

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Lukáš Nádvorník

### **Optická spektroskopie grafenových multivrstev v magnetickém poli**

Fyzikální ústav UK

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Milan Orlita, Ph.D.

Studijní program: Fyzika, obecná fyzika

2009

Děkuji Mgr. Milanu Orlitovi, Ph.D za vřelé přijetí v Grenoblu, zasvěcení do teorie grafenu a vedení mé práce. Dále také doc. Ing. Janu Francovi, DrSc. za zorganizování mého pobytu a zájem o mé výsledky. V neposlední řadě Lukáši Hermannovi a doc. ThDr. Ivanu O. Štampachovi za podporu v jiných oblastech života.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne

Lukáš Nádvořník

# Obsah

Úvod	6
<b>I Rešerše</b>	<b>7</b>
<b>1 Základní teoretický popis grafenu</b>	<b>8</b>
1.1 Krystalová struktura . . . . .	9
1.2 Pásová struktura . . . . .	10
1.3 Hustota stavů v okolí $K$ bodů . . . . .	13
1.4 Elektrony jako nehmotné Diracovy fermiony . . . . .	15
1.5 Vlastnosti Diracových fermionů v magnetickém poli . . . . .	16
<b>2 Příprava grafenových vrstev</b>	<b>19</b>
2.1 Mikromechanická exfoliace . . . . .	20
2.2 Exfoliace v roztocích . . . . .	21
2.3 Epitaxální růst SiC dekompozicí . . . . .	24
<b>3 Experimenty v magnetickém poli</b>	<b>28</b>
3.1 Kvantový Hallův jev v systémech s kvadratickou disperzí . .	28
3.2 Šubnikovovy-de Haasovy oscilace v grafenu . . . . .	31
3.3 Kvantový Hallův jev v grafenu . . . . .	35
3.4 Magnetooptické experimenty . . . . .	38
<b>4 Experimenty v nulovém magnetickém poli</b>	<b>43</b>
4.1 Ramanova spektroskopie . . . . .	43
4.2 Propustnost světla . . . . .	48
4.3 Problém minima vodivosti . . . . .	49
4.4 Kleinův paradox . . . . .	51
4.5 Elastické vlastnosti grafenu . . . . .	55

<b>II Experiment</b>	<b>58</b>
<b>5 Uspořádání a podmínky experimentu</b>	<b>59</b>
5.1 Fourierovská infračervená spektroskopie . . . . .	59
5.2 Spektrometr . . . . .	61
5.3 Sestava experimentální aparatury . . . . .	63
<b>6 Vlastní experiment</b>	<b>65</b>
6.1 Vzorek a metoda měření . . . . .	65
6.2 Výsledky a jejich interpretace . . . . .	67
<b>Závěr</b>	<b>74</b>
<b>Literatura</b>	<b>75</b>
<b>Seznam obrázků</b>	<b>80</b>

Název práce: Optická spektroskopie grafenových multivrstev v magnetickém poli

Autor: Lukáš Nádvorník

Katedra (ústav): Fyzikální ústav UK

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Milan Orlita, Ph.D.

e-mail vedoucího: orlita@karlov.mff.cuni.cz

Abstrakt: Nedávná příprava grafenu, tzn. dvoudimenzionální vrstvy uhlíkových atomů organizovaných v mřížce s šestičetnou symetrií, vedla k neočekávané možnosti zkoumat vlastnosti nehmotných relativistických částic, označovaných často za diracovské fermiony, obvyklými metodami fyziky pevných látek. Tato práce je rešerší důležitých vědeckých závěrů v této rychle se rozvíjející oblasti a představuje tak přehled o přípravě tohoto systému, jeho teoretickém popisu, stejně tak jako o dosud publikovaných optických, transportních i mechanických experimentech. Část práce je věnována také analýze výsledků magneto-optického měření na konkrétním vzorku multivrstvy grafenu v daleké infračervené oblasti, která mimo jiné umožňuje stanovení pohyblivosti nosičů.

Klíčová slova: grafen, diracovské fermiony, Landauova hladina, infračervená spektroskopie

Title: Magneto-optical spectroscopy of multi-layer epitaxial graphene

Author: Lukáš Nádvorník

Department: Institute of Physics of Charles University

Supervisor: Mgr. Milan Orlita, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: orlita@karlov.mff.cuni.cz

Abstract: The fabrication of graphene, i.e. of a single sheet of carbon atoms organized in a honeycomb lattice, opened a new branch of the physics, which allows us to investigate the properties of relativistic-like massless particles, so-called Dirac fermions, inside a condensed matter system using standard experimental methods of solid state physics. The thesis represents a review of recent scientific achievements in this dynamically evolving area and summarizes methods of graphene fabrication and its theoretical description, as well as results of recently published optical, transport and mechanical experiments. The thesis contains also a practical analysis of the structure via the far infrared spectroscopy, which among others allows us to determine the carrier mobility.

Keywords: graphene, Dirac fermions, Landau level, infrared spectroscopy

# Úvod

Tato práce je výsledkem příležitosti, která se mi naskytla – vstoupit do prudce se rozvíjející oblasti v základním fyzikálním výzkumu v počátcích jejího vývoje. Grafen, jakožto naděje na uhlíku postavené polovodičové elektronice, byl ve své izolované objeven v roce 2004 a od té doby se porozumění této struktuře posunulo o překvapivě velký krok kupředu. Motivaci sepsat práci, jež by přehledově shrnovala ony čtyři roky intenzivního vědeckého zájmu a nabízela orientační popis tohoto tématu, jsem spatřoval jak ve zpřístupnění tématu českým studentům a zájemcům o problematiku, tak i v mé vlastní průpravě.

Práce je rozdělena do dvou hlavních částí. První a obsáhlejší je věnována vědeckým výsledkům v oblasti grafenu, kde se zaměříme na teoretický popis této struktury, metody její přípravy a nejpodstatnější uskutečněné experimenty v magnetickém poli i mimo něj. Seznámíme se s podstatou nezvyklé linearitě hybnosti s energií, či jedinečnou variantou kvantového Hallova jevu, přínosem magneto-optických experimentálních metod, ale také s ověřením exotického relativistického Kleinova paradoxu a skutečností, že je grafen zřejmě zatím nejužší materiál na světě. V části druhé představíme konkrétní výsledky experimentů uskutečněných během mého pobytu v Grenoblu, stanovíme pohyblivost nosičů náboje ve zkoumaném vzorku a budeme analyzovat nově objevenou asymetrii v pásové struktuře grafenu.

Jelikož je práce psaná v českém jazyce, nutně se objevují problémy s překladem termínů, které se jen ojediněle používají v jiné než anglické podobě. Zvolil jsem přístup, v němž při prvním výskytu do češtiny přeložený pojem vyznačím kurzívou a v závorkách uvedu anglický originál. Dále již budu používat jen český výraz. Někdy je ovšem obtížné hledat český ekvivalent, když cizojazyčný termín zdomácněl i v našem jazyce. Z tohoto důvodu používám tři přejetých slov: *peak* – ve smyslu charakteristický absorpční pás, absorpční čára, *plateau* a *plateaux* – plošina, krátký interval křivky s nulovou první derivací, *fit* a *fitování* – ve smyslu proložení vhodnou křivkou.

Část I  
Rešerše

# Kapitola 1

## Základní teoretický popis grafenu

Uhlík, jakožto základní stavební kámen živých organismů na Zemi, krystalizuje ve dvou typech soustav: *tetraedrické*, příslušící diamantu, a *hexagonální*, po vrstvách tvořící grafit. V případě diamantu je každá ze čtyř kovalentních vazeb uhlíku velmi silná a sestává se z jednoho z valenčních elektronů atomu. Namísto toho v hexagonální soustavě grafitu se realizují pouze tři vazby na atom a jeden elektron se stává vodivostním. Jednotlivé roviny jsou nad sebou seskupovány a vázány slabou kovalentní vazbou.

Stejně jako lze považovat hexagonální krystalickou soustavu za mateřskou k tetraedrické, kdy se mezi sousedními vrstvami v grafitu vytváří čtvrtá vazba a rodí se diamant, můžeme chápat monovrstvu grafitu jako výstavbový materiál pro všechny uhlíkaté struktury založené na hexagonální mřížce: fullereny, *nanotrubky* (nanotubes) i grafit samotný. Elektrické i obecně fyzikální vlastnosti těchto systémů závisí především na jejich zaujímané dimenzi. Fullereny, jinak nazývané kvantové tečky (0-D), v podobě „fotbalových míčů“ sestavených z uhlíkových pěti a šestiúhelníků nemají žádný majoritní rozměr a vyrábí se například stočením a pokroucením jedné grafitové vrstvy stejně jako nanotrubky, reprezentanti jedno-dimenzionální struktury (1-D). Jak již bylo uvedeno, grafit, nacházející se jako jediný z této skupiny v přirozené podobě na Zemi, je vystaven z velkého množství uhlíkových hexagonálních vrstev, které při přitlačení a pohybu tužky po listě papíru postupně odtrháváme. Na papíře pak tuha zanechá mezi velkým množstvím úlomků grafitu i jeho ojedinělé monovrstvy. Tuto základní dvoudimenzionální jednotku, jejímiž elektrickými a magnetooptickými vlastnostmi se v této práci



budeme zabývat, vědci na konci dvacátého století pojmenovali *grafen*.

## 1.1 Krystalová struktura

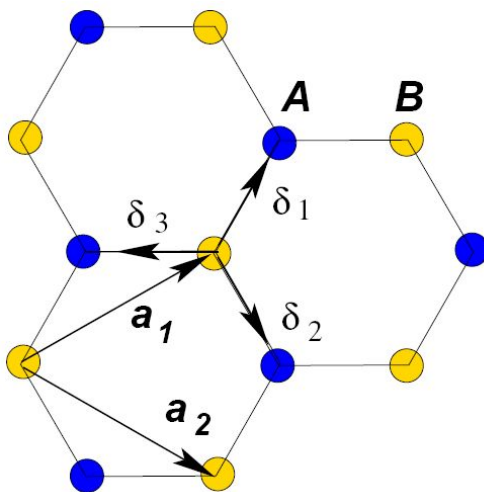
Grafen je tvořen atomy uhlíku seskupenými v hexagonální mřížce. Každý atom realizuje v rovině třemi svými elektrony tři kovalentní vazby pod úhly  $120^\circ$  (obrázek 1.1). Polohové vektory nejbližších atomů se dají psát [1] jako

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

kde  $a \approx 0.142$  nm je vzdálenost dvou nejbližších atomů.

Atomy řazené do šestiúhelníků ovšem nevystavují Bravaisovu mřížku, jelikož uchopíme-li vektory  $\vec{\delta}_1$  a  $\vec{\delta}_2$ , nejsme schopni jejich lineární kombinací, tj. vektorem posunutí  $\vec{T} = n \cdot \vec{\delta}_1 + m \cdot \vec{\delta}_2$  ( $n, m \in \mathbb{Z}$ ), dosáhnout poloh všech dalších atomů v krystalu. Primitivní buňka mřížky tedy musí vypadat jinak – je tvořena vektory

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



Obrázek 1.1: Krystalová struktura grafenu s atomy typu A a B a vektory jejich relativních poloh, čerpáno z [1]

Je zřejmé, že primitivní buňka obsahuje dva nerovnocenné atomy  $A$  a  $B$  (obrázek 1.1), z nichž každý je obklopen jiným okolím. Atomy obou typů tak

vytváří své vlastní hexagonální Bravaisovy mřížky, z nichž je jedna od druhé navzájem posunuta o  $a$ . Mluvíme tedy o podmřížkách  $A$  a  $B$ , které budou hrát významnou roli v otázce Blochova teorému, popisujícím postup vlny (ať už světelné, elektronové či akustické) periodickým prostředím, jelikož příslušná Blochova funkce  $\Psi = \Psi(\Phi_A, \Phi_B)$  se bude skládat z příspěvků od obou mřížek.

Z důvodu potřeby v následujícím paragrafu vyjádříme plochu elementární buňky  $A_c$  využitím prostého vektorového součinu  $A_c = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ :

$$A_c = \frac{3\sqrt{3}a^2}{2} \quad (1.1)$$

Reciproká mřížka je tvořena vektory  $\vec{b}_1$  a  $\vec{b}_2$  získané z Braggovy podmínky  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ ,  $\delta_{ij}$  je Kroneckerovo delta. Z vektorů reciproké primitivní buňky

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

lze sestavit šestiúhelníkovou Brillouinovu zónu [1] (obrázek 1.2). Na její hranici vytyčíme čtyři význačné body  $\Gamma, K, K', M$  [2], jejichž vektory jsou

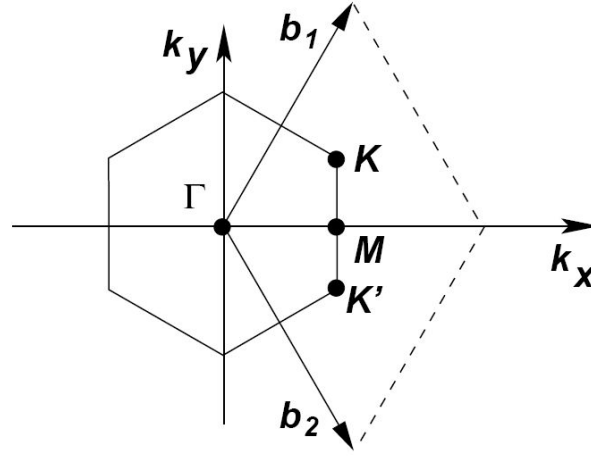
$$\vec{\Gamma} = (0, 0) \quad \vec{K} = \frac{2\pi}{3a}(1, \frac{1}{\sqrt{3}}) \quad \vec{K}' = \frac{2\pi}{3a}(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}) \quad \vec{M} = \frac{2\pi}{3a}(1, 0). \quad (1.2)$$

Pro tento trojúhelník  $\Gamma K M$  vyjádříme disperzní relaci  $E(\vec{k})$ , abychom mohli popsat chování elektronů v této oblasti.

## 1.2 Pásová struktura

Pásová struktura grafenu byla spočítána již v roce 1947 P. Wallacem, který ji dále použil k vyjádření struktury grafitu. Využil *těsnovazebné aproximace* („tight binding approximation“) [3], jež se opírá o následující myšlenku. V atomu uhlíku se čtyři valenční elektrony nachází v orbitalu  $(2s)^2$  a  $(2p)^2$ . Tři z nich se, jak již bylo zmíněno, účastní silné kovalentní vazby ( $\sigma$ -pás) s ostatními atomy a definují tak krystalografickou soustavu. Jejich vlnovou funkci [3] lze psát ve tvaru

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_c(2s) + \sqrt{2}\psi(\sigma_i 2p)) \quad (i = 1, 2, 3),$$



Obrázek 1.2: Reciproká mřížka grafenu v prostoru kvazi-hybností s vyznačenými vektory báze a význačnými body

kde  $\psi_c(2s)$  je vlnová funkce pro elektrony uhlíku v  $(2s)$  stavu,  $\psi(\sigma_i 2p)$  vlnová funkce stavu  $(2p)$ , jehož osy leží ve směrech  $\sigma_i$  okolních atomů v rovině.

Zbýlý elektron se nachází ve stavu  $2p_z$  a jeho osa je kolmá na krystalografickou rovinu. Tento čtvrtý elektron je dominantně zodpovědný za elektrické vlastnosti materiálu a je řazen do  $\pi$ -pásu. Pokud  $X(\vec{r})$  je normovaný orbital  $2p_z$  izolovaného atomu, potom v „tight binding“ aproximaci předpokládáme interakce pouze mezi dvěma nejbližšími atomy  $A$  a  $B$  a vlnovou – Blochovu funkci [3] zapíšeme

$$\psi = \varphi_1 + \lambda \varphi_2,$$

kde

$$\varphi_1 = \sum_A e^{(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_A)} X(\vec{r} - \vec{r}_A)$$

$$\varphi_2 = \sum_B e^{(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_B)} X(\vec{r} - \vec{r}_B),$$

kde první suma se vysčítává přes všechny body podmřížky  $A$ , druhá suma tak činí pro podmřížku  $B$ .

Tuto vlnovou funkci lze pak dosadit do nečasové Schrödingerovy rovnice  $\hat{H}\psi = E\psi$ , která přejde na soustavu dvou diferenciálních rovnic, pro něž z podmínky existence řešení dostáváme

$$E = \hat{H}'_{11} \pm |\hat{H}'_{12}|. \quad (1.3)$$

kde  $\hat{H}'_{11}$  je hamiltonián při interakci mezi atomy  $A$  a  $A'$  z podmřížky  $A$  a  $\hat{H}'_{12}$  hamiltonián pro interakci mezi atomy  $A$  a  $B$ . Znaménko plus přísluší vazebnému  $\pi$ -pásmu a znaménko mínus antivazebnému  $\pi^*$ -pásmu. Při zanedbání vlivů od jiných atomů než symetricky dvou nejbližších [3] dostáváme pro  $\hat{H}'_{11}$  a  $\hat{H}'_{12}$  následující výrazy

$$\hat{H}'_{11} = E_0 - 2\gamma'_0 \left( \cos \sqrt{3}k_y a + 2 \cos \frac{3k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \right) \quad (1.4)$$

$$|\hat{H}'_{12}|^2 = \gamma_0^2 \left( 1 + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \cos \frac{3k_x a}{2} \right), \quad (1.5)$$

kde  $\gamma'_0$  je integrální výraz pro energii nutnou pro přeskok mezi nejbližšími atomy stejné podmřížky a  $\gamma_0$  energie přeskoků mezi sousedními atomy  $A$  a  $B$ .

Omezíme-li se pouze na interakci mezi atomy  $A$  a  $B$ , jelikož  $\gamma_0 \approx 2.7$  eV a  $\gamma'_0 = 0.2\gamma_0$ , dostáváme z (1.5) pro energii následující předpis:

$$E'(\vec{k}) = \pm \sqrt{|\hat{H}'_{12}|^2} = \pm \gamma_0 \cdot \left( 1 + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \cos \frac{3k_x a}{2} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

Prostým dosazením z vektorových výrazů (1.2) do (1.6) dostaneme energie  $E'$  pro jednotlivé význačné body při uvažování interakcí mezi nejbližšími atomy (tedy  $A$  a  $B$ ), respektive vložení vektorů do (1.3) obdržíme energii  $E$  pro přeskoky mezi dvěma nejbližšími atomy (z  $A$  do  $A'$  a  $B$ )

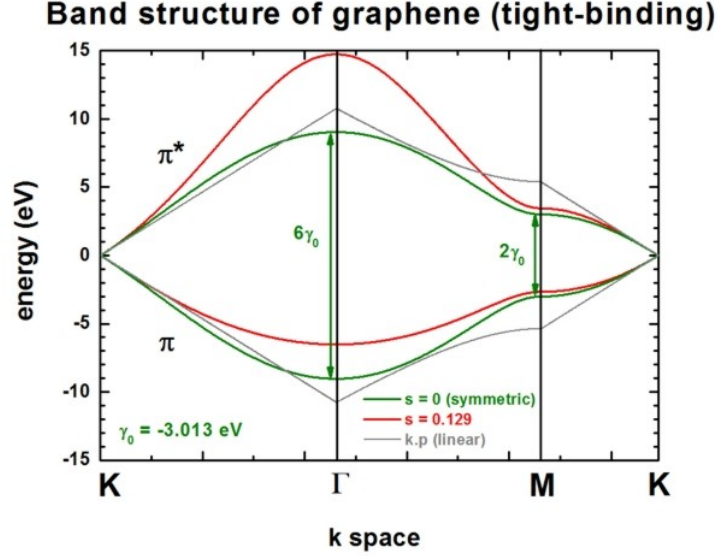
$$\begin{aligned} E(\vec{\Gamma}) &= E_0 \pm 3\gamma_0 - 6\gamma'_0 & E'(\vec{\Gamma}) &= \pm 3\gamma_0 \\ E(\vec{K}) &= E_0 + 3\gamma'_0 & E'(\vec{K}) &= 0 \\ E(\vec{M}) &= E_0 \pm \gamma_0 + 2\gamma'_0 & E'(\vec{M}) &= \pm \gamma_0 \end{aligned} \quad (1.7)$$

Při rozboru chování funkce disperze se zaměříme na bod  $K$  (nebo symetricky  $K'$ ), v jehož okolí rozvineme předpis (1.3), respektive v našem zanedbání výraz (1.6) do prvního řádu Taylorovy řady ve středu  $\vec{K}$  s vektorem malého posunutí  $\vec{q}$  a obdržíme závislosti [1]

$$E(\vec{K} + \vec{k}) \approx E_0 + 3\gamma'_0 \pm \frac{3\gamma_0 a}{2} |\vec{K} - \vec{k}| + \mathcal{O}((\vec{k}/\vec{K})^2), \quad (1.8)$$

respektive

$$E'(\vec{K} + \vec{k}) \approx \pm \frac{3\gamma_0 a}{2} |\vec{K} - \vec{k}| + \mathcal{O}((\vec{k}/\vec{K})^2). \quad (1.9)$$



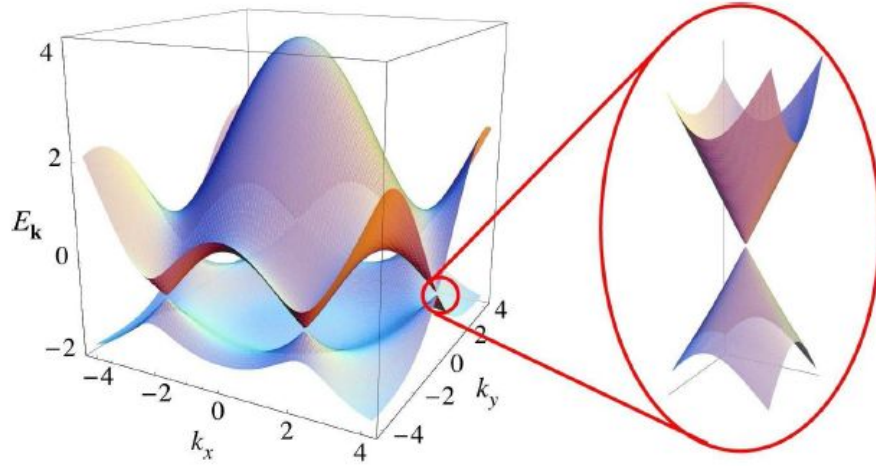
Obrázek 1.3: Pásová struktura grafenu v aproximaci blízkých interakcí vygenerovaná pomocí programu *nextnano* [4]. Zelená křivka představuje symetrický případ, kdy je Fermiho mez umístěna v nulové energii, šedá pak lineární aproximaci - rozvinutí disperze do polynomu prvního řádu, červená přísluší nesymetrickému případu. Obrázek čerpán ze stránek společnosti.

Důležité pozorování z rozboru disperzní relace v okolí  $K$  bodu je linearita energie s vlnovým vektorem  $\vec{k}$  a fakt, že je v dostatečném přiblížení osově symetrická. Jelikož je vlnový vektor definován jako  $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s}$ , hybnost nehmotných částic dle teorie relativity  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  a jejich energie  $\varepsilon(\vec{p}) = \tilde{c} \cdot |\vec{p}|$ , lze elektronům (eventuálně dírák), obvykle v tomto smyslu nazývaným *Diracovým fermionům*, přiřknout rychlost  $\tilde{c} \equiv v_F$  vyjádřenou užitím (1.9) následujícím způsobem [5]:

$$\tilde{c} = v_F = \frac{3\gamma_0 a}{2\hbar} \approx 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}. \quad (1.10)$$

### 1.3 Hustota stavů v okolí $K$ bodů

V tomto odstavci budeme zanedbávat interakce mezi podmřížkami  $\gamma'_0$  v porovnání s  $\gamma_0$ . Disperze v okolí bodu  $K$  (ev.  $K'$ ) je tedy v prvním přiblížení popsána rovnicí (1.9). Předpokládáme-li teplotu absolutní nuly (čímž neuvažujeme tepelné excitace a tvorby párů elektron-díra), potom jsou dvěma



Obrázek 1.4: Prostorová rekonstrukce pásové struktury se zvýrazněním linear-  
 ity v jednom z  $K$  bodů. Obrázek použit z [1]

nevazebnými elektrony dvou atomů v elementární buňce antivazebné  $\pi^*$ -  
 pásy plně obsazené, jelikož mohou obsahovat nejvýše právě dva elektrony  
 s opačnými spiny, a Fermiho mez je umístěna v nulové energii. Nepřítomnost  
 žádného zakázaného pásu a tato specifická poloha meze přisoudily grafenu  
 pojmenování *zero-gap semiconductor* (polovodič s nulovou šířkou zakáza-  
 ného pásu). Grafen je tak velmi špatný vodič, jelikož nemá žádné elektrony  
 ve vodivostním pásu, a špatný izolant, neboť šířka zakázaného pásu je nul-  
 ová.

