



Prawo Wiedemanna-Franza i anomalne przewodnictwo cieplne grafenu

Adam Rycerz

Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytet Jagielloński

Dwuwymiarowa odmiana alotropowa węgla, czyli grafen, jest jednym z materiałów o najwyższym współczynniku przewodnictwa cieplnego, który osiąga wartości w przedziale 3000-5000 W/m/K w temperaturze pokojowej (a zatem w przybliżeniu dziesięciokrotnie większe niż dla miedzi lub srebra). Choć dominujący wkład do przewodnictwa cieplnego pochodzi od drgań sieci, czyli fononów, a jego wysoka wartość ma związek z faktem, że swobodna płaszczyzna grafenowa wyjątkowo łatwo deformuje się w kierunku prostopadłym, okazuje się, iż część przewodnictwa cieplnego pochodząca od nośników ładunku elektrycznego (tj. elektronów i dziur) także jest kilkakrotnie wyższa, niż można by oczekiwać dla gazu elektronowego w typowym metalu. Pokażemy tutaj, jak zmodyfikować podręcznikowe wyprowadzenie prawa Wiedemanna-Franza, aby przynajmniej częściowo zrozumieć anomalnie wysokie przewodnictwo cieplne grafenu.

Wprowadzenie

Prawo Wiedemanna-Franza opisuje stosunek przewodnictwa cieplnego, a dokładniej jego części pochodzącej od elektronów w metalu (κ_{el}), do przewodnictwa elektrycznego tegoż metalu (σ). Najczęściej zapisywane jest w postaci

$$\frac{\kappa_{el}}{\sigma} = \mathcal{L}T, \quad (1)$$

aby podkreślić, że stosunek ten jest wprost proporcjonalny do temperatury absolutnej (T). Współczynnik proporcjonalności we wzorze (1)

$$\mathcal{L} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}, \quad (2)$$

nazywany liczbą Lorentza, jest wyznaczony przez fundamentalne stałe przyrody: stałą Boltzmanna (k_B) i ładunek elementarny (e). Co ciekawe, postać wzoru (1) i wartość liczby Lorentza \mathcal{L} (2) są identyczne dla przewodników jedno-, dwu- i trójwymiarowych ($d = 1,2,3$), jeśli tylko podstawowe założenia (o których mowa dalej) są spełnione.

Już w 2008 roku, czyli krótko po odkryciu grafenu, stało się jasne, że materiał ten – obok szeregu nietypowych własności – wykazuje także wyjątkowo wysokie przewodnictwo cieplne [1]. Ponieważ przewodnictwo cieplne zdominowane jest przez fonony, oddzielenie jego części elektronowej w celu sprawdzenia, czy

zależność dana wzorem (1) jest spełniona, nie jest łatwe. Udało się to zrobić stosunkowo niedawno [2], wykorzystując fakt, że κ_{el} silnie zależy od wypełnienia układu (kontrolowanego napięciem zewnętrznej elektrody, tzw. bramki), osiągając, podobnie jak przewodnictwo elektryczne, minimum dla układu neutralnego, zaś część fononowa przewodnictwa cieplnego jest niezależna od wypełnienia.

Wyniki doświadczalne pracy [2] z 2016 roku pokazują, że stosunek $\kappa_{el}/(\sigma T)$ jest wyraźnie wyższy niż dla elektronów w metalu, osiągając (dla najczystszych próbek) wartości powyżej $10\mathcal{L}$. Efekt jest widoczny jedynie w pobliżu punktu neutralności ładunkowej; dla wyższych wypełnień (elektronowych lub dziurowych) zależność dana wzorem (1) jest ponownie spełniona.

Zrozumienie przytoczonych wyników pracy [2] wymaga uwzględnienia oddziaływań elektrostatycznych elektronów w grafenie, które (w przypadku wysokiej jakości próbek i temperatur w przedziale 10-100 K) prowadzą do występowania tzw. reżimu transportu hydrodynamicznego: plazma złożona z elektronów i dziur zachowuje się w dobrym przybliżeniu jak klasyczny, lepki płyn [3]. Okazuje się jednak – co pokażemy w tym artykule – że częściowe wyjaśnienie anomalnie wysokiego stosunku przewodnictwa cieplnego do elektrycznego w neutralnym grafenie, prowadzące do wartości $\kappa_{el}/(\sigma T) \approx 2,5\mathcal{L}$, można także podać w ramach uproszczonego opisu zjawisk transportu ładunku i energii dla cząstek nieoddziałujących.

