoelektroniki, kemiji, biologiji... Tako grafen kot prehodno kovinski dihalogenidi so uporabni v fotovoltaiki in bodo uporabljeni za različne namene v sončnih celicah nove generacije. Eno izmed najbolj razširjenih področij uporabe grafenovega prahu so baterije, saj veliko razmerje med površino in maso ter dobra prevodnost lahko izboljšata učinkovitost baterij. Eno izmed najbolj perspektivnih področij uporabe 2D materialov so različni senzorji. Grafen se že uporablja v senzorjih za merjenje tlaka in zaznavanje plinov in kemikalij v okolju, predmet raziskav pa so še številne druge možnosti, od nadzora krvnega sladkorja do zaznave virusov [4], [28], [29], [30].

#### LITERATURA

- [1] L. D. Landau, *Zur Theorie der Phasenumwandlungen II*, Phys. Z. Sowjetunion **11** (1937), 26–35.
- [2] R. E. Peierls, *Bemerkungen über Umwandlungstemperaturen*, Helv. Phys. Acta **7** (1934), 81–3.
- [3] M.I. Katsnelson in A. Fasolino, *Graphene: Basic Properties, 2D Materials: Properties and Devices*, Cambridge University Press, 2017, 7–24.
- [4] A. K. Geim in K. S. Novoselov, *The Rise of Graphene*, Nature Mater **6** (2007), 183–191.
- [5] A. K. Geim, *Graphene Prehistory*, Physica Scripta **T146** (2012), 14003.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva in A. A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science **306** (2004), 666–669.
- [7] P. R. Wallace, *The band theory of graphite*, Phys. Rev. **71** (1947), 622–634.
- [8] The Royal Swedish Academy of Sciences, *Graphene: Nobel Prize in Physics 2010 – Advanced Information*, 2010, <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-physicsprize2010.pdf>, Dostop: 3.3.2025.
- [9] F. Utermohlen, *Tight-Binding Model for Graphene*, 2018, [https://cpb-us-w2.wpmucdn.com/u.osu.edu/dist/3/67057/files/2018/09/graphene\\_tight-binding\\_model-1ny95f1.pdf](https://cpb-us-w2.wpmucdn.com/u.osu.edu/dist/3/67057/files/2018/09/graphene_tight-binding_model-1ny95f1.pdf), Dostop: 3.3.2025.
- [10] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov in A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys **81** (2009), 109–162.
- [11] N. W. Ashcroft in N.D. Mermin, *Solid state physics*, Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [12] V. Ariel in A. Natan, *Electron Effective Mass in Graphene*, arXiv preprint (2012), <https://arxiv.org/abs/1206.6100>.
- [13] Topological quantum matter – Weizmann online, *Graphene, Dirac Cones, Klein tunneling*, 2022 <https://www.youtube.com/watch?v=VNCddHjMXuE>, Dostop: 15.3.2025.
- [14] Ioffe Institute, *Silicon – Electrical Properties*, <https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/electric.html>, Dostop: 21.3.2025.
- [15] Wikipedia, *Ballistic conduction*, [https://en.wikipedia.org/wiki/Ballistic\\_conduction](https://en.wikipedia.org/wiki/Ballistic_conduction), Dostop: 3.3.2025.

- [16] A. J. Leggett, *Graphene: Electronic band structure and Dirac fermions*, 2010, <https://web.physics.ucsb.edu/~phys123B/w2015/leggett-lecture.pdf>, Dostop: 3.3.2025.
- [17] M. I. Katsnelson, *Graphene: carbon in two dimensions*, *Materials Today* **10** (2007), 20–27.
- [18] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov in A. K. Geim, *Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene*, *Nature Physics* **2** (2006), 620–625.
- [19] M. I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions*, Cambridge University Press, 2012, 77–102.
- [20] R. Roldán, L. Chirulli, E. Prada, J. A. Silva-Guillén, P. San-Jose in F. Guinea, *Theory of 2D crystals: graphene and beyond*, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017), 4387-4399.
- [21] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev in A. Kis, *2D transition metal dichalcogenides*, *Nat. Rev. Mater* **2** (2017), 17033.
- [22] R. Roldán, in F. Guinea, *Electronic Properties and Strain Engineering in Semiconducting Transition Metal Dichalcogenides*, *2D Materials: Properties and Devices*, Cambridge University Press, 2017, 259-278.
- [23] Wikipedia, *Trigonal prismatic molecular geometry*, [https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal\\_prismatic\\_molecular\\_geometry](https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal_prismatic_molecular_geometry), Dostop: 5.4.2025.
- [24] Wikipedia, *Octahedral molecular geometry*, [https://en.wikipedia.org/wiki/Octahedral\\_molecular\\_geometry](https://en.wikipedia.org/wiki/Octahedral_molecular_geometry), Dostop: 5.4.2025.
- [25] Wikipedia, *Crystal Field Theory* [https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal\\_field\\_theory](https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_field_theory), Dostop: 16.3.2025.
- [26] S. Maekawa, *Physics of Transition Metal Oxides*, Springer Berlin Heidelberg, 2004, 1-35.
- [27] D. Pasquier in O. V. Yazyev, *Crystal field, ligand field, and interorbital effects in two-dimensional transition metal dichalcogenides across the periodic table*, *2D Materials* **6** (2019), 14003.
- [28] Wikipedia, *Graphene* <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>, Dostop: 4.4.2025.
- [29] Wikipedia, *Potential applications of graphene*, [https://en.wikipedia.org/wiki/Potential\\_applications\\_of\\_graphene](https://en.wikipedia.org/wiki/Potential_applications_of_graphene), Dostop: 4.4.2025.
- [30] P. Kumbhakar, J. S. Jayan, S. M. Athira, P. R. Sreeram, A. Saritha, T. Ito in C. S. Tiwary, *Prospective applications of two-dimensional materials beyond laboratory frontiers: A review*, *iScience* **26** (2023), 106671.