Ve vyšších teplotách ovšem dochází k termálním excitacím a mohou vzni-  
 kat páry elektron-díra, neboli excitace elektronu na vyšší hladinu do oblasti  
 kladných energií, kde se již stává vodivostním. Tyto fluktuace můžeme ener-  
 geticky srovnat s výrazem  $k_B T$ . Pokud dojde k takovéto excitaci, elektron se  
 musí řídit disperzní relací (1.6). Díky osové symetrii lze tedy plochu určenou  
 kladnou energií  $E = E_0 + k_B T$ , na níž se dostal excitovaný atom, považovat  
 za kružnici o poloměru  $2k_B T / \gamma_0 a = |E - E_0| = |\varepsilon| / (\hbar v_F)$ .

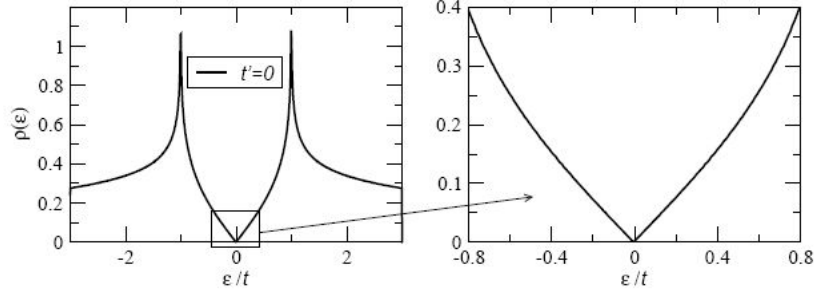
Chceme-li vyjádřit počet energetických stavů pro elektrony  $N(E)$  v in-  
 tervalu energií  $dE$ , píšeme

$$N(E) = 2A_c \oint_C \frac{d\sigma}{|\nabla_k E|},$$

kde  $A_c$  je plocha elementární buňky, viz (1.1),  $|\nabla_k E| = 2\pi\hbar v_F$  gradient

disperze přes proměnnou  $\vec{k}$  a integrál je křivkový podél uvažované křivky, v našem případě kružnice o daném poloměru. Hustota stavů v okolí  $K$  bodu je tedy rovna

$$\rho(E) = \frac{2A_c|E - E_0|}{2\pi\hbar^2v_F^2} = \frac{3\sqrt{3}a^2}{2\pi\hbar^2v_F^2}|\varepsilon|. \quad (1.11)$$



Obrázek 1.5: Znázornění závislosti hustoty stavů na relativní energii  $\varepsilon/t$  při zanedbání interakce mezi atomy stejného typu, tedy  $t' = 0$ . V této notaci představují  $t$ , respektive  $t'$  námi použité  $\gamma$ , respektive  $\gamma'$  Obrázek použit z [1]

Hustota elektronových stavů v okolí  $K$  bodu je tedy *lineární* s absolutní hodnotou energie.

## 1.4 Elektronky jako nehmotné Diracovy fermiony

Zjištění z předchozího podkapitoly, že elektrony poblíž bodu  $K$  mají lineární disperzi vedlo k jejich ztotožnění s nehmotnými relativistickými částicemi, jejichž energie se vyjádřila jako  $E = pv_F$ . Při studiu chování těchto částic tedy upustíme od klasické Schrödingerovy rovnice  $\hat{H}\psi(\vec{k}) = E\psi(\vec{k})$  a přejdeme raději k její relativistické úpravě, tak zvané Weylově rovnici

$$\hat{H}_D\psi(\vec{k}) = E\psi(\vec{k}), \quad (1.12)$$

kde obecně  $\hat{H}_D = c\hat{p} \cdot \vec{\sigma} + mc^2\sigma_z$ ,  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  jsou  $2 \times 2$  Pauliho matice a  $m$  je efektivní hmotnost. V našem případě je však  $m = 0$ , neboť částice se chovají nehmotně, z důvodu omezení na dvě dimenze přejde Pauliho matice na dvousložkovou  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$  a rychlost světla  $c$  nahradíme

Fermiho rychlostí  $v_F$ . Operátor hybnosti můžeme zapsat za pomoci vztahu  $\hat{p} = \hbar\hat{k} = -i\hbar\nabla + e\vec{A}$ , v tomto případě, kdy nevystavujeme grafen magnetickému poli, je vektorový potenciál  $\vec{A}$  roven nule a člen vymizí. Dostáváme Diracovu rovnici

$$-i\hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (1.13)$$

Řešením rovnice obdržíme následující vlastní funkce  $\hat{H}_D$  pro bod  $K$  a  $K'$ :

$$\psi_{\pm,K} = \frac{1}{\sqrt{2N_c}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \begin{pmatrix} \pm 1 \\ e^{i\varphi(\vec{k})} \end{pmatrix}, \quad (1.14)$$

$$\psi_{\pm,K'} = \frac{1}{\sqrt{2N_c}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \begin{pmatrix} e^{i\varphi(\vec{k})} \\ \pm 1 \end{pmatrix}, \quad (1.15)$$

kde  $\pm$  představuje vodivostní  $\pi$ -pás (kladné znaménko), či valenční  $\pi^*$ -pás, exponenciála  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  použitou zpětnou Fourierovu transformaci z prostoru hybností  $\vec{k}$  do prostoru souřadnic  $\vec{r}$  a  $N_c$  počet elementárních buněk.

## 1.5 Vlastnosti Diracových fermionů v magnetickém poli

Pro částici s nábojem  $e$  v tradičním materiálu s kvadratickou disperzí vystavenému magnetickému poli platí Lorentzův zákon ( $m^*\vec{a} = e\vec{B} \times \vec{v}$ ), z něhož plyne výraz pro cyklotronovou frekvenci  $\omega_c = |\vec{B}|e/m^*$ , kde  $e$  je náboj elektronu a  $m^*$  je efektivní hmotnost, a energie stavů, jež může částice zaujmout, vychází z kvantové mechaniky jako  $E_n = \hbar\omega_c(n + 1/2)$ .

V našem případě, kdy Diracovy fermiony splňují Diracovu úpravu Schrödingerovy rovnice, musíme postupovat jinak. Grafen je vystaven magnetickému poli  $\vec{B} = (0, 0, B)$ , které je kolmé na jeho rovinu  $xy$ . Vektorový potenciál zvolíme tak, aby respektoval definiční vztah  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ , například  $\vec{A} = (0, Bx, 0)$ . Zavedeme magnetickou délku

$$l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}, \quad (1.16)$$

abychom na základě rozměrové analýzy přirozeně definovali cyklotronovou frekvenci

$$\omega_c = \sqrt{2} \frac{v_F}{l_B}. \quad (1.17)$$



Nyní do obecného vztahu pro Diracův hamiltonián dosadíme operátor hybnosti v magnetickém poli  $\hat{p} = \hbar\hat{k} = -i\hbar\nabla + e\vec{A}$ , čímž dostaneme Diracovu rovnici popisující problém

$$v_F \vec{\sigma} \cdot (-i\hbar\nabla + e\vec{A})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.18)$$

a tuto rovnici zapíšeme maticově

$$i\hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & -\partial_x + i\partial_y - \frac{eBx}{\hbar} \\ -\partial_x - i\partial_y + \frac{eBx}{\hbar} & 0 \end{pmatrix} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (1.19)$$

Nyní lze zavést kreační a anihilační operátor ( $\mathcal{O}^\dagger$  a  $\mathcal{O}$ ,  $[\mathcal{O}, \mathcal{O}^\dagger] = 1$ ) analogicky ke standardnímu problému kvantového oscilátoru z kvantové mechaniky:

$$\begin{aligned} \mathcal{O} &= \frac{l_B}{\sqrt{2}}(k_x - ik_y) = \frac{l_B}{\sqrt{2}}(-i\hbar\partial_x - \hbar\partial_y - ieBx) \\ \mathcal{O}^\dagger &= \frac{l_B}{\sqrt{2}}(k_x + ik_y) = \frac{l_B}{\sqrt{2}}(-i\hbar\partial_x + \hbar\partial_y + ieBx), \end{aligned}$$

kde předfaktor  $\frac{l_B}{\sqrt{2}}$  vychází z komutační podmínky. Rovnici (1.19) můžeme přepsat

$$\omega_c \begin{pmatrix} 0 & \mathcal{O} \\ \mathcal{O}^\dagger & 0 \end{pmatrix} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (1.20)$$

Rovnici řešíme využitím postupu u oscilátoru, tedy hledání funkce  $h_n(\vec{r} = (x, y))$ , kde použití anihilačního operátoru na nultou funkci se již rovná nule  $\mathcal{O}h_0(x, y) = 0$ . Vyřešením této rovnosti lze pokračovat postupnou aplikací kreačního operátoru  $\mathcal{O}^\dagger h_n = \sqrt{n+1}h_{n+1}$ , čímž se sestaví všechna další řešení a získáme předpis pro vlastní funkce  $\psi(\vec{r})$  splňující Diracovy rovnice (1.19)

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \text{sgn}(n)h_{|n|-1} \\ h_{|n|} \end{pmatrix}, \quad (1.21)$$

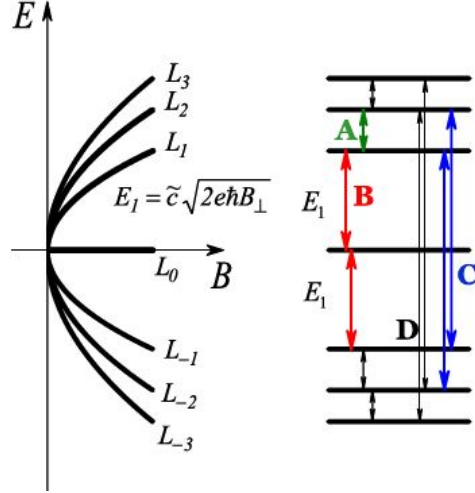
kde

$$h_{|n|}(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2^{|n|}|n|!}} l_B^{|n|} (k_x + ik_y)^{|n|} h_0(x, y), \quad (1.22)$$

kde  $n$  nabývá celých čísel.

Nejpodstatnějším důsledkem nalezení vlastní funkce je určení vlastních energií

$$E(n) = E_n = \text{sgn}(n)\hbar\omega_c\sqrt{|n|} = \text{sgn}(n)v_F\sqrt{2\hbar eB|n|} = \text{sgn}(n)E_1\sqrt{|n|}, \quad (1.23)$$



Obrázek 1.6: Ilustrace závislosti energie Landauových hladin na druhé odmocnině z magnetického indukce a znázornění několika uskutečnitelných přeskoků A až D. Čerpáno z [6]

kteří určují energie hladin, v nichž se může částice v magnetickém poli ve vzorku nacházet. Tyto hladiny nesou název *Landauovy hladiny* (Landau levels) a běžně se značí  $L_n$ . Závislost energie na odmocnině z magnetického pole je mimořádná ve srovnání s běžným chováním materiálů, kde je relace lineární ( $E_n = (n + 1/2)\hbar eB/m^*$ ). Energie nejsou ekvidistantní ani vůči indexu hladiny  $n$ . Při studiu jsme využili dipólové aproximace, což vede k zavedení výběrového pravidla pro přesun elektronů mezi Landauovými hladinami, které umožňuje změnu kvantového čísla (indexu hladiny) právě o  $\pm 1$  či jeho zachování. V magnetickém poli  $B$  se mohou tedy realizovat pouze přeskoky mezi hladinami  $L_n$  a  $L_m$ , pro  $|n| = |m| \pm 1$ , jejich energie splňují

$$\Delta E = E_1(\sqrt{|m|} \pm \sqrt{|n|}) \quad (1.24)$$

s ohledem na znaménko energie hladin.

## Kapitola 2

# Příprava grafenových vrstev

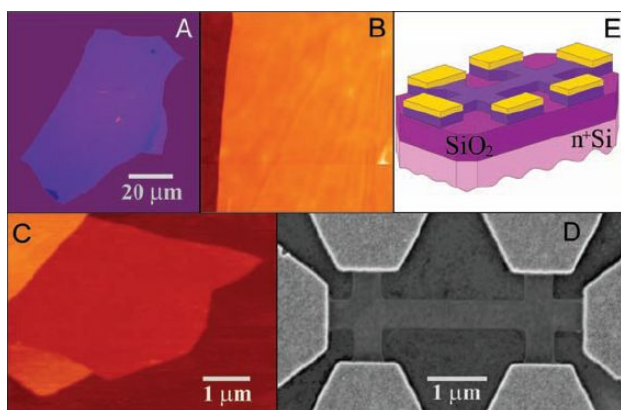
Od prvního experimentálního oddělení mnohavrstvého grafenu v roce 2004 Andre Geima [7] uplynuly čtyři roky. Jeho předpověď velkého rozmachu této uhlíkaté struktury z důvodu slibné elektrotechnické i materiálové aplikace se velmi rychle uskutečnila a v současné době jsme svědky prudkého rozvoje v oblasti především základního výzkumu. Aktuálně největší obtíž pro výzkum aplikovaný je právě příprava grafenových vrstev. Nejprve byla jeho výroba zúžena jen na velmi malé rozměry kvalitních vzorků určených pro výzkum elektrických, optických a magnetických vlastností, poslední roky se ovšem vědci zaměřili i na přípravu větších ploch metodami snad i průmyslově uchopitelnými.

Chceme-li izolovat jedno či vícevrstvý grafen, máme k dispozici dva základní přístupy. Můžeme použít velmi čistý a krystalicky příhodně homogenně orientovaný kusový grafit a mechanickou, respektive chemickou metodou odseparovat potřebný počet vrstev, které posléze umístíme na vhodný substrát. V tomto případě jde o mikromechanickou, respektive chemickou exfoliaci. Druhá cesta vede skrze vytvoření grafenové vrstvy na substrátu, například metodou napařování uhlíku, či odpařování substrátu bohatého na uhlík. Potom mluvíme o epitaxálním růstu vrstev.

Obě zmíněné cesty provázejí pozitivní i negativní aspekty, proto je každá vhodná pro jiné zamýšlené účely. Moderní trendy, které v této kapitole stručně popíšeme, se snaží v obou těchto oblastech vyvinout specifické metody, jež by umožnily rychlou, levnou, jednoduchou, kvalitní a efektivní výrobu využitelnou výhledově i v průmyslu, čímž by grafen připravily o jeho další a velmi nepříjemné prvenství, totiž jako jednoho z nejdražších materiálů planety.

## 2.1 Mikromechanická exfoliace

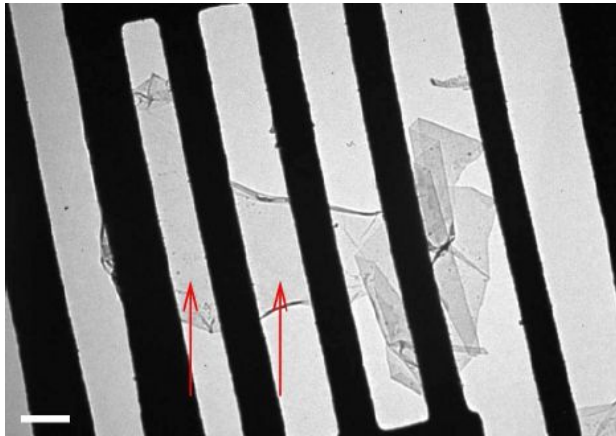
Technologie přípravy grafenových vrstev pomocí mikromechanické exfoliace je ve své podstatě velmi jednoduchá. Výchozím materiálem je čistý přírodní grafit, jehož krystalová struktura je velice pravidelná a bez poruch. Jeho malé množství se nanese na povrch pásky – substrátu  $\text{SiO}_2$ . Po odejmutí grafitu zbyde neočekávatelně na substrátu mezi velkým množstvím kusového grafitu i několik grafenových mono a multivrstev. Proces přiložení substrátu a jeho odtržení je možno provádět několikrát po sobě z důvodu lepšího částečného odstranění velkých grafitových částic. Andre Geimovi se podařilo tímto způsobem připravit až  $10 \mu\text{m}$  rozměrné grafitové filmy o šířce 10 vrstev ( $< 3 \text{ nm}$ ), které pomocí elektronové litografie vytvaroval a umístil na ně elektrické kontakty [7]. A spustil tím tak velký zájem o studium elektrických vlastností grafenu.



Obrázek 2.1: Tenké grafenové filmy. (A) Fotografie za běžného světla relativně velké grafenové vrstvy o šířce  $\sim 3 \text{ nm}$  exfoliované na povrchu oxidu křemičitého. (B) Obrázek z mikroskopie atomových sil (AFM) vrstvy ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) poblíž jejího zlomu. Tmavě oranžová barva označuje substrát a světle oranžová pak grafenovou vrstvu s povrchem ve výšce  $\sim 3 \text{ nm}$  nad substrátem. (C) AFM snímek jednovrstvého grafenu. Tmavě hnědá barva označuje substrát, hnědočervená plochu  $0.8 \text{ nm}$  nad povrchem, žlutohnědá  $1.2 \text{ nm}$ , oranžová  $2.5 \text{ nm}$ . (D) Zařízení vyrobené z grafenové vrstvy pro studium elektrických vlastností materiálu (snímek pochází z řádkovacího elektronového mikroskopu - SEM). (E) Schéma zařízení, fialovou barvou je naznačena grafenová vrstva, žluté elektrické kontakty. Čerpáno z [7].

V roce 2006 se podařilo mikromechanickou manipulací a exfoliací připravenou monovrstvu grafenu odstranit ze substrátu a zavěsit [8]. Přestože teo-

retické studie nad termálními fluktuacemi ve standardní harmonické aproximaci (Peierls [9] a další) předpovídaly kolaps dvoudimenzionální struktury bez opory, tento experiment prokázal její reálnou stabilitu. Tím se zintenzivnil především optický výzkum grafenu.



Obrázek 2.2: Zavěšená grafenová membrána. Šipky označují homogenní a monovrstevnou část, snímek z transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Na pravé straně je vidět zvrásněná a „pomačkaná“ oblast membrány. Bílý pruh představuje 500 nm. Čerpáno z [8].

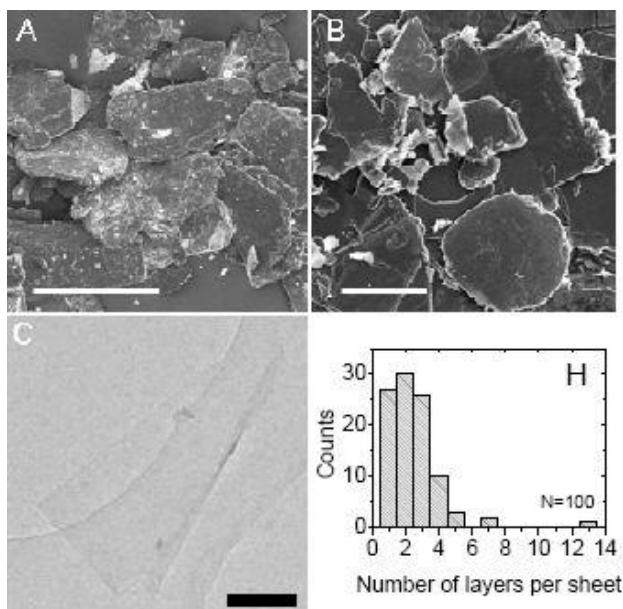
Nespornou výhodou této metody je její jednoduchost. Na rozdíl od separace monovrstev jiných krystalů [10] jsou ty grafenové dobře rozlišitelné optickými mikroskopy, kde se vyznačují mírnou změnou barvy v porovnání s prázdným povrchem substrátu [8], na další charakterizaci vrstvy se využívá především mikroskopie atomárních sil (AFM) a elektronová difrakce. Exfoliací lze připravit velmi kvalitní a rozměrné (až  $100\ \mu\text{m}$ ) vzorky stejné tloušťky (především 10–100 vrstev) s předem známou krystalickou orientací (shodnou s orientací použitého grafitu), na druhou stranu je tato metoda velmi neefektivní a málo produktivní, jelikož grafenové vrstvičky jsou obklopeny velkým množstvím zbylého grafitu a separace trvá dlouho [11].

## 2.2 Exfoliace v roztocích

Exfoliace v roztocích je založena na myšlence odtržení uhlíkaté vrstvy či vrstev z objemového grafitu rozmeteného v příhodném rozpouštědle. Jakmile je roztok dostatečně homogenní, vystaví se několikanásobnému odstředění,

kteřé vysedimentuje postupně větší kusy grafitu, poté se proces odštěpování vrstev grafitu ve vrchní části roztoku opakuje a následují další sedimentace. Po určité době lze roztok vakuově přefiltrovat a na použitém substrátu získat nestejně tlusté grafenové vrstvy či do roztoku přidat polymery a vytvořit polymer-kompozitní roztoky k průmyslovému použití [12].

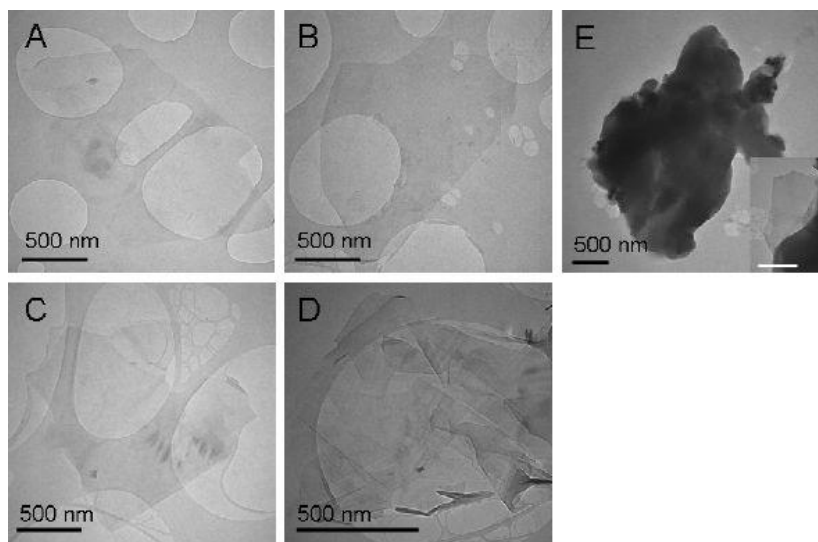
Výše zmíněný postup je pro všechny typy exfoliace obdobný, ovšem to, v čem se početné přístupy vědeckých skupin liší, je zmíněný proces odtrhávání grafenových vrstev z grafitu. Možností je mnoho, například použitím reakcí s kyselinami či díky velkým tepelným šokům. Na rozdíl od těchto snah, jejichž výsledkem bývají spíše tenké grafitové vrstvy a silné grafenové úlomky ne příliš velké kvality nevhodné pro produkci větších grafenových ploch, se metoda skupiny Yenny Hernandez [12] [13] jeví jako mnohem slibnější.



Obrázek 2.3: Příprava roztoku grafenu sonickou metodou. (A) Smínek (SEM) původního přesívaného grafitového prachu (měřítko 500  $\mu\text{m}$ ). (B) Obrázek (SEM) sedimentu po odstředování (měřítko 25  $\mu\text{m}$ ). (C) Snímek (TEM) monovrstvy grafenu deponovaného z roztoku. (H) Histogram počtu pozorovaných úlomků jako funkce počtu vrstev na úlomek. Monovrstev bylo zaznamenáno 28%. Čerpáno a upraveno z [12].

Klíčovou myšlenkou této techniky je sonické odštěpování. Výchozím materiálem, stejně jako v případech ostatních skupin, je přesívaný grafitový

prach s částicemi co nejmenších rozměrů rozpuštěný v natrium-dodecylbenzensulfonát [13], N-metylpyrrolidonu a dalších [12]. Samotná exfoliace probíhá působením ultrazvuku v sonické lázni o časové náročnosti přibližně 30 minut. Důsledným uplatněním výše zmíněného postupu lze získat roztok grafenu až o koncentracích 0,01 mg/ml [12], jehož grafenové vrstvy jsou velmi stabilní, jelikož jim ve znovuseskupování brání Coulombovské odpuzivé síly absorbovaných molekulárních iontů rozpouštědla. Rozlehlejší vrstvy ve výsledném roztoku sedimentují velmi pomalu (~6 týdnů) a menší mnohonásobně delší dobu.

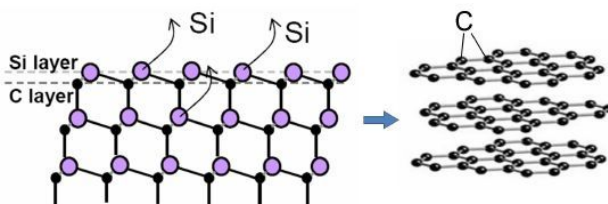


Obrázek 2.4: Grafenové úlomky na snímcích z TEM. (A) Monovrstva. (B) Dvojvrstva. (C) Trojvrstva. (D) Neuspořádaná multivrstva. (E) Velmi velký a široký plátek. Na vloženém snímku okraj širokého úlomku s vyčnívající tenkou multivrstvou (měřítko 500 nm). Čerpáno a upraveno z [13].