Pełne wyprowadzenie podanego wyżej prawa Wiedemanna-Franza można znaleźć np. w podręczniku Charlesa Kittela [4]. Omówię teraz główne punkty tego wyprowadzenia, a następnie pokażę, co należy w nim zmienić, aby otrzymać przybliżony wynik dla bezmasowych cząstek relatywistycznych o spinie $1/2$, których fizyczną realizacją są elektrony i dziury uwięzione w grafenie.

Informacje podstawowe

Wyprowadzenie prawa Wiedemanna-Franza rozpoczynamy od związku przewodnictwa cieplnego gazu z jego pojemnością cieplną na jednostkę objętości (C), który można otrzymać w ramach kinetycznej teorii gazów [5]

$$\kappa = \frac{1}{d} C v \ell, \quad (3)$$

gdzie $d = 1, 2, 3$ ponownie oznacza wymiar przestrzeni, v to prędkość cząstki gazu, zaś ℓ oznacza średnią drogę, jaką cząstka przebywa pomiędzy kolizjami z innymi cząstkami lub ściankami naczynia. Warto zwrócić uwagę, że wielkość C po prawej stronie równania (3) nie jest standardowym ciepłem właściwym (liczonym na jednostkę masy). Taka definicja jest wygodna, gdyż dzięki niej równanie pozostaje bez zmian dla cząstek masywnych i bezmasowych.

Z kolei o przewodnictwie elektrycznym, które pojawia się we wzorze (1), założymy, że jest dane wzorem Drudego [4]

$$\sigma = \frac{ne^2 \ell}{m_* v}, \quad (4)$$

gdzie $n = N/V$ oznacza gęstość nośników ładunku elektrycznego, zaś m_* ich masę efektywną. Ponownie, pominiemy tutaj szczegółowe wyprowadzenie wzoru (4) zaznaczając jedynie, że wynika on w prosty sposób z prawa Ohma w postaci lokalnej dla ośrodka izotropowego: $j = \sigma E$, gdzie j oznacza gęstość prądu, zaś E natężenie pola elektrycznego, jeśli założyć, że nośniki o ładunku $\pm e$ i masie m_* przyspieszają swobodnie pod wpływem pola w czasie $\tau = \ell/v$ (znaczenie symboli ℓ i v jest takie samo jak we wzorze (3)). Tym razem uogólnienie na przypadek cząstek bezmasowych nie jest proste; powrócimy do tego zagadnienia w dalszej części artykułu.

Objętość, o której mowa w definicjach C i n , będziemy oznaczać dalej jako $V = L^d$, gdzie L jest rozmiarem liniowym pudła z gazem. W układzie jednostek SI wymiarem C będzie $J \cdot m^{-d} \cdot K^{-1}$, przewodnictwo cieplne ma zatem wymiar

$$[\kappa] = \frac{W}{m^{d-2} \cdot K}. \quad (5)$$

Podobnie przewodnictwo elektryczne ma wymiar

$$[\sigma] = \frac{1}{m^{d-2} \cdot \Omega}. \quad (6)$$

Wymiar długości (m) znika zatem w ilorazie κ/σ , czyli wielkości, której dotyczy prawo Wiedemanna-Franza. Niestety, w literaturze dotyczącej grafenu przyjęło się co prawda podawać przewodnictwo w jednostkach Ω^{-1} , jak wynika ze wzoru (6) dla przypadku dwuwymiarowego ($d = 2$), przewodnictwo cieplne jest jednak zwykle przeliczane przy założeniu umownej grubości warstwy $b = 3,3544 \text{ \AA}$ (liczbowo równej odległości warstw grafenowych w kryształach grafitu), co pozwala podawać wyniki w jednostkach W/mK , czyli takich samych jak dla układów trójwymiarowych, i porównywać je z wartościami dla innych materiałów [6].

