



Profesor K. S. Novoselov.
Foto: Ulla Montanová

Grafén: materiály v plochem světě

NOBELOVSKÁ PŘEDNÁŠKA

8. PROSINCE 2010 © The Nobel Foundation 2010

Konstantin S. Novoselov

School of Physics and Astronomy, The University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, UK.

„Náš svět nazýváme Plohou zemí...“

Edwin Abbott Abbott, *Plochá země, romance mnoha rozměrů*¹

Velmi podobný světu, jaký Abbott popisuje ve své Ploché zemi, grafén je dvojrozměrný objekt. A jako Ploché svět je „romancí o mnoha rozměrech“, je grafén mnohem víc než jen plochý krystal. Má mnoho neobvyklých vlastností, které jsou často jedinečné či nadřazené vlastnostem jiných materiálů. V této krátké přednášce bych rád vysvětlil příčinu své (a nejen své) fascinace tímto materiálem a pozval čtenáře, aby se se mnou podělil o trochu vzrušení, které jsem při zkoumání grafénu prožíval.

Grafén a jeho neobvyklé vlastnosti

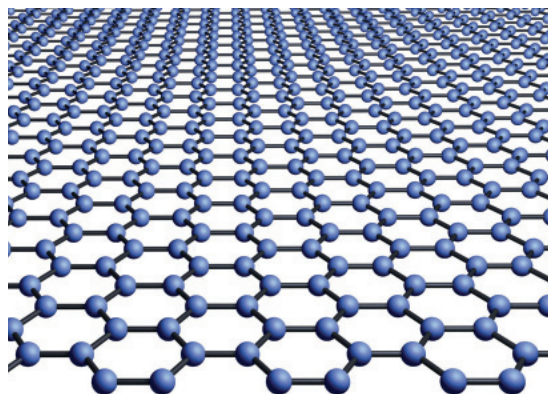
Grafén je dvojrozměrný (2D) atomový krystal, který se skládá z atomů uhlíku uspořádaných do hexagonální mřížky (obr. 1). Ačkoli sporadické pokusy o jeho zkoumání se datují už od roku 1859 [1], aktivní a cílený výzkum tohoto materiálu začal teprve před několika lety, po nalezení jednoduchého a účinného způsobu přípravy poměrně velkých izolovaných grafénových vzorků [2, 3]. Originální „metoda izolepy“ (*Scotch tape*) [2, 3] se ukázala tak jednoduchá a účinná, že tento vědní obor se mimořádně rychle rozvíjel, a dnes stovky laboratorů po celém světě studují různé aspekty fyziky grafénu. Metoda izolepy, známá také pod názvem „metoda mikromechanického štípání“, je nenáročná, nevyžaduje velké investice či složité aparatury, což značně přispělo ke geografickému rozšíření grafénové vědy.

Dalším zdrojem široké popularity grafénu je, že přitahuje vědce z ohromného počtu nejrůznějších zaměření. Je to první příklad 2D atomových krystalů, jejichž vlastnosti se z termodynamického hlediska významně liší od vlastností trojrozměrných (3D) objektů. Je to také nový elektronový systém s bezprecedentními charakteristikami [4]. Lze na něj pohlížet jako na gigantickou molekulu, kterou lze chemicky modifikovat [5, 6] a která je slibná pro různé aplikace [7–8], od elektroniky [7–9] ke kompozitním materiálům [8, 10–11]. Tyto faktory umožňují opravdový výzkum – nejen multioborový, ale i napříč mezi obory. Díky těmto atri-

butům jsme během sedmi let od první izolace grafénu nahromadili tolik výsledků a studovali problém z tolika různých perspektiv, jaké by v jiných vědních oborech byly běžně dosaženy až během několika desetiletí.

Hlavním lákadlem pro pracovníky v oboru však jsou jedinečné vlastnosti grafénu, z nichž každá se zdá být lepší než vlastnosti jeho konkurentů. Tento materiál je první známý 2D atomový krystal [3]; nejtenčí dosud připravený objekt; nejpevnější materiál na světě [12]; jeho nositelé náboje jsou nehmotné Diracovy fermiony [7, 13–14]; je extrémně elektricky [15] a tepelně [16] vodivý; velmi pružný; nepropustný pro molekuly [17] – a výčet dále pokračuje... Pouhý soupis superlativních vlastností grafénu by si vyžádal několik stránek, a to by se musel každý měsíc doplňovat o nové.

Poněvadž není možné v jediné přednášce podat zvrubný přehled všech vlastností grafénu, omezím se



Obr. 1 Krystalová struktura grafénu – uhlíkové atomy uspořádané v hexagonální mřížce (jako včelí plást).

¹ Pozn. překladatele: Edwin Abbot Abbot (1838–1926), anglický učitel a teolog, je znám především svou satirickou novelou či spíše matematickou fikcí *Flatland: A Romance of Many Dimensions* (1884), v níž popisuje dvojrozměrný svět a prozkoumává podstatu pojmu dimenze (podle Wikipedie).



pouze na tři z nich, které podle mého názoru grafén nejlépe vystihují: (i) je to první příklad 2D atomových krystalů, (ii) demonstruje jedinečné elektronové vlastnosti díky nositelům náboje, které se chovají jako nehmotné relativistické částice, a (iii) slibuje řadu aplikací.

I. Dvojměrné krystaly

Stabilita 2D krystalů

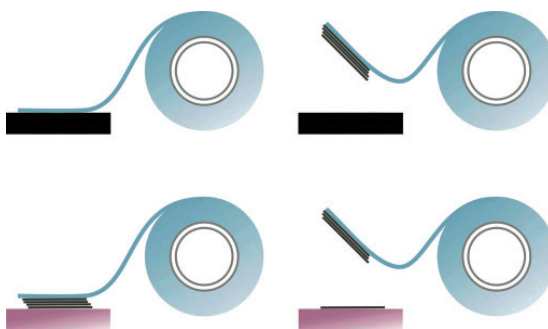
Intuitivně můžeme rozeznat rozdíl mezi dvoj- a trojrozměrnými objekty: omezíme velikost či pohyb objektu pouze na jeho šířku a délku a zapomeňme na jeho výšku (či snižme ji na nulu) a dostaneme „plochou zem“. Důsledky odebrání jedné nebo více dimenzí z našeho 3D světa jsou často tvrdé a dramatické. Uvedu jen několik příkladů: v 2D prostoru neexistují uzly; pravděpodobnost dosažení libovolného bodu náhodnou procházkou v d -rozměrném prostoru je přesně 1 pro $d = 1$ a $d = 2$, kdežto méně než 1 ve vyšších dimenzích [18]; problém bosonů s repulzivním potenciálem v 1D je přesně ekvivalentní problému fermionů, protože částice nemohou proniknout jedna druhou a nemohou být navzájem prohozeny [19, 20] (problém Tonksova-Girardeauova plynu a fermionizace bosonů); a v 1D systémech je také nemožné dosáhnout termodynamické rovnováhy [21].

Mnohé ze zvláštních vlastností, jaké můžeme u 2D systémů očekávat, se objevují díky takzvaným „logaritmickým divergencím“, jejichž nejznámějším příkladem jsou slabé lokalizační kvantové korekce k vodivosti v 2D. V řadě prací byla konkrétně demonstrována teoretická nemožnost (krystalografického či magnetického) uspořádání na dlouhou vzdálenost ve 2D při libovolné konečné teplotě: Peierls [22–23], Landau [21, 24], Mermin [25] a Wagner [26]. Stabilita 2D krystalů (zde musí být teorie zobecněna, tak aby se vzaly v úvahu tzv. ohybové fonony – *flexural phonons* – či výchytky atomů z roviny krystalu) je jednoduchým důsledkem divergencí při malých vlnových vektorech (k -vektorech), provádíme-li integraci přes atomové výchytky v celém 2D k -prostoru.

Je důležité zmínit se, že takové nestability jsou důsledkem tepelných fluktuací, a tedy vymizí při $T = 0$. Přesně řečeno, při jakékoli konečné teplotě také fluktuace divergují pouze pro nekonečně velké 2D krystaly ($k \rightarrow 0$); poněvadž však jsou tyto divergence slabé (logaritmické), mohou krystaly konečné velikosti vykazovat nekonečně malé fluktuace přinejmenším při nízkých teplotách.

Na existenci a syntézu krystalů o nízké dimenzi kladou tyto fluktuace fundamentální omezení. Růst či syntéza obecně vyžaduje vysoké teploty – při nichž mohou být v ploché formě stabilní pouze krystaly velmi omezené velikosti –, a jelikož tuhost v ohybu je u takových krystalů obvykle nízká, krystaly by se obecně zprohýbaly a snadno vytvořily 3D struktury (což by také umožnilo snížit energii nenasycených vazeb na jejich obvodu). Proto největší dosud syntetizovanou plochou molekulou je C_{222} [30], a metodou její přípravy je cyklodehydrogenace molekuly 3D prekurzoru při *nízké (pokojové) teplotě*.

Způsobem, jak je možné problém nestability 2D krystalů obejít, je syntéza 3D struktury a následná extrakce její 2D části při nízkých teplotách (tato strategie je vlastně základem všech metod dosud známých metod syntézy grafénu) [7]. Fluktuace, které by při vysokých teplotách mohly divergovat, se během syntézy utlumí díky interakci s 3D maticí (substrátem), pokud lze extrakci 2D krystalů provést při nízkých teplotách, kde jsou fluktuace potlačeny.

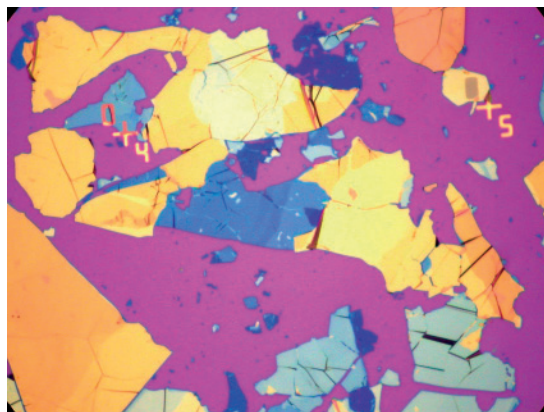


Obr. 2 Výroba grafénu technikou mikromechanického štípání (metoda izolepy). *Horní řada:* K odloupenutí několika vrchních vrstev grafitu z objemového krystalu se použije lepicí páska. *Vlevo dole:* Páska s grafitickými vločkami se pak přitiskne ke zvolenému substrátu. *Vpravo dole:* Některé šupinky na substrátu ulpí i po odstranění pásky.