Použitím infračervené a Ramanovy spektroskopie byla zjištěna nepřítomnost defektů či oxidů na grafenových vrstvách. Autoři uvádějí, že filtrační získané filmy mají řádově stejnou vodivost jako vzorky získané jinou metodou ( $10^3$  S/m) a jsou polopropustné pro světlo [13]. Procentuální zastoupení tenkých vrstev v roztoku bylo v prvním případě více než 40% (pro úlomky s < 5 vrstvami) a ~3% monovrstev [13], v jiném uspořádání pak až 28% monovrstev s využitím 12% hmotnosti původního grafitového prachu [12].

## 2.3 Epitaxální růst SiC dekompozicí

Filosofie metody epitaxálního růstu vrstev je odlišná od exfoliace – snaha již není orientována na co nejideálnější separaci jedné grafitové vrstvy, nýbrž na vytvoření grafenu na vhodném substrátu. V tomto případě rozložením povrchu krystalu karbidu křemíku SiC obsahující uhlík v příhodné konfiguraci. Vypékáním krystalu se z jeho povrchu postupně uvolňují atomy křemíku a uhlík zůstává na svém místě. Tím se vytváří na povrchu především vícevrstvé grafenové struktury ( $\sim 4$  až 100 vrstev [14]).



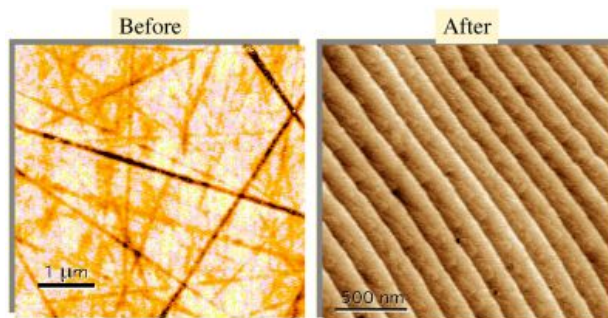
Obrázek 2.5: Termální dekompozice krystalu SiC, odpařování atomů křemíku a vznik grafenových vrstev. Čerpáno z [2].

Výchozím materiálem je tedy krystal SiC, jehož povrch je standardně zvrásněný a „poškrábaný“. Proto je třeba ho zhladit. K tomu se využívá několikanásobné oxidace, či lépe vodíkového leptání, při němž dochází k nejdramatičtějšímu zlepšení povrchové kvality krystalu [15] [14]. Poté se vzorek umístí do ultravysokého vakua, kde se nejprve ohřívá bombardováním elektrony pro odstranění přirozené i eventuálně dříve vyvolané umělé oxidace a následuje postupné vypékání v rozmezí teplot  $\sim 1000 - 1450^\circ\text{C}$  po relativně krátké časy (desítky minut). Etapa vypékání je choulostivá, jelikož správným nastavením doby a teploty můžeme řídit množství a především kvalitu vzniklých grafenových vrstev. [14]

Postupně vznikající vrstvy odpařováním křemíku lze proporčně kvantifikovat pomocí nízkoenergetické elektronové difrakce (LEED), kde lze pozorovat projevy rodících se  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , posléze  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$  elementární buňky grafenových vrstev, viz (2.7). Po dokončení procesu epitaxálního růstu se vzorky charakterizují nejčastěji spektroskopii Augerových elektronů. Porovnávají se intenzity peaků příslušících daným atomům (pro Si  $\sim 92$  eV a pro C  $\sim 271$  eV), čímž dostaneme přibližný poměr interagujících atomů z povrchu krystalu [15].

Struktura rostoucích vrstev není podobná grafitu (tedy AB skládání



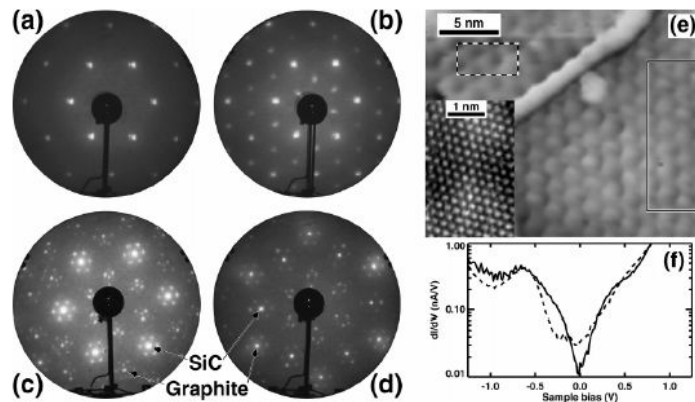


Obrázek 2.6: Vodíkové leptání povrchu. Situace před a po procesu. Čerpáno z [16].

– pouhé relativní posunutí dvou rovin nad sebou), ale dochází k vzájemným rotacím sousedních rovin [17]. Vzniká-li vrstva na Si-straně krystalu (0001), je vzájemné pootočení konstantní:  $30^\circ$  (nazýváno  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  rekonstrukcí), kdežto vrstvy filmů na C-straně (000 $\bar{1}$ ) mohou rotovat o  $30^\circ$  a  $\pm 2,20^\circ$  ( $R2^\pm$ ). Tato odlišnost od struktury multivrstev vytvořených exfoliací, kde jediné změny orientace rovin jsou nahodile způsobeny danou manipulací, pravděpodobně vysvětluje velmi zvláštní vlastnost takto připravovaných filmů. Jejich magnetotransportní charakteristiky a pásová struktura jsou téměř identické (poblíž  $K$  bodů dokonce nerozlišitelné) od projevů izolované monovrstvy [17], viz (2.8).

Na vytvořené vrstvy je možno elektronovou litografií rýt a vyřezáním vhodné struktury měřit elektrické vlastnosti grafenu. Ve zkratce se „rytí“ (patterning) provádí v několika krocích. Nejprve se na grafen nanese mikromechanickou manipulací kovové kontakty ze zlata nebo palladia, následně se plocha překryje rezistivní vrstvou, na níž se mezi kontakty litograficky vyryjí kontaktní dráhy. Posléze se  $O_2$  plasmou odstraní překryvová vrstva i pod ní ležící grafen (vyjma míst lytograficky vyrytých). Odstraní se maska chránící kontaktní dráhy a ke kontaktům se přivedou vodiče [18], viz obrázek 2.9.

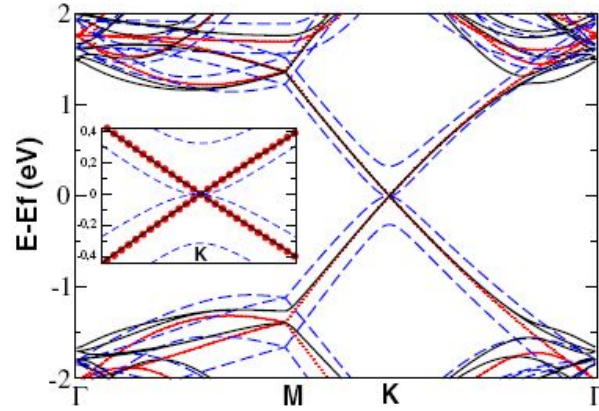
Metoda dekompozice karbidu křemíku s sebou nese významnou nevýhodu. Bylo zjištěno [14], že vytvořený povrch je rozdělen na mnoho domén s odlišnou orientací a především tloušťkou. Vzniklé *terasy* (stovky nanometrů rozlehlé a výškový rozdíl bývá přibližně 0,25 nm) se chovají elektricky odlišně, viz (2.7). Spodní terasa (označená v grafu plnou čarou) se podobá polovodiči s nulovým zakázaným pásem – při nulovém přírodním potenciálu (tedy bez dopování, nejsou přítomny vodivostní volné elektrony ani díry)



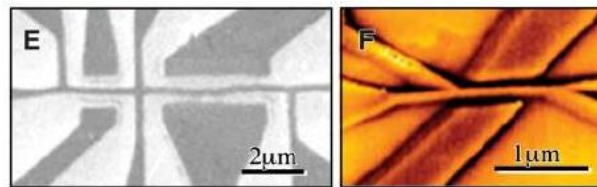
Obrázek 2.7: (a-d) Difrakční obrazec z LEED povrchu krystalů při různém stupni vypékání. (a) 1050°C po dobu 10 min (177 eV). Ihned po odstranění oxidace se objevuje vzor  $1 \times 1$  charakteristický pro krystal SiC – poměr C:Si je 1:2. (b) 1100°C po dobu 3 min (117 eV). Objevuje se rekonstrukce  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , poměr 1:1.9. (c) 1250°C po dobu 20 min (109 eV). Objevuje se vzor teček  $6 \times 6$  šestiúhelníků, první ukáзка difrakce na grafitu. Poměr 2:1. (d) 1400°C po dobu 8 min (98 eV). Poměr 7.9:1. (e) STM snímek povrchu krystalu v etapě zobrazené na difrakci (d). V horní části je viditelný zlom, styk dvou teras. Plnou čarou a čárkovaně je označena oblast na níž se měřila vodivost. (f)  $dI/dV$  spektrum (vodivost) v závislosti na přiloženém napětí (dopování). Plnou čarou spodní terasa, čárkovaně horní. Čerpáno z [14].

je vodivost téměř nulová, při přiložení potenciálu se vytvoří buď děrová, nebo elektronová vodivost. Vyšší terasa (čárkovaná křivka) vykazuje nenulovou konečnou vodivost i v případě, že je Fermiho energie rovná nule (tedy opět situace bez dopování). Elektrické vlastnosti připravovaných vrstev tedy nejsou příliš homogenní.

Shrnutím lze konstatovat, že přestože metoda SiC dekompozice je velmi oblíbená, nesou připravené vzorky četné strukturální defekty, vznik početných domén a teras a neumožňuje efektivně vytvářet rozsáhlejší kontinuální vrstvy [11].



Obrázek 2.8: Pásová struktura spočítaná pro tři typy grafenu. (i) Tečkovaná křivka: izolovaná monovrstva, (ii) čárkovaná křivka: dvouvrstva a (iii) plná křivka: dvouvrstva  $R2^+/R30$ . Ve výřezu přiblížení v oblasti  $K$  bodu. Čerpáno z [17].



Obrázek 2.9: (e) Snímek SEM grafenové vrstvy (šedá část) během procesu litografie. (f) EFM snímek lytografií upraveného vzorku. Světle oranžová plocha představuje grafen, dobře viditelné jsou horizontální vyryté kontaktní dráhy napojené uprostřed na diagonální elektrický kontakt. Čerpáno a upraveno [18].

# Kapitola 3

## Experimenty s grafenem v magnetickém poli

V této kapitole popíšeme nejpodstatnější experimenty s grafenem v magnetickém poli – měření a interpretace Šubnikovových-de Haasových oscilací, objev poločíselného kvantového Hallova jevu a experimenty s infračervenou spektroskopií. Nejprve krátce shrneme kvantový Hallův jev v materiálech s kvadratickou disperzí a následně srovnáme s fenomény v systémech s disperzí lineární. Druhá část kapitoly bude věnována rozsáhlému výzkumu v oblasti infračervené spektroskopie grafenových vrstev a interpretaci nejdůležitějších výsledků.

### 3.1 Kvantový Hallův jev v systémech s kvadratickou disperzí

Hallův jev byl objeven Edwinem Hallem v roce 1879, jenž popsal vznik napětí  $U_H = R_H I B_y / d$  navzájem kolmého na zvenku působící magnetické a elektrické pole. Byla zavedena Hallova konstanta  $R_H$ , která charakterizuje množství nosičů náboje  $R_H = \frac{1}{ne}$  v polovodiči (Hallův jev se uplatňuje také v kovech, ale pro vysokou koncentraci nosičů náboje je velmi minoritní).

Trvalo více než sto let, než byla K. von Klitzingem v roce 1980 formulována kvantová podoba Hallova jevu [19], jenž se objevuje pouze v dvou-dimenzionálních kovových strukturách. V tomto případě už není závislost *Hallyovy vodivosti* (Hall conductivity)  $\sigma_{xy} = \frac{d}{R_H B_y}$  lineární s proudem ve vzorku  $I$  či magnetickou indukcí  $B$ , nýbrž má „schodovitý“ charakter. Ten

je způsoben vstupem kvantové mechaniky do problematiky, tedy Landauovým rozkvantováním popsaným v první kapitole. Z něho vyplývá, že počet stavů v každé Landauově hladině je

$$N_L = eB/h. \quad (3.1)$$

Jev nebyl doposud zcela uspokojivě vysvětlen a stále se objevují nové a nové argumenty a úhly pohledu. Zaměříme se tedy pouze na popis fenoménu. Jak vidíme na obrázku (3.1), Hallovo napětí  $U_H$  se vzrůstajícím přiloženým napětím  $V_g$  (přímo úměrným koncentraci nosičů  $n$ ) klesá podle očekávání, ale navíc vytváří krátká plateaux, při nichž je podélná vodivost  $\sigma_{xx} \sim U_{pp}$  rovná nule (index  $xx$  představuje longitudinální směr,  $xy$  v rovině na něj kolmý – příčný). V tomto bodě lze tušit souvislost se zaplňováním příslušné Landauovy hladiny, tedy s určitou fixací nosičů v materiálu. Jakmile koncentrace nosičů opět vzroste,  $U_H$  pokračuje v poklesu a podélná vodivost vystoupí k maximu a opět se vrátí k nule s příchodem další Landauovy hladiny – proces se opakuje. Periodické změny podélné rezistivity  $\rho_{xx} = \sigma_{xx}^{-1}$  se často označují jako *Šubnikovovy-de Hassovy oscilace* (SdHOs).

Hallova vodivost  $\sigma_{xy}$  je standardně velmi komplikovaná funkce, ovšem v intervalech zanedbatelného podélného proudu přechází do podstatně jednodušší formy [19] a je dána

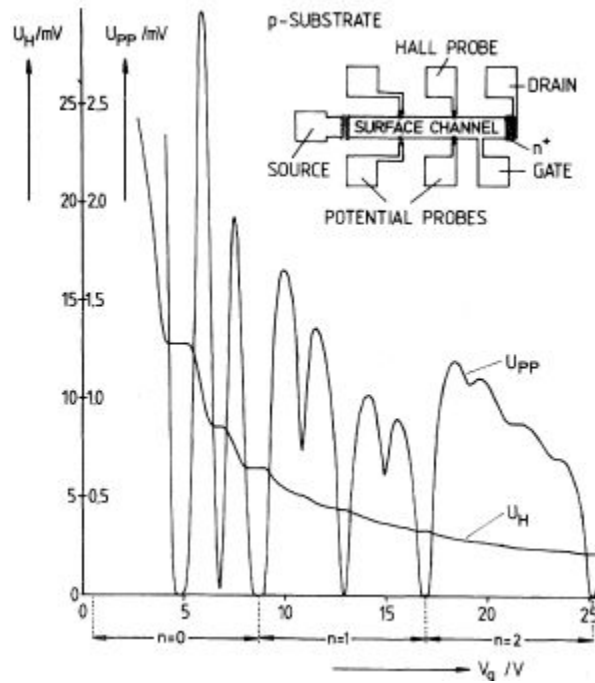
$$\sigma_{xy} = \frac{Ne}{B}, \quad (3.2)$$

kde  $N$  je počet nosičů náboje. Zavedeme-li *faktor zaplnění* (filling factor)  $\nu$  jako  $\nu = N/N_L = Nh/eB$ , v  $N_L$  neuvažujeme degeneraci spinovou ani prostorovou (v případě grafenu body  $K$  a  $K'$ ), dostáváme po vložení do (3.1) výsledný výraz pro pozice jednotlivých plateaux

$$\sigma_{xy} = \nu \frac{e^2}{h}, \quad (3.3)$$

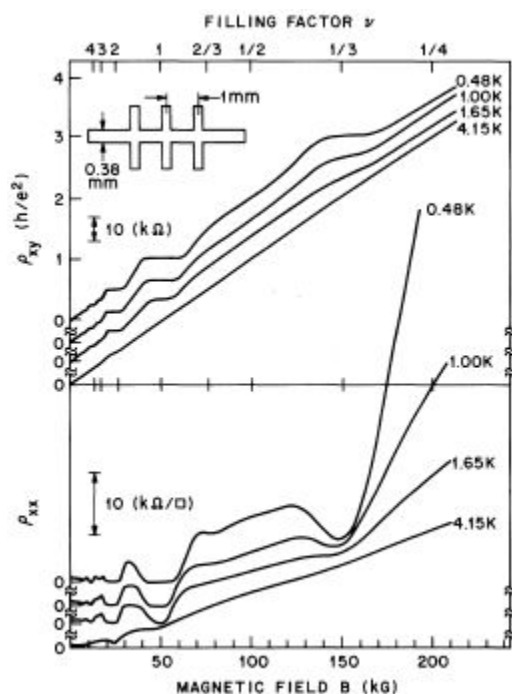
kde faktor zaplnění má význam indexu plateau a zároveň udává, kolik Landauových hladin je zaplněných.

Kvantový Hallův jev (QHE) rozdělujeme na *celočíslný* (integer QHE) a *zlomkový* (fractional QHE) podle povahy faktoru zaplnění  $\nu$ . Zlomkový jev byl objeven už dva roky po celočíslném Danielem Tsui a Horstem Störmerem při experimentech na vzorku gallium-arsenidu [20]. V průběhu funkce Hallovy vodivosti (v tomto případě Hallovy rezistivity) byly zjištěny další



Obrázek 3.1: Průběh Hallova napětí  $U_H$  (měřeno mezi *Hall probe* a *Potential probe* na vloženém schéma vzorku) a podélného napětí  $U_{pp}$  (měřeno mezi dvěma *Potential probes*) v závislosti na přiloženém napětí  $V_g$ . Obě napětí jsou přímo úměrné příslušným  $\rho_{xx}$  a  $\rho_{xy} = \sigma_{xy}^{-1}$ . V Hallově rezistivitě je dobře vidět schodovitý charakter, v intervalu každého plateauu je podélný odpor nulový a dosahuje maxima, pokud se Fermiho mez nachází mezi Landauovými hladinami. Měření bylo prováděno při teplotě  $T = 1.5$  K a magnetickém poli  $B = 18$  T. Čerpáno z [19].

plateaux příslušící faktorům zaplnění  $\nu = \{\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{2}\}$ . Tsui uvažoval spinovou polarizaci Landauových hladin a filling factor  $1/3$ , resp.  $2/3$ , chápal jako zaplnění hladiny  $(0, \uparrow)$  pouze z jedné, resp. dvou třetin a faktor  $3/2$  jako zcela zaplněnou hladinu  $(0, \uparrow)$  a z poloviny obsazenou hladinu  $(0, \downarrow)$ . Podle jedné z teorií FQHE jsou elektrické stavy stabilní, pokud plocha elementární buňky krystalové struktury je násobek kvanta magnetického toku  $\phi_0 = \frac{h}{2e}$  [20].

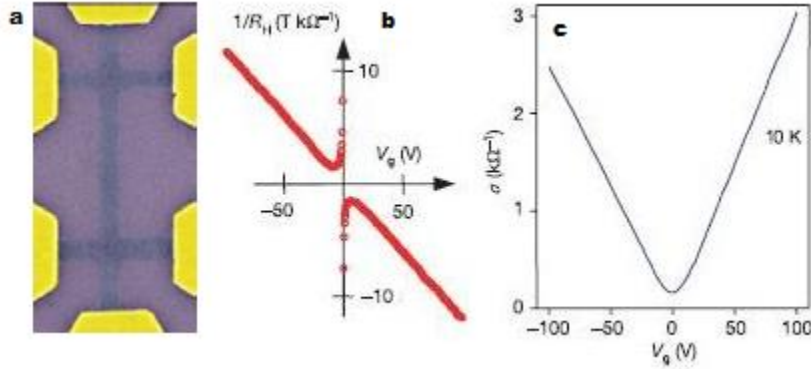


Obrázek 3.2: Průběh rezistivity podélné  $\rho_{xx}$  a příčné Halovy  $\rho_{xy}$  v závislosti na magnetické indukci  $B$ , jež úměrně ovlivňuje množství stavů v hladinách a tedy i faktor zaplnění  $\nu$ . Při nejnižší teplotě je dobře patrné plateau Halovy rezistivity při  $\nu = 1/3$  a lze tušit i pro  $\nu = 2/3$ . Při těchto faktorech přítomnost plošiny potvrzuje snížení podélné rezistivity. Graf demonstruje také vysokou citlivost experimentů na teplotě, neboť tepelné excitace silně narušují sledované jevy. Přiložený proud je  $I = 1 \mu\text{A}$ . Čerpáno z [20].

## 3.2 Šubnikovovy-de Haasovy oscilace v grafenu

Šubnikovovy-de Haasovy oscilace jsou jedním z prvních podstatným experimentů prováděných v magnetickém poli, které přinesly klíčové potvrzení teoretického modelu grafenu. Uspořádání experimentu je obdobné jako v předchozí sekci, budeme se držet provedení manchesterskou skupinou A. K. Geima a K. S. Novoselova z roku 2005, [21].

Z teoretického úvodu v první kapitole je zřejmé, že grafen v základním (nedopovaném) stavu má Fermiho mez situovanou do Diracova bodu a neobsahuje tedy žádné volné nábojové nosiče – elektrony či díry. Přilože-



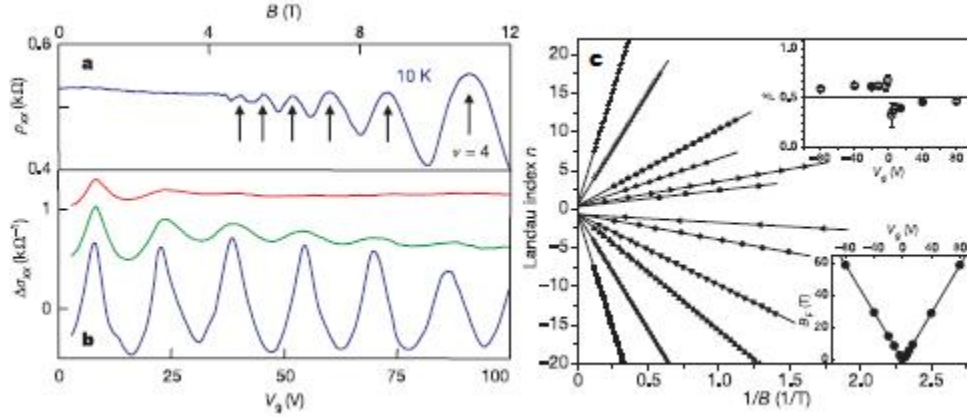
Obrázek 3.3: Efekty elektrického pole v grafenu. (a) Snímek použitého vzorku elektronovým mikroskopem, oblasti různých barev značí odlišné materiály, grafen představuje dvojitý modrý kříž (centrální rozměr  $0.2\mu\text{m}$ ). (b) Závislost podélné vodivosti  $\sigma$  na přiloženém napětí  $V_g$  při  $B = 0$  T. Zřejmá je linearita obou druhů nosičů s výjimkou oblasti  $V_g \approx 0$  V, otázkou minima vodivosti při nulovém dopování se budeme zabývat v další kapitole. (c) Lineární závislost převráceného Hallovy konstanty  $1/R_H$  na  $V_g$ , oblast nulového dopování představuje přesun vodivosti z elektronové na děrovou. Extrapolací obou lineárních závislostí (b) a (c) získáme perfektní střetnutí přímek v bodech  $[0, 0]$ . Čerpáno z [21].

ním hradlového napětí  $V_g$  (gate voltage) se posouvá Fermiho mez výše, či níže podle polarity napětí. Tím se do systému dostávají volné nosiče náboje a zvyšuje se vodivost. Závislost vodivosti  $\sigma$  je lineární na  $V_g$  (viz grafy 3.3) stejně jako převrácená hodnota Hallovy konstanty  $1/R_H$ , kde  $R_H = 1/(ne)$ . Hustota nosičů náboje je tedy lineární s přiloženým napětím  $n = \alpha V_g$ , přičemž koeficient  $\alpha$  lze získat z grafické závislosti (viz. obr. 3.3b). Díky tomu lze experimentálně vyjádřit mobilitu nosičů náboje  $\mu = \sigma/ne$ , která byla stanovena na  $15\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Problematice minima vodivosti se budeme věnovat v následující kapitole.

Na obrázku (3.4) vidíme záznam SdH oscilací při proměnném magnetickém poli (výše) a proměnném napětí  $V_g$  (níže). V souvislosti s oscilacemi se zavádí veličina *SdH frekvence*  $B_F$ , která má význam frekvence maxim (minim) odporu  $\rho_{xx}$  při převrácené hodnotě magnetického pole  $1/B$ . Tyto frekvence se pro jednotlivá  $V_g$  nacházejí použitím tak zvaných „fan diagrams“ ([7] či [22]). Bylo zjištěno, že frekvence  $B_F$  jsou lineární s hustotou nosičů  $B_F = \beta n$  (viz. obrázek 3.5a), a proto lze již snadno z obecného vztahu  $B_F = \phi_0 n/f$ , kde  $\phi_0$  je kvantum magnetického toku, vyjádřit degeneraci  $f$



každé Landauovy hladiny, která vychází  $f = 4$ , což je v souladu s výsledky první kapitoly ( $2 \times 2$  degenerace kvůli duplicitě spinů a dvěma neekvivalentními body  $K$  a  $K'$  v první Brillouinově zóně).

