



# ლექცია I

## ნახშირბადის ნანოტექნოლოგია

*პროფ. ალექსანდრე შენგელაია*

*ივანე ჯავახიშვილის სახ. თბილისის  
სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

1 ნანომეტრი =  $10^{-9}$  მეტრი

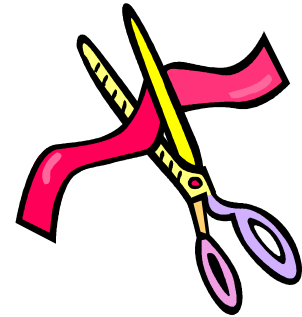
- ნანოზომის მასალებს ნანომასალებს უწოდებენ.
- ნანოს ბერძნულად ნიშნავს ჯუჯას

# ქაღალდის დაჭრა ნანოზომებამდე

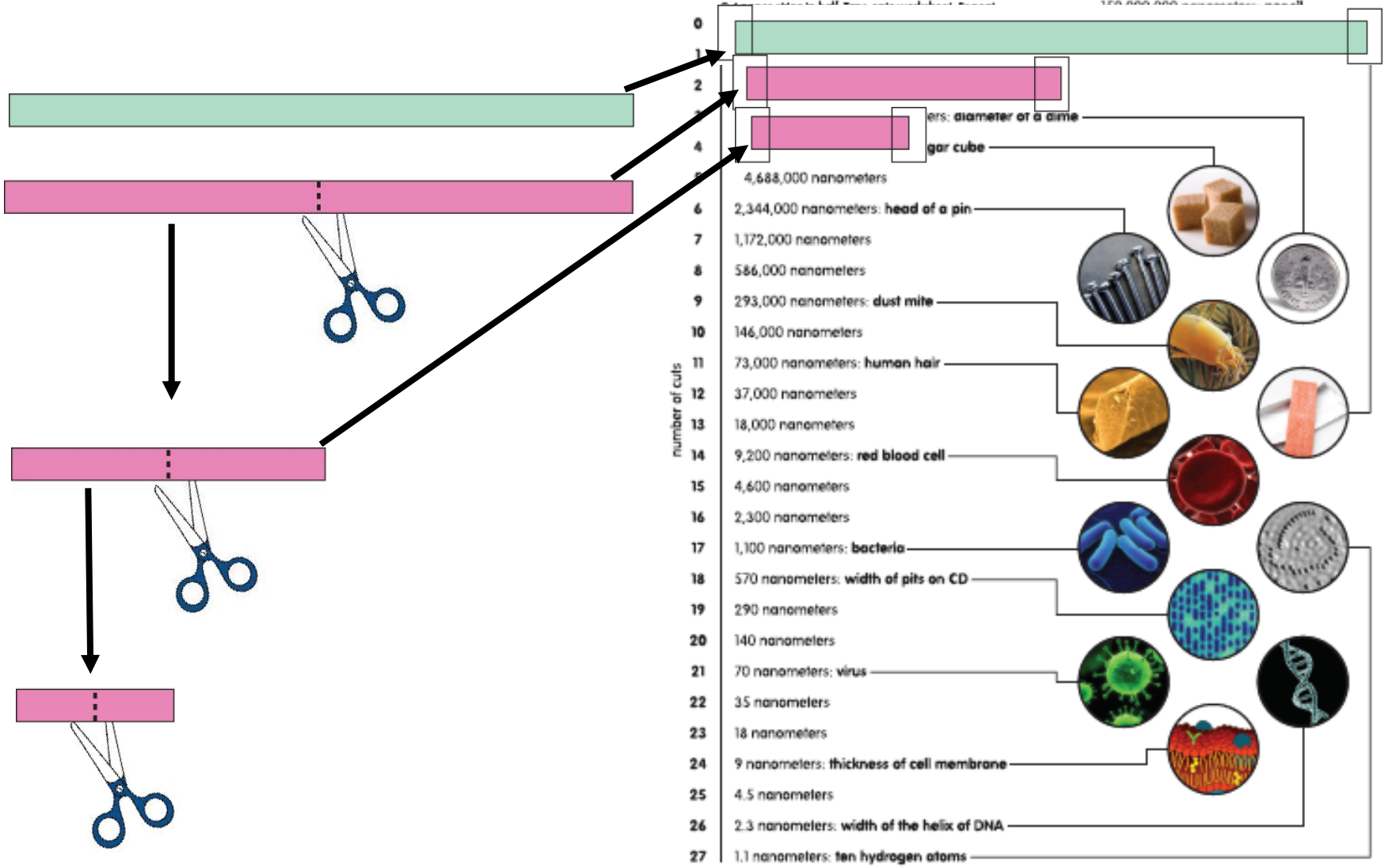
---

გვაქვს 15 სმ სიგრძის ქაღალდი. იმისათვის, რომ მივიღოთ 10 ნანომეტრი სიგრძე, უნდა გავჭრათ შუაში 24-ჯერ.

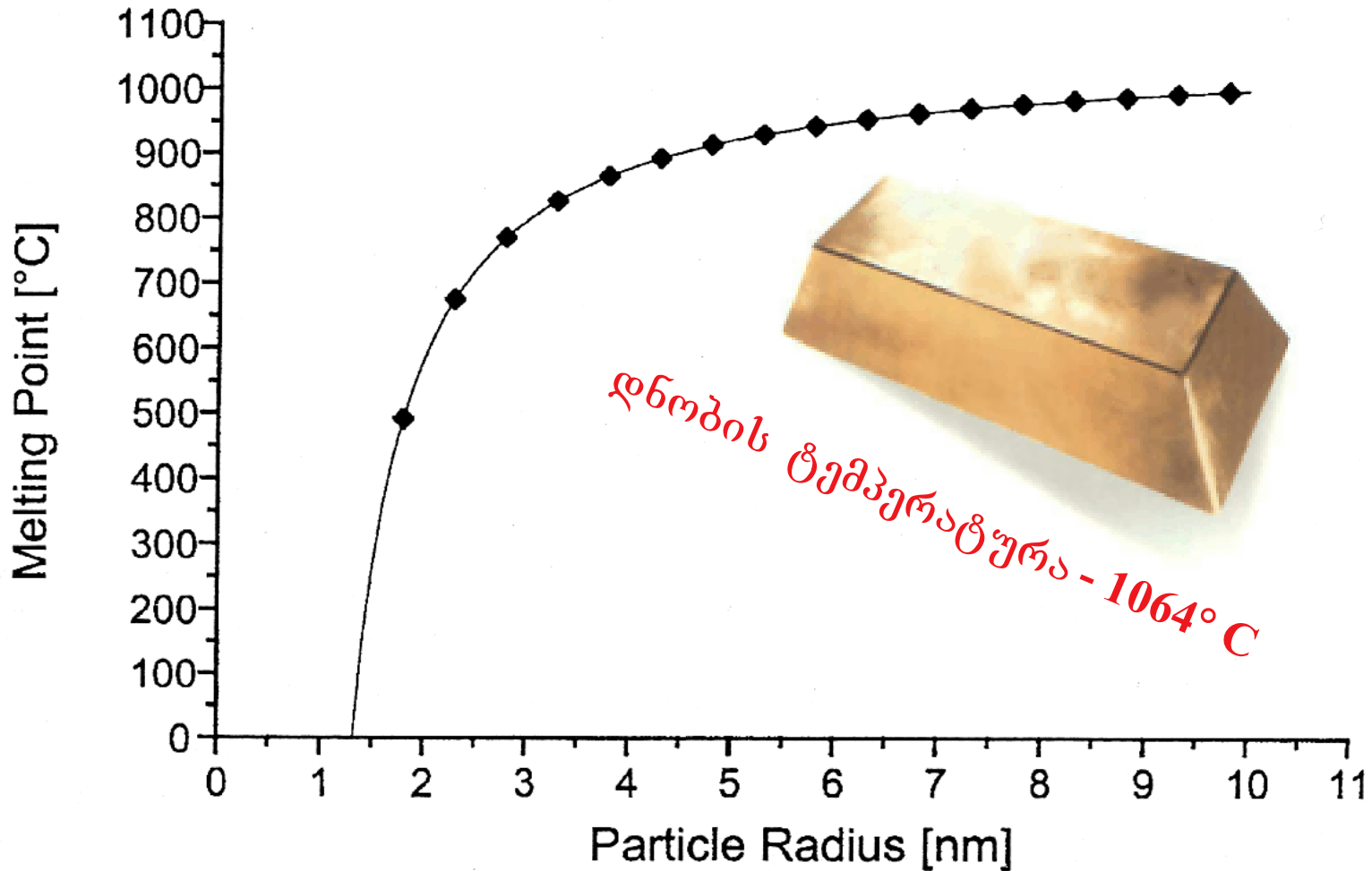
რეალურად რამდენჯერ შევძლებთ ხელეებით ქაღალდის შუაზე გაჭრას ?



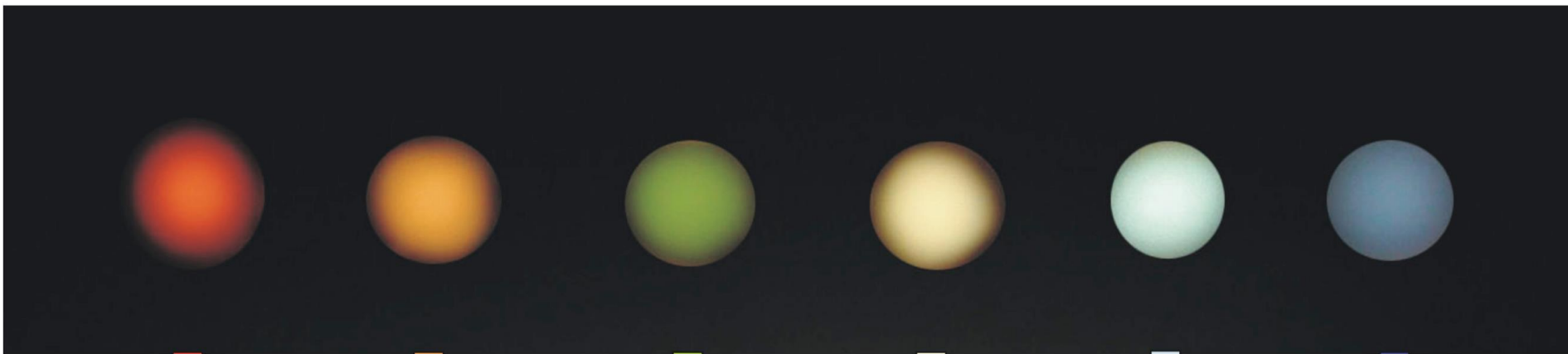
# CUTTING IT DOWN TO NANO



# მასალების თვისებები საოცრად იკვლება ნანომეტრის ზომებზე



# ოქროსა და ვერცხლის ნაწილაკების ფერი იცვლება ზომების შემცირებისას !



Ag Nanoprisms  
~100 nm

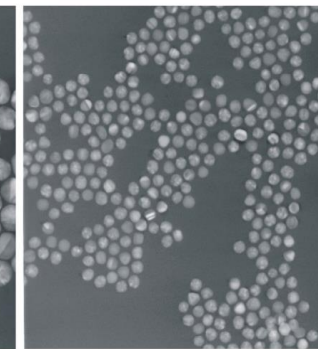
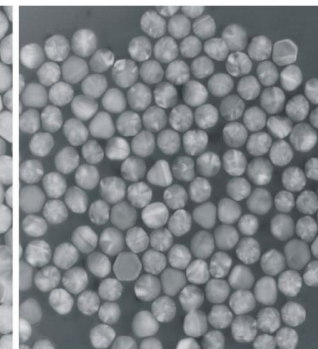
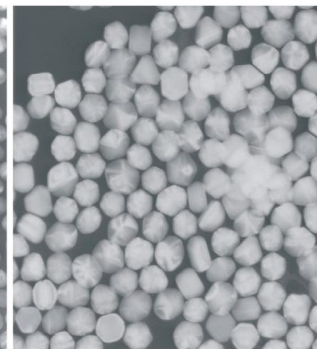
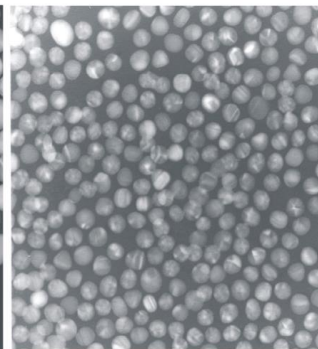
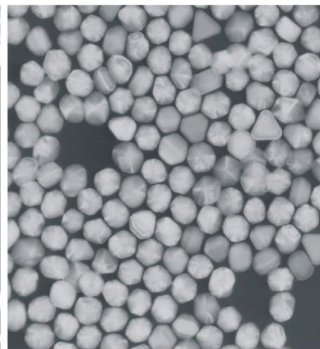
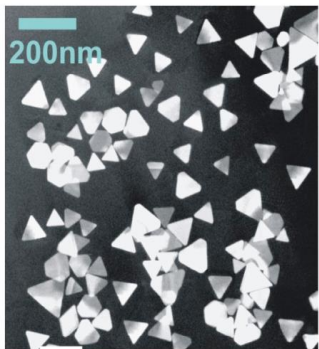
Au Sphere  
~100 nm

Au Sphere  
~50 nm

Ag Sphere  
~120 nm

Ag Spheres  
~80 nm

Ag Spheres  
~40 nm

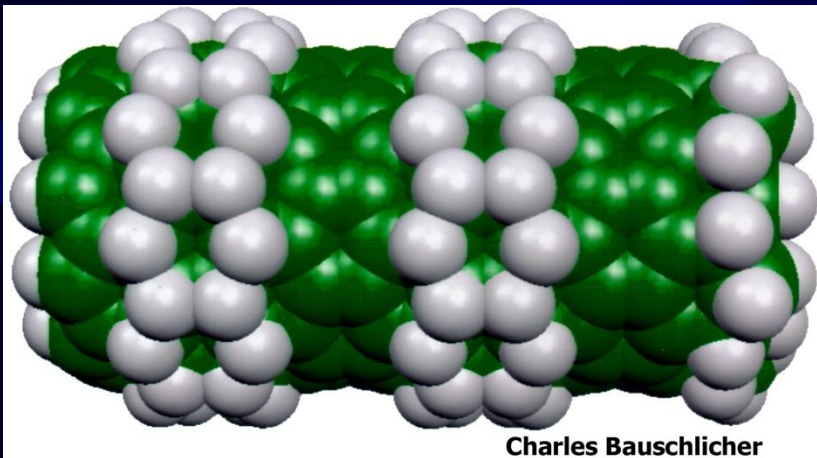


# ძველი ნანოტექნოლოგია



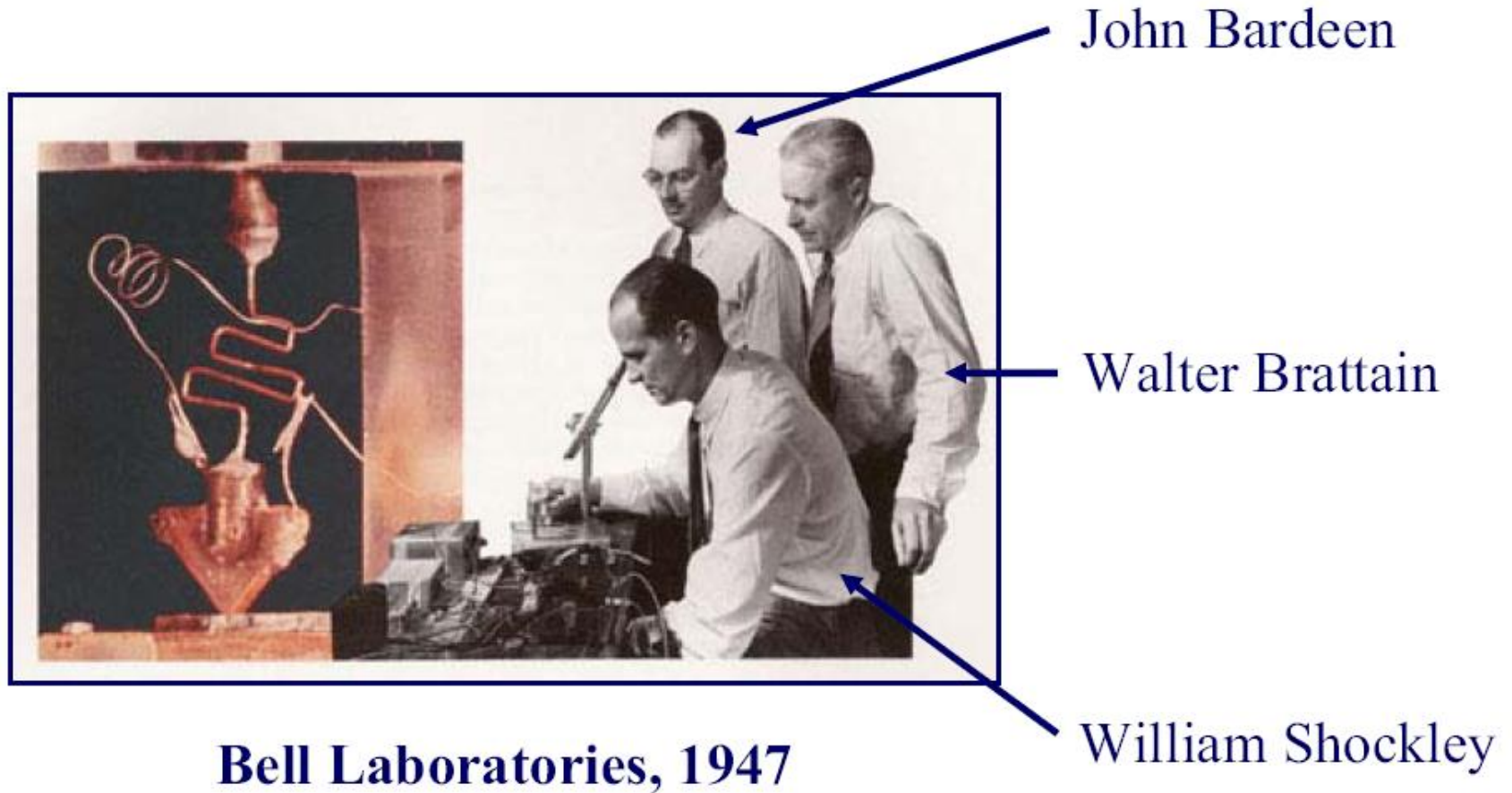
# ნანოტექნოლოგიის მიზანი

ნანოტექნოლოგიის მიზანია შექმნას სასარგებლო/ფუნქციონალური მასალები, მოწყობილობები და სისტემები ნანომეტრის ზომებზე მატერიის კონტროლის შედეგად და გამოიყენოს ახალი მოვლენებისა და ფიზიკურ-ქიმიურ-ბიოლოგიური თვისებების შესასწავლად ნანომასშტაბებზე.

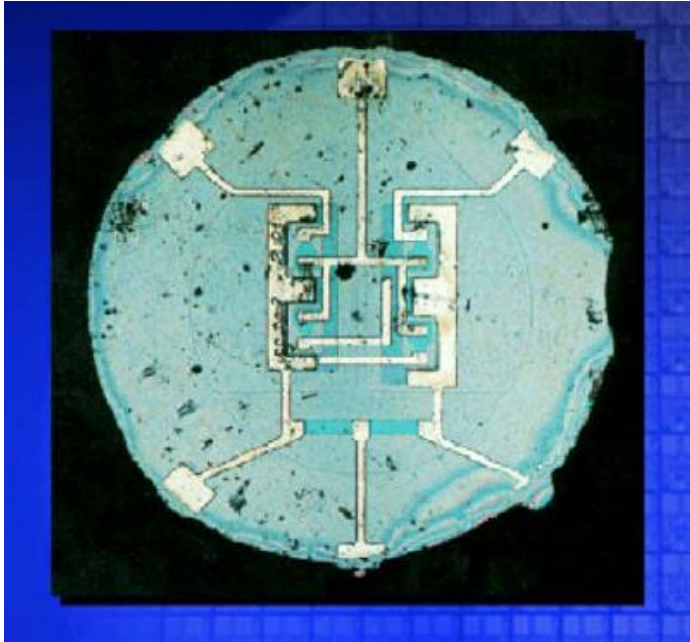




# ტრანზისტორის აღმოჩენა

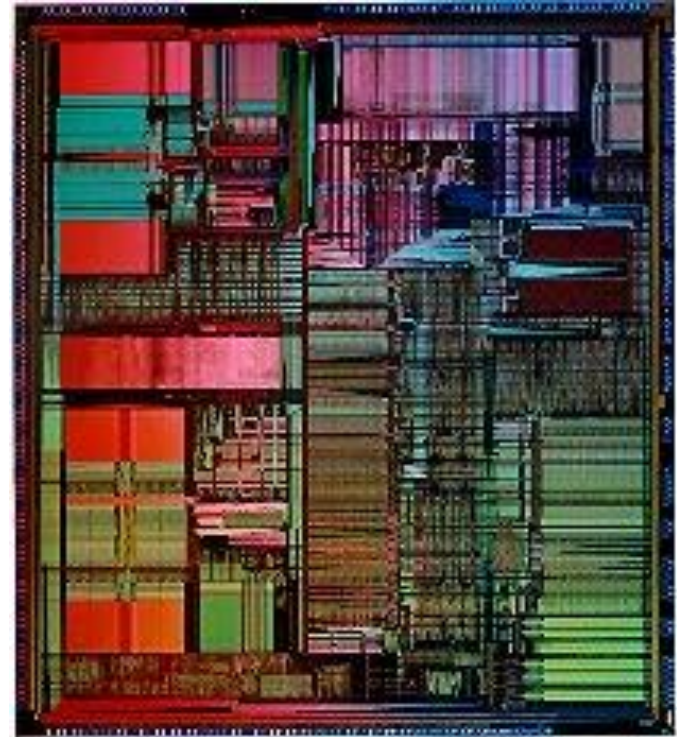


პირველი მიკროსქემა  
1961 წელი



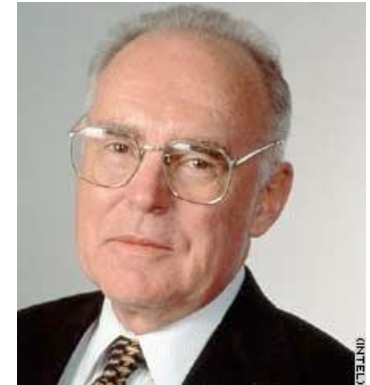
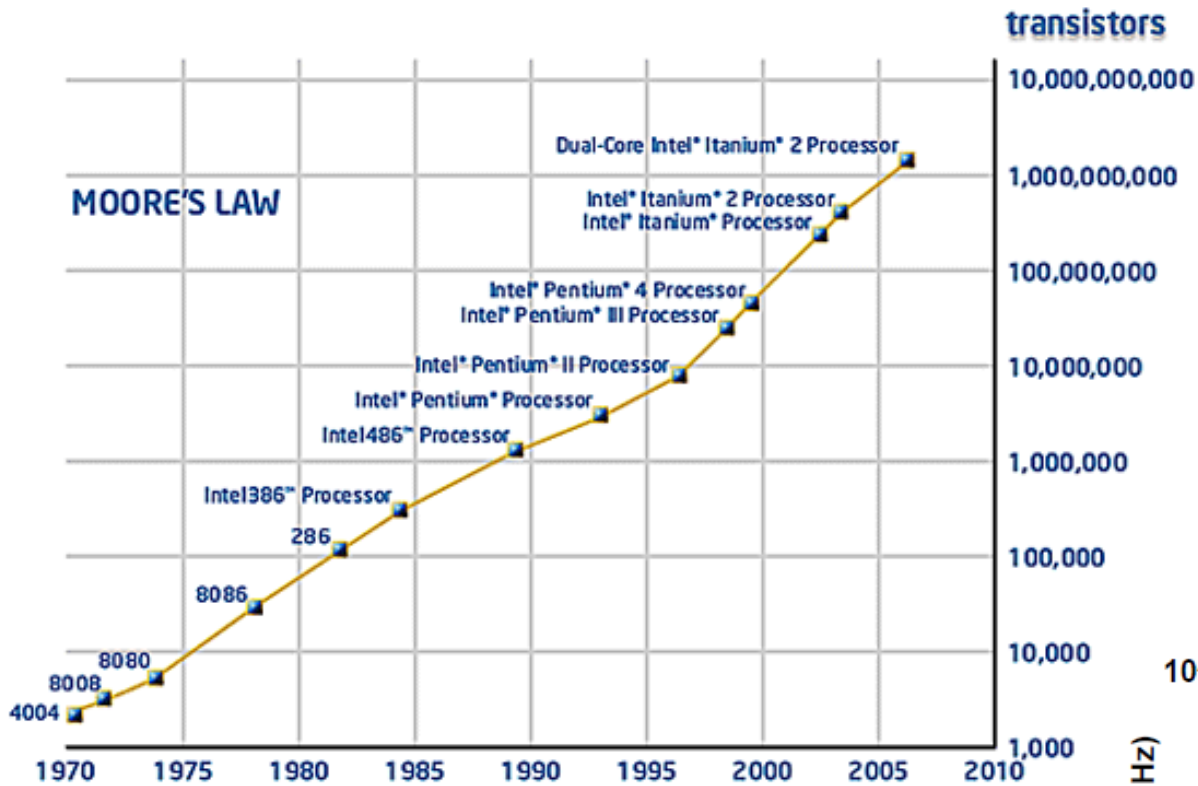
1000 ტრანზისტორი