Przypadek gazu Fermiego w metalu

Wartość C obliczymy teraz, stosując przybliżenie gazu doskonałego Fermiego dla elektronów w metalu. W ramach tego przybliżenia zakładamy, że istotny wkład do wielkości termodynamicznych pochodzi od cienkiej warstwy gazu w pobliżu powierzchni Fermiego. Przykładowo, dla energii wewnętrznej możemy napisać

$$\Delta U_{el} = \int_{\epsilon_F - \Lambda}^{\epsilon_F + \Lambda} d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) \epsilon \approx \text{const.} + 2D(\epsilon_F) (k_B T)^2 \int_0^\infty dx \frac{x}{e^x + 1}, \quad (7)$$

gdzie ϵ_F oznacza energię Fermiego, 2Λ to umowna grubość rozważanej warstwy gazu, $D(\epsilon)$ oznacza gęstość stanów na jednostkę objętości (a zatem liczba poziomów energetycznych leżących w przedziale $\epsilon, \dots, \epsilon + d\epsilon$ wynosi $D(\epsilon)d\epsilon$, zaś $f(\epsilon)$ to funkcja rozkładu Fermiego-Diraca dana wzorem:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (8)$$

Występująca we wzorze (8) wielkość μ to tak zwany potencjał chemiczny, w obliczeniach dobierany tak, aby całkowita gęstość nośników ładunku

$$n(\mu) = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) \quad (9)$$

przyjmowała założoną wartość. W ogólności, dla ustalonego $n(\mu) = n$ mamy $\mu = \mu(T)$, czyli potencjał chemiczny zależy od temperatury; przyjęte jednak w skrajnym prawym wyrażeniu równania (7) przybliżenie stałej gęstości stanów $D(\epsilon) = D(\epsilon_F)$ w przedziale $\epsilon_F - \Lambda \leq \epsilon \leq \epsilon_F + \Lambda$ oraz założenie $k_B T \ll \Lambda$ implikują $\mu \approx \epsilon_F$ [7]. Czynniki „2” pojawiający się w ostatnim wyrazie po prawej stronie równania (7) można powiązać z faktem, iż wzbudzenie termiczne elektronu spod powierzchni Fermiego do stanu o energii $\epsilon > \epsilon_F$ oznacza, że energia kinetyczna tego elektronu wzrasta o $2(\epsilon - \epsilon_F)$.

Całka oznaczona po prawej stronie równania (7) jest całką tablicową i wynosi:

$$\int_0^\infty dx \frac{x}{e^x + 1} = \frac{1}{2} \zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}, \quad (10)$$

gdzie wprowadzono dodatkowo funkcję zeta Riemanna:

$$\zeta(z) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^{-z}}, \text{Re}z > 1, \quad (11)$$

która pojawi się jeszcze w dalszych obliczeniach.

Różniczkując ΔU_{el} (7) po temperaturze, otrzymujemy przybliżone wyrażenie na elektronową część pojemności cieplnej:

$$C_{el} \approx \frac{\pi^2}{3} D(\epsilon_F) k_B^2 T. \quad (12)$$

Jak nietrudno się domyślić, współczynnik $\frac{\pi^2}{3}$ w równaniu (12) jest tym samym, który pojawia się w wyrażeniu na liczbę Lorentza (2). Aby to pokazać, konieczne jest jeszcze kilka prostych kroków, które opisujemy poniżej.

Dla gazu elektronowego o parabolicznej relacji dyspersji

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_*}, \quad (13)$$

zamkniętego w pudle o objętości $V = L^d$ z periodycznymi warunkami brzegowymi, składowe wektora falowego $k = (k_x, k_y, k_z)$ przyjmują wartości dyskretne: $k_i = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots$, gdzie $i = x, y, z$. Obliczenie gęstości stanów $D(\epsilon)$ dla różnej wymiarowości układu ($d = 1, 2, 3$) to typowe zadanie rozwiązywane przez studentów fizyki [8]. Tutaj podamy jedynie zwartą postać wyniku dla gęstości stanów na poziomie Fermiego

$$D(\epsilon_F) = \frac{d}{2} \frac{n(\epsilon_F)}{\epsilon_F}, \quad (14)$$

gdzie $n(\epsilon_F) = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon$ jest graniczną postacią równania (9) dla $T \rightarrow 0$. Podstawiając powyższe wyrażenie do wzoru (12), otrzymujemy

$$C_{el} \approx \frac{\pi^2 d}{6} \frac{nk_B^2 T}{\epsilon_F}. \quad (15)$$

Dalej, przyjmując $\epsilon_F = \frac{1}{2} m_* v_F^2$, gdzie v_F jest prędkością Fermiego