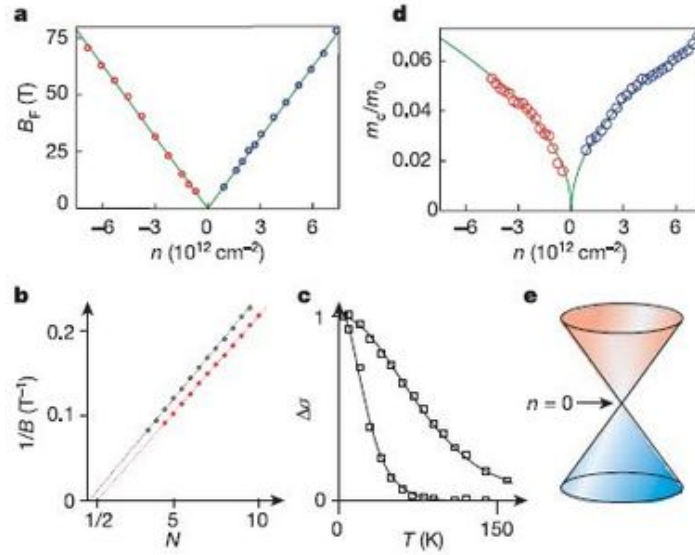


Obrázek 3.4: SdH oscilace v grafenu a „fan diagram“. Oscilace při (a) konstantním napětí jako funkce magnetického pole a (b) při konstantním poli jako funkce  $V_g$ . V grafu (a) šipky označují celočíselné faktory zaplnění  $\nu$ , při nichž dochází k maximu, nikoli minimu, jak nastává u konvenčních materiálů, graf (b) zvýrazňuje vysokou teplotní závislost oscilací při vysokých hustotách nosičů (vysokém  $V_g$ ), modrá křivka  $T = 20$  K, zelená  $T = 80$  K a červená  $T = 140$  K. Čerpáno z [21] a [22].

Podstatný rozdíl oscilací v grafenu od ostatních kovových materiálů spočívá v jejich posunu, jelikož pro běžnou strukturu dosahují oscilace rezistivity minim pro celočíselné faktory zaplnění  $\nu$ , kdežto pro grafen se jedná o maxima (viz. obrázek 3.4a, kde jsou celočíselné  $\nu$  vypočteny z aplikovaného magnetického pole a označeny šipkami). Tento jev je demonstrován také na obr. (3.5b), kde  $N$  představuje polohy minim pro konvenční materiály (přímka výše) a pro grafen (přímka níže). Jejich četnost je stejná (tangenta přímk má význam převrácené hodnoty oscilační frekvence  $1/B_F$ ), ale jsou navzájem posunuty právě o  $1/2$  – na místě běžných minim má grafen maxima. Tento fázový posun o  $\pi$  (tak zvaná „odd phase“) souvisí s *Berryho fází* (Berry’s phase), o níž se ještě zmíníme.

Dalším nezvyklým jevem v SdH oscilacích je jejich výrazná závislost na teplotě. Z grafů (3.4b) je zřejmé, že pro vzrůstající teplotu je útlum nejsilnější pro vyšší napětí  $V_g$  (a tedy i pro větší koncentrace nosičů), kdežto první maximum je dobře rozeznatelné i pro  $T = 140$  K. Závislost ampli-

tudy oscilace na teplotě pro různé přiložené napětí je zobrazena na (3.5c), během fitování křivek byla jediným parametrem efektivní hmotnost nosičů náboje  $m^*$ . To umožňuje sestavit závislost relativní hmotnosti ( $m^*/m_0$ ,  $m_0$  je hmotnost volného elektronu), což bývá také jedním z nejčastějších cílů experimentů s SdH oscilacemi. V tomto případě je závislost odmocninová,  $m^* \propto \sqrt{n}$ , viz. (3.5d). Kombinací této závislosti a semiklasických výrazů pro  $B_F$  a  $m^*$  (viz. [21]) obdržíme lineární závislost  $E \propto k$ , což je experimentální důkaz linearitu disperze v grafenu. Z těchto vztahů lze také vyjádřit  $m^* = E/v_F^2 = (h^2 n/4\pi v_F^2)^{1/2}$ , z čehož lze řádově určit a ověřit  $v_F \approx 10^6 \text{ ms}^{-1}$ .



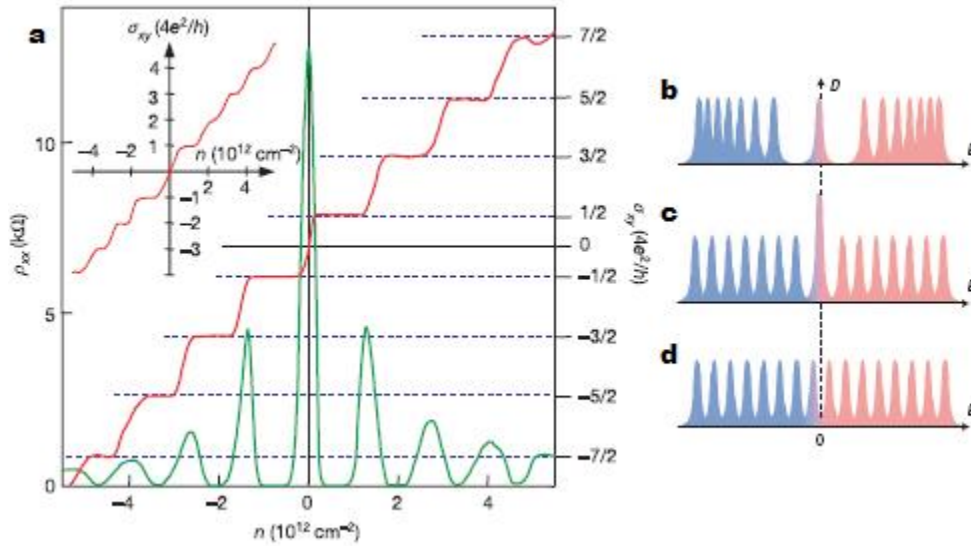
Obrázek 3.5: Chování Diracovských fermionů v grafenu. (a) Závislost  $B_F$  na hustotě nosičů  $n$ , kde záporné hodnoty přísluší dírám, kladné elektronům. (b) „Fan diagram“ a srovnání materiálů.  $N$  je počet minim při dané hodnotě pole  $1/B$ , směrnice má rozměr převrácené hodnoty  $B_F$ . Horní (modrá) přímka přísluší běžným materiálům, respektive spodní (červená) grafenu. Po provedení extrapolace bylo zjištěno v  $1/B = 0$   $N = 0$ , respektive  $N = 1/2$ . Fázový rozdíl je polovina periody, tedy  $\pi$ . (c) Závislost amplitudy vodivosti na teplotě pro různé  $V_g$ . (d) Relativní cyklotronová (efektivní) hmotnost nosičů náboje  $m^*/m_0$  jako funkce jejich hustoty. (e) Elektronové spektrum v grafenu jakožto polovodiče s nulovou šířkou zakázaného pásu potvrzené těmito experimenty. Čerpáno z [21].

Ve výsledku tedy vedl experiment s SdH oscilacemi k ověření lineární

disperze v pásové struktuře grafenu, čtyřnásobné degeneraci Landauových hladin, určení efektivní hmotnosti elektronů a děr v závislosti na jejich koncentraci a jejich řádové Fermiho rychlosti. V neposlední řadě také k objevu  $\pi$ -fázového posunu maxim oscilací, což dále rozvineme v následující sekci popisující nezvyklou variaci standardního kvantového Hallova jevu.

### 3.3 Kvantový Hallův jev v grafenu

Měření Hallova odporu bývá spojeno s experimenty s SdH oscilacemi, jelikož experimentální uspořádání je velmi podobné a vyžaduje stejné podmínky. Dá se již očekávat podle nestandardního průběhu oscilací podélné rezistivity, že kvantový Hallův jev v grafenu je opět mimořádný a nejedná se o jeho celočíselnou ani zlomkovou variantu. Průběh Hallovy vodivosti, jak ji naměřila skupina A. K. Geima v Manchesteru [23], je zobrazen na obrázku (3.6a).



Obrázek 3.6: Chirální kvantový Hallův jev. (a) Hallova vodivost  $\sigma_{xy}$  a podélná rezistivita  $\rho_{xx}$  jako funkce hustoty nosičů při  $B = 14 \text{ T}$  a  $T = 4 \text{ K}$ . Vložený graf představuje standardní kvantový Hallův jev, který vykazuje například i dvouvrstvý grafen. (b) Vizualizace Landauova kvantování pro grafen podle závislosti  $E_N \propto \sqrt{N}$ , (c) pro grafenovou dvouvrstvou se závislostí  $E_N \propto \sqrt{N(N-1)}$  a (d) pro konvenční strukturu, kde  $E_N \propto N + 1/2$ . Čerpáno z [21] a [5].

Jak vidíme, vodivost tvoří plateaux se standardním rozestupem čtyřná-

sobku kvanta vodivosti ( $e^2/h$ ), avšak plošiny jsou posunuté o  $1/2$  ve vertikálním směru. V obvyklém zápisu jevu

$$\sigma_{xy} = \nu e^2/h \quad (3.4)$$

je pro tento případ  $\nu$  ve tvaru

$$\nu = 4(N + 1/2), \quad (3.5)$$

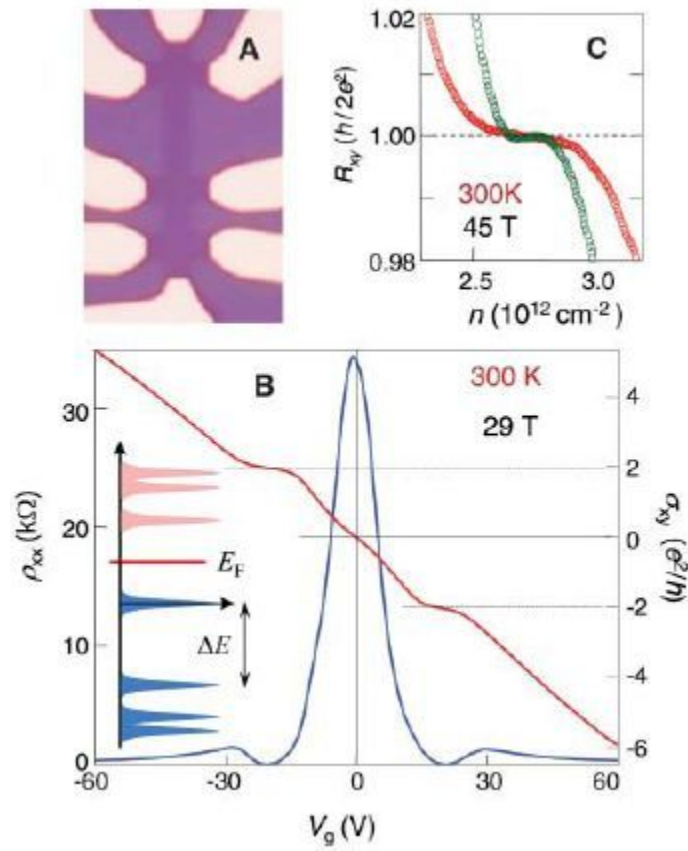
kde předfaktor 4 je degenerace Landauových hladin a  $N$  její index.

Původ tohoto fenoménu je vysvětlován ([21] a [22]) opět velmi specifickou strukturou elektronového spektra v grafenu. Rozdíl kvantování Landauových hladin v grafenu ( $E_N \propto \sqrt{N}$ ) a standardních materiálů s parabolickou disperzí ( $E_N \propto N + 1/2$ ) je znázorněn na obrázku (3.6b). Na rozdíl od konvenčních struktur, jejichž kvantový Hallův jev vidíme na vložném grafu (3.6a), v grafenu je nultá hladina umístěna na nulové energii a je sdílena elektrony a také děrami. Degenerace této hladiny pro jeden typ nosiče náboje tedy není  $f = 4$ , ale pouze poloviční, tedy  $f = 2$ . Nalézají-li se Fermiho mez v nulté Landauově hladině (při nulovém přiloženém napětí), musí vytvořit jedno plateau pro elektrony a jedno pro díry, každé ovšem s degenerací pouze 2, proto volíme faktor  $\nu$  v obecné formuli pro QHE ve zmíněném tvaru (3.5). Tato variace na standardní QHE byla nazvána *chirálním poločíselným kvantovým Hallovým jevem* (chiral half-integer QHE).

Vzájemné chování Hallovy vodivosti a oscilací podélné rezistivity je shodné se standardními materiály s kvadratickou disperzí (v oblasti plateaux  $\sigma_{xy}$  dochází k vymizení  $\rho_{xx}$ , které dosahuje maxima v okamžiku přechodu Fermiho meze Landauovou hladinou) a bylo vysvětleno v sekci 3.1.

Měření Hallova jevu a SdH oscilací je velmi náročné na teplotní podmínky experimentu – obvykle se provádí při teplotách nižších než je lambda bod supratekutosti helia ( $\sim 2.2$  K), aby se omezily tepelné excitace. Avšak v roce 2007 publikovala skupina A. K. Geima pozorování kvantového Hallova jevu při pokojové teplotě ( $\sim 300$  K) a zdůraznila tak jedinečné postavení grafenu mezi polovodivými materiály [23]. Obrázek (3.7B) zobrazuje průběh Hallovy vodivosti při  $T = 300$  K, kde je dobře patrné první plateau při  $\sigma_{xy} = 2e^2/h$  spolu s minimy podélné rezistivity.

První z hlavních důvodů, proč na rozdíl od ostatních materiálů není měření plošin  $\sigma_{xy}$  narušeno tepelnými excitacemi, spočívá opět v jeho specifickém Landauově kvantování. Ostatní 2D struktury (jak je vidět ve vizualizaci 3.6d na straně 35) mají nejnížší Landauovu hladinu umístěnu na



Obrázek 3.7: Kvantový Hallův jev v grafenu při pokojové teplotě. (A) Optická mikrofotografie použitého grafenového vzorku. (B) Hallova vodivost a podélná rezistivita jako funkce přiloženého napětí, vloženo je schéma Landauova kvantování. (C) Hallův odpor  $R_{xy}$  pro elektrony (červené body) a díry (zelené body) charakterizuje přesnost naměřeného kvantování při  $B = 45$  T. Čerpáno z [23].

energii, která závisí na magnetickém poli ( $E_0 = \hbar Be/2m^*$ , viz sekce 1.5), kdežto pro grafen je nultá hladina vždy na nulové energii bez ohledu na magnetické pole. Proto interval mezi nultou a první hladinou  $\Delta E$  lze v grafenu magnetickou indukci  $B$  libovolně měnit. Srovnáme-li tepelné excitace ve vzorku při pokojové teplotě ( $E_T = k_B T \approx 300k_B$ ) a energii nutnou k přechodu  $E_0 \rightarrow E_1$  ( $E_{0 \rightarrow 1} \approx 2820k_B$ ), zjistíme, že tepelné kmity se realizují v o řád menších intencích než Landauovy přechody a nemohou experiment výrazně ovlivnit. Dalšími z argumentů může být ještě vysoká mobilita v uhlíkové monovrstvě ( $\mu \approx 10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), jež se téměř nemění v intervalu od teploty tekutého helia až po pokojovou, a silně utlumený až chybějící rozptyl nosičů na optických fononech materiálu.

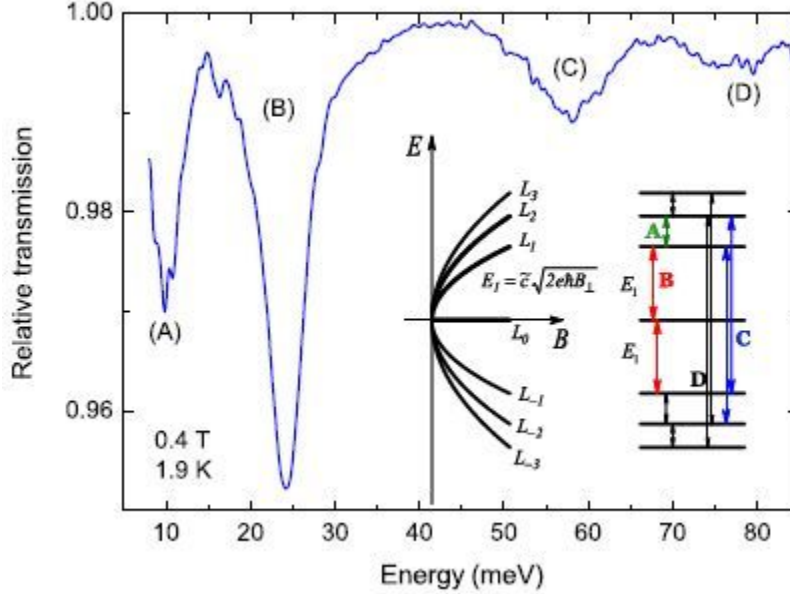
Přítomnost poločíselného kvantového Hallova jevu a možnost jeho realizace v přívětivějších běžných teplotních podmínkách a při nižších magnetických polích  $B < 20 \text{ T}$  dává tušit, že při současném technologickém pokroku lze očekávat vyvolání těchto kvantových efektů pomocí standardních magnetů. To předjímá využití materiálu pro mikro a nanoelektroniku.

### 3.4 Magnetooptické experimenty

Landauovo kvantování vypovídající o pásové struktuře grafenu lze zkoumat i v jiných než pouze magnetotransportních experimentech. Magnetooptická metoda studia využívá světla v infračerveném oboru a sleduje jeho transmisii či absorpci vzorkem grafenu. Pohlcené frekvence  $\nu$  odpovídají předané energii  $E = h\nu$ , která se uplatní při přeskoku nosiče náboje na vyšší Landauovu hladinu. Výsledné transmisní a absorpční spektrum je získáno použitím interferometru a následné Fourierovy transformace (více se technickému zázemí metody budeme věnovat v druhé části této práce, strana 59).

Při popisu experimentu se budeme držet realizace historicky první infračervené spektroskopie na grafenu skupinou M. L. Sadowského z Grenoblu z roku 2006 [6]. Na obrázku (3.8) vidíme relativní transmisní spektrum se zřetelnými pohlceními na energiích odpovídajících přeskoku mezi prvními třemi hladinami – přesun nosičů na jinou cyklotronovou hladinu je omezen výběrovými pravidly  $\Delta|n| = \pm 1$  (podkapitola 1.5, na straně 16). Nejsilnější peak (B) je projevem nejen přeskoku  $L_0 \rightarrow L_1$ , ale také symetrického případu pro kladné nosiče náboje (díry)  $L_{-1} \rightarrow L_0$ . Absence štěpení absorpčního peaku (B) poukazuje na vysokou symetrii pásové struktury v oblasti Diracových bodů ( $K$  a  $K'$  body reciproké mříže).

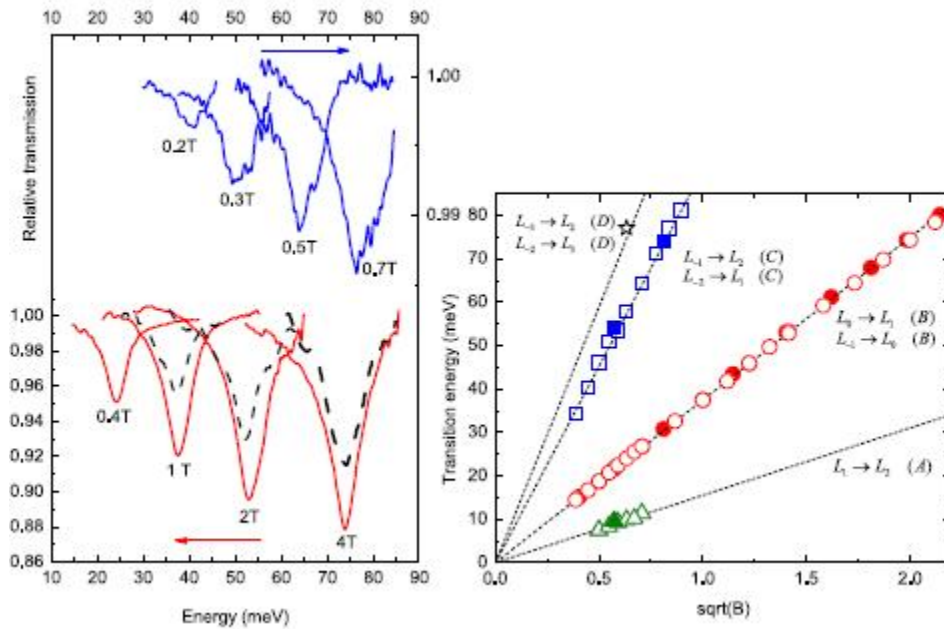
Vztah pro energii první Landauovy hladiny v grafenu ( $E_1 = v_F \sqrt{2e\hbar B}$ ,



Obrázek 3.8: Spektrum relativní transmise při 0.4 T a 1.9 K. Ve vložených diagramech je znázorněno pojmenování přechodů a odmocninová závislost energie hladiny na magnetické indukci. Čerpáno z [6].

rovnice 1.23 na straně 17) předpokládá, že pokud budeme zvětšovat magnetické pole lineárně, poloha peaku (B) se na energetické ose bude posouvat k vyšším hodnotám s odmocninovou úměrností (obrázek 3.9 vlevo). Zaznamenané-li polohy (energie) peaků v závislosti na odmocnině magnetické indukce, dostaneme lineární graf, jehož směrnici bude, až na fyzikální konstanty, Fermiho efektivní rychlost nosičů náboje  $v_F$ . Tato hodnota byla určena pro oba použité vzorky jako  $(1.03 \pm 0.01) \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ . Získané přímký na grafu (3.9 vpravo) odpovídající vyznačeným přechodům mají poměr směrnic zřejmě (počínaje nejstrmější)  $(\sqrt{3} + \sqrt{2}) : (\sqrt{2} + 1) : 1 : (\sqrt{2} - 1)$ .

Jedinečnost grafenu znovu vyplyne ze srovnání experimentů se standardními 2D elektronovými systémy (například GaAs). Zanedbáme-li drobné efekty spojené s nepravidelností mřížky, je cyklotronové kvantování pro konvenční materiál lineární a přeskoky mezi hladinami se odehrávají při stejných energiích – v transmisním spektru by se například pro přechody  $L_0 \rightarrow L_1$  a  $L_1 \rightarrow L_2$  objevilo pouze jedno minimum. Využijeme-li navíc analogii ke standardnímu řešení pro energii cyklotronu  $E_C = e\hbar B / (E/v_F^2)$ , kde  $E/v_F^2$  nahrazuje klidovou hmotnost elektronu  $m_{el}$  a  $E$  je jeho energie, můžeme

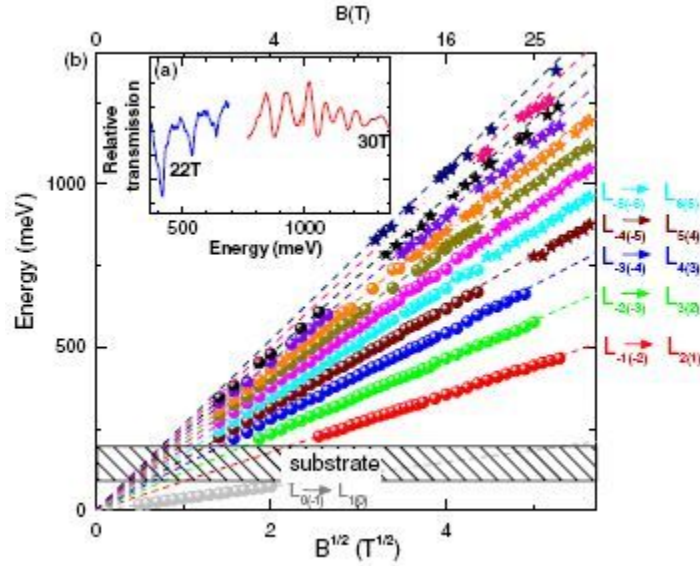


Obrázek 3.9: Závislost energie přechodu (polohy peaku spektra) na magnetickém poli. Graf vlevo: Horní modrá křivka přísluší přechodu označenému jako (C) v obrázku 3.8, spodní červená pak přechodu (B). Hodnoty magnetické indukce jsou u každého minima uvedeny. Čárkovaná křivka představuje spektrum pro vzorek 1, který se vyznačoval méně zřetelnými minimy. Graf vpravo: Energie přechodu na odmocnině z magnetického pole. Směrnice přímek mají až na konstanty rozměr  $v_F = 1.03 \times 10^6$  m/s. Čerpáno z [6].

díky pozorování peaků i pro velmi nízké energie  $E$  a malé magnetické pole (méně než  $\approx 7$  meV) znovu dokázat nulovou klidovou hmotnost Diracových fermionů  $m_{el} = E/v_F^2$ . V tomto případě byla nejnižší nalezená hmotnost rovna  $m_{el} = 0.0012m_0$ , kde  $m_0$  je standardní hmotnost elektronu ve vakuu.