თანამედროვე ინტელ  
პენტიუმ პროცესორი

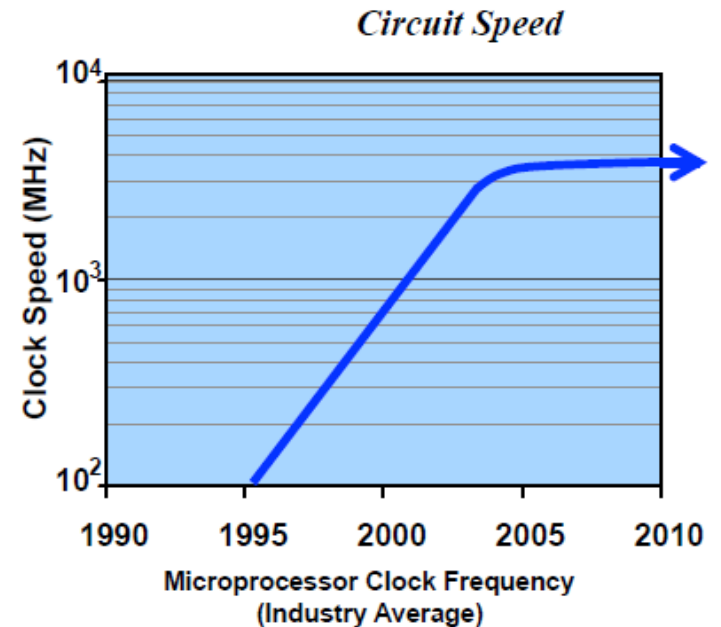


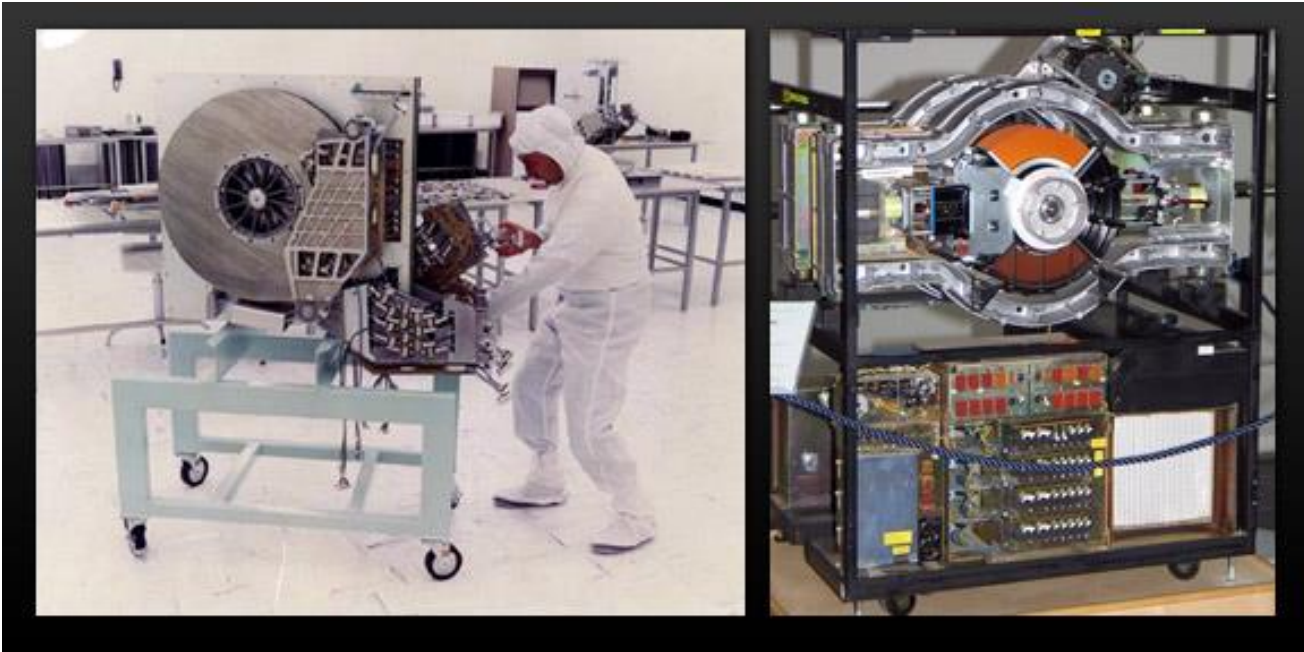
1000 000 000 ტრანზისტორი

# The silicon revolution



Gordon Moore  
co founder and former  
Chairman and CEO of Intel  
Corporation



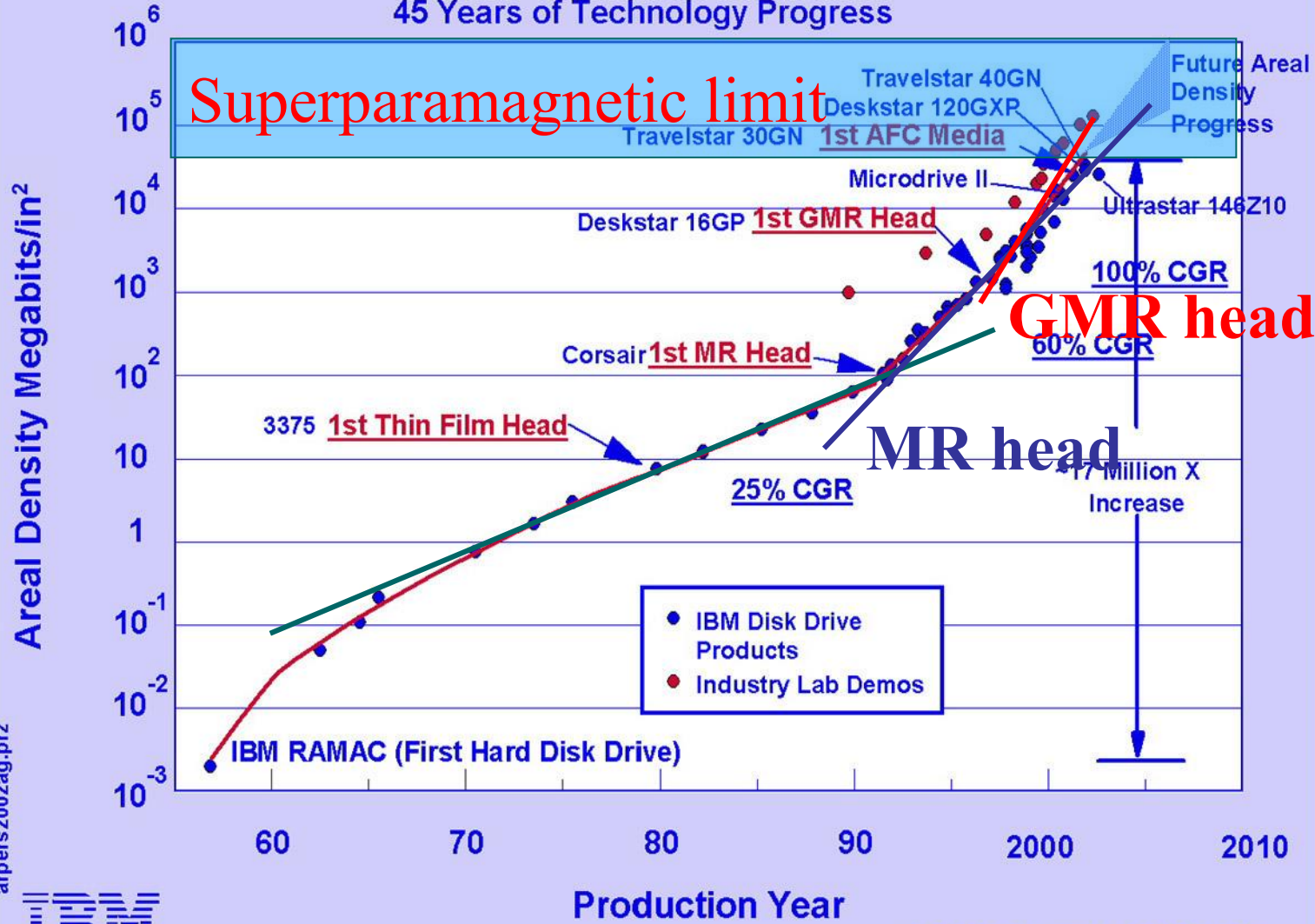


*250 MB hard disk drive from 1979*

**The first hard drive 2.52 GB.  
IBM 3380 in 1980  
250 kg, price ~ \$100,000.**



# IBM Areal Density Perspective 45 Years of Technology Progress



atpers2002ag.prz

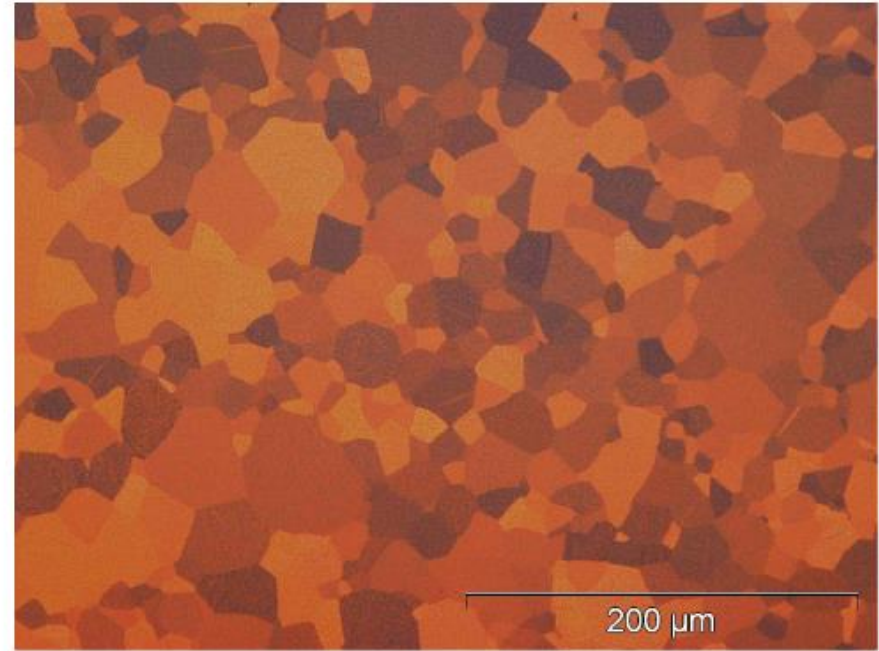


Ed Grochowski at Almaden

ჩვეულებრივი ოპტიკური მიკროსკოპის  
გარჩევისუნარიანობის ზღვარია  
0.2 მიკრომეტრი = 200 ნანომეტრი



<http://www.zeiss.com>



ამიტომ ოპტიკური მიკროსკოპით  
ნანოზომის ობიექტებს ვერ დავინახავთ

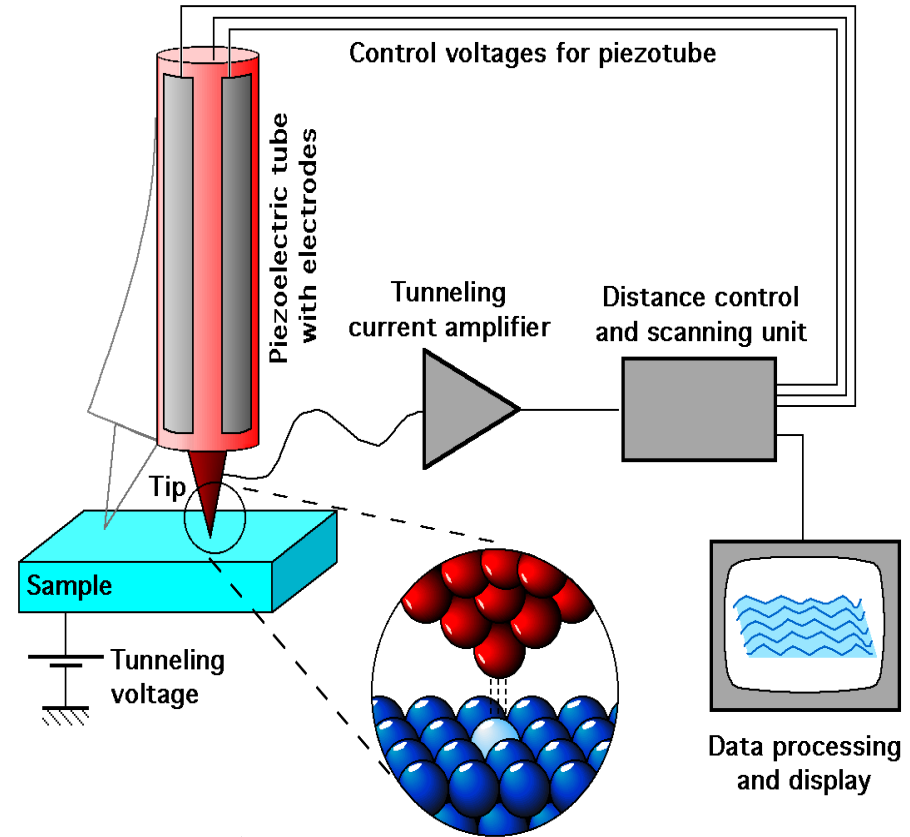
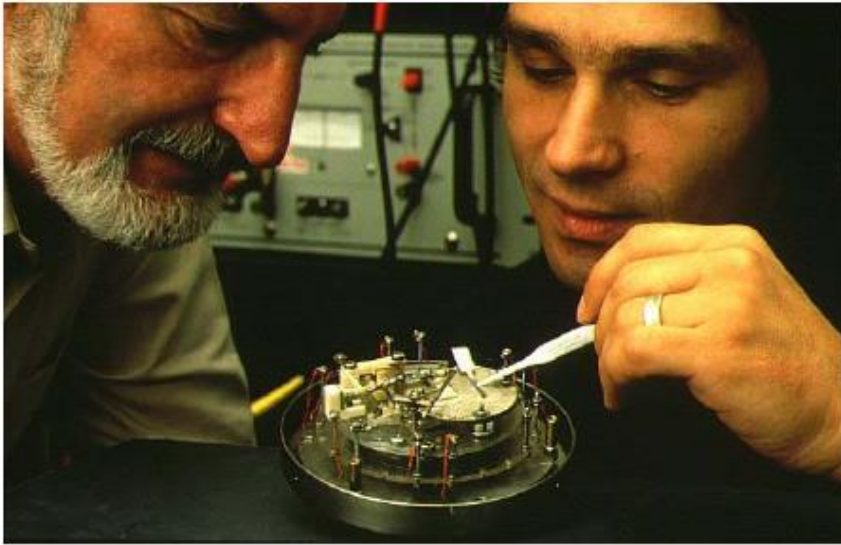
კითხვა: რა განაპირობებს ოპტიკური მიკროსკოპის  
გარჩევისუნარიანობის შეზღუდვას ?

# Scanning Tunneling Microscope (STM)

## სკანირებული ტუნელური მიკროსკოპი

Heinrich Rohrer and Gerd Binnig (IBM, Rüsclikon)

NOBEL PRIZE 1986



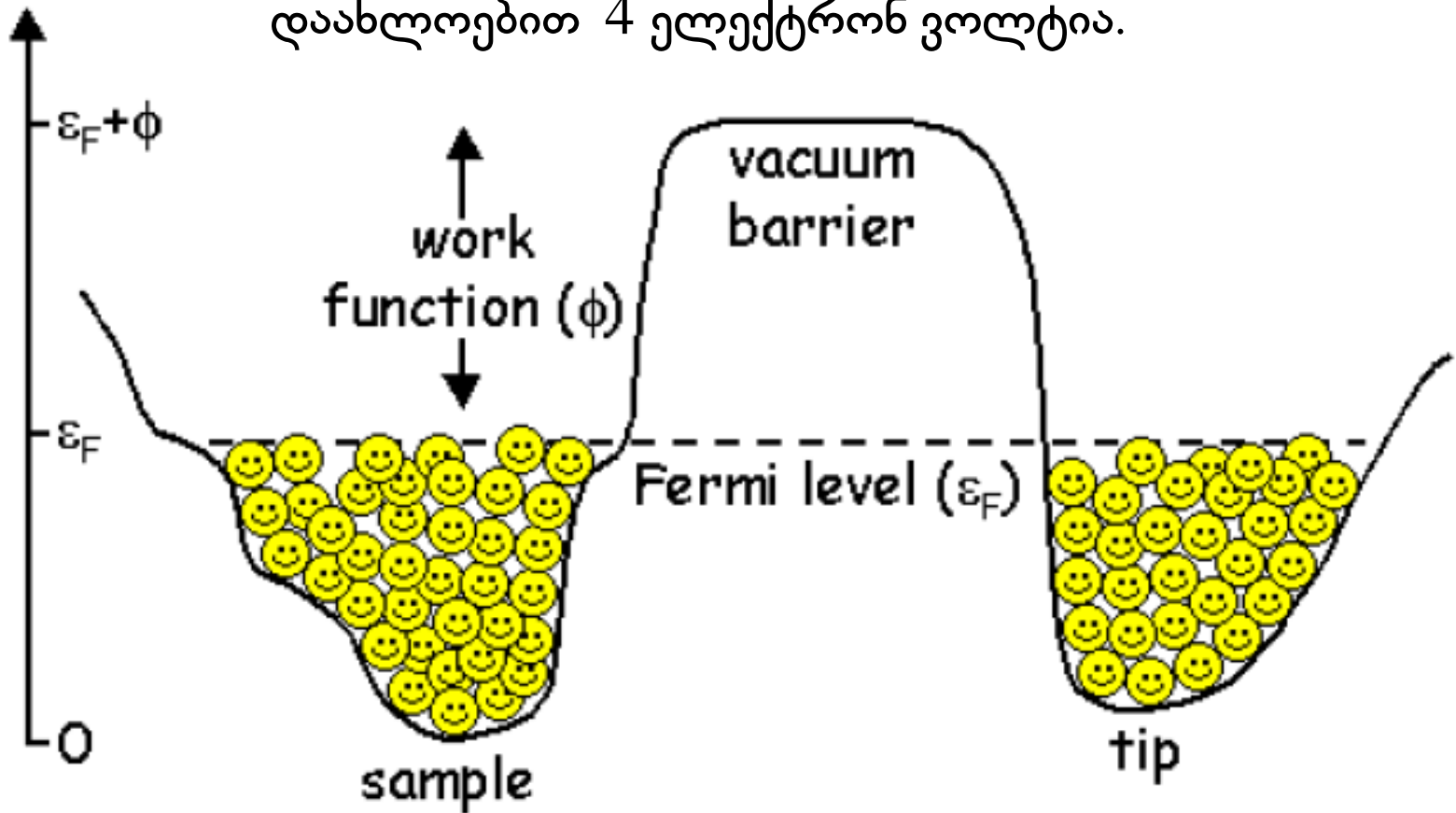
მოდებული ძაბვა 2 მილივოლტი - 2 ვოლტი ფარგლებში.

მუშაობის ორი რეჟიმი: მუდმივი ტუნელირების დენი ან მუდმივი დაშორება ზედაპირიდან.

# ძაბვა არ არის მოდებული

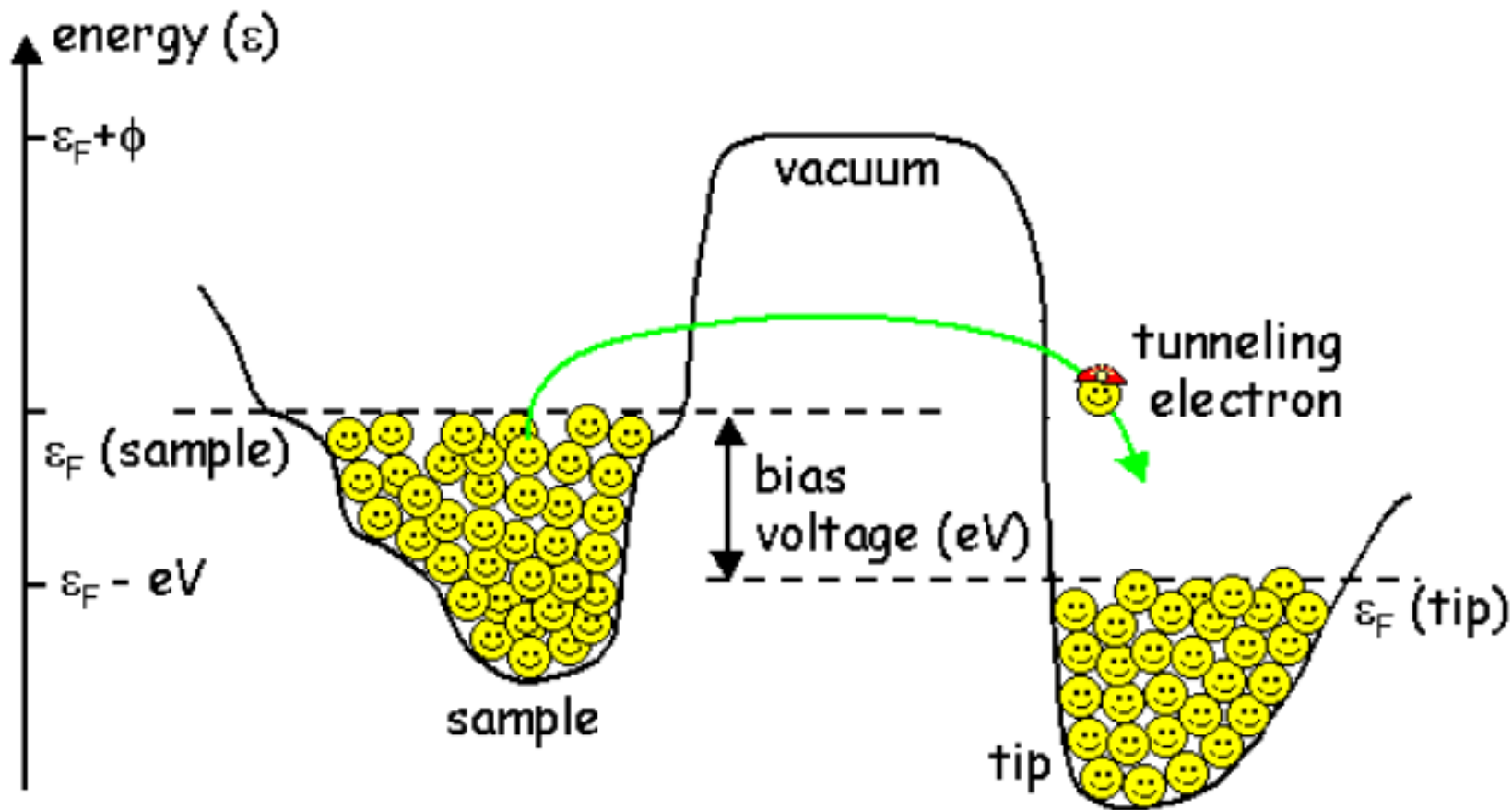
energy ( $\epsilon$ )

ელექტრონების გამოსვლის ენერგია  $\phi$  მეტალებში დაახლოებით 4 ელექტრონ ვოლტია.





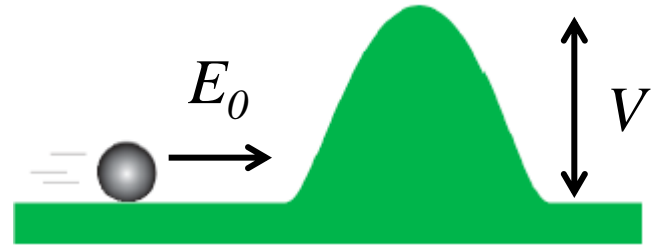
# ძაბვა მოდებულია



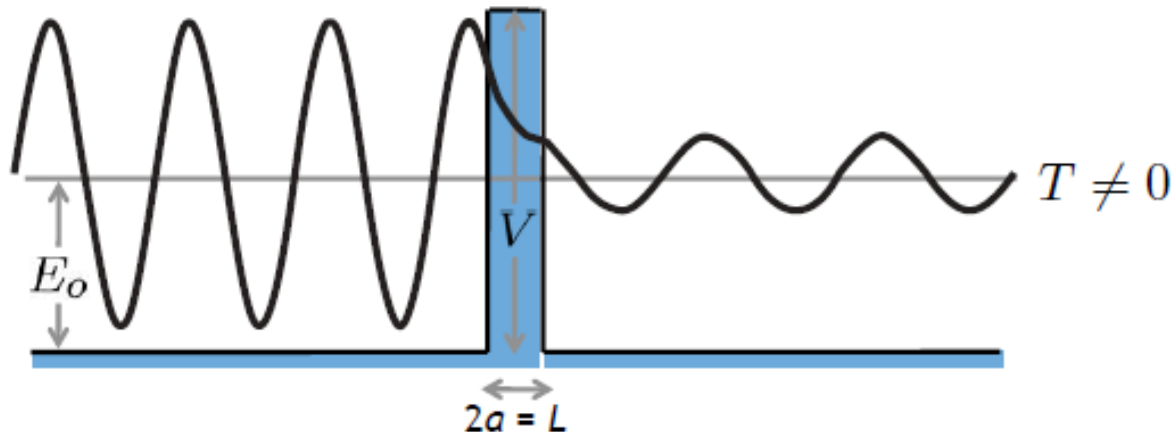
By applying a bias voltage to the sample with respect to the tip, we effectively raise the Fermi level of the sample with respect to the tip. Now we have empty states available for tunneling into.

# ტუნელირების ეფექტი

კლასიკურ მექანიკაში თუ ბარიერის გადალახვას სჭირდება ენერგია  $V$  და ნაწილაკის ენერგიაა  $E_0$ , ნაწილაკი ვერ გადალახავს ბარიერს და აირეკლება ბარიერისაგან. ნაწილაკის პოვნის ალბათობა ბარიერის მეორე მხარეს ნულის ტოლია.

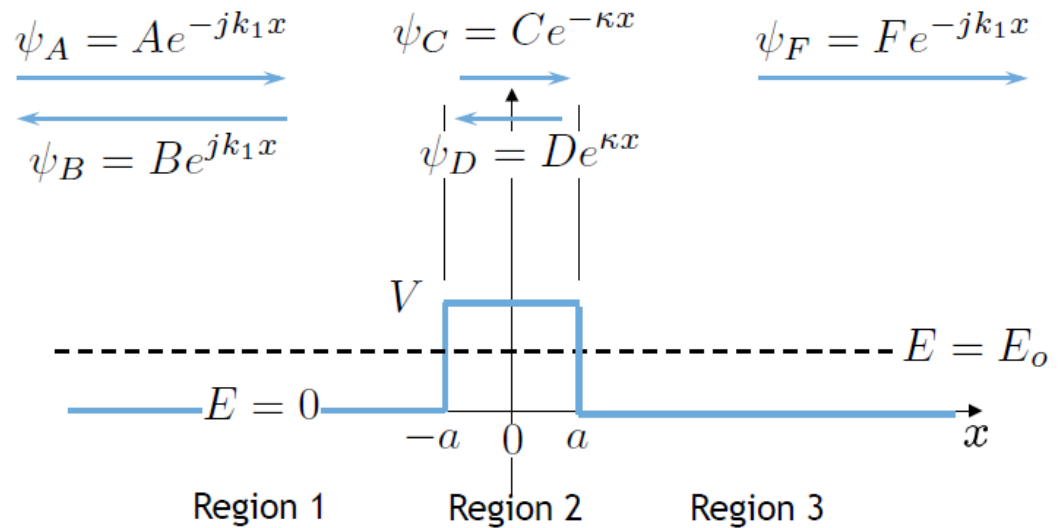


განსხვავებული სიტუაციაა კვანტურ მექანიკაში სადაც არსებობს სასრული ალბათობა იმისა, რომ ნაწილაკი ენერგიით  $E_0 < V$  გაივლის ბარიერში და აღმოჩნდება მეორე მხარეს ! ამ პროცესს ტუნელირება ეწოდება.



# ტუნელირების ეფექტი

განვიხილოთ შემთხვევა  
როცა  $E_0 < V$



უბნებში 1 და 3: 
$$E_0 \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad k_1^2 = \frac{2mE_0}{\hbar^2}$$

უბანში 2: 
$$(E_0 - V) \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad \kappa^2 = \frac{2m(V - E_0)}{\hbar^2}$$

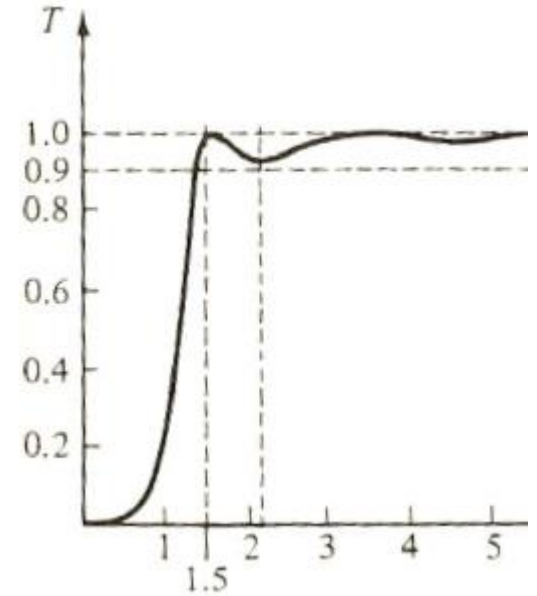
**ამოცანა :**

აჩვენეთ, რომ ტუნელირების  
ალბათობა  $T$  იქნება:

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V^2}{E_0(V - E_0)} \sinh^2(2\kappa a)}$$

# ტუნელირების ეფექტი

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V^2}{E_o(V-E_o)} \sinh^2(2\kappa a)}$$



Transmission Coefficient versus  $E_o/V$   
for barrier with  $2m(2a)^2V/\hbar = 16$

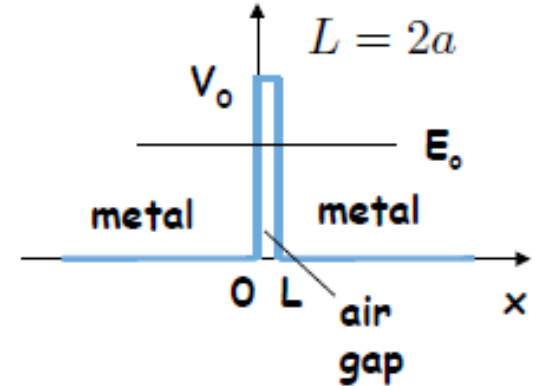
როცა  $ka \gg 1$ , სუსტი ტუნელირება

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 \approx \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V^2}{E_o(V-E_o)}} e^{-4\kappa a}$$

# ტუნელირების ეფექტი

## ამოცანა

წინა სლაიდზე მიღებული ტუნელირების ფორმულის გამოყენებით იპოვეთ ელექტრონის ტუნელირების ალბათობა თუ ელექტრონის ენერგიაა  $E_0 = 6 \text{ eV}$  და მან უნდა გაიაროს  $V = 12 \text{ eV}$  ენერგიის ბარიერში რომლის სისქეა  $L = 0.18 \text{ nm}$ .