Stvoření grafénu

Nejjednodušší implementací této metody pro grafitické materiály je použít trojrozměrný krystal grafitu a oddělit jednotlivé krystalové roviny. Grafit je vrstevnatý materiál a lze na něj nahlížet jako na soubor (*stack*) jednotlivých grafénových vrstev. Příprava vysoce kvalitního grafitu sice typicky vyžaduje použití teploty přesahující 3 000 K, oddělení vrstev (exfoliaci) však lze provádět při pokojových teplotách – řádově nižších než teploty růstu. Tuto proceduru vlastně mnohokrát použil každý z nás, když psal tužkou, protože psaní tužkou spočívá na exfoliaci grafitu (byť ne až na monovrstvy, které by byly prostým okem prakticky neviditelné).

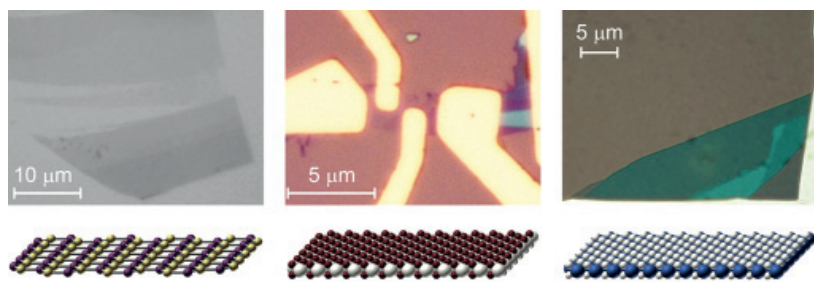
O nalezení metod exfoliace grafitu, poněkud propracovanějších než psaní tužkou, se pokoušelo několik týmů [31–37], kterým se také podařilo tenké grafitické vrstvy připravit. Avšak grafitické vrstvy tlusté pouze 20 monovrstev se obvykle chovají podobně jako objemový grafit, a tak ke skutečnému průlomu došlo, až když se podařilo získat monovrstvy grafénu [2–3], dostatečně velké k tomu, aby bylo možné je studovat konvenčními metodami. Technika použitá v těchto případech je známa jako mikromechanické štípání neboli metoda izolepy (obr. 2). Vrchní vrstva vysoce kvalitního krystalu grafitu se odstraní kouskem lepicí pásky, která – s grafitickými krystalitami – je pak přitlačena k zvolenému substrátu. Jestliže je adheze spodní grafénové vrstvy k substrátu silnější než adheze mezi vrstvami grafénu,



Obr. 3 Tenké grafitické šupinky na povrchu plátku Si/SiO₂ (300 nm SiO₂, purpurová barva). Různé barvy odpovídají šupinkám různé tloušťky, od ~100 nm (světle žlutá) až k několika nanometrům (několik grafénových vrstev – tmavě purpurová). Měřitko je dáno vzdáleností litografických značek (200 μm).

» Na grafit můžeme pohlížet jako na soubor (*stack*) jednotlivých grafénových vrstev. «





Obr. 4 Optické mikrofotografie různých 2D krystalů (horní řada) a jejich krystalová struktura (dolní řada). *Vlevo:* Šupinky nitridu boru na povrchu oxidovaného křemíkového plátku (290 nm SiO₂, použit úzkopásmový žlutý filtr, $\lambda = 590$ nm). Centrální krystal je monovrstva. *Uprostřed:* Součástka připravená z monovrstvy a dvojvrstvy NbSe₂ na oxidovaném plátku Si (290 nm SiO₂). *Vpravo:* Šupinky MoS₂ na povrchu oxidovaného plátku Si (90 nm SiO₂). Kousek v pravém dolním rohu je monovrstva. *Barevné kódování kuliček v obrázcích krystalové struktury:* žlutá = bor, purpurová = dusík, velké bílé kuličky = niob, červená = selen, modrá = molybden, malé bílé kuličky = síra.

Lze grafénovou vrstvu přenést na substrát a vyrobit tak tímto překvapivě jednoduchým postupem vysoce kvalitní grafénové krystality. Tato metoda funguje prakticky s každým povrchem, který má vůči grafénu rozumně vysokou adhezi.

Především v prvních pokusech však byla výtěžnost tohoto procesu extrémně nízká; a bylo třeba skenovat makroskopicky velké plochy, abychom našli grafénový plátek mikronové velikosti (obr. 3). Netřeba zdůraznit, že při použití konvenčních metod, jako mikroskopie atomových sil (AFM – *Atomic Force Microscopy*) nebo rastrovací elektronové mikroskopie (SEM – *Scanning Electron Microscopy*) je takové hledání prakticky nemožné; ve skutečnosti zde může obstát pouze optická mikroskopie, která spoléhá na vysokou citlivost, rychlost a kapacitu zpracování lidského oka a mozku. A tak bylo příjemným překvapením, že monovrstvy grafitu na některých substrátech (např. Si/SiO₂ s vrstvou SiO₂ o tloušťce 300 nm) mohou pro určité vlnové délky dopadajícího světla dávat optický kontrast až 15%. Tomuto jevu se nyní dobře rozumí [38–39], a Si/SiO₂ s tloušťkou oxidové vrstvy 100 nebo 300 nm je již několik let nejpoužívanějším substrátem pro mnoho experimentálních týmů spoléhajících při přípravě grafénu na metodu mikromechanického štípání.

Podobné techniky (růst za vysokých teplot jako část 3D systému s následnou extrakcí 2D části za nízkých teplot) byly použity i v jiných metodách přípravy grafénu. Pravděpodobně nejpodobnější mikromechanické exfoliace je chemická exfoliace, jejíž počátky můžeme vysledovat v původní práci profesora Brodieho [1], který působil na grafit kyselinami a dospěl ke „Grafonu“ (což, jak dnes víme, je oxid grafitu). Oxid grafitu si lze představit jako grafit interkalovaný kyslíkem a hydroxylovými skupinami, což z něj dělá hydrofilní materiál, který se ve vodě snadno disperguje. Touto technikou lze připravit extrémně tenké šupinky, někdy dokonce monovrstvy materiálu [40–44], které lze následně redukovat a získat tak grafén horší kvality [5, 10, 45–47].

Lze si však představit i jednodušší způsob chemické exfoliace. Ačkoli je grafén hydrofobní, lze jej dispergovat v jiných, převážně organických rozpouštědlech [48, 49]. Několikanásobně opakovanou exfoliací a následným čištěním (v odstředivce) lze získat suspenzi obsahující více než 50% grafénu.

Existují také dobře známé recepty, jak připravit grafén metodami fyziky povrchů. Katalytické krakování uhlovodíků nebo precipitace rozpuštěného karbonu na kovovém povrchu jsou dlouho známé metody

přípravy vysoce kvalitních grafénových vrstev [50–57]. Podobným procesem je grafitizace nadbytečných atomů uhlíku po sublimaci křemíku z povrchu karbidu křemíku [58–59]. Je třeba se zmínit, že v těchto případech musí být grafén součástí 3D struktury, protože přítomný substrát napomáhá utlumení divergujících fluktuací při vysokých teplotách.

Jiné 2D krystalý

Dosud jsme hovořili převážně o grafénu, ale rodina 2D materiálů se ovšem neomezuje pouze na uhlíkové krystalý, i když při pokusech o syntézu jiných 2D materiálů musíme čelit podobným problémům. K přípravě jiných 2D krystalů nás okamžitě napadnou přinejmenším dvě možné metody.

Jednou z možností je použít na jiné chemické sloučeniny stejné recepty, jaké se osvědčily u grafénu.

Mikromechanickou nebo chemickou exfoliací lze úspěšně aplikovat na ostatní vrstevnaté materiály (obr. 4), jako např. Bi₂Sr₂CaCu₂O_x [3] nebo NbSe₂ [3], BN [3], MoS₂ [3, 60], Bi₂Te₃ [61] a jiné dichalkogenidy. Pro přípravu monovrstev nitridu boru byl také použit epitaxní růst [62–63]. Podobně jako u grafénu, je krystalografická kvalita vzorků získaných monovrstev velmi vysoká. Mnohé z 2D materiálů jsou vodivé a dokonce vykazují elektrický polní jev (změna elektrického odporu s napětím na hradle). Vlastnosti takto připravených 2D materiálů se mohou velmi lišit od vlastností jejich 3D prekurzorů. Například překryv mezi valenčními a vodivostními pásy v grafénu je přesně nulový, zatímco u grafitu je konečný [2] a monovrstva sulfidu molybdeničitého je polovodič s přímým zakázaným pásem, zatímco objemový materiál má zakázaný pás nepřímý [60].

Druhou možností je začít s existujícím 2D krystalem a jeho chemickou modifikací získat nový materiál. Grafén si můžeme například představit jako obrovskou molekulu. Všechny atomy této molekuly jsou v podstatě přístupné pro chemickou reakci (na rozdíl od 3D případu, kde se atomy uvnitř krystalu takových reakcí účastnit nemohou).

Díky všestrannosti uhlíkových atomů je grafén pro takové modifikace zvláště dobrým kandidátem. V závislosti na okolí se elektronová konfigurace uhlíkového atomu (který má ve vnější slupce čtyři elektrony) může dramaticky změnit a umožnit tak atomu vázat se se dvěma, třemi nebo čtyřmi jinými atomy. Vazba mezi atomy uhlíku je mimořádně silná (nejpevnější materiály na světě jsou všechny založeny na uhlíku), kdežto vazbu uhlíku k jiným atomům, byť stabilní, lze měnit chemickými reakcemi. Uveďme příklad takové všestrannosti – dva vázané atomy uhlíku: každý z nich může přijmout jeden, dva nebo tři atomy vodíku, čímž vznikne etin (acetylén), eten (etylén) nebo etan. Přidáním či ubráním vodíku je možné jakýkoli z nich převést na jiný, a tak měnit elektronovou konfiguraci uhlíkových atomů mezi tzv. hybridizacemi sp, sp² a sp³.

Uhlíkové atomy v grafénu mají hybridizaci sp², což znamená, že pouze tři elektrony tvoří silné σ -vazby, zatímco čtvrtý je k dispozici pro tzv. π -vazby. A tak je grafén polokovem s nulovým překryvem pásů a je velmi dobrým elektrickým vodičem (na rozdíl od diamantu, kde má každý atom hybridizaci sp³ a tedy čtyři sousedy; v tomto případě se σ -vazeb účastní všechny čtyři elektrony valenční slupky, a tak vznikne ve struktuře elektronových pásů široká mezera – zakázaný



pás –, díky níž je diamant izolátorem). Mnohostrannost uhlíkových atomů nám pak poskytuje představu o tom, jak vytvořit nové 2D krystaly: k uhlíkovým atomům můžeme něco přidat a vytvořit tak nový materiál s jiným chemickým složením a s novými, vzrušujícími vlastnostmi.