Využitím infračervené fourierovské spektroskopie se také v roce 2008 podařilo P. Plochocké a kol. (Grenoble) [24] nalézt limity platnosti lineárního přiblížení disperze v okolí  $K$  a  $K'$  bodů. Jak můžeme vidět na již komentovaném obrázku (1.3) na straně 13, disperze pro symetrický případ (zelená křivka) souhlasí s lineární tendencí (šedá křivka) do energií přibližně 1-2 eV, poté se znatelně odchyluje. Tuto oblast nelinearity, která podle P. Plochocké začíná být výrazná už pro energie  $> 500$  meV, demonstrují odchylky naměřených bodů od teoretické přímky (obrázek 3.10).



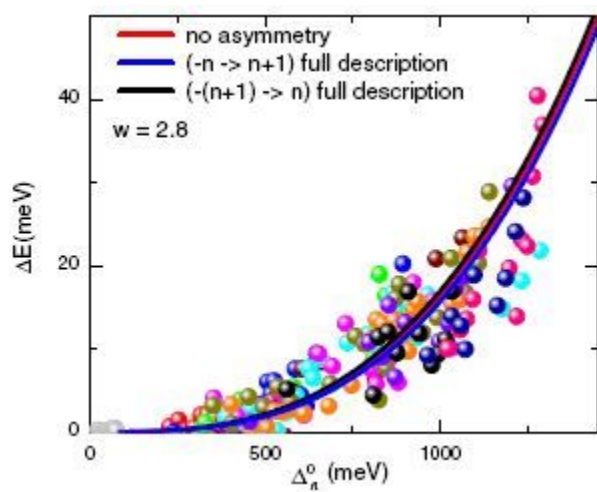


Obrázek 3.10: Odchylky od lineární disperze. (a) Ukázka transmisního spektra. (b) Pozice absorpčních minim v energiích jako funkce odmocniny z magnetické indukce. Čárkovaně jsou vyvedeny přímky sledující teoretickou lineární aproximaci. Na pravé straně jsou vyznačeny některé přechody. Přibližně od energií > 500 meV jsou patrné odchylky od přímek. Čerpáno z [24].

Nalézt matematický popis odchylek od lineární aproximace pro vyšší energie je podstatné pro možnost korektního zanedbávání a další práce s grafenem. Novější teorie této skupiny rozvíjí standardní výraz pro disperzi (1.6, strana 12) v aproximaci dvou nejbližších sousedů do vyšších řádů, z čehož vyplývá anizotropní *trojúhelníkové zvrásnění* (trigonal warping) disperze a ruší symetrii mezi elektrony a děrami, což bylo dokázáno i experimentálně za použití polarizovaného světla, [24]. Energetická korekce  $\Delta E^\pm$  pro energii vycházející z lineární aproximace  $\Delta_n^0$  vypadá následujícím způsobem

$$\Delta E^\pm = \mp \frac{9\gamma'_0}{2} \left( \frac{a}{l_B} \right)^2 + \frac{3a^2w^2}{64\hbar^2v_F} (\Delta_n^0)^3, \quad (3.6)$$

kde  $\gamma'_0$  je přeskoková energie (hopping energy) k druhému nejbližšímu atomu,  $l_B$  magnetická délka,  $a = 0.142$  nm pak vzdálenost nejbližších atomů uhlíku a  $w$  fenomenologický parametr, jenž lze určit experimentem. Srovnání odchylek experimentálních dat od přímek a jejich shodu s teoretickým výpočtem představuje obrázek (3.11).



Obrázek 3.11: Odchylka pozice minim od linearity  $\Delta E$  jako funkce „lineární“ energie  $\Delta_n^0$ . Plnou čarou je zobrazena teoretická funkční závislost popsána rovnicí (3.6). Čerpáno z [24].

Magnetooptické metody zkoumání grafenu vedou tedy k podstatným objevům a lze tvrdit, že infračervená spektroskopie, jíž se věnuje i druhá praktičtěji orientovaná část této práce, má ve studiu grafenu před sebou ještě velkou budoucnost.

# Kapitola 4

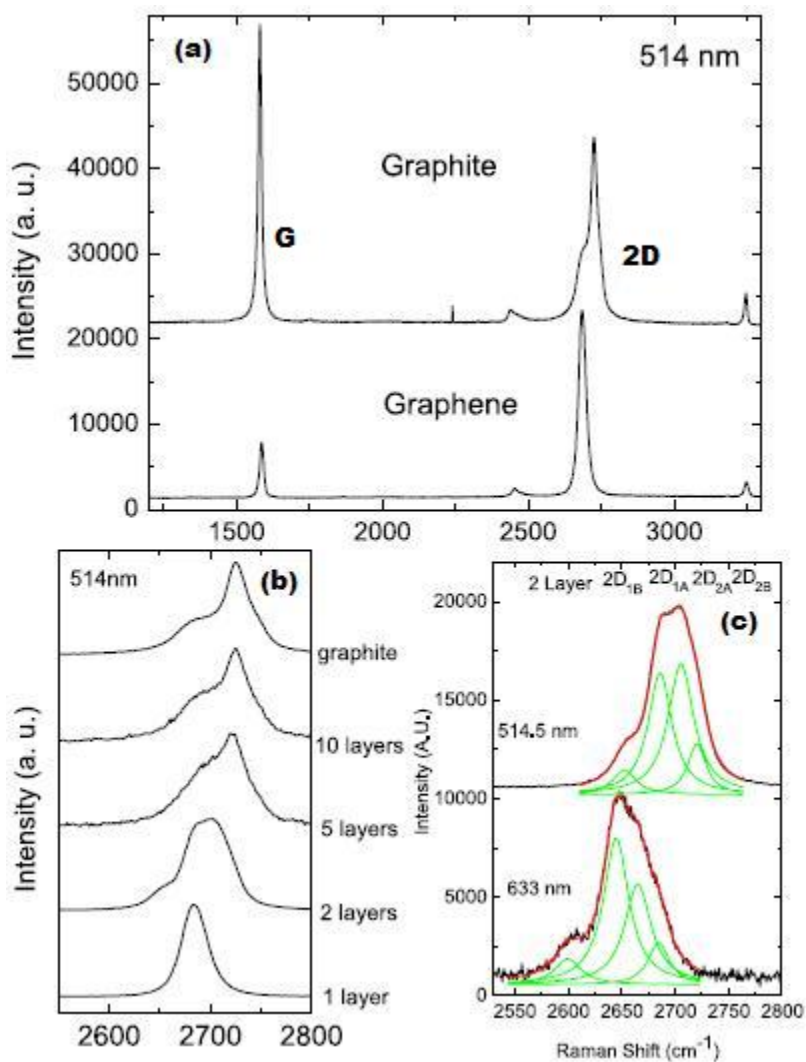
## Experimenty s grafenem v nulovém magnetickém poli

V této kapitole se budeme věnovat výzkumu grafenu zaměřujícímu se na jeho nemagnetické projevy. Popsaná Ramanova spektroskopie dnes slouží pouze k identifikaci jeho monovrstev, kdežto problém minima vodivosti či mechanická elasticita jsou oblasti prudkého vědeckého zájmu. Ověření „neověřitelného“ Kleinova paradoxu a „zahlédnutí“ konstanty jemné struktury pouhým okem zase dobře zapsalo grafen i mezi teoretickými fyziky.

### 4.1 Ramanova spektroskopie

*Ramanova spektroskopie*, jakožto další zástupce optických experimentálních metod použitých na grafenu, přinesla výrazný krok vpřed: umožnila snadno, nedestruktivně a přesně stanovit počet vrstev v mnohavrstevném grafenu. Pomohla také rozvinout představu o podobnosti jedno a multivrstvy.

Tato metoda, k infračervené spíše doplňková, spočívá na *Ramanově jevu*, tedy nepružném rozptylu světla nastávajícím při průchodu vzorkem. Příchozí foton (většinou generovaný laserem) s energií  $E_0 = \hbar\omega$  je virtuálně pohlcen látkou, která se tak dostává do excitovaného stavu. Během tohoto myšleného procesu dojde k interakci elektronu s vibračním fononem mříže, čímž se jeho energie změní o příslušně kvantované  $\varepsilon$ . Elektron deexcituje a vrátí se na původní energetickou hladinu vyzařením světelného kvanta s energií  $E = E_0 \pm \varepsilon$ . Posun frekvencí výstupního vůči vstupnímu světlu se nazývá *Ramanův posun* a ve výsledných spektrech vypovídá o struktuře zkoumané látky.

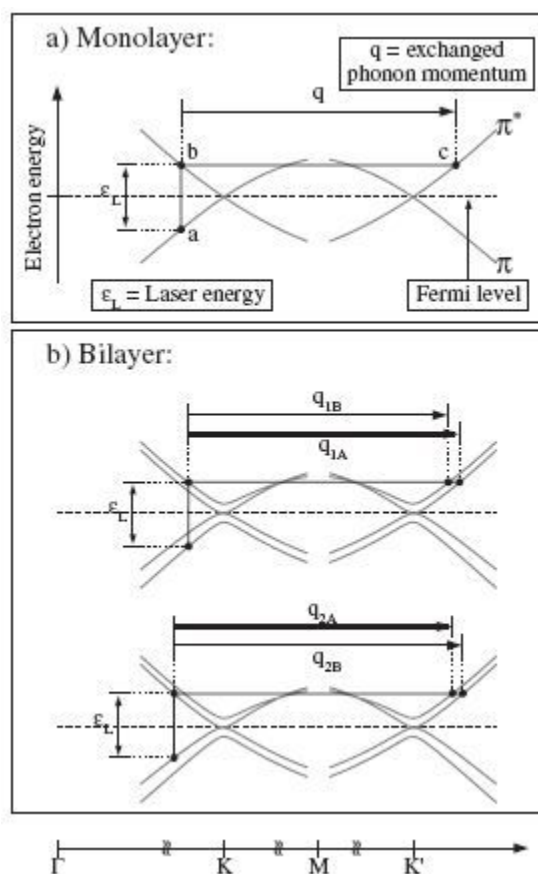


Obrázek 4.1: Ramanovy spektra. (a) Srovnání spektra grafitu a grafenu. Spektra byla přeškálována tak, aby intenzita 2D maxima byla shodná v obou případech. (b) Změna spektra 2D peaku s ohledem na množství vrstev při 514nm. (c) Čtyři komponenty 2D maxima pro dvojvrstvu při 514.5 nm a 633 nm. Čerpáno z [25].

S akcelerujícím rozvojem zájmu o grafen se rychle staly metody k určování počtu grafenových vrstev ve vzorku klíčové prakticky pro každý experiment. Starší způsob identifikace využívá mikroskopii atomových sil (atomic force microscopy - AFM), ta je ovšem manipulačně náročná a na větší plochy výrazně neefektivní, či pomocí optického mikroskopu sledováním vhodně nastaveného kontrastu vrstev grafenu se substrátem  $\text{SiO}_2$  [26]. Nový přístup A. C. Ferrariho a kol. z roku 2006 [25] založený právě na Ramanově spektroskopii byl vítaný a rychle se ujal. Vychází ze srovnání Ramanova spektra objemového grafitu a grafenové monovrstvy, viz obrázek (4.1a). První ostré maximum při  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  označované jako *G-pás* je produktem jednofononové interakce a má na počtu vrstev neměnný tvar a pozici (je charakteristický pro uhlíkatou strukturu). Druhé maximum ( $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) pojmenované historicky *2D-pás* je však u grafitu tvořeno nejméně dvěma lorentzovskými maximy  $2D_1$  a  $2D_2$  na rozdíl od grafenu, jehož maximum je jednoduché. Na vzorovém spektru identifikujeme ještě třetí slabé maximum generované dvoufononovou interakcí, tak zvaný *2G-pás*. V případě většího množství defektů na vzorku lze pozorovat *D-pás* při  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ .

Důvodem rozdílnosti tvaru *2D*-pásu je opět disperzní struktura materiálu. Uplatněný jev se nazývá *dvojitý rezonanční Ramanův posun* (double resonance Raman scattering) a jeho schematickou realizaci vidíme na obrázku (4.2). Obecně laserové světlo s energií  $\varepsilon_L$  generuje pár elektron-díra (proces  $a \rightarrow b$ ), následuje posuvná interakce elektronu z větve  $K$  bodu s fononem a výměna momentu  $\vec{q}$  odpovídajícího přechodu k ekvivalentní větvi u  $K'$  bodu v reciprokém prostoru ( $b \rightarrow c$ ), posléze výměna opačného momentu  $-\vec{q}$  ( $c \rightarrow b$ ) a zpětná rekombinace ( $b \rightarrow a$ ). Tento proces nastane pro grafen jednoznačně (4.2a) a jeho projevem je tedy jednoduchý peak. Disperzní struktura dvojevrstvy je ovšem rozštěpena na dvě blízké větve a to jak pro elektrony, tak pro díry, jelikož do problému vstupuje interakce mezi vrstvami. Jak lze na diagramu (4.2b) vidět, při dané energii dopadajícího světla  $\varepsilon_L$  se může dvojitá rezonance uskutečnit výměnou čtyř kvazi-vektorů různých velikostí.

Charakteristické maximum *2D* je znatelně citlivé na množství vrstev, což dokládá obrázek (4.1b). Již při dvouvrstevém vzorku dochází k deformaci peaku na složeninu čtyř maxim (obrázek 4.1c), které s narůstajícím počtem vrstev mizí až přejdou k standardnímu tvaru peaku pro grafit. Součástí tohoto procesu je také mírný pohyb těžiště maxima směrem k vyšším hodnotám Ramanova posunu. Podle Ferrariho a kol. [25] pro více jak pět vrstev je spektrum prakticky nerozlišitelné od grafitového, což dělá z Ra-

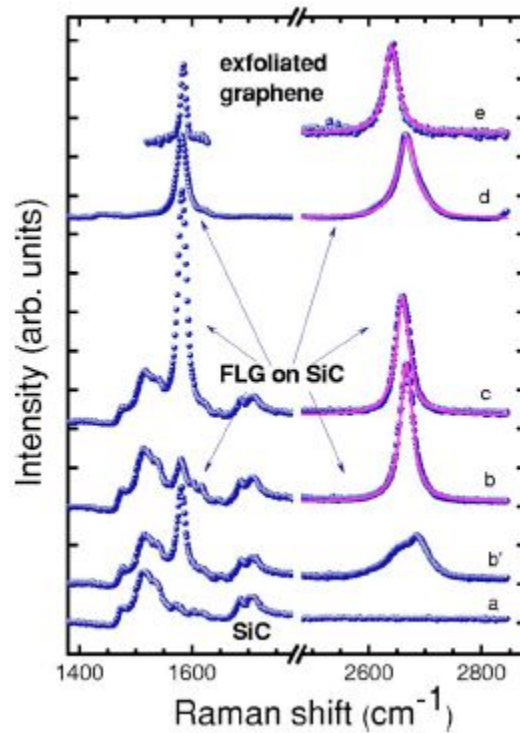


Obrázek 4.2: Schéma dvojitého rezonančního Ramanova posunu pro (a) mono-  
vrstvu a (b) dvojrstvu. Čerpáno z [25].

manova rozptylu efektivní metodu schopnou rozlišit grafen od dvojrstvy a multivrstvy (s méně než pěti vrstvami).

Jak bylo již předesláno, druhým esenciálním přínosem Ramanovy spektroskopie na grafenu bylo srovnání velmi podobných elektronových struktur jednovrstvy a multivrstvy. Představu o diracovských relativistických fermio-  
nech jakožto atributu vyhrazenému pouze jednovrstevnému grafenu upravil nejprve v roce 2006 článek M. Sadowského a kol. [6], a poté výrazněji C. Fau-  
gerase a kol. z roku 2008 [27] referující o provedení Ramanovy spektroskopie  
na vzorky s 5–10, ale také i 70–90 vrstvami připravenými termální de-  
kompozicí SiC. Téměř ve všech případech se spektra vzorků vyznačovala  
*jednoduchým 2D-pásem* (obrázek 4.3), tedy strukturou příslušící elektro-

nové struktúre grafenu. Toto ovšem narušuje běžnou představu o tenkých vrstvách grafitu, neboť interakce mezi jeho vrstvami musí být velmi malá [17], nedochází-li k podstatnému narušení jevů typických pro grafen. Pohyb poloh maxim si autoři vysvětlují rozdílnou energií fononů v systémech a předpokládá se, že důvodem může být odlišná Fermiho rychlost v každé ze struktur.



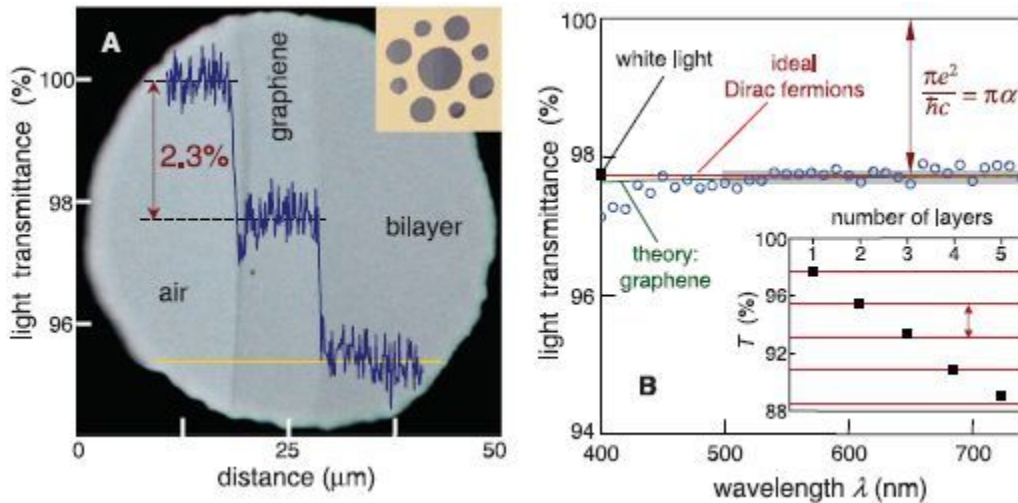
Obrázek 4.3: Srovnání Ramanových spekter (a) substrátu 4H–SiC, (b′) grafitový zbytek na substrátu, (b) (c) pro vzorky 1 a 2 s 5–10 vrstvami, (d) vzorek s 70–90 vrstvami a (e) exfoliovaný grafen. Plné křivky jsou lorentzovské fity. Čerpáno z [27].

Identifikace chování nosičů náboje v obou na první pohled odlišných materiálech odstartovala výzkum tenkých vrstev grafitu orientovaný na relativistické chování jejich fermionů [28] a zároveň také živé diskuze. Pokud se podaří upevnit pozici zastánců diracovských fermionů v grafitu a prohloubit poznání v této oblasti, nacházejí naděje na aplikaci teorie grafenu jasnější a konkrétnější kontury.

## 4.2 Propustnost světla

Tato poslední zmíněná ryze optická metoda demonstruje, jak se lze i v takto jednoduše vyhlížejícím experimentu dotknout jedné z fundamentálních fyzikálních konstant, které jsou obecně zviditelnitelné jenom ve specifických a extrémních podmínkách.

Propustnost světla samonosnou grafenovou membránou realizovaná R. R. Nairem a kol. v roce 2008 [29] představuje ovšem experiment probíhající za běžných pokojových teplot a za použití standardního bílého světla dopadajícího na grafenové jedno a multivrstvy. Bylo zjištěno, jak znázorňuje obrázek (4.4A), že každá jednoatomární vrstva grafenu pohltí přesně  $2.3 \pm 0.1\% \approx \pi\alpha$  intenzity záření, kde  $\alpha$  je konstanta jemné struktury, a to bez ohledu na jeho vlnovou délku (4.4B).



Obrázek 4.4: Propustnost světla grafenem. (A) Fotografie okraje grafenové jednovrstvy a dvojevrstvy s přidanou intenzitou propuštěného záření. Vložené je schéma otvorů na vzorku. (B) Propustnost bílého světla jako funkce jeho vlnové délky. Odchýlení bodů od předpokládané křivky v oblasti  $< 500$  nm je může být vysvětlováno kontaminací uhlovodíkovými zbytky. Šedý obdélník představuje chybu měření. Na vloženém grafu je vynesena závislost počtu vrstev na propustnosti. Čerpáno z [29].

Teorie předpokládá [29], že transmisní koeficient  $T$  lze vyjádřit pomocí pro Diracovy fermiony typické tak zvané *univerzální vodivosti*  $G = e^2/4h$ , jíž budeme věnovat následující podkapitulu. Je nutné předpokládat, že reflexe  $R$



je velmi blízká nule, abychom prošlé záření, obecně vyjádřené jako  $(1 - R)^2 T$ , mohli považovat přímo za  $T$ . V tom případě

$$T = (1 + 2\pi G/c)^{-2} = (1 + \pi\alpha/2)^{-2} \quad (4.1)$$

a absorpce záření je rovna  $(1 - T) \approx \pi\alpha \approx 2.3\%$ , což velmi dobře odpovídá naměřené skutečnosti. Tento experiment nejen že ověřil univerzální vodivost v grafenu  $G$ , ale také ohromil platností vztahů i pro velké (běžné) energie. Princip konstantní vodivosti byl totiž předpokládán jako omezený na nízké energie ( $< 1$  eV). A v neposlední řadě došlo k pozorování konstanty jemné struktury „neozbrojeným okem“.

### 4.3 Problém minima vodivosti

Na otázku překvapivého minima vodivosti jsme částečně narazili už v sekci (3.2), například na obrázku (3.3, strana 32), a přímo pak v předešlé podkapitole. Nyní se pokusíme tento jev popsat podrobněji, nikoli jej ovšem ozřejmit, jelikož spolehlivá teorie vysvětlující tento fenomén nebyla ještě zformulována.

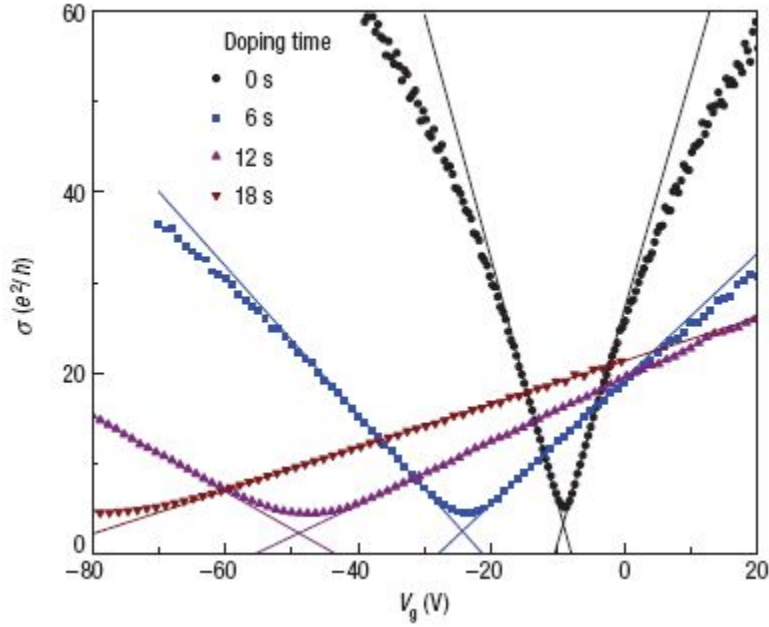
Jak jsme již viděli na zmíněném grafu, vodivost grafenu  $\sigma$  se mění s koncentrací volných nosičů definované napětím  $V_g$  lineárně v jeho kladných i záporných hodnotách (což představuje vodivost elektronovou a děrovou) vyjma okolí  $V_g \approx 0$ , kde se vodivost nasytí a nikdy neklesne k nulové hodnotě. Tento proces popsal kvantově mechanicky pro dvoudimenzionální elektronové plyny N. H. Shon již v roce 1998, [30], využitím self-konzistentní Bornovy aproximace k vyjádření hustoty stavů a následně i vodivosti. Jím předpokládané minimum  $\sigma_{min} = \frac{e^2}{\pi^2 \hbar} = \frac{2e^2}{\pi h}$  platí pouze pro jím předpokládaný typ nehomogenity. V realitě bylo naopak mnohokrát pozorováno, například poprvé K. S. Novoselovem a kol. v roce 2005 [21], minimum vodivosti  $\sigma_{min} = \frac{4e^2}{h}$ , kde 4 má původ v čtyřnásobné degeneraci stavů nosiče náboje. Při opakování experimentů Y. Tanem [31] zaměřených na tento jev bylo zjištěno, že  $\sigma_{min}$  nevychází pro všechny případy univerzálně, nýbrž rozdílně pro každý vzorek, a to v intencích  $2-12e^2/h$ . To spustilo zájem o studium vlivu nehomogenity grafenu na tento jev (vycházíme ze studie J. H. Chena z roku 2008, [32]).