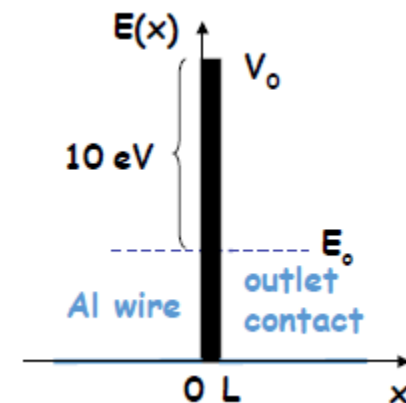
პასუხი: ალბათობა  $T = 4.4 \%$

შეკითხვა: რისი ტოლი იქნება ტუნელირების ალბათობა თუ ბარიერის სისქეს ორჯერ გავზრდით ?

ტუნელირების ეფექტის გამოყენების ზოგიერთი მაგალითი: ტუნელური დიოდი, ფლემ მახსოვრობის ელემენტი, სკანირებული ტუნელური მიკროსკოპი.

# ტუნელირების ეფექტი ყოველდღიურ ცხოვრებაში

წარმოიდგინეთ, რომ აკეთებთ ელექტრო გაყვანილობას თქვენს სახლში ალუმინის მავთულით. ალუმინი კარგი გამტარია და თან იათუც არის. მაგრამ ასევე იცით, რომ ალუმინის ზედაპირი იოლად იჟანგება. ალუმინის ჟანგი ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) არ ატარებს დენს და მისი სისქე რამდენიმე ნანომეტრია.



ალუმინის ჟანგის ფენამ შეიძლება გამოიწვიოს ელექტრული კონტაქტის პრობლემა რადგან იგი იზოლატორია ენერჯის ბარიერით დაახლოებით 10 eV.

თქვენი მოთხოვნაა, რომ ალუმინის ჟანგის ბარიერში ელექტრონის ტუნელირების ალბათობა იყოს  $T > 10^{-10}$ , წინააღმდეგ შემთხვევაში კონტაქტის წინააღობა იქნება ძალიან დიდი და დიდი დენის გატარებისას შეიძლება ცეცხლი გაჩნდეს. შეიძლება თუ არა ასეთ შემთხვევაში ალუმინის მავთულის გამოყენება?

Compute L:

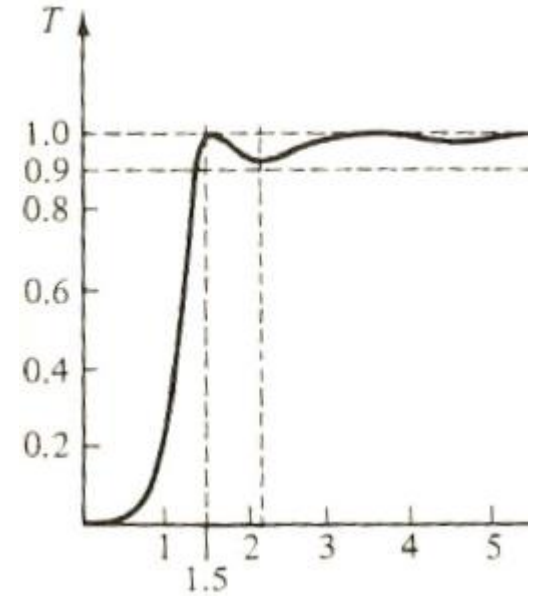
$$T \approx e^{-2\kappa L} \approx 10^{-10} \implies L \approx -\frac{1}{2\kappa} \ln(10^{-10}) \approx 0.72 \text{ nm}$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (V_0 - E)} = 2\pi \sqrt{\frac{2m_e}{h^2} (V_0 - E)} = 2\pi \sqrt{\frac{10 \text{ eV}}{1.505 \text{ eV} \cdot \text{nm}^2}} = 16 \text{ nm}^{-1}$$

ჟანგის სისქე გაცილებით მეტია. ამიტომ ალუმინის მავთულის გამოყენება არ შეიძლება!

# ტუნელირების ეფექტი

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V^2}{E_o(V-E_o)} \sinh^2(2\kappa a)}$$



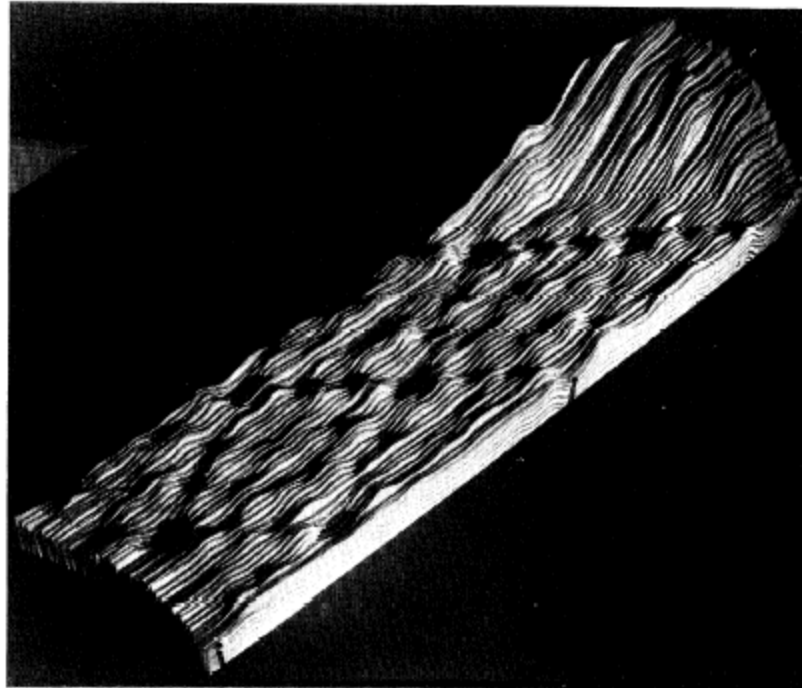
Transmission Coefficient versus  $E_o/V$   
for barrier with  $2m(2a)^2V/\hbar = 16$

როცა  $ka \gg 1$ , სუსტი ტუნელირება

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 \approx \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V^2}{E_o(V-E_o)}} e^{-4\kappa a}$$

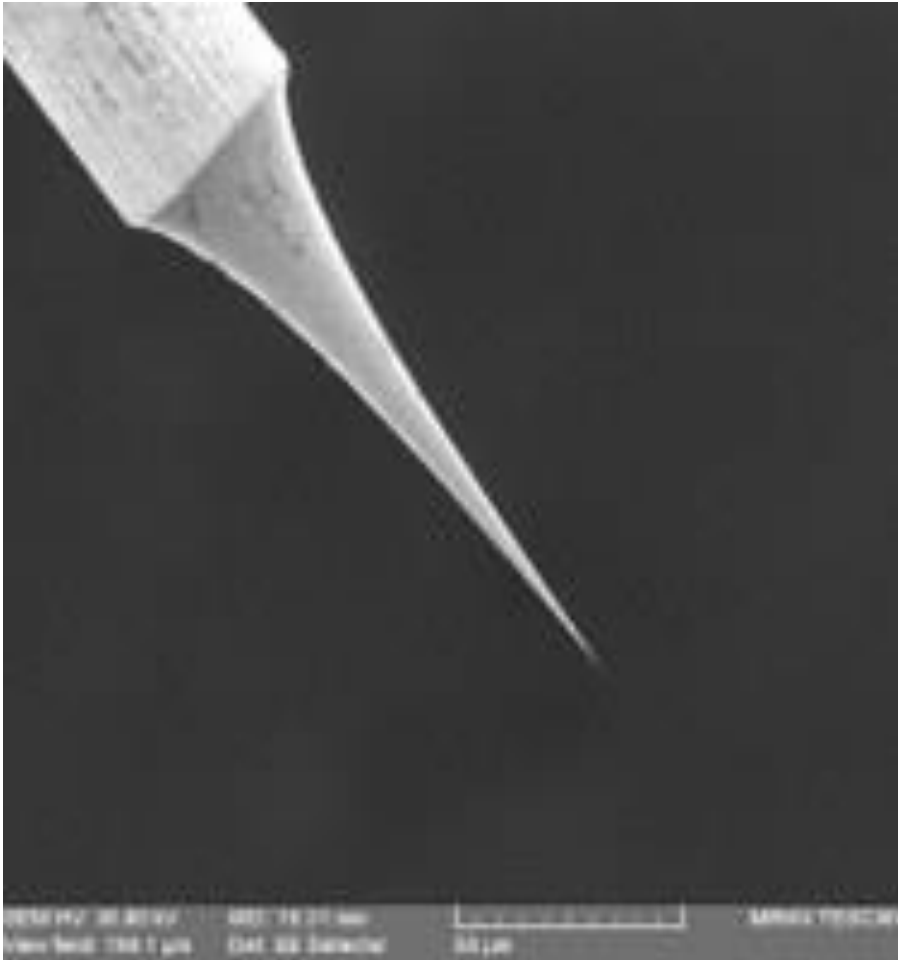
# First STM image

- Binnig et al. 1982, Physical Review Letters
- First atomic resolution image of the Si (111) 7x7 reconstruction





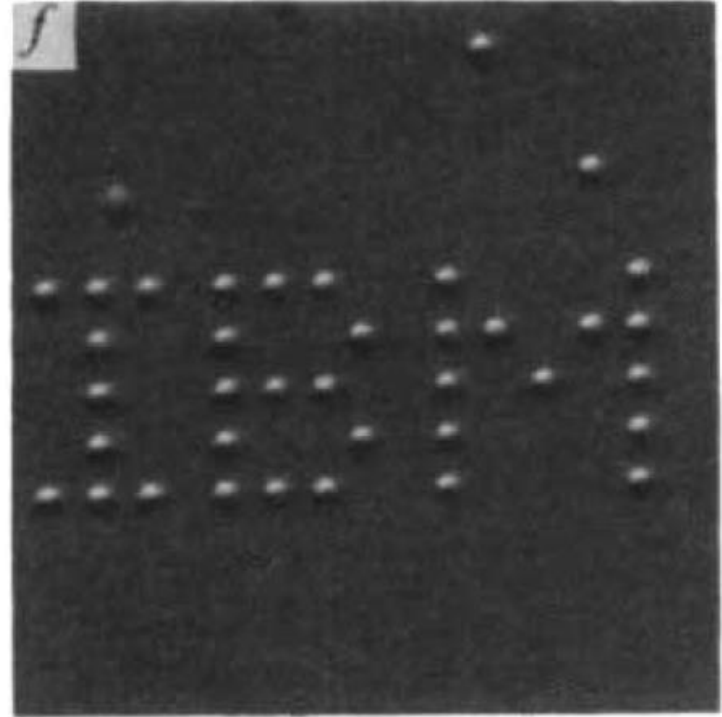
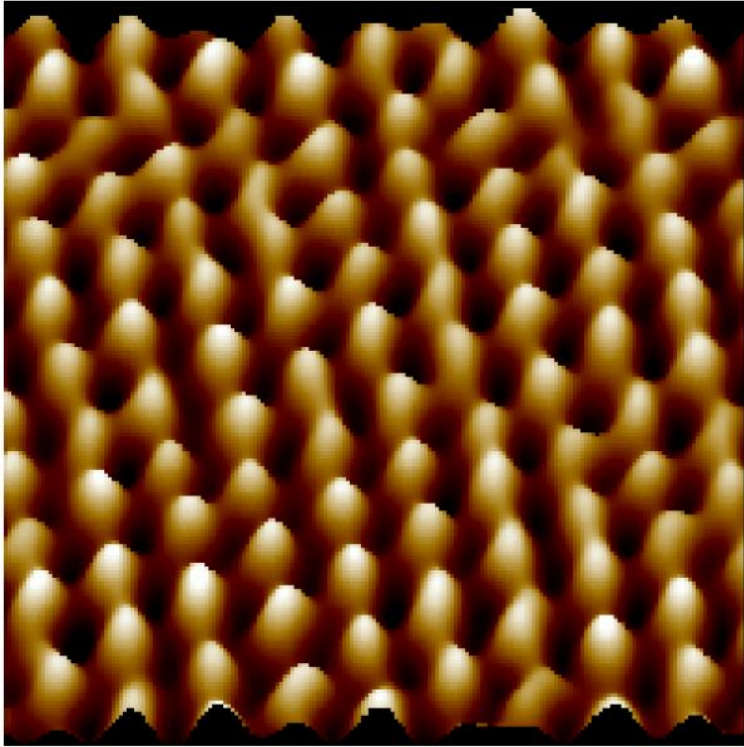
# სკანირებული ტუნელური მიკროსკოპის გარჩევის ზღვარი



- Resolution of STM is determined by the sharpness of the tip
- Tungsten tips are etched electrochemically
- Practical STMs' lateral resolution – 2 Angstroms
- This resolution is more than 1000 times better than the diffraction limit of optical systems

<http://meso.phys.northwestern.edu/research/low-temperature-scanning-probe-microscopy>

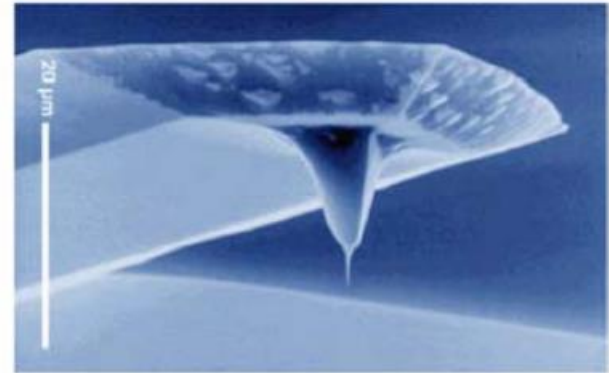
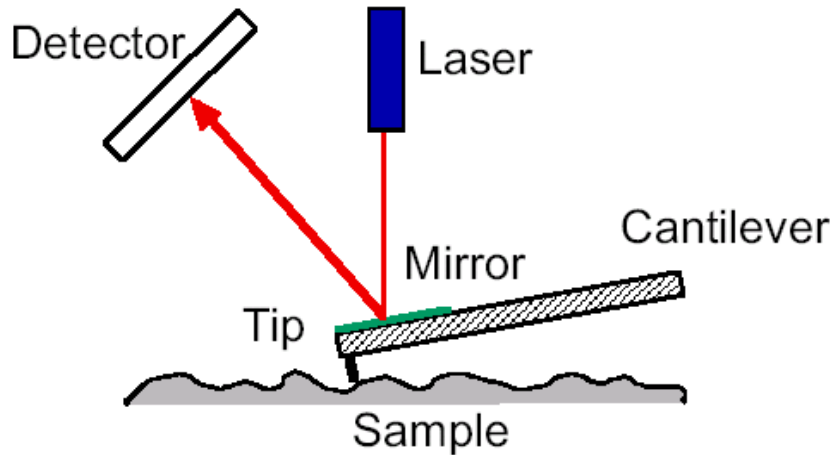
გრაფიტის ზედაპირი  
ტუნელურ მიკროსკოპში



Eigler and Schweizer (1990)

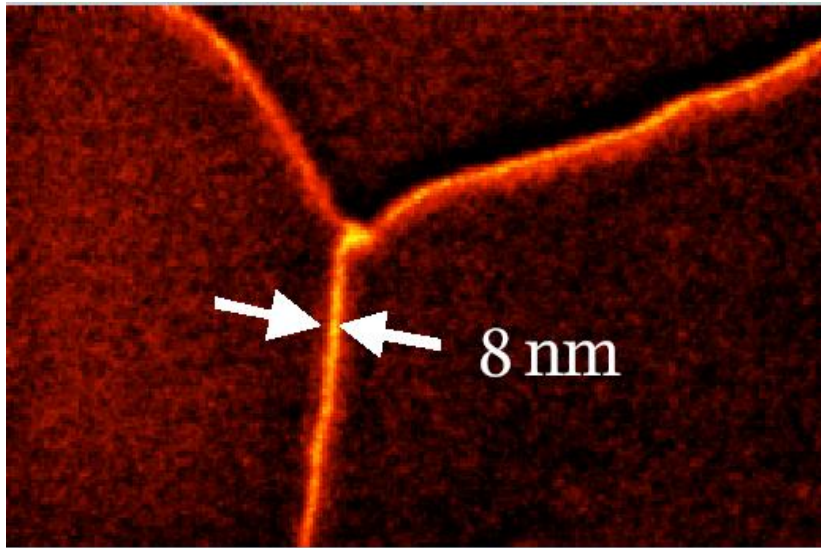
# Atomic Force Microscope (AFM)

## ატომური ძალური მიკროსკოპი

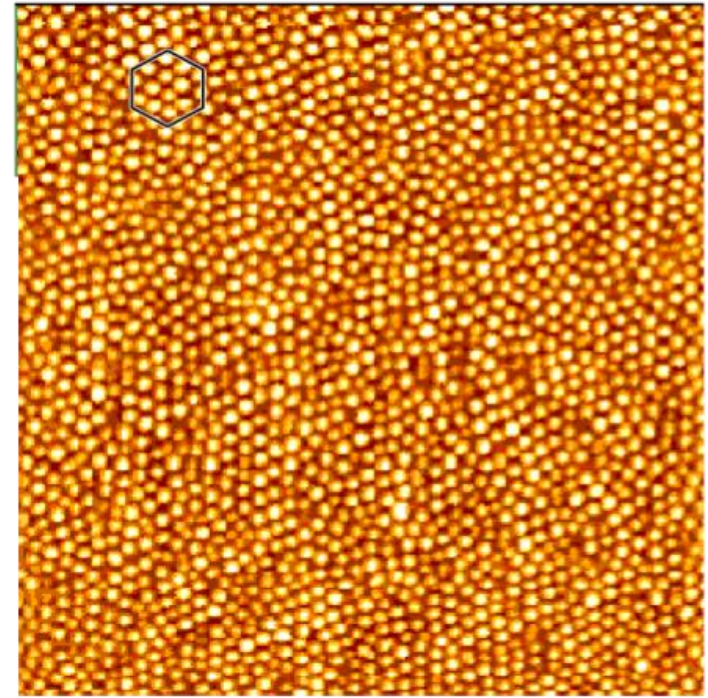
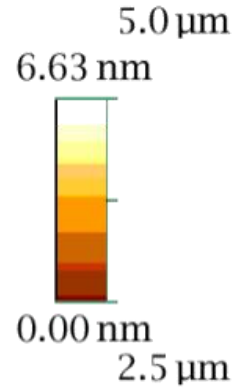


- Major extension of STM – Atomic Force Microscope (AFM) can be used on conducting or insulating surfaces
- Invented in 1986 by Gerd Binnig, Christoph Gerber, and Calvin F. Quate
- The first commercial AFM was build in 1989.

# ატომურ-ძალური მიკროსკოპი (AFM)

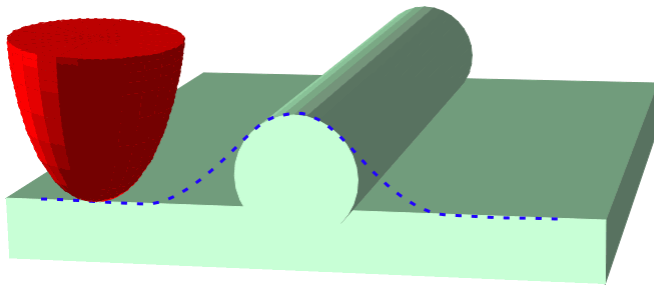


spilenZis nanomavTuli



0 μm 0 μm 2.5 μm 5.0 μm

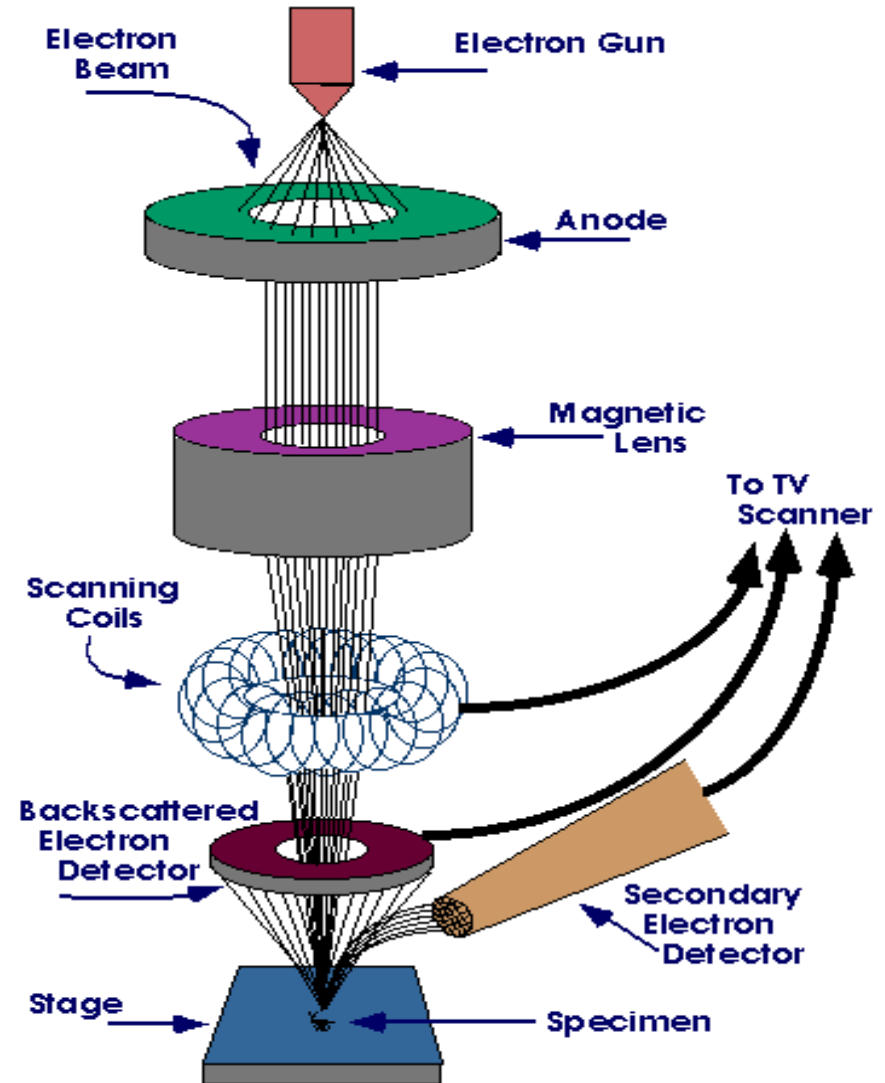
გერმანიუმის ნანონაწილაკები  
სილიციუმზე



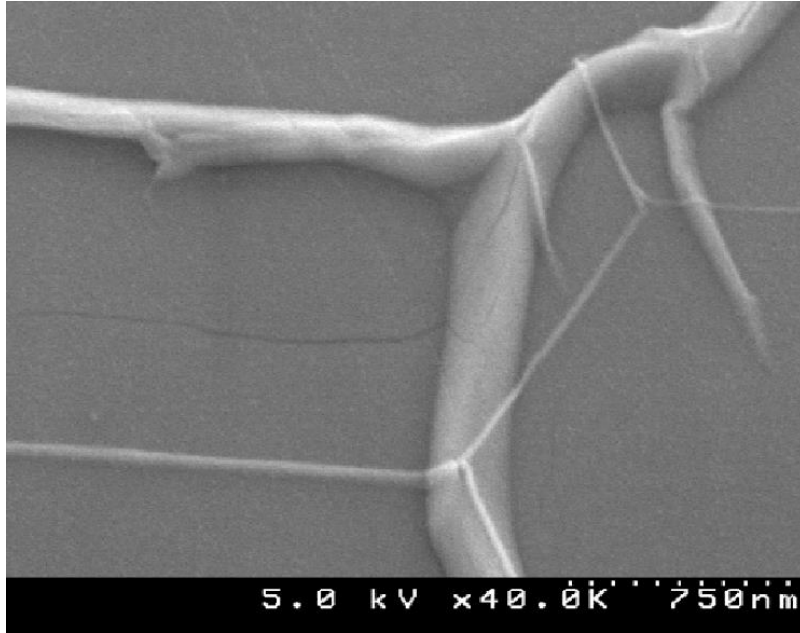
# Scanning Electron Microscopy (SEM)

სინათლის ნაცვლად სკანირებულ ელექტრონულ მიკროსკოპში გამოყენებულია ელექტრონების ნაკადი.

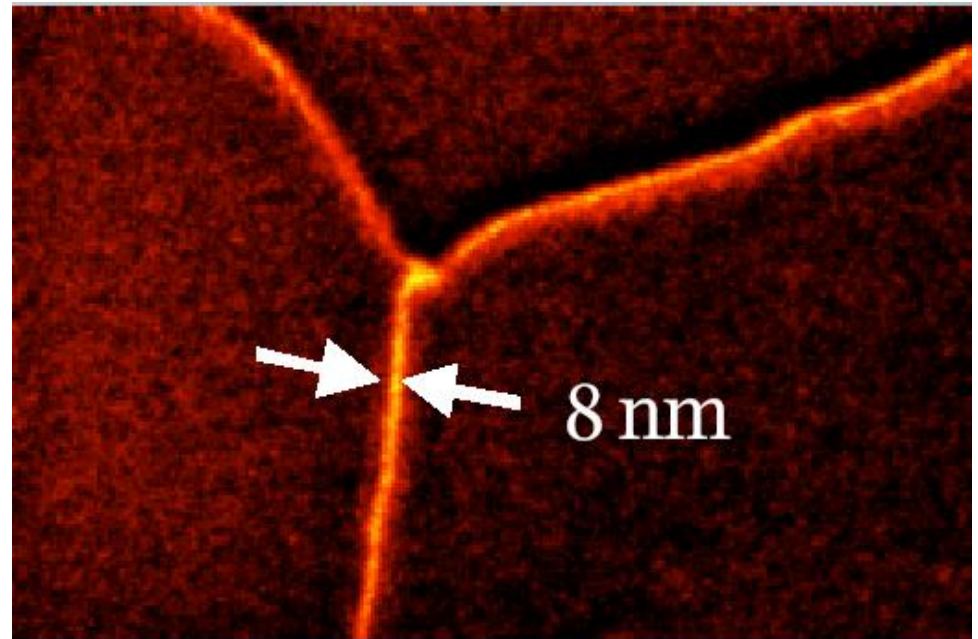
გარჩევისუნარიანობა:  
~ 5 ნანომეტრი



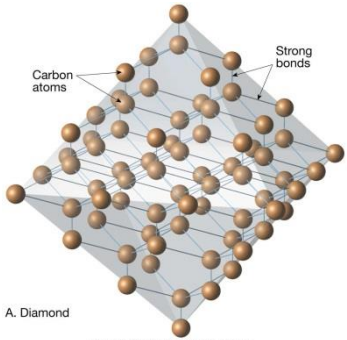
Courtesy of F. Ernst



SEM: სპილენძის ნანომაკუთული

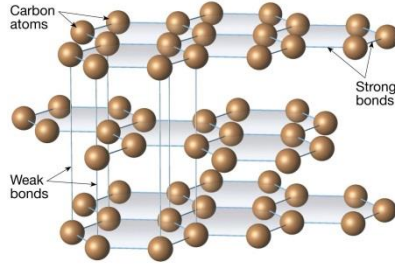


AFM: სპილენძის ნანომაკუთული



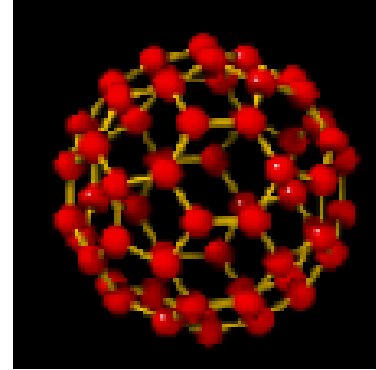
A. Diamond

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

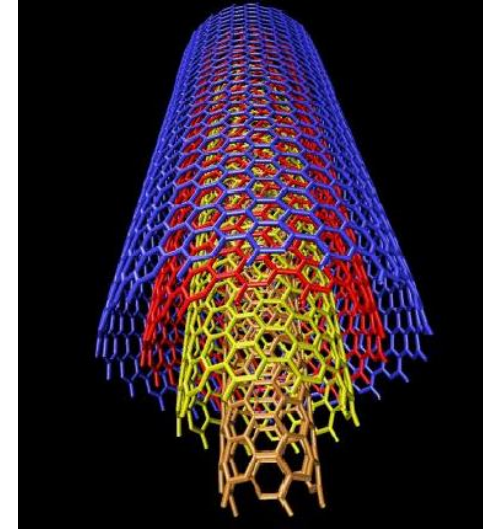


B. Graphite

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.