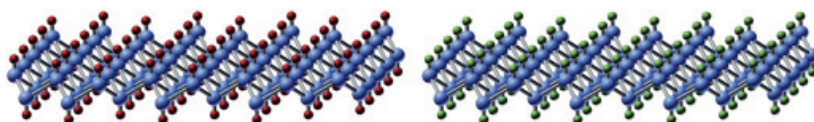
Ke grafénu lze přidat celou řadu chemických látek. Zatím byly předpovězeny a syntetizovány pouze dvě krystalograficky uspořádané chemické modifikace grafénu: grafan (kdy ke každému uhlíkovému atomu je připojen jeden atom vodíku) [64–65] a fluorografén (obr. 5) [66–69]. Oba deriváty jsou izolátory (mají široký zakázaný pás) vysoké krystalografické kvality a velmi stále při obvyklých teplotách (ačkoli je třeba říci, že fluorografén obecně vykazuje robustnější vlastnosti, pravděpodobně díky silnější vazbě C-F než C-H). Grafan a fluorografén otvírají bránu dalším modifikacím grafénu a přípravě nových dvojrozměrných atomových krystalů s předem stanovenými vlastnostmi. Bylo by zajímavé poznat další deriváty, které by pravděpodobně mohly vyplnit mezeru v elektrické vodivosti mezi grafénem a grafanem (jež je dána šířkou zakázaného pásu).

Je zřejmé, že význam grafénu nespočívá jen v jeho jedinečných vlastnostech, ale také v tom, že probudil zájem o mnoho nových 2D materiálů a ukázal cestu k jejich izolaci a syntéze. Můžeme nyní hovořit o celé nové třídě materiálů, 2D atomových krystalů, a máme již příklady jejich rozmanitých vlastností (od izolátorů s širokým zakázaným pásem k těm nejlepším vodičům, od extrémně pevných materiálů k měkkým a křehkým, a od chemicky aktivních k velmi inertním). Navíc, mnoho vlastností těchto 2D materiálů se velmi liší od vlastností jejich 3D protějšků. Uvědomíme-li si, že i po sedmi letech intenzivního výzkumu nám grafén pravidelně připravuje nová překvapení, zdá se rozumné předpokládat, že v celém oboru 2D atomových krystalů budeme zahlceni množstvím mimořádně zajímavých výsledků.

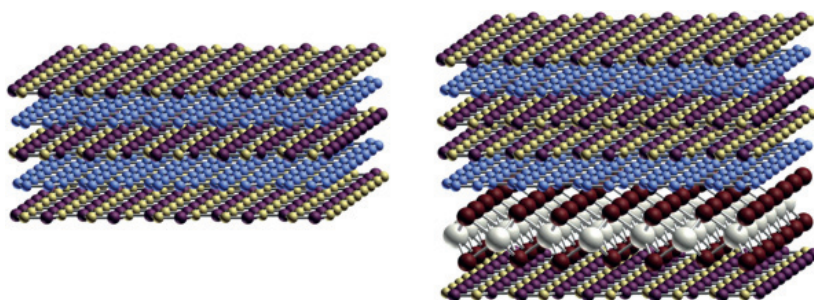
Zpět do normálního prostoru: heterostrukтуры na bázi 2D materiálů

Jak jsem se zmínil výše, svými vlastnostmi se 2D krystaly mohou velmi lišit od svých 3D protějšků. Dokonce již dvojvrstvý grafén [70–71] (dvě rovnoběžné vrstvy grafénu ve zvláštním, tzv. Bernalově či A-B uspořádání) se od grafénu pozoruhodně liší. Zatímco grafén je polokov s nulovým překryvem pásů a lineárními disperzními křivkami, dvojvrstvý grafén má parabolické pásy a v jeho energetickém spektru ve může otevřít mezeru (*gap*), jestliže je symetrie mezi vrstvami porušena (kupříkladu přiložením elektrického pole na vrstvy) [72–75]. Vlastnosti vícevrstvných materiálů však závisí nejen na počtu vrstev [2, 76], ale také na způsobu jejich uspořádání (*stacking order*). Například u grafitu můžeme uvažovat uspořádání Bernalovo, rhomboedrické, hexagonální a turbostratické, a v dvojvrstvě pak vede malé vzájemné pootočení mezi jednotlivými vrstvami ke vzniku van Hoveových singularit při nízkých energiích [77–80].

Protože nad 2D krystaly máme plnou kontrolu, můžeme také klást jednotlivé vrstvy na sebe podle svých požadavků. Na tomto místě nehovoříme pouze o skládání vrstev téhož materiálu: můžeme dokonce kombinovat několik různých 2D krystalů. Nevodivé, vodivé, případně supravodivé a magnetické vrstvy tak lze podle přání kombinovat v jeden vrstevnatý materiál,



Obr. 5 Chemicky modifikovaný grafén. Ke grafénovému skeletu můžeme přidat různé atomy (jako např. vodík nebo fluor). Uhlíkové atomy jsou znázorněny modrými kuličkami.



Obr. 6 Heterostrukтуры založené na 2D materiálech. Modré kuličky = atomy uhlíku, žluté = bor, purpurové = dusík, bílé = niob, červené = selen.

přičemž vlastnosti takových heterostruktur závisí na uspořádání vrstev a jsou snadno laditelné.

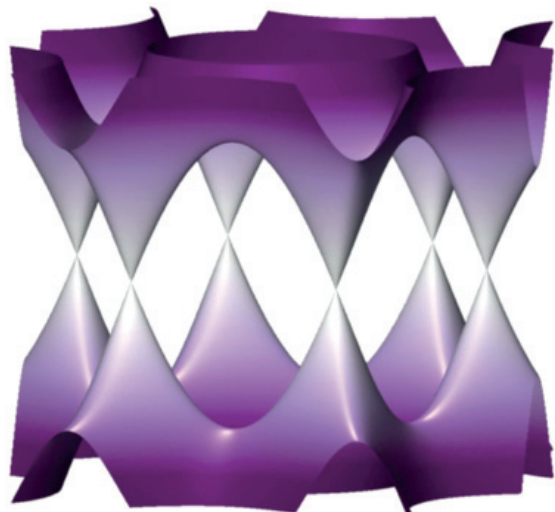
Otevírá se tedy před námi nový svět „materiálů na přání“. Protože máme velký výběr původních 2D krystalů, mohou vlastnosti takových heterostruktur pokrýt obrovský prostor parametrů, přičemž lze kombinovat charakteristiky, o nichž bychom se dosud neodvážili uvažovat, že by mohly současně existovat v jednom materiálu.

První členy této obrovské rodiny jsou už na světě. Kombinací (alternujících) monovrstev nevodivého nitridu boru a grafénu dostaneme slabě vázané grafénové vrstvy, jejichž vazba bude záviset na počtu vrstev BN mezi rovinami grafénu (obr. 6). Síla interakce mezi grafénovými rovinami se pohybuje od tunelování (pro monovrstvy či dvojvrstvy BN interkalované nimi) k čisté coulombovské interakci (pro tlustší mezivrstvy BN).

II. Chirální kvazičástice a elektronové vlastnosti grafénu

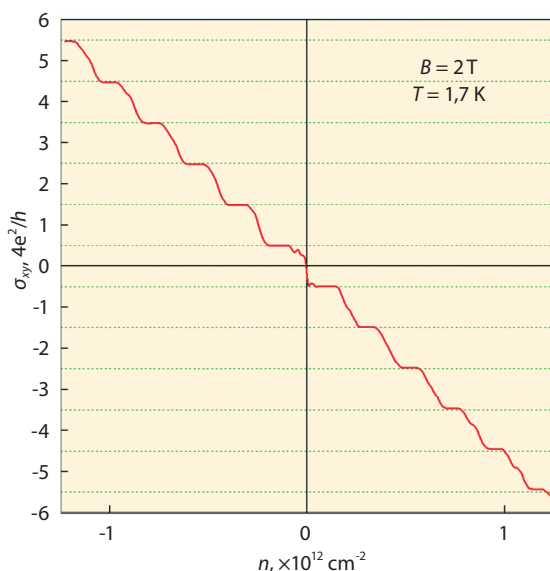
Lineární disperzní relace a chiralita

Co opravdu dělá grafén zvláštním, jsou jeho elektronové vlastnosti. Grafén je polokov s nulovým překryvem, jehož valenční a vodivostní pásy se dotýkají ve dvou bodech (K a K') Brillouinovy zóny [81–83] (obr. 7). To je důsledkem hexagonální symetrie krystalové mřížky grafénu (která není jednou z Bravaisových mřížek):



Obr. 7 Nízkoenergetická část elektronové pásové struktury grafénu.





Obr. 8 Hallova vodivost jako funkce koncentrace nositelů.

má dva atomy v elementární buňce a lze ji považovat za průnik dvou trojúhelníkových mřížek. Orbitály p_z uhlíkových atomů hybridizují a vytvářejí pásy π a π^* , jejichž křížení v bodech K a K' zaručuje spektrum bez zakázaného pásu, s lineární disperzní relací. A tak neexistence gapu mezi valenčním a vodivostním pásem v grafénu je velice robustním jevem a je důsledkem symetrie mezi podmřížkami [83] (v nitridu boru, kde je tato symetrie narušena, protože jednu podmřížku tvoří bor a druhou dusík, se v elektronovém spektru otevře široký zakázaný pás [84]).

Lineární disperzní relace již samy o sobě dělají grafén zvláštním, je zde však ještě něco navíc. Stavby valenčního a vodivostního pásu jsou v zásadě popsány týmiž spinorovými vlnovými funkcemi, takže elektrony a díry jsou spojeny nábojovou konjugací. Z tohoto spojení vyplývá, že kvazičástice v grafénu splňují chirální symetrii podobnou té, jaká existuje mezi částicemi a antičásticemi v kvantové elektrodynamice (QED). Tato analogie mezi relativistickými částicemi a kvazičásticemi v grafénu je mimořádně užitečná a často vede k zajímavým interpretacím mnoha experimentálně pozorovaných jevů [85].