Nehomogenita vzorků byla získávána dopováním grafenu atomy draslíku o koncentraci  $n_{imp}$ , která je úměrná době napařování  $t$ . Převrácená mobilita elektronů  $1/\mu_e$  a děr  $1/\mu_h$  je pak proporcionální k  $n_{imp}$ , jelikož se nosiče

na nehomogenitách rozptylují. Na obrázku (4.5) je zobrazena vodivost v závislosti na napětí  $V_g$  a době napařování  $t$ , která byla proložena přímkami o rovnicích

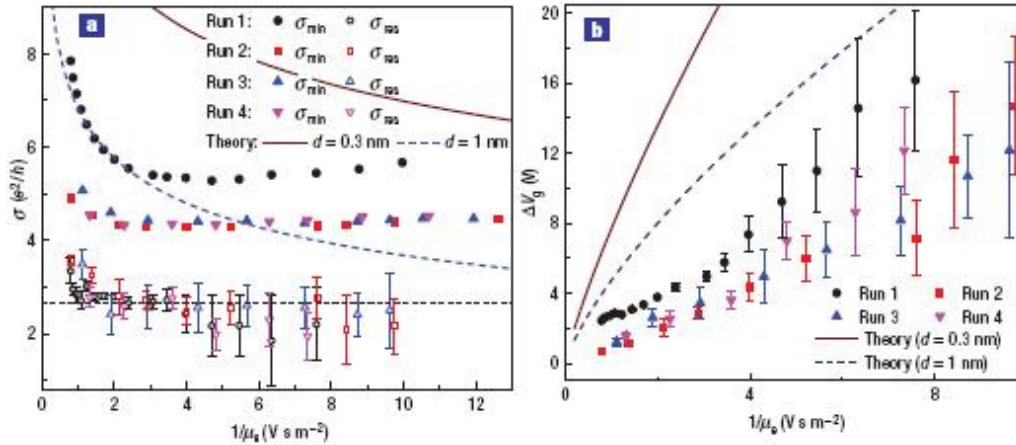
$$\sigma(V_g) = \begin{cases} \mu_e c_g (V_g - V_{g,min}) + \sigma_{res} & V_g > V_{g,min} \\ -\mu_h c_g (V_g - V_{g,min}) + \sigma_{res} & V_g < V_{g,min} \end{cases} \quad (4.2)$$

kde  $V_{g,min}$  je napětí příslušící minimu vodivosti,  $c_g$  kapacita na jednotkovou plochu a  $\sigma_{res}$  konstantní absolutní člen.



Obrázek 4.5: Vodivost draslíkem dopovaného grafenu oproti napětí  $V_g$  pro tři koncentrace nehomogenit a čistý grafen (popsáno v grafu). Proloženo zmíněnými přímkami, které svými průsečíky definují  $\sigma_{res}$ . Měřeno při 20 K. Čerpáno z [32].

Pozorováním závislosti (4.5) lze zjistit, že při zvyšování nehomogenity grafenu dochází k obecnému poklesu mobility  $\mu_e$  a  $\mu_h$ , závislost  $\sigma(V_g)$  se stává více lineární, asymetrie přímek neboli nerovnost  $\mu_e < \mu_h$  se zvětšuje, bod minima vodivosti  $V_{g,min}$  se více a více posouvá k záporným hodnotám, šířka oblasti minima se zvětšuje, minimum vodivosti  $\sigma_{min}$  se mírně zmenšuje k hodnotě  $4e^2/h$  a zbytková vodivost  $\sigma_{res}$  vycházející z proložených přímek je překvapivě konstantní a nezávislá na míře nehomogenity.



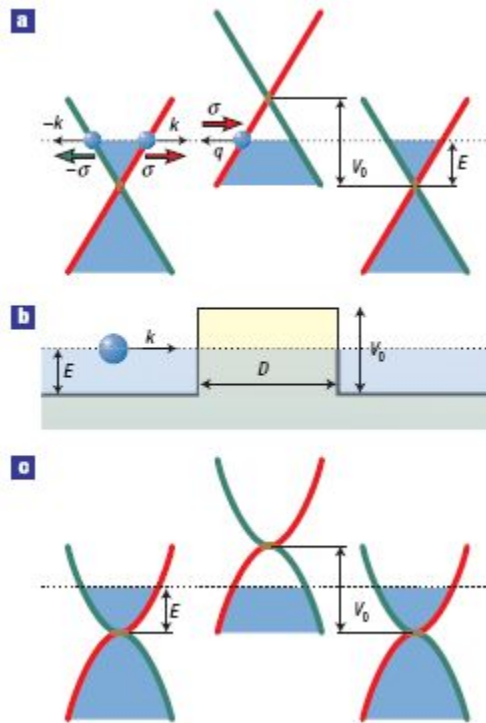
Obrázek 4.6: Ukázka nekorespondence teorie a experimentu. (a) Minimum vodivosti  $\sigma_{min}$  a  $\sigma_{res}$  jako funkce převrácené mobility  $1/\mu_e$ . (b) Šířka minima  $\Delta V_g$  jako funkce  $1/\mu_e$ . Vložené křivky představují teoretické předpoklady. Čerpáno z [32].

Všechna zmíněná chování byla teoreticky předpokládána, ale nutno podotknout, že pouze model postupné linearizace  $\sigma(V_g)$  byl v kvantitativní shodě s experimentem. Ostatní naměřené fenomény nijak výrazně teoretický popis nepotvrzují, což je vidět na obrázku (4.6), kde zakreslené křivky představují teoretické předpoklady. Jak tvrdí sami autoři [32], současný stav vyžaduje hlubší a úplnější teoretický popis příspěvků nehomogenity, abychom se přiblížili snu o grafenové elektronice.

## 4.4 Kleinův paradox

*Kleinův paradox*, relativistická obdoba standardního tunelového jevu, je patrně jedním z nejexotičtějších fenoménů vycházejících z kvantové elektrodynamiky. Jeho formulace pochází již z roku 1929, kdy O. Klein ve své tezi předpokládá, že dojde-li k interakci přilétávajícího elektronu s potenciálovou bariérou, jejíž „výška“  $V_0$  převyšuje energii částice  $E = mc^2$ , pak transmisní koeficient tunelového jevu  $T$  se bude velmi blížit k absolutní propustnosti ( $T \approx 1$ ) a to pouze se slabou závislostí na (dostatečně velkém)  $V_0$ . Závěr je to značně překvapivý, jelikož pro standardní tunelový jev  $T$  klesá exponenciálně s výškou a šířkou bariéry.

Zjednodušené vysvětlení jevu může znít následovně [33]: v případě, že potenciál valu je extrémně velký, rozdíl mezi odpuzivými silami vyvolanými na elektron a přitažlivými na jeho antičástici (pozitron) je natolik významný, že vede k vytvoření pozitronových stavů uvnitř bariéry. Souhlasí-li příchozí vlnová funkce příslušící elektronu s funkcí pozitronových stavů, částice prochází potenciálem a „necítí ho“. Tento proces se opírá o *symetrii nábojové vazby* (charge-conjugated symmetry) odpovídající propojenosti kladných a záporných energií Diracova popisu fermionů.



Obrázek 4.7: Schéma potenciálového valu v grafenu. (a) Schéma bariéry s potenciálem  $V_0$  pro elektron s energií  $E$ . Větve disperze jsou naznačeny rozdílnými barvami podle vlnového vektoru  $k$ , či  $-k$ . Jejich příslušný pseudospin  $\sigma$  je znázorněn šipkou stejné barvy. Tečkovaná přímka představuje Fermiho mez, modré pole pak obsazené stavy. (b) Standardní náčrt valu. (c) Schéma bariéry pro dvojvrstvu. Čerpáno z [33].

Fenomén byl vědeckou obcí postupně přijat a zapracován do navazujících teorií, po dlouhou dobu však nebyl podroben jedinému soudci fyzikálních teorií – shodě s experimentem. Realizace takového experimentu vyžaduje totiž

nutně stejně extrémní podmínky, jako jsou ty, v nichž je formulován. Bariéra odpovídající energii  $\approx mc^2$  by vyžadovala například elektrické pole o intenzitě pohybující se v řádech  $10^{16}$  V cm<sup>-1</sup>, což znamená natolik specifické a absurdní případy, jako je zrod pozitronu v těsném okolí supertěžkého jádra ( $Z > 170$ ) či procesy při kvantovém vypařování na horizontu události černé díry. Mimořádnost struktury jako je grafen ovšem představoval velkou naději: pouze zde se totiž fermiony chovají pseudorelativisticky za podstatně standardnějších běžných podmínek.

Potenciálový val se pro elektrony v grafenu vytvoří poměrně snadno aplikací elektrického pole (v řádech  $10^5$  V cm<sup>-1</sup>, což je o 11 řádů méně než pro „standardně relativistické“ částice!) nebo chemickým dopováním atomy vhodného prvku. V obou případech dojde, jak jsme už obecně uváděli dříve, k posunu Fermiho meze, v našem případě (schéma na obrázku 4.7a) směrem k záporným energiím. Diracův bod se tím posunul oproti zbytku materiálu o potenciál  $V_0$ , který by musel přichodící elektron překonat, aby se mohl dál pohybovat ve vodivostním pásu (ale ovšem  $E < V_0$ . V oblasti záporných energií se realizují kvantové stavy antičástic (vodivostních děr), což je přesně situace popisovaná O. Kleinem. Při následných experimentech na grafenu a jeho dvojvrstvě se tedy měřila propustnost bariéry pro elektrony a z ní se určil koeficient  $T$ .

Teoretickým rozбором [33] případu pro grafen, respektive pro jeho dvojvrstvu, se za předpokladu velmi vysoké bariéry ( $|V_0| \gg |E|$ ) dospělo k těmto konkrétním analytickým vyjádřením  $T$  v závislosti na úhlu dopadu  $\phi$  počítaného od normály na střetnou plochu valu

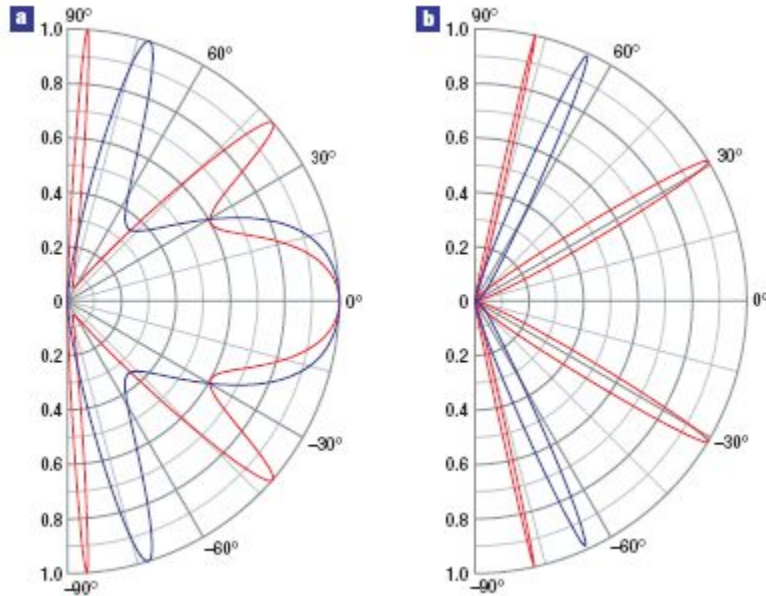
$$T = \frac{\cos^2 \phi}{1 - \cos^2(q_x D) \sin^2 \phi}, \quad (4.3)$$

respektive

$$T = \frac{E}{V_0} \sin^2(2\phi), \quad (4.4)$$

kde  $q_x$  je vlnový vektor ve směru  $x$  uvnitř valu a  $D$  je jeho šířka.

Z rovnice (4.3) i obrázku (4.7a) vidíme, že k maximální transmisi na grafenu  $T = 1$  dojde při splnění podmínce  $q_x D = \pi N$ ,  $N \in \mathbb{Z}$ , či při  $\phi = 0$ , tedy při kolmém dopadu nezávisle na šířce bariéry. Naopak dvojvrstva (4.7c), v níž je energetická disperze již kvadratická a částice jsou zde hmotné a chovají se klasicky, je pro elektrony při kolmém dopadu zcela nepropustná ( $T = 0$ ). Tato zajímavá skutečnost je zobrazena také na obrázku (4.8), kde jsou pro případ kolmého dopadu obě struktury srovnány s projevy



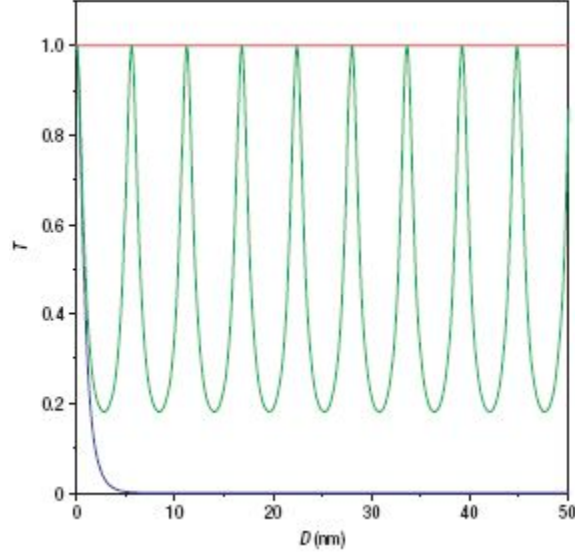
Obrázek 4.8: Kvantové tunelování v pseudorelativistickém případě. Úhlové diagramy vynášejí transmisní koeficient  $T$  oproti úhlu dopadu  $\phi$  na 100 nm širokou bariéru pro (a) grafen, (b) dvojvrstvu. Koncentrace děr uvnitř valu byla  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (červená křivka) a  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (modrá křivka). Elektronová koncentrace mimo bariéru byla  $0.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Čerpáno z [33].

standardního tunelového jevu, při němž dochází k oscilacím  $T$  podle šířky valu.

Důvod odlišného chování dvojvrstvy spočívá opět v rozdílné disperzi. Zatímco pro stavy částic v grafenu, lze zavést *pseudospin*  $\sigma$  [33] paralelní či antiparalelní podle znaménka vlnového vektoru  $k$  (viz obrázek 4.7), kde ideální propustnost nastává při shodě pseudospinů, pro dvojvrstvu není antiparalelní pseudospin příslušný  $-k$ , nýbrž kvůli kvadratictě  $ik$ . Matematickou podporu tvrzení lze nalézt v citovaném zdroji.

Konkrétní experimentální uskutečnění tohoto navrhovaného postupu byl úspěšně realizován na počátku roku 2009 A. Youngem a kol. [34].

Přínos těchto experimentů je evidentní: úspěšné ověření „neověřitelného“ Kleinova paradoxu jakožto důležitého výsledku kvantové elektrodynamiky. Závěr ovšem nemusí potěšit jen nutně teoretiky. Předpokládá se, že chování dvojvrstvy, jež je nyní zajímavější než grafen, by se dalo využít při stavbě grafenových tranzistorů s vysokou mobilitou, které by byly nepropustné pro



Obrázek 4.9: Srovnání relativistického a standardního tunelování. Transmisní koeficient  $T$  jako funkce šířky valu  $D$  pro kolmý dopad ( $\phi = 0$ ) na grafen (červená křivka), na dvojrstvu (modrá křivka) a na klasický polovodič s nulovým zakázaným pásem (zelená křivka). Čerpáno z [33].

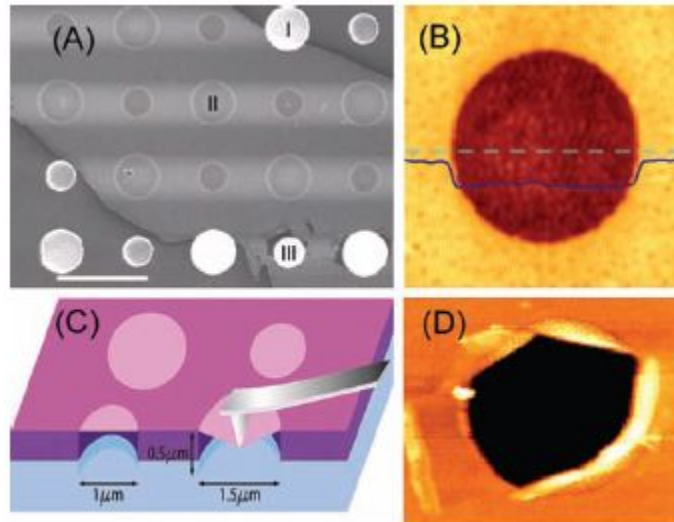
příchozí nosiče v kolmém směru a zcela propustné pod úhlem  $45^\circ$ .

## 4.5 Elastické vlastnosti grafenu

Přehled experimentálních měření zakončíme dalším, tentokrát elastickým prvenstvím grafenu. Doposavad to byly nanotrubky a kompozitní uhlíkatá vlákna, která dávala lidstvu naději na realizaci exotických projektů, jako je orbitální výtah vyžadující enormní pevnost materiálu, jenž musí unést především sám sebe. Velmi nedávný výzkum v Columbijské univerzitě z roku 2008 [35] pozornost materiálových vývojářů možná přesměrovává jinam – ke grafenu. Jeho bezdefektní monovrstvy byly totiž identifikovány jako nejtužší a nejodolnější známý materiál.

Experiment byl prováděn na substrátu  $\text{SiO}_2$  s litograficky vytvořenými kruhovými otvory různých poloměrů ( $1$  a  $1.5 \mu\text{m}$ ). Přes tento rastr byla mikromechanicky přetažena grafenová jednovrstva, čímž se vytvořily kruhové volné membrány. Její tuhost byla stanovována působením tlaku v jejím středu a jejím napínáním. K tomuto účelu posloužil diamantový hrot

z AFM (atomic force microscopy), hroty z jiných materiálů by se vysokým aplikovaným tlakem zdeformovaly. Na obrázcích níže vidíme podobu vzorků a schéma manipulace (4.10), typický průběh měření a jeho výstup (4.11A) a rozložení tlaku a průhybu membrány (4.11B).

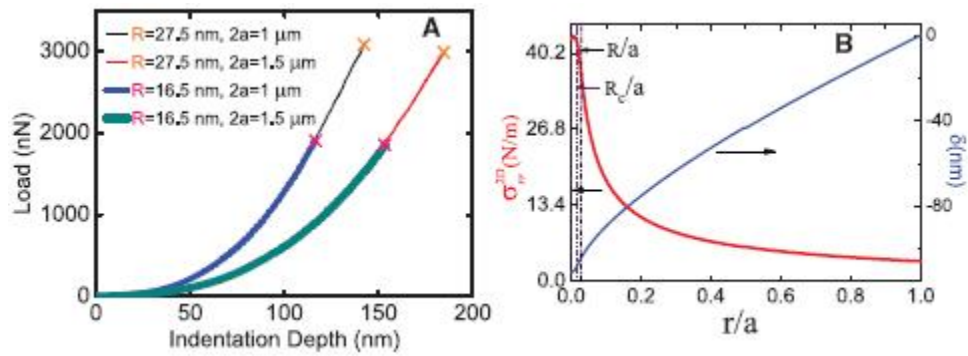


Obrázek 4.10: Snímky grafenových membrán. (A) Fotografie SEM povrchu vzorku, jehož substrát má kruhové otvory o průměrech 1 a 1.5  $\mu\text{m}$ . Region II je překryt grafenem, III je bez grafenového nánosu a I je příklad protržené membrány. (B) AFM snímek jednoho z otvorů, modrá křivka představuje reliéf povrchu. (C) Schéma experimentu. (D) Příklad protržené membrány (AFM). Čerpáno z [35].

Výsledné *vnitřní napětí* grafenu (intrinsic strength) bylo stanoveno [35] na  $\sigma_{int}^{2D} = 42 \pm 4 \text{ N m}^{-1}$ , což je po přepočtu na konvenční třídimenziónní materiál  $\sigma_{int} = 130 \pm 10 \text{ GPa}$ , a příslušný Youngův modul pružnosti  $E = 1.0 \pm 0.1 \text{ TPa}$ . Pro srovnání, doposud nejpevnější materiál – *mnohokrát stočené uhlíkaté nanotrubky* (multi-walled carbon nanotubes) – dosahuje napětí  $\sigma_{int}$  v rozmezí 3.6–63 GPa, ojedinele až  $150 \pm 45 \text{ GPa}$ , ovšem s touto výraznou chybou [35]. Modul pružnosti se pak pohybuje v rozmezích 0.8–0.94 TPa. Pro ilustraci, ušlechtilá ocel, respektive Kevlar, dosahují hodnot maximálně  $E_{steel} \sim 0.2 \text{ TPa}$  a  $\sigma_{int,steel} \sim 1 \text{ GPa}$ , respektive  $E_{Kevlar} \sim 0.15 \text{ TPa}$  a  $\sigma_{int,Kevlar} \sim 3.5 \text{ GPa}$ , [36].

Přestože se reálně použitelné materiály na bázi uhlíkatých struktur vyznačují v praktickém použití nižší tuhostí z důvodu velkého množství de-





Obrázek 4.11: Mechanické experimenty na grafenu. (A) Příklad čtyř typických testů pro různé dva poloměry membrán  $a$  a poloměry hrotů  $R$ . Síla nutná k protržení blány je funkcí pouze poloměru hrotu, nikoli velikosti membrány. (B) Napětí membrány  $\sigma^{2D}$  v závislosti na radiální vzdálenosti od centra tlaku – umístění hrotu (červená křivka) a její vychýlení  $\delta$  jako funkce téhož (modrá křivka).  $R$  je poloměr hrotu a  $a$  je poloměr membrány. Čerpáno z [35].

fektů, jimž není jednoduché zamezit, řadí tento další objev grafen mezi, jak věřím, nejnadějnější materiály tohoto století.

**Část II**  
**Experiment**

# Kapitola 5

## Uspořádání a podmínky experimentu

V této kapitole se zaměříme na hlavní použitý experimentální nástroj, tedy Fourierovskou spektroskopii, ozřejmíme fungování spektrometru a nastíníme konstrukci aparatury.

### 5.1 Fourierovská infračervená spektroskopie

Předmětem studia obecné optické spektroskopie je *spektrum*, závislost intenzity elektromagnetického záření na jeho vlnové délce. Nejčastějším používaným oborem bývá viditelné světlo (300–700 nm), ultrafialová (<300 nm) a infračervená oblast (>700 nm). Přínosem spektroskopie je interpretace záření modifikovaného například průchodem zkoumanou látkou, což vede k důležitým poznatkům o vnitřní stavbě a charakterizaci vzorku. K této experimentální metodě je tedy nutné zaznamenat intenzity záření při různých vlnových délkách. První z možností, která vyvstává, je používat zdroj emitující záření pouze o jedné vlnové délce, například laser. Lze také zúžit vstupující polychromatické světlo disperzním prvkem, to jest hranolem či dnes více používanou mřížkou, výběrem pouze na monochromatický svazek či jednotlivé vlnové délky od sebe prostorově oddělit. Pak můžeme jedním detektorem zaznamenávat postupně intenzity záření při nastavených frekvencích nebo více detektory snímat oddělené monochromatické svazky. Tohoto postupu se využívá více u viditelného světla, v infračervené oblasti, která odpovídá energiím vibrací a rotací molekul či právě Landauovým přechodům, které budeme zkoumat, se využívá následující metody získání spektra.

Infračervená spektroskopie bývá často spojována s přídomkem *fourierovská*, což značí použitou numerickou analýzu. Polychromatický svazek emitovaný vhodným zdrojem, například Globarem, je nejprve vyslán do interferometru na bázi Michelsonova, stávajícího se z děliče vstupního svazku (beam splitter) s propustností 50%, jednoho fixního a jednoho pohyblivého zrcadla (v moderních spektrometrech je nahrazeno pohybem pro oba svazky společného zrcadla, princip se ale nemění). Je-li dráhový rozdíl obou paprsků při určitých polohách zrcadla sudým celistvým násobkem poloviny vlnové délky  $2\Delta x = 2m\lambda/2 = m\lambda$ , kde  $m \in \mathbb{Z}$ , dochází po zpětném sloučení svazků ke konstruktivní interferenci, naopak při lichém násobku  $2\Delta x = m\lambda/2$  k destruktivní. Výsledná intenzita pak tvoří tak zvaný *interferogram*, viz obrázek 6.1 (strana 66, zelená křivka). Všimněme si, že pro nulový dráhový rozdíl  $\Delta x = 0$  je intenzita extrémní, neboť dojde k čisté konstruktivní interferenci *všech* vlnových délek polychromatického záření. K dalším maximálním interferencím dochází již pro každou vlnovou délku v jiném dráhovém rozdílu a v celkovém součtu se intenzita záření zmenšuje se vzrůstajícím  $\Delta x$ . Dalším důvodem poměrně rychlého utlumení intenzity interferogramu je vliv časové koherence záření, která není nekonečná. Funkce komplexního stupně časové koherence určuje „obálku“ k interferogramu a obvykle rychle klesá k nule. Takto interferované světlo již dopadá na vzorek, kde se jisté vlnové délky pohltnou a změněný interferogram se detekuje.