ფულერენი C<sub>60</sub>



ნანომილაკი



Diamond

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

აღმასი

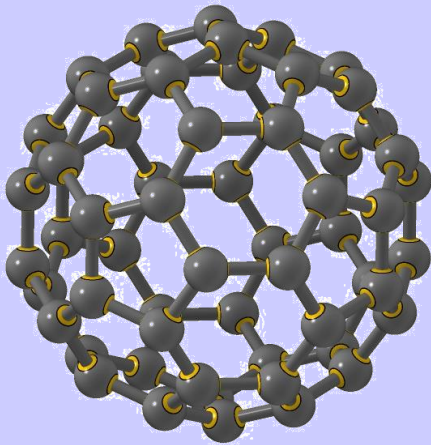


Graphite

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

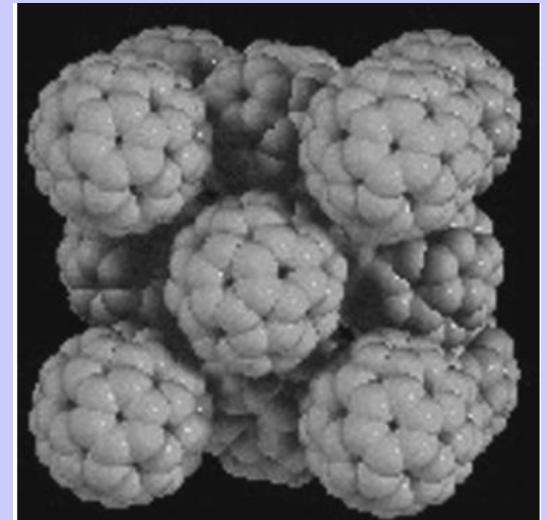
გრაფიტი

# Fulleren (1985)



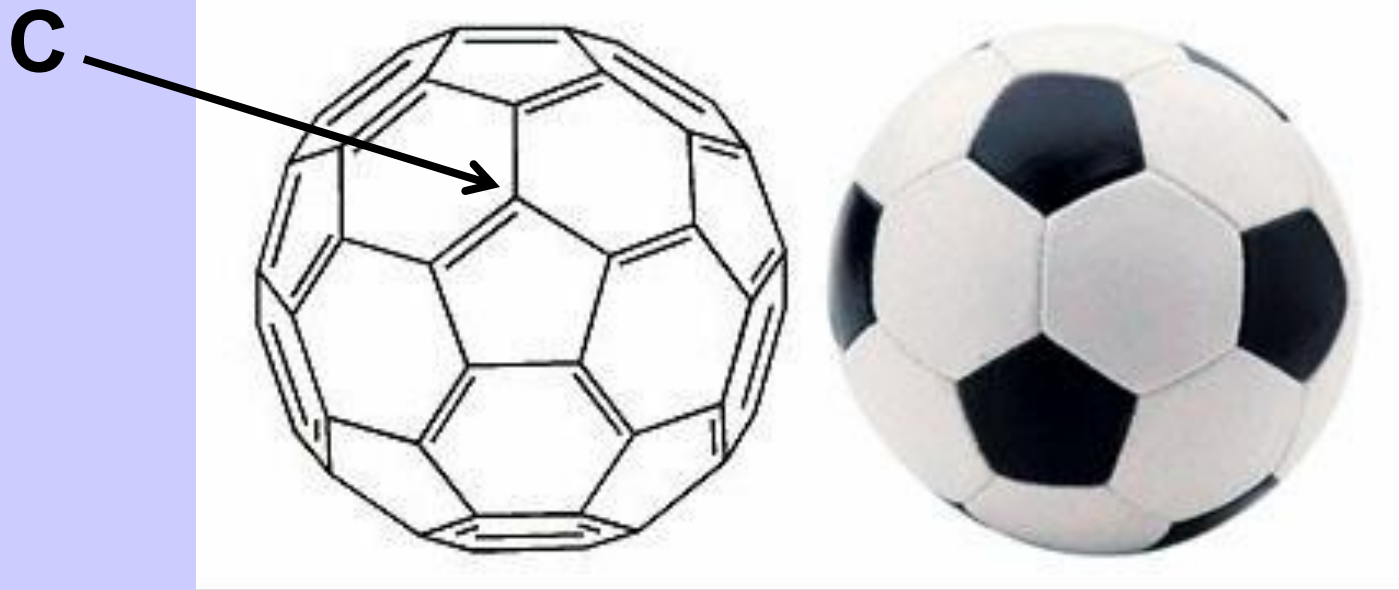
$C_{60}$

- ✓ მოლეკულა დიამეტრით  $d = 0.7 \text{ nm}$ .
- ✓ სფერული ფორმის, შიგნით ცარიელი.
- ✓ წარმოქმნის კრისტალს.



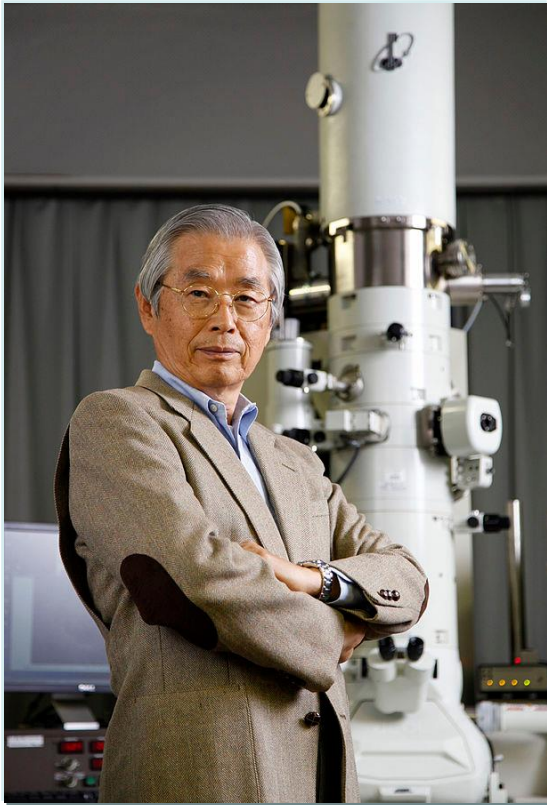
Fulleren crystal  $C_{60}$



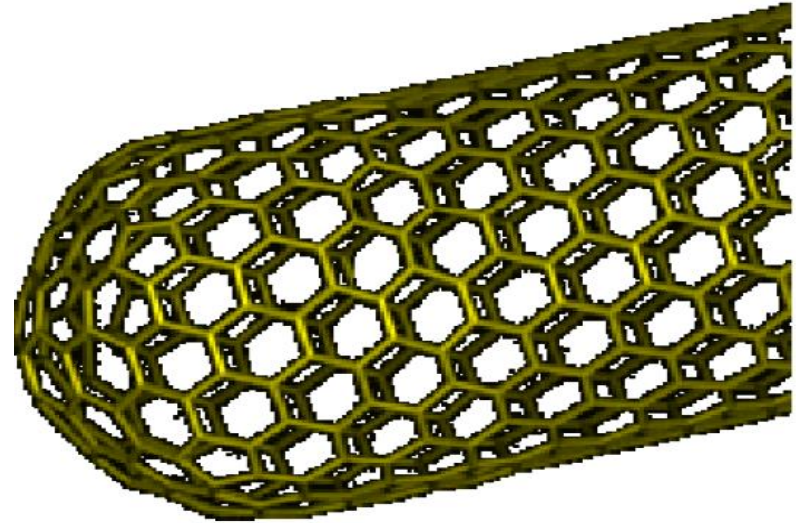


ხუთი და ექვსკუთხედეები  
ორმაგი ნახშირბადული ბმები

# ნახშირბადის ნანომილაკები



Sumio Iijima



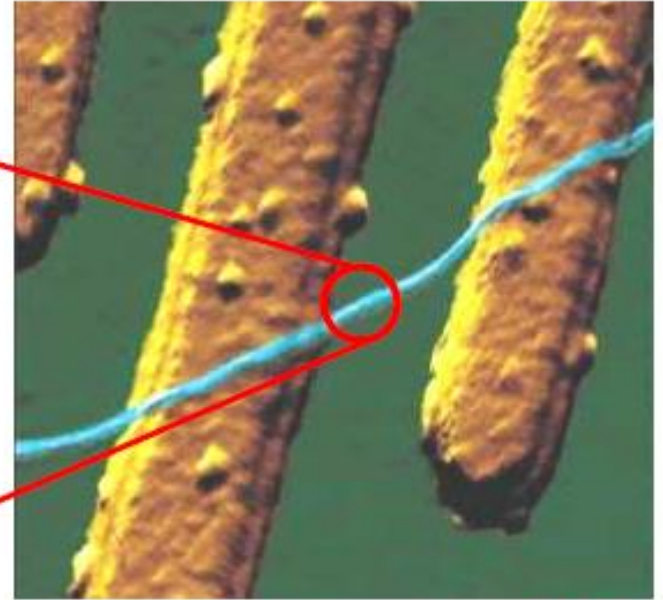
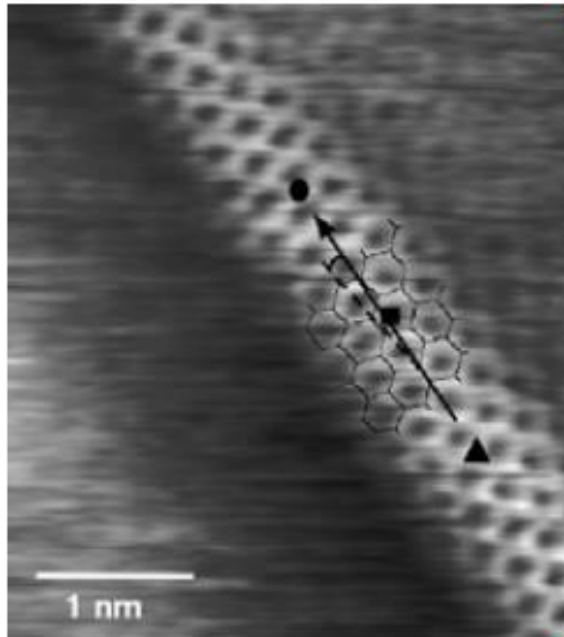
ზოგიერთი თვისებები:

დიამეტრი: 1 ნანომეტრი.

სიმტკიცე: > 60 გიგაპასკალი  
(ფოლადი 2 გიგაპასკალი).

გამტარობა: 1000-ჯერ მეტია  
სპილენძის გამტარობაზე.

# ნახშირბადის ნანომილაკი ტუნელურ მიკროსკოპში

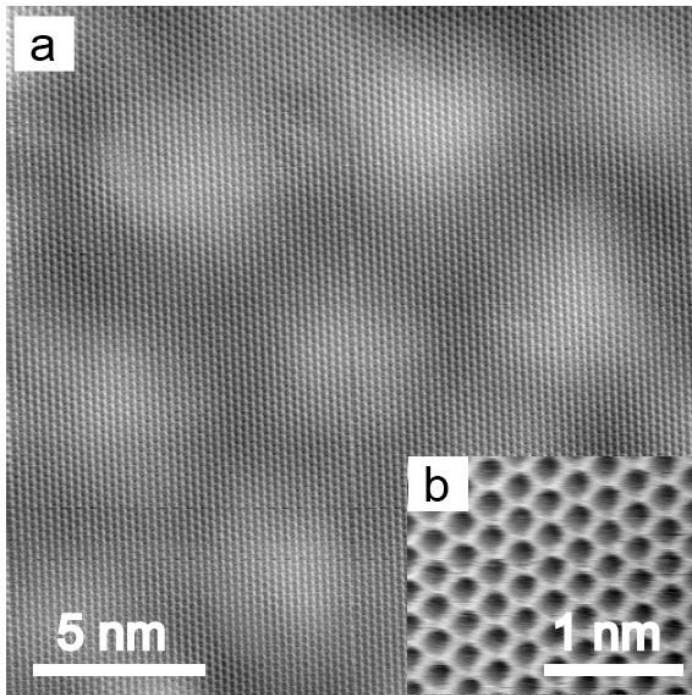


Yao *et al* 1999

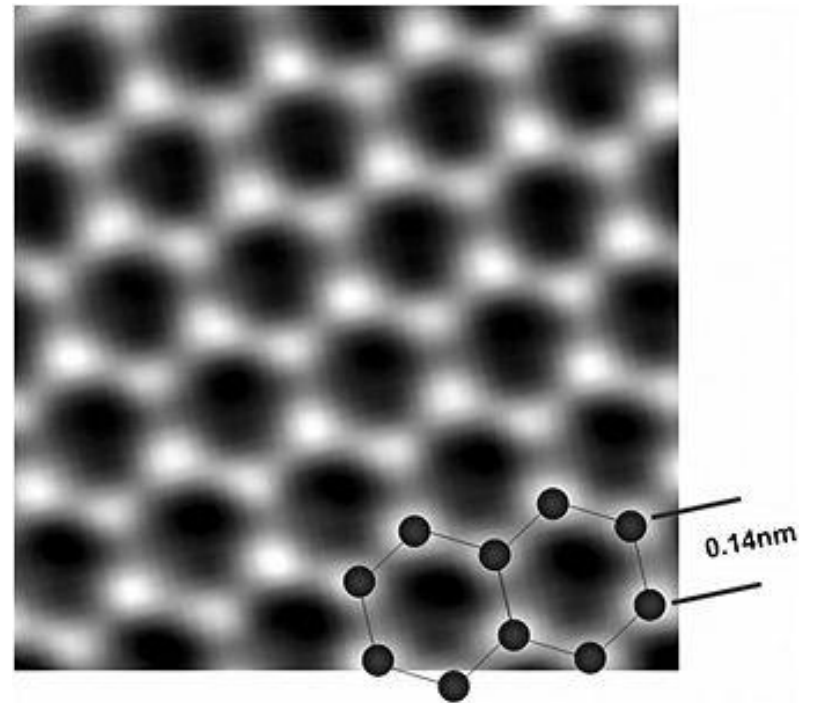
# გრაფენი

გრაფენი არის ერთი ატომის სისქის გრაფიტის ფენა.

გრაფიტი + ენე = გრაფენი



STM image of graphene



High resolution transmission electron microscope images (TEM) of graphene

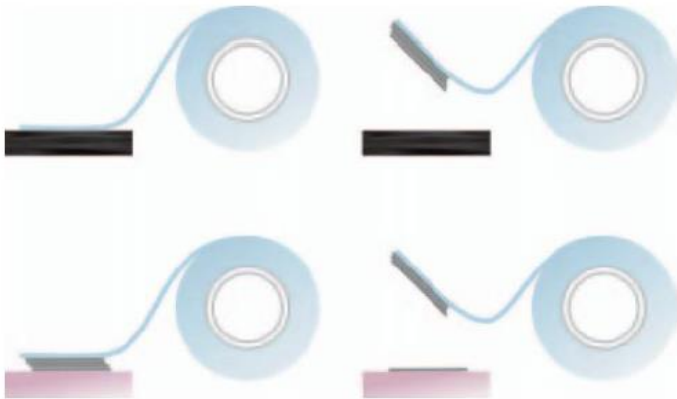
# ნობელის პრემია 2010 წელი



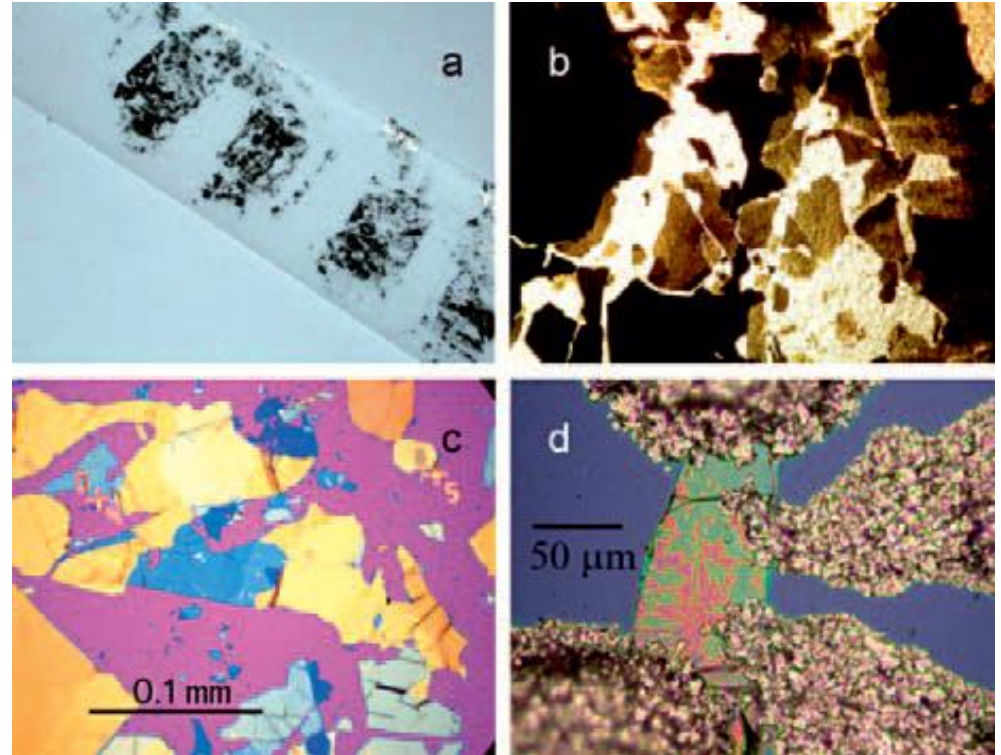
**Andrey Geim**

**Konstantin Novoselov**

# გრაფენის მიღება



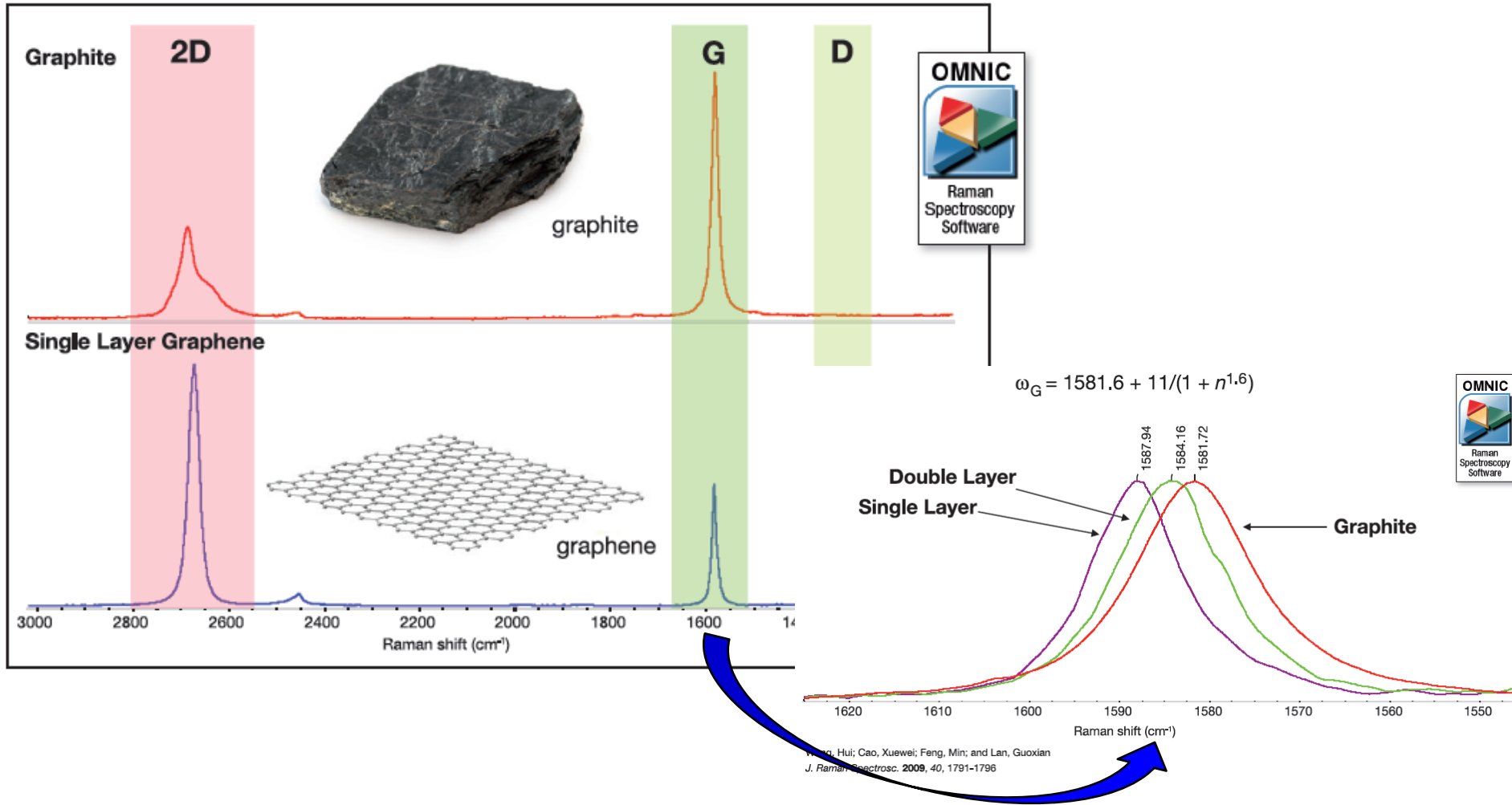
როგორ შეიძლება  
გრაფენის დანახვა  
ოპტიკური მიკროსკოპის  
გამოყენებით ?



ANDRE K. GEIM

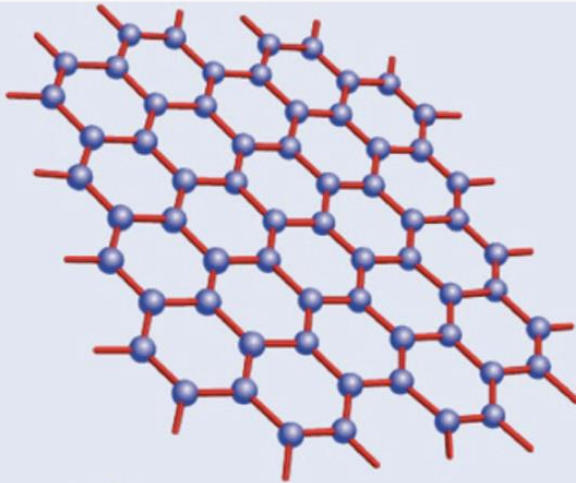
Nobel Lecture, December 8, 2010

# გრაფენის დეტექტირება რამანის გაბნევის მეთოდის გამოყენებით

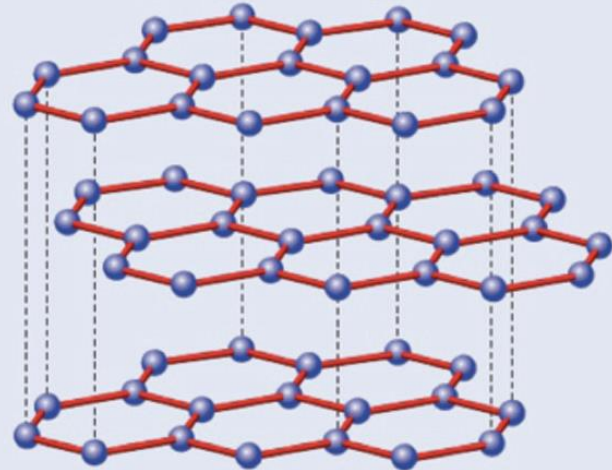


# კავშირი ნახშირბადის სხვადასხვა ფორმებს შორის

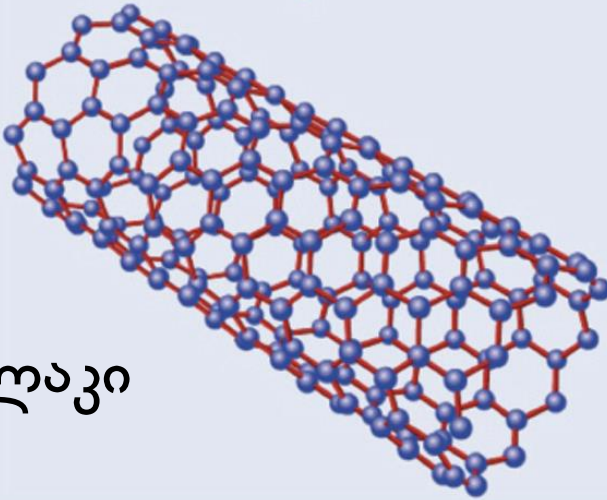
გრაფენი



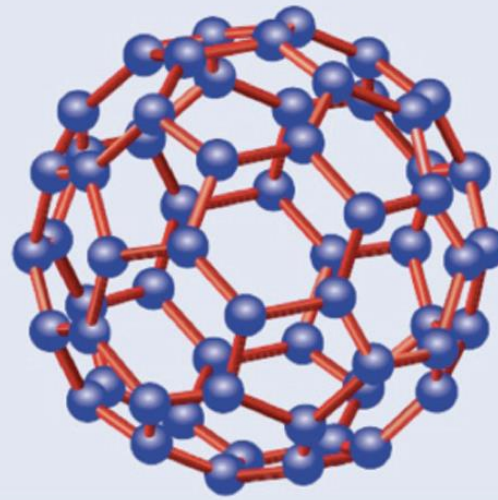
გრაფიტი



ნანობილაკი



ფულერენი





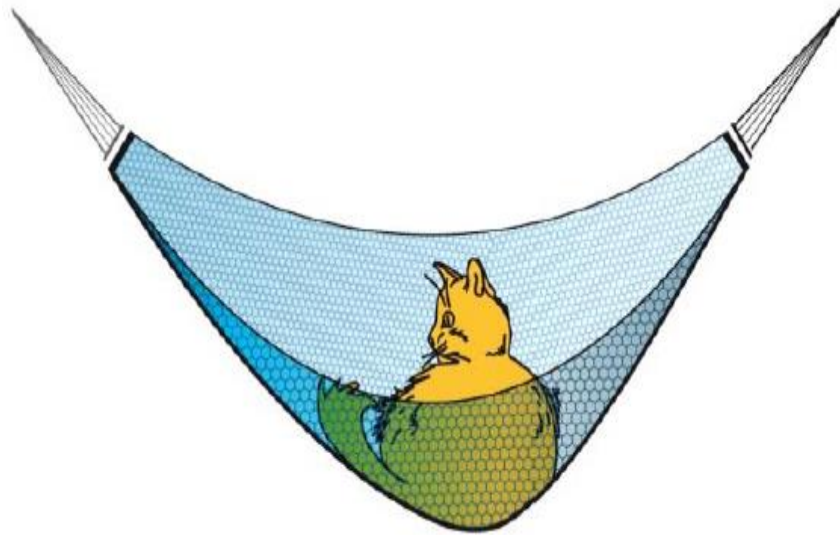
# გრაფენის საინტერესო თვისებები

- მექანიკური სიმტკიცე
- ელექტრული გამტარობა
- სითბოგამტარობა
- ოპტიკური თვისებები
- რელატივისტური დენის მატარებლები
- ანომალური კვანტური ჰოლის ეფექტი
- უჩვეულო ტუნელირება



# გრაფენის მექანიკური სიმტკიცე

ჰამაკი და კატის ულვაშები



კატის მასაა 4 კგ. ჰამაკის მასა: 1 მილიგრამი (კატის ულვაშის წონაზე ნაკლები)

გრაფენის მექანიკური სიმტკიცე: 42 ნ/მ  
ფოლადის მექანიკური სიმტკიცე: 0.4 ნ/მ

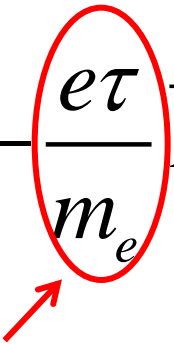
# გრაფენის სითბოგამტარობა

<u>Material</u>	Thermal conductivity <u>W/(m·K)</u>
<u>Glass</u>	1.1
<u>Soil</u>	1.5
<u>Concrete,</u>	1.7
<u>Ice</u>	2
<u>Sandstone</u>	2.4
<u>Stainless steel</u>	12.11 ~ 45.0
<u>Lead</u>	35.3
<u>Aluminium</u>	237 (pure) 120—180 (alloys)
<u>Gold</u>	318
<u>Copper</u>	401
<u>Silver</u>	429
<u>Diamond</u>	900 - 2320
<u>Graphene</u>	(4840±440) - (5300±480)

# გრაფენის ელექტრული გამტარობა

Material	Electrical Conductivity ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Notes
Graphene	$\sim 10^8$	
<u>Silver</u>	$63.0 \times 10^6$	Best electrical conductor of any known metal
<u>Copper</u>	$59.6 \times 10^6$	Commonly used in electrical wire applications due to very good conductivity and price compared to silver.
<u>Gold</u>	$45.2 \times 10^6$	Gold is commonly used in <u>electrical contacts</u> because it does not easily corrode.
<u>Aluminium</u>	$37.8 \times 10^6$	Commonly used for high voltage electricity distribution cables [ <u>citation needed</u> ]

# დენის მატარებლების მაღალი ძვრადობა გრაფენში

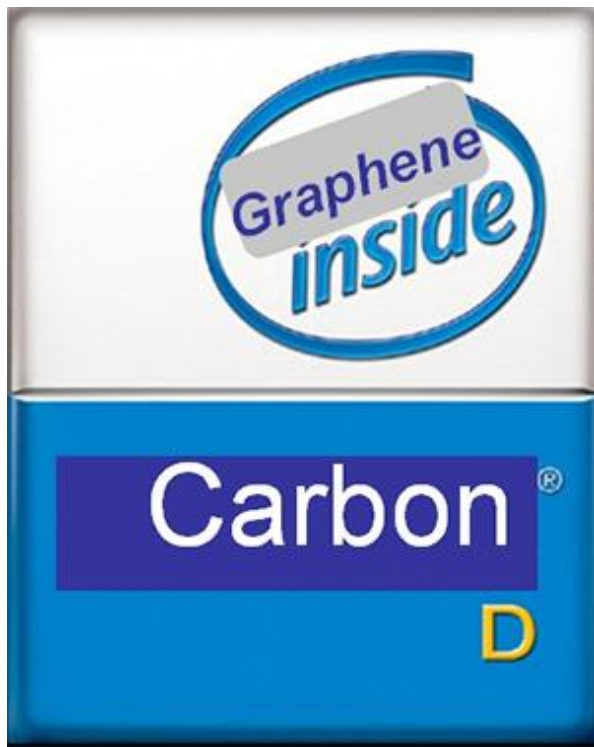
$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m_e} \vec{E}$$


ძვრადობა განსაზღვრავს რამდენად სწრაფად მოძრაობს დენის მატარებელი ელექტრული ველის ზემოქმედების შედეგად.