Kleinův paradox

Snad nepřekvapivějším důsledkem chirální symetrie kvazičástic je předpověď [86] a pozorování [87–88] Kleinova paradoxu v grafénu. (Přirozeným jevištěm pro jeho zkoumání je p-n přechod [89].) Paradox se týká [90–91] zvýšení pravděpodobnosti tunelování relativistické částice, která se blíží jednotce, jestliže výška potenciální bariéry přesahuje $2m_0c^2$ (kde m_0 je klidová hmotnost částice a c je rychlost světla) a je přesně rovna jedné pro nehmotné částice. Lze jej chápat jako důsledek potlačeného zpětného rozptylu (nehmotné relativistické částice, jako např. fotony, se vždy pohybují konstantní rychlostí – rychlostí světla –, kdežto zpětný rozptyl vyžaduje, aby rychlost v bodě obratu klesla k nule) nebo, podle Schwingerova [92] mechanismu, jako produkci a anihilaci párů částic a antičástic v oblastech vysokého elektrického pole.

Kleinův paradox pro chirální kvazičástice v grafénu vede na potenciální bariéry k dokonalé konverzi elektronů na díry a k jednotkové pravděpodobnosti tunelování takovou bariérou, přinejmenším pro kolmý

dopad [86, 89, 93–94]. To zaručuje, že nedojde k lokalizaci [95–96] a že minimální vodivost je konečná [7], dokonce i v poměrně neuspořádaném grafénu, který se – v limitě nulové nominální koncentrace nositelů – rozpadne na ostrůvky elektronů a děr [97]. Absence zpětného rozptylu, která vede ke Kleinovu paradoxu, také zajišťuje, že kvantové (interferenční) korekce k vodivosti jsou kladné (přinejmenším tehdy, zanedbáme-li rozptyl mezi jednotlivými údolími v elektronové struktuře (*intervalley scattering*) a vliv trigonálního zkřivení (*trigonal warping*) [4, 98], což má za následek slabou lokalizaci, která byla také opravdu experimentálně pozorována [99–100].

Poločíselný kvantový Hallův jev

Symetrie nábojové konjugace mezi elektrony a děrami zaručuje také, že vždy musí existovat hladina energie přesně u $E = 0$. V magnetickém poli vede tato symetrie k posloupnosti Landauových hladin $E_n = \sqrt{2e\hbar v^2 B(n + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2})}$ (kde e je náboj elektronu, \hbar je Planckova konstanta, B je magnetické pole, v je Fermiho rychlost a $n = 0, 1, 2, \dots$), která se dost liší od posloupnosti hladin pro normální hmotné částice. Člen $\pm \frac{1}{2}$ souvisí s chiralitou kvazičástic a zaručuje existenci dvou hladin energie (jedné elektronové a jedné děrové) s přesně nulovou hodnotou, z nichž každá má dvakrát nižší degeneraci než všechny ostatní Landauovy hladiny [101–107].

V experimentu se takový „žebříček“ Landauových hladin projeví pozorováním poločíselného Hallova jevu [13–14] (obr. 8). Dvakrát nižší degenerace nulové Landauovy hladiny se projeví v Hallově vodivosti jako plata o hodnotách $\pm \frac{1}{2}(4e^2/h)$ při plnicích faktorech ± 2 . Kromě toho, v důsledku lineárních disperzních relací a poměrně vysoké hodnotě Fermiho rychlosti ($v \approx 10^6$ m/s), je rozdíl mezi nulovou a první Landauovou hladinou neobvykle vysoký (vyšší než energie odpovídající pokojové teplotě i při poměrně skromném magnetickém poli 1 T). Ve spojení s malým rozšířením nulové Landauovy hladiny [108] je proto možné pozorovat kvantový Hallův jev již při pokojových teplotách [109]. To je ovšem poněkud vzrušující zpráva pro ty, kdo se zabývají metrologií, protože by měla umožnit mnohem jednodušší realizaci kvantového standardu odporu (odpadá potřeba nízkých teplot), což také nedávno podpořilo několik experimentů [110–111].

Efekt mechanické deformace

Je důležité mít na paměti, že grafén není jen nějakým dalším 2D elektronovým systémem, podobným elektronům na povrchu křemíkového MOSFETu nebo v 2D kvantových jámách v heterostrukturách GaAs/AlGaAs. Grafén je pravým 2D atomovým krystalem a současně má elektronové vlastnosti jako v 2D. Jako nejtenčí možná tkanina může být grafén snadno mechanicky deformován: roztažen [12, 17, 112–116], stlačen [117], přeložen [80, 118], zvlněn [119], dokonce roztrhán na kusy [120]. Netřeba připomínat, že každá z těchto mechanických manipulací má za následek výrazné změny elektronové struktury [121–123].

Kromě toho lze ukázat, že deformace je ekvivalentní lokálnímu magnetickému poli (opačných směrů pro kvazičástice v údolích K a K', tak aby se zachovala symetrie vůči inverzi času) – což je jev používaný k vysvětlení potlačení slabé lokalizace [99, 124] a do datečného rozšíření všech Landauových hladin kromě nulových [108]. V zásadě si můžeme představit, že



bychom v grafénu mohli vyvolat rozložení deformací o takové zvláštní geometrii, že by se jeho elektronová struktura modifikovala, jako kdyby na určitou oblast vzorku působilo konstantní magnetické pole [125–126]. Protože grafén je mechanicky pevný a velice pružný [12], mohou být deformace (a také jimi generovaná pseudomagnetická pole) extrémně velké, což by mělo za následek otevření výrazných zakázaných pásů v elektronovém spektru [127]. To nám dovoluje hovořit o zcela novém a dosud neprozkoumaném směru v elektronice: o inženýrství deformace elektronové struktury [123] a o tzv. „valleytronice“ [128–130].

Optika grafénu

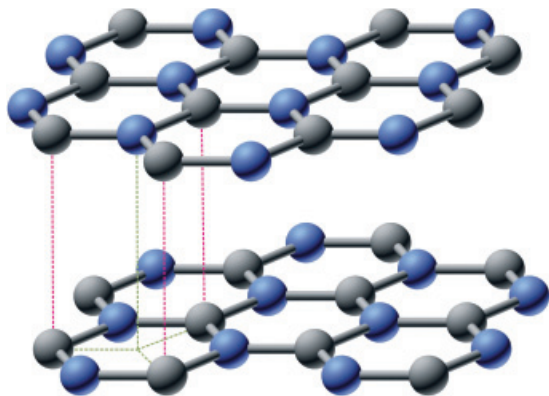
Můžeme na optických vlastnostech grafénu očekávat něco zajímavého? Poněkud kontraintuitivně, ačkoli má tloušťku pouze jediného atomu, grafén absorbuje poměrně velkou část světelné energie. V infračervené limitě je absorpční koeficient grafénu přesně $\pi a \approx 2,3\%$ (kde $a = e^2/\hbar c$ je konstanta jemné struktury) a korekce k této hodnotě nejsou ve viditelném spektru větší než 3% [131–134]. Tak nečekaně velký absorpční koeficient umožňuje vidět grafén bez použití mikroskopu; proto můžeme (doslova) pozorovat pouhým okem nejdůležitější fyzikální konstantu tohoto vesmíru. Při vyšších frekvencích je absorpční koeficient ještě větší, a díky přítomnosti van Hoveových singularit u krajů Brillouinovy zóny dosahuje hodnoty 10% [135–136].

Změnou koncentrace nositelů můžeme posunout polohu Fermiho meze a změnit optickou absorpci grafénu díky Pauliho blokování [133]. Protože hustota stavů v grafénu je poměrně nízká (přínejmenším v okolí Diracova bodu), lze pouhým elektrostatickým hradlem posunout Fermiho mez až o několik set meV [137], takže k Pauliho blokování dochází ve viditelném spektrálním oboru. Při aplikaci tak silného efektu hradla na několik desítek grafénových vrstev v sérii by bylo možné do značné míry ovládat propustnost světla, což by mohlo být slibné pro nové fotonické součástky.

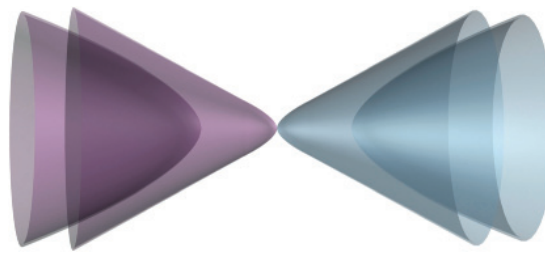
Dvojvrstvý grafén

Ačkoli vše, co je potřeba z přípravy dvojvrstvého grafénu, je přidání další grafénové vrstvy, nejsou vlastnosti dvojvrstvy prostě pouhým „dvojnásobkem“ vlastností jednovrstvého krystalu; jde totiž o jeden z těch případů, kdy „jedna a jedna je více než dvě“. Dvojvrstvý grafén je pozoruhodně jiný – v některých vlastnostech dokonce bohatší než jeho jednovrstvý bratránek – a právem si plně zaslouží být považován za jiný materiál.

Dvě grafénové vrstvy nerady leží na sobě v přesném zákrytu, tak aby každý atom měl odpovídajícího part-



Obr. 9 Krystalová struktura dvojvrstvého grafénu.



Obr. 10 Pásová struktura dvojvrstvého grafénu v okolí bodu K.

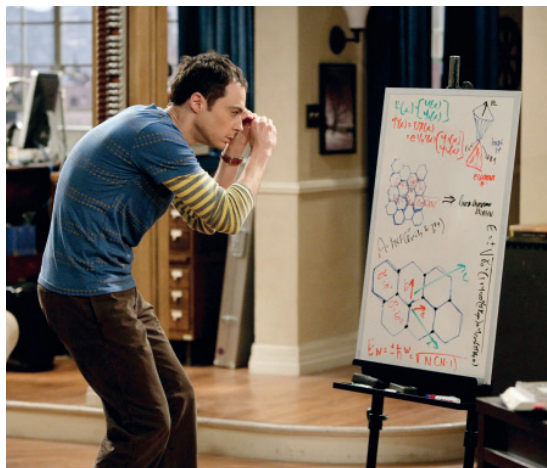
nera v sousední vrstvě (na rozdíl od nitridu boru, který se přesně tak chová). Místo toho se dvojvrstvý grafén nejčastěji vyskytuje [78] v takzvaném A-B či Bernalově uspořádání (*stacking*) [138] (pojmenovaném po slavném britském vědci Johnu Desmondu Bernalovi, jednom ze zakladatelů rentgenové krystalografie, který v roce 1924 určil strukturu grafitu). V takovém uspořádání má jen polovina uhlíkových atomů svého souseda v druhé vrstvě a zbylá polovina nikoli (a je tedy v přesném zákrytu se středem šestiúhelníku) (obr. 9). Kvantově mechanický přeskový integrál mezi interagujícími atomy (obecně označovaný γ_i) je řádově 300 meV, díky čemuž vznikne pár elektronových subpásů o vysoké energii [70–71, 139]. Jejich posuv od nulové energie (polohy Fermiho hladiny v nedopovaném dvojvrstvěm grafénu) činí přesně γ_1 , takže tyto pásy nepřispívají k elektronovému transportu, pokud není dosaženo velmi silné hladiny dopování – i když lze tyto subpásy snadno pozorovat v optických experimentech [140–141] (obr. 10).