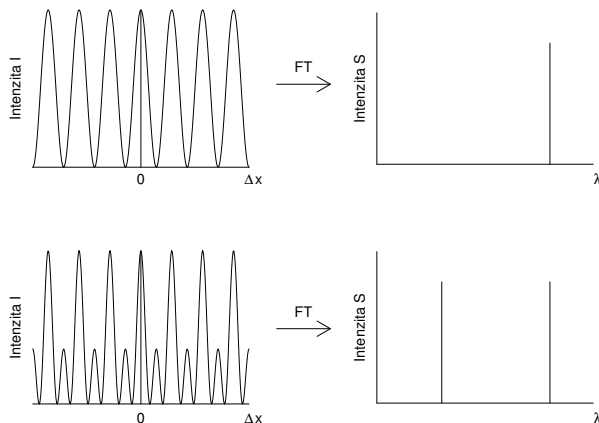
Nyní přichází na řadu *Fourierova transformace*. Zatím jsme obdrželi závislost intenzity na dráhovém rozdílu, neboli čase (poloha zrcátka se mění v čase). Fourierova transformace, přesněji inverzní Fourierův obraz, je matematická operace převádějící funkční časovou závislost na frekvenční komplexní integraci přes celou časovou ( $x$ -ovou) osu:

$$S(\omega) = \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} I(x) e^{2\pi i x \omega} dx, \quad (5.1)$$

kde  $I(x)$  je intenzita vstupujícího záření v závislosti na poloze zrcátka (interferogram) a  $S(\omega)$  výsledné frekvenční spektrum. Je třeba upozornit, že  $x$  je přes rychlost posunu zrcátka úměrná času  $t$ . Fourierovu transformaci bychom tedy mohli snadno přepsat do obvyklejší formy „ $I(t) \rightarrow S(\omega)$ “. Jelikož detektor nesnímá dopadající signál spojitě, nýbrž interferogram je konstruován po krocích  $n \cdot \Delta x$ , je výsledné spektrum také diskrétní  $m \cdot \Delta \omega$  a Fourierova integrace se rozpadá na Fourierovu sumu:

$$S(m \cdot \Delta\omega) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} I(n \cdot \Delta x) e^{2\pi i kn} \quad (5.2)$$

Grafický příklad teoretického fungování Fourierovy transformace vidíme na obrázku 5.1.



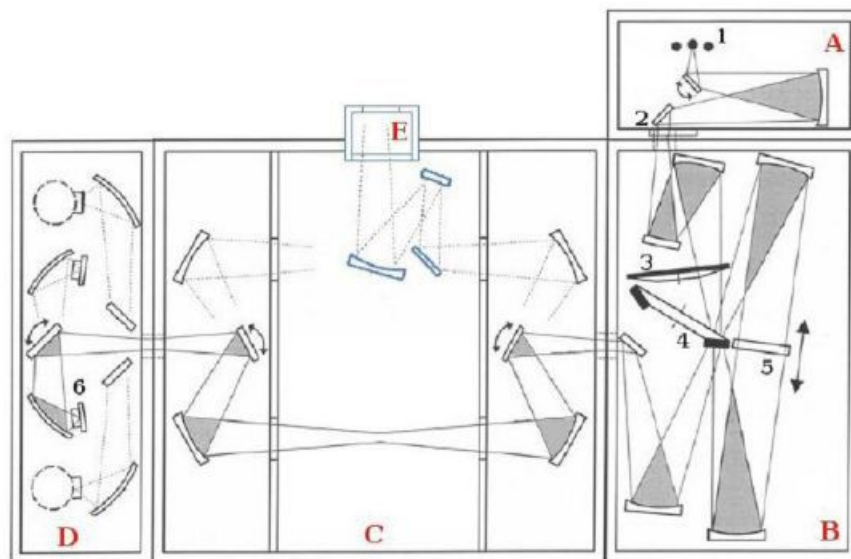
Obrázek 5.1: Schéma procesu Fourierovy transformace. Vlevo se nachází interferogramy monochromatického a dichromatického záření, vpravo jeho transformace na  $\delta$ -funkce. V reálných podmínkách nelze realizovat vlny o zcela izolovaných frekvencích, spektrum nenabývá diskretních hodnot a má tvar úzkých peaků.

Tato metoda má v infračervené oblasti značné výhody, především to, že detektor nemusí být citlivý na vlnovou délku či postupně zaznamenávat měření pro každou frekvenci zvlášť, ale spektrum obdržíme již po jednom skenu a následné numerické transformaci. Těch se většinou provádí více kvůli minimalizaci rušivých elementů zprůměrováním všech obrazů. Příklad reálného interferogramu a výsledného spektra představuje obrázek 6.1 na straně 66.

## 5.2 Spektrometr

Pro měření byl použit spektrometr BRUKER IFS 113v [37], jenž nalézá využití především v analytické chemii, proto je konstrukčně uzpůsoben na

vkládání kyvet se vzorky přímo do těla přístroje. Pro naše potřeby bylo tedy nutné již interferovaný svazek vyvést mimo spektrometr (schéma 5.2) a dopravit ho do kryostatu, kde spočíval náš chlazený vzorek.



Obrázek 5.2: Uspořádání spektrometru BRUKER IFS 113v. V komoře (A) je emitován světelným zdrojem (1) svazek, který je fokusován skrz aperturu (2) do komory (B). Tam je po průchodu filtrem (3) děličem svazku (4) rozdělen do dvou ramen interferometru (5). V komoře (C) paprsek pokračuje do externího vývodu (E) – v našem případě do sondy – či projde vloženou kyvetou. Komora (D) obsahuje interní detektory, které v našem měření použity nebyly. Obrázek čerpán z [2].

Infračervený obor pokrýval přístroj třemi integrovanými světelnými zdroji: *vysokotlakou rtuťovou výbojkou* pracující v intervalu vlnového vektoru  $k = 10 - 700 \text{ cm}^{-1}$  (FIR), *Globarem* – na  $1500^\circ\text{C}$  zahřívaným vláknem karbidu křemíku (MIR:  $100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) a *wolframovou halogenovou lampou* (NIR:  $2000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$ ). Dalším podstatným prvkem jsou děliče svazku, kde jsme v oblasti MIR využili děličů typu Mylar, pracujících na bázi mnohonásobných odrazů a pokrývajících se svými tloušťkami  $6, 12$  a  $23 \mu\text{m}$  celý tento frekvenční obor (pro vzrůstající rozměr se maximální funkčnost přesouvala do nižších vlnočtů). Pro oblasti MIR a NIR přístroj obsahoval děliče na bázi krystalů KBr a  $\text{CaF}_2$ .

Pozice těchto prvků lze vidět na schématu (5.2). Michelsonův interferometr je v tomto případě, jak bylo již předesláno, realizován pomocí jednoho

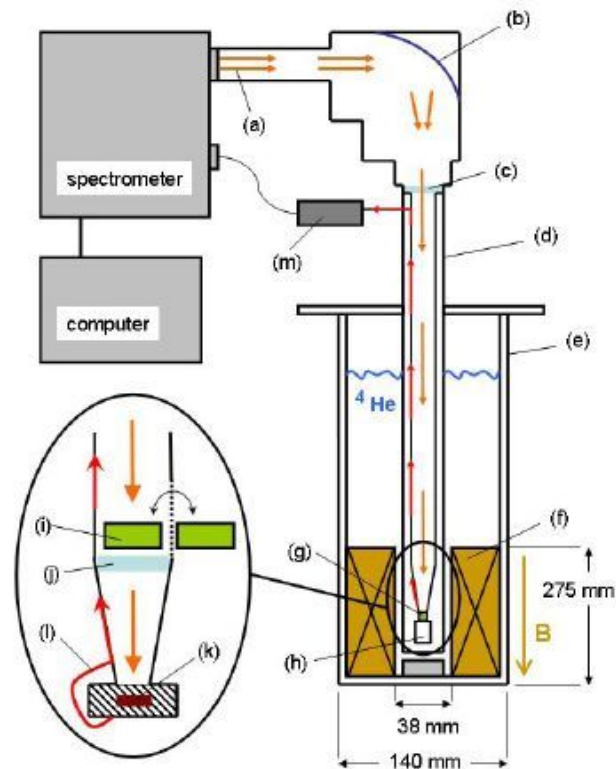
z obou stran odrazivého zrcadla, což znamená, že dráhový rozdíl je nyní  $4x$ , kde  $x$  je pohyb zrcadla z výchozí polohy. Rozlišení výsledného spektra lze měnit nastavením jeho amplitudy, pohyb je zajišťován tlakem par dusíku z přepravního kontejneru. Celý pracovní prostor spektrometru, kde se světelný svazek pohybuje, je vyčerpán, aby se odstranila nežádoucí absorpce záření ve vodních párách a dalších molekulách (například  $\text{CO}_2$ ) obsažených ve vzduchu. K externímu vývodu bylo umístěno rameno přepravního tubusu, popsaného v následující části. Technické specifikace doplňovány z [2].

### 5.3 Sestava experimentální aparatury

Nyní se zaměříme na ostatní části použité aparatury, její nákras je zobrazen na obrázku 5.3. Ke spektrometru popsaném výše bylo připojeno do vakua vyčerpáné „koleno“ obsahující parabolické zrcadlo, které svazek fokovalo do vstupního otvoru odjímatelné sondy. Aperturu překrývá a tubus zatěsňuje *okno*, nejčastěji bílý či černý polypropylen. Na konci sondy je umístěn otočný nosič na vložený vzorek a referenci – tu pro naše účely představuje jen kruhový otvor v nepropustném materiálu stejného poloměru jako má apertura kryjící vzorek. Čepem vedoucím vnitřkem sondy lze nastavovat do cesty světla střídavě obě části nosiče.

Prošlé světlo detekuje *bolometr*, křemíková polovodičová součástka skládající se z absorpční plochy a tepelně závislého odporu připojeného k elektrickému obvodu. Jakmile dojde k pohlcení elektromagnetického záření plochou, oblast se mírně ohřeje, elektrický odpor se změní a dojde ke změně sledovaného napětí. Bolometry pracují obvykle v infračervené frekvenční oblasti a pro jejich správnou činnost je, jak lze předpokládat, nutné zajistit dostatečně nízkou teplotu okolní lázně, aby i minimální zvýšení teploty absorpční plochy nebylo rušeno tepelnou fluktuací pozadí. Citlivost tohoto prvku jednak není konstantní pro různé vlnové délky, což se snadno koriguje podělením referenčním spektrem, ale navíc jeho odezva není neměnná ani lineární s aplikovaným magnetickým polem. Jedná-li se o malé hodnoty indukce (zvolili jsme  $B < 1T$ ), lze odchýlení od linearit zanedbat, pro vyšší pole je ovšem nutné provádět referenční měření.

Celá sonda byla umístěna v kryostatu naplněném kapalným heliem o teplotě  $\sim 4.2$  K a následně vyčerpáným, čímž se teplota nyní supratekutého helia snížila na  $\sim 2$  K. V oblasti vzorku byly umístěny po obvodu kryostatu supravodivé cívky, dosahující magnetického pole až 13 T o velké homogenitě a jemném nastavení požadované indukce. Vzorek a detektor se nacházel v ose



Obrázek 5.3: Schéma sondy. Světelný svazek opouští externím vývodem spektrometr (a) a „kolenem“ s parabolickým zrcadlem (b) je fokusován skrz vstupní okno (c) do těla sondy. Ta je umístěna v kryostatu (e) naplněném kapalným heliem o teplotě  $\sim 2$  K. Spodní část sondy je zasunuta mezi supravodivé magnety (f) generující magnetické pole kolmé na rovinu vzorku. Záření zde vstupuje do grafenového vzorku (g) a po průchodu je detekováno bolometrem (h). Výřez představuje detail otočného systému, umožňující umístit svazku do dráhy vzorek či referenci (i). Po průchodu výstupním oknem (j) dopadá na polovodičovou část detektoru, odkud je signál veden vodičem (l) do předzesilovače (m) a odtud dále do spektrometru a počítače, kde je provedeno numerické zpracování signálu.

cívky, vektor magnetického pole byl tedy kolmý k rovině vzorku, Landauovo rozkvantování fermionů tedy probíhalo přesně za této indukce. Signál z bolometru byl veden sondou z kryostatu a přes předzesilovač poslán do spektrometru, kde došlo k prvnímu numerickému zpracování zahrnujícímu Fourierovu transformaci, dodatečné úpravy spekter prováděl program OPUS na připojeném počítači.



# Kapitola 6

## Vlastní experiment

### 6.1 Vzorek a metoda měření

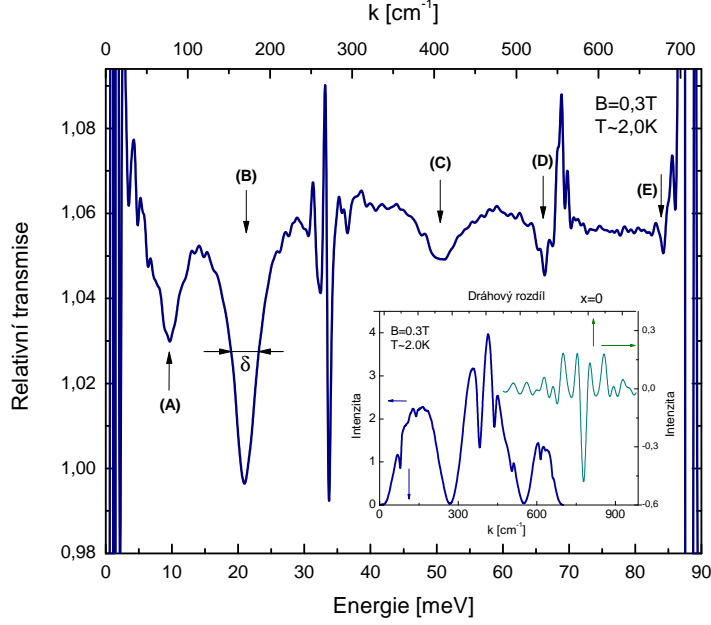
Experimenty byly prováděny na vzorku nesoucím označení 7D8 připraveném skupinou W. A. Heera z Georgia Institute of Technology v Atlantě dekompozicí 4H-SiC. Jednalo se o mnohavrstevný grafen (přibližně sto vrstev) o rozměrech  $\sim 3 \times 4 \text{ mm}^2$ , pro nějž bylo třeba kvůli následnému dalšímu výzkumu nalézt jeho základní charakteristiky, mezi něž patří ověření velikosti a konstantnosti Fermiho rychlosti pro všechny zaznamenané přechody a určení mobility nosičů náboje.

Pro tuto analýzu bylo nutné správně naměřit a zpracovat spektra relativní propustnosti světla (ukázka na obrázku 6.1). Jak již bylo řečeno, v oblasti magnetických polí menších než 1T jsme se na základě zkušeností rozhodli předpokládat nezávislost detektoru na poli a relativní spektrum  $T_{B<1T}$  tedy určíme numerickým podělením příslušných spekter  $S$

$$T_{B<1T} = \frac{S(k, B)}{S(k, B = 0)}. \quad (6.1)$$

Abychom vyloučili deformace spekter způsobené vlivem magnetického pole na bolometr, měříme pro každou magnetickou indukci spektrum pro vzorek a pro referenci ( $S_{ref}(k, B)$ ). Podělením těchto závislostí odstraníme nelinearitu a získáme relativní absorpci vzorku oproti vakuu (referenci). Výsledné relativní spektrum je pak určeno upraveným vztahem

$$T_{B>1T} = \frac{S(k, B)/S_{ref}(k, B)}{S(k, B = 0)/S_{ref}(k, B = 0)}. \quad (6.2)$$



Obrázek 6.1: Ukázka relativního transmisního spektra. Graf zobrazuje oblast mezi dvěma absorpčními zónami 25-700  $\text{cm}^{-1}$  při 0,3 T a 2 K. Přechody A až E a šířka peaku  $\delta$  jsou vyznačeny šipkami. Vložený graf představuje získaný interferogram (zelená křivka) a jeho Fourierovu transformaci do spektrálního oboru (modrá křivka).

Výsledná spektra obsahují minima příslušná k daným přechodům mezi Landauovými hladinami (obrázek 6.1). K charakterizaci a dalšímu zpracování peaků jsme využívali proložení Lorentzovou křivkou, která dle našich zkušeností nejlépe kopíruje tvar absorpčního minima, s funkčním předpisem

$$L(x) = -S \frac{\delta}{2\pi} \frac{1}{(x - x_0)^2 + (\delta/2)^2} + y, \quad (6.3)$$

kde  $x$  je spektrální proměnná (k-vektor, frekvence, či energie),  $x_0$  je poloha peaku,  $\delta/2$  je jeho pološířka v polovině výšky,  $y$  posun křivky ve vertikálním směru a  $S$  multiplikační konstanta. Při zavedené definici (6.3) má faktor  $S$  význam integrální plochy peaku. Použití je demonstrováno na rozštěpeném minimu (obrázek 6.2 na straně 68).

## 6.2 Výsledky a jejich interpretace

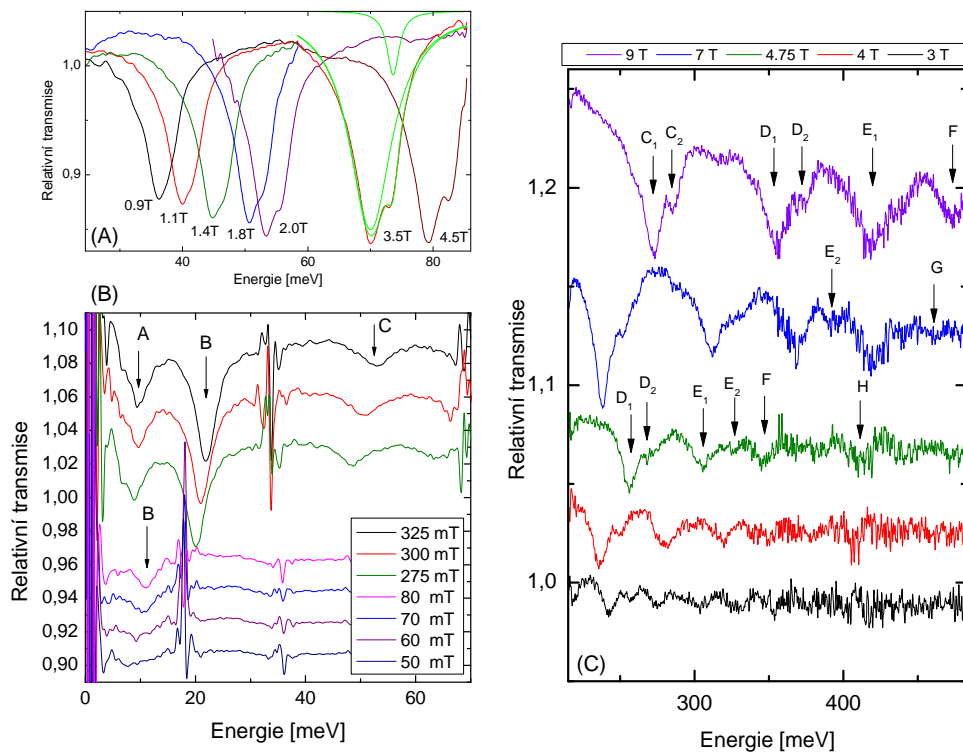
Na daném vzorku byla naměřena relativní spektra mapující celou dostupnou magnetickou oblast  $B = 0.04 - 13$  T s kroky přizpůsobenými odmocninové závislosti energie na magnetické indukci – zpočátku bylo voleno  $\Delta B \sim 0.01$  T, ve vysokých polích již pouze  $\Delta B \sim 0.5$  T. Analýzou spekter se podařilo identifikovat minima charakteristická pro následující přechody mezi Landauovými hladinami (používáme notaci zavedenou v [6]):

$$\begin{aligned}
 A & \dots L_{-2(1) \rightarrow -1(2)} \\
 B & \dots L_{-1(0) \rightarrow 0(1)} \\
 C & \dots L_{-2(-1) \rightarrow 1(2)} \\
 D & \dots L_{-3(-2) \rightarrow 2(3)} \\
 E & \dots L_{-4(-3) \rightarrow 3(4)} \\
 F & \dots L_{-5(-4) \rightarrow 4(5)} \\
 G & \dots L_{-6(-5) \rightarrow 5(6)} \\
 H & \dots L_{-7(-6) \rightarrow 6(7)} \\
 I & \dots L_{-8(-7) \rightarrow 7(8)} \\
 J & \dots L_{-9(-8) \rightarrow 8(9)}
 \end{aligned}$$

Relativní transmisní spektra pro vybraná magnetická pole jsou vynesena na obrázku 6.2 spolu se zvýrazněnými přechody. Absorpční čáry se viditelně s rostoucím magnetickým polem posouvají k vyšším energiím a jejich intenzita roste, což je pro grafen specifické chování (u materiálů s kvadratickou disperzí se jejich intenzita nemění). Přibližně od magnetického pole 1.1 T a zřetelně pak od 1.4 T dochází ke štěpení minima  $B$  přechodu, což vykresluje diagram (A). Ve vysokých magnetických polích bylo zaznamenáno štěpení i pro  $C$ ,  $D$ , a  $E$  přechody (C). Původ tohoto jevu nebyl ještě dobře vysvětlen, ale předpokládá se, že rozdvojení souvisí s nestejnorodým dopováním grafenových vrstev ze substrátu SiC. Označení  $B_1$ , respektive  $B_2$ , představuje levé minimum  $B$  přechodu, respektive pravé.

Ne vždy bylo možné peaky identifikovat a proložit křivkou. Vyjma nahodilých deformací spektra, které se řešily opakováním měření, se pohybující se minima dostávala do oblastí vysokého šumu, který má původ v prudkém poklesu signálu z důvodu výrazné absorpce v substrátu, fonony jeho krystalové mříže či optickými prvky aparatury jako jsou okna, filtry a především děliče svazku. Při sestavování relativního spektra se pak dělilo dvěma hodnotami

blízkými nule a výsledkem byl extrémní šum v této oblasti. Hlavní zóna absorpce pro SiC (zahrnující tak zvaný *restrahlen band*) je  $700 - 1750 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 90 - 220 \text{ meV}$ ). Na grafech (6.1) a (6.2B) vidíme úzké intervaly šumu na energiích  $\sim 31-37$  a  $\sim 68-73 \text{ meV}$ , vyplývající z pohlcení signálu děličem Mylar 12. Použití děliče Mylar 23 sice posune spodní hranu detekovatelnosti k nižším energiím, ovšem cenou za poloviční periody mezi intervaly zašumění. Postupně se objevující ruch na spektrech na obrázku (6.2C) je způsoben zmenšující se odezvou bolometru a představuje horní hranici analyzovatelného spektra.



Obrázek 6.2: Transmisní spektra pro různá magnetická pole. (A) Proces dvojštěpení minima  $B$  přechodu. První možná identifikace nastává při 1.1 T. Tři šedé křivky představují Lorentzovy, kterou se dvojpeak fitoval, a jejich součet. (B)  $A$ ,  $B$ ,  $C$  přechody v magnetických polích 200–325 mT. Vyšrafovaná část je oblast vysokého šumu. (C) Relativní spektra ve vysokých magnetických polích. Kromě vysokoenergetických přechodů je v těchto vlnových délkách viditelný také zvýšený ruch.