პროპორციულობის კოეფიციენტი  
(ძვრადობა)

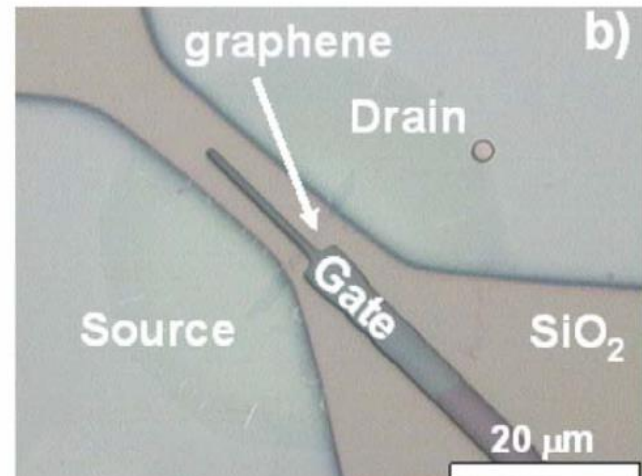
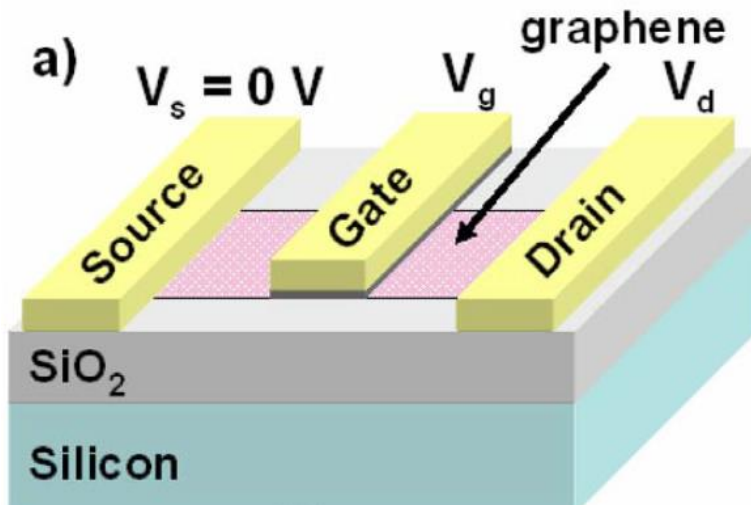
$$\mu_e = \frac{e\tau}{m_e}$$

High electron mobility (at room temperature  $\sim 200.000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , ex. Si at RT  $\sim 1400 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , carbon nanotube:  $\sim 100.000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , organic semiconductors (polymer, oligomer):  $<10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ )



უკვე შექმნილია ტრანზისტორები გრაფენის გამოყენებით რომლებიც მუშაობენ სიხშირეზე ~500 გჰც.

შეგვიძლია თუ არა გადავიღეთ სილიციუმიდან ნახშირბადის ელექტრონიკაზე ?

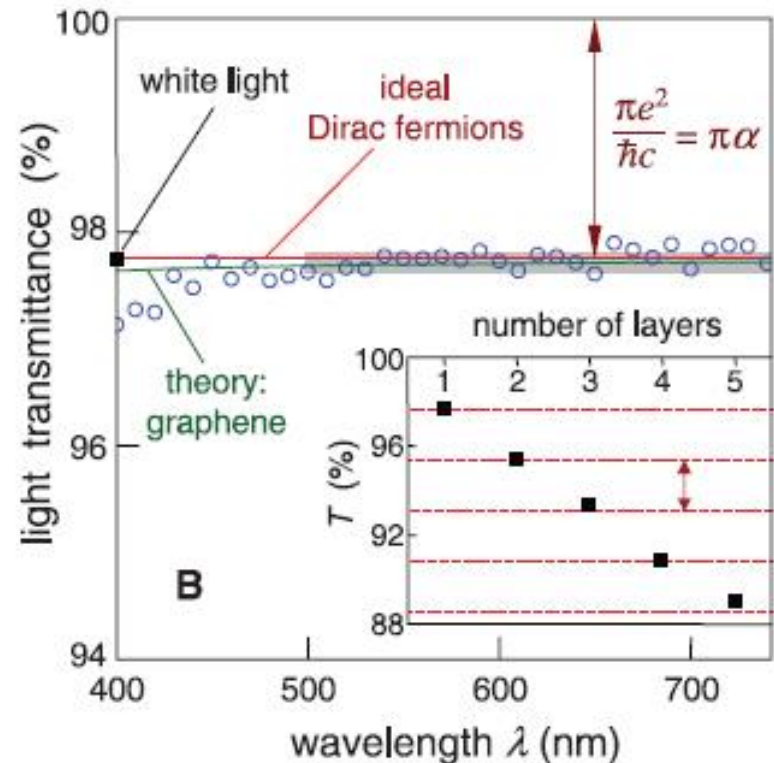
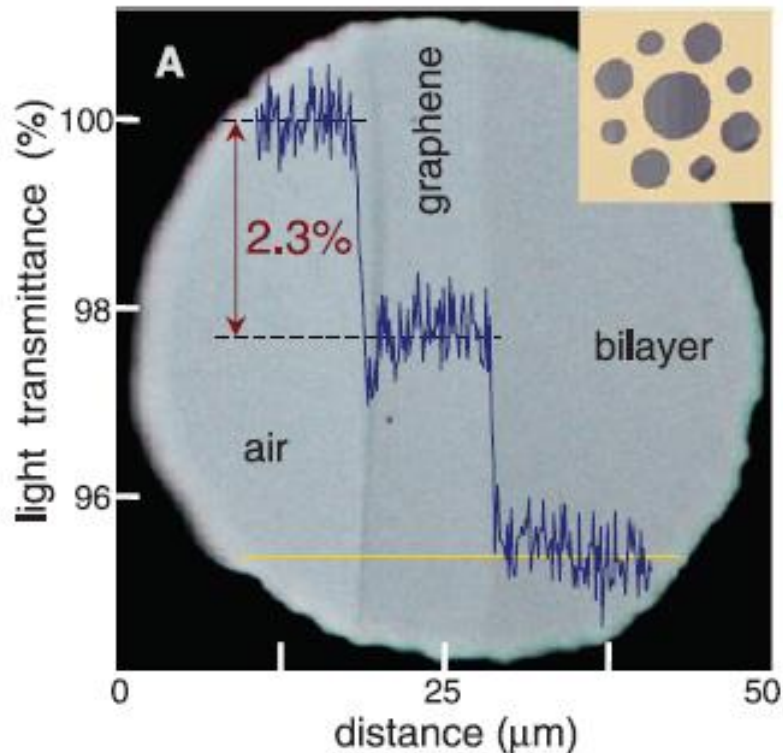


# გრაფენის უნიკალური ოპტიკური თვისება

Optical transmittance control: **transparent electrode**

Reduction of single layer: 2.3%

Fine structure constant  
 $\alpha = 1/137 (\pm 2\%)$



# გრაფენის რეალურად არსებობასთან დაკავშირებული კითხვები:

- რატომ არის საერთოდ შესაძლებელი ატომური სისქის უწყვეტი ფენის მიღება ?
- რატომ არის ორგანზომილებიანი ატომური სისქის ფენა თერმოდინამიკურად სტაბილური ?
- რატომ არის გრაფენი ქიმიურად ინერტული და სტაბილური ჰაერის ატმოსფეროში ოთახის ტემპერატურაზე ?



# რატომ არის გრაფენი სტაბილური ?

ორგანზომილებიანი სტრუქტურების არამდგრადობა სამ განზომილებაში: Landau-Peierls instability

განვიხილოთ კრისტალში დრეკადი ტალღის გავრცელება ამპლიტუდით  $U_k$  და ტალღური ვექტორით  $k$ . ავიღოთ დაბალტემპერატურული მიახლოება როცა მთავარი წვლილი შეაქვთ დაბალი ენერჯიის აკუსტიკურ ფონონებს წრფივი დისპერსიით  $\omega \sim k$ . ერთის მხრივ ამ ფონონების ენერჯიაა  $E_k = \hbar \omega_k (\langle n_k \rangle + 1/2)$

სადაც 
$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\hbar \omega / T} - 1}$$

მეორე მხრივ ეს ენერჯია ტოლია ყველა ატომის მაქსიმალური კინეტიკური ენერჯიის

$$E_k = \sum_r \frac{m}{2} (\dot{U})^2 = \frac{m \omega_k^2}{2} \sum_r U^2 \quad E_k = \frac{N m}{2} \omega_k^2 \langle \vec{U}_k^2 \rangle \quad \Longrightarrow \quad \langle \vec{U}_k^2 \rangle = \frac{2 \hbar}{N m} \frac{1}{\omega_k} \left( \langle n_k \rangle + \frac{1}{2} \right)$$

ატომის წონასწორობიდან საშუალო კვადრატული გადახრის პოვნისათვის საჭიროა ავიღოთ ჯამი ყველა ფონონური მოდებისა და პოლარიზაციისათვის.

$$\langle \vec{U}^2 \rangle = \frac{2 \hbar}{N m} \left[ \sum_k \frac{1}{\omega_k} \langle n_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{\omega_k} \right]$$

პირველი წევრი შეესაბამება სითბურ რხევებს, მეორე - ნულოვან რხევებს.

ჯამიდან, როგორც ჩვეულებრივ გადავდივართ ინტეგრირებაზე  $\sum_k \rightarrow P \int V_D \frac{d^D k}{(2\pi)^D}$

$P$  არის პოლარიზაციათა რიცხვი,  $D$  - კრისტალის სივრცული განზომილება,  $V_D$  - მოცულობა (ერთ განზომილებაში სიგრძე, ორ განზომილებაში ფართობი).

თუ გვაქვს უსასრულოდ დიდი სისტემა (მაგალითად მაკროსკოპული ზონის კრისტალი), ნულოვანი რხევებისთვის ინტეგრირების ზედა ზღვარი იქნება  $k_{max}$  (დებაის ტალღური ვექტორის რიგის) და მიიღება შემდეგი შედეგი:

$$\langle \vec{U}_0^2 \rangle \propto \int_0^{k_{max}} \frac{1}{\omega_k} k^{D-1} dk \propto \int_0^{\omega_{max}} \omega^{D-2} d\omega = \begin{cases} \ln \omega \Big|_0^{\omega_{max}}, & D=1 \\ \omega_{max}, & D=2 \\ \omega_{max}^2 / 2, & D=3 \end{cases}$$

ეს ნიშნავს, რომ ერთგანზომილებიან სისტემაში ნულოვანი რხევებიც კი გვაძლევს ლოგარითმულ განზღაბობას. შესაბამისად ერთგანზომილებიანი კრისტალი აბსოლუტურ ნულზეც კი არასტაბილურია: კვანტური ფლუქტუაციების (ნულოვანი რხევები) შედეგად ატომი შეიძლება გადაადგილდეს თავისი საწყისი მდგომარეობიდან ნებისმიერ მანძილზე.

ორ და სამ განზომილებაში ნულოვანი რხევების წვლილი სასრულია.

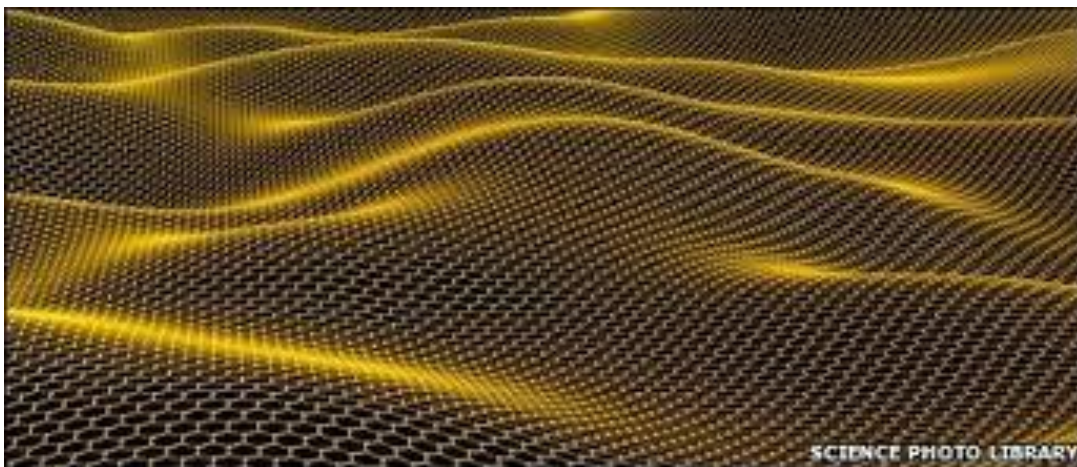
ახლა განვიხილოთ სითბური რხევების წვლილი. სითბური რხევებისთვის მიიღება შემდეგი შედეგი:

$$\langle \vec{U}_T^2 \rangle \propto \int_0^\infty \frac{1}{\omega} \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \omega^{D-1} d\omega \propto T^{D-1} \int_0^\infty \frac{x^{D-2}}{e^x - 1} dx$$

ორ განზომილებაში  $D=2$  ეს ინტეგრალი ლოგარითმულად განშლადია ქვედა ზღვარზე. შესაბამისად სითბური ფლუქტუაციების გამო ორგანზომილებიანი კრისტალი შეუძლებელია არსებობდეს სასრულ ტემპერატურებზე. ამიტომ რეალობაში შესაძლებელია ვისაუბროთ მხოლოდ კვაზი-ორგანზომილებიან სისტემებზე.

მაშინ გრაფენი როგორ არსებობს ?

აღმოჩნდა, რომ გრაფენის ზედაპირი არ არის იდეალურად ბრტყელი.



ripples on graphene



# ლექცია II

## გრაფენის ელექტრონული სტრუქტურა

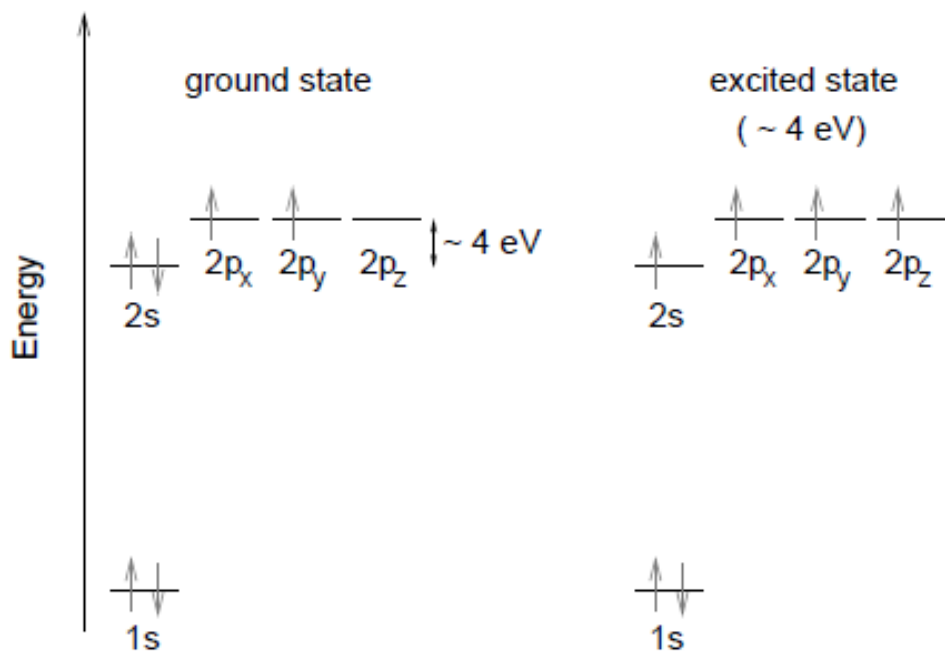
*პროფ. ალექსანდრე შენგელაია*

*ივანე ჯავახიშვილის სახ. თბილისის  
სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

# ნახშირბადის ძირითადი თვისებები

ნახშირბადი Carbon **C**  $1s^2 2s^2 2p^2$

ოთხი ელექტრონი  $2s^2 2p^2$  მონაწილეობს ქიმიურ ბმებში



იზოლირებული  
ნახშირბადის ატომი

სხვა ატომებთან  
ბმის შემთხვევა.

შესაბამისად გვაქვს ოთხი  
ეკვივალენტური კვანტურ-  
მექანიკური მდგომარეობები:  
 $|2s\rangle$ ,  $|2p_x\rangle$ ,  $|2p_y\rangle$ ,  $|2p_z\rangle$ .

$2s^2$  და  $2p^2$  ელექტრონების  
ენერჯიის დონეები  
ერთმანეთთან ახლოსაა.  
ამიტომ ხდება მათი ტალღური  
ფუნქციების გადათარვა:  $sp^n$   
ჰიბრიდიზაცია.

# sp<sup>1</sup> ჰიბრიდიზაცია

გვეყენება ორი, სიმეტრიული და ანტისიმეტრიული ტალღური ფუნქცია:

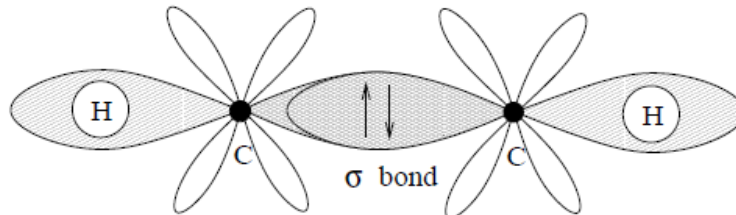
$$|sp_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s\rangle + |2p_x\rangle), \quad |sp_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s\rangle - |2p_x\rangle)$$



**სავარჯიშო: შეეცადეთ მიიღოთ ეს ტალღური ფუნქციები.**

$2p_y\rangle$  და  $2p_z\rangle$  მდგომარეობები დარჩება უცვლელი

მაგალითი: აცეტილენის მოლეკულა ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ )



# $sp^2$ ჰიბრიდიზაცია

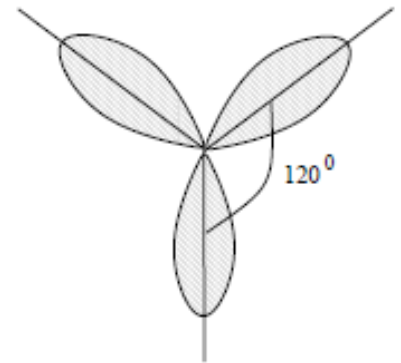
ერთი  $2s$  და ორი  $2p$  ორბიტალების გადაფარვა:

$$|sp_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle,$$

$$|sp_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle \right),$$

$$|sp_3^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left( -\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle \right)$$

ეს ორბიტალები განლაგებული არიან სიბრტყეში ერთმანეთის მიმართ  $120^\circ$  გრადუსი კუთხით.

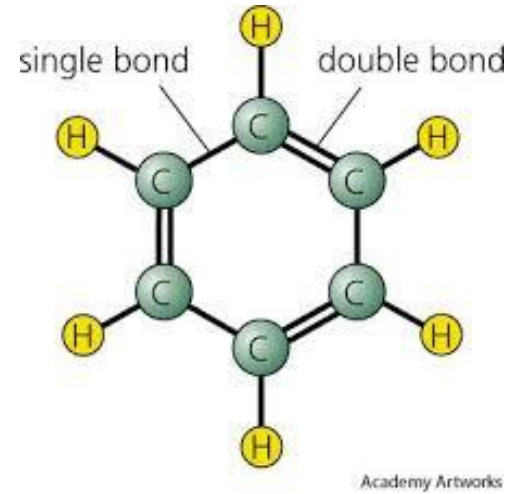


**სავარჯიშო: შეეცადეთ მიიღოთ ეს ტალღური ფუნქციები.**

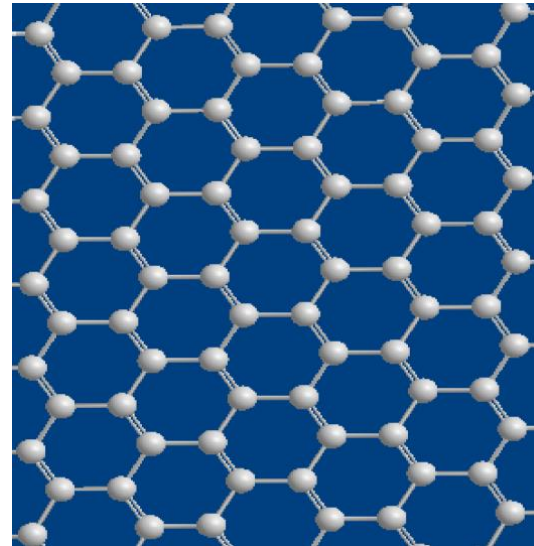
დარჩენილი  $|2p_z\rangle$  ორბიტალი სიბრტყის მართობულია.

# $sp^2$ ჰიბრიდიზაცია

მაგალითი: ბენზენის მოლეკულა  $C_6H_6$



მაგალითი: გრაფენი და გრაფიტი





# $sp^3$ ჰიბრიდიზაცია

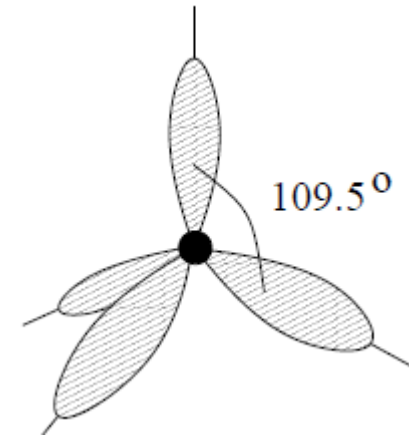
ერთი  $2s$  და სამი  $2p$  ორბიტალების გადაფარვა:

$$|sp_1^3\rangle = \frac{1}{2} \{ |2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle \},$$

$$|sp_2^3\rangle = \frac{1}{2} \{ |2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle \},$$

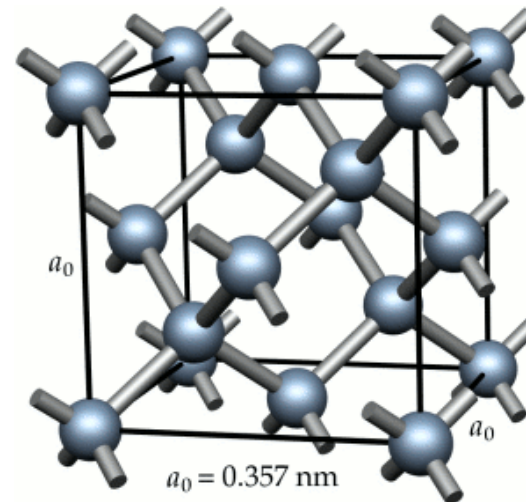
$$|sp_3^3\rangle = \frac{1}{2} \{ |2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle \},$$

$$|sp_4^3\rangle = \frac{1}{2} \{ |2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle \}.$$



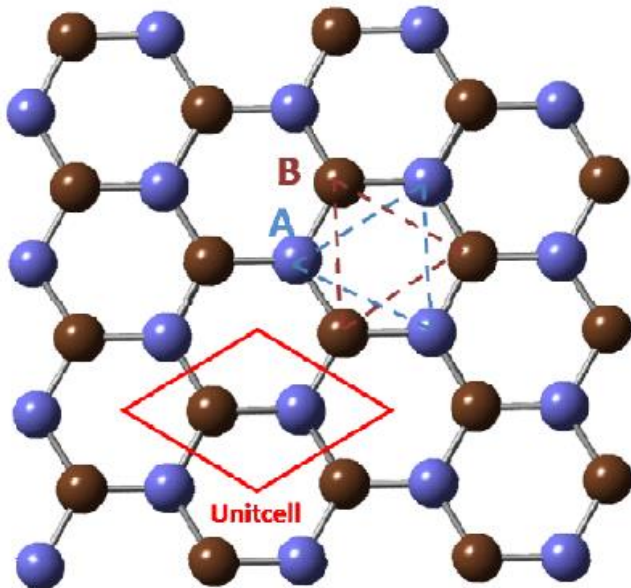
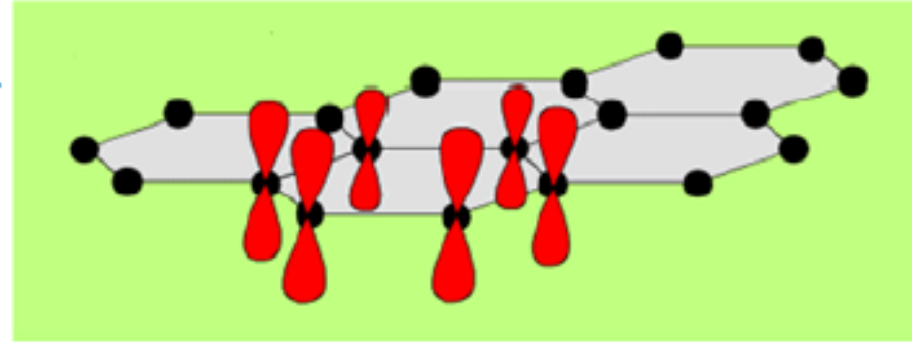
ეს ორბიტალები სივრცეში წარმოქმნიან ტეტრაედრს და განლაგებული არიან  $109.5$  გრადუსი კუთხით.

მაგალითი: ალმასი



# $sp^2$ ჰიბრიდიზაცია: გრაფენი

In graphene,  $sp^2$  hybridized orbitals are responsible for bonding in the x-y plane, while the remaining 2p orbital exists perpendicular to the plane, contributing 1 conduction electron per C atom.