Neinteragující atomy jsou odpovědné za vznik nízkoležících energetických pásů, které se sice také protínají při nulové energii (jako v grafénu), jsou však parabolické, viz obr. 10. Symetrie mezi oběma vrstvami je analogická symetrii podmřížek v grafénové monovrstvě a zaručuje chirální symetrii mezi elektrony a děrami. Tak dostáváme nový typ kvazičástice v grafénu – hmotné chirální fermiony – které již nemají žádnou analogii v QED [70–71]. Podobně jako v grafénu se chiralita projeví neobvyklým kvantovým Hallovým jevem. Sekvence Landauových hladin v magnetickém poli je nyní $E_N = \pm \hbar \omega_c \sqrt{N(N-1)}$, kde $\omega_c = eB/m^*$ je cyklotronová frekvence a $m^* = \gamma_1/2v^2$ je cyklotronová hmotnost. Je snadné ukázat, že na nulové energii leží dvě Landauovy hladiny ($N=0$ a $N=1$), což opět zajišťuje zvláštní posloupnost Hallových plat a kovové chování v limitě nulového plnicího faktoru (alespoň tehdy, zanedbáme-li mnohačásticové jevy) [70–71].

Jak již bylo řečeno, je chirální symetrie v jedno- a dvojvrstvěm grafénu zajištěna symetrií mezi podmřížkami. V případě grafénu je poměrně obtížné tuto symetrii narušit – museli bychom pečlivě aplikovat nějaký potenciál na atomy náležející pouze do jedné z podmřížek, kdežto na atomy z druhé podmřížky by působil jiný potenciál – avšak v případě dvojvrstvého grafénu to právě možné je. Aplikujeme-li hradlové napětí nebo chemické legování pouze z jedné strany, můžeme již považovat vrstvy a tedy i podvrstvy za různé (narušíme totiž inverzní symetrii). To má za následek narušení chirální symetrie a vznik zakázaného pásu v elektronovém spektru. Obě strategie byly implementovány v experimentech a byl pozorován dost překvapivý výsledek: otevřel se zakázaný pás o šířce až 0,5 eV [72–74, 140–143]. A tak je dvojvrstvý grafén vzácným příkladem materiálu, ve kterém lze přímo ovládat šířku zakázaného pásu elektrickým polem přiloženým napříč vrstev, a to přímo úměrně intenzitě pole.

» Můžeme od optických vlastností grafénu čekat něco zajímavého? «





Obr. 11 Dr. Sheldon Cooper (Jim Parsons) „... Bud' izolujeme členy jeho vzorce a jednotlivě je prozkoumáme, nebo se poohlédneme po aligátorovi, který spolkl jeho ruku poté, co ji Peter Pan odřízl.“ Ze seriálu *The Big Bang Theory*, serie 3, epizoda 14: *The Einstein Approximation*. Foto: Sonja Flemingová/CBS ©2010 CBS Broadcasting Inc.

Se zvyšováním kvality vzorků dvojevrstvého grafénu [144–146] v nich budeme nacházet další a další zajímavé vlastnosti. Mezi očekávanými vlastnostmi jsou topologické přechody při nízkých elektronových energiích [146], excitonové efekty [147] a topologické jednorozměrné stavy [130].

III. Aplikace grafénu

Fanoušci amerického televizního seriálu „Teorie velkého třesku“ (*The Big Bang Theory*, 2007; autor scénáře Chuck Lorre) si mohou vzpomenout na epizodu „Einsteinova aproximace“, v níž se strunový teoretik Sheldon Cooper pokouší rozluštit problém grafénu: Proč se kvazičástice v grafénu chovají jako nehmotné Diracovy fermiony (obr. 11)? Celé obsazení je jako obvykle vynikající; zejména nadchne groteskně brilantní popis náročného, ale radostného procesu hledání řešení fyzikálního problému v podání herce Jima Parsonse. Z fyzikálního hlediska je to pravděpodobně nejzdařilejší epizoda (díky Chuckovi Lorremu, ostatním autorům a vědeckému poradci Davidu Saltzbergovi), protože celá zápleтка je – zcela neobvykle – založena na vědeckém problému, spíše než aby posloužila jako pojítka jednotlivých částí. (Jediným dalším příkladem, na který si vzpomínám, je epizoda s článkem o superpevných látkách.) Rád bych věřil, že příčinou je jednoduchá a lákavá fyzika grafénu, kterou představují sofistikovaný Sheldon, krásná Penny, exotický Raj, praktický Leonard a vlezlý Howard. Když se tato epizoda natáčela, napsal profesor Saltzberg do svého blogu: „... grafén zaujal představivost fyziků svými potenciálními aplikacemi.“ A vskutku, aplikace grafénu jsou již na světě.

Smyslem tohoto odstavce není dělat reklamu seriálu *Teorie velkého třesku*, ale ukázat, jaký druh aplikací od grafénu očekáváme. Skutečnost, že první praktická použití grafénu nebyla v oboru tranzistorů nebo fotoniky, jak by se očekávalo, ale v zábavním průmyslu, naznačuje jeho velký potenciál a všestrannost. V grafénu opravdu máme jedinečnou kombinaci vlastností, které nenalzáme nikde jinde pohromadě: vodivost a průhlednost, mechanickou pevnost a pružnost. Grafén může úspěšně nahradit mnoho materiálů v celé řadě stávajících aplikací, ale já bych také rád viděl obrácenou

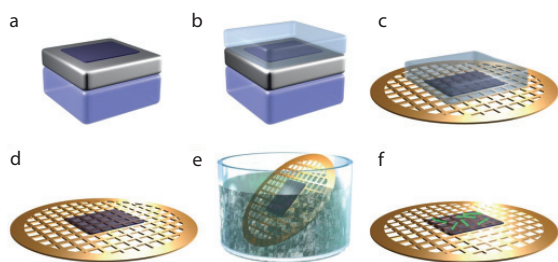
posloupnost: jak tato jedinečná kombinace vlastností inspirovuje zcela nové aplikace.

Grafénové substráty

Chtěl bych začít zmínkou o poměrně jednoduchých grafénových součástkách pro zcela nepatrný trh: grafénové podložky ke studiu biologických a jiných vzorků v transmisní elektronové mikroskopii (TEM) [148–150]. Je to lákavé z toho prostého důvodu, že grafénové membrány jsou již na trhu k dispozici; nabízí je několik firem jak v Evropě, tak i ve Spojených státech.

Grafén je nejtěsnější, nejvodivější, nejpevnější a krystalograficky neuspořádanější materiál a bylo velmi prospěšné používat jej jako podložky pro pozorování nanometrických objektů v TEM. Jeho mechanická pevnost umožňuje snadnou přípravu vzorků a jeho práh radiačního poškození je dostatečně vysoký (řádu ~80 keV). Vysoká vodivost eliminuje problém nabíjební podložky. Protože má jen atomární tloušťku (a také jej tvoří velmi lehký prvek), grafén zaručuje nejvyšší možný kontrast (vyššího kontrastu lze dosáhnout jen volným zavěšením objektu). A nakonec, protože je krystalograficky vysoce uspořádaný, vede grafén jen k malému počtu difrakčních stop. Ty, které se objeví, lze snadno odfiltrovat, takže snímek nebude přítomností podložky vůbec narušen. Ačkoli je grafén sám o sobě zcela kompatibilní s biomolekulami, lze jej také funkcionalizovat, tak aby se dosáhlo určitého povrchového potenciálu (např. změnit jej z hydrofobního na hydrofilní). Chemická modifikace grafénu je sice již dobře rozvinuta, ale dosud existuje v tomto oboru mnoho dalších příležitostí [5–6].

Původně se samonosné grafitové membrány připravovaly z exfoliovaného grafénu [151–152] a jejich výroba vyžadovala několik litografických kroků. S dostupností grafénu připraveného depozicí z chemických par (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) [153–154] se technika dramaticky zjednodušila a umožnila tak výrobu membrán v průmyslovém měřítku. Grafén, pěstovaný epitaxně na kovovém povrchu (buď precipitací rozpuštěného uhlíku při ochlazování, nebo přímým katalytickým krakováním uhlovodíků na horkém kovovém povrchu a následnou grafitizací), se pokryje vrstvou plastu. Kovová podložka je pak odstraněna leptáním a plastový film (s vrstvou grafénu) lze přenést prakticky na libovolný povrch. Může být kupříkladu umístěn na kovovou mřížku s otvory o typické velikosti několika mikronů, na níž – po odstranění vrstvy plastu – vznikne samonosná grafitová membrána (obr. 12). Celý



Obr. 12 Výroba grafénových membrán jako podložek pro TEM. Grafén vypěstovaný na kovu (a) je pokryt vrstvou plastu (b). Kovová vrstva je odleptána a grafén na plastu je přesunut na standardní TEM mřížku (c). Po odstranění vrstvy plastu (d) může být grafénová membrána ponořena do roztoku biomolekul (e), které se adsorbují na povrchu grafénu (f) a mohou být zkoumány pomocí TEM.



postup je velmi dobře reprodukovatelný a lze takto připravit grafénové membrány o velké celkové ploše.

Transparentní vodivé povlaky

Jinou oblastí, která by měla z dostupnosti grafénu připraveného metodou CVD velký prospěch, jsou průhledné vodivé povlaky. Grafén je neobvykle opticky aktivní [131–133, 135] a jeho monovrstva absorbuje poměrně velkou část (2,3 %) dopadajícího světla, avšak tato hodnota je pořád výrazně menší než typický absorpční koeficient, jakého lze dosáhnout s použitím tradičnějších průhledných vodivých povlakových materiálů [155]. Ve spojení s nízkou elektrickou rezistivitou, vysokou chemickou stabilitou a mechanickou pevností, dělá tento absorpční koeficient z grafénu lákavý materiál pro optoelektronické součástky.