Data získaná proložení křivek vedla ke grafu závislosti energie přechodu – polohy minima na odmocnině z magnetického pole (obrázek 6.3). Podle rovnice 1.23 na straně 17 je energie takového přechodu dána rozdílem absolutní energie Landauových hladin, mezi nimiž k přeskoku došlo:

$$\Delta E_{n \rightarrow m} = v_F (\text{sgn}(m) \sqrt{|m|} - \text{sgn}(n) \sqrt{|n|}) \sqrt{2\hbar e} \sqrt{B}$$

$$|m| = |n| \pm 1, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

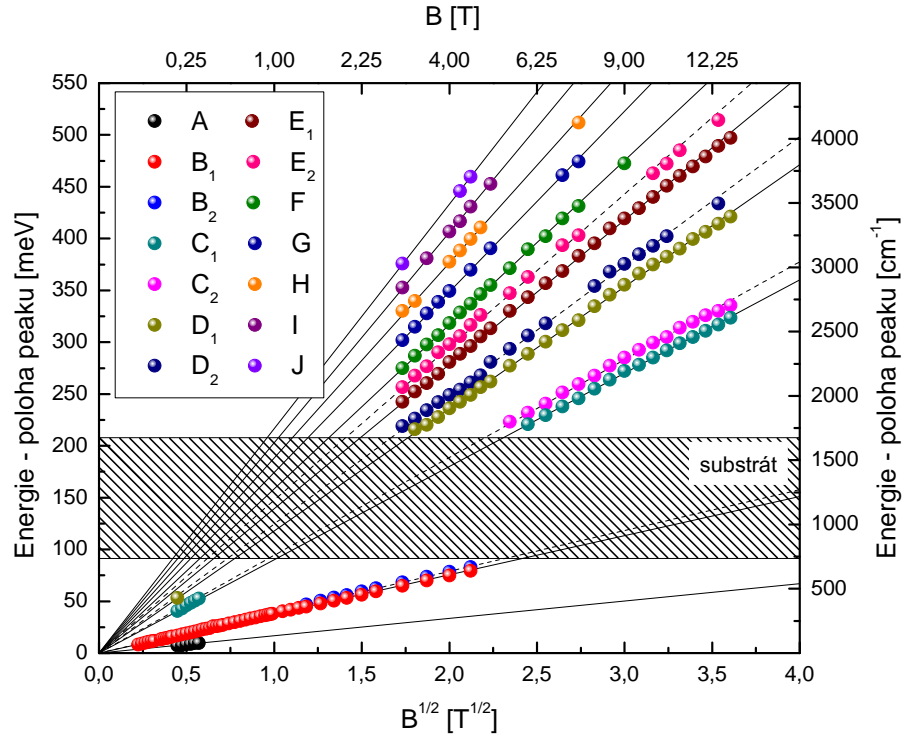
Datové body by vůči odmocnině z magnetického pole měly sledovat lineární trendy. Ze směrnice přímek pro každý přechod lze stanovit Fermiho rychlost  $v_F$ , vyčíslíme-li příslušné odmocninové předfaktory. Podle článku M. Orlity a kol. [38] je teoretická i jimi naměřená hodnota  $v_F = (1.02 \pm 0.01) \times 10^6$  m/s, jiný zdroj [6] uvádí  $v_F = (1.03 \pm 0.01) \times 10^6$  m/s. V našem případě shrnuje ze směrníc přímek vypočtenou Fermiho rychlost následující tabulka.

Přechod $v_F$ ( $10^6$ m/s)	A	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>
	1.11	1.04	1.03	1.03	1.03
Přechod $v_F$ ( $10^6$ m/s)	–	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	E <sub>2</sub>
	–	1.09	1.08	1.09	1.09
Přechod $v_F$ ( $10^6$ m/s)	F	G	H	I	J
	1.03	1.03	1.02	1.02	1.02

Tabulka 6.1: Vypočtené Fermiho rychlosti  $v_F$  pro uvedené přechody. Nejistota činí  $0.01 \times 10^6$  m/s.

Evidentní linearita poloh experimentálních bodů v odmocnině magnetického pole potvrzuje pseudo-relativistickou fyziku Diracových fermionů odehrávající se v mnohavrstevném grafenu. Všimněme si, že odchylky bodů přechodů s indexem 2 jsou větší než u ostatních, což lze vysvětlit obtížnějším prokládáním Lorentzovy křivky. U těchto přeskoků je Fermiho rychlost o 6% vyšší (ale je opět velmi neměnná), než předpokládá teorie a zmíněné praktické experimenty, s nimiž jsou zbylé hodnoty konzistentní. Pokusíme se tedy tento fenomén rozebrat.

Při analýze tohoto jevu se nabízí dva hlavní teoretické přístupy. Na jednu stranu můžeme hledat původ v samotné struktuře grafenu, v jeho energetické disperzi, nebo se můžeme zaměřit na okolní podmínky, které mohou do vzorku vnést nehomogenity a jiné nepravidelnosti. Článek R. S. Deacona



Obrázek 6.3: Závislost energie přechodu na  $\sqrt{B}$ . Regulární a neovlivněné přechody byly proloženy plnou přímkou, odštěpená minima pak čárkovaně. Lineární závislost v  $\sqrt{B}$  je zřejmá, u odštěpených peaků jsou ovšem patrné větší odchylky.

a kol. z roku 2007 [39] popisuje zjištěné štěpení přechodu ( $B$ ) a nabízí vysvětlení spočívající v předpokládané nesymetrii disperzního dvojkuželu v okolí  $K$  bodů, kde je Fermiho rychlost  $v_F$  různá pro elektrony a díry (dolní kužel je tedy „širší“ nebo „užší“ než horní). Z této představy vyplývá, že Landauovy hladiny  $L_n$  a  $L_{-n}$  neleží symetricky na stejných energiích ( $|E_n| \neq |E_{-n}|$ ), přechody  $L_{-n \rightarrow n+1}$  a  $L_{-(n+1) \rightarrow n}$  nemají stejnou energii, a při uskutečnění přechodu ( $B$ ) tedy dojde ke štěpení. Dle autorů vychází z těsnovazebné aproximace následující výraz pro Fermiho rychlosti elektronů  $v_F^-$  a děr  $v_F^+$ :

$$v_F^\pm = \tilde{v}_F \frac{1}{1 \mp \beta_0 E / \gamma_0}, \quad (6.4)$$

kde  $\tilde{v}_F = \frac{3\gamma_0 a}{2\hbar}$  je původní výraz pro Fermiho rychlost,  $\gamma_0$  je přeskoková

energie mezi nejbližšími atomy a  $\beta_0$  je fenomenologický parametr zaujímavější místo  $\gamma'_0$ , s nímž počítá těsnovazebná aproximace. S touto energií ale vychází rozštěpení příliš malé, proto je nahrazeno experimentálním  $\beta_0$ .

Fermiho rychlosti  $v_F$  z tabulky (6.2) byly pro každý přechod, u něhož se podařilo identifikovat dvojtěšení, nafitovány jako  $v_F^\pm$  závislostí popsanou vzorcem (6.4). Centrální hodnota  $\tilde{v}_F$  byla vypočtena harmonickým průměrem  $v_F^+$  a  $v_F^-$ , a nemusela tak být druhým parametrem fitu. Získané parametry  $\beta_0$  pro každý z uvažovaných přechodů pro energetickou oblast  $\sim \pm 125$  meV shrnuje následující tabulka (6.2).

Dvojice přechodů	parametr $\beta_0$	relativní odchylky
B <sub>1</sub> a B <sub>2</sub>	0.50	2.1% a 2.1%
C <sub>1</sub> a C <sub>2</sub>	0.56	2.3% a 2.4%
D <sub>1</sub> a D <sub>2</sub>	0.67	2.7% a 2.9%
E <sub>1</sub> a E <sub>2</sub>	0.70	2.8% a 3.0%

Tabulka 6.2: Vypočtené parametry  $\beta_0$  a relativní odchylky směrnic přímků od centrální  $\tilde{v}_F$ . Konstanty v prokládané závislosti byly voleny s ohledem na citovaný článek [39], tedy  $\gamma_0 \sim 3$  eV, centrální Fermiho rychlost jako harmonický průměr  $\tilde{v}_F = \frac{2}{1/v_F^+ + 1/v_F^-}$  a  $E \sim 125$  meV. Hodnoty jsou v tabulce uváděny zaokrouhlené na dvě, respektive jedno, desetinné místo kvůli demonstraci rostoucího trendu. Nejistota činí  $\sim \pm 0.1$  a  $\sim \pm 0.5\%$ .

Hodnota parametru  $\beta_0 \sim 0.6 \pm 0.1$  vypočtená autory článku pro přechody B<sub>1</sub> a B<sub>2</sub> souhlasí s naším výsledkem, nicméně je třeba podotknout podstatný fakt. Autoři se nezmiňují o žádném vývoji  $\beta_0$  s ohledem na ostatní přechody, v našem případě jsme ale získali čtyři parametry. Vezmeme-li v potaz, že se vzrůstajícím indexem přechodu se rozdíl energií dvou sousedních hladin zmenšuje ( $E_n \propto \sqrt{n}$ ), měl by se efekt nesymetrických Fermiho kuželů na relativní odchylku směrnic zmenšovat – jinak řečeno, přechody se uskutečňují mezi stále hustšími hladinami, a přitom rozdíl energií přechodů  $L_{-n \rightarrow n+1}$  a  $L_{-(n+1) \rightarrow n}$  závisí na rozdílu energií sousedních hladin. Dá se tedy očekávat, že se vliv nesymetrie bude s vyššími a vyššími přeskoky ztrácet, tedy že se procentuální rozdíl směrnic obou přímků od centrální bude zmenšovat. To ovšem nepozorujeme, parametr  $\beta_0$  i odchylky se stupňují i v rámci chyby výpočtu. Na základě tohoto rozporu hypotézu R. Deacona a kol. na naše data aplikovat nelze.

Druhým možným odůvodněním dvojtěšení přechodů B, C, D a E může být domněnka G. Martineze a S. Deutschländera, předpokládající vliv sub-

strátu SiC na krystalovou strukturu spodních vrstev grafenu. Ten by měl spočívat v deformaci mřížky a následně tedy i pásové struktury. Transmisní spektrum je detekováno z celého vzorku, kde se sčítají efekty horních neporušených a spodních ovlivněných vrstev. Tato idea byla vyslovena na základě měření v červenci 2008 [2], avšak nedostatek příslušných dat v této práci znemožňuje její experimentální ověření.

Nyní se zaměříme na dolní odhad pohyblivosti (mobility) nosičů náboje v grafenu v limitě malého magnetického pole. Mobilita je definovaná vztahem

$$v_d = \mu E, \quad (6.5)$$

kde  $E$  je elektrické pole působící na nosiče a  $v_d$  je jejich driftová rychlost, a je lineární se *střední dobou života* částice (scattering time)  $\tau$

$$\mu = \tau \frac{e}{m}. \quad (6.6)$$

Z Heisenbergových relací neurčitosti pro čas a energii  $\Delta E \Delta t > \hbar/2$  získáme odhad pro střední dobu života z šířky absorpčního pásu  $\delta E$ :

$$\tau > \frac{\hbar}{2\delta E} \Rightarrow \mu > \frac{\hbar e}{2\delta E m^*}, \quad (6.7)$$

kde je  $m^* = E/v_F^2$  je efektivní hmotnost Diracova fermionu. Z grafu (6.2B) je patrné, že absorpční peak je stále ještě rozlišitelný pro magnetické pole  $B = 50$  mT, pro nějž byla změřena šířka  $\delta E \sim 4.1$  meV, což odpovídá době života  $\tau > 80$  fs. Graf (6.4) znázorňuje závislost šířky peaku na odmocnině z magnetického pole. Jelikož právě tento experimentální bod má větší odchylku od proložené přímky očekávané závislosti, nalezneme také šířku tohoto pásu regresním způsobem  $\delta E_r \sim 3.6$  meV (viz 6.4). V tomto případě platí pro dobu života  $\tau_r > 90$  fs. Je z grafu zřejmé, že pro vzrůstající magnetické pole roste šířka peaku, a  $\tau$  tedy klesá, což bychom očekávali.

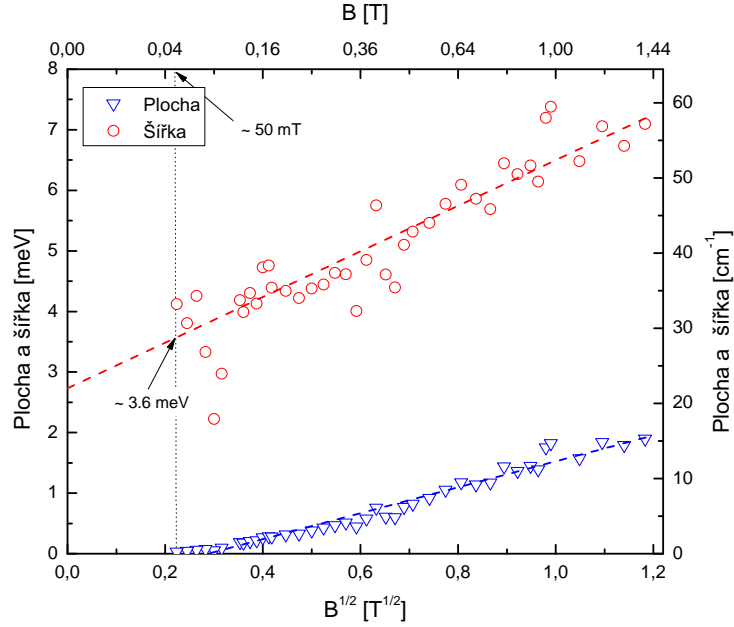
Nabízí se také provést tento odhad elegantnějším způsobem, umožňujícím i stanovení pohyblivosti  $\mu$ . Budeme vycházet ze semiklasické představy, že podmínka pro přítomnost Landauova kvantování je uskutečnění alespoň jedné „otočky“ nosiče náboje, což lze zapsat

$$\omega_c \tau > 1, \quad (6.8)$$

kde  $\omega_c = eB/m^*$  je cyklotronová frekvence. S ohledem na vzorec (6.6) získáme dolní odhad pro mobilitu částic

$$\mu > \frac{1}{B}, \quad (6.9)$$





Obrázek 6.4: Závislost integrální plochy peaků (faktor  $A$  v definici (6.3)) a šířky peaku  $\delta E$  na odmocnině z magnetického pole. Experimentální body byly proloženy přímkami a odpovídají tak předpokladům teorie [38].

platný za podmínky viditelnosti celého absorpčního peaku a jeho rozlišitelnosti od ostatních ( $E > \delta E$ ), což zaručuje uzavření alespoň jedné cyklotronové orbity. Odhad to může být skutečně podceněný, jelikož při vyšších koncentracích nosičů a zaplnění celé první Landauovy hladiny  $L_1$  je přechod znemožněn z důvodu obsazenosti, přestože by byl stále rozlišitelný.

Ještě viditelný peak (při  $B = 50$  mT) se nachází na energii  $E = \hbar\omega_c \cong 8$  meV, z čehož vložím do (6.8) plyne pro dobu života  $\tau > 80$  fs a je ve shodě s první metodou odhadu. Z výrazu (6.9) zjistíme dolní odhad pro mobilitu  $\mu > 0.2 \times 10^6$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Velmi podobných výsledků bylo dosaženo M. Orlitou a kol. [38], kde pro  $B = 40$  mT bylo stejnými metodami určeno  $\tau > 100$  fs a  $\mu > 0.25 \times 10^6$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Upozorníme, že podle S. V. Morozova a kol. [40] je kvůli velmi nízkému fonon-elektronovému rozptylu v grafenu typická jen minimální závislost pohyblivosti na teplotě, dané především nehomogenitou a mírou poruch v materiálu. Dle jejich závěru lze soudit, že  $\mu > 0.2 \times 10^6$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> je dosažitelná i při pokojové teplotě.

# Závěr

Rešerše, jakožto první část této práce, pokryla vytyčenou oblast, tedy základní a nejpodstatnější vědecké závěry týkající se prudce se rozvíjejícího výzkumu grafitových monovrstev a multivrstev – grafenu – a představuje tak orientační a úvodní text k této problematice. Je však nutno podotknout, že mnohá témata, jako je například otázka minima vodivosti či Kleinův paradox, jsou natolik komplexní, že text je v tomto ohledu pouze popisný, nikoli vysvětlující. Díky odkazům na dané zdroje, vědecké články, ale usnadňuje orientaci a umožňuje pro čtenáře rychlé rozšíření o konkrétnější a podrobnější informace. S vysokou akcelerací výzkumu grafenu souvisí i aktuálnost rešerše – již v době pokročilé přípravy tohoto textu se objevovaly další a další články, které už nebylo snadné do práce zakomponovat. Je pravděpodobné, že za několik málo let bude práce obsahovat jen nepatrný zlomek ze základních znalostí o grafenu.

Experiment provedený v Grenoblu během mého pobytu demonstruje standardní optomagnetické měření na grafenu. Za pomoci limity šířky peaku a nejmenšího magnetického pole, u nějž byl absorpční pás ještě dobře rozlišitelný, byl stanoven dolní odhad pohyblivosti nosičů náboje a jejich střední doby života. Tyto vysoké hodnoty korespondují s měřením M. Orlity a kol. [38] a i jinými pracovišti [40]. Pohyblivost grafenu ( $\mu > 200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) je tedy velice slibná v porovnání s jinými materiály, například křemíkovými vrstvami používanými dnes rozsáhle v polovodičové elektronice ( $\mu_{Si} \sim 1\,400\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  za pokojové teploty).

V naměřených datech bylo identifikováno rozštěpení čtyř přechodů B, C, D a E. Tento jev byl doposud pozorován pouze v práci R. Deacona a kol. [39], jehož hypotézu se nepodařilo naším měřením potvrdit – naopak data vykazují kontradiktivní trend – a v Grenoblu S. Deutschländerem [2]. Idea zdůvodnění nabízená jím a G. Martinezem nemohla být diskutována kvůli nedostatku příslušných experimentálních dat. V tomto směru se proto nabízí navazující experimentální práce při mém dalším pobytu.

# Literatura

- [1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Reviews of Modern Physics **81**, 109 (2009).
- [2] S. Deuschländer, *A Magneto-Spectroscopic Study of Epitaxial Graphene*, Report to a practical semester.
- [3] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Physical Review **71**, 622–634 (1947).
- [4] <http://www.nextnano.de/nextnano3/tutorial.htm>.
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Materials **6**, 183 (2007).
- [6] M. L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, C. Berger and W. A. de Heer, *Landau Level Spectroscopy of Ultrathin Graphite Layers*, Physical Review Letters **97**, 266405 (2006).
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666 (2004).
- [8] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth, *The structure of suspended graphene sheets*, Nature **446**, 60 (2007).
- [9] R. E. Peierls, *Quelques propriétés typiques des corps solides*, Annales de l'Institut Henri Poincaré **5** (1935).
- [10] K. S. Novoselov, D. Jiang, T. Booth, V. V. Khotkevich, S. M. Morozov and A. K. Geim, *Two Dimensional Atomic Crystals*, PNAS **102**, 10451 (2005).

- [11] Y. Pan, N. Jiang, J. T. Sun, D. X. Shi, S. X. Du, F. LIU and H. J. Gao, *Millimeter-Scale, Highly Ordered Single Crystalline Graphene Grown on Ru (0001) Surface*, Unpublished, arXiv **0709.2858** (2007).
- [12] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. Gunko, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurti, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari and J. N. Coleman, *High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite*, *Nature Nanotechnology* **3**, 563 (2008).
- [13] Y. Hernandez, M. Lotya, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg and J. N. Coleman, *Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions*, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 3611–3620 (2009).
- [14] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer, *Ultrathin Epitaxial Graphite 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics*, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 19912–19916 (2004).
- [15] W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski and G. Martinez, *Epitaxial graphene*, *Solid State Communications* **143**, 92 (2007).
- [16] <http://electra.physics.gatech.edu/npeg.html>.
- [17] J. Hass, F. Varchon, J. E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud and E. H. Conrad, *Why Multilayer Graphene on 4H-SiC(0001) Behaves Like a Single Sheet of Graphene*, *Physical Review Letters* **100**, 125504 (2008).
- [18] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer, *Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene*, *Science* **312**, 1191–1196 (2006).
- [19] K. v. Klitzing, G. Dorda and M. Pepper, *New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance*, *Physical Review Letters* **45**, 494–497 (1980).

- [20] D. C. Tsui, H. L. Stormer and A. C. Gossard, *Two-Dimensional Magnetotransport in the Extreme Quantum Limit*, Physical Review Letters **48**, 1559–1562 (May 1982).
- [21] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, *Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene*, Nature **438**, 197 (2005).
- [22] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer and P. Kim, *Experimental Observation of Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene*, Nature **438**, 201 (2005).
- [23] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim and A. K. Geim, *Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene*, Science **315**, 1379 (2007).
- [24] P. Plochocka, C. Faugeras, M. Orlita, M. L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, M. O. Goerbig, J.-N. Fuchs, C. Berger and W. A. de Heer, *High-Energy Limit of Massless Dirac Fermions in Multilayer Graphene using Magneto-Optical Transmission Spectroscopy*, Physical Review Letters **100**, 087401 (2008).
- [25] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim, *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, Physical Review Letters **97**, 187401 (2006).
- [26] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth and A. K. Geim, *Making graphene visible*, Applied Physics Letters **91**, 063124 (2007).
- [27] C. Faugeras, A. Nerriere, M. Potemski, A. Mahmood, E. Dujardin, C. Berger and W. A. de Heer, *Few layer graphene on SiC, pyrolytic graphite and graphene: a Raman scattering study*, Applied Physics Letters **92**, 011914 (2008).
- [28] M. Orlita, C. Faugeras, G. Martinez, D. K. Maude, M. L. Sadowski and M. Potemski, *Dirac Fermions at the H Point of Graphite: Magnetotransmission Studies*, Physical Review Letters **100**, 136403 (2008).

- [29] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim, *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*, *Science* **320**, 1308 (2008).
- [30] N. H. Shon and T. Ando, *Quantum Transport in Two-Dimensional Graphite System*, *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, 2421–2429 (1998).
- [31] Y.-W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, S. Adam, E. H. Hwang, S. D. Sarma, H. L. Stormer and P. Kim, *Measurement of Scattering Rate and Minimum Conductivity in Graphene*, *Physical Review Letters* **99**, 246803 (2007).
- [32] J. H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams and M. Ishigami, *Charged-impurity scattering in graphene*, *Nature Physics* **4**, 377–381 (2008).
- [33] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene*, *Nature Physics* **2**, 620 (2006).
- [34] A. F. Young and P. Kim, *Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions*, *Nature Physics* **5**, 222–226 (2009).
- [35] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, *Science* **321**, 385–388 (2008).
- [36] [http://en.wikipedia.org/wiki/carbon\\_nanotube](http://en.wikipedia.org/wiki/carbon_nanotube).
- [37] <http://www.bruker.com>.
- [38] M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D. K. Maude, A.-L. Barra, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer and M. Potemski, *Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene*, *Physical Review Letters* **101**, 267601 (2008).
- [39] R. S. Deacon, K.-C. Chuang, R. J. Nicholas, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Cyclotron resonance study of the electron and hole velocity in graphene monolayers*, *Physical Review B* **76**, 081406 (2007).

- [40] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak and A. K. Geim, *Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer*, Physical Review Letters **100**, 016602 (2008).

# Seznam obrázků

1.1	Krystalová struktura grafenu . . . . .	9
1.2	Reciproká mřížka grafenu . . . . .	11
1.3	Pásová struktura grafenu . . . . .	13
1.4	Prostorová rekonstrukce pásové struktury . . . . .	14
1.5	Hustota stavů u $K$ bodů . . . . .	15
1.6	Znázornění povolených přechodů mezi hladinami . . . . .	18
2.1	Tenké exfoliované filmy . . . . .	20
2.2	Zavěšená grafenová membrána . . . . .	21
2.3	Příprava roztoku grafenu sonickou metodou . . . . .	22
2.4	Exfoliace v roztocích . . . . .	23
2.5	Termální dekompozice SiC . . . . .	24
2.6	Vodíkové leptání povrchu . . . . .	25
2.7	Difrakční obrazce grafenu při vypékání . . . . .	26
2.8	Pásová struktura monovrstvy a dvojvrstvy . . . . .	27
2.9	Snímek SEM vrstvy během procesu litografie . . . . .	27
3.1	Historické měření Hallova kvantového jevu . . . . .	30
3.2	Zlomkový Hallův kvantový jev . . . . .	31
3.3	Efekty elektrického pole v grafenu . . . . .	32
3.4	SdH oscilace v grafenu I . . . . .	33
3.5	SdH oscilace v grafenu II . . . . .	34
3.6	Chirální kvantový Hallův jev v grafenu . . . . .	35
3.7	Kvantový Hallův jev při pokojové teplotě . . . . .	37
3.8	Příklad spektra relativní transmise . . . . .	39
3.9	Závislost energie přechodu na magnetickém poli . . . . .	40
3.10	Odchyly od lineární disperze ve velkých energiích I . . . . .	41
3.11	Odchyly od lineární disperze ve velkých energiích II . . . . .	42
4.1	Ramanova spektra pro grafit a grafen . . . . .	44



4.2	Schéma dvojitého rezonančního Ramanova posunu . . . . .	46
4.3	Identifikace grafenových vrstev Ramanovou spektroskopií . .	47
4.4	Propustnost světla grafenem . . . . .	48
4.5	Vodivost dopovaného grafenu . . . . .	50
4.6	Nehomogenita grafenu a rozluka experimentu s teorií . . . .	51
4.7	Schéma potenciálového valu při Kleinově paradoxu . . . . .	52
4.8	Kvantové tunelování v pseudorelativistickém případě . . . .	54
4.9	Srovnání relativistického a standardního tunelování . . . . .	55
4.10	Snímky elastického napínání grafenových membrán . . . . .	56
4.11	Mechanické experimenty na grafenu . . . . .	57
5.1	Schéma Fourierovy transformace . . . . .	61
5.2	Schéma spektrometru . . . . .	62
5.3	Schéma sondy . . . . .	64
6.1	Ukázka relativního transmisního spektra . . . . .	66
6.2	Transmisní spektra pro různá magnetická pole . . . . .	68
6.3	Závislost energie přechodu na $\sqrt{B}$ . . . . .	70
6.4	Plocha a šířka peaků . . . . .	73