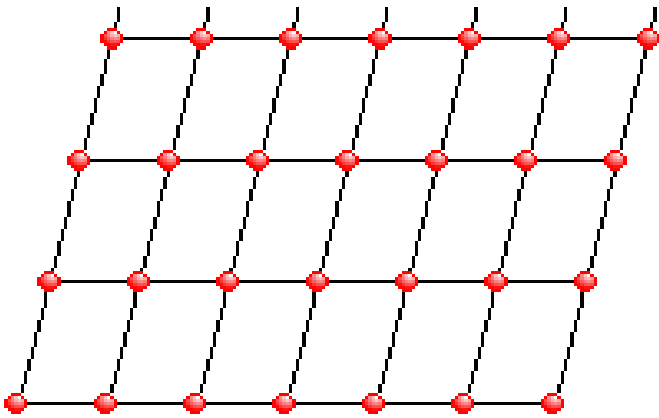


ორი ატომი ელემენტარულ უჯრედში

# კრისტალური მესერი

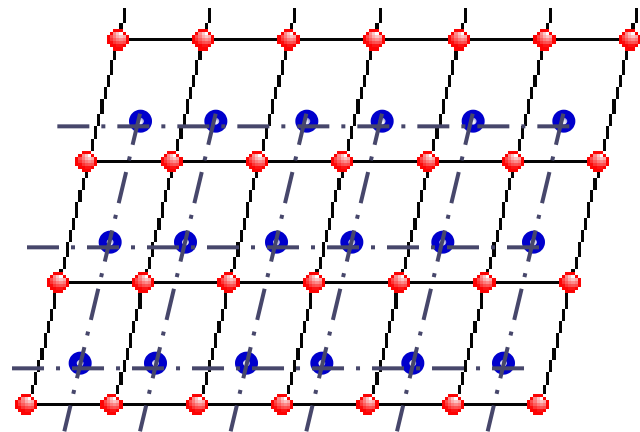
## ბრავეს მესერი

- ყველა ატომი ერთნაირია
- მესერის ყველა წერტილი ეკვივალენტურია



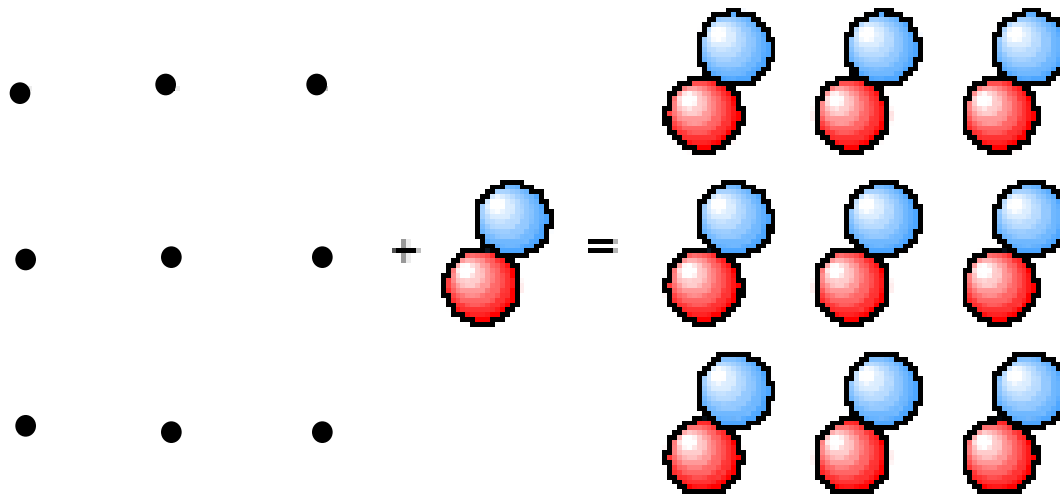
## არა-ბრავეს მესერი

- შეიძლება იყოს სხვადასხვა ატომები.
- ზოგიერთი მესერის წერტილი არ არის ეკვივალენტური.
- ორი ან მეტი ბრავეს მესერის კომბინაცია.

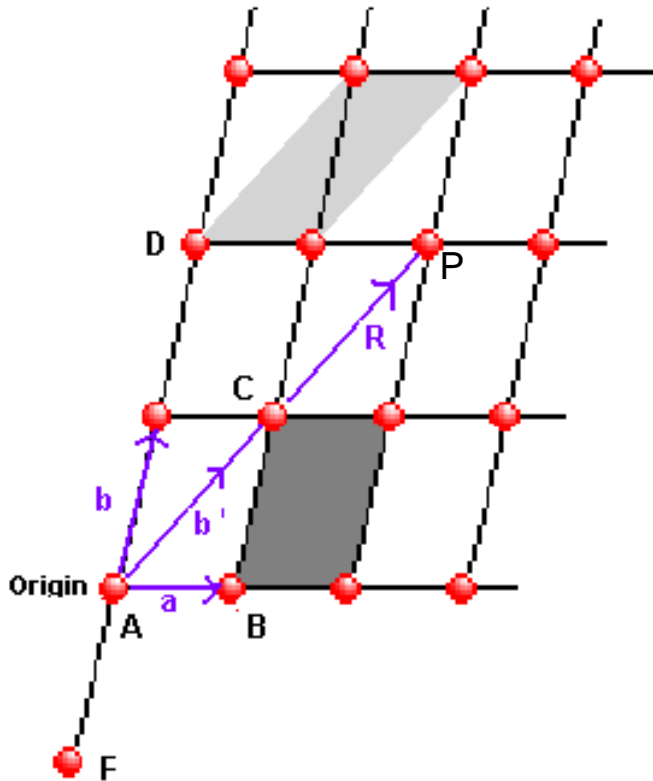


# კრისტალური სტრუქტურა

კრისტალური სტრუქტურა = კრისტალური მესერი • + ბაზისი • 



# Translational Lattice Vectors – 2D



მესერის გადაადგილების ვექტორი  
ორ განზომილებაში.

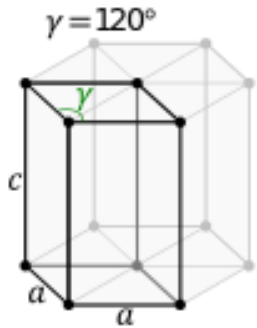
$$R_n = n_1 a + n_2 b$$

**Translational symmetry.** ვექტორებს  
 $a, b$  ეწოდებათ მესერის ვექტორები.  
 $(n_1, n_2)$  მთელი რიცხვებია.

Point D( $n_1, n_2$ ) = (0,2)

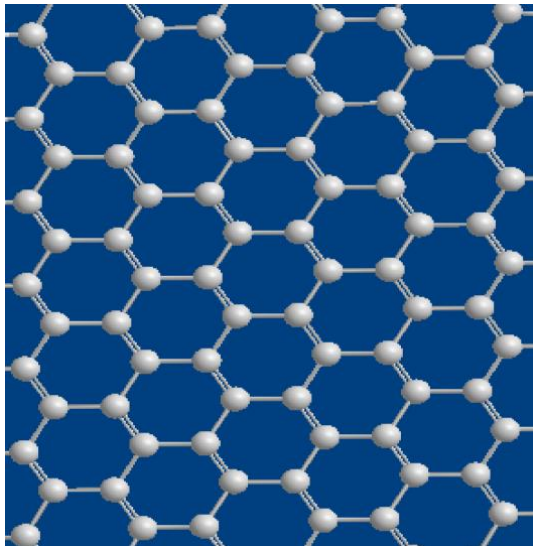
Point F ( $n_1, n_2$ ) = (0,-1)

# გრაფენის თათლის ფიჭის (ჰექსაგონალური) სტრუქტურა

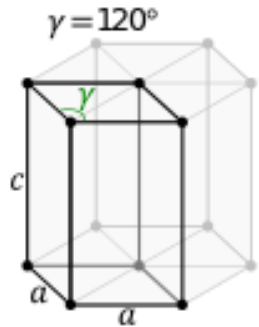


$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

არის თუ არა გრაფენის კრისტალური მესერი ბრავეს მესერი ?

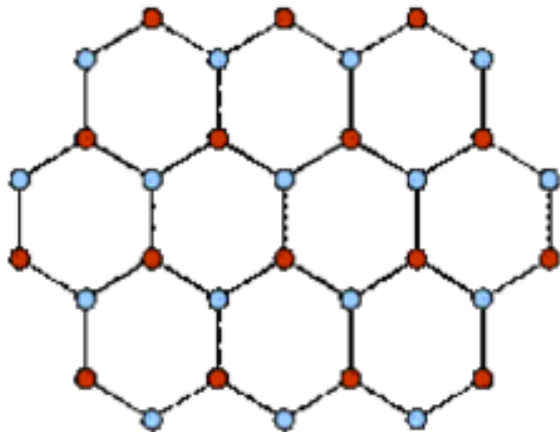


# გრაფენის თათლის ფიჭის (ჰექსაგონალური) სტრუქტურა



$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

**არა ბრავეს მესერი !**



● A ● B

ატომების A და B მდებარეობები არაეკვივალენტურია ერთმანეთის.

ეს მესერი შეიძლება წარმოვიდგინოთ როგორც ორი სამკუთხა ბრავეს მესერის ჯამი.

## შებრუნებული მესერი: The reciprocal lattice

$$\underline{\mathbf{G}} \cdot \underline{\mathbf{r}}_n = 2\pi m$$

$$\underline{\mathbf{r}}_n = n_1 \underline{\mathbf{a}}_1 + n_2 \underline{\mathbf{a}}_2 + n_3 \underline{\mathbf{a}}_3$$

$$\underline{\mathbf{G}} = h \underline{\mathbf{g}}_1 + k \underline{\mathbf{g}}_2 + l \underline{\mathbf{g}}_3$$

$h, k, l$  მთელი რიცხვებია

დაშლა ჯერ-ჯერობით უცნობ ბაზის ვექტორებად



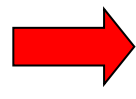
The basis vectors  $\underline{\mathbf{g}}_1, \underline{\mathbf{g}}_2, \underline{\mathbf{g}}_3$  of the reciprocal lattice are determined by:

$$\underline{\mathbf{g}}_1 = \underline{\mathbf{a}}_1^* = 2\pi \frac{\underline{\mathbf{a}}_2 \times \underline{\mathbf{a}}_3}{\underline{\mathbf{a}}_1 \cdot (\underline{\mathbf{a}}_2 \times \underline{\mathbf{a}}_3)}$$

$$\underline{\mathbf{g}}_2 = \underline{\mathbf{a}}_2^* = 2\pi \frac{\underline{\mathbf{a}}_3 \times \underline{\mathbf{a}}_1}{\underline{\mathbf{a}}_1 \cdot (\underline{\mathbf{a}}_2 \times \underline{\mathbf{a}}_3)}$$

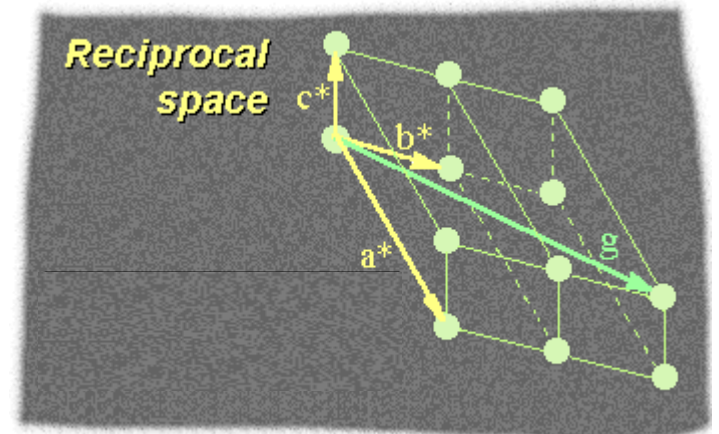
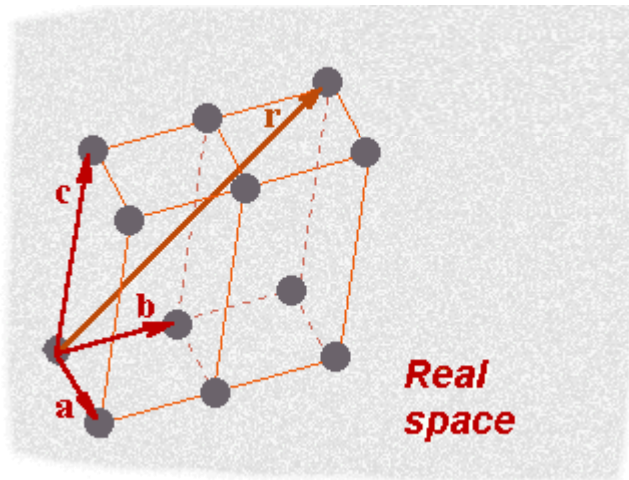
$$\underline{\mathbf{g}}_3 = \underline{\mathbf{a}}_3^* = 2\pi \frac{\underline{\mathbf{a}}_1 \times \underline{\mathbf{a}}_2}{\underline{\mathbf{a}}_1 \cdot (\underline{\mathbf{a}}_2 \times \underline{\mathbf{a}}_3)}$$

These  $\underline{\mathbf{g}}_i$  fulfill the condition  $\underline{\mathbf{g}}_i \cdot \underline{\mathbf{a}}_j = 2\pi\delta_{ij}$

  $\underline{\mathbf{G}} \cdot \underline{\mathbf{r}}_n = 2\pi m$  holds, where  $\underline{\mathbf{G}} = h \underline{\mathbf{g}}_1 + k \underline{\mathbf{g}}_2 + l \underline{\mathbf{g}}_3$

# შებრუნებული მესერის მაგალითები

3 dimensions



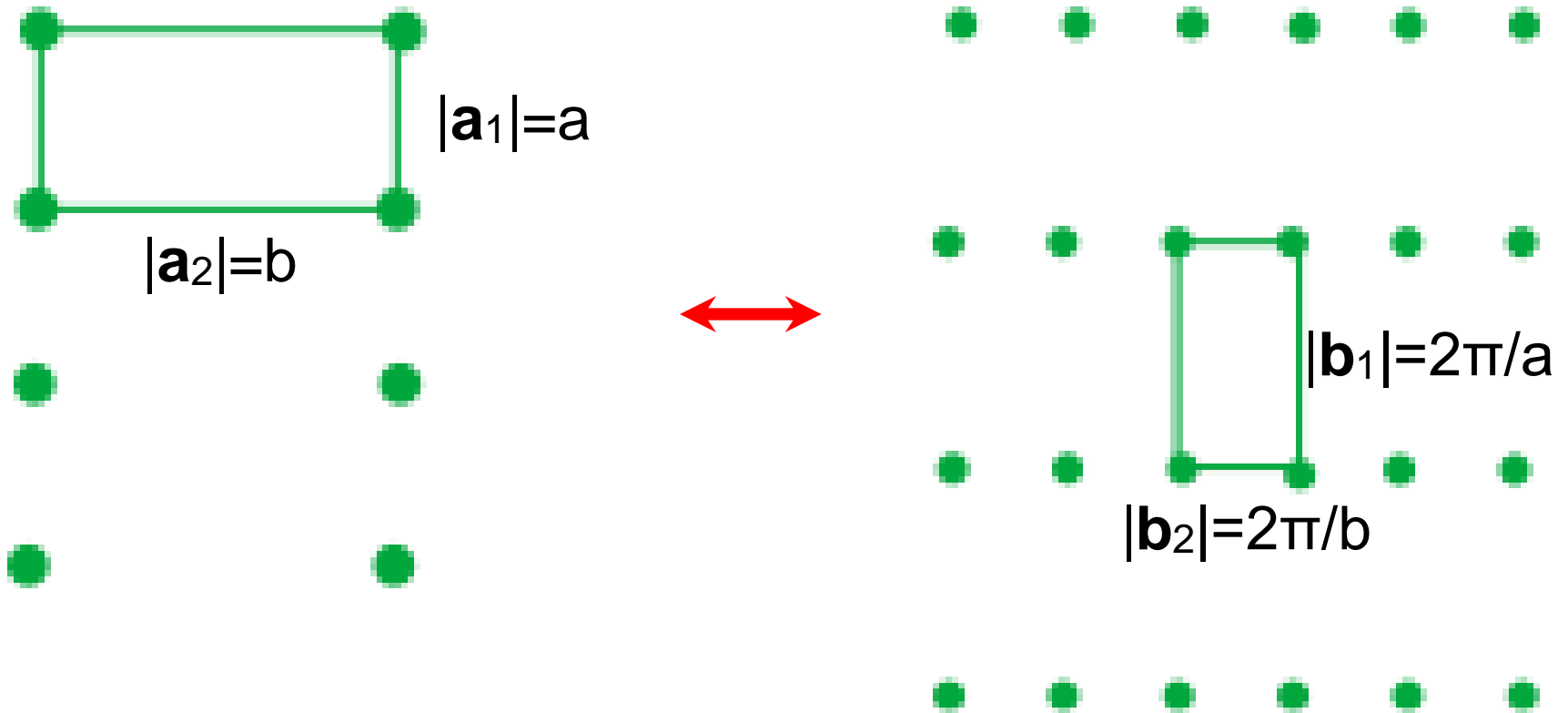
# The reciprocal lattice

example 1: in two dimensions

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$$

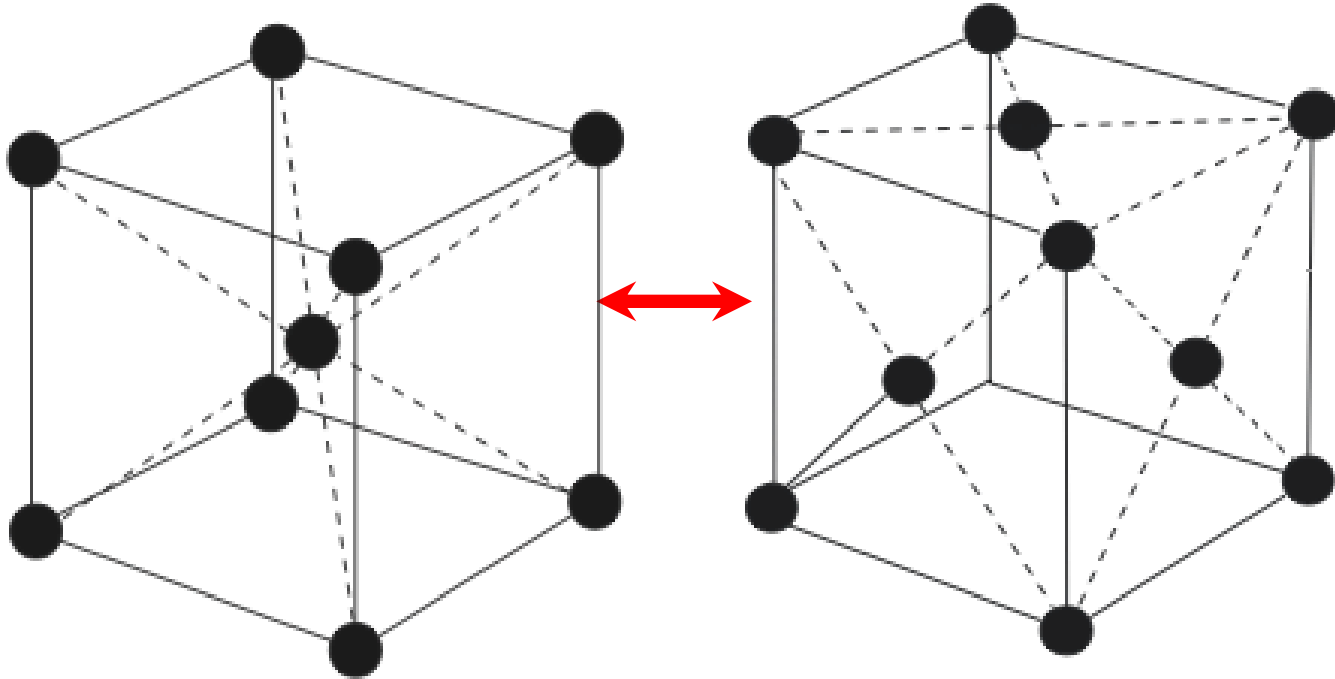
$$\mathbf{G} = m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2$$

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$



# The reciprocal lattice in 3D

example 2: in three dimensions bcc and fcc lattice



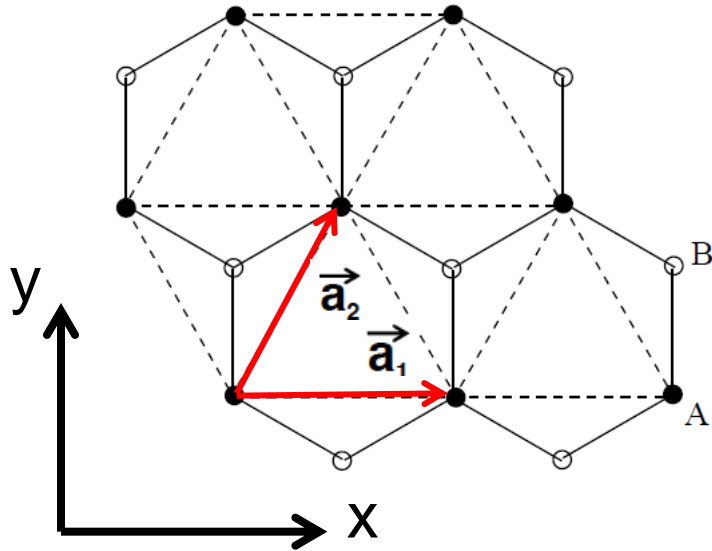
$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

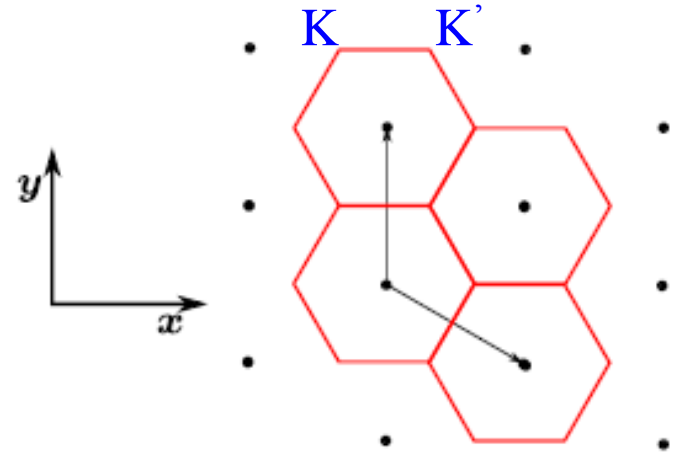
The fcc lattice is the reciprocal of the bcc lattice and vice versa.

# გრაფენის ელექტრონული სტრუქტურა



მესერის ბაზისური ვექტორები

$$\mathbf{a}_1 = \sqrt{3} a (1, 0), \quad \mathbf{a}_2 = a (\sqrt{3}/2, 3/2)$$



K და K' წერტილებს დირაკის წერტილებს უწოდებენ.

შებრუნებული მესერის ვექტორები

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3} \frac{1}{a} (\sqrt{3}, -1) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{a} (0, 1)$$

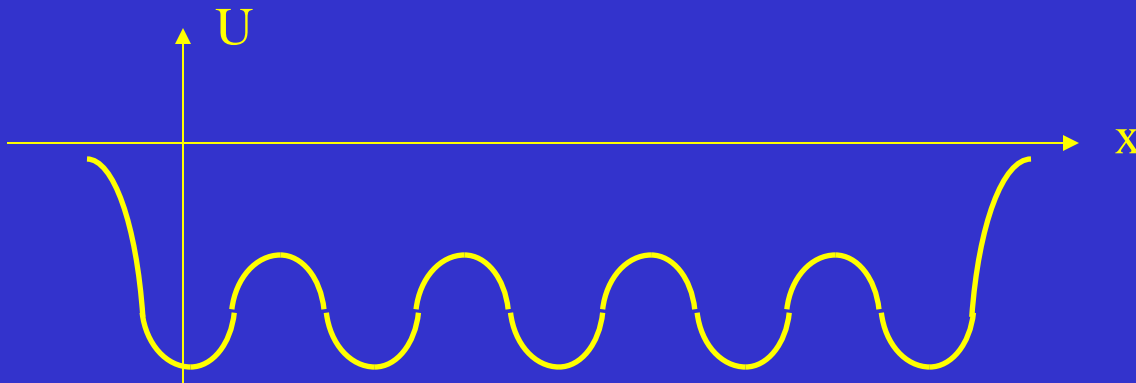
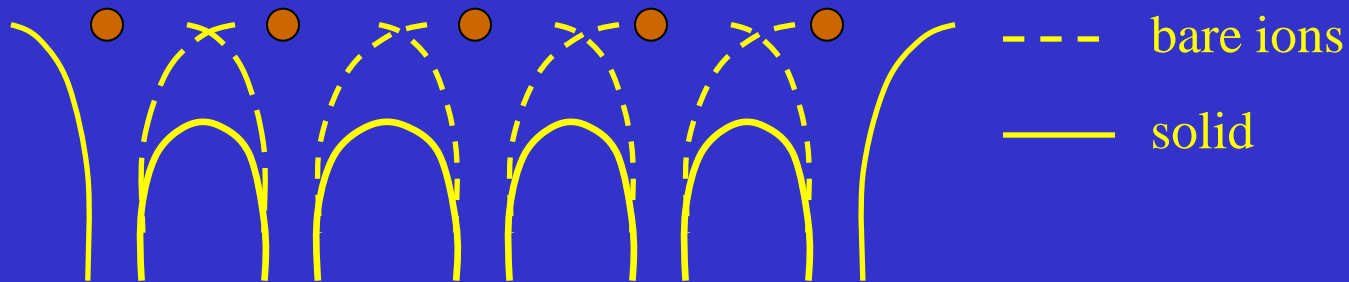
სავარჯიშო:

შეცადეთ ააგოთ გრაფენის კრისტალური მესერის შებრუნებული მესერი და იპოვოთ. ამ მესერის ვექტორები.

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

# სუსტი ბმის მიახლოება

გავიხსენოთ, რომ კრისტალის ელექტროსტატიკური პოტენციალი პერიოდულია:



მარტივი ერთგანზომილებიანი მოდელი, რომელიც აღწერს კრისტალის ელექტროსტატიკურ პოტენციალს :

$$U(x) = U_0 + U_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$$

$$U_0 < U_1 < 0$$

# თავისუფალი ელექტრონების მიახლოება ბლოხის თეორემა და ბლოხის ტალღური ფუნქცია

ეს არის ძალიან მნიშვნელოვანი თეორემა, რომელიც გვაძლევს ელექტრონის ტალღური ფუნქციის მათემატიკურ ფორმას პერიოდულ პოტენციალში მოძრაობისას.