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} \Big|_{k=k_F} = \frac{\hbar k_F}{m_*}, \quad (16)$$

zaś wektor falowy Fermiego $k_F = \sqrt{2m_* \epsilon_F / \hbar^2}$, oraz kładąc $v = v_F$ we wzorze na przewodnictwo cieplne (3), dostajemy

$$\kappa_{el} \approx \frac{\pi^2}{3} \frac{nk_B^2 T}{m_* v_F} \ell. \quad (17)$$

Pozostaje teraz podzielić stronami wzory (17) i (4), aby otrzymać postać prawa Wiedemanna-Franza daną równaniami (1) i (2).

Jak łatwo zauważyć, wynik jest taki sam dla metalu w dowolnej liczbie wymiarów. Dokładniejsza analiza problemu pokazuje także, że założenie parabolicznej relacji dyspersji nie jest kluczowe. Wystarczy, aby spełnione było założenie o stałej (i niezerowej!) gęstości stanów w otoczeniu poziomu Fermiego o szerokości rzędu energii wzbudzeń termicznych ($\sim k_B T$) oraz aby cząstki posiadały niezerową masę efektywną ($m_* > 0$). Żadne z tych założeń nie jest spełnione dla gazu Diraca w grafenie.

Gaz Diraca w grafenie

Jak już wspomniano, związek przewodnictwa z pojemnością cieplną dany wzorem (3) pozostaje bez zmian zarówno dla cząstek masywnych, jak i bezmasowych. Inaczej jest ze wzorem Drudego na przewodnictwo elektryczne (4), w którym występuje masa efektywna nośników m_* , a którego adaptacja dla grafenu wymaga pewnej uwagi.

Obliczona analitycznie metodą Landauera-Büttikera [9] i potwierdzona w wielu eksperymentach [10, 11] wartość przewodnictwa neutralnego grafenu dana jest przez fundamentalne stałe przyrody, i wynosi

$$\sigma_0 = \frac{4e^2}{\pi h}. \quad (18)$$

Co ciekawe, dla neutralnego grafenu zarówno gęstość nośników ładunku, jak również ich masa efektywna zmierzają do zera, skończona wartość σ_0 jest zatem możliwa do pogodzenia ze wzorem Drudego (4).

Aby zrozumieć ostatnie spostrzeżenie, odwołamy się do relacji dyspersji dla nośników ładunku w grafenie, która opisuje tzw. stożki Diraca i ma postać

$$E = \pm \hbar v_F k. \quad (19)$$

Wartość prędkości Fermiego $v_F \approx 10^6$ m/s jest tym razem niezależna od energii, i powiązana z tzw. całą przeskoku dla najbliższych sąsiadów ($t_0 = 2,7$ eV) oraz stałą sieci ($a = 0,246$ nm) za pośrednictwem związku

$$\hbar v_F = \frac{\sqrt{3}}{2} t_0 a. \quad (20)$$

Nośniki ładunku w grafenie posiadają dodatkową liczbę kwantową, tzw. indeks doliny. Prowadzi to do dwukrotnej degeneracji stanów (obok obecnej także w gazie Fermiego degeneracji spinowej), którą należy uwzględnić, obliczając gęstość stanów

$$D(\epsilon) = \frac{2|\epsilon|}{\pi(\hbar v_F)^2}. \quad (21)$$

Gęstość nośników można z kolei powiązać z energią (i wektorem falowym) Fermiego następująco:

$$n = \int_0^\epsilon D(\epsilon') d\epsilon' = \frac{\epsilon^2}{\pi(\hbar v_F)^2} = \frac{k^2}{\pi}. \quad (22)$$

W powyższym wyrażeniu celowo pominęliśmy indeks F w symbolach oznaczających energię i wektor falowy Fermiego, aby podkreślić, że są one zmiennymi (tj. zależą od wypełnienia układu kontrolowanego elektrostatycznie), podczas gdy prędkość Fermiego v_F (20) jest stałą materiałową [12].