Průhledné vodiče jsou podstatnou částí řady optických součástek – od solárních článků ke kapalným krystalům a dotykovým displejům. K těmto účelům se tradičně používají oxidy kovů nebo tenké kovové vrstvy [155], stávající technologie jsou však často komplikované (tenké kovové vrstvy například vyžadují anti-reflexní povlak) a drahé (zhusta se používá ušlechtilých nebo vzácných kovů). Proto se stále hledají nové typy vodivých tenkých vrstev. Kromě toho řada široce používaných kovových oxidů vykazuje nerovnoměrnou absorpci ve viditelném spektru a také se vyznačuje malou chemickou stabilitou; kupříkladu je známo, že hojně používaný oxid india legovaný cínem (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) injikuje do aktivního prostředí ionty kyslíku a india.

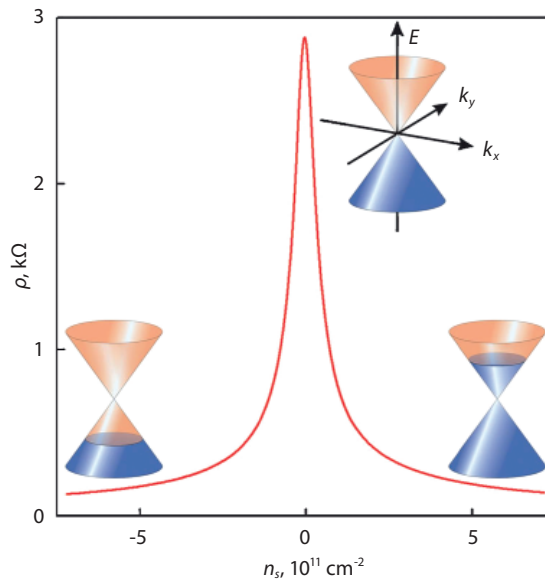
Grafén žádnou z těchto nevýhod nemá. Navíc jak se také nedávno ukázalo, lze velké plochy grafénu připravit metodou CVD [115, 153–154] a přenést prakticky na libovolný povrch. První prototypy součástek (solární články a displeje z kapalných krystalů), které využívají grafénu jako průhledného vodivého povlaku, byly již vyrobeny [48, 156].

Grafénové tranzistory

Již první grafénové tranzistory založené na polním jevu (FET) předvedly pozoruhodnou kvalitu; i když se při jejich přípravě používalo poněkud primitivních metod v nedokonalě kontrolovaném prostředí, vykázaly tyto tranzistory rozumně vysokou pohyblivost kvazičástic (až $20\,000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) [2–3] (obr. 13). Ačkoli je role různých mechanismů rozptylu stále předmětem diskuse [95, 107, 157–168], pečlivou eliminací coulombovských a rezonančních zdrojů rozptylu a také zvlnění vrstev se v samonosných strukturách podařilo dosáhnout pohyblivosti převyšujících $10^6\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ při nízkých teplotách [169], což skýtá naději, že bude možné dosáhnout hodnot převyšujících $10^5\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ již při pokojových teplotách [170].

Díky takovým charakteristikám jsou grafénové FETy mimořádně slibné pro vysokofrekvenční aplikace [171–172]. Další výhody vyplývají i z velmi příznivých charakteristik 2D vrstev a vysoké Fermiho rychlosti (což je důležité v balistických režimech). I při použití grafénu o poměrně skromné pohyblivosti ($\sim 10^3\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) lze u tranzistorů s délkou hradla 240 nm dosáhnout proudového zesílení až do frekvencí 100 GHz (u podobných součástek bylo dosaženo výkonového zisku jen do frekvencí 14 GHz) [173], což je lepší než pro křemíkový MOSFET o stejné délce hradla.

U integrovaných obvodů není situace tak růžová. Kleinův paradox zajišťuje konečnou minimální vodi-



Obr. 13 Ambipolární polní jev v grafénu.

vost grafénu (řádu $4e^2/h$), a to i v limitě nominálně nulové koncentrace nositelů. To je rozhodně příliš vysoká hodnota pro aplikace v logických prvcích, neboť vede k vysokému ztrátovému (*leakage*) proudu ve vypnutém stavu *off* a omezuje tak možný kontrastní poměr (*on/off*) těchto tranzistorů na hodnotu nepřesahující 10^3 i za velmi příznivých okolností.

Existuje však několik možných triků, které ke zvýšení kontrastního poměru grafénových tranzistorů můžeme použít. Jedním z nich je využít nízkorozměrných grafénových nanostruktur jako např. grafénových nanopásek [174], kvantových teček [175] a jednoelektronových tranzistorů [175–176], u nichž lze šířku zakázaného pásu díky kvantovému uvěznění či coulombovské blokáde vhodně upravit. U nejmenších kvantových teček (o velikosti několika nanometrů) lze zjistit významný zakázaný pás řádu několika set meV, což stačí k tomu, aby kontrastní poměr takových tranzistorů dosahoval hodnot řádu 10^5 dokonce při pokojových teplotách [175]. Silné vazby uhlík-uhlík zajišťují mechanickou a chemickou stabilitu takových součástek, kterými také může procházet poměrně velký proud, aniž by došlo ke zhoršení jejich vlastností. V zásadě si je můžeme představit jako *top-down* molekulární elektroniku, neboť grafén o velikosti několika nanometrů obsahuje jen $\sim 10^2$ atomů. Největším problémem pro implementaci takových kvantových teček budou meze moderních litografických technik, které dosud neumožňují dosáhnout skutečně nanometrického rozlišení. Dále by bylo třeba s atomovou přesností kontrolovat drsnost a chemické vlastnosti hran, což je také nad možnosti současných technologií.

Ačkoli moderní mikroelektronika je založena na litografických metodách, lze si pro vytváření nanostruktur představit jiný přístup, který by ve výsledku umožnil reprodukci jemných detailů v daleko vyšším rozlišení než litografie. Jednou slibnou metodou by mohlo být využití samoorganizačních vlastností chemických reakcí. Grafénové nanostruktury by tak mohly být kupříkladu připraveny fluorinací předpokládaných izolujících částí. Výsledkem částečné hydrogenace nebo fluorinace může být tvorba samoorganizovaných struktur na povrchu grafénu [177–178], které by v principu mohly být využity k modifikaci jeho transportních a optických vlastností.

» Silné vazby uhlík-uhlík zajišťují vysokou mechanickou a chemickou stabilitu takových součástek. «



» Jako nejpevnější a současně nejhouvernatější známý materiál je grafén ideálním kandidátem pro výztuž ve vysoce namáhaných kompozitech. «

Druhou možnou cestou, jak otevřít zakázaný pás v kvazičásticovém spektru grafénu, je použít chemicky modifikovaný grafén [65–69], ve kterém se π -elektrony účastní kovalentních vazeb s cizími atomy vázanými na uhlíkový skelet. Mohl by se také použít dvojvrstvý grafén, neboť zakázaný pás lze otevřít aplikací potenciálového rozdílu mezi oběma vrstvami [72–74, 140–143]. V součástkách s dvojitým hradlem se nedávno podařilo dosáhnout kontrastního poměru 2 000 při nízkých teplotách [179].

Grafénové kompozity

Unikátní kombinace elektronických, chemických, mechanických a optických vlastností grafénu může být plně využita v kompozitních materiálech. Je také poměrně snadné připravit grafén pro takovou aplikaci: buď můžeme použít přímou chemickou exfoliaci grafénu [48–49], která má dostatečně velkou výtěžnost grafénových šupinek v celé řadě organických rozpouštědel, nebo jít cestou oxidačního procesu a připravit oxid grafitu – který lze snadno exfoliovat ve vodě – s následující redukcí v celé řadě redukčních prostředí [10].

Jako nejpevnější a současně nejhouvernatější známý materiál, s Youngovým modulem 1 TPa, je grafén ideálním kandidátem k použití jako výztuž ve vysoce namáhaných kompozitech [11]. Má ohromnou výhodu v tom, že má přesně jednoatomovou tloušťku: nemůže se tedy podélně štěpit a má maximální možnou pevnost v kolmém směru. Díky svému vysokému tvarovému faktoru (*aspect ratio* – poměr šířky k tloušťce) může grafén fungovat jako vysoce účinná zábrana šíření trhlin. Pokud jde o interakci s maticí – což je hlavní problém všech nanokompozitních plnidel, jako karbonových vláken nebo nanotrubic –, chemická modifikace povrchu nebo hran může významně zpevnit rozhraní mezi grafénem a polymerem.

Použití chemických derivátů grafénu by nejen rozšířilo výběr možných matic, ale také zvýšilo funkčnost možných kompozitů. Poněvadž mechanická pevnost fluorografénu je jen nepatrně nižší než pevnost čistého grafénu [66], lze připravit kompozitní materiály s podobnými mechanickými vlastnostmi, ale s řadou jiných charakteristik – od opticky průhledných kompozitů po neprůhledné, od vodivých k izolačním.

Mohli bychom také mnohé výtěžit z možnosti optického monitorování deformace v grafénu [11, 112–114]. Ramanovo spektrum grafénu [180–182] se výrazně mění s deformací, takže lze detekovat mechanické distorze řádu zlomků procenta. Protože přenos napětí mezi grafénem a polymerem je dost dobrý [11] a Ramanův signál grafénu je velmi silný (nejsilnější pásy v Ramanově spektru grafénu odpovídají rezonančním procesům prvního nebo druhého řádu), lze monitorováním polohy Ramanových pásů snadno detekovat nárůst deformace ve zkoumaném kompozitním materiálu.

Další aplikace

Není možné v jediné přednášce popsat všechny potenciální aplikace grafénu: protože tento 2D krystal prakticky všemi svými vlastnostmi převyšuje ostatní materiály, a kombinace těchto vlastností je unikátní, omezuje nás jen naše imaginace. Pokud jde o elektronové vlastnosti, stojí za zmínku nejcitlivější možné detektory plynů [183] (grafén, který má jen povrch a žádný objem, je schopen detekovat jedinou molekulu)

a kvantové kondenzátory s variabilní kapacitou [184–185]. Ve fotonice se musíme zmínit o ultrarychlých fotodetektorech [186] (využívajících vysokou pohyblivost a Fermiho rychlost kvazičástic v grafénu) a o mimořádně účinných synchronizátorech módů [187]. Jen ještě dodáváme, že bezprecedentní mechanická pevnost a vysoká krystalografická kvalita grafénu jej umožňuje využít jako dokonalé bariéry pro plyny [17] a jako čidla deformace [115].