შრედინგერის განტოლება ერთმანეთისაგან დამოუკიდებელი ელექტრონების მოძრაობისათვის პერიოდულ პოტენციალში:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi = E \psi$$

where the potential energy is invariant under a lattice translation vector  $\vec{T}$  :

$$U(\vec{r} + \vec{T}) = U(\vec{r})$$

and

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

ბლოხმა 1928 წელს აჩვენა, რომ შრედინგერის განტოლების ამონახსნი არის ნამრავლი ტალღისა და ფუნქციისა, რომელსაც გააჩნია მესერის პერიოდულობა:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

where

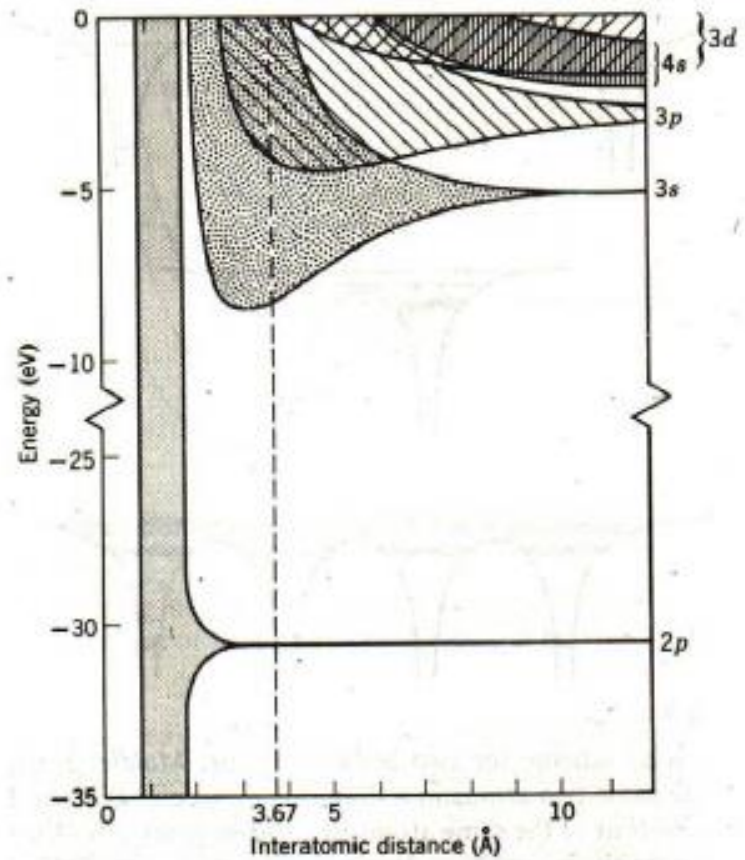
$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

“Bloch functions”

# Tight binding model

## ძლიერი ბმის მიახლოება

Energy bands as an extension of atomic orbitals





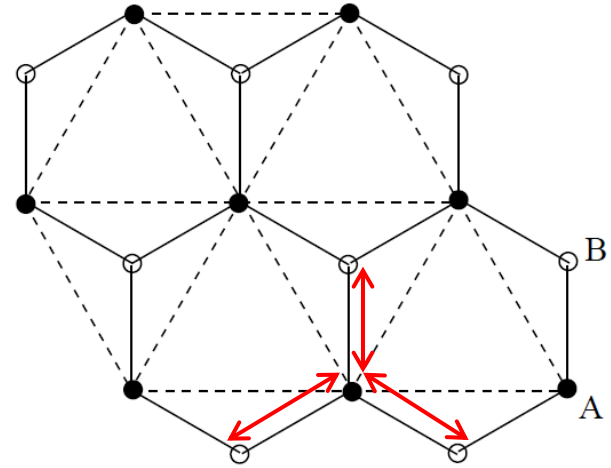
# Tight binding model

## ძლიერი ბმის მიახლოება

ძლიერი ბმის ჰამილტონიანი

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{R}, \delta} c_{\mathbf{R}+\delta}^\dagger c_{\mathbf{R}}$$

სადაც  $R$  არის ატომის მდებარეობა კრისტალურ მესერში და  $\delta$  არის მანძილი უახლოეს მეზობელთან.



$$(0, a), (\sqrt{3}a/2, -a/2), (-\sqrt{3}a/2, -a/2)$$

ელექტრონს ატომიდან მდებარეობით  $R$  შეუძლია გადახტეს მეზობელ ატომზე . თუ ამ მდგომარეობას ავლნიშნავთ  $|R\rangle$ , მაშინ

$$\langle \mathbf{R} + \delta | \mathcal{H} | \mathbf{R} \rangle = -t \quad \text{უახლოესი მეზობელი ატომის შემთხვევაში.}$$

$$\langle \mathbf{R}' | \mathcal{H} | \mathbf{R} \rangle = 0 \quad \text{სხვა ატომების შემთხვევაში.}$$

# Tight binding model

ძლიერი ბმის მიახლოება

$t$  – hopping integral, გადახტომის ინტეგრალი

Next Nearest neighbors  $t' \sim 0.1 \text{ eV}$

$t \sim 2.7 \text{ eV}$

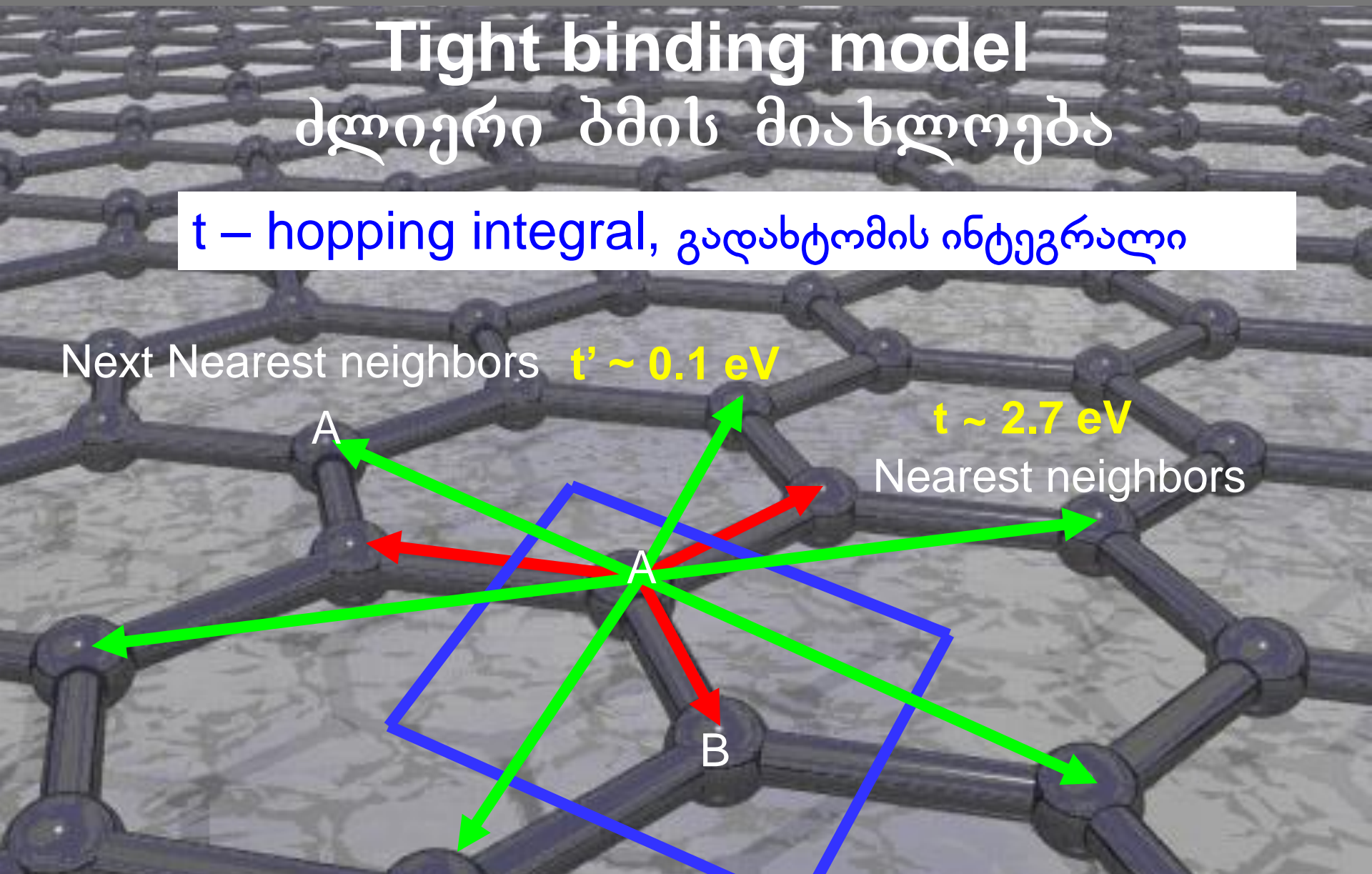
Nearest neighbors

A

A

B

Unit cell



# Tight binding model

## ძლიერი ბმის მიახლოება

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{R}, \delta} c_{\mathbf{R}+\delta}^\dagger c_{\mathbf{R}}$$

მოვძებნოთ ამ ჰამილტონიანის საკუთარი მნიშვნელობები.

$R$  ატომის ტალღური ფუნქცია ავლნიშნოთ  $\psi_{\mathbf{R}}$  -ით

$$\mathcal{H} \begin{pmatrix} \psi_{\mathbf{R}_1} \\ \psi_{\mathbf{R}_2} \\ \vdots \\ \psi_{\mathbf{R}_N} \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} \psi_{\mathbf{R}_1} \\ \psi_{\mathbf{R}_2} \\ \vdots \\ \psi_{\mathbf{R}_N} \end{pmatrix} \quad \text{ერთი მწკრივისთვის გვექნება:}$$
$$-t \sum_{\delta} \psi_{\mathbf{R}+\delta} = \epsilon \psi_{\mathbf{R}}$$

გრაფენის მესერში A და B ატომებისთვის ვეძებთ ტალღურ ფუნქციებს შემდეგი ფორმით:

$$\psi_{\mathbf{R}} = \begin{cases} \psi_A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, & (\mathbf{R} \in A) \\ \psi_B e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, & (\mathbf{R} \in B) \end{cases}$$

$$-t \sum_{\delta} \psi_{\mathbf{R}+\delta} = \epsilon \psi_{\mathbf{R}} \quad \psi_{\mathbf{R}} = \begin{cases} \psi_A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, & (\mathbf{R} \in A) \\ \psi_B e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, & (\mathbf{R} \in B) \end{cases}$$

ატომს A ჰყავს სამი უახლოესი მეზობელი B ატომი კოორდინატებით:

$$(0, a), (\sqrt{3}a/2, -a/2), (-\sqrt{3}a/2, -a/2)$$

ასევე ატომს B ჰყავს სამი უახლოესი მეზობელი A ატომი კოორდინატებით:

$$(0, -a), (\sqrt{3}a/2, a/2), (-\sqrt{3}a/2, a/2)$$

$$-t \left( e^{ik_y a} + 2e^{-ik_y a/2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right) \psi_B = \epsilon \psi_A$$

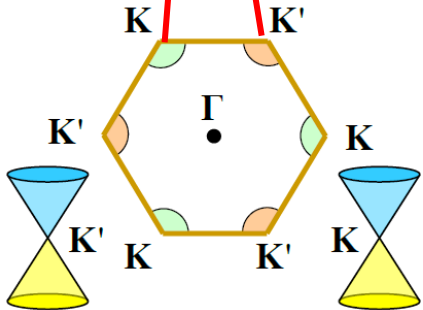
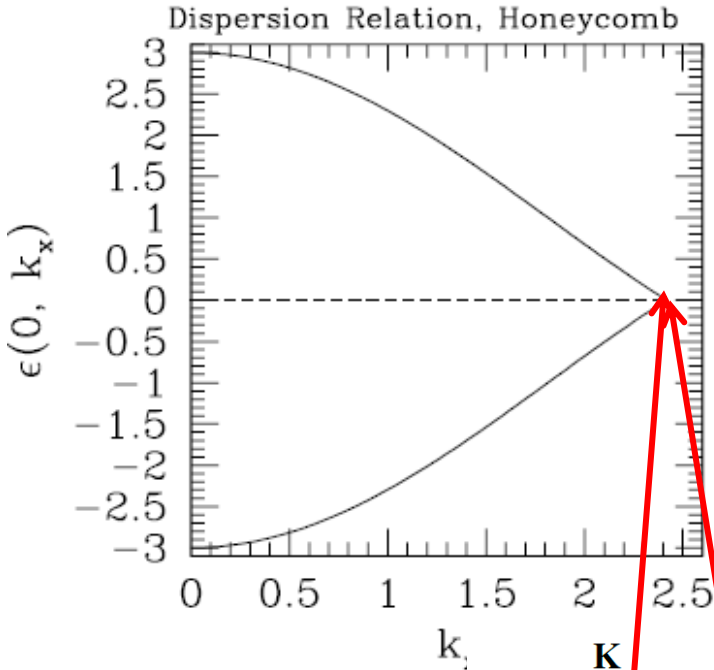
$$-t \left( e^{-ik_y a} + 2e^{ik_y a/2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right) \psi_A = \epsilon \psi_B$$

$$\epsilon = \pm t \left| e^{ik_y a} + 2e^{-ik_y a/2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right|$$

$$\epsilon = \pm t \left| e^{ik_y a} + 2e^{-ik_y a/2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right|$$

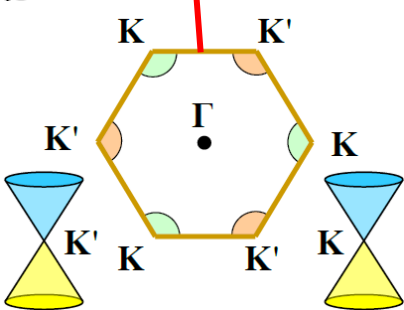
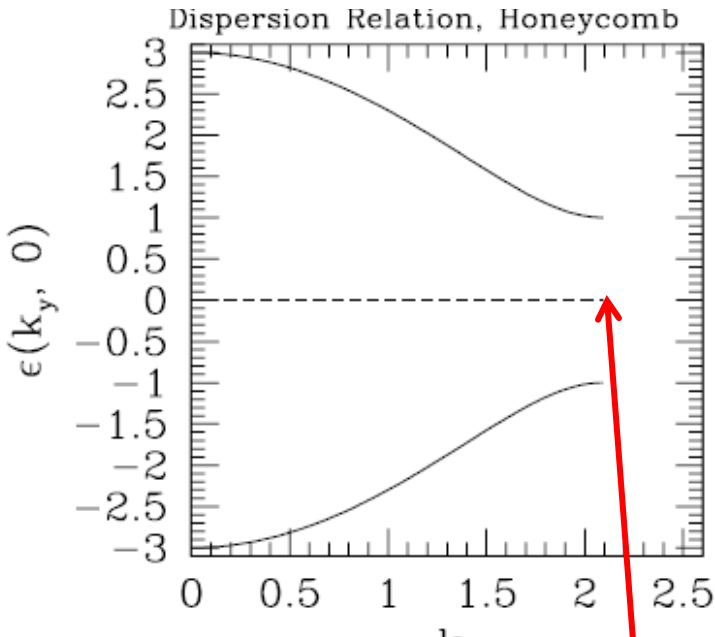
x მიმართულებით  
(ბრილუენის ზონის ზღვარზე):

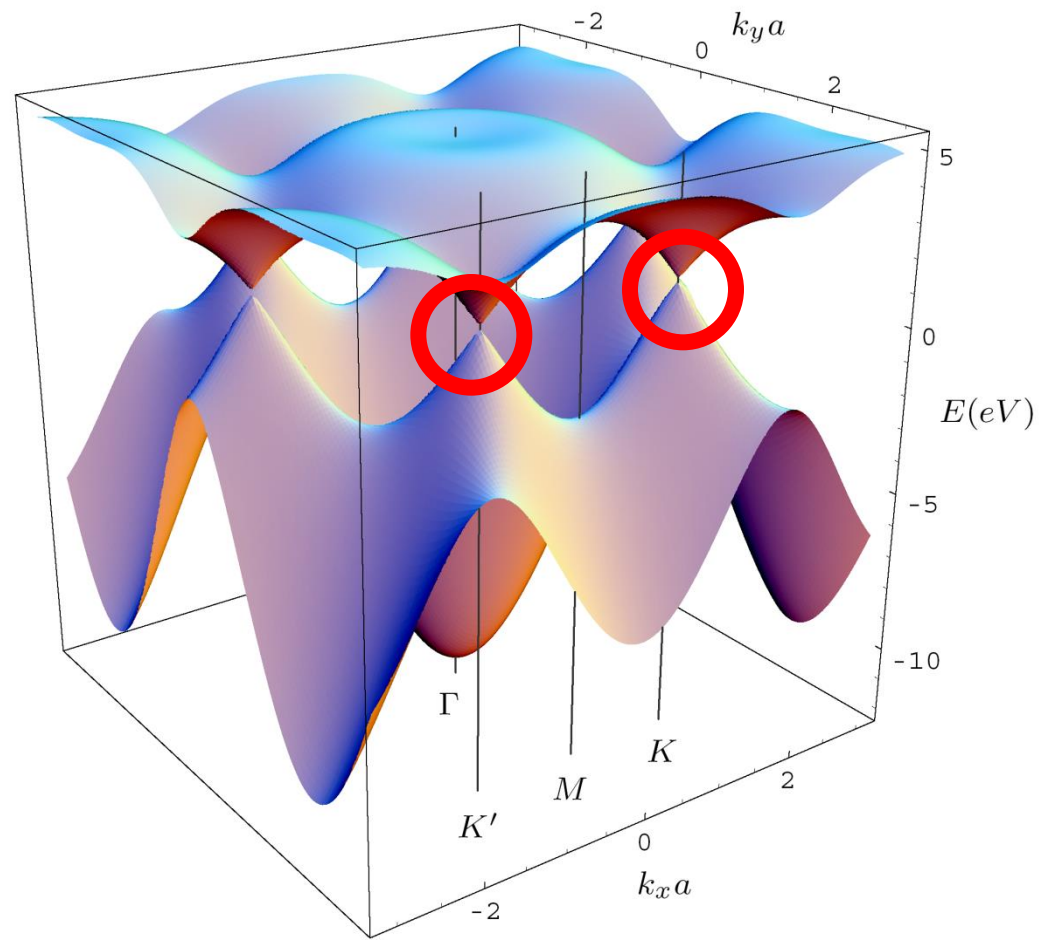
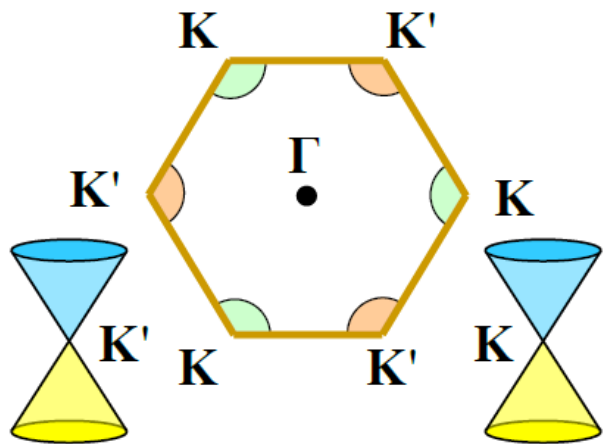
$$\epsilon = \pm t \left[ 1 + 2 \cos \left( \frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right) \right]$$



y მიმართულებით:

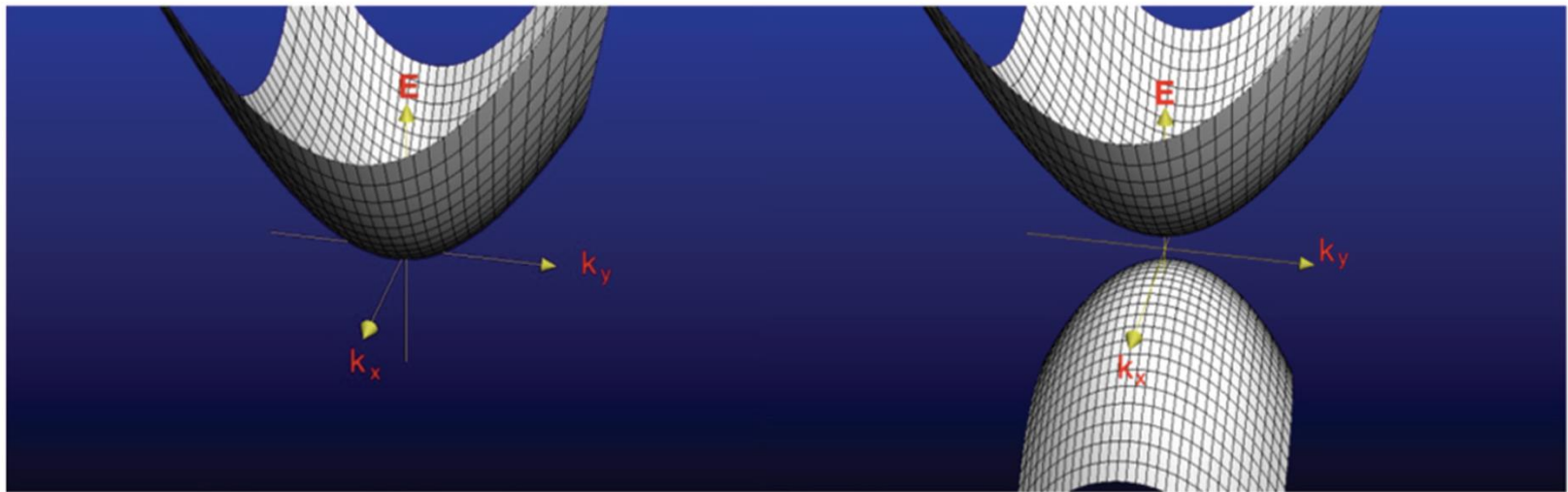
$$\epsilon = \pm t \left[ 5 + 4 \cos \left( \frac{3}{2} k_y a \right) \right]$$





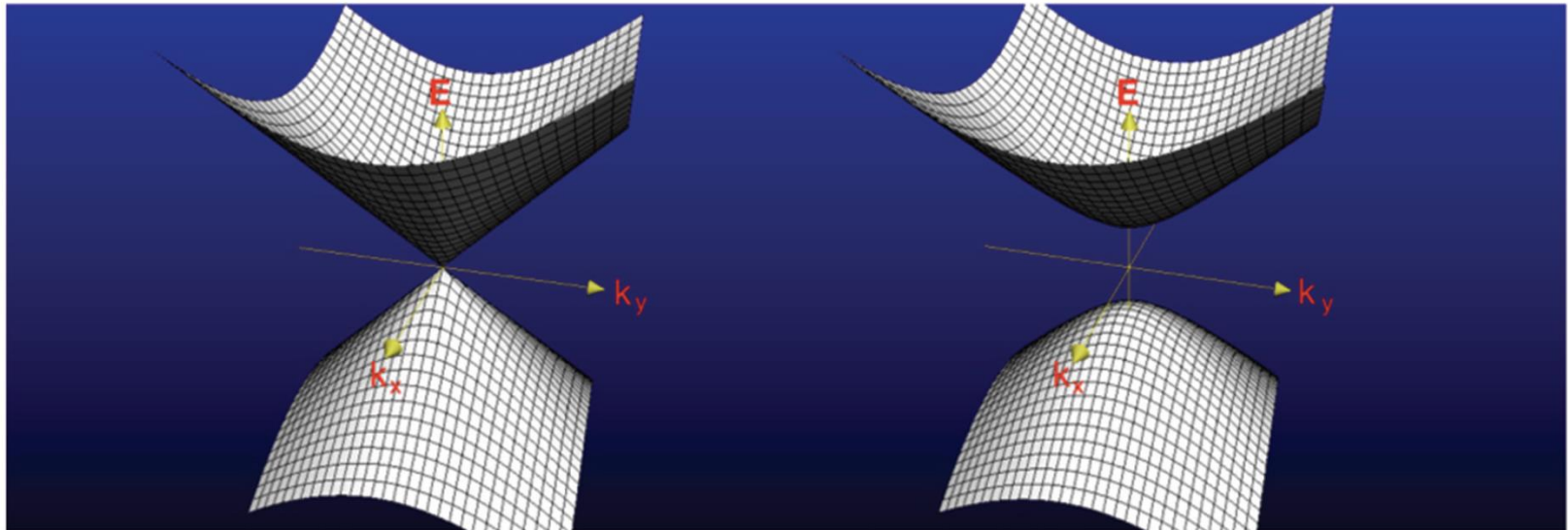
*Antonio H. Castro Neto*

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



Normal Metal

Ordinary Semiconductor

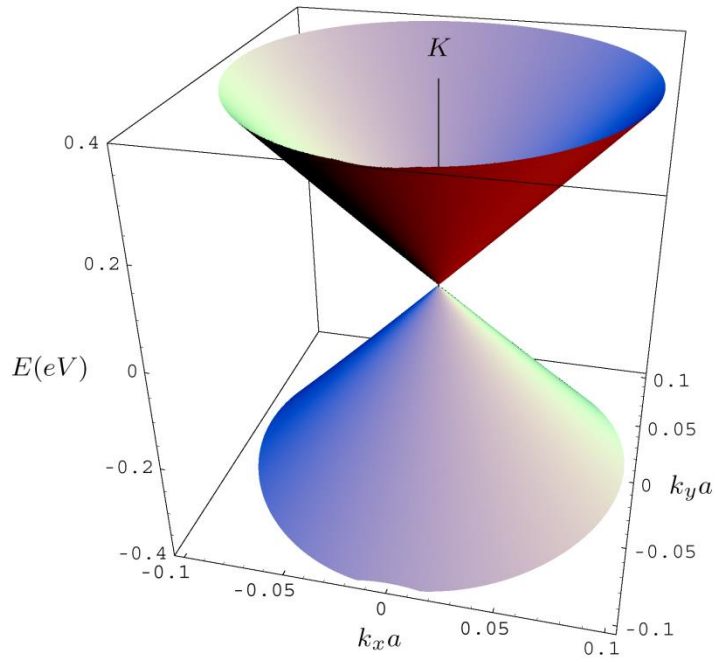


Graphene

Gapped Graphene

**Zero gap semiconductor**  
 or **Semi-metal**

# დისპერსია დირაკის წერტილთან ახლოს



## Dirac Cone

$$E_{\pm}(p) = \pm v_F \sqrt{p_x^2 + p_y^2} = \pm v_F p$$

$$E_{\pm}(p, m) = \pm \sqrt{m^2 v_F^4 + v_F^2 p^2} \quad \text{with } m = 0$$

$$v_F = \frac{3ta}{2} \approx c/300$$

“Ultra relativistic” Solid  
State at low speed of light

*Antonio H. Castro Neto*

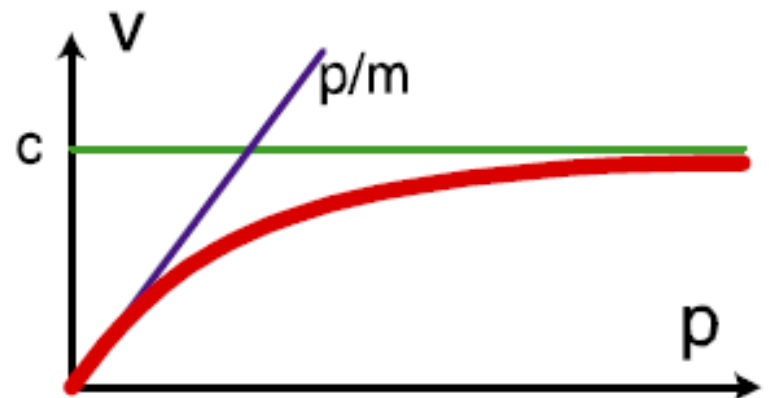


# ფარდობითობის თეორია

უძრავი ნაწილაკის ენერგია:  $E = mc^2$

რელატივისტური ნაწილაკის ენერგია:  $E = \sqrt{(mc^2)^2 + (cp)^2}$

სიჩქარე:  $v = \frac{\partial E}{\partial p} = c \frac{cp}{\sqrt{(mc^2)^2 + (cp)^2}}$

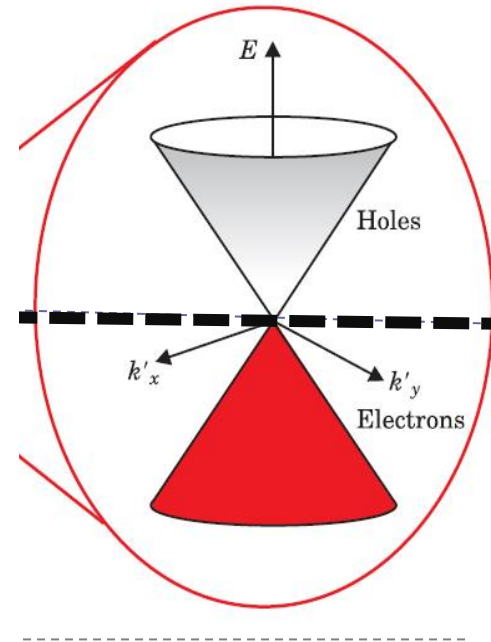
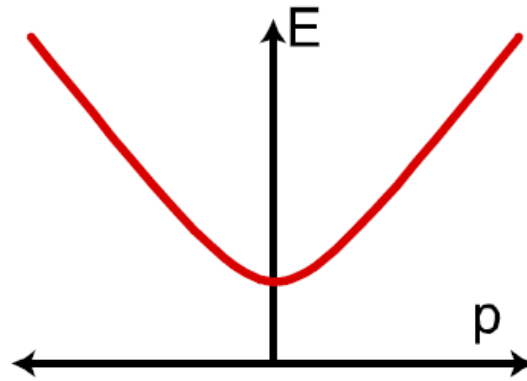


## Massive Particle (e.g. electron)

$$E = \sqrt{(mc^2)^2 + (cp)^2}$$

Nonrelativistic limit ( $v \ll c$ )

$$E \approx mc^2 + \frac{p^2}{2m} + \dots$$

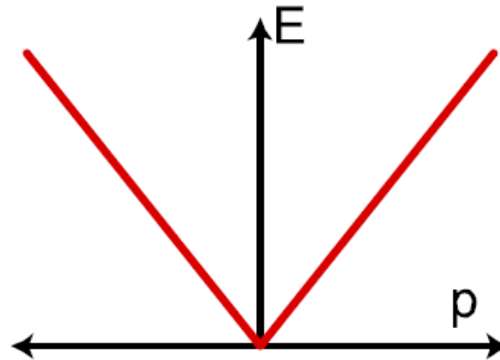


## Massless Particle (e.g. photon)

$$m = 0$$

$$E = c |p|$$

$$v = c$$



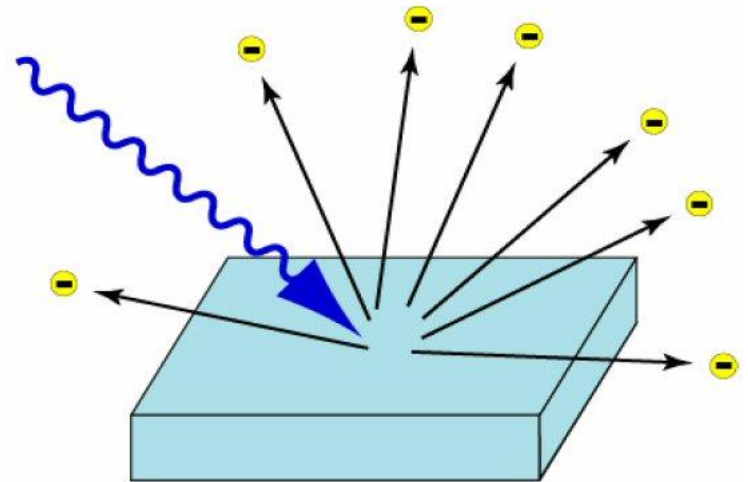
საიდან ვიცით, რომ გრაფენს მართლაც ასეთი ელექტრონული სტრუქტურა აქვს ?