Okazuje się, że odpowiednią dla opisu dynamiki nośników ładunku w grafenie definicją masy efektywnej jest tzw. masa cyklotronowa,

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial \mathcal{A}(\epsilon)}{\partial \epsilon} = \frac{\hbar k}{v_F}, \quad (23)$$

gdzie $\mathcal{A}(\epsilon)$ oznacza powierzchnię w przestrzeni pędów otoczoną krzywą stanowiącą zbiór punktów o ustalonej energii (ϵ). Łatwo zauważyć, że dla układu dwuwymiarowego z czterokrotną degeneracją stanów mamy po prostu $\partial \mathcal{A}(\epsilon) / \partial \epsilon = \pi^2 D(\epsilon)$; podstawienie $D(\epsilon)$ danego wzorem (21) prowadzi do ostatniej równości we wzorze (23). Co ciekawe, wynik końcowy jest formalnie identyczny z ostatnią równością we wzorze (16) dla gazu Fermiego, jednak znaczenie występujących w tych wzorach wielkości jest inne.

Przyjmując podane wyżej wyrażenia na gęstość nośników n (22) i masę efektywną m_c (23), a następnie porównując wartość przewodnictwa σ_0 (18) ze wzorem Drudego (4), dochodzimy do wniosku, że droga swobodna nośników ładunku także musi zależeć od energii, przyjmując postać asymptotyczną

$$\ell_{eff}(\epsilon) \simeq \frac{2}{\pi k} = \frac{2\hbar v_F}{\pi \epsilon}, \epsilon \rightarrow 0. \quad (24)$$

Oczywiście w granicy $\epsilon \rightarrow 0$ mamy także $n \rightarrow 0$, czyli brak nośników ładunku elektrycznego i transport zdominowany przez fale zanikające [13]; wprowadzone wyżej pojęcie efektywnej drogi swobodnej $\ell_{eff}(\epsilon)$ należy zatem traktować umownie. W pewnym uproszczeniu można powiedzieć, że uniwersalne przewodnictwo σ_0 (18) jest konsekwencją szczególnej odmiany znanego w mechanice kwantowej efektu tunelowego, która występuje w grafenie. Poza punktem neutralności ładunkowej, tj. dla $|\epsilon| \gg k_B T$, grafen zachowuje się jak przewodnik balistyczny,

tn. droga swobodna jest rzędu długości układu ($\ell_{eff} \sim L$). Tej sytuacji nie będziemy jednak tutaj omawiać szczegółowo.

Obliczymy teraz przewodnictwo cieplne gazu Diraca w grafenie. Dla uproszczenia rachunków skoncentrujemy się na przypadku grafenu neutralnego ładunkowo ($n = \epsilon = 0$). Choć w wzorze (3) nadal możemy położyć $v = v_F$, gdyż prędkość Fermiego w grafenie nie zależy od energii, nie jest możliwe przybliżenie gęstości stanów wartością stałą. Ponadto, w temperaturze $T > 0$ nie możemy założyć $k_B T \ll \epsilon_F$, jak to robiliśmy dla gazu Fermiego. Wyrażenie na pojemność cieplną trzeba zatem wyprowadzić na nowo.

Wkłady do energii wewnętrznej pochodzące od wzbudzonych termicznie elektronów i dziur w grafenie neutralnym są identyczne, obliczymy zatem pierwszy z nich:

$$U_e(T) = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) \epsilon = \frac{2(k_B T)^3}{\pi(\hbar v_F)^2} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x + 1}. \quad (25)$$

Ponownie, całkę po prawej stronie równości (25) można znaleźć w tablicach i wynosi ona

$$\int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x + 1} = \frac{3}{2} \zeta(3) \approx 1,8031. \quad (26)$$