Poděkování

Obrovská rozmanitost zkoumaných vlastností grafénu a provedených experimentů byla možná jen díky velké a přátelské komunitě, která den ode dne nepřestává růst. Opravdu rád bych chtěl poděkovat jednomu každému členu za jeho interakci, za to, že mě naučili novým metodám, a za vzrušení, které jsem každé ráno prožíval, když jsem si prohlížel *cond-mat* (často pochopitelně okořeněné zklamáním, že jsem to neudělal jako první!). Bohužel nemohu jmenovat všechny, a tak se omezím jen na své nejbližší spolupracovníky a na vedoucí skupin.

Nejvíce vděčím Andreji Geimovi, který byl po celá ta léta mým učitelem, kolegou a přítelem. Univerzity nás naučily fyziku, matematiku, chemii a desítky dalších disciplin, ale každý z nás sám musel přijít na to, jak dělat vědu. Pociťuji neobyčejné štěstí, že jsem celá tato léta mohl pracovat po boku tak fantastického a zaníceného vědce a výzkumníka.

Mnohému jsem se také naučil od svých kolegů ve skupině fyziky pevných látek manchesterského Centra mezoskopické vědy a nanotechnologie a v Černogolovce. Patří mezi ně Irina Grigorieva, Ernie Hill, Saša Grigorenko, Fred Schedin, Alexander Žukov, Yuan Zhang, Cinzia Casiraghi, Ursel Bangert, Ian Kinloch, Bob Young, Helen Gleeson, Stan Gillot, Mark Sellers, Oleg Shkliarevskij, Jurij Dubrovskij, Žeňa Vdovin, Jurij Khanin, Sergej Dubonos a Vsevolod Gantmacher. Zvláštní ocenění patří Sergeji Morozovovi, jedné z klíčových postav ve výzkumu grafénu a fantastickému příteli.

Neocenitelné byly i příspěvky našich studentů, doktorandů a postdoktorandů: jejich důmyslný, kreativní a aktivní výzkum často otevíral nové směry našeho studia. Patří mezi ně lidé jako Peter Blake, Rahul Nair, Da Jiang, Leonid Ponomarenko, Daniel Elias, Roman Gorbachev, Saša Mayorov, Tolik Firsov, Soeren Neubeck, Irina Barbolina, Zhenhua Ni, Ibtisam Riaz, Rahul Jalil, Tariq Mohiuddin, Rui Yang, Tim Booth, Liam Britnell, Světa Anissimova, Frank Freitag, Vasil Kravets, Paul Brimicombe, Margherita Sepioni a Thanasis Georgiou.

Nadmíru cenná byla teoretická podpora, kterou poskytovala celá řada teoretiků pevných látek po celém světě, a já jen doufám, že to byl reciproční proces, při němž jsme se navzájem podporovali (a mýlili) rovným dílem. Dlouhý výčet teoretiků, kteří významně přispěli k našemu výzkumu, zahrnuje (nejen) tato jména: Miša Katsnelson, Antonio Castro Neto, Paco Guinea, Nuno Peres, Volodá Falko, Ed McCann, Leonid Levitov, Dima Abanin, Tim Wehling, Allan MacDonald, Saša Mirlin, Sankar Das Sarma.

Nakonec, jak jsem se již zmínil, jsme také měli mimořádný prospěch ze spolupráce a soutěžení s ostatními experimentálními skupinami. Především musím zmínit Philipa Kima – velkého fyzika a výborného spolupracovníka. Mezi další experimentátory, jejichž výsledky nás ovlivnily, patří tato jména (seznam není



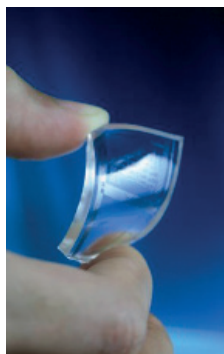
bohužel úplný): Andrea Ferrari, Eva Andrei, Jannik Meyer, Alexej Kuzmenko, Uli Zeitler, Jan Kees Maan, Jos Giesbers, Robin Nicholas, Michal Fuhrer, Tatiana Latyčevskaja, Mildred Dresselhaus, Alberto Morpurgo, Lieven Vandersypen, Klaus Ensslin a Jonathan Coleman.

přeložil Ivan Gregora

Literatura

- [1] B. C. Brodie: Philos. T. Roy. Soc. **149**, 249 (1859).
- [2] K. S. Novoselov a kol.: Science **306**, 666 (2004).
- [3] K. S. Novoselov a kol.: P. Natl. Acad. Sci. USA **102**, 10451 (2005).
- [4] A. H. Castro Neto a kol.: Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [5] R. Ruoff: Nature Nanotechnology **3**, 10 (2008).
- [6] K. P. Loh a kol.: J. Mater. Chem. **20**, 2277 (2010).
- [7] A. K. Geim, K. S. Novoselov: Nature Mater. **6**, 183 (2007).
- [8] A. K. Geim: Science **324**, 1530 (2009).
- [9] F. Schwierz: Nature Nanotech. **5**, 487 (2010).
- [10] S. Stankovich a kol.: Nature **442**, 282 (2006).
- [11] L. Gong a kol.: Adv. Mater. **22**, 2694 (2010).
- [12] C. Lee a kol.: Science **321**, 385 (2008).
- [13] K. S. Novoselov a kol.: Nature **438**, 197 (2005).
- [14] Y. B. Zhang a kol.: Nature **438**, 201 (2005).
- [15] I. Meric a kol.: Nature Nanotech. **3**, 654 (2008).
- [16] A. A. Balandin a kol.: Nano Lett. **8**, 902 (2008).
- [17] J. S. Bunch a kol.: Nano Lett. **8**, 2458 (2008).
- [18] G. Pólya: Mat. Ann. **84**, 149 (1921).
- [19] M. Girardeau: Journal of Mathematical Physics **1**, 516 (1960).
- [20] E. H. Lieb, W. Liniger: Phys. Rev. **130**, 1605 (1963).
- [21] L. D. Landau, E. M. Lifshitz: Statistical Physics, Part I (Pergamon, Oxford, UK, 1980), vol. 1.
- [22] R. E. Peierls: Helv. Phys. Acta **7**, 81 (1934).
- [23] R. E. Peierls: Ann. I. H. Poincaré **5**, 177 (1935).
- [24] L. D. Landau: Phys. Z. Sowjetunion **11**, 26 (1937).
- [25] N. D. Mermin: Phys. Rev. **176**, 250 (1968).
- [26] N. D. Mermin, H. Wagner: Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [27] P. Chaikin, T. C. Lubensky: *Introduction to Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [28] D. Nelson, D. R. Piran, S. Weinberg: *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*. World Scientific, Singapore, 2004.
- [29] A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson: Nature Mater. **6**, 858 (2007).
- [30] C. D. Simpson a kol.: Chem.- Eur. J. **8**, 1424 (2002).
- [31] S. Mizushima, Y. Fujibayashi, K. Shiiki: J. Phys. Soc. Jpn. **30**, 299 (1971).
- [32] Y. Fujibayashi: J. Phys. Soc. Jpn. **34**, 989 (1973).
- [33] Y. Fujibayashi, S. Mizushima: J. Phys. Soc. Jpn. **34**, 281 (1973).
- [34] T. W. Ebbesen, H. Hiura: Adv. Mater. **7**, 582 (1995).
- [35] Y. Ohashi a kol.: Tanso **180**, 235 (1997).
- [36] X. K. Lu a kol.: Appl. Phys. Lett. **75**, 193 (1999).
- [37] Y. Gan, W. Y. Chu, L. J. Qiao: Surf. Sci. **539**, 120 (2003).
- [38] P. Blake a kol.: Appl. Phys. Lett. **91**, 063124 (2007).
- [39] D. S. L. Abergel, A. Russell, V. I. Fal'ko: Appl. Phys. Lett. **91**, 063125 (2007).
- [40] G. Ruess, F. Vogt: Monatsh. Chem. **78**, 222 (1948).
- [41] H. P. Boehm, A. Clauss, U. Hofmann: J. Chim. Phys. PCB **58**, 141 (1961).
- [42] H. P. Boehm a kol.: Z. Naturforsch. Pt. B **B 17**, 150 (1962).
- [43] H. P. Boehm a kol.: Z. Anorg. Allg. Chem. **316**, 119 (1962).
- [44] S. Horiuchi a kol.: Appl. Phys. Lett. **84**, 2403 (2004).
- [45] D. A. Dikin a kol.: Nature **448**, 457 (2007).
- [46] S. Park, R. S. Ruoff: Nature Nanotech. **4**, 217 (2009).
- [47] C. Gomez-Navarro a kol.: Nano Lett. **7**, 3499 (2007).
- [48] P. Blake a kol.: Nano Lett. **8**, 1704 (2008).
- [49] Y. Hernandez a kol.: Nature Nanotech. **3**, 563 (2008).
- [50] J. T. Grant, T. W. Haas: Surf. Sci. **21**, 76 (1970).
- [51] N. R. Gall a kol.: Fiz. Tverd. Tela **27**, 2351 (1985).
- [52] N. R. Gall a kol.: Surf. Sci. **191**, 185 (1987).
- [53] N. R. Gall, E. V. Rutkov, A. Y. Tontegode: Int. J. Mod. Phys. B **11**, 1865 (1997).
- [54] A. Nagashima a kol.: Surf. Sci. **291**, 93 (1993).
- [55] I. Forbeaux a kol.: Surf. Rev. Lett. **5**, 193 (1998).
- [56] A. M. Affoune a kol.: Chem. Phys. Lett. **348**, 17 (2001).
- [57] K. Harigaya, T. Enoki: Chem. Phys. Lett. **351**, 128 (2002).
- [58] A. J. van Bommel, J. E. Crombeen, A. van Tooren: Surf. Sci. **48**, 463 (1975).
- [59] C. Berger a kol.: J. Phys. Chem. B **108**, 19912 (2004).
- [60] K. F. Mak a kol.: Phys. Rev. Lett. **105**, 136805 (2010).
- [61] D. Teweldebrhan, V. Goyal, A. A. Balandin: Nano Lett. **10**, 1209 (2010).
- [62] A. Nagashima a kol.: Phys. Rev. Lett. **75**, 3918 (1995).
- [63] A. Nagashima a kol.: Surf. Sci. **357**, 307 (1996).
- [64] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber: Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
- [65] D. C. Elias a kol.: Science **323**, 610 (2009).
- [66] R. R. Nair a kol.: Small **6**, 2877 (2010).
- [67] K. A. Worsley a kol.: Chem. Phys. Lett. **445**, 51 (2007).
- [68] S. H. Cheng a kol.: Phys. Rev. B **81**, 205435 (2010).
- [69] F. Withers, M. Dubois, A. K. Savchenko: Phys. Rev. B **82**, 073403 (2010).
- [70] K. S. Novoselov a kol.: Nature Phys. **2**, 177 (2006).
- [71] E. McCann, V. I. Fal'ko: Phys. Rev. Lett. **96**, 086805 (2006).
- [72] E. V. Castro a kol.: Phys. Rev. Lett. **99**, 216802 (2007).
- [73] J. B. Oostinga a kol.: Nature Mater. **7**, 151 (2008).
- [74] T. Ohta a kol.: Science **313**, 951 (2006).
- [75] E. McCann: Phys. Rev. B **74**, 161403 (2006).
- [76] S. V. Morozov a kol.: Phys. Rev. B **72**, 201401 (2005).
- [77] M. Aoki, H. Amawashi: Solid State Commun. **142**, 123 (2007).
- [78] K. F. Mak, J. Shan, T. F. Heinz: Phys. Rev. Lett. **104**, 176404 (2010).
- [79] J. dos Santos, N. M. R. Peres, A. H. Castro: Phys. Rev. Lett. **99**, 256802 (2007).
- [80] G. H. Li a kol.: Nature Phys. **6**, 109 (2010).
- [81] P. R. Wallace: Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [82] J. W. McClure: Phys. Rev. **108**, 612 (1957).
- [83] J. C. Slonczewski, P. R. Weiss: Phys. Rev. **109**, 272 (1958).
- [84] K. Novoselov: Nature Mater. **6**, 720 (2007).
- [85] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres: Physics World **19**, 33 (2006).
- [86] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim: Nature Phys. **2**, 620 (2006).
- [87] A. F. Young, P. Kim: Nature Phys. **5**, 222 (2009).
- [88] R. V. Gorbachev a kol.: Nano Lett. **8**, 1995 (2008).
- [89] V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko: Phys. Rev. B **74**, 041403 (2006).
- [90] O. Klein: Z. Phys. A – Hadron Nucl. **53**, 157 (1929).
- [91] F. Sauter: Z. Phys. A – Handron Nucl. **73**, 547 (1932).
- [92] J. Schwinger: Phys. Rev. **82**, 664 (1951).