## ფოტოელექტრული ეფექტი

- აინშტაინის მიერ იქნა ახსნილი(1905):

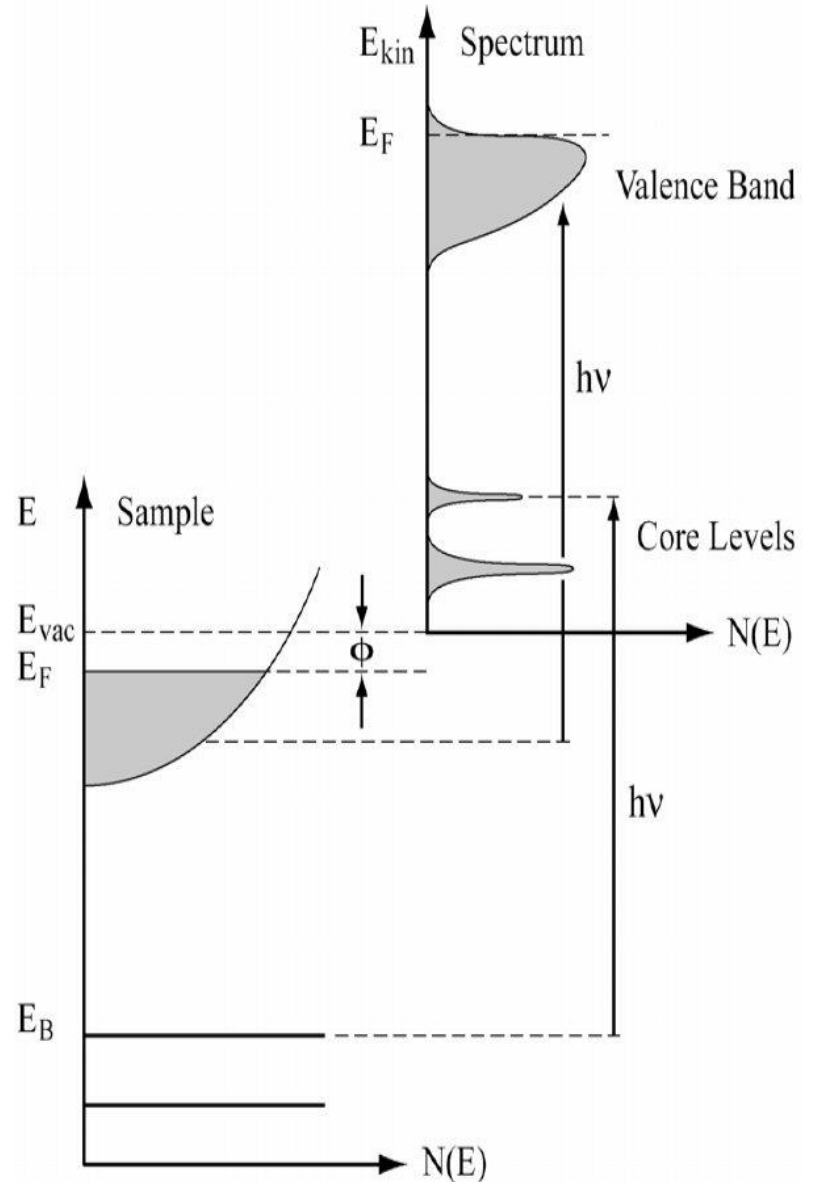
$$E_{k_{\max}} = hf - \phi$$

- უფრო ზოგადად,  
$$E_k = hf - \phi - |E_B|$$
  
სადაც  $E_B$  ელექტრონის  
ბმის ენერგია კრისტალში.



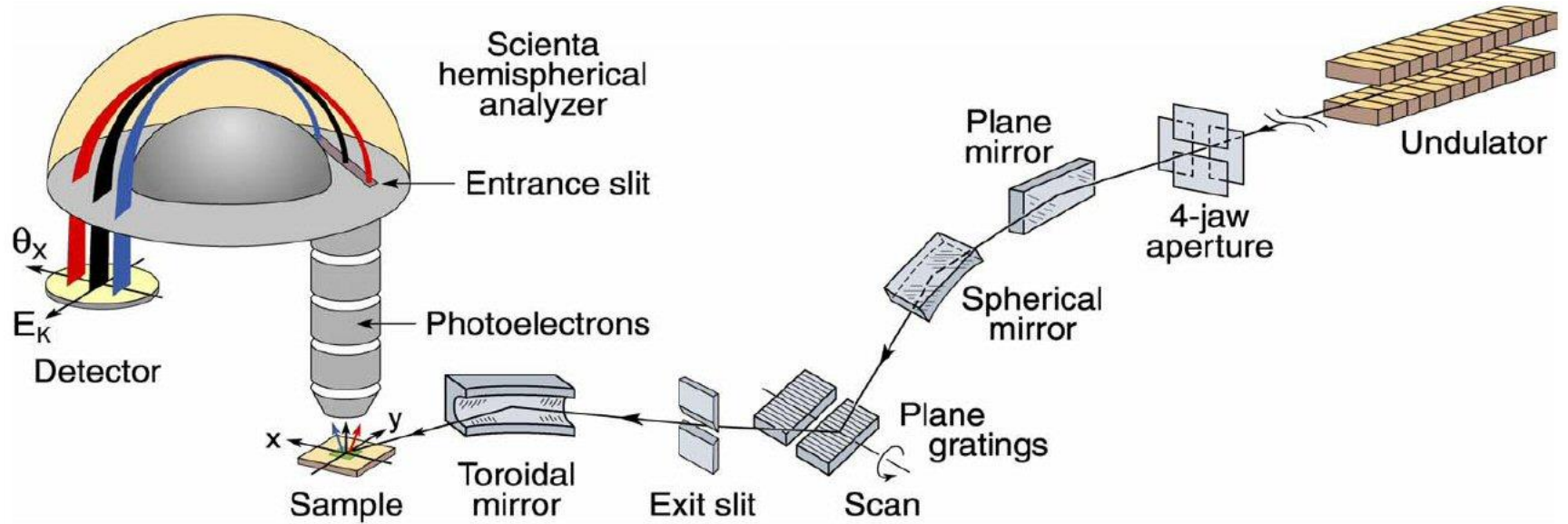
# ფოტოემისიური სპექტრი

- გამოსვლის მუშაობა ცნობილია/შეიძლება გაიზომოს.
- ფოტონის ენერგია ცნობილია.
- შეიძლება ვიპოვოთ მყარ სხეულში მყოფი ელექტრონის ენერგია !



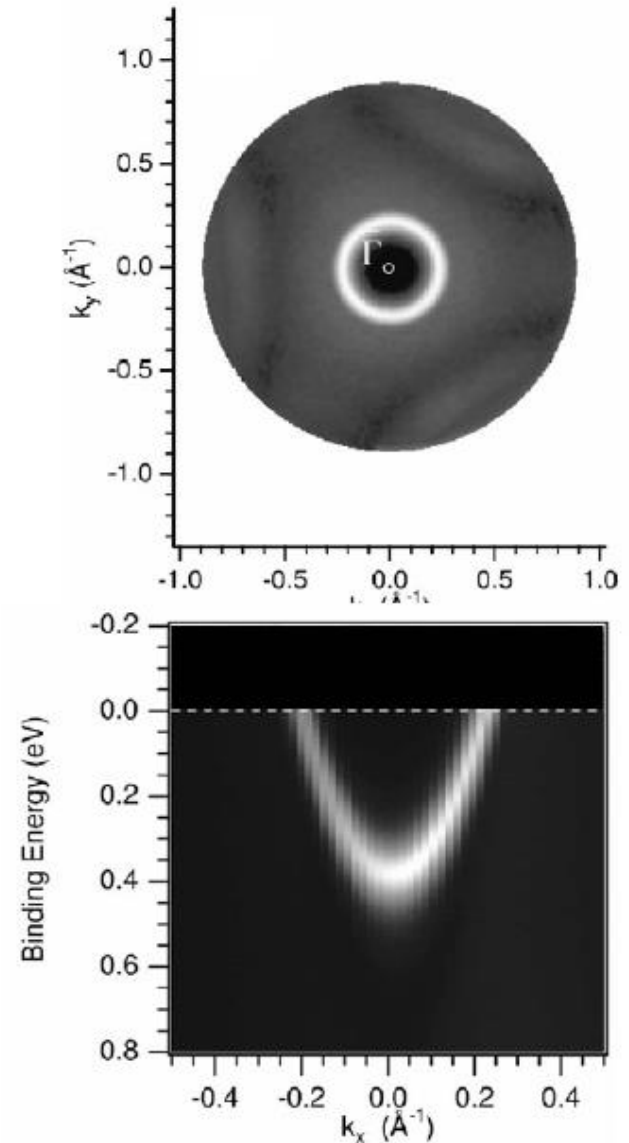
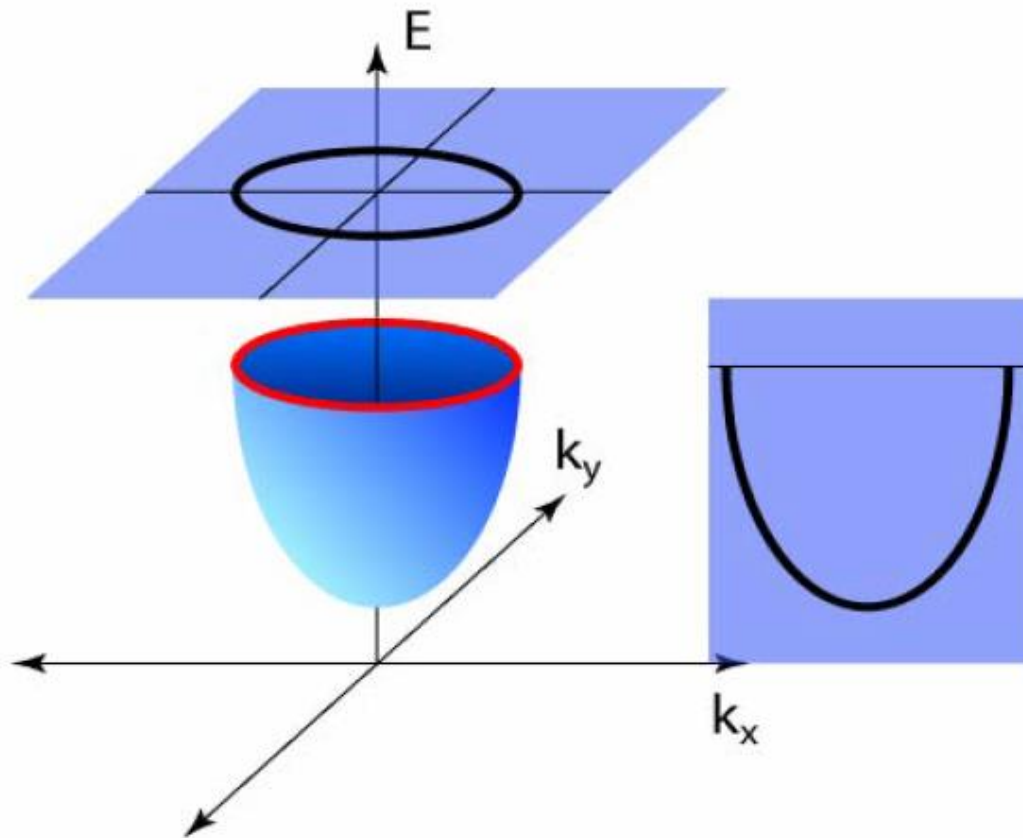
# ARPES

(Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy)

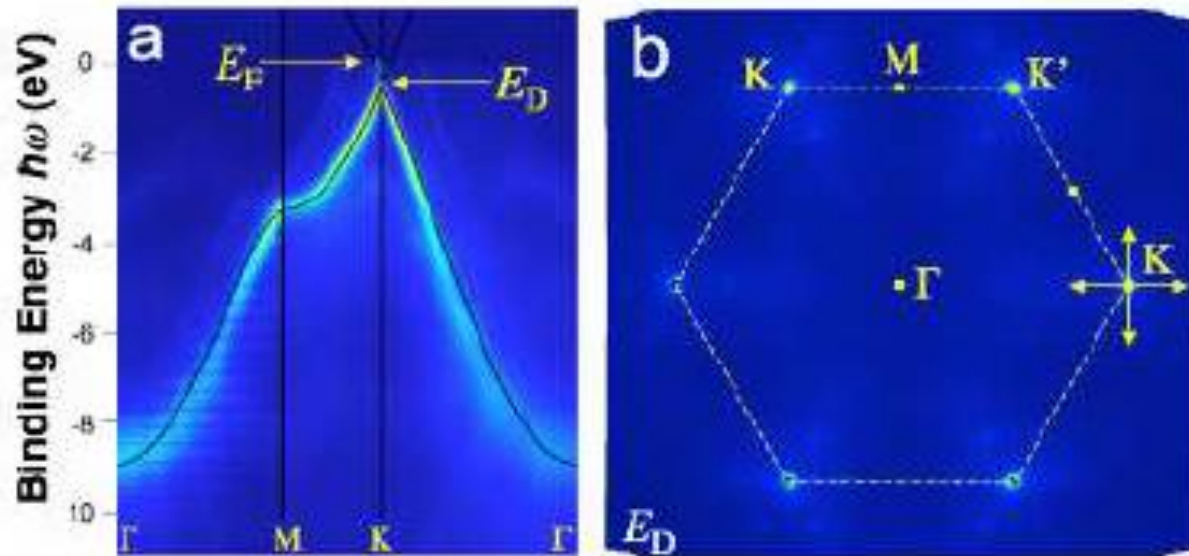


# A Simple Example : Cu (111) Surface State

Copper



# ARPES Graphene Electronic band structure measurement

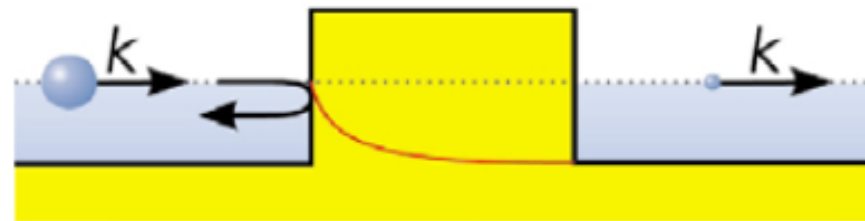


ARPES measurement on epitaxial graphene on Si face of SiC  
First measurements on a single layer of graphene.  
ED at 450meV from the Fermi level.

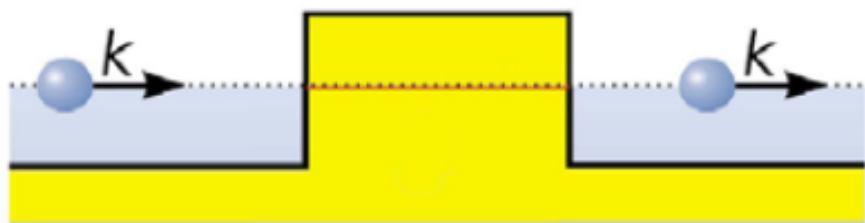
by Bostwick et al Nature Physics 2007

# Quantum mechanical tunneling in graphene

Electrons in Conventional Semiconductor



Dirac Fermions in Graphene



**Classical particles:** cannot propagate through potential barriers

**Quantum particles:** can propagate (tunnelling) but probability decays exponentially with barrier height and width

**Ultrarelativistic quantum particles:** can propagate with the probability of order of unity (Klein paradox)

**“Normal” electrons:**

$$\text{mass} = m$$

cannot reach the speed of light

$$\text{kinetic energy} = (1/2)mv^2.$$

**Massless elementary particles**  
(photon, neutrino):

$$\text{mass} = 0, \text{ speed} = c$$

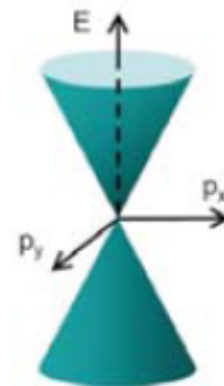
**Electrons in graphene**

$$\text{mass} = 0$$

$$\text{speed } c_g \sim 10^6 \text{ m/s (constant)}$$

$$\text{kinetic energy} = c_g p$$

- Mimicking relativistic behavior, but at a much lower speed  $c_g \sim c/300$





quantum-mechanical properties of the Dirac Hamiltonian revealed a peculiar feature—Dirac carriers could not be confined by electrostatic potentials (Klein, 1929).

An electron facing such a barrier would transmute into a hole and propagate through the barrier.

There is no analog of this type of quantum-limited transport regime in two-dimensional semiconductors.

Dirac Hamiltonian allows for both positive energy states (called electrons) and negative energy states (called holes). While a positive potential barrier is repulsive for electrons, it is attractive for holes (and vice versa). For any potential barrier, one needs to match the electron states outside the barrier with the hole states inside the barrier. Since the larger the barrier is, the greater the mode matching between electron and hole states is, the transmission is also greater. For an infinite barrier, the transmission becomes perfect. This is called Klein tunneling (Klein, 1929).

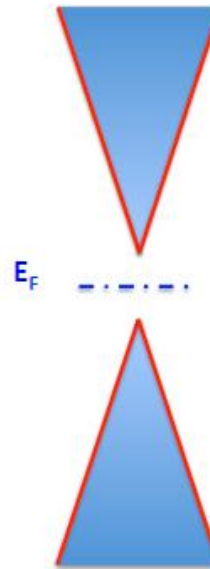
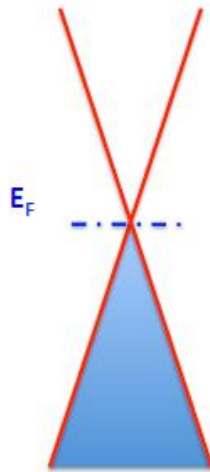
graphene p-n junctions are essentially transparent.

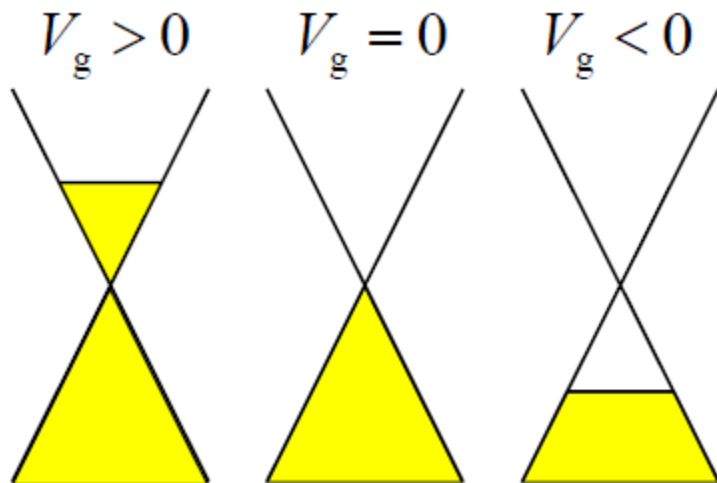
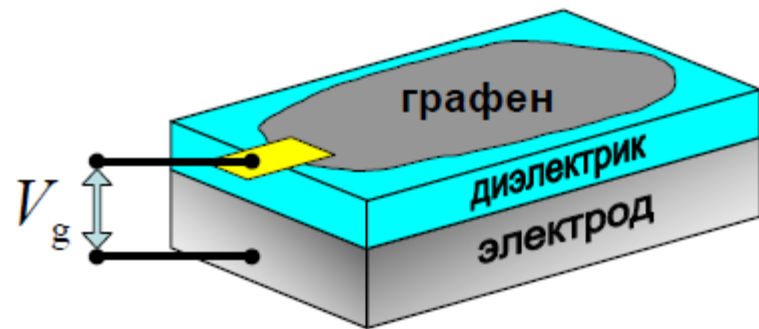
# მინიმალური ელექტრული გამტარობა

ballistic minimum conductivity  $4e^2/\pi h$ .

## The gap problem

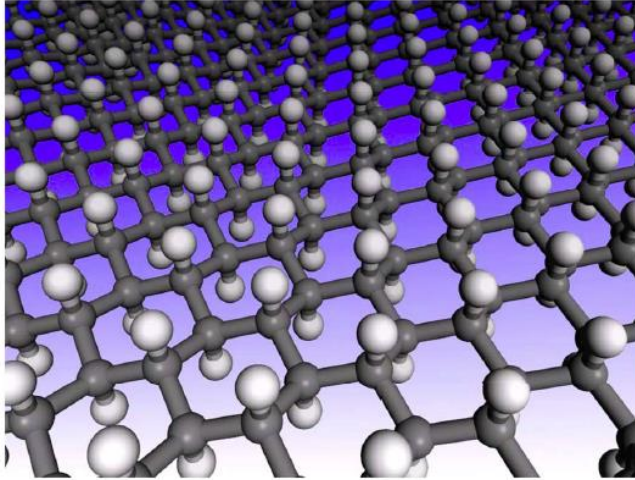
A gap is needed for digital electronics  
(need of 0 and 1)



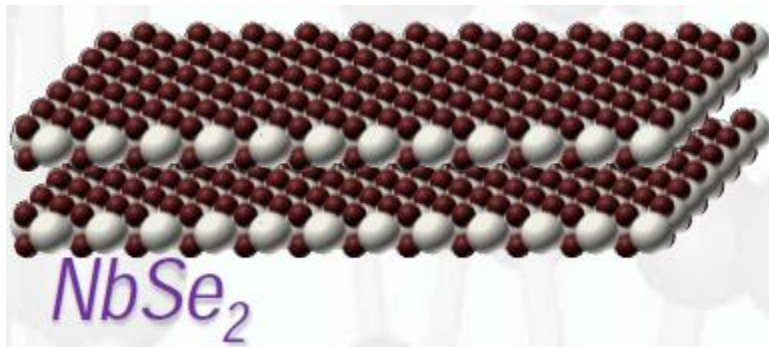
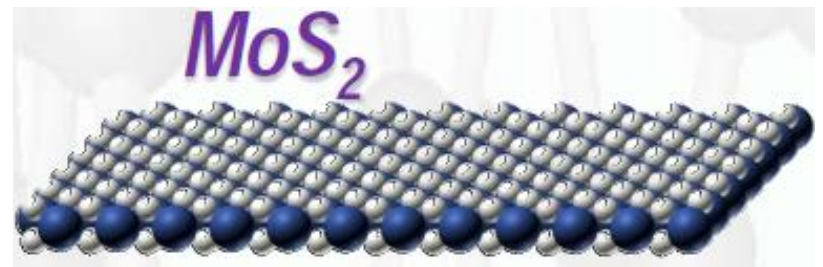


$$0 \leq n < (10^{13} - 10^{14}) \text{ cm}^{-2}$$

# სხვა ნივთიერებების ორგანზომილებიანი ატომური ფენები ?

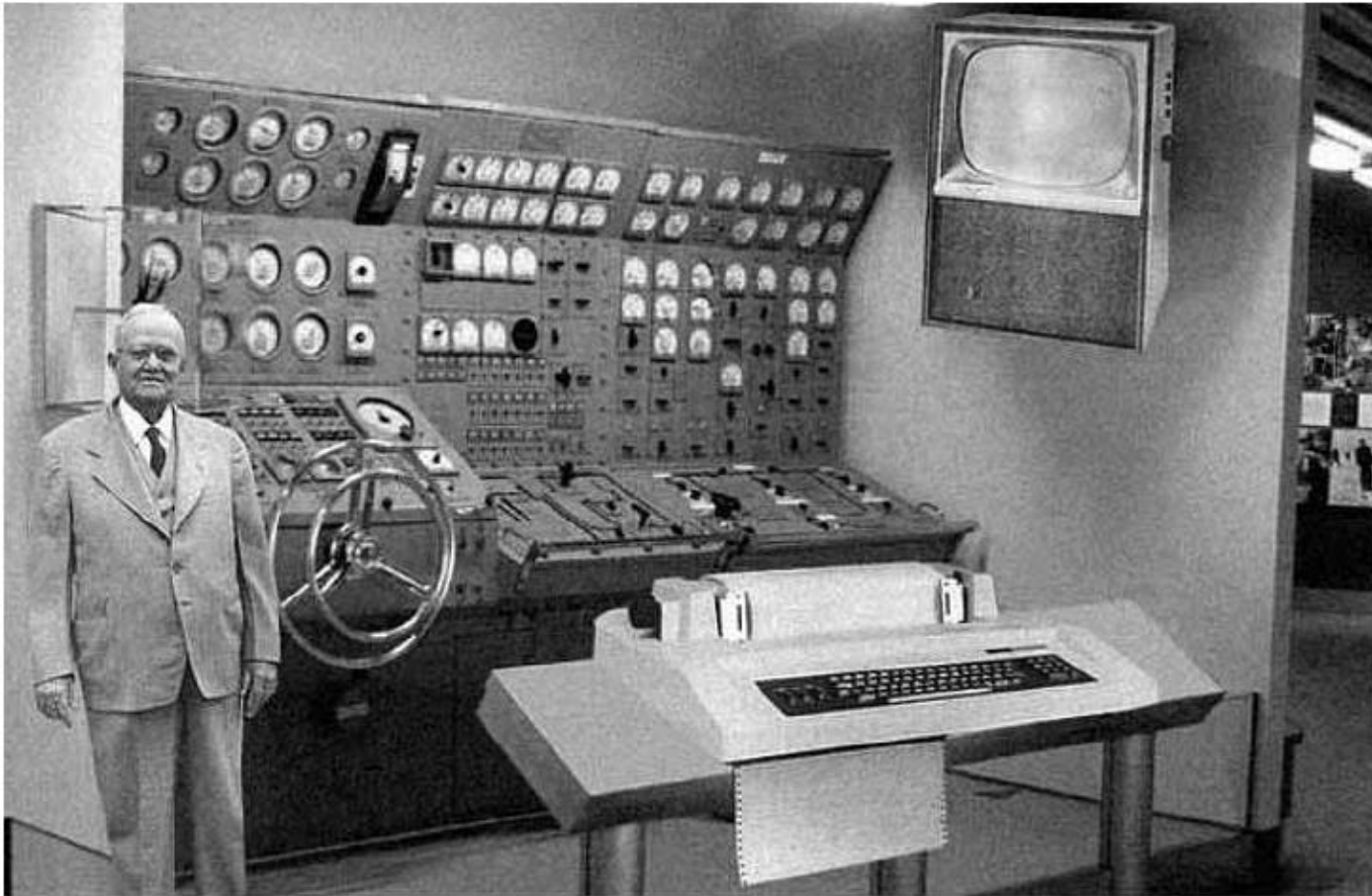


Graphane: graphene + hydrogen



# მომავლის პერსპექტივები ?

In 1954, Popular Mechanics showed its readers what a home computer might look like in 2004.



*Scientists from the RAND Corporation have created this model to illustrate how a "home computer" could look like in the year 2004. However the needed technology will not be economically feasible for the average home. Also the scientists readily admit that the computer will require not yet invented technology to actually work, but 50 years from now scientific progress is expected to solve these problems. With teletype interface and the Fortran language, the computer will be easy to use.*