Różniczkując równanie (25) względem T i mnożąc wynik przez 2, z uwagi na wkład pochodzący od dziur w paśmie walencyjnym, otrzymujemy pojemność cieplną

$$C = \frac{18\zeta(3)}{\pi} \frac{k_B^3 T^2}{(\hbar v_F)^2}. \quad (27)$$

Pozostaje jeszcze oszacowanie wartości drogi swobodnej ℓ , którą należy podstawić do wzoru (3). Wykorzystamy tutaj postać asymptotyczną $\ell_{eff}(\epsilon)$ (24), zastępując czynnik ϵ^{-1} jego średnią po zespole kanonicznym:

$$\langle \epsilon^{-1} \rangle_{T>0} = \frac{\int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) \epsilon^{-1}}{\int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon)} = \frac{12 \ln 2}{\pi^2 k_B T}. \quad (28)$$

Podstawiając powyższy wynik oraz obliczoną wcześniej pojemność cieplną C (27) do wzoru (3), otrzymujemy przewodnictwo cieplne neutralnego grafenu

$$\kappa = \frac{432 \ln 2 \zeta(3)}{\pi^3 \hbar} k_B^2 T \quad (29)$$

i ostatecznie

$$\frac{\kappa}{\sigma_0 T} = \frac{108 \ln 2 \zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 2,7714 \times \mathcal{L}, \quad (30)$$

gdzie \mathcal{L} oznacza liczbę Lorentza dla gazu Fermiego daną wzorem (2).

Ostatnie wyrażenie we wzorze (30) pokazuje wyraźnie, że w pobliżu punktu neutralności ładunkowej należy spodziewać się, że iloraz κ/σ dla grafenu będzie wyraźnie wyższy niż dla gazu Fermiego.

Poza punktem neutralności ładunkowej, a w szczególności dla $\epsilon \gg k_B T$, wkład do pojemności cieplnej od dziur jest zanedbywalnie mały, dla elektronów zaś ponownie możemy zastosować wzór (12) opisujący liniowe ciepło właściwe. Dalej, wykorzystując wzór (22) na gęstość nośników, wzór (23) na masę cyklotronową, oraz wzór Drudego (4), można łatwo wykazać, że poza punktem neutralności ładunkowej przewodnictwo cieplne grafenu spełnia prawo Wiedemanna-Franza.

Inne wyprowadzenie i uwagi końcowe

Okazuje się, że wynik bardzo zbliżony do podanego we wzorze (30) można również otrzymać, rozumując inaczej [14].

W ramach wspomnianej wcześniej metody Landauera-Büttikera punktem wyjścia do obliczeń wszystkich wielkości związanych z transportem ładunku i energii jest zależność transmisji od energii $T(\epsilon)$, która matematycznie jest równa sumie prawdopodobieństw przejść elektronu (o ustalonej energii ϵ) dla tzw. módów normalnych w elektrodach podłączonych do układu, zwykle modelowanych jako falowody, dla których można podać ściśle rozwiązania odpowiednich równań falowych (Schrödingera lub Diraca). Dla idealnego balistycznego grafenu rozsądnym przybliżeniem zależności transmisji od energii jest funkcja postaci: $T(\epsilon) \propto |\epsilon|$ (współczynnik proporcjonalności okazuje się nieistotny dla wyniku końcowego), jeśli tylko energia wzbudzeń termicznych ($k_B T$) jest porównywalna lub większa niż $\pi \hbar v_F / L$ [14].

Z powodu braku miejsca pominiemy tutaj szczegółowe rachunki, które są łatwe, lecz żmudne, i podamy wynik końcowy z pracy [14]

$$\frac{\kappa}{\sigma_0 T} = \frac{108 \ln 2 \zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 2,7714 \times \mathcal{L}. \quad (31)$$

Warto zwrócić uwagę, że tym razem wyprowadzenie nie odwołuje się do uniwersalnej wartości przewodnictwa grafenu neutralnego (zakładamy jedynie, że: $\sigma \propto T(\epsilon) \propto |\epsilon|$). Należy zatem uznać, że te dwa wyniki (uniwersalne przewodnictwo elektryczne i łamanie prawa Wiedemanna-Franza dla przewodnictwa cieplnego) nie są ze sobą ściśle związane, chociaż oba są konsekwencjami specyficznej, stożkowej relacji dyspersji (zob. wzór (19)) charakteryzującej cząstki Diraca w grafenie.