- [93] V. V. Cheianov, V. Fal'ko, B. L. Altshuler: *Science* **315**, 1252 (2007).
- [94] C. W. J. Beenakker: *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1337 (2008).
- [95] P. M. Ostrovsky, I. V. Gornyi, A. D. Mirlin: *Phys. Rev. B* **74**, 235443 (2006).
- [96] J. H. Bardarson a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **99**, 106801 (2007).
- [97] J. Martin a kol.: *Nature Phys.* **4**, 144 (2008).
- [98] E. McCann a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146805 (2006).
- [99] S. V. Morozov a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 016801 (2006).
- [100] F. V. Tikhonenko a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 056802 (2008).
- [101] J. W. McClure: *Phys. Rev.* **119**, 606 (1960).
- [102] G. W. Semenoff: *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2449 (1984).
- [103] N. H. Shon, T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2421 (1998).
- [104] F. D. M. Haldane: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015 (1988).
- [105] Y. Zheng, T. Ando: *Phys. Rev. B* **65**, 245420 (2002).
- [106] V. P. Gusynin, S. G. Sharapov: *Phys. Rev. B* **71**, 125124 (2005).
- [107] N. M. R. Peres, F. Guinea, A. H. C. Neto: *Phys. Rev. B* **73**, 125411 (2006).
- [108] A. J. M. Giesbers a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **99**, 206803 (2007).
- [109] K. S. Novoselov a kol.: *Science* **315**, 1379 (2007).
- [110] A. J. M. Giesbers a kol.: *Appl. Phys. Lett.* **93**, 222109 (2008).
- [111] A. Tzalenchuk a kol.: *Nature Nanotech.* **5**, 186 (2010).
- [112] Z. H. Ni a kol.: *ACS Nano* **2**, 2301 (2008).
- [113] T. M. G. Mohiuddin a kol.: *Phys. Rev. B* **79**, 205433 (2009).
- [114] M. Y. Huang a kol.: *P. Natl. Acad. Sci. USA* **106**, 7304 (2009).
- [115] K. S. Kim a kol.: *Nature* **457**, 706 (2009).
- [116] J. S. Bunch a kol.: *Science* **315**, 490 (2007).
- [117] G. Tsoukleri a kol.: *Small* **5**, 2397 (2009).
- [118] H. Hiura a kol.: *Nature* **367**, 148 (1994).
- [119] W. Z. Bao a kol.: *Nature Nanotech.* **4**, 562 (2009).
- [120] D. Sen a kol.: *Small* **6**, 1108 (2010).
- [121] E. A. Kim, A. H. C. Neto: *Europhys. Lett.* **84**, 57007 (2008).
- [122] V. M. Pereira, A. H. C. Neto, N. M. R. Peres: *Phys. Rev. B* **80**, 045401 (2009).
- [123] V. M. Pereira, A. H. C. Neto: *Phys. Rev. Lett.* **103**, 046801 (2009).
- [124] A. F. Morpurgo, F. Guinea: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 196804 (2006).
- [125] F. Guinea, M. I. Katsnelson, A. K. Geim: *Nature Phys.* **6**, 30 (2010).
- [126] F. Guinea a kol.: *Phys. Rev. B* **81**, 035408 (2010).
- [127] N. Levy a kol.: *Science* **329**, 544 (2010).
- [128] T. Low, F. Guinea: *Nano Lett.* **10**, 3551 (2010).
- [129] A. Rycerz, J. Tworzydło, C. W. J. Beenakker: *Nature Phys.* **3**, 172 (2007).
- [130] I. Martin, Y. M. Blanter, A. F. Morpurgo: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196804 (2008).
- [131] A. B. Kuzmenko a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 117401 (2008).
- [132] R. R. Nair a kol.: *Science* **320**, 1308 (2008).
- [133] Z. Q. Li a kol.: *Nature Phys.* **4**, 532 (2008).
- [134] K. F. Mak a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 196405 (2008).
- [135] V. G. Kravets a kol.: *Phys. Rev. B* **81**, 155413 (2010).
- [136] L. Yang a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **103**, 186802 (2009).
- [137] A. Pachoud a kol.: *Europhys. Lett.* **92**, 27001 (2010).
- [138] J. D. Bernal: *P. Roy. Soc. A* **106**, 749 (1924).
- [139] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: *Adv. Phys.* **51**, 1 (2002).
- [140] A. B. Kuzmenko a kol.: *Phys. Rev. B* **80**, 165406 (2009).
- [141] A. B. Kuzmenko a kol.: *Phys. Rev. B* **79**, 115441 (2009).
- [142] E. V. Castro a kol.: *J. Phys. – Condens. Mat.* **22**, 175503 (2010).
- [143] Y. B. Zhang a kol.: *Nature* **459**, 820 (2009).
- [144] X. Du a kol.: *Nature Nanotech.* **3**, 491 (2008).
- [145] K. I. Bolotin a kol.: *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- [146] B. E. Feldman, J. Martin, A. Yacoby: *Nature Phys.* **5**, 889 (2009).
- [147] H. K. Min a kol.: *Phys. Rev. B* **78**, 121401 (2008).
- [148] R. S. Pantelic a kol.: *J. Struct. Biol.* **170**, 152 (2010).
- [149] N. R. Wilson a kol.: *ACS Nano* **3**, 2547 (2009).
- [150] R. R. Nair a kol.: *Appl. Phys. Lett.* **97**, 153102 (2010).
- [151] J. C. Meyer a kol.: *Nature* **446**, 60 (2007).
- [152] J. C. Meyer a kol.: *Solid State Commun.* **143**, 101 (2007).
- [153] A. Reina a kol.: *Nano Lett.* **9**, 30 (2009).
- [154] X. S. Li a kol.: *Science* **324**, 1312 (2009).
- [155] C. G. Granqvist: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 1529 (2007).
- [156] X. Wang, L. J. Zhi, K. Mullen: *Nano Lett.* **8**, 323 (2008).
- [157] T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 074716 (2006).
- [158] T. Ando, T. Nakanishi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1704 (1998).
- [159] S. V. Morozov a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008).
- [160] L. A. Ponomarenko a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 206603 (2009).
- [161] J. H. Chen a kol.: *Nature Phys.* **4**, 377 (2008).
- [162] Z. H. Ni a kol.: *Nano Lett.* **10**, 3868 (2010).
- [163] T. Stauber, N. M. R. Peres, F. Guinea: *Phys. Rev. B* **76**, 205423 (2007).
- [164] V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 226801 (2006).
- [165] K. Nomura, A. H. MacDonald: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 256602 (2006).
- [166] K. Nomura, A. H. MacDonald: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 076602 (2007).
- [167] S. Adam a kol.: *P. Natl. Acad. Sci. USA* **104**, 18392 (2007).
- [168] M. I. Katsnelson, A. K. Geim: *Philos. Trans. R. Soc. A – Math. Phys. Eng. Sci.* **366**, 195 (2008).
- [169] E. V. Castro a kol.: *arxiv.org*, arXiv:1008.2522v1 (2010).
- [170] C. R. Dean a kol.: *Nature Nanotech.* **5**, 722 (2010).
- [171] J. S. Moon a kol.: *IEEE Electron Device Letters* **30**, 650 (2009).
- [172] Y. M. Lin a kol.: *Nano Lett.* **9**, 422 (2009).
- [173] Y. M. Lin a kol.: *Science* **327**, 662 (2010).
- [174] M. Y. Han a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
- [175] L. A. Ponomarenko a kol.: *Science* **320**, 356 (2008).
- [176] C. Stampfer a kol.: *Appl. Phys. Lett.* **92**, 012102 (2008).
- [177] L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, J. W. Bruning: *Appl. Phys. Lett.* **91**, 183103 (2007).
- [178] A. V. Shytov, D. A. Abanin, L. S. Levitov: *Phys. Rev. Lett.* **103**, 016806 (2009).
- [179] F. N. Xia a kol.: *Nano Lett.* **10**, 715 (2010).
- [180] A. C. Ferrari a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [181] A. C. Ferrari: *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
- [182] L. M. Malard a kol.: *Physics Reports–Review Section of Physics Letters* **473**, 51 (2009).
- [183] F. Schedin a kol.: *Nature Mater.* **6**, 652 (2007).
- [184] Z. Chen, J. Appenzeller: in *Ieee International Electron Devices Meeting 2008, Technical Digest* (2008), pp. 509.
- [185] L. A. Ponomarenko a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136801 (2010).
- [186] F. N. Xia a kol.: *Nature Nanotech.* **4**, 839 (2009).
- [187] H. Zhang a kol.: *Optics Express* **17**, 17630 (2009).