Można w szczególności spodziewać się, że łamanie prawa Wiedemanna-Franza, charakteryzowane wartością $\kappa/(\sigma T) \approx 2,5 \mathcal{L}$, będzie pojawiać się częściej niż przewodnictwo uniwersalne, np. w układach warstwowych i nanostrukturach, które uniwersalnego przewodnictwa nie wykazują z uwagi na specyficzne zaburzenia struktury elektronowej w pobliżu poziomu Fermiego. Takie przykłady są już znane w literaturze, jednak ich dokładniejsze omówienie wykracza poza ramy tego artykułu.

Przypisy

- [1] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, *Nano Lett.* **8**, 902-907 (2008). <https://doi.org/10.1021/nl0731872>.
- [2] J. Crossno i in., *Observation of the Dirac fluid and the breakdown of the Wiedemann-Franz law in graphene*, *Science* **351**, 1058-1061 (2016). <https://doi.org/10.1126/science.aad0343>.
- [3] A. Lucas and K. C. Fong, *Hydrodynamics of electrons in graphene*, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 053001 (2018). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaa274>.
- [4] Ch. Kittel, *Wstęp do Fizyki Ciała Stałego*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1999, rozdział 6.
- [5] Ch. Kittel, *Wstęp do Fizyki Ciała Stałego*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1999, rozdział 5. Uogólnienie obejmujące przypadki $d \neq 3$ wynika wprost z wyrażenia na średni kwadrat prędkości cząstki w wybranym kierunku (np. w kierunku osi x) w przestrzeni d -wymiarowej: $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{d} \langle v^2 \rangle$.
- [6] Ta niekonsekwencja ma pewne uzasadnienie, gdyż przewodnictwo cieplne grafenów dwu- i więcej-warstwowych skaluje się w przybliżeniu liniowo z liczbą warstw, zaś dla przewodnictwa elektrycznego (przynajmniej w niskich temperaturach) sytuacja jest znacznie bardziej skomplikowana.
- [7] Dokładniejsze wyrażenie na $\mu(T)$ dla niskich temperatur daje rozwinięcie Sommerfelda; dla gazu o parabolicznej relacji dyspersji w trzech wymiarach gęstość stanów wynosi $D(\epsilon) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m\epsilon}$, co prowadzi do rozwinięcia postaci: $\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^4 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^6 \right) \right]$.
Zob. np.: M. Selmke, *The Sommerfeld Expansion*, Universitat Leipzig, Lipsk 2007; <https://phononicsdesign.jimdofree.com/pdfs/>.
- [8] J. Spałek, *Wstęp do fizyki materii skondensowanej*, PWN, Warszawa 2015.
- [9] M. I. Katsnelson, *Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene*, *Eur. Phys. J. B* **51**, 157-160 (2006). <https://doi.org/10.1140/epjb/e2006-00203-1>.
- [10] F. Miao, S. Wijeratne, Y. Zhang, U. C. Coskun, W. Bao, and C. N. Lau, *Phase-Coherent Transport in Graphene Quantum Billiards*, *Science* **317**, 1530-1533 (2007). <https://doi.org/10.1126/science.1144359>.
- [11] R. Danneau, F. Wu, M. F. Craciun, S. Russo, M. Y. Tomi, J. Salmilehto, A. F. Morpurgo, and P. J. Hakonen, *Shot Noise in Ballistic Graphene*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196802 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.196802>.
- [12] Ścisłe mówiąc, wielkość v_F także można modyfikować (nawet o kilkadziesiąt procent), rozciągając płatek grafenowy. Jest to jednak znacznie trudniejsze niż zmiana wypełnienia n , która dokonuje się poprzez zmianę napięcia bramki.
- [13] M. I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions*, Cambridge University Press, Cambridge 2012, rozdział 3.
- [14] D. Suszalski, G. Rut, and A. Rycerz, *Lifshitz transition and thermoelectric properties of bilayer graphene*, *Phys. Rev. B* **97**, 125403 (2018), Appendix. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.125403>.
- [15] Przykładowo, dla $L = 1 \mu\text{m}$ oznacza to $T \gtrsim 20\text{K}$.